

A

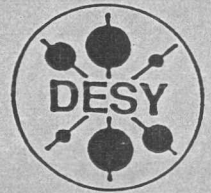


X1998-01603

DEUTSCHES ELEKTRONEN-SYNCHROTRON

DESY-THESIS-1998-028

September 1998



STM-Untersuchungen zur Rekonstruktion und
Facettierung reiner und adsorbatbedeckter
Elementhalbleiteroberflächen mit
(001)- und (103)-Orientierungen

von

G. Falkenberg



ISSN 1435-8085

NOTKESTRASSE 85 - 22603 HAMBURG

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

To be sure that your reports and preprints are promptly included in the
HEP literature database
send them to (if possible by air mail):

DESY
Zentralbibliothek
Notkestraße 85
22603 Hamburg
Germany

DESY
Bibliothek
Platanenallee 6
15738 Zeuthen
Germany

STM-Untersuchungen
zur Rekonstruktion und Facettierung
reiner und adsorbatbedeckter
Elementhalbleiteroberflächen
mit (001)- und (103)-Orientierungen

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Gerald Falkenberg ✓

aus Hamburg

Hamburg
1998

STM-Untersuchungen
zur Rekonstruktion und Facettierung
reiner und adsorbatbedeckter
Elementhalbleiteroberflächen
mit (001)- und (103)-Orientierungen

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. R.L. Johnson
Prof. Dr. R. Anton
Prof. Dr. M. Henzler

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. R.L. Johnson
Prof. Dr. W. Hansen

Datum der Disputation:

4. September 1998

Sprecher des
Fachbereichs Physik und
Vorsitzender des
Promotionsausschusses:

Prof. Dr. B. Kramer

Hamburg
1998

Kurzfassung

Gegenstand dieser Dissertation sind Untersuchungen zur Ausbildung verschiedener Rekonstruktionen und zur Facettierung von reinen und adsorbatbedeckten Germaniumoberflächen mit (001)- und (103)-Orientierung sowie vergleichenden Untersuchungen auf Siliziumoberflächen. Die Strukturbestimmung wurde mit hochauflösender Rastertunnelmikroskopie (STM) unter Verwendung beider Tunnelspannungspolaritäten durchgeführt und z. T. mit Oberflächenröntgenbeugungsexperimenten (SXRD) kombiniert. Die Auswahl der Adsorbate Indium, Blei und Antimon (Wismut) umfaßt Elemente der III., IV. und V. Hauptgruppe des Periodensystems.

In Abhängigkeit von der Wahl des Adsorbats, der Bedeckung und der Temperatur des Substrats konnten den verschiedenen Rekonstruktionen charakteristische Strukturelemente zugeordnet werden. Die Struktur der Pb-bedeckten Ge(001)-Oberfläche wird im Submonolagenbereich durch kovalent gebundene asymmetrische Pb-Dimere und für höhere Bedeckungen durch dichtgepackte modulierte metallische Pb-Lagen geprägt. Grundlegende Strukturelemente der In-bedeckten Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen sind symmetrische In-Dimere und -Trimere nach Deposition bei Raumtemperatur und dreifach zum Substrat gebundene In-Monomere auf getemperten Proben. Die Bindungsgeometrie der In-Monomere bedingt eine Umordnung der obersten Substratlagen unter lokalem Massentransfer. Die Sb-bedeckte Ge(001)-Oberfläche zeigt eine Sb-Dimerstruktur. Nach einem Temperungsvorgang relaxiert die adsorbat-induzierte Verspannung der Oberfläche im Submonolagenbereich durch ein Austausch von Substrat- und Adsorbat-Dimeren zwischen den Lagen und im Monolagenbereich durch eine Aufrauung der Oberfläche.

Es wurde entdeckt, daß die Ge(001)-Oberfläche durch In-Adsorption in {103}-Fläche facettieren kann. Die Facettenflächen begrenzen bei geeigneter Prozeßführung regelmäßig angeordnete Nanostrukturen einheitlicher Größe und perfekt regelmäßiger prismenförmiger Gestalt. Die verschiedenen Stadien der Facettierung von der Keimbildung über die Ausbreitung und die vollständige Facettierung der Oberfläche bis zum Zerfall der Facetten wurden verfolgt. Die treibende Kraft für die Facettierung stellt die Minimierung der freien Energie der Oberfläche dar, während die einheitliche Größe der Facetten auf die Kinetik des Facettierungsprozesses zurückgeführt wird. Die In-induzierte Facettierung der Ge(001)-Oberfläche stellt ein ideales Modellsystem für die adsorbat-induzierte Nanostrukturierung durch Selbstorganisation dar.

Angeregt durch die Beobachtung der {103}-Facettierung der Ge(001)-Oberfläche wurden die ersten Untersuchungen an hochindizierten (103)-Oberflächen von Si und Ge durchgeführt. Allgemein eröffnen hochindizierte Oberflächen neue Möglichkeiten auf dem Weg zur Verbesserung des heteroepitaktischen Wachstums. Es erwies sich, daß neben der In-terminierten Ge(103)-Oberfläche auch die reine Ge(103)-Oberfläche stabil ist und eine (4×1) -Rekonstruktion zeigt. Die Struktur beider Rekonstruktionen wurde bestimmt. Die Si(103)-Oberfläche bildet keine ebenen Flächen aus, sondern kleine (105)-Facetten und Stufenbündel. Die ebene Si(103)-Oberfläche kann durch die Adsorption von In und Bi stabilisiert werden und rekonstruiert wie die In-bedeckte Ge(103)-Oberfläche in eine einfache (1×1) -Adatom-Struktur. Die Sb-bedeckte Ge(103)-Oberfläche dagegen facettiert in eine regelmäßige "Berg und Tal"-Struktur aus {113}-Flächen.

STM studies on the reconstruction and faceting of clean and adsorbate-covered elemental semiconductor surfaces with (001) and (103) orientations

Abstract

The formation of a variety of different reconstructions on both clean and adsorbate covered germanium (001)- and (103) surfaces together with comparative studies on silicon surfaces are described in this thesis. The investigations are performed with high-resolution bias-dependent scanning tunneling microscopy (STM) augmented with surface X-ray diffraction (SXRD). The adsorbate elements selected from group III, IV and V of the periodic table were indium, lead, antimony and bismuth.

Characteristic structural elements were found in the reconstructions depending on the adsorbate element, coverage and substrate temperature. The structure of Pb covered Ge(001) surfaces in the submonolayer regime is characterized by covalently bonded asymmetrical Pb dimers and by densely packed modulated metallic Pb layers at higher coverages. Fundamental structural elements of the In covered Ge(001) and Si(001) surfaces are symmetrical In dimers and trimers after room temperature deposition and threefold coordinated In monomers on samples annealed at 200 °C. The bonding geometry of the In monomers requires a restructuring of the upper substrate layers with local mass transport. Antimony on Ge(001) forms an Sb dimer structure. After annealing the adsorbate-induced surface strain is released by an interchange of substrate and adsorbate dimers in the submonolayer regime and by a roughening of the surface in the monolayer regime.

It was discovered that In adsorption on a Ge(001) surface at the appropriate temperature induces the formation of regular {103} facets with nanoscale periodicity (~6 nm). The different steps of the faceting process from nucleation and growth to complete faceting, coarsening and decomposition of the facets due to In desorption are described. The driving force for the faceting is related to the minimization of the surface free energy, while the uniform size distribution of the facets can be attributed to the kinetics of the faceting process. In-induced faceting of the Ge(001) surface represents an ideal model system for adsorbate-induced self-organized nanoscale patterning.

Inspired by the observation of the {103} faceting of the Ge(001) surface pioneering studies on the (103) surfaces of Ge and Si were performed. In general, high index surfaces open up new possibilities for improving heteroepitaxial growth. It was found that besides the In-terminated Ge(103) surface the clean Ge(103) surface is stable and has a (4×1) reconstruction. The structure of both of these surfaces has been determined. The adsorbate-free Si(103) surface is unstable and decomposes into small (105) facets and step bunches. The Si(103) surface can be stabilized by the adsorption of In and Bi and forms like the In-covered Ge(103) surface a simple (1×1) adatom structure. In contrast, the Sb-covered Ge(103) surface facets into a regular "hill and valley" structure composed of {113} surfaces.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Halbleiter-Oberfläche	5
2.1	Grundprinzipien der Rekonstruktion	5
2.2	Konventionen zur Bezeichnung der Rekonstruktionen	6
2.3	Facettierung von Oberflächen und Equilibrium Crystal Shape	7
3	Die verwendeten Meßverfahren	11
3.1	Der reziproke Raum	11
3.2	LEED	11
3.3	RHEED	14
3.4	SXRD	16
3.5	STM	17
3.5.1	Das Meßprinzip	17
3.5.2	Theoretische Beschreibung	18
4	Beschreibung des experimentellen Aufbaus	23
4.1	Das UHV-Experiment	23
4.2	Befestigung der Proben	25
5	Die Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen im Vergleich	27
5.1	Volumeneigenschaften	27
5.2	Das Dimer-Modell	28
5.3	Abbildungseigenschaften von Ge- und Si-Dimeren im STM	30
5.4	Terrassen- und Domänenstruktur	32
5.5	Die Probenpräparation	34
6	Pb auf Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen	37
6.1	Einleitung	38
6.1.1	Pb/Si(111) und Pb/Ge(111)	38
6.1.2	Pb/Si(001)	40
6.1.3	Pb/Ge(001)	41
6.2	Probenpräparation	42
6.3	Pb/Ge(001): Messungen und Diskussion	43
6.3.1	Das Präparationsdiagramm	43
6.3.2	Ge(001)(2 × 2)-Pb	47
6.3.3	Ge(001)c(8 × 4)-Pb	51
6.3.4	Substitutionelle Pb-Dimere	56

6.3.5	Ge(001)(2103)-Pb	57
6.3.6	Ge(001)c(8 × 4)-i-Pb	62
6.3.7	Mikrofacettierung	66
6.3.8	Ge(001)(1 × 5)-Pb	68
6.3.9	Die Rauhe Phase	72
6.4	Pb/Si(001): Messungen und Diskussion	77
6.4.1	Die "leichte" c(8 × 4)-l Rekonstruktion und die (4 × 2)-Rekonstruktion	77
6.4.2	Der Bedeckungsbereich zwischen c(8 × 4)-l und (2 × 1)	80
7	In auf Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen	85
7.1	Einleitung	85
7.1.1	(Al,Ga,In)/Si(111) und (Al,Ga,In)/Ge(111)	86
7.1.2	(Al,Ga,In)/Si(001)	86
7.1.3	(Al,Ga,In)/Ge(001)	88
7.2	Probenpräparation	89
7.3	In/Ge(001): Messungen und Diskussion	90
7.3.1	Das Präparationsdiagramm	90
7.3.2	Ge(001)(2 × 2)-In	92
7.3.3	Ge(001)(3 × 3)+(4 × 3)-In und In-Cluster	98
7.3.4	Ge(001)(5 × 4)-In	104
7.3.5	Ge(001)(n × 4)-In	107
7.4	STM- und SXRD-Messungen an Si(001)(3 × 4)-In	111
7.5	Strukturmodell der Ge(001)(n × 4)-In Rekonstruktion	115
8	Sb auf Ge(001)-Oberflächen	119
8.1	Einleitung	119
8.1.1	(As,Sb,Bi)/Si(111) und (As,Sb,Bi)/Ge(111)	120
8.1.2	(P, As, Sb, Bi) auf Si(001)-Oberflächen	121
8.1.3	(As,Sb,Bi)/Ge(001)	123
8.2	Probenpräparation	123
8.3	Messungen an Sb auf Ge(001) und Diskussion	124
8.3.1	Adsorption und Dissoziation von Sb ₄ -Molekülen	124
8.3.2	Durchmischung von Sb- und Ge-Lagen	128
8.3.3	Chemischer Kontrast auf Ge(001)(2 × 1)-Sb	132
8.3.4	Morphologie der vollständig Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche: Antiphasen- und Stressdomänen	134
8.3.5	Sb-Verarmung	145
9	Facettierte Halbleiteroberflächen	149
9.1	Facettierung verspannter Adsorbatschichten: Ge/Si(001)	149
9.1.1	Einleitung	149
9.1.2	Überblick: Wachstum von Ge Hut-Clustern auf Si(001)	150
9.1.3	Probenpräparation	151
9.1.4	STM-Messungen	152
9.1.5	LEED-Messungen	154
9.1.6	SXRD-Messungen	154
9.2	Adsorbat-induzierte Facettierung: In/Ge(001)	157
9.2.1	Überblick: adsorbat-induzierte Facettierung von Substratoberflächen	157

9.2.2	Überblick: {103}-Facettierung von Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen durch Al und In	159
9.2.3	Probenpräparation	160
9.2.4	Entwicklungsstadien der Facettierung	161
9.2.5	Beugung an der regelmäßig facettierten Oberfläche	171
9.2.6	Strukturmodell der {103}-facettierten Oberfläche	175
9.2.7	Abhängigkeit der Prismenbreite von der Präparation	179
9.2.8	Facettierung auf vizinalen Substraten	183
10	Ge(103)- und Si(103)-Oberflächen	185
10.1	Einleitung: hochindizierte Halbleiteroberflächen	185
10.2	Die ideale (103)-Oberfläche	189
10.3	Probenpräparation	189
10.4	Ge(103)(4 × 1)	191
10.5	Ge(103)(1 × 1)-In	199
10.6	Sb-induzierte {113}-Facettierung der Ge(103)-Oberfläche	205
10.7	Struktur der Si(103)-Oberfläche	210
10.8	Si(103)(1 × 1)-In	212
10.9	Sb/Si(103) und Si(103)(1 × 1)-Bi	214
10.10	Vergleichende Diskussion: (III,V)/IV(103) Adsorbatsysteme	215
11	Zusammenfassung und Ausblick	219
	Literaturverzeichnis	223

Kapitel 1

Einleitung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Halbleitergrenzflächen sind bei der Herstellung moderner elektronischer Bauteile von wesentlicher Bedeutung. Das Verständnis der Prozessschritte wie Oxidation, Diffusion, Ätzen und Metallisation bedarf einer exzellenten Kenntnis der Vorgänge, welche das Verhalten der reinen Halbleiteroberflächen und der Grenzflächen zwischen Halbleitern und anderen Materialien wie Metallen und anderen Halbleitern bestimmen. Forschung in dieser Richtung sollte auf dem grundlegenden Niveau, nämlich mit der Beschreibung der atomaren Struktur der Oberflächen und Grenzflächen beginnen. Die Entdeckung, daß die Höhe der Schottky-Barriere stark von der Rekonstruktion der Grenzfläche abhängig ist, unterstreicht die Notwendigkeit, detaillierte Kenntnisse über die atomare Anordnung an der Grenzfläche zu erlangen. Die Grenzfläche selbst ist vielen Methoden der Oberflächenphysik nicht zugänglich. Oftmals bilden die Grenzflächen im Anfangsstadium des Wachstums jedoch eine Art Schablone für das Wachstum dickerer Schichten und die Struktur der ursprünglichen Grenzfläche bleibt erhalten. Durch ein sorgfältiges Studium der Anfangsstadien des Wachstums kann deshalb viel über die Bildung der Grenzfläche gelernt werden.

Darüberhinaus sind einzelne und periodische Strukturen auf Festkörperoberflächen mit Ausdehnungen im Nanometerbereich in den letzten Jahren auf großes Interesse gestoßen. Von diesen Nanostrukturen werden interessante physikalische und chemische Eigenschaften erwartet. Nachdem konventionelle lithographische Methoden im Größenbereich von wenigen Nanometern nicht anwendbar sind, existieren zwei prinzipiell komplementäre Methoden zur kontrollierten Herstellung der Nanostrukturen, nämlich direkte Methoden wie die Manipulation einzelner Atome mittels Rastertunnelmikroskopie und Methoden unter Ausnutzung der Selbstorganisation der Oberflächenstrukturen während des Wachstums oder Abtrags. Die Selbstorganisation besitzt gegenüber den direkten Methoden den für die Silizium-Technologie unverzichtbaren Vorteil, gleichzeitig über die gesamte Ausdehnung des Wafers wirken zu können. Die selbstorganisierten Nanostrukturen können wie im Fall der InAs/GaAs-Quantenpunkte bereits selbst die angestrebten Eigenschaften aufweisen oder als Schablone für das Wachstum der gewünschten Strukturen dienen.

In dieser Arbeit wurde als Instrument zur Untersuchung der Oberflächen hauptsächlich die Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) eingesetzt. STM wurde Anfang der 80'er Jahre entwickelt und hat in kurzer Zeit wegen seiner hervorragenden Möglichkeiten den Zugang zur Untersuchung von Festkörperoberflächen revolutioniert. Im Gegensatz zu Beugungsexperimenten, die traditionell zur Strukturaufklärung genutzt werden, ermöglicht STM *lokale* Informationen bei einer Auflösung bis hinunter zu atomaren Abständen direkt

im *Ortsraum* zu erhalten. Die Ortsrauminformation ist besonders wichtig für die Untersuchung nicht-periodischer Oberflächenstrukturen und Defekte. STM liefert eine Karte der lokalen Zustandsdichteverteilung von Valenz- und Leitungselektronen der Oberflächenatome. Die Topographie der Karte ist nicht allein durch die geometrische Anordnung der Atome an der Oberfläche, sondern auch durch lokale elektronische Eigenschaften der Oberfläche bestimmt. Der elektronische Anteil birgt ein großes Informationspotential, erschwert aber die Zuordnung der Maxima in der Elektronendichtekarte zu Atompositionen.

STM ist in der Regel wie alle übrigen oberflächenempfindlichen Meßverfahren allein für eine eindeutige Strukturaufklärung nicht ausreichend. Sofern möglich, wurden deshalb zur Strukturaufklärung zusätzlich die Ergebnisse von Oberflächenröntgenbeugungsmessungen (*surface X-ray diffraction*, SXRD) herangezogen. SXRD wird in unserer Arbeitsgruppe in Zusammenarbeit mit Gruppen aus Risø und München bereits seit einigen Jahren erfolgreich am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB betrieben. In der Kombination der zueinander komplementären Untersuchungsmethoden STM und SXRD dienen die STM-Messungen zum einen zur Untersuchung aller lokalen, nicht-periodischen Eigenschaften wie Stufenfolge, Fehlordnung, Defekte und Domänengrenzen, die für die Beschreibung des Wachstums von großer Bedeutung sein können. Zum anderen sind hochaufgelöste STM-Topographien hilfreich auf der Suche nach einem Anfangsmodell für die anschließende Strukturverfeinerung durch die Anpassung des Modells an die SXRD-Daten.

Die in dieser Arbeit dokumentierten Experimente behandeln drei Themenschwerpunkte: Erstens die Struktur der Ge(001)-Oberfläche nach Adsorption von Elementen der Gruppe III, IV und V, zweitens die In-induzierte Facettierung von Ge(001)-Oberflächen und drittens reine und adsorbat-bedeckte hochindizierte Si(103)- und Ge(103)-Oberflächen. Die Auswahl der Systeme soll kurz begründet werden.

In der Vergangenheit wurden Ge(001)-Oberflächen und ihren Adsorbatsystemen im Vergleich zu Si-Oberflächen wegen ihrer geringeren technologischen Relevanz wenig Beachtung geschenkt. Die Erweiterung der Experimente auf die eng verwandte Ge-Oberfläche ermöglicht die Suche nach einer Systematik im Vergleich der Ergebnisse an beiden Flächen und fördert so ein tieferes Verständnis der Elementarprozesse der Grenzflächenbildung. Im einzelnen wird von dem System Pb/Ge(001) wegen der geringen chemischen Reaktivität und verschwindenden Volumenlöslichkeit der Komponenten erwartet, daß es ein Modellsystem für eine nichtreaktive Metall-Halbleiter-Grenzfläche darstellt. Die Adsorption von In und Sb auf (001)-Oberflächen von Elementhalbleitern ist u. a. in Hinblick auf die Integration von III-V-Halbleitern in die Si-Technologie interessant.

Unsere Untersuchungen zur In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche zeigen erstmals verschiedene Stadien der Ausbreitung der Facettierung auf atomarem Niveau und weisen einen neuen eleganten Weg, wie auf Halbleiter-Substraten durch Selbstorganisation regelmäßige Nanostrukturen erzeugt werden können.

Das Studium von hochindizierten Oberflächen – hier Si(103) und Ge(103) – dient ebenfalls der Suche nach den Grundprinzipien der Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen. Darüber hinaus bieten hochindizierte Oberflächen ein reiches Potential in Hinblick auf die Suche nach neuen Substraten für heteroepitaktisches Wachstum und selbstorganisierte Nanostrukturierung.

Die Relevanz der aufgeführten Systeme wird durch die Tatsache unterstrichen, daß zeitgleich und unabhängig von uns eine chinesische Gruppe um W. S. Yang STM-Messungen am Adsorbatsystem Pb/Ge(001), an der nach In-Adsorption facettierten Ge(001)-Oberfläche und

an der reinen (4×1)-rekonstruierten Ge(103)-Oberfläche durchgeführt haben. Trotz ähnlicher STM-Beobachtungen leiten sie in der Regel Strukturvorschläge ab, die grundsätzlich von unseren Modellen abweichen und der Prüfung durch die Analyse der SXR-Daten nicht standhalten. Der Vergleich der Untersuchungen unterstreicht die Notwendigkeit zur Kombination mehrerer komplementärer Meßverfahren zur Strukturaufklärung im allgemeinen und die Leistungsfähigkeit der Kombination von STM und SXR-D im besonderen.

Die Arbeit ist in folgende Abschnitte gegliedert:

- In Kapitel 2 wird eine kurze Einführung zur theoretischen Beschreibung von rekonstruierten und facettierten Oberflächen gegeben.
- Kapitel 3 beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen und dem Informationsgehalt der verwendeten Meßverfahren.
- In Kapitel 4 wird der Aufbau des Experiments vorgestellt.
- In Kapitel 5 folgt eine Zusammenstellung der grundlegenden Eigenschaften der Ge(001)- und Si(001)-Oberfläche aus der Sicht der Tunnelmikroskopie.
- In den Kapiteln 6-10 werden die Ergebnisse unserer Experimente dargestellt und diskutiert. Im einzelnen behandelt Kap. 6 die Adsorbatsysteme Pb auf Ge(001) und Si(001), Kap. 7 die Systeme In auf Ge(001) und Si(001), Kap. 8 das System Sb auf Ge(001), Kap. 9 die facettierten Oberflächen der Systeme Ge auf Si(001) und In auf Ge(001) und Kap. 10 die reinen und adsorbatbedeckten Ge(103)- und Si(103)-Oberflächen.
- Kapitel 11 faßt die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und zeigt Perspektiven für eine Fortführung der Experimente auf.

an der reines (1×1) -retikulierte Ge(100)-Oberfläche durchgeführt haben. Trotz dieser
 der STM-Beobachtungen lassen sie in der Regel Strukturvorhersagen ab, die grundsätzlich
 von anderen Modellen abweichen und zur Prüfung durch die Analyse der SXRD-Daten nicht
 standard. Der Vergleich der Untersuchungen ermöglicht die Notwendigkeit zur Kombi-
 nation mehrerer komplementärer Methoden zur Strukturklärung im allgemeinen und
 die Leistungsfähigkeit der Kombination von STM und SXRD im besonderen.

Die Arbeit ist in folgenden Abschnitten gegliedert:

- In Kapitel 2 wird eine kurze Einführung zur theoretischen Beschreibung von retikulierten und karbidierten Oberflächen gegeben.
- Kapitel 3 beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen und dem Informationsgehalt der verschiedenen Messverfahren.
- In Kapitel 4 wird der Aufbau des Experiments vorgestellt.
- In Kapitel 5 folgt eine Zusammenfassung der grundsätzlichen Eigenschaften der Ge(100)- und Si(100)-Oberflächen aus der Sicht der Transmissionselektronenmikroskopie.
- In den Kapiteln 6-10 werden die Ergebnisse weiterer Experimente dargestellt und diskutiert. Im einzelnen behandelt Kap. 6 die Adsorptionssysteme Pb auf Ge(100) und Si(100), Kap. 7 die Systeme In auf Ge(100) und Si(100), Kap. 8 das System Sb auf Ge(100), Kap. 9 die karbidierten Oberflächen der Systeme Ge auf Si(100) und In auf Ge(100) und Kap. 10 die rechen- und abschätzbedingten Ge(100)- und Si(100)-Oberflächen.
- Kapitel 11 fasst die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und zeigt Perspektiven für eine Fortführung der Experimente auf.

Kapitel 2

Die Halbleiter-Oberfläche

In diesem Kapitel sollen einige Begriffe und Konzepte eingeführt werden, die zur Beschreibung und Interpretation unserer Meßdaten nützlich sind. Zunächst werden einige Grundprinzipien zur Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen aufgeführt und die Syntax zur Bezeichnung der Geometrie der rekonstruierten Oberflächen angegeben. Den Schwerpunkt des Kapitels bildet die Beschreibung der Facettierung von Oberflächen mit Hilfe des Konzepts des *Equilibrium Crystal Shape*.

2.1 Grundprinzipien der Rekonstruktion

Wird in einem Gedankenexperiment ein Kristall entlang einer Ebene durchtrennt, erhält man eine Oberfläche, die als *ideal* bezeichnet wird. Die ideale Oberfläche besitzt eine hohe Dichte durchtrennter und ungesättigter Bindungen (*dangling bonds*) mit energetisch ungünstiger Ladungsverteilung. Soweit es kinetische Beschränkungen zulassen, wird die Oberfläche anstreben, die Anzahl der Dangling Bonds zu reduzieren bzw. die Ladungsdichte der Dangling Bonds so umzuverteilen, daß die Valenzen der Oberflächenatome abgesättigt werden. Im einfachsten Fall führt dies zu einer *Relaxation* der Atompositionen. Relaxierte Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Symmetrie derjenigen des Volumens (*bulk*) entspricht, wobei die Atome der obersten Schichten jedoch normal zur Oberfläche aus den Bulklagen leicht verschoben sind. Ein prominentes Beispiel relaxierter Halbleiteroberflächen stellt die universelle (1×1) -Struktur der (110)-Oberflächen von III-V- und II-VI-Verbindungshalbleitern dar. Die Relaxation der obersten Anionen (Kationen) aus ihren Volumenpositionen nach außen (innen) ist verbunden mit einem Ladungsübertrag von den teilgefüllten Dangling Bonds der Kationen zu denen der Anionen. Die Orbitale rehybridisieren aus der teil-ionischen sp^3 -Konfiguration des Volumens in kovalente s^2p^3 - und p^3 -Konfigurationen und es öffnet sich eine Lücke zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Oberflächenzustand. Der Übergang von einer metallischen zu einer halbleitenden oder isolierenden Oberfläche durch Rehybridisierung ist ein wichtiges Element zur Reduzierung der Oberflächenenergie nicht nur relaxierter Oberflächen, sondern auch rekonstruierter Oberflächen.

Man bezeichnet Halbleiteroberflächen formal als *rekonstruiert*, wenn ihre primitive zweidimensionale Einheitszelle parallel zur Oberfläche sich in Form und Größe von der entsprechenden Einheitszelle des Volumens unterscheidet. Rekonstruierte Oberflächen stellen für Halbleiter den Regelfall dar. Ursache der verminderten Translationssymmetrie ist im allgemeinen die Absättigung von Dangling Bonds durch neue, d. h. auf der idealen Oberfläche bzw. im Volumen nicht ausgebildete chemische Bindungen. Die neue Bindungsgeometrie kann durch

verschiedene Strukturelemente erzielt werden. Es können auf der idealen Fläche benachbarte Atome neue Bindungen eingehen (Dimere, Trimere, ...), Atome oder Atomgruppe hinzugefügt werden (Adatome, Addimere, ...) und Atome aus der Oberfläche entfernt werden. Der Energiegewinn durch Bindung ist groß und beträgt pro Bindung und Atom in etwa 1 eV [1]. Abweichungen von den Bindungslängen und der tetragonalen Bindungsgeometrie des Volumens bewirken jedoch wegen des kovalenten Charakters der Bindungen eine elastische Verspannung der Oberflächenlage (*surface stress*), welche einen signifikanten Energieverlust darstellt. Die Substratatome der obersten Lagen relaxieren deshalb in eine neue Gleichgewichtslage. Der Energiegewinn durch diese Relaxation (*subsurface relaxation*) beträgt Größenordnungsmäßig 0,01 eV pro Atom [1].

Die treibende Kraft für den Aufbau jeder Oberflächenrekonstruktion ist also die Minimierung der Freien Energie der Oberfläche, welche wiederum durch das Gleichgewicht zwischen dem Energiegewinn durch die Reduzierung der Anzahl der Dangling Bonds bzw. der Absättigung der Valenzen und dem Energieverlust durch die Verspannung der Oberfläche bestimmt wird. Für konkrete theoretische Aussagen über die Struktur von Rekonstruktionen werden numerisch aufwendige Totalenergierechnungen benötigt. Eine ausgezeichnete Übersicht über Totalenergierechnungen einer Vielzahl von reinen und adsorbat-bedeckten Halbleiteroberflächen wurde von LaFemina [2] verfaßt.

2.2 Konventionen zur Bezeichnung der Rekonstruktionen

Rekonstruktionen werden in der Regel durch die Angabe ihrer Periodizität zum Bravais-Gitter des Substrats bezeichnet, wofür jedoch verschiedene Notationen existieren. Im Verlauf dieser Arbeit wird soweit möglich die kompakte *Wood*-Notation [3] verwendet:

$$S(hkl)\omega(p \times q)R\alpha - A$$

wobei S und A die Elemente des Substrates und des Adsorbates und (hkl) die Orientierung der Substratoberfläche durch Millersche Indizes bezeichnen, p und q das Verhältnis der Basisvektoren der Einheitszellen der rekonstruierten und der idealen Oberfläche repräsentieren und α den Winkel zwischen den Einheitszellen der rekonstruierten und der idealen Oberfläche angibt. Die Variable ω steht für c für zentrierte und für p für primitive Einheitszellen. Die Angabe des p wird jedoch gewöhnlich weggelassen, ebenso wie das A für reine Oberflächen und das $R\alpha$ für $\alpha = 0$. In einer weiter verkürzten Form der *Wood*-Notation wird allein das Verhältnis der Basisvektoren und gegebenenfalls die Zentrierung angegeben.

Die Anwendung der *Wood*-Notation ist prinzipiell auf die große Klasse von Rekonstruktionen beschränkt, für die die Basisvektoren der Einheitszellen der rekonstruierten und der idealen Oberfläche den gleichen Winkel aufspannen. Im Fall der im folgenden behandelten (001)- und (103)-Oberflächen sind dies 90° . Für beliebig schiefwinklige Einheitszellen ist die von Park und Madden eingeführte Matrix-Notation [4] zweckmäßig. Die Vektoren a_1 und a_2 der Elementarzelle der Überstruktur gehen durch folgende Operation aus den Vektoren b_1 und b_2 der Elementarzelle des idealen Substrats hervor:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

Die Determinante der Matrix (G_{ij}) ergibt das Verhältnis der Flächeninhalte der Elementarzellen der idealen und der rekonstruierten Oberfläche. In Abb. 2.1 sind einige Überstrukturen mit Angabe der Bezeichnung in *Wood*- und Matrix-Notation aufgeführt.

2.3. FACETTIERUNG VON OBERFLÄCHEN UND EQUILIBRIUM CRYSTAL SHAPE 7

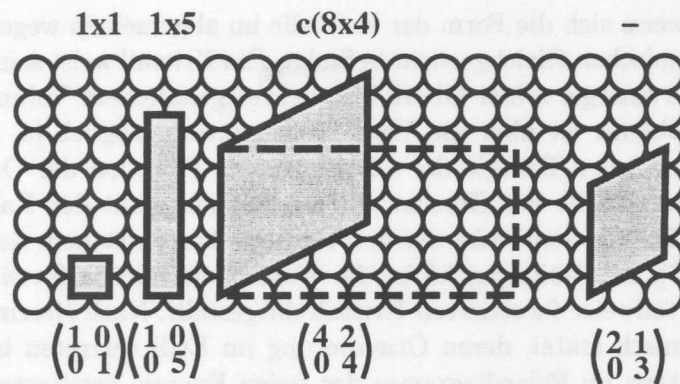


Abbildung 2.1: Darstellung der Einheitszellen einiger im Adsorbatsystem Pb/Ge(001) realisierter Überstrukturen unter Angabe der Bezeichnung in Wood-Notation (oben) und Matrix-Notation (unten).

2.3 Facettierung von Oberflächen und Equilibrium Crystal Shape

Allgemein bezeichnet Facettierung das Aufbrechen einer Oberfläche mit einer beliebigen makroskopischen Orientierung in eine "Berg und Tal"-Struktur mit ebenen Oberflächen, deren Orientierung von der ursprünglichen Orientierung abweicht. Die freie Energie der Oberfläche ist für Festkörper im allgemeinen anisotrop, d. h. sie ist abhängig von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche. Deshalb ist die Oberflächenmorphologie mit der kleinsten Oberfläche, also die ebene Oberfläche, nicht notwendig auch die Morphologie mit der geringsten freien Energie. Herring [5] formulierte als Bedingung für das Aufbrechen einer Oberfläche mit makroskopischer Orientierung \mathbf{n}_0 in die neuen Orientierungen \mathbf{n}_a und \mathbf{n}_b die Erhaltung der mittleren Orientierung der Oberfläche unter Minimierung der freien Energie der Oberfläche:

$$A_0 \mathbf{n}_0 = A_a \mathbf{n}_a + A_b \mathbf{n}_b$$

$$A_0 \gamma(\mathbf{n}_0) > A_a \gamma(\mathbf{n}_a) + A_b \gamma(\mathbf{n}_b),$$

wobei γ die Oberflächenenergie und A_i den Flächeninhalt der Oberfläche mit Orientierung \mathbf{n}_i bedeuten.

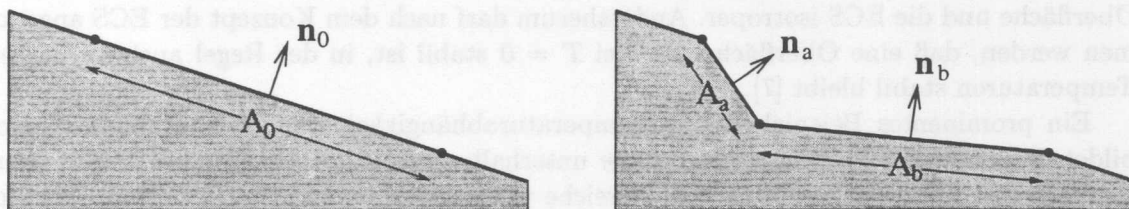


Abbildung 2.2: Eine Oberfläche ist instabil gegen Facettierung, wenn die freie Energie der Oberfläche beim Übergang von der ebenen Oberfläche (links) zur facettierten Oberfläche (rechts) abnimmt (nach [9]).

Der bekannteste Formalismus zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie ist die Konstruktion der "Kristallform im Gleichgewicht" (*equilibrium crystal shape*, ECS) [5, 6, 7, 8, 9,

10, 11, 12], auch wenn sich die Form der Kristalle im allgemeinen wegen kinetischer Limitierung nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Ein Kristall weist seine Gleichgewichtsform auf, wenn die freie Energie seiner Oberfläche bei festgehaltenem Volumen minimal ist. Eine Lösung dieses Problems ist über die Wulff-Konstruktion möglich [5, 13]. Erstellt man ein Polardiagramm der freien Energie der Oberfläche als Funktion der Orientierung (γ -Plot), entspricht die innere Hülle der Ebenen, die am Schnittpunkt der Radiusvektoren mit der Kurve der freien Energie senkrecht auf den Radiusvektoren stehen, der Gleichgewichtsform des Kristalls (ECS). In Abbildung 2.3 ist die Wulff-Konstruktion für einen vollständig facettierten und einen teilweise facettierten Kristall dargestellt. Nach Herring sind nur diejenigen Oberflächen thermisch stabil, deren Orientierung im ECS vertreten ist. Facetten der ECS werden durch Spitzen im Polardiagramm der freien Energie hervorgerufen. Scharfe Kanten der ECS weisen auf Bereiche von Orientierungen, für die die Oberflächen nicht stabil sind, sondern in Facetten zerfallen, die im ECS angrenzen. Die Abbildung 2.4 zeigt einen γ -Plot nahe einer Spitze. Alle Orientierungen OB innerhalb eines kritischen Winkels Θ_C zwischen den im ECS benachbarten Orientierungen OA und OC facettieren nach Herring in ebene Bereiche mit lokaler Orientierung OA und OC .

Eine genaue Berechnung der freien Energie der Oberfläche in Abhängigkeit von der Orientierung bzw. der ECS ist schwierig. In näherer Zukunft werden für einige Orientierungen *first principles* Rechnungen zur Energie der Oberflächen und *molecular dynamics* Simulationen zur Berücksichtigung der Entropie möglich werden [9]. Ein Gefühl für die freie Energie der Oberfläche in Abhängigkeit von der Orientierung erhält man durch Abzählen der jeweiligen Dangling Bond Dichte. Im allgemeinen sind die niedrig indizierten und damit hochsymmetrischen Oberflächen die stabilsten. Die Einbeziehung langreichweitiger Wechselwirkungen in den Rechnungen – insbesondere von Rekonstruktionen – bewirkt eine Stabilisierung von Oberfläche niedrigerer Symmetrie [12]. Experimentell wurde beobachtet, daß auf Si- und Ge-Oberflächen neben den hochsymmetrischen (111)-, (101)- und (001)-Orientierungen eine Vielzahl von weiteren Orientierungen stabil sind. Ein Überblick über stabile hochindizierte Si- und Ge-Oberflächen wird in Kap. 10 gegeben.

Die ECS ist darüber hinaus abhängig von der Temperatur und der Anwesenheit bzw. Art und Konzentration von Fremdatomen auf der Oberfläche. Für $T = 0$ besteht die ECS für einfache Modelle mit kurzreichweitiger Wechselwirkung nur aus wenigen Facetten, die durch scharfe Kanten voneinander getrennt sind, d. h. nur wenige Orientierungen sind thermodynamisch stabil. Mit steigender Temperatur werden die scharfen Kanten der ECS ganz oder teilweise abgerundet, so daß alle Orientierungen oder weite Bereiche von Orientierungen thermisch stabil werden [6]. Durch Erhöhung der Temperatur wird die freie Energie der Oberfläche und die ECS isotroper. Andersherum darf nach dem Konzept der ECS angenommen werden, daß eine Oberfläche, die bei $T = 0$ stabil ist, in der Regel auch bei höheren Temperaturen stabil bleibt [7].

Ein prominentes Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmorphologie bildet die vizinale Si(111)-Oberfläche, die unterhalb einer kritischen Temperatur in ebenen Bereichen mit (111)-Orientierung und Bereiche mit hoher Stufendichte (*step bunches*) facettiert. Bei hohen Temperaturen dagegen ist die Dichte der Stufen gleichmäßig verteilt und die vizinale Oberfläche ist stabil [9]. Williams und Bartelt erklären die Facettierung qualitativ mit Hilfe eines Ansatzes, nach dem die freie Energie einer Oberfläche mit geringer Fehlneigung zu einer Facette (im allgemeinen niedrig indizierte Oberfläche) in Abhängigkeit von der Fehlorientierung und der Temperatur als Summe der freien Energie der Facette, der Bildungsenergie von Stufen, der Bildungsenergie von Kinken und der Wechselwirkungsenergie zwischen den Stufen beschrieben wird [8]. Ursache der Facettierung ist ein Phasenübergang,

2.3. FACETTIERUNG VON OBERFLÄCHEN UND EQUILIBRIUM CRYSTAL SHAPE

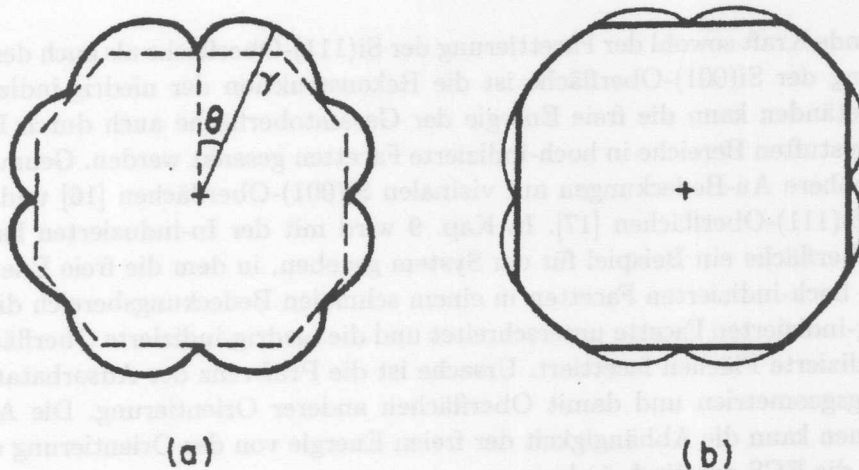


Abbildung 2.3: Wulff-Konstruktion: 2-dimensionaler Schnitt eines γ -Plots und des ECS. (a) Kristall mit ausschließlich ebenen Flächen im Gleichgewichtszustand. (b) Gleichgewichtsform mit ebenen und gebogenen Bereichen (aus [14]).

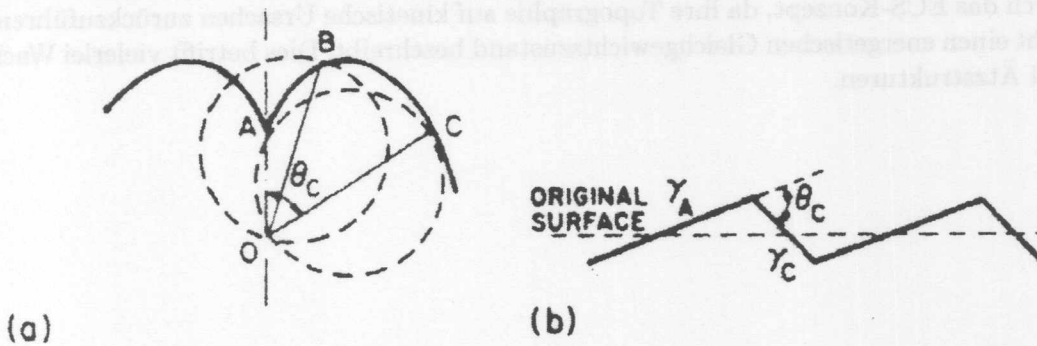


Abbildung 2.4: (a) Ausschnitt eines γ -Plots mit kritischem Winkel für Facettierung Θ_c . (b) Schnitt der Oberfläche mit Orientierung 0B aus (a) (aus [14]).

hier der Phasenübergang von der Hochtemperatur (1×1) -Phase zur (7×7) -Rekonstruktion bei 850°C . Bei der Übergangstemperatur sind die freien Energien der rekonstruierten und der nicht-rekonstruierten Facetten gleich. Die Bildungsenergien für Stufen und Kinken sind in der Regel jedoch bei gleicher Temperatur für beide Phasen verschieden. Wenn, wie im Beispiel der Si(111)-Oberfläche, die Stufen- und Kinkenenergien für die Niedrigtemperatur-Struktur geringer sind, zerfällt die vizinale Oberfläche in Bereiche stufenloser Facetten und Stufenbündel. Der Winkel der Stufenbündel zur Flächennormalen der Facetten nimmt mit sinkender Temperatur kontinuierlich zu.

Williams und Bartelt erwarten, daß ein analoges Verhalten auch durch die Änderung der Oberflächenenergie durch chemische Adsorption von Fremdatomen hervorgerufen wird. Ein Beispiel, auf welches dieses Konzept ausgezeichnet Übertragen werden kann, ist die Gold-induzierte Facettierung vizinaler Si(001)-Oberflächen. Horn von Hoegen et al. [15] und Mino-da et al. [16] beobachteten kürzlich mit SPA-LEED und UHV-REM nach der Ausbildung einer Au-induzierten Rekonstruktion die Facettierung der vizinalen Oberfläche in große Si(001)-Terrassen und unrekonstruierte Stufenbündel mit mittlerer Orientierung zwischen (119) und

(115).

Treibende Kraft sowohl der Facettierung der Si(111)-Oberfläche als auch der Au-induzierten Facettierung der Si(001)-Oberfläche ist die Rekonstruktion der niedrig-indizierten Facette. Unter Umständen kann die freie Energie der Gesamtoberfläche auch durch Rekonstruktion der stark gestuften Bereiche in hoch-indizierte Facetten gesenkt werden. Genau dies geschieht z. B. für höhere Au-Bedeckungen auf vizinalen Si(001)-Oberflächen [16] und Au-bedeckten vizinalen Si(111)-Oberflächen [17]. In Kap. 9 wird mit der In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche ein Beispiel für ein System gegeben, in dem die freie Energie der rekonstruierten, hoch-indizierten Facetten in einem schmalen Bedeckungsbereich die freie Energie der niedrig-indizierten Facette unterschreitet und die niedrig-indizierte Oberfläche vollständig in hoch-indizierte Flächen facettiert. Ursache ist die Präferenz der Adsorbatatom für andere Bindungsgeometrien und damit Oberflächen anderer Orientierung. Die Adsorption von Fremdatomen kann die Abhängigkeit der freien Energie von der Orientierung der Oberfläche und damit die ECS drastisch ändern.

Auf die Dynamik des Facettierungsprozesses und die sich einstellende Größenverteilung der Facettenflächen wird im Zusammenhang mit der Diskussion der In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche in Abschn. 9.2.4 eingegangen werden.

Andere bedeutende Klassen facettierter Oberflächen entziehen sich der Beschreibung durch das ECS-Konzept, da ihre Topographie auf kinetische Ursachen zurückzuführen ist und nicht einen energetischen Gleichgewichtszustand beschreibt. Dies betrifft vielerlei Wachstums- und Ätzstrukturen.

Abbildung 2-4: (a) Ausschnitt einer γ -Fläche mit kritischem Winkel für Facettierung θ_c . (b) Schnitt der Oberfläche mit Orientierung $\theta > \theta_c$ (s. Kap. 14).

hier der Phaseübergang von der Hochtemperatur (1×1)-Phase zur (1×1)-Rekonstruktion bei 550 °C. Bei der Übergangstemperatur sind die freien Energien der rekonstruierten und der nicht-rekonstruierten Flächen gleich. Die Bildungsenergien für Stufen und Kanten sind in der Regel jedoch bei gleicher Temperatur für beide Phasen verschieden. Wenn, wie im Beispiel der Si(111)-Oberfläche, die Stufen- und Kantenenergien für die Hochtemperaturstruktur geringer sind, enthält die vizinale Oberfläche in höheren Stufenhöhen Facetten und Stufenkanten. Der Winkel der Stufenkanten zur Flächennormalen der Facetten stimmt mit

Winkeln und damit erwarten, das die analoge Verhalten auch durch die Änderung der Oberflächenenergie durch chemische Adsorption von Fremdatomen hervorgerufen wird. Ein Beispiel, auf welches diese Konzept angewandt übertragen werden kann, ist die Gold-induzierte Facettierung vizinaler Si(001)-Oberflächen. Hier von Hoogen et al. [18] und Kinn- et al. [19] beobachtet wurde, dass mit 32-A-LEED und UHV-RM nach der Ausbildung einer Au-induzierten Rekonstruktion die Facettierung der vizinalen Oberfläche in große Si(001)-Terrassen und unkonstruierte Stufenkanten mit mittlerer Orientierung zwischen (110) und

Kapitel 3

Die verwendeten Meßverfahren

In diesem Kapitel sollen einige grundlegende Eigenschaften der verwendeten Meßmethoden LEED, RHEED, SXRD und STM aufgeführt werden, um die Interpretation der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse zu erleichtern. Ausführliche Darstellungen der Untersuchungsmethoden finden sich in eine Vielzahl ausgezeichneter Lehrbücher, Monographien und Übersichtsartikeln. Beispielhaft sollen hier auf die Lehrbücher von Henzler und Göpel [18] und Woodruff und Delchar [19] genannt werden und speziell für die Beugung langsamer Elektronen auf [20], für die Beugung schneller Elektronen auf [21], für die Oberflächenröntgenbeugung auf [22, 23] und für die Rastertunnelmikroskopie auf [24, 25, 26, 27] verwiesen werden.

3.1 Der reziproke Raum

Die Meßmethoden LEED, RHEED und SXRD sind beugende Verfahren. Die erzeugten Beugungsbilder sind Darstellungen des reziproken Gitters des Kristalls bzw. Abbildungen des reziproken Raums (Fourier-Raum, K-Raum). Der reziproke Raum eines idealen, unendlich ausgedehnten dreidimensionalen Kristalls setzt sich aus einer periodischen Anordnung von Bragg-Punkten zusammen. Die gebrochene Periodizität des Volumengitters an der Oberfläche des Kristalls bewirkt eine Verschmierung der Bragg-Reflexe des Volumens in Richtung der Oberflächennormalen zu Grundgitterstäben (*crystal truncation rods, CTR*). Eine periodische Anordnung der Atome der Oberfläche wird wegen der fehlenden Periodizität in der Normalenrichtung im reziproken Raum durch Bragg-Stäbe (*Bragg rods*) wiedergegeben. Sind die Periodizitätslängen der Überstruktur im Ortsraum größer als die des Volumens, rufen sie neben Stäben ganzzahliger Ordnung, deren Position mit der Position der CTR zusammenfällt, auch Stäbe gebrochenzahliger Ordnung hervor (*fractional order rods*). Eine schematische Darstellung des reziproken Raums eines Kristalls mit rekonstruierter Oberfläche gibt Abb. 3.1.

Die möglichen Richtungen der gebeugten Strahlen sind im Rahmen der kinematischen Näherung durch die Schnittpunkte der Ewald-Kugel mit den Stäben bzw. Punkten des reziproken Gitters gegeben (Abb. 3.2).

3.2 LEED

Die Bestimmung des reziproken Gitters aus dem erhaltenen Beugungsbild ist für die Beugung langsamer Elektronen (*low-energy electron diffraction, LEED*) besonders einfach, denn die LEED-Geometrie sieht im allgemeinen einen annähernd senkrechten Einfall des Elektro-

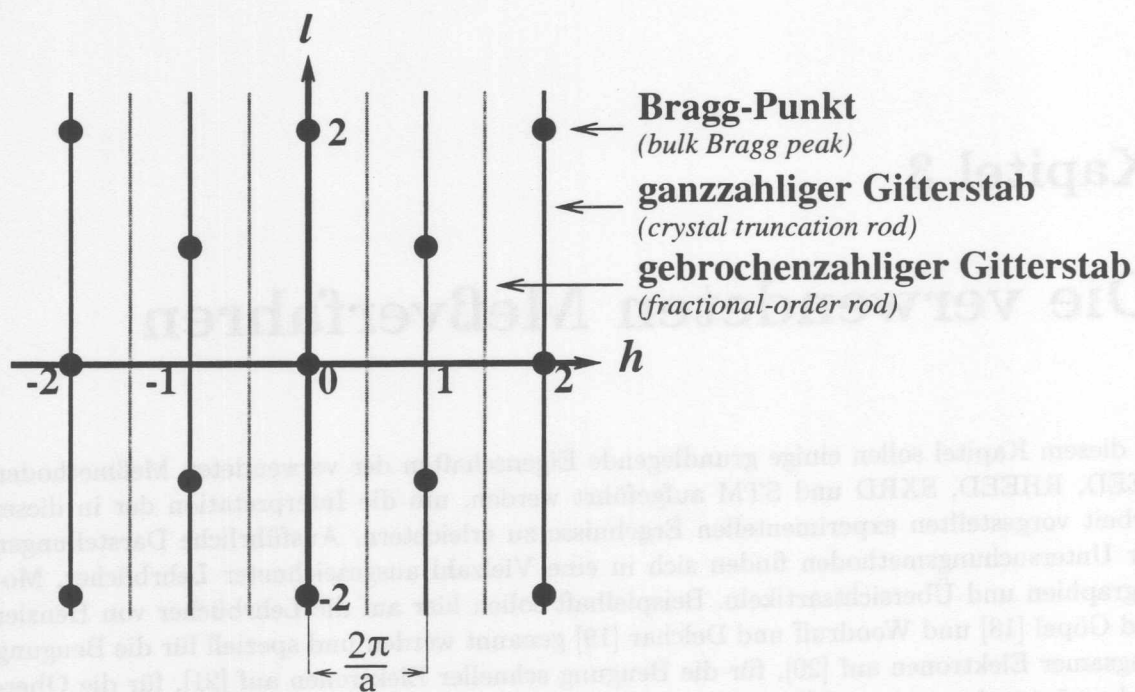


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des reziproken Raums eines semi-unendlichen Kristalls mit rekonstruierter Oberfläche.

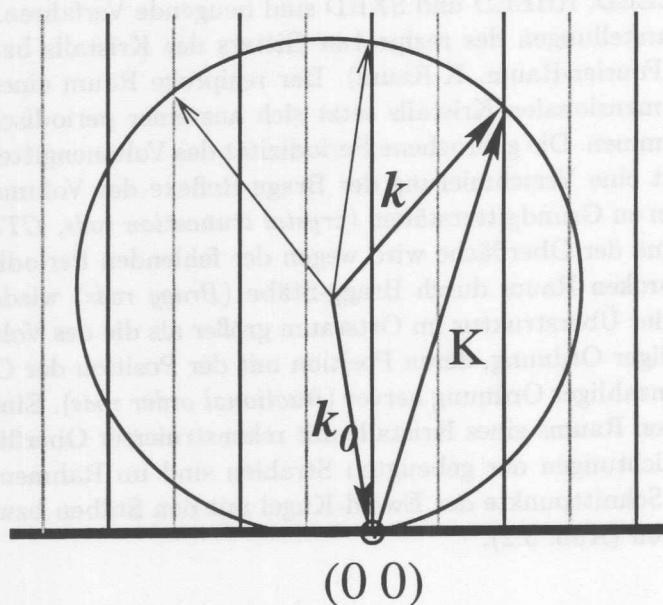


Abbildung 3.2: Ewald-Konstruktion für eine ideale Oberfläche in LEED-Geometrie. Der Vektor \vec{k}_0 bedeutet den Wellenvektor des einfallenden Strahls, \vec{k} den Wellenvektor eines gebeugten Strahls und \vec{K} den entsprechenden Streuvektor (reziproker Gittervektor).

nenstrahls auf die Probenoberfläche vor. Die Wölbung des Leuchtschirms kompensiert die Verzerrung der Abbildung durch die Krümmung der Ewald-Kugel, und das Beugungsbild gibt die Symmetrie des reziproken Gitters in Normalenrichtung maßgetreu wieder. Periodische Abstände wie Gitterkonstanten und Einheitszellen von Überstrukturen können einfach bestimmt werden. Das LEED-Experiment ist durch die Wahl niedriger Energien für den einfallenden monochromatischen Elektronenstrahl (10–500 eV) sehr oberflächenempfindlich. Die mittlere freie Weglänge und damit die Eindringtiefe der Elektronen beträgt nur wenige Atomlagen ($\sim 5 \text{ \AA}$). Gleichzeitig liegt die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen im Bereich atomarer Abstände, was die Auflösung atomarer Strukturen unter großen Beugungswinkeln ermöglicht.

Als Kohärenzbreite oder Transferweite wird die instrumentenbedingte endliche Ausdehnung der Fläche bezeichnet, über die die Strahlen kohärent interferieren. Die endliche Kohärenzlänge bewirkt eine endliche minimale Halbwertsbreite der Beugungsreflexe. Für unser LEED-System wurde experimentell eine Kohärenzlänge von etwa 120 \AA bestimmt. Periodische Abstände, die größer als die Transferweite sind, können nicht aufgelöst werden und Domänengrößen periodischer Strukturen unterhalb der Transferweite bedeuten eine Verbreiterung der Halbwertsbreite der Reflexe über die instrumentenbedingte Verbreiterung hinaus. Die Halbwertsbreite verhält sich umgekehrt proportional zur Ausdehnung der Domäne, so daß die mittlere Domänenbreite über bekannte Gitterabstände und zwei Längenmessungen einfach zu bestimmen ist. Da der Durchmesser des Elektronenstrahls mit 1 mm um viele Größenordnungen größer ist als die kohärent beleuchteten Bereiche, stellt das Beugungsbild eine inkohärente Überlagerung von Teilbildern vieler kohärenter Bereiche dar.

Die Eigenschaften des reziproken Raum in Normalenrichtung zur Oberfläche können durch die Variation der Energie der einfallenden Elektronen bzw. die Variation des Radiuses der Ewald-Kugel untersucht werden. Der Verlauf der Intensitäten der Reflexe als Funktion der Energie des Elektronenstrahl (I/V -Charakteristik) enthält prinzipiell die Information über die Position der Atome innerhalb der Einheitszelle. Die Auswertung der I/V -Kurven beinhaltet die Anpassung von Modellrechnungen an die experimentellen Daten. Sie ist numerisch sehr aufwendig und wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die Unterscheidung zwischen ebenen (1×1)-rekonstruierten Oberflächen und rauhen, ungeordneten Oberflächen erlaubt bereits eine grobe qualitative Beobachtung des Intensitätsverlauf mit dem Auge. Rauhe, ungeordnete Oberflächen zeichnen sich lediglich durch Crystal Truncation Rods aus, während ebene, (1×1)-rekonstruierte Oberflächen darüber hinaus ganzzahlige Gitterstäbe mit einem für die jeweilige Struktur charakteristischen modulierten Verlauf verursachen.

Eine Facettierung der Oberfläche ist durch die Variation der Elektronenenergie ebenfalls leicht nachzuweisen. Während die Beugungsreflexe einer ebenen Oberfläche bei Erhöhung der Energie kollektiv zentral auf den (0,0)-Reflex (Spekularreflex) zulaufen und das Beugungsbild lediglich "schrumpft", wird für Oberflächen, die aus mehreren Facetten bestehen, ein Gegeneinanderlaufen der Reflexe beobachtet. Tatsächlich bewegen sich alle Reflexe auf ihren jeweiligen Spekularreflex zu. Die Spekularreflexe bleiben während der Variation der Elektronenenergie auf dem Schirm ortsfest.

Die Abbildung 3.3 zeigt exemplarisch die Ewald-Konstruktion für eine $\{103\}$ -facettierte (001)-Oberfläche. Die reziproken Gitterstäbe stehen jeweils senkrecht auf den zugehörigen Facettenflächen. Gehören die Facettenflächen zu einer gemeinsamen einkristallinen Unterlage, werden sich alle Stangensätze gemeinsam in Punkten des reziproken Raumes kreuzen.

Die Orientierung der Facetten läßt sich auf mehrere Arten bestimmen. Sofern es der Aufbau des Probenmanipulator erlaubt, genügt die Drehung der Probe aus einer definierten

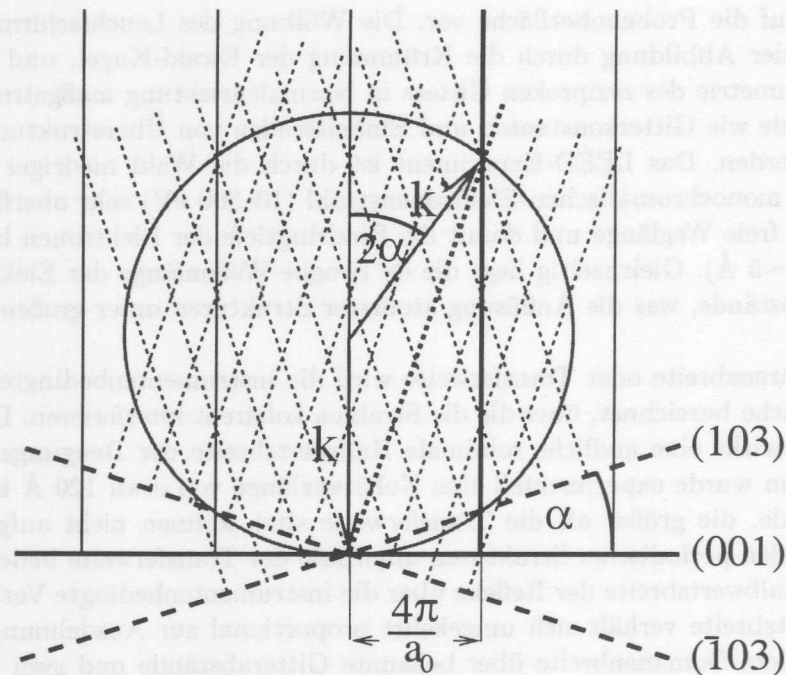


Abbildung 3.3: Ewald-Konstruktion einer facettierten Oberfläche am Beispiel von $\{103\}$ -Facetten (gestrichelte Linien) auf einer (001) -Oberfläche (durchgezogene Linien). Mit Hilfe der Koinzidenz des Spekularreflexes der $(\bar{1}03)$ -Facette mit dem (11) -Reflex der (001) -Oberfläche läßt sich der Neigungswinkel α der Facette berechnen.

Ausgangsstellung mit senkrechtem Einfall des Strahls auf eine bekannte Facette bis in die Position, in der sich der Spekularreflex der unbekannt Facette in der Mitte des Schirms befindet. Der Drehwinkel entspricht direkt dem Neigungswinkel der Facette zur Flächennormalen der Ausgangsstellung. Bei festgehaltener Probenposition kann der Neigungswinkel der Facette auch durch die Variation der Energie über die Koinzidenz des Spekularreflexes der Facette mit einem bekannten Reflex einer anderen Facette bestimmt werden. In Abb. 3.3 ist die Koinzidenz des Spekularreflexes einer $\{103\}$ -Facetten mit der $(1,1)$ -Reflex der (001) -Ebene dargestellt. Der Neigungswinkel α der $(\bar{1}03)$ -Ebene zur (001) -Oberfläche berechnet sich aus

$$\sin 2\alpha = \frac{\frac{4\pi}{a_0}}{\sqrt{2Em_e\hbar^{-1}}},$$

wobei m_e die Masse des Elektrons, \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum E die Energie des Elektronenstrahls und a_0 die Volumengitterkonstante des Substrats bedeuten. Das allgemeine Verfahren zur Bestimmung der Facettenorientierung besteht in der Auftragung der Reflexpositionen in den reziproken Raum für mehrere Energien. Durch das Verbinden der Punkte werden die Reflexe Gitterstäben zugeordnet und die Facetten identifiziert. Auf dieses Verfahren wird in Abschn. 10.6 an einem Beispiel näher eingegangen werden.

3.3 RHEED

Bei der Beugung schneller Elektronen mit Energien im Bereich 10–50 keV (*reflection high-energy electron diffraction*, RHEED) wird die nötige Oberflächenempfindlichkeit durch den

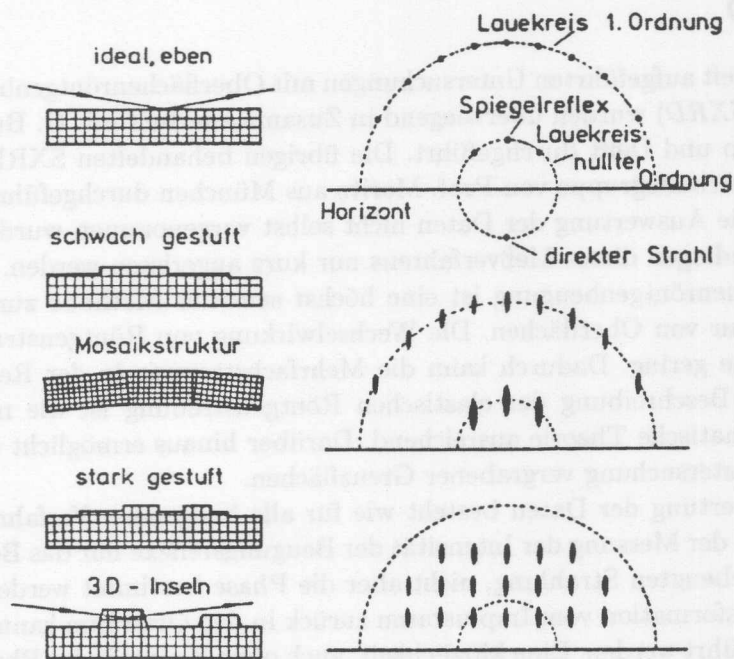


Abbildung 3.4: Beispiele für Oberflächenstrukturen und entsprechende RHEED-Bilder (aus [18]).

streifenden Einfall des Elektronenstrahls erreicht ($\Theta < 5^\circ$). Die Eindringtiefe der Elektronen senkrecht zur Oberfläche ist trotz einer mittleren freien Weglänge der Elektronen von 100-1000 Å vergleichbar mit der typischen Eindringtiefe bei LEED-Experimenten. Der Geometrie des streifenden Einfalls bewirkt eine Verzerrung der Abbildung des reziproken Raums auf dem Leuchtschirm. In der Ewald-Konstruktion durchstoßen die Gitterstäbe die Ewald-Kugel unter kleinem Winkel, so daß Stäbe, die im reziproken Raum auf Geraden liegen, auf dem Bildschirm auf Kreisbögen, den sogenannten Laue-Ringen, abgebildet werden. Die Kohärenzlänge beträgt für ein konventionelles Gerät wie unseres etwa 100 Å senkrecht zur Strahlebene und etwa 1000 Å in der Strahlebene. Domänengrößen unterhalb der Kohärenzlänge weiten die ideal punktförmigen Reflexe durch den kleinen Einfallswinkel zu länglichen bis streifigen Reflexen (*streaks*) auf. Durch Variation des Einfallswinkels (*rocking curve*) können analog zur Variation der Elektronenenergie in der LEED-Geometrie Informationen über die Eigenschaften des reziproken Raums in Normalenrichtung zur Oberfläche gewonnen werden. Der streifende Einfall und die hohe Energie des Elektronenstrahls ermöglichen die Durchstrahlung von stark in Normalenrichtung hervorstehenden Strukturen und machen RHEED sensitiv für morphologische Eigenschaften wie Rauigkeit und das Auftreten von 3D-Inseln. Ein fundamentaler Vorteil der RHEED-Geometrie besteht darin, daß der Halbraum vor der Probenoberfläche während der Messung für weitere Präparations- und Analysetechniken frei zugänglich bleibt und z. B. Wachstumsvorgänge während der Deposition beobachtet und gesteuert werden können.

3.4 SXR

Die in dieser Arbeit aufgeführten Untersuchungen mit Oberflächenröntgenbeugung (*surface x-ray diffraction, SXR*) wurden überwiegend in Zusammenarbeit mit O. Bunk sowie Arbeitsgruppen aus Risø und Delft durchgeführt. Die übrigen behandelten SXR-Untersuchungen wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Moritz aus München durchgeführt und werden hier nur zitiert. Da die Auswertung der Daten nicht selbst vorgenommen wurde, sollen die experimentellen Grundlagen dieses Meßverfahrens nur kurz angerissen werden.

Die Oberflächenröntgenbeugung ist eine höchst sensitive Methode zur Bestimmung der atomaren Struktur von Oberflächen. Die Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie ist vergleichsweise gering. Dadurch kann die Mehrfachstreuung in der Regel vernachlässigt werden und zur Beschreibung der elastischen Röntgenstreuung ist die numerisch weniger aufwendige kinematische Theorie ausreichend. Darüber hinaus ermöglicht die geringe Wechselwirkung die Untersuchung vergrabener Grenzflächen.

Bei der Auswertung der Daten besteht wie für alle beugenden Verfahren prinzipiell das Problem, daß mit der Messung der Intensität der Beugungsreflexe nur das Betragsquadrat der Amplitude der gebeugten Strahlung, nicht aber die Phase bestimmt werden kann. Eine einfache Fouriertransformation vom Implusraum zurück in den Ortsraum kann somit nicht ohne weiteres durchgeführt werden. Eine Möglichkeit, auch ohne Kenntnis der Phase Informationen über die atomare Struktur zu gewinnen, bietet die Pattersonanalyse. Die Pattersonfunktion ist definiert als die zweidimensionale Autokorrelationsfunktion der Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$

$$P(\vec{r}) = V \int \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}', \quad (3.1)$$

dabei wird über das Volumen V der Einheitszelle integriert.

Wird die Ladungsdichte ρ als Fouriertransformierte des Strukturfaktors F dargestellt und die Messung im streifenden Einfall durchgeführt, so daß der Impulsübertrag in Normalenrichtung zur Oberfläche verschwindet (*in plane*-Geometrie), geht Gleichung 3.1 über in

$$P(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h,k} |F_{hk}|^2 \cos[2\pi(hx + ky)], \quad (3.2)$$

wobei A die Fläche der Einheitszelle bedeutet.

Da sich die Betragsquadrate der Strukturfaktoren direkt aus den gemessenen Intensitäten I_{hk} berechnen, läßt sich die Pattersonfunktion ohne Modellannahmen direkt aus den experimentellen Daten gewinnen. Jedes Maximum der Pattersonfunktion entspricht einem auf die Oberfläche projizierten interatomaren Vektor in der Ladungsdichteverteilung der Rekonstruktion. Die Höhe der Maxima ist mit dem Produkt der Kernladungszahlen der zugehörigen Atome und der Anzahl gleicher Abstandsvektoren innerhalb der Einheitszelle gewichtet.

Ein Problem für die Pattersonanalyse stellen die Beiträge der ganzzahligen Reflexe zur Pattersonfunktion dar, denn sie enthalten neben Streubeiträgen durch die Rekonstruktion der Oberfläche auch Beiträge der Grundgitterstäbe. Deshalb werden häufig nur die gebrochenzahligen Reflexe zur Pattersonanalyse herangezogen. Die Unvollständigkeit des Datensatzes ruft negative Maxima in der (Differenz-)Dichteverteilung und der Pattersonfunktion hervor, die die Interpretation der Pattersonfunktion erschweren.

Die weitere Strukturanalyse und Strukturverfeinerung beruht auf einem Vergleich zwischen den beobachteten und den für ein Strukturmodell berechneten Beiträgen der Strukturfaktoren. Als Maß für die Güte der Anpassung des Modells an die Meßdaten werden verschiedene Größen genutzt (χ^2 , gewichteter und ungewichteter R-Wert, Goodness of Fit). Für die

Strukturanalyse wird auf der Grundlage von Vorüberlegungen oder der Pattersonfunktion ein Strukturmodell geraten. Die Parameter des Modells werden anschließend mittels eines Minimierungsprogramms an den Datensatz angepaßt. Zur Bestimmung der Atompositionen senkrecht zur Oberfläche ist es notwendig, für die Anpassung neben den Messungen der *in plane*-Reflexe auch Messungen des Intensitätsverlauf entlang der reziproken Gitterstangen der Überstruktur (*rod scans*) heranzuziehen.

3.5 STM

Für eine umfassende Charakterisierung der Struktur von Oberflächen sind neben dem Einsatz beugender Verfahren auch mikroskopische Verfahren notwendig. Die Abbildung der Oberfläche im Ortsraum erleichtert insbesondere die Untersuchung nicht-periodischer Eigenschaften und ermöglicht ein genaues Bild über die Morphologie, den Grad der Unordnung und die Natur von Defektstrukturen. Die klassischen Methoden der Mikroskopie, nämlich die optische Mikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy*, SEM) sind in ihrer Ortsauflösung jedoch beschränkt. Atomare Auflösung im Ortsraum war bis in die 80'er Jahre speziellen Materialklassen und Probengeometrien vorbehalten (Nadeln für die Feldionenmikroskopie und dünne Schichten für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)). Die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) durch Binnig und Rohrer (1982) bedeutete eine Revolution für die mikroskopische Untersuchung von Oberflächen, denn sie ist auf allen leitende Oberflächen (Metalle, Halbleiter, Supraleiter) und in verschiedenen Umgebungen (Vakuum, Gase, Flüssigkeiten) einsetzbar und leistet höchste Auflösung bis hinunter zu atomaren Abständen.

3.5.1 Das Meßprinzip

Der Aufbau und das Operationsprinzip eines STM's ist sehr einfach. Den Kern des STM bildet ein angespitzter Metalldraht (W, PtIr), der mit höchster Präzision in drei Raumrichtungen über die Probenoberfläche bewegt werden kann (siehe Abb. 3.5). Zwischen der Spitze und der Probe wird eine niedrige Spannung von typischerweise wenigen mV bis wenigen V angelegt. Anschließend wird die Probe auf einen Abstand von einigen wenigen Ångstrom an die Spitze angenähert, bis auf Grund des quantenmechanischen Tunneleffekts Elektronen von der Spitze durch die Lücke zur Probe "tunneln" (oder umgekehrt) und ein Tunnelstrom in der Größenordnung von 1 nA zu fließen beginnt. Der Tunnelstrom ist exponentiell abhängig vom Abstand zwischen Probe und Spitze [28]. Die Verringerung des Abstandes um 1 Å entspricht einer Erhöhung des Tunnelstroms um eine Größenordnung.

Die Bewegung der Spitze über die Probe ermöglicht in unserem STM-Aufbau ein orthogonales Dreibein von Piezokeramiken. Die laterale Rasterbewegung erfolgt durch das Anlegen passender Steuerspannungen an die x- und y-Piezokeramiken. Im Konstantstrommodus, der ausschließlich in dieser Arbeit Verwendung findet, wird die Auslenkung der z-Piezokeramik über eine Rückkopplungsschleife so eingestellt, daß der Tunnelstrom einen zuvor definierten Wert annimmt und die Spitze damit der Korrigation der Probenoberfläche folgt. Unter idealisierten Bedingungen erhält man aus dem Meßsignal $U_z(U_x, U_y)$ mit bekanntem Konversionsfaktor der Piezokeramiken eine Fläche konstanten Tunnelstroms, welche wegen der empfindliche Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe (in grober Näherung) einem topographischen Abbild der Probenoberfläche entspricht. Wie im folgenden erläutert wird, liefert ein Konstantstrombild (*constant current topography*, CCT) auf atomarem Maßstab tatsächlich kein getreues Abbild der geometrischen Anordnung der

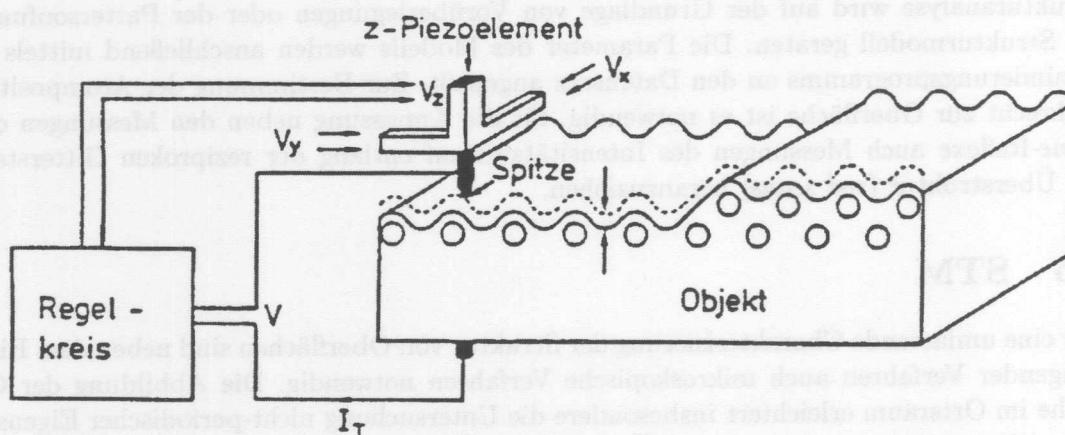


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops (aus [18]).

der Oberflächenatome, sondern ist darüber hinaus durch ihre elektronischen Eigenschaften bestimmt.

3.5.2 Theoretische Beschreibung

Obwohl das Funktionsprinzip eines STM's denkbar einfach ist, ist eine exakte theoretische Beschreibung des Tunnelstroms $I(\vec{r}, U)$ als Funktion des Ortes und der Tunnelspannung für ein reales Spitze-Probensystem nicht möglich. Ein großes Problem ist die Darstellung der Wellenfunktionen des Gesamtsystems, da auch bei einer perfekt periodischen Oberfläche das Gesamtsystem aperiodisch und die Symmetrie durch die Präsenz der Spitze verloren geht. Darüber hinaus ist die Anordnung der vordersten Atome der Spitze, über die der Tunnelstrom konzentriert ist, grundsätzlich unbestimmt und variiert unter Umständen während der Messung. Im wesentlichen sind zwei Klassen von Theorien zur Beschreibung des Tunnelprozesses zu unterscheiden, nämlich Störungsrechnungen erster Ordnung unter Verwendung des Transfer-Hamiltonoperators und Nicht-Störungrechnungen.

Die Rechnungen unter Verwendung des Transfer-Hamiltonoperators zeichnet sich durch ihre Einfachheit aus und sind von großer praktischer Relevanz, denn sie führen die beobachtete Korrugation in den STM-Bildern auf eine elementare Eigenschaft der Oberfläche zurück, nämlich der lokalen Zustandsdichte der Valenz- und Leitungselektronen. Der Transfer-Hamiltonoperator-Ansatz geht zurück auf die Beschreibung planaren Tunnelns von Bardeen [29]. In diesem Modell werden die Elektroden als zwei durch eine Potentialbarriere vollständig entkoppelte Systeme betrachtet. Wegen der schwachen Wechselwirkung der Elektroden untereinander kann der Tunnelstrom analog zur Störungsrechnung erster Ordnung geschrieben werden als

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} [1 - f(E_{\mu} - eV)] f(E_{\nu}) |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}). \quad (3.3)$$

Bezogen auf die Geometrie des STM gibt die Fermifunktion $f(E_{\nu})$ die Verteilung der besetzten Zustände der Probe und $f(E_{\mu} - eV)$ die Verteilung der unbesetzten Zustände der Spitze an. V ist die Tunnelspannung, $M_{\mu\nu}$ das Matrixelement zwischen den ungestörten Wellenfunktionen ψ_{μ} und ψ_{ν} der beiden Elektroden und E_{μ} und E_{ν} sind die zugehörigen Energieeigenwerte. Die

δ -Funktion beschränkt das Tunneln auf elastische Übergänge, d. h. die Energie der Elektronen bleibt beim Tunnelprozeß erhalten.

Die Tunnelmatrixelemente $M_{\mu\nu}$ bzw. die Amplituden des Elektronentransfers sind durch den Überlapp der Wellenfunktionen der Spitze und der Probe gegeben und lassen sich als Stromdichteoperator ausdrücken:

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*), \quad (3.4)$$

dabei läuft die Integration über eine beliebige Fläche in der Vakuumregion zwischen Spitze und Probe. Zur Berechnung der Matrixelemente werden nun explizite Wellenfunktionen ψ_μ der Spitze und ψ_ν der Probe benötigt.

Tersoff und Hamann wählten in ihren berühmten Arbeiten [30, 31], die die erste mikroskopische Theorie für das STM darstellen, als einfaches Modell eine Spitze mit lokal sphärischer Symmetrie, so daß allein s-Wellenfunktionen zum Tunnelstrom beitragen. Unter den Nebenbedingungen, daß die Temperatur vernachlässigbar (kT klein gegen die Barrierenhöhe) und die Tunnelspannung klein ist (eV klein gegen kT), kommen sie zu folgendem Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I \propto \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \equiv \rho(\vec{r}_0, E_F). \quad (3.5)$$

Der Tunnelstrom ist demnach proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probenoberfläche am Fermi-niveau am Ort \vec{r}_0 , dem Zentrum der Krümmung der Spitze, und STM-Abbildungen im Konstantstrommodus entsprechen nach dieser Theorie der Topographie konstanter elektronischer Zustandsdichte nahe dem Fermi-niveau. Ein wesentlicher Vorteil dieser Theorie ist, daß die STM-Abbildungen auf eine anschauliche Größe zurückgeführt werden kann.

Leider ist diese einfach Interpretation der Konstantstrombilder für höhere Tunnelspannungen und Wellenfunktionen der Spitze mit $m \neq 0$ nicht länger gültig. Für normal dotierte Halbleiteroberflächen liegt das Fermi-Niveau innerhalb der Bandlücke des Volumens und Tunneln ist ohne metallische Oberflächenzustände erst aus den höchsten Valenzbandzuständen oder in die niedrigsten Leitungsbandzustände möglich. In der Praxis werden für das Tunneln auf Halbleiteroberflächen gewöhnlich Tunnelspannungen um 1–2 V gewählt, um stabile Tunnelbedingungen zu erreichen. Damit wird die Bedingung kleiner Tunnelspannungen in der Theorie von Tersoff und Hamann verletzt und es tragen nicht allein die Zustände am Fermi-Niveau zum Tunnelstrom bei, sondern alle besetzten Probenzustände in einem Energiefenster ($E_F, E_F - eV$) bei negativer Probenspannung und alle unbesetzten Probenzustände im Energiefenster ($E_F + eV, E_F$) bei positiver Probenspannung. Es ist nicht länger zu erwarten, daß die Wellenfunktionen der Spitze und der Probe voneinander ungestört bleiben. Hält man diese Bedingung dennoch aufrecht, kann der Tunnelstrom mit Hilfe der WKB-Näherung durch folgenden Ausdruck angenähert werden [35]:

$$I(\vec{r}_0, V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_{Spitze}(E + eV) \rho_{Probe}(\vec{r}_0, E) T(\vec{r}_0, E, eV), \quad (3.6)$$

dabei bedeutet $\rho_{Spitze}(E + eV)$ die Zustandsdichte der Spitze, $\rho_{Probe}(\vec{r}_0, E)$ die Zustandsdichte der Probe am Ort \vec{r}_0 und $T(\vec{r}_0, E, eV)$ die Transmissionswahrscheinlichkeit der Elektronen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist empfindlich energieabhängig. Wie in Abb. 3.6 durch die Pfeillänge angedeutet, tragen bei positiver Probenspannung die besetzten Zustände am Fermi-Niveau der Spitze und die unbesetzten Zustände mit Energie $E_F + eV$ der Probe am stärksten

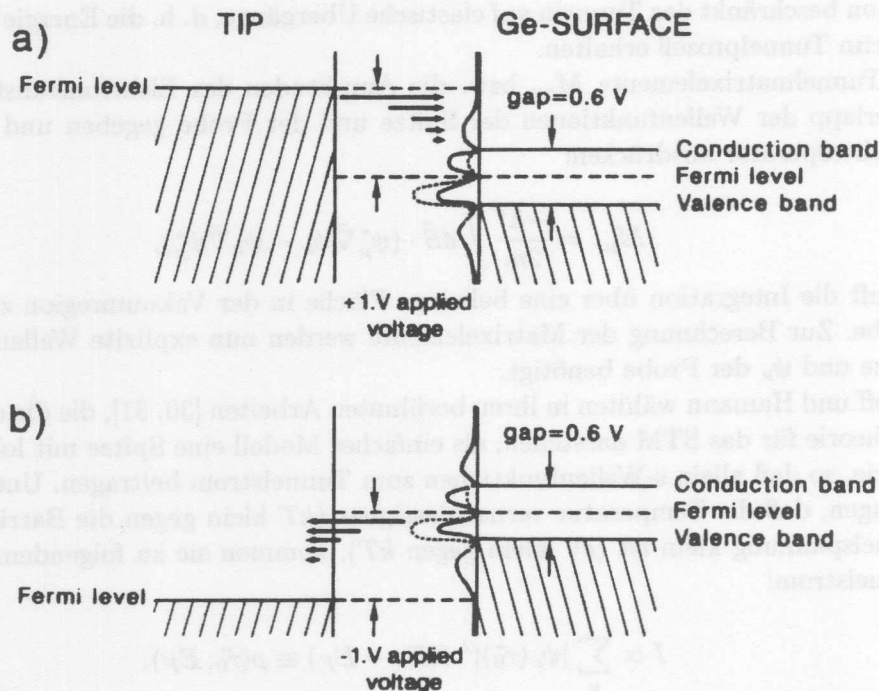


Abbildung 3.6: Schematisches Energiediagramm des Tunnelprozesses aus einer Metallspitze in eine Halbleiteroberfläche für (a) positive und (b) negative Probenspannung (aus [36]).

zum Tunnelstrom bei. Bei negativer Probenspannung kommt der größte Beitrag zum Strom aus denjenigen besetzten Zuständen der Probe, die dem Fermi-Niveau am nächsten liegen.

Neben der Tersoff-Hamann Theorie wurden eine Vielzahl weiterer Theorien des STM entwickelt, die mit Hilfe von den speziellen Problemen angepaßten Näherungen unterschiedliche Aspekte des Tunnelprozesses beschreiben. Störungsrechnungen erster Ordnung wurden über die Tersoff-Hamann Theorie hinaus erweitert. So konnte durch Einbeziehung von Orbitalen der Spitze mit höheren Bahndrehimpulsen die nach der Theorie von Tersoff und Hamann unerwartet hohe maximale Ortsauflösung in STM-Bildern erklärt werden [37, 38, 39]. Der Einfluß des konkreten Zustands der Spitze auf die Abbildung wurde anhand von Rechnungen unter Verwendung von Wellenfunktionen verschiedener realistischer Cluster als Mikrospitzen studiert [40]. Nicht-Störungsrechnungen besitzen den Vorteil, daß die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe nicht als klein angenommen werden muß. Garcia et al. [41] und Stoll [42] nutzten die quantenmechanische Streutheorie, um einen Ausdruck für den Tunnelstrom zu abzuleiten. Der Tunnelwiderstand eines einzelnen Atoms, welches zwischen zwei planaren *jellium*-Oberflächen adsorbiert ist, wurde von Lang [43] innerhalb der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Eine vollständige Theorie zur Berechnung des Tunnelstroms zwischen zwei Elektroden wurde von Noguera entwickelt [44]. Sie basiert auf der Anpassung von Greens-Funktionen an die beiden Oberflächen. Übersichten über STM-Theorien mit und ohne Störungsrechnung finden sich in [40, 45, 46].

Ein bedeutender Vorteil der Tersoff und Hamann Theorie besteht darin, daß sie direkt mit den selbst-konsistenten Potentialen aus Totalenergierechnungen oder *ab initio* Molekulardynamikrechnungen kombiniert werden kann, welche gleichzeitig die atomare geometrische Struktur und die Ladungsdichte auch komplizierter Rekonstruktionen reiner oder adsorbat-

bedeckter Oberflächen liefern. Simulationen von STM-Bildern wurde bereits für eine größere Anzahl von Strukturen durchgeführt (z. B. [32, 33, 34]). Es ist zu vermuten, dass Simulationsrechnungen in der näheren Zukunft noch an Bedeutung gewinnen und ein Standardhilfsmittel für die Interpretation von STM-Bildern werden. Einen Ansatz jenseits der Störungstheorie zur Berechnung von STM-Bildern komplexer Strukturen in Kombination mit *ab initio* Rechnungen geben Ness und Fisher [46].

bedeckter Oberflächen liefern. Simulationen von STM-Bildern werde bereits für eine größere Anzahl von Strukturen durchgeführt (z. B. [32, 33, 34]). Es ist zu erwarten, dass Simulationenrechnungen in der nächsten Zukunft noch an Bedeutung gewinnen und eine Standardmethode für die Interpretation von STM-Bildern werden. Einen Ansatz für die Simulationen zur Berechnung von STM-Bildern komplexer Strukturen in Kombination mit der Methode der ungenauen Gittermessung und Fehler [35]

Kapitel 4

Beschreibung des experimentellen Aufbaus

In diesem Kapitel wird der Aufbau des UHV-Experiments beschrieben und es wird auf die Montage der Proben auf dem Probenhalter eingegangen.

4.1 Das UHV-Experiment

Das Vakuumsystem besteht aus einer Schleusenkammer, einer Sputterkammer, einer Analysenkammer, einer Aufdampfkammer, einer Detektorkammer und einer Transferkammer. Der Aufbau wurde in seinen wesentlichen Komponenten von Seehofer [47] beschrieben. Im Zuge dieser Arbeit wurde das Experiment um die Sputterkammer und die Detektorkammer erweitert. Die einzelnen Komponenten der Anlage werden im folgenden kurz dargestellt:

Die **Schleusenkammer** ermöglicht das Ein- und Ausschleusen von bis zu fünf Proben oder Tunnelspitzen gleichzeitig. Die Kammer wird von einer Turbomolekularpumpe (240 l/s) gepumpt und erreicht 8 h nach dem Anpumpen einen Druck von $< 5 \times 10^{-8}$ mbar. Nach Ausheizen der Kammer fällt der Basisdruck auf 2×10^{-10} mbar. Für die Experimente mit Antimon wurde in die Kammer ein Sb-Verdampfer eingebaut. Seit kurzem ist auch das Heizen von Proben in der Schleusenkammer möglich.

Die **Sputterkammer** verfügt über ein Gaseinlaßsystem und eine Ionenkanone zur Zerstäubung der Probenoberfläche durch Ionenbeschuß (*sputtering*). Flansche in Probennähe ermöglichen den Einbau weiterer Komponenten wie Verdampfer oder Filamente. Die zwei Probenplätze sind mit elektrischen Kontakten versehen, so daß die Proben direkt durch Stromfluß oder indirekt durch ein Filament im Probenhalter geheizt werden können. Die Proben befinden sich auf der Drehachse eines Manipulators, so daß Sputtern oder Bedampfen der Probe unter beliebigem Polarwinkel möglich ist. Die Kammer wird mit einer Kombination aus einer magnetisch gelagerten Turbomolekularpumpe (340 l/s) und einer Titansublimationspumpe evakuiert und erreicht einen Basisdruck $< 1 \times 10^{-10}$ mbar.

Die **Analysenkammer** ist mit einem Magazin für bis zu 15 Proben oder Tunnelspitzen, einem kommerziellen Vier-Gitter LEED-System (Omicron), das Beugungsbilder von 12–500 eV ermöglicht, und einem kommerziellen STM (Omicron) für Messungen bei Raumtemperatur ausgestattet. Der Scannerkopf des STM besteht aus einer Wolframspitze auf einem orthogonalen Piezo-Dreibein und erlaubt einen Scanbereich von $(1,5 \times 1,5) \mu\text{m}^2$, wobei der maximale Rasterbereich nicht größer als $(2200 \times 2200) \text{Å}^2$ gewählt wurde. In der Nähe des STM befindet sich eine Proben- und eine Spitzenheizung. Der Basisdruck der Analysenkam-

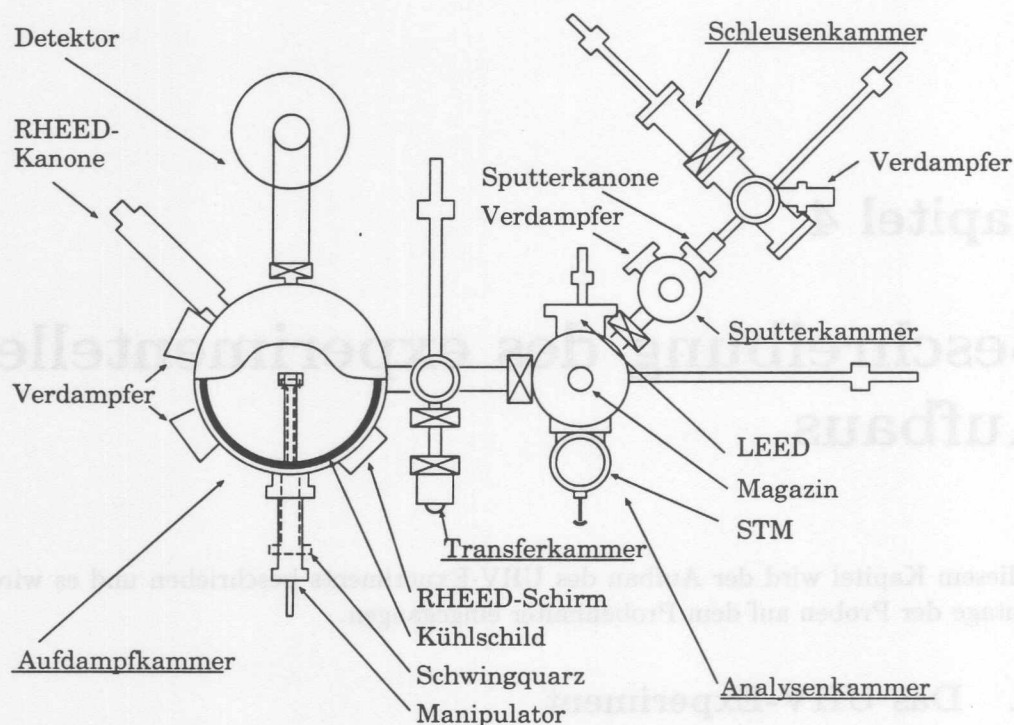


Abbildung 4.1: Schematische Ansicht des Vakuumsystems.

mer von 2×10^{-11} mbar wird durch eine Kombination aus einer Ionenzerstäuberpumpe (240 l/s) und einer Titansublimationspumpe aufrechterhalten.

Die **Aufdampfkammer** (MBE) enthält zwei wassergekühlte Verdampfereinheiten, welche jeweils bis zu drei Knudsenzellen aufnehmen können. Ferner ist ein RHEED-System, ein Quarz-Schichtdickenmonitor und ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Restgasanalyse vorhanden. Der Manipulator besitzt elektrische Kontakte und eine LN_2 -Kühlung zum Heizen bzw. Kühlen der Probe. Die Kammer wird von einer Ionenzerstäuber (400 l/s) und einer Titansublimationspumpe gepumpt und hat einen Basisdruck von $< 5 \times 10^{-11}$ mbar. Die Pumpleistung kann durch Befüllen des Kühlschildes mit flüssigem Stickstoff und gegebenenfalls durch Zuschalten einer Turbomolekularpumpe (240 l/s) noch gesteigert werden. Nach Beendigung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurde die Kammer durch einen Si-Verdampfer und einen Si-Li-Detektor zur Analyse der durch die RHEED-Elektronen angeregten Fluoreszenzstrahlung ergänzt [48].

Die **Transferkammer** dient dem Transport von Proben unter UHV-Bedingungen vom Laborgebäude des II. Instituts für Experimentalphysik zum HASYLAB. Sie ermöglicht, daß an denselben Oberflächen Röntgenbeugungsexperimente vorgenommen werden können, die zuvor in unserem Experiment präpariert und charakterisiert wurden. Die Kammer besitzt ein halbkugelförmiges Berilliumfenster, so daß die Probenoberfläche der Röntgenstrahlung vollständig zugänglich ist. Die Transferkammer wird von einer Ionenzerstäuberpumpe gepumpt, deren Netzteil während des Transports von einer Batterie gespeist wird. Der Druck innerhalb der Kammer wurde über die Messung des Drucks in der Aufdampfkammer auf $< 5 \times 10^{-10}$ mbar abgeschätzt. Zusätzlich kann der Druck über den Entladungsstrom der Ionenzerstäuberpumpe überwacht werden.

4.2 Befestigung der Proben

Um die Kompatibilität des Probentransfers zur Probenaufnahme des STM's einerseits und zur Probenaufnahme der Transferkammer und der Photoemissionsbeamline FLIPPER II andererseits herzustellen, wird ein 2-komponentiger Probenhalter verwendet. Er besteht aus einem größeren Probenhalter aus VA-Stahl und einem kleineren Probenplättchen aus Tantal [47]. Die Probe wird mittels Tantallaschen auf das Probenplättchen geklemmt, welches mit Hilfe eines *wobble sticks* in das STM eingesetzt werden kann. Für die Transfers innerhalb der UHV-Anlage und zum Röntgenbeugungsexperiment wird das Plättchen in den Probenhalter eingesetzt, der zuverlässiges und schnelles Transferieren erlaubt.

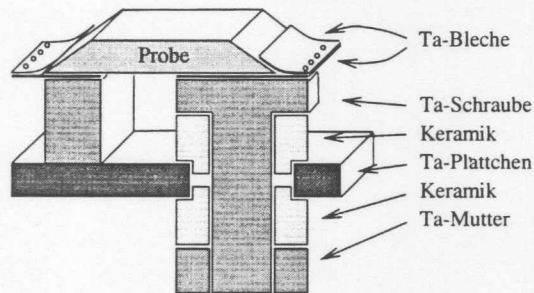


Abbildung 4.2: Aufbau eines Probenplättchens für direkte Heizung.

Die Befestigung der Probe auf dem Tantalplättchen muß verschiedene Anforderungen erfüllen. Die Probe sollte möglichst steif mit dem Plättchen verbunden sein, da Probe und Plättchen während der Messung Teil des STM's sind und die Eigenfrequenz des STM beeinflussen. Auch für das SXR-Experiment ist es notwendig, daß die Probe fixiert ist. Außerdem erfordert der streifende Einfall des Röntgenstrahls, daß die Befestigung der Probe nicht über die Probenoberfläche hinausragt und dadurch den Strahl abschatten darf. Für dickere Proben ist es möglich, an zwei Seiten einen Schlitz einzufräsen, mit dessen Hilfe die Probe sicher befestigt werden kann. Um auch Wafermaterial einer typischen Stärke von 0,5 mm nutzen zu können, wurde eine weitere Methode zur Befestigung der Probe entwickelt. Zwei schmale Streifen Tantalfolie werden an den Außenseiten auf das Probenplättchen aufgeklemmt und die Probe mit trapezförmigem Profil dazwischen geklemmt (Abb. 4.2). Die Probe wird durch die Federkraft der Bleche sicher fixiert. Die Kanten der Probe können sowohl abgefeilt als auch abgeschliffen werden:

- Zum *Feilen* wird die Probe auf eine Unterlage gedrückt. Zwei Seiten der Probe werden mit einer diamantbesetzten Feile auf einen Winkel von $30^\circ - 45^\circ$ abgefeilt.
- Gleichmäßigere Kanten liefert das *Schleifen* der Proben. Dazu wird Al_2O_3 -Pulver auf einer Glasplatte mit Wasser eingeschlämmt und darauf die Kanten der Probe unter leichtem Druck abgeschliffen. Im Ultraschallbad wird die Probe von Resten der Al_2O_3 -Paste befreit. Sprödes Probenmaterial wie InSb(001) hielt dem leichten Druck während des Schleifens nicht stand, so daß auf das Feilen der Kanten zurückgegriffen werden mußte.

4.3 Befestigung der Probe

Um die Kompatibilität des Probenhalters zur Probenaufnahme des STM's einzurichten und zur Probenaufnahme der Tunnelsonde und der Photostrommessung die PIPPER II an bereits hergestellten, wird ein 2-komponentiger Probenshalter verwendet. Er besteht aus einem ersten Probenshalter aus VA-Schmelz und einem zweiten Probenshalter aus Titan (Ti). Die Probe wird mittels Tantalnadeln auf der Probenspitze fixiert, welche zur Hilfe eines zweiten in das STM eingegossen werden kann. Für die Fixierung innerhalb der UHV-Anlage und zum Röntgenbeugungsexperiment wird das Präparat in den Probenshalter eingesetzt, der zuverlässiger und schneller austauschbar ist.

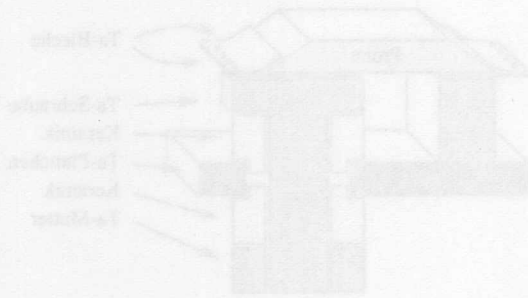


Abbildung 4.3: Aufbau eines Probenshalters für direkte Haftung.

Die Befestigung der Probe auf dem Tantalpräparat nach verschiedenen Anforderungen erfolgt. Die Probe sollte möglichst eben mit dem Präparat verbunden sein, da Probe und Präparat während der Messung Teil des STM's sind und die Eigenschaften des STM bestimmen. Auch für das SKRD-Experiment ist es notwendig, dass die Befestigung der Probe nicht überfordert der strahlende Strahl des Röntgenstrahls, das die Befestigung der Probe nicht überfordert. Die Probenspitze ist abgerundet und dadurch der Strahl abgelenkt. Für direkte Fixierung ist es möglich, an zwei Stellen einen Schmelz zu verwenden, mit dessen Hilfe die Probe sicher befestigt werden kann. Im ersten Wärmestadium einer typischen Größe von 0,5 mm unterhalb der Probe wird eine weitere Methode zur Befestigung der Probe entwickelt. Zwei kleine Stellen Tantalnadeln werden an den Außenwänden auf dem Probenspitzen aufgezogen und die Probe mit spezialisierten Profil dazwischen gehalten (Abb. 4.3). Die Probe wird durch die Befestigung der Spitze sicher fixiert. Die Kanäle der Probe können sowohl abgedichtet als auch abgeschliffen werden.

- Zum Fixieren wird die Probe auf eine Unterlage gehalten. Zwei Seiten der Probe werden mit einer dünnen Schicht Tantal auf einem Winkel von 30° - 45° abgedichtet.
- Gleichzeitige Kanäle helfen das Schmelzen der Probe. Dazu wird Al₂O₃-Pulver auf einem Glasplatte mit Wasser eingemischt und darauf die Kanäle der Probe unter hohem Druck abgedichtet. Im Ultraschallbad wird die Probe von Kanälen der Al₂O₃-Pulver befreit. Späteres Probenaufnahme wie in [100] führt dem letzten Druck während das Schmelzen nicht stand, so dass auf der Folie der Kanäle zurückgeführt werden mag.

Kapitel 5

Die Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen im Vergleich

Der größte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit STM-Messungen von adsorbat-bedeckten Ge(001)-Oberflächen und vergleichenden Messungen an der Si(001)-Oberfläche. Um das Verständnis der Messungen an den Adsorbatsystemen zu erleichtern, werden im folgenden einige wichtige Eigenschaften der reinen Substratoberflächen erläutert und mit Hilfe eigener Messungen illustriert. Dabei wird besonders auf die Unterschiede zwischen der Ge(001)-Oberfläche und der weitaus bekannteren Si(001)-Oberfläche eingegangen. Ausgezeichnete Übersichtsartikel zu diesem Thema aus der Sicht der Rastertunnelmikroskopie wurden u. a. von Becker und Wolkow [49], Griffith und Kochanski [50], Neddermeyer [51] sowie Kubby und Boland [52] veröffentlicht. Im Anschluß wird die Präparation der reinen Substratoberflächen beschrieben.

5.1 Volumeneigenschaften

Germanium befindet sich in der IV. Hauptgruppe des Periodensystem direkt unterhalb von Kohlenstoff und Silizium. Ge ist wie Silizium ein intrinsischer Halbleiter mit indirekter Bandlücke. Ge und Si weisen im Festkörper tetraedrische sp_3 -Bindungen auf und kristallisieren in einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit einer Basis aus zwei identischen Atomen, der sogenannten Diamantstruktur.

	Germanium	Silizium
Elektronenkonfiguration	$1s^2 2s^2 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$	$1s^2 2s^2 3s^2 3p^2$
Bandlücke (indirekt)	0,7 eV	1,17 eV
Volumengitterkonstante a_0	5,66 Å	5,43 Å
Kovalenter Atomradius	1,22 Å	1,17 Å
Schmelzpunkt	937°C	1410°C

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung einiger Eigenschaften von Germanium und Silizium.

Der niedrigere Schmelzpunkt von Germanium gegenüber Silizium spiegelt sich in einer höheren Mobilität der Ge-Atome und niedrigeren Temperaturen für vergleichbare Phasenübergänge wider. Als Richtwert für die kritische Temperatur, unterhalb derer die Mobilität der Oberflächenatome eingefroren wird, gilt die Hälfte der Schmelzpunkttemperatur.

Ein technologisch bedeutsamer Unterschied zwischen Germanium und Silizium besteht darin, daß Germaniumoxid im Gegensatz zu Siliziumoxid wasserlöslich ist. Da isolierende

Oxidschichten mit guten mechanischen und elektronischen Eigenschaften für moderne Halbleiterelemente unerlässlich sind, sind dem Einsatz von Germanium in der Halbleiterindustrie enge Grenzen gesetzt.

5.2 Das Dimer-Modell

Die (001)-Oberflächen von Ge und Si sind in ihrer Struktur sehr ähnlich. Beide Oberflächen weisen bei RT eine (2×1) Rekonstruktion auf, welche durch eine Dimerisierung benachbarter Oberflächenatome hervorgerufen wird. Durch die σ -Bindung der Dimeratome halbiert sich die Anzahl der ungesättigten Bindungen (*dangling bonds*) und die freie Energie der Oberfläche wird herabgesetzt. Diese Anordnung ergibt eine ungerade Anzahl Elektronen pro Oberflächenatom. Es wird ein halb gefülltes Oberflächenband hervorgerufen und die Oberfläche ist metallisch. Frühe Energieminimierungsrechnungen von Chadi für die Si(001)(2×1)-Oberfläche ergaben, daß die Oberflächenenergie weiter sinkt, wenn man die symmetrischen Dimere durch asymmetrische Dimere ersetzt [53]. Die Verzerrung des Gitters (*buckling*), bei der jeweils ein Atom des Dimers in Richtung des Substrates nach unten und das andere von Substrat weg nach oben verkippt ist, ist mit einem Ladungstransfer vom Dangling Bond des niedrigeren Dimeratoms zu dem des höheren Dimeratoms verbunden. Der Dimer bekommt so einen ionischen Charakter und es öffnet sich eine Lücke zwischen dem gefülltem und dem leerem Oberflächenband. Die Rechnungen sind in qualitativer Übereinstimmung mit winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen an Si(001)(2×1)- [54, 55] und Ge(001)(2×1)- [56] Oberflächen, die zeigen, daß die Oberflächen halbleitend ist. Die Verzerrung des Gitters zusammen mit dem Ladungstransfer kann auch als Rehybridisierung der Oberflächenatome verstanden werden. Das niedrigere Atom nähert sich in seiner Bindungsgeometrie und der Ladungsverteilung den Verhältnissen für sp^2 -Hybridisierung, d. h. planarer Geometrie mit Bindungswinkeln von 120° und vollständig unbesetztem p_z -Orbital. Das höhere Atom dagegen weist kleinere Bindungswinkel auf und nähert sich der Bindungsgeometrie einer p^3 -Konfiguration mit orthogonal zueinander gerichteten p_x -, p_y - und p_z -Orbitalen an. Es besitzt ein gefülltes *lone pair*-Orbital. Ein schematisches Modell der Si(001)- und Ge(001)-Dimerrekonstruktionen ist in Abb. 5.1 wiedergegeben.

Ob die Dimere der (2×1) -Strukturen der Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen tatsächlich symmetrisch oder asymmetrisch sind, wird bis heute kontrovers diskutiert und ist Gegenstand vieler theoretischer [53, 57, 58, 59] und experimenteller [60, 61, 62] Arbeiten. In STM-Messungen bei Raumtemperatur erscheinen die Dimere auf sauberen Si(001)(2×1)-Oberflächen symmetrisch. Lediglich in der Umgebung von Punktdefekten und Stufenkanten sind die Dimere gebuckelt [63, 64, 65]. Die Richtung der Verkipfung der Dimere wechselt dabei entlang der Dimerreihen alternierend. Ist die Verkipfung der Dimere benachbarter Dimerreihen in Phase, bildet sich lokal eine (2×2) -Rekonstruktion aus; verkippen die Dimere in Antiphase, entsteht lokal eine $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion (siehe Abb. 5.1). Die Amplitude des Bucklings der Dimere nimmt mit zunehmender Entfernung vom Defekt ab, so daß die Dimere in einem Abstand von 6-10 Dimeren wieder symmetrisch erscheinen.

Bei der Interpretation der STM-Bilder ist zu bedenken, daß der STM-Meßprozeß vergleichsweise langsam ist (~ 1 ms pro Meßpunkt). So schlug Hamers vor, daß die symmetrisch erscheinenden Dimere tatsächlich asymmetrischer Natur sind und mit hoher Frequenz (10^{12} Hz [66]) zwischen den gebuckelten Konfigurationen hin und her *flippen*. Im über die Zeit gemittelten Bild erscheinen die dynamisch umklappenden asymmetrischen Dimere symmetrisch [64]. Asymmetrische Defekte stabilisieren den Dimer in einer Verkipprichtung [65]. Das resultierende Spannungsfeld der Oberfläche führt zu einer alternierenden Verkipfung

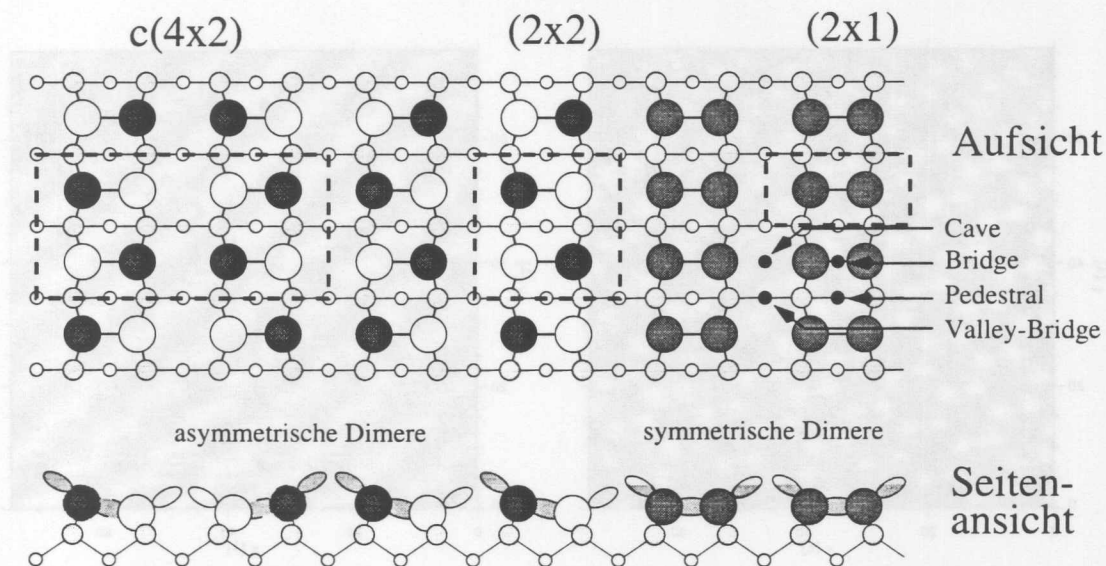


Abbildung 5.1: Schematisches Modell der Dimer-Rekonstruktionen der Si(001)- und Ge(001)-Oberfläche mit Angabe hochsymmetrischer Positionen. Die Grauwerte der Dangling Bonds deuten den Ladungstransfer vom *down*-Atom Dangling Bond zum *up*-Atom Dangling Bond für die asymmetrischen Dimere an. Die Dangling Bond Zustände des statisch symmetrischen Dimers sind halbgefüllt.

benachbarter Dimere innerhalb der Reihen [67].

Eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung an der Ge(001)(2×1)-Oberfläche mittels Oberflächenröntgenbeugung von Torrelles et al. [68] favorisiert ein statisches *disordered dimer* Modell gegenüber einem *dynamical dimer* Modell. Die Dimere sind demnach um 15,6° verkippt, wobei die Verkipprichtung benachbarter Dimere nicht korreliert ist. Bedenkt man die Zeitskalen der Meßprozesse, steht dieses Modell keineswegs im Widerspruch zu der dynamischen Interpretation der STM-Messungen. Die Wechselwirkungszeit eines Wellenpakets des verwendeten Röntgenstrahls beträgt 5×10^{-16} s, was dem 10⁴-ten Teil eines Dimer-Flip Intervalls entspricht. Die Röntgenbeugungsmessung ist somit relativ zur Frequenz des Dimer-Flips ein schneller Meßprozeß und liefert quasi eine Momentaufnahme des Dimers in seiner Bewegung, während die STM-Topographie den über ca. 10⁹ Perioden gemittelt Ort der Dimeratome abbildet. Neueste SXRDMessungen von Felici et al. [69] und LEED-I-V-Messungen von Over et al. [70] bestätigen dieses Modell auch für die Si(001)(2×1)-Oberfläche.

Das Modell des dynamisch asymmetrischen Dimers wird durch STM-Messungen von Wolkow an der Si(001)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen (120 K) unterstützt [71]. Es zeigte sich, daß bei tiefen Temperaturen die Anzahl gebuckelter Dimere auf Kosten der symmetrischen Dimere zunimmt. Im Gegensatz zu den Messungen bei Raumtemperatur ist ein Abklingen des Bucklings entlang der Reihen nicht erkennbar. Es bilden sich ausgedehnte c(4×2)-Domänen aus, so daß auch auf eine Wechselwirkung senkrecht zu den Dimerreihen geschlossen werden kann. Das temperaturabhängige Wachstum von Domänen gebuckelter Dimere ist auf natürliche Weise nur durch bistabile asymmetrische Dimere zu erklären, die thermisch aktiviert werden können. Spätere Messungen über einen weiteren Bereich tiefer Temperaturen von Badt et al. [72] sowie Smith et al. [73] bestätigen die Resultate von Wolkow.

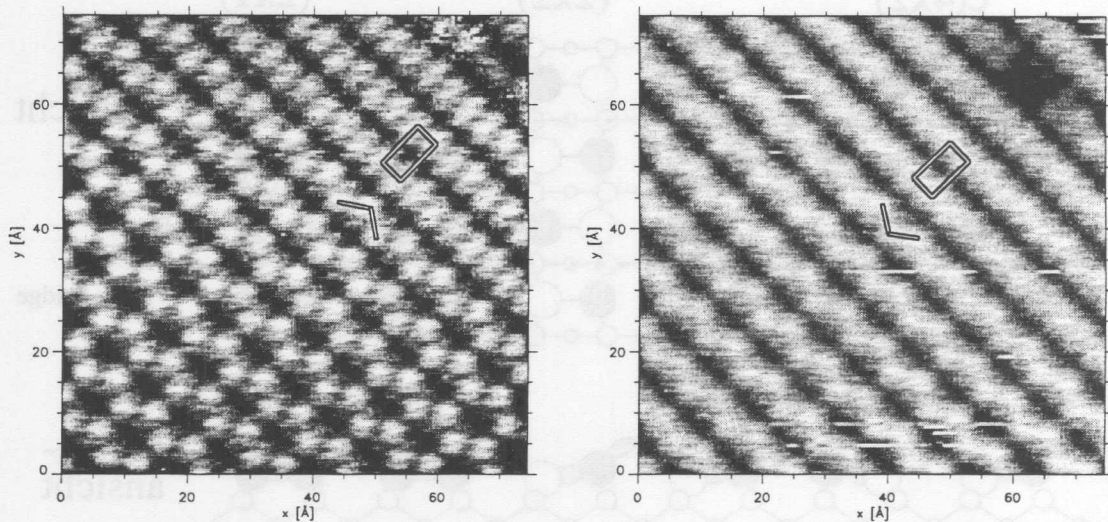


Abbildung 5.2: STM-Topographien besetzter Zustände (links) und unbesetzter Zustände (rechts) des gleichen Bereichs einer $Ge(001)(2 \times 1)$ -Oberfläche. Der Helligkeitskontrast zwischen den asymmetrischen Dimeratomen kehrt sich beim Wechsel der Polarität der Tunnelspannung um (siehe Orientierung des Pfeilkopfes). Die (2×1) -Einheitszelle markiert in beiden Bildern den gleichen Ort. (links: $U = -1,7 \text{ V}$, $I = 2,4 \text{ nA}$, rechts: $U = +0,8 \text{ V}$, $I = 2,4 \text{ nA}$).

5.3 Abbildungseigenschaften von Ge- und Si-Dimeren im STM

Die ersten STM-Messungen an der $Ge(001)$ -Oberfläche wurden von Kubby et al. veröffentlicht [74]. In weiteren Arbeiten gehen Murray et al. näher auf die Rolle der Defekte bei der Stabilisierung asymmetrischer Dimere ein [75], während sich Kersten et al. [77] und Tochi-hara [78] et al. auf die Struktur der Stufen konzentrieren. STM-Messungen der $Ge(001)$ -Oberfläche gleichen denen an der $Si(001)$ -Oberfläche weitgehend, unterscheiden sich aber im Detail. Die Abbildung 5.2 zeigt jeweils denselben Ausschnitt einer $Ge(001)(2 \times 1)$ -Oberfläche für negative (links) und positive Probenspannung (rechts). Die Dimerreihen verlaufen von links oben nach rechts unten. Die Dimere im rechten Teil der Bilder erscheinen für beide Polaritäten symmetrisch und bilden eine (2×1) -Domäne. Die symmetrischen Dimere haben eine bohnenförmige Gestalt und die einzelnen Atome des Dimers werden nicht aufgelöst. Auf der linken Hälfte jedes Bildes erscheinen die Dimere deutlich asymmetrisch, d. h. jeweils eine Hälfte des Dimers erscheint höher als die andere. Der Kontrast zwischen den Dimeratomen ist für negative Probenspannung größer und kehrt sich mit dem Wechsel der Polarität um, wie die eingezeichneten Pfeilköpfe verdeutlichen.

Die Invertierung des Kontrastes bei Umkehr der Tunnelspannung ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß der Kontrast in STM-Topographien sowohl von geometrischen als auch elektronischen Eigenschaften der Probe bestimmt wird. Wie bereits erwähnt, wird ein partieller Ladungstransfer zwischen den Dangling Bond Zuständen des asymmetrischen Dimers angenommen ($0,4 e$ für $Si(001)$ [53]), wodurch der Dimer einen ionischen Charakter erhält (siehe Abb. 5.1). Beim Tunneln aus den besetzten Zuständen der Probe ist der Tunnelwiderstand über den stärker besetzten Dangling Bonds der up-Dimeratome geringer. Die Spitze zieht sich zurück und dieser Ort erscheint in der Topographie als Maximum. Beim Tun-

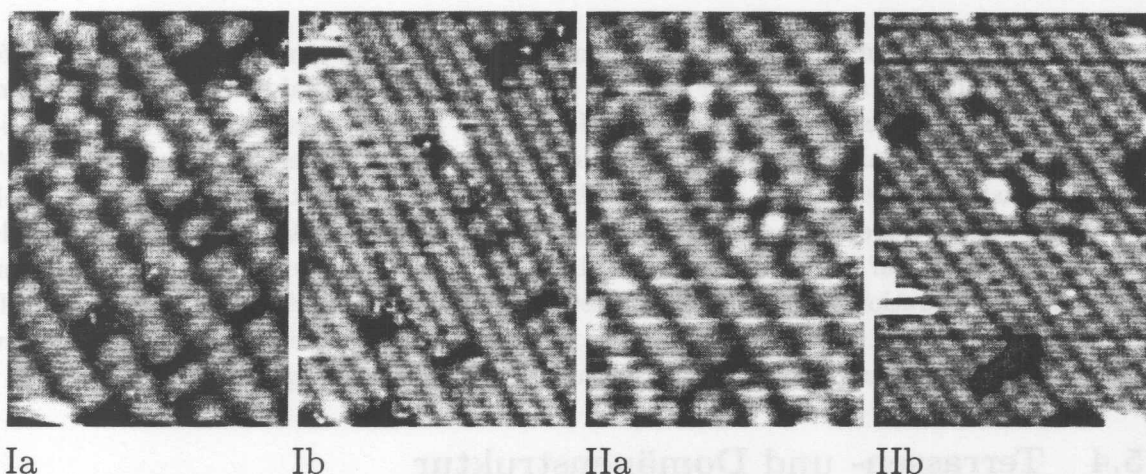


Abbildung 5.3: Zwei Doppelspannungsbilder der Si(001)(2 × 1)-Oberfläche. Die Eigenschaften der Dimere in den Abbildungen der besetzten Zustände (Ia und IIa) sind mit denen der Ge-Dimere vergleichbar. In den Abbildungen der unbesetzten Zustände (Ib und IIb) erscheinen alle Si-Dimere als zwei getrennte und symmetrische Erhöhungen. Der Abstand der Erhöhungen ist kleiner $1a$ in (Ib) und größer $1a$ in (IIb) (man vergleiche die Position der Defekte). (Größe jeweils $(50 \times 75) \text{ \AA}^2$, Ia: $U = -2,1 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$, Ib: $U = +2,1 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$, IIa: $U = -2,2 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$, IIb: $U = +2,1 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$).

neln in die unbesetzten Zustände ist dagegen der Widerstand über den schwächer besetzten Dangling Bonds der down-Dimeratome größer. Der elektronische Beitrag zur Kontrastbildung übersteigt hier offensichtlich den geometrischen Beitrag.

In Abb. 5.3 sind zwei Doppelspannungsbilder von Si(001)-Oberflächen dargestellt. Bei negativer Tunnelspannung (besetzte Zustände) gleicht die Abbildung der Si-Dimere der Abbildung der Ge-Dimere in Abb. 5.2 und zwar sowohl für die symmetrischen als auch für die asymmetrischen Dimere. Die Topographie der zugänglichen unbesetzten Zustände zeigt dagegen bei ausreichender Auflösung zwei getrennte Erhöhungen pro Si-Dimer. Beide Erhöhungen sind in der Regel gleich hoch, so daß in der Abbildung unbesetzter Zustände nicht zwischen symmetrischen und asymmetrischen Dimeren unterschieden werden kann.

Wie ein Vergleich der Topographien Ib und IIb zeigt, hängt der Abstand zwischen den Erhöhungen wesentlich vom Zustand der Tunnelspitze ab. Beide Bilder wurden bei vergleichbaren Werten für die Tunnelspannung und den Tunnelstrom aufgenommen. Werden benachbarte Ketten von Erhöhungen zu Doppelreihen zusammengefaßt, liegen die Defekte im Abb. Ib auf den hellen Doppelreihen und in Abb. IIb zwischen den Doppelreihen. Tatsächlich sind in den Abbildungen der Si(001)-Oberfläche bei positiven Tunnelspannungen in der Regel wie in Abb. IIb nicht die dichtest benachbarten Erhöhungen den Dimeren zuzuordnen, sondern jeweils die gegenüberliegenden Erhöhungen mit größerem Abstand. Bei der Bestimmung der Adsorptionsplätze von Adsorbaten relativ zum Substrat ist für Si(001) diese scheinbare Verschiebung der Dimerreihen zu beachten. In den Abbildungen der Ge(001)-Oberfläche stimmt die Position der hellen Reihen für beide Tunnelspannungspolaritäten stets mit der Position der Dimerreihen überein. Die Unterschiede in der Abbildung von Si- und Ge-Dimeren sind noch nicht vollständig verstanden, werden aber auf die Unterschiede in der elektronischen Struktur der Si- und Ge-Atomrümpfe zurückzuführen sein [49].

Ein weiter Unterschied zwischen Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen besteht in den ty-

pischen Defektdichten, die sorgfältig präparierten Proben aufweisen. Der häufigste Defekt auf der Si(001)-Oberfläche ist der *missing dimer defect*, der unabhängig von der Tunnelspannung als Vertiefung abgebildet wird. Neben dem Fehlen eines Dimers werden für diese Vertiefung auch Metallverunreinigungen (insbesondere Nickel) unter der Oberfläche oder Adsorbate (insbesondere O_2) auf der Oberfläche als Ursache genannt. Weitere häufige Defekte sind sogenannte C-Defekte, die auf Adsorption von H_2O -Molekülen zurückgeführt werden. Die Defektdichte auf Si(001)-Oberflächen beträgt im allgemeinen 5–10% und kann durch besondere Präparation auf $\sim 1\%$ herabgesetzt werden [79]. Wie Abb. 5.4 zeigt, ist die Defektdichte auf Ge(001)-Oberflächen weitaus geringer. Im abgebildeten Bereich sind nur zwei Defekte (Missing Dimers) zu erkennen und die Defektdichte beträgt unter 0.1%.

5.4 Terrassen- und Domänenstruktur

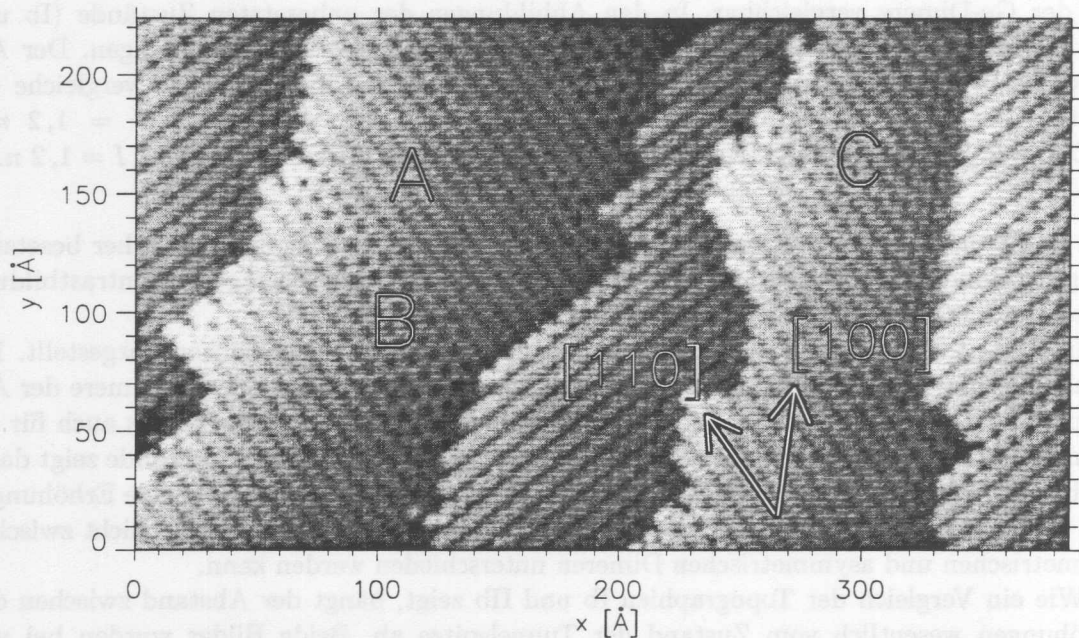


Abbildung 5.4: STM-Topographie einer vizinalen Ge(001)-Oberfläche. Bereits bei RT sind neben (2×1) -Domänen (A) Bereiche mit $c(4 \times 2)$ - und (2×2) -Rekonstruktion zu erkennen ((B) bzw. (C)) ($U = -2,4 \text{ V}$, $I = 0,4 \text{ nA}$).

Auf realen Oberflächen liegen — bedingt durch die Fehlneigung der mittleren Probenoberfläche zur idealen Oberfläche oder durch die Rauigkeit der realen Oberfläche — stets mehr als eine Atomlage offen und ebene Terrassen werden durch Stufen voneinander getrennt. Auf reinen Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen mit Fehlneigung kleiner 3° werden ausschließlich Einzelstufen beobachtet, d. h. die Stufenhöhe h entspricht einem einfachen Abstand zweier (001)-Netzebenen ($\frac{1}{2}a_0$), also $1,36 \text{ Å}$ für Si(001)- und $1,42 \text{ Å}$ für Ge(001)-Oberflächen. Wegen der Symmetrie des Volumens (Diamantstruktur) wechselt beim Übergang von einer Terrasse zur nächsten die Orientierung der Bindungen und damit jeder Überstruktur der Oberfläche um 90° .

