Untersuchungen zur Surfactant-modifizierten Epitaxie von Germanium auf Silizium(111)

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Thomas Schmidt

aus Siegen/Westf.

Hamburg 1998

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. G. Materlik Prof. Dr. R. L. Johnson
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. G. Materlik Prof. Dr. B. Sonntag
Datum der Disputation:	27. 05. 1998
Sprecher des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. B. Kramer

Kurzfassung

Das Surfactant-modifizierte heteroepitaktische Wachstum von Ge auf Si(111) wurde mit stehenden Röntgenwellenfeldern, *Crystal-truncation-rod*-Messungen und Rastertunnelmikroskopie untersucht. Alle Messungen wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Als Surfactants wurden Gallium, Wismut und atomarer Wasserstoff benutzt.

Im Falle von Ga wurde der Einfluß der Oberflächenrekonstruktion auf die Epitaxie studiert. Die Ergebnisse der Messungen mit stehenden Röntgenwellenfeldern belegen, daß während des Wachstums auf der Ga:Si(111)-6.3×6.3-Oberfläche Gallium an die Oberfläche segregiert und eine inkommensurable Rekonstruktion mit Ga-Atomen auf substitutionellen Plätzen bildet. Im Gegensatz dazu resultiert die Ge-Deposition auf der Ga:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R 30°-Oberfläche in einem Wechsel des Ga-Adsorptionsplatzes vom T_4- zum substitutionellen Platz, was zu einer teilweise von Ga unbedeckten Oberfläche führt und so den in der Literatur berichteten Zusammenbruch der Surfactant-modifizierten Epitaxie auf Ga:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R 30° erklärt.

Die Sättigung der Si(111)-7×7-Oberfläche mit Bi führt, wie gezeigt wird, bei 485° C zur Ausbildung der Bi:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R 30°-β-Phase, wobei in Bestätigung des *honeycomb*-Models von Woicik *et. al.* Bi auf T_1-Plätzen über Si-Atomen sitzt. Die gleiche Adsorptionsgeometrie wurde auch nach Ge-Deposition vorgefunden, mit Bi auf *On-top*-Plätzen über Ge. Dem anfänglichen Lagenwachstum folgt Inselbildung, wie mit Rastertunnelmikroskopie beobachtet wurde. Die Form der Inseln sind Pyramidenstümpfe mit dreieckiger Grundfläche und (höchstwahrscheinlich) (113)-artig orientierten Facetten. Bei höheren Bedeckungen wird die Gitterfehlanpassung durch ein periodisches Versetzungsnetzwerk ($\sim$ 105 Å Periodizitätslänge) kompensiert, welches eine mit Rastertunnelmikroskopie beobachtete Höhenmodulation der Oberfläche verursacht. Weiteres Aufdampfen von Ge führt zu sehr glatten, entspannten Filmen: Aus *Crystal-truncation-rod*-Messungen wurde die mittlere quadratische Rauhigkeit bei einer Bedeckung von 35 BL Ge zu 3.0 Å bestimmt. Dies beweist, daß Bi erfolgreich als Surfactant in der Ge/Si(111)-Epitaxie eingesetzt werden kann.

Zur Untersuchung der Veränderung des Wachstumsverhaltens durch Vorbelegung mit atomarem Wasserstoff wurden stehende Röntgenwellenfelder mit photonenstimulierter Desorption kombiniert. Wird die Photonenenergie über die Ge-K-Absorptionskante hinweg variiert, zeigt sich in der H^+-Desorptionsausbeute ein steiler Anstieg um einen Faktor $\geq$10. Deshalb kann das H^+-Signal als Sonde für die Position von Ge-Oberflächenatomen aufgefaßt werden. Messungen mit stehenden Röntgenwellenfelderm wurden an Ge-Schichten durchgeführt, die bei Temperaturen im Bereich von 380° C bis 440° C aufgedampft wurden. Mit steigender Bedeckung wird dabei eine sehr starke Störung der kristallinen Ordnung des Ge beobachtet, was unter diesen Wachstumsbedingungen den Einsatz von atomarem Wasserstoff als Surfactant verbietet.

Investigation on the Surfactant Mediated Epitaxy of Germanium on Silicon(111)

Abstract

The surfactant mediated heteroepitaxial growth of Ge on Si(111) has been investigated by x-ray standing waves, crystal truncation rod measurements and scanning tunneling microscopy. All measurements were performed under ultra-high vacuum conditions. As surfactants Gallium, Bismuth, and atomic hydrogen were used.

In case of Ga, the influence of surface reconstruction on epitaxy has been studied. X-ray standing waves results prove, that during growth on the Ga:Si(111)-6.3×6.3 surface Ga segregates on the surface and a discommensurate reconstruction with Ga atoms in substitutional sites is formed. In contrast, Ge deposition on the Ga:Si(111)-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-R 30° surface results in change of Ga adsorption site from T_4 to substitutional, which leads to a partially Ga-free surface and thus explains the break-down of surfactant mediated epitaxy on Ga:Si(111)-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-R 30° reported in the literature.

Bi-saturation of the Si(111)-7×7 surface at 485° C is shown to result in formation of the Bi:Si(111)-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-R 30°-β-phase, with Bi residing in T_1 sites on top of Si atoms, confirming the honeycomb model proposed by Woicik *et. al.* The same adsorption geometry was found after Ge deposition, with Bi in on top Ge sites. Initial layer-by-layer growth is followed by island formation, as observed by scanning tunneling microscopy. The island shape is a frustrum of a tetrahedron with (most likely) (113)-like oriented facets. At higher coverages, lattice mismatch is compensated by a periodic network of dislocations (∼105 Å periodicity), which causes a height undulation of the surface observed by scanning tunneling microscopy. Further deposition leads to very smooth, strain relaxed Ge-films: From crystal truncation rod measurements, the root-mean-square surface roughness was determined to 3.0 Å at 35 BL Ge coverage. This proves that Bi can be used successfully as a surfactant in Ge/Si(111) epitaxy.

To investigate the change of growth behaviour due to preadsorption of atomic hydrogen, x-ray standing waves have been combined with photon stimulated desorption. Tuning the photon energy across the Ge K absorption edge, the H^+ desorption yield shows a steep increase by a factor ≥10. Therefore the H^+ signal can be considered to probe the position of surface Ge atoms. X-ray standing waves measurements were performed for Ge layers deposited on H:Si(111)-(1×1) at temperatures between 380 ° C and 440 ° C. With increasing coverage, a very strong distortion of the Ge crystalline order is observed, which under these growth conditions prohibits the use of atomic hydrogen as a surfactant.

Verwendete Symbole

a	(i) Gitterkonstante (ii) Beschleunigung
$\vec{a}_i$	Gittervektoren
A_{hkl}	hkl-te Fourierkomponente der Atomverteilung
$A(\vec{Q})$	Streuamplitude
b	Asymmetriefaktor
c_{ij}	elastische Moduln
$(c_{\kappa\lambda\mu\nu})$	Elastizitätstensor
d^{hkl}	Lagenabstand
$\vec{D}$	dielektrische Verschiebung
e_0	Elementarladung
E	Energie
$\vec{E}$	elektrisches Feld
f_c^{hkl}	kohärente Fraktion
$f^0(\vec{Q})$	atomare Streuamplitude
$f'(\lambda), f''(\lambda)$	Dispersionskorrekturen
$f(\vec{Q},\lambda)$	Atomformamplitude
$F(\vec{Q})$	Strukturamplitude
$G(\vec{Q})$	Gitteramplitude
$\vec{G}_{hkl}=2\pi\vec{H}_{hkl}$	reziproker Gittervektor
$\vec{H}$	(i) magnetisches Feld (ii) reziproker Gittervektor ($\vec{H}_{hkl}=\frac{1}{2\pi}\vec{G}_{hkl}$)
I	(i) Intensität des Strahlungsfeldes (ii) Betrag des elektr. Stroms
$\vec{K}=\frac{1}{2\pi}\vec{Q}$	Streuvektor
$\vec{K}_0, \vec{K}_H$	Wellenvektoren
m_e	Ruhemasse des Elektrons
m, M	Masse
$\vec{M}$	Drehmoment
$\overline{n}$	mittlerer Brechungsindex
$\vec{r}$	Ortsvektor
R	(i) Reflektivität (ii) (Aufdampf-, Zerfalls-) Rate
$\mathcal{R}(Q)$	Rauhigkeitsfaktor
$p(h)$	Höhenverteilung
p, P	Wahrscheinlichkeit
$\vec{P}$	Polarisation

q	(i) elektrische Ladung (ii) reduzierter Streuvektorbetrag $q = Q - n\frac{2\pi}{a}$
$\vec{Q} = 2\pi\vec{K}$	Streuvektor
s_{ij}	elastische Koeffizienten
$(s_{\kappa\lambda\mu\nu})$	inverser Elastizitätstensor
t	Zeit
U	(i) Energiedichte (ii) elektrische Spannung
V	(i) Volumen (ii) potentielle Energie
Y_N	normierte Ausbeute inelastischer Signale
Z	Kernladungszahl

α, β	Kraftkonstanten
β_H	Phase der Strukturamplitude F_H
Γ	(i) dimensionsloser Parameter in der dynamischen Beugungstheorie (ii) Inselabstand
δ	vertikale Gitterfehlanpassung
$\vec{\delta}_j$	Basisvektoren der Einheitszelle des Kristallgitters
$\delta_{\mu\nu}$	Kronecker-Symbole
$\delta(x)$	Delta-Funktion
$\Delta_a, \Delta_\parallel, \Delta_\perp$	Gitterfehlanpassung
ε_0	elektrische Feldkonstante
$(\varepsilon_{\mu\nu})$	Deformationstensor
η	(i) verallgemeinerte Winkelvariable (ii) Geometriefaktor
Θ	(i) Reflexionswinkel (halber Streuwinkel) (ii) Bedeckung
κ	dielektrische Konstante
λ	(i) Wellenlänge (ii) Lagrangescher Multiplikator
μ	(i) Linearer Absorptionskoeffizient (ii) magnetische Permeabilität
ν	(i) Phase des stehenden Wellenfeldes (ii) Frequenz (iii) Poissonverhältnis
ξ_0, ξ_H	schiefwinklige Koordinaten der Dispersionsfläche
$\varrho(\vec{r})$	Elektronendichte
$(\sigma_{\mu\nu})$	Spannungstensor
σ	(i) spezifische Grenz-, Oberflächenenergie (ii) allgemein Standardabweichung, speziell Rauhtiefe (iii) mechanische Spannung
Φ_c^{hkl}	kohärente Position
ω	Kreisfrequenz

Abkürzungen

AES	Auger electron spectroscopy
ASD	Auger stimulated desorption
BL	bilayer
BZ	Brillouin zone
CTR	crystal truncation rods
CVD	chemical vapour deposition
DB	dangling bond
ESD	electron stimulated desorption
IBAD	ion beam assisted deposition
LEED	low energy electron diffraction
LPE	liquid phase epitaxy
IV-LEED	intensity-voltage analysis low energy electron diffraction
MBE	molecular beam epitaxy
MEIS	medium energy ion scattering
ML	monolayer
PBC	periodic boundary conditions
PSD	photon stimulated desorption
RBS	Rutherford backscattering
RHEED	reflection high energy electron diffraction
RT	room temperature
SD	sputter deposition
SEM	scanning electron microscopy
SIMS	secondary ion mass spectroscopy
SK	Stranski-Krastanov
SME	surfactant mediated epitaxy
SPA-LEED	spot profile analysis low energy electron diffraction
STM	scanning tunneling microscopy
SXRD	surface x-ray diffraction
TED	transmission electron diffraction
TEM	transmission electron microscopy
TOF	time of flight
UHV	ultra-high vacuum
UPS	ultra-violet photo electron spectroscopy
XPS	x-ray photo electron spectroscopy
XSW	x-ray standing waves

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **5**

1 Grundlagen **7**

1.1 Epitaktisches Wachstum 8

1.1.1 Wachstumsmodi nahe am thermodynamischen Gleichgewicht . . 8

1.1.2 Einfluß der Kinetik 10

1.1.3 Gitteranpassung 12

1.2 Aus der Elastizitätstheorie 14

1.2.1 Deformationstensor 14

1.2.2 Spannungstensor 15

1.2.3 Elastizitätstensor 16

1.2.4 Elastische Konstanten im kubischen Kristall 18

1.2.5 Berechnung von Deformationen unter Randbedingungen 20

1.3 Elastizität im Diamantgitter — mikroskopisch 23

1.3.1 Keatings Modell 23

1.3.2 Anwendung auf das System Ge/Si(111) 25

1.4 Crystal Truncation Rods 28

1.4.1 Kinematische Röntgenbeugung 28

1.4.2 Anwendung auf Oberflächen und dünne Schichten 29

1.5 Stehende Röntgenwellenfelder *(X-ray Standing Waves)* 33

1.5.1 Dynamische Röntgenbeugung 34

1.5.2 XSW in Braggreflexion 37

1.6 Photostimulierte Desorption (PSD) 41

2 Experimentelle Details **45**

2.1 Vakuumapparate 46

2.1.1 MBE-Kammer 46

2.1.2 „Baby“-Kammern 48

2.1.3 „Elefanten“-Kammer 49
2.1.4 Flugzeitdetektor 50
2.2 Probenpräparation 53
2.3 Meßaufbauten 55
2.3.1 XSW 55
2.3.2 CTR 57

3 Germanium auf Silizium: ein Überblick **59**
3.1 Kristallstruktur und Oberflächenrekonstruktion 60
3.2 Epitaxie ohne Surfactants 63
3.3 Epitaxie mit Surfactants 64

4 Ge/Ga:Si(111) **67**
4.1 Allgemeines 68
4.2 Präparation 70
4.3 Ergebnisse und Diskussion 70
4.3.1 Ge/Ga:Si(111)-6.3×6.3 71
4.3.2 Ge/Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30° 76
4.3.3 Zusammenfassung 80

5 Ge/Bi:Si(111) **81**
5.1 Allgemeines 82
5.2 Präparation 84
5.3 XSW-Ergebnisse bei geringen Bedeckungen 86
5.4 Messungen an dicken Ge-Filmen 90
5.4.1 XSW 90
5.4.2 CTR 93
5.5 Mittlere Ge-Schichtdicken — Aufdampfexperiment 97

5.5.1 Durchführung 97
5.5.2 Ergebnisse und Diskussion 98
5.6 Vergleich mit STM 101
5.6.1 Vorbemerkungen 101
5.6.2 Ergebnisse 102
5.7 Zusammenfassende Diskussion 107

6 Ge/H:Si(111) 109
6.1 Allgemeines 110
6.2 Präparation 111
6.3 Ergebnisse 111
6.3.1 H^+-Desorption 112
6.3.2 XSW 114
6.3.3 CTR 117
6.4 Diskussion 119

Ausblick 121

Literaturverzeichnis 125

Danksagung 135

Einleitung

Die Heteroepitaxie von Germanium auf Silizium ist von unmittelbarer technologischer Bedeutung: Das bei weitem am häufigsten verwendete Substratmaterial in der Halbleiterindustrie ist Silizium. Der Grund hierfür liegt in der hohen Qualität und chemischen Reinheit, mit der Si-Einkristalle hergestellt werden können, in den hervorragenden Eigenschaften der Oxidschichten — und vor allem im Preis. Wegen der chemischen Kompatibilität mit Ge bietet sich die Kombination der beiden Materialien und ihrer physikalischen Eigenschaften an, wodurch eine Vielzahl von Anwendungen möglich ist. Da Si eine größere Bandlücke hat als Ge und beide Elemente in beliebigem Verhältnis legierbar sind, läßt sich in epitaktischen $Si_{1-x}Ge_x$-Schichten die Bandlücke über die Ge-Konzentration gezielt einstellen (*band gap engineering*). Sehr dünne Schichten zeigen aufgrund der verringerten Dimensionalität ganz neue elektronische Eigenschaften (*quantum confinement*), die z. B. zur Herstellung resonanter Tunneldioden ausgenutzt werden können. Durch periodische Anordnung von Si-, Ge- bzw. $Si_{1-x}Ge_x$-Schichten in sogenannten Übergittern eröffnen sich wiederum weitreichende Perspektiven zur Manipulation der Bandstruktur, bis hin zur Schaffung direkter Übergänge zur Integration optischer Bauelemente auf Si-Basis. Neben solch komplizierten Strukturen besteht aber auch Interesse an „einfachen“ epitaktischen Ge-Schichten auf Si: Die im Vergleich zu Si höheren Ladungsträgermobilitäten des Ge könnten z. B. die Fertigung schnellerer und doch preiswerter Transistoren erlauben.

Beim heteroepitaktischen Wachstum von Ge auf Si stößt man allerdings schnell auf physikalische Grenzen: Zwar kann Ge aufgrund der gleichen Volumenkristallstruktur das Gitter des Substrats perfekt fortsetzen, als großes Hindernis erweist sich jedoch die um 4.2% größere Gitterkonstante von Ge. Mag dieser Wert auf den ersten Blick auch klein erscheinen, so verursacht dies im Ge-Film doch Druckspannungen von größenordnungsmäßig 10^9 Pa. Das hat zur Folge, daß nach nur wenigen atomaren Ge-Lagen große dreidimensionale Inseln enstehen, in denen Ge durch Defektbildung Verspannung abbauen kann. Diese Defekte durchziehen den ganzen Film (*threading defects*) und machen ihn für technologische Anwendungen unbrauchbar. Hier bietet möglicherweise das Konzept der Surfactant-modifizierten-Epitaxie einen Ausweg: Durch die Voradsorption einer einzigen atomaren Lage einer fremden Spezies (*Surfactant*) kann das Wachstumsverhalten drastisch geändert werden. Im Idealfall „schwimmt“ das Surfactant dabei auf dem wachsenden Ge-Film und sorgt für ein eher zweidimensionales Wachstum. Auch die Defektstruktur läßt sich positiv

beeinflussen. (In dieser Hinsicht sind die Erfahrungen für das Wachstum auf der (111)-Oberfläche besonders ermutigend.) Zur Erklärung dieser weitreichenden Veränderungen muß der Einfluß des Surfactants auf die Oberflächenenergie und auf die Wachstumskinetik berücksichtigt werden. Ob eine Spezies als Surfactant in der Ge/Si-Epitaxie eingesetzt werden kann, hängt damit z. B. von der Stärke und auch von der Geometrie der Bindungen zwischen Surfactant und Substrat bzw. Film ab. Daher ist neben morphologischer Charakterisierung auch die Erlangung struktureller Information wünschenswert. Hierzu bietet die Methode der stehenden Röntgenwellenfelder (XSW) ein ideales Werkzeug.

Genau diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt, um das Surfactant-modifizierte Wachstum von Ge auf Si(111) unter Verwendung dreier verschiedener Elemente zu studieren: Gallium, Wismut und atomarer Wasserstoff. Da die morphologischen Verhältnisse für die Epitaxie auf Ga-terminierten Substraten aus der Literatur bekannt sind, wurde dieses System ganz in Hinblick auf den Einfluß der Oberflächenrekonstruktion untersucht. CTR-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenrauhigkeit wurde für das Wachstum auf Bi- und H-terminierten Substraten vorgenommen. Zusätzlich wurde die Bi-modifizierte Epitaxie mit STM charakterisiert.

Im ersten Kapitel sind grundlegende Dinge aus verschiedensten Bereichen zusammengetragen, insbesondere auch Methodisches. Kapitel 2 beschreibt die wichtigsten Aspekte bei der Durchführung der Experimente und im dritten Kapitel wird anhand der Ergebnisse aus der Literatur etwas näher auf die Epitaxie von Ge auf Si und die Modifikation durch Surfactants eingegangen. In den sich daran anschließenden Kapiteln 4 bis 6 werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen der einzelnen Systeme besprochen[1].

[1] Der wesentliche Inhalt von Kapitel 3 über die Epitaxie auf Ga-terminierten Substraten ist bereits in [1] veröffentlicht worden.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Epitaktisches Wachstum

Zur Charakterisierung epitaktisch gewachsener Filme sind eine Reihe von Eigenschaften von Bedeutung. Zum einen ist dies die kristallographische Orientierung des Adsorbats, die nicht notwendigerweise mit derjenigen des Substrats übereinstimmen muß (erst recht, wenn Wirts- und Gastkristall verschiedene Kristallstrukturen besitzen), zum anderen ist es die kristalline Qualität des epitaktischen Films, beschrieben durch Defektstruktur und -dichte, und letztlich gehören auch Oberflächen- und Grenzflächenrauhigkeiten (sowohl vertikale Rauhigkeit, d. h. Standardabweichung der Höhenverteilung, als auch laterale Rauhigkeit, also mittlere Insel- und Terrassenlängen) dazu. Neben diesen geometrisch-strukturellen und morphologischen Eigenschaften entscheidet auch die chemische Zusammensetzung, beeinflußt etwa durch Interdiffusion zwischen Substrat und wachsendem Film, über die elektronischen Eigenschaften des epitaktischen Systems; daher sind alle diese Parameter letzten Endes auch aus technologischer Sicht von Bedeutung.

Bestimmt werden diese Parameter durch eine Reihe von Faktoren, zu allererst natürlich durch das Substrat-Adsorbat-System selbst, d. h. durch die Auswahl der Stoffarten („Was wächst worauf?“) und der kristallographischen Richtung der Substratoberfläche. Durch diese Auswahl sind die physikalischen Grundgegebenheiten wie die Gitterfehlanpassung (*misfit*), spezifische Oberflächenenergien, Aktivierungsenergien für Diffusionsprozesse etc. festgelegt. Aber auch Randbedingungen wie Substrattemperatur und Abscheiderate können in diesem Zusammenhang von entscheidender Bedeutung sein, indem sie die Wachstumskinetik beeinflussen. Selbst die Depositionstechnik kann das Wachstumsverhalten grundlegend ändern.

1.1.1 Wachstumsmodi nahe am thermodynamischen Gleichgewicht

Das wohl erste Modell zur Beschreibung des epitaktischen Wachstums stammt von Bauer [2]. Allein auf Grund energetischer Überlegungen macht es – für Wachstumsbedingungen nahe am thermodynamischen Gleichgewicht – bei bekannten spezifischen freien Oberflächenenergien σ_{sub} und σ_{ad} von Substrat bzw. Adsorbat und spezifischer Grenzflächenenergie σ_{inter} Voraussagen über den Wachstumsmodus. Entscheidend hierüber ist dabei der Ausdruck

$$\Delta\sigma = (\sigma_{\mathrm{ad}} + \sigma_{\mathrm{inter}}) - \sigma_{\mathrm{sub}} \,. \tag{1.1}$$

Unbedeckte Bereiche des Substrats tragen mit σ_{sub} zur freien Oberflächenenergie bei, die mit dem Adsorbat bedeckten Bereiche hingegen mit $\sigma_{\mathrm{ad}} + \sigma_{\mathrm{inter}}$, so daß $\Delta\sigma$ offensichtlich die Änderung der spezifischen freien Oberflächenenergie durch Bedeckung des Substrats ausdrückt. Für $\Delta\sigma < 0$ sind bedeckte Bereiche energetisch günstiger als unbedeckte, und das Adsorbat wird das Substrat benetzen. Dies führt zum *Frank-van der Merwe-*

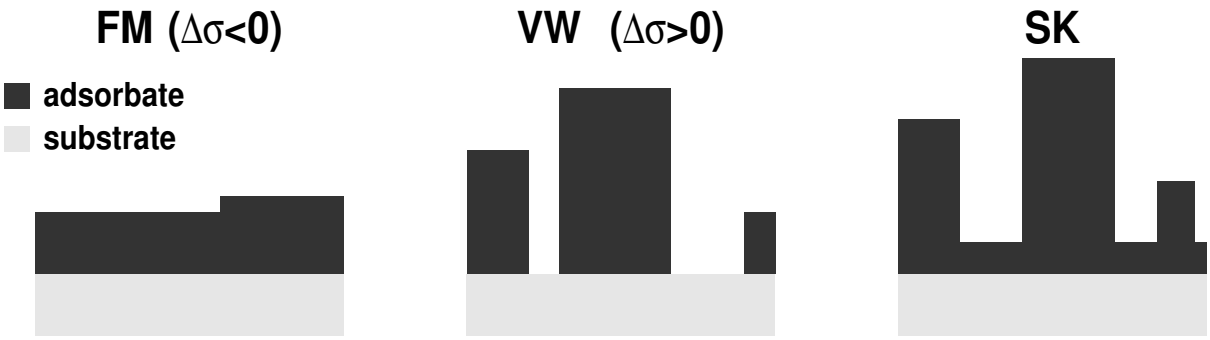


Abbildung 1.1: Thermodynamische Wachstumsmodi nach Bauer [2]. Erläuterungen hierzu im Text.

(*FM-*, *layer-by-layer-*, *Schicht-* oder auch *2D-*) *Wachstumsmodus* (vergl. Abb. 1.1). Im anderen Fall ($\Delta\sigma > 0$) sind unbedeckte Bereiche günstiger, so daß das Adsorbat große Cluster bildet, um die bedeckte Fläche möglichst gering zu halten; das charakterisiert den *Volmer-Weber-* (*VW-*, oder auch *3D-*) *Wachstumsmodus*.

Ein wichtiger Effekt, der in Gl. (1.1) unberücksichtigt bleibt, ist, daß es normalerweise bei heteroepitaktischen Systemen aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat zur Verspannung des wachsenden Films kommt. Die in jeder atomaren Lage pro Flächeneinheit gespeicherte elastische Energie σ_{elastic} führt dabei zu einem Anstieg der gesamten elastischen Energie des Films mit der Schichtdicke. Bezieht man dies in Gl. (1.1) mit ein, also (in Anlehnung an [3])

$$\Delta\sigma = (\sigma_{\text{ad}} + \sigma_{\text{inter}}) - \sigma_{\text{sub}} + n \cdot \sigma_{\text{elastic}} \,, \tag{1.2}$$

so kann sich das Vorzeichen von $\Delta\sigma$ ab einer bestimmten Anzahl von Lagen n vom Negativen zum Positiven ändern; in diesem Fall des *Stranski-Krastanov- (SK-) Wachstumsmodus'* wird das Substrat anfangs benetzt, und es bilden sich im weiteren 3D-Inseln, in denen i. a. Spannungen abgebaut werden können.

Direkt ableitbar aus diesem Modell ist, daß im Falle der Homoepitaxie, also wenn Adsorbat und Substrat aus der gleichen Substanz bestehen, das 2D-Wachstum bevorzugt ist (solange kinetische Effekte dies nicht verhindern): Offensichtlich ist in diesem Falle $\Delta\sigma = 0$, so daß die Minimierung der freien Energie nur durch Minimierung der Oberfläche möglich ist. Eine ebenso direkte Schlußfolgerung haben Copel *et. al.* [4] auf den Punkt gebracht: *"If A wets B, B will not wet A."* Denn eins der beiden (verschiedenen) Materialien A und B hat notwendigerweise die niedrigere spezifische freie Oberflächenenergie[1]. Der Erzeugung z. B. epitaktischer Multilayer steht also die Thermodynamik im Weg.

[1] Genaugenommen wird bei dieser Begründung σ_{inter} vernachlässigt. Von der Rechtfertigung dieser Vernachlässigung kann man sich in erster Näherung wie folgt überzeugen: Nimmt man gleiche Kristallstruktur und -orientierung von A und B an, so läßt sich unter Berücksichtigung nur nächster Nachbarwechselwirkungen E_{xy} zwischen den Spezies x und y schreiben: $\sigma_{\text{A}} \propto E_{\text{AA}}$, $\sigma_{\text{B}} \propto E_{\text{BB}}$, hingegen $\sigma_{\text{inter}} \propto (E_{\text{AA}} + E_{\text{BB}}) - 2E_{\text{AB}}$. Also ist σ_{inter} tatsächlich nur ein (kleiner) Korrekturterm in Gl. (1.1).

1.1.2 Einfluß der Kinetik

Unmittelbar nachdem ein Teilchen auf die Oberfläche auftrifft und dort adsorbiert, ist es je nach Substrattemperatur mehr oder weniger gut in der Lage, auf der Oberfläche zu diffundieren, um schließlich an einem energetisch bevorzugten Platz, i. a. einem höher koordinierten Platz, eingebaut zu werden. In Abwesenheit heterogener Nukleationskeime wie Stufenkanten oder Defekte des Substrats bildet sich aus dem Fluß adsorbierender Adatome eine Art 2D-Gittergas, aus dem bei Übersättigung homogene Nukleation stattfindet; die Nukleationskeime bestehen dabei aus aufeinandertreffenden Adatomen. Bei Überschreiten einer gewissen Anzahl von Atomen in einem solchen Keim, der *kritischen Keimgröße*, kann dieser als stabil gegenüber Zerfall in das 2D-Gittergas betrachtet werden.

Für ideales 2D-Wachstum findet bei genügend hoher Keimdichte (fast) keine weitere Nukleation mehr statt, denn mit zunehmender Keimdichte wächst die Wahrscheinlichkeit, daß ankommende Adatome zu bestehenden 2D-Inseln diffundieren und sich dort anlagern, bevor sie auf andere umherdiffundierende Adatome treffen, um ihrerseits einen kritischen Keim zu bilden. Wesentliche Größen zur Beschreibung dieser Phänomene sind Bindungs- und Diffusionsenergien, aber auch die äußeren Parameter Wachstumsrate R und Wachstumstemperatur T, wobei T im allgemeinen die wichtigere Rolle spielt. Schließlich wachsen die 2D-Inseln zusammen, bis sich eine glatte, geschlossene Lage ergibt, auf der dann wiederum Nukleation einsetzt. (Für eine genauere, quantitative Beschreibung dieser Prozesse sei auf einschlägige Artikel verwiesen, z. B. [5, 6].)

Eine eher phänomenologische Abweichung von diesem Szenario des 2D-Wachstums ergibt sich bei *Erhöhen* von T. Dadurch wachsen die Diffusionslängen an, bis schließlich keine Nukleation von 2D-Inseln stattfindet, sondern alles auf die Oberfläche treffende Material an den immer vorhandenen Stufenkanten angelagert wird, so daß die Oberfläche ihre Gestalt nicht verändert, sondern nur die Stufenkanten voranschreiten. Anders als beim oben beschriebenen idealen 2D-Wachstum, bei dem die Oberfläche abwechselnd rauh (maximal rauh bei $n+\frac{1}{2}$ Lagen) und glatt (bei n Lagen) wird, ändert sich bei diesem *step flow* weder laterale noch vertikale Rauhigkeit.

Physikalisch relevantere Abweichungen ergeben sich hingegen, wenn man sich durch *Vermindern* von T (oder starkes Erhöhen von R) vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt. Zunächst wird man dabei eine zunehmende Nukleation in höheren Lagen beobachten, noch bevor die unteren Lagen vollständig geschlossen werden. Im drastischsten Falle des *statistischen Wachstums* kommt die Diffusion vollends zu erliegen und ankommende Adatome verbleiben an der Stelle ihres Auftreffens, was zu starker Aufrauhung des Films führt. In einem weiteren Sinne spricht man auch von statistischem Wachstum, wenn zwar Diffusion auf den ebenen Terrassen stattfindet, aber aufgrund einer zusätzlichen Barriere die Diffusion über (Insel-) Stufenkanten hinweg stark behindert ist. Eine solche *Ehrlich-Schwoebel-Barriere* [7, 8] wird vor allem in der Metallepitaxie beobachtet.

Für metallische Systeme führt noch weitere Absenkung der Temperatur häufig auch zu dendritischem Wachstum, das sich durch stark „ausgefranste“ Inselränder bishin zu nadelförmigen Strukturen auszeichnet. Verantwortlich hierfür sind meist leichte Anisotropien in den Diffusionsbarrieren, die sich erst bei insgesamt verringerter Mobilität besonders bemerkbar machen. Für einige dieser Systeme wird bei sehr tiefen Temperaturen auch wieder ein Übergang vom statistischen zum Schichtwachstum beobachtet (*reentrant layer by layer growth mode*, z. B. bei Pt/Pt(111) [9]), wobei die zugrundeliegenden Mechanismen noch wenig verstanden sind.

Im Gegensatz zur Metallepitaxie wird bei kovalenten Systemen – wenn überhaupt – kaum eine Ehrlich-Schwoebel-Barriere beobachtet[2]. Ein weiterer Unterschied sind die höheren Aktivierungsenergien für die Diffusion; dies spiegelt den unterschiedlichen Bindungscharakter wieder: Im Gegensatz zur ungerichteten metallischen Bindung muß hier für jeden Einzeldiffusionsprozeß wenigstens eine kovalente Bindung tatsächlich gebrochen werden. Entsprechend höher sind i. a. deshalb auch die Wachstumstemperaturen. Auch für kovalent gebundene Adsorbatfilme wird bei geringen Temperaturen statistisches Wachstum beobachtet, meist aber sind diese Schichten nicht mehr epitaktisch, sondern amorph.