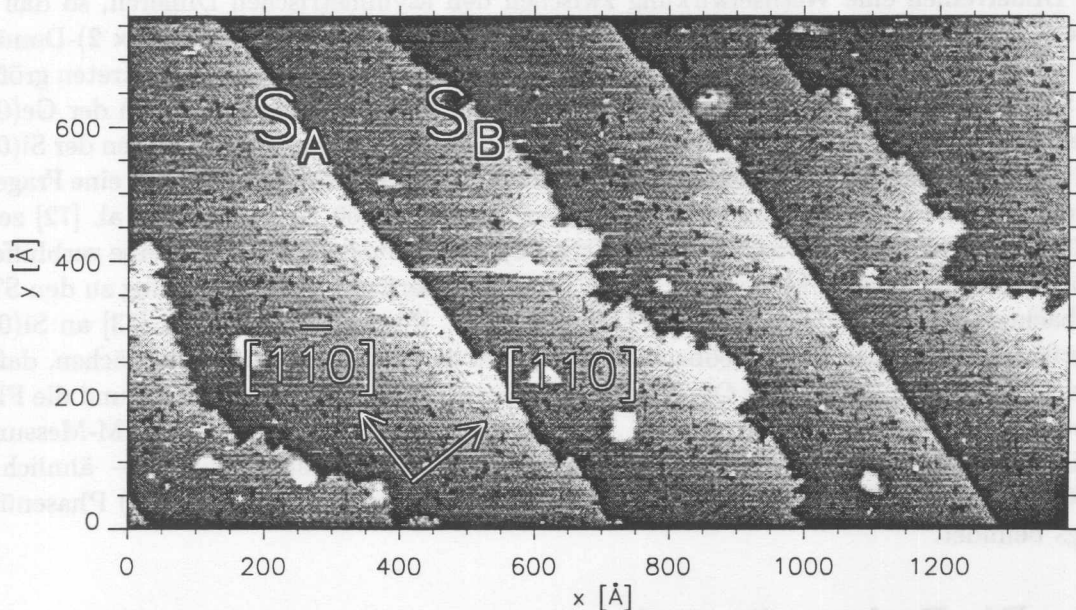


Abbildung 5.5: STM-Topographie einer vizinalen Si(001)-Oberfläche mit $0,3^\circ$ Fehlorientierung in $[110]$ -Richtung. Die S_A -Stufen verlaufen nahezu gerade, während die S_B -Stufen meandrieren ($U = -2,1 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

Für Fehlorientierungen in $[1\bar{1}0]$ - oder $[110]$ -Richtungen sind qualitativ zwei Arten von Stufen zu unterscheiden, nämlich S_A -Stufen, die parallel zu den Dimerreihen auf der oberen Terrasse verlaufen und S_B -Stufen, die senkrecht zu den Dimerreihen der oberen Terrasse verlaufen [80]. S_A -Stufen sind im allgemeinen wie in Abb. 5.5 geradlinig, während S_B -Stufen stark meandrieren und somit eine hohe Dichte an Kinken aufweisen. Die hier verwendeten Ge(001) Proben waren dagegen um $0,8^\circ$ bzw. $0,1^\circ$ in $[010]$ -Richtung gegen die (001)-Ebene fehlorientiert. Der Stufenkantenverlauf ist auf diesen Proben weitgehend rund und meandrierend. Nur auf kurzen Abschnitten werden S_A -Stufen in $[110]$ -Richtungen, aber auch geradlinige Stufen in $[010]$ -Richtung beobachtet (siehe Abb. 5.4). Übersteigt die Fehlneigung der Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen einen Wert von $\sim 3\%$ in $[1\bar{1}0]$ - oder $[110]$ -Richtung, laufen S_A - und S_B -Stufen zu D_B -Doppelstufen zusammen, und die Oberfläche weist überwiegend eine Richtungsdomäne auf (*single domain*) [76]. Dieser Effekt ist stark ausgeprägt für Si-Oberflächen und schwächer für Ge-Oberflächen.

Auf vizinalen Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen verlaufen die Stufen entlang einer Richtung stets ausschließlich aufwärts oder ausschließlich abwärts. Beide Oberflächen sind also nicht rau und die Stufen gleichen im wesentlichen den Fehlschnitt der Probenoberfläche zur (001)-Orientierung aus. Inselbildung wurde nur gelegentlich an Karbid-Verunreinigungen beobachtet und ist weder für Ge(001) noch für Si(001) typisch für wohlpräparierte Proben.

Im Zusammenhang mit der Beschreibung der asymmetrischen Natur des Dimers wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Dimere der Si(001)-Oberfläche bei RT nur in der Nähe von Defekten asymmetrisch erscheinen. Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 5.4, daß auf der Ge(001)-Oberfläche bei RT $\sim 50\%$ der Dimere gebuckelt erscheinen, obwohl die Oberfläche nur wenige Defekte aufweist. Ein Abklingen des Bucklings innerhalb einer Dimerreihe wird selten beobachtet. Offensichtlich besteht nicht nur entlang der Dimerreihen, sondern auch senkrecht zu

den Dimerreihen eine Wechselwirkung zwischen den asymmetrischen Dimeren, so daß sich neben (2×1) -Domänen mit symmetrischen Dimeren (z. B. bei A) auch $c(4 \times 2)$ -Domänen (B) und (2×2) -Domänen (C) mit asymmetrischen Dimeren ausbilden. Das Auftreten größerer $c(4 \times 2)$ -rekonstruierter Domänen bei RT ist ebenfalls in den Beugungsbildern der Ge(001)-Oberfläche zu erkennen (siehe Abb 9.2.b). Diese Differenz der Dimereigenschaften der Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen ist jedoch nicht grundsätzlicher Art, sondern offenbar eine Frage der Temperatur. STM-Messungen an Si(001)-Oberflächen bei 200 K von Badt et al. [72] zeigen bezüglich der Koexistenz von (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen eine verblüffende Ähnlichkeit mit unseren Messungen an der Ge(001)-Oberfläche bei RT. Analog zu den STM-Beobachtungen von Wolkow et al. [71], Badt et al. [72] und Smith et al. [73] an Si(001)-Oberflächen unterhalb 120 K beobachten Röttger et al. [82] an Ge(001)-Oberflächen, daß für tiefe Temperaturen (80 K) die Oberfläche vollständig $c(4 \times 2)$ -rekonstruiert ist und die Flipp-Bewegung der Dimere eingefroren ist. Zusammengenommen können die STM-Messungen dahingehend interpretiert werden, daß sich die Ge(001)-Oberfläche bei RT — ähnlich der Si(001)-Oberfläche bei 200 K — im Temperaturbereich des $(2 \times 1) \leftrightarrow c(4 \times 2)$ Phasenübergangs befindet.

5.5 Die Probenpräparation

Die Vorbereitung außerhalb des Vakuums ist für Si(001)- und Ge(001)-Proben identisch. Zunächst werden die Proben mit einem Diamantschneider auf die gewünschte Größe von (8×5) mm² für Germanium bzw. $(8 \times 3,5)$ mm² für Silizium geschnitten. Die Si-Proben werden schmaler gewählt, um ausreichend hohe Temperaturen durch direkten Stromfluß erreichen zu können. An solchen Proben, die für Röntgenbeugungsmessungen vorgesehen sind, werden die Kanten angeschliffen (siehe Abschn. 4.2). Anschließend werden die Proben im Ultraschallbad in Methanol gereinigt und mit N₂ trockengeblasen. Auf ein Ätzen der Proben oder andere chemische Behandlungen wird verzichtet. Zuletzt werden sie auf einem Probenplättchen festgeklemmt und in einen Probenhalter eingesetzt. Nach dem Einschleusen ins Vakuum unterscheidet sich die Präparation der Ge(001)- und Si(001)-Proben.

Si(001): Die hohe Reaktivität der Si(001) (2×1) Oberfläche bedingt ein möglichst gutes UHV während der gesamten Präparation. Die Proben werden bei steigenden Probertemperaturen bis 750 °C, also unterhalb der Desorptionstemperatur der natürlichen Oxidschicht, und bei 900 °C entgast, bis sich jeweils ein Druck unter 2×10^{-10} mbar einstellt (~ 36 h bzw. ~ 3 h). Anschließend wird die Probe für ein kurzes Abdampfen der obersten Substratlage (*flash evaporation*, im folgenden Flashen genannt) für wenige 10 s auf 1150–1200 °C hochgeheizt und zügig wieder auf 900 °C abgekühlt. Dieser Vorgang wird einige Male wiederholt, wobei der Druck während des Flashens 5×10^{-10} mbar nicht übersteigen sollte. Abschließend wird die Probe über einen Zeitraum von ~ 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Ge(001): Die Ge(001)-Proben werden zunächst einige Stunden bei steigenden Temperaturen bis zu 650 °C entgast, bis der Basisdruck der Kammer wieder annähernd erreicht ist. Im Vergleich zur Si(001)-Fläche zeigt sich die Qualität der Ge(001)-Oberfläche weniger empfindlich für den Druck während des Heizens der Probe. Ein Flashen der Ge-Proben ist nicht möglich, da Germanium nicht in ausreichendem Maße sublimiert. Statt dessen werden die Proben mehreren Zyklen von Argonionenbeschuß (*sputtering*) und anschließendem Ausheilen (*annealing*) unterworfen. Die entsprechenden Parameter der Präparation sind in Tabelle 5.2

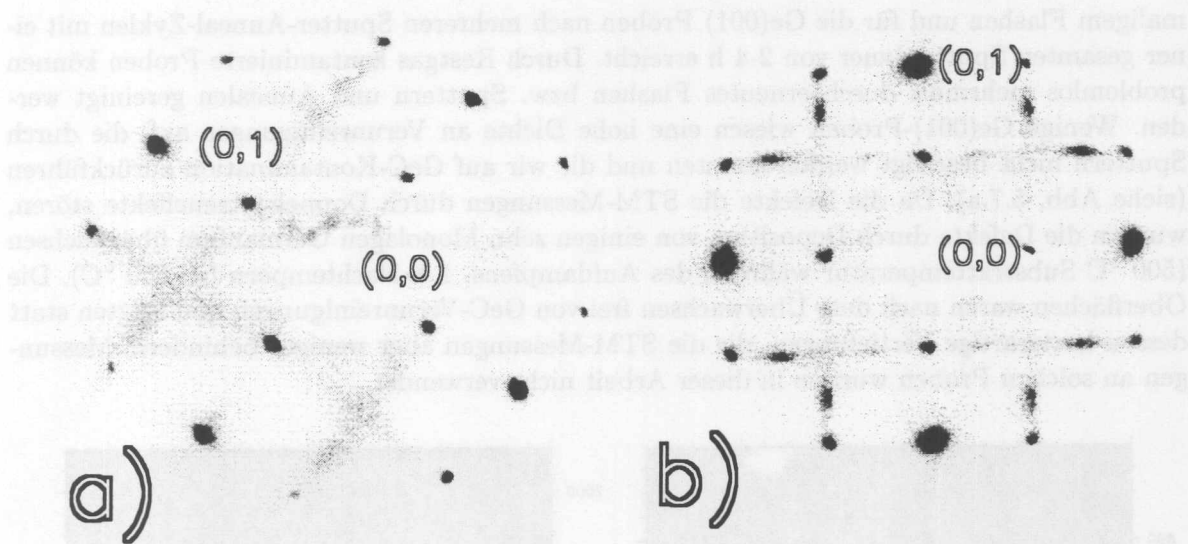


Abbildung 5.6: LEED-Beugungsbilder (a) der Si(001)(2 × 1)- und (b) der Ge(001)(2 × 1)-Rekonstruktion. Die Streifen in beiden Bildern deuten auf (2 × 2)- bzw. c(4 × 2)-rekonstruierte Domänen hin. Die Elektronenenergie beträgt in (a) 30,0 eV und in (b) 33,0 eV.

zusammengestellt.

Sputtern		Heizen	
Temperatur	350–450 °C	Temperatur	600–650 °C
Dauer	30–60 min	Dauer	15 min
Ar-Partialdruck	5×10^{-5} mbar	Restgasdruck	$< 4 \times 10^{-10}$ mbar
Ionenenergie	500 eV	Abkühlen	10 Ks ⁻¹

Tabelle 5.2: Parameter für die Präparation von Ge(001)-Oberflächen.

Die Qualität der Präparation der Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen werden mit RHEED, LEED und STM kontrolliert, bevor weitere Aufdampfexperimente begonnen werden. Die Schärfe der Reflexe und ein hohes Signal-zu-Untergrund Verhältnis ist ein erstes schnell auszuwertendes Kriterium für die Qualität der Oberfläche. Neben den Reflexen der (2 × 1)-Rekonstruktion sind in den LEED-Bildern der Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen bei diskreten Energien zusätzlich Streifen zu beobachten (Abb. 5.6). Diese Streifen werden auf (2 × 2)- und c(4 × 2)- rekonstruierte Domänen zurückgeführt, deren Schmalseite deutlich kürzer als die Kohärenzlänge des LEED-Systems von ca. 120 Å ist. Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde, sind (2 × 2)- und c(4 × 2)- Domänen auf der Si(001)-Oberfläche bei RT auf Defekte zurückzuführen, während sie auf der Ge(001)-Oberfläche bei RT eine intrinsische Eigenschaft der sauberen (gestuften) Oberfläche sind. Folglich sind deutlich ausgeprägte, modulierte Streifen auf der Ge(001)-Oberfläche Anzeichen für eine saubere, wohlgeordnete Oberfläche, während die Streifen auf der Si(001)-Oberfläche auf Verunreinigungen schließen lassen. Mit RHEED kann leicht eine schnelle Beurteilung der Morphologie der Oberfläche gewonnen werden. Die Abwesenheit von Durchstrahlungsreflexen deutet auf eine geringe Rauigkeit der Oberfläche hin.

Zufriedenstellende Resultate werden gewöhnlich für die Si(001)-Proben erst nach mehr-

maligem Flashen und für die Ge(001) Proben nach mehreren Sputter-Anneal-Zyklen mit einer gesamten Sputterdauer von 2-4 h erreicht. Durch Restgas kontaminierte Proben können problemlos mehrmals durch erneutes Flashen bzw. Sputtern und Annealen gereinigt werden. Wenige Ge(001)-Proben wiesen eine hohe Dichte an Verunreinigungen auf, die durch Sputtern nicht beseitigt werden konnten und die wir auf GeC-Kontamination zurückführen (siehe Abb. 5.7.a). Da die Defekte die STM-Messungen durch Doppelspitzeneffekte stören, wurden die Defekte durch Deposition von einigen zehn Monolagen Germanium überwachsen (500 °C Substrattemperatur während des Aufdampfens, 1 h Nachtempern bei 650 °C). Die Oberflächen waren nach dem Überwachsen frei von GeC-Verunreinigungen und zeigten statt dessen kraterartige Vertiefungen, die die STM-Messungen aber weniger behindern. Messungen an solchen Proben wurden in dieser Arbeit nicht verwendet.

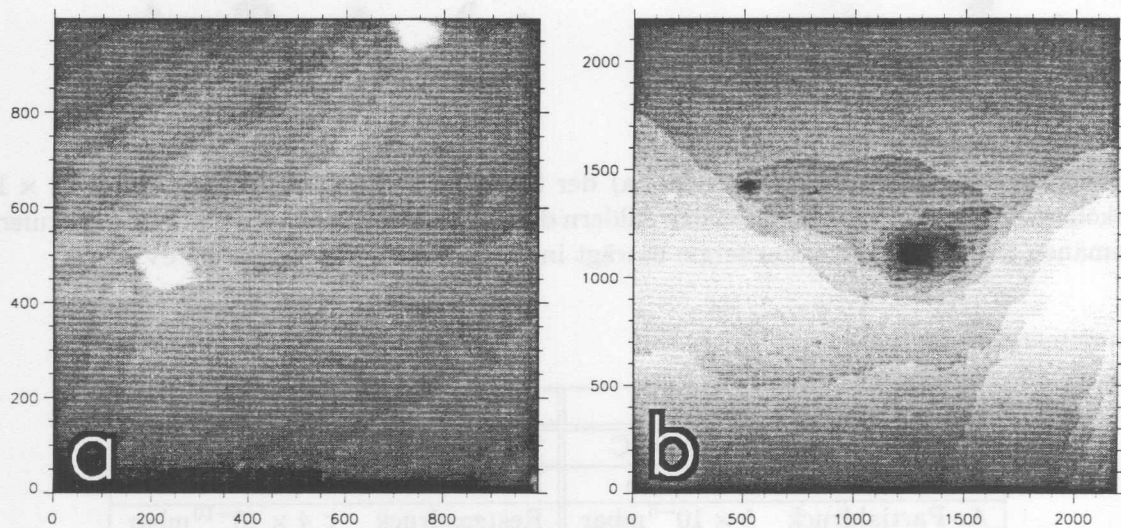


Abbildung 5.7: (a): STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche mit Defekten (hell), die auf GeC-Cluster zurück geführt werden. Die Korrugation der Cluster beträgt 20 Å. (b): Nach dem Aufwachsen von ~ 100 ML Ge sind anstelle der Erhöhungen Krater in der Oberfläche zu beobachten (Tiefe >15 Å).

Kapitel 6

Pb auf Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen

Die folgenden drei Kapitel behandeln die Untersuchungen an adsorbat-induzierten Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche. Wie in Kapitel 2 ausgeführt wurde, ist die treibende Kraft für die Rekonstruktion der Oberfläche die Minimierung ihrer freien Energie. Die freie Energie ist wesentlich bestimmt durch die Anzahl freier Bindungen, den Ladungstransfer und durch die Verspannung der Oberfläche, die durch die Rekonstruktion hervorgerufen wird. Dementsprechend werden die Zuordnung der Adsorbate zu ihrer jeweiligen Hauptgruppe im Periodensystem, der kovalente Radius der Adsorbatatome und ihre Elektronegativität bedeutende Größen für die Ausbildung der jeweiligen Rekonstruktionen sein. Bei gegebener Substratoberfläche beeinflusst die Zuordnung der Adsorbatatome zur Hauptgruppe die bevorzugten Winkel der Bindungen und ihre Anzahl sowie die Möglichkeiten eines Ladungstransfers und die Absättigung der freien Bindungen der Oberfläche. Die Verspannungen der Oberflächen hängen darüber hinaus von den kovalenten Radien der Adsorbatatome ab. Die Elektronegativität weist auf die Ionizität der Bindung und die Neigung zu einem Ladungstransfer hin.

Für die Untersuchungen wurde mit Indium, Blei und Antimon jeweils ein Element der III., IV. und V. Hauptgruppe für die Adsorption auf der Ge(001)-Oberfläche gewählt. Die Adsorbate unterscheiden sich jedoch auch in weiteren Eigenschaften wie ihren kovalenten Radien und Elektronegativitäten. Darüber hinaus wurden einige vergleichende Messungen an den Adsorbatsystemen In/Si(001) und Pb/Si(001) vorgenommen. Da die Eigenschaften der Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen sehr ähnlich sind, wird durch den Austausch des Substrates bei gegebener Rekonstruktion im wesentlichen die Verspannung der Oberfläche variiert.

Zu Beginn jedes der drei folgenden Kapitel werden einige Vorbemerkungen bezüglich der Bindungsgeometrie und der Anzahl der Valenzen der Adsorbatatome gemacht, wie sie sich aus der Lage der Elemente innerhalb des Periodensystems ergeben. Um allgemeine Trends in der Ausbildung der Rekonstruktionen der betreffenden Adsorbatsysteme erkennen zu können, folgt jeweils ein Überblick über die relevante Literatur, der verwandte Adsorbatsysteme mit einschließt. Die Adsorbatsysteme werden in der Reihenfolge Pb/Ge(001), Pb/Si(001), In/Ge(001), In/Si(001) und Sb/Ge(001) behandelt.

6.1 Einleitung

Pb gehört wie Si und Ge zur IV. Hauptgruppe. Es besitzt als freies Atom im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[Ar]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ und tritt in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig auf. Si und Ge kristallisieren im Festkörper in der Diamantstruktur und führen eine sp^3 -Hybridisierung durch, so daß jedes Atom kovalent zu vier Nachbaratomen bindet. Die Hybridorbitale sind nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet und schließen somit jeweils einen Winkel von $109^\circ 28'$ ein. An der Oberfläche können die Atome wegen dieser Bindungsgeometrie (höchstens) an drei Nachbaratome binden. Das vierte (halbbesetzte) Hybridorbital bildet ein Dangling Bond und kann mit benachbarten Dangling Bonds wechselwirken (Jahn-Teller-Effekt, Ladungstransfer, Rehybridisierung, siehe auch Kap. 5). Blei hingegen bildet im Festkörper keine sp^3 -Hybridisierung aus. Es kristallisiert in einem fcc-Gitter und ist ein Metall. In diesem Zusammenhang wird es interessant sein zu untersuchen, inwieweit 0-, 1- und 2-dimensionale Anordnungen von Pb-Atomen Eigenschaften aufweisen, die auf sp^3 Hybridisierung schließen lassen.

Die kovalenten Radien und Elektronegativitäten der Gruppe-IV Elemente sind in Tab. 6.1 zusammengestellt. Die kovalenten Radien von Ge und Pb übersteigen den Wert von Si um 4,2% bzw. 23,1%. Die Elektronegativitäten der Gruppe-IV Elemente sind mit Ausnahme von Kohlenstoff gleich.

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Kovalenter Radius in tetr. Bindung/ Å [83]	0,772	1,17	1,22	1,40	1,44
Elektronegativität [18]	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8

Tabelle 6.1: Gegenüberstellung der kovalenten Radien und Elektronegativitäten der Gruppe-IV Elemente.

Die eng verwandten Adsorbatsysteme Blei auf Germanium und Blei auf Silizium sind in der Oberflächenphysik von besonderer Bedeutung, da sie als Modellsysteme eines Metall-Halbleiter Kontaktes gelten [84, 85]. Blei weist in Germanium und Silizium nur eine geringe Volumenlöslichkeit auf und es sind keine chemischen Verbindungen der Komponenten bekannt [86], so daß sich eine scharfe Grenzschicht zwischen Adsorbat und Substrat ausbilden sollte. Dementsprechend wurden bleibedeckte Oberflächen der beiden Elementhalbleiter ausführlich während der letzten Jahre mit verschiedenen experimentellen Techniken – auch in unserer Arbeitsgruppe – untersucht [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102].

6.1.1 Pb/Si(111) und Pb/Ge(111)

Zunächst richtete sich das Interesse auf die Systeme der (111)-Oberflächen. Eine Schlüsselstellung nimmt die Entdeckung von Heslinga et al. ein, daß die Höhe der Schottky-Barriere von Pb/Si(111)-Dioden von der Rekonstruktion der Grenzfläche abhängig ist [88, 89]. Diese Entdeckung verstärkte das Interesse an Untersuchungen hinsichtlich der atomaren Struktur dieser Rekonstruktionen. Wenn auch die atomaren Mechanismen, die die Höhe der Barriere bestimmen, bis jetzt nicht abschließend ermittelt werden konnten, wurden eine Reihe interessanter Eigenschaften dieser Adsorbatsysteme entdeckt.

Charakteristisches Merkmal getemperter Si(111)- und Ge(111)-Oberflächen bei einer Bleibedeckung unterhalb $\frac{1}{3}$ ML ist die gegenseitige *Substitution* von Blei- und Substrat-Adatomen. Die Strukturmodelle der reinen Si(111)(7×7)- und Ge(111)c(2×8)-Rekonstruktionen se-

hen in der obersten Atomlage Adatome auf T_4 -Plätzen der Oberfläche vor [103, 104]. STM-Messungen zeigen, daß bei kleinen Pb-Bedeckungen einzelne Substrat-Adatome durch Bleiatome substituiert werden [91, 98]. Ähnliches geschieht bei den Pb-induzierten ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (kurz $\sqrt{3}$) Rekonstruktionen der Si(111)- und Ge(111)-Oberflächen, welche zunächst durch ein einfaches Adatommodell mit einem Pb-Atom pro Elementarzelle auf einem T_4 -Platz einer idealen (111)-Oberfläche beschrieben wurde [87, 97]. STM-Messungen zeigen jedoch, daß in beiden Systemen eine komplette Pb-Adatomlage nicht erreicht werden kann, da stets ein Anteil der Pb-Atome ($> 10\%$) durch Substratadatom substituiert wird [93, 98]. Durch Vergleich der STM-Topographien bei komplementären Tunnelspannungspolaritäten wurde auf einen Ladungstransfer von den Dangling Bonds der Substratadatom hin zu denen der Pb-Adatom geschlossen [98, 99]. Mittels Sequenzen von STM-Bildern wurden die Diffusion der Adatom [105, 106] und der Einfluß von Defekten auf die Diffusion und den Ladungstransfer untersucht [108]. Kürzlich wurde entdeckt, daß die Pb-induzierte $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion auf der Ge(111)-Oberfläche einen reversiblen Phasenübergang durch Abkühlen unterhalb -20°C zu einer (3×3) -Rekonstruktion aufweist. Die (3×3) -Rekonstruktion kann als Ladungsdichtewelle beschrieben werden und zeigt im Gegensatz zur metallischen $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion eine Bandlücke [107].

Auf der Ge(111)-Oberfläche tritt mit steigender Bleibedeckung zur $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion zunächst eine metastabile (4×4) -Rekonstruktion und anschließend eine weitere $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion ($\sqrt{3}$ - β -Phase) in Koexistenz. Die Struktur wie auch die exakte Bedeckung der $\sqrt{3}$ - β -Phase wird kontrovers diskutiert [101], wobei von den meisten Autoren das von Feidenhans'1 et al. [97] auf der Basis von SXRD-Messungen vorgeschlagene Modell favorisiert wird. Danach liegt eine dicht gepackte, um 30° rotierte Pb(111)-Lage auf einer idealen Ge(111)(1×1) Oberfläche. Die Pb-Lage ist gegenüber einer Pb(111) Volumenlage um etwa 1% komprimiert und entspricht einer Bleibedeckung von $\frac{4}{3}$ ML. Dieses Modell wird durch *ab initio* Rechnungen von Ancilotto et al. [109], LEED I-V Analysen von Huang et al. [96], Messungen mit Stehenden Röntgenwellenfeldern (*x-ray standing waves*, XSW) von Franklin et al. [102] und STM-Messungen von Seehofer et al. [95, 98, 100] gestützt. Die $\sqrt{3}$ - β -Phase weist einen reversiblen $\sqrt{3} \leftrightarrow 1 \times 1$ Phasenübergang bei $\sim 200^\circ\text{C}$ auf, der als 2-D Schmelzvorgang [110, 111] diskutiert wurde, bzw. als Verlust der langreichweitigen Ordnung unter Beibehaltung der Nahordnung der Niedrigtemperaturphase [101, 112]. Bevor mit steigender Bedeckung das 3D-Inseldwachstum einsetzt (Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus) macht die $\sqrt{3}$ - β -Phase einen bedeckungsabhängigen *kommensurabel* \leftrightarrow *inkommensurabel* Phasenübergang [98, 100]. Der wesentliche Anteil der Bleiatome oberhalb des kommensurablen Durchschnittswertes von $\frac{4}{3}$ ML wird von Domänenwänden aufgenommen, die äquivalente Subdomänen nahezu kommensurabler Bereiche der $\sqrt{3}$ - β -Phase voneinander trennen. Die Domänenwände verlaufen bevorzugt parallel zueinander (gestreifte inkommensurable Phase) und der Abstand der Wände nimmt mit der Bedeckung ab. Wesentliche Eigenschaften des *kommensurabel* \leftrightarrow *inkommensurabel* Phasenübergangs lassen sich durch ein Modell von Frank und van der Merwe beschreiben [113], so daß das Auftreten der inkommensurablen Phase auf eine zur Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung vergleichsweise schwache Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann.

Auf der Si(111)-Oberfläche muß im Gegensatz zur Ge(111)-Oberfläche auch für höhere Bleibedeckungen zwischen getemperten Proben und Proben nach Deposition bei Raumtemperatur unterschieden werden. Ungetemperte Proben bilden eine dichtgepackte (nicht gedrehte) Pb(111)-Lage auf der Si(111) Oberfläche aus, wobei der Stapelfehler und die Dimerreihen der (7×7) -Rekonstruktion erhalten bleiben [93]. Getemperte Proben weisen bei 1 Monolage (ML) eine (1×1) -Rekonstruktion auf, gefolgt mit steigender Bedeckung nahe $\frac{4}{3}$ ML von einer he-

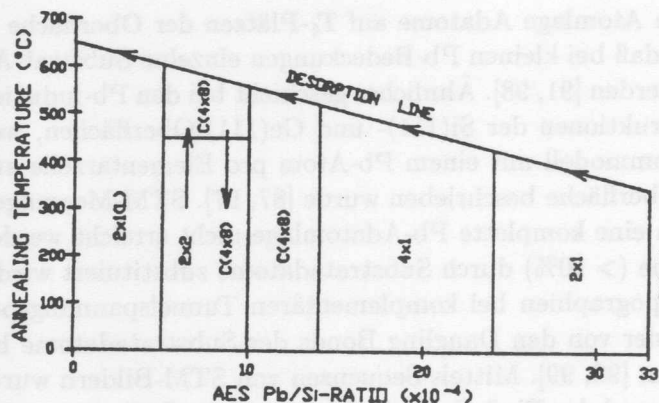


Abbildung 6.1: Schematisches Raumtemperatur-Phasendiagramm des Systems Pb/Si(001) von Zhao et al. . Ein Pb/Si -Verhältnis von 1×10^{-3} entspricht 0,6 ML (aus [116]).

xagonalen und anschließend einer gestreiften inkommensurablen Phase. Eine kommensurable dichtgepackte $\sqrt{3}$ -Phase existiert nicht. Im Unterschied zur inkommensurablen Phase der bleibedeckte Ge(111)-Oberfläche sind die Domänenwände beider inkommensurabler Phasen der Si(111)-Oberfläche *leicht*, d. h. die Pb-Dichte ist geringer als $\frac{4}{3}$ ML. Die Domänenwandstrukturen im Si- und Ge-System sind verschiedenen Ursprungs. Für Pb/Ge(111) liegt die Ursache für die Inkommensurabilität im Einbau zusätzlichen Bleis, so daß die Adsorbatlage über den kommensurablen Wert hinaus (anisotrop) komprimiert wird. Im Falle von Pb/Si(111) ist die Inkommensurabilität auf die große Gitterfehlpassung zwischen Substrat- und Adsorbatgitter zurückzuführen [94].

6.1.2 Pb/Si(001)

Zur Adsorption von Blei auf den technologisch bedeutenderen (001)-Oberfläche von Si sowie auch von Ge wurde vergleichsweise wenig veröffentlicht. Die erste Untersuchung datiert auf das Jahr 1989. Le Lay et al. untersuchten die Adsorption von Blei auf Si(001) mittels UPS, LEED, SEM und Augerelektronenspektroskopie (*auger electron spectroscopy*, AES) [114] und wenig später studierten Hricovini et al. die Bleiadsorption auf Si(001) und Ge(001) mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) [115]. Beide Gruppen berichten, daß die Oberflächen für alle Pb-Bedeckungen (2×1)-rekonstruiert bleiben. Mit steigender Bedeckung werden die Dimerbindungen des Substrates aufgebrochen und die Oberflächenatome des Substrats binden an die Bleiatome .

1992 führten Zhao, Jian und Yang am Systems Pb/Si(001) eine ausführliche LEED-Studie in Abhängigkeit von der Bleibedeckung und der Temperatur durch [116]. Sie finden mit steigender Bedeckung von 0,3 ML bis 2,1 ML die Rekonstruktionen (2×2), $c(4 \times 8)$, (4×1), (2×1) und $c(4 \times 4)$. Das schematische Phasendiagramm für das System Pb/Si(001) ist in Abb. 6.1 wiedergegeben.

1994 wurden am System Pb/Si(001) zwei voneinander unabhängig durchgeführte STM-Untersuchungen veröffentlicht. Beide Gruppen beobachten mit steigender Bleibedeckung bei RT die Rekonstruktionen (2×2), $c(4 \times 8)$, (2×1) und $c(4 \times 4)$, kommen aber trotz ähnlicher STM-Abbildungen zu abweichenden Strukturmodellen. Nach Itoh et al. [117] weist die (2×2)-Rekonstruktion eine Sättigungsbedeckung von 0,5 ML auf. Gebuckelte Pb-Dimere liegen zwischen den Dimerreihen des Substrates, wobei die Pb-Dimere parallel zu den Si-Dimeren

ausgerichtet sind. Ist das Buckling von Reihe zu Reihe in Phase, wird eine (2×2) -Struktur gebildet, ist das Buckling außer Phase, hat die Struktur eine (4×2) -Periodizität.

Itoh's Modell der $c(4 \times 8)$ -Rekonstruktion sieht eine Sättigungsbedeckung von 0,75 ML vor. Die Pb-Dimere sind in der $c(4 \times 8)$ -Struktur ebenfalls parallel zu den Si-Dimeren orientiert, wobei ein Teil der Substrat-Dimere bereits aufgebrochen ist. Mit steigender Bedeckung tritt zur $c(8 \times 4)$ -Phase eine (2×1) -Phase in Koexistenz, der eine Sättigungsbedeckung von 2,0 ML zugeschrieben wird. Die (2×1) -Struktur wird gemäß Itoh et al. von zwei vollständigen pseudomorphen Pb(001)-Lagen gebildet, wobei die obere Lage dimerisiert, aber nicht gebuckelt ist. Der Strukturvorschlag für die $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion sieht zusätzlich zur Pb-Doppellage einzelne Pb-Adatome in der dritten Lage vor und entspricht einer Sättigungsbedeckung von 2,25 ML.

Li et al. beobachten wie Itoh et al. eine (2×2) -Rekonstruktion bei 0,5 ML, die sie Reihen von Pb Dimeren zuordnen, welche parallel zu den darunterliegenden Si-Dimeren orientiert sind [118]. Der $c(4 \times 8)$ -Rekonstruktion weisen sie ebenfalls eine Bedeckung von 0,75 ML zu, folgen aber einem Strukturvorschlag von Baski et al. für die Zinn-induzierte Si(001) $c(4 \times 8)$ -Rekonstruktion, wonach die $c(4 \times 8)$ -Rekonstruktion aus alternierend gebuckelten Adsorbat-Dimere in orthogonaler Orientierung zu den Dimeren des Substrats aufgebaut ist. Die (2×1) -Rekonstruktion interpretieren sie als eine einzelne pseudomorphe (001)-Lage symmetrisch dimerisierter Pb-Atome. Die $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion entspricht nach ihrem Strukturmodell einer Sättigungsbedeckung von 1,25 ML und beinhaltet Pb-Dimere in einer zweiten Adsorbatlage auf einer pseudomorphen Lage gebuckelter Pb-Dimere. Ferner wurde das 3-dimensionale Wachstum von Pb Inseln bei höheren Bleibedeckungen eingehend mit LEEM (Low Energy Electron Microscopy) untersucht. Die (4×1) -Rekonstruktion, die Zhao et al. zwischen 1,0 und 1,5 ML beobachteten, wurde weder von Li et al. noch von Itoh et al. beobachtet.

Kürzlich untersuchten Veuillen et al. [119] die Adsorption geringer Mengen von Pb (0,1 ML) auf Si(001)-Oberflächen mit STM. Nach der Deposition bei Raumtemperatur werden einzelne 1-dimensionale Ketten von Pb-Dimeren beobachtet, während bei höheren Temperaturen die Ketten zu zweidimensionalen Inseln mit (3×2) -Periodizität agglomerieren.

6.1.3 Pb/Ge(001)

Nach den Untersuchungen von Hricovini et al. mit XPS [115] wurde das System Pb/Ge(001) erstmals ausführlich 1993 von Zhang et al. [121] untersucht. Auf der Grundlage ihrer LEED-, AES- und Energieverlustspektroskopie (*electron energy loss spectroscopy*, EELS)-Studie erstellen sie für das System Pb/Ge(001) ein schematisches Phasendiagramm (Abb. 6.2), daß in seiner Komplexität das Diagramm des Systems Pb/Si(001) deutlich übersteigt.

Nach Deposition bei Raumtemperatur wurden mit steigender Pb-Bedeckung unterhalb 0,5 ML eine $c(4 \times 2)$ -Phase, bis 1 ML eine $c(4 \times 8)$ -Phase, zwischen 1,3 und 1,7 ML eine " (3×6) "- (oder (2103)) und oberhalb 1,7 ML eine (4×1) -Phase mit zusätzlichen schwachen Achtel-Reflexen beobachtet. Die $c(4 \times 8)$ -Rekonstruktion ist metastabil und geht nach Tempern oberhalb 300 °C irreversibel in eine (5×1) -Rekonstruktion über. Die hoch bedeckten Phasen " (3×6) " und (4×1) wie auch die niedrig bedeckte $c(4 \times 2)$ -Phase machen einen reversiblen Hochtemperatur(HT)-Phasenübergang zu einer (2×1) -Rekonstruktion. Die (5×1) -Rekonstruktion dagegen macht einen HT-Phasenübergang zu einer (1×1) -Struktur. Darüber hinaus wurde beobachtet, daß sich die " (3×6) "-Rekonstruktion ohne weitere Pb-Deposition bei Raumtemperatur in die (4×1) -Rekonstruktion umwandeln kann, wobei die Zeitdauer bis zur Umwandlung von der Pb-Bedeckung abhängt. Nach kurzem Tempern geht die (4×1) -Phase in die " (3×6) "-Rekonstruktion über, die sich ihrerseits wieder in die (4×1) -

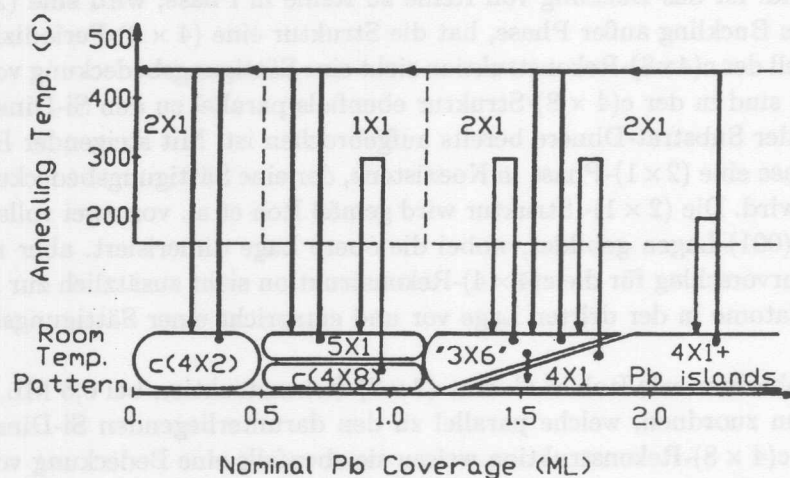


Abbildung 6.2: Schematisches Phasendiagramm des Systems Pb/Ge(001) von Zhang et al. (aus [121]).

Phase transformieren kann.

Neben der Studie von Zhang et al. waren uns zum Zeitpunkt unserer Messungen die vorläufigen Ergebnisse der LEED- und SXRD-Messungen von Jahns et al. bekannt. Sie finden für die (5×1) -Rekonstruktion im wesentlichen eine pseudomorphe Pb(001)-Lage auf dem Ge(001)-Substrat, während die (3×6) - und (4×1) -Rekonstruktionen jeweils eine verzerrte dichtgepackte Pb(111)-Lage aufweisen [122]. Darüber hinaus beobachteten sie, daß die (3×6) -Rekonstruktion bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs in eine (6×6) (oder (2106))-Rekonstruktion übergeht.

Nach Abschluß unserer Messungen wurden STM-Messungen an Pb/Ge(001) von W. S. Yang et al. veröffentlicht [123, 124]. Ihre Ergebnisse und Interpretationen werden in der folgenden Abschnitten zusammen mit unseren Messungen ausführlich diskutiert. Ein großer Teil der im folgenden dargestellten Ergebnisse unserer STM- und LEED-Untersuchungen an den Pb-bedeckten Ge(001)-Oberflächen sind bereits in Ref. [125] und Ref. [126] veröffentlicht.

6.2 Probenpräparation

Für unsere Untersuchungen an den Adsorbatsystemen Pb auf Ge(001) und Pb auf Si(001) verwendeten wir als Substrate Ge(001)(2×1) bzw. Si(001)(2×1) Oberflächen, welche wie in Abschnitt 5.5 beschrieben präpariert wurden. Vor dem Aufdampfen des Adsorbates wurden die Qualität der Substratoberflächen eingehend mit LEED, RHEED und STM geprüft. Das Blei wurde in einer speziell konstruierten Verdampferzelle mit PBN-Tiegel verdampft [127]. Die Aufdampfrate wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes sowie anhand von STM-Bildern von Proben mit niedriger Bleibedeckung bestimmt und lag bei einer Ofentemperatur von ca. 590°C bei etwa 5×10^{-3} ML/s. Dabei wird 1 ML (Monolage) als ein Pb-Atom pro (1×1) Substrat-Elementarzelle definiert, d.h. 1 ML entspricht $6,78 \times 10^{14}$ Atomen/ cm^2 auf Si(001) und $6,24 \times 10^{14}$ Atomen/ cm^2 auf Ge(001). Die Proben Temperaturen wurden für Temperaturen oberhalb 400°C mit einem Pyrometer gemessen und darunter über die aufgenommene Heizleistung abgeschätzt. Die Wachstums- und Temperprozesse wurden *in situ* mit RHEED überwacht. Auf die Ge(001)-Oberfläche wurde das Blei bei Raumtemperatur aufgedampft und

anschließend gegebenenfalls nachgetempert. Für die Präparation der (1×5) -Rekonstruktion und der "Rauhen Phase" wurde zur besseren Kontrolle der Präparation während des Aufdampfens eine Substrattemperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt.

Auf der Si(001)-Oberfläche stellten sich die erwarteten Pb-induzierten Überstrukturen erst nach Tempern der Proben ein. Deshalb wurden zunächst etwa zwei Monolagen Pb kalt aufgedampft und die Proben anschließend bei $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, bis ein $c(8 \times 4)$ -RHEED-Bild beobachtet wurde. Die Si(001) $c(8 \times 4)$ -Pb Oberfläche bildete jeweils den Ausgangspunkt für weitere Deposition bei RT. Vor den Messungen mit LEED und STM wurden die Si(001)-Proben bei $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert, was nach den RHEED-Beobachtungen den Ordnungsgrad der Oberflächen deutlich verbesserte.

Während der gesamten Präparation blieb der Druck in der Aufdampfkammer unter 2×10^{-10} mbar. Die Substrate konnten durch einen Sputter-Anneal-Zyklus oder durch einfaches Aufheizen der Proben auf $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ für Ge(001) bzw. $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ für Si(001) vollständig gereinigt werden.

6.3 Pb/Ge(001): Messungen und Diskussion

6.3.1 Das Präparationsdiagramm

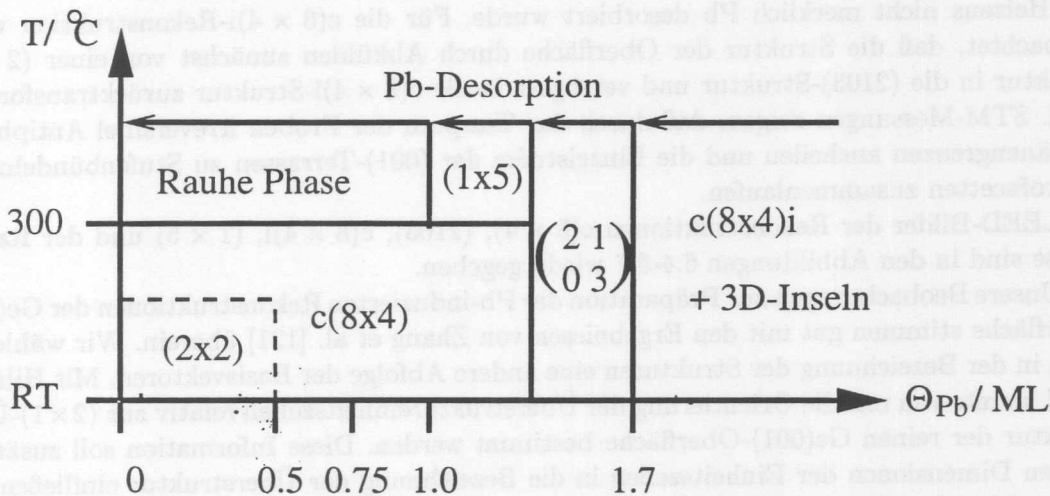


Abbildung 6.3: Schematische Übersicht über die Präparation der bei Raumtemperatur stabilen Phasen des Systems Pb/Ge(001) in Abhängigkeit von der Bleibedeckung und der Temperatur des Temperns.

In Abbildung 6.3 sind unsere LEED-, RHEED- und STM-Beobachtungen in Bezug auf die Präparation der bei RT stabilen Rekonstruktionen des Systems Pb/Ge(001) in Abhängigkeit von der Pb-Bedeckung und der maximalen Temperatur während der Präparation zusammengefasst. Um das Diagramm trotz seiner Komplexität übersichtlich zu halten, wurde auf die Abbildung der Koexistenzbereiche der Phasen verzichtet. Durch Aufdampfen bei RT bilden sich mit steigender Pb-Bedeckung auf der reinen $(2 \times 1)+c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche zunächst Domänen mit (2×2) -Rekonstruktion, die lokal eine Pb-Bedeckung von $0,5 \text{ ML}$ aufweisen. Gemeinsam mit der (2×2) -Domänen wurden immer auch Domänen der nächst dichteren $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion beobachtet. Wegen der Koinzidenz der Reflexe beider Phasen und der hohen Dichte von Antiphasengrenzen in der (2×2) -rekonstruierten Berei-

chen kann die (2×2) -Struktur nur schwer mit den beugenden Verfahren LEED und RHEED identifiziert werden. Bei einer Bedeckung von 0,75 ML ist die Oberfläche vollständig $c(8 \times 4)$ -rekonstruiert und zeigt anschließend eine Koexistenz der $c(8 \times 4)$ -Phase mit der $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$ -Phase (im folgenden (2103) genannt) bis zur deren Sättigungsbedeckung von $\frac{5}{3}$ ML. Eine nur wenig höhere Bleibedeckung führt zu einer inkommensurablen $c(8 \times 4)i$ -Phase, die nach den LEED- und RHEED-Beobachtungen auch nach Deposition von mehr als zehn Monolagen zwischen den 3D Pb-Inseln erhalten bleibt (Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus). Eine zweite kommensurable $c(8 \times 4)$ -Phase bei hoher Bedeckung, wie von Yang et al. [123, 124] beschrieben wurde, wurde von uns trotz systematisch variiertes Präparationsbedingungen nicht beobachtet.

Die (2×2) -Phase ist metastabil und geht durch Heizen oberhalb 200°C irreversibel in die $c(8 \times 4)$ -Struktur über. Die $c(8 \times 4)$ -Phase ist ihrerseits gegen Heizen oberhalb 300°C instabil und transformiert bei Bleibedeckungen ≤ 1 ML in die (1×5) -Struktur. Heizen bei einer Bleibedeckung unterhalb 1 ML führt nicht zu einer Koexistenz von (1×5) -rekonstruierten Domänen mit der reinen Oberfläche, sondern im wesentlichen zu einer Aufrauung der Oberfläche ("Rauhe Phase").

Für die höher bedeckten Phasen wurden oberhalb $\sim 300^\circ\text{C}$ folgende Phasenübergänge beobachtet: $(2103) \leftrightarrow (2 \times 1)$, $c(8 \times 4)i \leftrightarrow (2 \times 1)$ und $(1 \times 5) \leftrightarrow (1 \times 1)$. Diese Phasenübergänge sind reversibel, d. h. die Phasen bilden sich nach dem Abkühlen wieder zurück, sofern während des Heizens nicht merklich Pb desorbiert wurde. Für die $c(8 \times 4)i$ -Rekonstruktion wurde beobachtet, daß die Struktur der Oberfläche durch Abkühlen zunächst von einer (2×1) -Struktur in die (2103)-Struktur und verzögert in die $c(8 \times 4)i$ -Struktur zurücktransformiert wird. STM-Messungen zeigen, daß durch das Tempern der Proben irreversibel Antiphasengrenzengrenzen ausheilen und die Einzelstufen der (001)-Terrassen zu Stufenbündeln oder Mikrofacetten zusammenlaufen.

LEED-Bilder der Rekonstruktionen $c(8 \times 4)$, (2103), $c(8 \times 4)i$, (1×5) und der Rauhen Phase sind in den Abbildungen 6.4-6.7 wiedergegeben.

Unsere Beobachtungen zur Präparation der Pb-induzierten Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche stimmen gut mit den Ergebnissen von Zhang et al. [121] überein. Wir wählen jedoch in der Bezeichnung der Strukturen eine andere Abfolge der Basisvektoren. Mit Hilfe des STM konnte von uns die Orientierung der Überstruktureinheitszellen relativ zur (2×1) -Überstruktur der reinen Ge(001)-Oberfläche bestimmt werden. Diese Information soll zusätzlich zu den Dimensionen der Einheitszellen in die Bezeichnung der Überstruktur einfließen. Die Reihenfolge der Vektoren in der Bezeichnung wird im folgenden die Orientierung der Überstrukturzelle zum (2×1) -rekonstruierten Substrat angeben. Die von Zhang et al. $c(4 \times 8)$, (5×1) und " (3×6) " genannten Rekonstruktionen werden in unserer Notation deshalb in $c(8 \times 4)$, (1×5) und (2103) (Matrixnotation) umbenannt.

Es wird angenommen, daß die von Zhang et al. beobachtete (4×1) -Rekonstruktion der inkommensurablen $c(8 \times 4)i$ Struktur entspricht, deren dominierende Reflexe gerade ein (4×1) -Beugungsbild ergeben. Neu gegenüber den Beobachtungen von Zhang et al. ist die Entdeckung der (2×2) -Rekonstruktion und der "Rauhen Phase". Das schwache $c(4 \times 2)$ LEED-Bild, welches Zhang et al. unterhalb 0,5 ML beobachteten, ist möglicherweise auf defektinduziertes Buckling der reinen Ge(001) Dimerreihen zurückzuführen oder auf ein bevorzugtes Auftreten der $c(4 \times 2)$ -Variante der (2×2) -Struktur, welche von Yang et al. [124] mit STM beobachtet wurde. In Übereinstimmung mit unserer Untersuchung finden Yang et al. in ähnlichen Bedeckungsbereichen die Überstrukturen $c(8 \times 4)$, (2103) und (1×5) . An Stelle der von uns beobachteten inkommensurablen $c(8 \times 4)i$ Struktur finden Yang et al. eine kommensurable

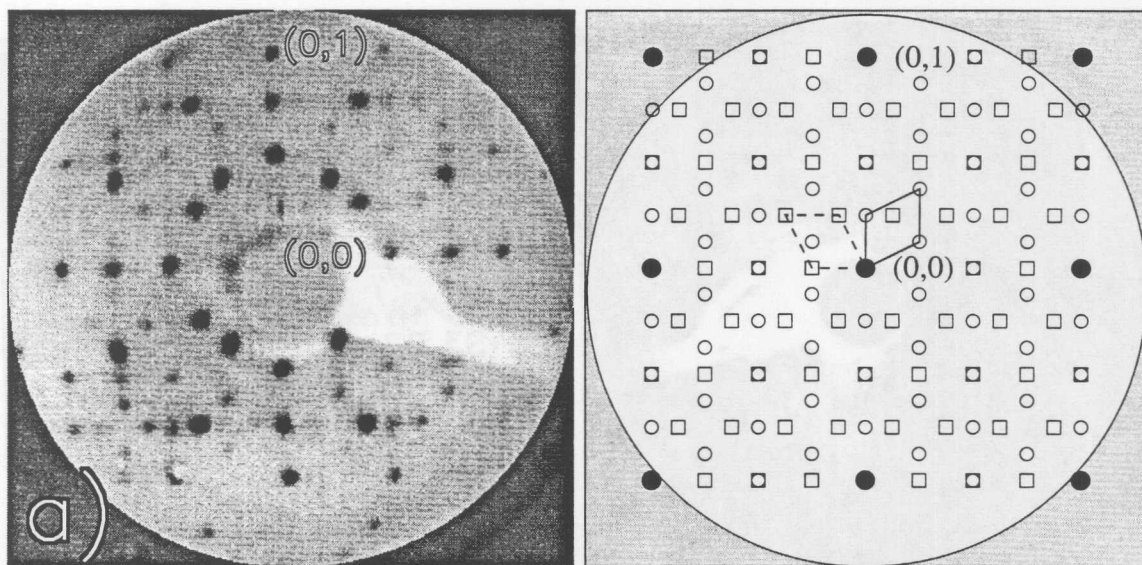


Abbildung 6.4: LEED-Bild der Ge(001)c(8 × 4)-Pb Rekonstruktion (links) und seine schematische Repräsentation (rechts). Es wurden 0,75 ML Pb bei RT aufgedampft, die Elektronenenergie beträgt 32,7 eV. Im schematischen Bild sind die ganzzahligen Gitterpunkte als ausgefüllte Kreise und gebrochenzahlige Gitterpunkte der zwei Richtungsdomänen als offene Symbole dargestellt.

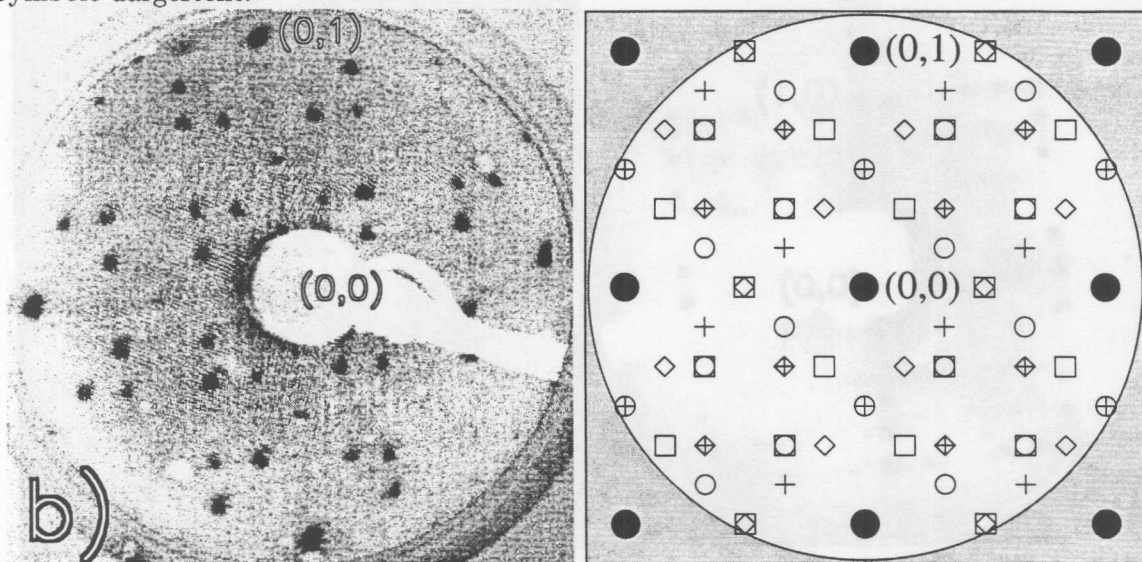


Abbildung 6.5: LEED-Bild der Ge(001)(2103)-Pb Rekonstruktion (links) und seine schematische Repräsentation (rechts). Es wurden 1,6 ML Pb bei einer Substrattemperatur von 350 °C aufgedampft. Die Elektronenenergie beträgt 22,7 eV. Das LEED-Bild setzt sich aus vier Richtungsdomänen zusammen.

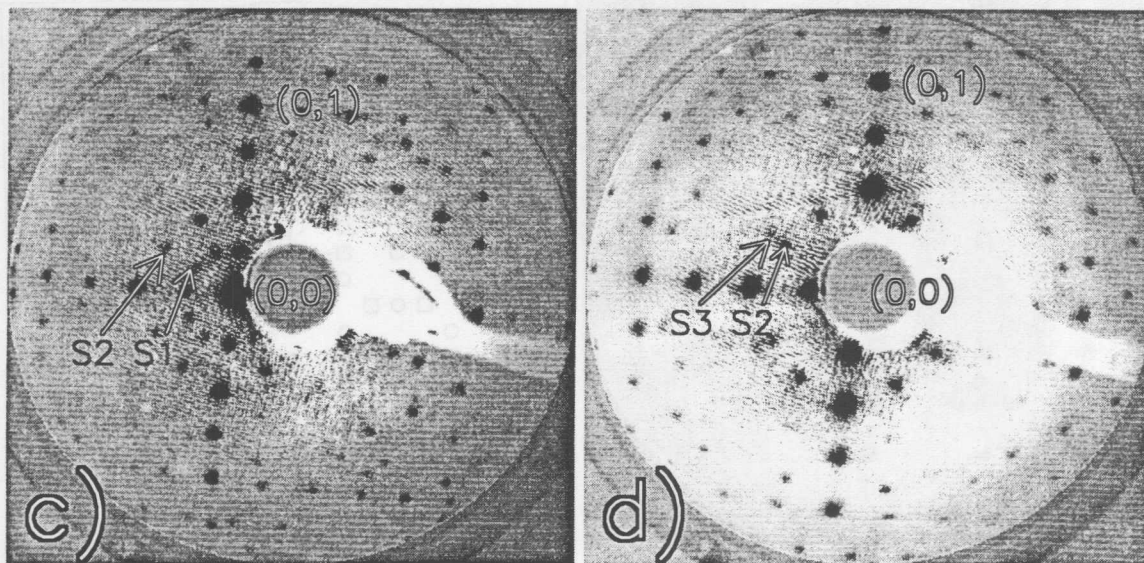


Abbildung 6.6: LEED-Bilder der $c(8 \times 4)_i$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 2 ML Pb bei 150 °C. Neben starken viertelzähligen Reflexen sind weitere gebrochenzahlige Reflexe S1, S2 und S3 zu erkennen, deren Intensität stark von der Elektronenenergie abhängig ist. Die Energie beträgt in (c) 41,0 eV und in (d) 30,8 eV.

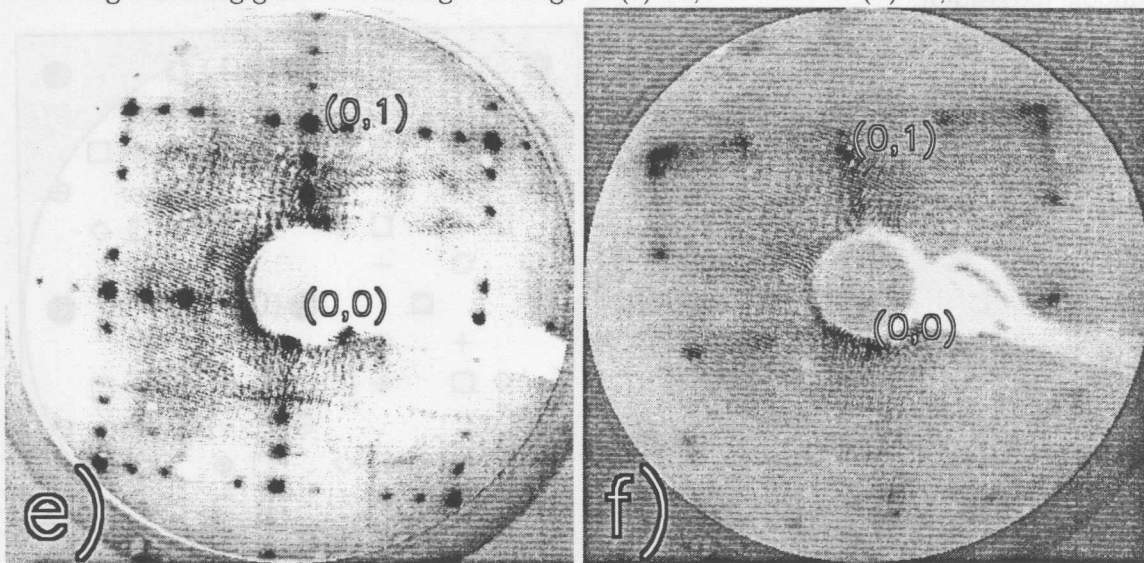


Abbildung 6.7: LEED-Bilder der Ge(001)(1 × 5)-Pb Rekonstruktion (e) und der Rauhen Phase(f). Für die Präparation der (1 × 5)-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche wurden 1,0 ML Pb bei 300 °C aufgedampft. Für die Rauhe Phase wurden 0,25 ML Pb bei RT deponiert und bei 300 °C nachgetempert. Die Elektronenenergie beträgt in (e) 42,5 eV und in (f) 39,0 eV.

Struktur, die sie zur Unterscheidung von der niedrigbedeckten $c(4 \times 8)$ -Struktur $c(4 \times 8)\beta$ nennen. Im Bereich des Phasenübergangs zwischen der (2103) - und der $c(4 \times 8)\beta$ -Phase beobachteten sie weitere Rekonstruktionen, u. a. eine $c(12 \times 5)$ -Rekonstruktion.

6.3.2 Ge(001)(2×2)-Pb

Zu Beginn werden die Resultate unserer STM-Messungen an der (2×2) -Rekonstruktion dargestellt. Nach dem Aufdampfen von 0,1 ML Pb bei RT wurden mit den beugenden Verfahren RHEED und LEED gegenüber dem Bild der reinen Ge(001)-Oberfläche keine wesentlichen Änderungen bemerkt. Die STM-Übersichtstopographie in Abb. 6.8 zeigt dagegen auf den großen flachen Ge(001)(2×1)-Terrassen zusätzlich helle, bemerkenswert elongierte Inseln. Das Verhältnis der Länge zur Breite der Inseln (Aspekt-Verhältnis) kann 15:1 und mehr betragen.

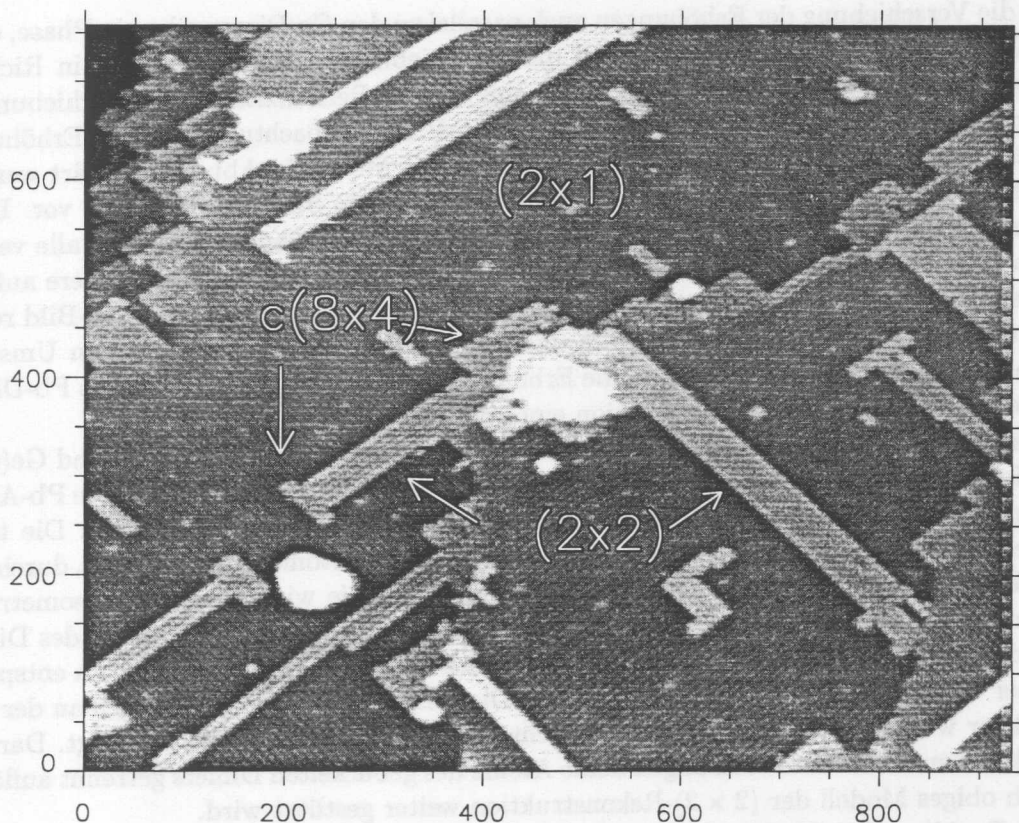


Abbildung 6.8: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,5 ML Pb bei RT. Die hellen Bereiche entsprechen (2×2) - und $c(8 \times 4)$ -Domänen. Sie sind von der reinen Ge(001)(2×1)-Oberfläche umgeben ($U = -0,6 \text{ V}$, $I = 1,0 \text{ nA}$).

In höherer Auflösung wie in Abb. 6.9 sind zwischen den hellen Bereichen die (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Dimerreihen der reinen Ge(001)-Oberfläche zu erkennen. Die lange Seite der hellen Domänen verlaufen stets senkrecht zu den Ge-Dimerreihen. Die hellen Domänen sind (2×2) -rekonstruiert und weisen eine Erhöhung pro (2×2) -Elementarzelle auf. Die gemessene Höhendifferenz von $\sim 1,6 \text{ \AA}$ zwischen den (2×2) -rekonstruierten Bereichen

und den Ge-Dimerreihen legt nahe, daß die (2×2) -rekonstruierten Domänen eine zusätzliche Lage (Adlage) auf der obersten Ge-Lage bilden. Die Korrugation entlang der schmalen Seiten der (2×2) -Domänen beträgt typisch $\sim 0,8 \text{ \AA}$.

Zur Bestimmung der Position der Erhöhungen der (2×2) -Rekonstruktion relativ zum Substrat ist ein Ausschnitt aus Abb. 6.9 in Abb. 6.10 vergrößert dargestellt. Zur Erhöhung des Kontrastes wird eine verdoppelte Grauwerttabelle benutzt, d.h. die Höhe wird durch zwei aufeinanderfolgende Helligkeitsfolgen von schwarz nach weiß wiedergegeben. Die eingezeichneten starken Linien verlaufen entlang der Mitte zweier benachbarter Ge-Dimerreihen. Die schwachen Linien verbinden Maxima der (2×2) -Domänen. Die Maxima der (2×2) -Struktur sind gegenüber der Ge-Dimerreihen um $\sim \frac{1}{4} a$ verschoben, wobei die Richtung der Verschiebung in dieser Richtung von Erhöhung zu Erhöhung wechseln kann. Senkrecht zur Richtung der Ge-Dimerreihen sind die Maxima der (2×2) -Struktur dagegen streng hintereinander angeordnet und die Verschiebung der Maxima zu den Dimerreihen ist über viele Elementarzellen in Phase.

Ist die Verschiebung der Erhöhungen auch parallel zu den Ge-Dimerreihen in Phase, ergibt sich lokal eine (2×2) -Periodizität. Sind die Verschiebungen der Erhöhungen in Richtung der Ge-Dimerreihen gegenphasig, ergibt sich eine (2×4) -Periodizität. Die Verschiebung der Erhöhungen relativ zu den Ge-Dimerreihen wie auch die Beobachtung, daß die Erhöhungen nicht einheitlich stark ausgebildet sind, kann durch das Modell in Abb 6.11 erklärt werden.

Das Modell sieht eine weiterhin vollständig dimerisierte Substratoberfläche vor. In der Mitte zwischen den Dimerreihen des Substrats sind Pb-Dimere angeordnet, die alle verbleibenden Dangling Bonds der Substratome absättigen. Die Anordnung der Dimere auf dem Substrat besitzt (2×2) -Periodizität. Die Verschiebung der Erhöhungen im STM-Bild relativ zur Mitte der Dimerreihen des Substrats und untereinander ergibt sich aus dem Umstand, daß die Pb-Dimere gebuckelt sind und die Erhöhungen nicht über der Position des Pb-Dimers lokalisiert sind, sondern über der Position eines der beiden Dimer-Atome.

Analog zur Argumentation für das Buckling der Dimere der reinen Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen (vgl. Kap. 5) erscheint ein Buckling der Pb-Dimere wahrscheinlich. Die Pb-Atome besitzen vier Valenzelektronen, sind aber nur an drei Nachbaratome gebunden. Die totale Energie eines symmetrischen Dimers aus sp^3 -hybridisierten Atomen kann deshalb durch eine Jahn-Teller-Verzerrung gesenkt werden [130]. Die Symmetrie wird durch eine geometrische Umordnung gebrochen, welche mit einem Ladungstransfer zwischen den Atomen des Dimers verbunden ist. Die Verschiebung der Position der Erhöhungen zueinander um $0,5 a$ entspricht also einer Umkehr der Richtung des Bucklings. Die Resultate unserer Messungen an der (2×2) -Struktur wurden durch die STM-Untersuchung von Yang et al. [124] bestätigt. Darüber hinaus konnten sie in ihren Messungen beide Atome des gebuckelten Dimers getrennt auflösen, wodurch obiges Modell der (2×2) -Rekonstruktion weiter gestützt wird.

Das Buckling der Pb-Dimere in der (2×2) -Struktur unterscheidet sich von dem der Ge- und Si-Dimere auf den reinen (001)-Oberflächen in drei Punkten. Das Buckling der Pb-Dimere befindet sich entlang der Dimerreihen und insbesondere senkrecht dazu bevorzugt in Phase. Die Wechselwirkung der Dimere entlang der Dimerreihen ist schwächer als senkrecht dazu. Die Pb-Dimere sind offenbar komplett statisch gebuckelt. Durch einen Vergleich mit den entsprechenden Beobachtungen an der $c(8 \times 4)$ -Phase, die im folgenden Abschnitt 6.3.3 besprochen wird, lassen sich die ersten beiden Punkte darauf zurückführen, das die Pb-Dimere in der (2×2) -Struktur im Vergleich zu den Si- und Ge-Dimeren und den Pb-Dimeren in der $c(8 \times 4)$ -Struktur einen doppelten Abstand besitzen und die Orientierung der Dimere relativ zur nächst tieferen Lage parallel und nicht orthogonal ist.

(2×2) -Rekonstruktionen mit einer Sättigungsbedeckung von 0.5 ML wurden für alle

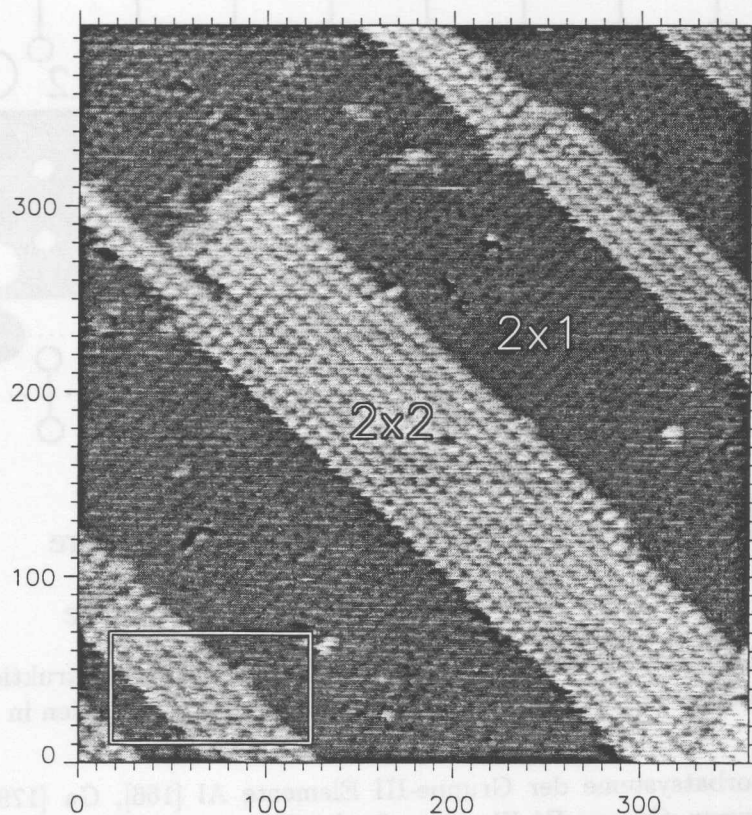


Abbildung 6.9: STM-Topographie der Oberfläche aus Abb. 6.8 mit höherer Auflösung. Die (2×2) -Domänen verlaufen senkrecht zu den Ge-Dimerreihen. Der Ausschnitt unten links (Kasten) ist in Abb. 6.10 vergrößert dargestellt ($U = -0,9 \text{ V}$, $I = 1,6 \text{ nA}$).

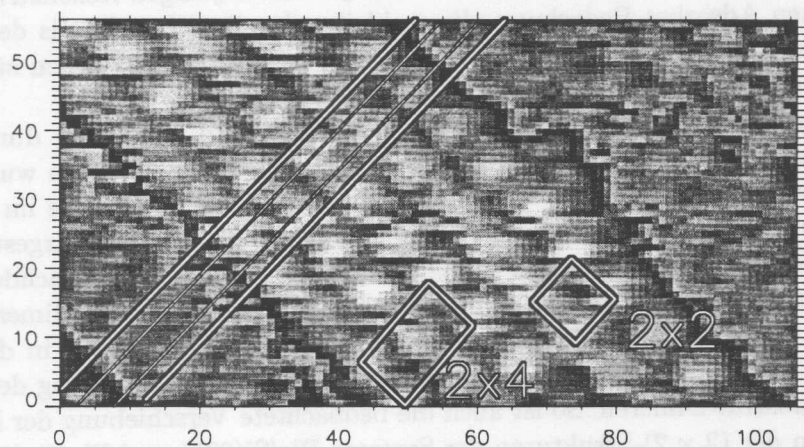


Abbildung 6.10: Ausschnittsvergrößerung aus Abb. 6.9 unter Verwendung einer doppelten Grauwerttabelle. Die starken Linien bilden eine Verlängerung der Ge-Dimerreihen. Die schwachen Linien verbinden die Erhöhungen der Adsorbatlage. (2×2) - und (2×4) -Einheitszellen sind eingezeichnet.

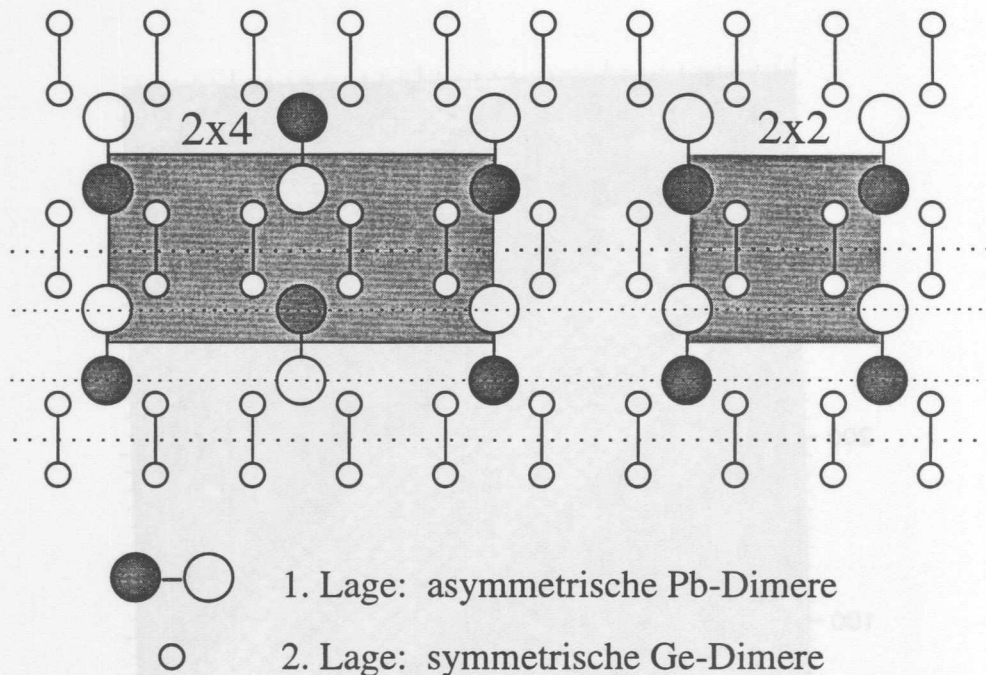


Abbildung 6.11: Schematisches Modell der Ge(001)(2 × 2)-Pb Rekonstruktion mit (2 × 4)-Variante. Die gepunkteten Linien entsprechen den durchgezogenen Linien in Abb. 6.10.

untersuchten Adsorbatsysteme der Gruppe-III Elemente Al [166], Ga [178] und In [186, 198] und der schweren Gruppe-IV Elemente Sn [133] und Pb [116, 129] auf Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen beobachtet. Die (2 × 2)-Rekonstruktionen nehmen damit auf den (001)-Oberflächen eine ähnlich universelle Stellung ein wie die $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen mit Sättigungsbedeckung von $\frac{1}{3}$ ML auf den (111)-Oberflächen [146]. Die (2 × 2)- und $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen treten für die gleiche Gruppe von Adsorbatsystemen auf, sie lassen sich als Adlage auf einer ebenen Substratoberfläche beschreiben und sie sind jeweils diejenigen Rekonstruktionen, die bei der niedrigsten Adsorbat-Bedeckung alle verbleibenden Dangling Bonds der Substratoberfläche absättigen können. Die Adsorbat-Atome der $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen stellen jedoch Monomere dar und sind dreifach an Substrat-Atome gebunden.

Soweit bekannt, können alle (2 × 2)-Rekonstruktionen dieser Systeme durch das gleiche (Grund-)Modell beschrieben werden. Die Mehrzahl der Untersuchungen wurden an den (2 × 2)-Strukturen der III/Si(001)-Systeme vorgenommen, deren Ergebnisse im Zusammenhang mit unseren Messungen am System In/Ge(001) ausführlich in Kap. 7 dargestellt werden. An dieser Stelle soll deshalb nur wenige Punkte vorweggenommen werden. Nachdem zunächst vorgeschlagen wurde, daß die Adsorbat-Dimere senkrecht zu den Substrat-Dimeren angeordnet sind, wie es pseudomorphem Wachstum entspräche, verdichteten sich in der Folgezeit die theoretischen und experimentellen Hinweise auf eine parallele Anordnung der Adsorbat-Dimere zu den Substrat-Dimeren. So ist auch die beobachtete Verschiebung der Erhöhungen in den Messungen der (2 × 2)-Strukturen der Systeme Pb/Si(001) und Pb/Ge(001) auf einfache Weise nur durch eine parallele Anordnung der Dimere zu erklären. Ein struktureller Unterschied zwischen den (2 × 2)-Rekonstruktionen der Gruppe-III Adsorbatsysteme zu denen der Gruppe-IV besteht darin, daß alle Valenzen der Gruppe-III Adsorbat-Atome bereits durch Bindungen zu den drei Nachbaratomen abgesättigt sind. Es wird kein Ladungstransfer zwischen den Dimeratomen erwartet und im Gegensatz zu den Messungen an den Systemen

Pb/Ge(001) und Pb/Si(001) wurden nur symmetrische Dimere und nahe der Sättigungsbedeckung ausschließlich die (2×2) -Rekonstruktion beobachtet.

Das Wachstumsverhalten der (2×2) -Domänen in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Temperatur weist für die Adsorbate auf Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen deutliche Unterschiede auf. Die Gruppe-III Elemente (Al, Ga, In) wie auch die Gruppe-IV Elemente (Sn, Pb) wachsen bei niedriger Bedeckung ($\sim 0,1$ ML) als einzelne Dimerstränge, die senkrecht zu den Si-Dimerreihen verlaufen. Brocks et al. beschreiben diesen Wachstumsmechanismus als polymerisationsähnlich [131, 132]. Durch Tempern oder fortgesetztes Aufdampfen bilden sich 2D-Inseln mit (3×2) -Periodizität. Die (3×2) -Struktur gleicht der (2×2) -Struktur, weist aber einen Abstand von $3a$ statt $2a$ zwischen den Adsorbat-Dimerketten auf. Größere (2×2) -Domänen finden sich erst für höhere Bedeckungen.

Auf der Ge(001)-Oberfläche wächst Pb (wie auch In) dagegen bereits bei niedrigen Bedeckungen und RT in Form 2-dimensionaler Inseln. Einzelne Dimerketten oder (3×2) -Domänen wurden nicht beobachtet. Folglich weisen die Adsorbat-Atome bzw. -Dimere auf der Ge(001)-Oberfläche im Vergleich zur Si(001)-Oberfläche eine höhere Beweglichkeit auf. Außerdem wurde für das System Pb/Ge(001) beobachtet, daß die (2×2) -Domänen an beiden Schmalseiten stets durch Stufenkanten des Substrats oder $c(8 \times 4)$ -Inseln begrenzt werden (s. Abb. 6.8 und Ref. [123]). Dies deutet darauf hin, daß Pb-Dimere auf der Ge(001)-Oberfläche an den Kanten isolierter (2×2) -Domänen nicht fest eingebaut sind, sondern sich in einem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht mit Pb-Dimeren befinden, die sich auf der Oberfläche bewegen und mit STM nicht abgebildet werden können. Analog zu dem von Brocks vorgeschlagene polymerisationsähnlichen Wachstumsmechanismus findet der Austausch primär an den Enden der Dimerketten statt. Die (2×2) -Domänen werden gegen ihre Auflösung vermutlich erst stabilisiert, wenn ihre Schmalseite bzw. die Enden der Dimerketten durch Stufenkanten oder (immobiler) $c(8 \times 4)$ -Einheiten terminiert werden.

6.3.3 Ge(001) $c(8 \times 4)$ -Pb

In Abschnitt 6.3.2 wurde gezeigt, daß bei RT-Deposition neben den Domänen der (2×2) -Rekonstruktion bereits bei niedrigen Bedeckungen (0,1 ML) $c(8 \times 4)$ -rekonstruierte Bereiche koexistieren. Wie Abb. 6.8 zeigt, wachsen die $c(8 \times 4)$ -Domänen bevorzugt an den unteren Stufenkanten der Ge-Terrassen (siehe Abb. 6.8). Die (2×2) -Struktur ist metastabil und wurde nur auf ungetemperten Proben beobachtet. Durch Heizen geht die (2×2) -Struktur irreversibel in die $c(8 \times 4)$ -Struktur über.

Abbildung 6.12 zeigt zwei STM-Topographien einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,4 ML Pb bei einer Proben temperatur von ~ 200 °C. Die Bilder sind in einem Abstand von 15 min voneinander aufgenommen und zeigen beide den gleichen Ausschnitt der Probenoberfläche bei entgegengesetzter Polarität der Tunnelspannung (besetzte Zustände (a), unbesetzte Zustände (b)). Der Ausschnitt erstreckt sich über vier Ge-Terrassen und zeigt (4×2) - und (2×2) -rekonstruierte Ge-Dimerreihen (z. B. bei A) zusammen mit Domänen der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion (z. B. bei B). Der Anteil an symmetrisch erscheinenden (2×1) -rekonstruierten Ge-Dimerreihen ist im Vergleich zur reinen Ge(001)-Oberfläche verschwindend gering.

Die $c(8 \times 4)$ -Struktur hat insbesondere in der Abbildung der besetzten Zustände (a) ein kettenartiges Aussehen. Die Ketten verlaufen parallel zu den Ge-Dimerreihen der gleichen Terrasse. Die Position der Ketten ist über den Gräben der Ge-Dimerreihen zentriert. Der Abstand der Kettenglieder entlang der Ketten wie auch der Abstand zwischen benachbarten Ketten beträgt $4a$ (16 \AA). Benachbarte Ketten sind gegeneinander jeweils um ein halbes

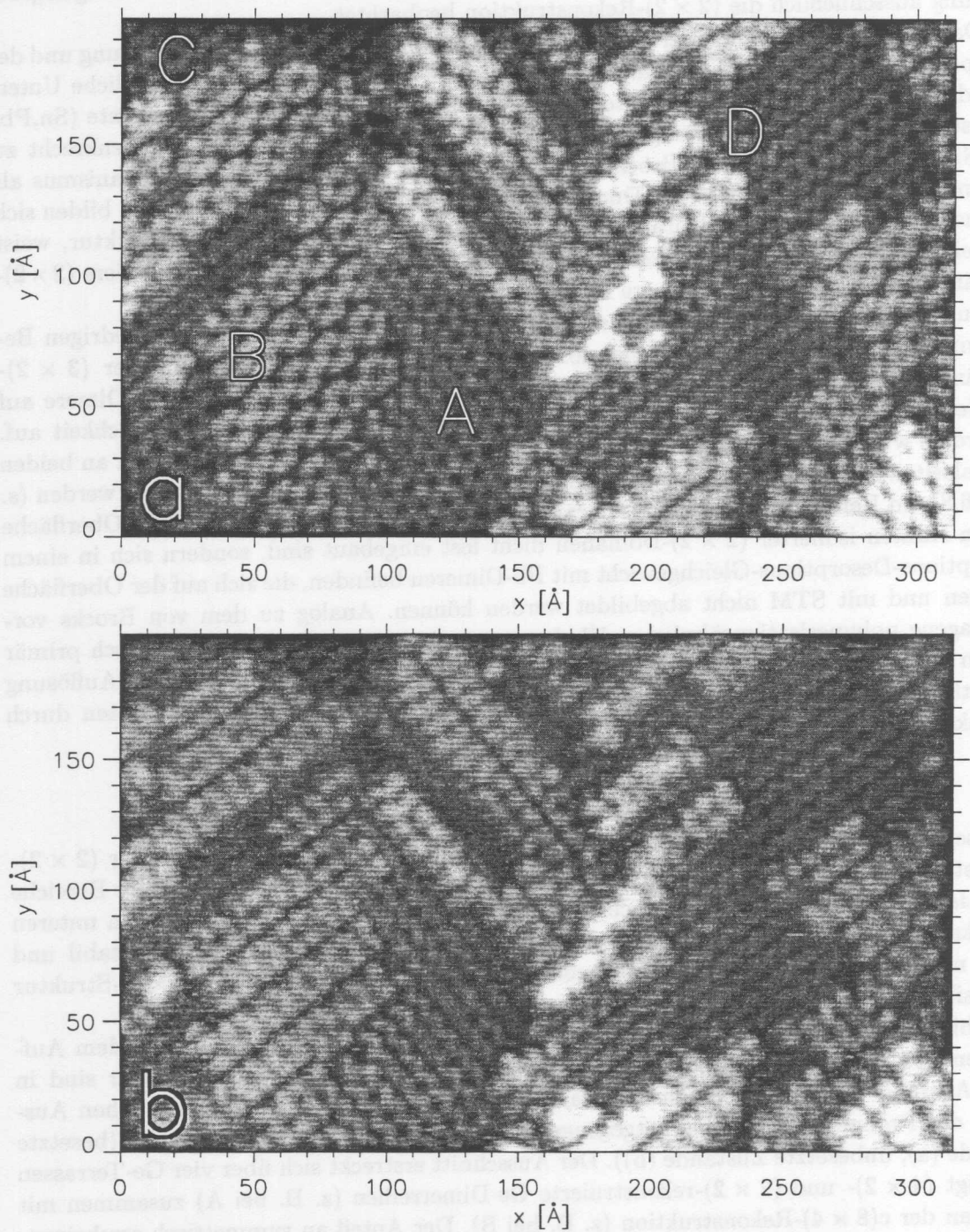


Abbildung 6.12: STM-Topographien des gleichen Ausschnitts einer Ge(001)-Oberfläche nach Aufdampfen von 0,4 ML Pb bei 200 °C in der Abbildung der besetzten Zustände (a) und der unbesetzten Zustände (b). Ge-Dimerreihen (A) koexistieren mit Domänen der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion (B). Die Periodizität der $c(8 \times 4)$ -rekonstruierten Bereiche wird durch Antiphasendomänengrenzen (C) und irreguläre Anordnungen ihrer Untereinheiten gestört (a: $U = -2,4 \text{ V}$, $I = 1,3 \text{ nA}$, b: $U = +1,2 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

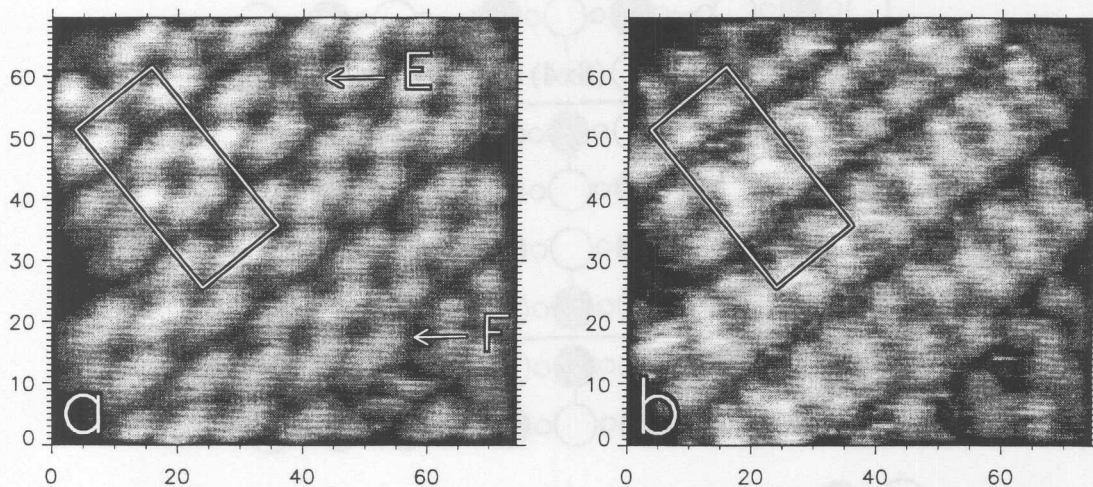


Abbildung 6.13: Ausschnittvergrößerungen einer $c(8 \times 4)$ Domäne (B) aus Abb. 6.12 für besetzte (links) und unbesetzte (rechts) Probenzustände. Die eingezeichneten $c(8 \times 4)$ Einheitszellen zeigen den gleichen Ort auf der Probe an.

Kettenglied ($2a$) verschoben, so daß geordnete Domänen eine $c(8 \times 4)$ -Periodizität aufweisen. Die Korrugation entlang der Ketten beträgt $\sim 1,0 \text{ \AA}$ in der oberen Abbildung und $\sim 0,6 \text{ \AA}$ in der unteren Abbildung. Die Höhendifferenz zwischen der $c(8 \times 4)$ und den Ge-Dimerreihen beträgt jeweils $\sim 1,8 \text{ \AA}$. Die Position der Pb-Dimere zum Substrat wurde durch Triangulation relativ zu benachbarten Ge-Dimerreihen bestimmt.

Obwohl die Probe bei erhöhter Temperatur präpariert wurde, sind die $c(8 \times 4)$ -Domänen vergleichsweise klein und weisen viele Defekte wie Antiphasendomänengrenzen (C) oder abweichende Anordnung der Untereinheiten der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion (D) auf. Mit wachsender Bedeckung wurde ein Ansteigen der Größe der $c(8 \times 4)$ -Domänen und ein höherer Ordnungsgrad der $c(8 \times 4)$ -Untereinheiten beobachtet. Die Domänengröße beträgt in unseren Messungen jedoch auch jenseits der Sättigungsbedeckung der $c(8 \times 4)$ -Phase nur $\sim 40 \times 80 \text{ \AA}^2$ und ist hauptsächlich durch Antiphasendomänengrenzen und den Einbau von doppelten Kettengliedern (s.u.) beschränkt.

Die mikroskopischen Eigenschaften der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion sollen anhand der Abb. 6.13 näher beleuchtet werden. Sie stellt einen Ausschnitt der Oberfläche aus Abb. 6.12 für beide Polaritäten in stärkerer Vergrößerung dar. Die Position der Ausschnitte wurde gegen Piezodrift korrigiert, so daß die eingezeichnete (8×4) -Zelle jeweils die gleiche Position auf der Probenoberfläche kennzeichnet. Besonders in der Abbildung der besetzten Zustände (a) ist zu erkennen, daß jedes Kettenglied der $c(8 \times 4)$ -Struktur aus sechs einzelnen Erhöhungen ähnlicher Helligkeit besteht. Typische Defekte der $c(8 \times 4)$ -Struktur bilden dunklere Erhöhungen in der Kettenmitte (E) und doppelte Kettenglieder (F).

Das zugehörige Abbild (b) der unbesetzten Zustände sieht dem Abbild (a) der besetzten Zustände sehr ähnlich. Die Kettenglieder scheinen allerdings um $2a$ in Kettenrichtung versetzt zu sein und mit dem Wechsel der Polarität stets mit entgegengesetzten Gliedelementen zu enden. So ist z. B. das Kettenelement in der rechten oberen Ecke des Bildes (a) geschlossen, während es im Bild (b) offen ist.

Diese Beobachtungen wie auch die spannungsabhängige Abbildung der ungeordneten Untereinheiten der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion können widerspruchsfrei durch das Strukturmodell

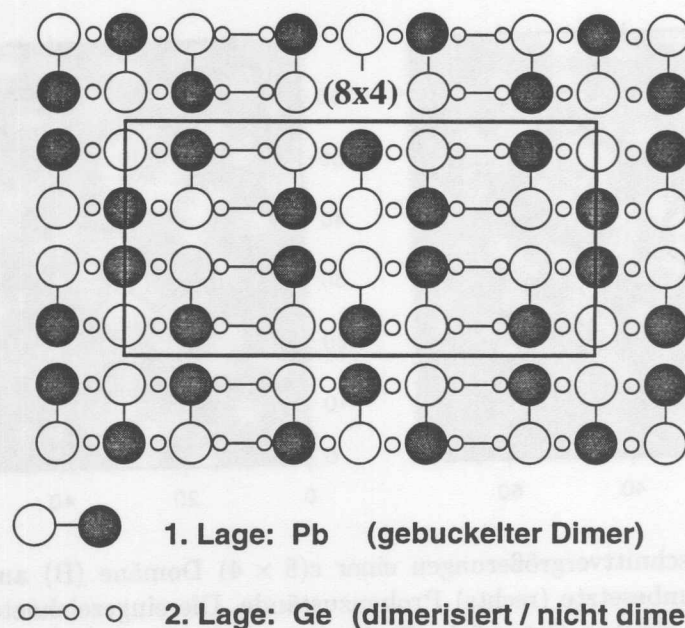


Abbildung 6.14: Schematisches Modell der Ge(001)c(8×4)-Pb Rekonstruktion. Der umrandete Bereich entspricht einer (8×4)-Zelle. Die Schattierung der Kreise symbolisiert das Buckling der Pb-Atome.

in Abb. 6.14 erklärt werden. Nach diesem Modell ist die Ge(001)-Oberfläche durch ein Lage dimerisierter Pb-Atome abgeschlossen. Die Pb-Bedeckung beträgt 0,75 ML, was gut mit der deponierten Menge an Pb übereinstimmt. Die Pb-Dimere sind senkrecht zu den Ge-Dimeren orientiert und liegen zwischen bzw. auf den Ge-Dimerreihen, wie es pseudomorphem Wachstum entspricht. Die Pb-Dimere sind in Dreierreihen angeordnet. Der Graben, der durch das Fehlen jeder vierten Pb-Dimerreihe gebildet wird, dient vermutlich dem Ausgleich von Verspannungen des Substrats durch den großen kovalenten Radius der Pb-Atome.

Wie in der c(4×2)-Rekonstruktion der reinen Ge(001)-Oberfläche und in der Pb-induzierten (2×2)-Rekonstruktion sind die Dimere im Modell der c(8×4)-Rekonstruktion gebuckelt und es findet ein Ladungstransfer vom niedrigeren Atom zum höheren Atom des Dimers statt (vgl. Abschn. 5.2). Folglich wird eine Konzentration der Zustandsdichte der besetzten (unbesetzten) Zustände über der Position der höheren (niedrigeren) Pb-Dimeratome erwartet und die STM-Messung bildet in Abhängigkeit von der Polarität der Tunnelspannung ausschließlich die Position der höheren oder der niedrigeren Atome der Pb-Dimere ab. Analog zur c(4×2)-Struktur der reinen Ge(001)-Oberfläche (aber im Gegensatz zur (2×2)-Struktur) alterniert die Verkipprungsrichtung der Dimere entlang der Dimerreihenrichtung und senkrecht dazu. Das Buckling kann als Jahn-Teller-Verzerrung beschrieben werden, die die c(8×4)-Rekonstruktion stabilisiert. Wie bereits erwähnt, ist eine Jahn-Teller-Verzerrung für Gruppe-III Dimere in der gleichen geometrischen Anordnung nicht möglich. Dies erklärt, warum Gruppe-III induzierte c(8×4)-Rekonstruktionen auf Si(001) und Ge(001) nicht beobachtet wurden.

Unser Modell für die Ge(001)c(8×4)-Pb Rekonstruktion basiert auf einem Strukturvorschlag von Baski et al. für die Sn-induzierte c(8×4)-Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche, welches sie auf der Grundlage ihrer STM-Messungen erstellt haben [133]. Ihr Modell beinhaltet allerdings noch nicht die Orientierung der Adsorbatstruktur zum Substrat und die

Dimerisierung des Substrats. Die Beobachtungen von Yang et al. hinsichtlich der Struktur der Pb-induzierten Ge(001)c(8 × 4)-Rekonstruktion stimmen mit den unseren vollkommen überein und in der Konsequenz schlagen sie ein Modell vor, welches mit dem unseren identisch ist [124].

Der Versuch unserer Gruppe, die Struktur der Ge(001)c(8 × 4)-Pb Rekonstruktion mittels Oberflächenröntgenbeugung zu untersuchen, ist nicht gelungen. Bei der Aufnahme der *in plane*-Daten waren ausschließlich viertelzählige Reflexe zwischen benachbarten ganzzahligen Reflexen und keine Überstrukturreflexe innerhalb des Quadranten zu erkennen ((4 × 1)-Muster). Da die Oberflächenröntgenbeugung und insbesondere die *in plane*-Messungen sehr empfindlich für die laterale Atomposition, aber weniger für die vertikale Atomposition sind, macht die Beobachtung eines reinen (4 × 1)-Musters auch für eine unversehrte und langreichweitig periodische c(8 × 4)-Rekonstruktion Sinn, denn die c(8 × 4)-Struktur geht in die (4 × 1)-Struktur über, wenn die Atompositionen der c(8 × 4)-Struktur in die (001)-Ebene projiziert werden. Messungen mittels Inverser Photoemission [134], ARUPS [135] und XSW [136] an der Sn-Induzierten c(8 × 4)-Rekonstruktion auf Si(001) unterstützen obiges Modell und zeigen den halbleitenden Charakter der c(8 × 4)-Rekonstruktion und gebuckelte Adsorbat-Adsorbat-Dimere als bestimmendes Strukturelement.

Die Anordnung der Pb-Atome im Modell wie auch der beobachtete Ladungstransfer legt nahe, daß die Pb-Atome an jeweils zwei Ge-Substratatompositionen kovalent gebunden sind. Folglich müssen unter den Pb-Dreierreihen die Ge-Dimerbindungen aufgebrochen sein. Die beiden Ge-Atome im Graben zwischen den Dreierreihen sind jedoch nur an jeweils ein Pb-Atom gebunden, so daß angenommen wird, daß diese Ge-Atome weiterhin dimerisiert sind. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß die c(8 × 4)-Ketten stets über den Ge-Dimerreihen zentriert sind, wenn die c(8 × 4)-Rekonstruktion zusammen mit angrenzenden Ge-Dimerreihen beobachtet werden. Bei einer idealen nicht-dimerisierten Substratlage sollte (1 × 1)-Translationsgeometrie vorliegen und die Dreierkette sollten mit gleicher Wahrscheinlichkeit zwischen den Ge-Dimerreihen wie auf den Dimerreihen zentriert sein. Wird die Dimerisierung des Substrates zugelassen, bleibt bei der Bildung der c(8 × 4)-Rekonstruktion jede zweite Ge-Dimerreihe erhalten, wenn die Pb-Dreierreihe über der Mitte der Ge-Dimerreihen zentriert ist. Bei Zentrierung über dem Graben (die nicht beobachtet wird) muß die ursprüngliche Dimerisierung zunächst komplett aufgehoben werden, bevor die Ge-Atome zur gegenüberliegenden Seite neu dimerisieren können.

Das Aufbrechen von Ge-Dimerbindungen stellt offenbar eine Energiebarriere für die Bildung der c(8 × 4)-Struktur dar und erklärt die Existenz der metastabilen (2 × 2)-Rekonstruktion, für die nach dem allgemein akzeptierten Strukturmodell alle Dimerbindungen des Substrates intakt bleiben. Durch ein kurzes Heizen bei ~ 200 °C wird die notwendige Aktivierungsenergie aufgebracht, weitere Ge-Dimerbindungen zu brechen und die Pb-bedeckte Oberfläche komplett und irreversibel von der (2 × 2)- in die c(8 × 4)-Rekonstruktion zu transformieren.

Die c(8 × 4)-Rekonstruktionen der Gruppe-IV-Metalle Pb und Sn auf Ge(001)- bzw. Si(001)-Oberflächen verhalten sich bezüglich ihrer Struktur sehr ähnlich wie die (2 × N)-Rekonstruktion, die sich bei der Adsorption des klassischen Gruppe-IV Halbleiterelements Ge im Monolagenbereich auf der Si(001)-Oberfläche ausbildet [312]. In der c(8 × 4)- wie in der (2 × N)-Rekonstruktion führen die Adsorbatatome die Kristallstruktur des Substrats fort und benachbarte Adsorbatatome dimerisieren wie auf den reinen Substratoberflächen. Die Symmetrie des Dimers wird durch eine Jahn-Teller-Verzerrung verbunden mit einem Ladungstransfer gebrochen und die Dimere sind gebuckelt. Im Gegensatz zur reinen Substratoberfläche ist die Verkippung der Dimere in den adsorbat-induzierten c(8 × 4)- und

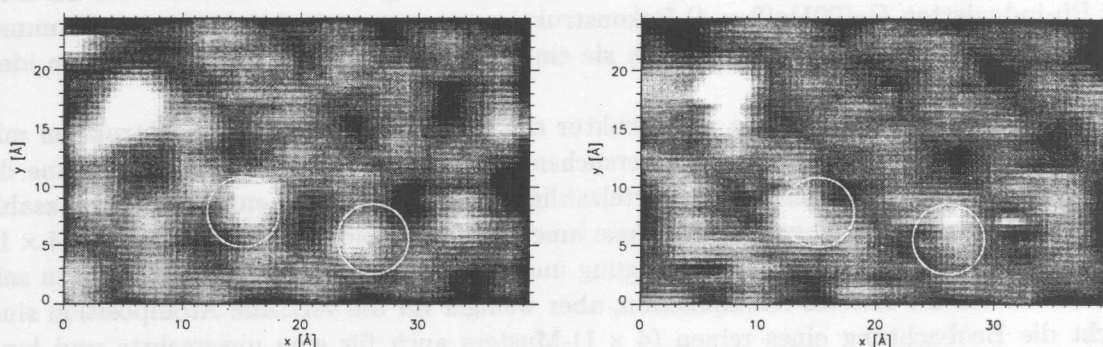


Abbildung 6.15: Ausschnittvergrößerungen aus Abb. 6.12 im Bereich (A) für besetzte (links) und unbesetzte (rechts) Probenzustände. Die eingezeichneten Kreise zeigen den gleichen Ort auf der Probe an und markieren charakteristische helle Defekte auf gebuckelten Ge-Dimerreihen. Die helleren Defekte werden auf substitutionell in die Ge-Dimerreihen eingebaute Pb-Dimere zurückgeführt.

$(2 \times N)$ -Rekonstruktionen stets statisch. Die Verkippungsrichtung alterniert in der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion entlang der Dimerreihenrichtung und senkrecht dazu, während das Buckling in der $(2 \times N)$ -Rekonstruktion in benachbarten Dimerreihen auch in Phase beobachtet wird. Zur Vollendung der kompletten (001)-Lage fehlt in den adsorbat-induzierten Rekonstruktionen jeder N -te Adsorbatdimer innerhalb der Dimerreihen. Die Fehlstellen dienen vermutlich der Kompensation der Verspannungen in der Substratoberfläche, die durch die kovalenten Bindungen an die verhältnismäßig großen Adsorbatatome hervorgerufen werden. Für die $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktionen mit großem Quotienten der kovalenten Radien ($r_{Pb}/r_{Ge} = 1,18$, $r_{Sn}/r_{Si} = 1,20$) ist der Abstand der Fehlstellen klein ($N = 4$, bzw. $N = 5$ für die breiteren Elemente) und für die $(2 \times N)$ -Rekonstruktion mit kleinerem Quotienten ($r_{Ge}/r_{Si} = 1,04$) variiert der Abstand N zwischen 8 und 15.

6.3.4 Substitutionelle Pb-Dimere

Die Abbildung 6.15 zeigt einen weiteren Ausschnitt aus Abb. 6.12, und zwar einen Bereich nahe A mit gebuckelte Ge-Dimerreihen. Wie bereits im Abschnitt 5.2 beschrieben, sind die Dimere entlang der Dimerreihen in alternierender Richtung verkippt. Wegen des Ladungstransfers zwischen den Dimeratomen werden in der Topographie der besetzten Zustände (links) die höheren Dimeratome und in der Topographie der unbesetzten Zustände (rechts) die niedrigeren Dimeratome abgebildet. Bei Umkehr der Tunnelspannungspolarität erscheinen die Dimerreihen somit gespiegelt. Untypisch für die reine Ge(001)-Oberfläche sind die hellen Defekte, von denen zwei durch Kreise markiert sind. Die hellen Defekte fügen sich fehlerlos in die regelmäßige Anordnung der Erhöhungen ein und erscheinen für beide Tunnelspannungen einheitlich um $0,4 \text{ \AA}$ erhöht. Jeder Defekt hat sein Gegenstück auf der Position des gegenüberliegenden Atoms des gleichen Dimers in der Topographie der komplementären Tunnelspannung, d. h. die Defekte bilden ebenfalls Dimere. Defekte mit den beschriebenen Eigenschaften wurden nur nach Pb-Deposition und Tempern beobachtet, so daß die Defekte auf Ge-Pb Dimere oder — aufgrund der einheitlichen Abbildung wahrscheinlicher — auf Pb-Pb Dimere zurückgeführt werden. Wegen der kleinen Korrugationsdifferenz von $0,4 \text{ \AA}$ für beide Tunnelspannungen wird nicht angenommen, daß die Defekt-Dimere sich auf den

Ge-Atomen der ersten Lage befinden. Stattdessen schlagen wir vor, daß die Pb-Atome substitutionelle Plätze in den Ge-Dimerreihen besetzen. Es ist eine Aktivierungsenergie für die Substitution, da diese Defekte ausschließlich auf getemperten Proben beobachtet wurden.

Eine 2-dimensionale Löslichkeit von Pb-Atomen in der obersten Substratlage wurde bereits auf der Ge(111)c(2×8)-Oberfläche gefunden. Die Löslichkeit ist dort allerdings weniger überraschend, da die lateralen Abstände innerhalb der Adatomlage mit $2a$ relativ groß sind. Auf der Ge(001)-Oberfläche dagegen nehmen die Pb-Atome in etwa Positionen wie im Volumengitter ein, obwohl Pb im Ge-Volumen kaum löslich ist [86]. Offenbar ist es nicht notwendig, die durch den Einbau der Pb-Atome induzierten Verspannungen in der Substratlage durch Fehlstellen auszugleichen. Die Möglichkeit der Substitution von Substratomen durch Adsorbatome unter Fortführung der geometrischen Anordnung und des elektronischen Verhaltens unterstreicht die Verwandtschaft der Gruppe-IV Elemente Pb und Ge.

6.3.5 Ge(001)(2103)-Pb

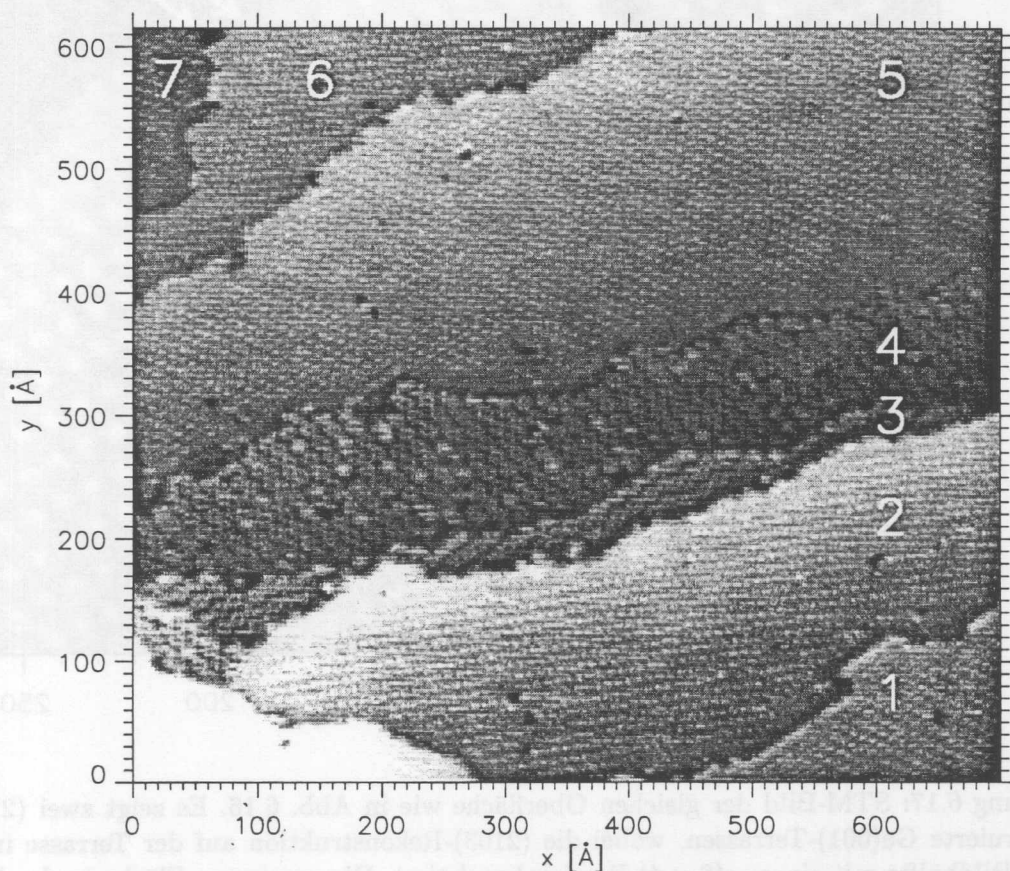


Abbildung 6.16: STM-Übersichtstopographie einer Ge(001)-Oberfläche nach Deposition von 1,5 ML Pb bei RT. Das Bild zeigt sieben Ge(001) Terrassen, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Mit Ausnahme von Terrasse 2 sind alle Terrassen vollständig (2103)- oder vollständig $c(8 \times 4)$ -rekonstruiert ($U = -1,7 \text{ V}$, $I = 10,0 \text{ nA}$).

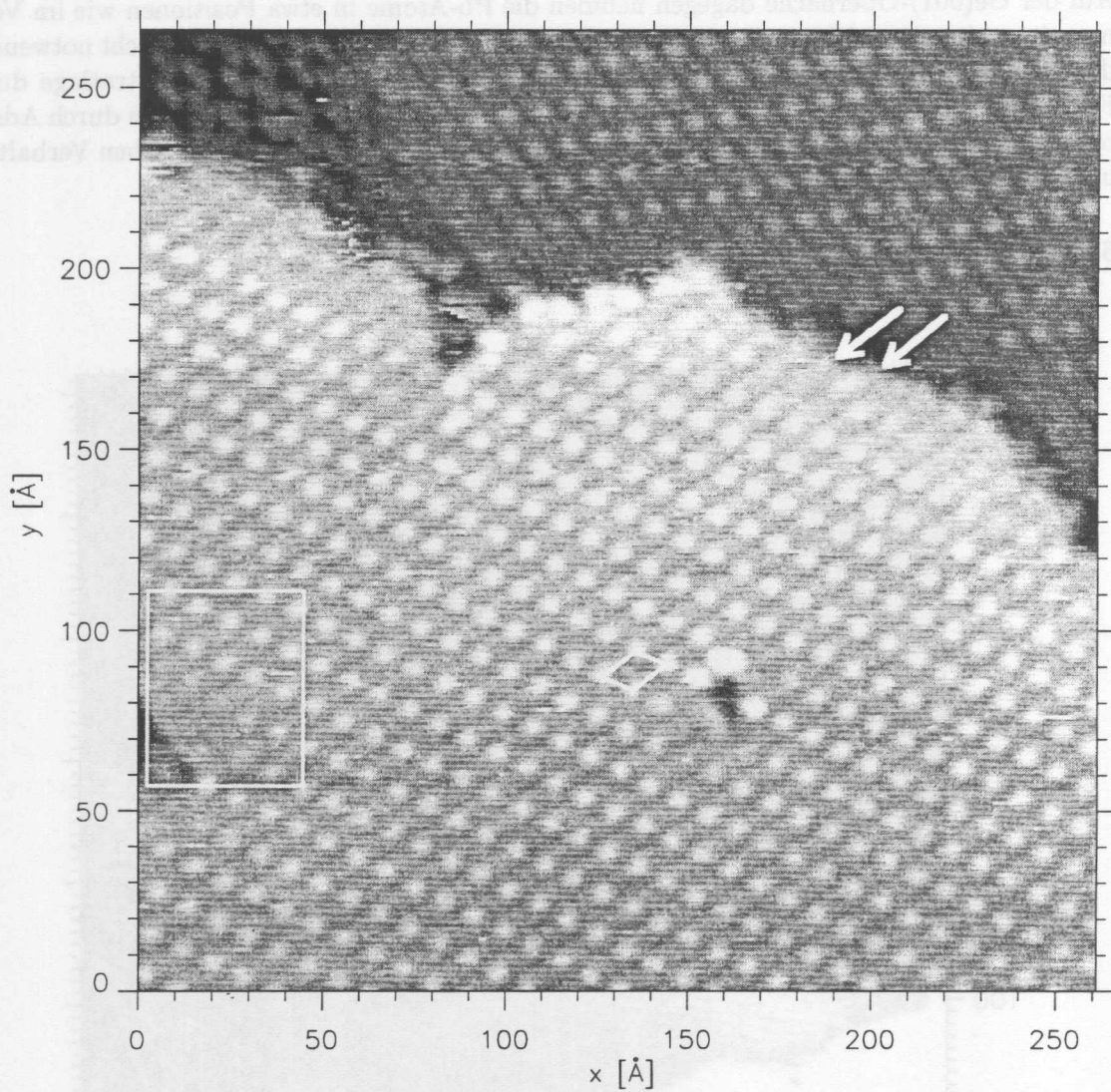


Abbildung 6.17: STM-Bild der gleichen Oberfläche wie in Abb. 6.16. Es zeigt zwei (2103)-rekonstruierte Ge(001)-Terrassen, wobei die (2103)-Rekonstruktion auf der Terrasse in der oberen Bildhälfte mit einem $c(8 \times 4)$ -Bereich koexistiert. Die umrissene Fläche in der Mitte entspricht einer (2103)-Einheitszelle. Die Pfeile weisen auf helle parallele Streifen mit einem Abstand von $2a$ ($U = -1,7 \text{ V}$, $I = 10,0 \text{ nA}$).

Mit steigender Pb-Bedeckung tritt jenseits der Sättigungsbedeckung der $c(8 \times 4)$ -Phase auf der Ge(001)-Oberfläche eine weitere Rekonstruktion hinzu, und zwar die (2103)-Rekonstruktion. Die (2103)-Phase wächst in größeren Domänen und bevorzugt an den unteren Stufenkanten der Ge(001)-Terrassen. Auf flachen Substraten wurden aber auch auf weiten $c(8 \times 4)$ -rekonstruierten Terrassen (2103)-rekonstruierte Inseln beobachtet. Abbildung 6.16 zeigt eine STM-Übersichtstopographie einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 1,5 ML Pb bei RT. Die Fläche der (2103)-Domänen ist auf den sieben abgebildeten Ge-Terrassen nicht gleichmäßig verteilt. Vier Terrassen sind vollständig (2103)-rekonstruiert, während zwei Terrassen vollständig $c(8 \times 4)$ -rekonstruiert sind. Lediglich auf der Terrasse Nr.2 sind (2103)- und $c(8 \times 4)$ -Domänen in Koexistenz. Diese Verteilung läßt darauf schließen, daß die Pb-Atome über die Ge(001)-Terrassenstufen hinweg mobil sind. Die $c(8 \times 4)$ -Domänen sind durch eine hohe Dichte typischer Defekte gekennzeichnet, und zwar durch breitere $c(8 \times 4)$ -Ketten (Doppelketten), durch Antiphasendomänengrenzen und durch einzelne Erhöhungen auf charakteristischen Positionen (in der Mitte der Kettenglieder in der Abbildung der besetzten Zustände). Die (2103)-Domänen sind dagegen mit Ausnahme weniger "Löcher" nahezu defektfrei.

Weitere Eigenschaften der (2103)-Rekonstruktion zeigt Abb. 6.17 in höherer Auflösung. Es sind zwei (2103)-rekonstruierte Ge(001)-Terrassen zu erkennen. Die $c(8 \times 4)$ -rekonstruierte Domäne in der oberen linken Ecke des Bildes befindet sich auf der gleichen Ge-Terrasse wie die sich rechts anschließende (2103)-Domäne. Beide Terrassen zeigen jeweils nur eine (2103)-Domäne. Überhaupt wurden in unseren STM-Aufnahmen Rotation- oder Translationsdomänengrenzen der (2103)-Struktur innerhalb einer Terrasse nur selten beobachtet, obwohl die Symmetrie der schiefwinkligen (2103)-Elementarzelle das Auftreten von vier verschiedenen Orientierungen der Struktur erwarten läßt, die im Beugungsbild auch beobachtet werden (siehe Abb. 6.5).

Die Abbildung der (2103)-Struktur mit STM wird durch eine Erhöhung pro Elementarzelle dominiert. Diese Erhöhungen befinden sich auf hellen Streifen, die einen Abstand von $2a$ voneinander haben. Nahe Stufenkanten oder Lochdefekten fehlen die Erhöhungen und es sind allein die hellen Streifen zu sehen. Abb. 6.18.a zeigt einen Ausschnitt einer (2103)-rekonstruierten Domäne in der Nähe einer Stufenkante in stärkerer Vergrößerung. Trotz der dürftigen Auflösung des Bildes ist klar zu erkennen, daß die helle Streifen nahe der Stufenkante (2×1) -Periodizität aufweisen. Durch Vergleich mit der benachbarten $c(8 \times 4)$ -Domäne in Abb. 6.17 findet man, daß die (2×1) -Reihen in der (2103)-Rekonstruktion parallel zu den Ge-Dimerreihen orientiert sind. Der Höhenkontrast von $1,6 \text{ \AA}$ zwischen der $c(8 \times 4)$ - und (2103)-Phasen im STM-Bild scheint vernünftig und gleicht dem Kontrast zwischen den vergleichbaren Phasen des Systems Pb/Ge(111), nämlich der $\sqrt{3}$ -Monomer-Rekonstruktion und der dicht gepackten $\sqrt{3}$ - β -Phase [98].

Unsere Beobachtungen an der (2103)-Phase stimmen mit denen von Yang et al. [123, 124] weitgehend überein. Für diese Rekonstruktion – wie auch für die Folgenden – weichen Yangs Interpretationen der Meßergebnisse allerdings substantiell von unseren Interpretationen ab, was wesentlich darauf zurückzuführen ist, daß wir zusätzlich Ergebnisse aus SXRD-Messungen heranziehen konnten. Yang et al. schlagen vor, daß die (2103)-Struktur aus molekül-ähnlichen Pb-Clustern auf einer metallischen Dimer-Lage aufgebaut ist. Der Anteil von Pb-Atomen in der Dimer-Lage wird auf $\sim 0,5$ ML geschätzt. Die Höhe der Maxima in der (2103)-Struktur über den Streifen beträgt nach unseren Messungen allerdings nur $0,5 \text{ \AA}$, was für ein Adatom und noch mehr für einen Cluster von Pb-Atomen sehr gering scheint.

Tatsächlich ist es schwierig, allein aus STM-Daten Schlüsse auf die atomare Struktur dichtgepackter, metallischer Adsorbatlagen zu ziehen. V. Jahns et al. führten SXRD-Mes-

sungen an der Ge(001)(2103)-Pb Rekonstruktion durch [137]. Die aus der Messung der gebrochenzahligen Reflexe gewonnene Pattersonfunktion ist in Abb. 6.19 dargestellt. Jahns et al. leiten aus ihren Messungen ein Modell ab, nach der Pb-Atome eine leicht verzerrte, dichtgepackte Pb(111)-Lage bilden. Eine Anordnung der Pb-Atome in Dimerreihen, wie sie Yang et al. vorschlagen und die STM-Bilder suggerieren, kann auf der Grundlage der SXRD-Messungen vollständig ausgeschlossen werden.

Das Phänomen, daß die STM-Abbildungen nicht durch die (momentane) Anordnung der Atome der obersten Atomlage erklärt werden können, wurde bereits für die hochbedeckten $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen der Systeme Pb/Si(111) und Pb/Ge(111) beobachtet [94, 95, 100]. Für letzteres System wurde mittels Stehenden Röntgenwellenfeldern (XSW) [102] und First Principles Rechnungen [109] gezeigt, daß die Pb-Atome in der dichtgepackten Lage eine hohe Mobilität innerhalb der Ebene aufweisen. Da der Meßprozeß eines STM im Vergleich zur Zeitskala atomarer Bewegungen innerhalb der Pb-Lage langsam ist, wurde vorgeschlagen, daß das STM nicht die Position einzelner Pb-Atome mißt, sondern eine nahezu homogene Pb-Lage, welche durch das Substrat moduliert ist. Deshalb scheint es begründet zu versuchen, die Abbildung der (2103)-Rekonstruktion mit STM in ähnlicher Weise als Superposition von Substrat- und Adsorbatsignal zu erklären. Unter dieser Annahme können die (2×1) -rekonstruierten Reihen dem Substrat zugeschrieben werden.

Auf der Grundlage unserer STM-Messungen und den SXRD-Messungen von Jahns et al. [137] schlagen wir ein Strukturmodell für die (2103)-Rekonstruktion vor, welches in Abb. 6.18 (rechts) gezeigt ist. Es schließt gegenüber dem Modellvorschlag von Jahns et al. die oberste Substratlage mit ein. Die Oberfläche des Substrats bildet eine vollständige Lage dimerisierter Ge-Atome, welche durch kleine Kreise symbolisiert werden. Darüber liegt eine quasihexagonale, dichtgepackte Lage Pb-Atome, die durch große Kreise bezeichnet werden. Eine Einheitszelle enthält zehn Pb-Atome, so daß die Pb-Bedeckung $\frac{5}{3}$ ML beträgt. Die Anordnung der Pb-Atome entspricht nahezu einer Pb(111)-Lage im Festkörper. Die Pb-Lage ist gegenüber einer Volumenlage um durchschnittlich 4% komprimiert und zusätzlich in einer Weise verzerrt, daß die Pb-Atome im Ursprung und im Zentrum der Einheitszelle auf hochsymmetrischen Plätzen des Substrats liegen. Pb-Atome auf einem der beiden hochsymmetrischen Positionen (Pedestal-Platz) erscheinen in der STM-Topographie als Erhöhung. Dieser Platz ist im Modell durch dunkle Schattierung hervorgehoben. Die Beobachtung, daß diese Erhebungen nahe Stufenkanten und Lochdefekten in den STM-Topographien fehlen, wird darauf zurückgeführt, daß dort die Phasenbeziehung zwischen Substrat und Adsorbat verloren gegangen ist und somit kein Pb-Atom einen hochsymmetrischen Platz einnimmt.

Nachdem in der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion gegenüber einer kompletten Monolagenbedeckung jeder vierte Pb-Dimer fehlt um dem größeren Radius der Pb-Atome Rechnung zu tragen, erscheint es erstaunlich, daß nach unserem Modell in der (2103)-Struktur die Dichte der Pb-Atome auf der Oberfläche *innerhalb einer Atomlage* um über 100% gesteigert werden kann. Die Begrenzung der Dichte der Pb-Atome in der $c(8 \times 4)$ -Struktur begründete sich jedoch nicht ursächlich aus dem Abstand der Pb-Atome, sondern aus der kovalenten Bindung der Pb-Atome zum Substrat und den daraus resultierenden Verspannungen. Wir nehmen an, daß die Bindung der Pb-Atome in der (2103)-Rekonstruktion zum Substrat seinen kovalenten Charakter verloren hat. Die Auflösung der kovalenten Pb-Ge Bindungen bewirkt neben der Möglichkeit zur Anordnung der Pb-Atome in einer dichtgepackten Lage eine hohe Mobilität der Pb-Atome innerhalb ihrer Domänen und die Wiederherstellung der vollständigen Dimerisierung der Substratlage.

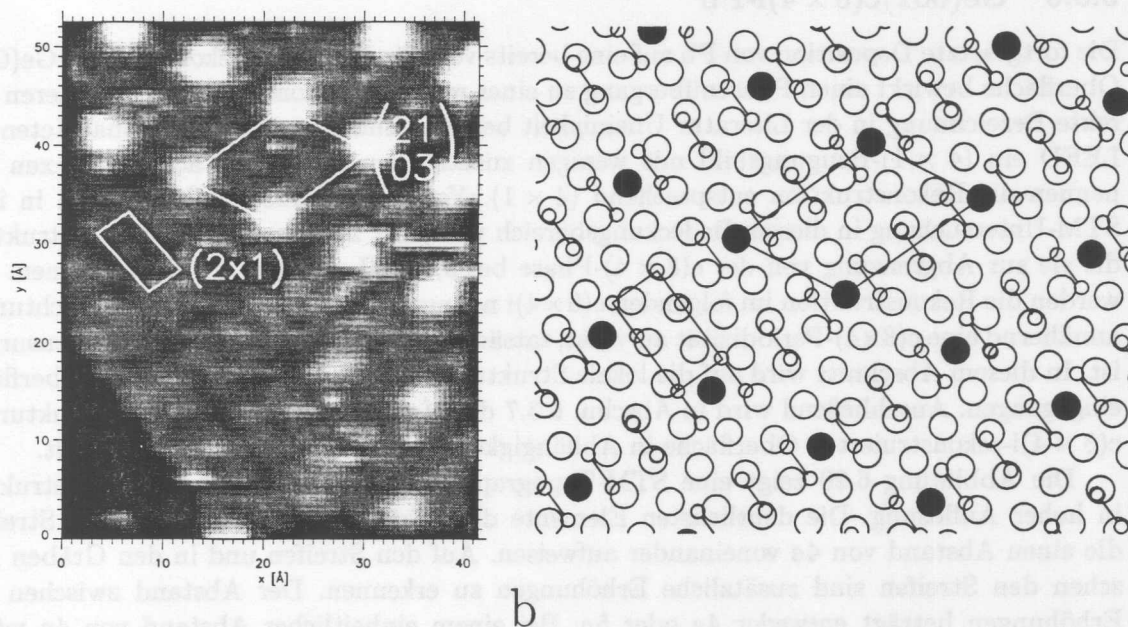


Abbildung 6.18: a: Vergrößerung eines Ausschnitts aus Abb. 6.17 (Kasten). Die Dimerreihen-ähnliche Substruktur der (2103)-Rekonstruktion ist aufgelöst. b: Strukturmodell der Ge(001)(2103)-Pb Rekonstruktion. Kleine Kreise bedeuten dimerisierte Ge-Substratome und große Kreise Atome der dichtgepackten, quasihexagonalen Pb-Adlage. Einige der Pb-Atome (gefüllte Kreise) liegen über einem hochsymmetrischen Pedestal-Platz. (2103)- und (2×1) -Einheitszellen sind eingezeichnet.