Die kinetische Limitierung erlaubt es so, den Wachstumsmodus – in gewissen Grenzen – durch gezieltes Verändern der Wachstumsbedingungen zu beeinflussen. Die Bildung der 3D-Cluster beim VW- und beim SK-Wachstum beispielsweise setzt eine hohe Mobilität der Adatome voraus. Durch Wachstum abseits des thermodynamischen Gleichgewichts kann auf kinetischem Wege die 3D-Inselbildung u. U. unterdrückt und ein homogenerer Film aufgewachsen werden.

Aber nicht nur Temperatur und Rate wirken sich auf die Wachstumskinetik aus, sondern auch die Verwendung bestimmter Depositionstechniken: Bei CVD (*chemical vapour deposition*) und MBE (*molecular beam epitaxy*) besitzen die auf die Oberfläche treffenden Teilchen kinetische Energien im thermischen Bereich, also $\lesssim 0.1\,\mathrm{eV}$. Dagegen wird bei SD (*sputter deposition*) und IBAD (*ion beam assisted deposition*) die Oberfläche von Teilchen mit Energien im Bereich einiger Hundert bis einiger Tausend Elektronenvolt getroffen. Mit gewisser Wahrscheinlichkeit wird bei jeden Einschuß eine kleine Adatominsel erzeugt, die als Nukleationskeim für das Adsorbat dient [10]. Diese künstliche Erhöhung der Keimdichte erlaubt es, auch bei höherer Temperatur 3D-Strukturen zu vermeiden. Ein sehr wesentlicher Nachteil von SD und IBAD ist aber, daß durch den hohen Energieeintrag nicht nur Inseln, sondern auch viele Fehlstellen erzeugt werden. Eine weitere Technik ist SME (*surfactant modified epitaxy*), wobei die Anwesenheit einer dritten Spezies sowohl die Oberflächenenergien als auch die Mobilität des eigentlich aufzuwachsenden Materials beeinflußt; mehr dazu in Kapitel 3.

[2] Nachweisen läßt sich eine solche Barriere z. B. mit STM: In der Umgebung von Stufenkanten gibt es einen Bereich, die *denuded zone*, in dem keine 2D-Inseln nukleieren, da die Stufenkante als Senke für Adatome fungiert. In Anwesenheit einer Ehrlich-Schwoebel-Barriere ist diese Senkenwirkung für die obere Terrasse eingeschränkt und deshalb die *denuded zone* dort schmaler als auf der unteren Terrasse.

1.1.3 Gitteranpassung

Ein wichtiger Aspekt bei der Heteroepitaxie muß sich mit der Frage befassen, wie sich die (verschiedenen) Kristallgitter des Substrat- und des Adsorbatmaterials aneinander anpassen. Dabei kann man nach einer eher willkürlichen Einteilung folgende Fälle unterscheiden:

- Adsorbat und Substrat haben gleiche oder ähnliche Kristallstrukturen und etwa gleiche Gitterkonstante a_{ad} bzw. a_{sub} , d. h. der Misfit $\Delta_a = (a_{\mathrm{ad}} - a_{\mathrm{sub}})/a_{\mathrm{sub}}$ ist von kleinem Betrag. Beispiele hierfür sind GaAs und Ge (Zinkblende- und Diamantstruktur, $\Delta_a \sim 0.1\%$) oder Ge und Si (beides Diamantstruktur, $\Delta_a \sim 4\%$). Dann kann das Adsorbat *pseudomorph* aufwachsen, d. h. die Struktur des Substratgitters fortsetzen.

- Man kann auch in einem erweiterten Sinne von pseudomorphen Wachstum sprechen, wenn zwar der misfit groß ist ($|\Delta_a| \gtrsim 10\%$), es jedoch zwei (kleine) natürliche Zahlen n und m gibt, so daß $\Delta'_a = (na_{\mathrm{ad}} - ma_{\mathrm{sub}})/ma_{\mathrm{sub}}$ betragsmäßig klein ist. Dann kann das Adsorbat in jeder Richtung alle m Substratgitterabstände auf dem Substrat „einrasten“ (z. B. Ag auf Si(111); fcc- bzw. Diamantstruktur, $\Delta'_a \sim 2\%$ mit $n = 4$, $m = 3$).

- In allen anderen Fällen, insbesondere bei stark verschiedenen Kristallstrukturen, ist es schwierig, eine allgemeingültige Tendenz für die Anpassung der beiden Gitter anzugeben. Selbst in den zuvor genannten Fällen kann es Ausnahmen geben; so wächst im oben genannten Beispiel Ag auf Si(111) zwar quasi pseudomorph, auf Si(100) hingegen wächst es mit ganz anderer als der vom Substrat vorgegebenen Orientierung, nämlich (111)-orientiert [11, 12].

Natürlich spielt auch der Bindungscharakter eine Rolle: Wenn er sehr verschieden ist (z.B. ionisches Adsorbat auf kovalantem Substrat) kann auch die geometrische Struktur am Interface verschieden sein von der des Films.

Ein weiterer Aspekt bei der Gitteranpassung betrifft die Mechanismen zum Abbau der Spannungen im wachsenden Film. Dies ist in Abb. 1.2 für das ideale pseudomorphe Wachstum schematisch dargestellt. Um das Substratgitter perfekt fortzusetzen, wird das Adsorbat lateral auf Substratgitterposition gezwungen. Für $a_{\mathrm{ad}} < a_{\mathrm{sub}}$ gerät so der Film unter Zugspannung, andernfalls unter Druckspannung. Als Reaktion darauf kann das Adsorbat, abhängig von seinen elastischen Eigenschaften, mehr oder weniger stark in vertikaler Richtung relaxieren (Abb. 1.2 oben). Die insgesamt im pseudomorph verspannten Film gespeicherte elastische Energie ist proportional zu seiner Schichtdicke. Ab einer gewissen Bedeckung, der *kritischen Schichtdicke*, ist daher die in Abb. 1.2 unten dargestellte Situation die energetisch günstigere: Hier befinden sich an der Grenzfläche in mehr oder

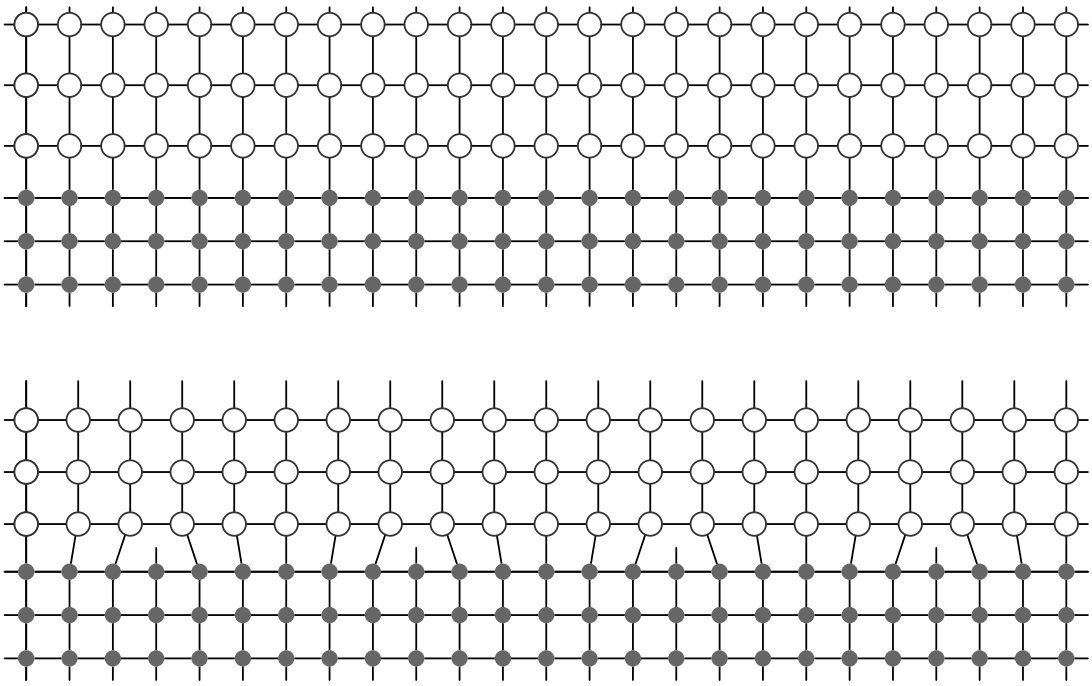


Abbildung 1.2: Abbau der elastischen Verspannung beim pseudomorphen Wachstum, hier skizziert für einfach kubische Gitter. Oben: Pseudomorph verspannt, das Adsorbat wird lateral auf Gitterplätze des Substrats gezwängt und relaxiert vertikal. — Unten: Versetzungen an der Grenzfläche entspannen das Adsorbat, das nun lateral und vertikal seine eigene Gitterkonstante annimmt.

weniger regelmäßigen Abständen Versetzungen (*misfit dislocations*), die zwar selbst Energie kosten, die es dem Film jedoch erlauben, seine eigene Gitterkonstante anzunehmen, wodurch die in ihm enthaltene elastische Energie im Idealfall fast völlig abgebaut wird.

Diese Versetzungen am Interface führen zwar auch in einiger Entfernung von der Grenzfläche zu Gitterdeformationen, allerdings nehmen diese Störungen etwa exponentiell mit der Entfernung ab; beträgt der mittlere Abstand zwischen zwei Versetzungen L, so sind nach van der Merwe [13, 14] 98% der Energie in einer Schicht $\pm\frac{1}{2}L$ um die Grenzfläche herum enthalten. Im Vergleich zu den aus solchen energetischen Betrachtungen und Rechnungen heraus gewonnenen kritischen Schichtdicken sind experimentell beobachtete Werte oft deutlich höher [15, 16]. Ein Grund dafür mag sein, daß bei den Rechnungen (z. B. auch [17]) die Energie zur *Bildung* einer Versetzung nicht berücksichtigt wird [15].

Abgesehen von einer regelmäßigen Anordnung von Stufenversetzungen, wie sie in Abb. 1.2 unten skizziert ist, gibt es auch andere spannungsinduzierte Defektstrukturen. Viele davon sind nicht auf die Grenzfläche beschränkt, sondern durchsetzen den ganzen Film bis zur Oberfläche. Solche *threading defects* treten z. B. bei den Ge-3D-SK-Inseln auf Si auf. Ein anderes Beispiel hierfür sind die V-Defekte bei Ge/As:Si(001) [18, 16]. Selbst wenn ein am Interface lokalisiertes Versetzungsnetzwerk vorliegt, kann seine Struktur deutlich komplizierter sein als in Abb. 1.2 (siehe z. B. [19]).

1.2 Aus der Elastizitätstheorie

Beim heteroepitaktischen, pseudomorphen Wachstum wird der wachsende Film lateral auf die Gitterpositionen des Substrats gezwängt. Durch diese Randbedingung wird eine Änderung der Gitterkonstanten des Films in lateraler Richtung (relativ zum Volumenwert) induziert. Daß dies einen Einfluß auf die Gitterkonstante in vertikaler Richtung haben muß, ist unmittelbar einsichtig. Einen relativ einfachen Weg, zu einer quantitativen Beschreibung dieses Effektes zu gelangen, darf man sich von der klassischen Elastizitätstheorie der Kontinua versprechen — zurecht. Ebenso plausibel wie weitverbreitet und falsch jedoch ist die Meinung, daß bei gegebenem *misfit* zwischen Substrat und Film die Gitterkonstantenänderung in Richtung senkrecht zur Grenzfläche durch eine einzige Zahl, das Poissonverhältnis ν, beschrieben werden könne. Wie sich zeigen wird, ist dies für kubische Kristallgitter nur für das Wachstum auf (100)-Oberflächen richtig. Für andere Richtungen gestaltet sich die Beschreibung komplizierter: Hier ist eine tensorielle Tranformation der elastischen Konstanten vonnöten. Dazu werden zunächst die entsprechenden Tensoren eingeführt, im wesentlichen nach [20].

1.2.1 Deformationstensor *(strain tensor)*

Befindet sich ein Volumenelement eines Festkörpers ohne äußere Krafteinwirkung am Orte $\vec{r}$, nach äußerer Krafteinwirkung dagegen bei $\vec{r}\,'$, so ist durch

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{r}\,' - \vec{r}$$

ein Vektorfeld definiert, das für jeden Punkt des Körpers die Verrückung infolge der äußeren Kraft beschreibt.

Wäre $\vec{u}$ unabhängig vom Orte $\vec{r}$, so käme das einer Verschiebung des ganzen Körpers ohne Deformation gleich. Ein Maß für die Deformation ist also der Unterschied der Verrückung

$$\Delta\vec{u} = \vec{u}(\vec{r} + \Delta\vec{r}) - \vec{u}(\vec{r})$$

für zwei benachbarte Volumenelemente bei $\vec{r}$ und bei $\vec{r} + \Delta\vec{r}$. Nun kann man $\Delta\vec{u}$ in eine Potenzreihe von $\Delta\vec{r}$ entwickeln, wobei im allgemeinen die Entwicklung bis zum linearen Term dieser Taylorreihe ausreichend ist:

$$\Delta u_\mu = \frac{\partial u_\mu}{\partial x_\nu}\Delta x_\nu \tag{1.3}$$

Unmittelbar aus der Gestalt der Größen $\partial u_\mu/\partial x_\nu$ ist offensichtlich, daß sie einen Tensor zweiter Stufe bilden. Dieser wird Verrückungstensor genannt und läßt sich aufspalten in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil, wobei sich zeigen läßt[20], daß

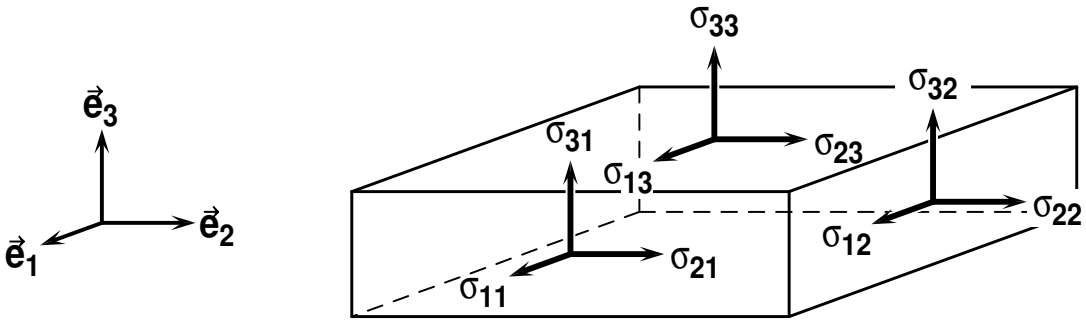


Abbildung 1.3: Komponenten des Spannungstensors. Auf jede Fläche des Quaders wirken eine normale und zwei tangentiale Spannungen σ_{ij}. Der erste Index bezeichnet die Richtung der Kraft, der zweite besagt, auf welcher Koordinatenrichtung die Fläche senkrecht steht.

der antisymmetrische Teil einer starren Rotation des Körpers entspricht, wohingegen die Information über die Deformation des Körpers im symmetrischen Anteil steckt:

$$\varepsilon_{\mu\nu} = \varepsilon_{\nu\mu} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\mu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial u_\nu}{\partial x_\mu}\right) \qquad \text{(Deformationstensor)}. \tag{1.4}$$

Die diagonalen Elemente $\varepsilon_{\mu\mu}$ sind identisch mit den relativen Längenänderung entlang der jeweiligen Koordinatenachsen, während die nichtdiagonalen Elemente die Scherungen des Körpers beschreiben. Da man sie häufig statt der Elemente $\varepsilon_{\mu\nu}$ des Deformationstensors verwendet, seien an dieser Stelle auch die sogenannten Deformationskomponenten *(strain components)* $e_{\mu\nu}$ erwähnt:

$$e_{\mu\nu} = \begin{cases} \varepsilon_{\mu\nu} & (\mu = \nu) \\ 2\varepsilon_{\mu\nu} & (\mu \neq \nu). \end{cases}$$

Die $e_{\mu\nu}$ bilden somit *keinen* Tensor, sind daher für eine Beschreibung in beliebigen Bezugssystemen ungeeignet.

1.2.2 Spannungstensor *(stress tensor)*

Betrachtet man ein Volumenelement eines Körpers, welches aus praktischen Gründen die Form eines Quaders haben möge, dessen Flächen auf den Koordinatenachsen senkrecht stehen (siehe Abb.1.3), so läßt sich der mechanische Spannungszustand dieses Quaders durch die auf seine Seitenflächen wirkenden Kräfte beschreiben. Letztere können als homogen über die jeweiligen Flächen verteilt angenommen werden[3], so daß statt der Kräfte die damit verbundenen Spannungen (=Kraft pro Fläche) betrachtet werden können. An jeder Fläche kann die dort angreifende Spannung zerlegt werden in eine normale Komponente $\sigma_{\mu\mu}$ (Zug- oder Druckspannung) und zwei tangentiale Komponenten $\sigma_{\mu\nu,\mu\neq\nu}$ (Scher-

[3]Beim Übergang zu infinitesimalen Abmessungen des Quaders ist dies immer gewährleistet. Da der Körper hier als Kontinuum behandelt wird, ist dieser Übergang stets möglich.

oder Schubspannungen). Dabei brauchen nur drei der sechs Flächen des Quaders betrachtet zu werden: Die Spannungen an den jeweils gegenüberliegenden Flächen müssen jeweils genau entgegengesetzt sein. Wie sich zeigen läßt[20], bilden die $\sigma_{\mu\nu}$ einen Tensor zweiter Stufe, den Spannungstensor.

Man kann sich leicht überlegen, daß das auf den Quader (Volumen V) einwirkende Drehmoment M_λ um die Koordinatenachse $\hat{e}_\lambda$ gegeben ist durch

$$M_\lambda = -V(\sigma_{\mu\nu} - \sigma_{\nu\mu}),$$

mit zyklischen Indizes λ, μ, ν. Im allgemeinen werden die Drehmomente verschwinden (im elastostatischen Fall gilt das in Strenge), so daß σ symmetrisch wird:

$$\sigma_{\mu\nu} = \sigma_{\nu\mu} \qquad \text{(Spannungstensor)}. \tag{1.5}$$

1.2.3 Elastizitätstensor

Wie hängen nun Deformations- und Spannungstensor zusammen? Die Anwesenheit äußerer Kräfte, beschrieben durch $(\sigma_{\mu\nu})$ wird Anlaß geben zu einer Deformation, charakterisiert durch $(\varepsilon_{\kappa\lambda})$. Für nicht zu große Spannungen und Deformationen gilt dabei das Hookesche Gesetz, also ein linearer Zusammenhang, der aufgrund der tensoriellen Natur von σ und ε

$$\varepsilon_{\kappa\lambda} = s_{\kappa\lambda\mu\nu}\sigma_{\mu\nu}\,, \qquad \sigma_{\kappa\lambda} = c_{\kappa\lambda\mu\nu}\varepsilon_{\mu\nu} \tag{1.6}$$

lauten muß. Durch diese Definition sind $(s_{\kappa\lambda\mu\nu})$ und $(c_{\kappa\lambda\mu\nu})$ Tensoren vierter Stufe; Die zweite Gleichung in (1.6) stellt die Inversion der ersten und damit die Vertauschung von Ursache und Wirkung dar. Die auftretenden Spannungen als Funktion der vorherrschenden Deformation anzusehen, ist vor allem bei der Beschreibung von Schwingungsvorgängen – aber nicht nur dort – nützlich. $(c_{\kappa\lambda\mu\nu})$ heißt Elastizitätstensor.

Aufgrund der Symmetrie von sowohl $(\sigma_{\mu\nu})$ als auch $(\varepsilon_{\kappa\lambda})$ sind $(c_{\kappa\lambda\mu\nu})$ und $(s_{\kappa\lambda\mu\nu})$ symmetrisch in den beiden ersten wie in den beiden letzten Indizes, nämlich

$$c_{\kappa\lambda\mu\nu} = c_{\lambda\kappa\mu\nu} = c_{\kappa\lambda\nu\mu}\,, \qquad s_{\kappa\lambda\mu\nu} = s_{\lambda\kappa\mu\nu} = s_{\kappa\lambda\nu\mu}\,. \tag{1.7}$$

Eine weitere Symmetrie ergibt sich aus der folgenden Überlegung: Während der Deformation verrichten die Spannungen Arbeit am Körper. Die dabei in den Körper investierte elastische Energiedichte U läßt sich dann wegen

$$dU = \sigma_{\kappa\lambda}\, d\varepsilon_{\kappa\lambda} = c_{\kappa\lambda\mu\nu}\varepsilon_{\mu\nu} d\varepsilon_{\kappa\lambda}$$

nach Integration als

$$U = \tfrac{1}{2}\varepsilon_{\kappa\lambda}c_{\kappa\lambda\mu\nu}\varepsilon_{\mu\nu} \tag{1.8}$$

schreiben. Vertauschbarkeit der Differentiation von U nach den $\varepsilon_{\mu\nu}$ ergibt dann:

$$c_{\kappa\lambda\mu\nu} = \frac{\partial^2 U}{\partial\varepsilon_{\kappa\lambda}\partial\varepsilon_{\mu\nu}} = \frac{\partial^2 U}{\partial\varepsilon_{\mu\nu}\partial\varepsilon_{\kappa\lambda}} = c_{\mu\nu\kappa\lambda}\,, \qquad s_{\kappa\lambda\mu\nu} = s_{\mu\nu\kappa\lambda}\,. \tag{1.9}$$

Die Übertragung der Symmetrie von $(c_{\mu\nu\kappa\lambda})$ auf $(s_{\mu\nu\kappa\lambda})$ in Gl. (1.9) ergibt sich aus der Inversionsbeziehung zwischen $(s_{\kappa\lambda\mu\nu})$ und $(c_{\kappa\lambda\mu\nu})$; nach Gl. (1.6) ist nämlich

$$\varepsilon_{\kappa\lambda} = s_{\kappa\lambda\sigma\tau}c_{\sigma\tau\mu\nu}\varepsilon_{\mu\nu}\,, \qquad \text{mithin also} \qquad s_{\kappa\lambda\sigma\tau}c_{\sigma\tau\mu\nu} = \tfrac{1}{2}(\delta_{\kappa\mu}\delta_{\lambda\nu} + \delta_{\kappa\nu}\delta_{\lambda\mu}).$$

Die Kronecker-Symbole $\delta_{\kappa\mu}$ sind dabei die Elemente des Einheitstensors zweiter Stufe.

Die in Gl. (1.7) zum Ausdruck gebrachten Symmetrien haben zur Folge, daß von den $3^4 = 81$ Komponenten des Elastizitätstensors nur 36 unabhängig sind. Deswegen ist es möglich, die $c_{\kappa\lambda\mu\nu}$ durch eine (6×6)-Matrix (c_{ij}) auszudrücken, deren Elemente elastische Moduln *(elastic stiffnesses)* heißen. Dazu werden die Indizes des Tensors vierter Stufe paarweise zusammengefaßt und die Umnumerierung vereinbart:

$$\begin{array}{lcccccccc} c_{\kappa\lambda\mu\nu} & : & \kappa\lambda,\,\mu\nu & = & 11 & 22 & 33 & 23 & 31 & 12 \\ c_{ij} & : & i,\,j & = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array} \tag{1.10}$$

also zum Beispiel $c_{12} \equiv c_{1122}$ oder $c_{24} \equiv c_{2223}$. Die Symmetrie (1.9) bewirkt, daß $c_{ij} = c_{ji}$ ist, und daß somit die Anzahl der unabhängigen elastischen Moduln weiter auf 21 reduziert wird. Durch Matrixinversion von (c_{ij}) erhält man die Matrix $(s_{ij}) = (s_{ji})$ der elastischen Koeffizienten *(elastic compliances)*, so daß bei bekanntem Tensor $(c_{\kappa\lambda\mu\nu})$ oder $(s_{\kappa\lambda\mu\nu})$ der jeweils andere durch einfache Matrixinversion berechnet werden kann. Allerdings muß eine Besonderheit beim Übergang zwischen (s_{ij}) und $(s_{\kappa\lambda\mu\nu})$ beachtet werden, nämlich[20]:

$$s_{ij} = \begin{cases} s_{\kappa\lambda\mu\nu}\,, & i \le 3, j \le 3 \\ 4s_{\kappa\lambda\mu\nu}\,, & i > 3, j > 3 \\ 2s_{\kappa\lambda\mu\nu}\,, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{1.11}$$

Es versteht sich von selbst, daß weder (c_{ij}) noch (s_{ij}) ein Tensor ist, so daß zur Berechnung der elastischen Moduln in einem anderen Bezugssystem auf die Tensoren vierter Stufe zurückgegriffen werden muß.

Der Ausdruck für die Energiedichte in Gl. (1.8), die im weiteren von tragender Bedeutung sein wird, kann übrigens auch von einem mikroskopischen, diskontinuierlichen Standpunkt ausgehend gewonnen werden (vorgeführt zum Beispiel in [21]): Die Vorgehensweise ist dabei ähnlich wie bei der Herleitung der phononischen Eigenschaften des Kristalls[4].

[4]Der enge Zusammenhang zwischen den elastischen und vibronischen Eigenschaften des Kristalls erlaubt letztendlich auch die experimentelle Bestimmung der elastischen Konstanten aus der Phononendispersion im langwelligen Grenzfall, d. h. u. a. durch Messung der Schallgeschwindigkeiten.

	c_{11}	c_{12}	c_{44}	s_{11}	s_{12}	s_{44}
C	10.76	1.250	5.768	0.095	-0.010	0.173
Si	1.657	0.639	0.796	0.768	-0.214	1.257
Ge	1.292	0.479	0.670	0.968	-0.262	1.493
GaP	1.411	0.619	0.704	0.968	-0.295	1.420
GaAs	1.188	0.538	0.594	1.173	-0.366	1.684
GaSb	0.884	0.403	0.432	1.583	-0.496	2.315
InP	1.022	0.576	0.460	1.648	-0.594	2.174
InAs	0.833	0.453	0.396	1.946	-0.686	2.525
InSb	0.667	0.365	0.302	2.446	-0.865	3.311

Tabelle 1.1: Elastische Moduln c_{ij} (in $10^{12}\,\mathrm{dyn/cm^2}$) und Koeffizienten s_{ij} (in $10^{-12}\,\mathrm{cm^2/dyn}$) für einige Kristalle der Diamant- und der Zinkblendestruktur (10^5 dyn=1 N); elastische Moduln aus [22, 23] und den darin angegebenen Quellen; die s_{ij} sind aus den c_{ij} berechnet.)

Zunächst wird die potentielle Energie als nur von den Kernkoordinaten $\vec{r}_n$ der Kristallatome abhängig angenommen. Diese *adiabatische Näherung* hat in der kontinuierlichen Theorie natürlich keine Entsprechung. Alsdann wird das Potential bis zu quadratischen Termen in den Verrückungen $\vec{u}_n$ der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen entwickelt. Diese *harmonische Näherung* entspricht dem Hookeschen Gesetz Gl. (1.6). Die Entwicklung der $\vec{u}_n$ gemäß Gl. (1.3) schafft auch für den mikroskopischen Ansatz, zusammen mit den oben benutzten Symmetrieargumenten, den Übergang zum Deformationstensor (1.4) und schließlich zur Energiedichte (1.8).

1.2.4 Elastische Konstanten im kubischen Kristall

Die nach dem vorigen Abschnitt verbleibenden 21 unabhängigen elastischen Konstanten können in ihrer Anzahl noch weiter reduziert werden, wenn man die Symmetrie des jeweiligen Kristalls berücksichtigt. Für alle kubischen Kristallgitter verbleiben letztendlich nur drei unabhängige c_{ij}, nämlich c_{11}, c_{12} und c_{44}:

$$\left.\begin{array}{l} c_{\alpha\alpha\alpha\alpha}=c_{11} \\ c_{\alpha\alpha\beta\beta}=c_{12} \\ c_{\alpha\beta\alpha\beta}=c_{\alpha\beta\beta\alpha}=c_{44} \\ \text{Alle anderen } c_{\kappa\lambda\mu\nu}=0 \end{array}\right\} (\alpha\neq\beta)\ , \quad \text{also} \quad (c_{ij}) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & & 0 & \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & & & \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & 0 & & 0 & c_{44} & 0 \\ & & & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

Durch Inversion zeigt sich, daß die Matrix (s_{ij}) die gleiche Gestalt hat wie (c_{ij}). Gemäß

(1.12) lassen sich, wie man leicht überprüft, die Elemente des Elastizitätstensors und seines Inversen schreiben als

$$\begin{aligned} c_{\mu\nu\sigma\tau} &= (c_{11}-c_{12})\,\delta_{\mu\nu}\delta_{\sigma\tau}\delta_{\mu\sigma} \;+\; c_{12}\,\delta_{\mu\nu}\delta_{\sigma\tau} \;+\; \quad c_{44}\,(1-\delta_{\mu\nu})\,(\delta_{\mu\sigma}\delta_{\nu\tau}+\delta_{\mu\tau}\delta_{\nu\sigma})\,, \\ s_{\mu\nu\sigma\tau} &= (s_{11}-s_{12})\,\delta_{\mu\nu}\delta_{\sigma\tau}\delta_{\mu\sigma} \;+\; s_{12}\,\delta_{\mu\nu}\delta_{\sigma\tau} \;+\; \tfrac{1}{4}s_{44}\,(1-\delta_{\mu\nu})\,(\delta_{\mu\sigma}\delta_{\nu\tau}+\delta_{\mu\tau}\delta_{\nu\sigma})\,. \end{aligned} \tag{1.13}$$

Der Faktor $\frac{1}{4}$ bei s_{44} erklärt sich aus Gl. (1.11).

Die Form (1.12) gilt nur im „kanonischen" Bezugssystem K^0, wo die kartesischen Koordinatenachsen mit den (100)-Richtungen des kubischen Kristalls übereinstimmen. Dagegen gilt (1.13) als tensorielle Gleichung in allen Systemen, wobei die darin auftretenden c_{ij} als skalare Größen aufzufassen sind.

Die Transformation in ein beliebiges kartesisches Koordinatensystem K' wird bekanntlich durch eine Transformationsmatrix $D_{\mu\nu}$ mit $D^{-1}=D^T$ vollzogen:

$$c'_{\alpha\beta\kappa\lambda} = D_{\alpha\mu}D_{\beta\nu}D_{\kappa\sigma}D_{\lambda\tau}c_{\mu\nu\sigma\tau}\,.$$

Angewandt auf (1.13) ergibt das:

$$\begin{aligned} c'_{\alpha\beta\kappa\lambda} &= C\,T^D_{\alpha\beta\kappa\lambda} \;+\; c_{12}\,\delta_{\alpha\beta}\delta_{\kappa\lambda} \;+\; \quad c_{44}\,(\delta_{\alpha\kappa}\delta_{\beta\lambda}+\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\kappa}), \\ s'_{\alpha\beta\kappa\lambda} &= S\,T^D_{\alpha\beta\kappa\lambda} \;+\; s_{12}\,\delta_{\alpha\beta}\delta_{\kappa\lambda} \;+\; \tfrac{1}{4}s_{44}\,(\delta_{\alpha\kappa}\delta_{\beta\lambda}+\delta_{\alpha\lambda}\delta_{\beta\kappa}), \\ \text{mit} \qquad C &= c_{11}-c_{12}-2\,c_{44}\,, \quad S \;=\; s_{11}-s_{12}-\tfrac{1}{2}\,s_{44} \\ \text{und} \qquad T^D_{\alpha\beta\kappa\lambda} &= \sum_\mu D_{\alpha\mu}D_{\beta\mu}D_{\kappa\mu}D_{\lambda\mu} \qquad \text{(totalsymmetrisch)}. \end{aligned} \tag{1.14}$$

Anhand von (1.14) wird übrigens sofort erkenntlich, daß erstens die Symmetrien (1.7) und (1.9) auch für $(c'_{\alpha\beta\kappa\lambda})$ und $(s'_{\alpha\beta\kappa\lambda})$ gelten, und daß zweitens der kubische Kristall genau für $2\,c_{44}=c_{11}-c_{12}$ zum elastisch isotropen Medium entartet.