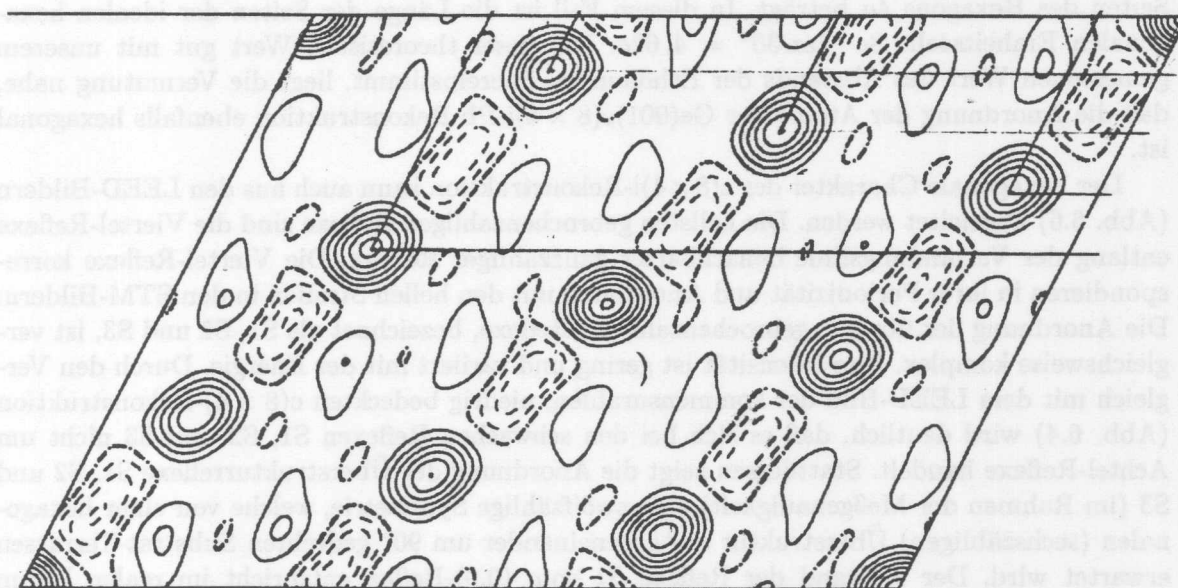


Abbildung 6.19: Pattersonfunktion der gemessenen gebrochenzahligen Strukturfaktoren der Ge(001)(2103)-Pb Rekonstruktion. Die Darstellung umfaßt eine vollständige (2103)-Zelle [137].

6.3.6 Ge(001)c(8 × 4)i-Pb

Die fortgesetzte Deposition von Pb auf eine bereits vollständig (2103)-rekonstruierte Ge(001)-Oberfläche bewirkt einen Phasenübergang zu einer weiteren Rekonstruktion, über deren korrekte Bezeichnung in der Literatur Uneinigkeit besteht. Zhang et al. [121] beobachteten mit LEED ein (4 × 1)-Beugungsbild mit wenigen zusätzlichen schwachen achtel-Reflexen und nennen die Rekonstruktion entsprechend (4 × 1). Yang et al. [123, 124] berichten in ihrer STM-Untersuchung in diesem Bedeckungsbereich von einer zweiten c(8 × 4)-Rekonstruktion, die sie zur Abgrenzung von der c(8 × 4)-Phase bei 0,75 ML mit c(4 × 8)β bezeichnen. Wir werden die Rekonstruktion im folgenden c(8 × 4)i nennen, da sie nach unseren Beobachtungen annähernd eine c(8 × 4)-Periodizität aufweist, tatsächlich aber zum Substrat inkommensurabel ist. In diesem Abschnitt wird auf die lokale Struktur der c(8 × 4)i-rekonstruierten Oberfläche eingegangen. Anschließend wird in Abschn. 6.3.7 die Morphologie und Domänenstruktur der c(8 × 4)i-rekonstruierten Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Die Abbildung 6.20 zeigt eine STM-Topographie der Ge(001)c(8 × 4)i-Rekonstruktion in hoher Auflösung. Die deutlichsten Elemente des Bildes sind regelmäßige helle Streifen, die einen Abstand von 4a voneinander aufweisen. Auf den Streifen und in den Gräben zwischen den Streifen sind zusätzliche Erhöhungen zu erkennen. Der Abstand zwischen den Erhöhungen beträgt entweder 4a oder 5a. Bei einem einheitlicher Abstand von 4a würde die Rekonstruktion einer kommensurablen c(8 × 4)-Rekonstruktion entsprechen, deren Einheitszelle eingezeichnet ist. Der mittlere Abstand zwischen den Erhöhungen wurde auf drei STM-Topographien mit größerem Ausschnitt und von verschiedenen Proben bestimmt. Der Wert wurde gegen eventuelle Drift in den Bildern mit Hilfe des kommensurablen Abstands von 4a zwischen den Streifen korrigiert und beträgt $(4.65 \pm 0.06)a$.

Es ist bemerkenswert, daß dieser Wert durch eine einfach geometrische Konstruktion reproduziert werden kann. Abb. 6.21 zeigt eine hexagonale Einheitszelle auf einem quadratischen Substrat unter der zusätzlichen Bedingung, daß der Abstand zwischen den parallelen Seiten des Hexagons 4a beträgt. In diesem Fall ist die Länge der Seiten der idealen hexagonalen Einheitszelle $8a \cdot \tan 30^\circ = 4,62a$. Da dieser theoretische Wert gut mit unserem gemessenen Wert des Abstands der Erhöhungen übereinstimmt, liegt die Vermutung nahe, daß die Anordnung der Atome der Ge(001)c(8 × 4)i-Pb Rekonstruktion ebenfalls hexagonal ist.

Der hexagonale Charakter der c(8 × 4)i-Rekonstruktion kann auch aus den LEED-Bildern (Abb. 6.6) abgeleitet werden. Die hellsten gebrochenzahligen Reflexe sind die Viertel-Reflexe entlang der Verbindungslinie benachbarter ganzzahliger Reflexe. Die Viertel-Reflexe korrespondieren in ihrer Periodizität und Anordnung mit den hellen Streifen in den STM-Bildern. Die Anordnung der übrigen gebrochenzahligen Reflexe, bezeichnet als S1, S2 und S3, ist vergleichsweise komplex. Ihre Intensität ist gering und variiert mit der Energie. Durch den Vergleich mit dem LEED-Bild der kommensurablen, niedrig bedeckten c(8 × 4)-Rekonstruktion (Abb. 6.4) wird deutlich, daß es sich bei den schwachen Reflexen S1, S2 und S3 nicht um Achtel-Reflexe handelt. Stattdessen zeigt die Anordnung der Überstrukturreflexe S1, S2 und S3 (im Rahmen der Meßgenauigkeit) eine zwölfzählige Symmetrie, welche von einer hexagonalen (sechszähligen) Überstruktur auf gegeneinander um 90° gedrehten Substrat-Terrassen erwartet wird. Der Abstand der Reflexe S1 vom (0,0)-Reflex entspricht im realen Raum $(4.55 \pm 0.20)a$ und ist sowohl mit den mittleren Abstand der Erhöhungen auf den Streifen in den STM-Bildern als auch mit der Seitenlänge der hexagonalen Elementarzelle in der geometrischen Konstruktion in Abb. 6.21 vereinbar.

Bei der Suche nach einem Strukturmodell sollen folgende Beobachtungen einfließen. SXRD-

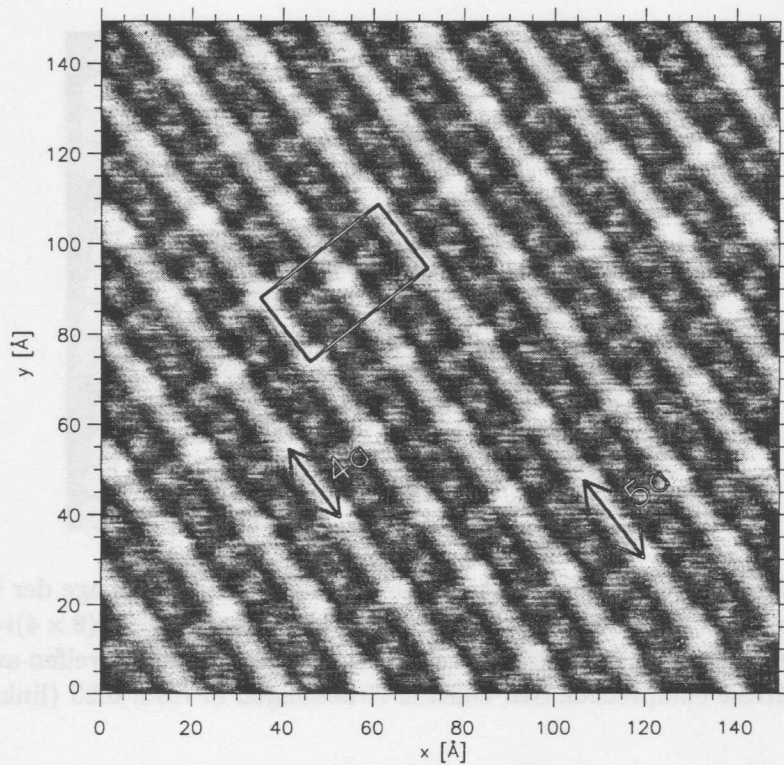


Abbildung 6.20: STM-Topographie der Ge(001)c(8 × 4)i-Rekonstruktion. Die Abstände zwischen den Streifen betragen $4a$ und die Abstände zwischen den Erhöhungen auf den Streifen $4a$ und $5a$. Die eingezeichnete Masche entspricht einer c(8 × 4)-Einheitszelle ($U = +20 \text{ mV}$, $I = 1,3 \text{ nA}$).

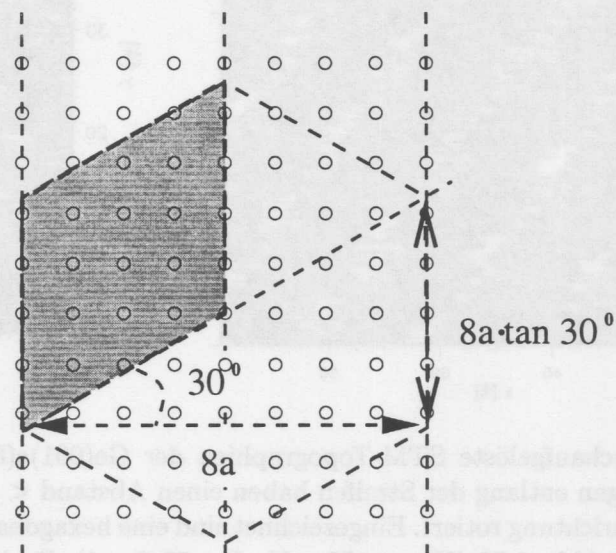


Abbildung 6.21: Geometrische Konstruktion einer hexagonalen Einheitszelle (schattiert) auf einem quadratischen (1 × 1)-Substratgitter (Kreise) unter der Bedingung der Kommensurabilität in einer Richtung.

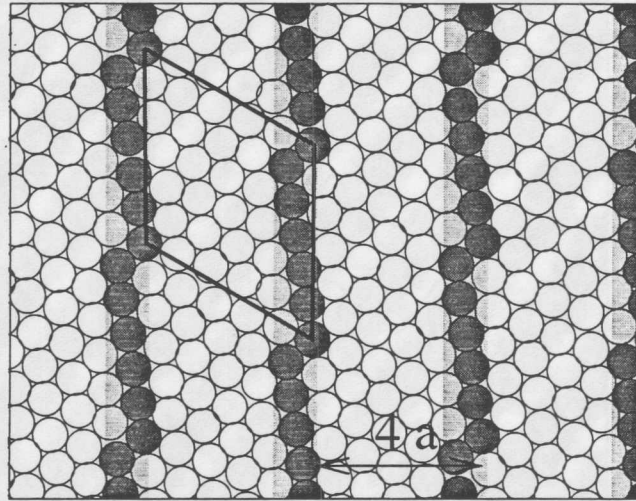


Abbildung 6.22: Mögliche Anordnung der Bleiatome in der ersten Lage der Ge(001)c(8 × 4)i-Rekonstruktion. Die umrandete Fläche entspricht der hexagonalen c(8 × 4)i-Einheitszelle aus Abb. 6.21. Die hellgrauen Bereiche bedeuten die hellen parallelen Streifen aus Abb. 6.20. Die schattierten Kreise entsprechen den hellsten Erhebungen in Abb. 6.23 (links).

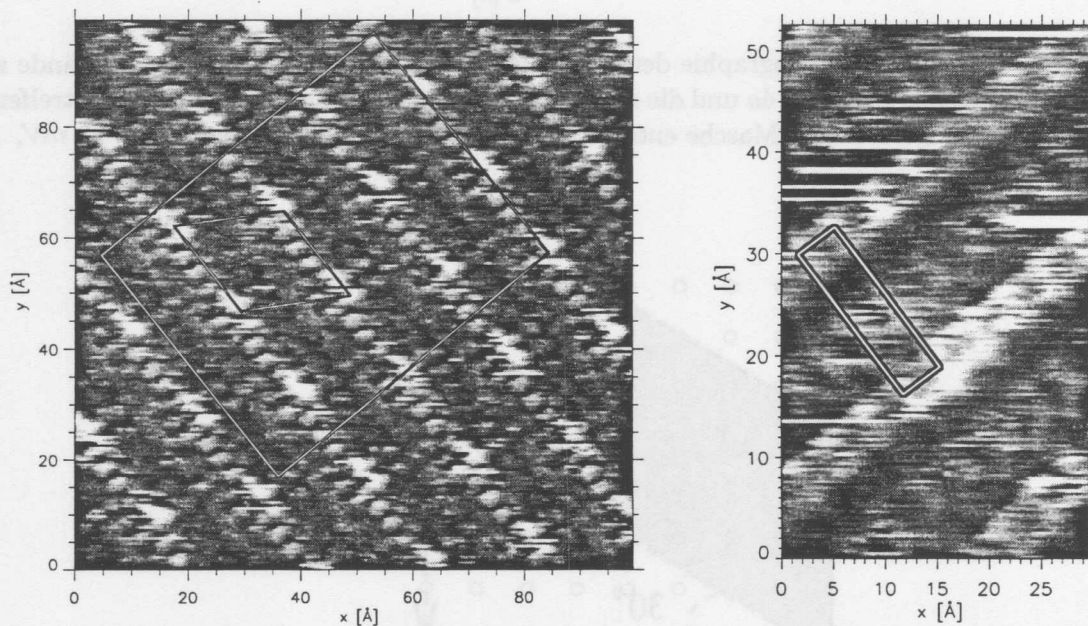


Abbildung 6.23: Hochauflösende STM-Topographien der Ge(001)c(8 × 4)i-Rekonstruktion. Links: Die Erhöhungen entlang der Streifen haben einen Abstand $< 1a$ und ihre Anordnung ist gegen die Streifenrichtung rotiert. Eingezeichnet sind eine hexagonale c(8 × 4)i-Einheitszelle und der Bereich aus Abb. 6.22 ($U = +102 \text{ mV}$, $I = 27,2 \text{ nA}$). Rechts: Dimer-ähnliche Abbildung mit alternierender Höhe der Dimerreihen. Eine (4 × 1)-Einheitszelle ist eingezeichnet ($U = +40 \text{ mV}$, $I = 27,5 \text{ nA}$).

Messungen an den Phasen (2103)- und $c(8 \times 4)i$ von Jahns et al. [138] und die besonderen Eigenschaften des $(2103) \leftrightarrow c(8 \times 4)i$ Phasenübergangs weisen darauf hin, daß die Struktur beider Phasen sehr ähnlich ist. Ferner ist die lokale Pb-Bedeckung der $c(8 \times 4)i$ -Rekonstruktion nur geringfügig höher als die Bedeckung der (2103)-Rekonstruktion. Und schließlich soll wegen der hexagonalen Symmetrie ihres Beugungsbildes angenommen werden, daß die $c(8 \times 4)i$ -Struktur aus hexagonalen Untereinheiten aufgebaut ist.

Eine mögliche Anordnung der Pb-Atome, welche diese Bedingungen erfüllt, ist in Abb. 6.22 gezeigt. Die schattierten Streifen deuten die hellen Streifen mit Abstand $4a$ an, die in den meisten unserer STM-Bilder dieser Rekonstruktion zu erkennen sind, während die Kreise die Atome der dichtgepackten Pb-Lage symbolisieren. Die Anordnung der Pb-Atome im Modell entspricht einer um 5,2% komprimierten und gegen das Substrat um $9,0^\circ$ rotierten Pb(111) Lage. Die resultierende Sättigungsbedeckung von 1,678 ML liegt etwas oberhalb der Bedeckung der (2103)-Rekonstruktion (1,667 ML) und ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen.

Die Details der Abbildung der $c(8 \times 4)i$ -Phase in unseren STM-Bildern zeigten sich stark abhängig vom Zustand der Tunnelspitze und den Tunnelparametern, insbesondere für Tunnelspannungen kleiner 0,1 V. Auf einigen Bildern, wie Abb. 6.23 links, ist eine Unterstruktur auf den hellen Streifen zu erkennen, die in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem Modell in Abb. 6.22 steht. Die Anordnung der Erhöhungen ist um einen kleinen Winkel gegen die Richtung der Streifen gedreht und die Abstände der Erhöhungen sind $< 1a$. Die Abbildung der Unterstruktur auf den Streifen gleicht der atomaren Anordnung der Adsorbat-Lage. In Abb. 6.23 rechts, welche bei niedrigerer Tunnelspannung aufgenommen wurde, verliert die Abbildung die Ähnlichkeit mit dem Modell der Adsorbatlage und zeigt Reihen mit dimer-artiger Unterstruktur. Die Helligkeit der Reihen alterniert, so daß die Abbildung (4×1) -Periodizität aufweist. Wir nehmen an, daß wie im Falle der (2103)-Rekonstruktion in der Abbildung der Dimere Eigenschaften des Substrats wiedergegeben werden. Ebenso vermuten wir, daß die diskreten Abstände der Erhöhungen auf den Streifen in Abb. 6.20 von $4a$ bzw. $5a$ ebenfalls auf Positionen von Substratatom zurückzuführen sind und sich diese Substratatom durch eine spezielle Koordination zu den darüberliegenden Adsorbatatom auszeichnen.

Wie bereits erwähnt, beobachteten Yang et al. in ihren STM-Studien an Stelle der $c(8 \times 4)i$ -Rekonstruktion eine weitere kkommensurable $c(8 \times 4)$ -Phase, die sie $c(4 \times 8)\beta$ nennen [123, 124]. Soweit die veröffentlichten Abbildungen einen Vergleich zulassen, ist zwischen ihren und unseren STM-Topographien kein charakteristischer Unterschied festzustellen. Da sie die $c(8 \times 4)$ -Periodizität nur gelegentlich und ausschließlich auf Abbildung mit kleinem Ausschnitt beobachtet haben, erscheint es nicht unmöglich, daß es sich bei beiden Phasen um die gleiche Struktur handelt und Yang et al. die Inkommensurabilität der Struktur übersehen haben. Wie bereits für die (2103)-Phase schlagen sie für die $c(8 \times 4)\beta$ -Rekonstruktion ein Strukturmodell mit einer gemischten Pb-Ge Dimerlage und darüberliegenden Pb-Clustern vor. Ein Dimermodell ist nach Kenntnis der SXRD-Messungen [138] aber auszuschließen.

Folgt man unseren Vorschlägen für die Struktur der (2103)- und $c(8 \times 4)i$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberflächen, sind die Parallelen zu den Pb-induzierten Rekonstruktionen der Ge(111)-Oberfläche im vergleichbaren Bedeckungsbereich ($\sqrt{3}\beta$ -Phase und gestreifte Phase) erstaunlich. Obwohl die Symmetrie und die Bindungsverhältnisse der (001)- und der (111)-Oberfläche sehr verschieden sind, bilden sich auf beiden Oberflächen dichtgepackte, z. T. verzerrte Pb(111)-Lagen aus. Die Oberflächen zeigen jeweils große, defektarme Domänen. Da STM-Messungen auf den hochbedeckten Flächen im Gegensatz zu den (2×2) - und $c(8 \times 4)$ -rekonstruierten Flächen bei Tunnelspannungen nahe dem Fermi-Niveau möglich sind, darf angenommen werden, daß die hochbedeckten Oberflächen metallisch sind. Auf beiden Ober-

flächen folgen mit geringfügig erhöhter Bedeckung auf eine dichtgepackte kommensurable Phase eine inkommensurable Phase. Während auf der Ge(111)-Oberfläche die Pb(111)-Lage in der kommensurablen Phase isotrop komprimiert ist und durch den Einbau zusätzlichen Bleis anisotrop komprimiert wird, wird auf der Ge(001)-Oberfläche beim Übergang von der kommensurablen zur inkommensurablen Phase die anisotrope Verspannung der Pb(111)-Lage aufgehoben.

Auf beiden Substratoberflächen scheinen die STM-Abbildungen der hochbedeckten metallischen Phasen bei geeigneten Tunnelparametern weniger von den Adsorbatatomen als von den darunterliegenden Substratomen bestimmt zu sein. Die Ge(111)-Oberfläche stellt sich in den entsprechenden Abbildungen als verzerrte ideale (1×1) -Oberfläche dar. Das Ge(001)-Substrat unter der Pb(111)-Lage scheint dagegen dimerisiert zu sein.

Nach unseren Beobachtungen stellt sich die Dimerisierung die obersten Ge(001)-Lage als Funktion der Pb-Bedeckung also folgendermaßen dar: Die Pb-Atome der (2×2) -Rekonstruktion mit einer lokalen Bedeckung von 0,5 ML binden allein an die freien Dangling Bonds der Ge(001) (2×1) -Oberfläche und die Dimerisierung der Substratoberfläche bleibt vollständig erhalten. Bei der Bildung der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion mit einer lokalen Bedeckung von 0,75 ML wird wegen der größeren Anzahl gerichteten Bindungen der Pb-Atome zum Substrat zumindest jede zweite Dimerbindung des Substrats aufgebrochen. Die Rekonstruktionen (2103) - und $c(8 \times 4)i$ - mit lokaler Pb-Bedeckungen von $\frac{5}{3}$ ML und darüber bildet eine metallische Pb(111)-Lage aus und der kovalente Charakter der Adsorbat-Substrat-Bindung geht verloren. Unter diesen Bedingungen scheint es energetisch günstig zu sein, daß die Substratome erneut vollständig dimerisieren. In Abschn. 6.3.8 wird gezeigt werden, daß die Dimerisierung der Substratlage in der (1×5) -Rekonstruktion vollständig aufgehoben ist. Die Notwendigkeit sämtliche Dimer-Bindungen zu brechen erklärt auch, weswegen die (1×5) -Rekonstruktion (zusammen mit der "Rauhen Phase") die einzige Struktur dieses Systems ist, die sich nicht bei Raumtemperatur, sondern erst oberhalb 300 °C bildet.

6.3.7 Mikrofacettierung

Einen weiteren interessanten Aspekt der Rekonstruktionen mit höheren Pb-Bedeckungen stellen die Veränderungen in der mesoskopischen Morphologie nach dem Tempern der Probe dar. Die STM-Topographie in Abb. 6.24.a zeigt eine Ge(001) $c(8 \times 4)i$ -rekonstruierte Oberfläche nach dem Aufdampfen von 1,7 ML Pb bei Raumtemperatur. Die Oberfläche weist gut geordnete Domänen mit einer typischen Größe von $\sim (200 \times 200) \text{ \AA}^2$ auf. Die Domänen werden durch Antiphasendomänenwände getrennt, die parallel oder senkrecht zu den hellen Streifen der $c(8 \times 4)i$ -Rekonstruktion verlaufen. Die Verschiebung zwischen den Domänen beträgt $1a$. Die Morphologie der Terrassen der bleibedeckten Oberflächen gleicht vor dem Tempern vollständig der reinen Ge(001) (2×1) -Oberfläche. Es werden ausschließlich Einzelstufen beobachtet und ihre Verlauf ist meandrierend.

Anschließend wurde die Probe bei $\sim 300 \text{ °C}$ für 5 min getempert. Während sich die $c(8 \times 4)i$ -Rekonstruktion nach dem Abkühlen der Probe wieder einstellt und keine Änderungen ihrer mikroskopischen Struktur beobachtet werden, zeigen sich die morphologischen Eigenschaften der Oberfläche drastisch verändert (siehe Abb. 6.24.b). Durch das Tempern werden alle Antiphasendomängengrenzen ausgeheilt, so daß die Größe der Domänen nur durch die Größe der Terrassen begrenzt wird. Darüber hinaus ändert sich die Größe und die Form der Terrassen. Auf den getemperten Proben fanden wir häufig Doppel-, Dreifach- und höhere Mehrfachstufen, welche bevorzugt in hochsymmetrische $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen verlaufen. Im Gegensatz zu den stark meandrierenden Stufenkanten auf der reinen Ge(001)-Fläche sind die

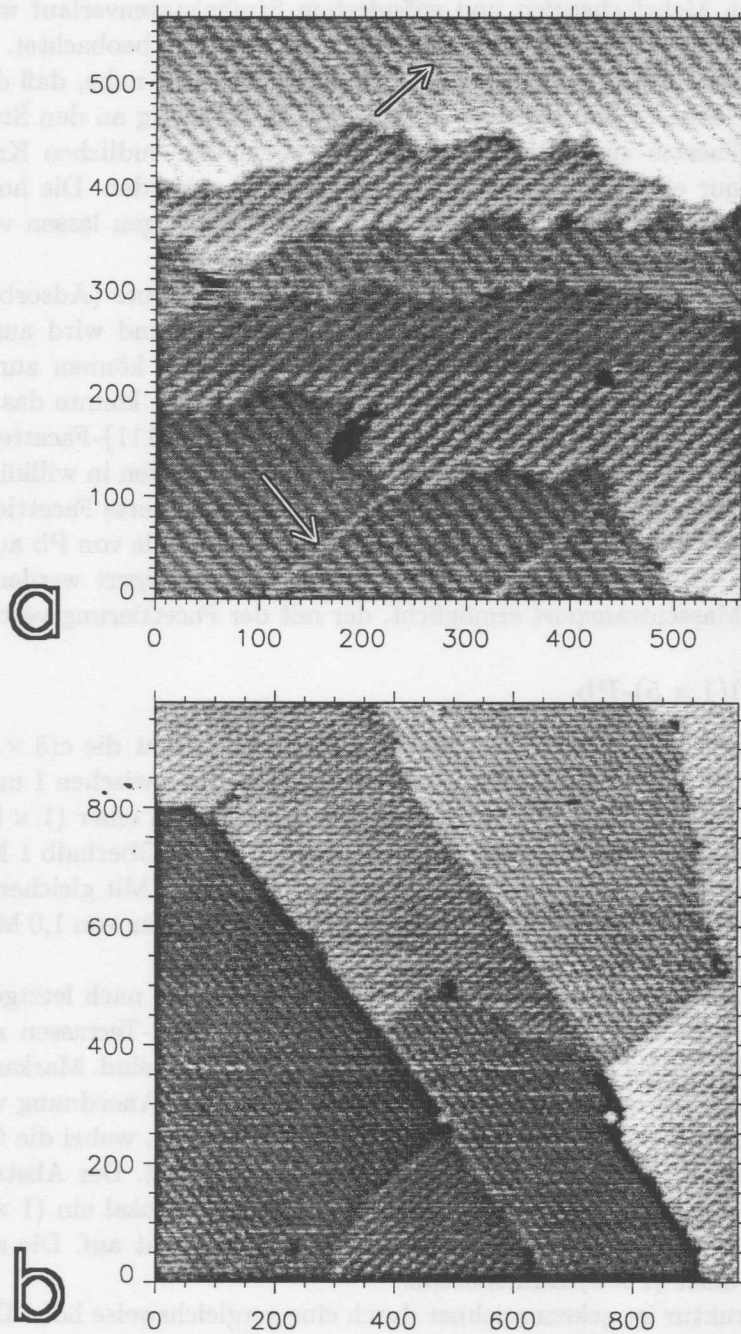


Abbildung 6.24: STM-Topographien $c(8 \times 4)_i$ -rekonstruierter Ge(001)-Oberflächen nach Deposition von 1,7 ML Pb bei RT (a) und nach dem Tempern bei $\sim 300^\circ\text{C}$ (b). Die Oberfläche in (a) weist ausschließlich monoatomare Stufen auf und zeigt mehrere Antiphasen-Domänenwände (Pfeile) ($U = +2,0\text{ V}$, $I = 2,2\text{ nA}$). Die Stufenkanten der Oberfläche in (b) verlaufen bevorzugt entlang hochsymmetrischen Richtungen und sind z. T. zu Mehrfachstufen (Mikrofacetten) zusammengelaufen. Domänengrenzen werden nicht beobachtet ($U = -0,6\text{ V}$, $I = 1,0\text{ nA}$).

Stufenkanten der $c(8 \times 4)$ -rekonstruierten Oberflächen nach dem Tempern deutlich gerader. Das Auftreten von Mehrfachstufen und geändertem Stufenkantenverlauf wurde in gleicher Weise auch für (2103)- und (1×5) -rekonstruierten Oberflächen beobachtet.

Die Geradlinigkeit der Mehrfachstufen legen die Vermutung nahe, daß die Stufenkanten eine einheitliche Fläche – eine Facette – bilden. Für die Steigung an den Stufenkanten, also der Neigung der Facette zur (001)-Ebene, konnte wegen des endlichen Krümmungsradius der Tunnelspitze nur eine untere Grenze von 25° bestimmt werden. Die hohe Steigung der Stufenkanten zusammen mit der Orientierung in $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen lassen vermuten, daß es sich bei den Mehrfachstufen um $\{111\}$ -Mikrofacetten handelt.

Die Facettierung (gestufter) Oberflächen durch Fremdelemente (Adsorbate oder Verunreinigungen) ist ein wohlbekanntes Phänomen [17, 139, 140] und wird ausführlich in Abschn. 2.3 und Kap. 9 behandelt. Folgende zwei Mechanismen können zur Pb-induzierten (Mikro-)Facettierung der Ge(001)-Oberfläche beitragen. Erstens könnte das Blei die Gleichgewichtsform des Kristalls (*equilibrium crystal shape*) ändern. $\{111\}$ -Facetten bieten günstigere Bindungsverhältnisse für die Adsorbat-Atome als Einzelstufen in willkürlicher Richtung [140]. Die freie Energie der Oberfläche wird so durch Pb-stabilisierte Facettierung der Stufen erniedrigt. Zweitens könnte durch die Bleiadsorption, wie im Falle von Pb auf Ge(111) [141], möglicherweise die Selbst-Diffusion der Oberflächenatome gesteigert werden. Dadurch wird der beträchtliche Massentransport ermöglicht, der mit der Facettierung verbunden ist.

6.3.8 Ge(001)(1×5)-Pb

Wie in der Präparationsvorschrift in Abb. 6.3 angegeben, macht die $c(8 \times 4)$ - und (2103)-rekonstruierte Ge(001)-Oberfläche in einem Bedeckungsbereich zwischen 1 und 1,7 ML durch Nachtempern bei 300°C einen irreversiblen Phasenübergang zu einer (1×5) -Struktur. Die Sättigungsbedeckung der (1×5) -Rekonstruktion beträgt 1 ML. Oberhalb 1 ML befindet sich die (1×5) -Phase in Koexistenz mit Domänen der (2103)-Phase. Mit gleichem Ergebnis kann die (1×5) -Rekonstruktion auch in einem Schritt durch Aufdampfen von 1,0 ML Pb bei 300°C präpariert werden.

Die Struktur der (1×5) -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche nach letztgenannter Präparation zeigt Abb. 6.25. Auf dem oberen Bild sind drei Ge(001)-Terrassen zu erkennen, die durch monoatomare Stufen der Höhe $1,4 \text{ \AA}$ voneinander getrennt sind. Markantestes Merkmal der Struktur auf den Terrassen sind runde Erhöhungen, in der Anordnung von Doppelstreifen. Die Doppelstreifen verlaufen geradlinig in $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen, wobei die Orientierung der Streifen beim Übergang zur nächsten (001)-Netzebene alterniert. Der Abstand der Doppelstreifen beträgt $5a$ und die Maxima der Doppelstreifen bilden lokal ein (1×1) -Muster. Die Anordnung der Maxima weist demnach eine (1×5) -Periodizität auf. Die stark umrandete Fläche entspricht einer (1×5) -Einheitszelle.

Die (1×5) -Struktur ist gekennzeichnet durch eine vergleichsweise hohe Defektdichte. Die Anordnung der Erhöhungen der Doppelstreifen ist gewöhnlich unvollständig und die Erhöhungen sind oftmals gegen ihre Gitterposition verschoben. Auf hochaufgelösten Topographien wie dieser kann zwischen den Doppelreihen eine Unterstruktur aufgelöst werden. Die Unterstruktur erscheint $\sim 1,5 \text{ \AA}$ tiefer als die Doppelreihen und weist entlang der Reihen ebenfalls eine $1a$ Periodizität auf. Um die Details der (1×5) -Rekonstruktion deutlicher zeigen zu können, wird ein Ausschnitt des oberen Bildes (Kasten) darunter noch einmal vergrößert dargestellt. Am Ende einer der Doppelreihen (A) markieren die Pfeile eine Reihe von fünf Erhöhungen, die senkrecht zu der Doppelreihe orientiert ist und der Unterstruktur zugeordnet wird. Wir nehmen an, daß die Unterstruktur auf diese Weise auch unter den Streifen fortgeführt wird.

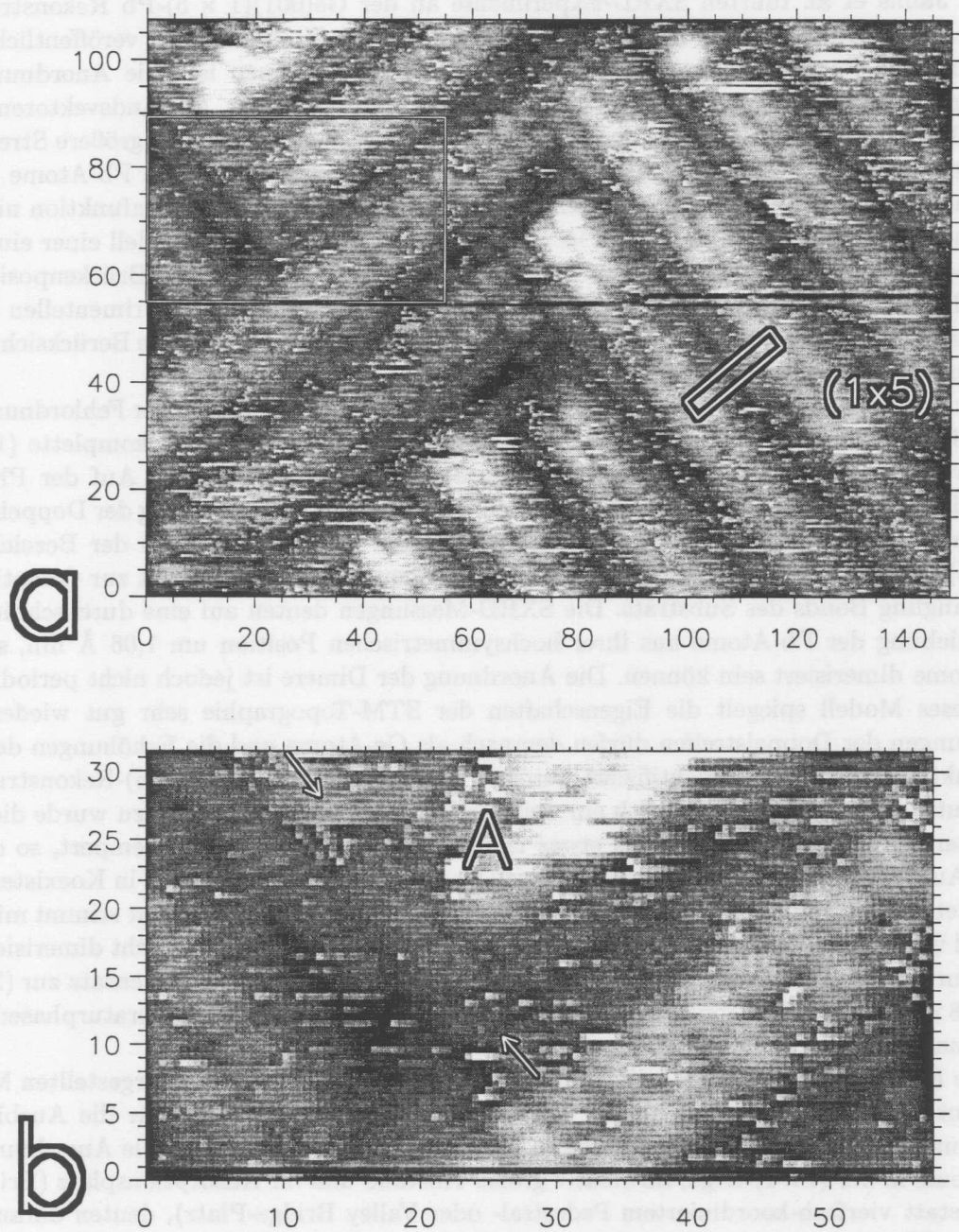


Abbildung 6.25: STM-Topographien einer Ge(001)(1 × 5)-Pb Rekonstruktion nach Deposition von 1,0 ML Pb bei 300 °C. Der Ausschnitt (a) zeigt auf drei Ge-Terrassen die (1 × 5)-Phase, die durch helle Doppelreihen gekennzeichnet ist ($U = +72 \text{ mV}$, $I = 0,2 \text{ nA}$). In (b) ist ein Ausschnitt der oberen Abbildung (Kasten) vergrößert dargestellt. Am Ende einer Doppelreihe (A) ist zwischen den Pfeilen eine Unterstruktur mit (1 × 1)-Periodizität zu erkennen.

Die Unterstruktur hat demnach (1×1) -Periodizität. Relativ zu dieser (1×1) -Lage befinden sich die Erhöhungen der Doppelstreifen fehlgeordnet in der Nähe von Brückenpositionen.

V. Jahns et al. führten SXRD-Experimente an der Ge(001) (1×5) -Pb Rekonstruktion durch. Ihre Ergebnisse sind in der Dissertationschrift von V. Jahns [128] veröffentlicht, aus der auch die Pattersonfunktion in Abb. 6.27 (links) entnommen ist. Die Anordnung der Abstandsvektoren entspricht im wesentlichen der Anordnung der Abstandsvektoren einer Ge(001)-Lage. Da die Pb-Atome gegenüber den Ge-Atomen eine erheblich größere Streukraft besitzen, wird die Pattersonfunktion durch die Pb-Atome dominiert. Die Pb-Atome bilden demnach eine (1×1) -Lage. Eine fünffache Überperiode ist in der Pattersonfunktion nicht zu erkennen. Angeregt durch unsere STM-Topographien wurde das Startmodell einer einfacher (1×1) -Lage von Pb-Atomen auf dem Ge(001)-Substrat um Ge-Atome auf Brückenpositionen über der (1×1) Pb-Lage erweitert, wodurch die Anpassung an die experimentellen Daten verbessert werden konnte. Ein Austausch der Atomsorten Ge \leftrightarrow Pb oder die Berücksichtigung nur einer Atomsorte verschlechterte die Anpassung.

Ihr Strukturmodell der (1×5) -Rekonstruktion ohne Berücksichtigung der Fehlordnung, die diese Struktur auszeichnet, ist in Abb. 6.27 (rechts) wiedergegeben. Eine komplette (1×1) -Lage von Pb-Atomen auf Brückenplätzen bedeckt die oberste Ge-Lage. Auf der Pb-Lage liegen in Doppelreihen und auf Brückenplätzen Ge-Atome. Die Orientierung der Doppelreihen zu den Atomen der obersten Substratlage wird durch die Reihenfolge in der Bezeichnung ' (1×5) ' korrekt wiedergegeben, d. h. die Doppelreihen verlaufen senkrecht zur Orientierung der Dangling Bonds des Substrats. Die SXRD-Messungen deuten auf eine durchschnittliche Verschiebung der Pb-Atome aus ihrer hochsymmetrischen Position um 1,06 Å hin, so daß Pb-Atome dimerisiert sein können. Die Anordnung der Dimere ist jedoch nicht periodisch.

Dieses Modell spiegelt die Eigenschaften der STM-Topographie sehr gut wieder. Die Erhöhungen der Doppelstreifen dürfen demnach als Ge-Atome und die Erhöhungen der Unterstruktur als Pb-Atome identifiziert werden. Die Orientierung der (1×5) -Rekonstruktion zum Substrat wurde von uns durch ein weiteres Experiment überprüft. Dazu wurde die Probe unter RHEED-Beobachtung bei etwas niedrigerer Temperatur nachgetempert, so daß in STM-Aufnahmen auf einer Ge(001)-Terrasse (1×5) - und $c(8 \times 4)$ -Domänen in Koexistenz beobachtet werden konnten. Die Orientierung der (1×5) -Struktur zum Substrat stimmt mit dem Modell überein. Die Annahme, daß die oberste vollständige Substratlage nicht dimerisiert ist, wird durch die Beobachtung gestützt, daß die (1×5) -Rekonstruktion im Gegensatz zur (2103) - und $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion keinen (2×1) - sondern einen (1×1) -Hochtemperaturphasenübergang macht.

Die Ergebnisse der SXRD- und STM-Messungen fügen sich im oben dargestellten Modell sehr gut zusammen. Dennoch ist die Frage nach der treibenden Kraft für die Ausbildung dieser ungewöhnlichen Struktur schwer zu beantworten. Die kommensurable Anordnung der Pb-Atome in der (1×1) -Lage, ihr relativ großer Abstand und ihr Adsorptionsplatz (Brückenplatz, statt vierfach-koordiniertem Pedestal- oder Valley Bridge-Platz), deuten darauf hin, daß die Pb-Atome in der (1×5) -Struktur wie in der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion kovalent zu den Substratatomten binden. Dann stellt sich die Frage, welche Rolle die weiteren zwei Valenzelektronen pro Pb-Atom einnehmen und was diese Anordnung gegenüber der $c(8 \times 4)$ -Struktur begünstigt. Sind die Pb-Atome wie vermutlich in der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion sp^3 -hybridisiert, bleiben ohne Bindungen zu benachbarten Pb-Atomen zwei Dangling Bonds pro Pb-Atom ungesättigt. Die Ge-Atome der Doppelreihe könnten dazu dienen, zumindest einen Teil der Dangling Bonds der Blei-Lage abzusättigen. Gegen die Vorstellung von gerichteten Pb-Bindungen spricht neben der unzureichenden Absättigung der Dangling Bonds auch der Adsorptionsplatz der Ge-Atome über den Ge-Atomen der ersten Substratlage. Für Pb-Atome

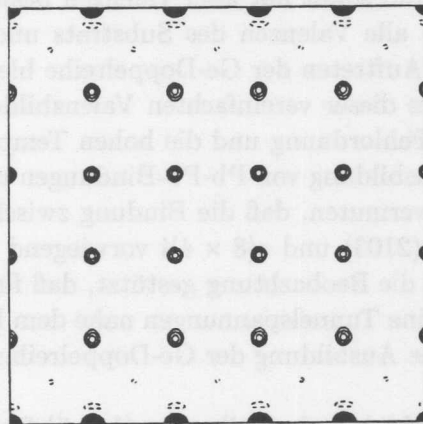


Abbildung 6.26: Links: Pattersonfunktion der (1×5) -Rekonstruktion unter Berücksichtigung aller beobachteten Reflexe. Es sind fünf (1×5) -Zellen dargestellt. Die Maxima entsprechen den interatomaren Abständen einer Ge(001) (1×1) -Atomlage (aus [128])

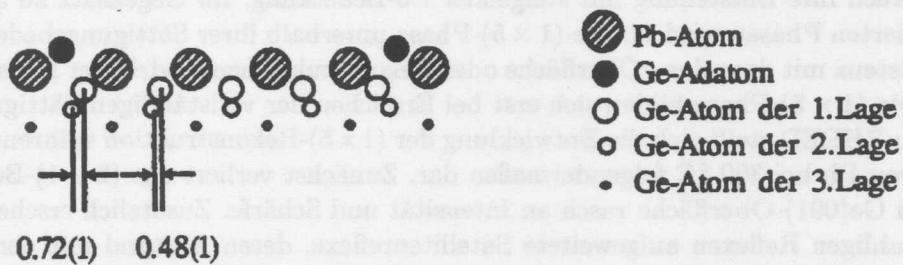
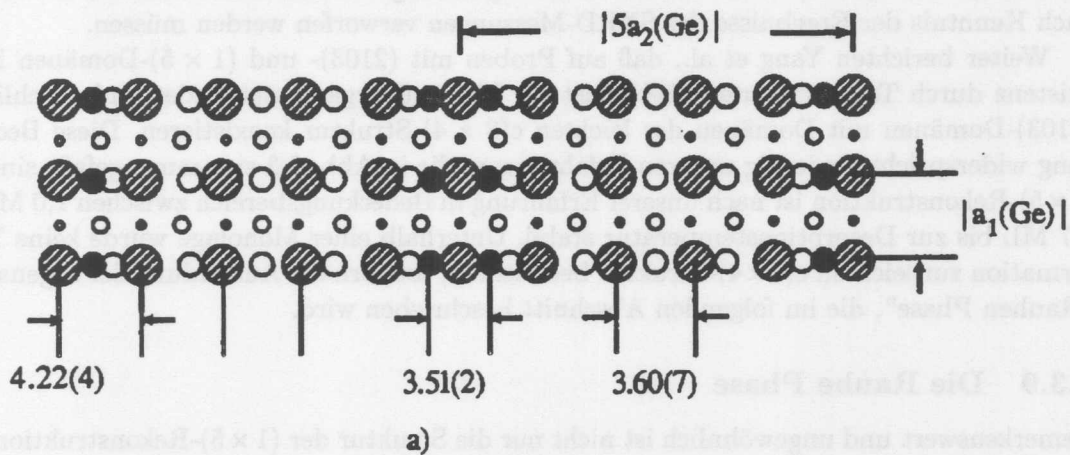


Abbildung 6.27: Strukturmodell der (1×5) -Rekonstruktion ohne Berücksichtigung der Fehlordnung (aus [128]).

mit tetraedrischen Bindungswinkeln würden die Ge-Atome der Doppelreihe über den Atomen der dritten Substratlage erwarten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß die Pb-Atome nicht sp^3 -hybridisiert sind und somit nur zwei Valenzen besitzen. Durch die Adsorption der (1×1) -Pb-Lage können so alle Valenzen des Substrats und der Adsorbatlage abgesättigt werden. Das Motiv für das Auftreten der Ge-Doppelreihe bleibt dabei unklar.

Wahrscheinlich ist keines dieser vereinfachten Valenzbilder zutreffend, denn sie erklären nicht den hohen Anteil an Fehlordnung und die hohen Temperaturfaktoren in der Pb-Lage, die auf eine Tendenz zur Ausbildung von Pb-Pb-Bindungen und eine hohe Beweglichkeit der Pb-Atome hindeuten. Wir vermuten, daß die Bindung zwischen den Pb-Atomen wie in den dichtgepackten Strukturen (2103) und $c(8 \times 4)_i$ vorwiegend metallischen Charakter haben. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß für die Auflösung der Pb-Lage in den STM-Topographien kleine Tunnelspannungen nahe dem Fermi-Niveau notwendig waren. Ein schlüssiges Motiv für die Ausbildung der Ge-Doppelreihe bietet aber auch dieser Ansatz nicht.

Yang et al. [124] beobachteten ebenfalls eine (1×5) -Rekonstruktion, konnten in ihren STM-Bildern aber lediglich Reihen im Abstand von $5a$ auflösen. Die Erhöhungen auf den Reihen waren im allgemeinen ungeordnet, gelegentlich waren sie in kleinen Bereichen zickzackförmig angeordnet. Diese Reihen können den Ge-Doppelreihen in unseren Abbildungen zugeordnet werden, für die, abhängig von der Präparation, ebenfalls eine hohe Dichte an Fehlstellen beobachtet wurde. Sie schlagen alternativ zwei Strukturmodelle vor, die wie für die (2103) - und $c(8 \times 4)_i$ -Rekonstruktion auf regelmäßigen Dimerreihen basieren und deshalb nach Kenntnis der Ergebnisse der SXR-D-Messungen verworfen werden müssen.

Weiter berichten Yang et al., daß auf Proben mit (2103) - und (1×5) -Domänen in Koexistenz durch Tempern unter Pb-Verlust ein Phasenübergang stattfindet und anschließend (2103) -Domänen mit Domänen der leichten $c(8 \times 4)$ -Struktur koexistieren. Diese Beobachtung widerspricht eindeutig unseren Erfahrungen, die in Abb. 6.3 zusammengefaßt sind. Die (1×5) -Rekonstruktion ist nach unserer Erfahrung in Bedeckungsbereich zwischen 1,0 ML und 1,7 ML bis zur Desorptionstemperatur stabil. Unterhalb einer Monolage wurde keine Transformation zur leichten $c(8 \times 4)$ -Struktur beobachten, sondern die Ausbildung der sogenannten "Rauhen Phase", die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

6.3.9 Die Rauhe Phase

Bemerkenswert und ungewöhnlich ist nicht nur die Struktur der (1×5) -Rekonstruktion, sondern auch ihre Entstehung mit steigender Pb-Bedeckung. Im Gegensatz zu alle übrigen Pb-induzierten Phasen wird für die (1×5) -Phase unterhalb ihrer Sättigungsbedeckung nicht die Koexistenz mit der reinen Oberfläche oder Rekonstruktionen niedrigerer Bedeckung beobachtet. Die (1×5) -Phase bilden sich erst bei Erreichen der vollständigen Sättigungsbedeckung.

Im RHEED stellt sich die Entwicklung der (1×5) -Rekonstruktion während des Aufdampfens von Pb bei 300 °C folgendermaßen dar. Zunächst verliert das (2×1) -Beugungsbild der reinen Ge(001)-Oberfläche rasch an Intensität und Schärfe. Zusätzlich erscheinen neben den ganzzahligen Reflexen aufgeweitete Satellitenreflexe, deren Abstand mit der Pb-Bedeckung zunimmt. Nahe 1 ML verschwinden die halbzahligen Reflexe vollständig und weitere gebrochenzahlige Reflexe treten hinzu, bis sich schließlich ein scharfes (1×5) -Beugungsbild ausbildet.

Alternativ kann mit gleichem Ergebnis auch bei RT aufgedampft und anschließend nachgetempert werden. Diese Variante wurde für die Präparation der Oberfläche genutzt, die in Abb. 6.28 und 6.29 dargestellt ist. Nach der RT-Deposition von 0,25 ML Pb wies die Ober-

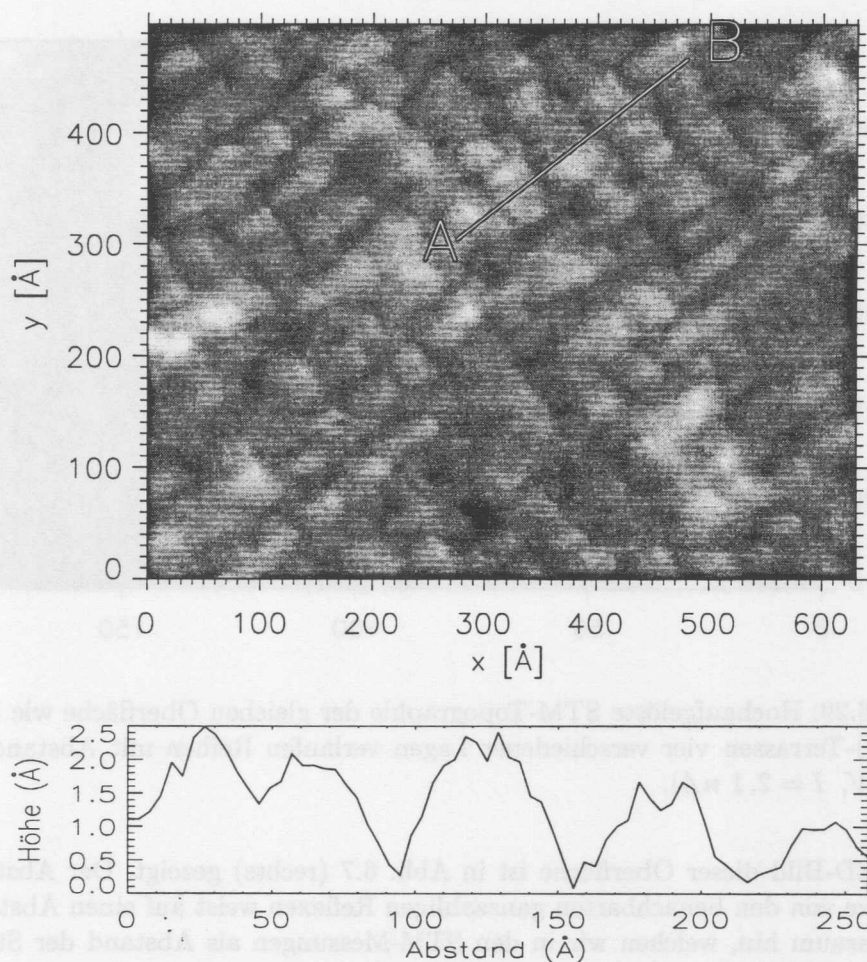


Abbildung 6.28: Oben: STM-Topographie der Rauhen Phase nach Deposition von 0,25 ML Pb bei RT und Tempern bei 300 °C ($U = -1,1$ V, $I = 7,9$ nA). Unten: Höhenprofil des STM-Bildes zwischen den Punkten A und B. Der mittlere Abstand der Streifen beträgt 50 Å.

fläche koexistierende Domänen der Pb-induzierten $c(8 \times 4)$ -Phase und der reinen (2×1) -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche auf. Die Oberfläche war abzüglich der Stufenfolge durch die Fehlorientierung der Probenoberfläche atomar eben. Nach dem Tempern der Probe bei 300 °C für 15 min veränderten sich die Eigenschaften der Oberfläche drastisch. Im größeren Ausschnitt (Abb. 6.28) gleicht die Oberfläche einem Netzwerk sich kreuzender Streifen. Der mittlere Abstand der Streifen beträgt 50 Å, die mittlere Breite der einzelnen Streifen beträgt 25 Å und die Länge der Streifen variiert zwischen 50 und 250 Å.

In höher aufgelösten STM-Topographien wie Abb. 6.29 ist zu erkennen, daß die Streifen schmalen Ge(001)-Terrassen zugeordnet werden können. Die Terrassen zeigen größtenteils zickzackförmige Reihen im Abstand von $2a$. Die Reihen verlaufen senkrecht zur Längsrichtung der Streifen. Ein kleiner Teil der Terrassen zeigt geradlinig verlaufende Reihen im Abstand von $\sim 1a$. Die Orientierung der Reihen alterniert beim Übergang zur nächst höheren oder tieferen Terrasse. Durch Abzählen der Stufen und Messen der Korrugation in den STM-Bildern wurde bestimmt, daß auf dieser rauhen Oberfläche bis zu fünf Ge-Substratlagen offen liegen.

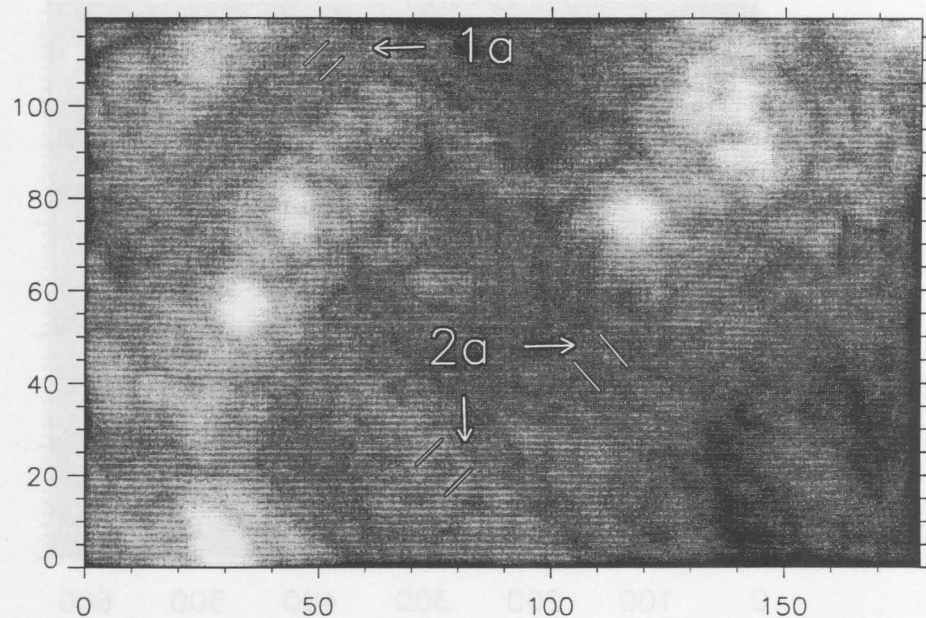


Abbildung 6.29: Hochaufgelöste STM-Topographie der gleichen Oberfläche wie in Abb 6.28. Auf Ge(001)-Terrassen vier verschiedener Lagen verlaufen Reihen mit Abstand $1a$ und $2a$ ($U = -1,5 \text{ V}$, $I = 2,1 \text{ nA}$).

Ein LEED-Bild dieser Oberfläche ist in Abb. 6.7 (rechts) gezeigt. Der Abstand der Satellitenreflexe von den benachbarten ganzzahligen Reflexen weist auf einen Abstand von $10\text{--}12a$ im Ortsraum hin, welchen wir in den STM-Messungen als Abstand der Streifen, d. h. äquivalenter Ge(001)-Terrassen, wiederfinden. Die Satellitenreflexe spiegeln demnach eine morphologische Eigenschaft der Oberfläche, nämlich die Abfolge der Terrassen, wieder. Die halbzahligen Reflexe werden durch die Struktur auf den Terrassen hervorgerufen. Sie sind im Vergleich zur reinen Ge(001)(2×1)-Oberfläche schwächer und weniger scharf, was auf die geringe Größe der Domänen zurückzuführen ist.

Im folgenden möchte ich einen Ansatz zur Interpretation unserer Beobachtungen vorschlagen: Die Zickzack-Reihen auf den Terrassen stellen Ge-Dimerreihen dar. Im Gegensatz zur reinen Fläche ist die Oberfläche jedoch über mehrere Lagen rauh. Die Ursache für die Ausbildung der Rauigkeit könnte in einem Ausgleich von Verspannungen in der Oberfläche zu finden sein. Wie bereits in Abschn. 6.3.4 beschrieben, wird nach dem Aufdampfen von $0,4 \text{ ML Pb}$ bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet, daß ein kleiner Anteil der Pb-Atome substitutionell in die Dimerreihen eingebaut ist und dabei Substratatome aus den Dimerreihen verdrängt. Es ist anzunehmen, daß mit zunehmender Temperatur dieser Prozeß fortschreitet und die Dichte der substitutionellen Pb-Atome in der Dimerstruktur steigt. Der größere kovalente Radius der Pb-Atome führt zu einer Verspannung der kovalent gebundenen Dimerstruktur der Oberfläche. Die Oberfläche bricht auf, und die Verspannungen relaxieren an den zusätzlich entstandenen Stufenkanten. Leider sind uns keine Messungen mit höherer Auflösung und komplementären Tunnelspannungen gelungen. Substitutionelle Pb-Dimere waren in den Messungen nicht nachzuweisen, und unsere Erklärung bleibt deshalb spekulativ.

Die kleinen Domänen der geradlinig verlaufenden Reihen mit Abstand $1a$ könnten den

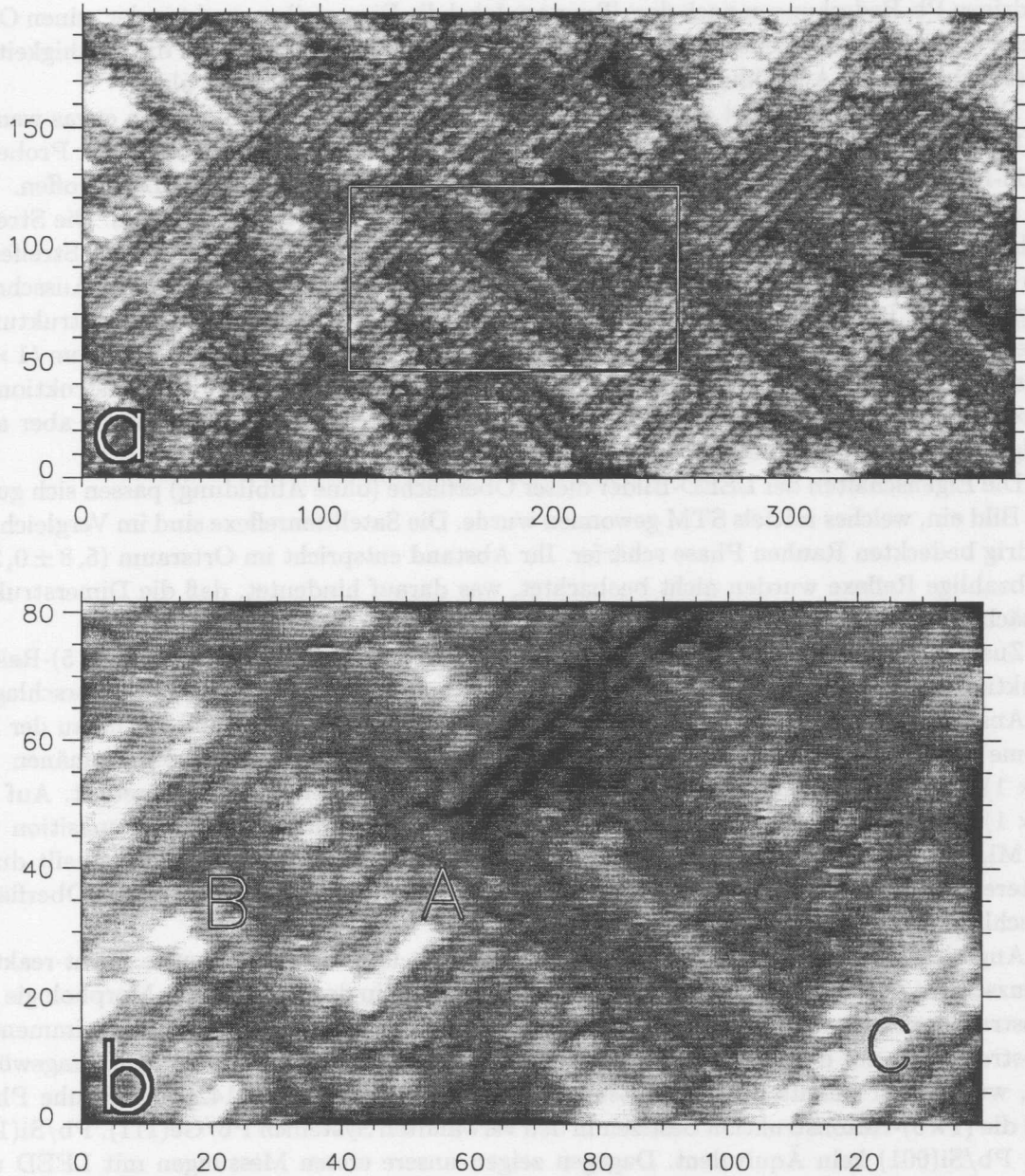


Abbildung 6.30: STM-Topographie der Rauhen Phase nach Deposition von $\geq 1,0$ ML Pb bei 300°C (a) und Ausschnittsvergrößerung (b). Die Buchstaben markieren einfache (A), zweifache (B) und dreifache (C) Adatomreihen auf einer (1×1) -Unterstruktur ($U = -1,0$ V, $I = 3,9$ nA).

Übergang zu einer weiteren Erscheinungsform der Rauhen Phase darstellen, welche bei höheren Bedeckungen zu beobachten ist. Der Ausdruck "Rauhe Phase" bezeichnet tatsächlich nicht eine einheitliche atomare Struktur der Oberfläche, sondern bezieht sich allein auf eine gemeinsame morphologische Eigenschaft. Wie gerade gezeigt wurde, wahrt die Oberfläche bei niedrigen Pb-Bedeckungen nach dem Tempern lokal die Dimerreihenstruktur der reinen Oberfläche. Mit steigender Bedeckung ändert sich die lokale Struktur, während die Rauigkeit der Oberfläche bis zur Ausbildung der regelmäßigen (1×5) -Phase erhalten bleibt.

Die Abbildung 6.30 zeigt eine Ge(001)-Oberfläche nach der Deposition von etwas weniger als 1,0 ML Pb bei $\sim 300^\circ\text{C}$. Abzüglich der Terrassenfolge durch den Fehlschnitt der Probe zur (001)-Ebene liegen auf der Oberfläche drei aufeinanderfolgender Ge(001)-Lagen offen. Wie für die Rauhe Phase bei niedriger Bedeckung ist ein Streifenmuster zu erkennen. Die Streifen verlaufen im Gegensatz zur niedrigbedeckten Phase geradlinig. Der Abstand der Streifen in den STM-Bildern beträgt über viele Streifen gemittelt $\sim 23 \text{ \AA}$ ($5,75a$). In der Ausschnittvergrößerung ist auf allen Terrassen der verschiedenen Lagen eine (1×1) -Unterstruktur zu erkennen. Die streifenartige Erscheinung wird durch zusätzliche Erhöhungen auf dem (1×1) -Muster hervorgerufen. Die Streifen ähneln den Doppelreihen der (1×5) -Rekonstruktion. In diesem Bedeckungsbereich treten jedoch bevorzugt Einzelreihen auf (z. B. bei A), aber auch fehlgeordnete Doppelreihen (B) und Dreierreihen (C).

Die Eigenschaften der LEED-Bilder dieser Oberfläche (ohne Abbildung) passen sich gut in das Bild ein, welches mittels STM gewonnen wurde. Die Satellitenreflexe sind im Vergleich zur niedrig bedeckten Rauhen Phase schärfer. Ihr Abstand entspricht im Ortsraum $(5,8 \pm 0,2)a$. Halbzahlige Reflexe wurden nicht beobachtet, was darauf hindeutet, daß die Dimerstruktur tatsächlich aufgehoben ist.

Zusammenfassend möchte ich folgendes Bild von der Entwicklung der (1×5) -Rekonstruktion mit steigender Bedeckung und Probertemperaturen oberhalb 300°C vorschlagen. Im Anschluß an die Aufrauung der Oberfläche durch den substitutionellen Einbau der Pb-Atome in die Dimerreihenstruktur bilden sich auf den schmalen Terrassen Domänen mit (1×1) -Struktur aus. Die (1×1) -Struktur wird als (1×1) -Pb-Lage interpretiert. Auf der (1×1) -Lage ordnen sich in Reihen Ge-Atome an. Die Oberfläche ist nach Deposition von 1,0 ML Pb komplett durch eine (1×1) -Lage abgeschlossen und die Rauigkeit heilt durch weiteres Tempern aus. Die Ge-Atome bilden Doppelreihen im Abstand $5a$ und die Oberfläche ist schließlich (1×5) -rekonstruiert.

Angesichts der allgemeinen Einschätzung, daß Pb und Ge eine abrupte, nicht-reaktive Grenzschicht ausbilden, ist es überraschend, daß das Blei in der Lage ist, die Morphologie der Substratoberfläche so drastisch zu ändern. Auch das Strukturelement der aufschwimmenden Substratatome auf der geschlossenen Adsorbatlage ist in diesen Zusammenhang ungewöhnlich, wurde aber bereits für das System Ag/Ge(111) vorgeschlagen [142]. Die Rauhe Phase und die (1×5) -Rekonstruktion besitzen in den verwandten Systemen Pb/Ge(111), Pb/Si(111) und Pb/Si(001) kein Äquivalent. Dagegen zeigen unsere ersten Messungen mit LEED und STM am Adsorbatsystem Sn/Ge(001) weitgehende Übereinstimmung mit der Rauhen Phase bei niedriger Bedeckung. Ein weiteres Beispiel für eine adsorbat-induzierte Aufrauung der Oberfläche bietet das Adsorbatsystem Sb/Ge(001), welche in Kap. 8 behandelt wird.

Abschließend sollen in diesem Zusammenhang die EELS-Studien von Zhao et al. [143, 144] und Zhang et al. [121] diskutiert werden. Sie leiten aus ihren Messungen die Ausbildung einer gemischten Grenzschicht (*intermixed interfacial phase*) zwischen Substrat und Adsorbat ab, welche bis zu 10 \AA in das Substrat hinabreicht. Sie finden diese gemischte Grenzschicht in den Systemen Pb/Si(111) und Pb/Si(001) [143] wie auch Pb/Ge(111) und Pb/Ge(001) [144, 121]. Die Grenzschicht bildet sich nach ihren Beobachtungen unabhängig von der Substrattempera-

tur während der Präparation aus. Besonders ein Einbau von Adsorbataatomen bei Raumtemperatur ist schwer mit unseren STM-Messungen wie auch allen übrigen Untersuchungen in Einklang zu bringen. Die gemischte Grenzschicht bietet auch keine Erklärung für die Bildung der Rauhen Phase, denn für das System Pb/Ge(001) finden sie die gemischte Grenzschicht nur für die dichtgepackten Phasen (2103) und $c(8 \times 4)_i$, nicht aber für die leichte $c(8 \times 4)$ -Phase und die (1×5) -Rekonstruktion.

6.4 Pb/Si(001): Messungen und Diskussion

Die relevanten Veröffentlichungen zum System Pb/Si(001) wurden bereits in Abschn. 6.1.2 aufgeführt und sollen an dieser Stelle noch einmal kurz aufgegriffen werden. Zhao et al. [116] erstellten in einer LEED- und AES-Studie ein Phasendiagramm und fanden mit steigender Bedeckung die Rekonstruktionen (2×2) , $c(8 \times 4)$ (mit und ohne Temperrn), (4×1) , (2×1) und $c(4 \times 4)$ (Abb. 6.1). In den nachfolgenden STM-Untersuchungen von Li et al. [118] und Itoh et al. [117] konnten die Rekonstruktionen (2×2) , $c(8 \times 4)$ (bei RT), (2×1) und $c(4 \times 4)$ reproduziert werden. Später fanden Veuillen et al. bei niedriger Bedeckung (0,1 ML) nach Temperrn zusätzlich eine (3×2) -Rekonstruktion.

Unsere STM-Studie konzentriert sich auf jene Strukturen in Zhao's Phasendiagramm des Adsorbatsystems Pb/Si(001), die mit STM bisher nicht untersucht oder nicht beobachtet wurden, nämlich die getemperten $c(8 \times 4)$ -Struktur und die (4×1) -Phase.

6.4.1 Die "leichte" $c(8 \times 4)$ -I Rekonstruktion und die (4×2) -Rekonstruktion

In den Studien von Li et al. [118] und Itoh et al. [117] wurde die Pb-Deposition ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt und nicht nachgetempert. Die Abbildungen der Si(001) $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion in beiden Veröffentlichungen gleichen vollständig unseren Abbildungen der Ge(001) $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion. Jeweils sechs runde Erhebungen gleicher Höhe in nahezu hexagonaler Anordnung bilden die Basiselemente der $c(8 \times 4)$ -Struktur. Allerdings wurden ausschließlich Abbildungen der besetzten Zustände dargestellt, so daß die charakteristische Spannungsabhängigkeit der STM-Bilder der Ge(001) $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion für die Si(001) $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion nicht gezeigt wurde.

Im Gegensatz zu den erwähnten Studien wurde von uns die Präparation der Si(001) $c(8 \times 4)$ -Phase durch Pb-Desorption gewählt. Die in Abb. 6.31 und 6.32 abgebildeten Oberflächen wurde durch kurzes Heizen einer hochbedeckten, (2×1) -rekonstruierten Probe auf 460 °C präpariert. Das gleiche Ergebnis stellt sich durch Aufdampfen im Desorptionsgleichgewicht bei 700 °C mit anschließendem Nachtemperrn bei 630 °C für 30 s ein. Die Möglichkeit zur Präparation der $c(8 \times 4)$ -Phase durch Desorption ist bemerkenswert, da sie für die Ge(001) $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion nicht gegeben ist. Wie in Abschn. 6.3.1 beschrieben, ist die Ge(001) $c(8 \times 4)$ -Phase metastabil und geht abhängig von der Bedeckung durch Heizen in die (1×5) -Phase oder die Rauhe Phase über. Die Si(001) $c(8 \times 4)$ -Phase ist dagegen bis zur Pb-Desorptionstemperatur stabil. Das System Pb/Si(001) weist kein Gegenstück zur (1×5) -Phase oder Rauhen Phase des Systems Pb/Ge(001) auf.

Die Abbildung 6.31 zeigt auf den beiden Ge(001)-Terrassen überwiegend eine $c(8 \times 4)$ -Kettenstruktur. Die Größe der $c(8 \times 4)$ -Domänen beträgt typisch $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ und übersteigt damit deutlich die Größe der Pb-induzierten $c(8 \times 4)$ -Domänen auf der Ge(001)-Oberfläche. Diese Eigenschaft spiegelt sich auch in der Schärfe der Überstrukturreflexe des $c(8 \times 4)$ -LEED-Bildes in Abb. 6.33.a wieder. Die Domänen werden durch Stufenkanten, Antiphasendomänengrenzen (bei A) und Domänen anderer Rekonstruktionen begrenzt. So ist etwa bei (B) eine

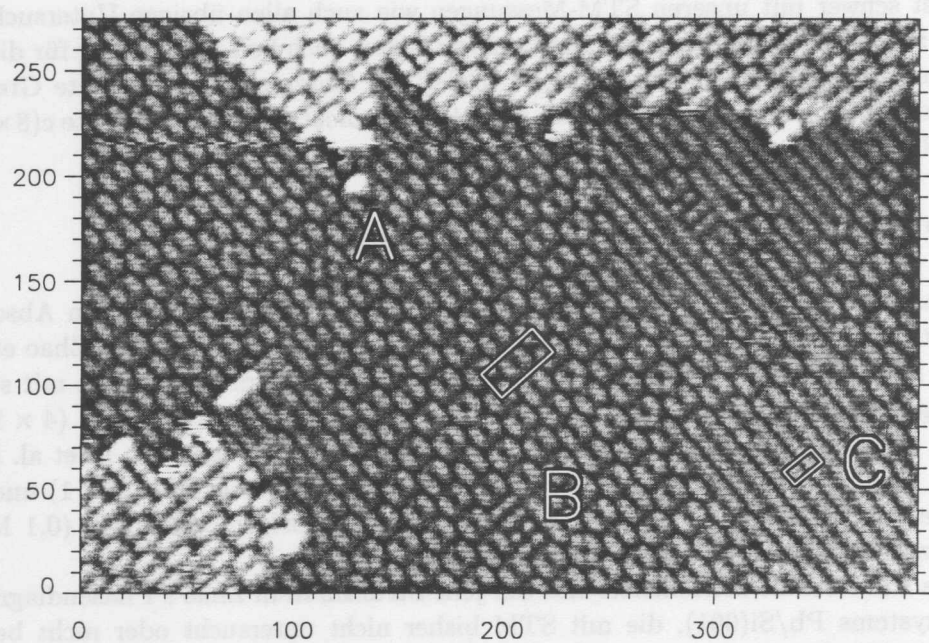


Abbildung 6.31: STM-Topographie einer Si(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 2 ML Pb und anschließender Desorption bei ~ 460 °C. Neben $c(8 \times 4)$ -rekonstruierten Bereichen (A) sind Domänen der (2×2) -Phase (B) und einer (4×2) -Rekonstruktion (C) zu erkennen. Eine $c(8 \times 4)$ -Einheitszelle ist eingezeichnet ($U = -2,0$ V, $I = 0,6$ nA).

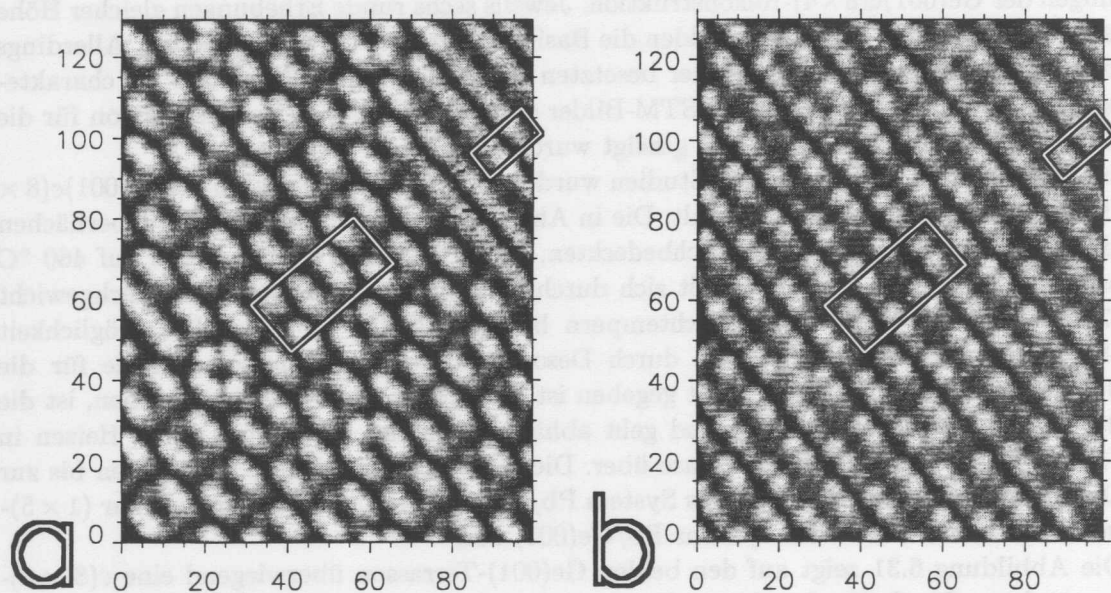


Abbildung 6.32: Simultan aufgenommene STM-Topographien bei entgegengesetzter Tunnelspannung. Die $c(8 \times 4)$ - und (4×2) -Einheitszellen markieren jeweils den gleichen Probenort (a: $U = -2,0$ V, $I = 0,6$ nA, b: $U = +2,0$ V, $I = 0,6$ nA).

kleine (2×2) - bzw. (4×2) -Domäne zu erkennen. Ihre Struktur ordnen wir der bekannten (2×2) -Rekonstruktion mit Sättigungsbedeckung 0,5 ML zu, die für Pb/Si(001) bei RT und für viele weitere Adsorbatsysteme beobachtet wurde (vgl. auch Abschn. 6.3.2). Bei (C) ist ein größerer Bereich mit einer anderen (4×2) -Struktur zu erkennen, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird. Störungen der Periodizität durch breitere Ketten (5a), wie sie für die Ge(001)c(8 × 4)-Pb und Si(001)c(8 × 4)-Sn Rekonstruktionen typisch sind, wurden für die Si(001)c(8 × 4)-Pb Struktur nicht beobachtet.

Eine weitere und bedeutende Eigenschaft dieser getemperten c(8 × 4)-Struktur, die sie von den genannten c(8 × 4)-Strukturen und auch der bei RT präparierten Si(001)c(8 × 4)-Pb Struktur unterscheidet, verdeutlicht Abb. 6.32. Die beiden Topographien wurden simultan aufgenommen und zeigen den gleichen Ausschnitt der Oberfläche bei Abbildung der besetzten Zustände (a) und der unbesetzten Zustände (b). Der überwiegende Teil des Ausschnitts ist c(8 × 4)-rekonstruiert. Oben rechts ist ein (4×2) -rekonstruierter Bereich zu erkennen. Die c(8 × 4)- und (4×2) -Einheitszellen markieren jeweils den gleichen Ort auf der Probe. Im Gegensatz zur Struktur der bekannten c(8 × 4)-Rekonstruktion werden die Abbildungen in beiden Topographien durch vier Erhöhungen pro Strukturelement dominiert. Wie für die Ge(001)c(8 × 4)-Pb Struktur erscheinen die Erhöhungen in den Topographien komplementärer Tunnelspannungen gegeneinander um $2a$ entlang der Ketten verschoben. Im Abbild der besetzten Zustände komplettieren schwache Erhöhungen in der mittleren Reihe das erwartete Sechseck, während an der entsprechenden Stelle im Abbild der unbesetzten Zustände kein Signal zu erkennen ist. An einigen Stellen wie etwa links unter der markierten c(8 × 4)-Einheitszelle werden auch die Erhöhungen in der Mitte der Reihen hell abgebildet. Hier entspricht die Abbildung der Strukturelemente für beide Polaritäten vollständig der Abbildung der konventionellen c(8 × 4)-Struktur.

Da die vollständigen Einheiten mit sechs gleichen Maxima korrekt abgebildet werden, kann ein Spitzenartefakt als Erklärung für die ungewöhnliche Abbildung der getemperten c(8 × 4)-Struktur ausgeschlossen werden. Wir nehmen statt dessen an, daß die mittlere Pb-Atomreihe in der getemperten c(8 × 4)-Struktur fehlt und durch Si-Atome ersetzt wird. Die Si-Atome werden auf Grund ihres geringeren kovalenten Radiuses deutlich schwächer abgebildet. Für die Substitution der mittleren Pb-Reihe durch Si-Atome vermuten wir zwei Ursachen. Die Oberfläche verarmt durch Desorption von Pb unter den Wert der Sättigungsbedeckung der konventionellen c(8 × 4)-Struktur. Die fehlenden Adsorbataome werden durch die chemisch ähnlichen Substratome substituiert. Weiter darf angenommen werden, daß die konventionelle c(8 × 4)-Struktur wegen des großen kovalenten Radiuses der Pb-Atome unter Streß steht. Dieser Streß wird durch die Substitution der mittleren Pb-Atomreihe abgebaut. Der Einbau der Substratome setzt aber eine Beweglichkeit der Substratome voraus, die erst durch das Tempern ermöglicht wird. Daß Substratome während des Temperns bzw. der Pb-Desorption prinzipiell beweglich sind, wird an dem im Vergleich zu ungetemperten Si(001)-Oberflächen veränderten Stufenkantenverlauf der getemperten c(8 × 4)-Oberfläche deutlich. Die Stufenkanten verlaufen bevorzugt gerade und sind den Konturen der c(8 × 4)-Einheiten angepaßt.

Für die Si(001)-Oberfläche sind also zwei kommensurable c(8 × 4)-Rekonstruktionen zu unterscheiden. Nach ihrer Pb-Bedeckung möchten wir die konventionelle Struktur die *schwere* c(8 × 4)-s Rekonstruktion und die Struktur nach Desorption die *leichte* c(8 × 4)-l Rekonstruktion nennen. Die Modelle beider Rekonstruktionen sind schematisch in Abb. 6.35 dargestellt. Einen Hinweis auf die Existenz eines weiteren Beispiels zweier verschiedener c(8 × 4)-Strukturen bei identischem Beugungsbild geben die XSW-Messungen von Lyman et al. an der Si(001)c(8 × 4)-Sn Rekonstruktion [136]. Sie präparierten die Oberfläche ebenfalls durch

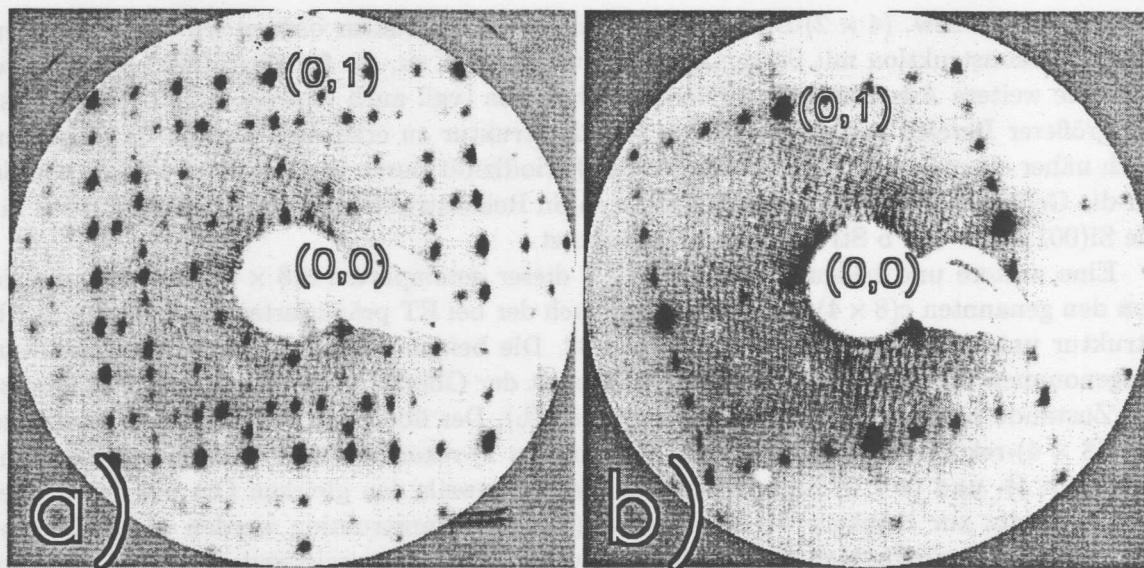


Abbildung 6.33: a): LEED-Bild der Pb-induzierten Si(001)c(8 × 4)-1 Rekonstruktion bei einer Elektronenenergie von 44,8 eV. b): LEED-Bild der Si(001)(4 × 1)-Pb Rekonstruktion nach Deposition von ~ 0,5 ML Pb auf eine c(8 × 4)-1-rekonstruierte Oberfläche. Elektronenenergie 54,5 eV.

Desorption von höheren Bedeckungen und beobachteten in der Mitte des Bedeckungsbereichs der c(8 × 4)-Rekonstruktion signifikante Veränderungen der Adatomgeometrie. Sie führen diese Änderungen allerdings auf Sn-Atome der zweiten Lage zurück, die auf Grund ihrer hohen Mobilität nicht merklich zum STM- und Beugungsbild beitragen.

Die (4 × 2)-Rekonstruktion, die in Abb. 6.32 jeweils rechts oben zu erkennen ist, wurde mit STM bisher ebenfalls nicht beobachtet. Die Struktur der (4 × 2)-Rekonstruktion scheint eng verwandt mit der Struktur der c(8 × 4)-1 Rekonstruktion. Der Übergang zwischen den Domänen beider Rekonstruktionen ist fließend und die beiden Phasen unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Korrugation der Erhöhungen entlang der Ketten. Die Eigenschaften der (4 × 2)-Rekonstruktion lassen sich gut in einem modifizierten c(8 × 4)-1 Modell beschreiben, welches statt asymmetrischer Dimere symmetrische Dimere vorsieht (vgl. Abb. 6.35). Die Ursache für die Ausbildung dieser Variante der c(8 × 4)-Rekonstruktion bleibt unklar. Ein hoher Anteil der (4 × 2)-Rekonstruktion ist möglicherweise die Erklärung für das Beugungsbild, welches Zhao et al. [116] nach Tempern der (2 × 2)-rekonstruierten Si(001) Oberfläche bei 450 °C erhielten. Es zeigt starke $\frac{1}{4}$ Reflexe zwischen benachbarten ganzzahligen Reflexen und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ Reflexe innerhalb jedes Quadranten. Zhao et al. führte das Beugungsbild auf eine c(8 × 4)-Phase zurück, es könnte aber auch durch die (4 × 2)-Phase hervorgerufen worden sein. Bei unserer Präparation war der Anteil der (4 × 2)-Rekonstruktion an der Gesamtfläche deutlich geringer als der Anteil der c(8 × 4)-Rekonstruktion, so daß wegen der Koinzidenz der Reflexpositionen ein (4 × 2)-Anteil im Beugungsbild in Abb. 6.33.a nicht nachgewiesen werden kann.

6.4.2 Der Bedeckungsbereich zwischen c(8 × 4)-1 und (2 × 1)

Zhao et al. beobachteten nach dem Aufdampfen von Pb bei RT wie auch nach Desorption im Bedeckungsbereich zwischen der c(8 × 4)- und der (2 × 1)-Phase ein (4 × 1)-Beugungsbild.

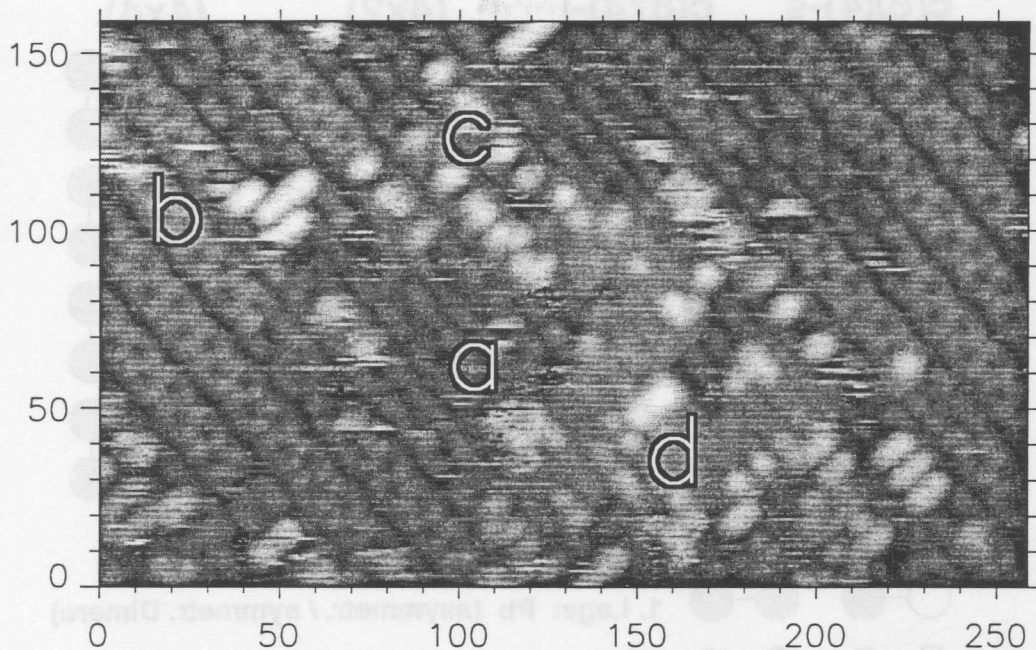


Abbildung 6.34: STM-Topographie nach Aufdampfen von $\sim 0,5$ ML Pb auf eine $c(8 \times 4)$ -rekonstruierte Oberfläche und anschließendem Tempern bei ~ 200 °C. Die Ketten der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion (a) erscheinen lokal durch Paare von Erhöhungen in zickzackförmiger Anordnung (b) und größeren runden Erhöhungen (c) überwachsen. Der Abstand der Streifen von $4a$ bleibt erhalten. Daneben ist eine (2×1) -rekonstruierte Domäne (d) zu erkennen ($U = -1,4$ V, $I = 1,5$ nA).

Eine (4×1) -Phase wurde von Li et al. und Itoh et al. mit STM jedoch nicht beobachtet. Beide Gruppen berichten, daß jenseits der Sättigungsbedeckung der $c(8 \times 4)$ -Phase allein Domänen der (2×1) -Phase in Koexistenz mit der $c(8 \times 4)$ -Phase treten. Unsere Messungen zeigen weitere Strukturen in diesem Bedeckungsbereich, die zusammengenommen das von Zhao et al. beobachtete (4×1) -Beugungsbild reproduzieren.

Zunächst wurde durch Deposition im Desorptionsgleichgewicht bei 700 °C und Tempern bei 630 °C für 30 s eine $c(8 \times 4)$ -rekonstruierte Oberfläche präpariert. Anschließend wurden etwa 0,5 ML Pb bei RT aufgedampft und bei 250 °C 2 min nachgetempert. Die Oberfläche zeigte nach dem Abkühlen im LEED ein ausgeprägtes (4×1) -Beugungsbild (Abb. 6.33.b). Weitere $\frac{1}{4}$ - und $\frac{1}{8}$ -zahlige Überstrukturreflexe waren nur sehr schwach und in engen Energiebereichen zu erkennen.

Eine STM-Topographie dieser Präparation zeigt Abb. 6.34. Die dunkelsten und damit am tiefsten liegenden Bereiche entsprechen kleinen $c(8 \times 4)$ -Domänen (a). Zwei weitere Strukturen (b und c) setzen die Streifenstruktur der $c(8 \times 4)$ -Domänen mit der Breite $4a$ fort. Die hellen Streifen (b) zeigen Paare von Erhebungen in zickzackförmiger Anordnung, die gegenüber der $c(8 \times 4)$ -Struktur um $0,6$ Å erhöht erscheinen. Die Position der Erhebungen wurde durch Triangulation mit der benachbarten $c(8 \times 4)$ -Struktur bestimmt und ist im Modell in Abb. 6.35 wiedergegeben. Bei Umkehr der Polarität der Tunnelspannung verschiebt sich die Position der Paare nicht, allerdings wird jedes Paar bei positiver Probenspannung als einzelne Erhebung abgebildet. Die zickzackförmige Anordnung der Erhebungen ist zwischen

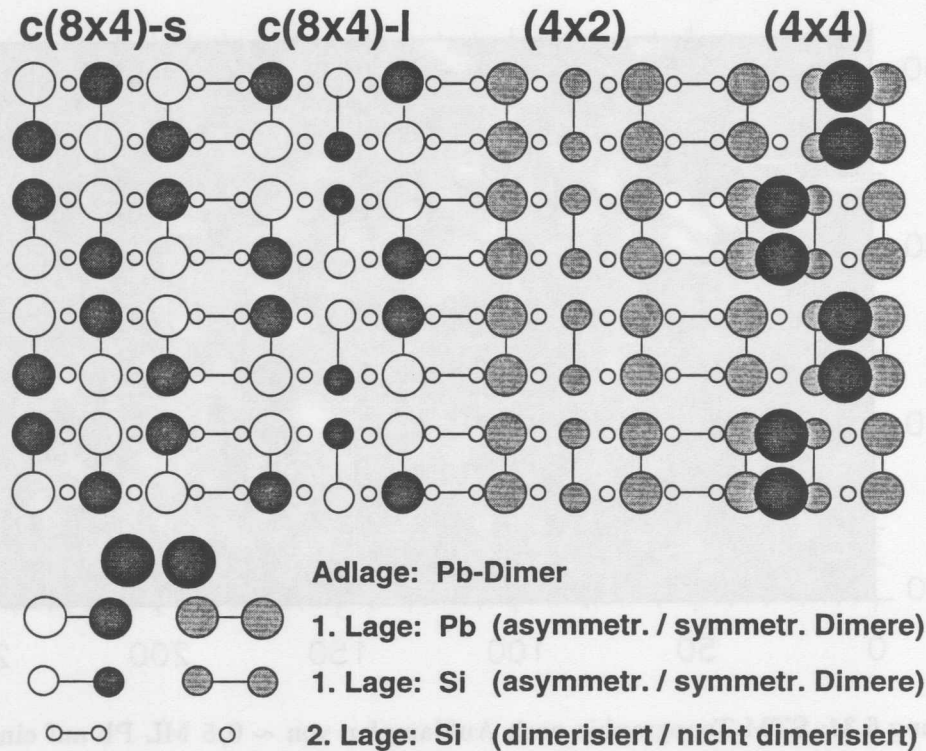


Abbildung 6.35: Schematisches Modell der vier Varianten der Pb-induzierten Si(001)c(8 × 4)-Rekonstruktion.

benachbarten Reihen gewöhnlich in Phase, so daß lokal eine (4 × 4)-Überstruktur ausgebildet wird. Es wurden auch Verschiebungen zwischen den Reihen um Vielfache von $1a$ beobachtet.

Auf der Grundlage dieser Beobachtungen wird das einfache Modell der (4 × 4)-Rekonstruktion in Abb. 6.35 vorgeschlagen. Pb-Atome ordnen sich paarweise auf dem c(8 × 4)-l rekonstruierten Substrat an. Da die Struktur der Streifen zwischen den Erhebungen eben erscheint, wurde im Modell die Verkippung der Dimere der unterliegenden c(8 × 4)-l Rekonstruktion aufgehoben ((4 × 2)-Struktur). Die Struktur der Oberfläche im Bereich (c) kann durch ein Modell beschrieben werden, wonach kleine Cluster mittig auf den c(8 × 4)-rekonstruierten Streifen adsorbiert sind. Soweit erkennbar, bleibt die Verkippung der Dimere der unterliegenden c(8 × 4)-Struktur erhalten. Über die Zusammensetzung der Cluster kann nur spekuliert werden. Vermutlich bestehen sie aus wenigen Pb-Atomen, sie können aber auch auf freigesetzte Substratome oder Verunreinigungen zurückgeführt werden. Die Domänen aller drei genannten Strukturen sind bei dieser Präparation sehr klein. Ein scharfes Überstruktur-Beugungsbild ist insofern nicht zu erwarten. Es bleibt aber die langreichweitige Periodizität der $4a$ breiten Streifen nach der Adsorption der Zickzackketten und der Cluster auf den c(8 × 4)-Domänen erhalten. Diese $4a$ Periodizität sollte ein (4 × 1)-Beugungsbild hervorrufen, welches auch tatsächlich beobachtet wird (Abb. 6.33.b).

Neben den Varianten der c(8 × 4)-Rekonstruktion haben sich in diesen Bedeckungsbereich (2 × 1)-Domänen (Abb. 6.34(d)) ausgebildet. Mit steigender Pb-Bedeckung nimmt die Fläche der (2 × 1)-Domänen zu, bis letztlich die gesamte Oberfläche (2 × 1)-rekonstruiert ist. Analog zur Ge(001)-Oberfläche bei höherer Pb-Bedeckung wurden auf der vollständig (2 × 1)-rekonstruierten und getemperten Si(001)-Oberfläche bevorzugt Mehrfachstufen gefunden. Die Struktur der (2 × 1)-Rekonstruktion ist umstritten. Li et al. [118] schlagen vor,

daß die (2×1) -Rekonstruktion aus Reihen symmetrischer Pb-Dimere aufgebaut ist. Die Sättigungsbedeckung für dieses Modell beträgt 1,0 ML. Itoh et al. [117] sehen dagegen in ihrem Modell zwei komplette pseudomorphe Pb-Lagen vor, wobei die Pb-Atome in der oberen Lage ebenfalls symmetrische Dimere ausbilden. Neuere, bisher unveröffentlichte SXRDMessungen von M. Savage-Simkin et al. sind jedoch mit Modellen, die Pb-Dimere vorsehen, kaum verträglich [145].

Unsere STM-Messungen tragen zur Lösung der Struktur leider nur wenige Informationen bei, und hochaufgelöste Messungen, die glaubhaft die atomare Struktur der (2×1) -Phase wiedergeben, sind nicht gelungen. Jedoch sind einige Eigenschaften der (2×1) -Struktur ähnlich mit denen der dichtgepackten Pb(111)-Lagen auf Ge(001)-, Ge(111)- und Si(111)-Oberflächen. Die (2×1) -Struktur ist nach unseren STM-Messungen metallisch, da ungestörte Messungen auch im mV-Bereich möglich sind. Messungen mit Winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES) am System Pb/Si(001) von H. -J. Kim [120] zeigen ebenfalls einen Übergang von einer halbleitenden zu einer metallischen Oberfläche bei ~ 1 ML. Die (2×1) -rekonstruierten Domänen erscheinen ~ 1 Å gegenüber benachbarten $c(8 \times 4)$ -Domänen erhöht. Die Domänengrenzen meandrieren und sind vergleichsweise rund.

Bei ausreichender Auflösung wie in Abb. 6.34 ist auf den (2×1) -Domänen gewöhnlich eine Reihenstruktur zu erkennen. Die Orientierung und Position der Reihen wurde durch Triangulation mit den umgebenden $c(8 \times 4)$ -Domänen ermittelt und entspricht denen der Dimerreihen der Si(001)-Oberfläche. Die beobachtete Orientierung der Reihen steht im Widerspruch zum Modell von Li et al. Ihr Modell sieht eine komplette Lage dimerisierter Pb-Atome auf dem Substrat vor. Bei pseudomorphem Wachstum rotiert die Orientierung der Dimerreihen mit jeder Lage um 90° . Die Reihen verlaufen dagegen nach unseren Beobachtungen parallel zu den Dimerreihen des Substrats. Eine parallele Ausrichtung der Pb-Dimere zu den Substratdimeren wie für die (2×2) -Rekonstruktion erscheint unter Berücksichtigung der Bindungsgeometrie für die dichtgepackte (2×1) -Phase kaum möglich. Unter der Annahme kovalenter Bindungen der Pb-Atome zum Substrat müßte die Dimerisierung des Substrats aufgebrochen werden, wodurch die Bindungslängen und -Winkel für die parallele Orientierung der Adsorbatdimere ungünstig werden.

Das Modell von Itoh ist wegen der Annahme der Doppellage mit der beobachteten Orientierung der Reihen vereinbar. Es erscheint jedoch wenig glaubhaft, daß die Diamantstruktur unter Beibehaltung der Gitterkonstanten des Si-Substrats mit den größeren Pb-Atomen über zwei Lagen fortgeführt werden kann, ohne daß Verspannungen durch Gitterfehler abgebaut werden müßten. Die (2×1) -Rekonstruktion zeichnet sich dagegen nahe der Sättigungsbedeckung durch große, nahezu defektfreie Domänen aus.

Wir vermuten deshalb, daß die Struktur der (2×1) -Rekonstruktion ähnlich der Ge(001)-(2103)-Pb Rekonstruktion durch eine verzerrte Pb(111)-Lage auf einem dimerisierten Substrat zu beschrieben ist. Die resultierende Sättigungsbedeckung von $\sim 1,5$ ML ist gut mit unserer Beobachtung vereinbar. Die abgebildete Reihenstruktur ist dann keine Eigenschaft der Adsorbatlage, sondern gibt die Symmetrie der Substratoberfläche wieder. Für die Annahme einer verzerrten Pb(111)-Adsorbatlage in der (2×1) -Struktur spricht auch die Beobachtung, daß jenseits des Monolagenbereichs das Pb in Form von flachen Inseln mit der Orientierung Pb(111)||Si(001) aufwächst [118].

Verlässliche Aussagen bezüglich der Struktur der Si(001) (2×1) -Pb Rekonstruktion erwarten wir von den SXRDMessungen, deren Auswertung jedoch zur Zeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist [145].

daß die (2×1) -Rekonstruktion aus Reihen symmetrischer Pb -Dimeren aufgebaut ist. Die Strukturgleichbedeutung für dieses Modell beträgt 1,6 ML. Infolgedessen ist die (2×1) -Phase im Modell zwei komplementäre pseudomorphe Pb -Lagen vor, wobei die Pb -Atome in der oberen Lage ebenfalls symmetrische Dimeren ausbilden. Normalerweise unterscheidet sich die Struktur von M. Savigne-Guinin et al. sind jedoch mit Modellen, die Pb -Dimeren vorsehen, kaum verträglich [145].

Unsere STM-Messungen zeigen zur Lösung der Struktur leider nur wenige Informationen bei, und hochauflösende Messungen, die ebenfalls die atomare Struktur der (2×1) -Phase wiedergeben, sind nicht gelungen. Infolgedessen sind einige Eigenschaften der (2×1) -Struktur ähnlich mit denen der dichtgepackten $Pb(111)$ -Lagen auf $Ge(001)$, $Ge(111)$ und $Si(111)$ -Oberflächen. Die (2×1) -Struktur ist auch unseren STM-Messungen metallisch, da ungerichtete Messungen auch im V -Bereich möglich sind. Messungen mit Winkelauflösender Photoemissionspektroskopie (ARPES) am System $Pb/Si(001)$ von H.-J. Kim [139] zeigen ebenfalls einen Übergang von einer halbleitenden zu einer metallischen Oberfläche bei ~ 1 ML. Die (2×1) -rekonstruierten Domänen erscheinen ~ 1 Å regelmäßiger besetzt mit (2×1) -Domänen. Die Domänenstrukturen unterscheiden sich und vergrößern sich.

Bei aneinander angrenzender Aufhebung wie in Abb. 6.34 ist auf den (2×1) -Domänen gewöhnlich eine Reihenstruktur zu erkennen. Die Orientierung und Position der Reihen wurde durch Triangulation mit den angrenzenden (2×1) -Domänen ermittelt und entspricht dann der Dimensionen der $Si(001)$ -Oberfläche. Die beobachtete Orientierung der Reihen teilt im Widerspruch zum Modell von Li et al. für ein Modell eine komplexe Lage dimensionierter Pb -Atome auf dem Substrat vor. Bei pseudomorpher Wachstum erfolgt die Orientierung der Dimensionen mit jeder Lage um 90° . Die Reihen verlaufen dagegen noch immer Beobachtungen parallel zu den Dimensionen der Substrate. Eine parallele Ausrichtung der Pb -Dimeren der Substratstruktur wie für die (2×1) -Rekonstruktion erscheint neuer Herleitung der Überlagerung der Pb -Atome zum Substrat möglich. Für die Ausrichtung der Substrate sind die Bindungslängen und -Winkel für die parallele Orientierung der Atombindungen eindeutig.

Das Modell von Li et al. ist wegen der Annahme der Doppelhöhe mit der beobachteten Orientierung der Reihen vereinbar. Es erscheint jedoch wenig glaubhaft, daß die Dimensionen einer Reihenebene der Gitterkonstanten des Si -Substrats mit den größeren Pb -Atomen übereinstimmen könnten. Eine Lösung besteht darin, eine doppelte Verspannung durch Gitterfehler abgebaut werden lassen. Die (2×1) -Rekonstruktion scheint sich dagegen nicht der Sättigungsbereich durch große, nahezu ebene Domänen aus.

Wir vermuten deshalb, daß die Struktur der (2×1) -Rekonstruktion ähnlich der $Ge(001)$ - (2×1) - Pb -Rekonstruktion durch eine verkürzte $Pb(111)$ -Lage auf einem dimensionierten Substrat zu beschreiben ist. Die resultierende Sättigungsbereich von $\sim 1,6$ ML ist für ein unserer Beobachtung vereinbar. Die abgebildete Reihenstruktur ist dann keine Ebene der Abschließung, sondern gibt die Symmetrie der Substratoberfläche wieder. Für die Ausrichtung einer verkürzten $Pb(111)$ -Abschließung in der (2×1) -Struktur spricht auch die Beobachtung, daß jenseits des Monolagenbereichs die Pb in Form von Reihen parallel mit der Orientierung $Pb(111)$ [2(001)] anwächst [145].

Verlässliche Aussagen bezüglich der Struktur der $Si(001)$ - (2×1) - Pb -Rekonstruktion erwarten wir von den SXRD-Messungen, deren Auswertung jedoch am Ende noch nicht vollständig abgeschlossen ist [145].

Kapitel 7

In auf Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen

7.1 Einleitung

Indium gehört zur III. Hauptgruppe des Periodensystems und besitzt als freies Atom im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[Kr]4d^{10}4s^24p^1$. Das freie Atom hat somit nur ein Elektron in einer nicht vollständig gefüllten Unterschale und ist damit einwertig. Bei entsprechender Bindungsgeometrie kann das In-Atom eine sp^2 -Hybridisation eingehen, wodurch es dreiwertig wird. Die drei Hybridorbitale liegen idealerweise in einer Ebene und weisen Bindungswinkel von jeweils 120° auf. Das auf dieser Ebene senkrecht stehende p_z -Orbital bleibt unbesetzt. Diese Bindungsgeometrie gilt entsprechend auch für die leichteren Elemente der III. Hauptgruppe Al und Ga. Die Adsorbatsysteme der Gruppe-III Elemente Al, Ga und In auf Si- und Ge-Oberflächen verhalten sich sehr ähnlich. Die adsorbat-induzierte Struktur der Oberfläche wird offenbar primär durch die Anzahl und Geometrie der Valenzen bestimmt.

	Al	Ga	In	Si	Ge
Kovalenter Radius / Å [83]	1,26	1,26	1,44	1,17	1,22
Ionenradius (metal.) / Å [83]	1,43	1,41	1,66	1,32	1,37
Elektronegativität [18]	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8

Tabelle 7.1: Gegenüberstellung der kovalenten Radien in tetraedrischen Bindungen, Ionenradien in 12-fach koordinierten Metallen und Elektronegativitäten der Gruppe-III Elemente Al, Ga und In sowie der Elemente Si und Ge.

Neben dem grundlegenden Interesse an der Struktur der Adsorbatsysteme der Gruppe-III Elemente auf Si- und Ge-Oberflächen sind diese Grenzflächen auch von großer technologischer Relevanz. Insbesondere Al wird als Gate-Material in der Silizium-Technologie genutzt. Al, Ga und In werden mit Erfolg als Material zur p-Dotierung von Elementhalbleiter eingesetzt und wirken als Surfactants beim Wachstum von Ge auf Si. Wie bereits für das System Pb/Si(111) wurde für das System Al/Si(111) eine Abhängigkeit der Schottky-Barrierrhöhe von der Temperatur des Temperns nach dem Aufdampfen beobachtet, welche auf eine Änderung der Rekonstruktion an der Grenzfläche zurückgeführt wird [149]. Nicht zuletzt sind detaillierte Kenntnisse über das Wachstum von Al, Ga und In auf Si(001) von Bedeutung in Hinblick auf das Wachstum von III-V-Halbleitern auf Si und somit für die Integration optoelektronischer III-V-Halbleiterbauelemente in die Si-Technologie.

Neben Pb/Si und Pb/Ge dienen auch die Adsorbatsysteme der Gruppe-III Elemente auf Si und Ge als Modellsysteme einer idealen Metall-Halbleiter-Grenzschicht. Im Gegensatz zu den Systemen Pb/Si und Pb/Ge ist aber die Diffusion von Adsorbataatome in das Substratgitter bei erhöhten Temperaturen nicht zu vernachlässigen [150]. Im folgenden Überblick über die Literatur werden die verwandten Systeme wegen der starken Parallelität in den Eigenschaften der Adsorbatsysteme der Gruppe-III-Elemente Al, Ga und In auf den (001)- und (111)-Oberflächen von Si und Ge miteinbezogen.

7.1.1 (Al,Ga,In)/Si(111) und (Al,Ga,In)/Ge(111)

Jedes der Gruppe-III Elemente Al, Ga und In induziert auf der Si(111)-Oberfläche bei einer Bedeckung von $\frac{1}{3}$ ML nach dem Tempern eine $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion [146, 147, 148]. Die Struktur der $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen ist für alle Systeme gleich und wird wie die leichten $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen der Systeme Pb/Si(111) und Pb/Ge(111) durch ein einzelnes Metallatom pro Elementarzelle auf einem T_4 -Platz über einer ideal terminierten Si(111)(1×1)-Oberfläche beschrieben. Das Adsorbataatom bindet dreifach an das Substrat und sättigt alle freien Bindungen des Substrats ab. Die idealen Bindungswinkel von 120° können annähernd eingehalten werden.

Nahe 1 ML bilden Al/Si(111) [151, 152] und Ga/Si(111) [153] diskommensurable Rekonstruktionen aus, die lokal durch eine (1×1)-Struktur beschrieben werden können. Die Adsorbataatome substituieren die Substrataatome der oberen Si(111)-Doppellage und binden ebenfalls dreifach zur Substratlage unter Absättigung aller Dangling Bonds des Substrats. Die (7×7) [151] oder (9×9) [152]-Periodizität für Al/Si(111) bzw. ($6, 3 \times 6, 3$)-Periodizität für Ga/Si(111) wird auf ein Netzwerk von Fehlstellen zurückgeführt, welches dazu dient, die Verspannungen in der Oberfläche auszugleichen. Abweichend davon zeigt das System In/Si(111) bei höheren In-Bedeckungen kommensurable Rekonstruktionen, nämlich ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}R9^\circ$) bei 0,5 ML [154, 155], (4×1) bei 0,5–1 ML [155, 156, 157] und ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-, (1×1)- und (4×4)-Rekonstruktionen jenseits einer Monolage [155, 158], deren Strukturen mit Ausnahme der (4×1)-Struktur [159] allerdings noch nicht als gelöst angesehen werden können.

Auf der Ge(111)-Fläche werden keine Ga- oder In-induzierten $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen beobachtet. Statt dessen substituieren Adsorbataatome nach dem Tempern einzelne Atome der oberste komplette Substratlage. Im unteren Submonolagenbereich bewirken die substituierten Adsorbataatome eine Umordnung der Atome in der Ge-Adatomlage und es bilden sich für Ga/Ge(111) hexagonale und für In/Ge(111) hexagonale und gestreifte diskommensurable Strukturen mit lokaler (2×2)-Periodizität der Adatome aus [160, 161, 162, 163, 164]. Im oberen Submonolagenbereich zeigen die Adsorbatsysteme Ga/Ge(111) [162, 163] und In/Ge(111) [161, 164] diskommensurable Rekonstruktionen mit lokaler (1×1)-Struktur, in der die Adsorbataatome die Atome der obersten Substratlage vollständig substituieren. Ein Netzwerk von Fehlstellen gleicht die Verspannung an der Oberfläche aus.

Im oberen Submonolagenbereich liegt den Rekonstruktionen der Adsorbatsysteme Al/Si(111), Ga/Si(111), Ga/Ge(111) und In/Ge(111) also eine einheitliche lokale Struktur zugrunde. Das System In/Si(111) weicht von diesem Schema ab, was vermutlich auf den großen kovalenten Radius der In-Atome bezogen auf das enge Si(111)-Substratgitter zurückzuführen ist [155].

7.1.2 (Al,Ga,In)/Si(001)

Das Wachstum der Gruppe-III Elemente Al [165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174], Ga [171, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183] und In [171, 184, 185, 186, 187, 188,

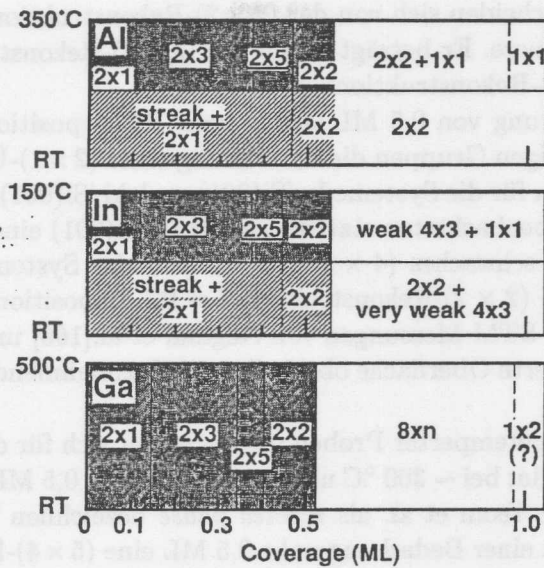


Abbildung 7.1: Schematische Raumtemperatur-Phasendiagramme der Systeme (Al,Ga,In)/Si(001) (aus [171]).

189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196] auf der Si(001)-Oberfläche wurde in den letzten Jahren ausführlich mit verschiedenen oberflächensensitiven Methoden wie LEED [165, 167, 171, 176, 184, 196], RHEED [175, 184, 185], STM [166, 169, 173, 174, 177, 178, 179, 186, 187, 188, 191], ARPES [170, 172, 180, 194], XPS [171, 172, 185, 193], Tensor-LEED [168, 181], ICISS [190, 195], XSW [182, 183] und X-ray Photoelectron Diffraction (XPD) [192] untersucht. Die Metalle wachen wie auf der Si(111)-Oberfläche im Stranski-Krastanov Wachstumsmodus auf. Im Submonolagenbereich wurden eine Reihe verschiedener Überstrukturen beobachtet. Einen Überblick über die Präparationsparameter einiger Überstrukturen gibt Abb.7.1.

Allen drei Adsorbatsystemen gemeinsam ist die (2×2) -Rekonstruktion bei einer Bedeckung von 0,5 ML. Das Modell der (2×2) -Rekonstruktion, welches von Knall et al.[184] auf der Basis der LEED-Beobachtungen erstellt wurde, sieht eine lineare Anordnung von Adsorbat-Dimeren zwischen den Dimerreihen des Substrats vor. Die Dimerisierung des Substrats bleibt erhalten und jedes Adsorbatatom bindet an zwei Substratome, so daß alle freien Bindungen des Substrats abgesättigt werden. Die Orientierung der Adsorbat-Dimere war lange Zeit umstritten. Zunächst wurde vorgeschlagen, daß die Adsorbat-Dimere senkrecht zu den Substrat-Dimeren verlaufen [176, 178, 184, 185, 186, 197]. Jüngere theoretische [131, 183, 189] und experimentelle [168, 173, 181, 182, 190, 192] Untersuchungen favorisieren dagegen für alle drei Systeme eine parallele Orientierung der Adsorbat-Dimere zu den Substrat-Dimeren.

Große Aufmerksamkeit erregte auch die Anordnung der Dimere unterhalb 0,5 ML. Die Adsorbat-Dimere ordnen sich bei RT in Form langer Ketten monoatomarer Breite an, die senkrecht zu den Dimerreihen des Substrats verlaufen [166, 173, 178, 186]. Die Abstände der Ketten sind für Al/Si(001) und In/Si(001) unregelmäßig, jedoch stets $\geq 2a$. Mit wachsender Bedeckung verringern sich die Abstände der Ketten, bis sich bei 0,5 ML die (2×2) -Phase formt [166, 186]. Nach dem Tempern bis 150 °C (In), bzw. 350 °C (Al), wird im Bedeckungsbereich 0,1–0,35 ML eine (3×2) -Rekonstruktion [165, 171, 173, 186] und im Bereich (0,35–0,45) ML eine (5×2) -Rekonstruktion [171] beobachtet, welche sich für Ga/Si(001) bereits bei RT-Deposition in größeren Domänen ausbilden [176, 178]. Die (3×2) - und (5×2) -

Rekonstruktionen unterscheiden sich von der (2×2) -Rekonstruktion durch den Abstand der Ketten der Adsorbat-Dimere. Er beträgt $3a$ für die (3×2) -Rekonstruktion und alternierend $2a$ und $3a$ für die (5×2) -Rekonstruktion.

Jenseits einer Bedeckung von 0,5 ML wurde nach RT-Deposition von Al [165], Ga [176] und In [184, 188] von einigen Gruppen die Ausbildung einer (2×1) -Überstruktur beobachtet. Yeom et al. [171] konnten für die Systeme In/Si(001) und Al/Si(001) eine (2×1) -Überstruktur nicht reproduzieren. Sie beobachteten stattdessen für In/Si(001) eine Abschwächung des (2×2) -LEED-Bildes und ein schwaches (4×3) -Muster. Für das System Al/Si(001) bleibt nach ihren Beobachtungen die (2×2) -Rekonstruktion bei RT-Deposition bis zu einer Bedeckung von 2 ML erhalten [171]. STM-Messungen von Nogami et al. [166] und Zhu et al. [169] zeigen, daß die (2×2) -rekonstruierte Oberfläche oberhalb 0,5 ML zunehmend von kleinen Al-Clustern bedeckt wird.

Das Verhalten höher getemperter Proben unterscheidet sich für die drei Adsorbatsysteme deutlich. Al/Si(001) bildet bei $\sim 300^\circ\text{C}$ und Bedeckungen $> 0,5$ ML zunehmend eine (1×1) -Phase aus [165, 172], die Yeom et al. als *reacted phase* bezeichnen [172]. Nach Aufdampfen bei $350\text{--}400^\circ\text{C}$ wurde bei einer Bedeckung nahe 0,5 ML eine (5×4) -Rekonstruktion beobachtet [165, 167, 171] und nach Deposition oberhalb 500°C eine $c(4 \times n)$ -Rekonstruktion [165, 173, 174], die Itoh et al. [173] und Shimizu et al. [174] auf der Grundlage ihrer STM-Abbildungen auf eine regelmäßige Anordnung von Al- oder Al-Si-Clustern zurückführen. Die Cluster beinhalten jeweils 5-6 [173], bzw. 8 [174] Al-Atome und befinden sich zwischen den gebuckelten Si-Dimerreihen.

Für das System In/Si(001) wird nach dem Tempern bei $(150 - 600)^\circ\text{C}$ und Bedeckungen $\geq 0,5$ ML eine (4×3) -Phase beobachtet [171, 184, 187, 191, 195, 196]. Baski et al. [187] untersuchten die Ausbildung der (4×3) -Struktur bei steigender Bedeckung mit STM. Die Maxima, die die Abbildung der (4×3) -Rekonstruktion dominieren, sind den Clustern der Si(001) $c(4 \times n)$ -Al Rekonstruktion in Form, Größe und Position zum Substrat ähnlich und weisen eine charakteristische Änderung ihrer Abbildung bei Umkehr der Polarität der Tunnelspannung auf. Aus der Menge deponierten Indiums und dem beobachteten Anteil von Si-Inseln der zweiten Lage schließen sie auf 6 ± 1 In-Atome und 4-5 verdrängte Substrat-Atome pro Einheitszelle. Steele et al. [195] entwickelten vier Modelle, die den Vorgaben von Baski et al. entsprechen und vergleichen sie mit Ergebnissen ihrer ICISS-Experimente. Die Strukturelemente aller vier Modelle bilden parallel oder orthogonal orientierte In-In- und In-Si-Dimere.

Nach Deposition von 0,5–1,0 ML Ga auf Si(001) und Tempern oberhalb 450°C wird ein (8×1) -Beugungsbild beobachtet [175, 178], welches nach STM-Messungen von Baski et al. einer $(n \times 8)$ -Phase zuzuordnen ist ($n = 4 - 5$) [178]. Es wird eine Erhöhung pro Einheitszelle abgebildet, deren Form und Position zum Substrat uneinheitlich ist. Nach Desorption von einer zuvor mit 1,0 ML Ga bedeckten Oberfläche beobachten sie $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{5}$ Reflexe. Bourguignon et al. [176] dagegen berichten in ihrer LEED- und AES-Studie, daß die (8×1) -Phase auch ohne Tempern durch RT-Deposition präpariert werden kann. Desorption bei 570°C von einer anfänglich mit 3 ML Ga bedeckten Oberfläche führt zur Wiederherstellung der (8×4) -Phase im Bedeckungsbereich 1,5–0,75 ML und der (2×2) -Phase im Bereich 0,55–0,25 ML.

7.1.3 (Al,Ga,In)/Ge(001)

Über die Rekonstruktion der Ge(001)-Oberfläche nach Adsorption von Gruppe-III Elementen ist vergleichsweise wenig bekannt. Rich et al. [198] untersuchten das System In/Ge(001) mit RHEED und XPS beobachten bei RT-Deposition ab 0,2 ML ein (2×2) -Beugungsbild

mit maximaler Intensität bei 0,5 ML. Oberhalb 0,5 ML geht die Intensität der (2×2) -Spots zurück und es entwickelt sich zwischen 0,5–1,0 ML ein schwaches (4×1) -Beugungsbild. Nach dem Tempern der Probe bei 400 °C und einer Bedeckung von 1 ML wird ein scharfes (5×4) -Beugungsbild beobachtet. Sawitzki et al. [199, 200] untersuchten die (5×4) -Rekonstruktion mit SXRD und entwickelten ein Modell, nach dem die Ge(001)-Substratoberfläche in der (5×4) -Rekonstruktion lokal aufgebrochen ist. In-Atome terminieren die entstandenen Stufenkanten offengelegter Ge(001)-Lagen derart, daß die freien Bindungen des Substrats abgesättigt werden und die In-Atome – im Gegensatz zur (2×2) -Struktur – dreifach an die Substratome gebunden sind.

Bezüglich der Rekonstruktionen der Systeme Al/Ge(001) und Ga/Ge(001) sind LEED-Beobachtungen bekannt, nach denen auf getemperten Ge(001)-Oberflächen nach Deposition von Al (5×1) - und (7×7) -Strukturen und nach Deposition von Ga (7×7) -Strukturen ausbilden [201].

Neben der adsorbat-induzierten *Rekonstruktion* der Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen wurde für die Systeme Al/Si(001), In/Si(001) und In/Ge(001) eine $\{103\}$ -*Facettierung* der IV(001)-Oberflächen beobachtet, auf die gesondert in Kapitel 9 eingegangen wird.

Ein großer Teil der hier präsentierten Ergebnisse unserer STM- und LEED-Untersuchungen an den In-induzierten Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche wurden in Ref. [202] und Ref. [203] und der STM- und SXRD-Messungen an der Si(001) (3×4) -In Rekonstruktion in Ref. [204] veröffentlicht.

7.2 Probenpräparation

Für unsere Untersuchungen an den Adsorbatsystemen In/Ge(001) und In/Si(001) verwendeten wir Proben von zwei verschiedenen polierten Ge(001)-Wafern und einem Si(001)-Wafer. Die Fehlorientierungen betrug $0,8^\circ$ und $< 0,1^\circ$ gegen die (001)-Richtung für die Ge-Proben und $< 0,05^\circ$ gegen die (001)-Richtung für die Si-Proben. Die reinen Ge(001) (2×1) - und Si(001) (2×1) -Oberflächen wurden wie in Abschn. 5.5 beschrieben durch Sputter-Anneal-Zyklen bzw. Flash-Evaporation präpariert. Vor dem Aufdampfen des Adsorbates wurden die Qualität der Substratoberflächen eingehend mit LEED, RHEED und STM geprüft. Das Adsorbat wurde aus einer Verdampferzelle mit PBN-Tiegel verdampft [127]. Die Aufdampfrate wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes sowie anhand von STM-Bildern der gut verstandenen Ge(001) (2×2) -In Rekonstruktion bestimmt und lag bei einer Ofentemperatur von ca. 690 °C bei $1,6 \times 10^{-2}$ ML/s. Die Wachstums- und Temperprozesse wurden *in situ* mit RHEED überwacht. Gewöhnlich wurde das Indium auf das Ge(001)-Substrat bei RT deponiert und anschließend gegebenenfalls nachgetempert. Darüber hinaus wurden $(n \times 4)$ - und (5×4) -rekonstruierte sowie $\{103\}$ -facettierte Oberflächen auch durch Deposition auf Substrate im Temperaturbereich (200–500) °C präpariert.

Für die Präparation der In-induzierte Si(001) (4×3) -Rekonstruktion wurde die Deposition im Desorptionsgleichgewicht durchgeführt. Dazu wurde das Indium für einige Minuten bei 485 °C Substrattemperatur aufgedampft, woraufhin sich ein scharfes (4×3) -RHEED-Bild entwickelte. Anschließend wurde die In-Zufuhr unterbrochen und gleichzeitig die Substrattemperatur zum weiteren Tempern auf 430 °C gesenkt.

Während der gesamten Präparation blieb der Druck in der Aufdampfkammer unter 2×10^{-10} mbar. Die Oberfläche der Ge-Substrate konnten durch Sputter-Anneal-Zyklen oder durch Aufheizen auf ~ 500 °C und die Si-Substrate durch Aufheizen auf ~ 900 °C vollständig gereinigt werden. Eine zusätzliche Dotierung der Substratvolumens durch In ist jedoch nicht auszuschließen.