Nun lassen sich analog zu (1.12) die elastischen Moduln und Koeffizienten im Koordinatensystem K' einführen, also $c'_{11}=c'_{1111}$, $s'_{41}=s'_{2311}$ und so fort. Auch hier gilt $c'_{ij}=c'_{ji}$ und $s'_{ij}=s'_{ji}$ aber im Gegensatz zum System K^0 ist die Gestalt dieser beiden (6×6)-Matrizen jetzt komplizierter als in (1.12); mit den Definitionen

$$\begin{aligned} M^D_{\alpha\beta} := T^D_{\alpha\alpha\beta\beta} &= D^2_{\alpha1}D^2_{\beta1}+D^2_{\alpha2}D^2_{\beta2}+D^2_{\alpha3}D^2_{\beta3} = M^D_{\beta\alpha} \\ 1-2\,L^D_\alpha := T^D_{\alpha\alpha\alpha\alpha} &= D^4_{\alpha1}+D^4_{\alpha2}+D^4_{\alpha3} \\ = M^D_{\alpha\alpha} &= \underbrace{(D^2_{\alpha1}+D^2_{\alpha2}+D^2_{\alpha3})}_{1}{}^2 - 2\,\underbrace{(D^2_{\alpha1}D^2_{\alpha2}+D^2_{\alpha2}D^2_{\alpha3}+D^2_{\alpha3}D^2_{\alpha1})}_{L^D_\alpha} \end{aligned} \tag{1.15}$$

läßt sich zumindest ein Teil der elastischen Konstanten in übersichtlicher Form darstellen:

$$i,j=1,2,3: \quad s'_{ij}=\begin{cases} s_{11}-2\,L^D_i S & (i=j) \\ s_{12}+M^D_{ij}S & (i\neq j) \end{cases}, \quad c'_{ij}=\begin{cases} c_{11}-2\,L^D_i C & (i=j) \\ c_{12}+M^D_{ij}C & (i\neq j) \end{cases}. \tag{1.16}$$

1.2.5 Berechnung von Deformationen unter Randbedingungen

Um die Problemstellung am Anfang dieses Abschnitts wieder aufzunehmen, stellt sich nun die Frage, wie man in einem beliebigen Bezugssystem K' unter gewissen Randbedingungen die Deformation eines Körpers aus seinen elastischen Konstanten bestimmen kann. Dazu bietet sich die Minimierung der Energiedichte (1.8) an:

$$\frac{\partial U}{\partial \varepsilon'_{\alpha\beta}} = c'_{\alpha\beta\kappa\lambda}\varepsilon'_{\kappa\lambda} \stackrel{!}{=} 0.$$

Um die Nebenbedingungen zu berücksichtigen, kann man z. B. die Lagrangesche Multiplikatorenregel anwenden[5].

Im einfachsten Fall sind die Nebenbedingungen so zu formulieren, daß eine oder mehrere Deformationen $\varepsilon'_{\mu\nu}$ vorgegeben sind, d. h. $\varepsilon'_{\mu\nu} = \Delta_{\mu\nu} = \text{const.}$, also

$$g_{\mu\nu}(\varepsilon'_{\alpha\beta}) = \varepsilon'_{\mu\nu} - \Delta_{\mu\nu} = 0.$$

Die nicht durch Randbedingungen festgelegten Deformationskomponenten ergeben sich dann durch Lösung des Gleichungssystems

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon'_{\alpha\beta}} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon'_{\alpha\beta}} - \frac{\partial}{\partial \varepsilon'_{\alpha\beta}}\lambda_{\mu\nu} g_{\mu\nu}(\varepsilon') = c'_{\alpha\beta\kappa\lambda}\varepsilon'_{\kappa\lambda} - \lambda_{\alpha\beta} \stackrel{!}{=} 0. \tag{1.17}$$

Natürlich dürfen hier nur solche $\lambda_{\alpha\beta}$ auftreten, für die eine Nebenbedingung existiert. Es ist jedoch praktisch, zunächst die einheitliche Schreibweise mit allen λ's beizubehalten und später die überflüssigen auf Null zu setzen. Ebenso praktisch erweist es sich nun, zur Zweierschreibweise überzugehen. Da der Deformationstensor symmetrisch ist, also nur sechs unabhängige Elemente hat, kann auch $\varepsilon'_{\kappa\lambda}$ gemäß (1.10) zu (ε'_i) umnumeriert werden (und ebenso die λ's). Aus Gl. (1.17) wird damit

$$c'_{ij}\varepsilon'_j - \lambda_i \stackrel{!}{=} 0,$$

[5] Zur Erinnerung: Gesucht sei ein Extremum einer skalaren Funktion $F(x_1, \ldots, x_n)$ unter den m Nebenbedingungen $g_i(x_1, \ldots, x_n) = 0 \quad (i = 1, \ldots, m; m < n)$. Dazu definiere man

$$\Phi(x_1, \ldots, x_n) = F(x_1, \ldots, x_n) - \sum_{i=1}^{m} \lambda_i g_i(x_1, \ldots, x_n)\,.$$

Dann findet man i. a. das gesuchte Extremum durch Lösung von

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_j} = 0 \quad (j = 1, \ldots, n) \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_j} = 0 \quad (j = 1, \ldots, n)\,.$$

nach Matrixinversion also

$$\varepsilon'_i = s'_{ij}\lambda_j \,,$$

oder in Matrizenform:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon'_1 \\ \varepsilon'_2 \\ \varepsilon'_3 \\ \varepsilon'_4 \\ \varepsilon'_5 \\ \varepsilon'_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s'_{11} & s'_{12} & s'_{13} & s'_{14} & s'_{15} & s'_{16} \\ & s'_{22} & s'_{23} & s'_{24} & s'_{25} & s'_{26} \\ & & s'_{33} & s'_{34} & s'_{35} & s'_{36} \\ & & & s'_{44} & s'_{45} & s'_{46} \\ & & & & s'_{55} & s'_{56} \\ & & & & & s'_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \lambda_4 \\ \lambda_5 \\ \lambda_6 \end{pmatrix} . \tag{1.18}$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn man den Deformationstensor explizit als diagonal voraussetzt, d. h. keine Scherungen zugelassen werden. Dann wird auf der linken Seite von Gl. (1.18) $\varepsilon'_4 = \varepsilon'_5 = \varepsilon'_6 = 0$, auf der rechten entsprechend $\lambda_4, \ldots, \lambda_6 = 0$. (Die Nebenbedingungen 4 bis 6 fallen fort, weil $\varepsilon_{4\ldots6}$ *explizit* auf Null gesetzt ist). Übrig bleibt in diesem Fall:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon'_{11} \\ \varepsilon'_{22} \\ \varepsilon'_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s'_{11} & s'_{12} & s'_{13} \\ s'_{12} & s'_{22} & s'_{23} \\ s'_{13} & s'_{23} & s'_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{pmatrix} . \tag{1.19}$$

Uniaxiale Spannung

Verursacht man durch uniaxiale Spannung in Richtung $\hat{e}'_i$ eine Deformation $\varepsilon'_i \equiv \varepsilon'_{ii}$ in dieser Richtung, so wird der Kristall auch in den Richtungen senkrecht dazu ($\hat{e}'_j$ und $\hat{e}'_k$) mit Längenänderung (ε'_j und ε'_k) reagieren. Das Poissonverhältnis ist dann definiert als $\nu'_{ij} = -\varepsilon'_j/\varepsilon'_i$. Dabei stehe der erste Index für die Richtung, in der die Spannung wirkt, und der zweite für diejenige (orthogonale) Richtung, in der die Reaktion darauf betrachtet wird. Das Minuszeichen trägt der Tatsache Rechnung, daß eine Stauchung in der einen Richtung eine Dehnung in der anderen bewirken wird und umgekehrt.

Da nur ein ε'_i vorgegeben ist, tritt in Gl. (1.19) auch nur ein λ_i auf; die beiden anderen sind Null zu setzen. Die Lösung ergibt sich dann sofort. Insgesamt erhält man:

$$\nu'_{ij} = -\frac{s'_{ij}}{s'_{ii}} \,. \tag{1.20}$$

Die elastischen Koeffizienten s'_{ij} berechnen sich gemäß den Gleichungen (1.14), (1.15) und (1.16). Das gleiche Ergebnis findet sich auch in [22] für ν'_{12}. Es sei bemerkt, daß sich für alle anderen Paare von Richtungen $\hat{e}'_i$ und $\hat{e}'_j$ die entsprechenden ν'_{ij} durch Wahl eines geeigneten Bezugssystems K'' als ν''_{12} darstellen lassen. Für die folgende Betrachtung werden allerdings (fast) alle ν'_{ij} im gleichen Bezugssystem benötigt.

Biaxiale Spannung

Nun seien zwei $\varepsilon'_\alpha \equiv \varepsilon'_{\alpha\alpha}$ vorgegeben, zum Beispiel $\varepsilon'_1 = \Delta_1$, $\varepsilon'_2 = \Delta_2$. Gesucht ist dann die Längenanderung ε'_3 des Kristalls in der Richtung $\hat{e}'_3$ (also $\lambda_3 = 0$). Dazu müssen zunächst nach (1.19) die beiden λ aus

$$\begin{pmatrix} s'_{11} & s'_{12} \\ s'_{12} & s'_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta_1 \\ \Delta_2 \end{pmatrix}$$

bestimmt werden. Das Ergebnis für ε'_{33} lautet dann im Falle $\Delta_1 = \Delta_2 =: \Delta_\parallel$, welcher für die pseudomorphe Verspannung interessant ist:

$$\varepsilon'_3 \equiv \varepsilon'_{33} = -\Delta_\parallel \frac{\nu'_{13}(1+\nu'_{21}) + \nu'_{23}(1+\nu'_{12})}{1 - \nu'_{12}\nu'_{21}} \; . \tag{1.21}$$

Ein weiterer Spezialfall, der für $\hat{e}'_3 \parallel [111]$ zutrifft [22], ist $\nu'_{12} = \nu'_{21} =: \nu'_\parallel$. Da (1.21) invariant bezüglich der Rotation des Koordinatensystem K' um die Richtung $\hat{e}'_3$ sein muß, bei einer Vierteldrehung aber die Indizes 1 und 2 ihre Rollen vertauschen, folgt in diesem Falle auch $\nu'_{13} = \nu'_{23} =: \nu'_\perp$. Das Resultat lautet dann

$$\varepsilon'_3 \equiv \varepsilon'_{33} = -2\,\Delta_\parallel \frac{\nu'_\perp}{1 - \nu'_\parallel} \; . \tag{1.22}$$

Lediglich im System K^0 entartet Gl. (1.21) völlig zu

$$\varepsilon_3 \equiv \varepsilon_{33} = -2\,\Delta_\parallel \frac{\nu}{1-\nu} \; ,$$

und nur dort kommt man zur Beschreibung der Deformation unter biaxialer Spannung mit *dem* Poissonverhältnis aus.

Um nunmehr die Ausdehnung von auf Si(111) verspannten Ge-Filmen in vertikaler Richtung zu ermitteln, ist in Gl. (1.22)

$$\Delta_\parallel = \frac{a_0^{\mathrm{Si}} - a_0^{\mathrm{Ge}}}{a_0^{\mathrm{Ge}}} = \frac{5.431\text{Å} - 5.660\text{Å}}{5.660\text{Å}} = -0.0405$$

zu setzen. Weiter berechnen sich nach den Werten aus Tabelle 1.1 für Germanium: $\nu_\parallel^{111} = 0.249$ und $\nu_\perp^{111} = 0.1385$, also $\nu_\perp^{111}/(1 - \nu_\parallel^{111}) = 0.1844$. Letztendlich ist demnach $\varepsilon'_3 = 0.0149$ und damit die Gitterkonstante in (111)-Richtung

$$a_{\mathrm{Ge,\,verspannt}} = 1.0149\; a_{\mathrm{Ge}} = 1.0577\; a_{\mathrm{Si}} \; . \tag{1.23}$$

Hier macht sich gegenüber der (100)-Oberfläche ein deutlicher Anisotropieeffekt bemerkbar: Mit $\nu^{100} \equiv \nu = 0.270$ ist $\nu/(1-\nu) = 0.3699$ und damit die relative vertikale Ausdehnung doppelt so stark wie auf der (111)-Fläche.

— Wenn die Theorie der Kontinua bei dünnen epitaktischen Filmen anwendbar ist.

1.3 Elastizität im Diamantgitter — mikroskopisch

Die elastische Kontinuumstheorie, deren Grundbegriffe und einige Anwendungsmöglichkeiten im vorigen Abschnitt umrissen wurden, betrachtet den Festkörper zunächst einmal vom makroskopischen Standpunkt aus. Eine Brücke zur mikroskopischen Kristallstruktur wurde 1966 von P. N. Keating [24] geschlagen.

1.3.1 Keatings Modell

Keatings Ansatz ist dabei sehr allgemein: Die potentielle Energie V infolge Deformation wird als nur von den Koordinaten $\vec{x}_k$ der Atomkerne abhängig angenommen (Born-Oppenheimer-Näherung). Da V invariant gegenüber Translation und Rotation des Festkörpers sein muß, kann es nur von Differenzen $\vec{x}_{kl}$ dieser Koordinaten, und zwar nur von *Skalarprodukten* solcher Differenzen, abhängen. Entsprechend der harmonischen Näherung kann V als quadratische Form in den $\vec{x}_{kl}$ dargestellt werden:

$$V = \frac{1}{2} B^{qrst}_{klmn} \lambda_{klmn} \lambda_{qrst} \qquad \text{mit} \quad \lambda_{klmn} = (\vec{x}_{kl} \cdot \vec{x}_{mn} - \vec{X}_{kl} \cdot \vec{X}_{mn})/2a\,. \tag{1.24}$$

Die $\vec{X}_{kl}$ sind die Werte der $\vec{x}_{kl}$ in der Gleichgewichtskonfiguration, wo V minimal wird. Die „Gitterkonstante“ a kann willkürlich gewählt werden; sie wird nur eingeführt, damit die B^{qrst}_{klmn} die Dimension von Kraftkonstanten (also Kraft pro Länge) bekommen. Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften, insbesondere der Translationsinvarianzen des Kristalls, kann Gl. (1.24) weiter vereinfacht werden. Dennoch bleiben bei konsequenter Verfolgung des Ansatzes unendlich viele B's bestehen.

Eine praktische Anwendung dagegen muß mit einigen wenigen Kraftkonstanten auskommen. Eine solche Spezialisierung des allgemeinen Ansatzes wird ebenfalls von Keating gegeben, nämlich für die Diamantstruktur. Berücksichtigt wird dabei die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn (NN-WW) und die zwischen übernächsten Nachbarn (NNN-WW). Längerreichweitige Wechselwirkungen werden vernachlässigt, was für die kovalenten diamantartigen Systeme sicher keine allzu schlechte Näherung ist (im Gegensatz etwa zu den langreichweitigen Coulombkräften in Ionenkristallen)[6]. Aufgrund der Symmetrie des Diamantgitters (siehe Abb. 1.4) müssen die Kraftkonstanten für alle NN-WW gleich sein, ebenso die für alle NNN-WW. Dementsprechend läßt sich Gl. (1.24), auf diesen Spezialfall angewandt, schreiben als:

$$V = \frac{1}{2} \sum_l \left[\sum_{i=1}^{4} \frac{\alpha}{4a^2} \left(\vec{x}_{0i}^{\,2} - 3a^2 \right)^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{4} \frac{\beta}{4a^2} \left(\vec{x}_{0i} \cdot \vec{x}_{0j} + a^2 \right)^2 \right] . \tag{1.25}$$

[6] Eine Einbeziehung langreichweitiger Kräfte in den Keating-Formalismus gibt Martin [25] für die Zinkblendestruktur.

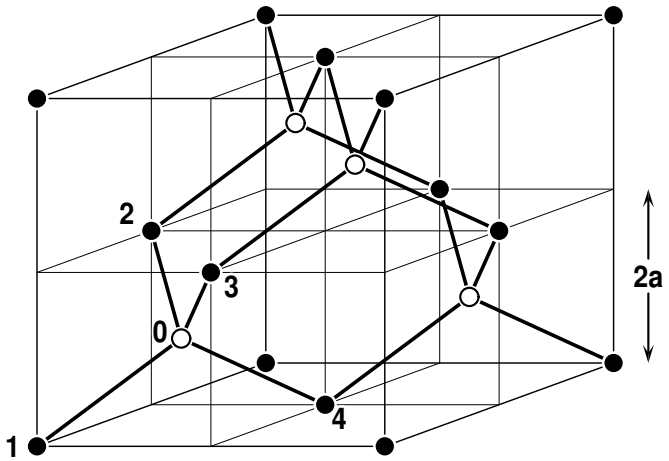


Abbildung 1.4: Verdeutlichung der (über-) nächsten Nachbarbeziehungen im Diamantgitter (nach [24]). Nächste Nachbarn sind 0 und i ($i = 1 \ldots 4$), übernächste Nachbarn sind i und j ($i, j \neq 0, i \neq j$). Aufgrund der Symmetrie des Diamantgitters ist die Nachbarschaft für jedes andere Referenzatom äquivalent. Die spezielle Wahl von a ist unwichtig.

Der α-Term steht für die NN-WW, er beinhaltet nur Bindungslängen ($\vec{x}_{0i}$ ist der Verbindungsvektor zwischen Atom 0 und i). Der β-Term beschreibt die NNN-WW und enthält in den Skalarprodukten $\vec{x}_{0i} \cdot \vec{x}_{0j}$ auch Bindungswinkel. Die Ausrücke $3a^2$ bzw. $-a^2$ entsprechen den $\vec{X}_{kl} \cdot \vec{X}_{mn}$ in Gl. (1.24) und sorgen dafür, daß $V = 0$ wird, wenn alle Atome auf Diamantgitterplätzen sitzen. Die Summation über l erstreckt sich über alle primitiven Einheitszellen, oder, was bis auf einen Faktor 2 das gleiche liefert, über alle Atome. Die Kraftkonstanten α und β können durch einen Vergleich mit der Kontinuumstheorie bestimmt werden. Dazu werden die x_{0i} mit Hilfe der Komponenten des Deformationstensors ausgedrückt, so daß ein Vergleich von Gl. (1.25) mit der Energiedichte Gl. (1.8) einen Zusammenhang zwischen α und β einerseits und den elastischen Konstanten c_{ij} andererseits liefert. Da es im kubischen Kristall, wie im vorigen Abschnitt erwähnt, *drei* unabhängige elastische Konstanten gibt (c_{11}, c_{12} und c_{44}), Gl. (1.25) hingegen mit *zwei* Kraftkonstanten auskommt, macht Keatings Modell darüberhinaus eine Voraussage über den Zusammenhang der c_{ij} untereinander:

$$\begin{aligned} c_{11} &= (\alpha + 3\beta)/4a\,, \\ c_{12} &= (\alpha - \beta)/4a\,, \\ c_{44} &= \alpha\beta/(\alpha + \beta)a\,; \end{aligned} \tag{1.26}$$

$$\text{demnach} \quad 2c_{44} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} - 3c_{12})}{(c_{11} + c_{12})}\,. \tag{1.27}$$

Eine starke Bestätigung für Keatings Konzept darf darin gesehen werden, daß die Beziehung (1.27) von den drei Diamantgittern von C, Si und Ge erfüllt wird (bis auf wenige Prozent).

Der Vollständigkeit halber seien am Ende der Beschreibung des Keatingschen Modells die Werte der Kraftkonstanten angegeben. Mit den Angaben aus Tabelle 1.1 für die elastischen Konstanten ergibt sich nach optimaler Anpassung von α und β an die Gleichungen (1.26):

	α (10^5 dyn/cm)	β (10^5 dyn/cm)
Silizium	0.4850	0.1385
Germanium	0.3838	0.1191

1.3.2 Anwendung auf das System Ge/Si(111)

Der Keatingsche Formalismus bietet gegenüber der (makroskopischen) Kontinuumstheorie die Möglichkeit, Abweichungen von der Volumenstruktur zu erfassen: So konnten z. B. Qian und Chadi [26] die elastische Energie in der DAS-Struktur (vergl. Abb. 3.1 und Abschnitt 3.1) berechnen und zeigen, daß die (7×7)-Periodizität gegenüber anderen Periodizitäten die (gesamt-) energetisch günstigste ist.

Auch der Einfluß der Morphologie auf die elastische Deformation sollte damit quantifizierbar sein, also etwa die Bestimmung der Relaxation in einer epitaktischen Insel. Dazu wurde ein Computer-Programm geschrieben, das folgende Aufgaben leistete:

- Modellierung einer epitaktischen Ge/Si(111)-Schicht im pseudomorphen Regime, d. h. ohne Versetzungen, ansonsten aber praktisch beliebiger Morpholgie,
- Berechnung der elastischen Energie V des Gesamtsystems nach Gl. (1.25),
- Minimierung von V durch iteratives Verschieben der einzelnen Atomkoordinaten entlang des Gradienten.

Die so gewonnene Gleichgewichtskonfiguration konnte dann in Hinsicht auf Lagenabstände, Abweichungen von den idealen lateralen Gitterpositionen (Relaxation) usw. analysiert und auch kohärente Positionen und Fraktionen (zur Definition s. Abschnitt 1.5.2) berechnet werden.

Zwei Problemzonen benötigen der Anpassung an Keatings Modell: Die erste ist die Grenzfläche, wo Ge-Si-Bindungen auftreten und sich die Frage stellt, welche Kraftkonstanten zu wählen sind. Die Struktur von Gl. (1.25) erlaubt es, jedem Beitrag zu V eine Bindung oder ein Bindungspaar zuzuordnen. Je nach den daran beteiligten Atomen wurden die Kraftkonstanten für Si oder Ge verwendet, oder es wurde arithmetisch gemittelt; bei den β-Termen, an denen drei Atome beteiligt sind, wurde das gewichtete arithmetische Mittel benutzt. Gleiches gilt für die in jedem Term auftretende Gitterkonstante. Langreichweitige Effekte durch Ladungstransfer bei chemisch verschiedenen Bindungspartnern konnten natürlich nicht berücksichtigt werden (und dürfen für das System Ge/Si wohl auch vernachlässigt werden, da die Elektronenaffinität beider Elemente sehr ähnlich ist). Die zweite Problemzone ist die Oberfläche, genauer gesagt die *dangling bonds*, die im eigentlichen Modell nicht vorgesehen sind. Im Programm wurden die Terme, an denen „nicht vorhandene“ Nachbarn beteiligt waren, ignoriert. Für die α-Terme ist dies sicherlich richtig. Mit

n_{sub}	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Φ_{Ge}^{111}	1.0315	1.0318	1.0333	1.0349	1.0351	1.0352	1.0355	1.0350	1.0352

Tabelle 1.2: 1 BL Ge/Si(111) (pseudomorph): Ergebnisse für die kohärente Ge-Position in (111)-Richtung nach dem Keating-Verfahren, in Abhängigkeit von n_{sub}, der Anzahl der Si-Substratlagen. $n_{\mathrm{sub}}-1$ BL Si durften relaxieren.

den β-Termen verhält es sich komplizierter: Hier wird man über den Bindungswinkel auch für dangling bonds Wechselwirkungen mit anderen Nachbarn erwarten. Allerdings gibt es wohl kaum eine Möglichkeit, dies in den Formalismus zu integrieren, ohne neue Fehlerquellen zu erzeugen (etwa durch wasserstoffartige Terminierung der dangling bonds). Ohnehin müßte zur Beschreibung von Relaxationseffekten durch veränderte elektronische Zustandsdichten an der Oberfläche das Keatingsche Modell erweitert oder phänomenologisch durch modifizierte Kraftkonstanten, Gleichgewichtsbindungslängen und -winkel angepaßt werden, wofür in jedem Falle zusätzliche Information nötig wäre.

Hauptsächlich als Test für das Programm diente die Berechnung der pseudomorphen Verspannung von Germanium an sich. Dazu wurde ein Feld von 2×2 Si(111)-Einheitsmaschen mit lateral periodischen Randbedingungen (PBC) gewählt, das mit 20 BL Germanium besetzt wurde. Die PBCs verhindern die laterale Relaxation des Ge und wurden auch für alle anderen Simulationen verwendet. Die hohe Lagenzahl stellt sicher, daß in der Mitte des Ge-Stapels alle Oberflächeneffekte abgeklungen sind. Der Doppellagenabstand beträgt dann nach Energieminimierung:

$$d_{\mathrm{Ge,verspannt}}^{111} = 3.3168\,\text{Å} = 1.0578\, d_{\mathrm{Si}}^{111}\,.$$

Das ist der gleiche Wert, wie er schon aus der kontinuierlichen Theorie folgte (vergl. S. 22); dies war auch zu erwarten, führt doch der Keatingsche Formalismus die mikroskopischen Kraftkonstanten auf die elastischen Konstanten zurück. Ein weiteres Ergebnis, welches aus der Kontinuumstheorie nicht zu erhalten war, betrifft den Abstand *innerhalb* des Bilayers: Er ist mit

$$d_{\mathrm{Ge,verspannt}}^{\mathrm{BL}} = 0.8773\,\text{Å} = 1.0738\, d_{\mathrm{Ge}}^{\mathrm{BL}}$$

deutlich größer als der Volumenwert (*enhanced buckling*).

Ein weiteres System, das modelliert wurde, bestand aus genau einem pseudomorphen Ge-Bilayer auf Si(111). Wieder wurde ein 2×2-Feld verwendet: Für solch einfache Schichtsysteme (ohne Inseln o. ä.) hängt das Ergebnis nicht von der lateralen Dimension des Feldes ab, solange PBCs angewandt werden. Die untersten n_{sub} Bilayer bestanden aus Silizium, wobei die Koordinaten der alleruntersten Doppellage fixiert wurden und die anderen Lagen relaxieren durften. Darüber schließlich wurde 1 BL Ge modelliert. Anstatt alle Abstände der relaxierten Konfiguration anzugeben, ist in Tabelle 1.2 jeweils die aus den Koordinaten errechnete kohärente Position für Ge in (111)-Richtung angegeben; dies erleichtert auch später den Vergleich mit XSW-Ergebnissen. Die n_{sub}-Abhängigkeit von

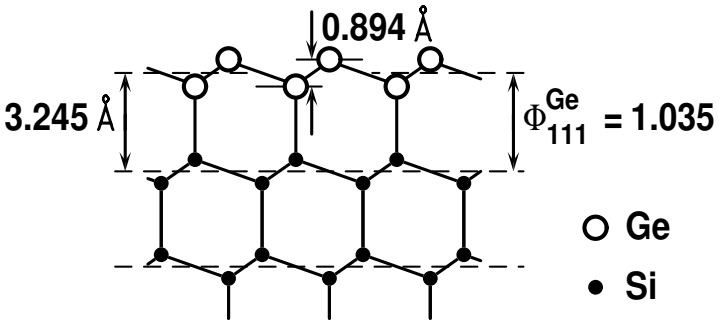


Abbildung 1.5: Veranschaulichung der Ergebnisse für 1 pseudomorphes Bilayer Ge auf Si nach dem Keating-Verfahren.

Φ^{111}_{Ge} ist äußerst gering, die Ergebnisse streuen über einen Bereich von nur $\Delta\Phi^{111}_{\mathrm{Ge}}=4\times10^{-3}$, das entspricht etwa 0.01 Å. Die größten Schwankungen in diesem schmalen Bereich ergeben sich für 1–4 Si-Lagen, danach sind offenbar die Adsorbat-induzierten Deformationen des Substrats abgeklungen. Die geringe Variation von 0.01 Å zeigt aber deutlich, daß diese Substratdeformationen sehr klein sind: Silizium ist eben härter als Germanium. Die errechnete kohärente Fraktion f^{111}_{Ge} ist mit 0.625 ± 0.001 kleiner als der Idealwert[7] 0.707 fürs Diamantgitter. Hier macht sich neben der größeren Ge-Gitterkonstante das *enhanced buckling* bemerkbar. Die kohärente Fraktion in (220)-Richtung ist dagegen wesentlich unempfindlicher: $f^{220}_{\mathrm{Ge}}=0.989$ (Idealwert[7]: 1). Für $n_{\mathrm{sub}}>3$ ist der dazugehörige Wert $\Phi^{220}_{\mathrm{Ge}}=1.047$. Abbildung 1.5 illustriert die Situation.

[7] Bei Vernachlässigung des Debye-Waller-Faktors

1.4 Crystal Truncation Rods

Die Beugung von Röntgenlicht an Kristallen führt zu scharfen Interferenzmaxima an diskreten Punkten im reziproken Raum — ein weithin bekanntes Phänomen, das durch die *kinematische Beugungstheorie* beschrieben werden kann und so in der Vergangenheit die röntgenographische Strukturbestimmung vieler Kristalle erlaubt hat. Doch auch zwischen diesen scharfen Reflexen wird die Intensität nicht komplett durch destruktive Interferenz ausgelöscht. Die Ursache hierfür ist das Abbrechen der Gitterperiodizität des Kristalls an der Oberfläche. Eine Grundlage zur Beschreibung dieses Effekts bietet ebenfalls die kinematische Theorie.

1.4.1 Kinematische Röntgenbeugung

Weil im Experiment die Abstände zwischen Quelle, Kristall und Detektor groß gegen die Abmessungen des beleuchteten Volumens bzw. gegen die Kohärenzlänge sind, kann die einfallende und die gestreute Strahlung der Wellenlänge λ als ebene Welle mit den Wellenvektoren $\vec{Q}_i$ und $\vec{Q}_f$ beschrieben werden (Fraunhofersche Näherung). Da der Thomsonsche Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung an (freien) geladenen Teilchen der Masse m proportional zu $1/m^2$ ist, kann Streuung an Protonen vernachlässigt werden, und die an einem Volumenelement dV gestreute Amplitude ist proportional zur Elektronendichte ϱ am Orte von dV. In Abhängigkeit vom Streuvektor $\vec{Q} = \vec{Q}_f - \vec{Q}_i$ wird diese Amplitude – unter Vernachlässigung von Mehrfachstreuung und Abschwächung der einfallenden Strahlung durch Abbeugung (Extinktion) und durch Absorption – als Superposition der Einzelstreuprozesse geschrieben:

$$A(\vec{Q}) \propto \int d^3r\, \varrho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} = \sum_n e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_n} \int d^3r\, \varrho_n(\vec{r}-\vec{r}_n) e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_n)} = \sum_n e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_n} \underbrace{\int d^3r'\, \varrho_n(\vec{r}\,') e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}\,'}}_{f_n^0(\vec{Q})} .$$

Dabei wurde formal die Elektronendichte auf die einzelnen Atome verteilt, über die zu summieren ist. Im Atomverband sind die Elektronen nicht frei, deshalb nimmt man zu den atomaren Streuamplituden $f_n^0(\vec{Q})$ Dispersionskorrekturen hinzu. So erhält man mit der Atomformamplitude $f_n(\vec{Q},\lambda) = f_n^0(\vec{Q}) + f_n'(\lambda) + i f_n''(\lambda)$:

$$A(\vec{Q}) \propto \sum_n f_n e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_n} \quad (\cdot\, e^{-M_n}) \,. \tag{1.28}$$

Mit Hilfe des Debye-Waller-Faktors e^{-M_n} kann der Einfluß der thermischen Vibrationen der Atome beschrieben werden.

Die Translationsinvarianz des Kristalls, von der bisher noch kein Gebrauch gemacht wurde, sorgt für eine Aufspaltung in die Gitteramplitude G und die Strukturamplitude F;

mit den Gittertranslationen $\vec{a}_i$ und den Basisvektoren der Einheitszelle $\vec{\delta}_j$ wird Gl. (1.28) zu:

$$A(\vec{Q}) \propto \underbrace{\sum_{m_1} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{a}_1 m_1} \sum_{m_2} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{a}_2 m_2} \sum_{m_3} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{a}_3 m_3}}_{G(\vec{Q})} \cdot \underbrace{\sum_{n}^{\text{Zelle}} f_n e^{i\vec{Q}\cdot\vec{\delta}_n}}_{F(\vec{Q})} . \tag{1.29}$$

Die Gitteramplitude $G(\vec{Q})$ faktorisiert also in drei Anteile gleicher Form, nämlich geometrische Reihen. Drei wichtige Fälle lassen sich unterscheiden:

$$\begin{aligned}
&\text{Endlicher Streuer:} && \sum_{n=0}^{N-1} e^{iQan} &&= \frac{1-e^{iNQa}}{1-e^{iQa}} \\
&\text{Halbunendlicher Streuer:} && \sum_{n=-\infty}^{0} e^{iQan} &&= \frac{1}{1-e^{-iQa}} \\
&\text{Unendlicher Streuer:} && \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{iQan} &&\propto \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta(Q - k\frac{2\pi}{a})
\end{aligned} \tag{1.30}$$

Der ideale, unendliche Kristall ist in allen drei Richtungen ein unendlicher Streuer, deshalb ist die Gitteramplitude nur an reziproken Gitterpunkten G_{hkl} von Null verschieden:

$$G_{\text{ideal}}(\vec{Q}) \propto \sum_{hkl} \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{hkl}) .$$

Dies ist eine alternative Formulierung der Laue-Gleichung $\vec{Q}_f = \vec{Q}_i + \vec{G}_{hkl}$.

1.4.2 Anwendung auf Oberflächen und dünne Schichten

In der Oberflächenphysik kann der Kristall in Richtung parallel zur Oberfläche weiterhin als unendlich angenommen werden, senkrecht dazu muß er jedoch als halbunendlich oder im Falle z. B. eines epitaktischen Filmes sogar als endlich betrachtet werden:

$$G(\vec{Q}) \propto \sum_{n_\parallel} \delta(\vec{Q}_\parallel - \vec{G}_{n_\parallel}) \cdot \sum_{n_\perp} e^{iQ_\perp a_\perp n_\perp} .$$

Die Intensitätsverteilung im reziproken Raum ist also lateral diskret, vertikal jedoch kontinuierlich. Statt einzelner Punkte im reziproken Raum ergeben sich demnach Linien senkrecht zur Oberfläche. Die Existenz dieser Linien oder Stangen wurde übrigens schon 1936 von M. von Laue vorausgesagt [27], der von „stachelartigen Auswüchsen“ sprach — eine heute eher unübliche Bezeichnungsweise. Dieses Phänomen ähnelt dem Stangenwald in der Elektronenbeugung, jedoch zeigen die Stangen in der Röntgenbeugung allgemein

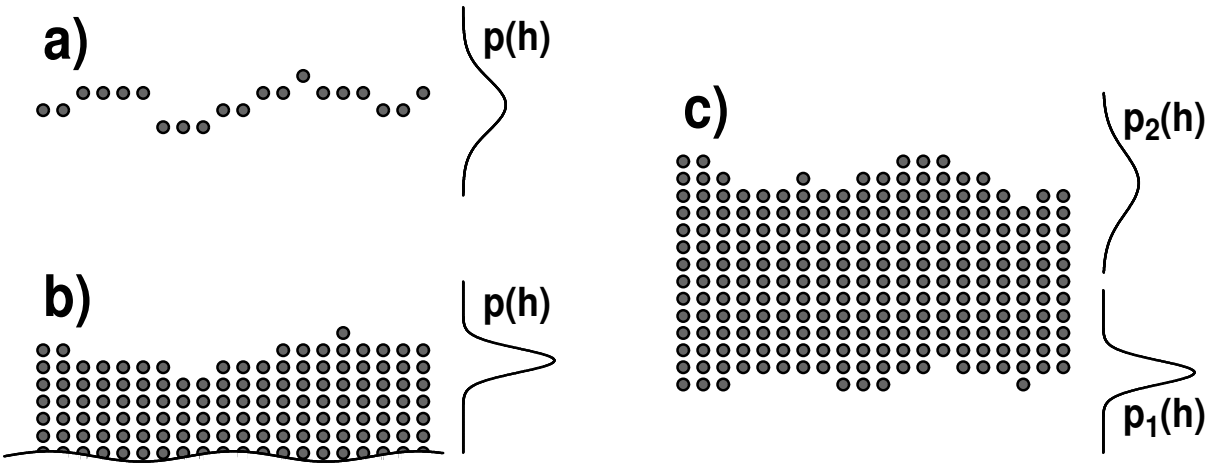


Abbildung 1.6: Illustration von Höhenverteilungen a) für „rauhe Monolage," b) für rauhe Kristalloberfläche, c) für rauhen Film (zwei Grenzflächen).

eine viel stärkere Dynamik: I. K. Robinson, der auch die Bezeichnung *crystal truncation rods* einführte, zeigte [28], daß die Intensität zwischen den Reflexen um etwa 5 Größenordnungen gegenüber den Braggpunkten verringert ist. Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich besonders für die Untersuchung von Ober- und Grenzflächen von dünnen Filmen [29] oder auch vergrabenen Schichten [30].

Besonders empfindlich reagiert CTR auf Rauhigkeiten, wie im folgenden gezeigt wird. Der Streuvektor $\vec{Q}$ wird dabei als senkrecht zur Oberfläche gerichtet angenommen, so daß nur vertikale Atomverteilungen eine Rolle spielen.

Zunächst werde eine „rauhe Monolage" mit Höhenverteilung $p(h)$ betrachtet, wie in Abb. 1.6 a) dargestellt. $<h> = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} p(h)\, h$ bezeichne den Mittelwert der Verteilung, $\sigma = (<(h-<h>)^2>)^{1/2}$ ihre Standardabweichung. Für ein δ-förmiges $p(h)$ ist die Gitteramplitude einer Monolage offenbar einfach $G_{\mathrm{ML}}(Q) = \exp(iQa<h>)$, ansonsten muß gewichtet gemittelt werden:

$$G_{\mathrm{ML}}(Q) = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} p(h)\, e^{iQah} = \mathcal{R}_{\{p\}}(Q)\, e^{iQa<h>} \,. \tag{1.31}$$

Der Q-abhängige Faktor $\mathcal{R}_{\{p\}}(Q)$ beschreibt den Einfluß der Rauhigkeit und ist offenbar die diskrete Fouriertransformierte der mittelwertbereinigten Höhenverteilung. Für symmetrische Höhenverteilungen $p(<h> + h) = p(<h> - h)$ ist $\mathcal{R}_{\{p\}}(Q) = \mathcal{R}^{\star}_{\{p\}}(-Q)$ reell, so daß die Phase von G_{ML} durch die Rauhigkeit nicht beeinflußt wird. Nimmt man beispielsweise die Höhenfunktion als normalverteilt [31] an, also

$$p(h) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2}(h-<h>)^2/\sigma^2} \,, \qquad \text{dann folgt} \qquad \mathcal{R}_{\{p\}}(Q) \approx e^{-\frac{1}{2}q^2a^2\sigma^2} \,, \tag{1.32}$$

wovon man sich überzeugen kann, indem man $p(h)$ aus Gl. (1.32) in Gl. (1.31) einsetzt und die Summe durch das entsprechende Integral nähert oder die komplexe Exponentialfunktion bis zur quadratischen Ordnung entwickelt. Beide Näherungen sind um so besser, je kleiner das Argument der Exponentialfunktion ist. Aufgrund ihrer Periodizität kann man dies erreichen, indem man statt des Streuvektorbetrages Q die Abweichung $q = Q - G$ vom nächstliegenden Braggreflex $G = n \cdot 2\pi/a$ verwendet.

Im Abb. 1.6 b) ist die rauhe Oberfläche eines halbunendlichen Kristalls skizziert. Hierfür erhält man als Gitteramplitude

$$G_{\text{Kristall}} = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} p(h) \sum_{n=-\infty}^{h} e^{iQan} = \frac{\mathcal{R}_{\{p\}}(-Q)\, e^{iQa<h>}}{1 - e^{-iQa}}\,, \tag{1.33}$$

wie eine kurze Rechnung unter Verwendung der Gleichungen (1.30) und Gl. (1.31) ergibt.

Genauso einfach berechnet man die Gitteramplitude für einen dünnen Film, wobei jedoch aufgrund der zwei Grenzflächen mit zwei verschiedenen Höhenverteilungen $p_1(h)$ und $p_2(h)$ der Ansatz lauten muß:

$$G_{\text{Film}} = \sum_{h_1,h_2=-\infty}^{+\infty} p_1(h_1)\, p_2(h_2) \sum_{n=h_1}^{h_2} e^{iQan} = \frac{\mathcal{R}_{\{p_1\}}(Q)\, e^{iQa<h>_1} - \mathcal{R}_{\{p_2\}}(Q)\, e^{iQa<h>_2}}{1 - e^{iQa}}\,. \tag{1.34}$$

Mit $<h>_1$ bzw. $<h>_2$ sind dabei die Mittelwerte der Verteilungen $p_1(h)$ bzw. $p_2(h)$ gemeint.

Ein System aus Substrat und epitaktischen Film läßt sich nun durch Addition der Terme aus Gl. (1.33) und (1.34) modellieren, wobei jeder Term mit der entsprechenden Strukturamplitude $F(Q)$ multipliziert werden muß, die sich für einfache atomare Lagen auf die Atomformamplitude $f(Q)$ reduziert. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 1.7 einige beispielhafte Intensitätsverläufe dargestellt. Verwendet wurden die Strukturamplituden und Lagenabstände für Si(111) und Ge(111), und die Rauhigkeit wurde gemäß Gl. (1.32) beschrieben, wobei die Oberflächenrauhigkeit des Si-Substrats und die Rauhigkeit der „unteren“ Grenzfläche des Ge-Films stets gleichgesetzt wurden (σ_{inter}). Die jeweiligen Werte für σ_{inter} und die Oberflächenrauhigkeit des Ge-Films σ_{surf} sind ebenfalls in Abb. 1.7 angegeben. In allen Kurven ist ein scharfer Substratreflex bei $Q = G_{111,\text{Si}}$ zu sehen, außerdem die typischen, sinusförmigen Oszillationen (logarithmische Darstellung!) eines endlichen Streuers mit Hauptmaximum bei $Q = G_{111,\text{Ge}}$. Durch Rauhigkeit werden diese Oszillationen zu größeren Werten von $|Q - G_{111}|$ immer stärker gedämpft. Die dargestellten Kurven sollen einen qualitativen Eindruck davon vermitteln, wie empfindlich CTR auf Rauhigkeiten reagiert.

Eine gewisse Unwägbarkeit bei der Modellierung der Intensität, die letztendlich ja zur quantitiven Auswertung von gemessenen Daten geeignet sein soll, ist die tatsächliche Gestalt der Höhenverteilung. Bei geringen Rauhigkeiten jedoch ist die Höhenfunktion

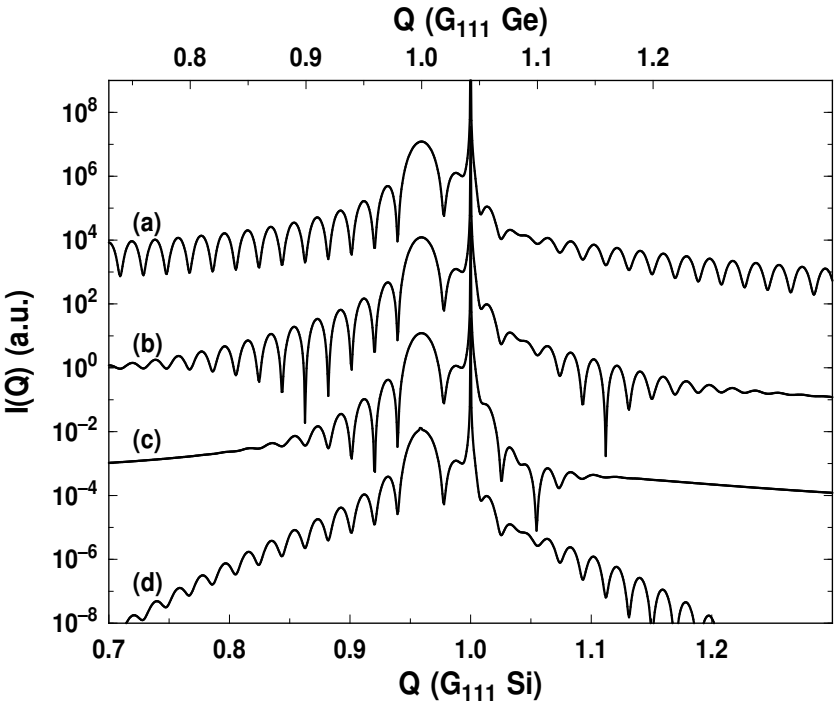


Abbildung 1.7:
Berechnete CTR-Kurven, jeweils für 50 BL Ge auf Si(111) mit verschiedenen Rauhigkeiten:
(a): σ_{inter}=0, σ_{surf}= 0,
(b): σ_{inter}=0, σ_{surf}= 5 Å,
(c): σ_{inter}=0, σ_{surf}=10 Å,
(d): σ_{inter}=5 Å, σ_{surf}= 5 Å.
Mit wachsendem σ_{surf} werden die Oszillationen stark gedämpft. Durch σ_{inter} wird die Intensität mit wachsendem Abstand vom Braggreflex zusätzlich verringert.

sehr scharf, und der Ansatz einer Normalverteilung wird eine gute Beschreibung liefern, denn für beliebig scharfe $p(h)$ kann die Dämpfung der Amplitude durch $\mathcal{R}_{\{p\}}(Q)$ über einen weiten Q-Bereich beliebig gut mit $1 - \frac{1}{2}q^2a^2\sigma^2$ genähert werden, was nur noch von der Standardabweichung σ von $p(h)$ abhängt und nicht mehr von der speziellen funktionalen Gestalt von $p(h)$. Bei sehr hohen Rauhigkeiten dagegen werden sich Abweichungen der tatsächlichen Höhenverteilung von der Normalverteilung quantitativ und unter Umständen auch in gewissem Maße qualitativ bemerkbar machen. Nichtsdestoweniger bewirkt Rauhigkeit immer das Dämpfen der Amplitude abseits der Reflexe, denn nach Gl. 1.31 kann nur eine absolut scharf definierte Schicht gleichmäßig in die ganze Brillouinzone streuen.

1.5 Stehende Röntgenwellenfelder *(X-ray Standing Waves)*

Die Methode der stehenden Röntgenwellenfelder (XSW) erlaubt die Ortsbestimmung von Atomen relativ zum Kristallgitter. Die zu Grunde liegende Idee ist dabei die folgende: Durch die kohärente Überlagerung einer einfallenden mit einer reflektierten ebenen Welle bildet sich immer ein stehendes Wellenfeld (SW), mit Ebenen minimaler und maximaler Intensität (Knoten und Bäuche) parallel zur Reflexionsebene (siehe Abb. 1.8). Die Periodizität des SW ergibt sich aus der Wellenlänge λ der einfallenden und reflektierten Strahlung und dem Einfallswinkel Θ rein geometrisch zu

$$h = \frac{\lambda}{2\sin\Theta}\,. \tag{1.35}$$

Die räumliche Lage der Knoten und Bäuche wird durch die Phasenbeziehung der beiden Wellen zueinander bestimmt. Mißt man nun bei kontinuierlicher Änderung der Phasenbeziehung ein zur lokalen Intensität des Wellenfeldes proportionales, elementspezifisches Signal (z. B. Röntgenfluoreszenz), so wird man in Abhängigkeit der Phasenverschiebung eine Modulation dieses Signals beobachten, woraus Rückschlüsse über die räumliche Verteilung der Atome der entsprechenden Spezies in Richtung senkrecht zur Reflexionsebene gezogen werden können.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung eines SW besteht in der Totalreflexion an der Oberfläche des Kristalls (für Wellenlängen im Röntgenbereich ist der Brechungsindex aller Materialien kleiner als Eins, so daß unterhalb eines kritischen Einfallswinkels Röntgenstrahlung nicht in den Kristall eindringen kann, sondern total reflektiert wird). Die Änderung der Lage (und der Periodizität) des SW läßt sich über den Einfallswinkel erreichen. Eine knappe quantitative Beschreibung findet sich z. B. in [32].

Die in dieser Arbeit verwendete Methode hingegen benutzt zur Erzeugung des stehenden Wellenfeldes die Totalreflexion an Netzebenen des Kristalls (Abstand d) bei Erfüllung der Bragg-Bedingung

$$2d\sin\Theta = n\lambda\,. \tag{1.36}$$

Beim Vergleich mit Gl. (1.35) erkennt man sofort, daß (bei Reflexen erster Ordnung, $n = 1$) das SW die Periodizität der Netzebenen haben muß. Die Verschiebung der Phasenlage des SW wird bei dieser Methode durch Verändern des Einfallswinkels in einem schmalen Bereich um die Bragg-Bedingung herum erreicht. Zur Beschreibung dieses Effektes reicht die kinematische Theorie nicht mehr aus. Vielmehr muß die dynamische Theorie der Röntgenbeugung herangezogen werden, die auf C. G. Darwin, P. P. Ewald und M. von Laue zurückgeht; letzterer formulierte sie in der heute gebräuchlichen Form [33]. Die dynamische Theorie soll hier nur ganz grob umrissen werden; ausführliche Darstellungen finden sich auch in [34, 35]. Die hier dargelegte Betrachtung ist eng an [34] angelehnt.

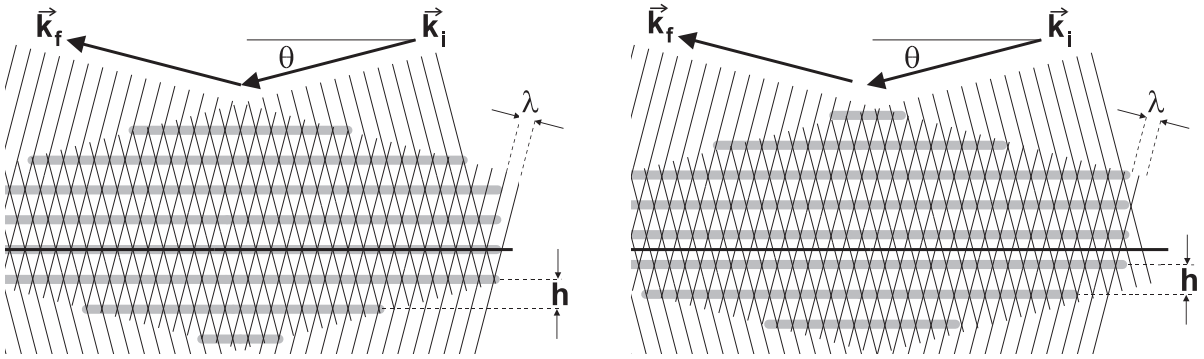


Abbildung 1.8: *Links:* Stehendes Wellenfeld durch Interferenz von einfallender Welle $\vec{k}_i$ und reflektierter Welle $\vec{k}_f$. Die dünnen Linien stellen Orte gleicher Phase des elektrischen Feldes dar (Momentaufnahme); ihre Kreuzungspunkte, wo also die Amplitude maximal ist, wandern mit der Zeit nach links und definieren so im zeitlichen Mittel Ebenen maximaler Intensität (grau unterlegt). Deren Abstände betragen $h = \lambda/2 \sin\Theta$. *Rechts:* Durch Phasenverschiebung der reflektierten Welle (hier $+\pi$) verschiebt sich die Lage des stehenden Wellenfeldes (um $+h/2$ in Richtung des Streuvektors $\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$).

1.5.1 Dynamische Röntgenbeugung

Das zentrale Problem besteht in der Lösung der Maxwellschen Gleichungen im Kristall und deren Anpassung an die Randbedingungen (Oberfläche). Unter Vernachlässigung der elektrischen Leitfähigkeit bei Frequenzen im Röntgenbereich und für magnetische Permeabilität wie im Vakuum ($\mu = \mu_0$) gilt

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t}\vec{E} \qquad \text{und} \qquad \nabla \times \vec{H} = \frac{\partial}{\partial t}\vec{D}\,. \tag{1.37}$$

Die dielektrische Verschiebung $\vec{D}$ kann durch die dielektrische Konstante κ und die Polarisation $\vec{P}$ ausgedrückt werden:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \kappa \varepsilon_0 \vec{E}.$$

Die Polarisation $\vec{P} = -e_0\, \varrho \vec{x}$ beschreibt die durch das elektrische Feld $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r})e^{i\omega t}$ verursachte Auslenkung $\vec{x}$ der Elektronendichte $\varrho(\vec{r})$ aus ihrer Gleichgewichtslage. Betrachtet man die Elektronen im Atomverband als harmonische Oszillatoren der Eigenfrequenz ω_0 und bestimmt aus der Lösung der Bewegungsgleichung für $x(t)$ die Amplitude der durch das elektrische Feld erzwungenen Schwingung mit der Frequenz ω, so folgt daraus für die Polarisation bei $\omega \gg \omega_0$:

$$\vec{P} = -e_0\, \varrho\, \frac{+e_0/m_e}{\omega^2}\, \vec{E}\,, \qquad \text{und somit} \qquad \kappa = 1 - \frac{e_0^2}{m_e \varepsilon_0 \omega^2}\varrho(\vec{r})\,.$$

Die Elektronendichte im idealen Kristall läßt sich in eine Fourierreihe entwickeln, nämlich

$$\varrho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{Zelle}}} \sum_H F_H e^{-2\pi i \vec{H}\cdot\vec{r}}\,,$$

damit ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante

$$\kappa = 1 - \Gamma \sum_H F_H e^{-2\pi i \vec{H}\cdot\vec{r}} \,. \tag{1.38}$$

Die Fourierkoeffizienten F_H sind die Strukturamplituden $F(\vec{Q} = 2\pi\vec{H})$ aus Gl. (1.29) und $\Gamma = \dfrac{e^2}{m_e \varepsilon_0 \omega^2 V_{\text{Zelle}}}$ eine bloße Zahl, typischerweise in einer Größenordnung von etwa 10^{-7}.

Nach Gl. (1.38) ist die dielektrische Konstante eine schnell mit dem Ort variierende Funktion. Ihr Mittelwert $\overline{\kappa}$ ergibt sich aus dem konstanten Term der Entwicklung. Der mittlere Brechungsindex $\overline{n}$ ist dann

$$\overline{n} = \sqrt{\overline{\kappa}} = \sqrt{1 - \Gamma F_0} \approx 1 - \frac{1}{2}\Gamma F_0 \,. \tag{1.39}$$

Auch die ortsabhängigen Anteile der Felder $\vec{E}$, $\vec{D}$ und $\vec{H}$ können im Kristall nach ebenen Wellen entwickelt werden, für das elektrische Feld z. B.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_H \vec{E}_H e^{-2\pi i \vec{K}_H \cdot \vec{r}} \, e^{i\omega t} \,,$$

wobei $\vec{K}_H$ den Wellenvektor *im Kristall* darstellt. Aus Impulserhaltungsgründen gilt dabei die Laue-Gleichung

$$\vec{K}_H = \vec{K}_0 + \vec{H} \,.$$

Setzt man die Reihenentwicklungen für die Felder und die dielektrische Konstante in die Maxwellschen Gleichungen (1.37) ein, so führt eine längere Rechnung schließlich auf ein System unendlich vieler linearer homogener Gleichungen in den Fourierkomponenten $\vec{E}_H$, durch die jede Komponente mit jeder anderen verknüpft wird. Die Lösbarkeitsbedingung ist das Verschwinden der (unendlichen) Determinante.

Der hier relevante Fall der Braggreflexion läßt sich beschreiben, indem außer dem einfallenden Strahl (E_0) nur *ein* gebeugter Strahl (E_H) berücksichtigt und alle anderen Komponenten des Wellenfeldes vernachlässigt werden. In diesem Zweistrahlfall vereinfacht sich das zu lösende Gleichungssystem zu

$$\begin{array}{ccccccc} \left[k^2(1-\Gamma F_0) - (\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)\right] & \vec{E}_0 & - & k^2 P \Gamma F_{\bar{H}} & \vec{E}_H & = & 0 \,, \\ -k^2 P \Gamma F_H & \vec{E}_0 & + & \left[k^2(1-\Gamma F_0) - (\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H)\right] & \vec{E}_H & = & 0 \,. \end{array} \tag{1.40}$$

Hierbei ist $2\pi k = \omega/c$ der Betrag des Wellenvektors im Vakuum und $P = 1$ für σ-Polarisation bzw. $P = \cos(2\Theta)$ für π-Polarisation. Die Forderung nach Verschwinden der Determinante ist äquivalent zu

$$\xi_0 \xi_H = \frac{1}{4} k^2 P^2 \Gamma^2 F_H F_{\bar{H}} \tag{1.41}$$

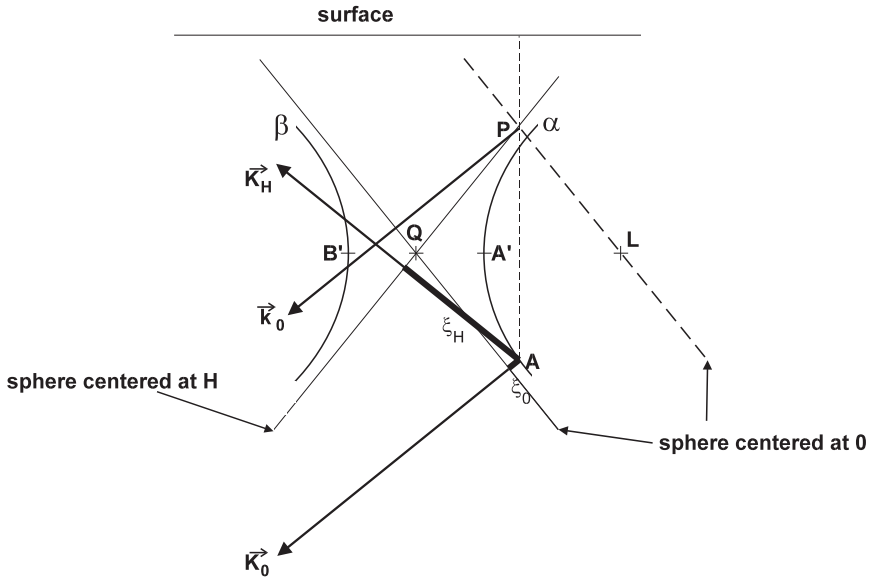


Abbildung 1.9: Zur Dispersionsfläche. Der Laue-Punkt L ist der Schnittpunkt zweier Kugeln (in diesem stark vergrößerten Auschnitt Geradenstücke) mit Radius k um 0 und H. Nur dort kommt es nach der kinematischen Theorie zur Reflexion. Der Punkt Q ist Schnittpunkt zweier Kugeln mit dem Radius $k\overline{n}$. Alle möglichen Anregungspunkte für zwei Strahlen im Kristall liegen auf den hyperbelförmigen Zweigen der Dispersionsfläche, die sich asymptotisch den Kugeln durch Q nähern. Die Größen ξ_0 und ξ_H aus Gl. (1.42) sind die senkrechten Abstände der Dispersionfläche von diesen Kugeln. Bei einem Wellenvektor $\vec{k}_0 = \vec{P0}$ im Vakuum findet man den zugehörigen Anregungspunkt A, indem man den Schnittpunkt aus der Oberflächennormale durch P mit der Dispersionsfläche sucht (die Tangentialkomponente darf sich an der Oberfläche nicht ändern). Im Falle der Bragg-Reflexion können aus Energieerhaltungsgründen nur Wellen im Kristall angeregt werden, für die $\vec{K}_0$ in den Kristall hinein zeigt. Daher ist auf dem α-Zweig nur der untere Schnittpunkt (A) angeregt. Verschiebt man P weiter weg vom Laue-Punkt, so verschiebt sich A auf der Dispersionfläche in Richtung A'. Verschiebt man P weiter, so gibt es für einen gewissen Winkelbereich (Darwinbreite) keinen Schnittpunkt mit der Dispersionsfläche. Hier sind keine reellen Lösungen vorhanden, es kommt zur Totalreflexion (bei Vernachlässigung der Absorption). Bei noch weiterer Verschiebung von P werden schließlich Punkte auf der oberen Hälfte des β-Zweiges angeregt.

mit

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \frac{1}{2k}\,[\,\vec{K}_0\cdot\vec{K}_0 - k^2(1-\Gamma F_0)\,] \;\approx\; |\vec{K}_0| - k(1-\tfrac{1}{2}\Gamma F_0)\,, \\ \xi_H &= \frac{1}{2k}\,[\vec{K}_H\cdot\vec{K}_H - k^2(1-\Gamma F_0)] \;\approx\; |\vec{K}_H| - k(1-\tfrac{1}{2}\Gamma F_0)\,. \end{aligned} \tag{1.42}$$

Die letzten Näherungen sind berechtigt wegen $|\vec{K}_0|, |\vec{K}_H| \approx k$. Ein Vergleich mit Gl. (1.39) zeigt, daß die ξ die Abweichung der Beträge der Wellenvektoren $|\vec{K}_{0,H}|$ im Kristall vom Wert $k\overline{n}$ sind, also vom Wellenvektorbetrag im Vakuum, multipliziert mit dem mittleren Brechungsindex. Alle reellen Lösungen für das Auftreten genau eines abgebeugten Strahls liegen auf der durch Gl. (1.41) beschriebenen Fläche im reziproken Raum, der *Dispersionsfläche*, die aus zwei Zweigen besteht (siehe Abb. 1.9).

Bezeichnet $\Delta\Theta = \Theta - \Theta_B$ die Abweichung des Einfallswinkels vom Bragg-Winkel und ψ_i bzw. ψ_f den Winkel des einfallenden bzw. des gebeugten Strahls mit der Oberfläche, so kann man nach Einführung des Asymmetriefaktors b und einer verallgemeinerten Winkelvariablen η gemäß

$$b = -\frac{\sin(\psi_i)}{\sin(\psi_f)} \qquad \text{und} \qquad \eta = \frac{b\Delta\Theta\sin(2\Theta_B) + \frac{1}{2}\Gamma F_0(1-b)}{\Gamma|P|\sqrt{|b|}\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}} \tag{1.43}$$

schreiben:

$$\xi_0 = \frac{1}{2}k\Gamma|P|\frac{1}{\sqrt{|b|}}\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}\left(\eta \pm \sqrt{\eta^2-1}\right)^{-1}, \tag{1.44}$$

$$\xi_H = \frac{1}{2}k\Gamma|P|\sqrt{|b|}\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}\left(\eta \pm \sqrt{\eta^2-1}\right)^{-1}; \tag{1.45}$$

hierbei gilt das Pluszeichen auf dem β-Zweig, das Minuszeichen auf dem α-Zweig. Das Verhältnis der Amplituden E_H/E_0 läßt sich damit und unter Verwendung von (1.40) und (1.42) ausdrücken als:

$$\frac{E_H}{E_0} = -\frac{|P|}{P}\sqrt{|b|}\sqrt{\frac{F_H}{F_{\bar{H}}}}\left(\eta \pm \sqrt{\eta^2-1}\right). \tag{1.46}$$

Eine Vereinfachung dieses Ausdrucks ergibt sich bei zentrosymmetrischen Kristallen ($F_H = F_{\bar{H}}$), bei Verwendung von σ-Polarisation (P=1) und für $|b| = 1$; bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten waren alle diese Voraussetzungen erfüllt. Dann ist

$$\frac{E_H}{E_0} = -\eta \pm \sqrt{\eta^2-1}\,. \tag{1.47}$$

Die Reflektivität R erhält man dann aus $R = \left|\frac{E_H}{E_0}\right|^2$.

1.5.2 XSW in Braggreflexion

Beschreibt man das Verhältnis der Amplituden von Bragg-reflektierter und einfallender Welle durch Reflektivität R und Phase ν, also

$$\frac{E_H}{E_0} = \sqrt{R}e^{i\nu},$$

so ist die Intensität des Feldes am Orte $\vec{r}$ gegeben durch

$$I(\vec{r}) = \left|E_0 e^{-2\pi i\vec{K}_0\cdot\vec{r}} + E_H e^{-2\pi i\vec{K}_H\cdot\vec{r}}\right|^2 = I_0\left(1 + R + 2\sqrt{R}\cos(\nu - 2\pi i\vec{H}\cdot\vec{r})\right).$$

Betrachtet man nun ein Ensemble von N gleichen Atomen, von denen jedes ein inelastisches Signal Y_j proportional zur lokalen Intensität an seinem Orte $\vec{r}_j$ abgibt, so beobachtet man im Experiment die Summe dieser Einzelsignale:

$$Y = \sum_j Y_j \propto \sum_j I(\vec{r}_j) \propto 1 + R + 2\sqrt{R} f_c \cos(\nu - 2\pi\Phi_c) \stackrel{\text{def}}{=} Y_N . \tag{1.48}$$

Für XSW-Experimente ist dabei nur die normierte Ausbeute Y_N von Belang. Wie sich leicht zeigen läßt, sind die Zahlen f_c (*kohärente Fraktion*) und Φ_c (*kohärente Position*) der Betrag und die Phase der H-ten Fourierkomponente der atomaren Verteilungsfunktion:

$$A_H = \frac{1}{N} \sum_n e^{2\pi i \vec{H}\cdot\vec{r}_n} = f_c e^{2\pi i \Phi_c} . \tag{1.49}$$

Hierbei sind die Atome punktförmig angenommen; in der Realität ist die Elektronendichte der Atome räumlich ausgedehnt. Für inelastische Signale, die auf der Photoabsorption beruhen (z. B. Fluoreszenz oder Photoelektronen) kann diese räumliche Ausdehnung jedoch im Rahmen der Dipolnäherung [36] vernachlässigt werden, erst recht für die Absorption in tiefliegenden Rumpfniveaus und nicht zu hohe Photonenenergien und Reflexordnungen. Eine weitere Vernachlässigung betrifft den Einfluß der Absorption der Primärstrahlung und die Abschwächung des Sekundärsignals mit zunehmender Tiefe von $\vec{r}_n$ unter der Oberfläche. Diese Effekte müssen bei der Untersuchung vergrabenener Schichten oder Volumenproben berücksichtigt werden, ebenso bei Adsorbatschichten, deren Dicke nicht klein gegen die Absorptionslänge der einfallenden Strahlung und gegen die Ausdringtiefe des benutzten Sekundärsignals sind. Bei der Röntgenfluoreszenz nach Photoabsorption in dünnen, nicht vergrabenen epitaktischen Schichten spielen sie keine Rolle.