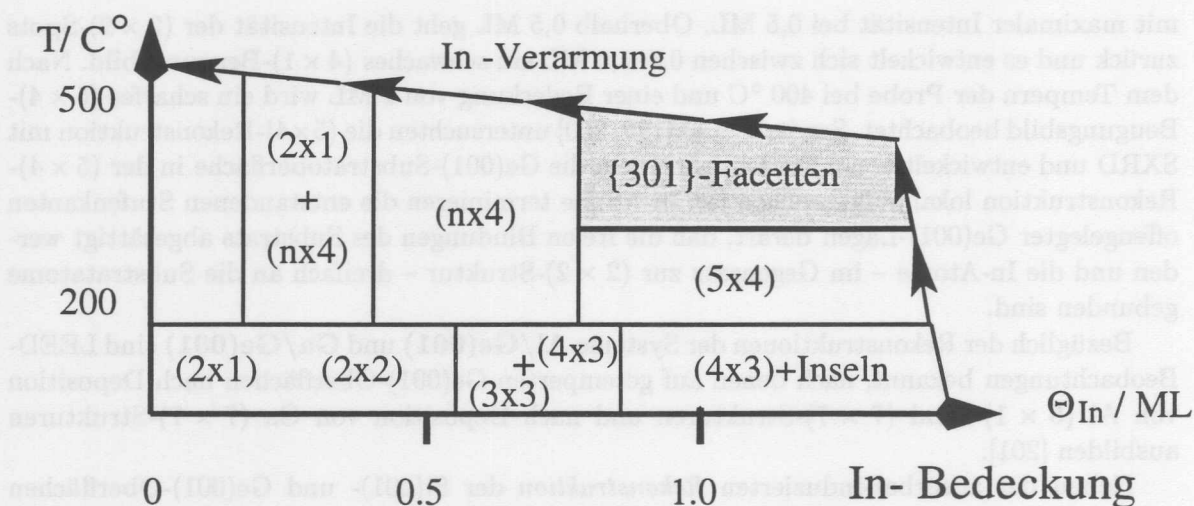


Abbildung 7.2: Schematische Übersicht über die Präparationsparameter der bei Raumtemperatur stabilen Rekonstruktionen des Systems In/Ge(001) in Abhängigkeit von der Indiumbedeckung und der Temperatur während des Temperns bzw. Aufdampfens.

7.3 In/Ge(001): Messungen und Diskussion

7.3.1 Das Präparationsdiagramm

In der Abbildung 7.2 sind unsere LEED-, RHEED- und STM-Beobachtungen in Bezug auf die Präparation der bei RT stabilen Rekonstruktionen des Systems In/Ge(001) in Abhängigkeit von der Menge deponierten Indiums und der maximalen Temperatur während der Präparation zusammengefasst. Auf die Abbildung der Koexistenzbereiche der Phasen wurde überwiegend verzichtet. Bei RT-Deposition bilden sich auf der reinen Ge(001)(2 × 1)-Oberfläche mit steigender In-Bedeckung zunächst Domänen einer (2 × 2)-Rekonstruktion aus, die bei $\Theta = 0,5$ ML die Oberfläche vollständig bedecken. Im Bereich 0,5–0,7 ML koexistieren Domänen der (2 × 2)-Phase mit Domänen einer gemischten (3 × 3)+(4 × 3)-Phase. Jenseits 0,7 ML steigt der Anteil der (4 × 3)-Phase gegenüber der (3 × 3)-Phase und oberhalb 0,8 ML wächst Indium in Form kleiner 3D-Inseln auf der (4 × 3)-Struktur (Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus). Die (4 × 3)-Phase bzw. die gemischte (3 × 3)+(4 × 3)-Phase entspricht wahrscheinlich der von Rich et al. beobachteten (4 × 1)-Phase [198].

Alle bei RT präparierten Rekonstruktionen sind metastabil. Tempern einer mit mehr als 1 ML In bedeckten Ge(001)-Probe im Temperaturbereich 200–350 °C läßt die Oberfläche in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Rich et al.[198] und Sawitzki et al.[199] vollständigen (5 × 4)-rekonstruieren. Nach dem Strukturmodell der (5 × 4)-Rekonstruktion von Sawitzki et al. beträgt die In-Bedeckung der (5 × 4)-Phase jedoch nur 0,7 ML. Ob die Übersättigung dazu dient, einen möglichen In-Verlust durch Desorption oder Diffusion in das Volumen während den Temperungsprozesses zu kompensieren, ist nicht bekannt.

Weiteres Heizen der (5 × 4)-rekonstruierten Probe oberhalb 350 °C bewirkt eine Facettierung der Ge(001)-Oberfläche. Die Ausbildung und die Gestalt der {103}-Facetten in Abhängigkeit von der Präparation wird ausführlich in Kapitel 9 behandelt.

Wird durch längeres Tempern oder Tempern bei höheren Temperaturen eine kritische In-Bedeckung unterschritten, zerfallen die Facetten und es bildet sich eine ebene, nun (n × 4)-rekonstruierte Ge(001)-Oberfläche zurück. Durch weiteres Heizen nimmt die Dichte der Ba-

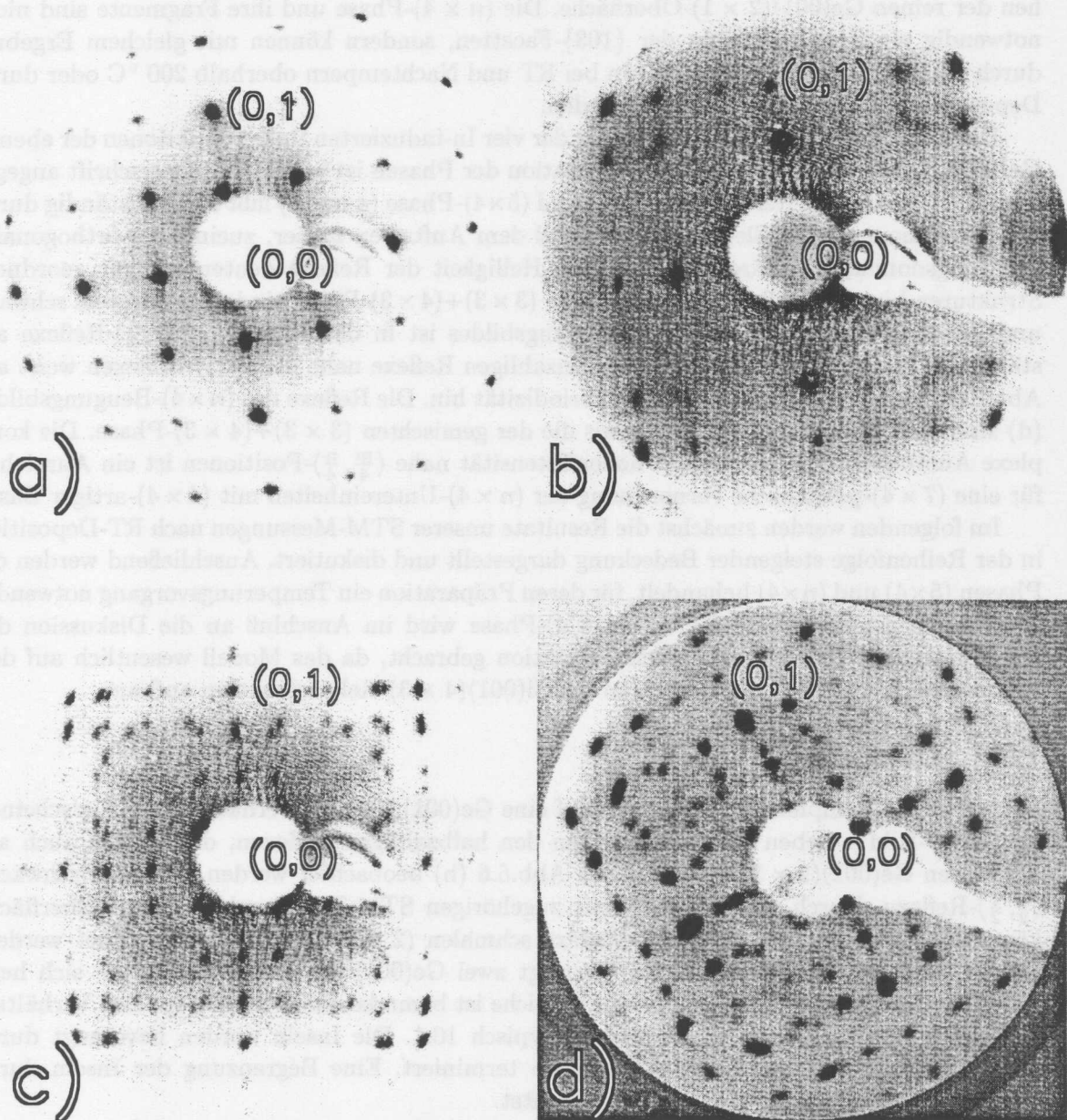


Abbildung 7.3: LEED-Bilder In-induzierter Ge(001)-Rekonstruktionen:

- (a) Ge(001)(2 × 2)-In nach Aufdampfen von 0,45 ML In bei RT,
 (b): Ge(001)(3 × 3)+(4 × 3)-In nach Aufdampfen von 0,7 ML In bei RT,
 (c): Ge(001)(5 × 4)-In nach Aufdampfen von 1 ML In bei 250 °C,
 (d): Ge(001)(n × 4)-In nach Aufdampfen von 1,0 ML In bei RT und Nachtempern bei 500 °C.
 Die Elektronenenergie beträgt in (a) 55 eV, in (b,c) 40 eV und in (d) 31 eV.

siselemente der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion ab, ihre Abstände vergrößern sich und zwischen den Resten der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion zeigen sich die gebuckelten und ungebuckelten Dimerreihen der reinen Ge(001)(2×1)-Oberfläche. Die $(n \times 4)$ -Phase und ihre Fragmente sind nicht notwendig ein Zerfallsprodukt der {103}-Facetten, sondern können mit gleichem Ergebnis durch Aufdampfen von 0,1-0,6 ML In bei RT und Nachtempern oberhalb 200 °C oder durch Deposition bei $T > 200$ °C erzeugt werden.

Die Abbildung 7.3 zeigt LEED-Bilder der vier In-induzierten Rekonstruktionen der ebenen Ge(001)-Oberfläche. Die jeweilige Präparation der Phasen ist in der Bildunterschrift angegeben. Die Position der Reflexe der (2×2) - und (5×4) -Phase (a und c) läßt sich vollständig durch die Dimensionen ihrer Elementarzellen und dem Auftreten zweier, zueinander orthogonaler Richtungsdomänen erklären. Schärfe und Helligkeit der Reflexe deuten auf gut geordnete Strukturen hin. Die Reflexe der gemischten $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ -Phase sind dagegen stets schwach und diffus (b). Die Intensität des Beugungsbildes ist in der Nähe der $(\frac{m}{3}, \frac{n}{3})$ -Reflexe am stärksten. Die Aufspaltung der gebrochenzahligen Reflexe nahe den (1,1)-Reflexen weist auf Abweichungen von der lokalen (3×3) -Periodizität hin. Die Reflexe des $(n \times 4)$ -Beugungsbildes (d) sind deutlich schärfer und heller als die der gemischten $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ -Phase. Die komplexe Anordnung der Reflexe mit hoher Intensität nahe $(\frac{m}{4}, \frac{n}{4})$ -Positionen ist ein Anzeichen für eine (7×4) -periodische Fernordnung der $(n \times 4)$ -Untereinheiten mit (4×4) -artiger Basis.

Im folgenden werden zunächst die Resultate unserer STM-Messungen nach RT-Deposition in der Reihenfolge steigender Bedeckung dargestellt und diskutiert. Anschließend werden die Phasen (5×4) und $(n \times 4)$ behandelt, für deren Präparation ein Temperungsvorgang notwendig ist. Ein Strukturvorschlag für die $(n \times 4)$ -Phase wird im Anschluß an die Diskussion der eng verwandten Si(001)(4×3)-Rekonstruktion gebracht, da das Modell wesentlich auf den Ergebnissen der SXRD-Messungen an der Si(001)(4×3)-Rekonstruktion aufbaut.

7.3.2 Ge(001)(2×2)-In

Nach dem Aufdampfen von 0,1 ML In auf eine Ge(001)(2×1)-Oberfläche bei RT erscheinen im LEED-Bild – neben Streifen zwischen den halbzahligen Reflexen, die ähnlich auch auf der reinen Ge(001)(2×1)-Oberfläche in Abb.5.6 (b) beobachtet werden, – bereits schwache $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflexe. Durch den Vergleich mit zugehörigen STM-Topographien dieser Oberfläche können die Streifen und die $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflexe schmalen (2×2) -Domänen zugeordnet werden. Die Übersichtstopographie in Abb. 7.4 zeigt zwei Ge(001)-Terrassen, von denen sich helle Bereiche abheben. Die Form der hellen Bereiche ist bemerkenswert anisotrop. Das Verhältnis der Länge zur Breite der Inseln beträgt typisch 10:1. Die Inseln werden bevorzugt durch untere Stufenkanten der Ge(001)-Terrassen terminiert. Eine Begrenzung der Inseln durch obere Stufenkanten wird nur selten beobachtet.

Die Struktur der Inseln verdeutlicht Abb. 7.5. Die Inseln setzen sich aus hellen, parallelen Reihen zusammen. Die Reihen verlaufen senkrecht zu den Dimerreihen der reinen Ge(001)(2×1)-Oberfläche und haben untereinander einen regelmäßigen Abstand von $2a$. Die Korrugation entlang der Reihen ist in dieser Topographie gering. In Richtung der Reihen ausgezogene Maxima werden aber noch zweifelsfrei getrennt aufgelöst. Die Maxima haben entlang der Reihen einen Abstand von $2a$ und sind durchgehend über den Gräben der Ge-Dimerreihen zentriert. Die Maxima der Inseln weisen somit eine strenge (2×2) -Periodizität auf. Für die reine Ge(001)-Fläche zwischen den Inseln ist bemerkenswert, daß der Anteil gebuckelter Dimerreihen deutlich geringer ist als vor der In-Deposition.

Mit steigender In-Bedeckung nimmt die Intensität der $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflexe im Beugungsbild zu, und die Streifen verschwinden. Abbildung 7.3 (a) zeigt ein LEED-Bild einer Ge(001)-

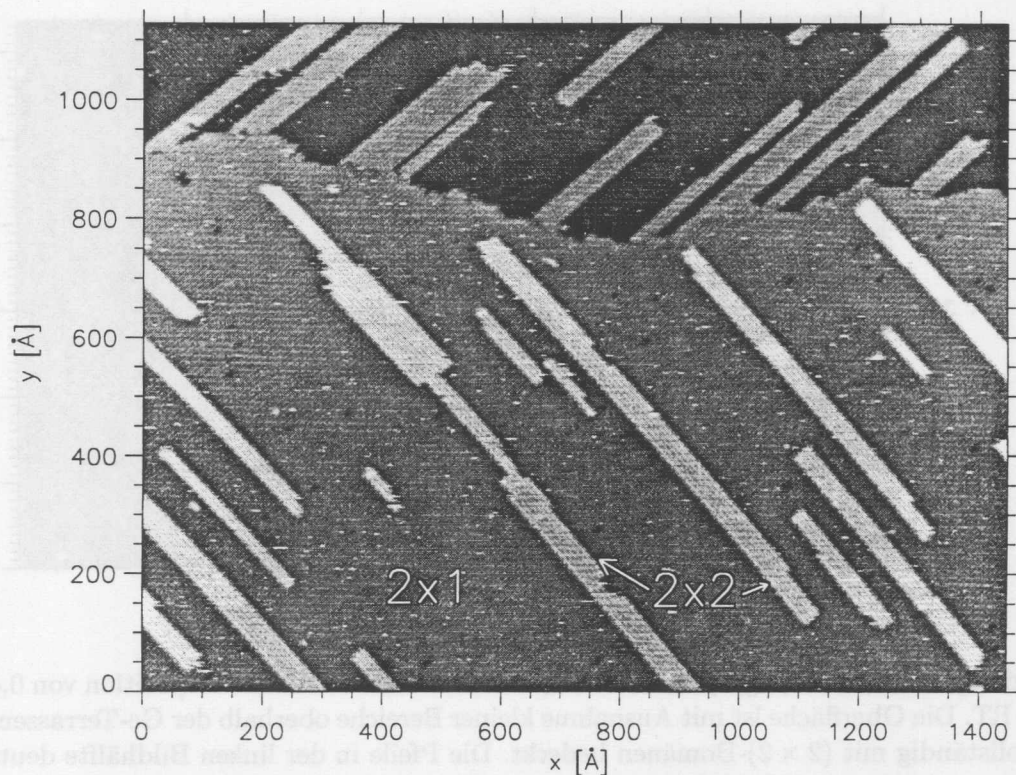


Abbildung 7.4: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach der Deposition von 0,1 ML In bei RT. Die hellen, länglichen Bereiche stellen (2×2) -Domänen dar, die von der reinen Ge(001) (2×1) -Oberfläche umgeben sind ($U = +1,1$ V, $I = 0,5$ nA).

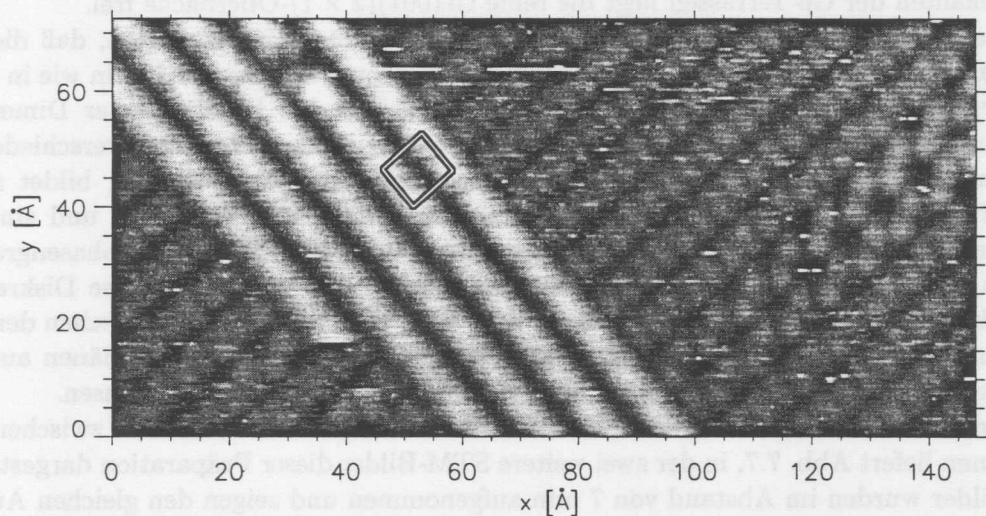


Abbildung 7.5: STM-Topographie der gleichen Oberfläche mit höherer Auflösung. Die (2×2) -Domänen verlaufen senkrecht zu den Ge-Dimerreihen. Die Ge-Dimere sind überwiegend symmetrisch ($U = -1,7$ V, $I = 1,1$ nA).

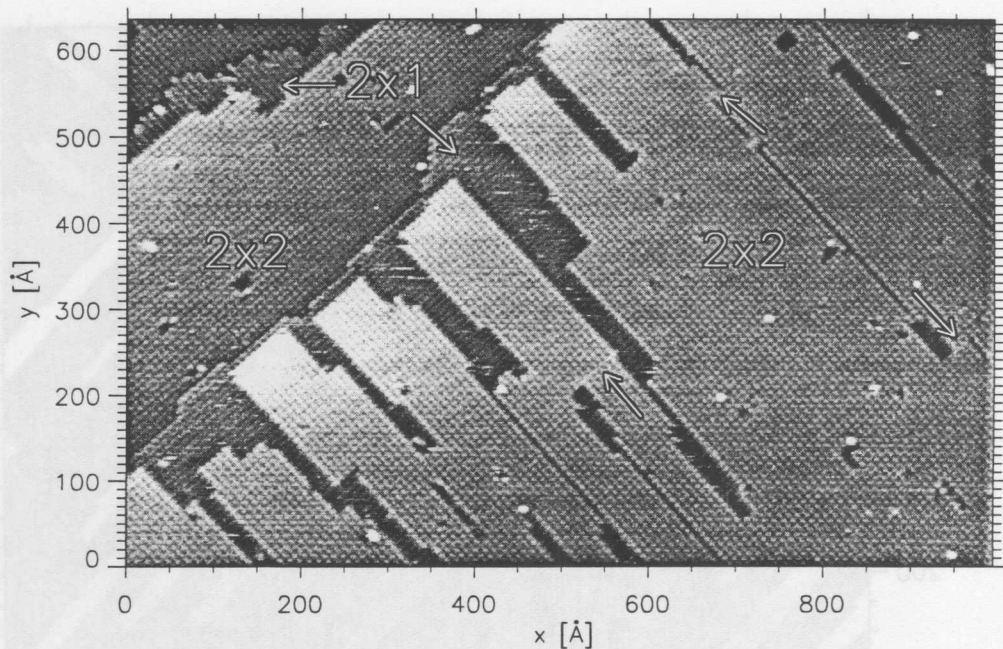


Abbildung 7.6: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach der Deposition von 0,45 ML In bei RT. Die Oberfläche ist mit Ausnahme kleiner Bereiche oberhalb der Ge-Terrassenstufen fast vollständig mit (2×2) -Domänen bedeckt. Die Pfeile in der linken Bildhälfte deuten auf Antiphasengrenzen zwischen (2×2) -Domänen ($U = -1,7 \text{ V}$, $I = 1,1 \text{ nA}$).

Oberfläche nach Deposition von 0,45 ML In bei RT und Abb. 7.6 eine STM-Übersichtstopographie der gleichen Präparation. Im STM-Bild sind drei Ge(001)-Terrassen zu erkennen und jede Terrasse ist fast vollständig mit (2×2) -Domänen bedeckt. Lediglich an den oberen Stufenkanten der Ge-Terrassen liegt die reine Ge(001) (2×1) -Oberfläche frei.

Die Umrise der (2×2) -Domänen an den Stufenkanten läßt vermuten, daß die zusammenhängenden (2×2) -Domänen durch Zusammenwachsen anisotroper Inseln wie in Abb. 7.4 hervorgegangen sind. Eine (2×2) -Elementarzelle bietet bei Erhaltung der Dimerisierung des Substrates zwei äquivalente Adsorptionsplätze, d. h. es sollten zwei verschiedene Subdomänen auftreten. Wachsen zwei verschiedene Subdomänen zusammen, bildet sich eine Antiphasengrenze. Solche Antiphasengrenzen werden beobachtet und sind in der rechten Bildhälfte in Abb. 7.6 durch Pfeile markiert. Die Dichte der Antiphasengrenzen ist jedoch geringer, als die Dichte der Inseln in Abb. 7.4 vermuten läßt. Diese Diskrepanz ist erklärbar, wenn man die Möglichkeit eines Austausches von In-Dimeren zwischen den (2×2) -Domänen zuläßt. So könnten Antiphasengrenzen ausheilen und große Domänen auf Kosten kleiner Domänen wegen ihres unterschiedlichen chemischen Potentials wachsen.

Einen weiteren Hinweis auf die Mobilität von In-Atomen bzw. -Dimeren zwischen (2×2) -Domänen liefert Abb. 7.7, in der zwei weitere STM-Bilder dieser Präparation dargestellt sind. Die Bilder wurden im Abstand von 7 min aufgenommen und zeigen den gleichen Ausschnitt der Oberfläche unter Verwendung entgegengesetzter Polaritäten der Tunnelspannung. Der dargestellte Ausschnitt umfaßt zwei Ge(001)-Terrassen, die in der Abbildung der besetzten Zustände (a) leicht unterschieden werden können. Die untere Terrasse (im Bild oben rechts) ist vollständig von einer (2×2) -Domäne bedeckt, während auf der obere Terrasse (unten links)

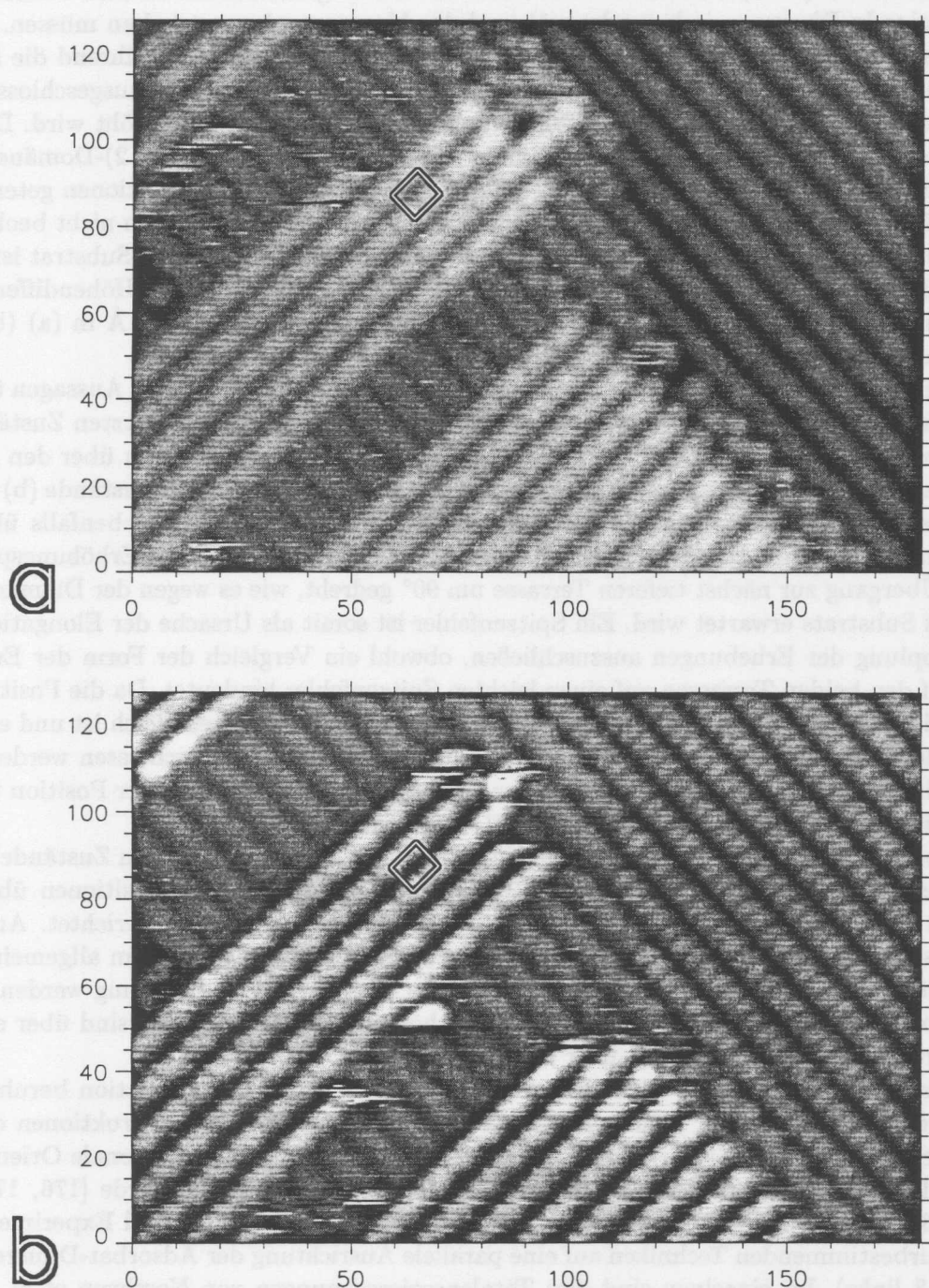


Abbildung 7.7: STM-Topographien der besetzten (a) und unbesetzten (b) Zustände des gleichen Bereichs einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,45 ML In bei RT. Die Topographien wurden im Abstand von 7 min aufgenommen und zeigen Änderungen der (2×2) -Domänen in Form und Größe. Die eingezeichneten (2×2) -Zellen markieren den gleichen Probenort (a: $U = -1,7 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$, b: $U = +0,9 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

(2×2) -Domänen von Dimerreihen der reinen $Ge(001)$ -Oberfläche umgeben sind. Ein Vergleich der Umrisse der (2×2) -Domänen in den nacheinander aufgenommenen Bildern offenbart, daß sich einige In-Dimere zwischen oder während der Messungen bewegt haben müssen. Sowohl die obere als auch die untere Domäne hat jeweils eine Reihe verloren, während die äußeren Reihen der mittleren Domäne an Länge gewonnen haben. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Beweglichkeit der In-Atome durch den STM-Meßprozeß erhöht wird. Dennoch bedeutet diese Beobachtung, daß In-Dimere auch im Verbund der (2×2) -Domänen nicht fest zum Substrat und untereinander gebunden sind. Für die Rekonstruktionen getemperter Oberflächen wurde eine Beweglichkeit von Adsorbat- oder Substratatomen nicht beobachtet.

Der Kontrast zwischen den (2×2) -Domänen und dem $Ge(001)(2 \times 1)$ Substrat ist in den STM-Bildern stark abhängig von der Polarität der Tunnelspannung. Die Höhendifferenz der Maxima der (2×2) -Struktur und der (2×1) -Dimerstruktur beträgt $0,7 \text{ \AA}$ in (a) (besetzte Zustände) und $1,4 \text{ \AA}$ in (b) (unbesetzte Zustände).

Die beiden Abbildungen ermöglichen wegen ihrer hohen Auflösung auch Aussagen über die Orientierung und Position der In-Dimere zum Substrat. Im Bild der besetzten Zustände (a) werden die In-Dimere als längliche Erhöhungen abgebildet, deren Position über den Gräben zwischen den $Ge(001)$ -Dimerreihen zentriert ist. Im Bild der unbesetzten Zustände (b) können zwei getrennte Maxima pro (2×2) -Einheitszelle aufgelöst werden, die ebenfalls über den Gräben zentriert sind. Die Orientierung der elongierten Erhöhungen bzw. Erhöhungspaare ist beim Übergang zur nächst tieferen Terrasse um 90° gedreht, wie es wegen der Diamantstruktur des Substrats erwartet wird. Ein Spitzenfehler ist somit als Ursache der Elongation bzw. Verdopplung der Erhebungen auszuschließen, obwohl ein Vergleich der Form der Erhöhungen auf den beiden Terrassen auf einen leichten Spitzenfehler hindeutet. Da die Position und Orientierung der Erhebungen bei beiden Tunnelspannungspolaritäten gleich ist und ein Spitzenfehler als Ursache für die anisotrope Form der Erhebungen ausgeschlossen werden kann, identifizieren wir die Position und die Orientierung der Erhebungen mit der Position und der Orientierung der In-Dimere auf dem $Ge(001)$ -Substrat.

Diesen hochaufgelösten STM-Messungen der besetzten und unbesetzten Zustände zufolge besetzen die In-Dimere in der (2×2) -Rekonstruktion Valley-Bridge Positionen über dem $Ge(001)$ -Substrat und sind parallel zu den Dimeren des Substrats ausgerichtet. An dieser Stelle soll angemerkt werden, daß STM-Bilder zur Positionsbestimmung im allgemeinen nur bedingt geeignet sind und irreführend sein können. Bei geringerer Auflösung werden die In-Dimere in den STM-Topographien als runde Erhöhungen abgebildet und sind über den Ge -Dimerreihen zentriert und nicht über den Gräben.

Das Vertrauen in dieses Modell für die $Ge(001)(2 \times 2)$ -In Rekonstruktion beruht zu einem weiteren Teil auf der Analogie dieser Phase zu den (2×2) -Rekonstruktionen der verwandten Systeme (Al, Ga, In)/ $Si(001)$. Nachdem ursprünglich eine orthogonale Orientierung der Adsorbat-Dimere zu den Dimeren des Substrates vorgeschlagen wurde [176, 178, 184, 185, 186, 197] (s. Abb.7.8 rechts), deuten alle folgenden Rechnungen und Experimente mit strukturbestimmenden Techniken auf eine parallele Ausrichtung der Adsorbat-Dimere hin (s. Abb.7.8 links). Im einzelnen sind dies Totalenergierechnungen von Northrup et al. für die Systeme (Al,Ga,In)/ $Si(001)$ [189] und Brocks et al. für Al/ $Si(001)$ [131], Tensor-LEED Untersuchungen von Sakama et al. für Al/ $Si(001)$ [168] und Ga/ $Si(001)$ [181], ICISS-Messungen von Steele et al. für In/ $Si(001)$ [190], XPD-Messungen von Yeom et al. für In/ $Si(001)$ [192] und XSW-Experimente in Kombination mit Totalenergierechnungen von Qian et al. und Tang et al. für Ga/ $Si(001)$ [182, 183]. Hochaufgelöste STM-Bilder von Bronikowski et al. von Ga-Dimeren nach Dissoziation von $Ga(CH_3)_3$ auf $Si(001)$ [206] und von In-Dimeren auf $Si(001)$ von Itoh et al. [173] deuten ebenfalls auf eine parallele Ausrichtung der Adsorbat-Dimere und

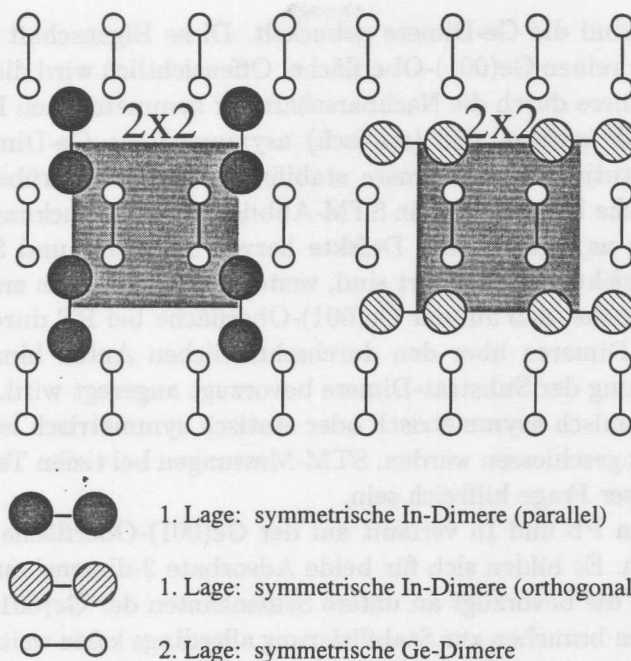


Abbildung 7.8: Schematisches Modell der Ge(001)(2 × 2)-In Rekonstruktion mit paralleler (links) bzw. orthogonaler (rechts) Ausrichtung des In-Dimers zu den Dimeren des Substrates. Für die realen Struktur wird die parallele Ausrichtung beobachtet.

einem Valley-Bridge Adsorptionsplatz hin. Ersten Ergebnisse der Auswertung der kürzlich von unserer Gruppe durchgeführten SXR-D-Messungen an den (2 × 2)-Rekonstruktionen von In/Si(001) und In/Ge(001) bestätigen das parallele Dimermodell für beide Systeme.

Eine Erklärung für die größere Stabilität der parallelen Ausrichtung der Adsorbat-Dimere gegenüber der orthogonalen Ausrichtung geben Tang et al.[183]. Auf der Grundlage ihrer Molecular-Cluster Totalenergierechnungen finden sie bei paralleler Ausrichtung des Adsorbat-Dimers erheblich geringere Verspannungen des dimerisierten Substrates und stärkere Ga-Si-Bindungen und Si-Si-Dimerbindungen.

Die durch Gruppe-III Elemente induzierten (2 × 2)-Rekonstruktionen unterscheiden sich von den Pb-induzierten (2 × 2)-Rekonstruktionen durch eine wesentliche strukturelle Eigenschaft. Die Gruppe-IV-Dimere sind (statisch oder dynamisch) *asymmetrisch*, da zwischen den partiell gefüllten Dangling Bonds der Dimeratome ein Ladungstransfer stattfinden und dadurch die Energie des Systems gesenkt werden kann (Jahn-Teller-Effekt). Die Dangling Bonds der Gruppe-III Dimeratome sind dagegen vollständig leer und es kann kein Ladungstransfer stattfinden. Die Gruppe-III Dimere sind deshalb statisch *symmetrisch*. Eine (4 × 2)-Variante der (2 × 2)-Struktur ist wegen der höheren Symmetrie für die Gruppe-III-(2 × 2)-Rekonstruktion ausgeschlossen.

Dieser Unterschied in der elektronischen Struktur der Gruppe-III Dimere und der Gruppe-IV Dimere manifestiert sich im spannungsabhängigen Kontrast, der in den STM-Bildern beobachtet wird (Abb.7.7). In Übereinstimmung mit der naiven Dangling Bond Interpretation von STM-Bildern werden die In-Dimere in der Abbildung der unbesetzten Zustände deutlich höher abgebildet als in der Abbildung der besetzten Zustände.

Wie in Abb. 7.5 erscheinen auch in den Doppelspannungsbildern in Abb. 7.7 die Ge-Dimere zwischen den (2 × 2)-Domänen fast ausschließlich symmetrisch. Nur direkt an den

oberen Stufenkanten sind die Ge-Dimere gebuckelt. Diese Eigenschaft entspricht nicht den Beobachtungen an der reinen Ge(001)-Oberfläche. Offensichtlich wird die (zeitlich gemittelte) Symmetrie der Ge-Dimere durch die Nachbarschaft der symmetrischen In-Dimere beeinflusst. In Abschn. 6.3.4 wurde gezeigt, daß (statisch) asymmetrische Ge-Dimere durch (statisch) asymmetrische substitutionelle Pb-Dimere stabilisiert werden. Darüber hinaus ist für die Si(001)(2×1)-Oberfläche bekannt, daß in STM-Abbildungen ein Buckling der Substratdimere nur in der Umgebung asymmetrischer Defekte hervorrufen wird und Substrat-Dimere, die von symmetrischen Defekten benachbart sind, weiterhin symmetrisch erscheinen [65]. Unsere Beobachtungen legen nahe, daß auf der Ge(001)-Oberfläche bei RT durch die Nachbarschaft zu symmetrischen In-Dimeren über den durchschnittlichen Anteil hinaus die symmetrisch erscheinende Ausprägung der Substrat-Dimere bevorzugt angeregt wird. Ob die Natur dieser Substrat-Dimere dynamisch asymmetrisch oder statisch symmetrisch ist, kann aus den RT-STM-Messungen nicht geschlossen werden. STM-Messungen bei tiefen Temperaturen könnten zur Beantwortung dieser Frage hilfreich sein.

Das Wachstum von Pb und In verläuft auf der Ge(001)-Oberfläche im unteren Submonolagenbereich ähnlich. Es bilden sich für beide Adsorbate 2-dimensionale (2×2)-Domänen anisotroper Form aus, die bevorzugt an untere Stufenkanten der Ge(001)-Terrassen grenzen. Die (2×2)-In Domänen brauchen zur Stabilisierung allerdings keine weiteren Objekte wie die (2×2)-Pb Domänen mit den c(8×4)-Einheiten. Auf der In-bedeckten Ge(001)-Oberfläche wurde bis zu einer Bedeckung von 0,5 ML keine Koexistenz der (2×2)-Phase mit weiteren In-induzierten Rekonstruktionen beobachtet, so daß die Oberfläche nach RT-Deposition von 0,5 ML vollständig durch große, nahezu defektfreie (2×2)-Domänen bedeckt ist.

Auf der Si(001)-Oberfläche verläuft das Wachstum von Al und In dagegen bei RT zunächst nicht über die Bildung 2-dimensionaler (2×2)-Domänen, sondern es bilden sich 1-dimensionale Ketten von Adsorbat-Dimeren aus [166, 186]. Brocks et al. führten *ab initio* Rechnungen für das Wachstum von Al auf Si(001) durch und führen den 1-dimensionalen Wachstumsmodus der Adsorbat-Dimere auf der Si(001)-Oberfläche auf eine Polymerisationsreaktion zurück [132]. Wir vermuten, daß dieser Wachstumsmechanismus für die anisotrope Form der (2×2)-In und (2×2)-Pb Domänen auf den Ge(001)-Oberflächen verantwortlich ist.

Mit wachsender Bedeckung nimmt auf den Si(001)-Oberflächen der Abstand zwischen den Dimer-Ketten ab. Wohlgeordnete (2×2)-Domänen werden erst nahe der Sättigungsbedeckung von 0,5 ML beobachtet. Tempern bewirkt eine Umordnung der Dimer-Ketten in (3×2)-Strukturen nahe 0,3 ML und (5×2)-Strukturen nahe 0,4 ML [171]. Die Notwendigkeit des Temperns zur Erzeugung 2-dimensional geordneter Strukturen im unteren Bedeckungsbereich deutet darauf hin, daß die Beweglichkeit der Adsorbat-Dimere — insbesondere entlang der Dimerreihen des Substrats — auf der Si(001)-Oberfläche geringer ist als auf der Ge(001)-Oberfläche. Änderungen der Anordnung einzelner Adsorbat-Dimerreihen zwischen aufeinanderfolgenden STM-Messungen, die auf eine hohe Beweglichkeit der Atome schließen lassen, wurden aber auch für die Systeme Pb/Si(001) [119] und In/Si(001) [186] beobachtet. Unverstanden bleibt, warum auf den (getemperten) Si(001)-Oberflächen zwischen den Adsorbat-Ketten 3*a* Abstände bevorzugt werden, während die Ketten auf den Ge(001)-Oberflächen bereits bei niedrigen Bedeckungen 2*a* Abstände einnehmen.

7.3.3 Ge(001)(3×3)+(4×3)-In und In-Cluster

Im Bedeckungsbereich 0,5–0,75 ML wird nach RT-Deposition neben der (2×2)-Phase eine gemischte (3×3)+(4×3)-Phase beobachtet. Abb. 7.9 zeigt eine Ge(001)-Oberfläche nach Aufdampfen von 0,6 ML In bei RT in einer STM-Übersichtstopographie. Es sind zwei Ge(001)-

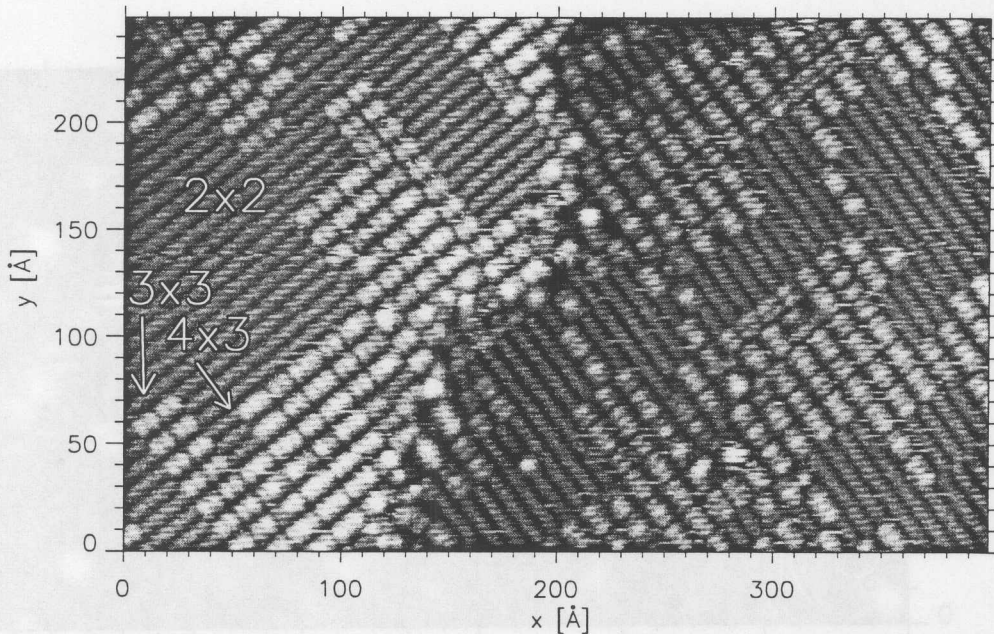


Abbildung 7.9: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,6 ML In bei RT. Kleine (3×3) - und (4×3) -rekonstruierte Domänen sind von (2×2) -rekonstruierten Bereichen umgeben ($U = -2,0 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

Terrassen zu erkennen, auf denen die dunklen Bereiche der (2×2) -Phase und die hellen Bereiche der gemischten $(3 \times 3)+(4 \times 3)$ -Phase zuzuordnen sind. Die $(3 \times 3)+(4 \times 3)$ -Phase wächst in Domänen, die im Gegensatz zur (2×2) -Phase bevorzugt mit den oberen Stufenkanten der Ge-Terrassen abschließen. Details der $(3 \times 3)+(4 \times 3)$ -Rekonstruktion zeigen die hochauflösenden STM-Bilder in Abb. 7.10, für die jeweils der gleiche Bereich der Oberfläche für negative (a) und positive (b) Probenspannung aufgenommen wurde. Im Bild der besetzten Zustände (a) heben sich von den dunkleren (2×2) -Dimerreihen deutlich helle, längliche Erhebungen ab, die in Paaren und Triplets angeordnet sind. Die Paare bilden lokal eine (3×3) -Überstruktur und die Triplets eine (4×3) -Überstruktur. Der Höhenunterschied zwischen den Erhöhungen der (2×2) -Phase und den hellen Erhebungen der gemischten Phase beträgt in dieser Abbildung $1,0\text{--}1,5 \text{ \AA}$. Das Bild der unbesetzten Zustände (b) sieht dem Bild der besetzten Zustände weitgehend ähnlich, allerdings ist zwischen der (2×2) - und der gemischten Phase kein Höhenunterschied zu erkennen.

Mit steigender In-Bedeckung sinkt der Anteil der (2×2) -Domänen auf der Oberfläche. Abbildung 7.3 (b) zeigt ein LEED-Bild der gemischten $(3 \times 3)+(4 \times 3)$ -Phase bei einer In-Bedeckung von $\sim 0,7 \text{ ML}$. Die Reflexe sind (3×3) -ähnlich angeordnet, wobei die Abweichungen von den $\frac{1}{3}$ Positionen auf den Anteil der (4×3) -Struktur auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Halbzahlige Reflexe, die einer (2×2) -Phase zuzuordnen wären, sind nicht zu erkennen. Nach dem Aufdampfen von $1,0 \text{ ML}$ In bei RT sind die gebrochenzahligen Reflexe im LEED-Bild (nicht gezeigt) bei erhöhtem Untergrund schwächer und diffuser. Zwischen benachbarten ganzzahligen Reflexen sind jeweils drei Reflexe zu erkennen, von denen die beiden äußeren heller und länglich ausgezogen sind. Sie können nach ihrer Position als Superposition von $\frac{1}{4}$ - und $\frac{1}{3}$ -Reflexen interpretiert werden. Innerhalb der Quadranten wird gegen den hohen

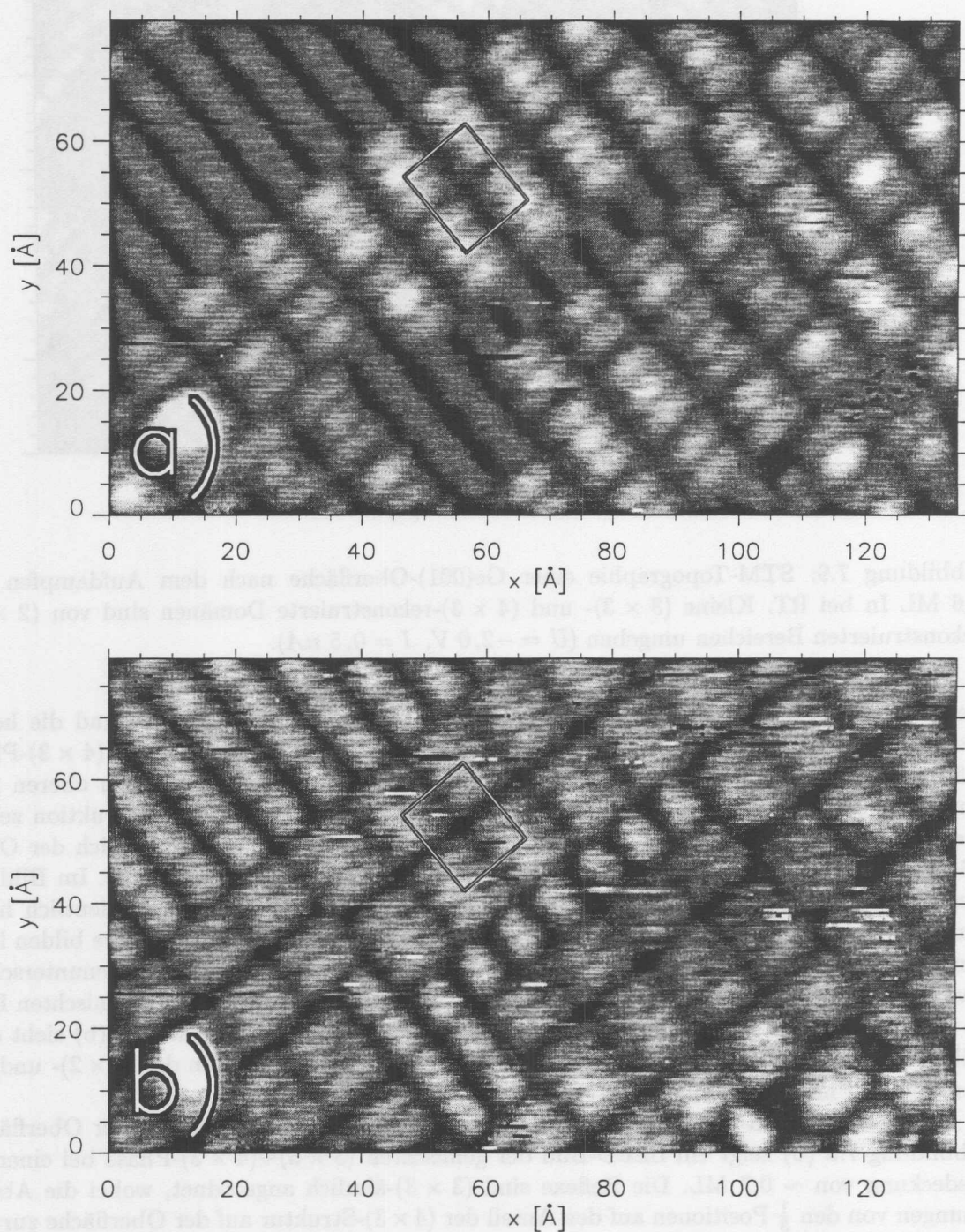


Abbildung 7.10: Hochaufgelöste STM-Topographien der gemischten $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ -Phase in Koexistenz mit der (2×2) -Phase nach Deposition von 0,6 ML In auf Ge(001) bei RT. Die Bilder zeigen den gleichen Ausschnitt bei entgegengesetzter Probenspannung (a: $U = -1,5 \text{ V}$, $I = 1,3 \text{ nA}$, b: $U = +1,5 \text{ V}$, $I = 1,3 \text{ nA}$).

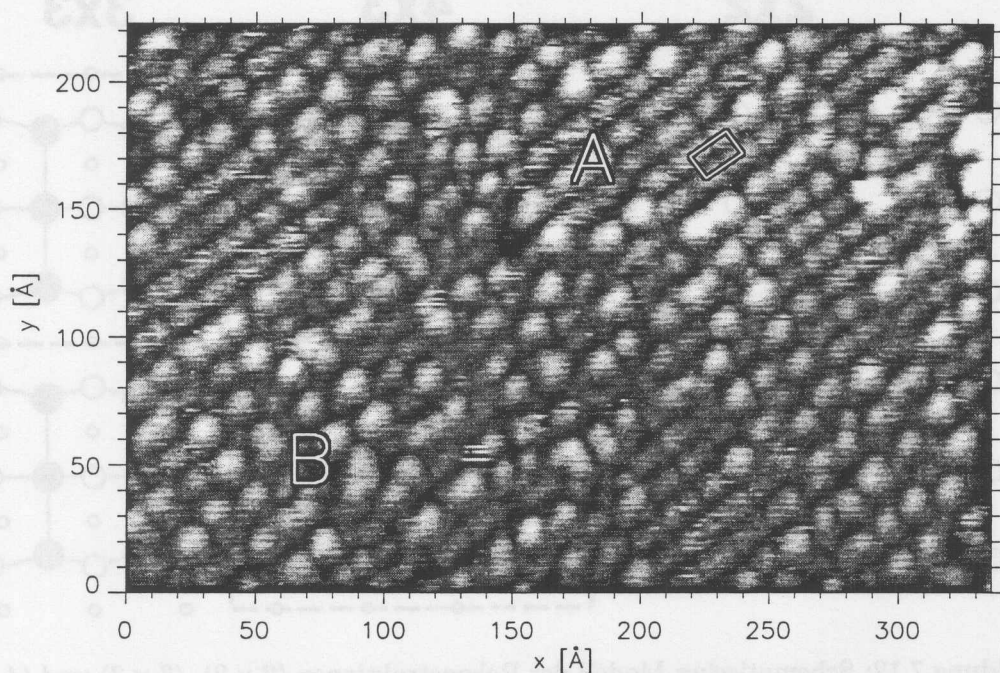


Abbildung 7.11: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach Deposition von 1,0 ML bei RT. Neben (4×3) -rekonstruierten Domänen (A) sind dunklere Bereiche mit kleinen In-Clustern zu erkennen, die das Einsetzen des 3-dimensionalen Wachstums markieren ($U = -1,9 \text{ V}$, $I = 0,8 \text{ nA}$).

Untergrund nur das Reflexpaar nahe der $(1,1)$ -Reflexe aufgelöst, welches auch im LEED-Bild der gemischten Phase in Abb. 7.3(b) deutlich hervortritt.

Die Abbildung 7.11 zeigt ein zugehöriges STM-Bild. Die Oberfläche wurde durch zusätzliche RT-Deposition von 0,4 ML In auf die Oberfläche, die in Abb. 7.9 und 7.10 dargestellt ist, präpariert. Die In-Bedeckung beträgt insgesamt also 1,0 ML. Das Bild wird von zwei Elementen geprägt. Das erste Element stellen die längliche Erhebungen dar, die in kleinen Domänen mit (4×3) -Periodizität angeordnet sind (z. B. bei A) und die wir der (4×3) -Struktur der gemischten $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ -Phase zuordnen. Das zweite Element sind helle rundliche Erhebungen mit typischem Durchmesser von 10 \AA (z. B. bei B). Die runden Erhebungen erscheinen bei beiden Tunnelspannungspolaritäten heller als die (4×3) -Struktur. Wir führen diese Erhebungen auf kompakte In-Cluster zurück. Die Struktur der Oberfläche zwischen den Clustern ist bei kleinen Clusterabständen nicht aufgelöst und bei größeren Abständen sind weitere kleine Erhöhungen zu erkennen. In beiden Fällen erscheint der Bereich zwischen den Clustern dunkler als die Domänen der (4×3) -Struktur. Weder für die Cluster noch die dunkleren Erhebungen in ihrer unmittelbaren Umgebung wird eine regelmäßige Anordnung beobachtet.

Im Hinblick auf ein Strukturmodell der gemischten $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ -Phase sind folgende Beobachtungen relevant. Erstens werden alle länglichen Erhöhungen mit Ausnahme einiger Defekte für beide Tunnelspannungspolaritäten am gleichen Ort und in ähnlicher Form und Größe abgebildet. Der unterschiedliche Kontrast zur (2×2) -Phase kann vollständig durch die spannungsabhängigen Kontrast der (2×2) -Phase zum Substrat erklärt werden (vgl. Abschn. 7.3.2). Zweitens koexistieren bei Bedeckungen um 0,6 ML (3×3) - und (4×3) -

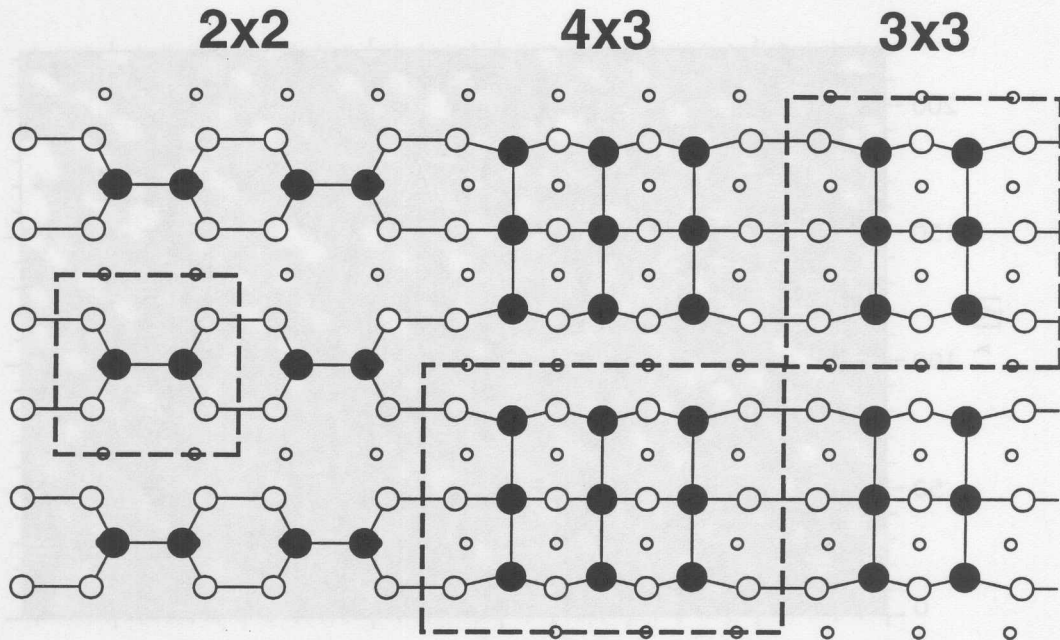


Abbildung 7.12: Schematisches Modell der Rekonstruktionen (2×2), (3×3) und (4×3) des Systems In/Ge(001) unter Berücksichtigung der Domänengrenzen. In-Atome bilden die erste Lage und sind durch große gefüllte Kreise gekennzeichnet. Die Ge-Substratome der zweiten und dritten Lage werden durch große bzw. kleine offene Kreise wiedergegeben.

Einheitszellen, während oberhalb $\frac{3}{4}$ ML nur (4×3)-Zellen beobachtet werden. Dies weist darauf hin, daß die In-Dichte in den (4×3)-Zellen größer ist als in den (3×3)-Zellen und die zwei bzw. drei länglichen Erhöhungen pro Einheitszelle aus In-Atomen aufgebaut sind. Drittens wurde bei der Bildung der gemischten (3×3)+ (4×3)-Phase kein Anzeichen für einen substitutionellen Einbau von In-Atomen in das Substrat und die Verdrängung von Substratomen gefunden, wie es für die Ge(001)($n \times 4$)-In Phase in Abschn. 7.3.5 beschrieben wird, denn die Stufenfolge der Ge(001)-Terrassen ändert sich nicht. Vermutlich bilden die In-Atome also eine Adlage auf einer nach wie vor vollständigen Substratlage. Viertens kann die Position und Orientierung der länglichen Erhöhungen relativ zur bekannten (2×2)-Rekonstruktion direkt aus den STM-Bildern bestimmt werden. Die länglichen Erhöhungen sind orthogonal zu den Dimeren der (2×2)-Rekonstruktion orientiert. Die Verlängerung der (2×2)-Dimerreihen verläuft in der Mitte zwischen zwei länglichen Erhöhungen oder durchtrennt sie bei der Länge $\frac{1}{3}$ oder $\frac{2}{3}$. Der Abstand zwischen den Erhöhungen beträgt in den Abbildungen $\sim 1a$, so daß die Erhöhungen auf den Gitterpunkten eines (3×1)-Gitters liegen.

Ein mögliches Strukturmodell für die gemischte Ge(001)(3×3)+ (4×3)-Phase, welches alle diese Beobachtungen erklärt, ist in Abb. 7.12 dargestellt. Die großen gefüllten Kreise bedeuten In-Atome. Sie bilden die erste Lage und sind in Form von linearen Trimeren angeordnet. Die zweite und dritte Lage besteht aus Ge-Atomen, welche durch mittelgroße bzw. kleine offene Kreise gekennzeichnet sind. Zusätzlich sind alle Bindungen, an denen In-Atome beteiligt sind und alle Ge-Ge-Dimerbindungen eingezeichnet. Das Modell basiert hauptsächlich auf der Zuordnung von Erhöhungen in den STM-Bildern zu Atompositionen und zwar entspricht jede längliche Erhöhung einem In-Trimer. Die lokale In-Bedeckung der (3×3)- und (4×3)-Zellen beträgt $\frac{2}{3}$ bzw. $\frac{3}{4}$ ML, was in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung

steht.

Die Dangling Bonds der Ge(001)-Oberfläche sind vollständig durch In-Ge-Bindungen und Ge-Ge-Dimerbindungen abgesättigt. Die Achse der In-In-Bindungen der Trimer-Atome verläuft im Gegensatz zum In-Dimer der (2×2) -Rekonstruktion orthogonal zu den Substrat-Dimeren. Die äußeren Atome der In-Trimere sind dreifach koordiniert. Das zentrale Atom des Trimers ist vierfach gebunden, was für ein trivalentes Oberflächenatom ungewöhnlich ist. Die vierfache Bindung bedingt, daß ein Elektron pro In-Trimer fehlt und die *electron counting rule* [208] verletzt wird. Ähnliche lineare In-Trimere wurden kürzlich als Strukturelemente für die InP(001) (2×4) -Rekonstruktion vorgeschlagen [209]. Eine weitere interessante Eigenschaft des Modells ist, daß zumindest ein Teil der Dimerbindungen des Substrats aufgehoben ist und die (3×3) -Zellen eine Verschiebung jeder zweiten Reihe der Ge-Ge-Dimerbindungen hervorrufen.

Das Einsetzen des 3-dimensionalen Wachstums wird in ähnlicher Form auch für die Gruppe-III Elemente auf der Si(001)-Oberfläche beobachtet. STM-Messungen von Nogami et al. am System Al/Si(001) [166] und von Zhu et al. an den Systemen Al/Si(001) [169] und In/Si(001) [188] zeigen, daß die Si(001)-Oberflächen nach Vollendung der höchstbedeckten, rekonstruierten, 2-dimensionalen Adsorbatslage durch kleine Cluster bedeckt wird. Dieses Resultat ist konsistent mit den Ergebnissen von XPS- und AES-Messungen an den Systemen Al/Si(001) [150], Ga/Si(001) [176] und In/Si(001) [184], nach denen größere Cluster, deren Oberfläche gegen ihr Volumen vernachlässigbar ist, bei RT-Deposition erst oberhalb von 2 ML wachsen.

Nach aktuellem Stand der Veröffentlichungen stellt für die Adsorbatsysteme Al, Ga und In auf Si(001) bereits die (2×2) -Rekonstruktion die höchstbedeckte Oberflächenrekonstruktion nach RT-Deposition dar [166, 171, 180]. In älteren LEED-Untersuchungen wird darüber hinaus nach RT-Deposition von einer (2×1) -Phase für die Systeme Al, Ga und In auf Si(001) sowie von einer (8×1) -Phase für Ga/Si(001) berichtet [184, 176, 165]. Diese Beobachtungen konnten in späteren Arbeiten jedoch nicht reproduziert werden [171, 178, 180].

Obwohl die Sättigungsbedeckung der (2×2) -Phase nur 0,5 ML beträgt, weist die (2×2) -rekonstruierte Oberfläche keine besetzten Dangling Bonds auf und kann in diesem Sinne als abgesättigt gelten. Die (2×2) -Phase bildet auf der Si(001)-Oberfläche so die "erste komplette Monolage", nach deren Abschluß der Übergang zum 3-dimensionalen Wachstum gemäß dem Stranski-Krastanov (SK) -Modus stattfindet [166]. Obwohl diese Argumentation unverändert auf die In-bedeckte Ge(001)-Oberfläche übertragbar ist, bildet die (2×2) -Phase offensichtlich nicht den Abschluß des 2-dimensionalen Wachstums. Die "erste Monolage" ist tatsächlich nur solange komplett, wie die Dimerisierung der obersten Substratlage erhalten bleibt. In unserem Modell der $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ -Struktur ist ein Teil der Substratdimere aufgelöst, wodurch weitere Adsorbatsatome an das Substrat gebunden werden können. Die (partielle) Auflösung der Dimerisierung des Substrats und der Wechsel der Orientierung der Adsorbats-Dimere (bzw. -Trimere) ist auch bei RT prinzipiell nicht auszuschließen. Beide Eigenschaften sind Bestandteil unseres Modells der $c(8 \times 4)$ -Rekonstruktion (Abb. 6.14), welche bereits nach RT-Deposition für die Systeme Pb/Ge(001) sowie Pb/Si(001) und Sn/Si(001) beobachtet wurde.

Neueste, bisher unveröffentlichte STM-Messungen von Evans et al. [210] zeigen, daß das 2-dimensionale Wachstum bei RT auch für das System In/Si(001) nicht mit der Vollendung der (2×2) -Phase abgeschlossen ist. Neben einigen weiteren Rekonstruktionen beobachten sie für Bedeckungen $> 0,5$ ML eine (3×3) -Rekonstruktion, deren Eigenschaften sehr gut mit denen der (3×3) -Einheiten der gemischten $(3 \times 3) + (3 \times 4)$ -Phase übereinstimmen.

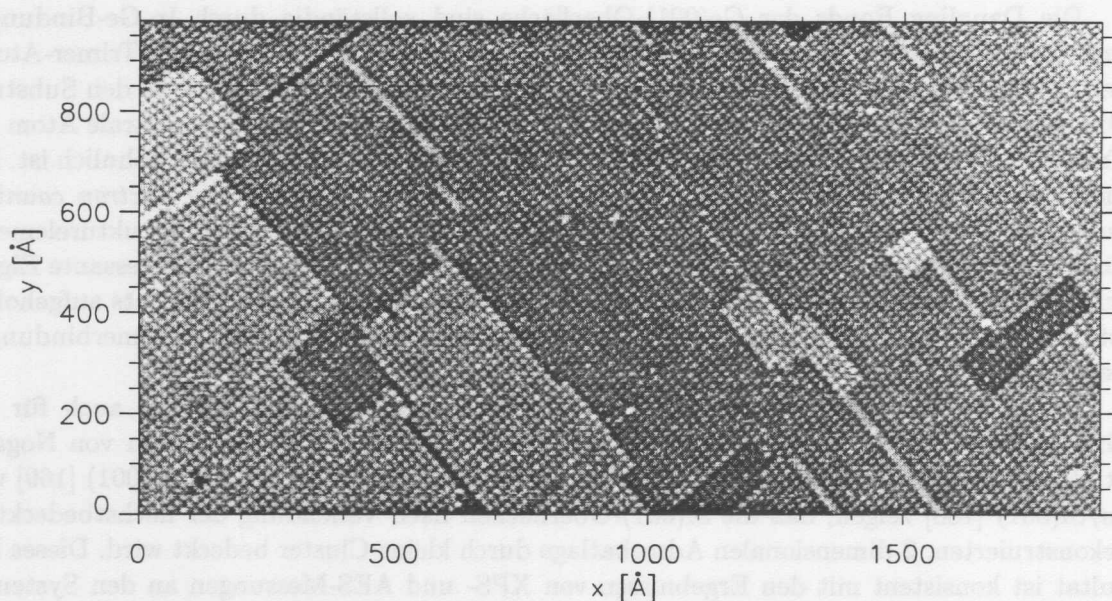


Abbildung 7.13: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 1,2 ML In bei 250 °C. Die Oberfläche ist vollständig (5×4) -rekonstruiert. Der Stufenkantenverlauf der Ge(001)-Terrassen weicht deutlich von dem der reinen Ge(001)-Oberfläche ab ($U = -1,4 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

7.3.4 Ge(001)(5×4)-In

Alle In-induzierten Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche, die durch RT-Deposition präpariert werden können, sind metastabil und rekonstruieren durch Tempern oberhalb 250 °C irreversibel um. Übersteigt die In-Bedeckung nach RT-Deposition 1 ML, bildet sich eine (5×4) -Rekonstruktion aus. Die (5×4) -Phase kann ebenfalls durch Deposition von mehr als 1 ML In auf dem heißen Substrat ($T \geq 250 \text{ °C}$) erzeugt werden. Die Abbildung 7.13 zeigt einen Überblick über die Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach letzterem Präparationsweg. Es sind mehrere vollständig (5×4) -rekonstruierte Ge(001)-Terrassen zu erkennen. Die hellen Streifen auf den Terrassen werden von Antiphasengrenzungen hervorgerufen. Die Stufenhöhe zwischen den Terrassen beträgt $\sim 1,4 \text{ Å}$ und entspricht somit der Höhe einer einzelnen Ge(001)-Atomlage. Der Verlauf der Stufenkanten weicht von dem der reinen oder der nicht getemperten In-bedeckten Oberfläche ab. Die Kanten verlaufen bevorzugt geradlinig in $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen und sind den Dimensionen der (5×4) -Zellen angepaßt. Auf größeren Terrassen treten (5×4) -rekonstruierte Insel und Fehlstelleninseln auf. Diese Beobachtungen lassen auf eine Beweglichkeit der Substratotope während der Bildung der (5×4) -Rekonstruktion schließen.

Die Abbildung 7.14 zeigt einen kleineren Ausschnitt der gleichen Oberfläche für beide Tunnelspannungspolaritäten. Eine monoatomare Terrassenstufe läuft diagonal über das Bild. Die Abbildung der (5×4) -Einheiten ist für beide Terrassen und beide Polaritäten weitgehend gleich. Sie wird durch ein Paar von Erhöhungen dominiert, zu deren Seiten jeweils ein weiteres Paar von Erhöhungen zu erkennen ist. Die ungewöhnlich hohe Korrugation der (5×4) -Phase, die für beide Polaritäten $\sim 3 \text{ Å}$ beträgt, weist darauf hin, daß mehrere Ge(001)-Lage in der (5×4) -Rekonstruktion offen liegen.

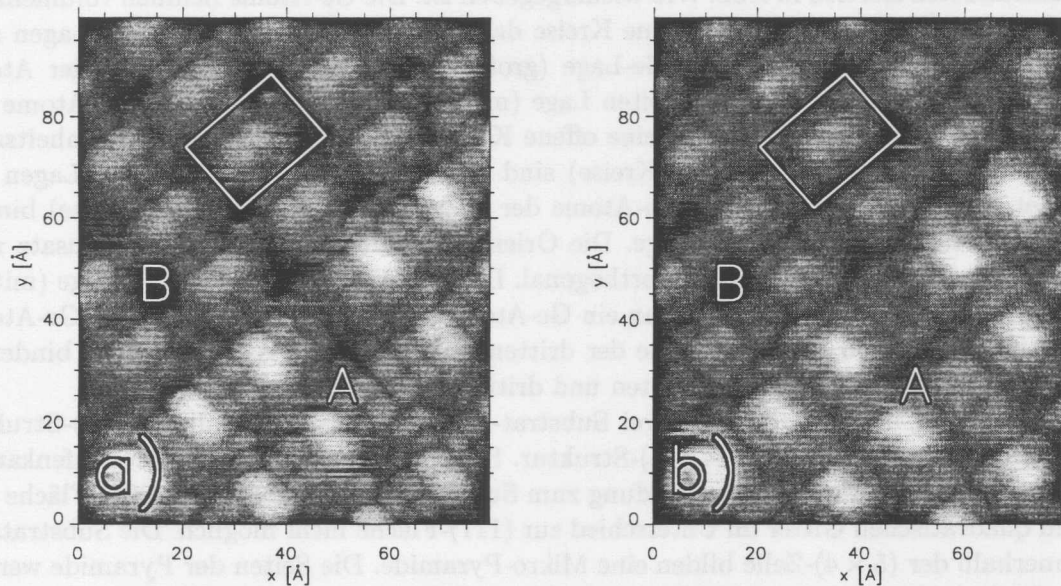


Abbildung 7.14: Hochaufgelöste STM-Topographien einer (5×4) -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche nach Aufdampfen von 1,2 ML In bei 250°C . Die Bilder zeigen den gleichen Ausschnitt bei entgegengesetzter Probenspannung. Der umrandete Bereich entspricht einer (5×4) -Einheitszelle (a: $U = +1,4 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$, b: $U = -1,4 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

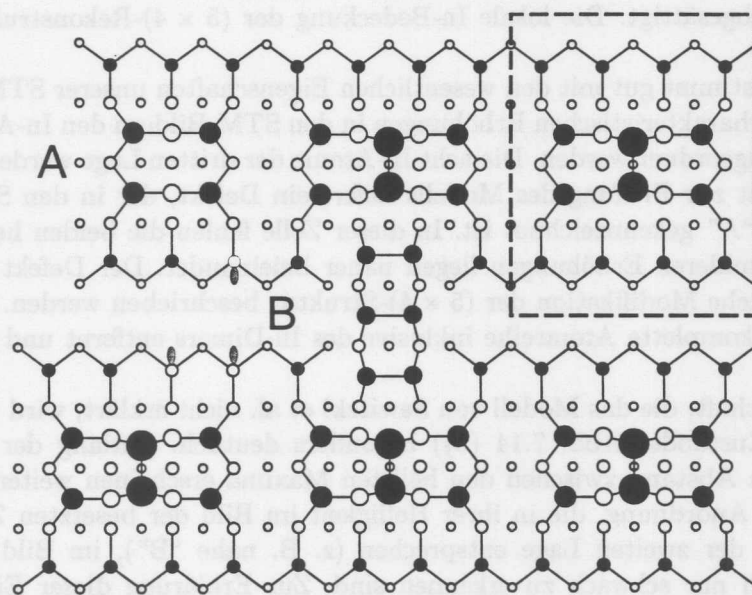


Abbildung 7.15: Schematisches Modell der Ge(001) (5×4) -In-Rekonstruktion nach Sawitzki et al.[199] mit Modifikationen bei A und B (näheres siehe Text).

Kürzlich entwickelten Sawitzki et al. [199] auf der Grundlage ihrer SXRD-Messungen ein komplexes Strukturmodell für die (5×4) -Rekonstruktion, welches ohne Substratrelaxation in dem umrandeten Bereich in Abb. 7.15 wiedergegeben ist. Die Ge-Atome nehmen volumenähnliche Positionen ein und sind als offene Kreise dargestellt. Die ersten beiden Ge-Lagen sind jedoch nicht komplett. Zur ersten Ge-Lage (große offene Kreise) gehören nur vier Atome pro (5×4) -Einheitszelle und zur zweiten Lage (mittelgroße offene Kreise) 12 Ge-Atome pro Einheitszelle. Die dritte Ge-Lage (kleine offene Kreise) ist mit 20 Atomen pro Einheitszelle vollständig. Die In-Atome (gefüllte Kreise) sind ebenfalls in drei verschiedenen Lagen angeordnet. Die beiden dimerisierten In-Atome der ersten Lage (große gefüllte Kreise) binden an die vier Atome der ersten Ge-Lage. Die Orientierung des Dimers ist im Gegensatz zum In-Dimer der (2×2) -Rekonstruktion orthogonal. Die vier Atome der zweiten In-Lage (mittelgroße gefüllte Kreise) binden jeweils an ein Ge-Atom der ersten Lage und an zwei Ge-Atome der zweiten Lage, und die acht Atome der dritten In-Lage (kleine gefüllte Kreise) binden in gleicher Weise an Ge-Atome der zweiten und dritten Ge-Lage.

Die Bindung der In-Atome an drei Substrat-Atome unterscheidet die (5×4) -Struktur von den (2×2) -, (3×3) - und (4×3) -Struktur. Sie erfordert die Bildung von Stufenkanten des Substrats, denn die dreifache Bindung zum Substrat ist auf der ebenen (001)-Fläche mit seinem quadratischen Gitter im Unterschied zur (111)-Fläche nicht möglich. Die Substrat-Atome innerhalb der (5×4) -Zelle bilden eine Mikro-Pyramide. Die Seiten der Pyramide werden durch In-Atome terminiert und bilden lokal $\{114\}$ -Mikrofacetten. Eine ähnliche Bindungskonfiguration mit Adsorbatatome zwischen verschiedenen (001)-Substratlagen wurde bereits für die In-induzierte Facettierung der Ge(001)-Oberfläche [205] und für die Al-induzierte Facettierung der Si(001)-Oberfläche [167] vorgeschlagen. Diese Anordnung ist auch wesentliches Merkmal der Si(001) (3×4) - und Ge(001) $(n \times 4)$ -Rekonstruktion, wie im Anschluß in den Abschnitten 7.4 und 7.5 gezeigt werden wird. In der (5×4) -Struktur sind nach diesem Modell alle 14 In-Atome dreifach koordiniert und alle Dangling Bonds des Ge-Substrats sind durch In-Bindungen abgesättigt. Die lokale In-Bedeckung der (5×4) -Rekonstruktion beträgt 0,7 ML.

Das Modell stimmt gut mit den wesentlichen Eigenschaften unserer STM-Bilder überein, wenn die sechs charakteristischen Erhöhungen in den STM-Bildern den In-Atomen der ersten beiden Lagen zugeordnet werden. Die acht In-Atome der dritten Lage werden nicht aufgelöst. Eine Möglichkeit zur Prüfung des Modells liefert ein Defekt, der in den STM-Bildern und im Modell mit "A" gekennzeichnet ist. In dieser Zelle fehlen die beiden hellen Erhöhungen und die vier dunkleren Erhöhungen liegen näher beieinander. Der Defekt kann im Modell durch eine einfache Modifikation der (5×4) -Struktur beschrieben werden. In der Mitte der Zelle wird eine komplette Atomreihe inklusive des In-Dimers entfernt und es resultiert eine (5×3) -Zelle.

Eine Eigenschaft, die das Modell von Sawitzki et al. nicht erklärt, wird in der Abbildung der besetzten Zustände (Abb. 7.14 (b)) besonders deutlich. Entlang der "5x"-Richtung und auf halbem Abstand zwischen den hellsten Maxima erscheinen weitere Erhebungen in unregelmäßiger Anordnung, die in ihrer Helligkeit im Bild der besetzten Zustände in etwa den In-Atomen der zweiten Lage entsprechen (z. B. nahe "B"), im Bild der unbesetzten Zustände jedoch nur schwach zu erkennen sind. Zur Erklärung dieser Eigenschaften sind viele Modifikationen des Modells denkbar, von denen zwei im folgenden vorgestellt werden sollen und im Modell links und rechts von "B" dargestellt sind. Für die linke Modifikation wurden einzelne In-Atome durch Ge-Atome ersetzt (bzw. es wurden bei der Bildung der (5×4) -Struktur Ge-Atome der zweiten Lage an diesen Stellen nicht durch In-Atome ersetzt). Die Ge-Atome binden möglicherweise an benachbarte Ge-Atome, sie weisen aber mindestens

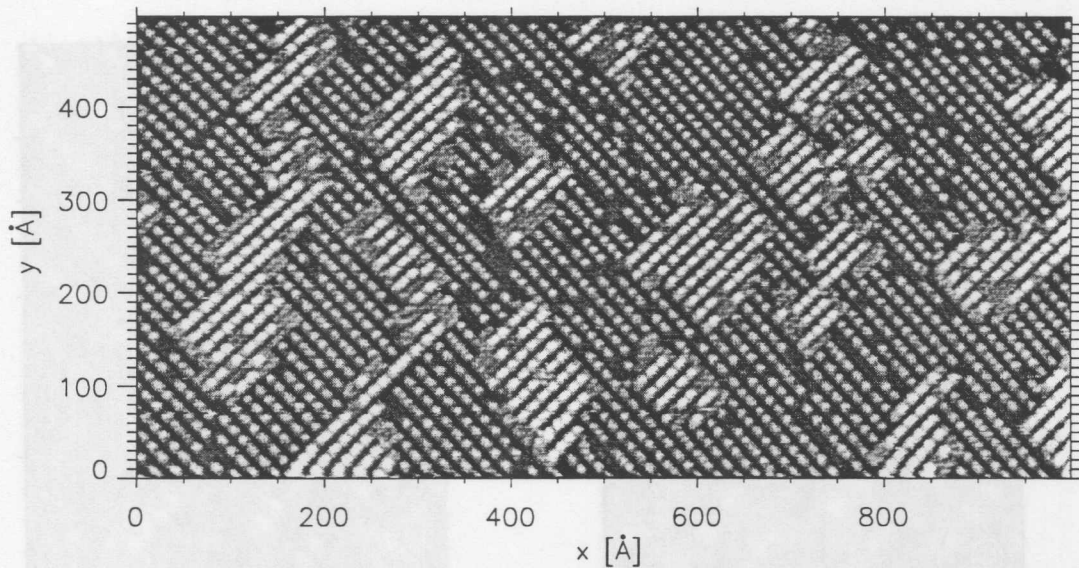


Abbildung 7.16: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,45 ML In bei RT und Nachtempern bei 200 °C. Auf den großen Ge(001)-Terrassen haben sich Inseln gebildet. Terrassen wie Inseln sind $(n \times 4)$ -rekonstruiert ($U = -1,7 \text{ V}$, $I = 0,9 \text{ nA}$).

ein teilweise besetztes Dangling Bond auf, so daß sie bei negativer Probenspannung relativ hell erscheinen. Die Modifikation rechts von "B" sieht In-Dimere über diesen zusätzlichen Ge-Atomen der zweiten Lage vor. Solche "Brücken" und einzelne Ge-Atome können im Prinzip überall in den Gräben entlang der "4×"-Richtung eingebaut werden. Diese Modifikationen können der Anpassung der Struktur an einen lokalen Überschuß an In- oder Ge-Atomen und dem Abbau von Verspannungen dienen, die in der idealen (5×4) -Struktur durch die geschlossenen Reihen von In-Atomen im Abstand $1a$ im Substrat hervorgerufen werden.

7.3.5 Ge(001) $(n \times 4)$ -In

Weiteres Heizen der (5×4) -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche im Temperaturbereich $\sim 350 - 500 \text{ °C}$ bewirkt zunächst eine Facettierung der Oberfläche. Die In-induzierte $\{103\}$ -Facettierung wird ausführlich in Abschn. 9.2 besprochen. Fortgesetztes Heizen läßt die In-Bedeckung an der Oberfläche weiter sinken und die In-stabilisierten $\{103\}$ -Facetten zerfallen zugunsten einer ebenen, $(n \times 4)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche. Die Präparation der $(n \times 4)$ -Phase aus der (5×4) -Phase durch In-Verarmung ist gleichermaßen durch kurzes heftiges Heizen (500 °C für 5 s) oder mäßiges langes Heizen (350 °C für 12 h) möglich. Die gleiche $(n \times 4)$ -Struktur bildet sich auch durch Aufdampfen von $\sim 0,5 \text{ ML}$ oberhalb 200 °C oder durch Aufdampfen von $\sim 0,5 \text{ ML}$ bei RT und Nachtempern oberhalb 200 °C aus.

Die in den Abbildungen 7.16 und 7.17 dargestellte $(n \times 4)$ -rekonstruierte Ge(001)-Oberfläche wurde durch Tempnen der in den Abbildungen 7.6 und 7.7 gezeigten (2×2) -rekonstruierten Oberfläche bei 200 °C präpariert. Wie das Übersichtsbild Abb. 7.16 zeigt, hat sich die Topographie der Oberfläche beim Übergang von der (2×2) - zur $(n \times 4)$ -Rekonstruktion drastisch geändert. Auf der $(n \times 4)$ -rekonstruierten Terrasse sind $(n \times 4)$ -rekonstruierte Inseln zu erkennen. Die Höhe der Inseln über der Terrasse beträgt $\sim 1,4 \text{ Å}$ und entspricht der Höhe einer

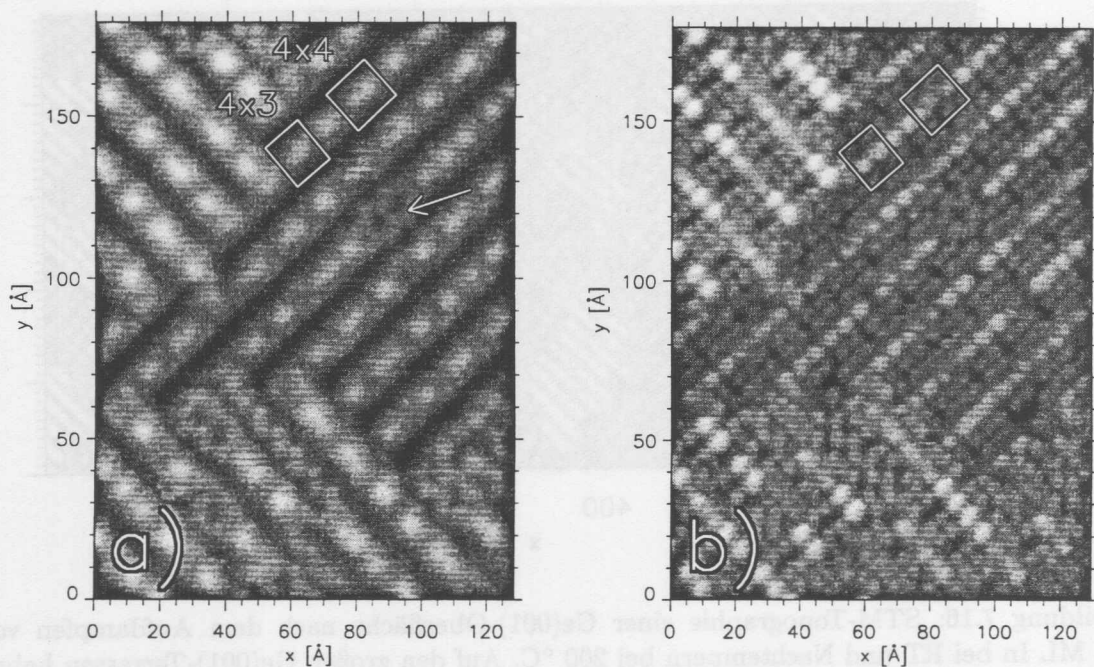


Abbildung 7.17: STM-Topographie der besetzten Zustände (a) und unbesetzten Zustände (b) der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion. Die Einheitszellen markieren in beiden Bildern den gleichen Ort. Der Pfeil deutet auf einen Bereich mit Ge-Dimerreihen (a: $U = -1,8 \text{ V}$, $I = 0,9 \text{ nA}$, b: $U = +1,8 \text{ V}$, $I = 0,9 \text{ nA}$).

monoatomaren Stufe zwischen Ge(001)-Terrassen.

Details der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion sind in Abb. 7.17 zu erkennen. Die zwei STM-Bilder wurden nacheinander am gleichen Probenort und mit entgegengesetzter Polarität der Tunnelspannung aufgenommen. Der abgebildete Bereich umfaßt zwei Ge(001)-Terrassen. Das deutlichste charakteristische Merkmal der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion in der Abbildung der besetzten Zustände (Abb. 7.17 (a)) sind helle Streifen im Abstand von $4a$, auf denen einzelne runde und doppelte runde Erhöhungen im Abstand von $3a$ und $4a$ zu erkennen sind. Die Erhöhungen benachbarter Linien liegen bevorzugt in Phase, was eine $(n \times 4)$ -Periodizität hervorruft. Im allgemeinen ist $n = 3$ für Zellen mit einzelnen Erhöhungen und $n = 4$ für Zellen mit doppelten Erhöhungen. Die Struktur der (3×4) -Zellen ist nicht identisch mit der (4×3) -Rekonstruktion der gemischten $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ -Phase, die bei RT präpariert wurde.

Der Pfeil in Abb. 7.17 (a) deutet auf einen Ort, wo ein Streifen unterbrochen ist und stattdessen zwei gebuckelte Dimerreihen der reinen Ge(001)-Oberfläche hervortreten. Diese Art von Defekt ist typisch für die $(n \times 4)$ -Rekonstruktion. Die hellen Streifen mit den Erhöhungen der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion wurden stets in der Mitte der Gräben zwischen den Dimerreihen beobachtet.

Im Bild der unbesetzten Zustände in Abb. 7.17 (b) erscheinen die einzelnen Erhöhungen der (3×4) -Zellen in zwei Erhöhungen aufgespalten. Die eingezeichneten Maschen markieren in beiden Bildern den gleichen Ort und entsprechen einer (3×4) - bzw. (4×4) -Einheitszelle. Die Erhöhungen in den (4×4) -Zellen werden dunkler und weniger deutlich abgebildet. Zusätzlich ist auf den Streifen neben den Erhöhungen eine schwache Unterstruktur zu erkennen. In

den (3×4) -Zellen liegen den beiden hellen Erhöhungen jeweils zwei dunklere Erhöhungen gegenüber, zwischen denen eine lochartige Vertiefung zu erkennen ist. Die (4×4) -Zellen weisen in der Unterstruktur im allgemeinen zu einer Seite des Lochpaares ein zweites Paar von Erhöhungen auf.

Die Struktur der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion stellt sich den spannungsabhängigen STM-Topographien also als relativ komplex dar und allein auf dieser Grundlage soll kein Vorschlag für ein Strukturmodell der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion gemacht werden. Die STM-Messungen der bei niedrigen Temperaturen präparierten Oberflächen stellen aber weitere Informationen bereit, die für die Strukturaufklärung relevant sind, und zwar kann durch den Vergleich mit STM-Messungen der Oberfläche vor dem Temperungsvorgang die lokale In-Bedeckung der $(n \times 4)$ -Phase und die Anzahl der bei der Bildung der $(n \times 4)$ -Struktur verdrängten Substratome pro Einheitszelle bestimmt werden.

Da die (2×2) -Rekonstruktion, die sich bei RT-Deposition unterhalb 0,5 ML ausbildet, gut verstanden ist, war es möglich, die In-Bedeckung der Probe vor dem Tempern mit großer Genauigkeit durch Zählen der einzelnen In-Dimere bzw. durch Messen des Flächenanteils der (2×2) -Phase zur unbedeckten Oberfläche aus mehreren großflächigen STM-Bildern zu bestimmen. Die Messungen wurden für In-Bedeckungen von 0,1 ML und 0,45 ML durchgeführt. Die Sättigungsbedeckung der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion nach dem Tempern ergibt sich aus dem Anteil der $(n \times 4)$ -Zellen an der Gesamtfläche und beträgt für beide Bedeckungen $0,46 \pm 0,05$ ML. Diese Rechnung setzt voraus, daß während des Überganges von der (2×2) - zur $(n \times 4)$ -Phase die Anzahl der In-Atome konstant bleibt und Desorption oder Diffusion ins Volumen der Probe zu vernachlässigen ist. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gerechtfertigt, daß auch nach weiterem Heizen der Probe bei 400 °C für einige Minuten der Anteil der $(n \times 4)$ -Zellen in den STM-Bildern erhalten bleibt.

Das Heizen ändert dagegen die Morphologie der Oberfläche. Die Inseln, die die Abbildung der niedrig getemperten Proben bestimmen (Abb 7.16), werden nicht mehr beobachtet (Abb 7.18). Wir erklären diese Beobachtungen folgendermaßen. Während der Bildung der $(n \times 4)$ -Phase wird ein bestimmter Anteil der Ge-Substratome durch In-Atome verdrängt. Bei hoher Temperatur reicht die Diffusionslänge der freigesetzten Ge-Atome aus, um Stufenkanten der Substratterassen zu erreichen. Bei niedrigerer Temperatur nimmt die Diffusionslänge ab und die Ge-Atome agglomerieren auf den Terrassen und bilden Ge(001)-Inseln. Aus dem Anteil der Ge(001)-Inseln zur gesamten Probenoberfläche wurde die Anzahl der verdrängten Ge-Atome errechnet. Sie beträgt für beide untersuchten Bedeckungen (4 ± 1) Ge-Atome pro $(n \times 4)$ -Zelle.

Die Anordnung der (3×4) - und (4×4) -Zellen ist nicht willkürlich, wie die scharfen Überstrukturreflexe der $(n \times 4)$ -Phase im LEED-Bild (Abb. 7.3 (d)) bereits vermuten lassen. Die STM-Topographie in Abb. 7.18 zeigt, daß eine alternierende Abfolge der (3×4) - und (4×4) -Zelle innerhalb einer Reihe bevorzugt ist und benachbarte Reihen gewöhnlich in Phase sind. In defektfreien Bereichen werden demgemäß größere Domänen mit (7×4) -Periodizität beobachtet. Das komplexe LEED-Bild der $(n \times 4)$ -Phase wird dadurch allerdings nicht ausreichend beschrieben.

Abweichungen von der $4a$ -periodischen Anordnung der Streifen sind nahe der Sättigungsbedeckung selten. Auf den Terrassen beträgt die Verschiebung der Streifen an Antiphasengrenzen ausschließlich $2a$. Nur auf den Inseln wurden Verschiebungen um $\pm 1a$ beobachtet. Es ist bekannt, daß die Dimerreihen auf den Terrassen der reinen Ge(001)-Oberfläche keine Antiphasengrenzen zeigen und die dimerisierten Substratterassen eine strenge $2a$ -Periodizität ausweisen. Aus der Erhaltung der $2a$ -Periodizität nach der Bildung der $(n \times 4)$ -Phase schließen wir, daß die Dimerreihen in der $(n \times 4)$ -Struktur teilweise intakt bleiben oder zumindest

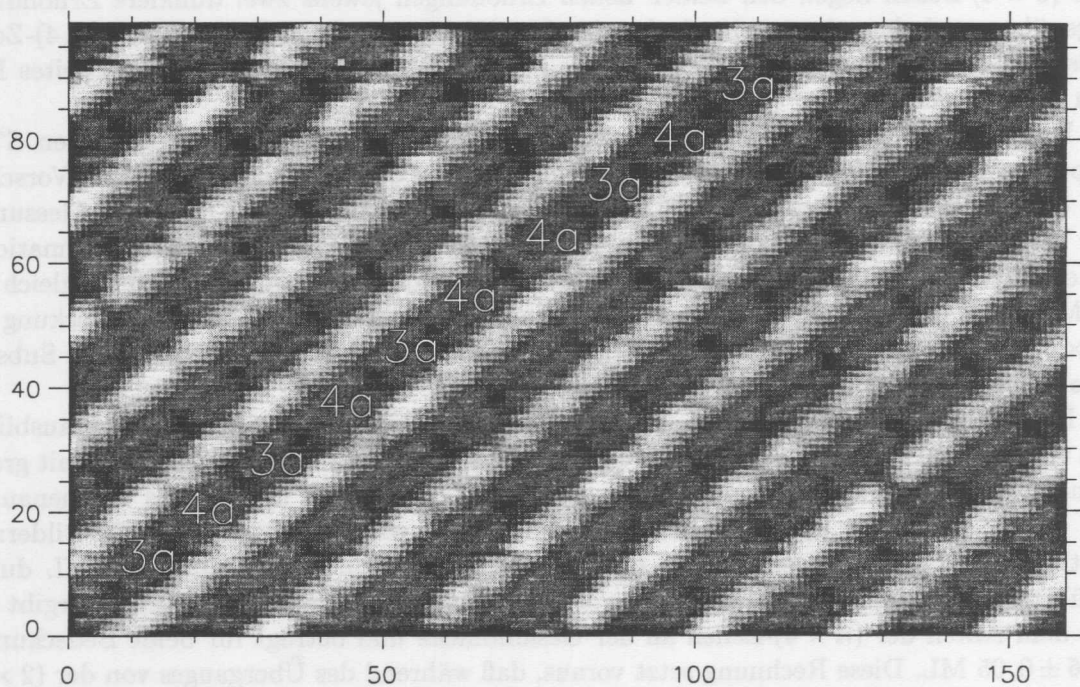


Abbildung 7.18: STM-Topographie einer $(n \times 4)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche, die durch In-Desorption bei 350 °C (12 h) präpariert wurde. Die Anordnung der (3×4) - und (4×4) -Zellen entlang der Streifen ist überwiegend alternierend (a: $U = +1,6 \text{ V}$, $I = 2,6 \text{ nA}$).

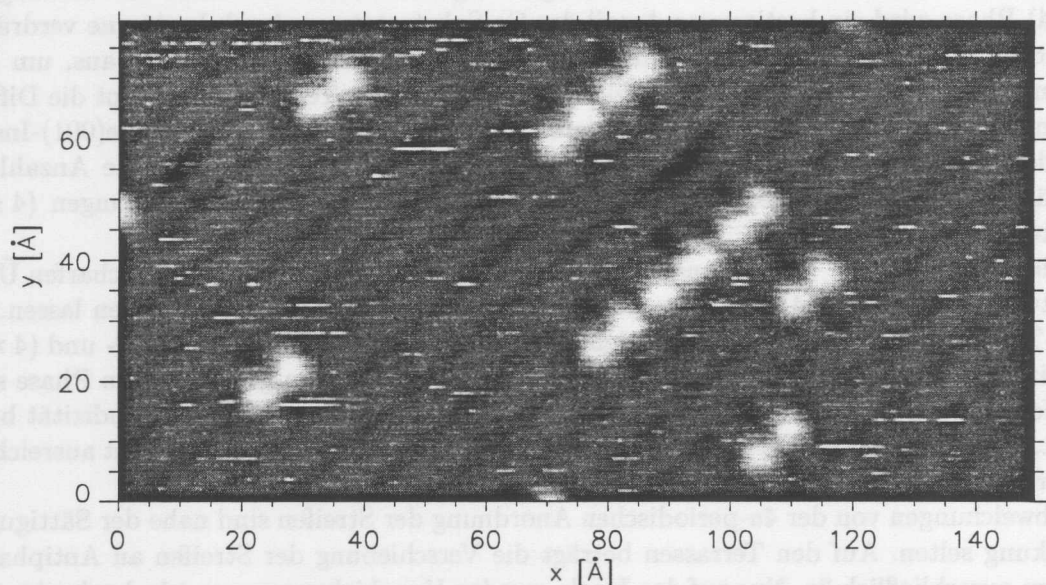


Abbildung 7.19: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,1 ML In bei RT und Nachtempern bei 200 °C. Die $(n \times 4)$ -Einheiten sind voneinander separiert oder in kurzen Ketten angeordnet ($U = +1,6 \text{ V}$, $I = 2,0 \text{ nA}$).

während der Ausbildung der $(n \times 4)$ -Struktur die Lage der $(n \times 4)$ -Zellen bestimmen. Auf den Inseln ist die Situation dagegen eine andere. Durch das Überwachsen der Ge(001)-Oberfläche durch Ge wird die $2a$ -Periodizität des Substrats unter den Ge-Inseln aufgehoben. Substratinselfen, die durch die Bildung der $(n \times 4)$ -Phase hervorgerufen werden, befinden sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit außer Phase wie in Phase. Die beobachteten $1a$ -Antiphasengrenzen auf den Inseln können somit auf die Koaleszenz von außerphasigen Substratinselfen zurückgeführt werden.

Die Abbildung 7.19 zeigt die $(n \times 4)$ -Phase bei niedriger In-Bedeckung. Zur Präparation wurden zunächst auf die reine Ge(001)(2 × 1)-Oberfläche 0,1 ML In bei RT aufgedampft, woraufhin sich größere (2×2) -Domänen bildeten (s. Abb. 7.4). Anschließend wurde die Probe bei 200 °C getempert. Die gleiche Anordnung der $(n \times 4)$ -Einheiten wurde nach In-Desorption bei 520 °C von hochbedeckten Oberflächen beobachtet. Die $(n \times 4)$ -Zellen sind durchweg über den Gräben zwischen den Ge-Dimerreihen zentriert und die (spannungsabhängige) Darstellung der $(n \times 4)$ -Einheiten in den STM-Bildern ist identisch mit ihrer Darstellung nahe der Sättigungbedeckung. Es werden (3×4) - und (4×4) -Einheiten beobachtet. Das Verhältnis der Anzahl der (3×4) -Zellen zur Anzahl der (4×4) -Zellen beträgt für die niedrige Bedeckung jedoch 4:1 gegenüber einem Verhältnis von 4:5 nahe der Sättigungbedeckung.

Eine weitere interessante Eigenschaft ist die Anordnung der $(n \times 4)$ -Zellen bei niedriger Bedeckung. Die $(n \times 4)$ -Einheiten bilden keine größeren Domänen aus, sondern sind bevorzugt einzeln oder in kurzen Ketten parallel zu der Ge-Dimerreihen angeordnet. Nach der RT-Deposition und vor dem Tempern waren die In-Atome dagegen bereits in größeren In-Domänen zusammengefaßt. Diese Beobachtung läßt eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den $(n \times 4)$ -Einheiten vermuten.

Aus den STM-Messungen konnte eine Vielzahl von Informationen hinsichtlich der Struktur der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion gewonnen werden. Um einen vertrauenswürdigen Vorschlag für ein Strukturmodell machen zu können, sind jedoch weitere komplementäre Informationen mit anderen experimentellen Techniken zur Strukturbestimmung wie etwa SXRDMessungen notwendig. Da die komplexe Anordnung der $(n \times 4)$ -Einheiten und ihre geringe Fernordnung die Analyse von Beugungsdaten erheblich erschwert, wurden SXRDMessungen an einer eng verwandten, aber wohlgeordneten Struktur vorgenommen, nämlich an der Si(001)(3 × 4)-In Rekonstruktion.

7.4 STM- und SXRDMessungen an Si(001)(3 × 4)-In

Vor Beginn unserer STM- und SXRDMessungen waren bereits einige wichtige Eigenschaften der Si(001)(3 × 4)-In Rekonstruktion bekannt. Knall et al. untersuchten die Struktur und Morphologie der Si(001)-Oberfläche nach In-Deposition als Funktion der Bedeckung und der Temperatur unter Verwendung von RHEED, LEED, AES und SEM [184]. Bei einer Bedeckung von 0,5 ML beobachteten sie bei Deposition unterhalb 150 °C eine In-induzierte (2×2) -Phase, die durch Tempern oberhalb 150 °C irreversibel in eine (3×4) -Phase übergeht. Bei Bedeckungen unter 0,5 ML koexistieren beide Phasen jeweils mit der Si(001)(2 × 1)-Rekonstruktion.

Die ersten STM-Messungen an der (3×4) -Rekonstruktion wurden von Baski et al. [187] durchgeführt. Die Si(001)(3 × 4)-Struktur weist in ihren Bildern im wesentlichen die gleichen Eigenschaften auf wie die (3×4) -Zellen der Ge(001)($n \times 4$)-Rekonstruktion in unseren Bildern. Die Abbildungen der besetzten Zustände werden durch eine Erhöhung pro Elementarzelle geprägt, an deren Position in den Abbildungen der unbesetzten Zustände zwei deutlich getrennte Erhöhungen zu erkennen sind. Aufnahmen bei niedriger Bedeckung zeigen,

daß die Erhöhungen in der Mitte zwischen den Si-Dimerreihen positioniert sind und in den angrenzenden Dimerreihen ein Buckling hervorrufen.

Unterhalb 0,5 ML treten neben (3×4) -Zellen auch (4×4) -Zellen auf. Die Erhöhungen der (4×4) -Zellen weisen dabei in den STM-Bildern die gleichen Eigenschaften wie die (3×4) -Zellen auf. In den Abbildungen der besetzten Zustände ist für jede (4×4) -Zelle im Gegensatz zur Ge(001) $(n \times 4)$ -Rekonstruktion nur eine Erhöhung erkennbar. Durch den Vergleich der deponierten In-Menge zur beobachteten Dichte von (3×4) -Einheiten schließen sie, daß jede (3×4) -Zelle 6 ± 1 In-Atome enthält. Die lokale In-Bedeckung beträgt demnach $(0,5 \pm 0,1)$ ML. Die Bildung der (3×4) -Phase wird durch das Auftreten von Inseln der Höhe einer Substratlage begleitet. Bei einer In-Bedeckung von 0,5 ML sind nach ihren Angaben ~ 40 % der Oberfläche mit Inseln bedeckt, was 4,8 verdrängten Si-Atomen pro Einheitszelle entspricht.

Darüber hinaus zeigen die STM-Bilder von Baski et al. Verschiebungen zwischen benachbarten (3×4) -Domänen um $1a$, $2a$ und $3a$ entlang der "4 \times "-Richtung. Diese Verschiebungen werden nicht nur auf den Inseln, sondern auch auf den Hauptterrassen beobachtet. Aus dem Auftreten der Verschiebungen um ungeradzahlige Vielfache von a schließen sie, daß die Dimerisierung der obersten Si-Lage in der (3×4) -Phase aufgebrochen sein muß.

Später führten Steele et al. Ionenstreuungs (ICISS)- und STM-Messungen an der Si(001)- (3×4) -Rekonstruktion durch [195]. Sie schlugen vier verschiedene Modelle vor, die den Randbedingungen von Baski et al. für die Struktur der (3×4) -Phase genügen und verglichen sie mit den ICISS-Messungen. Das Modell mit der besten Übereinstimmung erscheint uns jedoch wenig plausibel, da die In-Atome in dieser Struktur nur jeweils an zwei Atome gebunden sind.

Wir entschlossen uns deshalb, SXR-D-Messungen an der (3×4) -Rekonstruktion durchzuführen. Die Präparation und eine erste Charakterisierung der Probe mit RHEED, LEED und STM wurde in unserer UHV-Anlage im II. Institut für Experimentalphysik vorgenommen. Um die Größe der (3×4) -Domänen und die Homogenität der (3×4) -Struktur über der Probenfläche zu maximieren, wurde die (3×4) -Rekonstruktion durch Deposition von In im Desorptionsgleichgewicht bei 485 °C präpariert. Die Abbildung 7.20 (a) zeigt ein LEED-Bild dieser Präparation. Die Schärfe der (3×4) -Überstrukturreflexe und der niedrige Untergrund sind ein erster Hinweis auf die Qualität der Oberfläche. Die Intensität der Reflexe und des Untergrundes variieren beim Scannen der Probe über den Elektronenstrahl nicht. Darüber hinaus ist kein Anzeichen einer Facettierung der Probe zu erkennen.

Anschließend wurde die Probe zur weiteren Charakterisierung der Präparation mit STM untersucht. Der Anteil der 2d-Inseln liegt mit 15 % deutlich unter dem von Baski et al. berichteten 40 %. Diese Abweichung ist vermutlich auf die höhere Temperatur während der Präparation und entsprechend auf eine größere mittlere freie Weglänge der verdrängten Si-Atome zurückzuführen. Die Dichte der Antiphasendomänengrenzen, insbesondere solcher in "4 \times "-Richtung, ist gering. Die typische Domänengröße wird zu $\sim (400 \times 400)$ Å² abgeschätzt. Es wurden Fehlstellen in der (3×4) -Struktur beobachtet (Anteil 2 %), die die langreichweitige Periodizität der Anordnung aber nicht notwendigerweise stören (s. Abb. 7.20 (b)). Die Abbildungen der (3×4) -Einheiten (Abb. 7.21) weisen in beiden Tunnelspannungspolaritäten die von Baski et al. beschriebenen Eigenschaften auf. In der Abbildung der besetzten Zustände wird eine Erhöhung pro Elementarzelle abgebildet, an deren Position in der Abbildung der unbesetzten Zustände zwei deutlich getrennte Erhöhungen zu erkennen sind. Darüber hinaus konnte in unseren Abbildungen der unbesetzten Zustände eine Unterstruktur aufgelöst werden. Jedes prominente Maximum wird zu beiden Seiten von jeweils einem schwächeren Maximum begleitet. Die Eigenschaften der Si(001) (3×4) -Zellen in den STM-Bildern gleicht somit denen der (3×4) -Zellen der Ge(001) $(n \times 4)$ -Rekonstruktion (Abb. 7.17 (b)). Die Parallelität der Abbildungseigenschaften unterstützt die Vermutung, daß beiden Rekonstruktionen

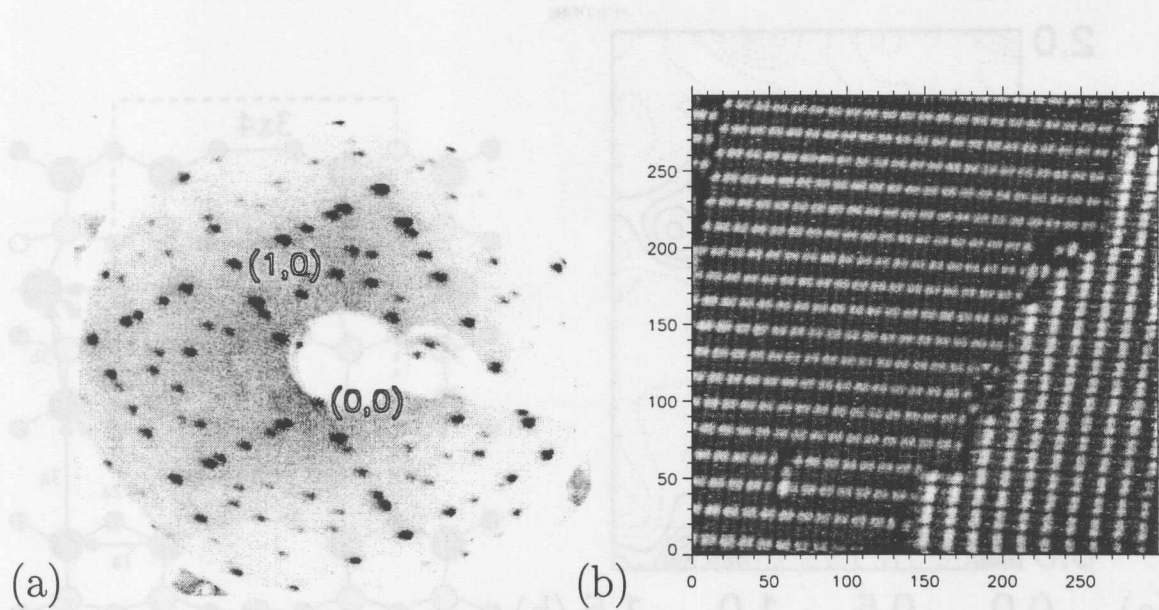


Abbildung 7.20: LEED-Bild (a) und STM-Topographie (b) der Si(001)(3 × 4)-In Rekonstruktion (a: 45,6 eV, b: $U = +1,5$ V, $I = 1,3$ nA).

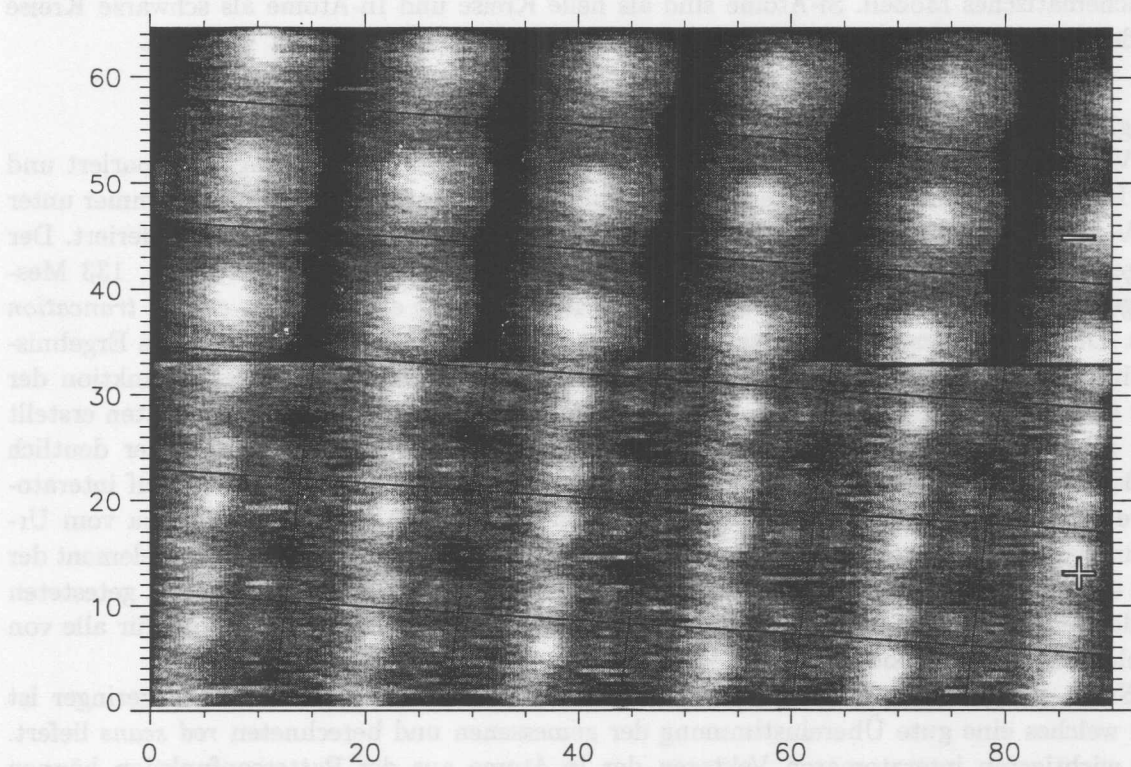


Abbildung 7.21: STM-Topographie der Si(001)(3 × 4)-In Rekonstruktion. In der Mitte des Bildes wurde die Polarität der Tunnelspannung gewechselt. Eine (3 × 4)-Gitter ist überlagert (unten: $U = +2,0$ V, $I = 1,0$ nA, oben: $U = -2,0$ V, $I = 1,0$ nA).

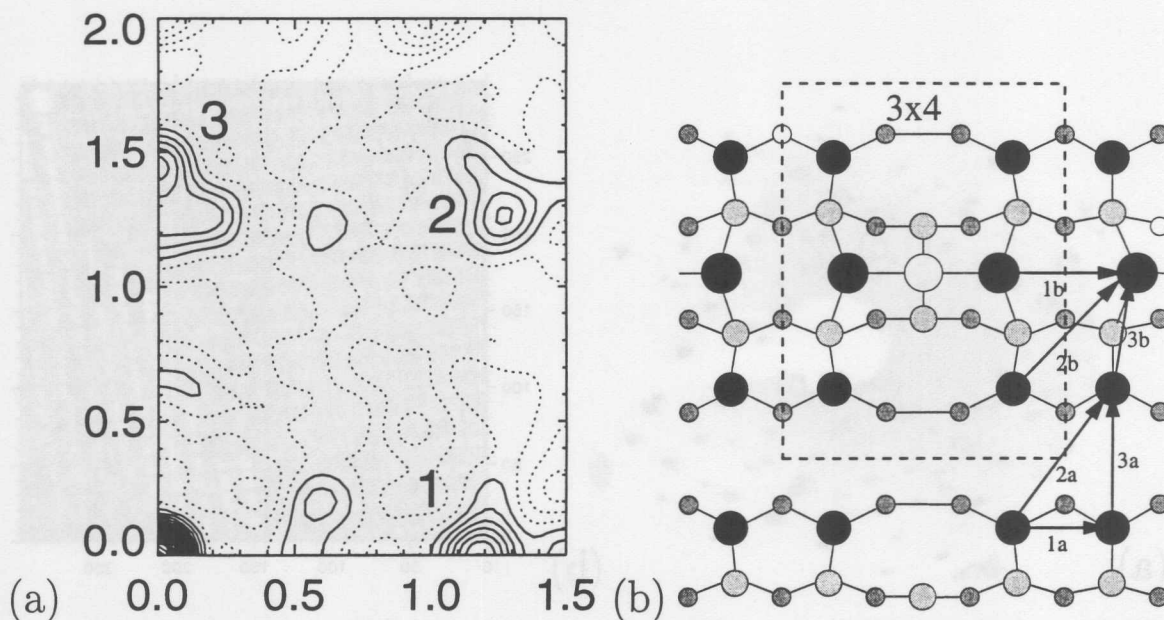


Abbildung 7.22: Si(001)(3 × 4)-In. a: Pattersonfunktion der gemessenen gebrochenzahligen Struktur. Die Darstellung ist auf den irreduziblen Teil der (3 × 4)-Zelle beschränkt. b: Schematisches Modell. Si-Atome sind als helle Kreise und In-Atome als schwarze Kreise wiedergegeben. Die Pfeile entsprechen charakteristischen interatomaren Vektoren.

die gleiche Struktur zugrunde liegt.

Vor den SXR-D-Messungen wurde die Probe unter gleichen Bedingungen präpariert und mit RHEED und LEED charakterisiert. Anschließend wurde sie in der Transferkammer unter UHV-Bedingungen zum Diffraktometer am Meßplatz BW2 am HASYLAB transferiert. Der aufgenommene Datensatz umfaßt 235 Symmetrie-inäquivalente *in plane*-Reflexe, 133 Messungen entlang sechs *fractional order rods* und 42 Messungen entlang eines *crystal truncation rods*. Die Auswertung des Datensatzes wurde von O. Bunk durchgeführt und die Ergebnisse sind in Ref.[204] veröffentlicht. Die Abbildung 7.22 (a) zeigt die Pattersonfunktion der (3 × 4)-Struktur. Die Pattersonfunktion wurde auf der Grundlage der *in plane*-Daten erstellt und zeigt neben einem Maximum am Ursprung drei starke Maxima. Wegen der deutlich größeren Kernladungszahl der In-Atome gegenüber den Si-Atomen werden sie auf interatomare Abstandsvektoren von In-Atomen zurückgeführt. Der Abstand der Maxima vom Ursprung ist durchweg größer als $1a$, so daß In-In-Dimere kein signifikantes Strukturelement der (3 × 4)-Rekonstruktion darstellen können. Es wurde versucht, die von Steele et al. getesteten Modelle an die gemessenen Daten anzupassen. Die Übereinstimmung ist jedoch für alle von Steele aufgeführten Modelle unbefriedigend.

Statt dessen schlagen wir ein neues Modell vor, dessen R-Faktor deutlich geringer ist und welches eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten *rod scans* liefert. Die wichtigsten interatomaren Vektoren der In-Atome aus der Pattersonfunktion können in dem Modell wiedergefunden werden. Die (4 × 3)-Struktur geht aus der Si(001)(2 × 1)-Struktur hervor, indem vier In-Atome pro Einheitszelle Si-Atome in den Dimerreihen ersetzen und mit den benachbarten Si-Atomen In-Si-Dimere bilden. Benachbarte Dimerreihen werden durch In-Si-In-Trimere verbunden. Die In-Atome des Trimers binden an die Si-Atome der In-Si-Dimere und sättigen ihre Dangling Bonds ab. Die In-Si-Dimere verlieren durch diese Bindung ihren reinen Dimer-Charakter. Das Si-Atom des Trimers bildet an Si-Atome der

verbleibenden Si-Si-Dimere. Die Dimerbindung der Si-Si-Dimere wird aufgebrochen und die äußeren Si-Atome der Si-Dimere werden entfernt.

Das Modell entspricht mit sechs In-Atomen pro (3×4) -Elementarzelle der beobachteten Sättigungsbedeckung von 0,5 ML [171, 184, 187]. Es gibt die beobachtete Anordnung der Erhöhungen in den STM-Bilder gut wieder, sofern die Erhöhungen in den Abbildungen der unbesetzten Zustände der Position der In-Atome zugeordnet werden. Die einzelne Erhöhung in der Abbildung der besetzten Zustände ist über dem Si-Atom des In-Si-In-Trimers zentriert.

Das Modell erklärt auch das Auftreten und den Anteil der von Baski et al. beobachteten Substratinseln. Es werden nach dem Modell durch die Bildung der (3×4) -Struktur fünf Substratatome pro (3×4) -Einheitszelle verdrängt. Unter Vernachlässigung der Möglichkeit des Einbaus der Substratatome an Stufenkanten der Terrassen wird für eine vollständig (3×4) -rekonstruierte Oberfläche ein Anteil der Inseln an der Gesamtfläche von 41,7% erwartet. Dieser Wert stimmt hervorragend mit dem von Baski beobachteten Wert von 40% überein.

Jedes der In-Atome der (3×4) -Struktur ist an drei Si-Atome gebunden, und zwar an zwei Atome einer unteren (001)-Ebene und an ein Atom einer höheren (001)-Ebene. Die Bindungswinkel der In-Atome kommen so den angestrebten 120° nahe. Ein ähnlicher Adsorptionsplatz wurde bereits von Sawitzki et al. für die Mehrzahl der In-Atome in der $\text{Ge}(001)(5 \times 4)$ -Struktur angenommen [199] (vgl. Abb. 7.15).

Nach Beendigung der Auswertung unserer Messungen wurden zwei weitere Untersuchungen veröffentlicht, die Informationen zur Struktur der (3×4) -Rekonstruktion enthalten. Yeom et al.[193] untersuchten die Rekonstruktionen (2×2) , (3×2) und (3×4) mit XPS und beobachteten zwei Oberflächenkomponenten in den Si $2p$ -Spektren, aber nur eine Oberflächenkomponente in den In $4d$ -Spektren. Sie schließen auf zwei Arten von Si-Atomen mit verschiedener chemischer und struktureller Umgebung, aber nur einem Adsorptionsplatz für die In-Atome der Elementarzelle. Zotov et al.[196] setzten eine (3×4) -rekonstruierte Si(001)-Oberfläche atomarem Wasserstoff aus und beobachteten die Reaktion der Oberfläche mit AES und LEED. Infolge des Angriffs des Wasserstoffs auf die Oberfläche wird die Metallage verdrängt und die Dangling Bonds der rekonstruierten Substratoberfläche durch Wasserstoff abgesättigt. Die Oberfläche zeigte anschließend ein (4×1) -LEED-Bild. Zotov et al. folgern aus ihren Beobachtungen, daß die Anordnung der Substratatome in der (3×4) -Rekonstruktion durch eine ideale Si(001) (1×1) -Oberfläche mit Si-Atomen in volumenähnlichen, nicht-dimerisierten Positionen beschrieben werden kann, in der jede zweite Doppelreihe von Substratatomaten fehlt. Die Ergebnisse beider Untersuchungen sind eine ausgezeichnete Bestätigung für unser Modell.

7.5 Strukturmodell der $\text{Ge}(001)(n \times 4)$ -In Rekonstruktion

Im folgenden soll versucht werden, das Strukturmodell der Si(001) (3×4) -Rekonstruktion auf die $\text{Ge}(001)(n \times 4)$ -Rekonstruktion zu übertragen und einen Mechanismus für die Ausbildung dieser komplexen Struktur zu finden. Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß die STM-Abbildungen der Si(001) (3×4) -Struktur und der (3×4) -Zellen der $\text{Ge}(001)(n \times 4)$ -Rekonstruktion die gleichen tunneltspannungsabhängigen Eigenschaften aufweisen. Das Strukturmodell der Si(001) (3×4) -In Rekonstruktion wird deshalb auf das Modell der (3×4) -Zellen der $\text{Ge}(001)(n \times 4)$ -Rekonstruktion in Abb. 7.23 nach dem Austausch der Si-Atome gegen Ge-Atome unverändert übertragen.

Zur Verdeutlichung der komplexen Eigenschaften der Abbildungen der (4×4) -Zellen ist in Abb.7.24 ein Ausschnitt der $(n \times 4)$ -rekonstruierten $\text{Ge}(001)$ -Oberfläche aus Abb.7.24 für beiden Tunneltspannungspolaritäten vergrößert dargestellt. Die (4×4) -Zellen zeichnen sich gegenüber den (3×4) -Zellen im Bild der unbesetzten Zustände durch ein zusätzliches Paar

Erhöhungen in der Unterstruktur aus (Abb. 7.24 (b)). Im Modell der (3×4) -Struktur werden den Maxima der Unterstruktur In-Atome zugeordnet, die substitutionell in die Dimerreihen eingebaut sind. Das Modell der (4×4) -Zellen wird deshalb gegenüber dem Modell der (3×4) -Zellen um zwei zusätzliche In-Ge-Dimere in der ersten Lage erweitert. Der asymmetrische Charakter der (4×4) -Zellen in den STM-Abbildungen mit zwei Erhöhungspaaren zur einen und einem Erhöhungspaar zur gegenüberliegenden Seite des Vertiefungspaares wird durch diese Modifikation korrekt wiedergegeben.

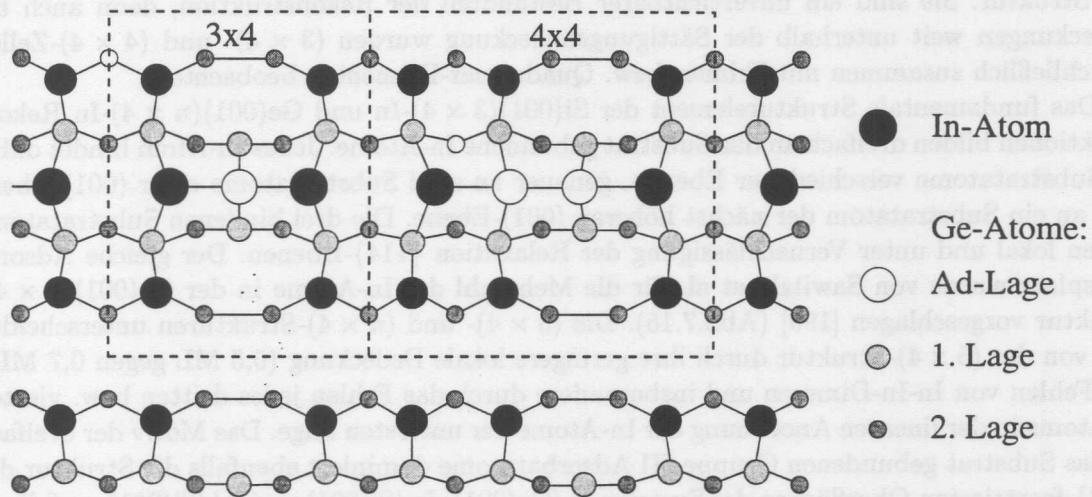
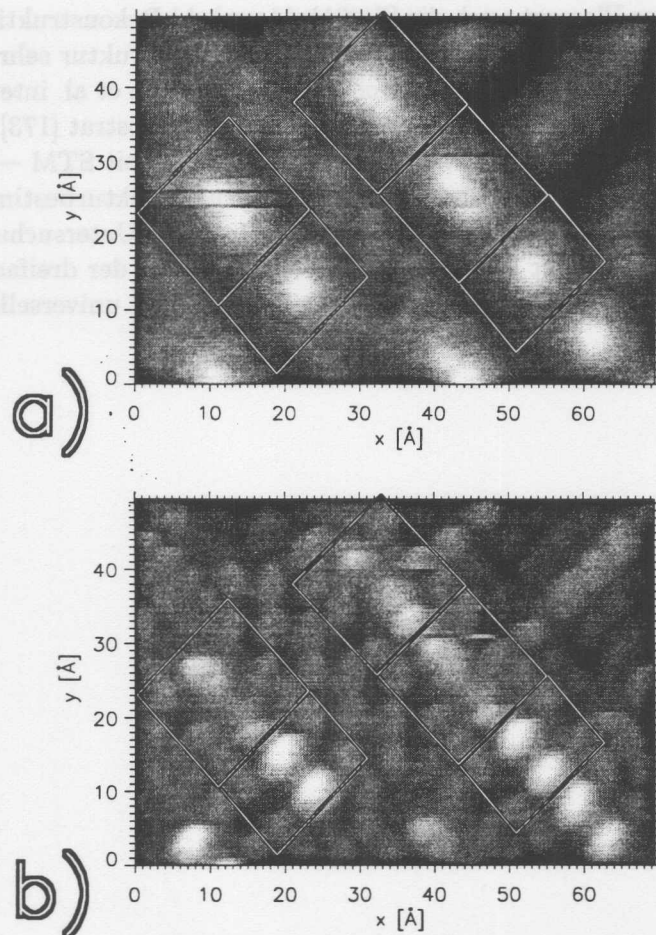
Das Trimer-Element der (3×4) -Struktur, welches die Dimerreihen verbindet, muß für die (4×4) -Struktur ebenfalls abgewandelt werden. Der Trimer wird in den Abbildungen der besetzten Zustände in den (3×4) -Zellen als einzelne Erhöhung abgebildet, während in der Mitte jeder (4×4) -Zelle zwei Erhöhungen zu erkennen sind. In der Abbildung der unbesetzten Zustände zeigen sowohl die (3×4) - als auch (4×4) -Zellen zwei prominenten Erhöhungen pro Zelle. In den (4×4) -Zellen sind die Erhöhungen weniger deutlich ausgeprägt, und die Maxima, die sich näher am Lochpaar der Unterstruktur befinden, sind in Richtung der Vertiefungen ausgeschmiert.