Die Interpretation von Gl. (1.48) wird besonders einfach für $f_c = 1$. Dies ist genau dann der Fall, wenn alle Summanden $\exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_n)$ in (1.49) identisch sind, die Koordinaten aller Atome $h_n = \vec{H}\cdot\vec{r}_n/|\vec{H}|$ entlang $\vec{H}$ also gleich sind. Dann ist offenbar $h_n = d_H \cdot \Phi_c$ mit dem Netzebenenabstand $d_H = 1/|H|$, und Φ_c gibt direkt diese eine Koordinate an (daher der Name „kohärente Position“). Allerdings ist diese Positionsbestimmung nicht ganz eindeutig: aufgrund der Periodizität der komplexen Exponentialfunktionen in Gl. (1.49) sind alle Koordinaten h_n, die sich um ganze Vielfache von d_H voneinander unterscheiden, äquivalent; die Position kann also nur modulo d_H bestimmt werden. Diese Mehrdeutigkeit läßt sich aber in der Praxis meistens durch Annahmen beispielsweise über physikalisch sinnvolle Bindungslängen zwischen Substrat- und Adsorbatatomen ausräumen.

Spätestens an dieser Stelle drängt sich die Frage auf, wie man aus Φ_c auf die tatsächliche Lage der Atome schließen kann, d. h. wo der Ursprung für die Koordinaten h_n hinzulegen ist. Wie in [37] gezeigt wird, ergibt sich der Nullpunkt der durch das Wellenfeld erzeugten „Meßlatte“ aus der Phase β_H der Strukturamplitude $F_H = |F_H| \exp(i\beta_H)$: Es gilt $\Phi_c = 0$ genau in denjenigen Ebenen senkrecht zu $\vec{H}$, die $d_H \cdot \beta_H/2\pi$ in Richtung $\vec{H}$ vom Ursprung $\vec{R}_0$ der Einheitszelle entfernt liegen. Dies sind die sogenannten *Beugungsebenen*. Die Lage

der Beugungsebenen ist physikalisch festgelegt und hängt nicht von der speziellen Wahl von $\vec{R}_0$ ab: Jede beliebige Verschiebung von $\vec{R}_0$ wird durch eine entsprechende Änderung der Phase β_H der (nach der Verschiebung neu zu berechnenden) Strukturamplitude kompensiert. Beispielsweise ergibt sich aus der Geometrie des Diamantgitters die Lage der (111)-Beugungsebenen in der Mitte zwischen den beiden Hälften der Doppellagen (siehe Skizze in Tabelle 3.1 auf Seite 60; dort sind die (111)-Beugungsebenen mit Abstand d_{111} gestrichelt eingezeichnet)[8].

Verteilen sich die Atome auf zwei oder mehr nicht-äquivalente Positionen, wie dies etwa bei den Atomen im Diamantgitter bezüglich der (111)-Richtung der Fall ist (siehe Tabelle 3.1), so wird $f_c < 1$, in dem gerade angeführten Spezialfall $f_c = \frac{1}{2}[\exp(2\pi i|\vec{H}_{111}| \cdot \frac{1}{8}d_{111}) + \exp(-2\pi i|\vec{H}_{111}| \cdot \frac{1}{8}d_{111})] = \cos(\pi/4) = 1/\sqrt{2}$. Die kohärente Position in diesem Beispiel ist Φ_c=0, jedoch liegt keines der Atome auf der durch Φ_c gegebenen Position; daher ist die oft anzutreffende Formulierung, daß f_c den Anteil der Atome auf der Position Φ_c angebe, nicht korrekt. Sie stimmt nur dann, wenn N_1 Atome auf äquivalenten Positionen und N_2 Atome statistisch entlang $\vec{H}$ verteilt vorliegen. Die Beiträge der *ungeordneten Fraktion* $N_2/(N_1 + N_2)$ zu A_H mitteln sich zu Null, so daß Φ_c nach wie vor durch die Position der Atome der *geordnete Fraktion* $N_1/(N_1 + N_2)$ gegeben ist und der Wert von $f_c = N_1/(N_1 + N_2)$ gleich dem der geordneten Fraktion wird.

Ebenso wie statische Unordnung führen auch thermische Schwingungen zu einer (meist geringfügigen) Erniedrigung der kohärenten Fraktion, die sich somit in drei Faktoren zerlegen läßt:

$$f_{c,H} = a_H C D_H \, .$$

Der geometrische Beitrag ist in a_H enthalten, C bezeichnet die geordnete Fraktion, und $D_H = \exp(-2\pi^2 \overline{u_H^2}/d_H^2)$ ist der Debye-Waller-Faktor, hier durch das mittlere Quadrat der Schwingungsamplitude $\overline{u_H^2}$ in Richtung $\vec{H}$ ausgedrückt [38].

Abb. 1.10 zeigt eine typische Reflexionskurve R und die Phasenverschiebung ν in Abhängigkeit von der Abweichung des Einfallswinkels vom Braggwinkel $\Theta - \Theta_B$, berechnet nach der dynamischen Theorie. Für Θ deutlich kleiner als Θ_B ist $\nu = \pi$, und die Bäuche des stehenden Wellenfeldes liegen genau zwischen den Beugungsebenen; für Einfallswinkel weit oberhalb des Braggwinkels ist $\nu = 0$, und die Bäuche liegen genau auf den Beugungsebenen. Innerhalb des Braggreflexionsbereiches also bewegt sich die Lage des stehenden Wellenfeldes um $d_H/2$ in den Kristall hinein. Wenn dabei die Bäuche bzw. Knoten über Atome mit einer kohärenten Position Φ_c hinwegstreichen, ergibt sich, grob gesprochen, ein Maximum bzw. Minimum im Sekundärsignal; genau genommen muß dabei gemäß

[8] Neben der Geometrie der Einheitszelle geht auch die Phase der Atomformamplituden in die Phase der Strukturamplituden ein. Hierdurch kann sich eine energieabhängige Verschiebung der Beugungsebenen ergeben, wie für GaAs in [37] demonstriert wird. Auch wenn der Kristall aus Atomen nur eines Elements besteht, können sich über den f''-Term (Absorption) kleine Verschiebungen ergeben. Für Silizium können diese Korrekturen bei den in dieser Arbeit verwendeten Photonenenergien weit jenseits der Si-Absorptionskanten jedoch vernachlässigt werden.

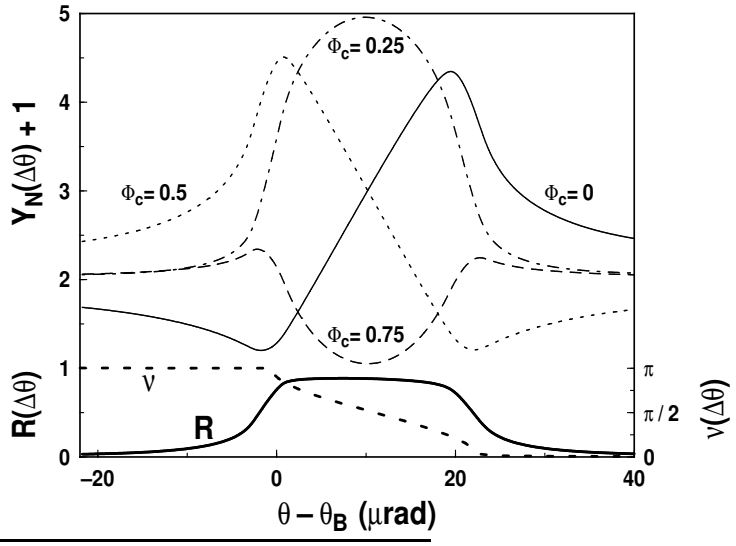


Abbildung 1.10: Berechnete Reflexionskurve für Si(111)-Braggreflexion bei 12 keV. Dargestellt sind auch die Phase ν des stehenden Wellenfeldes sowie normierte Sekundärsignale Y_N für einige Werte von Φ_c, jeweils mit $f_c = 1$. (Hier der Übersicht halber um Eins nach oben verschoben.)

Gl. (1.48) natürlich auch der Reflektivitätsverlauf berücksichtigt werden. So kommt es in Abhängigkeit von Φ_c zu den sehr unterschiedlichen Kurvenformen in Abb. 1.10, wodurch ein Eindruck für die Empfindlichkeit dieser Methode auf die Atompositionen verliehen wird: Unter günstigen Bedingungen beträgt die experimentelle Auflösung typischerweise $\Delta\Phi_c \sim 0.01 d_H$. Bei sehr kleinen kohärenten Fraktionen f_c nähern sich allerdings alle Kurven immer mehr $Y_N = 1 + R$ an (siehe Gl. (1.48)), und die kohärente Position wird weniger signifikant.

Die Bestimmung von Φ_c und f_c aus einer einzigen Messung liefert nur Information über die Verteilung der betrachteten Atome in Richtung des reziproken Gittervektors $\vec{H}$ des verwendeten Braggreflexes. Durch Messung in drei linear unabhängigen Richtungen erhält man dreidimensionale Information. Bisweilen reichen hierfür auch Messungen in zwei verschiedenen Richtungen aus; die „dritte Koordinate“ ergibt sich dann aus der Symmetrie der Oberfläche, die mit anderen Methoden (z. B. LEED) leicht zu ermitteln ist. Zeigen bei einfachen Adsorbatsystemen alle Messungen hohe kohärente Fraktionen nahe Eins, so belegen die Atome der betreffenden Spezies bezüglich des Kristallgitters den gleichen Platz, der durch Triangulation der einzelnen Koordinaten direkt bestimmt werden kann. Bei komplizierteren Systemen oder geringen Fraktionen, oder wenn nur in einer Richtung gemessen wird, benötigt man Strukturmodelle der Systeme, die dann auf Grund der XSW-Ergebnisse bestätigt oder verworfen werden können, so daß am Ende oft nur ein einziges physikalisch sinnvolles Modell übrig bleibt. Eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Methode der stehenden Röntgenwellenfelder ist in [32] und auch in [39] gegeben.

1.6 Photostimulierte Desorption (PSD)

Wenn bei XSW-Experimenten die Knoten und Bäuche des stehenden Wellenfeldes über die Atome hinwegziehen, „verraten“ sie sich durch die mehr oder weniger starke Aussendung verschiedener inelastischer Signale, die man nach Abschnitt 1.5 zu ihrer Ortsbestimmung benutzen kann. Hier bieten sich verschiedene Möglichkeiten an:

Am weitesten verbreitet ist die Messung der charakteristischen Röntgenfluoreszenz, die sowohl für die Untersuchung des Kristallvolumens selbst als auch für vergrabene Schichten oder Adsorbatsysteme geeignet ist; die Oberflächenempfindlichkeit muß dabei durch den Elemente-Kontrast erreicht werden. Je leichter das zu untersuchende Element ist, desto mehr wird die Fluoreszenz vom Konkurrenzprozeß, dem Auger-Zerfall, in den Hintergrund gedrängt. Für die Untersuchung von leichten Elementen sind daher Photo- und Auger-Elektronensignale besser geeignet. Diese Methode ist von sich aus auch oberflächenempfindlicher. Eine weniger gebräuchliche Methode schließlich stellt die Detektion von desorbierenden Atomen oder Ionen dar. Hierdurch ist sicherlich die höchste Oberflächenempfindlichkeit gegeben. Zudem lassen sich damit auch die allerleichtesten Elemente untersuchen, wie z. B. Wasserstoff, welcher für die anderen genannten Methoden unzugänglich ist.

Der Aussendung von Fluoreszenzphotonen, Photo- und Auger-Elektronen liegt der fundamentale Prozeß der Photoabsorption zugrunde. Dagegen sind die physikalischen Mechanismen, die zur Desorption eines Teilchens führt, weniger offensichtlich — nichtsdestoweniger ist ein zumindest teilweises Verständnis zur Interpretation von Meßergebnissen notwendig. Tatsächlich können die bei der photonenstimulierten Desorption ablaufenden Vorgänge von System zu System völlig unterschiedlich sein; daher existieren auch die verschiedensten theoretischen Modelle zur Beschreibung dieses Phänomens, von denen hier nur einige wenige kurz vorgestellt werden sollen[9]. Allen Modellen gemein ist, daß am Anfang des Desorptionsprozesses eine elektronische Anregung stattfindet. Solche desorptionswirksamen Anregungen können auch bei Beschuß mit Elektronen stattfinden (ESD). Deshalb sind die Modelle gleichermaßen auf PSD und ESD anwendbar.

MGR-Modell

Das sogenannte MGR-Modell wurde 1964 zeitgleich von D. Menzel und R. Gomer [42, 43] und von P. A. Redhead [44] vorgeschlagen und kann anhand von Abb. 1.11 erläutert werden. Dargestellt sind verschiedene Potentialverläufe in Abhängigkeit einer Reaktionskoordinate z, die als Abstand zwischen Substrat S und Adsorbat A interpretiert werden kann. Die verschiedenen Kurven entsprechen verschiedenen elektronischen Zuständen des Systems. Elektronische Anregungen finden auf einer Zeitskala von etwa 10^{-16} s bis 10^{-15} s

[9] Übersichtsartikel zu diesem Thema findet man unter [40, 41]

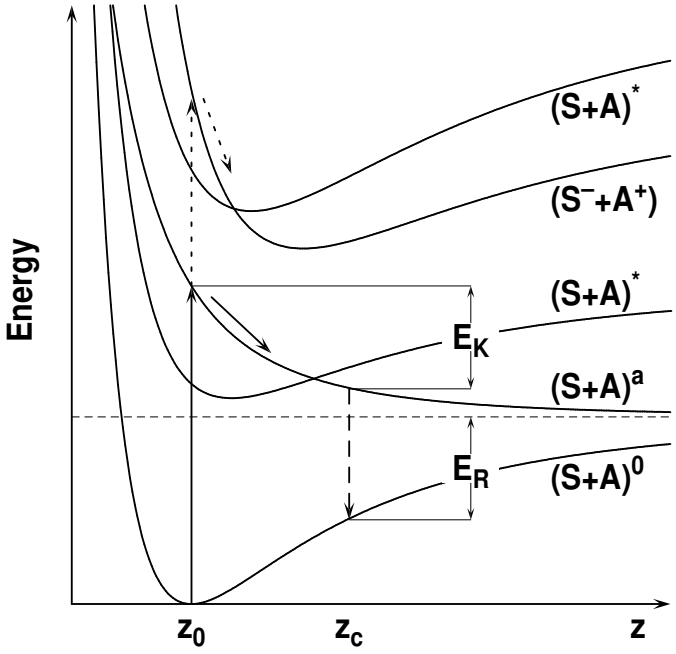


Abbildung 1.11: Zum MGR-Modell. Einige fiktive Potentialkurven für ein ebensolches Substrat+Adsorbat-System:

- Grundzustand $(S+A)^0$,
- angeregte Zustände $(S+A)^\star$,
- antibindender Zustand $(S+A)^a$,
- ionisierter Zustand (S^-+A^+).

Elektronische Übergänge sind vertikal. Nach Übergang von $(S+A)^0$ nach $(S+A)^a$ kann das Adsorbat rechts von z_c nicht mehr durch Rückkehr in den Grundzustand eingefangen werden und desorbiert als Neutralteilchen. Desorption von Ionen geschieht durch Anregung von $(S+A)^0$ nach (S^-+A^+). Nach [40].

statt, Bewegungen der Kerne sind ca. zwei Größenordnungen langsamer. Daher finden elektronische Übergänge vertikal statt (Franck-Condon-Prinzip). Eine solche Valenzanregung vom Grundzustand in einen antibindenden Zustand ist eingezeichnet. Nach Anregung entfernt sich das Adsorbat im repulsiven Potential mit zunehmender kinetischer Energie vom Substrat. Während dieser Kernbewegung kann die elektronische Anregung auch wieder zerfallen (gestrichelter Pfeil). Erfolgt dieser Zerfall erst jenseits der kritischen Entfernung z_c, so reicht die kinetische Energie E_K aus, um die restliche Barriere E_R zu überwinden. Wenn $R(z)$ die Zerfallsrate bezeichnet, dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß im Intervall Δt *kein* Zerfall stattfindet, offenbar[10] $\exp(-R\Delta t)$, und somit die Wahrscheinlichkeit zu entkommen:

$$P_E = \exp\left(-\int_{t(z_0)}^{t(z_c)} dt\, R(t)\right) = \exp\left(-\int_{z_0}^{z_c} dz\, \frac{R(z)}{v(z)}\right) .$$

Die Geschwindigkeit $v(z)$ ergibt sich aus der kinetischen Energie E_K, die das Adsorbatteilchen (Masse M) im repulsiven Potential V^a aufgenommen hat:

$$E_K(z) = \frac{1}{2}Mv(z)^2 = V^a(z_0) - V^a(z).$$

[10] Die Wahrscheinlichkeit, daß in einem N-tel von Δt kein Zerfall stattfindet, ist $(1 - \frac{1}{N}R\Delta t)$, und für die ganze Zeitspanne Δt ist diese Wahrscheinlichkeit dann $\lim_{N\to\infty}\left(1 - \frac{1}{N}R\Delta t\right)^N = e^{-R\Delta t}$.

Damit wird die Wahrscheinlichkeit zu entkommen massenabhängig:

$$P_E = \exp\left(\sqrt{\frac{M}{2}} \cdot \int_{z_0}^{z_c} \frac{R(z)}{V^a(z_0) - V^a(z)}\right) = \exp\left(-\sqrt{M} \cdot C\{V^0, V^a, R\}\right) .$$

Das MGR-Modell sagt also einen Isotopeneffekt voraus, der experimentell auch nachgewiesen wurde, z. B. für CO/W(110) [45, 46] oder Kr/W(110) [47].

Die Desorption von Ionen verläuft im MGR-Modell praktisch genauso wie die für Neutralteilchen. Der einzige wesentliche Unterschied ist, daß die elektronische Anregung direkt in einen ionisierten Zustand führt. Außer dem Wiedereinfang besteht bei desorbierenden Ionen zusätzlich noch die Möglichkeit der Reneutralisation, etwa durch Tunnelprozesse aus dem Substrat, so daß ein anfänglich erzeugtes Ion schließlich auch als Neutralteilchen desorbieren kann.

Reneutralisationsprozesse spielen auch eine wichtige Rolle im **Antoniewicz-Modell** [48], bei dem auch die Desorption neutraler Teilchen über einen ionisierten Zwischenzustand abläuft. Anwendung findet dieses Modell hauptsächlich auf die Desorption von Edelgasen von Metalloberflächen [47, 49].

Auger-stimulierte Desorption (ASD)

Die Grundidee für die Auger-stimulierte Desorption geht auf das **Knotek-Feibelman-Modell** zurück: Bei ESD- (und später auch PSD-) Untersuchungen von Metalloxiden [50, 51] stießen M. L. Knotek und P. J. Feibelman auf Befunde, die mit dem MGR-Modell völlig unvereinbar waren. Sie beobachteten z. B. die Desorption von O^+-Ionen u. a. von TiO_2, einer ionischen Verbindung, in der Sauerstoff als O^{2-} gebunden ist. Die Desorption war nur für Elektronenenergien oberhalb eines Schwellwertes, der Ti-3p-Rumpfionisationsenergie, zu beobachten; Anregungen im Valenzbereich, wie sie Bestandteil des MGR-Modells sind, bewirkten keine Desorption. Als Erklärung schlugen sie einen interatomaren Auger-Prozeß vor, wie er in Abb. 1.12 dargestellt und erläutert wird und an dessen Ende Sauerstoff im beobachteten Ladungszustand vorliegt.

Auch für andere Systeme findet man einen starken Anstieg der Ionendesorption an den Rumpfniveau-Absorptionskanten von Substrat oder Adsorbat, z. B. für O/Mo(100) [52], CO/W(100) [53] oder die Desorption von Deuterium von Si(111), bei der eine hohe Zunahme der Ionenausbaute bei Überschreiten der Ionisierungsenergie der Si-L-Schale beobachtet wird [54]. Bei all diesen System machen die Autoren inter- und intra-atomare Augerzerfälle als desorptionswirksame Prozesse verantwortlich, so daß das Konzept des Knotek-Feibelman-Modells, das eine elektronische Anregung im Rumpfniveaubereich voraussetzt, zur Auger-stimulierten Desorption verallgemeinert werden kann.

Die besondere Bedeutung des Augerprozesses als Bestandteil des Desorptionsmechanismus' ergibt sich aus den Lebensdauern der angeregten Zustände: Im Festkörper sollten

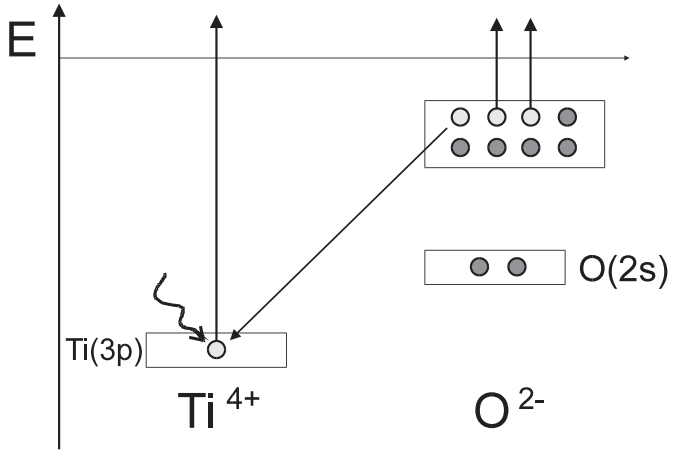


Abbildung 1.12:
Zum Kontek-Feibelman-Modell [50]. Der desorptionswirksame Mechanismus ist die Ionisation des Ti-3*p*-Niveaus. Da Titan in dieser Verbindung maximalvalent vorliegt, also all seine Valenzelektronen an Sauerstoffionen abgegeben hat, kann das Loch nicht durch ein intra-atomaren Auger-Prozeß zerfallen. Stattdessen findet ein inter-atomarer Auger-Zerfall statt. In etwa 10% der Fälle werden dabei zwei Auger-Elektronen emittiert, so daß Sauerstoff dann einfach positiv geladen vorliegt und aufgrund von Coulombabstoßung desorbiert.

die erzeugten Löcher sehr effektiv delokalisieren können und somit die etwa 100-fach langsamere Desorption weitestgehend verhindern. Einige Überlegungen zeigen jedoch [55, 56], daß durch die repulsive Wechselwirkung zweier (oder mehrerer) Löcher beim Augerprozeß die Lebensdauer dieser Zwei-Loch-Zustände ($|2h>$-Zustände) dramatisch erhöht sein *kann*, weil die Bandbreite der entsprechenden Ein-Loch-Zustände unter Umständen nicht ausreicht, um die freiwerdende Energie beim Zerfall eines $|2h>$-Zustandes zu verteilen. Durch die stark verminderte Abschirmung des Kerns schrumpfen die Orbitale der $|2h>$-Zustände (*orbital shrinking*), so daß der Überlapp mit anderen Zuständen und damit die Delokalisierungswahrscheinlichkeit weiter erniedrigt wird, insbesondere an der Oberfläche, wo die Koordination, also die Anzahl der nächsten Nachbarn, ohnehin verringert ist.

Welches Modell zur Beschreibung der PSD oder ESD geeignet ist, und ob die Lebensdauern von angeregten Zuständen tatsächlich lang genug sind, um überhaupt Desorption zu ermöglichen, ist sicher von System zu System sehr unterschiedlich; entsprechend variieren die Wirkungsquerschnitte für stimulierte Desorption über einen weiten Bereich (etwa $3 \times 10^{-17}\,\mathrm{cm}^2$ bis unter $10^{-25}\,\mathrm{cm}^2$ [57]).

Von Bedeutung für die Verwendung eines Desorptionssignals bei XSW-Experimenten ist in jedem Fall, Aufschluß über die für die Desorption verantwortliche Anregung zu gewinnen. Eine vielversprechende Methode ist dabei, die Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Energie der Photonen zu untersuchen, insbesondere im Bereich der Absorptionskanten der beteiligten Bindungspartner. Damit kann u. U. auch geklärt werden, ob und inwieweit Anregungen im Valenzbereich, etwa durch Sekundärelektronen aus dem Substrat, zu berücksichtigen sind.

Kapitel 2

Experimentelle Details

2.1 Vakuumapparate

Die Untersuchung von Oberflächen und sehr dünnen Filmen ist nur dann sinnvoll, wenn die Kontamination des zu untersuchenden Systems durch die Umgebung weitestgehend ausgeschlossen ist. Daher wurden die Proben sowohl bei der Präparation als auch bei den Messungen unter Ultrahochvakuum- (UHV-) Bedingungen gehalten.

Die Herstellung der Adsorbatstrukturen und epitaktischen Schichten fand im HASYLAB statt, abseits der Synchrotron-Meßplätze, in einer eigens dafür vorgesehenen UHV-Anlage, im folgenden mit MBE-Kammer bezeichnet. Nach beendeter Präparationsprozedur wurden die Proben in (mehr oder weniger) tragbare Mini-UHV-Kammern transferiert, wobei das UHV an keiner Stelle unterbrochen wurde. Diese tragbaren Kammern wurden dann zur Durchführung der Röntgenexperimente an die jeweiligen Meßstände (Strahl E2 und BW1) gebracht.

2.1.1 MBE-Kammer

Zur Erzeugung des Vakuums in der MBE-Apparatur dienten eine Kryo- (2500 l/s), eine Ionengetter- (240 l/s), und eine Turbomolekularpumpe (300 l/s), sowie ein Titansublimator (1100 l/s). Der damit erreichte Basisdruck nach Ausheizen der Kammer lag unter 1×10^{-10} mbar. Abb. 2.1 zeigt einen schematischen Schnitt durch die Aufdampf- und Meßebene der MBE-Kammer. Im Bodenflansch befanden sich insgesamt sieben Einbaumöglichkeiten für Verdampfer und Ähnliches, was ein hohes Maß an Flexibilität und Anwendungsmöglichkeiten bot. Zur Vorcharakterisierung der Proben stand neben einem Auger-Spektrometer, mit dem sowohl die aufgedampften Spezies als auch eventuelle Kontaminationen der Oberfläche nachgewiesen werden konnten, auch ein RHEED-System zur Verfügung, welches später gegen ein LEED-System ausgetauscht wurde. Zwar bietet RHEED durch seine „streifende Geometrie“ prinzipiell die Möglichkeit, das Beugungsbild auch während des Bedampfens der Probe zu beobachten, und somit z. B. Änderung der Oberflächenrekonstruktion in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit oder gar Wachstumsoszillationen während des 2D-Schichtwachstums zu verfolgen, jedoch erwies sich das verwendete Modell in dieser wie auch in anderer Hinsicht als wenig geeignet; das LEED-System ermöglichte dagegen eine leichtere und zuverlässigere Aussage über die Oberflächenbeschaffenheit. Das ebenfalls vorhandene Quadrupol-Massenspektrometer diente in erster Linie zur Restgasanalyse und Lecksuche.

Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Verdampfer waren im wesentlichen alle nach dem Prinzip der Knudsenzelle aufgebaut: Das zu verdampfende Material befindet sich in einem Tiegel aus pyrolytischen Bornitrid, um den ein Wolframfilament gewunden ist, mit welchem der Tiegel so weit geheizt wird, bis der Dampfdruck der darin befindlichen Substanz den gewünschten Wert erreicht. Durch eine wassergekühlte Kupferabschirmung wird die

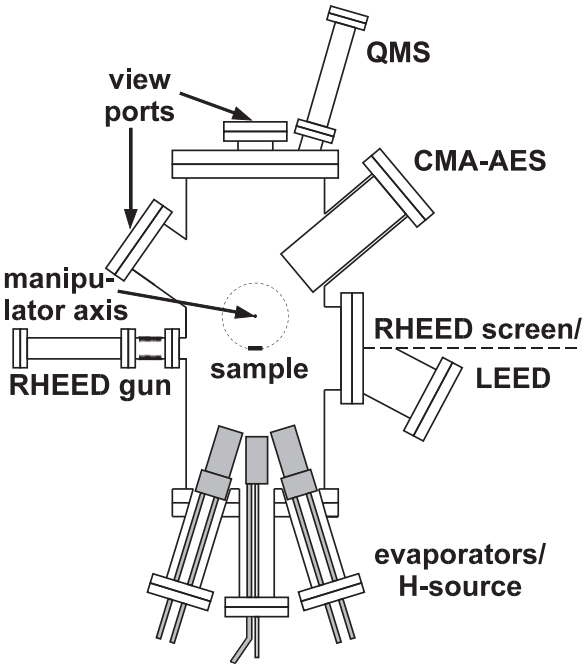


Abbildung 2.1: Schematischer Schnitt durch die Prozeßebene der MBE-Apparatur. An Stelle des RHEED-Schirms wurde später ein LEED-System eingebaut.

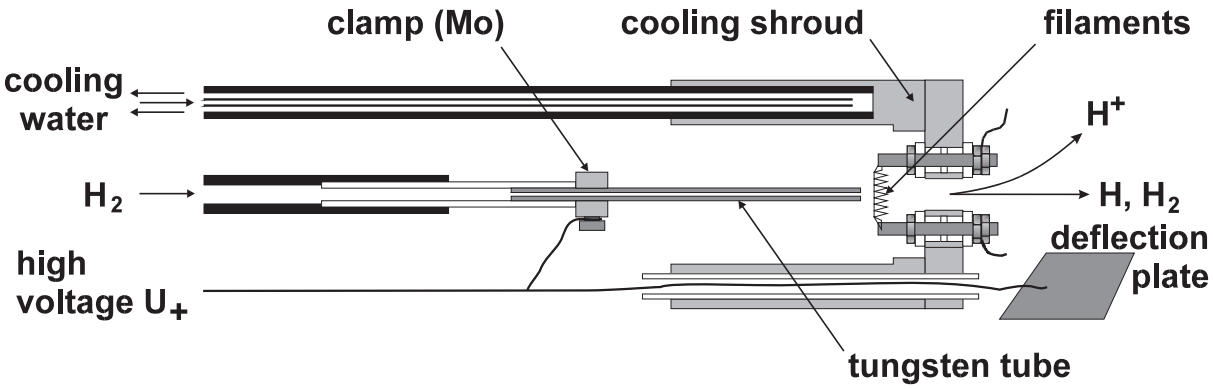


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Wasserstoffquelle. Die beiden Filamente liegen oberhalb bzw. unterhalb der Zeichenebene.

Erwärmung der Umgebung vermieden. Außerdem engt die Blende des Kühlkörpers den Raumwinkelbereich ein, in den verdampft wird, so daß nicht die ganze Kammer bedampft und insbesondere eine gegenseitige Kontaminierung der Verdampfer verhindert wird. Ein drehbares Shutter-Blech ermöglicht das definierte Ein- und Ausschalten des Molekularstrahls. Die Entfernung zwischen der Probe und den Verdampferquellen beträgt etwas mehr als 20 cm. Die Aufdampfgeometrie „von unten“ (ca. 17° gegen die Oberflächennormale) ermöglicht auch das Verdampfen von flüssigen Materialien aus Tiegeln; tatsächlich liegen bei Ga, Bi und Ge die zum Verdampfen notwendigen Temperaturen oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes.