Wird analog zur Interpretation der Si(001) (3×4) -Struktur den Erhöhungen im Abbild der besetzten Zustände ein vierfach gebundenes Substratatom und den Erhöhungen in den unbesetzten Zuständen ein dreifach gebundenes In-Atom zugeordnet, ist der In-Ge-In Trimer der (3×4) -Zellen für die (4×4) -Zellen um ein weiteres Substratatom zu einem In-Ge-Ge-In Quadrumer zu erweitern. Die Position der Erhöhungen in den STM-Bildern wird durch diese Einheit gut wiedergegeben. Die Asymmetrie der Abbildung der In-Atome der In-Ge-Ge-In Einheiten läßt sich auf die asymmetrische Position der fehlenden substitutionelle In-Atome der Dimerreihen in der (4×4) -Zelle zurückführen. Die Ursache für die schwächere Abbildung der obersten In-Atome in den (4×4) -Zellen gegenüber denen der (4×3) -Zellen bleibt in diesem Modell offen. Allerdings sind die Details der Abbildungen abhängig von den Tunnelbedingungen und es wurden auch Bilder unbesetzter Zustände mit starken Erhebungen in (4×4) -Zellen aufgenommen.

Einige Eigenschaften der (3×4) - und (4×4) - Zellen sind nach unserem Modell gleich. Für beide Zellen beträgt die lokale In-Bedeckung nach dem Modell 0,5 ML, und es wird effektiv jedes vierte Substratatom der ersten Lage verdrängt. Beide Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ($0,46 \pm 0,05$ ML In-Bedeckung und 4 ± 1 verdrängten Ge-Atomen pro $(n \times 4)$ -Zelle). Es ist dagegen zu erwarten, daß (3×4) - und (4×4) -Zellen unterschiedlich starke Verspannungen im Substrat hervorrufen.

Die Strukturanalyse der Si(001) (3×4) -In Rekonstruktion zeigt, daß das Substrat unter den substitutionellen In-Atomen gegenüber Volumenpositionen gedehnt ist. Diese Dehnung wird an der Position der fehlenden substitutionelle In-Atome durch ein kompressives Strukturelement, nämlich einer Dimerbindung der Substratome der zweiten Lage, kompensiert. Das Gleichgewicht zwischen dehnenden und kompressiven Elementen wird beim Übergang zur Ge(001)-Oberfläche mit seiner um 4% größeren Gitterkonstante verschoben. Das optimale Verhältnis von substitutionellen In-Atome zu Fehlstellen liegt nun offenbar oberhalb 2:1 ((3×4) -Zelle), aber unterhalb 3:1 ((4×4) -Zelle) und stellt sich durch eine nahezu alternierende Abfolge von (3×4) - und (4×4) -Zellen ein. Die (4×4) -Zellen, die unterhalb 0,5 ML auf der Si(001)-Oberfläche beobachtet wurden, sind dagegen wegen ihrer von den Ge(001) (4×4) -Zellen abweichende Abbildungseigenschaften in den STM-Aufnahmen nicht auf eine Spannungskompensation, sondern auf eine nicht vollständige Bedeckung zurückzuführen.

Das Trimer- bzw. Quadrumer-Element sättigt alle nach innen gerichteten Dangling Bonds der verbleibenden Substratome der ersten Lage ab und erhöht die Dichte der In-Atome in

Abbildung 7.23: Schematisches Strukturmodell der $Ge(001)(n \times 4)$ -Rekonstruktion.Abbildung 7.24: Hochaufgelöste STM-Topographie der besetzten (a) und unbesetzten (b) Zustände der $Ge(001)(n \times 4)$ -Rekonstruktion (Ausschnittvergrößerung aus Abb. 7.17). Die (3×4) - und (4×4) -Einheitszellen markieren in beiden Bildern den gleichen Ort.

der Struktur. Sie sind ein unverzichtbarer Bestandteil der Rekonstruktion, denn auch bei Bedeckungen weit unterhalb der Sättigungsbedeckung wurden (3×4) - und (4×4) -Zellen ausschließlich zusammen mit Trimer- bzw. Quadrumer-Elementen beobachtet.

Das fundamentale Strukturelement der Si(001) (3×4) -In und Ge(001) $(n \times 4)$ -In Rekonstruktionen bilden dreifach an das Substrat gebundene In-Atome. Jedes In-Atom bindet dabei an Substratatome verschiedener Ebenen, genauer an zwei Substratatome einer (001)-Ebene und an ein Substratatom der nächst höheren (001)-Ebene. Die drei bindenden Substratatome bilden lokal und unter Vernachlässigung der Relaxation $\{114\}$ -Ebenen. Der gleiche Adsorptionsplatz wurde von Sawitzki et al. für die Mehrzahl der In-Atome in der Ge(001) (5×4) -Struktur vorgeschlagen [199] (Abb.7.15). Die (3×4) - und $(n \times 4)$ -Strukturen unterscheiden sich von der (5×4) -Struktur durch ihre geringere lokale Bedeckung (0,5 ML gegen 0,7 ML), das Fehlen von In-In-Dimeren und insbesondere durch das Fehlen jedes dritten bzw. vierten In-Atoms in der linearen Anordnung der In-Atome der untersten Lage. Das Motiv der dreifach an das Substrat gebundenen Gruppe-III Adsorbentatome dominiert ebenfalls die Struktur der $\{103\}$ -facettierten Oberflächen der Systeme In/Ge(001), In/Si(001) und Al/Si(001), auf die in Kapitel 9 näher eingegangen wird und findet sich ebenfalls für die meisten Rekonstruktionen der III/IV(111)-Systeme wieder (siehe Abschn. 7.1.1).

Wir vermuten, daß dieses Element auch die Si(001) $c(4 \times n)$ -Al Rekonstruktion bestimmt. Ihre Abbildung im STM ist der Abbildung der Si(001) (3×4) -In Struktur sehr ähnlich, und jeder Erhebung sind ebenfalls sechs Adsorbentatome zuzuordnen. Itoh et al. interpretieren die Erhebungen jedoch als Al-Cluster auf einem nahezu ungestörten Substrat [173]. Es erscheint deshalb lohnenswert, an dieser Rekonstruktion weitere Messungen mit STM — insbesondere auch der unbesetzten Zustände — oder anderen Methoden zur Strukturbestimmung vorzunehmen. Auch die Adsorption von Al und Ga auf Ge(001), deren Untersuchung mit STM noch aussteht, sollte zur Klärung der Frage, ob das Strukturelement der dreifachen Bindung der Gruppe-III Adsorbate auf getemperten Si- und Ge-Oberflächen universellen Charakter hat, herangezogen werden.

Kapitel 8

Sb auf Ge(001)-Oberflächen

8.1 Einleitung

Antimon gehört zur V. Hauptgruppe des Periodensystems und besitzt als freies Atom im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[Kr]4d^{10}4s^24p^3$. Das freie Atom hat somit drei Elektronen in einer nicht vollständig gefüllten Unterschale. In seinen Verbindungen ist Antimon vorwiegend dreiwertig und weist selten die Wertigkeit 5 auf. Die III-V Halbleiter GaSb und InSb haben Zinksulfidstruktur und jedes Sb-Atom ist in ihren Volumen unter Tetraederwinkeln an vier Ga- bzw. In-Atome gebunden. Auf den meisten Oberflächen von III-V- und Elementhalbleitern bevorzugen die Sb-Atome eine dreifache Koordination und Bindungswinkel von 90° , also die Geometrie der ungestörten p_x, p_y, p_z -Orbitale. Die übrigen zwei Elektronen bilden ein vollständig besetztes *lone pair*-Orbital. Die verringerten Bindungswinkel von näherungsweise 90° gegenüber den angestrebten Winkeln von 120° für die Gruppe-III Elemente können auf die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung der Gruppe-V Atome zum Substrat durch die zwei zusätzlichen Valenzelektronen zurückgeführt werden. Diese Bindungsgeometrie gilt gleichermaßen auch für die Gruppe-V Elemente P, As und Bi.

	P	As	Sb	Bi	Si	Ge
Kovalenter Radius / Å [83]	1,10	1,18	1,36	1,46 [211]	1,17	1,22
Ionenradius (metal.) / Å [83]		1,39	1,59	1,70	1,32	1,37
Elektronegativität [18]	2,1	2,0	1,9	1,9	1,8	1,8

Tabelle 8.1: Gegenüberstellung der kovalenten Radien in tetraedrischen Bindungen, Ionenradien in 12-fach koordinierten Metallen und Elektronegativitäten der Gruppe-V Elemente P, As, Sb und Bi sowie der Elemente Si und Ge.

Die geometrische und elektronische Struktur der Adsorbatsysteme der Gruppe-V Elemente auf Si- und Ge-Oberflächen ist von großem fundamentalen Interesse und — in noch stärkerem Maße als die Gruppe-III Elemente — von bedeutender technologischer Relevanz, insbesondere in Hinblick auf das Wachstum von III-V Halbleitern auf Si. P, As und Sb dienen zur n-Dotierung von Elementhalbleitern und passivieren ihre Oberflächen bei vollständiger Bedeckung. Darüber hinaus werden As, Sb und Bi als Surfactants für das heteroepitaktische Wachstum von Ge auf Si eingesetzt.

8.1.1 (As,Sb,Bi)/Si(111) und (As,Sb,Bi)/Ge(111)

Die Adsorption von **As auf Si(111) und Ge(111)** wurde bereits mit einer Vielzahl oberflächensensitiver Methoden untersucht, darunter STM [212, 213, 214], Streuung mittlereenergetischer Ionen (MEIS) [215], XSW [216, 217] und ARUPS [218]. Danach bewirkt die Wechselwirkung des Arsens mit den Si(111)- und Ge(111)-Oberflächen neben einer Verdrängung der Adatome eine vollständige Substitution der Si(Ge)-Atome der ersten Lage durch As-Atome. Durch den Austausch der dreifach-koordinierten Si(Ge)-Atome durch As-Atome werden die Dangling Bonds der Oberfläche durch vollständig besetzte *lone pair*-Orbitale ersetzt, die die Oberfläche effektiv passivieren. Die resultierende (1×1) -Struktur gleicht einem ideal terminierten Kristall, in dem die Si(Ge)-Atome vierfach-koordiniert sind und die As-Atome wie im As-Volumen dreifache Koordination aufweisen.

Abweichend von dieser idealen Beschreibung beobachten Becker et al. auf der Si(111)- (1×1) -As Oberfläche Punktdefekte [212] und auf der Ge(111) (1×1) -As-Oberfläche Liniendefekte [212, 214], die auf Verspannungen in der Oberfläche zurückgeführt werden. Obwohl As- und Si-Atome den gleichen kovalenten Radius aufweisen, ist die Si(111) (1×1) -As Oberfläche und mehr noch die Ge(111) (1×1) -As Oberfläche unter hoher Zugspannung [219]. Während die As-Atome die obersten Atome der Si(Ge)-Doppellage substituieren, relaxieren die As-Atome nach außen und ziehen die gebundenen Substratome zu sich heran. Diese Relaxation kommt für beide Systeme dem p-artigen Charakter der As-Bindungen mit Bindungswinkeln von 90° entgegen.

Für das System **Sb/Ge(111)** beobachten Wan et al. in einer LEED I-V Studie ebenfalls eine (1×1) -Rekonstruktion [220]. Sie kommen zu dem Schluß, daß diese Struktur durch das Modell der Ge(111) (1×1) -As Rekonstruktion beschrieben werden kann. SXRD-Messungen [221] und First Principles Rechnungen [222] am System Sb/Ge(111) sowie LEED [223, 224], STM- [224, 225, 226]-, XSW [228]- und SXRD [229, 230]-Untersuchungen an **Sb/Si(111)** zeigen dagegen, daß Sb-Atome für Bedeckungen nahe 1 ML nicht die erste Substratlage substituieren, sondern nahe T_1 -Plätzen *über* den Atomen der erster Lage adsorbiert werden. Diese Abweichung wird auf den größeren kovalenten Radius von Sb gegenüber As zurückgeführt [221]. Auf der Ge(111)-Fläche sind die Sb-Atome bei einer Bedeckung von 1 ML in Zickzackketten angeordnet und bilden eine (2×1) -Rekonstruktion. Für das System Sb/Si(111) wurden in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Temperatur eine Reihe von Rekonstruktionen beobachtet. Bei geringer Bedeckung substituieren die Sb-Atome die Si-Adatome der (7×7) -Rekonstruktion [226] und bilden nahe $\frac{1}{3}$ ML eine $\sqrt{3}$ -Phase, die durch Adatom-Monomere auf T_4 -Plätzen in Koexistenz mit Si-Adatomen charakterisiert ist. Diese $\sqrt{3}$ -Phase besitzt im wesentlichen die gleiche Struktur wie die $\sqrt{3}$ -Mosaikphasen der Gruppe-III und Gruppe-IV Elemente auf Si(111) und Ge(111) (siehe Abschnitte 6.1.1 und 7.1.1). Weitere Deposition bis zu 1 ML auf dem heißen Substrat (600°C) führt zu einer zweiten $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion, in der die Sb-Atome in Trimeren angeordnet sind [224, 226]. RT-Deposition von 1 ML und Nachtempern bei 600°C läßt die Si(111)-Oberfläche dagegen (2×1) -rekonstruieren. Darüber hinaus wurden $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})$ - und $(7\sqrt{3} \times 7\sqrt{3})$ -Rekonstruktionen beobachtet [223, 227].

Das System **Bi/Si(111)** zeigt mindestens zwei verschiedene $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen. [231, 232, 235]. Unterhalb $\frac{1}{3}$ ML adsorbieren die Bi-Atome als Adatom-Monomere auf T_4 -Plätzen in Koexistenz mit Si-Adatomen [231, 232, 233]. Nahe 1 ML ordnen sich die Bi-Atome zu Trimeren an. Die Bi-Atome in den Trimeren binden jeweils an die beiden anderen Atome des Trimers und an ein darunterliegendes Si-Atom [231, 232, 233, 234, 235]. Diese sogenannte Melkschemel-Struktur ist identisch mit der $\sqrt{3}$ -Struktur von Sb/Si(111). Darüber hinaus

wird von einer $\sqrt{3}$ -Honigwabenstruktur berichtet, für die zwei verschiedene Strukturen vorgeschlagen wurden [234, 235, 236]. Kürzlich veröffentlichte *ab initio* Rechnungen favorisieren die Melkschemelstruktur gegenüber der Honigwabenstruktur [237].

Für das System **Bi/Ge(111)** wurde bei einer Bedeckung von $\frac{1}{3}$ ML eine $\sqrt{3}$ -Monomer-Rekonstruktion beobachtet [238].

8.1.2 (P, As, Sb, Bi) auf Si(001)-Oberflächen

Die Gruppe-V Elemente P, As, Sb und Bi induzieren auf der Si(001)-Oberfläche bei einer Sättigungsbedeckung nahe 1 ML eine (2×1) -Rekonstruktion. Die Struktur der (2×1) -Rekonstruktionen kann durch symmetrische Adsorbatdimere auf einem nahezu ideal terminierten Si(001) (1×1) -Substrat beschrieben werden. Die *lone pair*-Orbitale der Dimere treten in Wechselwirkung und bilden vollständig besetzte π_g - und π_u -Orbitale [239]. Im Gegensatz zur (2×2) -Rekonstruktion der Gruppe-III Elemente auf den Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen ist die Dimerisierung des Substrates in der (2×1) -Rekonstruktion aufgehoben und die Orientierung der Adsorbatdimere ist zu den (aufgelösten) Substratdimeren orthogonal. Darüber hinaus wurden einige Beobachtungen bezüglich der Morphologie der Oberflächen gemacht, die überwiegend auf verschiedene Mechanismen zum Abbau der durch die Bindung an die Adsorbatdimere induzierten Verspannung im Substrat zurückgeführt werden.

Die Adsorption von **As auf Si(001)** ist aus technologischer Sicht besonders auf vizinalen Oberflächen interessant. Um das Wachstum von GaAs auf Si(001)-Substraten zu optimieren und Versetzungen in der GaAs-Schicht in Folge der wechselnden Orientierung der Rekonstruktion auf der *double domain* Substratoberfläche zu vermeiden, werden GaAs-Filme auf *single domain* Si(001)-Substraten gewachsen. Für epitaktisch auf *single domain* Si(001)-Oberflächen gewachsene GaAs-Filme wurden zwei verschiedene Orientierungen zum Substrat beobachtet. STM-Studien von Becker et al. [212] und Bringans et al. [241] zeigten, daß die Orientierung im wesentlichen von der Wachstumstemperatur bestimmt wird. Bei niedriger Temperatur ($T \leq 400$ °C) wächst das As, welches immer die Grenzschicht vom Si-Substrat zum GaAs-Film bildet, direkt *on top* auf der Si-Oberfläche auf, während bei höheren Temperaturen (400 °C $\leq T \leq 700$ °C) die Substratoberfläche umgeordnet wird und Arsen die oberste Si-Lage *substituiert*. Alerhand et al. [242] erklären dieses Verhalten mit Hilfe von First Principles Rechnungen dahingehend, daß eine parallele Orientierung der As-Dimere zu den Stufenkanten die Relaxation der Verspannungen an den Doppelstufen begünstigt und somit die Oberflächenenergie absenkt. Der Einfluß der Temperatur auf die Anordnung der Stufen wurde kürzlich auch auf vizinalen *double domain* Si(001)-Oberflächen untersucht [243].

Das Wachstum von As auf ebenen Si(001)-Substraten wurde zunächst als einfaches Hinzufügen einer Monolage symmetrischer As-As Dimere auf das Substrat unter Aufbrechen der Substratdimere beschrieben [212]. LEEM- und STM-Messungen von Tromp et al. [244] zeigen, daß Substratome bei der Adsorption von As bei 630 °C im Submonolagenbereich auch auf ebenen stufenfreien Terrassen verdrängt werden. Sie führen diese Beobachtungen ebenfalls auf das Verspannungsfeld im Substrat zurück. Die reine Si(001) (2×1) Oberfläche steht in Dimerreihenrichtung unter Kompressionsspannung [245], während die As-terminierte Oberfläche unter Zugspannung steht [246]. Durch eine Abfolge von As- und Si-Dimeren in den Dimerreihen können sich die Verspannungen kompensieren. Erst jenseits einer kritischen Bedeckung wächst das Adsorbat *on top* in Form 2-dimensionaler Inseln bis zur Sättigungsbedeckung von 1 ML. Yu et al. errechnen einen Energiegewinn während aller Reaktionsschritte des Einbaus *einzelner* As-Dimere in die Si-Oberfläche und stellen die Bedeutung des Stresses für die substitutionelle Adsorption von As auf Si(001) in Frage [247]. Jusko et al. zeigten mit

STM, daß die zunächst ebene Si(001)-Oberfläche nach Deposition von 1 ML As bei 500 °C über zwei Lagen aufräut, wobei beide Lagen As-terminiert sind. Jackson et al. [249] beobachten mit STM auf ebenen As-bedeckten Si(001)-Oberflächen eine Grabenstruktur, die sie als Reihen fehlender As-Dimere (*missing dimer rows*) interpretieren. Sie vermuten, daß die Missing Dimer Rows zum Abbau von Verspannungen auf der vollständig As-terminierten Oberfläche dienen.

Auch für das System **Sb/Si(001)** liegen eine Reihe experimenteller Untersuchungen vor, unter anderem mit LEED [250, 251, 252, 253, 254], RHEED [255, 256], STM [250, 251, 256, 257, 258, 259], SEXAFS [250], Photoelektronenspektroskopie (PES) [255, 256], MEIS [252], Transmissionsionenchanneling [253] und XSW [254]. Daneben wurden First Principles- und Dichtefunktional-Rechnungen zur Bindungsgeometrie [260, 239, 261] und zum Reaktionsweg der Sb-Dimere nach der Fragmentierung der Sb₄-Moleküle [262] durchgeführt. Erste Untersuchungen von Rich et al. mit RHEED, PES und STM deuteten bereits an, daß eine einfache und vollständige Terminierung der Si(001)-Oberfläche mit Sb-Dimeren nicht möglich ist [256]. SEXAFS-Messungen von Richter et al. [250] und ausführliche Untersuchungen mit STM von Nogami et al. [251] zeigen, daß die Sb-terminierte Oberfläche eine ähnliche Dimerstruktur wie die As-terminierte Si(001)-Oberfläche aufweist, die langreichweitige Ordnung jedoch durch eine hohe Dichte an Fehlstellen und Antiphasengrenzen sowie kleinen 2-dimensionalen Inseln gestört ist. Sie vermuten, daß die Fehlstellen und Antiphasengrenzen auf Verspannungen der Oberfläche zurückzuführen sind. Auf vizinalen *single domain* Oberflächen beobachten sie ausschließlich *on top* Adsorption. Elswijk et al. und Mo führten unabhängig voneinander STM-Messungen zur Dissoziation von Sb₄-Molekülen und zur Diffusion von Sb-Dimeren auf der Si(001)-Oberfläche durch [257, 258, 259].

Für **Bi auf Si(001)** berichten Hanada et al. in einer RHEED-Studie von einer ($n \times 2$)-Rekonstruktion nach Deposition von etwa 1 ML. Abhängig von der Bedeckung beträgt n zwischen 5 und 13. Sie schlagen ein *missing dimer row*-Modell vor, nach dem die Si-Atome unter den fehlenden Dimeren dimerisiert bleiben [263]. Spätere Untersuchungen mit LEED- und STM von Park et al. bestätigen dieses Modell. Sie vermuten, daß die langreichweitige Ordnung der Missing Dimer Rows auf eine elastische Wechselwirkung infolge eines starken Spannungsfeldes zurückzuführen ist [264]. Noh et al. beobachten darüber hinaus eine (2×2)-Rekonstruktion bis 0,5 ML mit orthogonal-orientierten Bi-Dimeren auf Bridge-Positionen und unter Beibehaltung der Si-Dimerbindung [265]. First Principles Rechnungen von Tang und Freeman bestätigen dieses Modell [266]. STM-Messungen von Naitoh et al. [267] zeigen nach Deposition von mehr als 2 ML Bi bei 400 °C eine über drei Lagen rauhe Oberfläche, deren Terrassen die Missing Dimer Row Struktur zeigen. Sie interpretieren ihre Beobachtungen dahingehend, daß die Bi-Atome die Diamantstruktur des Substrates über mehrere Lagen fortführen. Die elektronische Struktur der Bi-induzierten ($n \times 2$)-Rekonstruktion untersuchten Gavioli et al. mit UPS und HREELS [268]. Sie finden, daß die Bi-terminierte Oberfläche eine breite Bandlücke aufweist (1,3 eV) und die Dimerbindung zwischen den Si-Atomen unter der Bi-Lage aufgebrochen ist.

Wasserfall und Ranke untersuchten die Abhängigkeit der Stufenverteilung vom Vizationalwinkel mit LEED und AES auf sphärisch geschliffenen Si-Proben und nach Adsorption von **As**, **Sb** und **Bi**. Sie beobachteten 4-fach-Stufen, {115}-Facettierungen und nach teilweiser bzw. kompletter Desorption des Adsorbates die Ausbildung von Si(001)c(4×4)-Rekonstruktionen [269].

Phosphor-terminierte Si(001)-Oberflächen können durch Adsorption und Dissoziation von Phosphin erzeugt werden [270]. STM-Messungen von Wang et al. zeigen, daß im Submonolagenbereich bevorzugt Si-P Heterodimere gebildet werden. Der substitutionelle Einbau

der P-Atome bewirkt einen Massentransport des Substrates und die Morphologie der Oberfläche ist durch Inseln und einem extrem rauen Stufenkantenverlauf geprägt. Die vollständig mit P-P Dimeren terminierte Oberfläche zeigt spannungsinduzierte Liniendefekte [271]. In einer späteren STM-Arbeit in Verbindung mit Totalenergierechnungen interpretieren Kipp et al. die Liniendefekte als P-terminierte Si(111)-Mikrofacetten [272].

8.1.3 (As,Sb,Bi)/Ge(001)

Die Adsorption von **As auf Ge(001)** untersuchten Morar et al.[273]. Sie beobachten nach der Deposition bei 450 °C ein scharfes (2×1)-LEED-Bild und die Ergebnisse ihrer ARPES-Messungen stimmen weitgehend mit denen am System As/Si(001) überein. Sie schließen deshalb auf eine vollständige Terminierung der Ge(001)-Oberfläche mit symmetrischen As-As Dimeren.

Für das Adsorbatsystem **Sb/Ge(001)** liegen Untersuchungen mit RHEED [198, 274], LEED [275, 276], XPS [198, 275], ARUPS [275, 276], SXRD[274] und XSW [276] sowie First Principles Totalenergierechnungen vor [261, 277, 278]. Alle Studien kommen zu dem Ergebnis, daß die Ge(001)-Oberfläche nach der Deposition von 1 ML Sb analog zu den Gruppe-V Elementen auf Si(001) und As auf Ge(001) vollständig durch Sb-Dimeren abgeschlossen und (2×1)-rekonstruiert ist. Im Gegensatz zur Sb-terminierten Si(001)-Oberfläche ist die Sb-terminierte Ge(001)-Oberfläche bei geeigneter Präparation gut geordnet und es können mittlere Domänengrößen von 600 Å erreicht werden [274]. Die Positionen der Sb-Dimere über dem Substrat und damit die Bindungslängen und -Winkel sind umstritten. Nach den Ergebnissen der SXRD-Studie ist der Sb-Dimer asymmetrisch. Der Dimer ist lateral gegenüber der Mitte der Einheitszelle um $\sim 0,16$ Å verschoben und vertikal um 0,04 Å gebuckelt. Die Abweichungen der vertikalen Positionen der Sb-Atome und der Atome der ersten Ge-Lage von den Positionen der Ge-Atome im Volumen ist gering [274]. Die XSW-Experimente lassen dagegen auf einen erheblich größeren vertikalen Abstand (2,0 Å) zwischen Sb-Lage und der ersten Ge-Lage schließen [276]. Kürzlich veröffentlichten Totalenergierechnungen zufolge ist der Sb-Dimer symmetrisch. Die Relaxation der Ge-Atome der ersten Lage in Richtung des Volumens und die vertikale Verschiebung der Sb-Dimerlage in Richtung des Vakuums wurden qualitativ bestätigt. Im Vergleich zu dem ebenfalls berechneten Si(001)(2×1)-Sb Rekonstruktion sind die Verschiebungen der Sb-Lage zu den fortgeführten Volumenpositionen kleiner, die Relaxationen innerhalb der Substratlagen jedoch deutlich größer [277].

Bi auf Ge(001)-Oberflächen adsorbiert nach einer kürzlich veröffentlichten STM-Arbeit [279] im unteren Submonolagenbereich bei RT als einzelne Bi-Dimere über den Dimerreihen des Substrates. Getemperte Oberflächen im Bedeckungsbereich einer Monolage zeigen eine Missing Dimer Row Struktur und nach Deposition von mehr als zwei Monolagen zusätzlich größere {111}- und {113}-facettierte Strukturen.

Im folgenden werden die ersten STM-Messungen am System Sb/Ge(001) vorgestellt. Es wird gezeigt, daß die Topographie der Oberfläche empfindlich von der Präparation abhängig ist und es wird vorgeschlagen, die unterschiedlichen Angaben bezüglich des Abstands der Lagen in Ref.[274] und Ref.[276] auf Unterschiede in der Präparation zurückzuführen. Ein Teil der Resultate wurde bereits in Ref. [280] veröffentlicht.

8.2 Probenpräparation

Für unsere Untersuchungen am Adsorbatsystem Sb/Ge(001) verwendeten wir Proben von polierten Ge(001)-Wafern mit einer Fehlorientierungen unter $0,1^\circ$ gegen die (001)-Richtung.

Die reinen Ge(001)(2 × 1)-Oberflächen wurden wie in Abschn. 5.5 beschrieben durch Sputter-Anneal-Zyklen präpariert. Vor dem Aufdampfen des Adsorbates wurden die Qualität der Substratoberflächen eingehend mit LEED, RHEED und STM geprüft. Das Sb wurde in einer kommerziell erhältlichen Knudsen-Zelle mit PBN-Tiegel und Wasserkühlung (WA Technology) verdampft. Um die Kontamination der MBE-Kammer mit Sb zu vermeiden, wurde der Verdampfer in die Schleusenkammer eingebaut (siehe Abb. 4.1). Der Einbau an dieser Position erlaubt es, die bedampften Flächen der Kammer mit geringem Aufwand zu reinigen. Eine Bestimmung der Aufdampfrate mit einem Schwingquarz waren an dieser Position nicht möglich. Die Aufdampfrate wurde durch Auszählen von Sb-Dimeren und Sb₄-Molekülen in STM-Bildern nach RT-Deposition im unteren Submonolagenbereich bestimmt und lag bei der durchgehend verwendeten Ofentemperatur von nominell 460 °C bei $1,0 \times 10^{-3}$ ML/s.

Da das Heizen der Probe in der Schleusenkammer zu der Zeit, als diese Experimente durchgeführt wurden, noch nicht möglich war, wurde die Sb-Deposition ausschließlich bei RT vorgenommen. Im Anschluß an die Deposition wurde die Präparation mit LEED charakterisiert. Temperprozesse wurden in der MBE-Kammer durchgeführt und *in situ* mit RHEED überwacht. Der Druck in der Kammer betrug während der Deposition weniger als 1×10^{-9} mbar. Eine Beeinträchtigung der Qualität der Oberfläche durch Restgas-Kontamination während des Aufdampfens wurde anschließend in den STM-Bildern nicht beobachtet. Die Sb-bedeckten Ge-Substrate konnten durch Sputter-Anneal-Zyklen oder durch einfaches Aufheizen auf ~ 750 °C weitgehend gereinigt werden, es blieb aber eine geringe Dichte charakteristischer Defekte an der Oberfläche zurück. Ferner ist die Diffusion von Sb in das Volumen der Probe nicht auszuschließen. Proben, die mit Sb bedampft waren, wurden nach ihrer Reinigung nicht weiter für die Untersuchung anderer Adsorbatsysteme verwendet.

8.3 Messungen an Sb auf Ge(001) und Diskussion

Die Darstellung der Untersuchungen am System Sb/Ge(001) gliedert sich in vier Abschnitte. Zunächst werden die Ergebnisse zur Adsorption und Dissoziation von Sb-Molekülen auf Ge(001)-Oberflächen bei RT und geringen Bedeckungen (0,1-0,25 ML) vorgestellt. Es folgt die Beschreibung der Veränderungen der Oberflächen durch einen Temperungsvorgang. Daran schließen sich die Experimente zur Deposition im Submonolagenbereich (0,7 ML) an, deren bedeutendstes Ergebnis der Einbau von Sb-Dimeren in die Ge-Dimerreihen nach dem Tempern ist. Der vierte Teil umfaßt die Untersuchungen nach Deposition jenseits der Sättigungsbedeckung und mehreren anschließenden Temperungsschritten. Die Veränderungen der Morphologie der Oberfläche werden unter dem Aspekt des Ausgleichs von Verspannungen durch die Ausbildung von Streif-Domänen diskutiert.

8.3.1 Adsorption und Dissoziation von Sb₄-Molekülen

Es ist bekannt, daß Antimon bei Temperaturen unterhalb 800K ausschließlich in Form von Sb₄-Molekülen verdampft [281]. Im folgenden soll untersucht werden, ob und wie die Sb₄-Moleküle bei der Adsorption auf der Ge(001)-Oberfläche dissoziieren und Zwischenzustände (*precursor states*) vor der Anordnung der Sb-Atome in der (2 × 1)-Dimerstruktur ausgebildet werden. Die Existenz und die Rolle von Precursoren bei dissoziativer Adsorption ist in Hinblick auf das Verständnis der Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen von großer Bedeutung. Bei der Gasphasenepitaxie von Halbleiterfilmen werden die Dotierungsmaterialien Sb, As, P und B häufig in molekularer Form deponiert. Ihre Einbauraten in

den Festkörper hängt von den Zwischenzuständen der Moleküle nach der Adsorption auf der Oberfläche ab.

Mo untersuchte die Adsorption von Sb_4 -Molekülen auf $\text{Si}(001)$ bei RT und einer Sb-Bedeckung von 0,02 ML [258]. Er konnte vier verschiedene Typen von Precursoren unterscheiden, nämlich runde Cluster (*ball cluster*), Cluster in der Form von Hanteln und rotierter Hanteln (*dumbbells* und *rotated dumbbells*) sowie Paare von Sb-Dimeren, deren Dimerbindungen parallel zu den Dimeren des Substrats orientiert sind (*rotated dimers*). Alle vier Arten von Precursors zerfallen durch Tempern (50–230 °C) oder Tunneln bei hohen Tunnelspannungen ($U \geq \pm 3,0 \text{ V}$) in einen Endzustand (*final state*), welcher durch ein einzelnes Paar von Sb-Dimeren (4 Sb-Atomen) mit orthogonaler Orientierung der Sb-Dimere zu den Dimeren des Substrates beschrieben wird. Vor der Anregung beträgt die relative Häufigkeit des Endzustandes etwa $\frac{1}{4}$.

Die $\text{Ge}(001)$ -Oberfläche nach Deposition von 0,1 ML Sb (bzw. 0,025 ML Sb_4) bei RT zeigt Abb. 8.1 (a). Neben der ungestörten Dimerreihen der reinen $\text{Ge}(001)$ -Oberfläche sind drei Typen von Sb-Clustern zu erkennen, und zwar quadratische ("A", "B"), ovale ("C") und runde ("D") Einheiten. Die quadratischen Einheiten besitzen eine Unterstruktur, die darauf schließen läßt, daß die Einheiten aus jeweils zwei Dimeren aufgebaut sind. Die Dimere sind orthogonal zu den Dimeren des Substrates orientiert. Die Sb-Dimerpaare entsprechen den von Mo beobachteten *final states* der Dissoziation von Sb_4 -Molekülen auf $\text{Si}(001)$ -Oberflächen. Werden die Positionen der Erhöhungen mit denen der zugrundeliegenden Atome gleichgesetzt, befinden sich die Atome des einen der beiden Dimere auf Bridge-Positionen und die des anderen auf Cave-Positionen. Eine Ausnahme bildet der quadratische Cluster, der mit "B" gekennzeichnet ist. Hier befinden sich alle vier Erhöhungen auf *on top*-Positionen. Dieser Unterschied in der lateralen Position geht mit einer Differenz in der gemessenen Höhe der Cluster über den Ge-Dimerreihen einher. Während die Höhe der Cluster mit pseudomorpher Anordnung "A" in dieser Abbildung $\sim 1,4 \text{ \AA}$ beträgt, ist der Cluster "B" um $1,8 \text{ \AA}$ erhöht. Im Gegensatz zur Beobachtung von Mo grenzen die *final state*-Cluster bereits zum Teil aneinander und bilden 2-dimensionale Inseln. Die Anzahl der Sb-Atome pro Insel beträgt in der Regel Vielfache von vier, was auf ihren Ursprung, nämlich der Fragmentierung von Sb_4 -Molekülen, und auf eine geringe Beweglichkeit der Sb-Atome hinweist. Es werden jedoch auch ungeradzahlige Vielfache von zwei und von eins beobachtet.

Die ovalen ("C") und runden ("D") Erhebungen werden ebenfalls auf Cluster von Sb-Atomen zurückgeführt, denn sie werden nach einem Tempern der Probe oberhalb 200 °C nicht mehr beobachtet, was eine Interpretation als Fremdkontamination unwahrscheinlich macht. Die Cluster beiden Typs sind stets mittig über den Ge-Dimerreihen angeordnet. Ihre Korrugation über den Dimerreihen beträgt in diesem Bild $2,5 \text{ \AA}$ für die ovalen Cluster und $3,0 \text{ \AA}$ für die runden Cluster. Die Abbildung 8.1 (b) zeigt eine $\text{Ge}(001)$ -Oberfläche nach Deposition von 0,25 ML bei RT. Es sind die gleichen drei Clustertypen zu erkennen. Die *final state*-Cluster bilden überwiegend kleine zusammenhängende Bereiche. Das Verhältnis der Anzahl der ovalen Erhebungen zur Anzahl der *final state*-Cluster (bzw. vier Erhebungen) beträgt unverändert 1:3, während das Verhältnis der runden Cluster zu den ovalen Clustern von 1:2 auf 1:5 gesunken ist. Darüber hinaus wird beobachtet, daß die ovalen Cluster bevorzugt paarweise angeordnet sind.

Über die atomare Struktur der ovalen und runden Cluster geben die STM-Bilder allein keinen eindeutigen Aufschluß. Die runden Cluster sind vermutlich identisch mit den *ball clusters* auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche, für die Mo zeigen konnte, daß sie in vier Sb-Atome zerfallen können. Ähnliche runde Cluster, und zwar ausschließlich runde Cluster, wurden ebenfalls nach der RT-Adsorption von Sb_4 -Molekülen auf $\text{Si}(113)$ -Oberflächen beobachtet [282]. Die

ovalen Cluster wurden von Mo auf Si(001) nach RT-Deposition jedoch nicht gesehen, dagegen wurden von uns keine der drei weiteren Mo'schen Precursoren beobachtet. Die Dissoziation von Sb_4 -Molekülen auf Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen bei RT scheint sich also qualitativ zu unterscheiden.

Bezüglich der Natur der ovalen Cluster sind folgende zwei Alternativen denkbar. Die ovalen Cluster könnten neben den runden Clustern eine weitere Manifestation der Sb_4 -Moleküle sein, deren Struktur unbekannt ist. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß es sich bei den ovalen Clustern um einzelne Sb-Dimere handelt. Totalenergierechnungen von Tang und Freeman [266] zur Adsorption von Bi auf Si(001) ergeben, daß die Dimerisierung des Substrates bei der Adsorption eines einzelnen Adsorbatdimers mit Atomen auf Bridge-Positionen erhalten bleibt und erst in Folge der Adsorption eines weiteren Dimers mit Atomen auf einer Cave-Positionen gebrochen wird. Im Analogieschluß zu dieser Rechnung sollte die Dimerisierung des Ge(001)-Substrates unter den Sb-Dimeren (ovalen Clustern) ebenfalls erhalten bleiben. Die Bindungsgeometrie der Sb-Dimere der ovalen Cluster unterscheidet sich dadurch von der Bindungsgeometrie der Sb-Dimere der *final state*-Cluster, was ihre unterschiedliche Abbildung erklären kann.

Tatsächlich berichtet auch Mo von Sb-Dimeren, die sich ausschließlich auf den Substratdimerreihen befinden [259] und deren Abbildung unseren ovalen Cluster gleicht. Mo beobachtet die Sb-Dimere allerdings nicht direkt im Anschluß an die RT-Deposition, sondern nach einem Temperungsvorgang im Temperaturbereich 150–320 °C. Er gibt an, daß alle *final state*-Cluster und Precursoren durch das Tempern in isolierte Sb-Dimere zerfallen. Diese Beobachtung legt nahe, daß zwei isolierte Sb-Dimere mit Atomen auf Bridge-Positionen gegenüber einem Dimerpaar mit Atomen auf Bridge- und Cave-Positionen energetisch begünstigt sind. Mo gibt jedoch an, daß die Sb-Dimere oberhalb 320 °C Inseln mit geschlossenen Dimerreihen, also Dimeren mit Atomen auf Bridge- und Cave-Positionen, bilden.

Elswijk und van Loenen studierten ebenfalls die Adsorption von Sb_4 -Molekülen auf Si(001)-Oberflächen bei RT mit STM [257]. Ihre Beobachtungen weichen jedoch in wesentlichen Punkten von den Beobachtungen von Mo ab. Sie beobachteten bereits direkt im Anschluß an die RT-Deposition überwiegend ovale Erhebungen auf den Si-Dimerreihen, von denen jeweils zwei dicht benachbart sind. Sie interpretieren diese Cluster ebenfalls als Sb_2 -Moleküle (Dimere), die unter Wahrung der Dimerisierung des Substrats chemisorbieren. Von *ball clusters* oder anderen von Mo beschriebene Precursoren berichten sie nicht. Nach anschließenden Temperungszyklen wurde mit steigender Temperatur bis 500 °C eine Beweglichkeit der Sb-Dimere und schließlich ihre Anordnung in kompakten (2×1)-rekonstruierten Inseln beobachtet. Sie folgern daraus, daß geschlossene Dimerreihen mit Dimeratomen in Bridge- und Cave-Positionen energetisch günstiger sind. Ihre Bildung ist aber kinetisch behindert, da sie eine Dissoziation der Substratdimere erfordert.

Die Beobachtungen von Mo und von Elswijk et al. sind miteinander kompatibel, wenn angenommen wird, daß die Substrattemperatur der Proben von Elswijk et al. während der Deposition nicht bei RT, sondern deutlich darüber lag. Als mögliche Ursachen kommen dafür Wärmestrahlung durch den Sb-Ofen oder unvollständiges Abkühlen der Probe nach dem Flashen in Betracht. Die Reihenfolge der Sb-Strukturen mit abnehmender Oberflächenenergie lautet demnach:

Precursoren \rightarrow isolierte *final state*-Cluster
 \rightarrow isolierte Sb-Dimere (Bridge-Position) \rightarrow Domänen geschlossener Sb-Dimerreihen.

Es bleibt jedoch unklar, welcher Mechanismus die große Energiedifferenz zwischen isolierten *final state*-Clustern und geschlossener Sb-Dimerreihen bewirkt. Nach dem Modell liegt

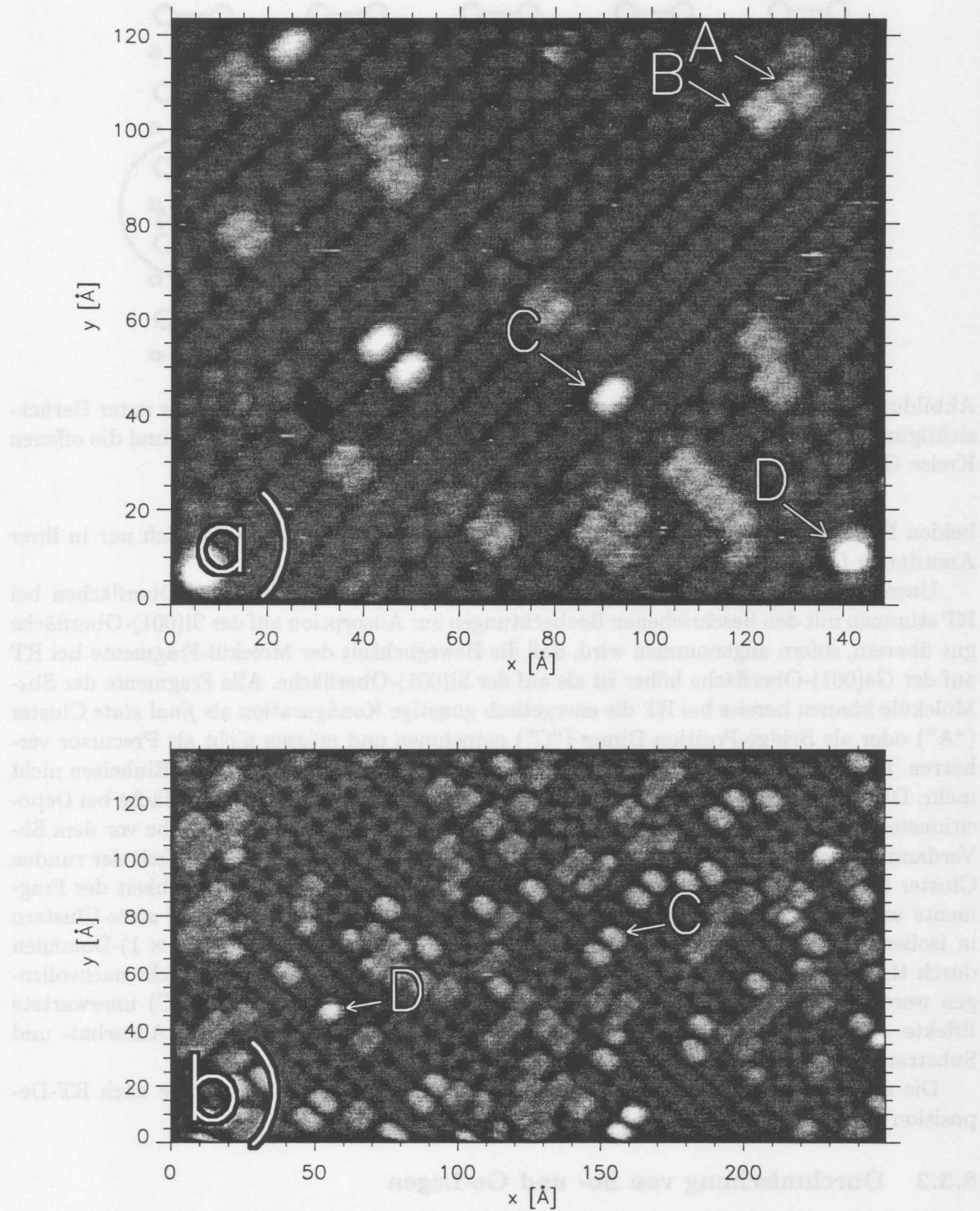


Abbildung 8.1: STM-Topographien zweier Ge(001)-Oberflächen nach der Aufdampfen von 0,1 ML (a) bzw. 0,25 ML (b) Sb bei RT. Markiert sind Sb-Dimerpaare auf Bridge- und Cave-Plätzen ("A") und *on top*-Plätzen ("B") sowie ovale ("C") und runde Cluster ("D") (a: $U = -1,9 \text{ V}$, $I = 1,8 \text{ nA}$, b: $U = -1,1 \text{ V}$, $I = 0,9 \text{ nA}$).

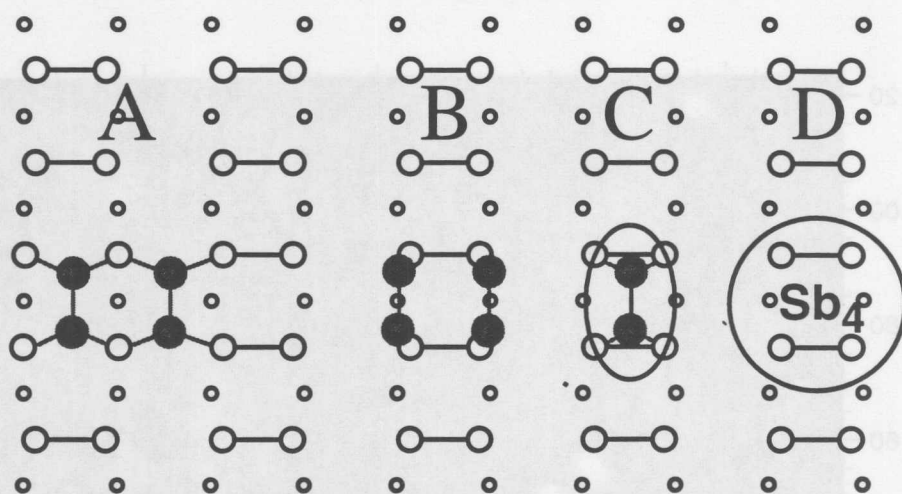


Abbildung 8.2: Schematisches Modell der in Abb. 8.1 bezeichneten Sb-Cluster unter Berücksichtigung ihres Adsorptionsplatzes. Die gefüllten Kreise bedeuten Sb-Atome und die offenen Kreise Ge-Atome.

beiden Formen die gleiche lokale Struktur zugrunde und sie unterscheiden sich nur in ihrer Anordnung (Länge der Domänengrenzen).

Unsere Beobachtungen zur Adsorption von Sb_4 -Molekülen auf Ge(001)-Oberflächen bei RT stimmen mit den beschriebenen Beobachtungen zur Adsorption auf der Si(001)-Oberfläche gut überein, sofern angenommen wird, daß die Beweglichkeit der Molekül-Fragmente bei RT auf der Ge(001)-Oberfläche höher ist als auf der Si(001)-Oberfläche. Alle Fragmente der Sb_4 -Moleküle können bereits bei RT die energetisch günstige Konfiguration als *final state* Cluster ("A") oder als Bridge-Position Dimer ("C") einnehmen und müssen nicht als Precursor verharren. Ist eine der beiden günstigen Anordnungen erreicht, bewegen sich die Einheiten nicht mehr. Dieser Interpretation folgend, sollten diese Precursors auf der Ge(001)-Fläche bei Depositionstemperaturen unterhalb RT zu beobachten sein. Eine Kühlung der Probe vor dem Sb-Verdampfer ist zur Zeit jedoch noch nicht möglich. Die Zerfallswahrscheinlichkeit der runden Cluster ist abhängig von der Temperatur, aber unabhängig von der Beweglichkeit der Fragmente und somit für beide Oberflächen gleich. Eine Dekomposition von *final state*-Clustern in isolierte Sb-Dimere und die Anordnung der Sb-Dimere in kompakte (2×1) -Domänen durch thermische Behandlung konnte von uns auf der Ge(001)-Oberfläche nicht nachvollzogen werden, da bereits bei der niedrigsten verwendeten Temperatur ($200\text{ }^\circ\text{C}$) unerwartete Effekte auftraten, die im folgenden Abschnitt auf eine Durchmischung von Adsorbat- und Substratlagen zurückgeführt werden.

Die angenommene Anordnung der Sb-Dimere auf der Ge(001)-Oberfläche nach RT-Deposition ist schematisch in Abb. 8.2 wiedergegeben.

8.3.2 Durchmischung von Sb- und Ge-Lagen

Im Anschluß an die STM-Messungen wurden die im vorherigen Abschn. 8.3.1 dargestellte Oberflächen in mehreren Schritten bei Temperaturen zwischen $200\text{ }^\circ\text{C}$ und $420\text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Wie erwartet werden die runden Cluster, welche auf nicht-fragmentierte Sb_4 -Moleküle zurückzuführen sind, nicht mehr beobachtet. Auch die ovalen Cluster, die vermutlich Sb-Addimere darstellen, sind nicht mehr nachzuweisen. Die Veränderungen an der Oberfläche

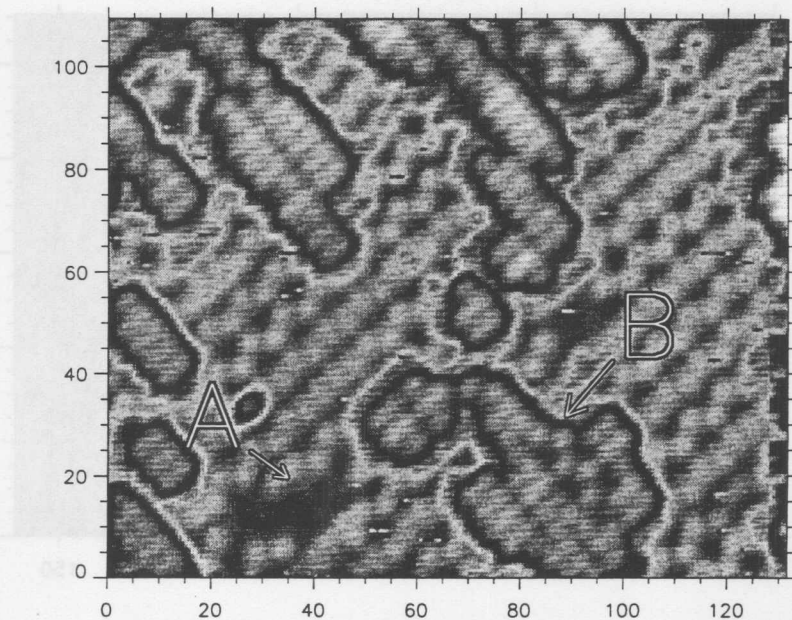


Abbildung 8.3: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,25 ML (b) Sb bei RT und Nachtempern bei ~ 200 °C. Die Pfeile deuten auf eine Fehlstelleninsel (A) und eine gebuckelte Dimerreihe auf einer Insel (B). Zur Darstellung der Dimerstruktur auf beiden Ebenen wurde die Grauwerttabelle verdoppelt ($U = -2,0$ V, $I = 1,1$ nA).

nach dem Tempern gehen allerdings über die vollständige Fragmentierung der Sb-Moleküle und den pseudomorphen Einbau von Sb-Dimeren auf der Ge(001)-Oberfläche in Form von (2×1) -Domänen hinaus.

Abbildung 8.3 zeigt die höher bedeckte Oberfläche (0,25 ML Sb bei RT) aus Abb. 8.1 (b) nach einem fünfminütigen Tempern bei 200 °C. Im Vergleich zur ungetemperten Probe hat die Größe der Inseln zugenommen. Die Inseln bestehen überwiegend aus Reihen symmetrischer Dimere. Darüber hinaus sind innerhalb der Reihen und bevorzugt am Ende der Reihen einzelne Erhöhungen zu erkennen. An einigen Stellen sind die einzelnen Erhöhungen wie bei "B" in den Reihen alternierend angeordnet und gleichen in ihrer Abbildung den gebuckelten Dimerreihen der reinen Ge(001)-Oberfläche. Die Inseln sind von der reinen Ge(001)-Oberfläche umgeben. Sie erscheint weitgehend ungestört, weist aber kleine, für diese Präparation charakteristische Fehlstelleninseln auf (A).

Nach einem zweiten Temperungsschritt bei ~ 280 °C für 10 min zeigt die Oberfläche weitere Veränderungen (Abb. 8.4). Sowohl die Flächen der einzelnen Inseln und Fehlstelleninseln als auch ihre Gesamtfläche haben sich vergrößert. Die Inseln zeigen nun die gleiche Struktur wie die sie umgebende Hauptterrasse und die Fehlstelleninseln, nämlich zu gleichen Teilen Erhöhungen in zickzackförmiger Anordnung und hintereinander angeordnete Erhöhungen. Einzelne kleine Gruppen hintereinander angeordneter Erhöhungen erscheinen gegenüber den übrigen um $\sim 0,3$ Å erhöht.

Die Interpretation dieser Beobachtungen ist nicht einfach, da die Erhöhungen *a priori* nicht eindeutig einer Atomsorte, also Sb- oder Ge-Atomen zugeordnet werden können. Von den Atomen beider Elemente wird erwartet, daß sie nach der Adsorption auf der Ge(001)-Oberfläche Dimerreihen mit übereinstimmenden Adsorptionsplatz bilden.

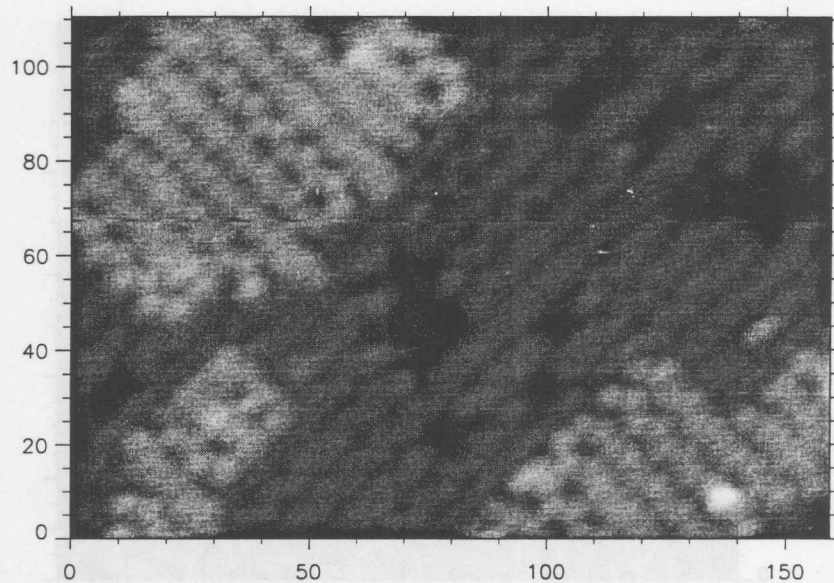


Abbildung 8.4: STM-Topographie der gleichen Oberfläche nach weiterem Tempern bei $\sim 280\text{ °C}$. Die Fläche der Inseln und Fehlstelleninseln hat zugenommen ($U = -1,8\text{ V}$, $I = 1,5\text{ nA}$).

Bei RT sollte die Beweglichkeit der Ge-Atome des Volumens und der Oberfläche so gering sein, daß die Atome ihre Position nicht verlassen können. Es darf deshalb angenommen werden, daß die Erhöhungen auf der ebenen Oberfläche nach RT-Deposition ausschließlich aus Adsorbatatomen aufgebaut sind. Die Unversehrtheit der Ge(001)-Oberfläche in den STM-Aufnahmen unterstützt diese Annahme. Nach dem Tempern zeigt die Existenz der Fehlstelleninseln in der obersten Ge(001)-Lage, daß sich Substratome aus ihrer Position im Gitter fortbewegt haben müssen. Eine Unterscheidung von Adsorbat- und Substratomen auf der Grundlage ihrer Position ist somit nicht mehr möglich. Substratome können in die Inseln eingebaut sein, wie auch Adsorbatome in die Ge-Oberfläche oder das Ge-Volumen diffundiert sein können. Deshalb müssen zur Identifizierung der Erhöhungen weitere Details der Abbildung herangezogen werden.

In Kapitel 5 wurde dargestellt, daß die Abbildung der reinen Ge(001)-Oberfläche durch die Koexistenz gebuckelter und nicht-gebuckelter Dimerreihen gekennzeichnet ist. Die asymmetrischen Dimere erscheinen als runde Erhöhungen, die entlang der Reihen alternierend versetzt angeordnet sind, während die symmetrischen Dimere in ovaler Form abgebildet werden. Diese Eigenschaften weisen auch die Dimerreihen der Hauptterrasse in Abb.8.3 auf. Die symmetrischen Dimere auf den Inseln in Abb. 8.3 sind gegenüber den typischen symmetrischen Ge-Dimeren länglicher bis hin zur Auflösung zweier Maxima pro Dimer. Diese länglichen Erhöhungen werden deshalb als Sb-Dimere identifiziert. Die runden Erhöhungen in zickzackförmigen Anordnung gleichen in ihrer Abbildung vollständig den gebuckelten Ge-Dimerreihen. Die Natur der einzelnen runden Erhöhungen in den Dimerreihen der Inseln bleibt unklar.

In Abbildung 8.4, die dieselbe Oberfläche nach einem weiteren Temperungsvorgang darstellt, werden die symmetrischen Dimere auf den Inseln trotz ähnlicher Tunnelparameter nicht mehr länglich oder als zwei getrennte Maxima abgebildet, sondern oval. Die Abbildung der

symmetrischen Dimere auf den Inseln und der sie umgebenden Terrasse ist jetzt identisch. Auf beiden Ebenen lassen sich die symmetrischen Dimere jedoch über ihre Korrugation in zwei Gruppen einteilen. Es ist wahrscheinlich, daß die unterschiedliche Korrugation durch die Atomsorte hervorgerufen wird (chemischer Kontrast). Die zickzackförmigen Dimerreihen werden wiederum auf Substratome zurückgeführt.

Im folgenden Abschnitt 8.3.3 wird gezeigt, daß bei höherer Sb-Bedeckung in der Abbildung der unbesetzten Probenzustände leicht zwischen Sb- und Ge-Dimeren unterschieden werden kann. Bei der hier dargestellten niedrigen Bedeckung sind uns bei positiver Probenspannung leider keine Abbildungen in ausreichender Auflösung gelungen. Das ist bedauerlich und zugleich bemerkenswert, denn bei höher bedeckten Oberflächen hat die Abbildung der unbesetzten Zustände keine größeren Schwierigkeiten bereitet.

Unter Berücksichtigung der obigen Überlegungen zur chemischen Identität der Dimere in den Abbildungen sind folgende zwei Szenarien denkbar. Durch das Tempern der Probe bei ~ 200 °C zerfallen die restlichen Sb_4 -Moleküle. Die Sb-Dimere ordnen sich in größeren (2×1)-rekonstruierten Domänen auf der Ge(001)-Oberfläche an. Darüber hinaus diffundiert ein kleiner Teil der Sb-Atome über einen Austauschmechanismus [283] in das Ge-Volumen. Die dabei verdrängten Substratome lagern sich an die Adsorbatinseln an und bilden gebuckelte Ge-Dimerreihen. Auf der Hauptterrasse bleiben kleine, durch die Umordnungsprozesse erzeugte Fehlstelleninseln zurück. Durch weiteres Tempern bei ~ 280 °C wächst die Fläche der Fehlstelleninseln, so daß auf fortgesetzte Diffusion von Sb-Atomen in das Ge-Volumen geschlossen werden kann. Die Inseln nehmen an Fläche zu und setzen sich nun überwiegend aus Substratomen zusammen, die durch die Diffusion der Sb-Atome verdrängt wurden. Auf verbliebene Sb-Dimere deuten nur noch die helleren, symmetrischen (Defekt-) Dimere hin, die mit gleicher Dichte auch auf den die Inseln umgebenden Ge(001)-Terrassen beobachtet werden.

Gegen diesen Erklärungsversuch mit der Diffusion des Antimons in das Ge-Volumen als treibende Kraft sprechen die bekannten Werte für die Volumenlöslichkeit von Sb in Ge und die Oberflächenspannungen der Elemente. Bei hohen Temperaturen wird ein Gleichgewicht der an die Oberfläche segregierten Menge Sb und der im Ge-Volumen gelösten Konzentration an Sb-Atomen erwartet. Die Löslichkeit ist abhängig von der Temperatur und nimmt bis an den Schmelzpunkt des Germaniums zu [286]. Quantitative Angaben über die Löslichkeit von Sb in Ge sind nur für hohe Temperaturen erhältlich und schwanken zwischen 2,4% (540 °C) [284] und 0,00009% (580 °C) [285], wobei der jüngste uns bekannte Wert 0,01% bei 600 °C beträgt [286]. Wegen der Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur erwarten Rich et al. unterhalb 400 °C keinen signifikanten Einbau von Sb in des Ge-Volumen und setzen die aufgedampfte Menge Sb mit der Menge an der Oberfläche nach der Temperaturbehandlung gleich [198]. Darüber hinaus besitzt Sb relativ zu Ge die kleinere Oberflächenspannung, so daß die Volumenlöslichkeit nahe der Oberfläche für Submonolagenbedeckungen noch weiter gesenkt wird.

Der zweite Erklärungsversuch unterstellt statt einer 3D-Löslichkeit eine 2D-Löslichkeit des Sb in der Ge(001)-Oberfläche. Für die Adsorption von As auf Si(001)-Oberflächen wurde diskutiert, daß die As-Atome nicht *on top* eine Adsorbatlage bilden, sondern die As-Atome Si-Atome in der ersten Substratlage substituieren [212, 241, 242, 244, 247] und auf ebenen Substraten durch eine Mischung von Adsorbat- und Substratomen innerhalb einer Lage die Verspannungen der Oberfläche minimiert werden können [244]. Diese Interpretation kann auf unsere Beobachtungen übertragen werden. Die durch die Substitution verdrängten Substratome werden jedoch nicht an Stufenkanten des Substrates eingebaut, sondern in den verbleibenden Sb-Inseln, was auf eine geringere freie Weglänge der Substratome bei den

von uns verwendeten niedrigen Temperaturen zurückgeführt werden kann. Das Auftreten von Fehlstelleninseln zeigt jedoch, daß es über die Substitution hinaus eine treibende Kraft für die Substratatome geben muß, die oberste Substratlage zu verlassen und in die Inseln eingebaut zu werden.

Prinzipiell kann zwischen den beiden vorgestellten Modellen leicht durch eine Bestimmung der Sb-Bedeckung nach dem Temperungsschritten unterschieden werden. Leider läßt der geringe Kontrast zwischen den Abbildungen der Sb-Dimere und der symmetrischen Ge-Dimere in diesen Aufnahmen eine Zuordnung mit ausreichender Genauigkeit nicht zu.

8.3.3 Chemischer Kontrast auf Ge(001)(2 × 1)-Sb

In diesem Abschnitt werden STM-Messungen an der Ge(001)-Oberfläche nach RT-Deposition von Sb im oberen Submonolagenbereich (0,7 ML) und anschließendem Tempern dargestellt, welche insbesondere unter dem Aspekt der tunnelspannungsabhängigen Abbildungseigenschaften der Sb- und Ge-Dimere diskutiert werden. STM-Aufnahmen der Oberfläche direkt nach der RT-Deposition (ohne Abbildung) zeigen im Vergleich zu Abb. 8.1 (b) (0,25 ML) im wesentlichen eine Zunahme der Größe der Sb-Dimerdomänen. Die Domänen weisen durch eine hohe Dichte an Antiphasengrenzen und Fehlstellen nur eine kurzreichweitige (2 × 1)-Periodizität auf. Gleichzeitig hat die Größe der Domänen der unbedeckten Ge(001)(2 × 1)-Oberfläche stark abgenommen, so daß die halbzahligen Reflexe in zugehörigen LEED-Bildern schwach und aufgeweitet sind. Helle Erhebungen in den STM-Bildern, welche auf Sb-Cluster zurückgeführt werden, werden in der Regel nicht auf der unbedeckten Ge-Oberfläche, sondern auf den Sb-Dimerdomänen beobachtet.

Die Reaktion der Oberfläche auf ein Tempern der Probe bei 350 °C für 10 min veranschaulicht Abb. 8.5. Die zuvor ebene Ge(001)-Oberfläche ist aufgebrochen und ist aus Terrassen von vier aufeinanderfolgenden Ge(001)-Lagen zusammengesetzt. Die Struktur der Terrassen aller vier Lagen ist identisch und besteht mit Ausnahme weniger Defekte aus in Reihen angeordneten, symmetrischen Dimeren. Die Topographie dieser Oberfläche und der in Abb. 8.4 dargestellten Oberfläche (0,25 ML Sb, 280 °C) ist somit ähnlich, sie unterscheiden sich aber substantiell in der Struktur auf den Terrassen. Die Dimere sind symmetrisch auf der höher bedeckten Probe und überwiegend asymmetrisch auf der niedriger bedeckten Probe.

Die Abbildung 8.6 zeigt einen weiteren Ausschnitt dieser Oberfläche im Detail. Die Bilder wurden simultan bei -1,0 V (a) und +1,0 V (b) Probenspannung aufgenommen und geben die besetzten bzw. unbesetzten Zustände der Oberfläche wieder. In der Abbildung der besetzten Zustände (a) erscheinen die Dimere auf allen Terrassen symmetrisch. Wie für die Sb-Dimere in Abb. 8.1 (a) und Abb. 8.3 sind für jeden Dimer zwei getrennte Maxima zu erkennen. Darüber hinaus werden an wenigen Stellen einzelne Erhöhungen in zickzackförmiger Anordnung beobachtet. Es liegt nahe, alle symmetrischen Dimere wegen ihrer Abbildungseigenschaften als Sb-Dimere zu identifizieren. Diese Interpretation führt allerdings zu einem Widerspruch bezüglich der Sb-Bedeckung. Die Sb-Bedeckung betrüge danach ~ 0,9 ML, wohingegen nur 0,7 ML deponiert wurden. Daß diese Diskrepanz nicht auf eine unzureichende Abschätzung der ursprünglichen Bedeckung zurückzuführen ist, zeigt ein Vergleich mit der Abbildung der unbesetzten Zustände in Abb. 8.6 (b). Die im linken Bild einheitlich erscheinenden symmetrischen Dimere können im rechten Bild leicht in zwei unterschiedliche Spezies unterschieden werden, und zwar in dunklere ovale Erhebungen und in helle Erhebungen mit unregelmäßiger Gestalt. Die wenigen, im linken Bild zickzackförmig angeordneten Erhebungen erscheinen im rechten Bild in gespiegelter Anordnung und ausschließlich hell. Sie werden als asymmetrische Ge-Dimere identifiziert. Dementsprechend werden die weiteren hellen Erhebungen symmetri-

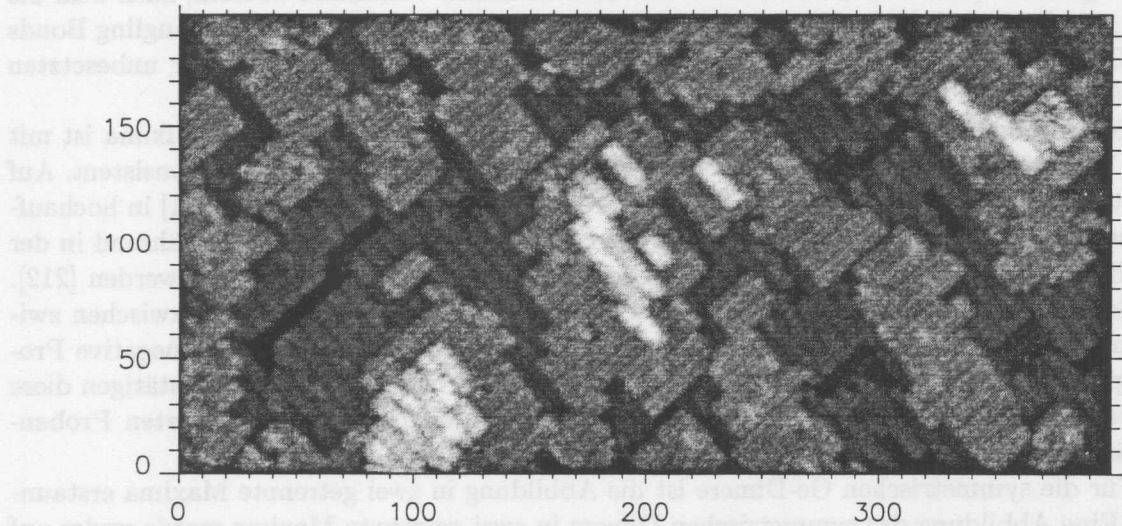


Abbildung 8.5: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach Aufdampfen von 0,7 ML Sb bei RT und Nachtempern bei 350 °C. Die Oberfläche umfaßt Terrassen aus vier Ge(001)-Lagen. Die Terrassen aller vier Lagen sind (2×1) -rekonstruiert ($U = -1,3 \text{ V}$, $I = 1,1 \text{ nA}$).

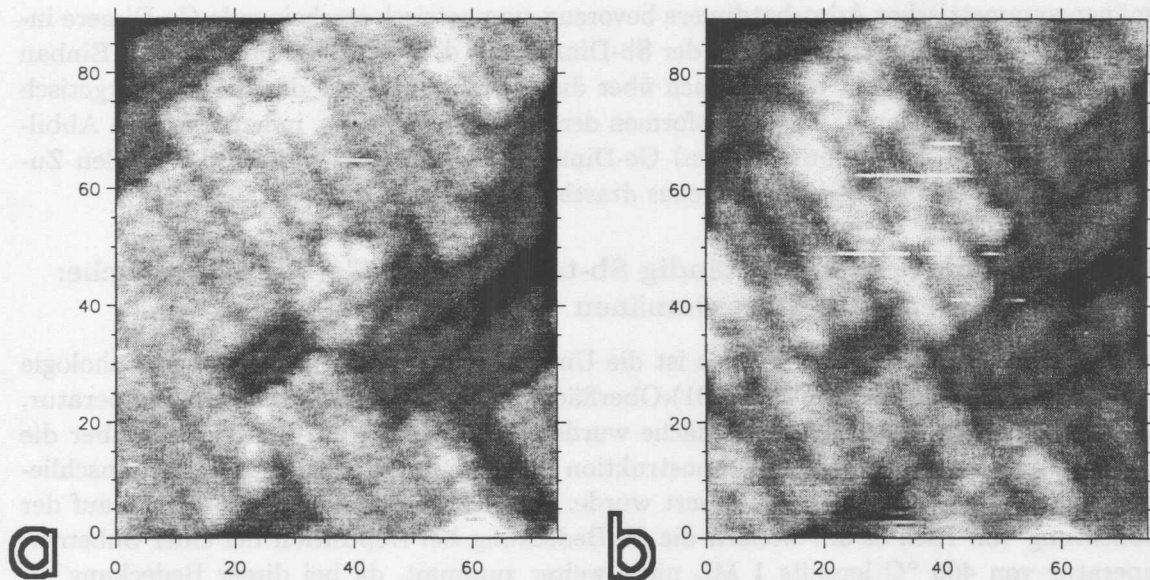


Abbildung 8.6: Doppelspannungs-Topographie eines Ausschnitts der gleichen Oberfläche wie Abb. 8.5. Während die Dimere jeder Terrasse in der Abbildung der besetzten Zustände (a) nahezu einheitlich abgebildet werden, ist in der Abbildung der unbesetzten Zustände (b) ein deutlicher Kontrast zwischen den Ge-Dimeren (hell) und den Sb-Dimeren (dunkel) zu erkennen (a: $U = -1,0 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$, b: $U = +1,0 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

schen Ge-Dimeren und nur die dunkleren ovalen Erhebungen Sb-Dimeren zugeordnet. Diese Interpretation wird durch die Abbildungseigenschaften der vollständig Sb-terminierten Oberfläche gestützt (Abb. 8.10) und stimmt mit dem einfachen Valenzbild überein, nach dem die *lone pair*-Orbitale bzw. π -Orbitale der Sb-Dimeratome im Gegensatz zu den Dangling Bonds der Ge-Dimeratome vollständig gefüllt sind und deshalb in der Abbildung der unbesetzten Zustände dunkler erwartet werden.

Die Abbildung der besetzten Zustände der Sb-Dimere in zwei getrennte Maxima ist mit dem Verlauf der berechneten Valenzladungsdichte über den Sb-Dimeren [277] konsistent. Auf vollständig bedeckten Si(001)-Oberflächen werden Sb- [251] und As-Dimere [241] in hochaufgelösten STM-Topographien ebenfalls als getrennte Erhöhungen dargestellt, während in der Abbildung der unbesetzten Zustände As-Dimere als ovale Maxima abgebildet werden [212]. Im Submonolagenbereich beobachteten Tromp et al. einen Helligkeitskontrast zwischen zwischen As-Dimeren und Si-Dimeren innerhalb der gleichen Terrasse für mäßige negative Probenspannungen (-1,5 V), der für höhere Spannungen verschwindet [244]. Ide bestätigen diese Beobachtung [243]. Über die Eigenschaften von STM-Messungen der unbesetzten Probenzustände berichten beide Gruppe jedoch nicht.

Für die symmetrischen Ge-Dimere ist die Abbildung in zwei getrennte Maxima erstaunlich. Eine Abbildung der symmetrischen Dimere in zwei getrennte Maxima wurde weder auf der reinen Ge(001)-Oberfläche noch unter dem Einfluß der untersuchten Adsorbate In und Pb beobachtet. STM-Aufnahmen der reinen Si(001)-Oberfläche zeigen für positive Probenspannungen getrennte Maxima, nicht jedoch für negative.

Es ist bekannt, daß Adsorbatatome und Defekte auf Si(001)- und Ge(001)- Oberflächen eine asymmetrische Ausrichtung der Substratdimere induzieren können [65, 75] (siehe auch Abschn. 6.3.4). Darüber hinaus konnte in Abschn. 7.3.2 gezeigt werden, daß angrenzende Domänen symmetrischer Adsorbatdimere bevorzugt symmetrisch erscheinende Ge-Dimere induzieren können. Die Wechselwirkung der Sb-Dimere mit den Ge-Dimere nach ihrem Einbau in die Ge-Dimerreihen geht offensichtlich über die Induzierung einer der beiden energetisch eng beieinanderliegenden Erscheinungsformen der Ge-Dimere hinaus, indem auch die Abbildungseigenschaften des (symmetrischen) Ge-Dimers und somit der Verlauf der lokalen Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-niveaus drastisch modifiziert wird.

8.3.4 Morphologie der vollständig Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche: Antiphasen- und Stressdomänen

Gegenstand des folgenden Abschnittes ist die Untersuchung der Struktur und Morphologie der vollständig Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur. Eine vollständig Sb-terminierte Oberfläche wurde erzeugt, indem Sb bei RT weit über die Sättigungsbedeckung der (2×1) -Rekonstruktion aufgedampft wurde (3 ML) und anschließend unter Sb-Desorption nachgetempert wurde. Die Präparationsvorschrift basiert auf der Beobachtung von Rich et al., wonach die Sb-Bedeckung bei Deposition bei einer Substrattemperatur von 400 °C jenseits 1 ML nicht weiter zunimmt, da bei dieser Bedeckung alle Bindungsplätze des Substrates abgesättigt sind und nachfolgend aufgedampftes Deposit bei dieser Temperatur reevaporiert wird [255]. Umgekehrt sollte deshalb eine vollständige 2-dimensionale Sb-Bedeckung (1 ML) leicht durch Desorption von höheren Bedeckungen erreicht werden können, da die Desorptionsgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich unterhalb 1 ML erheblich geringer ist. So deponierten Lessmann et al. [276] ebenfalls zunächst 3 ML Sb bei RT und temperten anschließend bei 400 °C unter LEED-Beobachtung nach. Das Beugungsbild wechselte dabei von (1×1) nach (2×1) . Die Sb-Bedeckung nach der Tem-

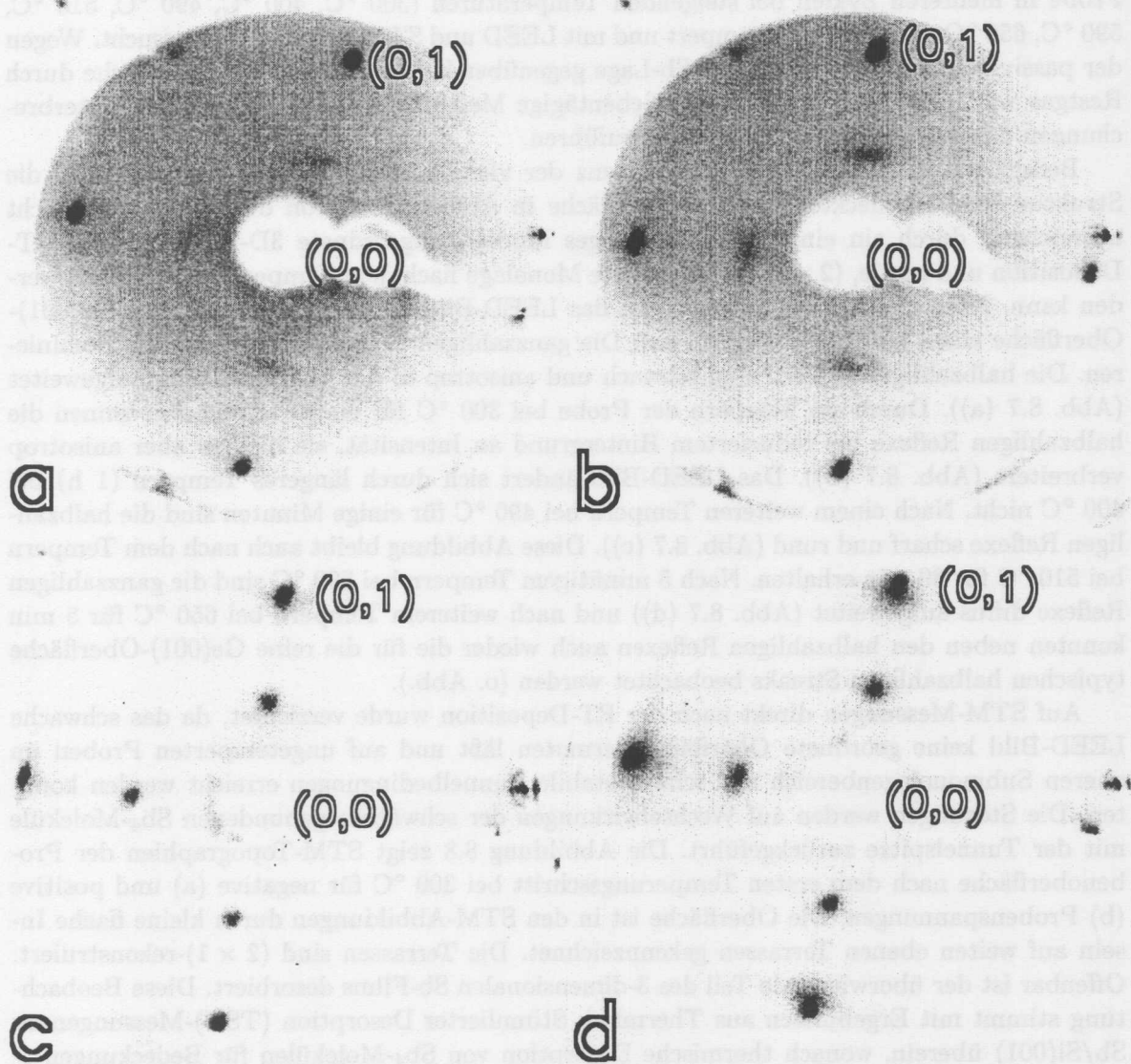


Abbildung 8.7: LEED-Bilder einer Ge(001)-Oberfläche nach Deposition von ~ 3 ML Sb bei RT (a) und anschließenden Temperungsschritten bei 300 °C (b), 490 °C (c) und 590 °C (d). Man beachte die anisotrope Form der halbzahligen Reflexe in (a) und (b) sowie die diffuse Ausschmierung der ganzzahligen Reflexe in (d). Die Elektronenenergie beträgt jeweils 23,3 eV.

peraturbehandlung bestimmten sie auf der Grundlage des Fluoreszenzsignals zu 0,8-1,0 ML. Sb-Desorption von der Sb-Monolage beobachteten Lessmann et al. oberhalb 500 °C und Lohmeier et al. oberhalb 600 °C [274, 276].

Nach der Deposition von 3 ML Sb bei RT auf die saubere Ge(001)-Oberfläche wurde die Probe in mehreren Zyklen bei steigenden Temperaturen (300 °C, 400 °C, 490 °C, 510 °C, 590 °C, 650 °C und 710 °C) getempert und mit LEED und STM eingehend untersucht. Wegen der passivierenden Eigenschaft der Sb-Lage gegenüber Kontamination der Oberfläche durch Restgas war es möglich, die gesamte siebentägige Meßreihe an einer Probe ohne Unterbrechungen durch Reinigungsschritte durchzuführen.

Bereits die in Abb. 8.7 gezeigte Sequenz der vier LEED-Bilder läßt erkennen, daß die Struktur der Sb-bedeckten Ge(001)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur nicht ausreichend durch ein einfaches zweiphasiges Modell (ungeordnete 3D-Lage Sb nach RT-Deposition und ideale, (2×1) -rekonstruierte Monolage nach dem Tempern) beschrieben werden kann. Nach der RT-Deposition weist das LEED-Bild im Vergleich zur reinen Ge(001)-Oberfläche einen hohen Untergrund auf. Die ganzzahligen Reflexe sind scharf und dominieren. Die halbzahligen Reflexe sind schwach und anisotrop in die " $\times 1$ "-Richtung aufgeweitet (Abb. 8.7 (a)). Durch ein Tempern der Probe bei 300 °C für einige Minuten gewinnen die halbzahligen Reflexe bei reduziertem Hintergrund an Intensität, sie bleiben aber anisotrop verbreitert (Abb. 8.7 (b)). Das LEED-Bild ändert sich durch längeres Tempern (1 h) bei 400 °C nicht. Nach einem weiteren Tempern bei 490 °C für einige Minuten sind die halbzahligen Reflexe scharf und rund (Abb. 8.7 (c)). Diese Abbildung bleibt auch nach dem Tempern bei 510 °C für 30 min erhalten. Nach 5 minütigem Tempern bei 590 °C sind die ganzzahligen Reflexe diffus aufgeweitet (Abb. 8.7 (d)) und nach weiterem Tempern bei 650 °C für 5 min konnten neben den halbzahligen Reflexen auch wieder die für die reine Ge(001)-Oberfläche typischen halbzahligen Streaks beobachtet werden (o. Abb.).

Auf STM-Messungen direkt nach der RT-Deposition wurde verzichtet, da das schwache LEED-Bild keine geordnete Oberfläche vermuten läßt und auf ungetemperten Proben im oberen Submonolagenbereich nur schwer stabile Tunnelbedingungen erreicht werden konnten. Die Störungen werden auf Wechselwirkungen der schwächer gebundenen Sb_4 -Moleküle mit der Tunnelspitze zurückgeführt. Die Abbildung 8.8 zeigt STM-Topographien der Probenoberfläche nach dem ersten Temperungsschritt bei 300 °C für negative (a) und positive (b) Probenspannungen. Die Oberfläche ist in den STM-Abbildungen durch kleine flache Inseln auf weiten ebenen Terrassen gekennzeichnet. Die Terrassen sind (2×1) -rekonstruiert. Offenbar ist der überwiegende Teil des 3-dimensionalen Sb-Films desorbiert. Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen aus Thermisch Stimulierter Desorption (TSD)-Messungen an Sb/Si(001) überein, wonach thermische Desorption von Sb_4 -Molekülen für Bedeckungen > 1 ML bereits ab 200 °C beobachtet wird [281]. Durch Verfolgen der Dimerreihen (eingzeichnete Linien) wird deutlich, daß die langreichweitige Ordnung der (2×1) -Struktur im Gegensatz zur reinen Ge(001)-Oberfläche durch ein enges Netzwerk von Antiphasengrenzen gestört ist. Die Domänen sind in Form und Größe uneinheitlich ($\sim 8-80$ Å) und im Mittel in Dimerreihenrichtung (" $\times 1$ "-Richtung) kürzer als senkrecht dazu. Die mittels STM ermittelten Abmessungen der Domänen sind unter Berücksichtigung der Transferweite unseres LEED-Systems (120 Å) konsistent mit der Beobachtung von anisotrop aufgeweiteten halbzahligen LEED-Reflexen. Auf den flachen Inseln kann in den Abbildungen der besetzten Zustände (Abb.8.8 (a)) ebenfalls eine (2×1) -Struktur aufgelöst werden, die in ihrer Abbildung den Dimeren auf den Hauptterrassen ähnlich ist. Ihre länglichen (bzw. doppelten) Erhebungen sind orthogonal zu den Dimeren auf der Terrasse orientiert und bilden Paare in quadratischer Anordnung (*final state*-Cluster?) oder kurze Reihen.

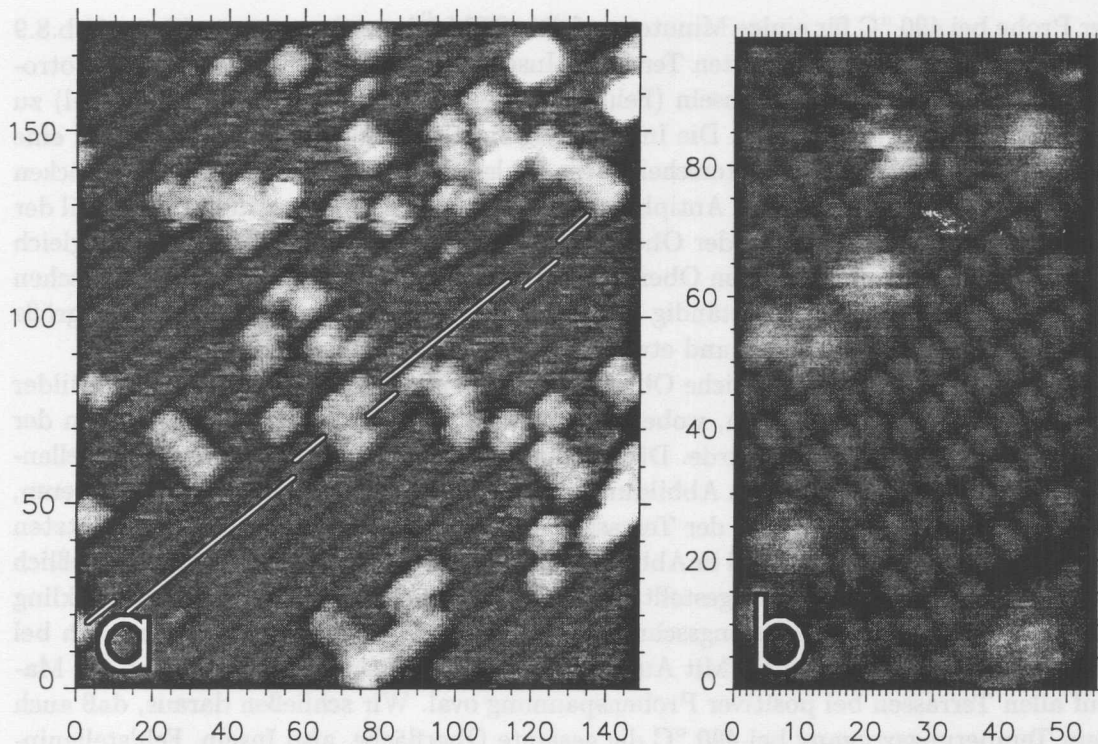


Abbildung 8.8: STM-Topographien einer Ge(001)-Oberfläche nach Deposition von ~ 3 ML Sb bei RT und anschließendem Tempern bei 300°C . Die (2×1) -Rekonstruktion ist geprägt durch ein dichtes Netzwerk an Antiphasengrenzen. Die Linien in (a) verdeutlichen beispielhaft die Versetzungen der Dimerreihen. In der Abbildung der unbesetzten Zustände (b) unterscheiden sich die Inseln durch ihre verwaschenes Aussehen von der sie umgebenden Fläche (a: $U = -2,3$ V, $I = 1,5$ nA, b: $U = +1,0$ V, $I = 1,5$ nA)

Die Abbildungen der vollständig Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche nach dem Tempern bei 300°C gleichen damit qualitativ den STM-Bildern der Sb-terminierten Si(001)-Oberfläche von Nogami et al. [251]. Die mittlere Domänengröße ist auf der Sb-terminierten Si(001)-Oberfläche mit $25 \times 16 \text{ \AA}^2$ geringer als auf der Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche. Bezüglich der Struktur der Inseln lassen Nogami et al. offen, ob es sich um Sb-Dimere auf Substratinseln oder um Sb-Dimere der zweiten Lage oberhalb der ersten Sb-Lage handelt. Die Höhe der Inseln über der Terrasse von $(1,2 \pm 0,2) \text{ \AA}$ und ihre Struktur in den Abbildungen der besetzten Zustände sind vollständig mit der Interpretation als Sb-terminierte Substratinseln vereinbar. Die verwaschene Darstellung der Inseln in der Abbildung der unbesetzten Zustände bei gleichzeitiger guter Auflösung der Terrassendimere (siehe Abb. 8.8 (b)) deutet jedoch darauf hin, daß ein grundsätzlich Unterschied in der Struktur und der Zustandsdichteverteilung der Sb-Dimere auf den Inseln und denen auf der Terrasse besteht. Wir vermuten deshalb, daß die Inseln aus Sb-Dimeren der zweiten Sb-Lage aufgebaut sind.

Nach weiterem Tempern der Probe bei $\sim 400^\circ\text{C}$ für 3 Minuten wird keine substantielle Änderung der Strukturen auf der Oberfläche beobachtet. Der Anteil der Inseln an der Oberfläche sinkt um einen Faktor 2–3 und die Größe der (2×1) -Domänen nimmt unwesentlich zu (o. Abb.).

Grundlegende Veränderungen der Oberflächentopographie treten jedoch durch das Tem-

pern der Probe bei 490 °C für einige Minuten auf. Die STM-Übersichtstopographie in Abb.8.9 zeigt auf weiten (2×1)-rekonstruierten Terrassen Inseln und Fehlstelleninseln stark anisotroper Form. Die Längsrichtung der Inseln (Fehlstelleninseln) verläuft orthogonal (parallel) zu den Dimerreihen der Hauptterrasse. Die Inseln und Fehlstelleninseln haben in der Regel eine Breite von $2a$ oder $4a$. Die Breite unterscheidet die Fehlstelleninseln von den $1a$ weiten Lücken in der Sb-Lage in Abb.8.8, die durch Antiphasengrenzen hervorgerufen werden. Der Anteil der Inseln und der Fehlstelleninseln an der Oberfläche ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich groß und beträgt relativ zur gesamten Oberfläche etwa 10%. Die Antiphasengrenzen zwischen den (2×1)-Domänen sind fast vollständig ausgeheilt. Typische Werte für die Domänengröße sind 200 Å in Dimerreihenrichtung und etwa 400 Å senkrecht dazu.

Die Abbildung 8.10 zeigt die gleiche Oberfläche noch einmal im Detail. Die beiden Bilder wurden nacheinander aufgenommen, wobei die Polarität der Tunnelspannung jeweils in der unteren Bildhälfte umgeschaltet wurde. Die Struktur der Oberfläche der Inseln, Fehlstelleninseln und der Hauptterrasse ist den Abbildungen zufolge identisch und besteht aus Dimeren, deren Orientierung mit der Abfolge der Terrassen alterniert. In der Abbildung der besetzten Zustände (in Abb. 8.10 (a) oben und in Abb. 8.10 (b) unten) werden die Dimere ausschließlich als zwei getrennte Erhöhungen dargestellt und es ist nirgends ein Anzeichen von Buckling zu erkennen. Nach diesem Temperungsschritt ist eine scharfe Abbildung der Inseln auch bei positiver Probenspannung möglich. Mit Ausnahme einiger S_B -Stufen der Inseln sind die Maxima auf allen Terrassen bei positiver Probenspannung oval. Wir schließen daraus, daß auch nach dem Temperungsvorgang bei 490 °C die gesamte Oberfläche, also Inseln, Fehlstelleninseln und Hauptterrassen, vollständig Sb-terminiert ist. Sb-Inseln der zweiten Lage, die sich durch verwaschene Abbildung bei positiver Probenspannung auszeichnen, wurden nicht mehr beobachtet.

Das Umschalten der Polarität während der Aufnahme und die hohe Auflösung der Bilder ermöglicht auf einfache Weise die Bestimmung der relativen Position der Erhöhungen bei positiver und negativer Tunnelspannung. Dazu wurde in Abb. 8.10 (a) entlang den Dimerreihen eine Linie gezogen und an der Mitte der Erhöhungen in der Abbildung der besetzten Zustände ausgerichtet. Die Fortsetzung dieser Linie bleibt auch in der Abbildung der unbesetzten Zustände über den Erhöhungen zentriert. Die dazu senkrecht verlaufende Linie zeigt jedoch eine Verschiebung der Erhöhungen zueinander um $\frac{1}{2}a$ an. Die Erhöhungen in den Abbildungen der besetzten und unbesetzten Zustände liegen also nicht auf der gleichen Position. Zu diesem Ergebnis kommt man auch auf einem weiteren, vom ersten unabhängigen Weg, und zwar durch Abzählen der Erhöhungen auf den Inseln. In der Abbildung der besetzten Zustände wird stets ein Erhöhungspaar mehr dargestellt als in der Abbildung der unbesetzten Zustände.

Es ist anzunehmen, daß in der Abbildung der besetzten Zustände die Position der zu π_g - und π_u -Orbitalen gekoppelten [239] *lone pair orbitals* der Sb-Dimeratome wiedergegeben wird. Die von Takeuchi berechnete Ladungsdichteverteilung von Sb-Dimeren auf Ge(001) unterstützt die Annahme, daß die Erhöhungen in etwa den Positionen der Sb-Atome entsprechen [277]. In der Abbildung der unbesetzten Zustände zeigen die Topographien über den Sb-Dimeren dagegen in Richtung der Reihen ein Minimum und ein Maximum zwischen den Dimeren. Diese Beobachtung steht wegen der vollständigen Besetzung der π -Orbitale bzw. *lone pair*-Orbitale nicht im Widerspruch zur einfachen *dangling bond*-Interpretation der STM-Bilder. Nach Berechnungen von Jenkins et al. [239] sind die unbesetzten Oberflächenzustände auf der Sb-terminierten Si(001)-Oberfläche nicht über den Sb-Dimeren lokalisiert, sondern zwischen der ersten und zweiten Si-Lage.

Die hohe Auflösung der Bilder in Verbindung mit der Interpretation der Abbildungen

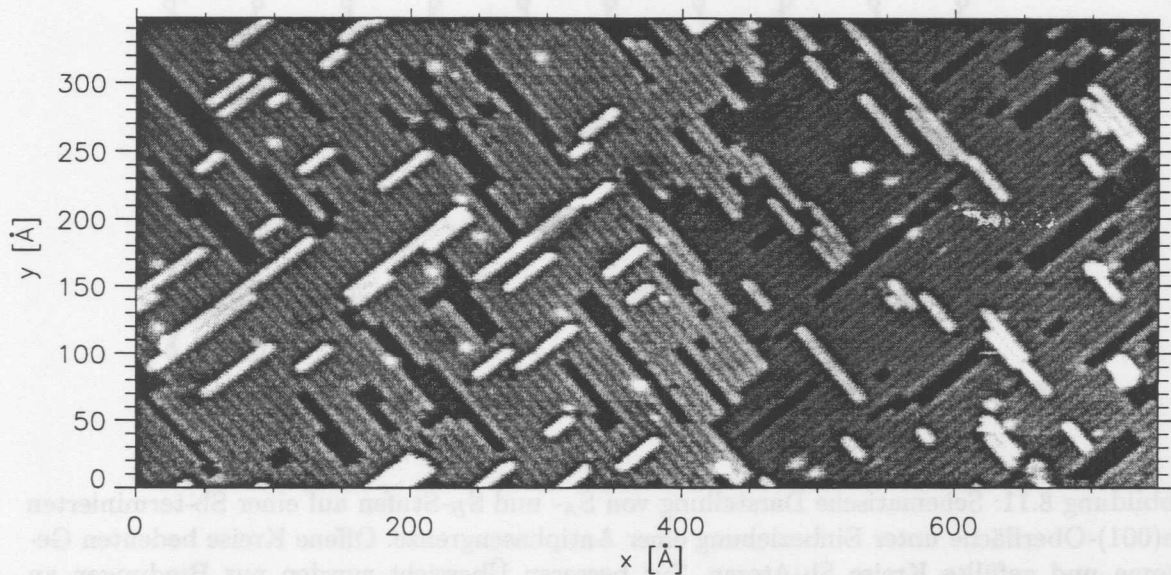


Abbildung 8.9: STM-Topographie der Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche aus Abb. 8.8 nach weiterem Tempern bei 490 °C. Die Antiphasengrenzen sind weitgehend ausgeheilt und es haben sich Inseln und Fehlstelleninseln gebildet ($U = -1,7 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

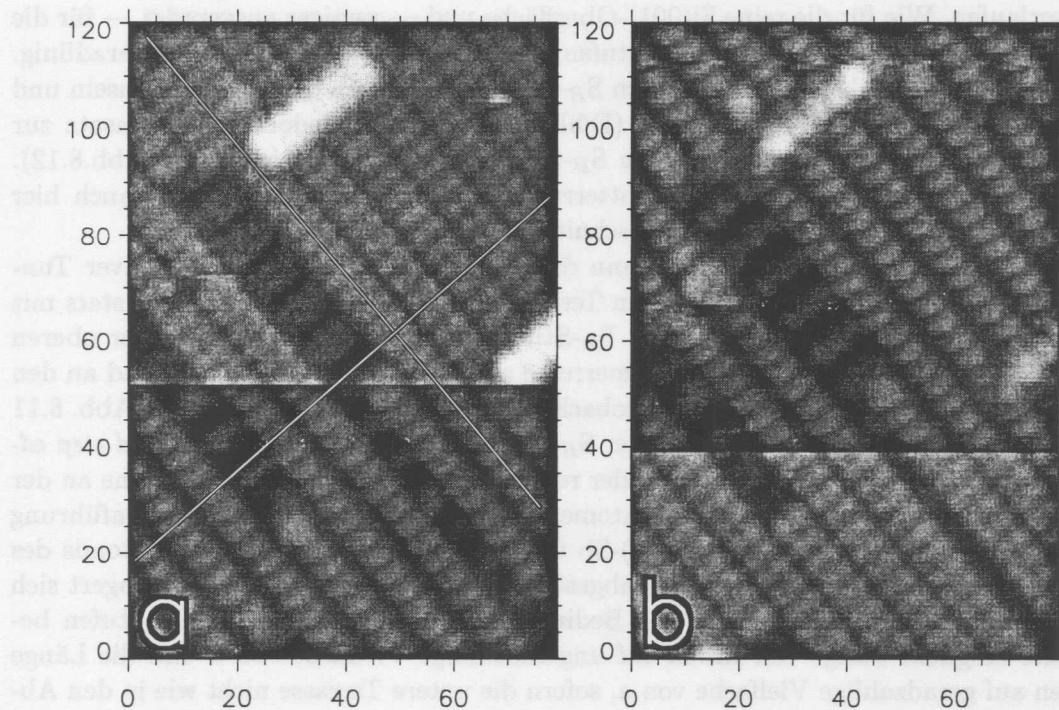


Abbildung 8.10: Detail der Oberfläche aus Abb. 8.9. Die Bilder wurden nacheinander aufgenommen und die Polarität der Tunnelspannung jeweils in der unteren Hälfte des Bildes gewechselt. Die Linien in (a) deuten an, daß die Position der Erhebungen nach dem Polarisitätswechsel um $\frac{1}{2}a$ entlang den Dimerreihen verschoben ist (a: $U_{\text{unten}} = +1,6 \text{ V}$, $U_{\text{oben}} = -1,6 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$ b: $U_{\text{unten}} = -1,6 \text{ V}$, $U_{\text{oben}} = +1,6 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

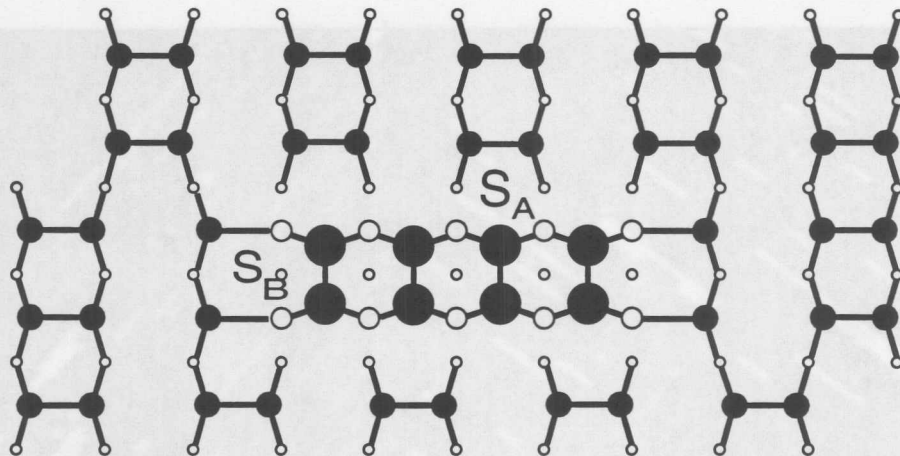


Abbildung 8.11: Schematische Darstellung von S_A - und S_B -Stufen auf einer Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche unter Einbeziehung einer Antiphasengrenze. Offene Kreise bedeuten Ge-Atome und gefüllte Kreise Sb-Atome. Zur besseren Übersicht wurden nur Bindungen an Sb-Atome eingezeichnet.

erlaubt Aussagen über den Verlauf und die Struktur der Stufenkanten der Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche. Die Inseln und Fehlstelleninseln werden fast ausschließlich von sogenannten S_A -Stufen begrenzt, bei denen die Stufen parallel zu den Sb-Dimerreihen der höheren Terrasse verlaufen. Wie für die reine Si(001)-Oberfläche und — weniger ausgeprägt — für die reine Ge(001)-Oberfläche verlaufen die S_A -Stufen bevorzugt über längere Strecken geradlinig. Die zu den S_A -Stufen senkrecht verlaufenden S_B -Stufen sind wegen der Form der Inseln und Fehlstellen in der Regel kurz, an breiteren (Fehlstellen-)Inseln ist jedoch im Gegensatz zur reinen Fläche eine Tendenz zu kinkfreien S_B -Stufen festzustellen (siehe auch Abb.8.12). Der Verlauf der Stufen zwischen den Hauptterrassen meandriert und es werden auch hier bevorzugt kinkfreie S_A - und S_B -Stufenabschnitte beobachtet (Abb. 8.9).

Die Struktur der S_A - und S_B -Stufen kann direkt aus den STM-Bildern negativer Tunnelspannung entnommen werden. Die oberen Terrassen schließen an den S_A -Stufen stets mit einer vollständigen Dimerreihe ab. An den S_B -Stufen grenzen die Dimerreihen der oberen Terrasse stets unmittelbar an die untere Dimerreihe an. Ein um $1a$ weiterer Abstand an den S_B -Stufen wurde nicht beobachtet. Diese Beobachtungen wurden auf das Modell in Abb. 8.11 übertragen. Die Anordnung der Atome an der S_B -Stufe entspricht der einer *rebonded step edge* (im Gegensatz zur *nonbonded step edge*) der reinen Flächen [80] und die Ge-Atome an der oberen Stufenkante binden an einzelne Sb-Atome der unteren Terrasse. Nach der Einführung von Stufen auf einer idealen Ge(001)(2×1)-Sb Oberfläche bleiben alle Dangling Bonds des Substrates durch Bindungen an Sb-Atome abgesättigt und die Sb-Bedeckung verringert sich um $\frac{1}{2}$ Sb-Atome pro S_B -Kantenatom. Die Bedingung der Rückbindung der S_B -Stufen beschränkt die mögliche Länge von Inseln auf ungeradzahlig Vielfache von a und die Länge von Kinken auf geradzahlig Vielfache von a , sofern die untere Terrasse nicht wie in den Abbildungen 8.10 und 8.11 eine Antiphasengrenze aufweist. Die Aussagen über die Struktur der Stufenkanten sind nicht auf diese Präparation beschränkt, sondern nach unseren Beobachtungen für alle Sb-terminierten Ge(001)-Oberflächen gültig. Die Form und Größe der Inseln und Fehlstelleninseln zeigte sich dagegen empfindlich abhängig von der weiteren Temperaturbehandlung.

Für den nächsten Temperungsschritt wurde eine nur geringfügig höhere Temperatur und

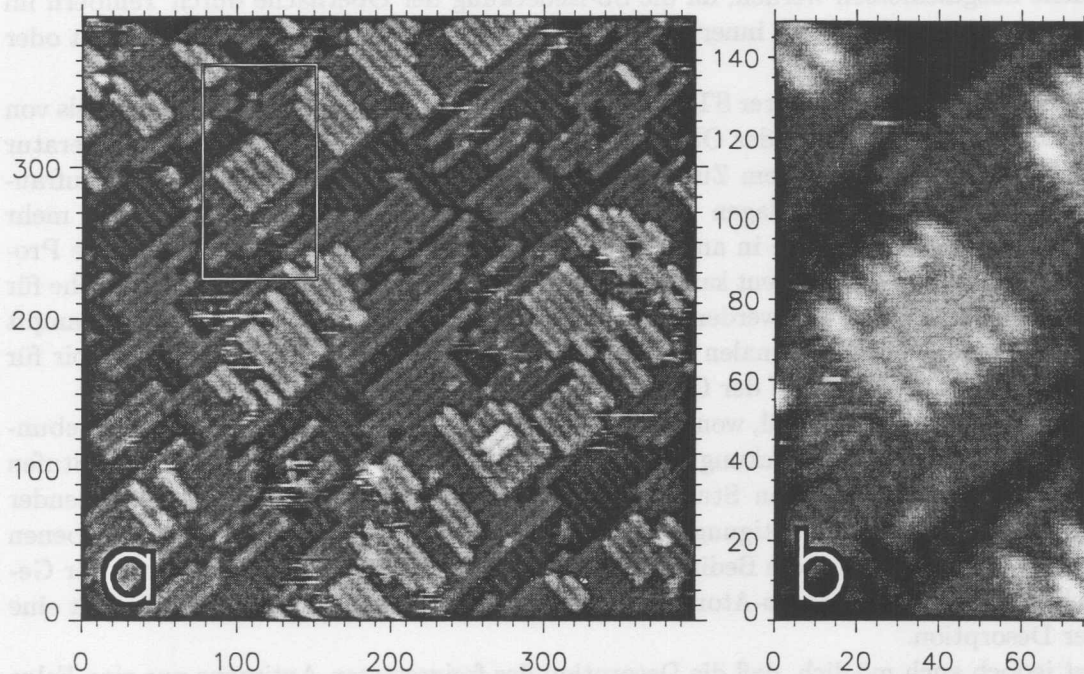


Abbildung 8.12: STM-Topographie der Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche aus Abb. 8.8 nach dem vierten Temperungsschritt bei 510 °C. Die Fläche der Inseln und Fehlstelleninseln hat zugenommen und ihre Form ist weniger anisotrop (a). Die Enden der Dimerreihen erscheinen in der Abbildung der unbesetzten Zustände (b) in der Regel heller (a: $U = -1,3 \text{ V}$, $I = 1,1 \text{ nA}$, b: $U = +1,3 \text{ V}$, $I = 1,1 \text{ nA}$)

ein längerer Zeitraum gewählt (510 °C, 1 h), um dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand der Morphologie der vollständig Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche möglichst nahe zu kommen. Die STM-Messungen nach dem Abkühlen der Probe zeigen, daß die Inseln und Fehlstelleninseln weiter gewachsen sind (siehe Abb. 8.12). Der Anteil ihrer Flächen zur Fläche der Hauptterrasse beträgt näherungsweise 1:1:3. Die Fehlstelleninseln haben an Breite gewonnen und sind zum Teil koalesziert. Die Inseln weisen nun eine kompaktere Form auf, so daß die Länge der S_A -Stufen und der S_B -Stufen der Inseln annähernd gleich ist. Die Fläche der Hauptterrasse wird durch die Inseln und Fehlstellen derart unterbrochen, daß die typischen Abmessungen vor dem Auftreten einer Stufenkante in jeder Richtung etwa 30–100 Å betragen und nur selten 200 Å übersteigen. Die Abbildung der mikroskopischen Struktur bleibt mit symmetrischen doppelten Erhöhungen bei negativer Probenspannung und ovalen Erhöhungen bei positiver Probenspannung weitgehend unverändert. Die Kanten der S_B -Stufen erscheinen allerdings in der Abbildung der unbesetzten Zustände überwiegend erhöht (siehe Abb. 8.12 (b)), was vor dem letzten Temperungsschritt nicht beobachtet wurde. Auf der Grundlage der Abbildungseigenschaften schließen wir, daß die Oberfläche weiterhin vollständig Sb-terminiert ist. Eine Ausnahme bilden möglicherweise die S_B -Stufenkanten, für die ein Abschluß mit Ge-Dimeren nicht ausgeschlossen werden kann.

Im folgenden wird der Frage nach der Ursache für die Aufrauung der vollständig Sb-terminierten Ge(001)-Oberfläche infolge des Temperns nachgegangen. In Abschn. 8.3.2 wurde für den Submonolagenbereich diskutiert, ob die Diffusion von Sb in das Probenvolumen eine Ursache für die Aufrauung der Oberfläche dargestellt. Volumendiffusion kann hier jedoch

als Ursache ausgeschlossen werden, da die Sb-Bedeckung der Oberfläche durch Tempern im Temperaturbereich 400–510 °C, innerhalb dessen die Rauigkeit ausgebildet wird, nicht oder nur unwesentlich abnimmt.

Nogami et al. berichten in ihrer STM-Studie am Adsorbatsystem Sb/Si(001) ebenfalls von einer Zunahme der Rauigkeit der Oberfläche nach dem Tempern bei erhöhter Temperatur (700 °C) und bemerken in diesem Zusammenhang, daß von anderen Gruppen eine Aufrauung von Oberflächen vorgeschlagen wurde, um die Beobachtung der Adsorption von mehr als 1 ML Sb auf der Oberfläche in anderen Experimenten zu erklären [251]. Durch die Prozeßführung in unserem Experiment kann die zusätzliche Akkumulation von Sb als Ursache für die Aufrauung ausgeschlossen werden, da in der Phase der Aufrauung kein Sb aufgedampft wird und auch keine 3-dimensionalen Sb-Inseln beobachtet werden, welche ein Reservoir für den weiteren Einbau von Sb auf der Oberfläche darstellen könnten.

Folgt man dem obigen Modell, wonach die S_B -Stufen durch einzelne Sb-Atome rückgebunden werden, nimmt die Sb-Bedeckung auf der Oberfläche durch das Auftreten der S_B -Stufen geringfügig ab. Die Bildung von Stufen könnte demnach dazu dienen, trotz einsetzender Desorption von Sb unter die Sättigungsbedeckung der (2×1) -Rekonstruktion auf der ebenen Fläche von 1,0 ML weiterhin die Bedingung nach Absättigung aller Dangling Bonds der Ge-Oberfläche durch Bindung an Sb-Atome erfüllen zu können. Damit wäre die Rauigkeit eine Folge der Desorption.

Es ist jedoch auch möglich, daß die Desorption des freigesetzten Antimons nur eine Folge der Rauigkeit ist und die Ausbildung der Stufen eine andere Ursache hat. Neben der Anzahl und Art der Bindungen bestimmen die Abweichungen von den angestrebten Bindungslängen und Bindungswinkeln, also die Verspannungen des Kristalls, die Oberflächenenergie.

Es ist bekannt, daß die Dimerisierung der reinen Ge(001)- (2×1) -Oberfläche durch die Verschiebung der Dimeratome aus ihrer Volumenposition eine Relaxation der Atompositionen der darunterliegenden Lagen hervorruft, die bis in die sechste Lage nachgewiesen werden konnte [62]. Die Verschiebung der Atome aus ihrer Volumenposition bewirkt eine Verspannung der Oberfläche, die auf Grund der Symmetrie der (001)-Fläche im allgemeinen nicht isotrop ist. Meade und Vanderbilt berechneten den Streßtensor der reinen und der As-terminierten Si(001)- (2×1) -Oberfläche und kamen zu dem Ergebnis, daß die reine Oberfläche entlang der Dimerichtung unter Zugspannung und senkrecht dazu in Dimerreihenrichtung unter Kompressionsspannung steht ($\sigma_{\parallel} = 1,56$ und $\sigma_{\perp} = -0,88$) [219]. Die Terminierung der Si(001)-Oberfläche mit As-Dimeren bewirkt wegen des kleineren kovalenten Radiuses der As-Atome und dem angestrebten Bindungswinkel der Gruppe-V Elemente von 90° in beide Richtungen Zugspannungen ($\sigma_{\parallel} = 2,41$ und $\sigma_{\perp} = 2,35$) [219] (siehe Abb. 8.13).

Tromp et al. beobachteten nach As-Deposition auf die heiße Si(001)-Oberfläche im Submonolagenbereich mit STM und LEEM einen substitutionellen Einbau von As-Dimeren in die Si-Dimerreihen und nicht, wie man zunächst erwarten könnte, eine *on top*-Adsorption auf den Dimerreihen [244]. Unter Verweis auf die Rechnungen von Meade und Vanderbilt führen sie als treibende Kraft für die Substitution die Kompensation der Verspannungen der Oberfläche in Dimerreihenrichtung an, d. h. die Kompressionsspannung durch die Si-Dimere wird durch die Zugspannung durch die As-Dimere ausgeglichen. Wie bereits erwähnt, könnte dieser Mechanismus gleichermaßen auch für die von uns beobachtete Koexistenz von Sb- und Ge-Dimeren auf den Terrassen der getemperten Proben im Submonolagenbereich verantwortlich sein (Abschn. 8.3.2 und 8.3.3).

Berechnungen des Streßensors der mit Sb-Dimeren terminierten Ge(001)-Oberflächen sind uns nicht bekannt und es ist wegen der abweichenden kovalenten Radien sowohl der Adsorbat- als auch der Substratome nicht *a priori* davon auszugehen, daß sich die Streß-

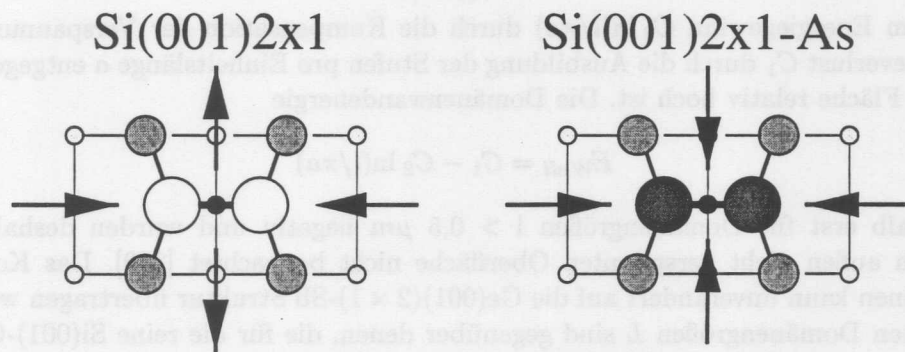


Abbildung 8.13: Richtungen der Verspannungen in den Strukturen $\text{Si}(001)(2 \times 1)$ und $\text{Si}(001)(2 \times 1)\text{-As}$.

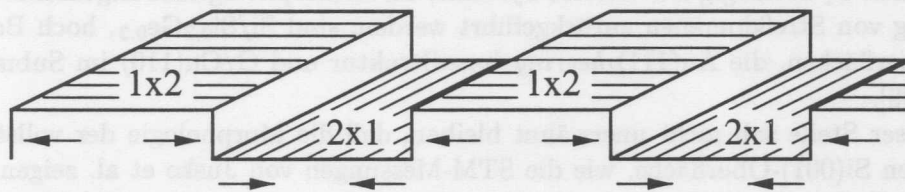


Abbildung 8.14: Ausgleich anisotroper Verspannungen durch die Ausbildung von Streifdomänen mit gegeneinander rotierter Struktur (nach [245]).

tensoren von $\text{As}/\text{Si}(001)$ und $\text{Sb}/\text{Ge}(001)$ gleichen. Aus den Totalenergierechnungen von Takeuchi [277] und den SXRD-Messungen von Lohmeier et al. [274] an der $\text{Ge}(001)(2 \times 1)\text{-Sb}$ Struktur lassen sich zumindest für eine Richtung Informationen zur Verspannung der Oberfläche ableiten. Beide Untersuchungen gehen von einer vollständig erhaltenen (2×1) -Periodizität der Struktur aus, so daß die Koordinaten der Substratome an den Schmalseiten der Elementarzelle in Dimerreihenrichtung und aller Substratome in Dimerreihenrichtung von den Volumenpositionen übernommen wurden. Die Positionen der Atome der ersten Substratlage sind in beiden Studien durch die Bindung an die Sb-Dimere entlang der Dimerachse in Richtung der Dimere verschoben. Die Länge der Bindungen zu den äußeren Substratomen der zweiten Lage ist gegenüber der Bindungslänge im Volumen vergrößert, so daß die Struktur in Dimerreihenrichtung unter Zugspannung stehen sollte. Aussagen über die Verspannung in Dimerreihenrichtung lassen sich aus den Strukturbestimmungen jedoch nur schwer ableiten, da keine Relaxation in dieser Richtung zugelassen wurde.

Für die Systeme $\text{Bi}/\text{Si}(001)$ und $\text{Ge}/\text{Si}(001)$, die ebenfalls Dimerstrukturen mit lokaler (2×1) -Periodizität ausbilden, werden in regelmäßigen Abständen fehlende Dimere (*missing dimer rows*) beobachtet. Die fehlenden Dimere werden als Mechanismus zum Abbau von Verspannungen interpretiert [264, 287, 288]. Beide Systeme stehen in Dimerreihenrichtung — im Gegensatz zu $\text{As}/\text{Si}(001)$ — unter Kompressionsspannung.

Es ist deshalb denkbar, daß die Sb-terminierte $\text{Ge}(001)$ -Oberfläche wie die reine $\text{Si}(001)$ -Oberfläche einen anisotropen Streßtensor aufweist und in Dimerreihenrichtung unter Zugspannung und in Dimerreihenrichtung unter Kompressionsspannung steht. Alerhand [245] berechnete, daß die Energie von Oberflächen mit anisotropem Streßtensor durch die Ausbildung von Streifdomänen reduziert werden kann. Am Beispiel der $\text{Si}(001)(2 \times 1)$ -Struktur zeigte er auf, daß die Abfolge von gegeneinander orthogonal orientierten Domänen die anisotrope Verspannung der Strukturen gegenseitig kompensiert. Die Domänenwände werden durch Einfachstufen ge-

bildet. Dem Energiegewinn $C_2 \ln(l/\pi a)$ durch die Kompensation der Verspannungen steht der Energieverlust C_1 durch die Ausbildung der Stufen pro Einheitslänge a entgegen, der auf der reinen Fläche relativ hoch ist. Die Domänenwandenergie

$$E_{Wall} = C_1 - C_2 \ln(l/\pi a)$$

wird deshalb erst für Domänengrößen $l > 0,5 \mu m$ negativ und wurden deshalb auf der reinen, von außen nicht verspannten Oberfläche nicht beobachtet [289]. Das Konzept der Streßdomänen kann unverändert auf die Ge(001)(2 × 1)-Sb Struktur übertragen werden. Die beobachteten Domänengrößen L sind gegenüber denen, die für die reine Si(001)-Oberfläche berechnet wurden, um 2–3 Größenordnungen kleiner. Dieser Unterschied ist vermutlich auf eine geringere Energie für die Bildung der Stufen zurückzuführen, zumal die Domänengröße l_0 , die sich im Minimum der Domänenwandenergie einstellt, exponentiell von der Bildungsenergie der Stufen C_1 abhängig ist. Weitere Systeme, deren morphologische Eigenschaften auf die Ausbildung von Streßdomänen zurückgeführt werden, sind Si/Si_{0,7}Ge_{0,3}, hoch Bor-dotierte Si(001)-Oberflächen, die Au(111)-*herring bone*-Struktur und O/Cu(110) im Submonolagenbereich [289].

An dieser Stelle soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Morphologie der vollständig As-terminierten Si(001)-Oberfläche, wie die STM-Messungen von Jusko et al. zeigen, ebenfalls rauh ist [248]. Die Oberfläche weist längliche Terrassen zweier aufeinander folgender Lagen in nahezu gleichem Verhältnis auf und einen geringen Anteil von Inseln der dritten Lage. Unter Vernachlässigung der Flächenanteile der Terrassen ist die Morphologie mit einem Zwischenstadium der Sb-terminierten Oberfläche nach dem Tempern bei 490 °C und 510 °C vergleichbar. Die Rauigkeit kann jedoch nicht auf die Ausbildung von Streßdomänen auf der vollständig As-terminierten Oberfläche zurückgeführt werden, denn der Streßtensor ist annähernd isotrop. Der Argumentation von Tromp folgend, ist die Rauigkeit in diesem Fall durch die Prozeßführung bedingt und eine Eigenschaft der Oberfläche *im Submonolagenbereich*. Die Probertemperatur wurde während des Aufdampfens bei 500 °C gehalten, so daß die As-Atome im Submonolagenbereich zur Kompensation der Verspannung in Richtung der Dimerreihen substitutionell in die Si(001)-Dimerstruktur eingebaut werden. Die verdrängten Substratome diffundieren auf größeren Terrassen nicht vollständig an die Stufenkanten des Substrates, sondern bilden Inseln, die auch bei fortgesetzter Deposition bis zur vollständigen Terminierung erhalten bleiben. Bei unserer Präparation war die Ge(001)-Oberfläche jedoch bereits vollständig Sb-terminiert, bevor in Folge des Temporns die Rauigkeit entstand. Der Mechanismus zur Ausbildung der rauhen Morphologie ist trotz ähnlichen Endzustands auf vollständig terminierten As/Si(001)- und Sb/Ge(001)-Oberflächen also grundsätzlich verschieden.

Für die vollständig Sb-terminierte Ge(001)-Oberfläche beobachten wir zwei komplementäre morphologische Eigenschaften, die beide zum Ausgleich von Verspannungen in der Oberfläche dienen können, nämlich Antiphasendomänen im unteren Temperaturbereich bis 400 °C und Streßdomänen im oberen Temperaturbereich. Es ist zu erwarten, daß die Mechanismen unterschiedlich effektiv sind und sich die (2 × 1)-Dimerstrukturen der beiden Präparationen in der Relaxation unterscheiden. Sofern die angegebenen Temperaturen mit den von uns gemessenen vergleichbar sind, präparierten Lessmann et al.[276] für ihre XSW-Messungen bei 400 °C die Antiphasendomänenphase und Lohmeier et al.[274] für die SXRD-Messungen bei 500 °C die Streßdomänenphase. Die Abweichungen ihrer Ergebnisse bezüglich der Relaxation des Substrates sind also möglicherweise auf die unterschiedlichen Präparationstemperaturen zurückzuführen.

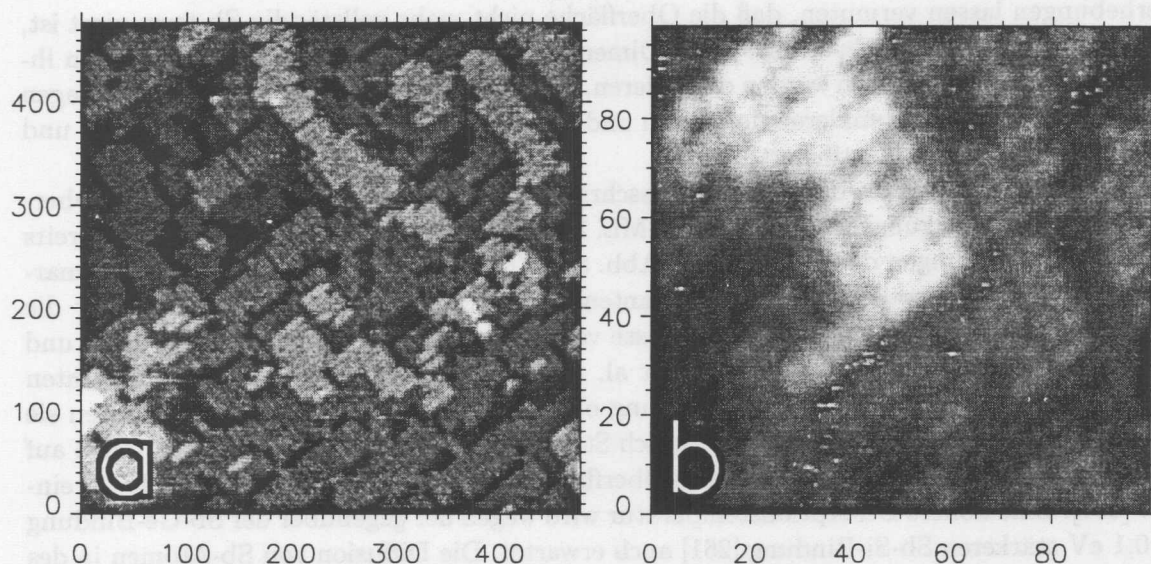


Abbildung 8.15: STM-Topographien der Ge(001)-Oberfläche aus Abb. 8.8 nach dem fünften Temperungsschritt bei 590 °C. (a) Die länglichen Fehlstelleninseln verlaufen nun senkrecht zu den Dimerreihen der Hauptterrasse. (b) Auf den Terrassen sind neben den Sb-typischen hellen Erhebungspaaren dunklere Einzelerhebungen und Erhebungspaare zu erkennen (a: $U = -1,8 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$, b: $U = -1,7 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

8.3.5 Sb-Verarmung

Im fünften Temperungsschritt wurde die vollständig Sb-terminierte Probe für etwa 5 min bei 590 °C getempert. Die Morphologie und Struktur der Oberfläche nach diesen Temperungsschritt zeigen die beiden STM-Bilder in Abb. 8.15. Die Inseln, die nach dem Tempern bei 510 °C eine eher quadratische Form angenommen hatten, sind nun wieder länglich. Ihre Orientierung ist gegenüber den anisotropen Inseln, die nach dem Tempern bei 490 °C beobachtet wurden, um 90° gedreht und die Längsachse der Inseln verläuft senkrecht zu den Dimerreihen auf den Inseln.

Die Hauptterrassen sind unterbrochen von schmalen Fehlstelleninseln, die ebenfalls ihre Orientierung gewechselt haben und nun wie die *missing dimer rows* auf Si(001)-Oberflächen [290, 291] senkrecht zu den Dimerreihen der Hauptterrassen orientiert sind. Der Abstand der Fehlstelleninseln ist weniger periodisch als der Abstand der *missing dimer rows* und ruft eine starke Aufweitung der ganzzahligen Reflexen in LEED-Bild hervor (Abb. 8.7 (d)).

Die Abbildung der mikroskopischen Struktur auf den Terrassen hat sich ebenfalls verändert. In Gegensatz zu allen zuvor gezeigten Abbildungen der vollständig Sb-terminierten Oberfläche können in Abb. 8.15 die doppelten Erhebungen durch einen leichten Helligkeitskontrast in zwei Gruppen unterschieden werden. Daneben treten Einzelerhebungen in zickzackförmiger Anordnung entlang der Dimerreihen auf, die in ihrer Helligkeit den dunkleren Doppelerhöhungen gleichen. Doppelerhebungen unterschiedlicher Helligkeit und Einzelerhebungen werden auf den Terrassen aller Niveaus (Inseln, Hauptterrassen und Fehlstelleninseln) beobachtet.

Leider sind uns keine aussagefähigen Abbildungen bei positiver Probenspannung für diese Präparation gelungen, anhand derer Sb- und Ge-Dimere zuverlässig unterscheidbar wären. Der Kontrast zwischen den Doppelerhebungen und insbesondere die Beobachtung von Ein-

zelerhebungen lassen vermuten, daß die Oberfläche nicht mehr vollständig Sb-terminiert ist, sondern bereits teilweise Ge-Atome bzw. -Dimere an die Oberfläche getreten sind. Wegen ihrer Abbildungseigenschaften werden die helleren, durchweg symmetrischen Doppelerhebungen als Sb-Dimere und die dunkleren doppelten und einzelnen Erhebungen als ungebuckelte und gebuckelte Ge-Dimere identifiziert.

Offensichtlich bewirkte der Temperungsschritt bei 590 °C eine Sb-Verarmung der Oberfläche unter die Sättigungsbedeckung von 1 ML. Das Einsetzen der Verarmung können bereits die hellen Begrenzungen der S_B -Stufen in Abb. 8.12 (b) nach dem Tempern bei 510 °C markieren, die möglicherweise an die Stufenkanten angelagerte Ge-Dimere bedeuten. Für die Verarmung können zwei verschiedene Prozesse verantwortlich sein, und zwar Desorption und Diffusion in das Ge-Volumen. Lessmann et al. [276] und Lohmeier et al. [274] beobachten Sb-Verarmung unter die Sättigungsbedeckung oberhalb 500 °C bzw. 600 °C und führen sie auf Desorption zurück. Messungen Thermisch Stimulierter Desorption (TSP) zeigen, daß auf der nahezu vollständig bedeckten Si(001)-Oberfläche die Sb-Desorption bei etwa 800 °C einsetzt [281]. Eine höhere Desorptionstemperatur wird wegen der gegenüber der Sb-Ge-Bindung um 0,1 eV stärkeren Sb-Si-Bindung [261] auch erwartet. Die Diffusion von Sb-Atomen in des Probenvolumen kann bei diesen Temperaturen jedoch nicht mehr ausgeschlossen werden [286].

Der Präparationszyklus wurde mit einem sechsten Temperungsschritt bei 650 °C (5 min) fortgesetzt. Im LEED-Bild waren danach erstmals wieder $c(4 \times 2)$ -Streaks zu erkennen, die typisch für die Struktur der reinen Ge(001)-Oberfläche sind. STM-Bilder nach diesen Präparationsschritt sind in Abb. 8.16 dargestellt. Die Terrassenverteilung hat sich der reinen Ge(001)-Oberfläche angenähert. Die wenigen verbliebenen Inseln weisen wieder eine kompakte Form auf. Daneben werden auf den Hauptterrassen wenige große und viele kleine Fehlstelleninseln beobachtet. In der Ausschnittsvergrößerung (Abb. 8.16 (b)) sind Details der Struktur auf den Terrassen zu erkennen. Die Abbildung der Dimerreihen unterscheidet sich von der Abbildung der reinen Oberfläche durch die hohe Dichte an hellen Punktdefekten. Die Defekte nehmen in der Abbildung der besetzten Zustände die Position von Dimeratomen ein und zeigen einen besonders hohen Kontrast für negative Tunnelspannungen unter -1,0 V. Bei positiver Probenspannung ist die Abbildung an der Position der Defekte undeutlich und dunkler als für die umgebenden Ge-Dimere. Weniger häufig werden fehlende Dimere und weitere Defekttypen wie benachbarte Dimeratome mit Buckling zur gleichen Seite und einzelne symmetrische Dimere innerhalb gebuckelter Dimerreihen beobachtet. Die atomare Struktur der Defekte ist nicht bekannt. Für die hellen Defekte ist auf der Grundlage ihrer Abbildungseigenschaften eine Interpretation als Sb-Ge Dimer denkbar. Die Defekte wurde auch für andere Präparationen Sb-bedeckter Oberflächen beobachtet und sind somit nicht auf die Dauer des Präparationszykluses und Restgaskontamination zurückzuführen.

In einem letzten Temperungsschritt konnte durch 15 minütiges Tempern bei 730 °C die typische Terrassenfolge der reinen Ge(001)-Oberfläche vollständig wiederhergestellt werden. Auch die atomare Struktur der Oberfläche ist in den Abbildungen nur durch eine geringe Dichte ($< 0,3\%$) charakteristischer Defekte von der reinen Oberfläche zu unterscheiden. So zeigt die Abbildung 5.2, anhand derer die Spannungsabhängigkeit der Abbildung der reinen Ge(001)(2×1)-Oberfläche demonstriert wird, tatsächliche eine Oberfläche nach vollständiger Sb-Desorption.

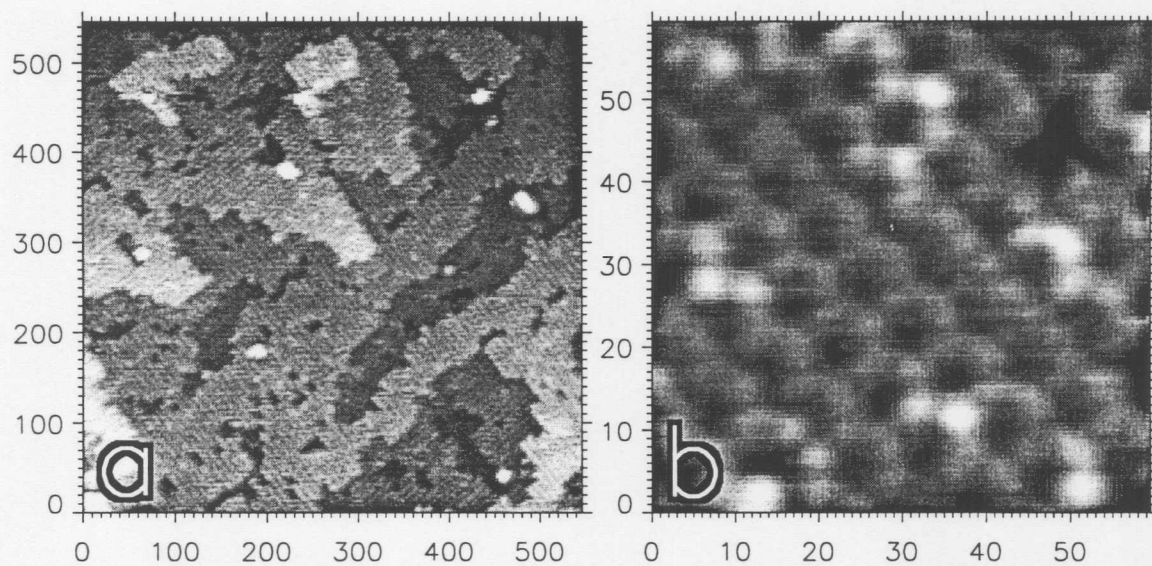


Abbildung 8.16: STM-Topographien der Ge(001)-Oberfläche aus Abb. 8.8 nach dem sechsten Temperungsschritt bei 650 °C (Desorption). Die mesoskopische Morphologie der Oberfläche ist weiterhin geprägt durch das Auftreten von Inseln und Fehlstelleninseln. Die Terrassen zeigen auf den gebuckelten Dimerreihen eine hohe Defektdichte, insbesondere hellere Erhöhungen und Fehlstellen (a: $U = -1,0 \text{ V}$, $I = 0,8 \text{ nA}$, b: $U = -0,9 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$).



Abbildung 8.16: STM-Topographie der Ge(001)-Oberfläche aus Abb. 8.8 nach dem letzten Temperaturzyklus bei 650 °C (Desorption). Die mesoskopische Morphologie der Oberfläche ist weiterhin geprägt durch das Auftreten von Inseln und Fehlschichten. Die Terrassen sind auf den gebrocheneren Dimensionen eine hohe Dichte, insbesondere bei den Längs- und Weitenachsen ($U = -1,0 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$, $U = -0,5 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$).

Kapitel 9

Facettierte Halbleiteroberflächen

Die Ursachen von Facettierungen auf Halbleiteroberflächen und ihre Erscheinungsformen sind vielfältig. Ein kurzer Abriß über die Stabilität von Oberflächen gegen Facettierung und ihre Ursachen wurde bereits in Abschn. 2.3 gegeben. Im folgenden wird die Facettierung zweier Adsorbatsysteme behandelt, deren facettierte Oberflächen erstaunlich perfekte, hochsymmetrische Körper umschließen, welche wegen ihrer charakteristischen Form beide *hut-cluster* genannt werden können. Die Natur der Cluster und die treibende Kraft für ihre Ausbildung ist in beiden Systemen jedoch völlig verschieden. Während die Bildung der Hut-Cluster des Adsorbatsystems Ge/Si(001) in die Gruppe der Facettierungen verspannter *Adsorbatschichten* in gitterfehlangepaßten Systemen einzuordnen ist, werden die Hut-Cluster des Adsorbatsystems In/Ge(001) durch eine adsorbat-induzierte Facettierung der *Substratoberfläche* hervorgerufen.

An beiden Systemen wurden in unserer Gruppe STM-, LEED- und SXRD-Messungen vorgenommen. Die Ergebnisse der SXRD-Untersuchungen in Kombination mit STM-Messungen sind für beide Systeme bereits veröffentlicht [292, 293]. Für die Hut-Cluster-Oberflächen des Systems Ge/Si(001) liegen ausführliche Untersuchungen mit STM und LEED vor, so daß unsere Messungen primär der Charakterisierung der Probenoberfläche für die anschließenden SXRD-Messungen dienen. Den Hauptteil dieses Kapitels wird die Darstellung der In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche ausmachen. Als Vorbereitung für eine Gegenüberstellung der Beobachtungen werden zunächst einige wichtige Eigenschaften der Ge/Si(001)-Hut-Cluster besprochen und anhand eigener Messungen illustriert.

9.1 Facettierung verspannter Adsorbatschichten: Ge/Si(001)

9.1.1 Einleitung

Pseudomorph verspannte Schichtsysteme sind von größtem technologischem Interesse. Die Eigenschaft "pseudomorph" stellt eine schärfere Bedingung für das Schichtsystem dar als die Eigenschaft epitaktisch. Während *epitaktisch* bedeutet, daß die Struktur der Adsorbatschicht in seiner *Orientierung* mit der Struktur des Substrates übereinstimmt oder zumindest in einer Beziehung steht, heißt *pseudomorph*, daß die *Gitterkonstante* der Adsorbatlage lateral, d. h. in der Ebene der Grenzfläche, mit der Gitterkonstante des Substrates übereinstimmt. Verspannungen in der Adsorbatlage, die durch die Fehlanpassung der Volumenwerte des Substrat- und Adsorbatgitters hervorgerufen werden, werden in pseudomorphen Systemen vollständig elastisch, d. h. ohne plastische Relaxationen über Kristalldefekte wie Fehlstellen, ausgeglichen [294]. Pseudomorphes Wachstum ermöglicht die Stabilisierung kristalliner Phasen, die in der Natur ausgeschlossen sind, wie etwa Phasen neuer Kristallstruk-

tur oder Phasen mit sehr hoher Verspannung, die neue und nützliche Eigenschaften aufweisen. Pseudomorphe Halbleitersysteme besitzen ein großes Potential in Bezug auf neue (opto-) elektronische Eigenschaften, da die Gitterfehlpassung durch die Wahl der Elementkombination und ihr Mischungsverhältnis über weite Bereiche eingestellt und dadurch die elektronische Bandstruktur gezielt modifiziert werden kann (*band structure engineering*). Hervorragenden Laser-Eigenschaften verspannter Halbleitersysteme wurden zunächst für 2-dimensionale Quantentröge (*quantum wells*) und später auch für 1-dimensionale Quantendrähte (*quantum wires*) und 0-dimensionale Quantenpunkten (*quantum dots*) gezeigt [294]. Wichtige Materialkombinationen pseudomorpher Systeme sind zuvorderst Kombinationen von III-V-Halbleitersysteme, aber auch $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}(001)$ bzw. $\text{Ge}/\text{Si}(001)$. Im Fall der Ge/Si -Übergitter ist es möglich, die elektronische Bandstruktur der Elemente Si und Ge, die indirekte Bandlücken besitzen, so zu verändern, daß sie eine quasidirekte Form annehmen und sich für optoelektronische Anwendungen eignen [295].

Gleichförmige verspannte epitaktische Lagen sind von sich aus instabil. Van der Merwe untersuchte das Verhalten von dünnen Filmen unter der Bedingung gleichmäßiger Verspannung und zeigte, daß jenseits einer verspannungsabhängigen kritischen Dicke des Films die Ausbildung einer Anordnung von Versetzungen (*misfit dislocations*) zum Relaxation des Films energetisch begünstigt ist [296]. Später wurde erkannt, daß gleichförmige verspannte Schichten metastabil gegen die Bildung von Versetzungen, aber instabil gegen Änderungen der Form der pseudomorphen Schichten sind [297]. Es ist demnach zu erwarten, daß gitterfehlangepaßte Filme bereits bei geringen Bedeckungen in Form von Inseln wachsen, deren Struktur an der Grenzfläche vollständig kohärent zum Substrat ist und deren Verspannungen an den Begrenzungen der Inseln abgebaut wird. Ein Zusammenhang zwischen Inselwachstum und Spannungsausgleich wurde von Eaglesham und Cerullo für das Wachstum von Ge auf $\text{Si}(001)$ [298] und von Snyder et al. für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ auf $\text{GaAs}(001)$ [299] beobachtet. Für einige Systeme ist es gelungen, die Inseln mit einheitlicher Größe im Nanometerbereich wachsen zu lassen, so daß das Wachstum unter Gitterfehlpassung einen vielversprechenden Mechanismus für die selbstorganisierte Herstellung von Quantenpunkten hoher Qualität darstellt [300, 301, 302].

Für einige Systeme ist die Gestalt der Inseln vollständig regelmäßig. Nötzel et al. berichten, daß sich beim Wachstum von GaAs/AlAs -Multischichten auf $\text{GaAs}(211)\text{B}$ - und $\text{GaAs}(111)\text{A}$ -Oberflächen asymmetrische bzw. symmetrische Pyramiden bilden [303]. Tersoff und Tromp beobachten Ag-Inseln auf $\text{Si}(001)$ mit der Form langgestreckter Prismen, von denen sie annehmen, daß sie frei von Versetzungen sind [304]. Die Seitenflächen der Ag-Inseln werden von $\{001\}$ - und $\{111\}$ -Flächen gebildet [305, 306]. Die wohl bekanntesten und meist untersuchten Vertreter kohärenter und facettierter heteroepitaktischer Inseln sind die sogenannten *hut-cluster*, die beim epitaktischen Wachstum von Ge auf $\text{Si}(001)$ in Bedeckungsbereich zwischen 3 und 8 ML beobachtet werden [312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324]. Auf $\text{Si}(111)$ - [307, 308] und $\text{Si}(113)$ - [309] Oberflächen wächst Ge ebenfalls in Form facettierter Inseln ($\{113\}$ - bzw. $\{519\}$ -Facetten). Ihre Gestalt ist jedoch bei weitem nicht so regelmäßig, und ihre Kohärenz zum Substrat geht mit zunehmender Bedeckung und Größe der Inseln verloren [308].

9.1.2 Überblick: Wachstum von Ge Hut-Clustern auf $\text{Si}(001)$

Das epitaktische Wachstum von Ge auf $\text{Si}(001)$ wurde in den letzten Jahren ausführlich studiert. Unterhalb 1 ML substituieren die Ge-Atome die Si-Atome auf den Terrassen, um die Verspannungen der Oberfläche durch die 4,2 % Gitterfehlpassung zu minimieren. Die

verdrängten Si-Atome diffundieren an die Stufenkanten und simulieren so ein einfaches *step flow*-Wachstum [311]. Jenseits einer Monolage ist die Oberfläche wegen der geringeren Oberflächenspannung von Ge im Vergleich zu Si vollständig Ge-terminiert. Die Dimerreihenstruktur wird von *missing dimer rows* durchzogen, die ebenfalls einen Mechanismus zur Reduzierung der Verspannungen darstellen und der Ge-Lage Raum zur Expansion lassen. Die Struktur wird gewöhnlich als $(N \times 8)$ -Rekonstruktion bezeichnet, wobei N den mittleren Abstand der fehlenden Dimere angibt und zwischen 8 und 15 beträgt [312]. Im Bedeckungsbereich 3–4 ML treten zu den Reihen fehlender Dimere tiefere Gräben hinzu, und die Terrassenstruktur wechselt von gürtelartig zu fleckenartig [316].

Für Ge-Bedeckungen von mehr als 3–4 ML wird 3D-Inselwachstum beobachtet. Der Wachstumsmechanismus und die Relaxation der 3D-Inseln ist stark abhängig von der Substrattemperatur und der Bedeckung. Im Temperaturbereich zwischen 350–500 °C wächst das Ge zunächst als Hut-Cluster. Hut-Cluster sind wohldefinierte, dreidimensionale Ge-Nanokristallite mit länglicher Walmdachform. Sie sind streng entlang der zwei orthogonalen $\langle 010 \rangle$ -Richtungen des Substrats ausgerichtet, und ihre Oberflächen bestehen aus rekonstruierten $\{105\}$ -Facetten. Ein wesentliches Merkmal der Hutcluster ist neben ihrer markanten Gestalt die vollständige Freiheit von Versetzungen [319], also die vollständige Kohärenz zum Substrat.

Im Phasendiagramm des Wachstums von Ge auf Si(001) nimmt die Bildung von Hut-Clustern nur einen begrenzten Bereich ein [316]. Weitere Deposition von Ge über die Sättigungsbedeckung der Hut-Cluster von 8 ML hinaus wie auch Deposition oder Tempern der Probe bei Temperaturen oberhalb 600 °C führt zur Ausbildung von Makroclustern [319]. Makrocluster zeichnen sich durch $\{113\}$ -facettierte Seitenflächen und eine (001)-Stirnfläche aus. Insbesondere größere Makrocluster sind zum Substrat nicht kohärent und weisen Versetzungen in ihrer Kristallstruktur auf. Darüber hinaus wurden weitere Arten relaxierter Ge-Cluster für das Wachstum bei niedrigeren Temperaturen beobachtet [319].

9.1.3 Probenpräparation

Für die Präparation der Hut-Cluster verwendeten wir poliertes Si(001)-Wafermaterial mit einer Fehlorientierung gegen die (001)-Richtung unter 0,1°. Die Si(001)-Proben wurden wie in Abschn. 5.5 beschrieben sorgfältig bei 600 °C ausgegast und durch Flash-Evaporation bei 1100 °C gereinigt. Das Ge wurde aus einer Verdampferzelle mit PBN-Tiegel aufgebracht. Die Aufdampftrate wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes und der in den STM-Bildern mit Hut-Clustern bedeckten Oberfläche bestimmt und lag bei einer Ofentemperatur von ca. 1200 °C bei $1,2 \times 10^{-2}$ ML/s. Für das Wachstum der Hut-Cluster wurden verschiedene Substrattemperaturen im Temperaturbereich 300–500 °C getestet. Für die SXRD-Experimente an den Hut-Clustern wurde eine maximale Größe der einzelnen Hut-Cluster bei maximaler Gesamtfläche und scharfer Größenverteilung der Hut-Cluster angestrebt. Darüberhinaus sollte ein Zusammenwachsen von Hut-Clustern und das Auftreten von Makrocluster vermieden werden und die Eigenschaften der Cluster über die gesamte Probenoberfläche möglichst homogen sein.

Die besten Ergebnisse wurden bei einer Substrattemperatur von 430 °C erzielt und sind empfindlich abhängig von der Ge-Bedeckung. Es stellte sich heraus, daß eine saubere und ebene Si(001)(2×1)-Oberfläche nach der Deposition von Ge weder durch Flash-Evaporation noch durch Sputter-Anneal-Zyklen wiederhergestellt werden konnte und Ge-bedeckte Proben für Neupräparationen unbrauchbar sind. Um den Durchsatz an Proben gering zu halten und eine zu hohe Ge-Bedeckung zu vermeiden, wurde das Ge in mehreren Schritten mit abnehmender Schrittweite aufgedampft. Die Proben wurde nach jedem Schritt mit LEED

auf die Existenz, Intensität und Schärfe der Reflexe der $\{105\}$ Facetten hin geprüft und bei zufriedenstellendem Ergebnis mit STM untersucht.

9.1.4 STM-Messungen

In Abbildung 9.1 sind STM-Bilder von drei verschiedenen Präparationen dargestellt. Das Erscheinungsbild der Hut-Cluster ist mit Ausnahme der Größenverteilung für alle Präparationen gleich. Die Hut-Cluster haben die Form länglichen Prismen mit schrägen Endflächen. Das Verhältnis der Länge zur Breite der Cluster variiert zwischen 1:5 und 1:1, für welches das Prisma zu einer vierseitigen Pyramide degeneriert. Die Cluster sind streng in $\langle 010 \rangle$ -Richtungen zum Substrat ausgerichtet und verlaufen somit relativ zu den Dimerreihen unter einem Winkel von 45° . Wie Abb. 9.1 (d) exemplarisch an einem einzelnen Cluster verdeutlicht, sind die Flächen der Hut-Cluster bemerkenswert eben und tragen auf allen vier Seiten die gleiche Struktur. Durch sorgfältige Messung der Neigung der Hut-Cluster-Flächen zu der sie umgebenden (001)-Oberfläche in den STM-Bildern [313] und der Analyse von LEED-Bildern [317] wurde gezeigt, daß alle vier Seitenflächen der Hut-Cluster von $\{105\}$ -Flächen gebildet werden. Die $\{105\}$ -Flächen gehen aus einer (001)-Fläche durch Verkipfung um $11,3^\circ$ um eine Achse in $\langle 010 \rangle$ -Richtungen hervor. Nach dem Modell von Mo et al. bestehen die $\{105\}$ -Facetten aus (001)-Terrassen der Breite einer Volumengitterkonstanten ($\sqrt{2}a$) und monoatomaren Stufen entlang $\langle 010 \rangle$ -Richtungen, welche mit einer lateralen Verschiebung um $\frac{1}{4}a$ verbunden sind. Zur Verminderung der Anzahl der Dangling Bonds sind benachbarte Atome auf den Terrassen dimerisiert. Die Dimerisierung unterstützt vermutlich auch den Abbau der Verspannungen innerhalb des Clusters [312] und erhöht seine Stabilität [320]. Die Größe der Einheitszelle beträgt durch die Dimerisierung ($2a \times 2,5a$) in Einheiten der (001)-Oberfläche und (2×1) in Einheiten der idealen (105)-Oberfläche. Die Anordnung der Erhöhungen auf den Facettenflächen in Abb. 9.1 (d) werden durch das Modell gut wiedergegeben, sofern jeder Erhöhung zwei Dimerpaare (vier Atome) zugeordnet werden.

Die Hut-Cluster stehen im Regelfall einzeln und werden von der ($N \times 8$)-Rekonstruktion der pseudomorphen 2D-Ge-Lage umgeben, deren Eigenschaften durch das Auftreten der Hut-Cluster nach den STM-Bildern nicht geändert erscheinen. Gelegentlich grenzen die Hut-Cluster unmittelbar aneinander oder sind — etwa in 9.1 (b) — miteinander verwachsen. Eine Korrelation zwischen den Abständen der Hut-Cluster ist nicht zu erkennen.

Über die Details der Wachstumsprozesse der Hut-Cluster ist relativ wenig veröffentlicht. Mo berichtet, daß die Dichte der Hut-Cluster mit der Ge-Bedeckung schnell steigt, während ihre Größe nur langsam zunimmt [313]. Knall et al. und Tomitori et al. zeigen STM-Bilder von Si(001)-Oberflächen nach Deposition von jeweils 5 ML Ge bei Substrattemperaturen von 350°C bzw. 500°C [312, 316]. In beiden Aufnahmen ist die Oberfläche etwa zur Hälfte mit Hut-Clustern bedeckt und die Breite der Cluster ist mit 150–200 Å sehr einheitlich. Sie gleichen damit der Oberfläche in Abb. 9.1 (c). Die Größe der einzelnen Hut-Cluster und Regelmäßigkeit ihrer Form nimmt nach den Beobachtungen von Tomitori et al. mit der Substrattemperatur zu.

Nach unseren Beobachtungen ist die Größenverteilung der Hut-Cluster nicht allein von der Bedeckung und der Aufdampftemperatur abhängig. Abbildung 9.1 (a) zeigt eine Si(001)-Oberfläche nach der Deposition von $\sim 4,5$ ML Ge bei 400°C . Neben einigen großen Clustern (A) mit Breiten von 100–150 Å sind viele kleine Cluster (B) mit typischen Breiten von etwa 50 Å zu erkennen. Die Abbildungen 9.1 (b) und 9.1 (c) zeigen zwei verschiedenen Proben nach der Deposition von jeweils ~ 6 ML Ge bei 430°C . Die Oberfläche in (c) weist fast ausschließlich große Cluster mit Breiten von 120–200 Å auf, während in (b) neben den

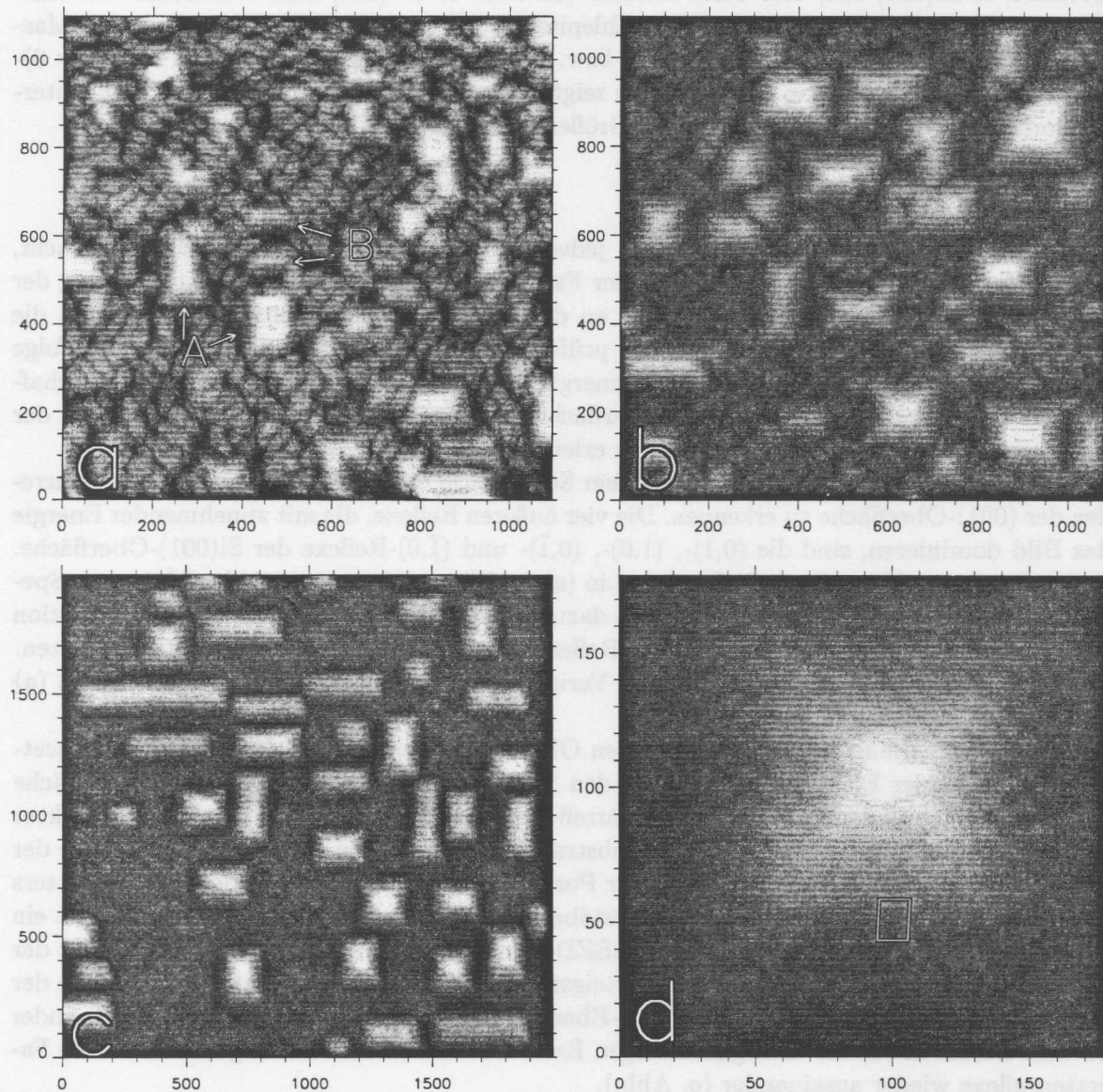


Abbildung 9.1: STM-Bilder facettierter Ge-Schichten auf Si(001)-Oberflächen nach verschiedenen Präparationen. (a) beginnende Facettierung (4.5 ML, 400 °C), (b) inhomogenen Facettierung (6 ML in Schritten von $(3+3 \times 1+2 \times 0,5)$ min, 430 °C), (c) homogene Facettierung (6 ML in Schritten von $(5+1+2 \times 0,5)$ min, 430 °C), (d) einzelner Hut-Cluster mit aufgelöster Struktur der Facetten.

großen Clustern ebenfalls viele kleine Cluster zu erkennen sind. Darüber hinaus sind in (b) bereits einige Cluster koalesziert. Wir nehmen an, daß die breite Größenverteilung in (b) auf die Prozeßführung, nämlich das zyklische Aufdampfen des Germaniums in Verbindung mit Abkühlungs- und Heizphasen, zurückzuführen ist. Kürzlich veröffentlichte STM-Studien von Goldfarb et al. [321, 322] und TEM-Studien von Ross et al. [323] zum Wachstum von Hut-Clustern durch Gasphasen-Molekularstrahlepitaxie unterstreichen die Bedeutung des Massentransports zwischen den Hut-Clustern bzw. zwischen den Hut-Clustern und der ($N \times 8$)-Rekonstruierten Umgebung. Insbesondere zeigten Kamins et al. [324], daß durch eine Unterbrechung des Wachstums eine bimodale Größenverteilung der Ge-Cluster erreicht wird.

9.1.5 LEED-Messungen

Die Hut-Cluster-Oberflächen wurde nach jedem Präparationsschritt mit LEED untersucht, um an Hand der Schärfe und Intensität der Facettenreflexe eine erste Charakterisierung der Größe der Hut-Cluster und ihres Anteils an der Oberfläche vornehmen zu können und die Probe auf Anzeichen für Makrocluster zu prüfen. Hier soll die in Abb. 9.2 dargestellte Folge von LEED-Bildern steigender Elektronenenergie dazu dienen, einige interessante Eigenschaften von Beugungsbildern facettierter Oberflächen zu verdeutlichen und das Verständnis der Beugungsprofile der SXRDMessungen zu erleichtern.

In allen vier Bildern ist links neben dem Schattenriß der LEED-Kanone der Spekularreflex der (001)-Oberfläche zu erkennen. Die vier äußeren Reflexe, die mit zunehmender Energie das Bild dominieren, sind die (0,1)-, (1,0)-, (0, $\bar{1}$)- und ($\bar{1}$,0)-Reflexe der Si(001)-Oberfläche. In unmittelbarer Nähe dieser Reflexe sind in (a) und (b) in Verlängerung der Linie zum Spekularreflex der (001)-Ebene und senkrecht dazu schwache Reflexe der ($N \times 2$) Rekonstruktion zu erkennen. Die überwiegende Zahl der Reflexe hat ihren Ursprung in den {105}-Facetten. Die Spekularreflexe der Facetten sind bei Variation der Energie ebenfalls ortsfest und in (a) mit Sternen markiert.

Analog zum Beugungsbild einer ebenen Oberfläche bewegen sich die Reflexe der Facetten mit steigender Elektronenenergie auf den Spekularreflex der zugehörigen Facettenfläche zu (und nicht auf den zentralen Spekularreflex der (001)-Ebene). Ist die Kristallstruktur der Facetten vollständig kohärent zum Substrat, kreuzen sich die reziproken Gitterstäbe der verschiedenen Facettenorientierungen an der Position eines Bragg-Punktes des Substratgitters (siehe Abb. 3.3). Das Kreuzen der Gitterstäbe ruft bei Variation der Elektronenenergie ein charakteristisches Bewegungsmuster im LEED-Bild hervor, welches auch in der Sequenz der Bilder in Abb. 9.2 zu erkennen ist. Mit steigender Energie laufen die Facettenreflexe in der Nähe der ganzzahligen Reflexe der (001)-Ebene (in (a) mit Kreuzen markiert) aufeinander zu und treffen in (d) mit den ganzzahligen Reflexen zusammen. Nachfolgend laufen die Facettenreflexe wieder auseinander (o. Abb.).

9.1.6 SXRDMessungen

Im Anschluß an die STM-Messungen wurde die in Abb. 9.1.c abgebildete Probe in eine transportable UHV-Kammer mit halbkugelförmigem Beryllium-Fenster transferiert und für die SXRDMessungen unter Wahrung des UHV zum Diffraktometer am Strahl BW2 im HASYLAB (DESY Hamburg) transportiert.

Die SXRDMessungen wurden bei konstantem Einfallswinkel ($0,2^\circ$) des Strahls zur Probenoberfläche durchgeführt. Die Röntgenprofile wurden unter Variation der Koordinaten h oder k und bei konstantem Impulsübertrag l senkrecht zur Oberfläche aufgenommen (h -scans). Dabei bedeuten (hkl) die Koordinaten des reziproken Gitters des Si-Volumens mit

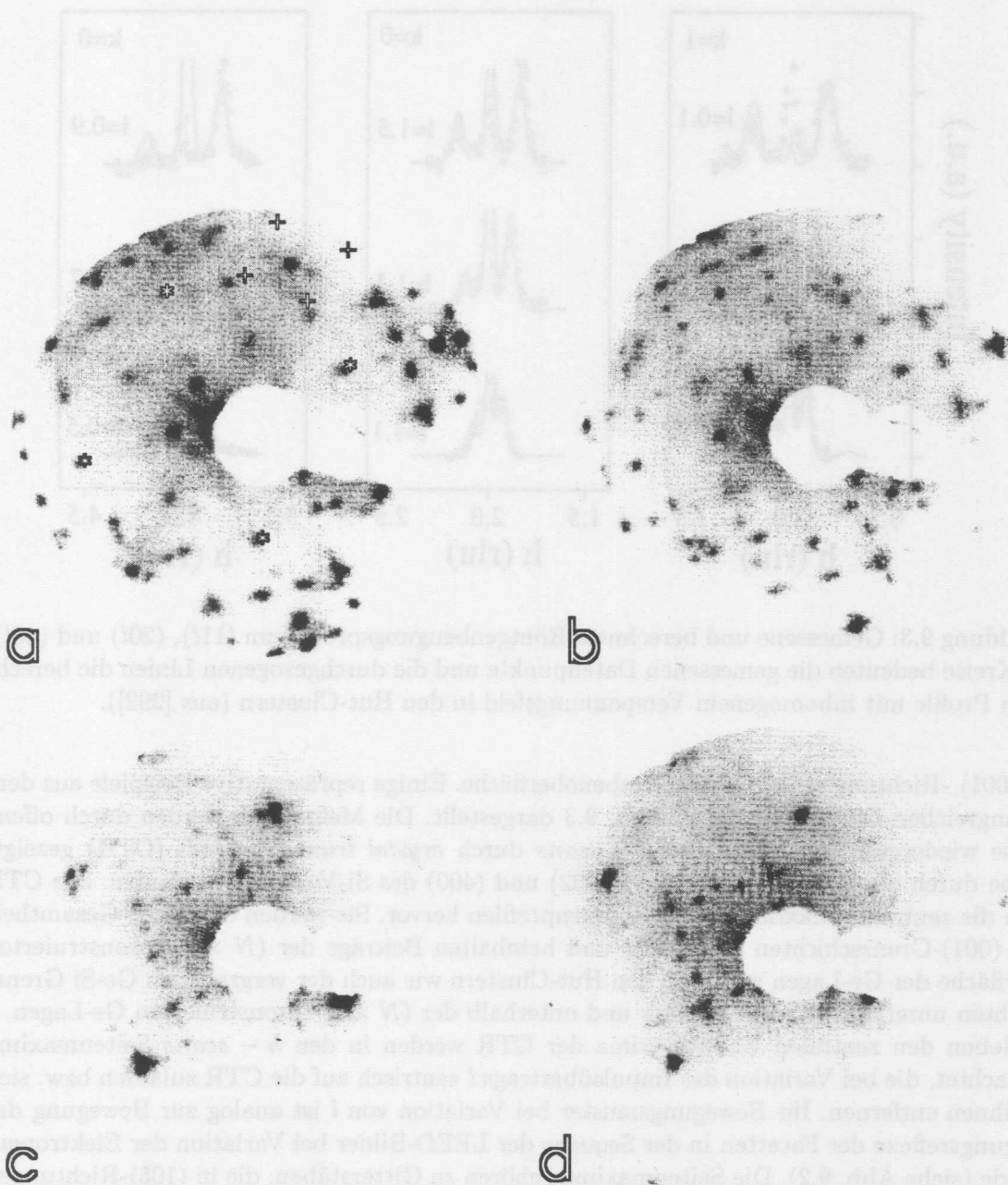


Abbildung 9.2: LEED-Bilder einer $\{105\}$ -facettierten Si(001)-Oberfläche nach Deposition von ~ 7 ML Ge bei 430°C . Mit steigender Elektronenenergie bewegen sich die Facettenreflexe nahe der vier ganzzahligen Reflexe der (001)-Oberfläche aufeinander zu und koinzidieren in (d) mit den ganzzahligen (001)-Reflexen. Diese Facettenreflexe sind in (a) mit "+" markiert. Die Sterne markieren die (0,0)-Reflexe der $\{105\}$ -Facetten. Die Elektronenenergie beträgt (a) 38 eV, (b) 46 eV, (c) 53 eV und (d) 57 eV.

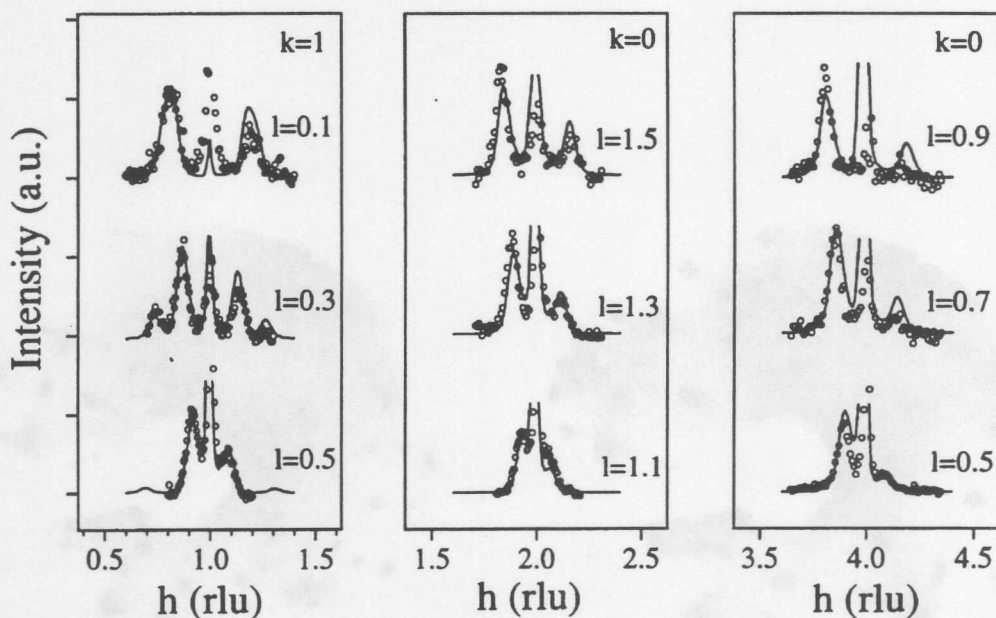


Abbildung 9.3: Gemessene und berechnete Röntgenbeugungsprofile um $(11l)$, $(20l)$ und $(40l)$. Die Kreise bedeuten die gemessenen Datenpunkte und die durchgezogenen Linien die berechneten Profile mit inhomogenem Spannungsfeld in den Hut-Clustern (aus [292]).

der $\langle 001 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Probenoberfläche. Einige repräsentative Beispiele aus dem umfangreichen Datensatz sind in Abb. 9.3 dargestellt. Die Meßpunkte werden durch offene Kreise wiedergegeben. Es werden h -scans durch *crystal truncation rods* (CTR) gezeigt, welche durch die Bragg-Punkte (111) , (202) und (400) des Si-Volumens verlaufen. Die CTR rufen die zentralen Maxima in den Röntgenprofilen hervor. Sie werden durch die Gesamtheit aller (001) -Grenzschichten verursacht und beinhalten Beiträge der $(N \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche der Ge-Lagen zwischen den Hut-Clustern wie auch der vergrabenen Ge-Si Grenzschichten unterhalb der Hut-Cluster und unterhalb der $(N \times 2)$ -rekonstruierten Ge-Lagen.

Neben den zentralen Hauptmaxima der CTR werden in den h -scans Seitenmaxima beobachtet, die bei Variation des Impulsübertrags l zentrisch auf die CTR zulaufen bzw. sich von ihnen entfernen. Ihr Bewegungsmuster bei Variation von l ist analog zur Bewegung der Beugungsreflexe der Facetten in der Sequenz der LEED-Bilder bei Variation der Elektronenenergie (siehe Abb. 9.2). Die Seitenmaxima gehören zu Gitterstäben, die in $\langle 105 \rangle$ -Richtungen verlaufen. Sie werden allein durch die Streuung an den Hut-Cluster hervorgerufen. Die Separation der Streubeiträge ermöglicht durch die Analyse der Seitenmaxima und einen Vergleich mit Modellrechnungen wichtige Eigenschaften der Hut-Cluster — insbesondere ihres Spannungsfeldes — zu bestimmen, ohne Beiträge weiterer Streuer berücksichtigen zu müssen.

Die Analyse der Meßdaten und die Modellrechnungen wurden von J. Steinfert durchgeführt und sind ausführlich in Ref. [292] und [310] beschrieben. Für die Berechnung der gestreuten Intensität wurden Streubeiträge aller Atome der Modellcluster herangezogen. Die Größenverteilung der Hut-Cluster und ihr Anteil an der Gesamtoberfläche, welche zuvor aus den STM-Messungen an derselben Probe bestimmt wurde, wurden für die Modellrechnungen übernommen. Für die Positionen der Clusteratome wurden zwei verschiedene einfache Szenarien getestet, die schematisch in Abb. 9.4 wiedergegeben sind. Im Modell des homogenen Spannungsfeldes sind die Hut-Cluster vollständig verspannt und die Ge-Atome nehmen

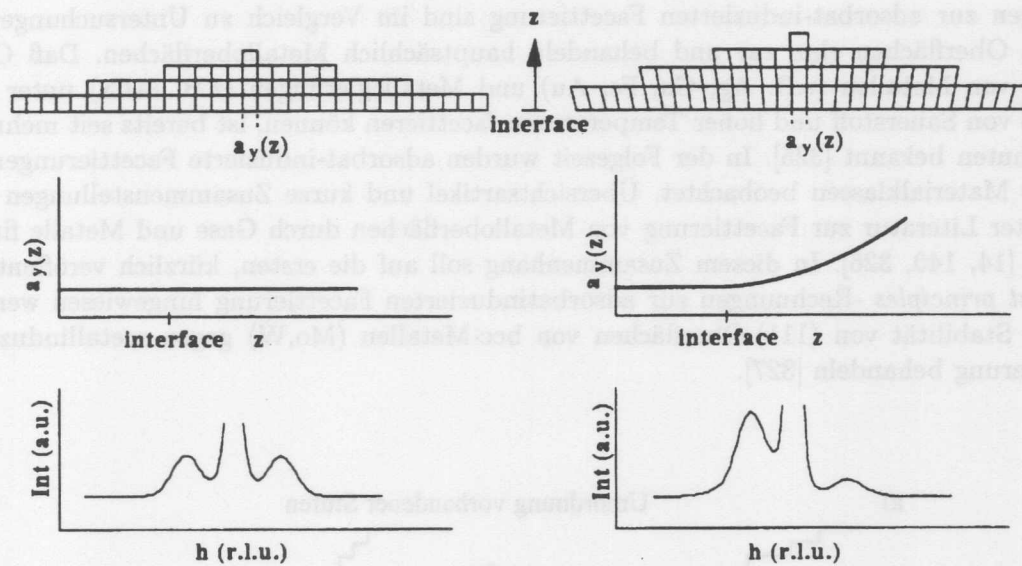


Abbildung 9.4: Schematische Darstellung der Hut-Cluster für homogene (links) und inhomogene Verspannung (rechts). Gezeigt sind vertikale Schnitte durch die Cluster (oben), die Variation der Gitterkonstanten $a_y(z)$ als Funktion der Höhe z über der Grenzfläche und die Strukturfaktoren der h -scans durch den reziproken Gitterpunkt $(4\ 0\ 0,5)$ (aus [292]).

lateral Si-Gitterplätze ein. Die vertikale Position der Atome berechnet sich aus dem Poisson-Verhältnis. Dieses Modell sagt bereits $\{105\}$ -Gitterstäbe voraus, die Intensitätsverteilung der Seitenmaxima ist jedoch nicht wie beobachtet asymmetrisch, sondern vollständig symmetrisch. Im zweiten Modell wurde der Gitterkonstanten $a_y(z)$, welche den Abstand der Atome in Richtung der Schmalseite der Hut-Cluster bezeichnet, erlaubt, als (quadratische) Funktion des Abstands z von der Grenzfläche zu expandieren. Diese laterale Relaxation der Atompositionen bewirkt eine Asymmetrie im Beugungsprofil, deren Ausprägung mit steigendem Impulsübertrag zunimmt. Durch Variation der freien Parameter a_{bottom} und a_{top} , welche die lateralen Gitterkonstanten des Hut-Clusters an der Grenzfläche und an der Spitze bestimmen sowie eines Skalenfaktors konnte bereits mit diesem einfachen Modell eine zufriedenstellende Anpassung der berechneten Beugungsprofile an die Meßdaten erreicht werden. Die durchgezogenen Linien in Abb. 9.3 zeigen den besten Fit. Die laterale Gitterkonstante $a_y(z)$ ist demnach gegenüber der Si-Gitterkonstanten für die unterste Ge-Lage der Hut-Cluster um 0,5 % relaxiert und hat an der Spitze der Cluster mit einer Relaxation von 4,2 % den Wert der Gitterkonstanten des Ge-Volumens angenommen.

9.2 Adsorbat-induzierte Facettierung: In/Ge(001)

9.2.1 Überblick: adsorbat-induzierte Facettierung von Substratoberflächen

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die Facettierung von verspannten Adsorbatschichten erörtert wurde, behandelt der folgende Abschnitt die adsorbat-induzierte Facettierung von Substratoberflächen. Da in der Forschung und Technologie in der Regel möglichst ebene und homogene Grenz- und Oberflächen angestrebt werden, wurde die Facettierung als unerwünschter Effekt eher vermieden, denn als Forschungsgegenstand angesehen. Veröffent-

lichungen zur adsorbat-induzierten Facettierung sind im Vergleich zu Untersuchungen an ebenen Oberflächen eher rar und behandeln hauptsächlich Metalloberflächen. Daß Oberflächen von Metallen (z.B. Ag, Cu, Fe, Au) und Metallegierungen (z.B. FeCr) unter dem Einfluß von Sauerstoff und hoher Temperaturen facettieren können, ist bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt [325]. In der Folgezeit wurden adsorbat-induzierte Facettierungen für weitere Materialklassen beobachtet. Übersichtsartikel und kurze Zusammenstellungen ausgewählter Literatur zur Facettierung von Metalloberflächen durch Gase und Metalle finden sich in [14, 140, 326]. In diesem Zusammenhang soll auf die ersten, kürzlich veröffentlichten *first principles*-Rechnungen zur adsorbatinduzierten Facettierung hingewiesen werden, die die Stabilität von (111)-Oberflächen von bcc-Metallen (Mo,W) gegen metallinduzierte Facettierung behandeln [327].

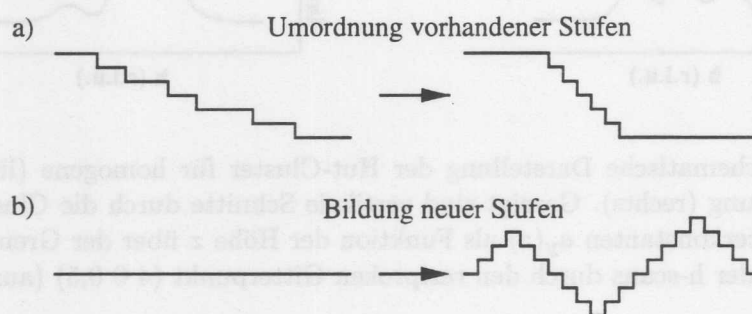


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung zweier Varianten adsorbatinduzierter Facettierung. (a) Facettierung durch Umverteilung vorhandener Stufen auf einer vizinalen Oberflächen, (b) Facettierung durch Bildung von Stufen auf einer ebenen, niedrig-indizierten Oberfläche.

Die Arbeiten zur adsorbat-induzierten Facettierung von Si- und Ge-Oberflächen lassen sich im wesentlichen in zwei Gruppen einordnen, deren Unterscheidungsmerkmal in Abb. 9.5 skizziert ist. Die erste Gruppe umfaßt Arbeiten zur Facettierung vizinaler, niedrig-indizierter Oberflächen. Die Facettierung dieser Systeme kann durch eine Umverteilung der auf den vizinalen Flächen vorhandenen Einzel- oder Doppelstufen zu größeren Facettenflächen beschrieben werden. Die niedrig-indizierten Oberflächen bleiben bei diesem Prozeß erhalten. Das Zusammenfassen der Stufen zu Facetten bewirkt eine Vervielfachung der mittleren Terrassenbreiten der niedrig-indizierten Flächen. Beispiele für die Facettierung vizinaler Si-Oberflächen sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

System	Facetten	Referenz
Au/Si(111)	(111) + (775)	[328, 329]
Au/Si(111)	(111) + (755)	[330]
Au/Si(001)	(001) + (112)	[331]
Au/Si(001)	(001) + (119)	[15]
Ag/Si(001)	(001) + (115) + (117)	[332, 333, 334]
In/Si(001)	(001) + (103)	[191]

Tabelle 9.1: Beispiele für adsorbat-induzierte Facettierung vizinaler Si-Oberflächen.

Ferner wird von Facettierungen in Untersuchungen zur Adsorption von Pt und Ni auf vizinalem Si(111) [335] und zur Adsorption der Gruppe-V Elemente As, Sb, Bi auf vizinalem Si(001) [269] berichtet. Die in Abschn. 6.3.6 beschriebene Ausbildung von Mehrfachstufen auf getemperten Ge(001)-Oberflächen bei höherer Pb-Bedeckung kann ebenfalls als adsorbat-induzierte Facettierung vizinaler Oberflächen verstanden werden. Die Ausdehnung der einzelnen Facettenflächen ist hier jedoch vergleichsweise gering.

Die zweite Gruppe von Arbeiten behandelt die Facettierung ebener, niedrig-indizierter Oberflächen unter partieller oder vollständiger Auflösung der niedrig-indizierten Oberflächen. Im Gegensatz zur Facettierung vizinaler Oberflächen werden hierbei Stufen der niedrig-indizierten Ausgangsfläche nicht nur umgeordnet, sondern es werden neue Stufen gebildet. Die Facetten treten entsprechend der Symmetrie der Oberfläche in drei bzw. vier äquivalenten Orientierungen auf. In Tabelle 9.2 sind einige Beispiele für diese Art der Facettierung zusammengestellt.

System	Facetten	Referenz
Ag/Ge(111)	(111) + {544}	[336]
Sn/Si(001)	{113}	[133]
Al/Si(001)	{103}	[338]
In/Si(001)	(001) + {103}	[184, 191]
In/Ge(001)	{103}	[205, 293]
Bi/Ge(001)	(001) + {111} + {113}	[279]

Tabelle 9.2: Beispiele für adsorbat-induzierte Facettierung ebener Si- und Ge-Oberflächen.

Weitere, in diesem Zusammenhang relevante Arbeiten behandeln die Facettierung der (113) [339] bzw. (103) [201]-Oberflächen von Si und Ge durch Gruppe-III Elemente (Al, Ga, In), die Stabilisierung der Si(112)-Oberfläche durch Ga [340], die C-induzierte Facettierung von Si(001)- und Si(112)-Oberflächen [7] und die adsorbat-induzierte Modifizierung von verspannungsinduzierter Facettierung in gitterfehlangepaßten Systemen ({117}- und {105}-Facettierung beim Wachstum von Ge auf Si(001) mit Hilfe der Surfactants Sb [342] und Bi [343]).

9.2.2 Überblick: {103}-Facettierung von Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen durch Al und In

Bereits 1964 beobachten Lander und Morrison mit LEED, daß die Si(001)-Oberfläche nach Adsorption von $\frac{1}{3}$ ML Al bei einer Substrattemperatur von 700 °C vollständig facettiert [337]. Sie identifizieren die Facetten als $\sqrt{3}$ -rekonstruierte {111}-Oberflächen und schließen, daß die Si(111) $\sqrt{3}$ -Al Rekonstruktion die stabilste Phase des Al/Si Systems sei. Kürzlich wiederholten Zhao et al. das Experiment und fanden bei gleicher Präparation anstelle der $\sqrt{3}$ -rekonstruierten {111}-Facetten (1 × 1)-rekonstruierte {103}-Facetten [338]. Sie schlagen ein Modell für die (1 × 1)-Rekonstruktion der Oberfläche der {103}-Facetten vor, nachdem alle Dangling Bonds der ideal terminierten Si(103)-Oberfläche durch je ein Al-Atom und ein Si-Atom pro (1 × 1)-Zelle abgesättigt werden. Wegen der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Al und Si wird Ladung vom Al-Atom zum Si-Atom übertragen, was zur Rehybridisierung des Si-Atoms und zur Senkung der Oberflächenenergie führt. Wegen der chemischen Ähnlichkeit der Systeme Al/Si und In/Si übertragen sie dieses Modell auf die In-induzierte {103}-Facettierung der Si(001)-Oberfläche, die zuvor von Knall et al. mit

LEED entdeckt wurde [184].

Knall beobachtete die $\{103\}$ -Facettierung der Si(001)-Oberfläche für In-Bedeckungen oberhalb 0,5 ML und Substrattemperaturen oberhalb 550 °C, für die bereits merkliche Desorption auftritt. Li et al. studierten die In-Adsorption auf vizinalen Si(001)-Oberflächen mit STM. Sie beobachteten eine Bündelung der Stufen (*step bunching*) zwischen weiten, (4×3) -rekonstruierten (001)-Terrassen für In-Bedeckungen oberhalb 0,5 ML. Diese Stufenbündel bilden sich für Bedeckungen > 1 ML zu $\{103\}$ -Facetten um. Die (4×3) -Rekonstruktion auf den (001)-Terrassen bleibt für alle Bedeckungen und Temperaturen bis 600 °C erhalten, wohingegen die $\{103\}$ -Facetten durch Tempern bei Temperaturen > 550 °C wieder in undefinierte Stufenbündel zerfallen.

Zeitgleich mit unseren Experimenten beobachteten Gai et al. eine $\{103\}$ -Facettierung der Ge(001)-Oberfläche nach In-Adsorption mit STM, LEED und AES [205]. Sie erzielten eine vollständige Facettierung der Ge(001)-Oberfläche durch RT-Deposition von 2 ML In und anschließendem Tempern im Temperaturbereich 250–400 °C. Der Temperungsvorgang wurde mit LEED überwacht. Sie berichten, daß die Reflexe der $\{103\}$ -Facetten nach und nach auf Kosten der (2×1) -Reflexe der (001)-Oberfläche an Intensität und Schärfe zunehmen und keine weiteren Strukturen während des Übergangs beobachtet werden. Die In-Bedeckung beträgt nach dem Tempern gemäß ihren AES-Messungen 0,2–0,6 ML. Die STM-Aufnahmen zeigen eine Oberfläche, die als Mosaik aneinandergrenzender und ineinander verwachsener Prismen und Pyramiden beschrieben werden kann. Die Prismen variieren in ihrer Größe und weisen keine regelmäßige Anordnung auf. Ihre Oberflächen werden ausnahmslos durch $\{103\}$ -Flächen in vier äquivalenten Orientierungen gebildet. Hochaufgelöste Bilder der Facettenflächen zeigen zwei Erhöhungen pro (1×1) -Elementarzelle, zwischen denen in der Abbildung der unbesetzten Zustände ein deutlicher Helligkeitskontrast beobachtet wird. Die hochaufgelösten STM-Aufnahmen und der Bedeckungsbereich, in denen die Facettierung beobachtet wird, sind mit dem Strukturmodell für die Al-induzierte Facettierung der Si(001)-Oberfläche von Zhao et al. konsistent.

Im folgenden werden unsere Messungen zur In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche dargestellt. *Sie stellen nach unserer Kenntnis die ersten mikroskopischen Messungen zur Nukleation und zum Wachstum adsorbatinduzierter Facettierungen von Halbleiteroberflächen dar.* Sie zeigen die verschiedenen Entwicklungsstufen der Facettierung von der Keimbildung über die fortschreitende Facettierung und verschiedene Formen der vollständigen Facettierung bis zum Verfall der Facetten. Unsere Beobachtungen zum Prozeß der Facettierung und zur In-Bedeckung der Facetten stehen im eindeutigen Widerspruch zu den Beobachtungen von Gai et al. Darüber hinaus wird gezeigt, daß sich die Facetten bei geeigneter Prozeßführung in bemerkenswert homogener Form und Größe und in quasi-periodischer Anordnung ausbilden lassen. *Diese ersten Ergebnisse deuten bereits an, daß die adsorbat-induzierte Facettierung nicht nur als Störung des Ideals der planaren Oberfläche, sondern als neues Instrument zur gezielten (Nano-) Strukturierung von Oberflächen durch Selbstorganisation gesehen werden kann.*

9.2.3 Probenpräparation

Die Experimente zur In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche waren Teil der Untersuchungen am Adsorbatsystem In/Ge(001), so daß der experimentelle Rahmen für die Probenpräparation bereits in Abschn. 7.2 beschrieben ist. Die Präparationsparameter Aufdampftemperatur und -zeit, Tempertemperatur und -zeit sowie Aufdampftrate des In-Verdampfers wurden im Verlauf der Untersuchungen über weite Bereiche variiert. Unsere Beobachtun-

gen sind mit der Aussage konsistent, daß die Ge(001)-Oberfläche unabhängig von der Prozeßführung für alle In-Bedeckungen $\geq 0,5$ ML und Temperaturen ≥ 300 °C vollständig facettiert. Die Größe und Form der Facetten sowie die Regelmäßigkeit ihrer Anordnung hängen dagegen empfindlich von den Details der Prozeßführung ab. Die Parameter der Präparation werden zusammen mit der Beschreibung der Meßergebnisse angegeben.

Ein weiterer Parameter, der die Morphologie der facettierten Oberfläche bestimmt, ist die Stufendichte der Substratoberfläche vor der Facettierung. Für die Experimente wurde Ge-Wafermaterial mit Fehlneigungen von $0,5^\circ$ und unter $0,1^\circ$ gegen die (001)-Ebene benutzt. Große Domänen langer paralleler Prismen wurden ausschließlich auf den wohlorientierten Substraten beobachtet. Sofern nicht ausdrücklich vermerkt, wurden für die dargestellten Experimente die wohlorientierten Substrate verwendet.

9.2.4 Entwicklungsstadien der Facettierung

Im Verlauf der Untersuchungen am Adsorbatsystem In/Ge(001) wurden die Präparationsparameter und die Abfolge der Präparationsschritte in weiten Bereichen variiert und die Präparation *in situ* mit RHEED überwacht. Die Ergebnisse sind im Präparationsdiagramm des Systems In/Ge(001) in Abb. 7.2 schematisch zusammengefaßt. Die Präparationen lassen sich grob in zwei Grundtypen unterscheiden, und zwar in die Deposition auf heißem Substrat (MBE-Typ) und die Deposition bei RT mit anschließendem Tempern (*solid phase epitaxy*-, SPE-Typ).

Während der Deposition auf dem heißen Substrat ($T = 350 - 500$ °C) schwinden zunächst die (2×1) -Reflexe der reinen Ge(001)-Oberfläche. Kurz darauf erscheinen vorübergehend $\frac{1}{4}$ -zählige Reflexe der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion. Danach werden Streaks im Beugungsbild beobachtet, die durch ihr charakteristisches Verhalten bei Verkippung der Probe zum RHEED-Strahl eindeutig als Facettenreflexe identifiziert werden können. Übersteigt die Depositionsrate bei der gewählten Temperatur die Desorptionsrate von der Oberfläche, verschwinden die Streaks der Facetten und es bleibt ein (1×1) -RHEED-Bild.

Während der RT-Deposition treten zum (2×1) -Beugungsbild der reinen Oberfläche zunächst weitere halbzahlige Reflexe der (2×2) -Rekonstruktion hinzu, welche anschließend durch $\frac{1}{4}$ -zählige Reflexe der (4×3) -Rekonstruktion abgelöst werden. Jenseits einer Monolage wird das Beugungsbild wieder schwächer und diffuser. Tempern der hochbedeckten Proben (> 1 ML) bei Temperaturen > 250 °C bewirkt einen Phasenübergang zur (5×4) -Rekonstruktion. Übersteigt die Temperatur des Temperungsvorgangs 320 °C, wird das (5×4) -Beugungsbild kontinuierlich durch das Beugungsbild der facettierten Oberfläche abgelöst, welches für höhere Temperaturen (> 350 °C) wiederum in ein $(n \times 4)$ -Beugungsbild übergeht. Die Zeitspanne, in denen die einzelnen Phasenübergänge beobachtet werden, ist stark abhängig von der gewählten Temperatur und beträgt Bruchteile von Sekunden bis hin zu einigen Stunden.

Für die Untersuchung der Entwicklung der Facettierung wurde die Präparation nach dem SPE-Typ gewählt. Durch die Wahl möglichst niedriger Temperaturen für den Temperungsvorgang war es möglich, die Präparation in verschiedenen Phasen der Entwicklung der Facettierung zu unterbrechen und nach dem Abkühlen auf RT eingehend mit dem STM zu untersuchen. Die Beobachtungen fügen sich zu einem geschlossenen Bild zusammen, nach dem die In-induzierte Facettierung der Ge(001)-Oberfläche durch fünf Phasen der Entwicklung beschrieben werden kann, und zwar:

- "Keimbildung" auf ebener (5×4)-rekonstruierter Oberfläche
- fortschreitende Facettierung durch Zunahme der Domänengröße
- vollständige Facettierung der Oberfläche
- Zunahme der Breite einzelner Facetten
- Zerfall der Facetten und Wachstum von Domänen der ($n \times 4$)-Struktur

Im folgenden wird jede dieser Entwicklungsphasen an Hand von STM-Bildern dargestellt und anschließend wird ein Modell für den Entwicklungsablauf entworfen.

Das frühe Stadium des Übergangs von der ebenen Ge(001)-Oberfläche zur facettierten Oberfläche, welches wir beobachtet haben, ist in den Abbildungen 9.6 und 9.7 dargestellt. Sie zeigen eine Ge(001)-Oberfläche nach der Deposition von ~ 1.5 ML In bei einer Substrattemperatur von 320°C und 15 sekundigem Nachtempern. Die Präparation weicht damit von SPE-Typ ab, die gleichen Beobachtungen konnten aber auch für eine vollständig SPE-artige Präparation gemacht werden. In den Beugungsbildern dieser Oberfläche wurden ausschließlich Reflexe der (5×4)-Rekonstruktion beobachtet. In einigen STM-Bildern konnten neben weiten (5×4)-rekonstruierten Bereichen bereits vereinzelt kleine facettierte Bereiche gefunden werden.

Die kleinsten facettierten Bereiche bestehen in der Regel wie in Abb. 9.6 aus einer Vertiefung ("Grube") mit quadratischer oder rechteckiger Grundfläche und ein bis drei prismenförmigen Erhöhungen. Die Seitenflächen der Grube wie der Erhöhungen werden von ebenen Fläche (Facetten) gebildet. Die Prismen und die Grube haben jeweils eine Seitenfläche gemeinsam. Dieser Keim der Facettierung befindet sich gewöhnlich an einer Stufenkante von Terrassen der (001)-Oberfläche. Die Abbildung 9.7 zeigt einen Ausschnitt aus Abb. 9.6 in 3-dimensionaler Darstellung. In dieser Ansicht ist deutlich zu erkennen, daß die facettierten Flächen perfekt eben sind und eine Überstruktur aufweisen.

Ein größerer facettierter Bereich der gleichen Oberfläche ist in Abb. 9.8 wiedergegeben. Er ist wiederum aus einer rechteckigen Grube und prismenförmigen Erhöhungen zusammengesetzt. Während die Gruben in Abb. 9.6 und Abb. 9.8 in Form und Größe vergleichbar sind, sind die Prismen bei vergleichbarer Breite deutlich länger und es sind parallel zu den Prismen neben der Grube weitere Prismen angeordnet. Dem Höhenprofil sind weitere charakteristische Eigenschaften der facettierten Bereiche zu entnehmen. Die Prismen weisen alle eine ähnliche Breite und Höhe auf (etwa 60 \AA und 10 \AA). Die Seitenflächen der Prismen schließen ohne Zwischenraum direkt aneinander an. Die Basis der Prismen befindet sich unterhalb der mittleren Höhe der umgebenden (5×4)-rekonstruierten (001)-Oberfläche. Mit Hilfe der Höhenlinie kann die Neigung der Seitenflächen der Prismen relativ zur (001)-Fläche bestimmt werden. Sie ist im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle Flächen identisch und beträgt $\pm(18^\circ \pm 1^\circ)$. Zusammen mit der beobachteten Orientierung der Prismen in $\langle 010 \rangle$ -Richtungen (45° zu den $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Hauptsymmetrierichtungen der Ge(001)-Oberfläche) können die facettierten Flächen der Prismen und der Gruben eindeutig als $\{103\}$ -Oberflächen identifiziert werden.

Die folgenden Stadien der Facettierung werden anhand einer weiteren Präparationssequenz erläutert. Nach dem Aufdampfen von 1,5 ML In bei RT wurde die Probe bei 280°C unter RHEED-Beobachtung getempert, bis die Intensität der Beugungsreflexe der (5×4)-Rekonstruktion zugunsten der Beugungsreflexe der $\{103\}$ -Facetten deutlich abgenommen hat (15 min). Eine STM-Topographie nach diesem ersten Temperungsschritt zeigt Abb. 9.9. Zwei Arten größerer geschlossenen Flächen koexistieren nebeneinander, und zwar facettierte Bereiche und ebene (5×4)-rekonstruierte Bereiche. Die facettierten Bereiche können in große

Domänen unterteilt werden, in denen die Prismen zueinander *parallel* und wegen der schmalen Verteilung der Prismenbreiten (quasi-) *periodisch* angeordnet sind. Wie in Abb. 9.8 betragen die Breite und die Höhe der Prismen in der Regel etwa 60 Å und 10 Å. Die Länge der Prismen ist bei dieser Prozeßführung im fortgeschrittenen Stadium der Facettierung extrem. Oftmals wird die Länge einzelner Prismen nur durch die Domänengröße limitiert und erreicht 1000 Å und mehr.

Bereits in dieser Graustufendarstellung ist ersichtlich, daß das mittlere Niveau der (5 × 4)-rekonstruierten Domänen der Ge(001)-Oberfläche zwischen den mittleren Niveaus der Firste und den Grundflächen der Prismen liegt. Eine genauere Bestimmung der Höhenverteilung mittels eines Höhenprofils ergibt, daß sich das mittlere Niveau der (5 × 4)-Domänen auf halber Höhe der Prismen befindet und zu beiden Extrema der Prismen einen Abstand von (5 ± 1) Å aufweist.

Die Probe wurde nach den STM-Messungen in einem zweiten Temperungsschritt bei 320 °C für 30 min getempert. Die Oberfläche war danach vollständig facettiert. Die Abbildung 9.10 steht stellvertretend für diese Präparation. Die Prismen erscheinen unverändert und weisen die gleiche Größe, Gestalt und Anordnung wie die Prismen nach dem ersten Temperungsschritt auf. Auch die Größe und Gestalt der Prismen-Domänen erscheint durch das fortgesetzte Tempern unverändert.

Im dritten Temperungsschritt wurde die Probe bei 350 °C für 20 min getempert. Im Beugungsbild wurde keine Änderung beobachtet. Die STM-Bilder zeigen nach diesem Präparationsschritt neben den langen schmalen Prismen unveränderter Breite und Höhe einen kleinen Anteil an breiteren Prismen (Abb. 9.11). Zwei typische Varianten dieser breiteren Prismen sind Prismen der doppelten Höhe und Prismenpaare anderthalbfacher Höhe bzw. Tiefe. Beide Varianten passen sich übergangslos in die Anordnung benachbarter regulärer Prismen ein. Die Oberflächen aller Prismen sind unabhängig von ihrer Größe weiterhin {103}-Facetten.

Im vierten und letzten Temperungsschritt wurde die Probe bei gleicher Temperatur (350 °C) über einen längeren Zeitraum (13 h) getempert. Es werden — ähnlich der Oberfläche im Stadium der fortschreitenden Facettierung — nebeneinander ausdehnende Domänen facettierter Bereiche und ebener Bereiche beobachtet (Abb. 9.12). In den facettierten Bereichen ist der Anteil der langen schmalen Prismen zugunsten von breiteren Prismen (80–200 Å) zurückgegangen. Die breiteren Prismen bilden zusammen mit den schmalen Prismen weiterhin Rotationsdomänen. Die Form- und Größenverteilung der Prismen ist nicht mehr homogen, und die Anordnung der Prismen hat ihren periodischen Charakter verloren. Die ebenen Bereiche sind ($n \times 4$)-rekonstruiert. Die Struktur der ($n \times 4$)-Rekonstruktion wurde bereits in den Abschnitten 7.3.5 und 7.5 behandelt. Das Höhenniveau der ebenen, ($n \times 4$)-rekonstruierten Flächen liegt mittig zwischen den Extrema der Prismen.

Auf der Grundlage der beschriebenen Beobachtungen wurde folgende Vorstellung über die Entwicklungsstadien der Facettierung erarbeitet. An einer Inhomogenität auf der (5 × 4)-rekonstruierten ebenen Oberfläche, wie sie z.B. Stufenkanten zwischen (001)-Terrassen darstellen, bildet sich unter dem Einfluß erhöhter Temperatur spontan ein Facettierungskeim. Der kleinste beobachtete Facettierungskeim besteht aus einer pyramidenförmigen Grube und daran anschließenden, prismenförmigen Erhöhungen. Die prismenförmigen Erhöhungen ähneln in ihrer Gestalt den Hut-Clustern, welche beim epitaktischen Wachstum von Ge auf Si(001) beobachtet werden (siehe Abschn. 9.1). Im Gegensatz zu den Hut-Clustern ist das Volumen der Prismen jedoch nicht aus *Adsorbatatomen*, sondern aus *Substratatom*en aufgebaut. Das Material für die Prismen wird bei der Bildung der Grube freigesetzt. Es findet lokal eine Umverteilung von Substratatomen statt. Diese Umverteilung wird durch die Adsorbatatome, die die Oberfläche benetzen, induziert.

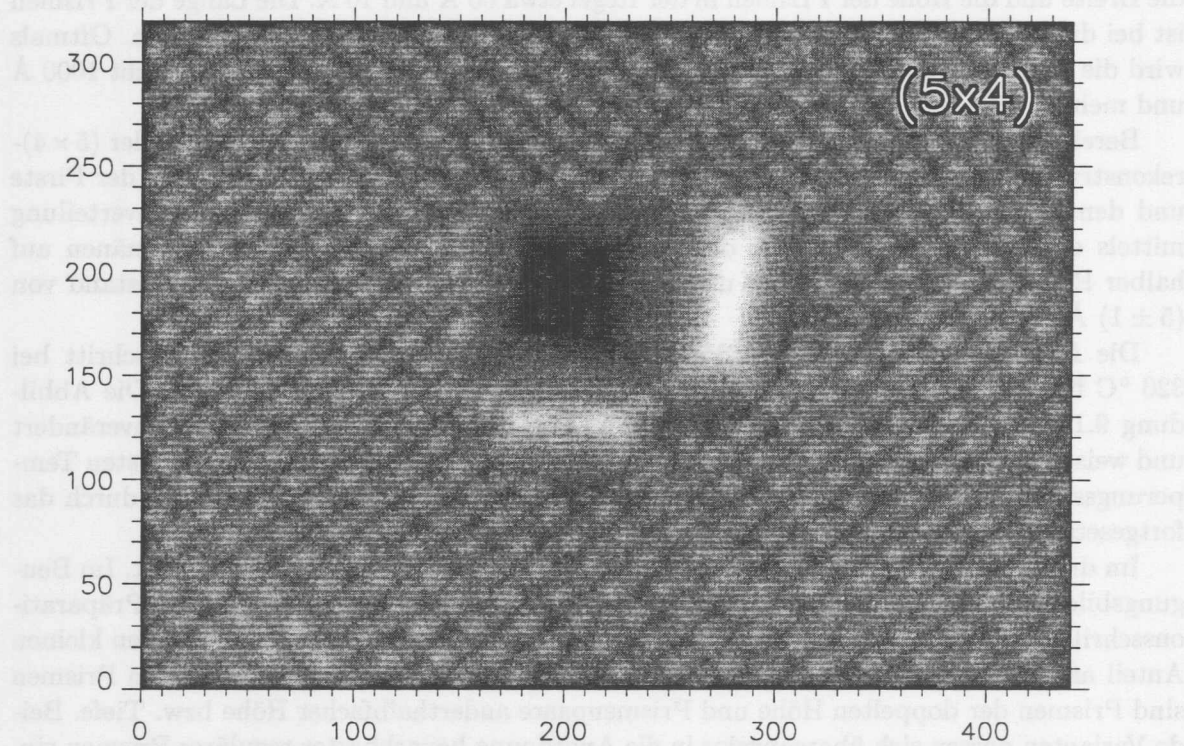


Abbildung 9.6: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach der Deposition von 1,5 ML bei einer Substrattemperatur von 320 °C. An einer Stufenkante der (5×4) -rekonstruierten Oberfläche haben sich ein pyramidenförmiger Krater und zwei prismenförmige Erhöhungen gebildet. Die Oberflächen des Kraters und der Prismen sind ausschließlich $\{103\}$ -Flächen ($U = -1,4 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

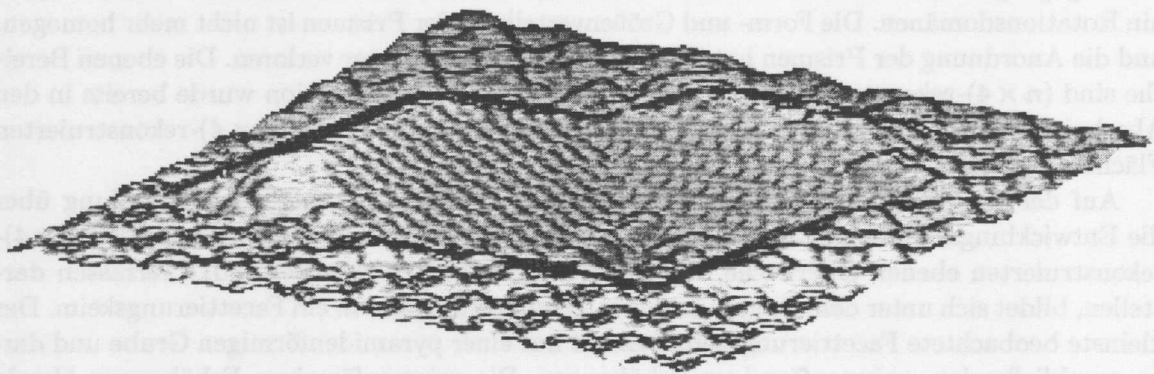


Abbildung 9.7: 3D-Darstellung eines Ausschnitts aus Abb. 9.6 (gedreht), in der die (1×1) -Überstruktur auf den $\{103\}$ -facettierten Flächen des Kraters und der beiden Prismen zu erkennen ist.

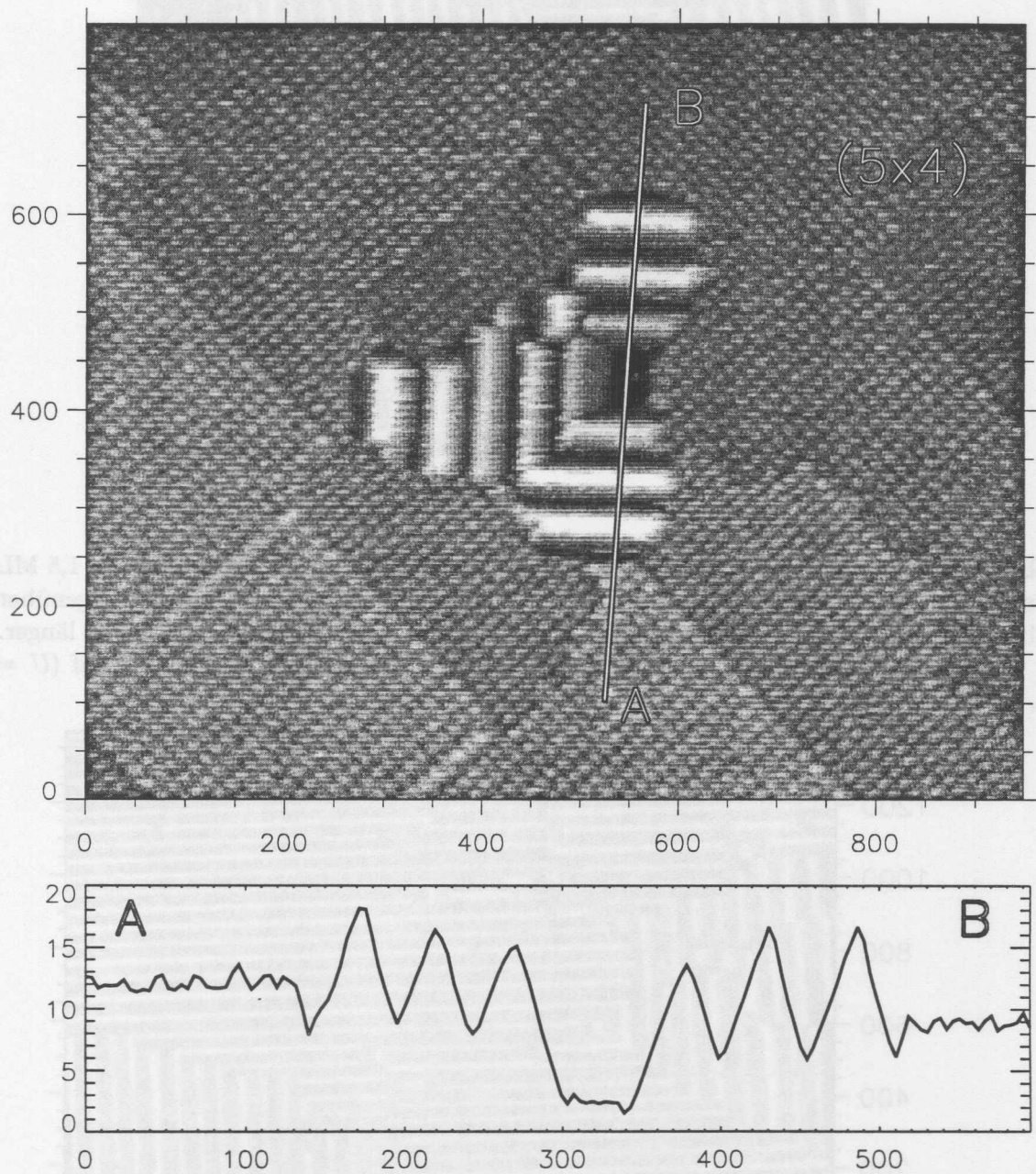


Abbildung 9.8: Oben: STM-Topographie einer weiteren Ausschnitts der Oberfläche aus Abb. 9.6, in dem die Facettierung bereits weiter vorangeschritten ist. An einen Krater schließen sich kleine Domänen länglicher Prismen an ($U = -1,4 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$). Unten: Höhenlinie entlang der Linie zwischen den Punkten A und B.

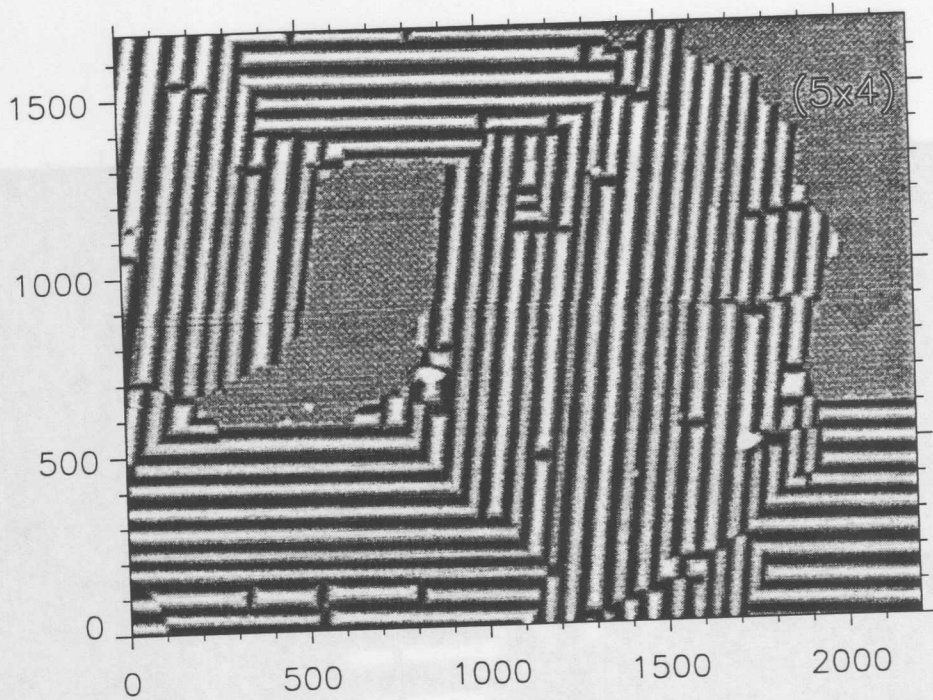


Abbildung 9.9: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach RT-Deposition von 1,5 ML In und 15 min Nachtempern bei 280 °C. Der Anteil der facettierten Fläche hat gegenüber Abb. 9.8 zugenommen. Die Prismen bilden große Domänen und sind um ein Vielfaches länger. Sie weisen jedoch i. a. die gleiche Breite und Höhe wie die Prismen in Abb. 9.8 auf ($U = -1,9 \text{ V}$, $I = 1,1 \text{ nA}$).

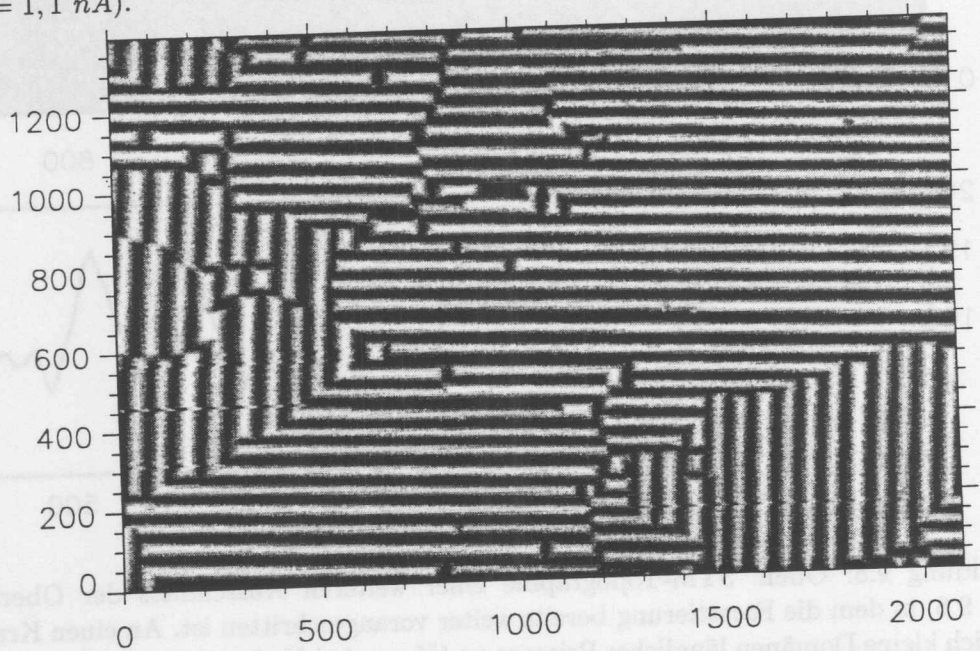


Abbildung 9.10: STM-Topographie der Oberfläche aus Abb. 9.9 nach dem zweiten Temperungsschritt (320°C, 30 min). Die Oberfläche ist vollständig mit länglichen Prismen einheitlicher Breite bedeckt ($U = -2,0 \text{ V}$, $I = 1,8 \text{ nA}$).

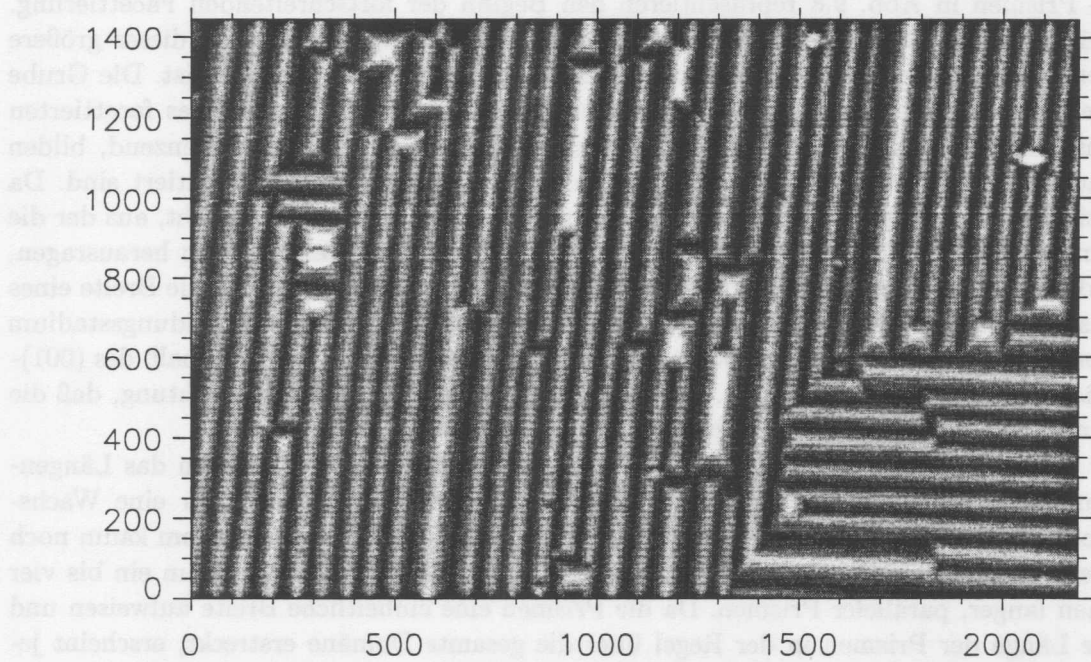


Abbildung 9.11: STM-Topographie der Oberfläche aus Abb. 9.10 nach dem dritten Temperungsschritt (350 °C, 20 min). Neben länglichen Prismen unveränderter Größe wird ein kleiner Anteil breiterer Prismen beobachtet ($U = -1,4 \text{ V}$, $I = 1,1 \text{ nA}$).

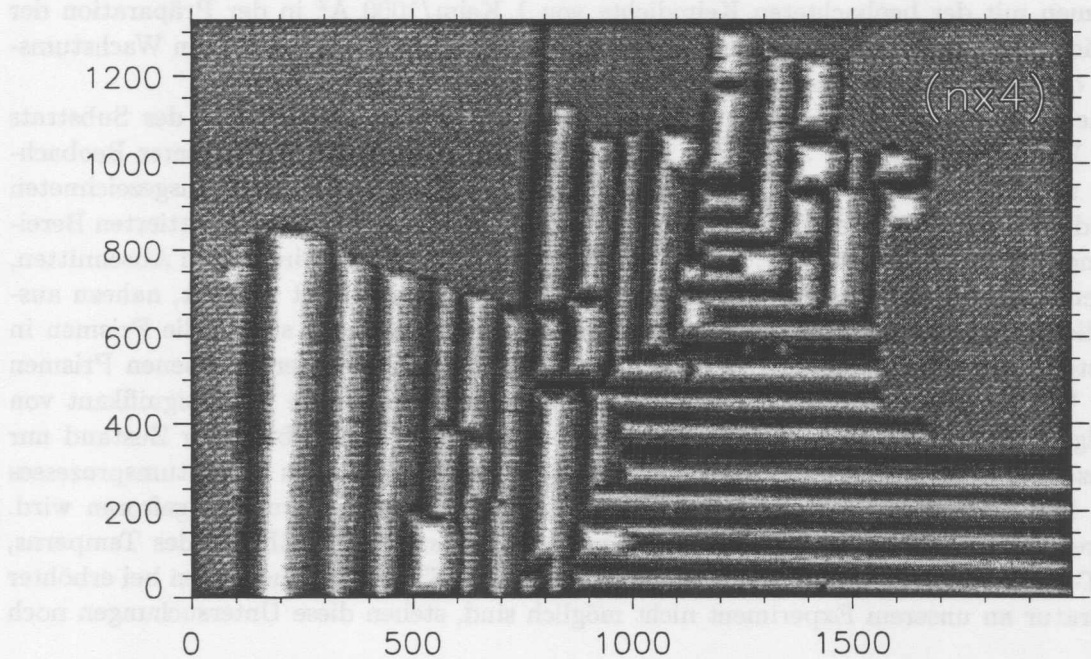


Abbildung 9.12: STM-Topographie der Oberfläche aus Abb. 9.10 nach weiterem Tempern bei 350 °C für 14 h. Ein Großteil der facettierten Fläche hat sich in eine ebene (001)-Oberfläche zurückgebildet und ist $(n \times 4)$ -rekonstruiert. Die Breite der verbliebenen Prismen ist nicht länger einheitlich und übersteigt die Anfangsbreite z. T. um ein Vielfaches ($U = -1,9 \text{ V}$, $I = 1,4 \text{ nA}$).

Die Prismen in Abb. 9.8 repräsentieren den Beginn der fortschreitenden Facettierung. Die Existenz einer Grube und die Anordnung der Prismen legen nahe, daß dieser größere facettierte Bereich aus einem Keim ähnlich dem in Abb. 9.6 hervorgegangen ist. Die Grube und die anschließenden Prismen bleiben während des Wachstumsprozesses des facettierte Bereichs zunächst unverändert erhalten. Direkt an die ersten Prismen angrenzend, bilden sich nacheinander weitere Prismen, die zu den ersten Prismen parallel orientiert sind. Da die Basis der Prismen genauso weit *unter* das Niveau der (001)-Oberfläche reicht, aus der die Prismen hervorgegangen sind, wie die Spitzen der Prismen *über* dieses Niveau herausragen, ist für die weitere Bildung der Prismen nur ein lokaler Massentransport über die Breite eines Prismas erforderlich. Die massenspendende Funktion der Grube im Keimbildungsstadium wird von jenem Teil des Raums zwischen den Prismen übernommen, der unterhalb des (001)-Oberflächenniveaus liegt ("Furche"). Besonders bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die Prismen in etwa alle die gleiche Breite bzw. Höhe aufweisen.

Zur Ausbreitung der Facettierung trägt neben der Bildung neuer Prismen das Längenzwachstum bereits gebildeter Prismen bei. Die Facettierung schreitet so über eine Wachstumsfront voran, während sich der bereits facettierte Bereich in diesem Stadium kaum noch verändert. Es bilden sich auf diese Weise ausgehend von einem Wachstumskeim ein bis vier Domänen langer, paralleler Prismen. Da die Prismen eine einheitliche Breite aufweisen und sich die Länge der Prismen in der Regel über die gesamte Domäne erstreckt, erscheint jede Domäne wie ein regelmäßiges Strichgitter. Das Stadium der fortschreitenden Facettierung endet mit dem Aufeinandertreffen der Wachstumsfronten verschiedener Domänen. Die vollständig facettierte Oberfläche wurde auf ähnliche Weise mehrmals präpariert. Die mittlere Domänengröße variierte für die einzelnen Präparationen zwischen $(500 \text{ \AA})^2$ und $(2000 \text{ \AA})^2$. Zusammen mit der beobachteten Keimdichte von 1 Keim/1000 \AA^2 in der Präparation der Oberfläche in Abb. 9.6 ist die mittlere Domänengröße gut mit dem dargestellten Wachstumsmodell der Facettierung vereinbar.

Eine konkretes Modell zur Natur und Abfolge der Umordnungsprozesse des Substrats an der Wachstumsfront auf atomarem Niveau konnte auf der Grundlage unserer Beobachtungen nicht entwickelt werden, denn unsere Aufnahmen zeigen nur einen ausgezeichneten Zustand der Prismen an der Wachstumsfront. Der Übergang zwischen den facettierten Bereichen und den ebenen (5×4) bzw. ($n \times 4$)-rekonstruierten Bereichen wird in den Abschnitten, in denen die Längsrichtung der Prismen parallel zur Wachstumsfront verläuft, nahezu ausschließlich durch Gräben gebildet (eine Ausnahme von dieser Regel stellen die Prismen in der ersten Keimbildungsphase dar, siehe Abb. 9.6) und die vordersten erhabenen Prismen an der Wachstumsfront unterscheiden sich in ihrer Höhe und Breite nicht signifikant von den folgenden Prismen innerhalb der Domänen. Vermutlich beschreibt dieser Zustand nur ein einzelnes, aber energetisch ausgezeichnetes Stadium innerhalb des Wachstumsprozesses an der Facettierungsfront, welches beim Abkühlen der Probe bevorzugt eingefroren wird. Es wäre deshalb sehr reizvoll, den Wachstumsprozeß *in situ*, also während des Temperns, mit HT-STM (High Temperature-STM) zu studieren. Da STM-Untersuchungen bei erhöhter Temperatur an unserem Experiment nicht möglich sind, stehen diese Untersuchungen noch aus.

Im Stadium der fortschreitenden Facettierung bis zur vollständigen Facettierung bilden sich die Prismen bei der vorgestellten Prozeßführung in bemerkenswert regelmäßiger Größe und Anordnung aus. Die regelmäßige Facettierung ist jedoch kein thermodynamisch stabiler Zustand, denn nach weiterem Tempnern der komplett facettierten Oberfläche wurden neben den regulären Prismen mit einer Breite von etwa 60 \AA auch größere Prismen beobachtet. Zwei Typen dieser breiteren Prismen sind in Abb. 9.13 skizziert. Die breiteren Prismen fügen

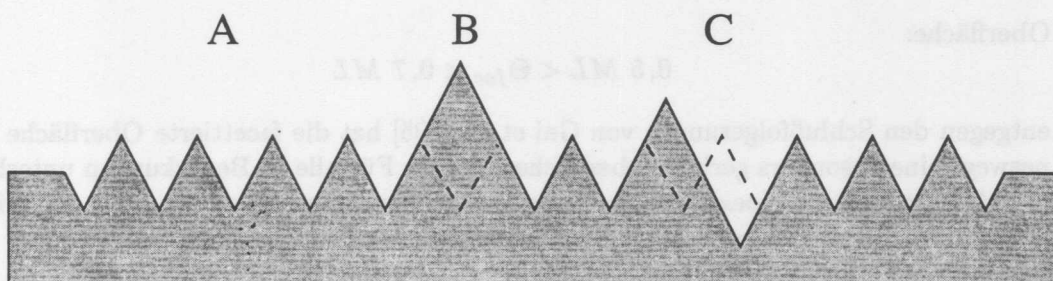


Abbildung 9.13: Regelmäßig facettierte Oberfläche (A) und Modifikationen (B,C) infolge fortgesetzten Temperns.

sich in die Anordnung der regulären Prismen ein, und ihre Breite ist durch die Breite der sie umgebenden regulären Prismen bestimmt. Für die verbliebenen regulären Prismen wurden keine Veränderungen in Form, Größe und Position beobachtet. Das Wachstum der Prismen mit steigender Temperatur ist somit offenbar kein über größere Distanzen kollektiver und korrelierter Prozeß, sondern hat lokalen Charakter und ist zunächst auf einzelne Prismen beschränkt. Durch fortgesetztes Nachtempnern bereits vollständig facettierter Oberflächen geht die Regelmäßigkeit der Anordnung der Prismen verloren.

Die Ursache des Wachstums der Prismen liegt nicht in einer Vergrößerung der facettierten Oberfläche begründet. Die facettierte Gesamtoberfläche bleibt beim Wachstum der Prismen nahezu konstant. Vielmehr nimmt die Länge der Begrenzungen zwischen den Facettenflächen pro (001)-Einheitsfläche mit der Größe der Prismen ab. Im Zusammenhang mit der Diskussion des Strukturmodells der {103}-facettierten Oberfläche wird gezeigt werden, daß die Begrenzungen zwangsläufig Dangling Bonds aufweisen, so daß größere Prismen gegenüber kleinen energetisch begünstigt sind. Für die Bildung größerer Prismen ist demgegenüber ein Transport größerer Massen von Substratatomen über weitere Strecken erforderlich. Die Morphologie der regelmäßig facettierten Oberfläche ist bei der beschriebenen Prozeßführung also maßgeblich durch die Kinetik des Facettierungsprozesses bestimmt.

Weiteres Tempnern bei 350 °C über längere Zeit oder kurzzeitiges Tempnern bei höheren Temperaturen läßt die facettierte Oberfläche wieder in eine ebene (001)-Oberfläche zerfallen. Die facettierte Oberfläche ist bei konstanter In-Bedeckung jedoch nicht thermisch instabil. Wird während des Temperns bei erhöhter Temperatur ausreichend Indium angeboten und so die Desorption des In von der Oberfläche kompensiert, bleibt die Oberfläche facettiert (siehe Abschn. 9.2.7). Die facettierte Oberfläche zerfällt vielmehr unterhalb einer kritischen Bedeckung infolge von In-Verarmung. Die resultierende (001)-Oberfläche ist weder notwendigerweise die reine (bzw. kontaminierte) Ge(001)-Oberfläche, wie von Gai et al. [205] und Sawitzki [200] berichtet wurde, noch ist die Oberfläche nach der Desorption rau oder ungeordnet. Wird das Adsorbat vollständig desorbiert, erhalten wir eine ebene und wohlgeordnete Ge(001)(2 × 1) Oberfläche. Bei frühzeitiger Unterbrechung der In-Desorption wird die Koexistenz von facettierten Bereichen und ebenen ($n \times 4$)-rekonstruierten Bereichen beobachtet (Abb. 9.12).

Aus dem Zerfall der facettierten Oberfläche in eine ($n \times 4$)-rekonstruierte Oberfläche folgen unmittelbar zwei wichtige Eigenschaften der facettierten Oberfläche:

- Die In-Bedeckung der facettierten Oberfläche ist höher als die In-Bedeckung der ($n \times 4$)-rekonstruierten Oberfläche. Zusammen mit der Beobachtung, daß die facettierte Oberfläche durch Tempnern der vollständig (5×4)-rekonstruierten Oberfläche präpariert werden kann, folgt daraus als Bedingung für die Sättigungsbedeckung Θ_{fac} der facettierten

Oberfläche:

$$0,5 \text{ ML} < \Theta_{fac} < 0,7 \text{ ML}$$

- entgegen den Schlußfolgerungen von Gai et al. [205] hat die facettierte Oberfläche keineswegs eine besonders geringe Oberflächenenergie. Für alle In-Bedeckungen unterhalb 0,5 ML gilt, daß die Koexistenz der ($n \times 4$)-rekonstruierten Oberfläche mit der reinen Oberfläche energetisch gegenüber der Koexistenz der facettierten Oberfläche mit der reinen Oberfläche begünstigt ist.

Für alle In-Bedeckungen $> \Theta_{fac}$ dagegen ist die Aussage, daß die facettierte Oberfläche die geringste freie Energie aufweist, nach unseren Beobachtungen korrekt.

Das Wachstum der In-induzierten Facetten unterscheidet sich – trotz ähnlicher Gestalt der facettierten Körper – grundsätzlich von dem der Germanium Hut-Cluster auf der Si(001)-Oberfläche. Die Hut-Cluster nukleieren und wachsen als einzelne Cluster, deren Position nicht korreliert ist. Die Hut-Cluster wechselwirken miteinander durch den Austausch von Atomen über die umgebenden Ge-Lagen (*wetting layer*) und wachsen bis zu einer kritischen Größe, welche durch die Verspannung an der Grenzschicht zwischen der Substratoberfläche und den kohärenten Clustern gegeben ist [322].

Da unsere Messungen nach unserer Kenntnis die ersten mikroskopischen Messungen zur Nukleation und Ausbreitung adsorbat-induzierter Facettierung auf niedrig-induzierten Halbleiteroberflächen darstellen, ist ein Vergleich mit verwandten Systemen nicht möglich. Dagegen sind einige experimentelle und theoretische Arbeiten zur Dynamik des Facettierungsprozesses an vizinalen (Metall-, Halbleiter- und Keramik-) Oberflächen bekannt. Auf der Grundlage von Beobachtungen zur Facettierung von Ag-Oberflächen mit optischer Mikroskopie [344] entwickelte Mullins [345] erste Modelle zur quantitativen Beschreibung der Ausbreitung der Facettierung. Er sagte voraus, daß die Facettierung mit der Nukleation *einzelner* Facetten beginnt, deren Wachstum über die Zeit durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann. STM-Messungen zur O-induzierten Facettierung vizinaler Ag(110)-Oberflächen bestätigen die Annahme, daß die Facettierung über das Wachstum einzelner Facetten voranschreitet [346].

Die Facettierung der reinen Si(111)-Oberfläche unterhalb der Temperatur des $1 \times 1 \leftrightarrow 7 \times 7$ -Phasenübergangs studierten Phaneuf et al. [347] mit LEEM und Hibino et al. [348] mit HT-STM. Während Phaneuf et al. die Nukleation einzelner (111)-Facetten beobachtet, berichtet Hibino, daß sich die (111)-Facetten bevorzugt in der Nähe bereits vorhandener Facetten bilden. Die domänenartige Ausbreitung der Facettierung ist nach AFM-Untersuchungen von Heffelfinger et al. noch deutlicher für die thermische Facettierung von $\text{Al}_2\text{O}_3(\{10\bar{1}0\})$ -Oberflächen ausgeprägt [349, 350]. Das Wachstum einer Facette verursacht eine lokale Verzerrung der Oberfläche in der Umgebung und begünstigt dadurch die Bildung einer angrenzenden Facette [348, 349]. Theoretische Arbeiten untermauern diesen Ansatz [351, 352] und sagen voraus, daß es eine kritische Facettenbreite gebe, bei der eine einzelne Facette durch lokalen Massentransport die Bildung einer angrenzenden Facette induziert [352]. Die Facettierung schreitet über das Wachstum der Domäne von Facetten einheitlicher Breite voran, bis die Domänengrenzen kollidieren.

Fortgesetztes Tempern im Stadium der vollständigen Facettierung läßt die Größe der Facetten in der Regel zunehmen (*coarsening*) und die Anordnung der Facetten gewinnt an Regelmäßigkeit [346, 349, 353]. Song et al. [353] studierten die Facettierung vizinaler Si(113)-Oberflächen nach dem Abkühlen der Probe aus der Hochtemperaturphase mittels Röntgenstreuung und beobachteten, daß der charakteristische Abstand der Facetten in der Phase des Coarsenings mit der Zeit über ein Potenzgesetz zunimmt. Der Mechanismus des Coarsenings wird auf die thermische Fluktuation von Stufenbündeln zurückgeführt. Die Kollision

von Stufenbündel bewirkt durch das Ausheilen von Kinken das Wachstum der Facetten. Die Oberfläche strebt einem geordneten Zustand mit begrenzter Facettenweite zu. Der Wert der Facettenweite ist abhängig von der Temperatur und der Vizinalität der Oberfläche. Dieses Verhalten kann durch eine Theorie beschrieben werden, nach der dem Energiegewinn während des Coarsenings durch die Auflösung von Facettenbegrenzungen ein Verlust an *elastischer Energie* entgegensteht, die durch Spannungen der Substratoberflächen induziert wird [354]. Phaneuf et al. beobachten auf der vizinalen Si(111)-Oberfläche eine einheitliche Sättigungsweite der Facetten bereits im Stadium der isolierten Facetten und führten die begrenzte Größe auf den gleichen Mechanismus zurück [347]. Baski et al. schlagen ebenfalls vor, daß ein Gleichgewicht zwischen der Energie der Facettenkanten und einer elastischen Energie die einheitliche Breite der Facetten bestimmt, welche sie auf wohlgetemperten hochvizinalen Si(113)-Oberflächen beobachten [355].

Es erscheint verlockend, die Ansätze zur Erklärung der domänenartigen Ausbreitung und der regelmäßigen Anordnung der Facettierung auf die In-induzierte Facettierung der ebenen Ge(001)-Oberfläche zu übertragen. Dem steht allerdings entgegen, daß in unseren STM-Bildern trotz atomarer Auflösung kein Anzeichen für eine Störung der ebenen Ge(001)-Oberfläche an der Facettierungsfrent zu erkennen ist und die dynamische Theorie der Ausbreitung der Facettierung auf vizinalen Oberflächen sich wegen des Fehlens des Elements "Stufenbündel" nicht ohne weiteres auf die Facettierung ebener Flächen übertragen läßt. Durch fortgesetztes Tempern in der Phase der vollständigen Facettierung (Coarsening) geht die Regelmäßigkeit verloren, was gegen die Interpretation des regelmäßigen Abstands als Eigenschaft eines energetischen Gleichgewichtszustands spricht. Weitere Argumente für unsere These, daß die regelmäßige Anordnung der Prismen auf die Kinetik des Facettierungsprozesses zurückzuführen ist, werden im Anschluß an die Darstellung der Beugungsexperimente und des Modells der In-terminierten Ge{103}-Facetten gegeben.

9.2.5 Beugung an der regelmäßig facettierten Oberfläche

Im folgenden sollen Beugungsexperimente an vollständig und regelmäßig facettierten Oberflächen vorgestellt werden. Die Untersuchung mit LEED dient der schnellen Charakterisierung der Probenoberfläche bezüglich ihrer Homogenität und einer möglichen Koexistenz facettierter Bereiche mit der ebenen (001)-Oberflächen. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß das Profil der Reflexe erste Informationen über die Gestalt und Größe der Facetten und die Regelmäßigkeit der Abfolge der facettierten Flächen offenbart. Die SXRD-Messungen ermöglichen genauere Aussagen über diese Größen und liefern insbesondere Informationen über die atomare Struktur der facettierten Oberflächen und das Spannungsfeld.

LEED-Messungen

Die in Abbildung 9.14 dargestellte Sequenz von LEED-Bildern wurde an einer Oberfläche aufgenommen, deren Präparation weitgehend der in Abb. 9.10 gezeigten Oberfläche gleicht. Auf die saubere Ge(001)(2 × 1)-Oberfläche wurden etwa 1,2 ML In bei RT aufgedampft und anschließend bei etwa 320 °C für mehrere Minuten nachgetempert. Analog zur Sequenz der LEED-Bilder der Hut-Cluster auf der Si(001)-Oberfläche in Abb. 9.2 laufen die Reflexe am äußeren Rand des Schirms aufeinander zu und vereinen sich in (c) nahezu in einem Punkt (Koinzidenz bei 53 eV). Durch Vergleich mit LEED-Bild-Sequenzen von Oberflächen mit facettierten und ebenen (001)-Oberflächen in Koexistenz oder durch Rechnung kann leicht gezeigt werden, daß der Ort der Koinzidenz der Ort eines ganzzahligen reziproken Gitterstabs der (001)-Ebene ((1,1)-, ($\bar{1}$,1)-, ($\bar{1}$, $\bar{1}$)- bzw. (1, $\bar{1}$)-Reflex) und darüber hinaus ein

Bragg-Punkt des Substratgitters ist. Die atomare Struktur der Facetten ist somit kohärent zum Substratgitter.

Die inneren Reflexe dieser Gruppe aufeinanderzulaufender Reflexe ändert bei Variation der Elektronenenergie ihre Position auf dem Schirm nicht und werden als Spekularreflexe der $\{103\}$ -Oberflächen identifiziert. Nach Abschnitt 3.2 kann mit Hilfe dieser Koinzidenz und der zugehörigen Elektronenenergie eindeutig die Orientierung der Facetten bestimmt werden. Der aus dem Beugungsbild bestimmte Neigungswinkel zwischen den Spekularreflexen der Facetten und der (001)-Ebene von $\Theta = 18 \pm 0,5^\circ$ stimmt gut mit der Identifikation als $\{103\}$ -Facetten überein.

Die Anordnung der Reflexe und die für facettierte Oberflächen charakteristische Änderung der Position der Reflexe zueinander kann durch eine einfache Überlagerung der Beugungsbilder an (1×1) -rekonstruierten (103)-, $(0\bar{1}3)$ -, (013)- und $(\bar{1}03)$ -Oberflächen erklärt werden. Eine solche Anordnung ist schematisch in Abb. 9.14.d für eine Elektronenenergie von 40 eV wiedergegeben. Analog zu einem Beugungsbild einer ebenen Oberfläche bewegen sich die Reflexe, die zur gleichen Facette gehören, mit steigender Elektronenenergie auf ihren Spekularreflex zu. Die Bahnen von Reflexen, die zu Facetten unterschiedlicher Orientierungen gehören, kreuzen sich. Die Zuordnung der Reflexe entspricht der Zuordnung von Gai et al. für die In-induzierte Facettierung der Ge(001)-Oberfläche [205] und von Zhao et al. für die Al induzierte Facettierung der Si(001)-Oberfläche [338].

Im Vergleich zu den Beugungsbildern der $\{105\}$ -facettierte Hut-Cluster Oberflächen werden mehrere Unterschiede beobachtet. Die Spekularreflexe der $\{103\}$ -Facetten befinden sich näher zum Rand des Schirms, was direkt eine Folge der größeren Neigung der $\{103\}$ -Oberflächen zur (001)-Oberfläche ist. Es werden keine Reflexe der (001)-Oberfläche beobachtet, da die Oberfläche vollständig facettiert ist und kein Zwischenraum zwischen den Prismen offen bleibt. Die Beugungsbilder weisen einen hohen Kontrast und einen geringen Hintergrund auf, was auf eine hohe Qualität der Oberfläche, aber auch auf die hohe Ordnungszahl der Streuatome zurückzuführen ist. Und schließlich ist das Profil der Facettenreflexe nicht rund, sondern länglich aufgeweitet. Bei genauer Inspektion der Reflexe kann bei geeigneter Wahl der Elektronenenergie eine Aufspaltung der Reflexe beobachtet werden.

Die anisotrope Aufweitung der Reflexe ist bedingt durch die geringe Breite der einzelnen Facettenflächen von ca. 30 Å, welche deutlich unter der Transferweite unseres LEED-Systems liegt. Die Aufspaltung der Reflexe gibt die Regelmäßigkeit der Abfolge der Facettenflächen wieder [356]. Die Distanz der Reflexe im reziproken Raum entspricht im Ortsraum einem Abstand von (60 ± 30) Å und ist mit der mittleren Breite der Prismen bei regelmäßiger Facettierung vereinbar. Diese Aufspaltung der Facettenreflexe ist bei geeignetem Neigungswinkel der Probe zum Strahl ebenfalls gut im RHEED-Bild zu erkennen, so daß die Oberfläche in Bezug auf eine regelmäßige Anordnung der Prismen bereits während der Präparation untersucht werden kann.

SXRD-Messungen

An einer weiteren vollständig und regelmäßig facettierte Probe wurden im Anschluß an eine eingehende Charakterisierung mit STM (siehe Abb. 9.19) SXRD-Messungen vorgenommen. Dazu wurde die Probe in eine transportable UHV-Kammer mit halbkugelförmigem Be-Fenster transferiert und unter Wahrung des UHV zum Diffraktometer am Strahl BW2 im HASYLAB transportiert.

Die Messungen sowie die Analyse der Meßdaten und die Modellrechnungen wurden von M. Nielsen durchgeführt und sind in Ref. [293] beschrieben. Analog zu den SXRD-Messungen

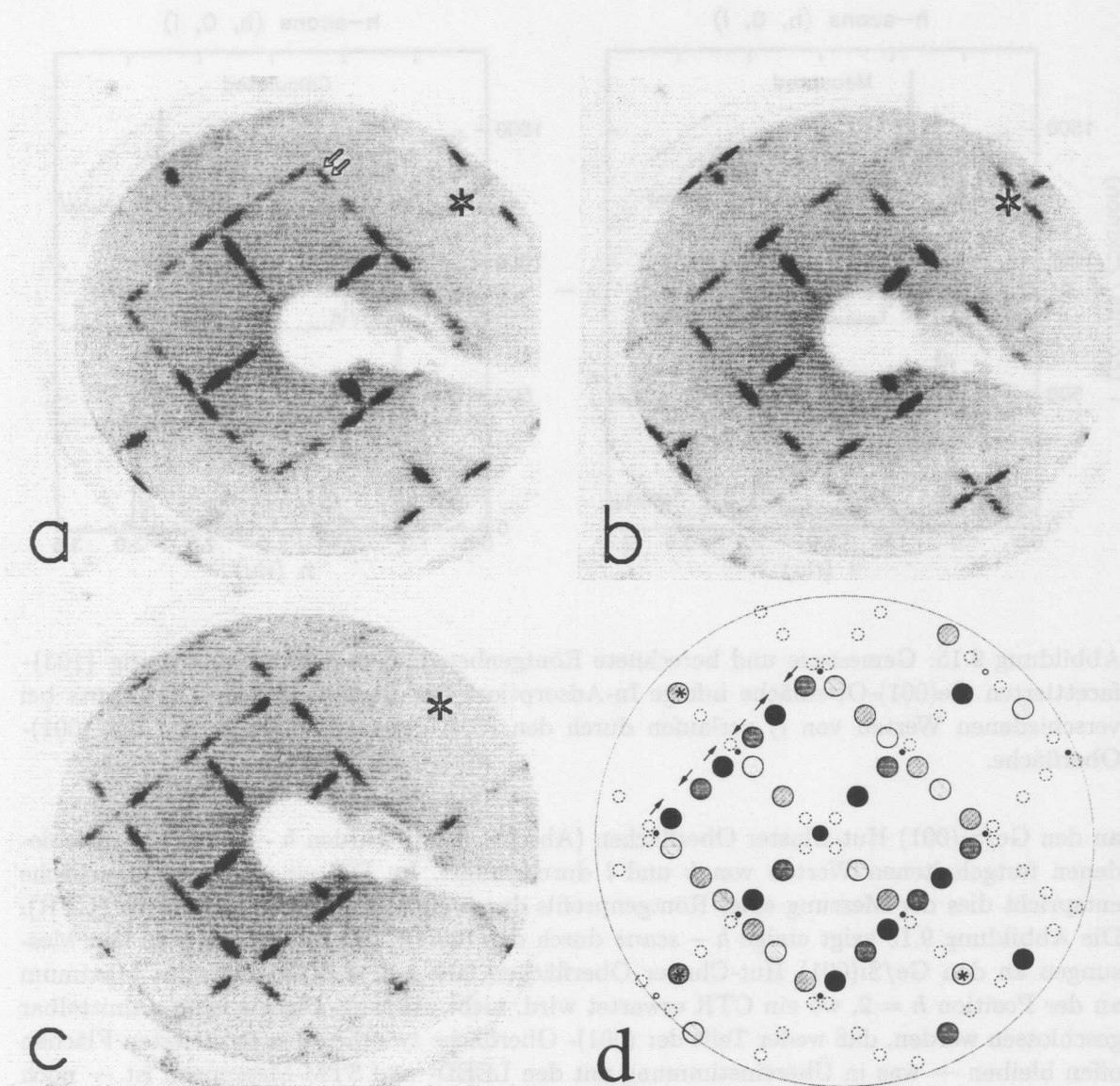


Abbildung 9.14: LEED-Bilder einer nach In-Deposition vollständig und regelmäßig $\{103\}$ -facettierten Ge(001)-Oberfläche (a)-(c) und ihre schematische Repräsentation (d). Die Elektronenenergie beträgt (a) 40 eV, (b) 45 eV und (c) 51 eV. Der (0,0)-Reflex einer Facettenorientierung ist in (a)-(c) mit einem * gekennzeichnet. Die Pfeile in (a) weisen exemplarisch auf aufgespaltene Reflexe infolge der regelmäßigen Anordnung der Facetten. (d) Schematische Repräsentation eines LEED-Bildes der facettierten Oberfläche bei 40 eV. Die schwarzen Kreise markieren die Position der ganzzahligen Reflexe der (001)-Oberfläche. Die großen Kreise geben die abgebildeten Reflexe der facettierten Oberflächen allen vier Orientierungen wieder. Die kleinen Kreise vervollständigen die periodische Anordnung der Reflexe, werden aber nicht beobachtet. Die (0,0)-Reflexe der Facetten sind mit einem * gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die Bewegungsrichtung der Reflexe bei Erhöhung der Elektronenenergie.

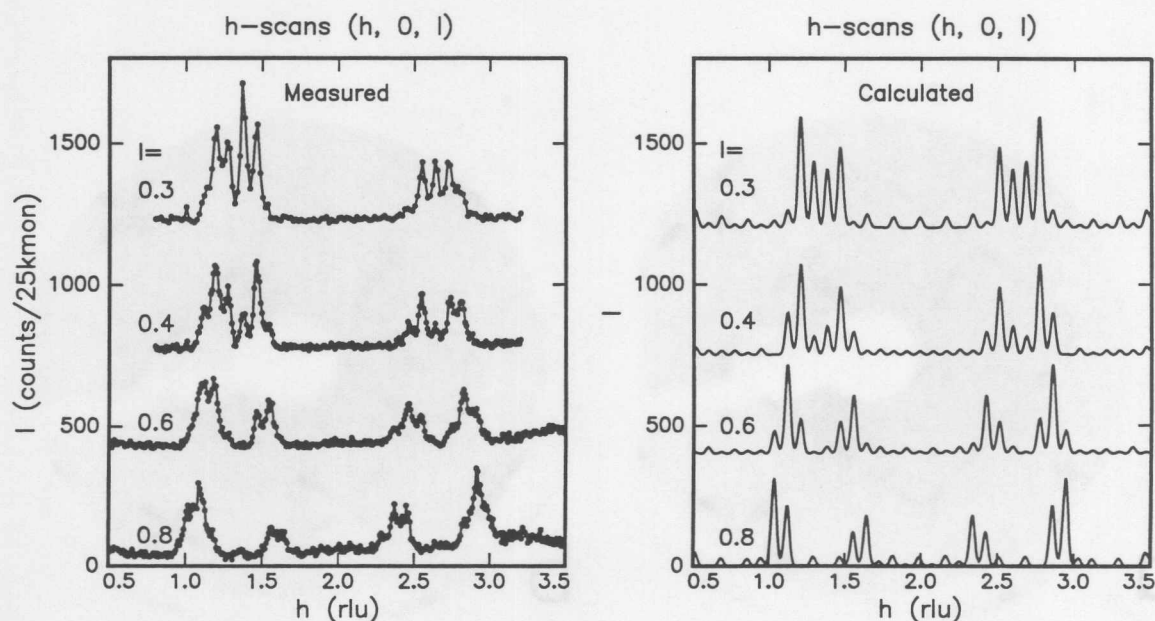


Abbildung 9.15: Gemessene und berechnete Röntgenbeugungsprofile der vollständig $\{103\}$ -facettierten Ge(001)-Oberfläche infolge In-Adsorption. Die Beugungsprofile (h -scans bei verschiedenen Werten von l) verlaufen durch den $(20l)$ crystal truncation rod der (001)-Oberfläche.

an den Ge/Si(001) Hut-Cluster Oberflächen (Abschn. 9.1.6) wurden h -scans bei verschiedenen festgehaltenen Werten von k und l durchgeführt. Im Fall einer ebenen Oberfläche entspricht dies der Messung eines Röntgenprofils durch einen *crystal truncation rod* (CTR). Die Abbildung 9.15 zeigt einige h -scans durch den $(20l)$ CTR. Im Vergleich zu den Messungen an den Ge/Si(001) Hut-Cluster Oberflächen fällt auf, daß ein zentrales Maximum an der Position $h = 2$, wo ein CTR erwartet wird, nicht existiert. Daraus kann unmittelbar geschlossen werden, daß weder Teile der (001)-Oberfläche zwischen den facettierten Flächen offen bleiben — was in Übereinstimmung mit den LEED- und STM-Messungen ist — noch eine ausgezeichnete Grenzfläche zwischen der Basis der Prismen und dem Substratvolumen existiert, für die die SXRD wegen der großen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ebenfalls empfindlich sein sollte. Der Kristallstruktur des Ge-Volumens wird in den Prismen demnach bis zur Oberfläche fortgeführt.

Die Form der beobachteten Maxima wird durch Satellitenmaxima dominiert, die analog zur Reflexaufspaltung in den LEED-Bildern durch die Regelmäßigkeit der Anordnung der Prismen hervorgerufen wird. Eine Asymmetrie äquivalenter Facettenreflexe, wie sie für die Beugungsprofile der Ge/Si(001) Hut-Cluster Oberflächen charakteristisch ist, wird nicht beobachtet. Insbesondere die Ergebnisse der Messungen nahe dem $(4\ 0\ 0)$ Bragg-Punkt (o. Abb.) zeigen, daß die Verspannung in den Prismen sehr klein ist ($< 1\%$).

Für die Modellrechnung wurde deshalb angenommen, daß alle Ge-Atome Positionen des idealen Ge-Gitters einnehmen. Die Oberfläche wird ausschließlich durch $\{103\}$ -Facetten begrenzt, die die Seitenflächen von Prismen darstellen. Die Prismen weisen eine einheitliche Größe auf (Breite $63\ \text{\AA}$, Länge $1000\ \text{\AA}$) und grenzen aneinander. Durch ihre regelmäßige Anordnung bilden sie eine Überstruktur. Die Einheitszelle für die Strukturfaktorberechnungen

entspricht einem vollständigem Prisma. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 9.15 den experimentellen Daten gegenübergestellt. Um eine akzeptable Übereinstimmung der relativen Intensitäten der vier Hauptmaxima zu erzielen, war es notwendig, In-Atome in die Rechnung mit einzubeziehen. Die In-Atome terminieren die $\{103\}$ -Flächen gemäß einem Modell, welches im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

9.2.6 Strukturmodell der $\{103\}$ -facettierten Oberfläche

In Abschnitt 9.2.4 wurde anhand einer Folge von STM-Messungen gezeigt, daß die Inbedeckte Ge(001)-Oberfläche nach geeigneter Präparation nicht länger als ebene Fläche (bzw. als schuppige Fläche bei höherer Stufendichte) zu beschreiben ist, sondern als Mosaik prismenförmiger Objekte. Die Oberflächen der Prismen sind atomar eben. Ihre Neigung und Orientierung zur (001)-Ebene lassen darauf schließen, daß es sich um $\{103\}$ -Oberflächen handelt. Da das Höhniveau der Oberfläche nach der Facettierung, gemittelt über die Fläche mehrerer Prismen, erhalten bleibt, stellen die Prismen eine lokale Verwerfung der Substratoberfläche dar und bestehen nicht vollständig aus Adsorbatatomen. Die Ergebnisse der LEED- und SXR-D-Messungen unterstreichen die Identifizierung der Prismenflächen als $\{103\}$ -Facetten. Die SXR-D-Messungen zeigen eindeutig, daß die Kristallstruktur des Substrats in den Prismen unverändert fortgeführt wird und lediglich ihre Oberfläche durch In-Atome terminiert ist.

Die ideale (103)-Oberfläche kann wie die Oberflächen der äquivalenten Orientierungen ($\bar{1}03$), $(0\bar{1}3)$ und (013) als hochvizinale (001)-Oberfläche verstanden werden. Die Abbildung 9.16 zeigt in einer schematischen Darstellung zwei aneinandergrenzende ($\bar{1}03$)- bzw. (103)-Flächen in Projektion auf die (001)-Ebene (Aufsicht) und in Projektion auf die (010)-Ebene (Schnitt). Die ($\bar{1}03$)-Fläche (links) stellt die unbedeckte ideale Fläche dar, während die (103)-Fläche (rechts) bereits In-terminiert ist. Die Stufen zwischen den (001)-Terrassen verlaufen in $[010]$ -Richtung, also unter 45° zur Richtung der Dimerreihen auf der ebenen (001)-Oberfläche. Die Breite der Terrassen beträgt $\frac{3}{4}a_0$ ($4,25 \text{ \AA}$). Die oberste Ge-Atomlage auf jeder Terrasse wird von zwei Reihen von Ge-Atomen gebildet, die parallel zu den Stufenkanten angeordnet sind. Die Ge-Atome der ersten Reihe befinden sich an den unteren Stufenkanten. Sie binden zu zwei Atomen der nächst tieferen Ge-Lage und zu einem Ge-Atom der nächst höheren Terrasse, so daß die Ge-Atome an den unteren Stufenkanten jeweils ein Dangling Bond aufweisen. Die Atome der zweiten Reihe bilden die obere Stufenkante. Sie binden zu zwei Ge-Atomen der nächst tieferen Lage und weisen zwei Dangling Bonds auf. Der Abstand der Atome innerhalb der Reihen beträgt $1a_0$ ($5,66 \text{ \AA}$). Die Ge-Atome auf aufeinanderfolgenden Terrassen sind alternierend versetzt angeordnet. Die Länge einer (1×1) -Einheitszelle der $\{103\}$ -Oberfläche beträgt somit $\sqrt{10}/2a_0$ ($8,95 \text{ \AA}$) und in Projektion auf die (001)-Ebene $\frac{3}{2}a_0$ ($8,49 \text{ \AA}$). Eine (1×1) -Einheitszelle ist mit durchgezogenen Linien eingezeichnet. Eine Beschreibung der $\{103\}$ -Facetten als ebene (103)-Oberfläche wird in Abschn. 10.2 gegeben.