Zur *in-situ*-Präparation von H-terminierten Si(111)-Oberflächen muß atomarer Wasserstoff angeboten werden, denn die Reaktion der Si(111)-Oberfläche mit H_2 ist gegenüber derjenigen mit H um mehrere Größenordnungen langsamer [58, 59]. Ein effektives Verfah-

ren zur Erzeugung atomaren Wasserstoffs besteht in der Spaltung von molekularem H_2 an heißen Wolframoberflächen ($\gtrsim$1700° C [60]), wobei die am weitesten verbreitete Methode darin besteht, ein heißes W-Filament in die Nähe der Probe zu bringen und H_2 in die Kammer einzulassen. Die am W-Filament erzeugten H-Atome werden dann isotrop in die Apparatur ausgesandt und rekombinieren an den Wänden [59] (oder reagieren dort mit zuvor verdampften Materialien); ein kleiner Teil erreicht die Probe. Um mit niedrigeren H_2-Dosen auszukommen und somit „sauberere“ Bedingungen zu schaffen und ein schnelleres Wiedererreichen des Basisdrucks nach Wasserstoffeinlaß zu ermöglichen, wurde ein H-Effusionsrohr (im wesentlichen nach [61]) aufgebaut, das schematisch in Abb. 2.2 dargestellt ist.

Der molekulare Wasserstoff wird durch ein Dosierventil eingelassen und strömt durch ein dünnes W-Rohr (55 mm lang, ϕ innen: 0.6 mm, ϕ außen: 2 mm), das durch eine Keramik vom Einlaßrohr aus Edelstahl elektrisch (und thermisch) isoliert ist. Das W-Rohr wird auf positives Potential U_+ gelegt und mit Elektronenstoß aus zwei W-Filamenten geheizt. Eine Kondensatorplatte verhindert, daß die Probe mit eventuell entstehenden energiereichen positiven Ionen gesputtert wird. Auch diese Effusionszelle ist mit einem wassergekühlten Cu-Mantel umgeben. Bei typischen Betriebsbedingungen (U_+=2.5 kV, 35 mA Emmisionsstrom) erreicht das Ende des W-Röhrchens 2000° C (gemessen mit einem optischen Pyrometer). Die H_2-Dosis zur kompletten H-Terminierung der Si(111)-(7×7)-Oberfläche konnte mit dieser H-Quelle trotz des großen Abstands zur Probe ($\gtrsim$20 cm) mit etwa 100 L (1 L=10^{-6} mbar·sec) sehr gering gehalten werden: Typische Literaturwerte für die „Filament-Methode“ liegen bei 500-1000 L (z. B. [59, 62])[1].

2.1.2 „Baby“-Kammern

Für die Röntgenexperimente wurden die Proben in mobile UHV-Kammern geschleust und an die jeweilige Beamline gebracht. Eine Variante dieser tragbaren Kammern ist in Abb. 2.3 dargestellt. Mit einer Art Bajonettverschluß wird der Probenhalter (siehe Abb.2.7) in einem Kupferring verriegelt und durch eine Feder auf der Drehdurchführung festgeklemmt, um Vibrationen zu vermeiden. Die Probe sitzt dann im hemisphärischen Be-Fenster, das den ganzen Halbraum über der Probe für die Röntgenexperimente zugänglich macht. Das Vakuum wird durch eine Ionengetterpumpe (8 l/s) aufrecht erhalten, die gleichzeitig auch als grobe Druckanzeige dient. Während der Experimente lag der Druck unter 1×10^{-9} mbar. Ein großer Vorteil dieser Kammer liegt in ihrem geringen Gewicht und ihrer Kompaktheit, wodurch sie praktisch an allen Beamlines eingesetzt werden kann. Zwei Exemplare dieser „Baby-“Kammer standen zur Verfügung, so daß während

[1] Auch bei Verwendung eines Filaments kann die nötige Dosis natürlich durch einen kleineren Abstand zur Probe verringert werden. Allerdings können zu geringe Abstände u. a. zu ungewollt starken Veränderungen der Probentemperatur führen.

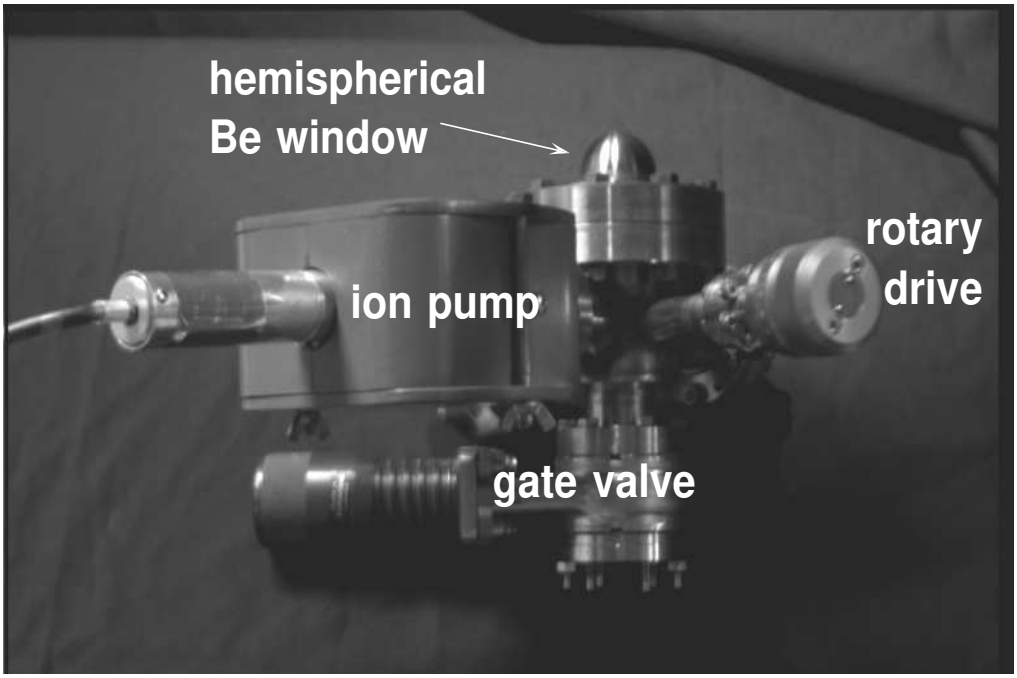


Abbildung 2.3: „Baby"-Kammer. Die Drehdurchführung dient zum Festklemmen des Probenhalters. Die Höhe (Ventil bis Be-Fenster) beträgt etwa 20 cm.

der Durchführung eines Experiments am Speicherring mit der einen Kammer die jeweils andere fürs nächste Experiment ausgeheizt werden konnte.

2.1.3 „Elefanten"-Kammer

Ein Nachteil der „Baby"-Kammer liegt darin, daß das Be-Fenster keinen Raum für Detektoren, Verdampfer oder Ähnliches *im Vakuum* läßt. Daher wurde eine neue Kammer aufgebaut (Abb. 2.4), die mit einem zylindrischen Be-Fenster statt eines hemisphärischen ausgestattet ist. Über der Probe konnten somit ein Detektor und später auch zwei Verdampfer eingebaut werden. Ein verbesserter Einschleusmechanismus erlaubt außerdem zuverlässigere Transfers. Eine 60 l/s-Ionengetterpumpe sorgt für einen Basisdruck im unteren 10^{-10}-mbar-Bereich. Der Preis für diese Verbesserungen ist eine er*schwer*te Handhabung.

Die beiden Verdampfer für Bi und Ge sind, da die Aufdampfgeometrie „von oben" vorgegeben ist, nach einem anderen Prinzip als in der MBE-Apparatur aufgebaut: Das Verdampfergut (Bi bzw. Ge) befindet sich hier in einem kleinen Tiegel aus Ta-Folie, der oben (fast) geschlossen ist und unten eine Öffnung von etwa 1 mm Durchmesser hat, und der durch Elektronenstoß geheizt wird. Das geschmolzene Material wird dann durch seine Oberflächenspannung im Tiegel gehalten.

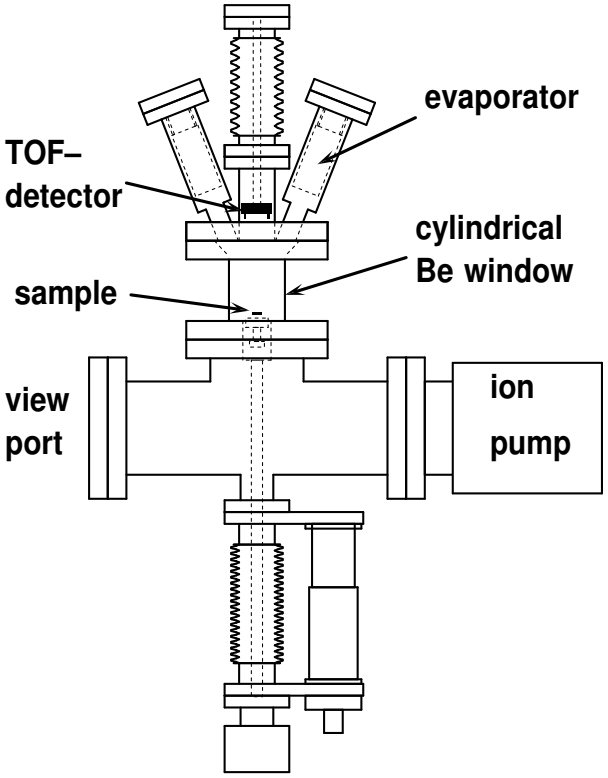


Abbildung 2.4: Skizze der „Elefanten"-Kammer. Der Probentransfer erfolgt in Richtung senkrecht zur Zeichenebene in Höhe der Getterpumpe. Mit der unteren Lineardurchführung wird dann die Probe in die Meßposition im Be-Fenster gefahren. Der Klemmechanismus zum Fixieren des Probenhalters (ähnlich wie bei der „Baby"-Kammer) ist nicht eingezeichnet. Der Abstand zwischen Probe und TOF-Detektor kann über den oberen Lineartrieb eingestellt werden. Die Abmessung der Kammer entlang der Längsachse beträgt etwa 90 cm.

2.1.4 Flugzeitdetektor

Für die Messungen zur photostimulierten Ionendesorption (PSD) wurde ein einfacher Flugzeitdetektor (TOF-Detektor) aufgebaut und in die „Elefanten"-Kammer integriert. Eine Grundvoraussetzung für den Einsatz eines TOF-Detektors bei PSD-Experimenten ist eine gepulste Lichtquelle, wie sie etwa der Speicherring DORIS darstellt: Jedesmal, wenn ein e^+-Paket (*Bunch*) die Magnetstruktur der Beamline passiert, blitzt die Synchrotronstrahlung für Zeitspannen im Sub-Nanosekundenbereich kurz auf und bleibt bis zum nächsten Bunch dunkel. Bei symmetrischer Füllung des Speicherrings ergäben sich die zeitlichen Abstände zwischen zwei aufeinanderfolgenden Lichtblitzen aus der Umlaufdauer (DORIS: 964 ns) geteilt durch die Anzahl der e^+-Pakete im Ring. Bei DORIS beträgt diese Bunch-Zahl 1, 2 oder 5; allerdings ist hier keine vollkommen symmetrische Füllung möglich (außer im trivialen Fall des Ein-Bunch-Modus). Für den Zwei-Bunch-Modus beispielsweise, bei dem die meisten Messungen durchgeführt wurden, betragen die zeitlichen Abstände 480 ns und 484 ns.

Kernstück des Detektors ist ein Micro-Sphere-Plate[2] (MSP), das als Elektronenvervielfacher dient. Im Gegensatz zur bekannteren Variante, dem Multi-Channel-Plate (MCP), gibt es beim MSP keine definierten Kanäle, sondern die Kaskade windet sich zwischen

[2]Hergestellt von der Firma El-Mul, Israel

den kleinen Kügelchen, aus denen das MSP besteht, hindurch. Im Vergleich zum MCP wird so die Rückkopplung durch im Detektor erzeugte Ionen (*ionic feedback*) unterdrückt, allerdings auch die Ortsauflösung verschlechtert, welche jedoch für die Experimente völlig belanglos war.

Positive Ionen (Masse m, Ladung q), die von der geerdeten Probe desorbieren, werden nachgewiesen, indem sie durch eine starke Saugspannung U_s zum Detektor hin beschleunigt werden. Die für das Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke s benötigte Zeit t ist abhängig von der spezifischen Ladung q/m des Ions. Im einfachsten Fall eines homogenen Feldes $E = U_s/s$ ist die Beschleunigung gleichmäßig und

$$s = \frac{1}{2}at^2\,, \qquad a = \frac{qU_s}{ms} \qquad \text{also} \quad t = s\sqrt{\frac{2m}{qU_s}},$$

wobei die Anfangsgeschwindigkeit der Ionen vernachlässigt worden ist[3]. An der Vorderseite des MSP's angelangt, besitzen die Ionen genügend kinetische Energie, um beim Aufprall eine Elektronenlawine auszulösen. Diese sammelt sich auf der Anode hinter dem MSP und gelangt als Puls zur weiteren elektronischen Verarbeitung außerhalb des Vakuums (Vorverstärker, Verstärker, Diskriminator, Zeit-Amplituden-Wandler, Vielkanalanalysator). Eine Blende deckt die Isolationskeramiken ab, um Aufladungseffekte zu vermeiden, und dient außerdem zur Formung des elektrostatischen Feldes. Da die Anordnung nahezu zylindersymmetrisch ist (die einzige Abweichung stellt die quadratische Probenoberfläche und die Probenhalterung dar), kann der Potentialverlauf mit relativ wenig Rechenaufwand numerisch bestimmt und durch Verändern der Geometrie in Hinsicht auf Zeitauflösung und Ausbeute optimiert werden. Für die letztendlich gewählte Konfiguration ist der Potentialverlauf in Abb. 2.5 dargestellt, zusammen mit einem daraus berechneten Flugzeitspektrum. Die Simulation ergibt beispielsweise für m/q=1 amu/e_0 eine Flugzeit von t=48.8 ns bei einer Halbwertsbreite von Δt=2.2 ns. Dabei sind sowohl t (siehe Inset in Abb. 2.5) als auch Δt (nicht dargestellt) proportional zu $\sqrt{m/q}$, also $\frac{\Delta t}{t}$=const.=4.5%. Die relative Ausbeute (d. h. die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Ion das MSP auch tatsächlich trifft), liegt unabhängig von der Masse bei über 90%, und nur für Desorption vom Randbereich der Probe, welcher bei Experimenten ohnehin ausgeblendet wird, finden Verluste statt.

Zur experimentellen Bestimmung von Flugzeiten muß das Detektorsignal mit der oben beschriebenen Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung korreliert werden. Dazu steht an den Meßplätzen ein elektronisches Signal mit genau dieser Zeitstruktur zur Verfügung (Bunch-Uhr), so daß die Flugzeit der im Detektor nachgewiesenen Teilchen durch Messen der Zeitdifferenz zwischen dem verstärkten und diskriminierten Signal des TOF-Detektors und dem der Bunch-Uhr bestimmt werden kann. Da jedoch beide Signale eine unbekannte

[3]Die kinetische Energie der Ionen direkt nach der Desorption liegt typischerweise bei einigen eV und fällt bei hohen Saugspannungen im kV-Bereich kaum ins Gewicht.

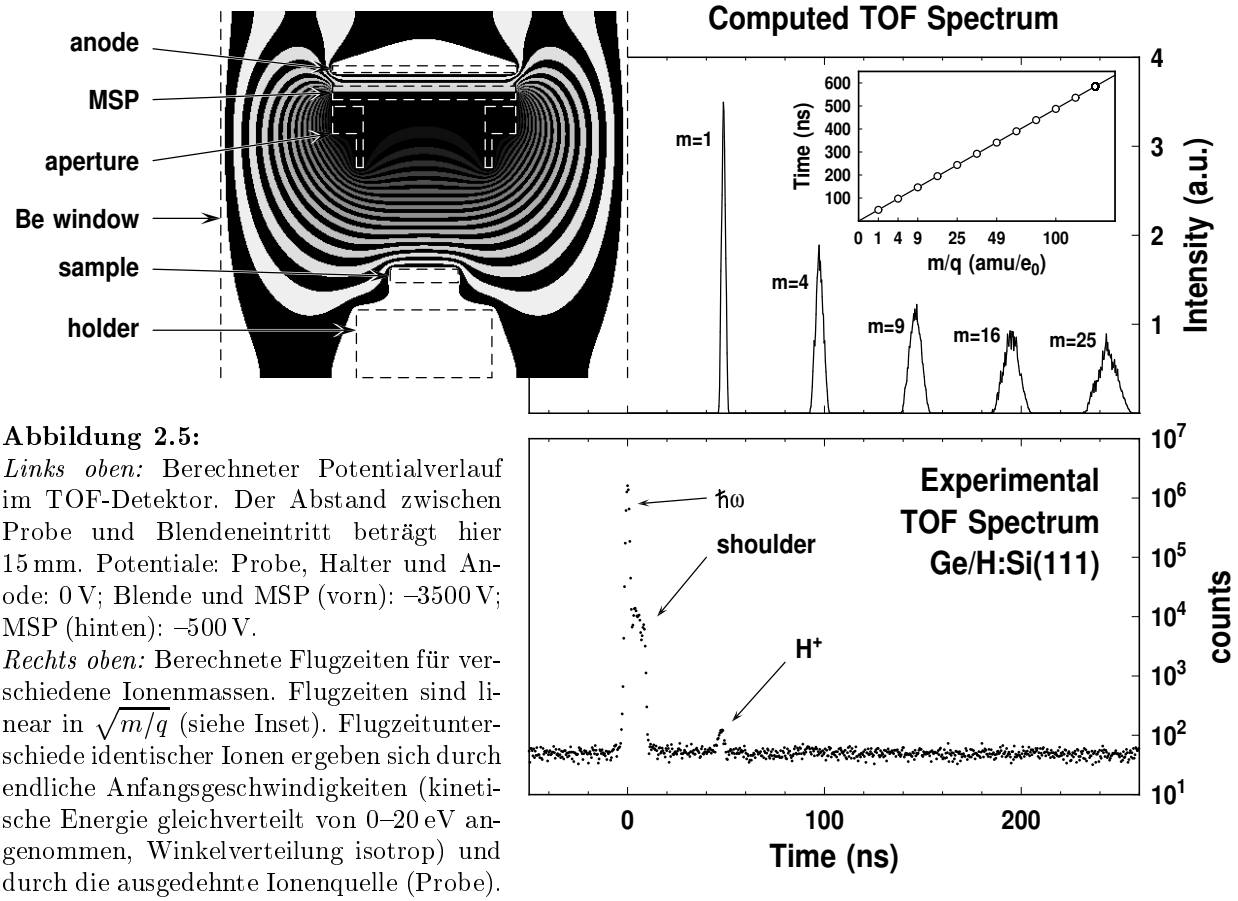


Abbildung 2.5:
Links oben: Berechneter Potentialverlauf im TOF-Detektor. Der Abstand zwischen Probe und Blendeneintritt beträgt hier 15 mm. Potentiale: Probe, Halter und Anode: 0 V; Blende und MSP (vorn): –3500 V; MSP (hinten): –500 V.
Rechts oben: Berechnete Flugzeiten für verschiedene Ionenmassen. Flugzeiten sind linear in $\sqrt{m/q}$ (siehe Inset). Flugzeitunterschiede identischer Ionen ergeben sich durch endliche Anfangsgeschwindigkeiten (kinetische Energie gleichverteilt von 0–20 eV angenommen, Winkelverteilung isotrop) und durch die ausgedehnte Ionenquelle (Probe).
Rechts unten: Gemessenes TOF-Spektrum, aufgenommen am Meßplatz BW1. Die Zählzeit betrug 5 min, die Netto-Zählrate für das H^+-Signal etwa $1.4\,s^{-1}$, bei ca. 50 mA Strahlstrom im Speicherring.

Verzögerung haben (durch Kabel, Verstärker etc.) ist eine absolute Zeitbestimmung nicht direkt möglich, d. h. der Nullpunkt der Zeitskala ist unbekannt. Dieser Nullpunkt wird festgelegt durch den Lichtpuls der von der Probe gestreuten und im Detektor nachgewiesen Photonen, deren „Flugzeit“ gegenüber den Ionenflugzeiten vernachlässigt werden kann.

Ein experimentell gewonnenes Flugzeitspektrum ist ebenfalls in Abb. 2.5 wiedergegeben. Dabei wurden die Parameter so gewählt wie bei der Simulation. Der Abstand zwischen Probe und Detektor wurde im Schattenbild des Röntgenstrahls justiert. Das dominanteste Merkmal im Spektrum ist der hohe Lichtpuls bei $t = 0$ (man beachte die logarithmische Skalierung). Etwas weiter rechts ist ein kleiner Peak über dem im Vergleich dazu hohen, konstanten Untergrund zu sehen. Seine Position (47.4 ns) und ebenso seine Halbwertsbreite (2.6 ns) stimmen hervorragend mit den Werten für m/q=1 amu/e_0 aus der Simulation überein, so daß dieser Peak eindeutig mit H^+-Ionen identifiziert werden kann. Auf der rechten Seite weist der Lichtpuls eine Schulter auf. Diese kann nichts mit Ionen von der Probe zu tun haben, da die Flugzeit viel zu kurz wäre. Möglicherweise handelt es sich

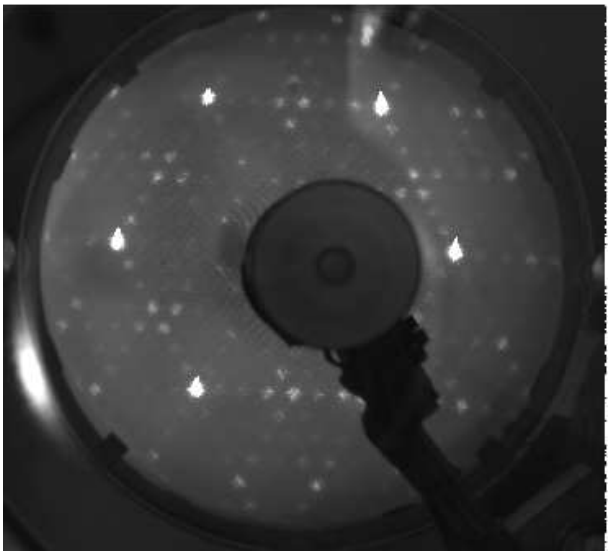


Abbildung 2.6: LEED-Bild der (7×7)-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche (aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 50 eV)

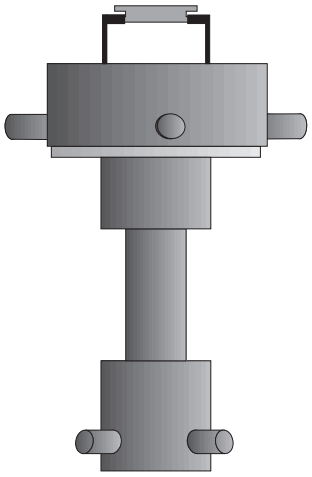


Abbildung 2.7: Probe im Probenhalter. Die Klammern aus Ta-Folie fassen in die seitlichen Nuten der Probe. Der ganze Rumpf des Halters besteht aus Molybdän.

um hochenergetische Elektronen: Die Photonenenergie betrug über 11 keV, so daß z. B. Photoelektronen aus dem Si-Substrat durch die Potentialbarriere von -3500 V am MSP nicht retardiert werden können.

2.2 Probenpräparation

Für jedes Experiment wurde eine neuer Silizium-Probenkristall präpariert. Zwar läßt sich aufgedampftes Germanium durch Heizen von der Oberfläche entfernen, ein Teil jedoch diffundiert ins oberflächennahe Volumen (siehe z. B. [63]). Bei XSW-Fluoreszenz-Messungen würde dies i. a. zu einer Verfälschung der Messung führen, da auch die Fluoreszenz des im Volumen legierten Ge detektiert wird.

Die Si(111)-Substrate waren quaderförmig mit einer Kantenlänge von 10 × 10 × 2 mm. Seitlich waren Nuten hineingesägt, mit denen die Proben in die aus dünner Ta-Folie gebogenen Klammern der Probenhalter montiert werden konnten (siehe Abb. 2.7). Diese Art der Halterung, ebenso wie die mit 2 mm im Vergleich zu kommerziell erhältlichem Wafermaterial große Dicke der Proben, beugt Deformationen des Kristalls vor, wie sie etwa beim Festklemmen auf massiven Haltern entstehen. Solche Verspannungen können sich besonders bei XSW-Experimenten als äußerst störend erweisen, denn zur idealen Ausbildung der Effekte der dynamischen Röntgenbeugung ist ein Höchstmaß an kristalliner Perfektion notwendig.

Die gesägten Proben wurden gereinigt und auf naßchemischem Wege mit einem dünnen künstlichen Oxid versehen (RCA-Methode[64]). Bis zum Einbau in den Halter wurden

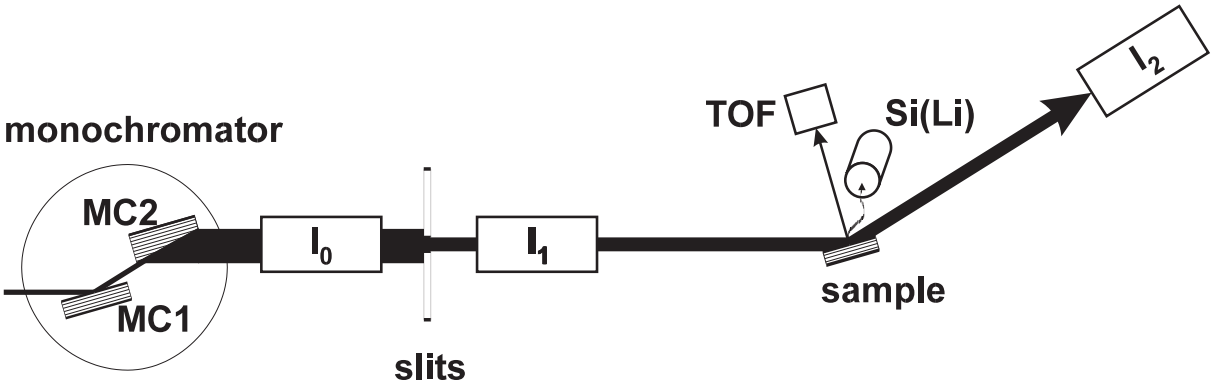


Abbildung 2.8: Prinzip des XSW-Meßaufbaus. Der erste Monochromatorkristall (MC1) ist ein symmetrischer geschnittener Si(111)-Kristall, der zweite (MC2) ein asymmetrisch geschnittener Si(111)-Kristall. Die dünnen Linien sollen Beugungsebenen darstellen.

die Proben unter Methanol aufbewahrt. Eine an die MBE-Anlage angeschlossene Schleusenkammer ermöglichte das Einbringen der Proben ins UHV, ohne die MBE-Kammer belüften zu müssen. In dieser Schleusenkammer wurden die Proben zunächst ca. 20 Stunden bei 600° C ausgegast und dann in die MBE-Hauptkammer transferiert. Die Heizung der Proben erfolgte stets durch direkten Stromdurchgang; zur Messung der Probentemperatur wurde immer ein Infrarot-Pyrometer benutzt. Die Genauigkeit der Temperaturangaben dürfte bei wenigstens etwa $\pm 50\,\mathrm{K}$ absolut und $\pm 20\,\mathrm{K}$ relativ liegen.

Der UHV-Teil der Präparation begann mit der Herstellung der (7×7)-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche, die als Ausgangsfläche für alle Experimente diente. Dazu wurden die Proben langsam auf 850-900° C erhitzt, für etwa 10 min bei dieser Temperatur belassen und noch langsamer ($\lesssim 1\,\mathrm{K/s}$) wieder abgekühlt. Der Druck stieg während dieser Prozedur nicht über $2\times10^{-9}\,\mathrm{mbar}$. Anschließend konnten mit AES keine Kontaminationen (Kohlenstoff, Sauerstoff) festgestellt werden. Im LEED-Bild zeigten sich stets scharfe Reflexe der (7×7)-Überstruktur (siehe Abb. 2.6). Der letzte Schritt der Präparation bestand im Aufdampfen der jeweiligen Substanzen. Alles weitere, wie z. B. Verdampferflüsse und Substrattemperatur während des Aufdampfens, findet sich für die verschiedenen untersuchten Systeme in den zugehörigen Kapiteln.

Ein Parameter, der zur Interpretation der Meßergebnisse von großer Bedeutung ist, ist die Bedeckung. Besonders wichtig für diese Arbeit ist eine gute Bestimmung der Ge-Schichtdicke. Zur Messung der Aufdampfrate stand in der MBE-Kammer eine Schwingquartzwaage zur Verfügung, die in etwa an die Stelle der Probe in Aufdampfposition gebracht werden konnte. Auf diese Weise wurde die Charakteristik der Verdampfer bestimmt und von Zeit zu Zeit überprüft, wobei sich typischerweise Abweichungen von 10–20% ergaben. Während somit relative Flüsse und Bedeckungen recht genau angegeben werden können, sind absolute Angaben eher vage. Durch CTR-Messungen (siehe Abschnitt 5.4.2) konnte bei einer Probe die absolute Schichtdicke durch die Periodi-

zitätslänge der Oszillationen festgelegt werden. Diese Probe diente dann als Bedeckungsnormal, mit dem die Bedeckung der anderen Proben in Fluoreszenzmessungen bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß die absoluten Angaben der Schwingquartzwaage um mehr als einen Faktor 2 zu hoch waren. (Der gleiche Faktor ergab sich auch aus RBS-Messungen, die im Rahmen eines anderen Projekts an einer ebenfalls in der MBE-Kammer mit Ge bedampften Probe durchgeführt wurden.) Durch die Fluoreszenzmessungen konnten die absoluten Bedeckungen der Proben mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ ermittelt werden. Einige Proben standen für diese Messungen allerdings nicht mehr zur Verfügung. Für diese Proben (im wesentlichen diejenigen, die Gegenstand von Kapitel 4 sind) gilt der oben genannte Fehler von etwa $\pm 20\%$.

2.3 Meßaufbauten

2.3.1 XSW

Der prinzipielle Meßaufbau für XSW-Messungen ist in Abb. 2.8 skizziert. Die weiße Synchrotronstrahlung vom Ablenkmagneten (Strahl E2) bzw. vom Undulator (BW1) wird zunächst monochromatisiert. Durch Verwendung eines Doppelkristallmonochromators tritt der monochromatische Strahl parallel zum einfallenden weißen Strahl aus, so daß durch Verfahren des Bragg-Winkels der Monochromatorkristalle (MC-Kristalle) die selektierte Photonenenergie variiert werden kann, ohne daß der Strahl von der Probe wandert (natürlich muß dazu — außer bei sehr kleinen Winkeländerungen — einer der beiden MC-Kristalle zusätzlich horizontal bewegt werden). Die Kalibrierung der Energie kann z. B. durch Beobachten der zunehmenden Absorption beim Überfahren einer bekannten Absorptionskante vorgenommen werden.

Die in der Ionisationskammer I_2 zu beobachtende *rocking curve* enthält die Faltung der beiden Reflektionskurven von zweitem MC-Kristall und der Probe. Da die Breite einer Reflektionskurve vom Asymmetriefaktor b aus Gl. 1.43 abhängt, kann durch asymmetrischen Schnitt des zweiten MC-Kristalls (wie er in Abb. 2.8 angedeutet ist) dessen Reflektionsbreite verringert und eine verbesserte Auflösung erzielt werden (bei gleichzeitiger räumlicher Aufweitung des Strahls). Für gleiche Gitterkonstanten von MC2 und Probe wird außerdem wegen $\lambda = 2d \sin\Theta$ die Steigung im DuMond-Diagramm Abb. 2.9 gleich, und quellseitige Divergenzen des Strahls bewirken keine Verminderung des Phasenkontrasts wie im anderen, dispersiven Fall [65].