Unser Modell der In-terminierten Ge(103)-Oberfläche ergibt sich aus dem Modell der idealen (103)-Oberfläche, indem die Stufenkanten der (001)-Terrassen im Abstand von $1a$ mit In-Atomen besetzt werden. Jedes In-Atom bindet an zwei Atome einer unteren Terrasse und ein Atom einer oberen Terrasse. Die beste Übereinstimmung der SXR-D-Daten mit den Simulationsrechnungen ergibt sich für eine nahezu zentrale Position der In-Atome zwischen den drei Ge-Atomen [293]. Die In-Atome sättigen alle Dangling Bonds der Ge-Atome ab, ohne extreme Abweichungen von den angestrebten Bindungswinkeln und -Längen hervorzurufen. Die Oberfläche bleibt in Übereinstimmung mit den STM, LEED und SXR-D-Beobachtungen (1×1) -rekonstruiert, und jede (1×1) -Einheitszelle enthält zwei In-Atome. Die In-Bedeckung beträgt in diesem Modell bezogen auf die (103)-Fläche 2 ML_{103} und bezogen

auf die (001)-Fläche 0,63 ML_{001} . Unter Vernachlässigung der Relaxation der Substratome ist die Bindungsgeometrie der In-Atome zu den nächsten Substratomen identisch mit der Bindungsgeometrie der In-Atome in den Rekonstruktionen $Ge(001)(5 \times 4)$, $Ge(001)(n \times 4)$ und $Si(001)(3 \times 4)$. Die Abstände der In-Atome zu ihren nächsten In-Nachbarn sind in der $(103)(1 \times 1)$ -Struktur jedoch größer.

Unser Modell entspricht weitgehend dem Modell von Gai et al. für die In-terminierten $Ge\{103\}$ -Facetten [205]. Gai et al. ersetzen allerdings die In-Atomen in jeder zweiten Reihe durch Ge-Atome und die In-Bedeckung reduziert sich auf 0,32 ML_{001} . Sie erklären dadurch gleichermaßen ihre STM-Abbildungen, in der jede zweite Reihe von Erhöhungen dunkler erscheint und ihre AES-Ergebnisse, nach der die Facettierung in einem Bedeckungsbereich von 0,6-0,2 $ML_{(001)}$ beobachtet wird. Ihr Modell ist identisch mit dem Modell der Al-induzierten $Si\{103\}$ -Facetten, welches Zhao et al. auf der Grundlage von LEED- und AES-Messungen vorgeschlagen haben [338].

Diese Modellvariante mit halber In-Bedeckung ist mit unseren Beobachtungen zur In-Bedeckung facettierter Oberflächen nicht vereinbar. Die facettierte Oberfläche kann ohne weitere In-Deposition durch Tempern der vollständig (5×4) -rekonstruierten Oberfläche präpariert und durch weiteres Tempern in eine vollständig $(n \times 4)$ -rekonstruierte Oberfläche überführt werden. Die In-Bedeckung der facettierten Oberfläche muß deshalb zwischen der Sättigungsbedeckung der (5×4) -rekonstruierten Oberfläche (0,7 ML) und der Bedeckung der $(n \times 4)$ -rekonstruierten Oberfläche (0,5 ML) liegen. Diese Bedingung wird von unserem Modell erfüllt. Die Bedeckung im Modell von Gai et al. liegt jedoch erheblich unterhalb der Bedeckung der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion. Weitere Unterstützung erfährt unsere Modellvariante durch die Beobachtungen von Knall et al. und Li et al. am verwandten System In/Si(001). Knall et al. beobachten eine (partielle) In-induzierte $\{103\}$ -Facettierung gemäß ihren AES-Messungen nur auf Oberflächen mit In-Bedeckungen $>0,5$ ML [184]. Li et al. beobachten $\{103\}$ -facettierte Stufenbündel auf vizinalen Si(001)-Oberflächen ebenfalls nur für In-Bedeckungen, die die Sättigungsbedeckung der (3×4) -Rekonstruktion (0,5 ML) übersteigen [191].

Die hochaufgelösten STM-Bilder der facettierten Oberflächen unserer Gruppe und von Gai et al. weisen keine grundsätzlichen Unterschiede auf. Sie zeigen zwei Erhöhungen pro Einheitszelle. Die beiden Erhöhungen sind in Richtung der langen Seite der Elementarzelle bzw. in Richtung der Spitze der Prismen zueinander versetzt angeordnet und geben die Anordnung der In-Atome der Adlage in unserem Modell oder auch der Ge-Atom der idealen (103) -Oberfläche gut wieder. Die zwei Erhöhungen pro Elementarzelle erscheinen in einigen Abbildungen identisch, während in anderen ein deutlicher Höhenkontrast beobachtet wird. Nach Gai et al. ist der Kontrast abhängig von der Tunnelspannung. Bei der Abbildung der unbesetzten Zustände (+1,6 V) wird ein Kontrast beobachtet und bei der Abbildung der besetzten Zustände (-1,6 V) nicht.

Nach unseren Erfahrungen der Zustand der Tunnelspitze bzw. die Orientierung der Facetenoberfläche zur Tunnelspitze ein entscheidender Faktor für die Abbildung der Erhöhungen. Abbildung 9.17 zeigt eine Aufnahme eines Ausschnitt der Oberfläche aus Abb. 9.6 bei Abbildung der unbesetzten Zustände (+1,4 V) in 3-D Darstellung. Der Ausschnitt umfaßt vier $\{103\}$ -Facettenflächen mit drei verschiedenen Orientierungen. Obwohl die Tunnelparameter für die Abbildung der Flächen naturgemäß identisch sind, erscheinen die beiden Erhöhungen jeder (1×1) -Zelle auf Fläche (A) gleich, auf Fläche (B) mit unterschiedlicher Höhe und auf Fläche (C) in leicht versetzter Anordnung. Es ist wenig wahrscheinlich, daß die Struktur auf den benachbarten Flächen unterschiedlich ist. Vielmehr sind die Facettenflächen unterschiedlich zur Tunnelspitze orientiert, so daß unter der Annahme einer asymmetrischen Spitze eine abweichende Darstellung resultieren kann.

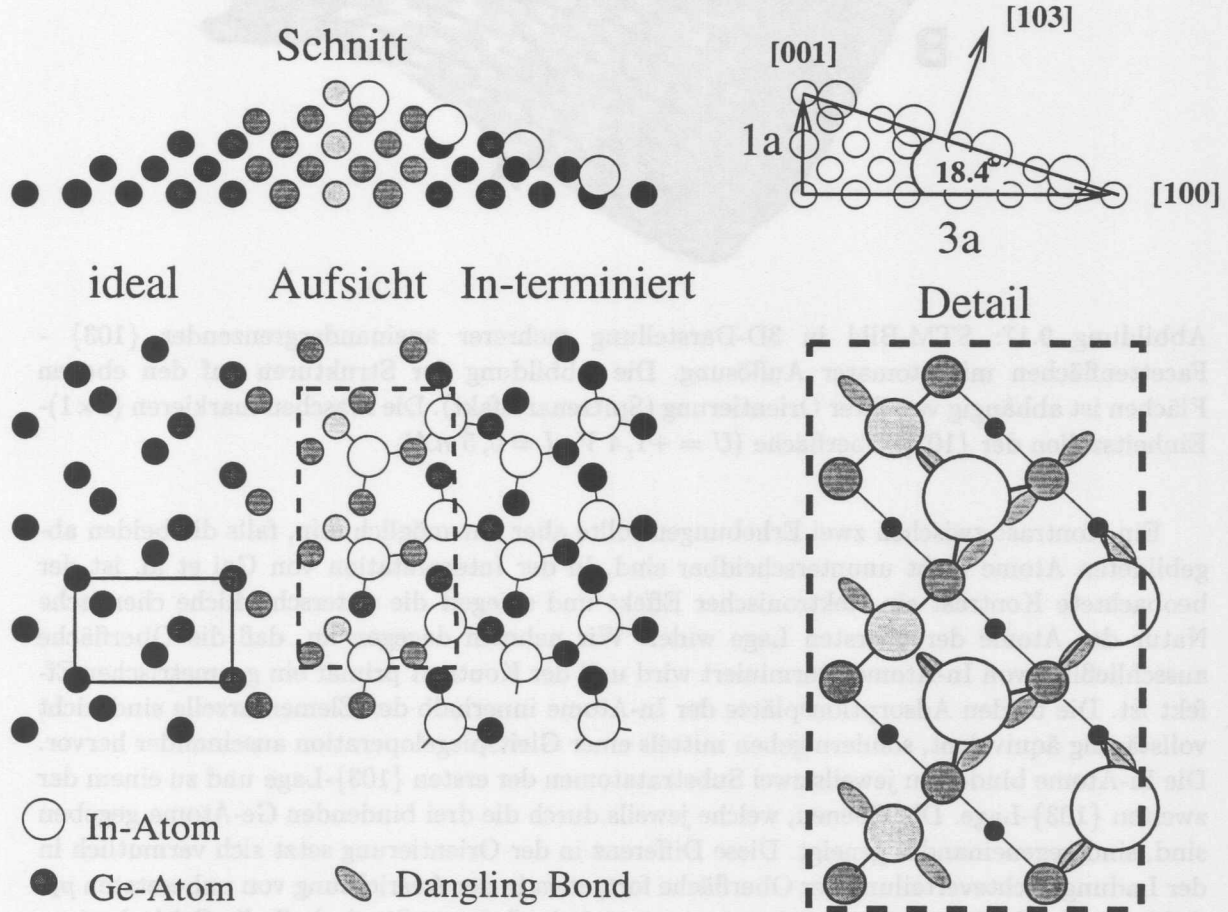


Abbildung 9.16: Schematisches Modell der idealen (links) und In-terminierten {103}-facettierten Ge(001)-Oberfläche. Die Graustufen in der Darstellung der Aufsicht unterstützen die Zuordnung der Atome zu (001)-Lagen verschiedener Höhe. Eine (1×1) -Einheitszelle der {103}-Oberfläche ist mit durchgezogenen Linien eingezeichnet.

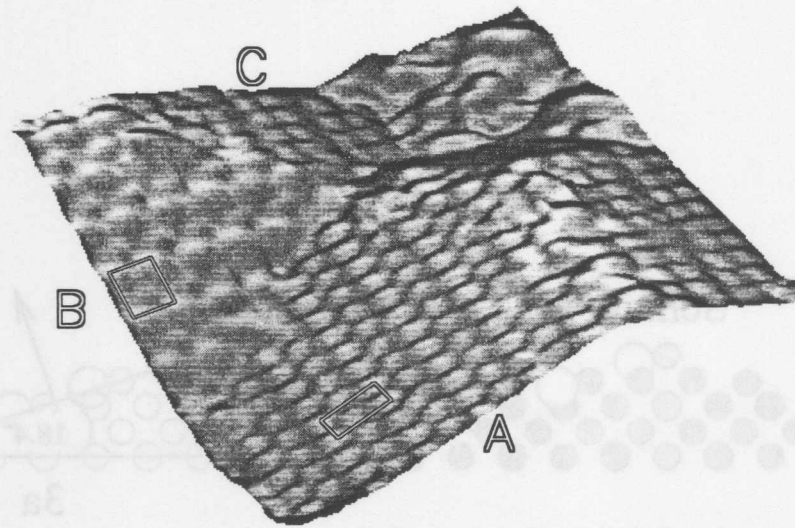


Abbildung 9.17: STM-Bild in 3D-Darstellung mehrerer aneinandergrenzender $\{103\}$ - Facettenflächen mit atomarer Auflösung. Die Abbildung der Strukturen auf den ebenen Flächen ist abhängig von ihrer Orientierung (Spitzenartefakt). Die Maschen markieren (1×1) -Einheitszellen der $\{103\}$ -Oberfläche ($U = +1,4 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$).

Ein Kontrast zwischen zwei Erhebungen sollte aber nur möglich sein, falls die beiden abgebildeten Atome nicht ununterscheidbar sind. In der Interpretation von Gai et al. ist der beobachtete Kontrast ein elektronischer Effekt und spiegelt die unterschiedliche chemische Natur der Atome der obersten Lage wider. Wir nehmen dagegen an, daß die Oberfläche ausschließlich von In-Atomen terminiert wird und der Kontrast primär ein geometrischer Effekt ist. Die beiden Adsorptionsplätze der In-Atome innerhalb der Elementarzelle sind nicht vollständig äquivalent, sondern gehen mittels einer Gleitspiegeloperation auseinander hervor. Die In-Atome binden zu jeweils zwei Substratatomern der ersten $\{103\}$ -Lage und zu einem der zweiten $\{103\}$ -Lage. Die Ebenen, welche jeweils durch die drei bindenden Ge-Atome gegeben sind, sind gegeneinander geneigt. Diese Differenz in der Orientierung setzt sich vermutlich in der Ladungsdichteverteilung der Oberfläche fort, etwa in der Ausrichtung von unbesetzten p_z -Orbitalen der In-Atome. Eine geeignet asymmetrische Spitze sollte deshalb die Orbitale einer Orientierung bevorzugt abbilden können. Bezüglich einer anderen Orientierung der Facettenfläche ist die asymmetrische Spitze dagegen annähernd symmetrisch und beide Erhöhungen werden gleich abgebildet. Die Möglichkeit der Abbildung eines Kontrastes zwischen Oberflächenatomen, die sich allein durch die Orientierung ihrer Bindungen zu Nachbaratomen unterscheiden, ist bekannt [357].

Eine Abhängigkeit der Abbildung des Kontrastes von der Tunnelspannungspolarität wurde von uns ebenfalls beobachtet, jedoch tragen die Beobachtungen nicht zu einer Vereinfachung des Bildes bei. Die Abbildung 9.7 zeigt dieselbe Oberfläche wie Abb. 9.17 nach dem Wechsel der Tunnelspannungspolarität. Die linke Facette in Abb. 9.7 entspricht der Fläche (B) in Abb. 9.17 und die rechte Facette der Fläche (A). Mit dem Wechsel der Tunnelspannungspolarität von positiver Probenspannung zu negativer Probenspannung wechselt die Abbildung der Erhöhungen auf Fläche (A) von identisch zu unterscheidbar, während sie gleichzeitig auf Fläche (B) von unterscheidbar zu identisch wechselt. In Abschnitt 10.5 wird gezeigt werden, daß auf der ebenen $\text{Ge}(103)(1 \times 1)$ -In Oberfläche die zwei Erhebungen pro Elementarzelle im

allgemeinen bei allen verwendeten Tunnelspannungen ununterscheidbar sind.

Das Modell der Facettenflächen erklärt das Bestreben der Oberfläche zu facettieren, da nach dem Modell alle Dangling Bonds des Substrates durch die Bindung an In-Atome abgesättigt sind, die In-Atome ihre planare dreifach zum Substrat koordinierte Bindungsgeometrie einnehmen können und gleichzeitig die Verspannung des Substrates nach den SXRDMessungen gering ist. Das Modell erklärt jedoch eine bemerkenswerte Eigenschaft der facettierten Oberfläche nicht, nämlich die (bei geeigneter Präparation) homogenen Größenverteilungen der Prismen. Die Beschreibung der facettierten Oberfläche durch ein Modell für die Facettenflächen allein ist jedoch unvollständig und vernachlässigt die Begrenzungen zwischen den Facettenflächen an der Basis der Prismen, an ihren Firsten und die seitlichen Begrenzungen der Facettenflächen.

Sofern, wie im Modell in Abb. 9.16 dargestellt, die oberste Terrasse der Prismen durch eine einzelne Substratomreihe gebildet wird, ist es möglich, auch an den Firsten alle Dangling Bonds der Substratome durch Bindungen an In-Atome abzusättigen. Für alle anderen Begrenzungen ist dies nicht möglich. Es bleiben zwangsläufig Dangling Bonds des Substrats offen oder es greifen andere Rekonstruktionsmechanismen wie Dimerisierung.

Aus den STM-Bildern konnten keine weiteren Informationen über die Begrenzungen gewonnen werden. Es ist jedoch auffällig, daß in einigen Bildern wie Abb. 9.8 die Firste einiger Prismen vollständig regelmäßig abgebildet werden, während die Firste anderer Prismen mit Defekten dekoriert erscheinen. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß sich die Struktur der Oberfläche auf den Firsten unterscheidet und neben den Prismen mit einer einzelnen obersten Substratomreihe auch Prismen mit einer doppelten obersten Substratomreihe gebildet werden, deren Firste weniger inert gegen Restgaskontamination sind.

Die Länge der Begrenzungen der Facettenflächen und der Umfang des mit der Facettierung verbundenen Massentransports bilden zwei wichtige Größen, mit Hilfe derer ein qualitatives Verständnis der Abhängigkeit der Größe der Prismen von der Temperatur entwickelt werden kann. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß bei niedrigen Temperaturen in der Phase der fortschreitenden Facettierung lange schmale Prismen entstehen und durch ein Nachtempern der vollständig facettierten Oberfläche die Größe einzelner Prismen zunimmt. Die Gesamtfläche der Facetten wird dadurch kaum berührt, es sinkt jedoch die Gesamtlänge der Begrenzungen zwischen den Facettenflächen. Unter der Annahme, daß die Oberflächenenergie der Begrenzungen höher als die der facettierten Fläche ist, sinkt die Oberflächenenergie durch die Vergrößerung der Prismen und die Oberfläche strebt ihrem thermischen Gleichgewicht entgegen. Für die Bildung größerer Prismen ist jedoch ein größerer Massentransport über weitere Strecken erforderlich. In der Phase der fortschreitenden Facettierung, in der die Reduktion der Oberflächenenergie durch die Zunahme der facettierten Gesamtfläche dominiert wird, bilden sich deshalb lange schmale Prismen, da die facettierte Fläche bei gleichem Massentransport umgekehrt proportional zur Prismenbreite zunimmt. In diesem stark vereinfachten Bild des Facettierungsprozesses ergibt sich die Facettengröße demnach als Kompromiß aus notwendigem Massentransport und der Dichte der Begrenzungen der Facettenflächen.

9.2.7 Abhängigkeit der Prismenbreite von der Präparation

Zur Untermauerung unserer These, nach der die Oberflächenenergie wesentlich von der Gesamtlänge der Begrenzungen zwischen den Facettenflächen abhängt, der Prozeß der Facettierung dabei aber durch die Kinetik begrenzt ist, wurden weitere Experimente zur Facettierung durchgeführt, in denen unterschiedliche Temperaturen für den Prozeß der fortschreitenden

Facettierung gewählt wurden. Durch die Erhöhung der Temperatur und damit des potentiellen Massentransports in der Phase der fortschreitenden Facettierung sollte es bei kinetischer Begrenzung der Facettenbreite möglich sein, die Breite einzelner Prismen zu erhöhen und gleichzeitig eine regelmäßige Anordnung von Prismen homogener Breite zu erreichen. Die Breite der Prismen, also die "Weite des Strichgitters" sollte durch die Wahl der Temperatur bestimmt werden können. Im folgenden werden erste Experimente zu dieser Thematik dargestellt.

Die Abbildungen 9.18-9.21 zeigen STM-Bilder und Höhenprofile von vier verschiedenen Präparationen vollständig facettierter Ge(001)-Oberflächen. Die Größe der dargestellten Ausschnitte beträgt jeweils $(2000 \times 1000) \text{ \AA}^2$. Die Höhenlinien erstrecken sich jeweils über die Breite von zehn Prismen. Sie wurden durchgehend in Scanrichtung ausgeführt, um eine Verfälschung der Abstandsmessung durch Drift zu minimieren.

Die Präparation in Abb. 9.18 zeigt hinsichtlich der Homogenität der Prismenbreiten und der Größe der Domänen paralleler Prismen die besten Ergebnisse. Auf die Ge(001)-Oberfläche wurden etwa 1,5 ML In bei RT aufgedampft und für einigen Minuten bei 280 °C nachgetempert. Die Temperatur von 280 °C stellt nach unseren Erfahrungen die untere Grenze dar, für die eine vollständige Facettierung erreicht werden kann. Die Domänengröße langer paralleler Prismen homogener Breite beträgt typisch $(1000 \times 1000) \text{ \AA}^2$, wobei auch Domänen bis zu einer Größe von $(5000 \times 5000) \text{ \AA}^2$ beobachtet wurden. Die Dichte von Defekten in Form breiterer und dabei in der Regel kürzerer Prismen ist gering. Die Höhenlinie zwischen den Punkten A und B im defektfreien Bereich zeigt eine über zehn Prismen gemittelte Prismenbreite von 61 Å an. Da in den Prismen das Substratgitter fortgeführt wird, muß die Breite der Prismen ein Vielfaches von $\frac{3}{4}a_0$ (4,25 Å) betragen. Der gemessene Wert ist gut vereinbar mit einer Prismenbreite von $16 \times 4,25 \text{ \AA}$. Bei genauerer Betrachtung ist die Breite der Prismen auch in den defektfreien Bereichen nicht vollständig konstant, sondern weist gelegentlich Abweichungen vom mittleren Wert auf.

Die Oberfläche in Abb. 9.19 wurde durch Deposition von 1,5 ML In bei RT und dreiminütigem Nachtempern bei 350 °C präpariert. An dieser Oberfläche wurden die SXRD-Messungen vorgenommen. Trotz der im Vergleich zur vorherigen Präparation höheren Temperatur des Tempervorgangs ist die mittlere Prismengröße in den homogen erscheinenden Bereichen mit ca. 60 Å nahezu unverändert. Die Dichte einzelner breiterer Prismen ist im Vergleich höher, und in den homogen erscheinenden Bereichen sind lokale Abweichungen der Prismenbreiten vom mittleren Wert häufiger. Die über die linken fünf Prismen des Höhenprofils gemittelte Prismenbreite beträgt 64 Å und über die rechten fünf Prismen 56 Å.

Eine größere mittlere Prismenbreite konnte durch Präparation bei 450 °C erzielt werden. Für Substrattemperaturen jenseits 380 °C besteht das Problem, daß von der Oberfläche merklich In desorbiert und die Facettierung in kurzer Zeit wieder zerfällt. Deshalb wurde das Adsorbat in der in Abb. 9.20 dargestellten Präparation nicht bei RT deponiert und nachgetempert, sondern im Desorptionsgleichgewicht bei 450 °C aufgedampft. Die Depositionsrate wurde dafür um eine Größenordnung auf 0,2 ML/s erhöht. Die Anordnung der Prismen ist im Vergleich zu den obigen Präparationen bei geringeren Temperaturen durch das Auftreten einzelner großer Prismen mit Breiten bis 250 Å und durch Domänen mit Prismen uneinheitlicher Orientierung und Größenverteilung weniger regelmäßig (Abb. 9.20 rechts). Der größte Teil der Oberfläche zeigt Domänen langer paralleler Prismen. Die Breite der Prismen in diesen Bereichen variiert zwischen 80 Å und 120 Å und beträgt im Mittel 110 Å.

Eine signifikant kleinere Prismenbreite wurde durch In-Deposition bei einer Substrattemperatur von 350 °C erzielt (Abb. 9.21). Im Vergleich zu den Oberflächen, die durch RT-Deposition und Nachtempern präpariert wurden, sind die Prismen durch das Auftreten von

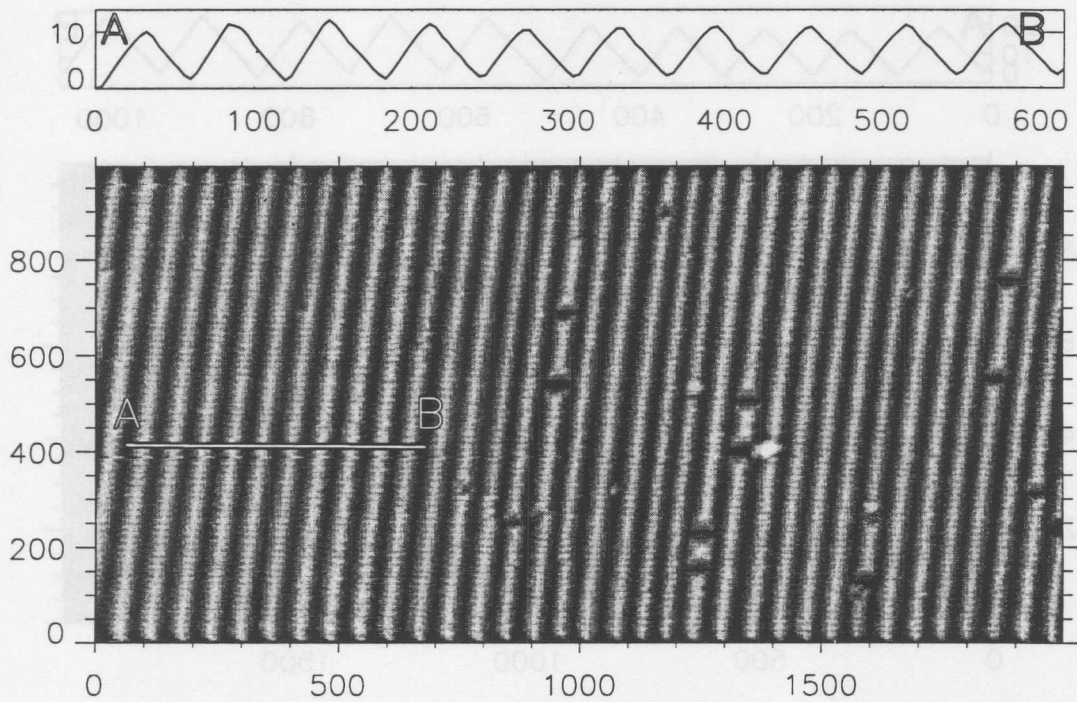


Abbildung 9.18: STM-Topographie und Höhenprofil einer Ge(001)-Oberfläche nach Aufdampfen von 1,5 ML In bei RT und Nachtempern bei 280 °C ($U = -1,9$ V, $I = 1,2$ nA).

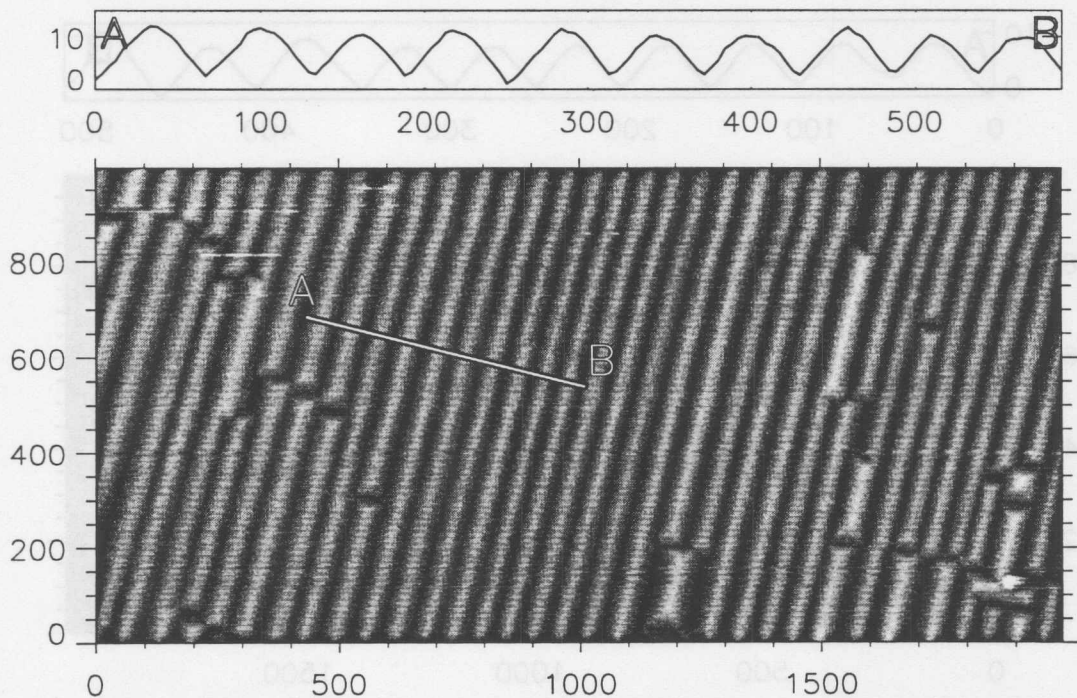


Abbildung 9.19: STM-Topographie und Höhenprofil einer Ge(001)-Oberfläche nach Aufdampfen von 1,5 ML In bei RT und Nachtempern bei 350 °C ($U = -0,4$ V, $I = 3,0$ nA).

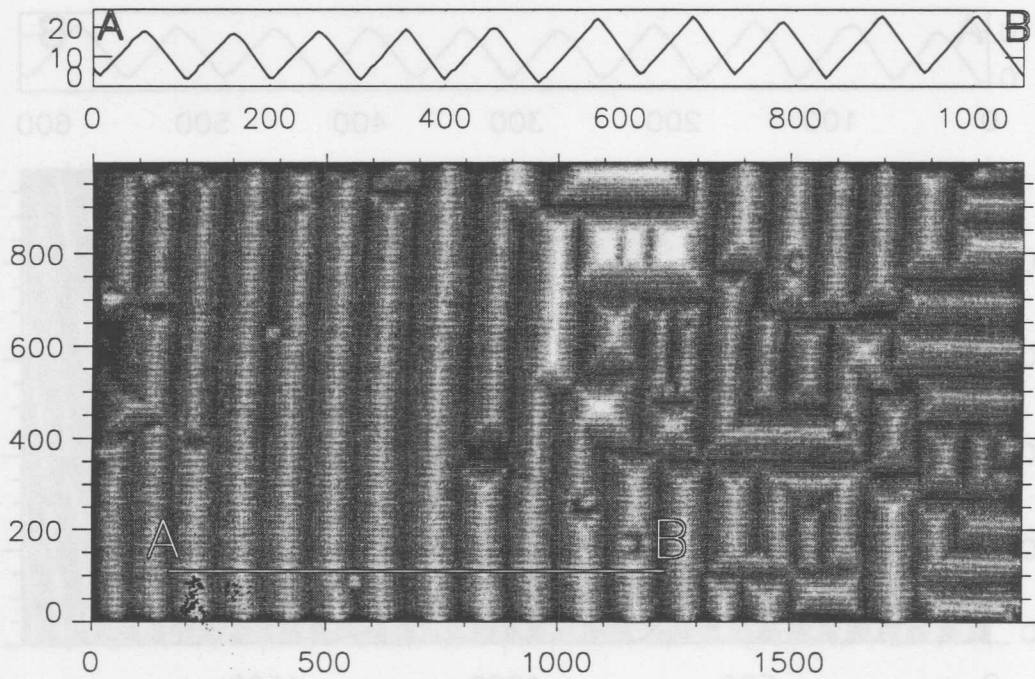


Abbildung 9.20: STM-Topographie und Höhenprofil einer Ge(001)-Oberfläche nach der Deposition von In im Desorptionsgleichgewicht 450 °C und 5 min Nachtempern bei 420 °C ($U = -2,0 \text{ V}$, $I = 2,2 \text{ nA}$).

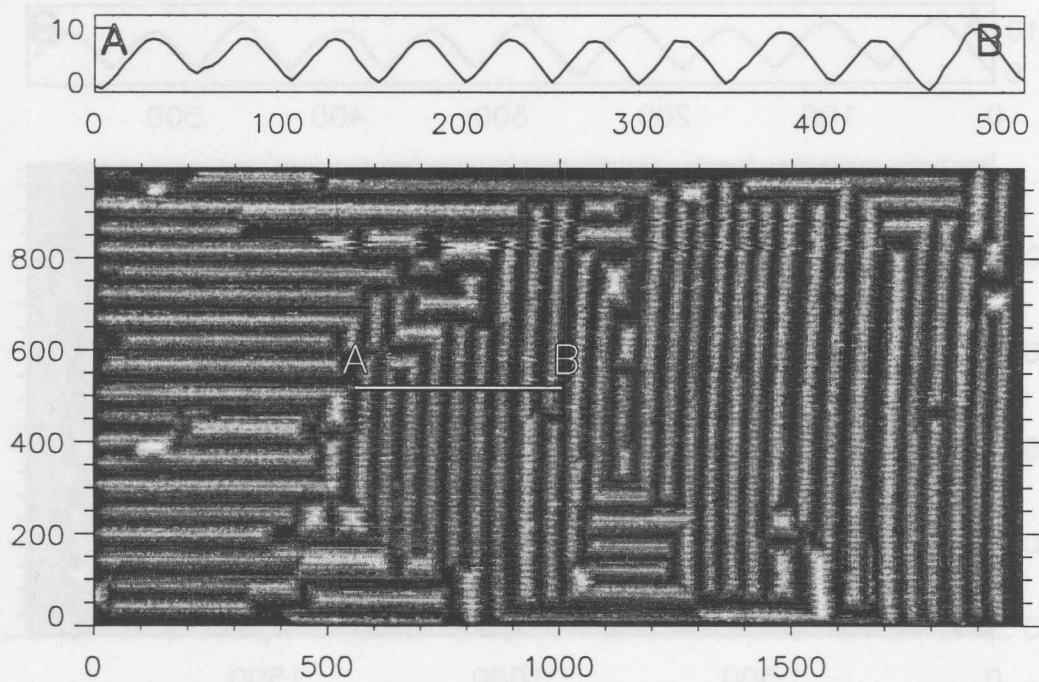


Abbildung 9.21: STM-Topographie und Höhenprofil einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen In bei 350 °C ($U = -1,9 \text{ V}$, $I = 0,9 \text{ nA}$).

breiteren und kürzeren Prismen weniger homogen. Unter Vernachlässigung der Defekte beträgt die gemittelte Prismenbreite auf dieser Oberfläche 52 Å. Trotz vergleichbarer bzw. höherer Temperatur während der Präparation ist die mittlere Prismenbreite damit kleiner als für die Präparation durch RT-Deposition und Nachtempern.

Diese ersten Versuche haben gezeigt, daß in Abhängigkeit von der Präparation regelmäßig facettierte Oberflächen mit unterschiedlichen Prismenbreiten erzeugt werden können. Die Breite der Prismen ist wie erwartet abhängig von der Temperatur, darüber hinaus aber auch von anderen Parametern wie der Prozeßführung.

9.2.8 Facettierung auf vizinalen Substraten

Neben der In-Bedeckung, der Temperatur und der Prozeßführung ist die Stufendichte des Substrates ein weiterer Parameter, der die Morphologie der facettierten Oberfläche bestimmt. Für alle bisher gezeigten STM-Topographien der facettierten Oberflächen wurden ausschließlich ebene Substrate mit einer Fehlneigung zur (001)-Ebene unter $0,1^\circ$ verwendet. Daneben wurden Experimente auf Substraten mit einer Fehlneigung zur (001)-Ebene von $0,5^\circ$ vorgenommen. Auf den vizinalen Oberflächen konnte wie auf den ebenen Substraten eine vollständige {103}-Facettierung in Form von Prismen erreicht werden. Die Präparation von Prismen einheitlicher Breite in regelmäßiger Anordnung ist nach unseren Beobachtungen auf den vizinalen Substraten nicht möglich.

Die Abbildung 9.22 zeigt eine vizinale Ge(001)-Oberfläche nach der Deposition von 1,5 ML In bei RT und 2 minütigem Nachtempern bei 300°C . Die Oberfläche ist auf den ebenen Terrassen (5×4)-rekonstruiert und benachbarte Terrassen sind durch Einfach- und Mehrfachstufen voneinander getrennt. Die lokale Fehlneigung der Oberfläche dieses Ausschnitts, die auf der Grundlage der beobachteten Stufendichte bestimmt wurde, beträgt $1,5^\circ$. Die facettierten Bereiche unterscheiden sich in ihrer Größe, und es kann wie auf den ebenen Oberflächen zwischen mehrere Stadien der Facettierung unterschieden werden. Die Keimbildungsphase ist durch einzelne Prismen oder Gruppen aus wenigen Prismen gekennzeichnet. Die Prismen befinden sich stets an Stufenkanten und sind bevorzugt entlang der Stufenkanten ausgerichtet. Gruben, die ein typisches Element der Keimbildungsphase auf ebenen Substraten darstellen, werden nur selten beobachtet. Die Breite der Prismen ist mit 50–80 Å vergleichbar mit denen auf ebenen Substraten, aber weniger einheitlich. Ihre Länge beträgt 100–300 Å und übersteigt auch in größeren Bereichen, in denen die Facettierung weiter fortgeschritten ist, nur selten 500 Å. Eine mögliche Ursache für die geringe Länge der Prismen ist die hohe Keimdichte, die im oberen linken Quadranten des Bildes zu beobachten ist und die vermutlich auch auf die bereits vollständig facettierten Bereiche im unteren Teil des Bildes übertragen werden kann. Die Domänen zueinander kohärent angeordneter Prismen wachsen nur eine kurze Strecke, bevor benachbarte Domänen aufeinandertreffen.

Diese Beobachtungen liefern möglicherweise einen Ansatz für die Interpretation der STM-Messungen von Gai et al. [205]. Trotz ähnlicher Präparation (Deposition von 2 ML In bei RT und Nachtempern bei $250\text{--}400^\circ\text{C}$) sind ihre facettierten Oberflächen durch Prismen stark variierender Größe gekennzeichnet. Dabei ist die Form der Prismen nicht vollständig ausgebildet und benachbarte Prismen unterschiedlicher Größe gehen ineinander über. Weder eine Regelmäßigkeit in der Anordnung der Prismen, noch ein größeres Längen-zu-Breiten-Verhältnis, welches die Form der Prismen in unseren Experimenten auszeichnet, wurde beobachtet. Gai et al. geben keinen Wert für die Fehlorientierung ihrer Probe an und lassen die genaue Temperatur ihrer Präparation offen. Die Stufendichte auf der reinen Ge(001)(2×1)-Oberfläche war auf ihren Substraten jedoch in der Regel sehr hoch [358]. Unter den Annahmen einer hohen

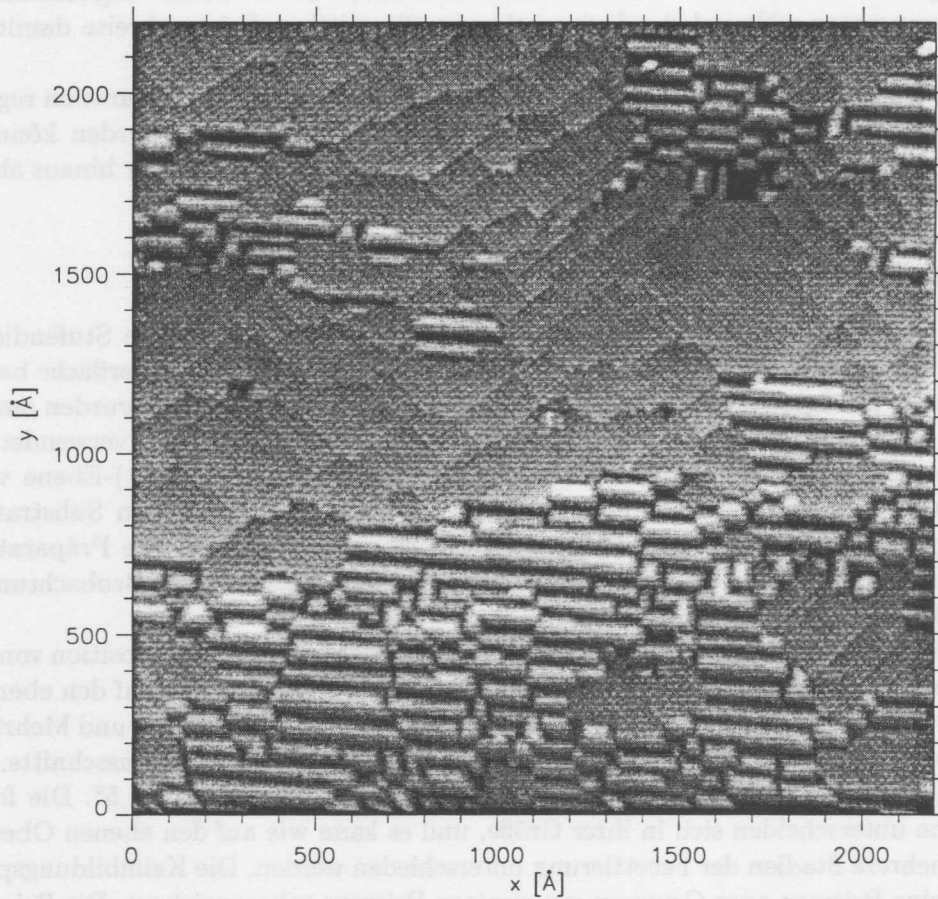


Abbildung 9.22: STM-Topographie einer vizinalen Ge(001)-Oberfläche im Stadium der fortschreitenden Facettierung nach der Deposition von 1,5 ML In bei RT und Nachtempern bei 300 °C ($U = -0,8$ V, $I = 1,6$ nA).

Dichte an Facettierungskeimen, einer starken Neigung der Probenoberfläche zur (001)-Ebene und einer hohen Temperatur während des Temperungsvorgangs erscheint die unregelmäßige Morphologie ihrer facettierten Oberflächen nachvollziehbar.

Kapitel 10

Ge(103)- und Si(103)-Oberflächen

10.1 Einleitung: hochindizierte Halbleiteroberflächen

Die ebenen (001)- und (111)-Oberflächen und ihrer Vizinalflächen sind heute wie in der Vergangenheit die mit weitem Abstand am intensivsten untersuchten Oberflächen der "klassischen" Elementhalbleiter Si und Ge. Die (001)-Oberfläche ist die bevorzugte Wachstumsfläche. Aus der Sicht der Anwendung in der Halbleiterindustrie ist die Si(001)-Oberfläche das mit Abstand wichtigste Substrat und wird in der digitalen Elektronik u. a. in der CMOS-Technologie eingesetzt. Die (111)-Oberfläche ist die Spaltfläche für beide Elemente und ist wegen der komplexen Struktur der reinen Oberfläche sowie ihrer Adsorbatsysteme von grundlegendem Interesse. In der Halbleitertechnologie dienen (111)-Oberflächen als Substrat für bipolare Bauelemente in der analogen Elektronik. Die Si(110)-Oberfläche besitzt Vorteile für das Ätzen senkrecht zur Oberfläche entlang $\{111\}$ -Ebenen und bietet als Alternative zur Si(001)-Oberfläche beim Wachstum von $Si_{1-x}Ge_x$ weitere Freiheiten für ein *band gap engineering* [359].

Obwohl den hochindizierten Halbleiteroberflächen erst in den letzten Jahren größere Beachtung entgegengebracht wurde, sind sie von großem wissenschaftlichem Interesse und potentiell technologisch relevant. Sie unterscheiden sich von den hochsymmetrischen Oberflächen und eröffnen so vielfältige neue Möglichkeiten. Es treten Bindungsgeometrien auf, die in diesen Kombinationen auf den niedrig-indizierten Oberflächen nicht vorkommen. So weist die ideale (113)-Oberfläche eine gleich große Dichte an dreifach- und zweifach-kordinierten Oberflächenatomen auf und ist für III-V-Halbleitermaterialien im Gegensatz zu den (001)- und (111)-Flächen unipolar. Die hochindizierten Oberflächen bieten Alternativen und neue Möglichkeiten auf dem Weg zur Verbesserung des heteroepitaktischen Lagenwachstums und zur Modifikation der elektronischen Eigenschaften. So wächst Ge auf Si(105) ohne Unterstützung von Surfactants bis zu einer Schichtdicke von 10 ML perfekt Lage für Lage auf [360]. Nicht zuletzt stellen die hochindizierten Oberflächen ein reiches Reservoir bei der Suche nach Substraten dar, die unter dem Einfluß von Adsorbaten Nanostrukturen mit interessanten Eigenschaften ausbilden können.

Einen vollständigen Überblick über die Morphologie von Si- und Ge-Oberflächen aller Orientierungen längs der Seiten des Stereographischen Dreiecks in Abhängigkeit von der Temperatur bieten die LEED-Arbeiten von Olshanetsky et al. [361, 362]. Ihre Ergebnisse bezüglich der Struktur der Si- und Ge-Oberflächen bei RT sind in den Abbildungen 10.1 (rechts) und 10.2 zusammengefaßt. Für Silizium finden sie in der $[01\bar{1}]$ -Zone zwischen den Polen (001) und (111) drei stabile rekonstruierte Oberflächen, nämlich (115), (113) und (112), in der $[1\bar{1}0]$ -Zone zwischen den Polen (111) und (101) mit der (313)-Oberfläche eine stabile rekonstruierte

Oberfläche und in der [001]-Zone zwischen den Polen (001) und (101) drei stabile rekonstruierte Oberflächen, nämlich (105), (102) und (302). Die Oberflächen in der Nähe der Pole (001) und (111) (durchgestrichene Linien) werden als gestufte (001)- bzw. (111)-Oberflächen beschrieben. Die Oberflächen nahe dem (101)-Pol facettieren in hochindizierte Flächen, die innerhalb des Dreiecks liegen. Alle übrigen Oberflächen der Zonen $[01\bar{1}]$ und $[1\bar{1}0]$ mit Orientierungen zwischen (117) und (335) bzw. (212) und (101) facettieren in eine "Berg und Tal"-Struktur aus zwei benachbarten stabilen Orientierungen. Über die Morphologie der instabilen Oberflächen der [001]-Zone zwischen (105) und (302) wird keine Aussage gemacht. Die Ge-Oberflächen verhalten sich bezüglich ihrer Stabilität weitgehend analog zu den Si-Oberflächen. In der $[1\bar{1}0]$ -Zone wurde zusätzlich eine stabile rekonstruierte (515)-Oberfläche beobachtet, während in der [001]-Zone die (302)-Oberfläche facettiert.

Spätere Arbeiten behandeln überwiegend **Si-Oberflächen** mit Orientierungen zwischen den Polen (001) und (111). Die größte Aufmerksamkeit erregte auf Grund ihrer hohen thermischen Stabilität und weiterer interessanter Eigenschaften die Si(113)-Oberfläche [10, 11, 353, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370]. Die Si(113)-Oberfläche bildet eine (3×2) -Rekonstruktion, für die Dabrowski et al. auf der Grundlage von kombinierten STM-Messungen und First-Principles-Rechnungen bereits ein Strukturmodell etablieren konnten [366]. Die Struktur der Si(113) (3×2) -Rekonstruktion ist danach aus den gleichen Elementen wie die der vizinalen Si(001)-Oberflächen aufgebaut, nämlich aus Dimeren und zurückgebundenen und nicht-zurückgebundenen D_B -Doppelstufen sowie als neuem Element aus Zwischenatomen (*interstitials*). Die Si(113)-Oberfläche wurde bereits für einige Adsorptionsexperimente genutzt [282, 309, 339, 369]. LEED-Messungen von Ji et al. zeigen, daß die Si(113)-Oberfläche nach Adsorption von Al und Ga in nanoskopische (102)-, (115)-, (103)- und (013)-Facetten zerfällt, während durch In-Adsorption auf der ebenen Si(113)-Oberfläche eine (1×2) -Rekonstruktion induziert wird [339]. Für die reinen Si(115)- [371] und Si(112)-Oberflächen [361, 372, 373, 374, 375] ist dagegen bereits die Existenz einer stabilen rekonstruierten Oberfläche umstritten.

Baski und Mitarbeiter untersuchten kürzlich mit STM systematisch die Si-Oberflächen mit Orientierungen zwischen (001) und (111) [375, 376, 377, 378, 379]. Durch die Kombination von hochaufgelösten STM-Bildern und First-Principles Totalenergierechnungen ist es ihnen gelungen, ein geschlossenes Bild der Entwicklung der Struktur und Morphologie der Si-Oberflächen als Funktion der Orientierung zu entwickeln. Ihre Ergebnisse sind in Abb. 10.1 (links) skizziert. Ausgehend vom (001)-Pol des Stereographischen Dreiecks werden die Oberflächen als zunehmend gestufte (001)-Oberflächen interpretiert [379, 380]. Die erste rekonstruierte Oberfläche mit langreichweitiger Periodizität ist die Si(114)-Oberfläche. Ihre Struktur läßt sich als Abfolge kurzer dimerisierter (001)-Terrassen beschreiben, die alternierend durch zurückgebundene und nicht-zurückgebundene D_B -Doppelstufen getrennt sind [376]. Die Si(115)-Oberfläche besitzt lediglich eine "5x"-Quasiperiodizität [379], was im Widerspruch zu den LEED-Beobachtungen von Olshanetsky et al. [361] und Ranke et al. [371] steht. Weitere stabile Orientierungen sind (113) und $(5\ 5\ 12)$. Die rekonstruierte Si $(5\ 5\ 12)$ -Oberfläche besitzt neben den genannten Strukturelementen π -gebundene Ketten (*π -bonded chains*) [377], die vertikal ringförmige Anordnungen aus sechs und sieben Atomen bilden und die in ähnlicher Form in der metastabile Si(111) (2×1) -Rekonstruktion [381] auftreten. Die thermische Stabilität der Si $(5\ 5\ 12)$ -Oberfläche wurde in REM [382, 383]- und LEED [371]-Studien bestätigt. Zwischen den Orientierungen (114) und (113) sowie (113) und $(5\ 5\ 12)$ facettiert die Oberfläche in die benachbarten stabilen Orientierungen. Die Facettenbreite liegt in der Größenordnung von 1000 Å (*mesofacets*). Jenseits der $(5\ 5\ 12)$ -Orientierung bis zur (223)-Orientierung bilden die Oberflächen $(5\ 5\ 12)$ -artige Facetten und Si(111) (7×7) - bzw. (5×5) -Nanoterrassen [378].

Von der (223)-Orientierung bis zum (111)-Pol werden (7×7) -rekonstruierte Terrassen und Dreifach- bzw. Einfachstufen beobachtet [384]. Die Si(112)-Oberfläche liegt demnach im nanofacettierten Bereich. Eine ebene rekonstruierte Si(112)-Oberfläche kann jedoch durch Adsorption von Ga induziert werden [372, 375].

Zu den übrigen hochindizierten Orientierungen der Si-Oberflächen liegen uns nur Untersuchungen zu Si(313)-, Si(105)- und Si(103)-Oberflächen vor [201, 341, 360, 386, 387]. Tanaka zeigte in einer STM-Untersuchung, daß die Stufen der um 4° gegen die $[11\bar{2}]$ -Richtung fehlgelegte Si(111)(7×7)-Oberfläche in Stufenbündel zusammengefaßt sind. Die Stufenbündel bilden (313)-Facetten und sind (6×3) -rekonstruiert [385]. Die ebene (313)-Oberfläche ist dagegen nach einer LEED-Studie von Wei et al. (12×1) -rekonstruiert [386]. SXRD-Experimente von Noh et al. zeigten, daß die (313)-Facette im *equilibrium crystal shape* (ECS) durch eine scharfe Kante von den umgebenden runden Bereichen getrennt ist [387]. Die Si(105)-Oberfläche beschreiben Tomitori et al. auf der Grundlage ihrer STM-Messungen als schmale, dimerisierte Si(001)-Terrassen mit S_A - und nicht-rückgebundenen S_B -Einzelstufen [360]. Die Qualität der Oberfläche kann durch Deposition mehrere Monolagen Si oder Ge gesteigert werden. Angeregt durch die Möglichkeit der {103}-Facettierung von Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen durch Al und In führten Ji et al. zeitgleich zu unseren Experimenten LEED-Untersuchungen zur Rekonstruktion und thermischen Stabilität von Si(103)- und Ge(103)-Oberflächen nach Adsorption von Al, Ga und In durch [201, 341]. Für die reine Si(103)-Oberfläche beobachteten sie ein nur mäßiges LEED-Bild mit scharfen, aber schwachen und nur für diskrete Energien sichtbaren ganzzahligen Reflexen, jedoch keinerlei Facettenreflexen [341]. Nach Deposition von Al, Ga und In verbessert sich das LEED-Bild drastisch und die Oberfläche ist (1×1) -rekonstruiert [201]. Durch Vergleich der I-V Profile der In-induzierten (1×1) -Rekonstruktion mit quasi-kinematischen LEED-Rechnungen schließen sie, daß das Strukturmodell für die Ge{103}(1×1)-In Facettenoberflächen von Gai et al. [205] auf die ebene Si(103)(1×1)-In Oberfläche übertragen werden kann [341].

Zu den hochindizierten **Ge-Oberflächen** sind uns neben der Arbeit von Olshanetsky et al. nur Arbeiten zur Ge(113)- [339, 368, 388, 389, 390, 391, 392] und zur Ge(103)-Oberfläche [201, 393] bekannt. Die Ge(113)-Oberfläche verhält sich bezüglich ihres Hochtemperaturphasenübergangs [368] und nach H-Adsorption [388] ähnlich wie die Si(113)-Oberfläche. Sie ist wie die Si(113)-Oberfläche (3×1) - bzw. (3×2) -rekonstruiert und das Strukturmodell der Si(113)-Oberfläche [366] ist nach einer STM-Arbeit von Gai et al [389] teilweise und nach SXRD-Messungen von Vogler et al. [390] vollständig auf die Ge(113)-Oberfläche übertragbar. LEED-Untersuchungen von Ji et al. [339] zeigen, daß die Ge(113)-Oberfläche nach Adsorption von Al und Ga (1×2) -rekonstruiert, während sie nach der Adsorption von In überwiegend in (112)-, (115)-, (103)- und (013)-Nanofacetten zerfällt. Die Ge(113)-Oberfläche reagiert auf die Adsorption der Gruppe-III-Elemente also genau entgegengesetzt zur Si(113)-Oberfläche. Gai et al. beobachteten mit STM für das System Ga/Ge(113) neben der (1×2) -Struktur eine weitere Rekonstruktion bei höherer Bedeckung und facettierte Stufenbündel [392]. Ji et al. machten im Zuge ihrer LEED-Studie zur Adsorption der Gruppe-III Adsorbate auf Si- und Ge(103)-Oberflächen unabhängig von uns die gleiche Entdeckung wie wir, nämlich, daß die Ge(103)-Oberfläche stabil und (4×1) -rekonstruiert ist. Nach In-Adsorption rekonstruiert die Ge(103)-Oberfläche in eine (1×1) -Struktur, während sie nach Al-Adsorption in (105)-Facetten und nach Ga-Adsorption in (104)-Facetten zerfällt [201]. Gai et al. untersuchten anschließend die reine Ge(103)(4×1)-Oberfläche im STM [393]. Ihre Beobachtungen und Modellvorschläge werden in Abschn. 10.4 zusammen mit unseren Ergebnissen diskutiert.

Im folgenden werden unsere LEED- und STM-Experimente an reinen sowie In- und Sb-

bedeckten Ge(103)-Oberflächen und an reinen sowie In- und Bi-bedeckten Si(103)-Oberflächen beschrieben. Die Motivation für die Experimente an den (103)-Oberflächen bestand anfänglich darin, durch SXRD-Messungen an der ebenen, In-terminierten Ge(103)-Oberfläche unser Modell für die In-induzierten Ge{103}-Facetten zu stützen und eine vollständige Strukturbestimmung vornehmen zu können. Wie erwähnt zeigte es sich, daß nicht nur die In-terminierte Ge(103)-Oberfläche stabil ist, sondern auch die reine Ge(103)-Oberfläche, deren (4×1) -Struktur mittels STM und SXRD aufgeklärt werden konnte. Nach Adsorption von Sb zerfällt die Ge(103)-Oberfläche in gestufte {113}-Facetten. Die In-bedeckten und Bi-bedeckten Si(103)(1×1)-Oberflächen verhalten sich analog zur Ge(103)(1×1)-In Oberfläche. Die reine Si(103)-Oberfläche ist jedoch nicht stabil und zerfällt nach unseren Beobachtungen in kleine (105)-Facetten und unregelmäßige stark gestufte Bereiche. Unsere Untersuchungen an der reinen und In-terminierten Ge(103)-Oberfläche sind in Ref.[394] und Ref.[395] veröffentlicht.

10.2 Die ideale (103)-Oberfläche

Um das Verständnis der experimentellen Beobachtungen an den ebenen Si(103)- und Ge(103)-Oberflächen zu erleichtern, wird im folgenden kurz auf die Geometrie der idealen (103)-Oberfläche und auf einige daraus folgende Eigenschaften eingegangen. In Abschnitt 9.2.6 wurde die (103)-Oberfläche zur Erläuterung des Modells der facettierten Ge(001)-Oberfläche als stark gestufte (001)-Oberfläche beschrieben und in Projektion auf die (001)-Ebene dargestellt. Abbildung 10.3 zeigt dagegen eine Aufsicht senkrecht auf die unrekonstruierte ideale (103)-Oberfläche. Es sind Atome aus vier verschiedenen Lagen abgebildet. Die Atome der ersten Lage tragen zwei Dangling Bonds und die Atome der zweiten Lage ein Dangling Bond. Jedes Atom im Volumen bindet an vier Nachbaratome aus vier verschiedenen (103)-Atomlagen. Die Atomlagen sind äquidistant und ihr Abstand beträgt $0,86 \text{ \AA}$ für Si und $0,89 \text{ \AA}$ für Ge. Die Größe der (1×1) -Einheitszelle beträgt $(1 \times \sqrt{10}/2)a_0^2$, also $(5,43 \times 8,59) \text{ \AA}^2$ für Si und $(5,66 \times 8,95) \text{ \AA}^2$ für Ge. Die beiden Atome je Einheitszelle derselben Höhe sind bis auf eine Rotation der Bindungen um 90° äquivalent. Die Kristallstruktur der Oberfläche hat (pg)-Symmetrie, d. h. sie kann durch eine Gleitspiegeloperation ineinander überführt werden. Eine Gleitspiegelebene ist in Abb. 10.3 eingezeichnet.

Im Gegensatz zur rekonstruierten (001)-Oberfläche ändert sich die Orientierung der Einheitszelle beim Übergang zur nächst tieferen Atomlage nicht. Auf der (103)-Oberfläche eines binären Verbindungshalbleiters sind die zwei Atome pro Einheitszelle derselben Lage verschiedenen Elementen zuzuordnen, so daß die Oberfläche unpolar ist. Die interessanten Eigenschaften der elektrischen Neutralität der Oberfläche und das Auftreten von zwei sehr verschieden koordinierten Oberflächenatomen (erster und zweiter Lage) sind der (103)-Oberfläche und der (113)-Oberfläche gemeinsam [363] und machen sie zu einem vielversprechenden Kandidaten für das epitaktische Wachstum von Verbindungshalbleitern auf Si und Ge.

10.3 Probenpräparation

Die Si(103)- und Ge(103)-Proben der Größe $(8 \times 4 \times 0,5) \text{ mm}^3$ wurden in der Kristallwerkstatt des HASYLAB aus größeren Kristallen geschnitten und mit Syton und NaOCl poliert. Die Si-Proben sind p-dotiert (B) und ihr spezifischer Widerstand beträgt $5000 \Omega \text{ cm}^{-1}$. Die Ge-Proben sind n-dotiert (Sb) und haben einen spezifischen Widerstand von $0,1 \Omega \text{ cm}^{-1}$. Die Vorbereitung der Proben außerhalb des Vakuums und die Präparation der reinen Si(103)-

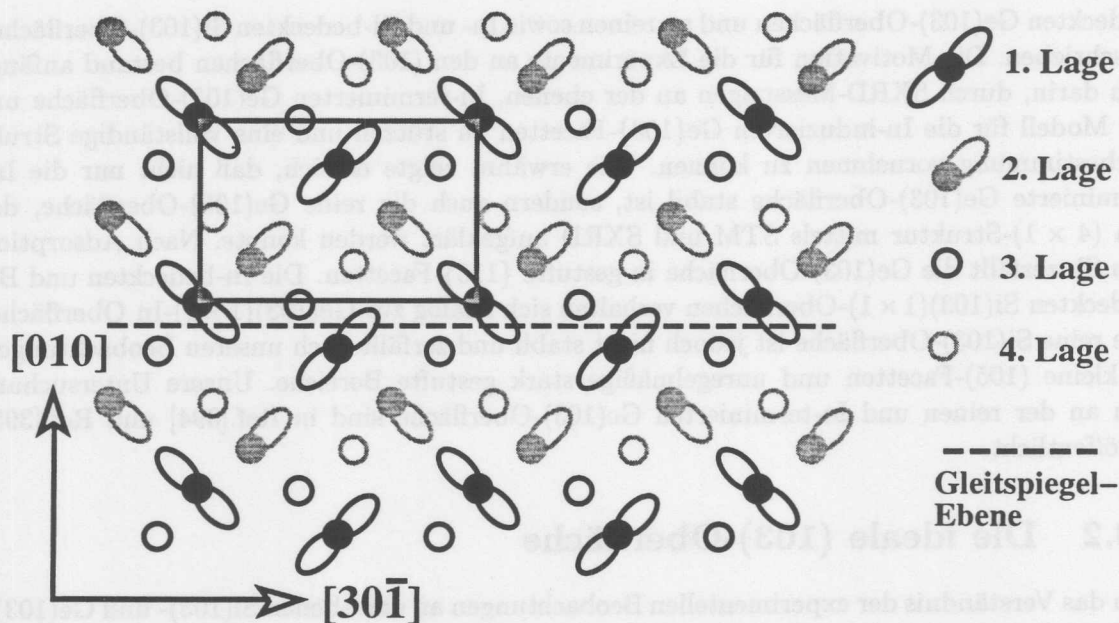


Abbildung 10.3: Schematisches Modell einer unrekonstruierten idealen Si(103)- bzw. Ge(103)-Oberfläche. Es sind vier Atomlagen dargestellt. Die Atome der ersten (zweiten) Atomlage tragen zwei (ein) Dangling Bond(s). Eine (1 × 1)-Elementarzelle und eine Gleitspiegelebene sind eingezeichnet.

bzw. Ge(103)-Oberflächen *in situ* ist identisch mit der Präparation der Si(001)- bzw. Ge(001)-Oberflächen, die ausführlich in Abschn. 5.5 beschrieben wurde. Die Temperaturen der Ge(103)-Proben während des Sputterns wurde zwischen RT und 400 °C und während des Nachtemperns zwischen 300 °C und 680 °C variiert. Unabhängig von der verwendeten Temperaturen zeigten die Ge(103)-Oberflächen stets ein helles und scharfes (4 × 1)-LEED-Bild. Für die Si(103)-Proben wurden unabhängig von der Zeitdauer des Abkühlvorgangs nach dem Flaschen kein Beugungsbild einer ebenen (103)-Oberfläche beobachtet.

Die Präparation der In-bedeckten Ge(103)- und Si(103)-Oberflächen sowie der Bi-bedeckten Si(103)-Oberflächen erfolgte analog zur Präparation der (001)-Oberflächen in der MBE unter RHEED-Beobachtung (siehe Abschn. 7.2). Zur Ausbildung der Ge(103)(1 × 1)-Überstruktur wurden auf die saubere Ge(103)(4 × 1)-Oberfläche im Überschuß 6 ML₁₀₃ In bei RT aufgedampft und anschließend bei Temperaturen zwischen 200 °C und 525 °C nachgetempert. Dabei ist 1 ML₁₀₃ definiert als ein Atom pro (103)-(1 × 1) Einheitszelle, was für Ge $1,97 \times 10^{14}$ Atomen/cm² und für Si $2,13 \times 10^{14}$ Atomen/cm² entspricht. Die Aufdampftrate der In-Zelle betrug für die Experimente an den Si(103)- und Ge(103)-Oberflächen 0,03 ML₁₀₃/s. Wegen der inhärenten Rauigkeit der sauberen Si(103)-Oberfläche wurde zur Präparation der In-induzierten Si(103)(1 × 1)-Überstruktur das In im Desorptionsgleichgewicht bei 520 °C aufgebracht, bis ein scharfes (103)(1 × 1)-Beugungsbild beobachtet wurde und anschließend bei gleicher Temperatur 1 min nachgetempert. Eine Bi-induzierte Si(103)(1 × 1)-Rekonstruktion konnte durch langsames (10 min) Abkühlen des Substrates von 600 °C auf RT im Bi-Fluß und anschließendem Nachtempern mit steigenden Temperaturen bis 520 °C erzielt werden. Das Bi wurde aus einer Knudsenzelle mit PBN-Tiegel bei einer nominellen Ofentemperatur von 465 °C und einer Aufdampftrate von $0,6 \times 10^{-2}$ ML₁₀₃/s verdampft.

Die Deposition des Sb auf die Ge(103)-Oberfläche erfolgte bei RT und aus einer Knudsen-

zelle in der Sputterkammer (siehe Abschn. 8.2). Es wurde im Überschuß Sb aufgedampft (ca. 10 ML₁₀₃) und unter RHEED-Beobachtung bei verschiedenen Temperaturen (525–600 °C) nachgetempert.

10.4 $Ge(103)(4 \times 1)$

Die reine $Ge(103)$ -Oberfläche wurde von uns ausführlich mit LEED, RHEED, STM und SXRD untersucht. Unabhängig von der verwendeten Temperaturen während des Sputterns (RT–400 °C) und während des Nachtemperns (300–680 °C) zeigten die $Ge(103)$ -Oberflächen im Anschluß an die Präparation bei RT stets ein helles und scharfes LEED-Bild wie in Abb. 10.4 (a). Bei der Variation der Elektronenenergie unterscheiden sich die ganzzahligen Reflexe von den gebrochenzahligen Reflexen in ihrer Intensität kaum. Durch einen Vergleich mit einem LEED-Bild einer nach In-Adsorption (1×1) -rekonstruierten $Ge(103)$ -Oberfläche (siehe Abb. 10.11) kann die (4×1) -Periodizität der Überstruktur leicht bestimmt werden. Bei der Benennung der Überstruktur folgen wir der Konvention, nach der derjenige Vektor der Überstruktur zuerst genannt wird, der parallel zum kürzeren Basisvektor der idealen (1×1) -Oberfläche orientiert ist.

Die Abhängigkeit des Beugungsbildes von der Temperatur wurde mit RHEED verfolgt. Dabei wurde ein reversibler $(4 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 1)$ -Phasenübergang beobachtet. Die Abbildungen 10.4 (c) und (d) zeigen die $Ge(103)$ -Oberfläche bei RT und bei 430 °C. Die Richtung des einfallenden Elektronenstrahls zur Probe wurde so gewählt, daß bei RT auf dem 0. Lauering jeweils drei gebrochenzahlige Reflexe zwischen den ganzzahligen Reflexe beobachtet werden ((010) -Azimut). Mit steigender Temperatur bleibt die Intensität der Reflexe weitgehend konstant, bis die gebrochenzahligen Reflexe und jeder zweite ganzzahlige Reflex innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs (wenige zehn °C) rapide schwächer werden und oberhalb ~ 430 °C nicht mehr beobachtet werden können. Folgt man jenseits des Phasenübergangs den reziproken Gitterstäben durch Neigen der Probenoberfläche relativ zum Elektronenstrahl (*rocking curve*), erscheint alternativ die andere Hälfte der Schar ganzzahliger Reflexe einer (103) -Oberfläche. Die Intensität der ganzzahligen Reflexe ist offenbar um die Position der Bragg-Reflexe konzentriert, was auf eine hohe mikroskopische Rauigkeit der Oberfläche hindeutet. Wir interpretieren den $(4 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 1)$ -Phasenübergang dementsprechend nicht als Übergang zwischen zwei Rekonstruktionen der ebenen (103) -Oberfläche oder als zweidimensionalen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang, sondern als dreidimensionalen Rauigkeitsübergang (*roughening transition*). Ein Rauigkeitsübergang einer Kristalloberfläche wird makroskopisch durch das Verschwinden der Facette der gegebenen Orientierung aus der Kristallgestalt im Gleichgewichtszustand (ECS, siehe Abschn. 2.3) beschrieben. Mikroskopisch bedeutet ein Rauigkeitsübergang, das die freie Energie für die Bildung einer Stufe auf dieser Facette null wird. Olshanetsky et al. beobachteten für alle untersuchten Ge-Oberflächen mit Ausnahme der (001) - und (313) -Oberflächen ebenfalls Hochtemperaturphasenübergänge und interpretieren sie als Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge [362]. Die Temperatur dieser Übergänge liegt für alle hochindizierten Ge-Oberflächen im Bereich 500–630 °C und damit deutlich höher als der von uns beobachtete Übergang auf der $Ge(103)$ -Oberfläche.

Die STM- und SXRD-Messungen wurden ausschließlich bei RT durchgeführt. Die Abbildung 10.5 zeigt eine STM-Überblicktopographie einer $Ge(103)$ -Oberfläche. Die Oberfläche ist aus großen, nahezu defektfreien (103) -Terrassen zusammengesetzt, die sich typischerweise über einige hundert Å erstrecken. Bei niedriger Auflösung wird die (4×1) -Rekonstruktion als paralleles Netzwerk heller Linien mit Abstand $4a_0$ abgebildet. Dabei bedeutet a_0 die Gitterkonstante des Ge-Volumens und entspricht der Länge des kürzeren der beiden Basisvektoren

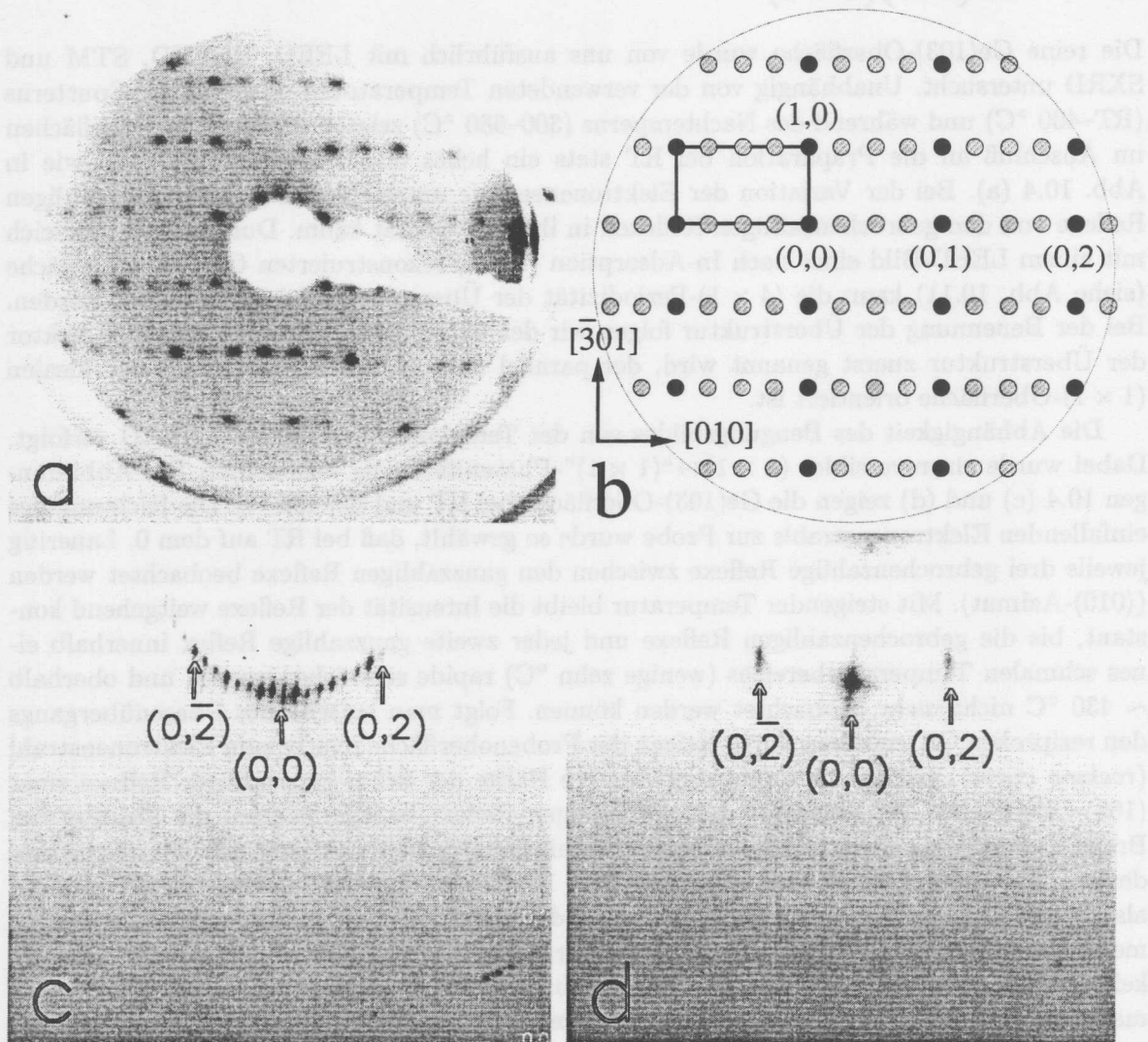


Abbildung 10.4: Beugungsbilder der reinen Ge(103)-Oberfläche: (a) LEED-Bild der Ge(103)(4 × 1)-Struktur bei einer Elektronenenergie von 40 eV. (b) Schematische Darstellung des LEED-Bildes. Gebrochenzahlige Reflexe sind als helle Kreise, ganzzahlige Reflexe als dunklere Kreise dargestellt. (c) RHEED-Bild der (4 × 1)-Phase bei RT und (d) RHEED-Bild der Hochtemperatur-“(1 × 1)”-Phase. Beide Messungen wurden im $\langle 010 \rangle$ -Azimut und bei einer Elektronenenergie von 25 keV durchgeführt.

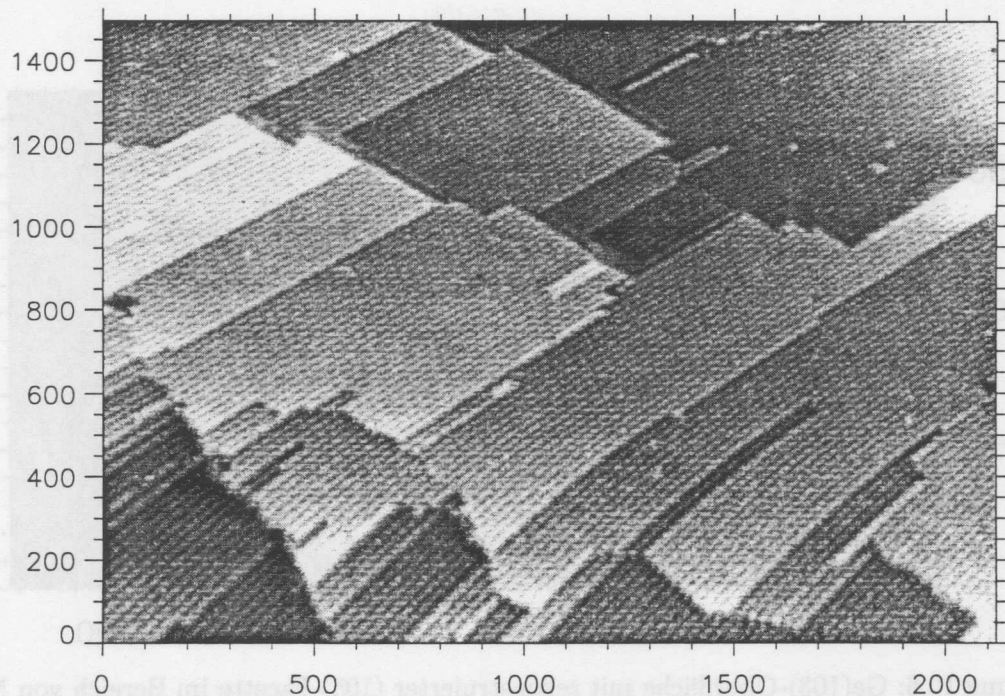


Abbildung 10.5: Überblickstopographie einer $Ge(103)(4 \times 1)$ -Oberfläche. Die Oberfläche zeigt große, atomar ebene Terrassen, die durch Einzel- und Mehrfachstufen voneinander getrennt sind. Im Vergleich zu den (001)-Oberflächen von Si und Ge ist die $Ge(103)$ -Oberfläche rau ($U = -1,7 \text{ V}$, $I = 1,9 \text{ nA}$).

der $Ge(103)(1 \times 1)$ -Oberfläche. In der Regel erstreckt sich eine einzige (4×1) -Domäne ohne Antiphasengrenzen über die gesamte Terrasse.

Die Stufen zwischen den Terrassen verlaufen in $[\bar{3}01]$ -Richtung geradlinig und parallel zu den Streifen. Ihre Höhe beträgt bevorzugt $1,8 \text{ \AA}$, was dem zweifachen Abstand zwischen (103)-Netzebenen im Volumen entspricht. Dagegen sind die Stufen in $[0\bar{1}0]$ -Richtung senkrecht zu den Streifen häufig rau und erscheinen undefiniert. In dieser Richtung werden Einzel- und Mehrfachstufen beobachtet. Eine bevorzugte Stufenhöhe existiert nicht.

Obwohl die einzelnen Terrassen der $Ge(103)$ -Oberfläche ausgedehnt sind, muß die $Ge(103)$ -Oberfläche, wie sie sich in Abb. 10.5 darstellt, über größere Abstände gesehen prinzipiell als rau angesehen werden. Im Gegensatz zu den (001)- und (111)-Oberflächen von Si und Ge, für die die Stufen entlang einer gegebenen Richtung in der Regel monoton abwärts oder monoton aufwärts führen, ist die Stufendichte auf unseren $Ge(103)$ -Proben nicht allein durch den Vinalwinkel der Probenoberfläche zur (103)-Ebene gegeben. Ihre mesoskopische Morphologie ähnelt der einer III-V-Halbleiteroberfläche, welche nach dem Sputtern nicht vollständig ausheilen konnte. Die $Ge(103)$ -Probe wurde für 30 min bei $570 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert und ähnlich präparierte $Ge(001)$ -Proben zeigten diese Rauigkeit nicht. Möglicherweise steht die Rauigkeit im Zusammenhang mit dem beobachteten Rauigkeitsphasenübergang. Zur Ausbildung einer ebenen Oberfläche steht nur der Temperaturbereich zwischen dem Rauigkeitsphasenübergang und dem Einfrieren der Atome auf Gitterpositionen zur Verfügung. Das Einfrieren der Atompositionen wird in etwa bei der Hälfte der Schmelzpunkttemperatur (in Kelvin) erwartet. Dieser enge Temperaturbereich zwischen $430\text{--}330 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde bei unserer Präparation innerhalb weniger Minuten durchschritten, was bei dem geringen absoluten Wert der Temperatur möglicherweise nicht ausreichend war, um den energetisch günstigen Zustand minimaler

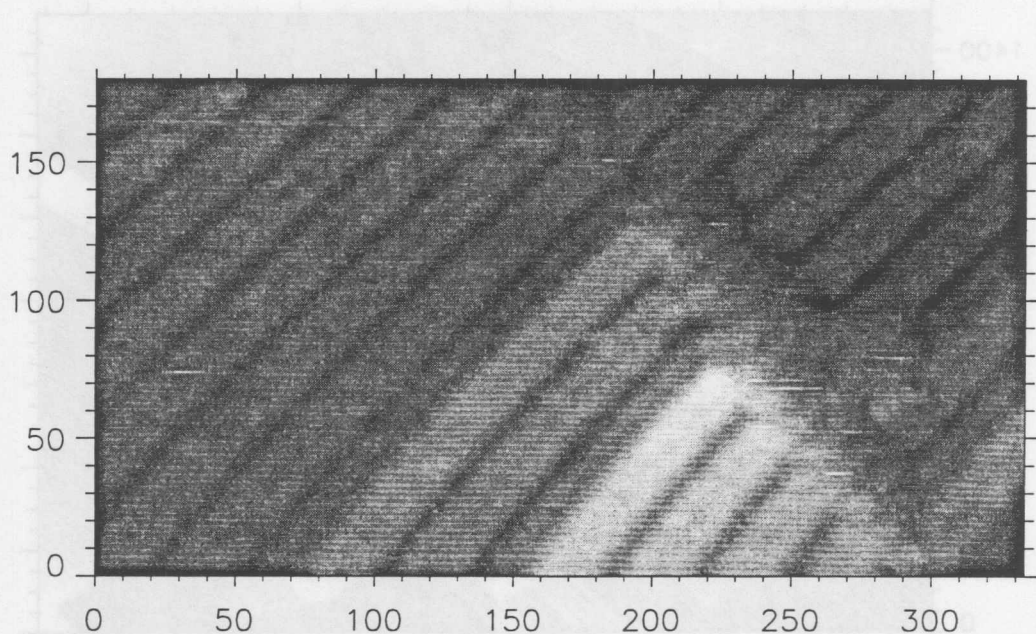


Abbildung 10.6: Ge(103)-Oberfläche mit rekonstruierter (105)-Facette im Bereich von Mehrfachstufen zwischen Ge(103)-Terrassen ($U = +2,0 \text{ V}$, $I = 1,4 \text{ nA}$).

Stufendichte zu erreichen.

Eine weitere interessante Eigenschaft der Ge(103)-Oberfläche zeigt sich im Bereich hoher Stufendichte. Dort werden anstatt unregelmäßiger Stufenbündel oder steil abfallender Mehrfachstufen häufig flache Facetten beobachtet. Eine Facette mit der am häufigsten auftretenden Orientierung ist in Abb. 10.6 gezeigt. Sie ist um $8^\circ \pm 1^\circ$ in $[\bar{3}01]$ -Richtung gegen die (103)-Ebene geneigt und kann einer (105)-Oberfläche zugeordnet werden. Die Periodizität und Anordnung der Erhöhungen auf der Facettenfläche ist mit dieser Zuordnung vereinbar. Facettierungen der Ge(103)-Oberfläche in Bereichen hoher Stufendichte wurden auch von Gai et al. beobachtet [393]. Ihre STM-Übersichtstopographien zeigen neben ausgedehnten (103)-Terrassen eine hohe Dichte größerer fünfseitiger Inseln, deren Spitze durch einen Defekt dekoriert ist. Die Inseln sind vermutlich auf einen verminderten Sputter-Abtrag in der Umgebung der Defekte zurückzuführen. Die Oberfläche der Inseln ist bis auf den zentralen runden Defekt in rekonstruierte (105)-, (216)-, ($2\bar{1}6$)-, (8 1 16)- und ($8\bar{1}16$)-Flächen facettiert. Diese Flächen sind offenbar die nächsten stabilen Ge-Oberflächen in der Nachbarschaft zur Ge(103)-Oberfläche. Die Ge(105)-Oberfläche wurde bereits von Olshanetsky als stabil identifiziert. Das Auftreten der {8 1 16}-Facetten ist in Bezug auf die Beobachtungen von Olshanetsky et al. überraschend, da die {8 1 16}-Flächen zur (103)-Fläche um den gleichen Winkel ($8,1^\circ$) in Richtung auf den (101)-Pol geneigt ist wie die nach Olshanetsky et al. stabile Ge(102)-Fläche.

Informationen über die atomare Struktur der (4×1) -Rekonstruktion können aus den Abbildungen 10.7 und 10.8 gewonnen werden. In Abbildung 10.7 sind die hellen Streifen der (4×1) -Rekonstruktion aus Abb. 10.5 als einzelne Erhöhungen in zickzackförmiger Anordnung aufgelöst. (A) markiert eine geradlinig in Streifenrichtung verlaufende Doppelstufe und (B) eine rauhe Dreifachstufe. Bei (C) weist die Terrasse einen interessanten Defekt auf, der als dunkler Graben mit einer zusätzlichen Unterstruktur abgebildet wird. Die Anordnung der Unterstruktur zur benachbarten Terrasse, ihre Höhe und ihre Gestalt sind identisch zur Unterstruktur auf der tieferen Terrasse nahe der Stufenkante (A). Diese Übereinstimmungen

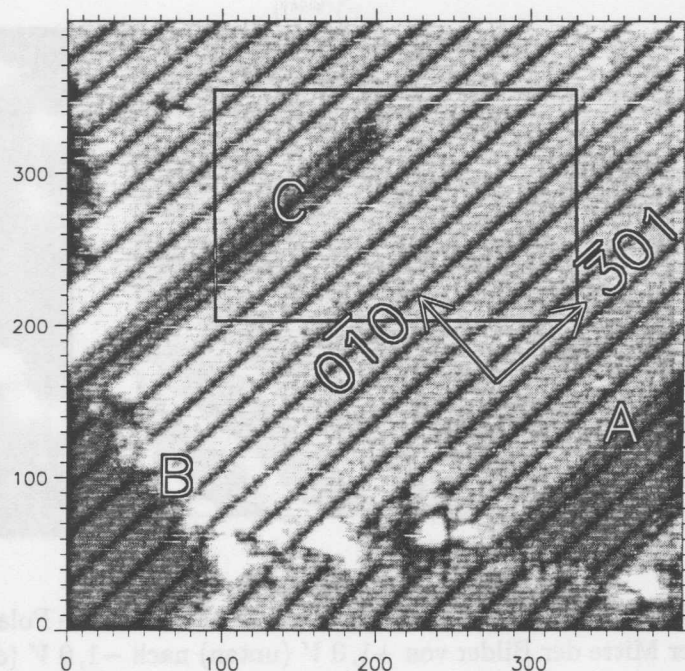


Abbildung 10.7: Hochaufgelöste STM-Topographie einer $Ge(103)(4 \times 1)$ -Oberfläche. Die Terrassenstufen in $[\bar{3}01]$ -Richtung (A,C) verlaufen gerade und sind in $[0\bar{1}0]$ -Richtung rauh (B) ($U = -1,3 \text{ V}$, $I = 1,5 \text{ nA}$).

deuten darauf hin, daß der Defekt (C) aus zwei (103) Doppelstufen besteht, und zwar einer abwärts führenden und einer aufwärts führenden.

Die Abbildung 10.8 zeigt noch einmal den umrandeten Bereich aus Abb. 10.7. In der Mitte des Bildes wurde die Tunnelspannung gewechselt, so daß in der unteren Bildhälfte unbesetzte Zustände und in der oberen Bildhälfte besetzte Zustände abgebildet werden. In der Abbildung der besetzten Zustände stellt sich die (4×1) -Rekonstruktion als Doppelreihenstruktur dar. Die Erhöhungen haben eine ovale Form und sind zickzackförmig entlang der Streifen angeordnet. Wie bereits erwähnt, haben die Erhöhungen auf den Terrassen (D) die gleiche Größe und Gestalt wie die Maxima (E) in den Gräben.

Die auffälligste Eigenschaft der (4×1) -Rekonstruktion in der Abbildung der unbesetzten Zustände sind ebenfalls Doppelreihen von Erhöhungen in zickzackförmiger Anordnung. Die Doppelreihen (F) sind schmaler und ihre Erhöhungen werden im Gegensatz zu den Erhöhungen (D) rund abgebildet. Die hellen Doppelreihen (F) liegen in Verlängerung der Doppelreihen der besetzten Zustände. In der Mitte zwischen diesen Doppelreihen verlaufen auf tieferem Niveau ebenfalls Doppelreihen (G) wie auch an den Stufenkanten des Defekts (H) und auf dem Grund des dunkleren Grabens (I). Die Höhendifferenz zwischen H und I ist identisch mit der Differenz zwischen H und F bzw. G und F und entspricht einer $Ge(103)$ -Doppelstufe.

Zusammengenommen lassen sich aus diesen STM-Beobachtungen folgende Eigenschaften der atomaren Struktur der $Ge(103)(4 \times 1)$ -Rekonstruktion ableiten. Die (4×1) -Rekonstruktion beinhaltet einen Streifen von Ge-Atomen in volumenähnlichen Positionen, welcher parallel zur $[\bar{3}01]$ -Richtung orientiert ist. Dieser Streifen ist eine $Ge(103)$ -Doppellage hoch und $\sim 2a_0$ breit. Auf diesem Streifen befindet sich eine Kette einheitliche Strukturelemente in zickzackförmiger Anordnung (F). Eine identische Kette (H) befindet sich eine Doppellage tiefer in der Mitte zwischen den Streifen.

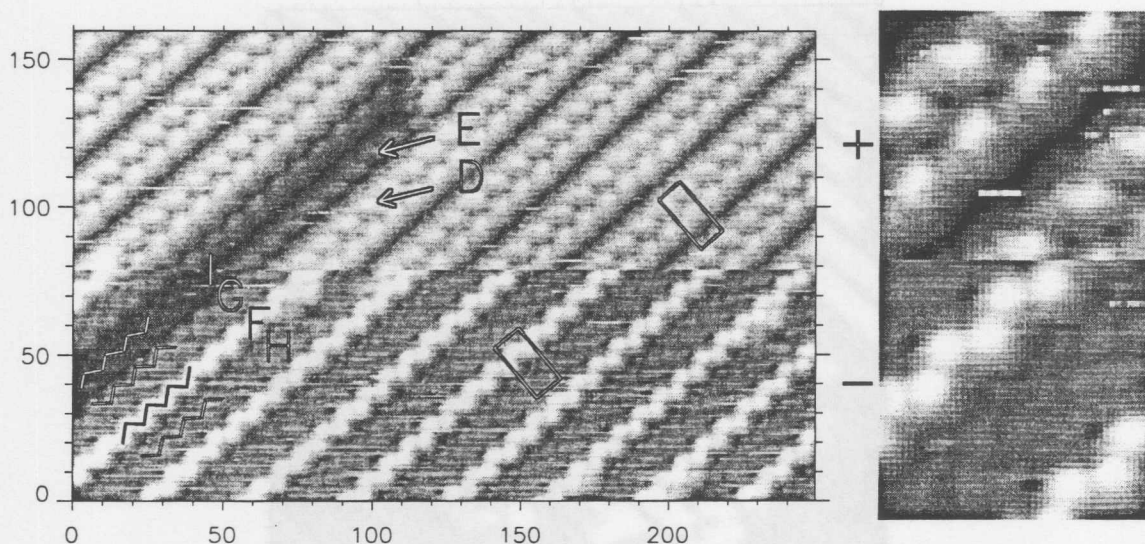


Abbildung 10.8: Details der Ge(103)(4×1)-Oberfläche aus Abb.10.7. Die Polarität der Tunnelspannung wurde in der Mitte der Bilder von +1,0 V (unten) nach −1,0 V (oben) umgeschaltet. Die Pfeile in der Abbildung der besetzten Zustände deuten auf Erhöhungen charakteristischer Form (D,E). Die hellen Linien (F,G,H,I) weisen auf die zickzackförmige Anordnung der Erhöhungen in der Abbildung der unbesetzten Zustände hin. In beiden Bildhälften sind (4 × 1)-Einheitszellen eingezeichnet ($U = \mp 2,0 \text{ V}$, $I = 1,5 \text{ nA}$).

Ein Strukturmodell der Ge(103)(4 × 1)-Rekonstruktion, welches mit den STM-Beobachtungen vereinbar ist, zeigt Abb. 10.9 in der Seitenansicht (a) und in der Aufsicht (b). Die Grundlage des Modells bildet eine vollständige Ge(103)-Doppellage, welche durch kleine graue Kreise dargestellt ist. Die schwarzen kleinen Kreise entsprechen dem nahezu $2a_0$ breiten Doppellagenstreifen mit Ge-Atomen in volumenähnlichen Positionen. Auf diesem Streifen sitzen in dreifach koordinierten Positionen jeweils zwei Ge-Adatome pro (4 × 1)-Elementarzelle, die im Modell als große gefüllte Kreise abgebildet werden. Die zwei Adatome, die sich in einer ähnlichen lokalen Umgebung in der Mitte zwischen den Doppellagenstreifen befinden, sind ebenfalls als gefüllte Kreise dargestellt. Die sich daraus ergebende Struktur erklärt die meisten Eigenschaften unserer STM-Bilder. Um die Anzahl der Dangling Bonds der Oberfläche weiter zu reduzieren, werden zwei weitere Ge-Adatome pro Einheitszelle zwischen den Doppellagenstreifen eingefügt (offenen große Kreise). Das resultierende Strukturmodell der Ge(103)(4 × 1)-Rekonstruktion weist 12 Dangling Bonds pro Einheitszelle auf. Eine unrekonstruierte (4 × 1)-Zelle besitzt 24 Dangling Bonds. Sechs der Dangling Bonds in unserem Modell sind Dangling Bonds der Adatome, während die anderen sechs Dangling Bonds zu Atomen in volumenähnlichen Positionen gehören, welche "Restatome" genannt werden.

Die Abhängigkeit der STM-Bilder von der Tunnelspannung deutet auf einen Ladungstransfer von den Dangling Bonds der Restatome zu den Dangling Bonds der Adatome hin. Die Restatome, die sich an den Seiten der Doppellagenstreifen befinden, verursachen demnach die breiteren Erhöhungen in den Abbildungen der unbesetzten Zustände und die Adatome verursachen die Erhöhungen in der Abbildungen der besetzten Zustände. Bei genauerer Betrachtung sind in der unteren Bildhälfte der Abb. 10.8 zwischen den hellen Streifen nicht nur die durch die gefüllten Kreise symbolisierten Adatome als Erhöhungen zu erkennen, son-

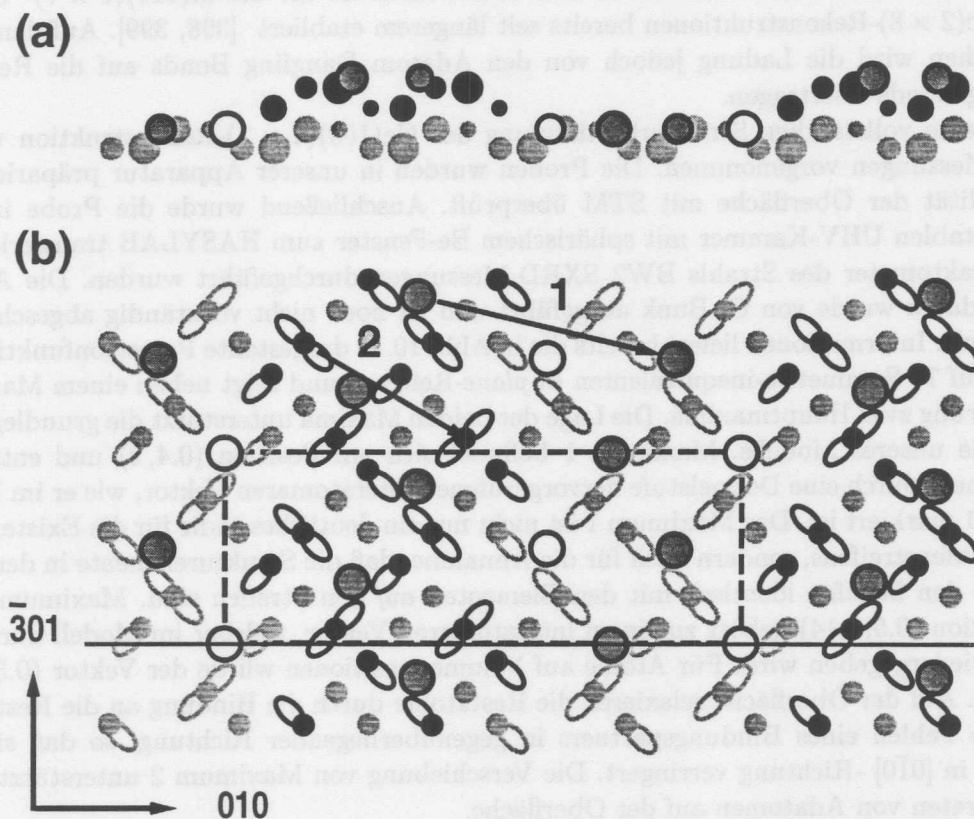


Abbildung 10.9: Schematisches Modell der $Ge(103)(4 \times 1)$ -Oberfläche in der Seitenansicht (a) und in der Aufsicht (b). Die kleinen grauen Kreise geben eine komplette (103)-Doppellage wieder. Die kleinen schwarzen Kreise bezeichnen Ge-Atome in volumen-ähnlichen Positionen und die offenen und gefüllten großen Kreise stellen dreifach-koodinierte Ge-Adatome dar. Die Pfeile entsprechen zwei charakteristischen interatomaren Vektoren.

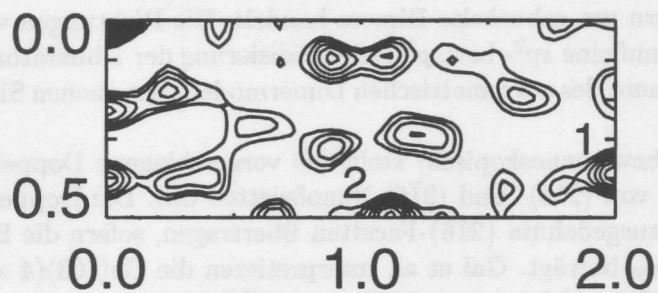


Abbildung 10.10: Pattersonfunktion der $Ge(103)(4 \times 1)$ Oberfläche auf der Grundlage der gemessenen gebrochenzahligen *in-plane*-Daten. Die Darstellung ist auf den irreduziblen Teil der (4×1) -Zelle beschränkt. Der Ursprung des Koordinatensystems befindet sich links oben.

dern auch etwas schwächer die als offenen Kreise dargestellten Adatome. Das Auftreten eines Ladungstransfers zwischen Adatomen und Restatomen ist für die Si(111)(7 × 7)- und die Ge(111)c(2 × 8)-Rekonstruktionen bereits seit längerem etabliert [398, 399]. Auf den (111)-Oberflächen wird die Ladung jedoch von den Adatom Dangling Bonds auf die Restatom Dangling Bonds übertragen.

Für eine vollständige Strukturbestimmung der Ge(103)(4 × 1)-Rekonstruktion wurden SXRDMessungen vorgenommen. Die Proben wurden in unserer Apparatur präpariert und die Qualität der Oberfläche mit STM überprüft. Anschließend wurde die Probe in einer transportablen UHV-Kammer mit sphärischem Be-Fenster zum HASYLAB transferiert, wo am Diffraktometer des Strahls BW2 SXRDMessungen durchgeführt wurden. Die Analyse der Meßdaten wurde von O. Bunk ausgeführt und ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Wesentliche Informationen liefert bereits die in Abb. 10.10 dargestellte Pattersonfunktion. Sie basiert auf 77 Symmetrie-inequivalenten *in-plane*-Reflexen und zeigt neben einem Maximum am Ursprung zwei Hauptmaxima. Die Lage der beiden Maxima unterstützt die grundlegenden Merkmale unseres Modells. Maximum 1 befindet sich auf Position (0.4, 2) und entspricht genau einem durch eine Doppelstufe hervorgerufenen interatomaren Vektor, wie er im Modell als Pfeil 1 markiert ist. Das Maximum 1 ist nicht nur ein deutliches Indiz für die Existenz einer Doppelstufenstufen, sondern auch für die Annahme, daß die Strukturelemente in der Mitte *zwischen* den Streifen identisch mit den Elementen *auf* den Streifen sind. Maximum 2 mit der Position (0.5, 1.14) gehört zu einem interatomaren Vektor, welcher im Modell durch den Pfeil 2 wiedergegeben wird. Für Atome auf Volumenpositionen würde der Vektor (0.5, 1.25) betragen. Auf der Oberfläche relaxieren die Restatome durch die Bindung an die Restatome und dem Fehlen eines Bindungspartners in gegenüberliegender Richtung, so daß sich ihr Abstand in [0 $\bar{1}$ 0] -Richtung verringert. Die Verschiebung von Maximum 2 unterstützt somit das Auftreten von Adatomen auf der Oberfläche.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß die Bezeichnung dieser Atome als Adatome mißverstanden werden kann, denn sie besetzen im Gegensatz zu den Adatomen auf (111)-Oberflächen nicht prinzipiell andersartige Plätze, sondern lediglich stark relaxierte Volumenpositionen. Die Adatome können deshalb zusammen mit einem der benachbarten Restatome auch alternativ als Dimere verstanden werden. Die vier Substratome, an die die Dimeratome binden, spannen lokal eine (001)-Ebene auf. Die vorläufigen Ergebnisse der SXRDMessungen deuten darauf hin, daß die "Adatom"-Dimeratome relativ zur (001)-Ebene nach oben und die "Restatom"-Dimeratome nach unten verschoben sind, es sich also nicht um symmetrische, sondern um gebuckelte Dimere handelt. Die Richtungen von Ladungstransfer und Buckling lassen auf eine sp^2 - bzw. p^3 -Rehybridisierung der Dimeratome schließen, welche ein wesentliches Element des asymmetrischen Dimermodells der ebenen Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen ist.

Makroskopisch (bzw. nanoskopisch) stellt die vorgeschlagene Doppelstufenstruktur eine regelmäßige Abfolge von (216)- und ($2\bar{1}6$)-Nanofacetten dar. Die Doppelstufenstruktur läßt sich problemlos auf ausgedehnte {216}-Facetten übertragen, sofern die Breite ein ganzzahliges Vielfaches von $2a_0$ beträgt. Gai et al. interpretieren die Ge(103)(4 × 1)-Rekonstruktion ebenfalls als regelmäßige Abfolge von (216)- und ($2\bar{1}6$)-Nanofacetten, zumal in ihren hochaufgelösten STM-Bildern die Struktur der ausgedehnten {216}-Facetten und der (4 × 1)-Rekonstruktion gleich erscheint [393]. Trotz der weitgehenden Übereinstimmung der Eigenschaften ihrer STM-Bilder mit unseren, schlagen sie ein vollständig anderes Strukturmodell der Ge(103)(4 × 1)-Rekonstruktion vor. Sie fassen die Struktur der {216}-Nanofacetten als gestufte {113}-Oberflächen auf. Es ist schwer, der von Gai et al. getroffenen Zuordnung der Erhöhungen in den STM-Bildern zu den Atomen ihres Modells zu folgen, insbesondere

unter Berücksichtigung der geometrischen Höhe der Atome im Modell. Nach der Prüfung ihres Modells mit dem SXRD-Datensatz muß ihre Strukturvorschlag verworfen werden, da ihre Struktur erheblich schlechter an die SXRD-Daten angepaßt werden kann und nicht die charakteristischen interatomaren Vektoren der Pattersonfunktion beinhaltet.

Die $Ge(103)(4 \times 1)$ -Oberfläche weist nach unserem Modell interessante Parallelen zur reinen (16×2) -rekonstruierten $Si(101)$ -Oberfläche auf. Sie zeigt ebenfalls eine Stufenstruktur und läßt sich als alternierende Abfolge von $\{15\ 17\ 1\}$ -Nanofacetten beschreiben [396]. Ausgedehnte $\{15\ 17\ 1\}$ -Facetten werden auf vizinalen $Si(101)$ -Oberflächen beobachtet.

Abschließend soll über die treibende Kraft zur Ausbildung der komplexen Struktur der $Ge(103)(4 \times 1)$ -Rekonstruktion spekuliert werden. Dazu wird zunächst eine sehr einfache Struktur betrachtet, nach der alle Dangling Bonds der idealen ebenen (103) -Oberfläche durch dreifach-koordinierte Adatome abgesättigt werden. Diese simple Adatom-Struktur ist u. a. für die $Ge(103)(1 \times 1)\text{-In}$ Rekonstruktion realisiert, die im folgenden Abschn.10.5 ausführlich behandelt wird. Die Adatome nehmen die gleiche Position ein wie die Ge-Adatome (bzw. Dimeratome) im Modell der (4×1) -Struktur. Da die Ge-Atome im Vergleich zu den In-Atomen bei einer höheren Anzahl von Valenzelektronen einen erheblich kleineren kovalenten Radius aufweisen, steht die simple Adatom-Struktur für Ge-Adatome unter hoher Zugspannung (vgl. Abschn.10.10). Die Einführung des Doppellagenstreifens in die Struktur kann dazu dienen, die Verspannungen an der Doppelstufe abzubauen. Darüber hinaus bieten erst die Kantenatome des Doppellagenstreifens die Möglichkeit zur Rehybridisierung der Adatome. Die $Ge(103)(4 \times 1)$ -Rekonstruktion stellt sich somit als Kompromiß zwischen der Minimierung der Anzahl an Dangling Bonds, dem Energiegewinn durch Ladungstransfer und dem Ausgleich von Verspannungen dar, welches ebenfalls die grundlegenden treibenden Kräfte für die Rekonstruktionen der niedrig-indizierten Oberflächen der Elementhalbleiter sind.

10.5 $Ge(103)(1 \times 1)\text{-In}$

Zur Präparation der In-induzierten (1×1) -Rekonstruktion wurde auf die saubere $Ge(103)$ -Oberfläche $\sim 5\ ML_{103}\ In$ bei RT aufgedampft. Anschließend wurde bei verschiedenen Temperaturen nachgetempert. Bereits bei $200\ ^\circ C$ entwickelt sich ein (1×1) -RHEED, welches mit zunehmender Temperatur an Schärfe gewinnt. Nach dem Tempern bei $380\ ^\circ C$ ist die Oberfläche vollständig und nahezu defektfrei (1×1) -rekonstruiert. Charakteristische Punktdefekte werden durch Tempern bei $525\ ^\circ C$ erzeugt. Auf die Resultate beider Präparationsschritte wird im folgenden anhand von LEED- und STM-Bildern ausführlich eingegangen. Durch ein halbstündiges Tempern bei $570\ ^\circ C$ kann das aufgedampfte In vollständig desorbiert und die reine (4×1) -rekonstruierte $Ge(103)$ -Oberfläche wiederhergestellt werden.

Die Abbildung 10.11 zeigt LEED-Bilder der $Ge(103)(1 \times 1)\text{-In}$ Rekonstruktion nach dem Tempern bei $380\ ^\circ C$. Bei niedriger Energie (a) wird das LEED-Bild durch Reflexe in nahezu hexagonaler Anordnung dominiert. Die übrigen Reflexe eines reziproken $(103)\text{-}(1 \times 1)$ -Gitters sind nur schwach oder gar nicht zu erkennen. Bei höherer Energie (b) gleichen sich die Intensitäten der Reflexe an. Jeder zweite Reflex entlang einer Linie in $[\bar{3}01]$ -Richtung durch den Spekularreflex bleibt jedoch bei allen Energien um ein vielfaches schwächer als die übrigen Reflexe. Diese Eigenschaft wird durch die Symmetrie der rekonstruierten Oberfläche hervorgerufen und wird bei der Diskussion des Strukturmodells von Bedeutung sein.

In der Übersichtstopographie in Abb. 10.12 sind große ebene (103) -Terrassen zu erkennen. Die Terrassen erstrecken sich ähnlich wie auf der reinen $Ge(103)(4 \times 1)$ -Oberfläche über mehrere hundert Å und sind nahezu defektfrei. Die Stufenhöhe zwischen den Terrassen beträgt zwischen $0,9\ \text{Å}$ und $\sim 10\ \text{Å}$. Es besteht also wie für die reine Fläche eine Tendenz

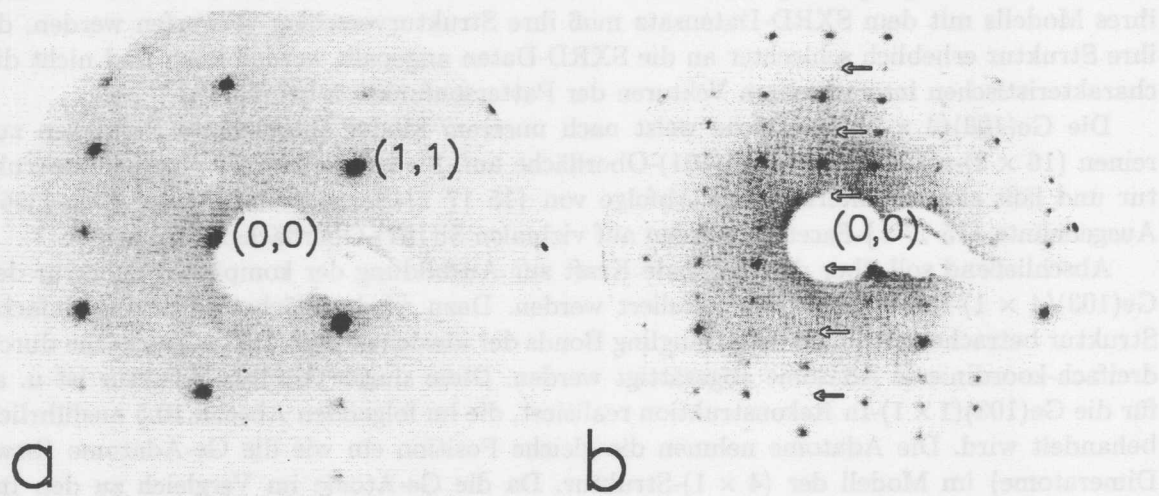


Abbildung 10.11: LEED-Bilder der In-induzierten Ge(103)(1 × 1)-Rekonstruktion. Die Elektronenenergie beträgt in (a) 40 eV und in (b) 154 eV. Die Pfeile in (b) markieren die Positionen der Reflexe, die für eine Struktur mit Gleitspiegelsymmetrie nach kinematischer Theorie verboten sind.

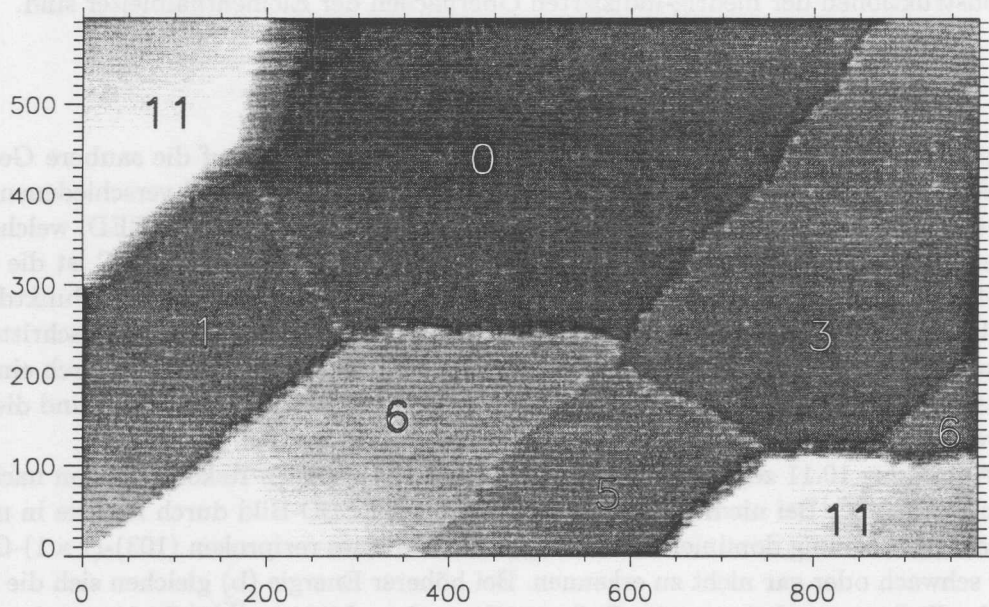


Abbildung 10.12: Überblickstopographie einer vollständig In-terminierten Ge(103)-Oberfläche. Es wurden 5 ML₁₀₃ In bei RT aufgedampft und bei 380 °C nachgetempert. Die Terrassen sind (1 × 1)-rekonstruiert und durch Einzel- und Mehrfachstufen voneinander getrennt. Die Ziffern geben das Höhenniveau der Terrassen in Einheiten einer Ge(103)-Einfachstufe (0,89 Å) an ($U = -1,6 \text{ V}$, $I = 1,3 \text{ nA}$).

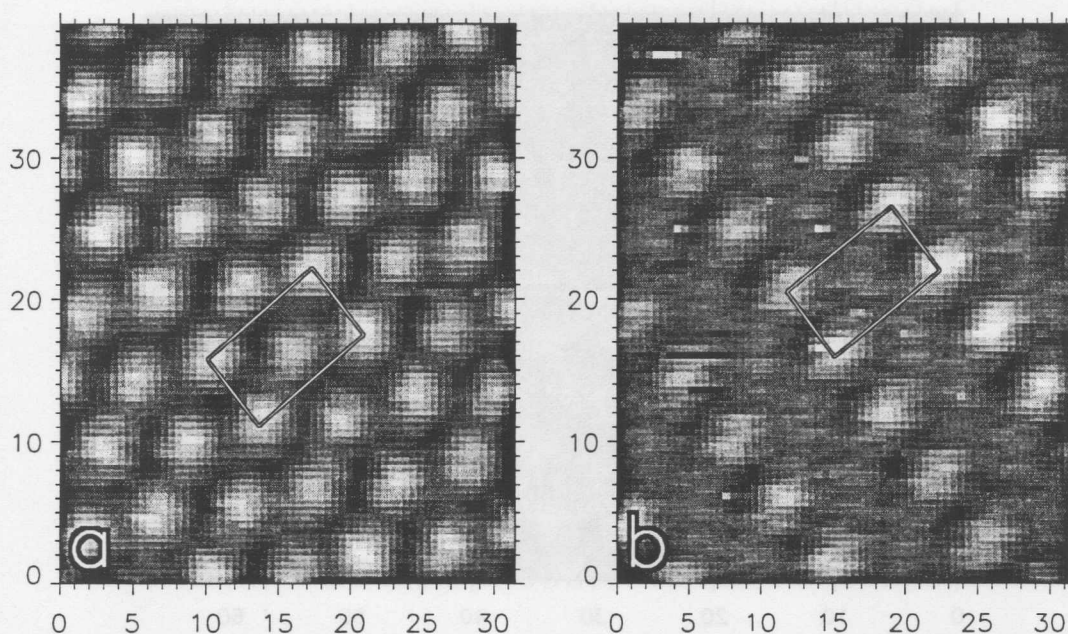


Abbildung 10.13: Hochaufgelöste STM-Topographien der $\text{Ge}(103)(1 \times 1)\text{In}$ Rekonstruktion mit identischer Abbildung (a) und ungleicher Abbildung (b) der beiden Erhöhungen pro (1×1) -Elementarzelle. Die ungleiche Abbildung in (b) wird auf eine Asymmetrie der Tunnelspitze zurückgeführt (a: $U = +1,5 \text{ V}$, $I = 2,0 \text{ nA}$, b: $U = +1,1 \text{ V}$, $I = 1,4 \text{ nA}$).

zur Mehrfachstufenbildung. Eine bevorzugte Stufenhöhe wurde jedoch nicht beobachtet. Die Stufen verlaufen häufig wie in Abb. 10.12 über längere Strecken gemittelt geradlinig und kreuzen sich unter Winkeln nahe 120° und 90° . Darüberhinaus wurden auch Bereiche mit abgerundetem oder meandrierendem Stufenkantenverlauf gefunden. Mikroskopisch sind die Stufenkanten für alle Orientierungen rauh.

Die atomare Struktur der $\text{Ge}(103)(1 \times 1)\text{-In}$ Rekonstruktion und ihre Abbildung im STM sollen anhand der Abbildungen 10.13 und 10.14 diskutiert werden. Alle atomar aufgelösten Bilder zeigen zwei Erhöhungen pro (1×1) -Elementarzelle. Die Erhöhungen sind in $[0\bar{1}0]$ -Richtung hintereinander und in $[\bar{3}01]$ -Richtung zickzackförmig angeordnet. Sie folgen damit der Anordnung der Atome einer idealen $\text{Ge}(103)$ -Einzelle. Es lassen sich prinzipiell zwei Klassen von Abbildungen unterscheiden, und zwar solche, für die die beiden Erhöhungen pro Elementarzelle ununterscheidbar sind (Abb. 10.13 (a)) und solche, für die ein Helligkeitskontrast zwischen den Erhöhungen erkennbar ist (Abb. 10.13 (b)). Sofern ein Kontrast in der Abbildung vorhanden ist, ist die Periodizität in der Anordnung der hellen und dunklen Erhebungen absolut. Abweichungen von der Periodizität durch Antiphasengrenzen oder Punktdefekte wurden nicht beobachtet. Eine eindeutige Abhängigkeit des Kontrastes von den Tunnelparametern wurde nicht festgestellt. Bildet die Tunnelspitze beide Erhebungen bei positiver Tunnelspannung mit gleicher Helligkeit ab, bleibt ihre Ununterscheidbarkeit bei Variation der Tunnelparameter erhalten.

Die Abbildung 10.14 zeigt eine Aufnahme, in der die Polarität der Tunnelspannung in der Mitte des Bildes von $+0,9 \text{ V}$ (unten) auf $-0,9 \text{ V}$ (oben) umgeschaltet wurde. In beiden Bildhälften werden die Erhöhungen ununterscheidbar abgebildet. Wie mit Hilfe des darübergelegten (1×1) -Gitters leicht zu erkennen ist, tritt jedoch mit dem Wechsel der Polarität eine Verschiebung in der Position der Erhebungen auf. Diese Verschiebung in der Position der

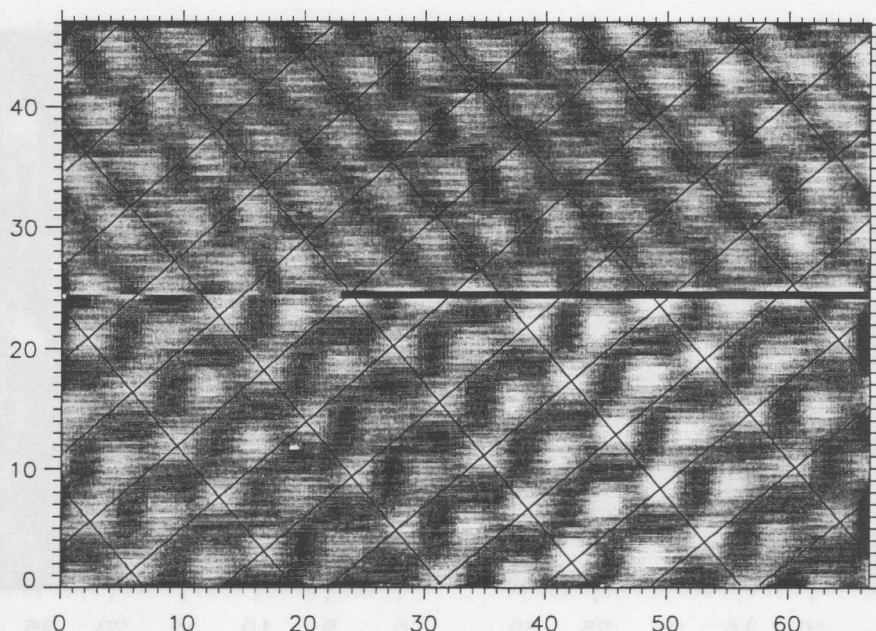


Abbildung 10.14: STM-Bild der Ge(103)(1 × 1)In Rekonstruktion. Die Polarität der Tunnelspannung wurde in der Mitte des Bildes von +0,9 V (unten) nach -0,9 V (oben) umgeschaltet. Die dunklen Linien markieren ein (1 × 1)-Gitter und verdeutlichen den Versatz der Anordnung der Erhöhungen beim Wechsel der Tunnelspannung ($U = \mp 0,9 \text{ V}$, $I = 1,8 \text{ nA}$).

Erhebungen wurde in allen Doppelspannungsbildern im Bereich zwischen 0,5 V und 2,5 V beobachtet.

Unser Modell der Ge(103)(1 × 1)-In Rekonstruktion ist in Abb. 10.15 dargestellt. Die ideale Ge(103)-Oberfläche ist vollständig durch 2 ML_{103} In-Atome abgeschlossen. Jedes In-Atom ist dreifach koordiniert und bindet an zwei Ge-Atome der ersten Lage und an ein Ge-Atom der zweiten Lage, so daß alle Dangling Bonds des Substrates abgesättigt werden. Die Bindungswinkel betragen annähernd 120° und die Bindungsgeometrie der sp^2 -hybridisierten In-Atome ist planar. Die Struktur läßt sich durch eine Gleitspiegeloperation (pg) ineinander überführen. Man beachte jedoch, daß die (114)-Ebene, welche durch die drei bindenden Ge-Atome aufgespannt wird, zur (103)-Ebene um $14,3^\circ$ geneigt ist. Die Neigung weist für die beiden Adsorptionsplätze pro Elementarzelle in unterschiedliche Richtungen. Die beiden In-Atome pro Einheitszelle sind deshalb trotz Erhaltung der pg-Symmetrie im Prinzip unterscheidbar, da ihre p_z -Orbitale, die vermutlich die STM-Abbildung der unbesetzten Zustände dominieren, unterschiedlich ausgerichtet sind.

Dieses Modell entspricht vollständig unserem Modell der In-terminierten {103}-Facetten der Ge(001)-Oberfläche (Abb. 9.16). Es unterscheidet sich von dem Modell, welches Zhao et al. für die Al-induzierte {103}-Facetten der Si(001)-Oberfläche vorschlagen, allein dadurch, daß Zhao jedes zweite Adsorbatatom durch ein Substratom ersetzt (1 ML Modell) [338]. Dieses 1 ML Modell wurde später von Gai et al. auf die Struktur der In-terminierten {103}-Facetten der Ge(001)-Oberfläche [205] und von Ji et al. auf die (1 × 1)-Rekonstruktionen der (103)-Oberflächen der Systeme Al/Si, Ga/Si, In/Si und In/Ge übertragen [341, 201]. Zhao, Gai und Ji begründen ihre Modellvariante mit folgenden Beobachtungen. Die Sättigungsbedeckung der (1 × 1)-rekonstruierten Oberflächen beträgt nach ihren AES-Messungen annähernd 1 ML_{103} . Ihre atomar aufgelösten STM-Messungen an den In-terminierten {103}-

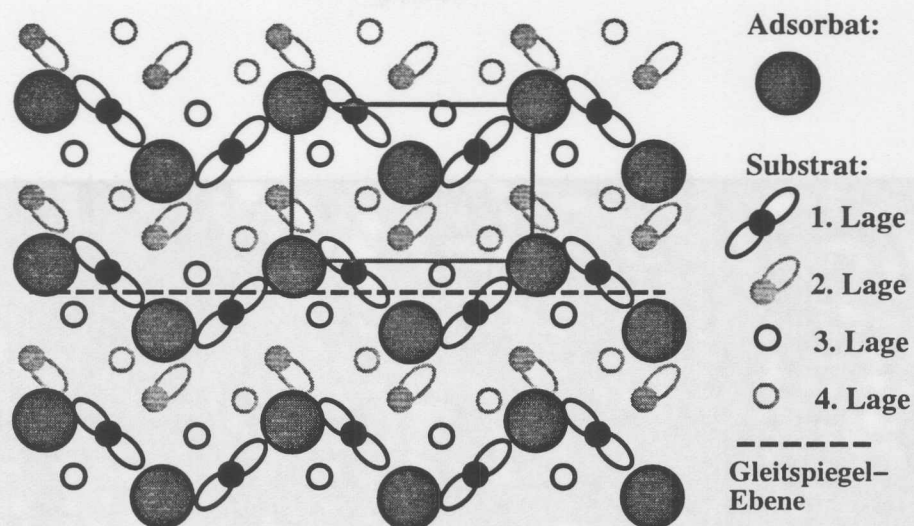


Abbildung 10.15: Schematisches Modell der $Ge(103)(1 \times 1)\text{-In}$ Rekonstruktion. Die Adsorbatatome sind als Adatome dreifach koordiniert und sättigen alle Dangling Bonds der ideal terminierten $(103)\text{-Substratoberfläche}$ ab.

Facetten auf der $Ge(001)$ -Oberfläche zeigen einen Helligkeitsunterschied zwischen den beiden Erhebungen der (1×1) -Elementarzelle. Jeder zweite LEED-Reflex in $[\bar{3}01]$ -Richtung durch den Spekularreflex ist sehr schwach, aber doch beobachtbar. Sie folgern daraus, daß die pg -Symmetrie (durch die unterschiedliche chemische Spezies der Adatome) gebrochen sein muß. Sie konnten mit ihrem Modell eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen LEED I-V-Kurven erzielen.

Wir stimmen mit Ji et al. darin überein, daß allen genannten (1×1) -Rekonstruktionen die gleiche Struktur zugrunde liegt. Unter Berücksichtigung unserer Beobachtungen kann ihre Argumentation für ein 1 ML Modell jedoch nicht überzeugen. Ji et al. berichten nicht, ob ein 2 ML Modell nicht ähnlich gut an die I-V Kurven angepaßt werden kann. Die beobachtete große Intensitätsdifferenz zwischen symmetrie-verbotenen und symmetrie-erlaubten Reflexen stützt unsere Annahme, daß die pg -Symmetrie erhalten ist. Die Restintensität der verbotenen Reflexe kann dadurch hervorgerufen werden, daß der LEED-Strahl nicht senkrecht auf die Oberfläche trifft und einfallender und gebrochener Strahl nicht in der Gleitebene liegen [400].

Unsere STM-Messungen an der $Ge(103)(1 \times 1)\text{-In}$ Rekonstruktion zeigen, daß bei allen verwendeten Tunnelspannungen die beiden Erhöhungen pro Elementarzelle in der Regel gleich abgebildet werden. Die Gruppe-IV Substrat-Adatome sind in ihren elektronischen Eigenschaften von Gruppe-III Adsorbat-Adatomen verschieden. Damit sollten die beiden Adatomsorten in den STM-Bildern zuverlässig unterscheidbar sein, wie es für andere Gruppe-III/Gruppe-IV Adatom-Rekonstruktionen demonstriert wurde [401, 402]. Den gelegentlich auftretenden Kontrast führen wir auf eine temporäre Asymmetrie in der Anordnung der vordersten Atome der Tunnelspitze zurück. Wie bereits erwähnt wurde, unterscheiden sich die beiden Adatome in der Orientierung ihrer p_z -artigen Orbitale. Dadurch ist es denkbar, daß die ansonsten identischen Adatome mit einer zur (103) -Ebene asymmetrischen Spitze unterschiedlich abgebildet werden. Spitzenabhängige Asymmetrien in der Abbildung äquivalenter Atome wurden bereits für die $CdTe(001)$ -Oberfläche beschrieben [403]. Diese Interpretation erklärt im Gegensatz zum 1 ML Modell, warum Störungen in der Periodizität der Abfolge der hellen und dunkleren Erhöhungen durch Antiphasengrenzen oder Punktdefekten nie beobachtet wurden.