Deshalb wurde bei allen XSW-Messungen ein nicht-dispersiver Aufbau mit asymmetrischem zweiten Monochromatorkristall benutzt. Durch eine elektronische Schaltung, die als Regelgröße das auf den DORIS-Strom normierte Signal der Ionisationskammer I_0 in Abb. 2.8 verwendet, und die als Stellgröße die Spannung über einer Piezokeramik zur

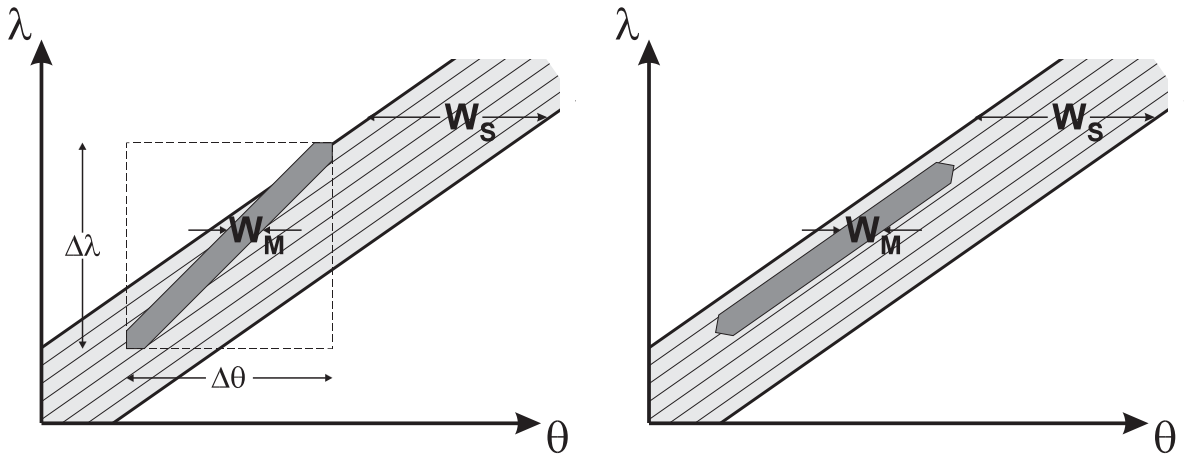


Abbildung 2.9: DuMond-Diagramm (Vergrößerter Ausschnitt aus der Kurve $\lambda = 2d \sin\Theta$). Dunkel unterlegt ist jeweils der Emittanzbereich des zweiten MC-Kristalls (Winkelbreite W_M), hell unterlegt der Akzeptanzbereich der Probe (Winkelbreite W_S). Die dünnen Linien entsprechen gleichen Phasen des stehenden Wellenfeldes. *Links:* Dispersiver Fall (verschiedene $d \leftrightarrow$ verschiedene Steigungen). Je nach Eigenschaften der Lichtquelle ($\Delta\Theta$, $\Delta\lambda$) werden mehr oder weniger viele Phasen angeregt. *Rechts:* Nicht-dispersiver Fall (gleiche Steigungen). Die Quell-Eigenschaften sind (im Rahmen dieser Betrachtung) unwichtig, und der angeregte Phasenbereich hängt nur noch von W_M ab.

Feineinstellung des Winkels des ersten MC-Kristalls steuert, wurde eine leichte Verstimmung der beiden MC-Kristalle gegeneinander stabilisiert. Dadurch wurden die höheren Harmonischen aus dem weißen Synchrotronlicht unterdrückt[4].

Mit einem Spaltsystem konnte der monochromatische Strahl auf die Probe eingeengt und gegebenfalls Bereiche mit gestörter Kristallstruktur, durch die z. B. eine Verbreiterung der Reflexionskurve hervorgerufen wird, ausgeblendet werden. Zur Messung der Sekundärsignale standen ein Si(Li)-Fluoreszenz-Detektor und teilweise der in Abschnitt 2.1.4 beschriebene Flugzeit-Ionen-Detektor zur Verfügung. Die Reflektivität wurde mit der Ionisationskammer I_2 erfaßt.

Während des Experiments wurden wiederholt einzelne Punkte auf der Reflexionskurve angefahren und an jedem Punkt ein Fluoreszenz- bzw. Flugzeitspektrum aufgenommen. Das Abrastern der *rocking curve* wurde hierbei nicht durch Bewegen der Probe, sondern durch Verfahren des Monochromators bewirkt. Das Wiegen ganzer UHV-Kammern im Bogensekundenbereich erwies sich weniger zuverlässig als das Durchstimmen der Energie durch die Braggbedingung, das im übrigen eine völlig äquivalente Alternative darstellt: Wie aus Abb. 2.9 hervorgeht, hat das Verschieben des Akzeptanzbereiches der Probe in

[4]Der Braggwinkel für (111)-Reflexion bei einer Wellenlänge λ z. B. ist der gleiche wie für (333)-Reflexion bei $\lambda/3$. Für kürzere Wellenlängen ist der Reflexionsbereich jedoch schmaler und wegen geringerer Brechung etwas zu kleineren Winkeln verschoben, so daß durch geeignete Verstimmung die kürzeren Wellenlängen weitgehend ausgeblendet werden können.

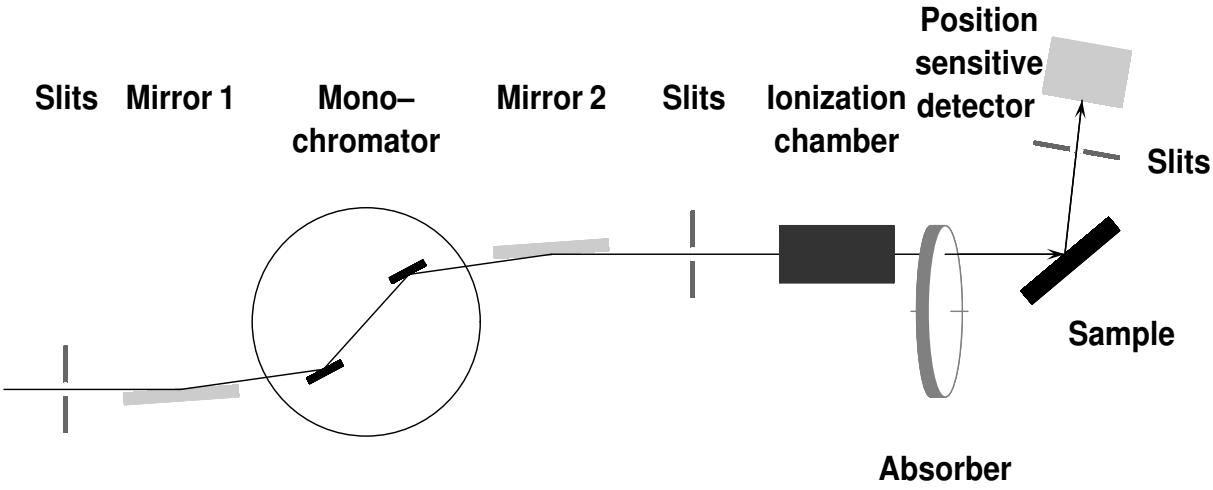


Abbildung 2.10: Prinzip des CTR-Meßaufbaus.

Θ-Richtung den gleichen Effekt wie das Verschieben des Emittanzbereiches des Monochromators in λ-Richtung.

Nach Auswertung der Fluoreszenz- und Flugzeitspektren wurden die Daten mit einem Computerprogramm („LSXSW“ von T. Gog) gemäß der dynamischen Beugungstheorie numerisch angepaßt und somit die kohärenten Positionen und Fraktionen bestimmt.

2.3.2 CTR

Bei CTR-Messungen wird die elastische Streuung auch weit abseits der Braggreflexe untersucht. Um auch dort bei vertretbarem Zeitaufwand genügend Statistik zu bekommen, wurden diese Messungen an der Undulator-Beamline BW1 durchgeführt. Der Aufbau ist in Abb. 2.10 skizziert und ähnelt in vieler Hinsicht dem zuvor beschriebenen Aufbau für die XSW-Experimente, weist jedoch auch Unterschiede auf: Um den Strahl nicht aufzuweiten und damit Intensität zu verlieren, wurden als Monochromator zwei symmetrisch geschnittene Si(111)-Kristalle verwendet. Zwei goldbedampfte Spiegel fokussierten den von Spaltsystemen kollimierten Strahl sowohl horizontal als auch vertikal auf die Probe. Durch diese Spiegel war außerdem eine zusätzliche, sehr effektive Unterdrückung der höheren Harmonischen möglich, was bei Verwendung eines Absorbers von besonderer Bedeutung ist[5].

[5]Bei den verwendeten Glanzwinkeln von jeweils 6 mrad ist die reflektierte Intensität nach zwei Spiegeln bei λ=1.33 Å (9.3 keV) etwa 0.70, für die dritte Harmonische $\lambda/3$ (27.9 keV) ist diese Intensität um einen Faktor $\sim 2\times10^{-5}$ vermindert [66], was erst bei mehr als 1.5 mm Al-Absorberdicke durch die höhere Transmission der kurzwelligeren Strahlung ausgeglichen wird. (Die zweite Harmonische $\lambda/2$ entspricht einem (222)-Reflex, für den der Strukturfaktor der MC-Kristalle verschwindet.) Zusätzlich wird die Intensität der höheren Harmonischen durch leichte Verstimmung der beiden MC-Kristalle vermindert, und außerdem dadurch, daß das BW1-Undulatorspektrum zu derart hohen Energien steil abfällt.

Mit Θ–2Θ–Scans wurde jeweils der (111)-CTR vermessen, wobei ein positionsempfindlicher Detektor verwendet wurde, um auch den diffusen Anteil der Streuung erfassen und später subtrahieren zu können. Um den allgemeinen Streuuntergrund so gering wie möglich zu halten, wurde der Detektor abgeschirmt und mit einem Spaltsystem versehen. Die Dynamik des verwendeten Detektors reichte bei weitem nicht aus, die während des Scans über viele Größenordnungen hinweg variierende Intensität zu verfolgen, deshalb wurde ein stufenweise verstellbarer Absorber in den Strahlengang gebracht (0.1 mm Aluminium pro Stufe), womit die Intensität an den dynamischen Bereich des Detektors ($\sim$2500 cps) angepaßt wurde.

Kapitel 3

Germanium auf Silizium: ein Überblick

3.1 Kristallstruktur u. Oberflächenrekonstruktion

Sowohl Silizium als auch Germanium gehören der IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente an und kristallisieren in der Diamantstruktur, einer Struktur der kubischen Klasse, die aus zwei *fcc*-Untergittern gebildet wird, wobei das eine um $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ gegenüber dem anderen verschoben ist. Jedes Atom aus dem einen Untergitter hat vier nächste Nachbarn aus dem anderen Untergitter und umgekehrt. Ermöglicht wird diese Struktur durch die $(sp)^3$-Hybridisierung der vier Valenzelektronen, welche zur Ausbildung der tetraedrischen Bindungsgeometrie führt. In Tabelle 3.1 sind einige Abstände im Diamantgitter aufgeführt und illustriert.

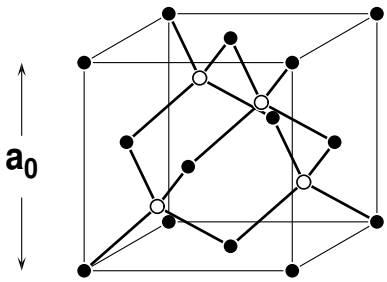
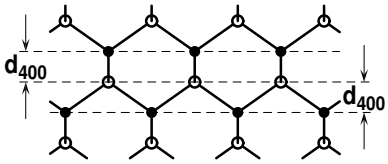
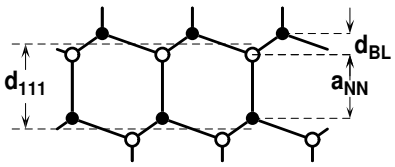
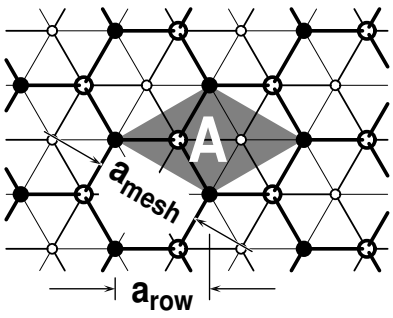
Größe		Si	Ge
a_0		5.431 Å	5.660 Å
$d_{400} = \frac{1}{4}a_0$		1.358 Å	1.415 Å
$d_{111} = \frac{1}{\sqrt{3}}a_0$		3.136 Å	3.268 Å
$a_{NN} = \frac{3}{4}d_{111}$		2.352 Å	2.451 Å
$d_{\mathrm{BL}} = \frac{1}{4}d_{111}$		0.784 Å	0.817 Å
$a^{111}_{\mathrm{mesh}} = \frac{1}{\sqrt{2}}a_0$		3.840 Å	4.002 Å
$a^{111}_{\mathrm{row}} = \sqrt{\frac{3}{8}}a_0$		3.326 Å	3.466 Å
$A^{111}_{\mathrm{mesh}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a_0^2$		12.77 Å^2	13.87 Å^2

Tabelle 3.1: Abstände im Diamantgitter.

Die schematischen Darstellungen in Tabelle 3.1 verdeutlichen außerdem folgendes: Bezogen auf die [100]-Richtung werden die atomaren Ebenen alternierend aus Atomen des einen bzw. des anderen Untergitters gebildet; dies gilt auch für die [111]-Richtung. Während jedoch im ersten Fall jedes Atom an je zwei Atome der darüber- und an je zwei Atome der darunterliegenden Lage bindet und die atomaren Monolagen (ML) äquidistant sind, bietet sich in [111]-Richtung ein anderes Bild: Hier rücken je zwei ML zu einer Doppellage (Bilayer, BL) zusammen, und die Atome in der oberen Bilayerhälfte (BLH) haben jeweils Bindungen zu drei Atomen der unteren BLH und umgekehrt. Pro Atom gibt es nur eine Bindung, die aus dem BL herausführt.

Diese Bindungsverhältnisse sind es, die dem Begriff des Bilayers physikalische Bedeutung verschaffen: Die „atomare" Stufenhöhe zwischen zwei Terrassen auf der Si- oder Ge-(111)-Oberfläche entspricht immer ganzen BL-Stufen, denn ein komplettes BL als Abschluß an der (unrekonstruierten) Oberfläche besitzt nur eine unabgesättigte Bindung (*dangling bond*, DB) pro (1×1)-Einheitsmasche, bei einem „halben" BL als äußerster Lage wären es dagegen drei DB's. Da jedes DB etwa 1.7 eV kostet [67], wäre dieser Fall energetisch so ungünstig, daß die Natur ihn nicht verwirklicht.

Durch Rekonstruktion der Oberfläche läßt sich die Dichte der DB's (1 bzw. 2 DB pro Oberflächenatom auf der (111)- bzw. auf der (100)-Oberfläche) verringern. In gleicher Weise für Si als auch für Ge geschieht dies auf der (100)-Oberfläche durch Dimerisieren je zweier benachbarter Oberflächenatome. Die Dimere sind dabei in Reihen angeordnet, so daß sich eine (2×1)-Überstruktur ergibt (eigentlich $c(2\times4)$ durch das alternierende *buckling* der Dimere, welches aber bei Raumtemperatur von thermischen Schwingungen überdeckt wird und daher nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist; siehe dazu z. B. [68]). Bedingt durch die Volumenstruktur dreht sich die Dimerisierungsrichtung an atomaren Stufenkanten um jeweils 90°, so daß stets zwei Rotationsdomänen der Überstruktur vorliegen (außer bei stark fehlgeschnittenen Proben, bei denen Doppel- statt Einfachstufen auftreten).

Auf der (111)-Oberfläche läßt sich kein derart einheitliches Bild für Si und Ge zeichnen. Die thermodynamische Gleichgewichtsüberstruktur für Silizium bei nicht zu hohen Temperaturen ist die (7×7). Lange Zeit war die lokale Struktur dieser Rekonstruktion umstritten, bevor Takayanagi *et. al.* [69] das mittlerweile allgemein akzeptierte *dimer-adatom-stacking fault*- (DAS-) Modell vorschlugen (siehe auch z. B. [70-72]). Abb. 3.1 zeigt eine Aufsicht davon. Diesem Modell zufolge besteht die (7×7)-Einheitsmasche aus zwei Hälften, von denen die eine einen Stapelfehler in der obersten Lage aufweist. An den Grenzen zwischen Bereichen mit und solchen ohne Stapelfehler bilden sich Dimere. Durch die Stapelfehler/Dimer-Anordnung wird die Anzahl der Atome in der ersten Lage und damit die Anzahl der DB's verringert. Eine weitere Reduktion von DB's ergibt sich durch die Adatome, die an je drei Atome der ersten Lage binden. Die lokale Anordnung der Adatome ist (2×2)-artig, so daß einige der Atome der ersten Lage (Restatome) an

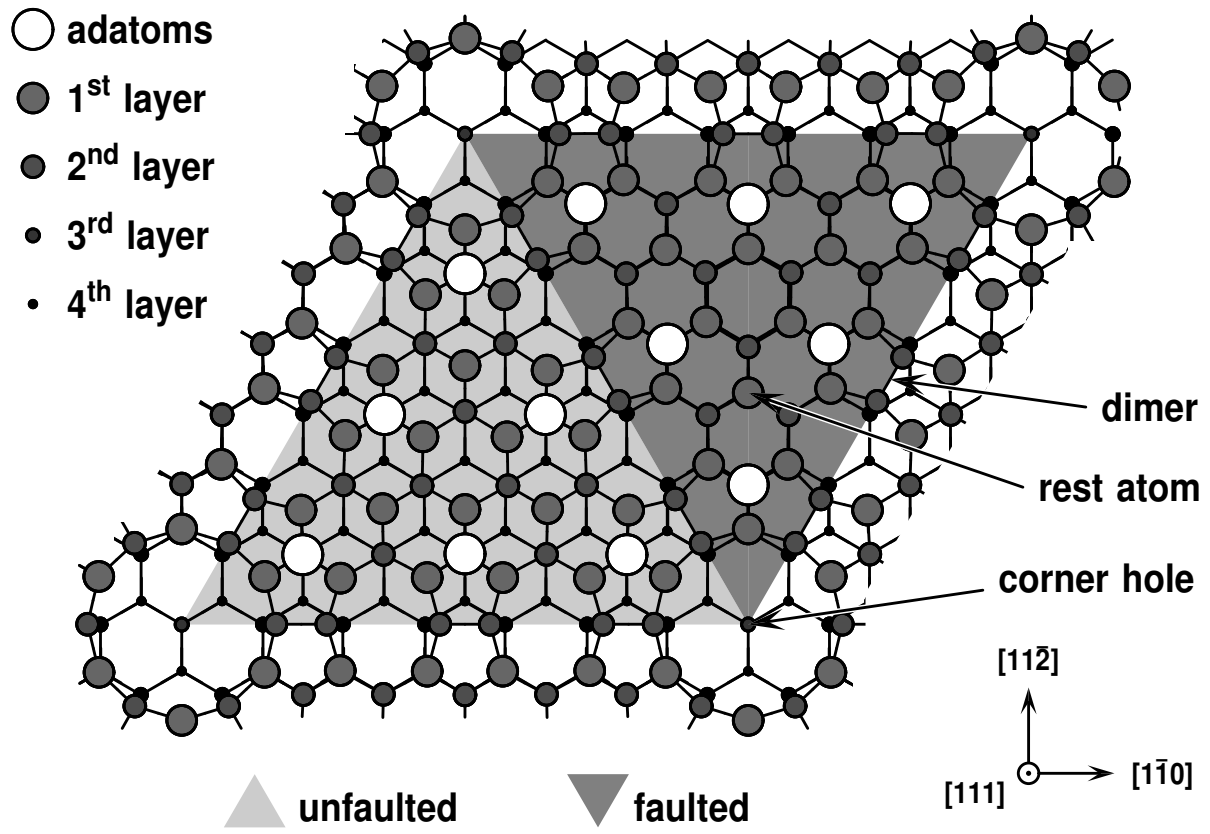


Abbildung 3.1: Aufsicht auf die Si(111)-(7×7).

kein Adatom binden[1].Von den ursprünglich 49 DB's der unrekonstruierten Oberfläche verbleiben in der (7×7)-Zelle demnach nur noch 19 (12 Adatome + 6 Restatome + 1 corner hole).

Im Gegensatz zur Si(111)-(7×7) ist die Gleichgewichtsrekontruktion der Ge(111)-Oberfläche die c(2×8)-Überstruktur; Takayanagi *et. al.* haben auch hierfür ein DAS-artiges Modell vorgeschlagen [74], allerdings konnte gezeigt werden, daß es sich um eine einfache Adatomstruktur handelt [75, 76]. Das DAS-Modell läßt sich allerdings auf andere Periodizitäten verallgemeinern, etwa (5×5) oder (9×9), Strukturen die z. B. als metastabile Rekonstruktion von Si(111) oder bei dünnen pseudomorphen Ge-Schichten auf Si(111) beobachtet werden.

[1]Um *alle* DB's der ersten Lage abzusättigen, wäre eine dichtere, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°-artige Anordnung der Adatome vonnöten. Da allerdings die Adatome die Oberfläche verspannen, stellt die lokale (2×2)-Adatom-Struktur einen Kompromiß dar, der die Gesamtenergie minimiert (allerdings spielen hier auch elektronische Effekte eine wichtige Rolle) [73].

3.2 Epitaxie ohne Surfactants

Bevor im nächsten Abschnitt auf die weitreichenden Veränderungen der Ge/Si-Epitaxie durch den Einsatz von Surfactants eingegangen wird, soll hier zunächst das nicht modifizierte Wachstum betrachtet werden.

Für die Si(111)-Homoepitaxie lassen sich im wesentlichen drei Regimes unterscheiden:

- Unterhalb etwa 250° C wächst Si amorph: Schon nach einigen wenigen Lagen sind alle LEED-Reflexe verschwunden [77].
- Bei genügend hohen Temperaturen findet epitaktisches 2D-Wachstum statt: Si nukleiert in 1 BL hohen, dreieckigen Inseln, bevorzugt an Defekten der (7×7)-Überstruktur. Relativ früh findet Nukleation in der nächsten Lage statt, da die Defektdichte in der Überstruktur auf den Inseln höher ist als auf dem Substrat [77, 78]. So wächst die erste Schicht praktisch als doppeltes Bilayer. Die Rekonstruktion der Inseln ist dabei nicht nur (7×7), sondern z. T. auch (5×5) und (9×9). Das weitere Wachstum verläuft dann im wesentlichen Bilayer für Bilayer, wobei sich allerdings die Wachstumsfront über mehrere Lagen erstreckt, die Oberfläche also nie ganz glatt wird. Dies äußert sich z. B. in RHEED-Wachstumsoszillationen, die ab 2 BL konstante Amplitude zeigen, aber nicht mehr die Ausgangsintensität der glatten Startfläche erreichen [79].
- Bei Temperaturen etwa über 600° C kommen die Diffusionslängen in den Bereich typischer Substrat-Terrassenlängen (einige Tausend Ångström), so daß *step flow* einsetzt.

Für geringe Bedeckungen verläuft die Heteroepitaxie von Ge auf Si(111)-(7×7) ganz ähnlich wie die Si-Homoepitaxie, das beginnt schon bei der Adsorption im Sub-ML-Bereich: Wie Si [78], so bindet auch Ge zu allererst an die *dangling bonds* der Restatome in beiden Hälften der (7×7)-Einheitszelle [80]. Dreieckige Ge-Inseln nukleieren bevorzugt an den Domänengrenzen und Defekten der (7×7)-Struktur des Substrats und zeigen wie Si-Inseln (5×5)-, (7×7)- und teilweise auch (9×9)-Überstruktur, allerdings überwiegt im Falle von Ge der (5×5)-Anteil [81]. Niemals werden die c(2×8)-, c(2×4)- oder (2×2)-Rekonstruktionen beobachtet, wie man sie auf Ge(111)-Substraten findet. Hervorgerufen wird diese Änderung der Rekonstruktion durch die pseudomorphe Verspannung des Ge. Diese Verspannung ist es auch, die die fast perfekte Kopie der Si-Homoepitaxie nach Erreichen der kritischen Schichtdicke von h_c=2 BL beendet: Alles weitere aufgebrachte Ge sammelt sich in 3D-Inseln [3]. Diese Inseln liegen verglichen mit der Inseldichte bei Bedeckungen unterhalb h_c etwa eine Größenordnung weiter auseinander, haben die Form von Pyramidenstümpfen und werden hauptsächlich von (113)-Facetten begrenzt. Auch

auf der Si(100)-Fläche bildet Ge 3D-Inseln, bemerkenswerterweise findet man dort ebenfalls (113)-orientierte Seitenflächen [82]. Anders als auf der (100)-Fläche, auf der für nicht zu hohe Temperaturen nach dem anfänglichen Lagenwachstum und vor der Ausbildung großer SK-Inseln zwischenzeitlich metastabile, pseudomorph verspannte, (105)-facettierte *hut cluster* [83] auftreten, ist der Übergang auf der Si(111)-Oberfläche abrupt [81, 84].

Durch die Bildung von 3D-Clustern ist ein effektiver Mechanismus zur Spannungsrelaxierung gegeben: Bei genügend großen Inseln ist die Gitterkonstante auf der Oberseite nahe am Ge-Volumenwert, was sich auch durch das Auftauchen der c(2×8)-Rekonstruktion äußert. Einerseits erlaubt diese 3D-Morpholgie elastische Deformationen innerhalb der Ge-Cluster ohne die Bildung von *misfit dislocations* (kohärente Inseln), andererseits können Defekte an den Rändern der Inseln leichter nukleieren und diese relaxieren (inkohärente Inseln). Die Frage, ab welcher Größe die Inseln inkohärent werden, scheint bisher nicht eindeutig geklärt: Die Größenverteilung der SK-Inseln ist zu inhomogen [85], um mit beugenden Methoden Auskunft zu gewinnen. Mit TEM konnte jedoch gezeigt werden, daß auf der (100)-Fläche Inseln selbst bei einer Höhe von 500 Å noch kohärent sein können [86]. Für die (111)-Fläche liegen derartige Messungen nicht vor, und aufgrund der Anisotropie der elastischen Eigenschaften sind hier sicherlich andere Ergebnisse zu erwarten. Köhler *et. al.*[81] beobachten mit STM massive Volumendefekte (hauptsächlich Stapelfehler und Stapelfehlertetraeder) bei einer geschätzten Inselhöhe von 400 Å. Einen Hinweis auf den Übergang von kohärenten zu inkohärenten Inseln geben weitere STM-Untersuchungen [84, 87], die ein charakteristisches Verhalten des Höhen-/Breitenverhältnisses der SK-Inseln mit wachsender Bedeckung feststellen. Zunächst nehmen die Inseln rasch an Höhe zu, was zu effektiver (kohärenter) Relaxation führt[88]. Ab etwa 40–50 BL Höhe wachsen sie vornehmlich in die Breite. Voigtländer und Zinner [84] deuten dies als Anzeichen für Relaxierung durch Defekte.

3.3 Epitaxie mit Surfactants

Die SK-Cluster der reinen Ge/Si-Heteroepitaxie wachsen letztendlich zu einem geschlossenen Film zusammen, jedoch passiert dies typischerweise erst bei ∼1000 Å Schichtdicke [3]. Zudem zeichnet sich der Film dann hauptsächlich durch seine hohe Dichte an *threading defects* aus ($\sim 10^{12}/\mathrm{cm}^2$ [89]). Da im allgemeinen wenig Interesse an Ge-Schichten mit solchen Eigenschaften besteht, wird man versuchen, den SK-Wachstumsmodus zu verhindern. Dazu kann man sich vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernen, also die Temperatur so weit absenken, bis der zur Ausbildung der 3D-Cluster nötige diffusive Materialtransport stark eingeschränkt ist; allerdings muß man sich dann mit amorphen Schichten begnügen. Einen Ausweg bietet hier der Einsatz von Surfactants (*surface active agents* oder auch *surface active species*).

Erste Arbeiten auf dem Gebiet [4, 18, 16] zeigten, daß durch Voradsorption von 1 ML Ar-

sen auf Si(100) tatsächlich der SK-Wachstumsmodus unterdrückt und glatte Ge-Schichten praktisch beliebiger Dicke gewachsen werden konnten. Die Autoren führten dieses Verhalten zunächst auf die geänderten Bindungsverhältnisse zurück. Durch As-Adsorption lassen sich die *dangling bonds* des Substrats (und später auch des wachsenden Ge-Films) absättigen, was zu einer Verminderung der Oberflächenenergie führt und demnach den Wachstumsmodus beeinflussen kann. Da die Terminierung der Oberfläche mit dem Surfactant einen energetischen Vorteil bedeutet, segregiert es und schwimmt oben auf.

Nachdem sich die Surfactant-modifizierte Epitaxie (SME) immer mehr etabliert hatte, wurde neben dem rein energetischen Aspekt auch die Bedeutung der veränderten Wachstumskinetik erkannt [90]. Für die Si-Homoepitaxie konnte im Falle der Arsen-SME auf Si(001) gezeigt werden [91], daß durch das Surfactant *step-flow* unterbunden wird und stattdessen ein 2D-Inselwachstum eintritt, die effektive Diffusionslänge durch die Adsorption von As also deutlich reduziert wird; der gleiche Effekt wurde für As und Sb auch auf der (111)-Fläche beobachtet [92, 93]. Erklärt wird die verringerte Mobilität der Si- oder Ge-Atome dabei nicht durch Hemmung der Einzeldiffusionsprozesse auf der Oberfläche, sondern dadurch, daß der Konkurrenzprozeß, nämlich der Platzwechsel zwischen Surfactant und Adatom, ähnlich wahrscheinlich wird, wogegen der umgekehrte Vorgang, also das „Auftauchen“ eines Si- oder Ge-Atoms zurück auf die Oberfläche viel unwahrscheinlicher ist [94]. Bei Temperaturen, die hoch genug sind, um epitaktische Schichten zu wachsen, kommt auf diese Art und Weise der Materialtransport über große Distanzen, wie er zur 3D-Inselbildung beim SK-Wachstum notwendig ist, zu erliegen.

Dem gegenüber stehen Surfactants wie Ga, In oder Sn, die die Diffusionslänge erhöhen [67, 95-97], und die deswegen in der Si-Homoepitaxie eingesetzt werden, wo wegen des fehlenden *misfits* sowieso keine Neigung zur Inselbildung besteht. Der *step-flow*-Modus, bei dem die Oberfläche ideal glatt bleibt, setzt dann wegen der erleichterten Diffusion bei niedrigerer Temperatur ein. Allerdings kann unter gewissen Bedingungen (siehe auch nächstes Kapitel) Gallium, das die Diffusion erhöht, auch als Surfactant bei der Ge/Si(111)-Heteroepitaxie verwendet werden, um die Inselbildung zu unterdrücken; allerdings werden hier in hohem Maße Stapelfehler in den Film eingebaut [85].

Der Einsatz von Surfactants kann nicht darüber hinweghelfen, daß Defekte zur Gitteranpassung erzeugt werden müssen. Jedoch geschieht dies in der Regel weniger katastrophal als bei den SK-Inseln der reinen Ge/Si-Epitaxie. Bei der As-SME auf Si(001) beispielsweise treten ab etwa 12 ML Ge sog. V-*shaped defects* auf [18, 16], die den wachsenden Film mit steigender Bedeckung zunehmend relaxieren und die bei höherer Schichtdicke U-förmig werden; beide Defektarten enthalten ein (111)-Zwillingskristallit. Wahrscheinlich handelt es sich bei den „ungeordneten Bereichen“, die Higuchi und Nakanishi in der Te-SME auf Si(001) beobachten [98], um die gleichen Defekte.

Für die Si(111)-Fläche ist wohl Sb das am meisten untersuchte Surfactant. Bei der Sb-SME beginnt die Oberfläche nach 3 ML aufzurauhen [99, 100]: Es bilden sich (113)-facettierte Ge-Mikropyramiden mit einer Basislänge von etwa 60 Å, in denen Verspannung

abgebaut werden kann. Bei 8 ML ist die Rauhigkeit maximal, die Mikropyramiden sind voll ausgebildet. In diesem Stadium nukleieren an den Rändern der Pyramiden Versetzungen, die leicht in der (111)-Ebene unter die Pyramiden gleiten können und diese relaxieren [19]. Bei genügend hohen Temperaturen sind die Versetzungen mobil genug, um ein periodisches Versetzungsnetzwerk auszubilden. Im weiteren Verlauf wachsen die Pyramiden zu, die Oberfläche wird ideal glatt und es entsteht ein defektfreier Ge-Film, der durch am Interface lokalisierte Versetzungen entspannt ist. Das Versetzungsnetzwerk führt nahe der Grenzfläche zu einer periodischen Deformation, die sich bei geringer Schichtdicke als Höhenmodulation auf der Oberfläche äußert, welche mit wachsender Bedeckung stark abklingt [92, 100-102]. Solche periodischen Modulationen durch Deformationsfelder werden auch bei anderen gitterfehlangepaßten Systemen beobachtet, z. B. Fe/W(110) [103], Ag/Pt(111) [104], $CoSi_2$/Si(111) [105] und Ag/Si(100) [12].

Damit eine Spezies erfolgreich als Surfactant in der Heteroepitaxie eingesetzt werden kann, muß sie also die Oberflächenenergie herabsetzen, d. h. die *dangling bonds* ganz oder teilweise absättigen, und mit hoher Wahrscheinlichkeit Platzwechselvorgänge mit dem aufgebrachten Material erlauben (d. h. die Aktivierungsenergie für den Platzwechselprozeß darf nicht zu hoch sein); somit wird die Segregation des Surfactants vorangetrieben. Durch Behinderung der Diffusion wird die Bildung von SK-Inseln unterdrückt.