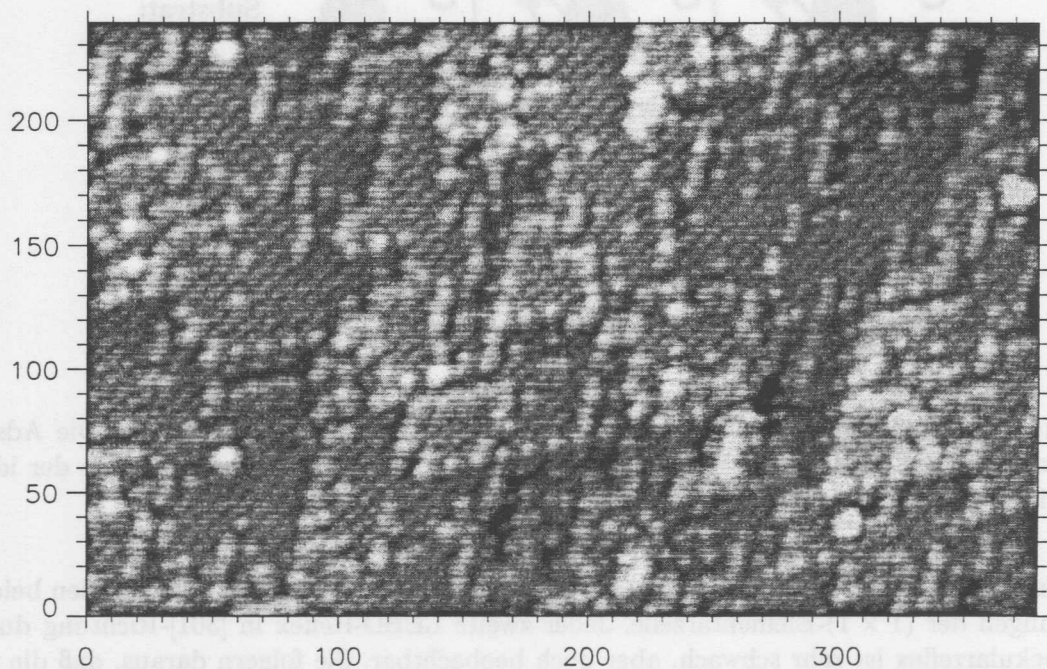


Abbildung 10.16: STM-Topographie einer Ge(103)(1 × 1)-In Oberfläche nach zusätzlichem 2 min Tempern bei 525 °C. Neben der (1 × 1)-Rekonstruktion zeigt die Oberfläche charakteristische Defekte ($U = -1,9 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ nA}$).

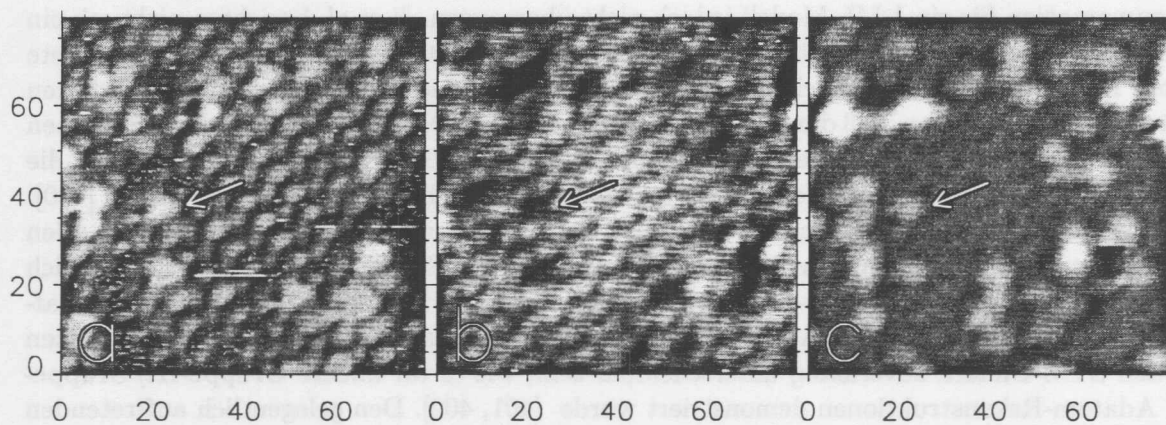


Abbildung 10.17: Sequenz von STM-Bildern des gleichen Ausschnitts der Oberfläche mit unterschiedlichen Tunnelspannungen. Die Pfeile weisen auf denselben charakteristischen Defekt (a : $U = +0,8 \text{ V}$, b : $+1,7 \text{ V}$, c : $-1,7 \text{ V}$, jeweils $I = 1,5 \text{ nA}$).

Das stärkste Argument für das 2 ML Modell liefert das Phasendiagramm des Systems In/Ge(001). In Kapitel 7 wurde gezeigt, daß eine vollständig {103}-facettierte Ge(001)-Oberfläche allein durch Tempern (Desorption) in eine vollständig $(n \times 4)$ -rekonstruierte Ge(001)-Oberfläche überführt werden kann. Da die In-Bedeckung der $(n \times 4)$ -Rekonstruktion zweifelsfrei $\sim 0,5 \text{ ML}_{001}$ beträgt, ist ein 1 ML_{103} Modell für die (1×1) -Rekonstruktionen auszuschließen ($1 \text{ ML}_{001} \approx 3,16 \text{ ML}_{103}$). Es besteht die Aussicht, die Struktur der Ge(103)(1×1)-In Rekonstruktion vollständig durch ein SXRD-Experiment aufzuklären. Entsprechende Messungen wurden bereits am BW2 im HASYLAB durchgeführt, sind aber noch nicht ausgewertet.

Im Vorhergehenden haben wir angenommen, daß die Maxima in den Abbildungen der unbesetzten Zustände durch leere p_z -Orbitale der In-Atome hervorgerufen werden. Wenn diese Zuordnung korrekt ist, sind die Erhöhungen in den Abbildungen der besetzten Zustände jeweils in der Mitte zwischen drei In-Atomen lokalisiert. Die Erklärung dieser Abbildungseigenschaften bleibt detaillierten Berechnungen der lokalen elektronischen Struktur der Ge(103)(1×1)-In Rekonstruktion vorbehalten.

Die vollständig In-terminierten Ge(103)(1×1)-Oberflächen wurde im Anschluß an die Messungen bei höheren Temperaturen nachgetempert. Abb. 10.16 zeigt eine Übersichtstopographie der Oberfläche nach zweiminütigem Tempern bei 525°C . Die Terrassen sind weiterhin (1×1) -rekonstruiert. Zusätzlich treten helle runde Defekte und dunkle Defekte unregelmäßiger Form auf. Die hellen Defekte dekorieren bevorzugt die Stufenkanten in regelmäßigen Abständen. Auf diesen Abschnitten verlaufen die Stufen in $\langle\bar{3}11\rangle$ -Richtungen, also in Richtungen von Diagonalen durch die (1×1) -Einheitszellen. Die Stufenhöhe beträgt überwiegend $0,9 \text{ \AA}$ und entspricht einer Ge(103)-Einfachstufe.

Der Kontrast der Defekte zur umgebenden (1×1) -Struktur ist stark abhängig von der gewählten Tunnelspannung. Eine Abfolge von drei Bildern des gleichen Ausschnitts der Oberfläche bei unterschiedlichen Tunnelspannungen ist in Abb. 10.17 dargestellt. Neben einigen Defekten, die nur jeweils in einem der drei Bilder abgebildet werden und einer größeren Vertiefung in der linken oberen Ecke des Ausschnitts ist eine Schar von Defekten auszumachen, die in (a) und (c) als Erhöhungen und in (b) als Vertiefungen abgebildet werden.

Die Art der Präparation, nämlich alleiniges Heizen nahe der In-Desorptionstemperatur, läßt vermuten, daß es sich bei den Defekten nicht um Adatome auf einer weiterhin vollständig In-terminierten Oberfläche handelt, sondern um Fehlstellen in der Anordnung der In-Atome. Bei hohen positiven Tunnelspannungen dominieren die p_z -artigen unbesetzten Orbitale der In-Atome die Abbildung und die Fehlstellen werden als Vertiefung abgebildet. Für niedrigere positive Tunnelspannungen und negative Tunnelspannungen dominieren vermutlich die ungesättigten Dangling Bonds des Substrates. Die Beobachtung einer signifikanten Änderung in der Stufenhöhe und Stufenform läßt auf einen Massentransport von Substratatomem während des Temperns schließen. Es ist deshalb vorstellbar, daß die Fehlstellen des (1×1) -Gitters der In-Atome durch Ge-Atome aufgefüllt sind. Die obige Interpretation der spannungsabhängigen Abbildungseigenschaften der Defekte kann unverändert für dieses Alternativmodell übernommen werden.

10.6 Sb-induzierte {113}-Facettierung der Ge(103)-Oberfläche

In Analogie zu unserer kurzen Reihe von Experimenten zur Adsorption von Elementen der Gruppen III-V auf den (001)-Oberflächen von Ge und Si erschien es uns konsequent und sinnvoll, die Experimente an der Ge(103)-Oberfläche nach der Untersuchung der reinen und In-bedeckten Oberfläche durch Experimente an der Sb-bedeckten Oberfläche fortzusetzen.

Die Systeme Sb/Ge(103) und In/Ge(103) sind potentiell auch aus technologischer Sicht in Hinblick auf eine Heteroepitaxie von III-V Halbleitern auf (103)-Elementhalbleitern und eine Surfactant unterstützte Heteroepitaxie von Ge/Si(103) interessant.

Die Präparation der Sb-bedeckten Ge(103)-Oberfläche erfolgte wie die Präparationen der Sb-bedeckten Ge(001)-Oberflächen und In-bedeckten Ge(103)-Oberflächen durch Aufdampfen des Adsorbates im Überschuß (5 ML₁₀₃) und bei RT. Das LEED-Bild zeigte im Anschluß an die Deposition ein stark 3D-artiges (1 × 1)-Muster mit hohem Hintergrund. Im RHEED waren zusätzlich $\frac{1}{4}$ -zahlige Reflexe der Ge(103)(4 × 1)-Rekonstruktion zu erkennen. Die Probe wurde unter RHEED-Kontrolle bis über den (4 × 1) ↔ "(1 × 1)"-Phasenübergang bei 420 °C geheizt. Nach dem Abkühlen der Probe auf RT bleibt das (1 × 1)-RHEED-Bild erhalten. STM-Bilder zeigen eine Terrassenstruktur, wie sie für die reine Ge(103)(4 × 1)-Oberfläche typisch ist. Die Terrassen selbst sind vollständig mit runden Clustern bedeckt. Der Durchmesser der Cluster variiert zwischen 10–20 Å und ihre Korrugation beträgt maximal 3 Å. Anschließend wurde die Probe bei steigenden Temperaturen nachgetempert, bis mit dem Einsetzen einer Facettierung eine Veränderung im RHEED-Bild bemerkt wurde ($T_{max} = 525$ °C für 5 min). Die Oberfläche ist nach unseren STM-Beobachtungen in pyramidenförmige Hügel aufgeworfen (ohne Abbildung). Die Grundfläche der Pyramiden entspricht einem langgezogenen, gleichschenkligen Dreieck, welches in $[\bar{3}01]$ -Richtung ausgerichtet ist. Die Länge der Pyramiden beträgt typisch 50–100 Å und ihre Höhe 6–12 Å. Die längeren Seitenflächen sind rekonstruiert. Soweit erkennbar, ist ihre Struktur mit der Struktur der weiter unten gezeigten Facettenflächen identisch (siehe Abb. 10.20).

Die Probe wurde bei gleicher Temperatur (525 °C) weitere 20 min getempert. Die Intensität und Schärfe der Facettenreflexe nahm während des Temperns und insbesondere während des Abkühlens auf RT stark zu. Die Abbildungen 10.18 (a)-(c) zeigen eine Folge von LEED-Bildern dieser Präparation bei variabler Energie. Durch Vergleich der Abbildungen (a) und (b) ist zu erkennen, daß sich alle Reflexe bei Erhöhung der Energie (abzüglich der Bewegung durch die Expansion der Ewald-Kugel) senkrecht auf eine $[\bar{3}01]$ -Symmetrieachse zu oder von der Achse weg bewegen. Die LEED-Bilder lassen sich als eine Überlagerung von Beugungsbildern zweier Oberflächen beschreiben. Die Oberflächen sind zur Ge(103)-Oberfläche in entgegengesetzten Richtungen um eine $[\bar{3}01]$ -Achse geneigt und weisen die gleiche Rekonstruktion auf. Insbesondere bei hoher Energie wie in Abb. 10.18(c) wird deutlich, daß die lineare Anordnung der Reflexe durch regelmäßige Versetzungen gestört ist. Dieses Verhalten weist auf eine stark und regelmäßig gestufte Oberfläche hin [18].

Zur Bestimmung der Orientierung der Facetten wurden die Abstände einiger ausgewählter Reflexe zur Symmetrieachse bei mehreren Energien ausgemessen. Die Abstände und Elektronenenergien wurden in Wellenvektoren $k_{\parallel, [\bar{3}01]}$ und k_{\perp} umgerechnet und in Abb. 10.18 aufgetragen. Daß die Komponente des Wellenvektors in $[\bar{3}01]$ -Richtung $k_{\parallel, [\bar{3}01]}$ auf diese Weise nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist, ist für die Bestimmung der Facettenflächen unerheblich. Der ermittelte Neigungswinkel zwischen den Gitterstäben der Facettenoberflächen beträgt $28^{\circ} \pm 8^{\circ}$. Da die Winkel zwischen den Oberflächennormalen bei der Transformation vom K-Raum in den Ortsraum erhalten bleiben, sind die Facettenflächen gegen die (103)-Oberfläche demnach um $\pm(14^{\circ} \pm 4^{\circ})$ um eine Achse in $[\bar{3}01]$ -Richtung geneigt.

Eine STM-Übersichtstopographie dieser Präparation zeigt Abb. 10.19. Die Oberfläche weist eine quasi-eindimensionale "Berg und Tal"-Struktur auf. Die Breite und Länge der Strukturen beträgt im Mittel 150 Å und 2000 Å. Das Höhenprofil verdeutlicht den Sägezahn-ähnlichen Querschnitt der Streifenstrukturen. In der Graustufendarstellung wie im Höhenprofil erscheinen die Seitenflächen bei der gewählten Auflösung eben. Die Neigung der Seitenfläche zur mittleren Probenoberfläche ist im Rahmen der Meßgenauigkeit für beide Flächen

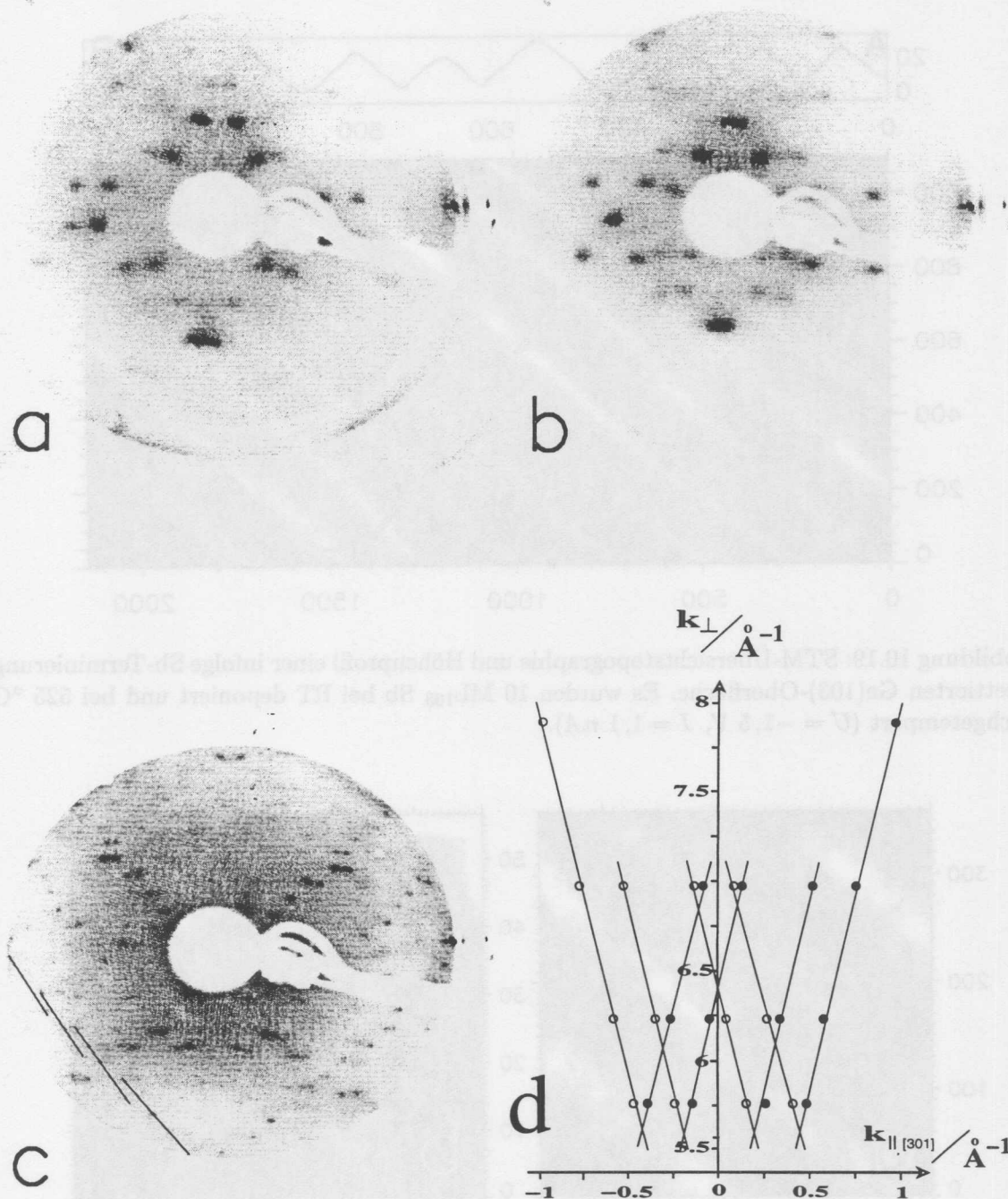


Abbildung 10.18: LEED-Bilder einer nach Sb-Terminierung vermutlich {113}-facettierten Ge(103)-Oberfläche (a-c) und Auftragung der Position ausgewählter Reflexe im k -Raum (d). Die Elektronenenergien betragen in (a) 30 eV, in (b) 35 eV und in (c) 140 eV. Die in (c) eingezeichneten Linien markieren den charakteristischen Versatz der Reflexpositionen im Beugungsmuster.

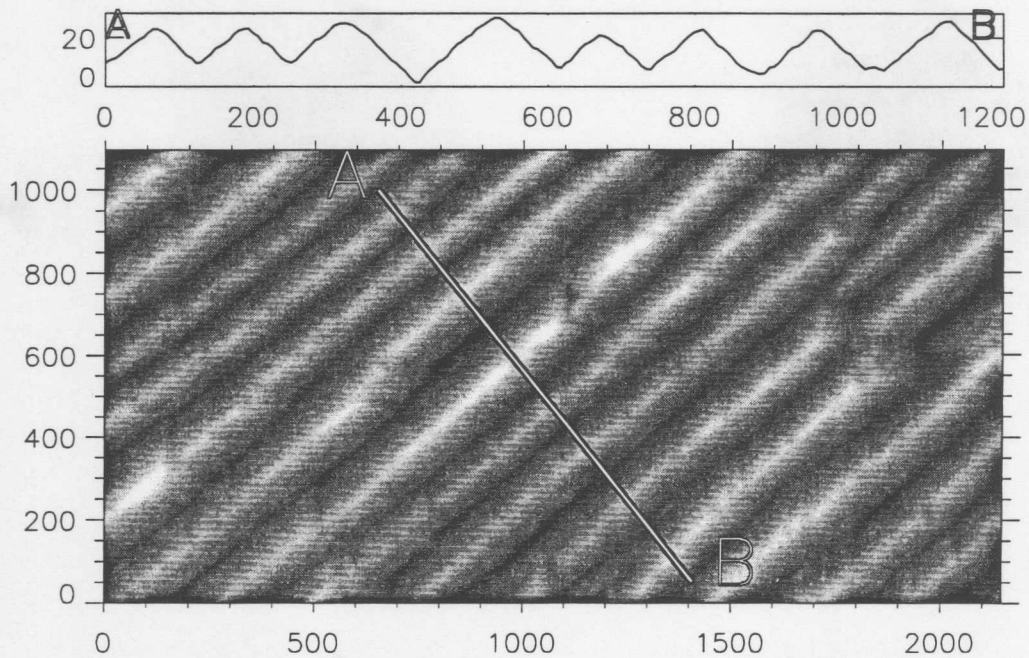


Abbildung 10.19: STM-Übersichtstopographie und Höhenprofil einer infolge Sb-Terminierung facettierten Ge(103)-Oberfläche. Es wurden 10 ML_{103} Sb bei RT deponiert und bei $525 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgetempert ($U = -1,5 \text{ V}$, $I = 1,1 \text{ nA}$).

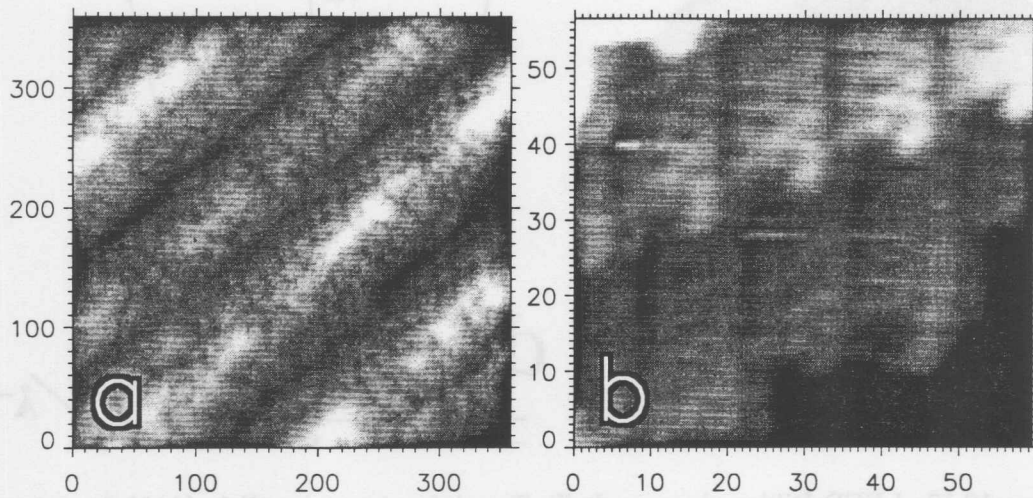


Abbildung 10.20: STM-Topographien einer facettierten Ge(103)-Oberfläche in höherer Auflösung. Die schmalen Terrassen sind vermutlich Ge{113}-Oberflächen (Deposition von 10 ML Sb bei RT, 3 min Nachtempern bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $U = -1,9 \text{ V}$, $I = 0,9 \text{ nA}$).

und alle Streifen gleich und beträgt $\pm(15^\circ \pm 3^\circ)$.

In einer weiteren Präparation wurden auf die saubere Ge(103)(4 × 1)-Oberfläche 5 ML₁₀₃ Sb bei RT aufgedampft und für 3 min bei 600 °C nachgetempert. Das Beugungsbild entsprach demjenigen der vorhergehenden Präparation. Trotz erhöhter Temperatur wurde keine Zunahme der Größe der eindimensionalen Strukturen beobachtet. In den STM-Bildern dieser Präparation konnte die Struktur der Seitenfläche der Streifen höher aufgelöst werden (siehe Abb. 10.20). Die Seitenflächen sind nicht atomar eben, sondern stark und regelmäßig gestuft. Die Stufen verlaufen in einem Winkel von $\sim 25^\circ$ zur $[\bar{3}01]$ -Richtung und sind $\sim 1,7 \text{ \AA}$ hoch. Die schmalen Terrassen zwischen den Stufen sind rekonstruiert und zeigen dunkle Gräben im Abstand von 14 Å. Anhaltendes Tempern (12 h) der Probe bei 600 °C bewirkt die Desorption des Antimons unter Rückbildung der Facettierung. Nach dem Abkühlen der Probe wurde wieder das (4 × 1)-Beugungsmuster der reinen Ge(103)-Oberfläche beobachtet.

Auf der Grundlage der Ergebnisse der LEED- und STM-Messungen kann auf die Orientierung der Facettenflächen geschlossen werden: Die unbekannte Facettenfläche (abc) ist um eine $[\bar{3}01]$ -Achse gegen die (103)-Ebene geneigt. Der Normalenvektor der unbekanntenen Ebene (abc) steht also senkrecht auf $[\bar{3}01]$:

$$\begin{pmatrix} -3 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = 0 \quad (10.1)$$

$$\Rightarrow c = 3a \quad (10.2)$$

Der Normalenvektor der Ebene (abc) schließt einen Winkel Θ mit der $[010]$ -Richtung ein:

$$\frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \cos \Theta \quad (10.3)$$

Daraus folgt für den Neigungswinkel Θ der Facettenfläche zur (103)-Ebene:

$$\Theta = 90 - \arctan\left(\sqrt{10}\frac{a}{b}\right) \quad (10.4)$$

Unter der Bedingung, dass die Indizes a, b, c ganzzahlig und klein sind, ergeben sich im Bereich $\Theta = 10^\circ - 18^\circ$ folgende mögliche Facettenorientierungen:

Fläche	Neigung	Basisvektoren	Winkel R
($\bar{3}29$)	$\Theta = 11.9^\circ$	$a = 8.94 \text{ \AA}$	$R = 67.6^\circ$
($\bar{3}\bar{2}9$)	$\Theta = -11.9^\circ$	$b = 18.76 \text{ \AA}$	
(113)	$\Theta = 17.5^\circ$	$a = 4.00 \text{ \AA}$	$R = 73^\circ$
($\bar{1}\bar{1}3$)	$\Theta = -17.5^\circ$	$b = 6.93 \text{ \AA}$	

Tabelle 10.1: Mögliche Orientierungen der Sb-induzierten Facetten der Ge(103)-Oberfläche mit Angabe der Neigung zur (103)-Oberfläche und der Länge und Winkel der Basisvektoren der idealen Oberflächen.

Der Abstand von 14 Å zwischen den dunklen Streifen und die Anordnung der Erhöhungen auf den rekonstruierten Terrassen der Facettenflächen in Abb. 10.20(b) stützt die Zuordnung

der Facetten zu {113}-Flächen gegenüber {329}-Flächen, da die Periodizität der Überstruktur in einfacher Beziehung zum (1×1) -Gitter der Fläche stehen sollte. Die STM-Abbildungen sind mit der Zuordnung zu einer Ge{113}(1 \times 2)-Sb Überstruktur vereinbar. Für die Si(113)-Oberfläche ist eine Sb-induzierte (2×2) -Rekonstruktion bekannt [282].

Ein Vergleich der nanofacettierten Oberflächen der Systeme Sb/Ge(103) und In/Ge(001) offenbart folgende Gemeinsamkeiten und Unterschiede. Es ist beiden Systemen gemeinsam, daß die Oberflächen vollständig facettiert werden können. Es entstehen jeweils quasi-eindimensionale prismenförmige Strukturen. Die Größe der Strukturen und die Neigung der Seitenflächen ist sehr ähnlich. In beiden Systemen werden die Oberflächen der Prismen jeweils durch äquivalente Flächen gebildet.

Im Unterschied zum System In/Ge(001) sind die Sb-induzierten quasi-eindimensionalen Strukturen wegen der niedrigeren Symmetrie der Ge(103)-Substratoberfläche komplett in eine Richtung ausgerichtet und es gibt keine Richtungsdomänen. Ihre Gestalt ist bei weitem nicht so regelmäßig und ihre Größenverteilung weniger scharf. Der Prozeß der Facettierung unterscheidet sich ebenfalls. Während die Prismen bei der In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche bereits im Stadium der Keimbildung ihre endgültige Breite und Form annehmen und die Facettierung durch das Wachstum von Domänen voranschreitet, facettiert die Sb-bedeckte Ge(103)-Oberfläche zunächst vollständig in kleine unregelmäßige Pyramiden. Die Gestalt von Prismen und eine vergleichbare Größe bilden die facettierten Strukturen erst nach fortgesetztem Tempern aus (Coarsening).

10.7 Struktur der Si(103)-Oberfläche

Nachdem von uns entdeckt worden war, daß die reine Ge(103)-Oberfläche stabil und eben ist, lag es nahe, unsere Untersuchungen auf die Si(103)-Oberfläche auszuweiten. Die Eigenschaften der Si(103)-Oberfläche waren zum Zeitpunkt der Experimente vollständig unbekannt. Die Si(103)-Proben wurden ähnlich den Si(001)-Proben für einige Sekunden bei 1100 °C geflasht und über einen Zeitraum von 1 h von 900 °C auf RT abgekühlt. Die Abbildung 10.21 zeigt zwei LEED-Bilder der Si(103)-Oberfläche unterschiedlicher Energie. Die Mehrzahl der Reflexe erscheinen vergleichsweise breit und schwach. Alle Reflexe sind auf äquidistanten Linien in $[\bar{3}01]$ -Richtung angeordnet. (Für einen Vergleich der LEED- und STM-Bildern der Si(103)- und Ge(103)-Oberflächen ist zu beachten, daß die Si(103)-Proben gegenüber den Ge(103)-Proben auf den Probenplättchen um 90° gedreht montiert sind.) Der Abstand der Linien entspricht im Ortsraum $2a_0$ (10,86 Å). Bei Variation der Elektronenenergie wird deutlich, daß das Beugungsbild aus zwei sich in $[\bar{3}01]$ -Richtung gegeneinander verschiebenden Beugungsmustern zusammengesetzt ist. Die Si(103)-Oberfläche ist demnach in zwei $[m0n]$ -Oberflächen facettiert. Die einzelnen Facettenflächen sind klein und ihre Rekonstruktion weist in $[010]$ -Richtung eine $2a_0$ -Periodizität auf.

Unsere STM-Messungen zeigen, daß die Si(103)-Oberfläche über mehrere Nanometer gemittelt eben ist. Die Si(103)-Oberfläche facettiert nicht in größere "Berg und Tal"-Strukturen benachbarter stabiler Oberflächen, wie es für vizinale Oberflächen zwischen den Polen (001) und (111) sowie (111) und (101) des Stereographischen Dreiecks beobachtet wurde [361, 379, 382, 385]. Mikroskopisch ist die Oberfläche jedoch rauh. Abbildung 10.22 zeigt einen Ausschnitt der Größe (340×200) Å². Die Oberfläche wirkt zunächst ungeordnet. Die maximale Höhendifferenz beträgt 6 Å. Nach eingehender Betrachtung sind kleine ebene Flächen zu erkennen. Diese Flächen fallen gegenüber der mittleren (103)-Oberfläche in $[\bar{3}01]$ -Richtung um $\sim 8^\circ$ ab. Die Flächen sind rekonstruiert und zeigen eine Reihenstruktur. Der Abstand der Reihen in $[010]$ -Richtung beträgt 11 Å. Die Beobachtungen lassen eine eindeutige Identifizie-

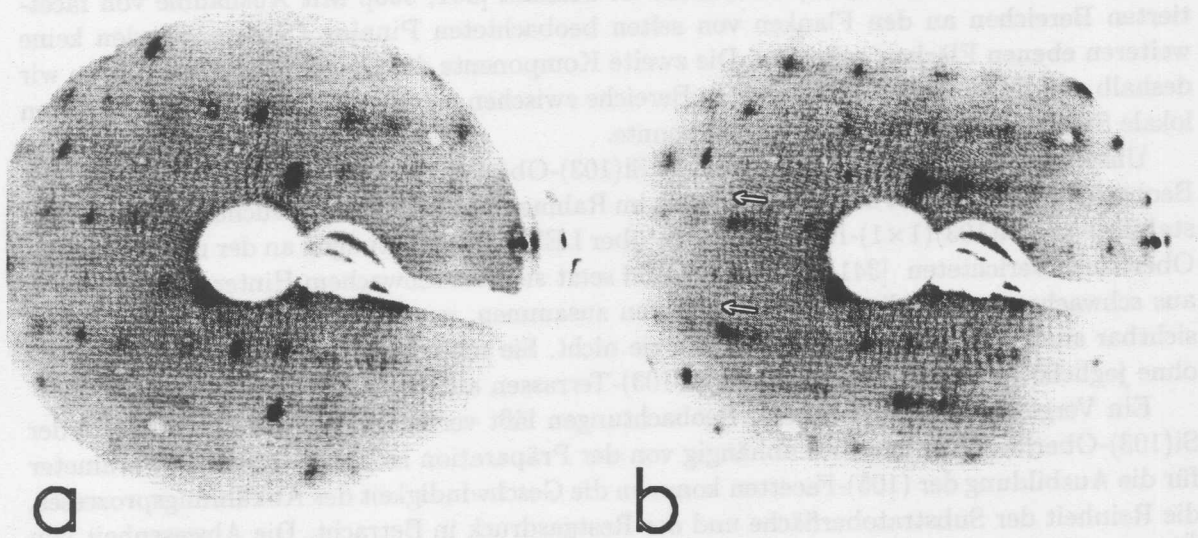


Abbildung 10.21: LEED-Bilder der reinen Si(103)-Oberfläche bei Elektronenenergien von 44 eV (a) und 52 eV (b). Die Bilder werden jeweils von mindestens zwei gegeneinander geneigte Oberflächen hervorgerufen. Mit steigender Elektronenenergie bewegen sich die Beugungsmuster unterschiedlicher Oberflächen wie durch die Pfeile symbolisiert in $[\bar{3}01]$ -Richtung aufeinander zu.

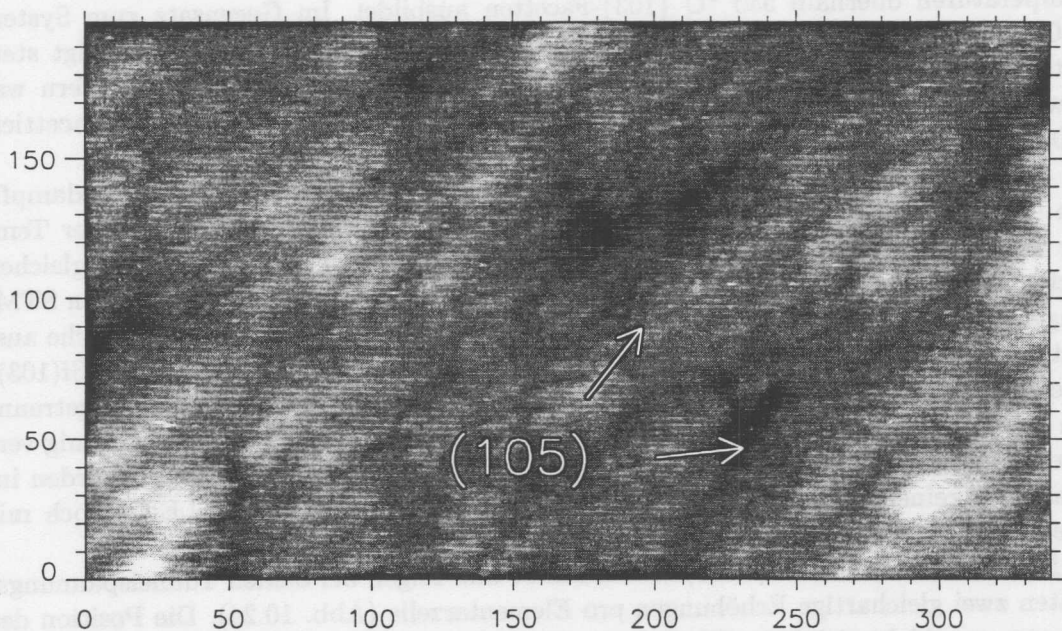


Abbildung 10.22: STM-Topographie einer reinen Si(103)-Oberfläche. Die maximale Höhendifferenz über diesen Bereich von $(340 \times 200) \text{ \AA}^2$ beträgt 6 \AA ($U = +1,4 \text{ V}$, $I = 0,6 \text{ nA}$).

zung dieser Bereiche als (2×1) -rekonstruierte (105)-Flächen zu. Die Existenz einer ebenen (2×1) -rekonstruierten Si(105)-Oberfläche ist bekannt [361, 360]. Mit Ausnahme von facettierten Bereichen an den Flanken von selten beobachteten Pinning Centers, wurden keine weiteren ebenen Flächen gefunden. Die zweite Komponente des Beugungsmusters führen wir deshalb auf die scheinbar ungeordneten Bereiche zwischen den Si(105)-Facetten zurück, deren lokale Struktur nicht aufgelöst werden konnte.

Unsere Beobachtungen an der reinen Si(103)-Oberfläche weichen substantiell von den Beobachtungen von Ji et al. ab, die kürzlich im Rahmen von LEED-Untersuchungen an der Instabilisierten Si(103)(1×1)-Rekonstruktion über LEED-Beobachtungen an der reinen Si(103)-Oberfläche berichteten [341]. Ihr LEED-Bild setzt sich bei schwachem Hintergrund lediglich aus schwachen ganzzahligen Si(103)-Reflexen zusammen, von denen nur wenige gleichzeitig sichtbar sind. Facettenreflexe beobachten sie nicht. Sie schließen daraus, daß die Oberfläche ohne jegliche Facettierung aus großen Si(103)-Terrassen aufgebaut ist.

Ein Vergleich ihrer und unserer Beobachtungen läßt vermuten, daß die Morphologie der Si(103)-Oberfläche empfindlich abhängig von der Präparation ist. Als wesentliche Parameter für die Ausbildung der (105)-Facetten kommen die Geschwindigkeit des Abkühlungsprozesses, die Reinheit der Substratoberfläche und der Restgasdruck in Betracht. Die Abwesenheit von Überstruktureflexen und die Beobachtung, daß gleichzeitig nur wenige Reflexe sichtbar sind, lassen eine atomar ebene Si(103)-Oberfläche unwahrscheinlich erscheinen und stützen die Vermutung, daß die von Ji et al. präparierte Si(103)-Oberfläche ebenfalls mikroskopisch rauh ist und den scheinbar ungeordneten Bereichen in Abb. 10.22 gleicht.

10.8 Si(103)(1×1)-In

Zum Zeitpunkt der Experimente war bekannt, daß die Si(001)-Oberfläche durch In-Adsorption bei Temperaturen oberhalb $550 \text{ }^\circ\text{C}$ {103}-Facetten ausbildet. Im Gegensatz zum System In/Ge(001) kann die Oberfläche jedoch nicht vollständig facettiert werden und zeigt stets Koexistenz mit ebenen, (4×3) -rekonstruierten Si(001)-Terrassen [184, 191]. Insofern war nicht zwingend zu erwarten, daß durch In-Adsorption eine vollständig ebene und unfacettierte Si(103)-Oberfläche erzeugt werden kann.

Die Si(103)-Probe wurde bei einer Substrattemperatur von $480 \text{ }^\circ\text{C}$ mit In bedampft, bis sich ein scharfes Si(103)(1×1)-RHEED ausbildete und anschließend bei gleicher Temperatur 1 min nachgetempert. Die LEED-Bilder der abgekühlten Probe weisen die gleichen Eigenschaften auf wie jene der Ge(103)(1×1)-In Oberfläche in Abb. 10.11. Auch in den STM-Messungen konnten keine substantiellen Unterschiede zur Ge(103)(1×1)-In Oberfläche ausgemacht werden. Die In-terminierte Si(103)-Oberfläche in Abb. 10.23 ist aus ebenen Si(103)-Terrassen zusammengesetzt, die überwiegend durch rauhe Einzelstufen voneinander getrennt sind. In anderen Präparationen mit ähnlichen Parametern wurden bevorzugt geradlinig verlaufende Mehrfachstufen zwischen den Terrassen gefunden. Facettierte Bereiche wurden im Gegensatz zur reinen und In-terminierten Ge(103)-Oberfläche weder mit LEED noch mit STM beobachtet.

Die Si(103)-Terrassen sind (1×1) -rekonstruiert und zeigen bei beiden Tunnelspannungspolaritäten zwei gleichartige Erhöhungen pro Elementarzelle (Abb. 10.24). Die Position der Erhöhungen verschiebt sich beim Wechsel der Tunnelspannungspolarität. Die Interpretation der Abbildungen und das Strukturmodell der In-induzierten (1×1) -Rekonstruktion können wegen der übereinstimmenden Beobachtungen von der Ge(103)-Oberfläche unverändert auf die Si(103)-Oberfläche übertragen werden (siehe Abschn. 10.5). Die Ergebnisse der Untersuchungen von Ji et al. zur Struktur der Si(103)(1×1)-In Rekonstruktion [341] sind dort bereits

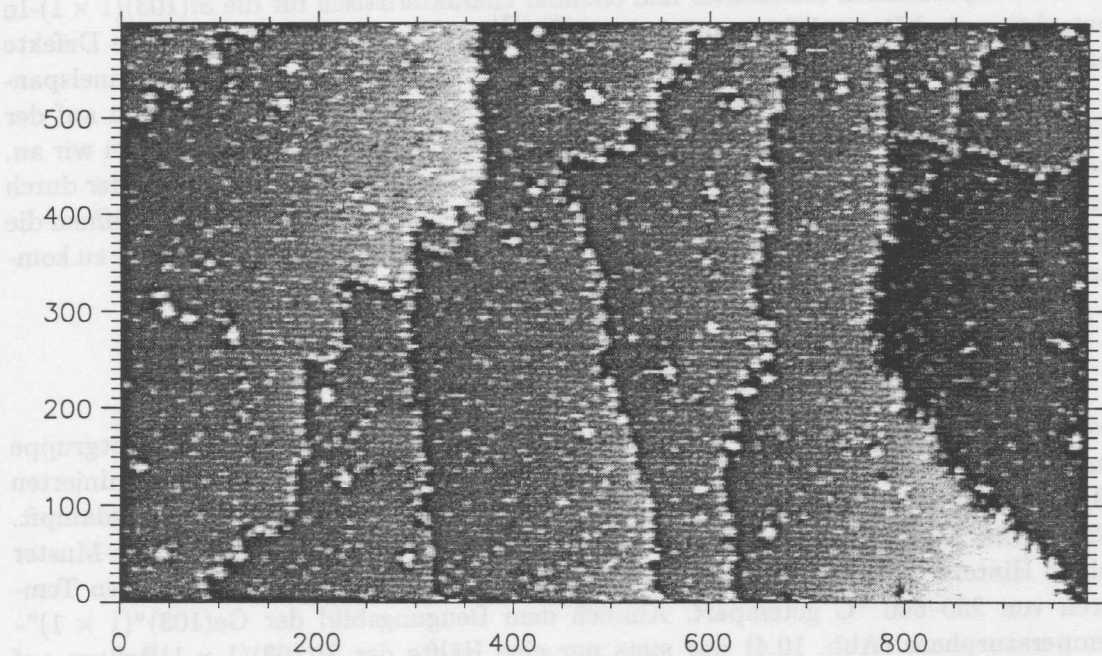


Abbildung 10.23: Überblickstopographie einer vollständig In-terminierten $Si(103)(1 \times 1)$ -Oberfläche. Die In-Deposition erfolgte bei 480°C . Die Terrassen sind (1×1) -rekonstruiert und überwiegend durch Einzelstufen voneinander getrennt ($U = -1,2\text{ V}$, $I = 1,4\text{ nA}$).

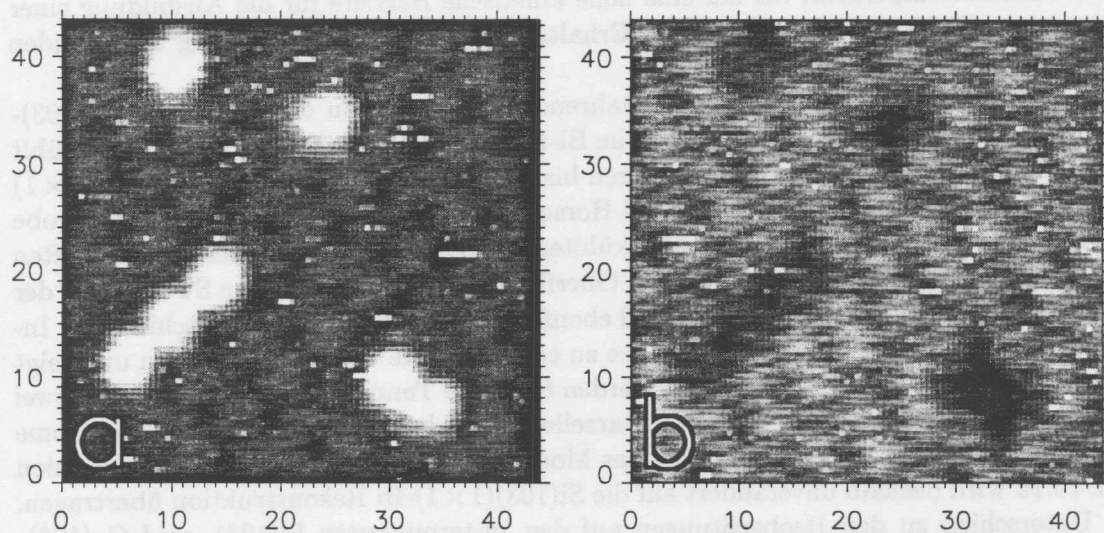


Abbildung 10.24: Hochaufgelöste STM-Topographien der $Si(103)(1 \times 1)\text{-In}$ Rekonstruktion mit charakteristischen Defekten. Die Bilder zeigen den gleichen Ausschnitt der Oberfläche bei Abbildung besetzter Zustände (a) und unbesetzter Zustände (b) ($a : U = -1,4\text{ V}$, $b : U = +1,4\text{ V}$, $I = 1,1\text{ nA}$).

diskutiert.

Für alle Präparationen beobachtet und offenbar charakteristisch für die Si(103)(1 × 1)-In-Rekonstruktion sind Punktdefekte auf den Terrassen und an den Stufenkanten. Die Defekte erscheinen hell bei negativer Tunnelspannung und dunkel bei hoher positiver Tunnelspannung. Sie gleichen damit einem der Defekttypen, die nach partieller In-Desorption auf der Ge(103)-Oberfläche beobachtet werden. In Analogie zur Ge(103)-Oberfläche nehmen wir an, daß die Defekte durch In-Fehlstellen gebildet werden. Ob die Fehlstellen unbesetzt oder durch substitutionelle Si-Adatome aufgefüllt sind, bleibt unklar. Beide Interpretationen eröffnen die Möglichkeit, eine kompressive Verspannung in der In-terminierten Substratoberfläche zu kompensieren.

10.9 Sb/Si(103) und Si(103)(1 × 1)-Bi

Für Adsorptionsexperimente auf der Si(103)-Oberfläche mit Elementen der V. Hauptgruppe wurden zunächst Sb und später Bi ausgewählt. Analog zur Präparation der Sb-terminierten Ge(103)-Oberfläche wurden auf die Si(103)-Oberfläche 5 ML₁₀₃ Sb bei RT aufgedampft. Das LEED-Bild zeigte im Anschluß an die Deposition ein stark 3D-artiges (1 × 1)-Muster mit hohem Hintergrund. Anschließend wurde unter RHEED-Kontrolle bei steigenden Temperaturen von 250–640 °C getempert. Ähnlich dem Beugungsbild der Ge(103)“(1 × 1)”-Hochtemperaturphase (Abb. 10.4) war stets nur eine Hälfte der Si(103)(1 × 1)Reflexe auf dem 0. Lauerling zu beobachten. Es wurde kein Anzeichen von Facettierung oder einer 2D-Überstruktur bemerkt. LEED-Bilder zeigten nach dem Tempern bis 400 °C nur über schmale Energiebereiche sichtbare Si(103)(1 × 1)-Reflexe und nach dem Tempern bis 640 °C das typische Beugungsmuster der facettierten reinen Si(103)-Oberfläche (siehe Abb. 10.21). Es ist uns nicht gelungen, durch Adsorption von Sb bei RT und Nachtempern eine atomar ebene oder facettierte Si(103)-Oberfläche zu präparieren. Experimente zur Sb-Deposition bei erhöhter Substrattemperatur, bei der eine hohe kinetische Barriere für die Ausbildung einer rekonstruierten Sb/Si(103)-Struktur unter Erhaltung der Adsorbat-Bedeckung überwunden werden könnte, stehen noch aus.

Um eine möglichst hohe Temperatur während der Adsorption des Bi auf der Si(103)-Oberfläche bereitzustellen, wurde die Probe im Bi-Fluß langsam von 600 °C auf RT abgekühlt und anschließend bei steigenden Temperaturen bis 520 °C getempert, bei welcher das (1 × 1) RHEED-Bild ein Maximum an Schärfe und Homogenität gegen eine Verkippung der Probe zum Strahl aufwies. LEED-Bilder der abgekühlten Probe zeigen die gleichen Eigenschaften wie die Beugungsbilder der Ge(103)(1 × 1)-In Oberfläche in Abb. 10.11. In den STM-Bilder der Bi-bedeckten Oberfläche wie Abb. 10.25 sind ebenfalls kaum wesentliche Unterschiede zur In-terminierten Si(103)- und Ge(103)-Oberfläche zu erkennen. Die Oberfläche ist eben und zeigt breite (1 × 1)-rekonstruierte Terrassen. Es werden für beide Tunnelspannungspolaritäten zwei gleichartige Erhöhungen pro (1 × 1)-Elementarzelle abgebildet, die zueinander wie die Atome einer idealen (103)-Lage angeordnet sind. Das Modell der Ge(103)(1 × 1)-In Rekonstruktion in Abb. 10.15 wird deshalb unverändert auf die Si(103)(1 × 1)-Bi Rekonstruktion übertragen.

Im Unterschied zu den Beobachtungen auf den In-terminierten Si(103)- und Ge(103)-Oberflächen ist die Korrugation der (1 × 1)-Struktur auf der Bi-terminierten Si(103)-Oberfläche in Abbildungen der besetzten Zustände und nicht der unbesetzten Zustände maximal (bis 0,6 Å). Diese Differenz spiegelt die unterschiedlichen elektronischen Strukturen der (1 × 1)-Rekonstruktionen der III/IV(103) und V/IV(103) Systeme wieder, wie sie nach dem einfachen Dangling Bond Bild erwartet werden. Die Dangling Bonds der *Substrat*atome sind für beide Systeme vollständig durch Bindungen an Adsorbatatome abgesättigt. Die Dangling Bonds der

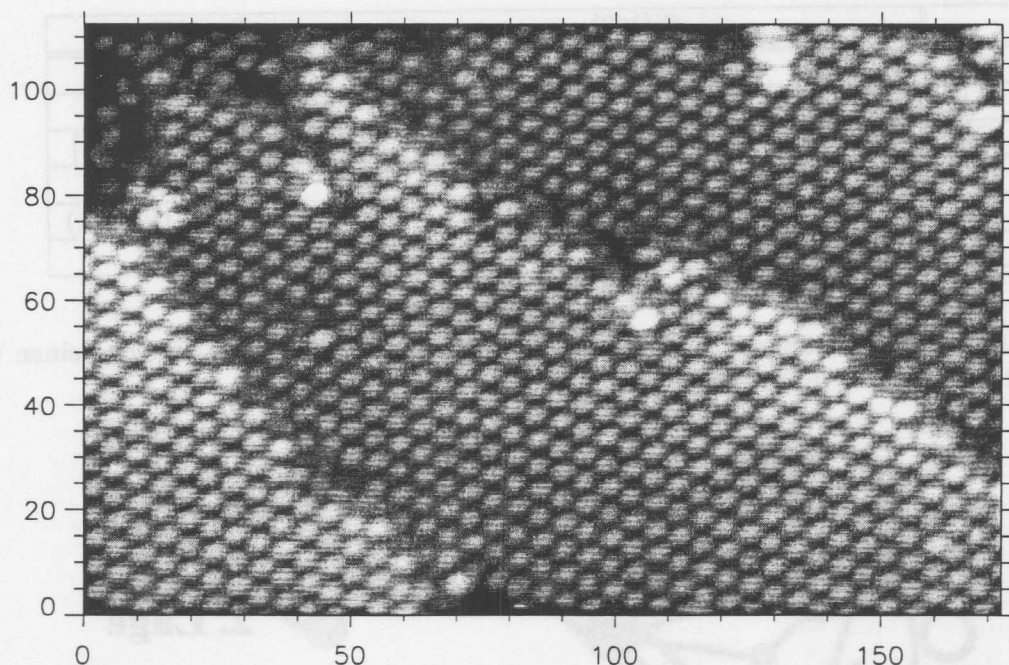


Abbildung 10.25: STM-Topographie der Si(103)(1 × 1)-Bi Rekonstruktion. Die Probe wurde im Bi-Fluß von 600 °C auf RT abgekühlt und anschließend kurz bei steigender Temperatur bis 520 °C getempert ($U = -2,0 \text{ V}$, $I = 1,6 \text{ nA}$).

Gruppe-III Adsorbatatome werden jedoch von leeren p_z -artigen Orbitalen und die Dangling Bonds der Gruppe-V Adsorbatatome durch vollständig besetzte Lone Pair Orbitale gebildet.

10.10 Vergleichende Diskussion: (III,V)/IV(103) Adsorbatsysteme

Im Verlauf dieses Kapitels wurde dargestellt, daß die In-bedeckten Si(103)- und Ge(103)-Oberflächen wie auch die Bi-bedeckten Si(103)-Oberflächen stabil und (1 × 1)-rekonstruiert sind. Nach Sb-Adsorption bleibt die Si(103)-Oberfläche dagegen rau und die Ge(103)-Oberfläche zerfällt in (113)- und ($1\bar{1}3$)-Facetten. Kürzlich wurde in unserer Arbeitsgruppe die Adsorption von Al und Ga auf Si(103) untersucht [397]. Beide Adsorbatsysteme verhalten sich bis auf das Fehlen der charakteristischen Defekte wie die In-bedeckte Si(103)-Oberfläche. Zeitgleich studierten Ji et al. alle sechs Adsorbatsysteme der Gruppe-III Elemente Al, Ga, In auf den (103)-Oberflächen von Si und Ge mit LEED [341, 201]. In Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen finden sie, daß die Si(103)-Oberfläche durch alle drei Gruppe-III Elemente stabilisiert werden kann und (1 × 1)-rekonstruiert. Für das System In/Si(103) werden unterhalb der Sättigungsbedeckung der (1 × 1)-Rekonstruktion zusätzlich Reflexe einer $c(2 \times 2)$ -Struktur beobachtet. Dagegen ist die Ge(103)-Oberfläche nur nach In-Adsorption (1 × 1)-rekonstruiert und zerfällt nach Adsorption von Al und Ga in (105)- bzw. (104)-Facetten. Die Beobachtungen sind in Tab. 10.2 in einer Übersicht zusammengefaßt.

Es fällt auf, daß alle adsorbatbedeckten IV(103)-Oberflächen, sofern sie stabil sind, die gleiche einfache Rekonstruktion aufweisen. Es besteht deshalb die Hoffnung, durch einfache

	Si(103)	Ge(103)
rein	rauh + F(105)(2 × 1)	(4 × 1)
Al	(1 × 1) [201, 397]	F(105) [201]
Ga	(1 × 1) [201, 397]	F(104)c(2 × 2) [201]
In	(1 × 1) + Defekte, (1 × 1) + c(2 × 2) [341]	(1 × 1)
Sb	rauh	F((113),(1 $\bar{1}$ 3))(2 × 1)
Bi	(1 × 1)	

Tabelle 10.2: Übersicht über die Rekonstruktionen und Facettierungen (F) von reinen und adsorbatbedeckten IV(103)-Oberflächen.

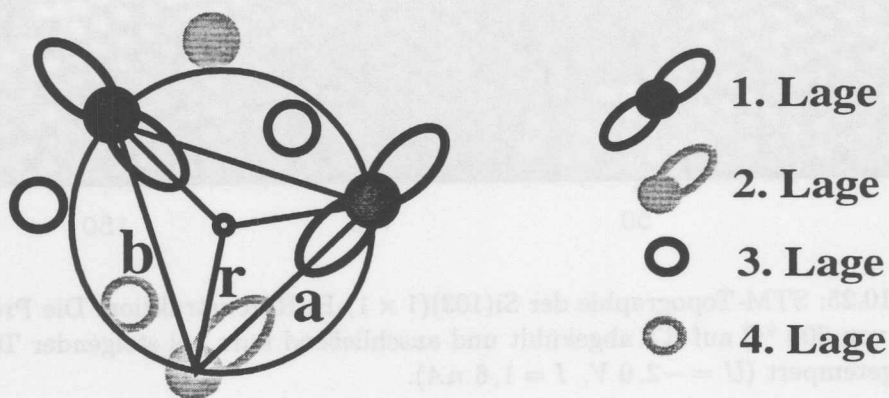


Abbildung 10.26: Schematische Darstellung eines dreifach-koodinierten Adsorptionsplatzes auf einer unrelaxierten IV(103)-Oberfläche mit äquidistanten Abständen zu den bindenden Atomen.

geometrische Überlegungen eine Systematik in der Aufstellung zu erkennen und die Instabilität der übrigen Systeme qualitativ zu ergründen.

Ein dreifach-koodinierter Adsorptionsplatz auf einer IV(103)-Oberfläche ist in Abb. 10.26 dargestellt. Auf der idealen unrelaxierten Oberfläche bilden die bindenden Atome ein gleichschenkeliges Dreieck. Die Länge der kürzeren Seite a beträgt $a_0/\sqrt{2}$ und die Länge der beiden längeren Seiten b beträgt $\sqrt{11/16} a_0$. Daraus ergibt sich der Radius eines Kreises durch die Position der bindenden Atome zu $r = 11/24 a_0$ (2,49 Å (Si), bzw. 2,59 Å (Ge)). Dieser Radius r entspricht den Bindungslängen eines in der Ebene der drei Substratome positionierten Adsorbatatoms unter Vernachlässigung von Relaxationen des Substrats und ist mit der Summe der kovalenten Radien der Adsorbat- und Substratome zu vergleichen (siehe Tab. 10.3).

Überschreitet die Summe der kovalenten Radien den Wert des Radius r , wird das Adsorbatatom aus der Oberfläche heraus relaxieren. Diese Relaxation kommt den Substratomen mit bevorzugt tetraedrischen Bindungswinkeln und den Gruppe-V Atomen mit bevorzugt orthogonalen Bindungswinkeln entgegen, nicht jedoch den Gruppe-III Atomen, die planare Geometrie mit 120° Winkeln anstreben. Für die instabilen Systeme Al/Ge(103) und Ga/Ge(103) unterschreitet die Summe der kovalenten Radien den Wert des Radius r um 4,2% und die Bindung wird potentiell geschwächt. Eine Relaxation der Substratome in Richtung der Ad-

	Al	Ga	In	Sb	Bi	Si	Ge
Si	2,43 Å	2,43 Å	2,61 Å	2,53 Å	2,63 Å	2,34 Å	2,39 Å
Ge	2,48 Å	2,48 Å	2,66 Å	2,58 Å	2,68 Å	2,39 Å	2,44 Å

Tabelle 10.3: Summe der kovalenten Radien. Die kovalenten Radien sind den Tabellen 7.1 und 8.1 entnommen

sorbatatome könnte die angestrebte Bindungslänge ermöglichen. Die Relaxation wird aber dadurch erschwert, daß zwei von drei Substratatomen der Oberfläche an jeweils zwei Adsorbatatome in nahezu entgegengesetzten Richtungen binden. Für Substrat-Adatome ist der Bindungsplatz ebenfalls zu weit. Eine Substitution jedes zweiten Adsorbat-Adatoms durch ein Substratatom, wie von Ji und anderen vorgeschlagen [201], würde die Verspannungen der Oberflächen der Systeme (Al,Ga)/IV(103) für sp^2 -hybridisierte Substratatomene und mehr noch für sp^3 -hybridisierte Substratatomene weiter erhöhen. Für die Systeme In/Si(103) und In/Ge(103), für die einzelne Fehlstellen in der In-Lage beobachtet werden, erscheint wegen des großen kovalenten Radius von In eine Kompensation der Verspannungen der Oberfläche durch den Einbau von Substratatomene denkbar.

Die kovalenten Radien der Gruppe-V Elemente Sb und Bi reichen aus, um eine optimale Bindungslänge auf dem (103)-Substrat verwirklichen zu können. Betrachtet man dagegen die Bindungswinkel der Adsorbatatome, die sich unter den Nebenbedingungen optimaler Bindungslängen und unrelaxierten Substrats einstellen, fällt auf, daß die Winkel für das stabile System Bi/Si(103) mit $93,8^\circ$ und $117,6^\circ$ deutlich näher an den angestrebten 90° liegen, als die Winkel der instabilen Systeme Sb/Ge(103) mit $101,6^\circ$ und $130,1^\circ$ sowie Sb/Si(103) mit $98,7^\circ$ und $125,5^\circ$.

Die adsorbat-induzierten (1×1) -Rekonstruktionen der IV(103)-Oberfläche gleichen in mehrfacher Hinsicht den adsorbat-induzierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Monomer-Rekonstruktionen auf den IV(111)-Oberflächen [146]. Für beide Rekonstruktionen gilt, daß einzelne Adsorbatatome auf dreifach-koodinierten Adsorptionsplätzen des ideal terminierten Substrats alle Dangling Bonds des Substrats absättigen. Die $\sqrt{3}$ -Monomerrekonstruktionen sind ebenfalls für eine Vielzahl von Adsorbatsystemen anzutreffen ((Al,Ga,In,Sn,Pb,Sb,Bi)/Si(111) und (Sn,Pb,Bi)/Ge(111)). Sie sind neben der (1×1) -Rekonstruktionen auf den IV(103) Oberflächen nach unserer Kenntnis die einzigen Rekonstruktionen, die sowohl für Gruppe-III als auch Gruppe-V Adsorbate beobachtet werden. Obwohl sich die Geometrie der Substratoberflächen grundlegend unterscheidet (jedes Substratatom der idealen IV(111)-Oberfläche trägt nur ein Dangling Bond), sind die Abmessungen der Adsorptionsplätze vergleichbar. Die drei bindenden Substratatomene der (111)-Oberfläche bilden ein gleichseitiges Dreieck mit einer Kantenlänge von $a_0/\sqrt{2}$. Der Radius r eines Kreises durch die bindenden Substratatomene beträgt $2,22 \text{ \AA}$ für Si bzw. $2,31 \text{ \AA}$ für Ge und ist damit 11% kleiner als auf der IV(103)-Oberfläche.

Die Aussagekraft dieser einfachen geometrischen Überlegungen ist naturgemäß sehr beschränkt. Obwohl nach obiger Argumentation die Bindungslängen für Al- und Ga- induzierte $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen auf der Ge(111)-Oberfläche günstig sind, werden keine Gruppe-III induzierten $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen auf Ge(111) beobachtet. Stattdessen werden im entsprechenden Bedeckungsbereich Ga- und In- Atome substitutionell in die oberste Ge(111)-Doppellage eingebaut [160, 161]. Für ein tieferes Verständnis der Stabilität der (1×1) -rekonstruierten (III,V)/IV(103)-Oberflächen (wie der $\sqrt{3}$ -Rekonstruktionen auf (III-V)/IV(111)-Oberflächen)

sind deshalb Totalenergierechnungen notwendig. Keating-Energie-Rechnungen an beiden Klassen von Adsorbatsystemen sind in Vorbereitung.

Unsere Experimente haben gezeigt, daß eine ebene Si(103)-Oberfläche durch die Elemente In und Bi stabilisiert werden kann. Von beiden Elementen ist bekannt, daß sie auf Si(001)- und Si(111)-Oberflächen als Surfactants für das Lagen-Wachstum von Ge wirken. Die Epitaxie von Ge auf Si(103)-Oberflächen mit und ohne den Einsatz von Surfactants wird Gegenstand der nächsten Untersuchungen sein. Es ist jedoch schwierig, auf der Grundlage unserer Ergebnisse Voraussagen über das Wachstum von III-V-Halbleitern auf Si(103)- und Ge(103)-Oberflächen zu treffen, da die Struktur der idealen Grenzschicht zwischen dem Si(103)-Substrat und dem III-V-Halbleiter für pseudomorphes Wachstum heteropolar ist und einen abweichenden Adsorptionsplatz vorsieht. Bezüglich der Sb-induzierten Nanostrukturierung der Ge(103)-Oberfläche lassen unsere Experimente einen großen Spielraum zur Verbesserung der Qualität der Strukturen durch Optimierung der Präparationsbedingungen. Da die gleichmäßige Facettenbreite für das System Sb/Ge(103) einen Gleichgewichtszustand darstellt und durch Tempern ohne Sb-Verlust nicht verloren geht, besteht die Aussicht, eine regelmäßige Anordnung und eine perfektere Gestalt der Strukturen durch Sb-Deposition auf dem heißen Substrat (möglichst unter RHEED-Beobachtung) zu erzielen. Die Sb-induzierten Nanostrukturen besitzen gegenüber den In-induzierten Nanostrukturen in Hinblick auf ihre technologische Relevanz drei wesentliche Vorteile: Sie weisen nur eine Richtungsdomäne auf, sie besitzen eine höhere thermische Stabilität und sie sind (vermutlich) chemisch inert. Zumindest nach dem Aufbringen einer schützenden und leicht zu desorbierenden Sb-Schicht (*Sb cap*) sollten die Sb-terminierten Nanostrukturen auch unter atmosphärischen Bedingungen stabil sein.

Kapitel 11

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Rekonstruktion der Ge(001)-Oberfläche nach Adsorption von Blei, Indium und Antimon, ergänzende Messungen an den entsprechenden Adsorbatsystemen der Si(001)-Oberfläche, Untersuchungen zur Facettierung der Ge(001)-Oberfläche durch Indium-Adsorption und Untersuchungen zur Struktur reiner und adsorbatbedeckter Ge(103)- und Si(103)-Oberflächen. Die hauptsächlich in dieser Arbeit verwendete Meßmethode ist die Rastertunnelmikroskopie (STM). Die hohe Auflösung des STM in Kombination mit der lokalen elektronischen Information durch den Einsatz verschiedener Tunnelspannungen erlaubte eine direkte Bestimmung der atomaren Struktur der Oberfläche für mehrere einfache Rekonstruktionen und ermöglichte die Charakterisierung von Oberflächendefekten auf atomarer Skala. Zur Lösung komplexer Rekonstruktionen wurden zusätzlich Ergebnisse von Oberflächenröntgenbeugungsmessungen (SXR) herangezogen.

Einige Schlüsselergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit gemachten Entdeckungen sollen der ausführlichen Aufstellung vorangestellt werden:

- Durch In-induzierte Facettierung können auf der Ge(001)-Oberfläche regelmäßige Nanostrukturen ausgebildet werden. Die einheitliche Größe der Nanostrukturen ist durch die Kinetik des Facettierungsprozesses bestimmt.
- Die hochinduzierte Ge(103)-Oberfläche ist stabil und bildet eine (4×1) -Rekonstruktion aus. Basiselemente der (4×1) -Rekonstruktion sind asymmetrische Dimere auf einer Doppellagenstruktur. Die Si(103)-Oberfläche kann durch die Adsorption von In und Bi stabilisiert werden.
- Für getemperte Oberflächen der III/IV(001) Adsorbatsysteme wurde ein universelles Strukturelement entdeckt. Die Gruppe-III Atome sind dreifach zum Substrat gebunden und terminieren auf einem (111)-ähnlichen Adsorptionsplatz Stufen der (001)-Oberfläche.
- Die Pb-induzierten Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche sind für niedrige Bedeckungen durch kovalent gebundenen Pb-Dimere und für hohe Bedeckungen durch eine metallische dichtgepackte Pb(111)-Lage gekennzeichnet.
- Getemperte Sb-bedeckte Ge(001)-Oberflächen zeigen eine charakteristische Rauigkeit, deren Ausbildung im Submonolagenbereich auf eine zweidimensionale Durchmischung von Atomen der Adsorbat- und Substratlage und im Monolagenbereich auf die Ausbildung von Streif-Domänen zurückgeführt wird.

Die verschiedenen Rekonstruktionen von Pb auf Ge(001) wurden systematisch in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Temperatur mit STM studiert. Nach RT-Deposition im Submonolagenbereich beobachteten wir die Rekonstruktionen (2×2) - und $c(8 \times 4)$, deren Struktur auf regelmäßige Anordnungen von Pb-Dimeren in paralleler bzw. orthogonaler Orientierung zu den Substratdimeren zurückgeführt werden konnte. Der beobachtete Ladungstransfer zwischen den Dangling Bonds der Dimeratome läßt auf eine Rehybridisierung der Pb-Atome und einen kovalenten Charakter ihrer Bindungen schließen. Die Struktur der höher bedeckten Rekonstruktionen (2103) und $c(8 \times 4)_i$ ist den Ergebnissen unserer STM-Messungen und früheren SXRDMessungen zufolge durch eine metallische dichtgepackte Pb(111)-Lage gekennzeichnet, die in der kommensurablen (2103) Variante anisotrop komprimiert und in der uniaxial inkommensurablen $c(8 \times 4)_i$ Variante isotrop komprimiert ist. Die Dimer-Rekonstruktionen sind metastabil und gehen durch Tempern in eine mit Ge-Adatomen dekorierte Pb (1×1) -artige (1×5) -Rekonstruktion über, deren Oberfläche unterhalb der Sättigungsbdeckung eine ungewöhnliche Rauigkeit zeigt. Auf der Si(001)-Oberfläche ist die $c(8 \times 4)$ Dimer-Rekonstruktion dagegen thermisch stabil. Ihre Struktur weist in Abhängigkeit von der Pb-Bedeckung verschiedene Modifikationen auf.

Für das System In auf Ge(001) wurden mit der $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ -Phase und der $(n \times 4)$ -Phase zwei bisher unbekannte Rekonstruktionen entdeckt. In STM-Abbildungen der (2×2) -Rekonstruktion konnten die Dimer-Atome erstmals für beide Tunnelspannungspolaritäten aufgelöst werden. Das allgemein akzeptierte Modell für die (2×2) -Rekonstruktionen der III/IV(001) Adsorbatsysteme mit parallel zu den Substrat-Dimeren ausgerichteten Adsorbat-Dimeren wurde bestätigt. Die Ge(001) (2×2) -In Rekonstruktion unterscheidet sich von den (2×2) -Rekonstruktionen auf der Si(001)-Oberfläche durch das Wachstum in ausgedehnten (2×2) -Domänen bei RT und durch eine höhere Beweglichkeit der In-Dimere. Jenseits der Sättigungsbdeckung der (2×2) -Rekonstruktion konnte nach RT-Deposition mit der $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ -Phase eine weitere geordnete Struktur nachgewiesen werden. Für diese Struktur wurde auf der Grundlage der STM-Messungen ein In-Trimer-Modell entwickelt. Die durch RT-Deposition präparierten Rekonstruktionen (2×2) und $(3 \times 3) + (4 \times 3)$ sind metastabil und gehen durch Tempern abhängig von der Bedeckung in (5×4) - und $(n \times 4)$ -rekonstruierte Strukturen der ebenen Ge(001)-Oberfläche über oder die Oberfläche facettiert. Für die (5×4) -Rekonstruktion mit einer Sättigungsbdeckung 0,7 ML konnte das zuvor auf der Grundlage von SXRDMessungen vorgeschlagene Modell weitgehend bestätigt und erweitert werden. Die nur kurzreichweitig geordnete $(n \times 4)$ -Rekonstruktion mit einer Sättigungsbdeckung von 0,5 ML stellt eine spannungsinduzierte Modifikation der wohlgeordneten Si(001) (3×4) -In Rekonstruktion dar. Die Struktur Si(001) (3×4) -In Rekonstruktion wurde durch die Kombination der Ergebnisse unserer STM- und SXRDMessungen gelöst. Gemeinsames Grundelement aller In-induzierte Rekonstruktionen getemperter Oberflächen sind dreifach zum Substrat gebundene In-Monomere. Diese Bindungsgeometrie kann auf der ebenen (001)-Oberfläche nicht eingenommen werden und bedingt eine Umordnung der Substratome unter lokalem Massentransfer. Die In-Atome besetzen lokal einen (111)-ähnlichen Adsorptionsplatz und terminieren Stufenkanten der (001)-Oberfläche.

Eine der wichtigsten Entdeckungen im Rahmen dieser Arbeit stellt die Facettierung der Ge(001)-Oberfläche in $\{103\}$ -Flächen im mittleren Bereich der Indium-Bedeckung (lokal 0,63 ML) dar. Bei geeigneter Prozeßführung facettiert die Ge(001)-Oberfläche in regelmäßig angeordnete Nanostrukturen einheitlicher Größe und perfekt regelmäßiger prismenförmiger Gestalt. Die Größe der Strukturen kann durch die Präparation im Bereich zwischen 50–100 Å va-

riert werden. Die einzelnen Stadien der Facettierung von der Keimbildung über die Ausbreitung in Domänen durch fortgesetzte Facettierung an der Wachstumsfront und der vollständigen Facettierung der Oberflächen bis zum Zerfall der Facetten durch Indium-Verlust werden aufgezeigt. Die Struktur der Facettenflächen wird durch eine vollständige Terminierung idealer Ge{103}-Flächen durch In-Atome beschrieben. Die In-Atome sättigen alle Dangling Bonds des Substrats ab. Ihr Adsorptionplatz ist identisch mit dem der Rekonstruktionen (5×4) , $(n \times 4)$ und (3×4) . Die einheitliche Größe der facettierten Nanostrukturen wird auf die Kinetik des Facettierungsprozesses zurückgeführt. Eine deutliche Verspannung der Nanostrukturen gegenüber dem Substratvolumen konnte mit Hilfe von SXRD-Messungen ausgeschlossen werden. Die Eigenschaften In-induzierter Facetten der Ge(001)-Oberfläche und facettierter Ge-Lagen auf Si(001)-Oberflächen (sog. *hut-cluster*) werden einander gegenübergestellt.

Die Struktur der Sb-bedeckten Ge(001)-Oberfläche ist nach unseren STM-Messungen bis zur Sättigungsbedeckung der 2D-Wachstums lokal durch eine (2×1) -Anordnung von symmetrischen Sb-Dimeren gekennzeichnet. Die Sb- und Ge-Dimere zeigen in der Abbildung der unbesetzten Zustände einen deutlichen Kontrast, sind in der Abbildung der besetzten Zustände jedoch nahezu ununterscheidbar. Das Tempern der Oberflächen bewirkt im Submonolagenbereich und im Monolagenbereich komplementäre Vorgänge, die eine Aufräumung der Oberfläche hervorrufen. Im Submonolagenbereich findet ein Austausch von Substrat- und Adsorbat-Dimeren zwischen den (001)-Lagen statt. Auf vollständig Sb-terminierten Oberflächen wird eine Mikro-Terrassierung (Streß-Domänen) unter Bildung von Ge(001)-Stufen beobachtet. Beide Phänomene werden auf Mechanismen zur Relaxation adsorbat-induzierter Verspannungen zurückgeführt.

Angeregt durch die Entdeckung der In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche in {103}-Flächen wurden die nach unserer Kenntnis ersten Experimente an Ge- und Si-Proben mit nominaler (103)-Orientierung durchgeführt. Die reine Si(103)-Oberfläche ist instabil und zerfällt in kleinste (105)-Facetten und unregelmäßig erscheinende Stufenbündel. Die reine Ge(103)-Oberfläche ist dagegen eben und bildet eine (4×1) -Rekonstruktion aus. Ihre komplexe Doppellagenstruktur mit asymmetrischen dimerisierten Oberflächenatomen konnte durch die Kombination von STM- und SXRD-Messungen gelöst werden. Bei 430 °C wurde ein reversibler $(4 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 1)$ -Phasenübergang beobachtet und als Rauigkeitsübergang interpretiert. Die Si(103)-Oberfläche kann durch Adsorption von In und Bi stabilisiert werden und rekonstruiert wie die In-bedeckte Ge(103)-Oberfläche in eine einfache (1×1) -Adatom-Struktur. Die Sb-bedeckte Ge(103)-Oberfläche facettiert in eine regelmäßige "Berg und Tal"-Struktur aus {113}-Flächen. Abschließend wurde die Stabilität adsorbat-terminierter (103)-Oberflächen anhand einfacher geometrischer Überlegungen diskutiert.

Für die nähere Zukunft ist geplant, die Untersuchungen zur adsorbat-induzierten Facettierung voranzutreiben, da Selbstorganisation eine elegante Alternative zu konventionellen Methoden der Nanostrukturierung von Oberflächen bietet. Zuerst soll geprüft werden, inwieweit die Periodizität des facettierten Substrates auf überwachsene dünne Filme übertragen werden kann. Untersuchungen der quasi-periodisch facettierten Oberflächen auf interessante elektronische Quanten-Eigenschaften stehen ebenfalls an. Eine *in situ*-Untersuchung des In-induzierten Facettierungsprozesses der Ge(001)-Oberfläche mit Hochtemperatur-STM bei der kritischen Temperatur erscheint sehr reizvoll und könnte tiefere Einblicke in die unbekannteren Elementarprozesse der Facettierung auf atomarem Niveau liefern. Es sollte nach weiteren Adsorbatsystemen mit regelmäßiger Facettierung gesucht werden. Unsere Experimente am

System Sb/Ge(103) zeigen, daß hochindizierte Oberflächen in dieser Hinsicht ein großes Potential bereitstellen.

Einen zweiten Schwerpunkt werden Untersuchungen zum Wachstum von Ge auf Si(103)-Oberflächen bilden. Die Beobachtung, daß die Adsorbate In und Bi die Si(103)-Oberfläche stabilisieren können, läßt vermuten, daß durch ihren Einsatz als Surfactants besonders ebene Filme erzielt werden können. Die (103)-Oberfläche ist für Verbindungshalbleiter unpolar, so daß der Einsatz von Si(103)-Substraten auch für das Wachstum von III-V-Halbleitern interessant ist. Allgemein stellen hochindizierte Oberflächen ein großes Reservoir an Alternativen zur Verbesserung des heteroepitaktischen Lagenwachstums bereit und bieten neue Möglichkeiten zur Modifikation ihrer elektronischen Eigenschaften.

Ein weiterer interessanter Forschungsgegenstand könnte der $(4 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 1)$ -Phasenübergang der reinen Ge(103)-Oberfläche sein, denn die Übergangstemperatur ist für einen Rauhigkeitsübergang ungewöhnlich niedrig. Sowohl Hochtemperatur-STM als auch Beugungsexperimente erscheinen lohnenswert.

Literaturverzeichnis

- [1] C. B. Duke, Appl. Surf. Sci. **65** (1993) 543 und Referenzen darin.
- [2] J. P. LaFemina, Surf. Sci. Rep. **16** (1992) 133.
- [3] E. A. Wood, J. Appl. Phys. **35** (1964) 1306.
- [4] R. L. Park und H. H. Madden, Surf. Sci. **11** (1968) 188.
- [5] C. Herring, Phys. Rev. **82** (1951) 87.
- [6] E. D. Williams und N. C. Bartelt, Ultramicroscopy **31** (1989) 36.
- [7] N. C. Bartelt, E. D. Williams, R. J. Phaneuf, Y. Yang und S. Das Sarma, J. Vac. Sci. Technol. A **7** (1989) 1898.
- [8] E. D. Williams und N. C. Bartelt, Science **251** (1991) 393.
- [9] E. D. Williams, Surf. Sci. **299-300** (1994) 502.
- [10] J. M. Bermond, J. J. Métois, X. Egéa und F. Floret, Surf. Sci. **330** (1995) 48.
- [11] T. Suzuki, J. J. Métois und K. Yagi, Surf. Sci. **339** (1995) 105.
- [12] R. Kern, in: *Morphology of Crystals*, I. Sunagawa (Ed.) (Terra Scientific Publishing, Tokyo, 1987) S. 79.
- [13] G. Wulff, Z. Krist. Mineral. **34** (1901) 449.
- [14] M. Flytzani-Stephanopoulos und L. D. Schmidt, Prog. Surf. Sci. **9** (1979) 83.
- [15] M. Horn-von Hoegen, H. Minoda, K. Yagi, F. Meyer zu Heringdorf, A. Meier und D. Kähler, Surf. Sci. (1998) in Druck.
- [16] H. Minoda, K. Yagi, M. Horn-von Hoegen und F. Meyer zu Heringdorf, eingereicht bei Surf. Sci. (1998).
- [17] L. Seehofer, S. Huhs, G. Falkenberg und R. L. Johnson, Surf. Sci. **329** (1995) 157.
- [18] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, (Teubner, Stuttgart, 1991).
- [19] D. P. Woodruff und T. A. Delchar, *Modern techniques of surface science*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).

- [20] M. A. van Hove und S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, (Springer, Berlin, 1979).
- [21] P. K. Larsen und P. J. Dobsen, *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, NATO ASI Ser. B, Band 188 (Plenum, New York, 1988).
- [22] R. Feidenhans'l, *Surf. Sci. Rep.* **10** (1989) 105.
- [23] I. K. Robinson und D. J. Tweet, *Rep. Prog. Phys.* **55** (1992) 599.
- [24] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [25] H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger (Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy*, (Springer, Berlin, 1992).
- [26] J. A. Stroscio und W. J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy*, (Academic Press, Boston, 1993).
- [27] S. N. Magonov und M. -H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, (VCH, Weinheim, 1996).
- [28] J. Simmons, *J. Appl. Phys.* **4** (1963) 1793.
- [29] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 57
- [30] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1998.
- [31] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 805.
- [32] J. Dąbrowski, H. -J. Müssig und G. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 1660.
- [33] A. A. Baski, S. C. Erwin und L. J. Whitman, *Science* **269** (1995) 1556.
- [34] B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, Ph. Ebert und K. Urban, eingereicht bei *Phys. Rev. B* (1997).
- [35] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti und C. D. Chen, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 2602.
- [36] P. Molinas-Mata und J. Zegenhagen, *Surf. Sci.* **281** (1993) 10.
- [37] J. Tersoff und N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1132.
- [38] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1235.
- [39] C. J. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 448; *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** (1991) 44, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1656.
- [40] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki und H. Kageshima, *Surf. Sci. Rep.* **13** (1991) 265.
- [41] N. Garcia, C. Ocal und F. Flores, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2002.
- [42] E. Stoll, *Surf. Sci.* **143** (1984) L411.

- [43] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1164.
- [44] C. Noguera, in *Scanning Tunneling Microscopy III, Springer Series in Surface Science* Band **29** R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Eds.), (Springer, Berlin, 1993).
- [45] G. Doyen, in *Scanning Tunneling Microscopy III, Springer Series in Surface Science* Band **29** R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Eds.), (Springer, Berlin, 1993).
- [46] H. Ness und A. J. Fisher, Phys. Rev. B **56** (1997) 12469.
- [47] L. Seehofer, Dissertation, Universität Hamburg (1993).
- [48] H. Riemenschneider, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1997).
- [49] R. Becker und R. Wolkow, in: *scanning tunneling microscopy*, J. A. Stroscio und W. J. Kaiser (Eds.) (Academic Press, Inc., San Diego, 1993), R. Becker, *ebenda*.
- [50] J. E. Griffith und G. P. Kochanski, Crit. Rev. Sol. State Mat. Sci. **16** (1990) 255.
- [51] H. Neddermeyer, Rep. Prog. Phys. **59** (1996) 701.
- [52] J. A. Kubby und J. J. Boland, Surf. Sci. Rep. **26** (1996) 1.
- [53] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 43.
- [54] F. J. Himpsel und D. E. Eastman, J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1297.
- [55] E. Landemark, C. J. Karlsson, Y.C. Chao und R. I. G. Uhrberg, Surf. Sci. **287/288** (1993) 529.
- [56] E. Landemark, R. I. G. Uhrberg, P. Krüger und J. Pollmann, Surf. Sci. Lett. **236** (1990) 1359.
- [57] M. Needles, M. C. Payne und J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **57** (1987) 1765.
- [58] P. Krüger, A. Mazur, J. Pollmann und G. Weingarten, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 1468.
- [59] N. Roberts und R. J. Needs, Surf. Sci. **236** (1990) 112.
- [60] M. J. Cardillo und W. R. Lambert, Surf. Sci. **168** (1986) 724.
- [61] R. J. Culbertson, Y. Kuk und L. C. Feldman, Surf. Sci. **167** (1986) 127.
- [62] R. Rossmann, H. L. Meyerheim, V. Jahns, J. Wever, W. Moritz, D. Wolf, D. Dornisch und H. Schulz, Surf. Sci. **279** (1992) 199.
- [63] R. M. Tromp, R. J. Hamers und J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1303.
- [64] R. J. Hamers, R. M. Tromp und J. E. Demuth, Phys. Rev. B **34** (1986) 5343.
- [65] R. J. Hamers und U. K. Köhler, J. Vac. Sci. Technol. A. **7** (1989) 2854.
- [66] P. C. Weakliam, G. W. Smith und E. A. Carter, Surf. Sci. Lett. **232** (1990) L219.
- [67] O. L. Alerhand und E. J. Mele, Phys. Rev. B **35** (1987) 5533.

- [68] X. Torrelles, H. A. van der Vegt, V. H. Edgens, P. Fajardo, J. Alvarez und S. Ferrer, Surf. Sci. **364** (1996) 242.
- [69] R. Felici, I. K. Robinson, C. Ottaviani, P. Imperatori, P. Eng und P. Perfetti, Surf. Sci. **375** (1997) 55.
- [70] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf und W. Moritz, Phys. Rev. B **55** (1997) 4731.
- [71] R. A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68** (1991) 2636.
- [72] D. Badt, H. Wengelnic und H. Neddermeyer, J. Vac. Sci. Technol. B. **12** (1994) 2015.
- [73] A. R. Smith, F. K. Men, K. -J. Chao und C. K. Shih, J. Vac. Sci. Technol. B. **14** (1996) 914.
- [74] J. A. Kubby, J. E. Griffith, R. S. Becker und J. S. Vickers, Phys. Rev. B **36** (1987) 6079.
- [75] S. J. Murray, M. Mian, F. M. Leibsle und R. McGrath, Surf. Sci. **307-309** (1994) 741.
- [76] J. E. Griffith, J. A. Kubby, P. E. Wierenga, R. S. Becker und J. S. Vickers, J. Vac. Sci. Technol. A. **6** (1988) 493.
- [77] B. A. G. Kersten, H. J. W. Zandvliet, D. H. A. Blank und A. van Silfhout, Surf. Sci. **322** (1995) 1, Surf. Sci. **340** (1995) 333.
- [78] H. Tochihara, T. Sato, T. Sueyoshi, T. Amakusa und M. Iwatsuki, Phys. Rev. B. **53** (1996) 7863. T. Sato, T. Sueyoshi, T. Amakusa, M. Iwatsuki und H. Toshihara, Surf. Sci. **340** (1995) 328.
- [79] B. S. Swartzentruber, Y. W. Mo, M. B. Webb und M. G. Lagally, J. Vac. Sci. Technol. A. **7** (1989) 2901.
- [80] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1691.
- [81] H. J. W. Zandvliet, G. P. M. Poppe, C. M. J. Wijers und A. van Silfhout, Solid. State Commun. **71** (1989) 63.
- [82] B. Röttger, Th. Bertrams und H. Neddermeyer, J. Vac. Sci. Technol. B. **14** (1996) 925.
- [83] Ch. Kittel in *Introduction to solid state physics*, (John Wiley, 1996) 7. Auflage.
- [84] Siehe z. B. G. Le Lay, M. Abraham, K. Hricovini und J.E. Bonnet in: *Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces*, ed. M.G. Lagally (Plenum Press, NY, 1990) und Referenzen darin.
- [85] G. Le Lay, M. Abraham und A. Kahn, Phys. Scripta **T35** (1991) 261.
- [86] R. P. Elliott, Constitution of Binary Alloys 1st Suppl. (McGraw Hill, New York, 1965).
- [87] P. J. Estrup und J. Morrison, Surf. Sci. **2** (1964) 465.

- [88] D. R. Heslinga, H. H. Weitering, D. P. van der Werf, T. M. Klapwijk und T. Hibma, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 15893.
- [89] J. J. Métois und G. Le Lay, Surf. Sci. **133** (1983) 422 ; G. Le Lay und J. J. Métois, Appl. Surf. Sci. **17** (1983) 131.
- [90] F. Grey, R. Feidenhans'l, M. Nielsen und R. L. Johnson, J. Phys. (Paris) **50** (1989) C7-181.
- [91] E. Ganz, S. K. Theiss, I. -S. Hwang und J. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1567.
- [92] E. Ganz, F. Xiong, I. -S. Hwang und J. Golovchenko, Phys. Rev. B **43** (1991) 7316.
- [93] E. Ganz, I. -S. Hwang, F. Xiong, S. K. Theiss und J. Golovchenko, Surf. Sci. **257** (1991) 259.
- [94] L. Seehofer, D. Daboul, G. Falkenberg und R. L. Johnson, Surf. Sci. **307-309** (1994) 698.
- [95] L. Seehofer, G. Falkenberg, D. Daboul und R. L. Johnson, Phys. Rev. B **51** (1995) 13503.
- [96] H. Huang, C. M. Wei, H. Li, B. P. Tonner und S. Y. Tong, Phys. Rev. B **62** (1989) 559.
- [97] R. Feidenhans'l, J. S. Pedersen, M. Nielsen, F. Grey und R. L. Johnson, Surf. Sci. **178** (1986) 927; J. S. Pedersen, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, F. Grey und R. L. Johnson, Surf. Sci. **189/190** (1987) 1047.
- [98] L. Seehofer, G. Falkenberg und R. L. Johnson, Surf. Sci. **290** (1993) 15.
- [99] J. M. Gomez-Rodriguez, J. -Y. Veuillen und R. C. Cinti, Surf. Sci. **377-379** (1997) 45.
- [100] L. Seehofer, D. Daboul, G. Falkenberg und R. L. Johnson, Surf. Sci. **314** (1994) L879.
- [101] I. -S. Hwang und J. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 255.
- [102] G. E. Franklin, M. J. Bedzyk, J. C. Woicik, C. Liu, J. R. Patel und J. A. Golovchenko, Phys. Rev. B **51** (1995) 2440.
- [103] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi und S. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A **3** (1985) 1302 ; Surf. Sci. **164** (1985) 367.
- [104] R. Feidenhans'l, J. S. Pedersen, J. Bohr, M. Nielsen, F. Grey und R. L. Johnson, Phys. Rev. B **38** (1988) 9715.
- [105] E. Ganz, S. K. Theiss, I. -S. Hwang und J. Golovchenko, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1567.
- [106] H. Hibino und T. Ogino, Surf. Sci. **328** (1995) L547.
- [107] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer und R. Strumpf, Nature **381** (1996) 398.

- [108] L. Seehofer, G. Falkenberg und R. L. Johnson, Surf. Rev. Lett. **5** (1998) 111.
- [109] F. Ancilotto, A. Selloni und R. Car, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 3685.
- [110] T. Ichikawa, Solid State Commun. **49** (1984) 59.
- [111] F. Grey, Ph.D. Thesis Copenhagen University, Risø -M-2737, ISBN 87-550-1454-2 (1988).
- [112] B. N. Dev, F. Grey, R.L. Johnson und G. Materlik, Europhys. Lett. **6** (1988) 311.
- [113] F. C. Frank und J. H. Van der Merwe, Proc. R. Soc. London **A 198** (1949) 205.
- [114] G. Le Lay, K. Hricovini und J. E. Bonnet, Phys. Rev. B **39** (1989) 3927.
- [115] K. Hricovini, G. Le Lay, A. Kahn, A. Taleb-Ibrahimi und J. E. Bonnet in: *The Structure of Surfaces III*, Springer Series in Surface Science, Vol 24; S. Y. Tong, M. A. Van Hove, K. Takayanagi (Eds.) (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1991).
- [116] R. G. Zhao, J. F. Jia und W. S. Yang, Surf. Sci. **274** (1992) L519.
- [117] H. Itoh, H. Tanabe, D. Winau, A. K. Schmid und T. Ichinokawa, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2086.
- [118] L. Li, C. Koziol, K. Wurm, Y. Hong, E. Bauer und I. S. T. Tsong, Phys. Rev. B **50** (1994) 10834.
- [119] J. -Y. Veullen, J. -M. Gómez-Rodríguez und R. C. Cinti, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996) 1010.
- [120] H. -J. Kim, Dissertation, Universität Hamburg (1996).
- [121] Y. Zhang, R. G. Zhao und W. S. Yang, Surf. Sci. **293** (1993) L821.
- [122] V. Jahns, persönliche Mitteilung, 1993.
- [123] W. S. Yang, X. -D. Wang, K. Cho, J. Kishimoto, T. Hashizume und T. Sakurai, Surf. Sci. **310** (1994) L625.
- [124] W. S. Yang, X. -D. Wang, K. Cho, J. Kishimoto, T. Hashizume und T. Sakurai, Phys. Rev. B **51** (1995) 7571.
- [125] L. Seehofer, G. Falkenberg, R. Rettig und R. L. Johnson, J. Phys. (Paris) **4** (1994) C9-97.
- [126] G. Falkenberg, L. Seehofer, R. Rettig und R. L. Johnson, Surf. Sci. **372** (1997) 155.
- [127] G. Falkenberg, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1992)
- [128] V. Jahns, Dissertation, Universität München (1994).
- [129] L. Seehofer, G. Falkenberg, R. Rettig und R. L. Johnson, J. Phys. (Paris) **4** (1994) C9-97.
- [130] Š. Pick, Surf. Sci. Rep. **12** (1991) 1.

- [131] G. Brocks, P. J. Kelly und R. Car, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2786.
- [132] G. Brocks, P. J. Kelly und R. Car, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2705.
- [133] A. A. Baski, C. F. Quate und J. Nogami, Phys. Rev. B **44** (1991) 11167.
- [134] M. Pedio, V. Ghisalberti, C. Ottaviani, M. Capozzi, F. Lama, C. Quaresima und P. Perfetti, Surf. Sci. **303** (1994) 153.
- [135] M. Pedio und A. Cricenti, Surf. Sci. **374** (1997) 251.
- [136] P. F. Lyman und M. J. Bedzyk, Surf. Sci. **371** (1997) 307.
- [137] V. Jahns, H. L. Meyerheim, W. Moritz, G. Falkenberg, L. Seehofer, R. Rettig und R. L. Johnson, in Vorbereitung.
- [138] V. Jahns, persönliche Mitteilung.
- [139] E. D. Williams and N. C. Bartelt, Ultramicroscopy **31** (1989) 36.
- [140] G. A. Somorjai and M. A. Van Hove, Prog. Surf. Sci. **30** (1989) 201 und Referenzen darin.
- [141] I. -S. Hwang and J. Golovchenko, Science **285** (1992) 1119.
- [142] A. L. Wachs, T. Miller und T. C. Chiang, Phys. Rev. B **33** (1986) 8870.
- [143] R. G. Zhao, J. F. Jia und W. S. Yang, Phys. Rev. B **48** (1993) 5333.
- [144] R. G. Zhao, Y. Zhang und W. S. Yang, Phys. Rev. B **48** (1993) 8462.
- [145] G. Le Lay, persönliche Mitteilung (1996).
- [146] J. Nogami, Surf. Rev. Lett. **1** (1994) 395 und Referenzen darin.
- [147] S. Kono, Surf. Rev. Lett. **1** (1994) 359 und Referenzen darin.
- [148] H. Nagayoshi, Surf. Rev. Lett. **1** (1994) 369 und Referenzen darin.
- [149] H. J. Wen, M. Dähne-Prietsch, A. Bauer, M. T. Cuberes, I. Manke und G. Kaindl, J. Vac. Sci. Technol. A **13** (1995) 2399 und Referenzen darin.
- [150] M. -A. Hasan, G. Radnoczi, J. -E. Sundgren und G. V. Hansson, Surf. Sci. **236** (1990) 53.
- [151] R. J. Hamers, Phys. Rev. B **40** (1989) 1657.
- [152] K. Nishikata, K. Muakami, M. Yoshimura und A. Kawazu, Surf. Sci. **269/270** (1992) 995.
- [153] D. M. Chen, J. A. Golovchenko, P. Bedrossian und K. Mortensen, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2867.
- [154] S. -I. Park, J. Nogami und C. F. Quate, J. Microsc. **152** (1988) 727.
- [155] J. Kraft, M. G. Ramsey und F. P. Netzer, Phys. Rev. B **55** (1997) 5384.

- [156] J. Nogami, S. -I. Park und C. F. Quate, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 6221.
- [157] A. A. Saranin, E. A. Khramtsova, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, M. Katayama, I. Katayama und K. Oura, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 5353.
- [158] J. Kraft, S. L. Surnev und F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **340** (1995) 36.
- [159] O. Bunk, persönliche Mitteilung (1998).
- [160] P. Molinàs-Mata, M. Böhringer und J. Zegenhagen, *Surf. Sci.* **317** (1994) 378.
- [161] M. Böhringer und J. Zegenhagen, *Surf. Sci.* **327** (1994) 248.
- [162] M. Böhringer, P. Molinàs-Mata, E. Artacho und J. Zegenhagen, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 9965.
- [163] E. Artacho, P. Molinàs-Mata, M. Böhringer, J. Zegenhagen, G. E. Franklin und J. R. Patel, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 9952.
- [164] Z. Gai, R. G. Zhao, Y. He, H. Ji, C. Hu und W. S. Yang, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1539.
- [165] T. Ide, T. Nishimori und T. Ichinokawa, *Surf. Sci.* **209** (1989) 335.
- [166] J. Nogami, A. A. Baski, and C. F. Quate, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 1415.
- [167] R. G. Zhao, C. Hu, J. F. Jia und W. S. Yang, *Surf. Sci.* **318** (1994) L1206.
- [168] H. Sakama, K. Murakami, K. Nishikata und A. Kawazu, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 5278.
- [169] C. Zhu, S. Misawa und S. Tsukahara, *Surf. Sci.* **325** (1995) 279.
- [170] H. W. Yeom, T. Abukawa, Y. Takakuwa, M. Nakamura, M. Kimura, A. Kakizaki und S. Kono, *Surf. Sci.* **321** (1994) L177.
- [171] H. W. Yeom, T. Abukawa, M. Nakamura, S. Suzuki, S. Sato, K. Sakamoto, T. Sakamoto und S. Kono, *Surf. Sci.* **341** (1995) 328.
- [172] H. W. Yeom, T. Abukawa, Y. Takakuwa, M. Nakamura, M. Kimura, A. Kakizaki und S. Kono, *Surf. Sci.* **365** (1996) 328.
- [173] H. Itoh, J. Itoh, A. Schmid, and T. Ichinokawa, *Surf. Sci.* **302** (1994) 295.
- [174] N. Shimizu, H. Kitada und O. Ueda, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 5550.
- [175] T. Sakamoto und H. Kawanami, *Surf. Sci.* **111** (1981) 177.
- [176] B. Bourguignon, K. L. Carleton und St. R. Leone, *Surf. Sci.* **204** (1988) 455.
- [177] J. Nogami, S. -I. Park und C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2086.
- [178] A. A. Baski, J. Nogami und C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**(1) (1990) 245.
- [179] J. Nogami, A. A. Baski und C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**(1) (1990) 3520.
- [180] Y. Enta, S. Suzuki und S. Kono, *Surf. Sci.* **242** (1991) 277.

- [181] H. Sakama, K. Murakami, K. Nishikata und A. Kawazu, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 14977.
- [182] Y. Qian, M. J. Bedzyk, S. Tang, A. J. Freeman und G. E. Franklin, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 1521.
- [183] S. Tang, A. J. Freeman, Y. Qian, G. E. Franklin und M. J. Bedzyk, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 1593.
- [184] J. Knall, J. -E. Sundgren, G. V. Hansson und J. E. Greene, *Surf. Sci.* **166** (1986) 512.
- [185] D. H. Rich, A. Samsavar, T. Miller H. F. Lin, T. -C. Chiang J. -E. Sundgren und J. E. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1986) 579.
- [186] A. A. Baski, J. Nogami und C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9(3)** (1991) 1946.
- [187] A. A. Baski, J. Nogami und C. F. Quate, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 9316.
- [188] C. Zhu, T. Hayashi, S. Misawa und S. Tsukahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 3706.
- [189] J. E. Northrup, M. C. Schabel, C. J. Karlsson und R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 13799.
- [190] B. E. Steele, L. Li, J. L. Stevens und I. S. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 9925.
- [191] L. Li, Y. Wei und I. S. T. Tsong, *Surf. Sci.* **304** (1994) 1.
- [192] H. W. Yeom, T. Abukawa, M. Nakamura, X. Chen, S. Suzuki, S. Sato, K. Sakamoto, T. Sakamoto und S. Kono, *Surf. Sci.* **340** (1995) L983.
- [193] H. W. Yeom, T. Abukawa, Y. Takakuwa, Y. Mori, T. Shimatani, A. Kakizaki und S. Kono, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 4456.
- [194] H. W. Yeom, T. Abukawa, Y. Takakuwa, T. Shimatani, A. Kakizaki und S. Kono, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1948.
- [195] B. E. Steele, D. M. Cornelison, L. Li und I. S. T. Tsong, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **85** (1994) 414.
- [196] A. V. Zotov, A. A. Saranin, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, M. Katayama und K. Oura, *Surf. Sci.* **391** (1997) L1188.
- [197] I. P. Batra, *Phys. Rev. B* **63** (1989) 1704.
- [198] D. H. Rich, T. Miller und T. -C. Chiang, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 3004.
- [199] R. Sawitzki, J. Wever, H. L. Meyerheim, V. Jahns, W. Moritz, D. Wolf und H. Schulz, *HASYLAB Jahresbericht* (1994) 323.
- [200] R. Sawitzki, Dissertation, Universität München (1994).
- [201] H. Ji, X. Li, R. G. Zhao, Z. Gai und W. S. Yang, *Surf. Sci.* **384** (1997) 276.
- [202] L. Seehofer, G. Falkenberg und R. L. Johnson, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 425.
- [203] G. Falkenberg, L. Seehofer, und R. L. Johnson, *Surf. Sci.* **371** (1997) 86.

- [204] O. Bunk, G. Falkenberg, L. Seehofer, J. H. Zeysing, R. L. Johnson, M. Nielsen, R. Feidenhans'l und E. Landemark, *Appl. Surf. Sci.* **123/124** (1998) 104.
- [205] Z. Gai, H. Ji, Y. He, C. Hu, R. G. Zhao und W. S. Yang, *Surf. Sci.* **338** (1995) L851.
- [206] M. Bronikowski und R. J. Hamers, *Surf. Sci.* **348** (1996) 311.
- [207] O. Bunk et al., HASYLAB Jahresbericht (1997).
- [208] C. B. Duke, *Appl. Surf. Sci.* **65** (1993) 543.
- [209] M. M. Sung, C. Kim, H. Bu, D. S. Karpuzov und J. W. Rabalais, *Surf. Sci.* **322** (1995) 116.
- [210] M. M. R. Evans, J. C. Glueckstein und J. Nogami, zur Veröffentlichung in *Surf. Sci.* (1998).
- [211] P. R. Watson, M. A. Van Hove und K. Hermann, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* Nr. 5 (1994) 900.
- [212] R. S. Becker, T. Klitsner, and J. S. Vickers, *J. Microsc.* **152** (1988) 157.
- [213] R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers, M. S. Hybertsen und S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 16.
- [214] R. S. Becker und J. S. Vickers, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (1990) 226.
- [215] M. Copel, R. M. Tromp und U. K. Köhler, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 10756.
- [216] J. R. Patel, J. A. Golovchenko, P. E. Freeland und H. -J. Gossmann, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 7715.
- [217] J. R. Patel, P. E. Freeland, M. S. Hybertsen, D. C. Jacobson und J. A. Golovchenko, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2180.
- [218] R. D. Bringans, R. I. G. Uhrberg, R. Z. Bachrach und J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 533.
- [219] R. D. Meade, D. Vanderbilt, in *Proceedings of the Twentieth International Conference on the Physics of Semiconductors*, E. M. Anastassakis and J. D. Joannopoulos (Eds.) (World Scientific, Singapore, 1990) 123.
- [220] K. J. Wan, W. K. Ford und J. C. Hermanson, *Surf. Sci. Lett.* **268** (1992) L253.
- [221] R. G. van Silfhout, M. Lohmeier, S. Zaima, J. F. van der Veen, P. B. Howes, C. Norris, J. M. C. Thornton und A. A. Williams, *Surf. Sci.* **271** (1992) 32.
- [222] N. Takeuchi, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 7996.
- [223] C. -Y. Park, T. Abukawa, T. Kinoshita, Y. Enta und S. Kono, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **27** (1988) 147.
- [224] P. Mårtensson, G. Meyer, N. M. Amer, E. Kaxiras und K. C. Pandey, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 7230.
- [225] H. B. Elswijk, D. Dijkkamp und E. J. van Loenen, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 3802.

- [226] R. G. Ryland, S. Hasegawa und E. D. Williams, Surf. Sci. **345** (1996) 222 und Referenzen darin.
- [227] K. -H. Park, J. S. Ha, W. S. Yun, E. -H. Lee, J. -Y. Yi und S. -J. Park, Phys. Rev. B **55** (1997) 9267.
- [228] J. C. Woicik, T. Kendelewicz, K. E. Miyano, P. L. Cowan, C. E. Bouldin, B. A. Karlin, P. Pianetta und W. E. Spicer, Phys. Rev. B **44** (1991) 3475.
- [229] S. Nakatani, Y. Kuwahara, T. Takahashi und M. Aono, Surf. Sci. **357-358** (1996) 65.
- [230] C. Kim, D. A. Walko und I. K. Robinson, Surf. Sci. **388** (1997) 242.
- [231] K. J. Wan, T. Guo, W. K. Ford und J. C. Hermanson, Phys. Rev. B **44** (1991) 3471.
- [232] R. Shioda, A. Kawazu, A. A. Baski, C. F. Quate und J. Nogami, Phys. Rev. B **48** (1993) 4895.
- [233] S. Nakatani, T. Takahashi, Y. Kuwahara und M. Aono, Phys. Rev. B **52** (1995) R8711.
- [234] T. Takahashi, S. Nakatani, T. Ishikawa und S. Kikuta, Surf. Sci. **191** (1987) L825.
- [235] R. Z. Bakhtizin, Ch. Park, T. Hashizume und T. Sakurai, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2052.
- [236] J. C. Woicik, G. E. Franklin, C. Liu, R. E. Martinez, I. -S. Hwong, M. J. Bedzyk, J. R. Patel und J. A. Golovchenko, Phys. Rev. B **50** (1994) 12246.
- [237] C. Cheng und K. Kunc, Phys. Rev. B **56** (1997) 10283.
- [238] K. J. Wan, W. K. Ford, G. J. Lapeyre und J. C. Hermanson, Phys. Rev. B **44** (1991) 6500.
- [239] S. J. Jenkins und G. P. Srivastava, Surf. Sci. **352-354** (1996) 411.
- [240] R. I. Uhrberg, R. D. Bringans, R. Z. Bachrach und J. E. Northrup, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 520.
- [241] R. D. Bringans, D. K. Biegelsen und L. -E. Swartz, Phys. Rev. B **44** (1991) 3054.
- [242] O. L. Alerhand, J. Wang, J. D. Joannopoulos, E. Kaxiras und R. S. Becker, Phys. Rev. B **44** (1991) 6534.
- [243] T. Ide, Phys. Rev. B **51** (1995) 1722.
- [244] R. M. Tromp, A. W. Denier van der Gon und M. C. Reuter, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2313.
- [245] O. L. Alerhand, D. Vanderbilt, R. Meade und J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1973.
- [246] R. D. Meade, D. Vanderbilt, in *Proceedings of the Twentieth International Conference on the Physics of Semiconductors*, E. M. Anastassakis und J. D. Joannopoulos (Eds.) (World Scientific, Singapore, 1990) S. 123, siehe auch J. Dąbrowski, E. Pehlke und M. Scheffler, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2675.

- [247] B. D. Yu und A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 585.
- [248] O. Jusko, U. Köhler, G. J. Pietsch, B. Müller und M. Henzler, *Appl. Phys. A* **54** (1992) 265.
- [249] M. D. Jackson, F. M. Leibsle, R. J. Cole, D. A. C. Gregory, D. A. Woolf und P. Weightman, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 2424.
- [250] M. Richter, J. C. Woicik, J. Nogami, P. Pianetta, K. E. Miyano, A. A. Baski, T. Kendelewicz, C. E. Bouldin, W. E. Spicer, C. F. Quate und I. Lindau, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 3417.
- [251] J. Nogami, A. A. Baski und C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 475.
- [252] W. F. J. Slijkerman, P. M. Zagwijn, J. F. van der Veen, D. J. Gravesteijn und G. F. A. van de Walle, *Surf. Sci.* **262** (1992) 25.
- [253] M. W. Grant, P. F. Lyman, J. H. Hoogenraad und L. E. Seiberling, *Surf. Sci.* **279** (1992) L180.
- [254] P. F. Lyman, Y. Qian und M. J. Bedzyk, *Surf. Sci.* **325** (1995) L385.
- [255] D. H. Rich, T. Miller, G. E. Franklin und T. -C. Chiang, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 1438.
- [256] D. R. Rich, F. M. Leibsle, A. Samsavar, E. S. Hirschorn, T. Miller und T. -C. Chiang, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 12758.
- [257] H. B. Elswijk und E. J. van Loenen, *Ultramicroscopy* **42-44** (1992) 884.
- [258] Y. W. Mo, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3643.
- [259] Y. W. Mo, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2923.
- [260] S. Tang und A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1460.
- [261] S. J. Jenkins und G. P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 9221.
- [262] B. Yu und A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 8942.
- [263] T. Hanada und M. Kawai, *Surf. Sci.* **242** (1991) 137.
- [264] Ch. Park, R. Z. Bakhtizin, T. Hashizume und T. Sakurai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1994) 2049, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L528.
- [265] H. P. Noh, Ch. Park, D. Jeon, K. Cho, T. Hashizume, Y. Kuk und T. Sakurai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1994) 2097.
- [266] S. Tang und A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 1701.
- [267] M. Naitoh, H. Shimaya, S. Nishigaki, N. Oishi und F. Shoji, *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 899.
- [268] L. Gavioli, M. G. Betti und C. Mariani, *Surf. Sci.* **377-379** (1997) 215.
- [269] J. Wasserfall und W. Ranke, *Surf. Sci.* **331-333** (1995) 1099.

- [270] B. S. Meyerson und M. L. Yu, J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 2366, M. L. Yu und B. S. Meyerson, J. Vac. Sci. Technol. A **2** (1984) 446, M. L. Yu, D. J. Vitkavage und B. S. Meyerson, J. Appl. Phys. **59** (1986) 4032.
- [271] Y. Wang, X. Chen und R. J. Hamers, Phys. Rev. B **50** (1994) 4534.
- [272] L. Kipp, R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, J. E. Northrup, A. Garcia und L. -E. Swartz, Phys. Rev. B **52** (1995) 5843.
- [273] J. F. Morar, U. D. Karlsson, R. I. G. Uhrberg, J. Kanski, P. O. Nielsson und H. Qu, Appl. Surf. Sci. **41/42** (1989) 312.
- [274] M. Lohmeier, H. A. van der Vegt, R. G. van Silfhout, E. Vlieg, J. M. C. Thornton, J. E. Macdonald und P. M. L. O. Scholte, Surf. Sci. **275** (1992) 190.
- [275] M. C. Håkansson, U. O. Karlsson, J. Kanski, P. -O. Nielsson, Y. Khazmi und K. Hricovini, Surf. Sci. Lett. **278** (1992) L131.
- [276] A. Lessmann, W. Drube und G. Materlik, Surf. Sci. **323** (1995) 109.
- [277] N. Takeuchi, Phys. Rev. B **55** (1997) 2417.
- [278] S. J. Jenkins und G. P. Srivastava, Surf. Sci. **384** (1997) L886.
- [279] H. K. Louwsma, H. J. W. Zandvliet, B. A. G. Kersten, J. Chesneau, A. van Silfhout und B. Poelsema, Surf. Sci. **381** (1997) L594.
- [280] G. Falkenberg, L. Seehofer und R. L. Johnson, Surf. Sci. **377-379** (1997) 75.
- [281] S. A. Barnett, H. F. Winteras und J. E. Greene, Surf. Sci. **165** (1986) 303.
- [282] H. -J. Müssig, J. Dąbrowski, W. Arabczyk, S. Hinrich und G. Wolff, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996) 982.
- [283] D. Shaw in *Atomic Diffusion in Semiconductors*, D. Shaw (Ed.) (Plenum Press London, 1973).
- [284] H. Stöhr und W. Klemm, Z. anorg. Chem. **244** (1940) 205.
- [285] C. D. Thurmond und J. D. Struthers, J. Phys. Chem. **57** (1953) 831.
- [286] F. A. Trumbore, Bell Syst. Tech. J. **39** (1960) 205.
- [287] M. Tomitori, K. Watanabe, M. Kobayashi und O. Nishikawa, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2022.
- [288] Feng Liu und M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3156.
- [289] D. Vanderbilt, Surf. Rev. Lett. **4** (1997) 811 und Referenzen darin.
- [290] C. S. Chang, Y. M. Huang, C. C. Chen und T. T. Tsong, Surf. Sci. Lett. **367** (1996) L8 und Referenzen darin.
- [291] H. J. W. Zandvliet, Surf. Sci. **377-379** (1997) 1.

- [292] A. J. Steinfert, P. M. L. O. Scholte, A. Ettema F. Tuinstra, M. Nielsen, E. Landemark, D. -M. Smilgies, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, L. Seehofer und R. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 2009.
- [293] M. Nielsen, D.M. Smilgies, R. Feidenhans'l, E. Landemark, G. Falkenberg, L. Lottermoser, L. Seehofer und R. L. Johnson, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 430.
- [294] M. Grundmann, O. Stier und D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 11969.
- [295] T. P. Pearsall, J. Bevk, L. C. Feldman, J. M. Bonar, J. P. Mannaerts und A. Ourmazd, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 729.
- [296] J. H. van der Merwe, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 117; **34** (1963) 123.
- [297] B. J. Spencer, P. W. Voorhees und S. H. Davis, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3696.
- [298] D. J. Eaglesham und M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1943.
- [299] C. W. Snyder, B. G. Orr, D. Kessler und L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 3032.
- [300] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre und O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 196.
- [301] R. Nötzel, J. Temmyo, H. Kamada, T. Furuta und T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 457.
- [302] M. Sopanen, H. Lipsanen und J. Ahopelto, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2364.
- [303] R. Nötzel, N. N. Ledentsov, L. Däweritz, M. Hohenstein und K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3812.
- [304] J. Tersoff und R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 2782.
- [305] M. Hanbücken, M. Futamoto und J. A. Venables, *Surf. Sci.* **147** (1984) 433.
- [306] G. G. Hembree und J. A. Venables, *Ultramicroscopy* **47** (1992) 109.
- [307] U. Köhler, O. Jusko, G. Pietsch, B. Müller und M. Henzler, *Surf. Sci.* **248** (1991) 321.
- [308] B. Voigtländer und A. Zinner, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 3055.
- [309] H. Omi und T. Ogino, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2163.
- [310] A. J. Steinfert, Dissertation, Universität Delft (1997).
- [311] R. M. Tromp, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 7125.
- [312] J. Knall und J. B. Pethica, *Surf. Sci.* **265** (1992) 156.
- [313] Y. -W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber und M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1020.
- [314] F. Iwawaki, M. Tomitori und O. Nishikawa, *Surf. Sci. Lett.* **253** (1991) L411.
- [315] U. Köhler, O. Jusko, B. Müller, M. Horn-von Hoegen und M. Pook, *Ultramicroscopy* **42-44** (1992) 832.

- [316] M. Tomitori, K. Watanabe, M. Kobayashi und O. Nishikawa, *Appl. Surf. Sci.* **76-77** (1994) 322.
- [317] C. E. Aumann, Y. -W. Mo, und M. G. Lagally, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1061.
- [318] A. Sakai und T. Tatsumi, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4007.
- [319] M. Hammar, F. K. LeGoues, J. Tersoff, M. C. Reuter und R. M. Tromp, *Surf. Sci.* **349** (1996) 129.
- [320] F. Tuinstra, P. M. L. O. Scholte, W. I. Rijnders und A. J. van der Berg, *Surf. Sci.* **317** (1994) 58.
- [321] I. Goldfarb, J. H. G. Owen, P. T. Hayden, D. R. Bowler, K. Miki und G. A. D. Briggs, *Surf. Sci.* **394** (1997) 105.
- [322] I. Goldfarb, P. T. Hayden, J. H. G. Owen und G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 10459.
- [323] F. M. Ross, J. Tersoff und R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 994.
- [324] T. I. Kamins, E. C. Carr, R. S. Williams und S. J. Rosner, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 211.
- [325] N. A. Gjostein, *Acta Metallurgica* **11** (1963) 969, und Referenzen darin.
- [326] T. E. Madey, J. Guan, C. -H. Nien, C. -Z. Dong, H. -S. Tao und R. A. Campbell, *Surf. Rev. Lett.* **3** (1996) 1315 und Referenzen darin.
- [327] J. G. Che, C. T. Chan, C. H. Kuo und T. C. Leung, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4230.
- [328] L. Seehofer, S. Hus, G. Falkenberg und R. L. Johnson, *Surf. Sci.* **329** (1995) 157.
- [329] J. D. O'Mahony, J. F. McGilp, C. F. J. Flipse, P. Weightman und F. M. Leibsle, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 2527.
- [330] M. Jalochoowski, M. Strozak und R. Zdyb, *Surf. Sci.* **375** (1997) 203, *Vacuum* **48** (1997) 273.
- [331] A. G. Schrott und J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **150** (1985) L77.
- [332] A. Meier, R. Vockenroth und M. Horn-von Hoegen, eingereicht bei *Surf. Sci.* (1997).
- [333] A. Meier, P. Zahl, R. Vockenroth und M. Horn-von Hoegen, *Appl. Surf. Sci.* **123/124** (1998) 694.
- [334] S. Fölsch, G. Meyer, K. H. Rieder, M. Horn-von Hoegen, T. Schmid und M. Henzler, *Surf. Sci.* **394** (1997) 60.
- [335] F. Jentzsch und M. Henzler, *Appl. Phys. A* **46** (1988) 119.
- [336] E. Suliga und M. Henzler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1** (1983) 1507.
- [337] J. J. Lander und J. Morrison, *J. Appl. Phys.* **36** (1964) 1706.
- [338] R. G. Zhao, C. Hu, J. F. Jia und W. S. Yang, *Surf. Sci.* **318** (1994) L1206.

- [339] H. Ji, R. G. Zhao und W. S. Yang, Surf. Sci. **371** (1997) 349.
- [340] A. A. Baski und L. J. Whitman, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996).
- [341] H. Ji, Y. Wang, R. G. Zhao und W. S. Yang, Surf. Sci. **380** (1997) 507.
- [342] M. Horn-von Hoegen, A. Al Falou, B. H. Müller, U. Köhler, L. Andersohn, B. Dahlheimer und M. Henzler, Phys. Rev. B **49** (1994) 2637.
- [343] M. Horn-von Hoegen, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 1996.
- [344] A. J. W. Moore, Acta Met. **6** (1958) 293.
- [345] W. W. Mullins, Philos. Mag. **6** (1961) 1313.
- [346] J. S. Ozcomert, W. W. Pai, N. C. Bartelt und J. E. Reutt-Robey, Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 258.
- [347] R. J. Phaneuf, N. C. Bartelt und E. D. Williams, W. Swiech und E. Bauer, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2986.
- [348] H. Hibino, Y. Homma und T. Ogino, Phys. Rev. B **51** (1995) 7753.
- [349] J. R. Heffelfinger, M. W. Bench und C. B. Carter, Surf. Sci. **343** (1995) L1161.
- [350] J. R. Heffelfinger und C. B. Carter, Surf. Sci. **389** (1997) 188.
- [351] F. Liu und H. Metiu, Phys. Rev. B **48** (1993) 5808.
- [352] H. -C. Jeong und J. D. Weeks, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4456.
- [353] S. Song, M. Yoon, S. G. J. Mochrie, G. B. Stephenson und S. T. Milner, Surf. Sci. **372** (1997) 37.
- [354] V. I. Marchenko, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **81** (1981) 1141 [Sov. Phys. JETP **54** (1981) 605].
- [355] A. A. Baski, S. C. Erwin und L. J. Whitman, Surf. Sci. **392** (1997) 69.
- [356] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, (Teubner, Stuttgart, 1991), S. 165.
- [357] L. Seehofer, G. Falkenberg, R. L. Johnson, V. H. Etgens, S. Tatarenko, D. Brun und B. Daudin, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1680.
- [358] W. S. Yang, persönliche Mitteilung, 1996.
- [359] C. W. Liu, J. C. Sturm, Y. K. Lacroix, M. L. W. Thewalt und D. D. Perovic, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 76.
- [360] M. Tomitori, K. Watanabe, M. Kobayashi, F. Iwawaki und O. Nishikawa, Surf. Sci. **301** (1994) 214.
- [361] B. Z. Olshanetsky und V. I. Mashanov, Surf. Sci. **111** (1981) 414.
- [362] B. Z. Olshanetsky, V. I. Mashanov und A. I. Nikiforov, Surf. Sci. **111** (1981) 429.

- [363] D. J. Chadi, Phys. Rev. B **29** (1984) 29.
- [364] J. M. Gibson, M. L. McDonald und F. C. Unterwald, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1765.
- [365] M. J. Hadley, S. P. Tear, B. Röttger und H. Neddermeyer, Surf. Sci. **280** (1993) 258.
- [366] J. Dąbrowski, H. -J. Müssig und G. Wolff, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1660.
- [367] D. L. Abernathy, R. J. Birgeneau, K. I. Blum und S. G. J. Mochrie, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 750.
- [368] J. Schreiner, K. Jakobi und W. Selke, Phys. Rev. B **49** (1994) 2706.
- [369] K. Jakobi und U. Myler, Surf. Sci. **284** (1993) 223.
- [370] H. Hibino und T. Ogino, Phys. Rev. B **56** (1997) 4092.
- [371] W. Ranke und Y. R. Xing, Surf. Sci. **381** (1997) 1.
- [372] R. Kaplan, Surf. Sci. **116** (1982) 104.
- [373] Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer und St. Tosch, Surf. Sci. **184** (1987) 273.
- [374] Y. Yang und E. D. Williams, Surf. Sci. **215** (1989) 102.
- [375] A. A. Baski und L. J. Whitman, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1996) 992.
- [376] S. C. Erwin, A. A. Baski und L. J. Whitman, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 687.
- [377] A. A. Baski, S. C. Erwin und L. J. Whitman, Science **269** (1995) 1556.
- [378] A. A. Baski und L. J. Whitman, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 956.
- [379] A. A. Baski, S. C. Erwin und L. J. Whitman, Surf. Sci. **392** (1997) 69.
- [380] M. Hanbücken, B. Röttger und H. Neddermeyer, Surf. Sci. **331-333** (1995) 1028.
- [381] K. C. Pandey, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 223.
- [382] S. Song, M. Yoon und S. G. J. Mochrie, Surf. Sci. **334** (1995) 153.
- [383] T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro und K. Yagi, Surf. Sci. **348** (1996) 335.
- [384] J. Wei, X. S. Wang, J. L. Goldberg, N. C. Bartelt, E. D. Williams, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3885.
- [385] H. Tanaka, Y. Watanabe und I. Sumita, Appl. Surf. Sci. **60/61** (1992) 474.
- [386] J. Wei, E. D. Williams und R. L. Park, Surf. Sci. **250** (1991) L368.
- [387] D. Y. Noh, K. S. Liang, Y. Hwu, S. Chandavarkar, Surf. Sci. **326** (1995) L455.
- [388] S. M. Scholz, J. Schreiner und K. Jakobi, Surf. Sci. **331-333** (1995) 402.
- [389] Z. Gai, H. Ji, B. Gao, R. G. Zhao und W. S. Yang, Phys. Rev. B **54** (1996) 8593.
- [390] H. Vogler, A. Iglesias, W. Moritz und H. Over, Phys. Rev. B **57** (1998) 2315.

- [391] Z. Gai, R. G. Zhao und W. S. Yang, Phys. Rev. B **56** (1997) 12300.
- [392] Z. Gai, R. G. Zhao, B. Gao, H. Ji und W. S. Yang, Surf. Sci. **383** (1997) 1.
- [393] Z. Gai, R. G. Zhao, H. Ji, X. Li und W. S. Yang, Phys. Rev. B **56** (1997) 12308.
- [394] L. Seehofer, G. Falkenberg und R. L. Johnson, Phys. Rev. B **54** (1996) 1.
- [395] L. Seehofer, O. Bunk, G. Falkenberg, L. Lottermoser, R. Feidenhans'l, E. Landemark, M. Nielsen und R. L. Johnson, Surf. Sci. **381** (1997) L614.
- [396] R. Butz und H. Lüth, Surf. Sci. **365** (1996) 807.
- [397] J. -H. Zeysing, G. Falkenberg, H. Klar, O. Bunk und R. L. Johnson, Frühjahrstagung der DPG (Münster, 1997).
- [398] R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers und T. Klitsner, Phys. Rev. B **39** (1989) 1633.
- [399] E. S. Hirschorn, D. S. Lin, F. M. Leibsle, A. Samsavar und T. -C. Chiang, Phys. Rev. B **44** (1991) 1403.
- [400] B. W. Holland und D. P. Woodruff, Surf. Sci. **36** (1973) 488.
- [401] R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Technol. B **6** (1988) 1462.
- [402] H. Hibino und T. Ogino, Phys. Rev. B **55** (1997) 7018.
- [403] L. Seehofer, G. Falkenberg, R. L. Johnson, V. H. Etgens, S. Tatarenko, D. Brun und B. Daudin, Appl. Phys. Rev. **67** (1995) 1680.

Dank

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. R. L. Johnson für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die engagierte Betreuung meiner Arbeit.

Dr. Lorenz Seehofer danke ich für die langjährige intensive und freundschaftliche Zusammenarbeit im Labor. Ich glaube, wir waren ein gutes Team.

Allen weiteren Mitarbeitern der STM-Labors und der SXRD-Sektion danke ich für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft. Sie verdienen es alle, namentlich genannt zu werden: Rasmus Rettig, Henning Riemenschneider, Lars Lottermoser, Reinhardt Kosuch, Jan-Helge Zeysing, Oliver Bunk, Henning Klar.

Einige der gezeigten STM-Bilder der Pb-induzierten Ge(001)-Rekonstruktionen könnten von Rasmus Rettig, der In-induzierten Facetten von Jan-Helge Zeysing und der Bi-stabilisierten Si(103)-Oberfläche von Henning Klar aufgenommen worden sein. Für die Unterstützung bei den Messungen bedanke ich mich herzlich.

Mein besonderer Dank gilt allen an den Röntgenbeugungsexperimenten beteiligten Kollegen für die fruchtbare Zusammenarbeit, die Überlassung ihrer Ergebnisse und die interessanten Diskussionen. Im einzelnen sind dies:

V. Jahns und W. Moritz von der Uni München (Pb/Ge(001)), R. Sawitzki und W. Moritz, ebenfalls Uni München (Ge(001)(5 × 4)-In), J. Steinfert, A. Ettema und P. M. L. O. Scholte von der Uni Delft (Ge/Si(001) Hut-Cluster), alle Mitarbeiter der Arbeitsgruppe vom Risø National Laboratory, insbesondere M. Nielsen und R. Feidenhans'l (Ge/Si(001) Hut-Cluster, In-induzierte Facetten, Si(001)(3 × 4)-In, Ge(103)(4 × 1) und viele weitere bald abzuschließende Projekte), und Oliver Bunk aus unserer Gruppe (Si(001)(3 × 4)-In, Ge(103)(4 × 1)).

G. von Appen danke ich für äußerst präzise Anfertigung der Si(103)- und Ge(103)-Proben. J. Weber und seinen Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt des II. Instituts danke ich für die Nachsicht mit meinen Zeichnungen und die hervorragende Ausführung der Arbeiten.

Bei allen Mitarbeitern des HASYLAB, des II. Instituts für Experimentalphysik und der DESY-Bibliothek möchte ich mich für die freundliche Hilfe bedanken.

K. Falkenberg aus der Ärztlichen Bibliothek des Allgem. Krankenhauses St. Georg war mein Retter in der Not bei schwierigen Literaturbestellungen.

Martina Falkenberg und Oliver Bunk danke ich für die selbstlose Bereitschaft, dieses Manuskript Korrektur zu lesen.