Kapitel 4

Ge/Ga:Si(111)

4.1 Allgemeines

Eine der Grundvoraussetzung für die Surfactant-modifizierte Epitaxie (SME) ist die Segregation der als *surfactant* benutzten Fremdatome an die Oberfläche. Die Elemente der dritten Hauptgruppe, so auch Gallium, besitzen drei Valenzelektronen, also eines weniger als Silizium oder Germanium. Die unrekonstruierte Si(111)-Oberfläche hat genau eine unabgesättigte Bindung *(dangling bond)* pro Atom der äußersten Lage; durch Ga-Terminierung kann also das Si-Substrat wie auch der wachsende Ge-Film vollständig passiviert werden. Die damit verbundene Verringerung der freien Oberflächenenergie treibt die Segregation des Ga voran.

Tatsächlich sind bei der Adsorption von Ga auf Si(111) zwei verschiedene Rekonstruktionen bekannt: Zum einen die auch für andere Elemente der dritten Hauptgruppe (Al [106-108], In [95, 106, 109]) typische $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°, zum anderen eine „inkommensurable“ Überstruktur, die üblicherweise mit (6.3×6.3) bezeichnet wird [110, 111]. Welche dieser Rekonstruktionen sich tatsächlich ausbildet, hängt sowohl von der Temperatur ab, bei der Ga adsorbiert, als auch von der Ga-Bedeckung.

Bei der $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°-Struktur (vergl. Abb. 4.1) sitzen die Ga-Atome auf T_4-Plätzen (d. h. genau über Si-Atomen der zweitobersten Monolage), wie z. B. IV-LEED[112]- und XSW-Experimente[113] zeigen. Bei einer Bedeckung von 1/3 ML[1] sind alle *dangling bonds* des Substrats „aufgebraucht“; daher sättigt die ideale Ga-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ bei dieser Bedeckung.

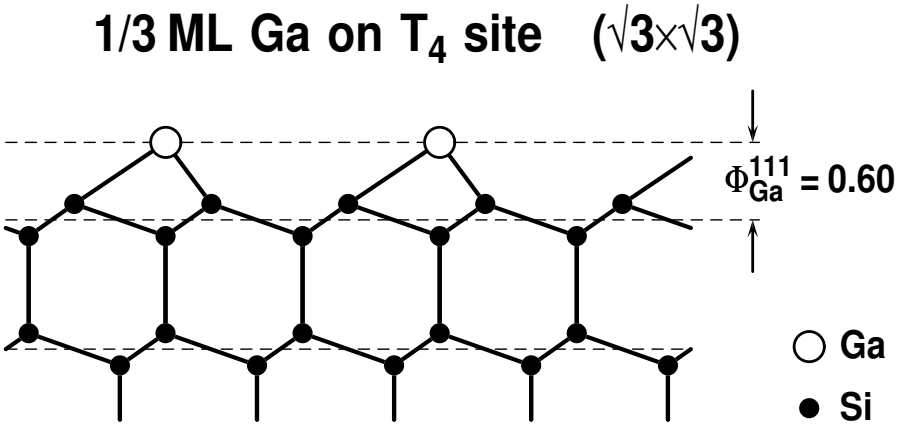


Abbildung 4.1: Adsorptionsgeometrie der Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°-Struktur. Ga belegt T_4-Adsorptionsplätze über der obersten Si-Lage. Angabe der kohärenten Position Φ^{111} nach [113].

Bietet man bei nicht zu hohen Temperaturen ($\lesssim$500° C) mehr als 1/3 ML Gallium an, erhält man schließlich die (6.3×6.3)-Rekonstruktion, welche bei etwa 0.8 ML voll ausgebil-

[1] 1 ML=7.830×10^{14} Atome/cm^2, 1 BL=2 ML

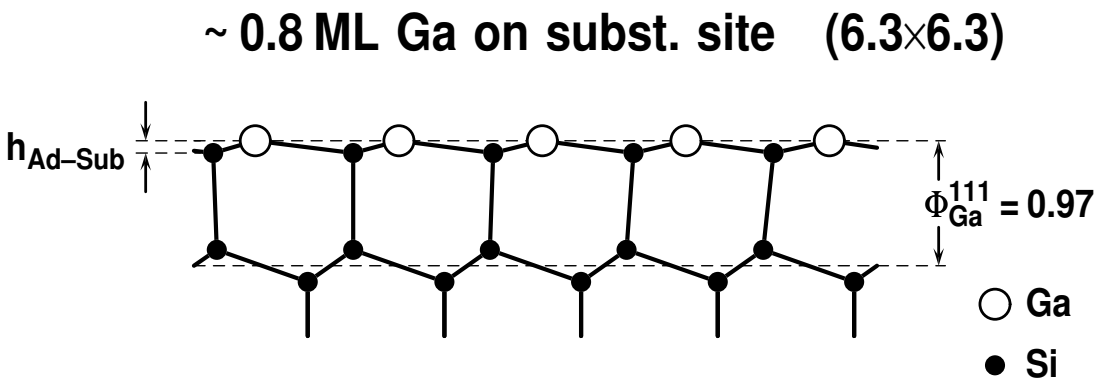


Abbildung 4.2: Adsorptionsgeometrie der Ga:Si(111)-6.3×6.3-Struktur. Die Ga-Atome sitzen auf substitutionellen Plätzen in der obersten Lage, allerdings deutlich einwärts relaxiert. Angabe der kohärenten Position Φ^{111} nach [113].

det ist. In diesem Fall besetzen die Ga-Atome substitutionelle Plätze in der oberen Hälfte der äußersten Si-Doppellage (vergl. Abb. 4.2). Eine ähnliche Struktur (substitutionell, aber kommensurabel, also 1×1) bildet auch das etwa gleichgroße Arsen auf Si(111), allerdings beträgt der vertikale Abstand innerhalb der Adsorbat-Substrat-Doppellage ($h_{\mathrm{Ad-Sub}}$ in Abb. 4.2) im Falle von As 0.96 Å (Φ^{111}_{As}=1.18 [114]), also deutlich mehr als im Falle von Ga (0.30 Å, Φ^{111}_{Ga}=0.97 [113]). Diese starke Einwärtsrelaxation des Ga geht, wie Modellrechnungen zeigen [113, 115], mit einer sp^2-Rehybridisierung des Ga einher, welche zusammen mit einer leichten Auswärtsrelaxation der obersten Si-Atome die eher planare Geometrie gegenüber einer „echten“ substitutionellen bevorzugt. Durch die Rehybridisierung wird chemische Energie gewonnen, allerdings zulasten einer starken Druckspannung in der Ga-Si-Lage: Der kovalente Radius des Ga ist mit 1.27 Å deutlich größer als der des Si (1.18 Å). Die damit verbundene hohe elastische Energie wird offenbar durch laterale Relaxation verringert, was zur Ausbildung der Inkommensurabilität, wie sie in Abb. 4.2 angedeutet ist, führt.

Jede der beiden angesprochenen Rekonstruktionen kann man gezielt erzeugen, indem man die Substrattemperatur geeignet wählt und einen Überschuß an Ga anbietet. So sättigt die Bedeckung je nach Temperatur bei 1/3 ML bzw. bei ∼0.8 ML, und auf diese Weise erhält man bei $\lesssim$500° C die (6.3×6.3)-Struktur, bei höheren Temperaturen die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$. Auch durch nachträgliches Tempern kann die (6.3×6.3) durch Desorption des überschüssigen Ga in die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ umgewandelt werden.

Für beide Ga:Si(111)-Strukuren ist die Oberfläche im Idealfall vollständig passiviert: Die *dangling bonds* des Substrats werden vollständig durch das Ga abgesättigt, und die drei Valenzelektronen des Ga sind in jeweils eine Ga-Si-Bindung involviert. Dennoch unterscheiden sich die beiden Rekonstruktionen stark, was ihren Einfluß auf die Surfactant-modifizierte Ge/Si-Epitaxie betrifft, wie Falta *et. al.*[85] aufgezeigt haben: Führt im einen Fall das Wachstum von Ge auf der Ga:Si(111)-6.3×6.3 zu glatten, geschlossenen Ge-

Filmen, so wird im anderen Fall beim Aufdampfen von Ge auf die Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ das Entstehen von Ge-3D-Inseln beobachtet, ähnlich wie beim Stranski-Krastanov-Wachstum auf der reinen Si-Oberfläche (allerdings mit homogenerer Inselgrößenverteilung).

Auf diesem Hintergrund soll mit den im folgenden besprochenen XSW-Experimenten der starke Einfluß der Rekonstruktion der Ga-terminierten Ausgangsfläche auf das Wachstumsverhalten bei der Ge-Epitaxie erhellt werden.

4.2 Präparation

Auf die nach Abschnitt 2.2 erzeugte Si(111)-7×7-Ausgangsfläche wurde jeweils bei ca. 470° C Substrattemperatur Ga aufgedampft. Bei dieser Substrattemperatur und ausreichender Ga-Bedeckung bildet sich die Ga:Si(111)-6.3×6.3-Rekonstruktion aus. Der Ga-Fluß betrug dabei etwa 0.5 ML/min, so daß nach 5 min Aufdampfzeit das Erreichen der Sättigungsbedeckung von $\sim$0.8 ML sichergestellt war. (Das über diese Bedeckung hinaus angebotene Ga desorbiert sofort wieder; vergl. Ref. 19 in [115]). Die so erzeugten Ga-terminierten Substrate zeigten ein RHEED-Bild mit diffusen (6.3×6.3)-Reflexen. Die diffus gestreute Intensität läßt auf relativ kleine Abmessungen der (6.3×6.3)-Domänen schließen, wie sie auch in STM-Aufnahmen beobachtet werden (z. B. von Chen *et. al.* [111], die eine Domänengröße von etwa 24 Å angeben).

Für die Präparation der Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°-Ausgangsfläche wurden die Proben anschließend bei etwa 670° C fünf Minuten lang getempert. Bei dieser Temperatur desorbiert das überschüssige Ga bis zur Bedeckung von 1/3 ML. Danach zeigten sich im RHEED-Bild scharfe Drittelreflexe.

Auf die so präparierten Ga-terminierten Substrate wurden dann nominell 0.5 BL Ge aufgedampft, wobei der Ge-Fluß ca. 0.25 BL/min betrug. Die Substrattemperatur wurde auch hierbei auf etwa 470° C gehalten. Die nominellen Bedeckungen wurden anhand der Bedampfung einer Schwingquartzwaage bestimmt. Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Ge-Bedeckung ergibt sich durch Auswertung der Fluoreszenzspektren (siehe Ende von Abschnitt 4.3.2). Anschließend wurden die Proben in eine der Babykammern (vergl. Abschnitt 2.1.2) transferiert und zur Durchführung der XSW-Experimente an die Beamline E2 gebracht. Für weitere experimentelle Details sei auf die Abschnitte 2.1.1 und 2.3.1 verwiesen.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Nacheinander wurden an den einzelnen Proben XSW-Messungen in (111)- und (220)-Braggreflexion durchgeführt. Die Photonenenergie der Primärstrahlung betrug dabei 12.0

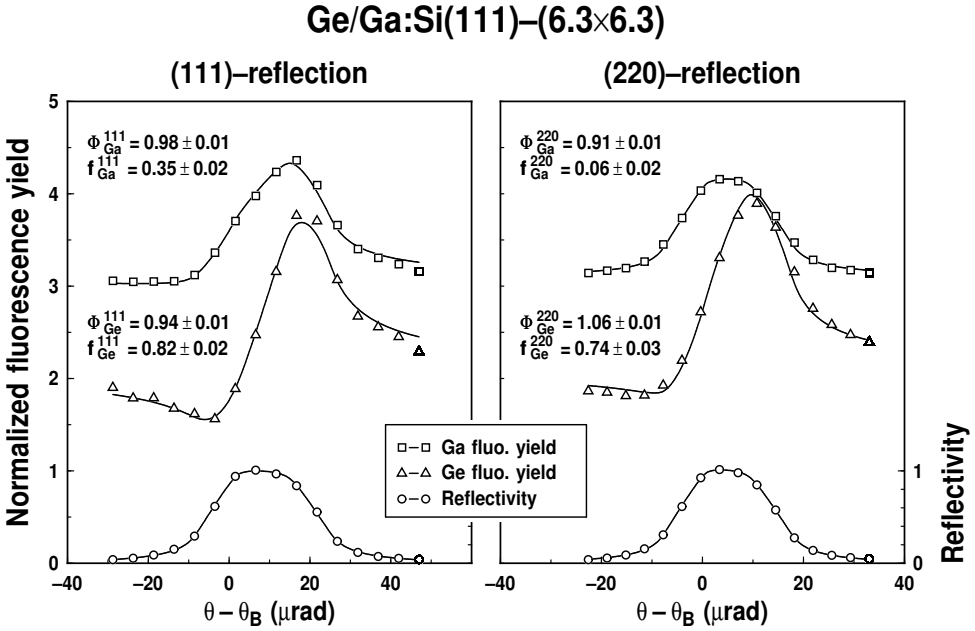


Abbildung 4.3: Modulation der Ga-K_α- und der Ge-K_α-Fluoreszenz bei (111)- und (220)-Braggreflexion ($h\nu$=12 keV) für Ge/Ga:Si(111)-6.3×6.3. Die Fluoreszenzkurven sind der Übersicht halber um 1 bzw. um 2 nach oben verschoben.

keV. Als inelastische Signale wurden die Ga-K_α- und die Ge-K_α-Fluoreszenz ausgewertet.

4.3.1 Ge/Ga:Si(111)-6.3×6.3

Für ∼0.5 BL Ge auf Ga:Si(111)-6.3×6.3 sind die entsprechenden Kurven in Abb. 4.3 dargestellt. Aus der Messung in (111)-Reflexion ergibt sich für Ga eine kohärente Position Φ_{Ga}^{111}=0.98±0.01, was auf einen substitutionellen Platz wie auf der Si-Ausgangsfläche hindeutet (vergl. Abb. 4.2). Aus MEIS-Experimenten [85] ist bekannt, daß Ga bei der Ge/Si-Epitaxie an die Oberfläche segregiert. Es ist also davon auszugehen, daß sich eine Ga/Ge-Doppellage ausbildet, ähnlich wie im Fall der Ga:Si(111)-6.3×6.3-Ausgangsfläche, also mit Ge in der unteren und Ga in der oberen Hälfte dieser Doppellage. Bei der idealen 6.3×6.3-Rekonstruktion liegen alle Ga-Atome, was die Koordinate in (111)-Richtung betrifft, auf äquivalenten Plätzen, so daß eine kohärente Fraktion f_{Ga}^{111}=1 zu erwarten wäre[2]. Aus der Messung ergibt sich ein Wert von f_{Ga}^{111} =0.35±0.02, was im Vergleich dazu deutlich kleiner ist. Eine mögliche Erklärung dafür wäre ein Überschuß an Gallium auf der Oberfläche: Auch Patel *et. al.* [113] beobachten – für Gallium auf Silizium – bei Ga-Bedeckungen oberhalb der Sättigungsgrenze der (6.3×6.3) einen starken Abfall der geordneten Ga-Fraktion, ohne daß dadurch die kohärente Position beeinflußt würde. Nimmt man also an, daß die Verminderung von f_{Ga}^{111} vom Idealwert 1 auf den

[2]Bei Vernachlässigung des Debye-Waller-Faktors

d [Atome]	d [Å]	N [Atome]	f_c^{220}
1	7.7	1	1.00
3	15.4	7	0.92
5	23.0	19	0.78
7	30.7	37	0.59
9	38.4	61	0.39
11	46.1	91	0.20
13	53.8	127	0.05

Tabelle 4.1: Berechnete kohärente Fraktion f_c^{220} für Gallium in Abhängigkeit von der Domänengröße. Angenommen wurde a_{Ga}=1.085 a_{Si}, eine sechseckige Domänenform [111] und homogene Domänengrößenverteilung. d ist der Durchmesser der Domäne, N die Anzahl der in einer Domäne befindlichen Ga-Atome.Der Durchmesser in Å ergibt sich aus (d[Atome]+1)×a_{Si}.

gemessenen Wert 0.35 allein durch überschüssiges, ungeordnetes Ga verursacht wird, so ergibt sich daraus direkt eine Abschätzung für die Ga-Gesamtbedeckung, nämlich etwa $\frac{1}{f_{Ga}^{111}} \times 0.8$ ML=2.4 ML.

Die laterale Ordnung des Ga in Bezug auf das Substrat ist sehr gering, was sich aus dem äußerst niedrigen Wert für f_{Ga}^{220}=0.06±0.02 ergibt. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß sich das Ga auf dem Ge ähnlich anordnet wie auf der Ga:Si-6.3×6.3-Ausgangsfläche. Für eine vollkommen inkommensurable Struktur müßte die kohärente Fraktion in (220)-Richtung notwendigerweise verschwinden; der gemessene Wert hingegen ist zwar klein, aber dennoch von Null verschieden. Berücksichtigt man, daß entsprechend der obigen Argumentation wahrscheinlich bis zu 2/3 des Galliums auf völlig ungeordneten Plätzen sitzt, so ergibt sich für die geordnete Fraktion des Ga eine kohärente Fraktion von bis zu $f_{Ga,\,geordnet}^{220}$=0.17±0.06.

Die laterale Gitterkonstante a'_{Ga} der Ga-(6.3×6.3) läßt sich gemäß $a'_{Ga} = (1+\varepsilon)a_{Si}$ beschreiben. Dabei beträgt STM-Untersuchungen zufolge ε=0.09 [111, 113]; ein ähnlicher Wert (ε=0.08) wird auch für Ga:Ge(111) vorausgesagt [116] und beobachtet [117]. Aufgrund der Abstände der RHEED [110] - und LEED [115, 113] - Reflexe wird in der Literatur aber auch ein Wert von $\varepsilon = 0.19$ angegeben. Eine plausible Erklärung für diese Diskrepanz liegt im Auftreten von Antiphasendomänen, die die Beugungsreflexe bei 9% BZ auslöschen [117].

Mit $\varepsilon = 0.085$ läßt sich die zu erwartende kohärente Fraktion f_{Ga}^{220} in Abhängigkeit vom Durchmesser d der Domänen numerisch berechnen, was in Tabelle 4.1 dargelegt ist. Mit wachsender Größe wird die Korrelation mit dem Siliziumgitter immer schwächer, und f_{Ga}^{220} fällt stark ab. Die beste Übereinstimmung mit dem (skalierten) experimentellen Wert 0.17 ergibt sich für $d \sim 11$ Ga-Atome, d. h. $d \sim 46$ Å. Gegenüber den Werten aus STM-Experimenten (Ga:Si(111): 24 Å [111]; Ga:Ge(111): 30 Å[117]) ist dies aber deutlich größer. Doch könnte f_{Ga}^{220} auch bei kleinerer Domänengröße schon geringere Werte annehmen, wenn man fürs Ga statt der rein substitutionellen auch Stapelfehlerplätze in Betracht zieht: Diese Plätze sind für Ga:Si(111) energetisch nur unwesentlich (0.08eV) ungünstiger [115], für Ga:Ge(111) werden sie in der sog. β-Phase [117] sogar beobachtet.

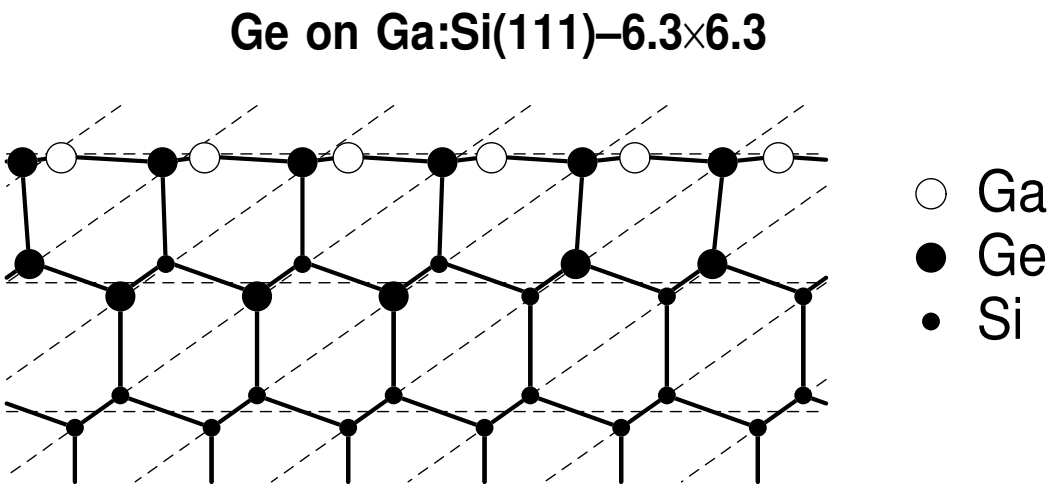


Abbildung 4.4: Strukturmodell für die Ge/Ga:Si(111)-6.3×6.3. Die oberste Lage ist eine Ga-Ge-Doppellage mit Ga auf substitutionellen Plätzen wie auf der Ga:Si-6.3×6.3-Ausgangsfläche. Die zweite Lage bildet eine Ge-Si-Schicht.

Die XSW-Meßergebnisse für Ge (die entsprechenden Kurven sind ebenfalls in Abb. 4.3 abgebildet) bestätigen, daß das Germanium pseudomorph aufwächst: Die gemessene kohärente Fraktion f_{Ge}^{220}=0.74±0.03 ist relativ hoch und belegt die laterale Anpassung des Ge an das Substrat. Aus $\Phi_{\mathrm{Ge}}^{220} = 1.06 \pm 0.01$ ergibt sich dann eine mittlere vertikale Verrückung der Ge-Atome gegenüber den Si-Gitterplätzen um etwa 4% des Netzebenenabstandes[3]. Nach der elastischen Theorie ist für pseudomorph verspanntes Ge – siehe Abschnitt 1.2.5 – eine vertikale Ausdehnung von 5.8% in Bezug auf das Substrat zu erwarten; Berücksichtigt man die im Vergleich zum Ge-Ge-Bindungsabstand kürzere Ge-Si-Bindung an der Grenzfläche, so ergibt sich hier eine gute Übereinstimmung.

Ausgehend von der Ga:Si(111)-6.3×6.3-Fläche kann man anhand der Diskussion der Ga-Resultate und anhand der Ergebnisse für Ge in (220)-Reflexion darauf schließen, daß bei der Adsorption von Ge auf der Ga:Si(111)-6.3×6.3 das Ga aus der allerobersten Lage in Abb. 4.2 verdrängt und durch Ge ersetzt wird, und daß sich darüber eine Ga-Ge-Doppellage ausbildet (siehe Abb. 4.4), ähnlich wie auf der Ga:Si-Ausgangsfläche. Eine teilweise Einbeziehung des Ge der obersten Lage in die inkommensurable Ga-Struktur könnte dann auch die gegenüber dem Idealwert 1 verringerte kohärente Fraktion Φ_{Ge}^{220}=0.74 erklären.

Eine Korrektur dieses Bildes ergibt sich, wenn man die Ge-Ergebnisse in (111)-Richtung hinzuzieht: Nach der bisherigen Betrachtung sollte man eine kohärente Ge-Position von Φ_{Ge}^{111} ∼1.04 erwarten; der gemessene Wert Φ_{Ge}^{111}=0.94 ist deutlich kleiner. Er läßt sich auch nicht durch Verändern des Abstandes zwischen der Ga-Ge- und der Ge-Si-Doppellage erklären (jedenfalls nicht im Rahmen des physikalisch Sinnvollen; außerdem wäre die

[3]Für rein vertikale Abweichungen von Gitterplätzen gilt auf der (111)-Oberfläche: $\Delta\Phi^{220} = \frac{4}{3}\Delta\Phi^{111}$

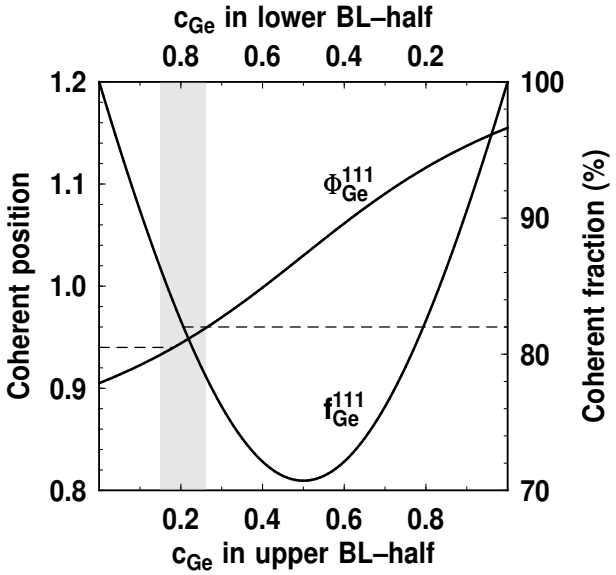


Abbildung 4.5:
Abhängigkeit von Φ_{Ge}^{111} und f_{Ge}^{111} von der relativen Ge-Konzentration c_{Ge} in oberen bzw. unteren BL-Hälften. Im unterlegten Bereich, bei etwa 20% Ge in der oberen Hälfte, gibt es Übereinstimmung mit den Meßwerten für Ge/Ga:Si(111)-6.3×6.3 (gestrichelte Linien). Die Kurve für Φ_{Ge}^{111} ist um 0.03 nach oben geschoben, um der Ausdehnung des Ge gegenüber dem Si-Gitter Rechnung zu tragen.

Annahme solch starker Relaxationseffekte nicht zu vereinbaren mit den bisher diskutierten Ergebnissen). Die einzige Erklärung liegt in der bevorzugten Besetzung von Gitterplätzen in unteren Bilayerhälften; eine solch präferentielle Besetzung führt auch automatisch zu kohärenten Fraktionen $f_{\mathrm{Ge}}^{111} > 1/\sqrt{2}$.

Zu einer solchen Ungleichbesetzung käme es z. B., wenn die Ge-Konzentration in der Ga-Ge-Lage höher wäre als in der Ge-Si-Lage: Denn die Ge-Atome sitzen nicht auf äquivalenten Plätzen: In der obersten, der Ga-Ge-Lage, befinden sie sich in der unteren Hälfte eines Bilayers, in der Ge-Si-Lage bilden sie die obere BL-Hälfte. Eine höhere Ge-Konzentration im obersten BL würde also die kohärente Position senken und die Fraktion anwachsen lassen. Da allerdings bei der Ga:Si(111)-6.3×6.3-Ausgangsfläche nur ein halbes BL Si in der obersten Doppellage vorhanden ist, erforderte dieses Szenario hohe Konzentration und Mobilität von *Silizium*-Adatomen, die während des Wachstums die Ge-Atome aus der oberen Hälfte der Si-Ge-Doppellage in die entstehende Ga-Ge-Doppellage verdrängen (Da nur 0.5 BL Ge aufgedampft wurden, könnte sich dann im Prinzip sogar alles Ge in der Ga-Ge-Schicht befinden). Zwar ist anzunehmen, daß Si-Atome auf Ga:Si(111) genügend mobil sind [67], allerdings scheint eine hohe Si-Adatom-Konzentration angesichts der eingangs erwähnten passivierenden Eigenschaft des Ga-Adsorbats unrealistisch.

Eine wahrscheinlichere Konfiguration ist dagegen die Umverteilung von Ge *innerhalb* der Ge-Si-Lage; dazu ist kein großer Materialtransport notwendig, sondern lediglich jeweils ein Platzwechsel eines Ge- mit einem Si-Atom. Der gemessene Wert von f_{Ge}^{111}=0.82 ergibt sich, wenn der Anteil von Ge-Atomen auf Plätzen in einer oberen BL-Hälfte etwa 20% beträgt (vergl. Abb. 4.5). Unter der Vorraussetzung, daß sich genauso viel Ge im Ge-Si- wie im Ga-Ge-Bilayer befindet, läßt sich demnach die gemessene kohärente Fraktion am besten erklären, wenn in der Ge-Si-Doppellage nur ca. 40% des Ge in der oberen

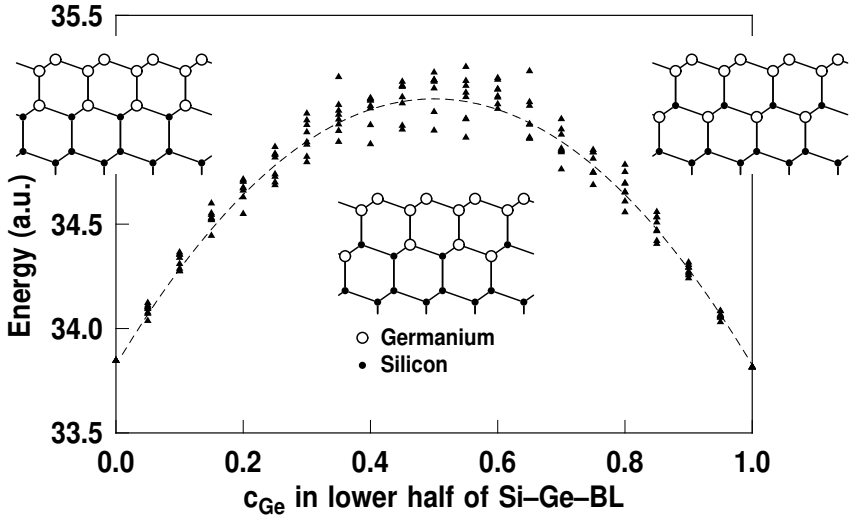


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der elastischen Energie einer Si-Ge-Doppellage vom Durchmischungsgrad. Modelliert wurde eine Si-Substratdoppellage, eine $Si_{0.5}$-$Ge_{0.5}$-Doppellage und darüber schließlich eine Ge-Doppellage. Bis auf die Si-Substratlage durften alle Atome nach dem Keatingalgorithmus relaxieren (lateral: 10×10 Einheitszellen, period. Randbed.). Dargestellt ist die nach der Relaxation minimierte Energie in Abhängigkeit von der Ge-Konzentration c_{Ge} in der unteren BL-Hälfte. Die laterale Verteilung innerhalb der $Si_{0.5}$-$Ge_{0.5}$-Schicht ist dabei rein statistisch. Dies bewirkt die Streuung der Daten.

Hälfte sitzt, d. h. wenn dort etwa 60% des Ge den Platz mit Si wechselt. Es sind natürlich auch andere Platzwechelvorgänge denkbar, etwa von Ge in noch tiefere Lagen oder von Si in die oberste Ga-Ge-Doppellage; allerdings führt dies zu einer noch stärkeren Ge-Besetzung der oberen Bilayerhälften, erforderte also noch mehr Platzwechsel innerhalb der Grenzflächenlage, um den gemessenen Wert für f_{Ge}^{220} zu erklären.

Eine Durchmischung von Ge und Si wird auch bei der Epitaxie auf Si(100) beobachtet (z. B. mit Photoemissionsspektroskopie [118]). Auf der (100)-Oberfläche ist durch die Vermischung von Ge und Si an der dimerisierten Oberfläche ein Kanal zur Verringerung der Verspannung gegeben [119]. Man ist versucht anzunehmen, daß auch bei der (111)-Oberfläche ein vermischtes Bilayer weniger verspannt ist als ein Bilayer, in welchem Si und Ge nach Monolagen sortiert vorliegen. Überraschenderweise ist das Gegenteil der Fall, wie in Abb. 4.6 zu sehen ist. Dieses zunächst vielleicht verblüffende Ergebnis läßt sich aber bei genauerer Überlegung qualitativ verstehen: Ausschlaggebend für die elastische Energie sind die Abweichungen der Bindungslängen von ihrem „natürlichen“ Wert (Bindungswinkel seien hier nicht betrachtet). Die Bindungen *zwischen* den Doppellagen verlaufen senkrecht zur Oberfläche und können effektiv relaxieren. Die Bindungen *innerhalb* einer Doppellage unterliegen dagegen den vom Substrat vorgegebenen lateralen Randbedingungen. Da die Energie quadratisch in der Deformation *(strain)* ist, sind eine Ge-Ge- und eine Si-Si-Bindung „teurer“ als zwei Ge-Si-Bindungen. Die ideale Konfiguration enthält innerhalb des Bilayers ausschließlich Ge-Si-Bindungen, und das ist genau der Fall bei perfekter *Ent*mischung. Zwar wurde noch nie in Si-Ge-Mischkristallen eine solche

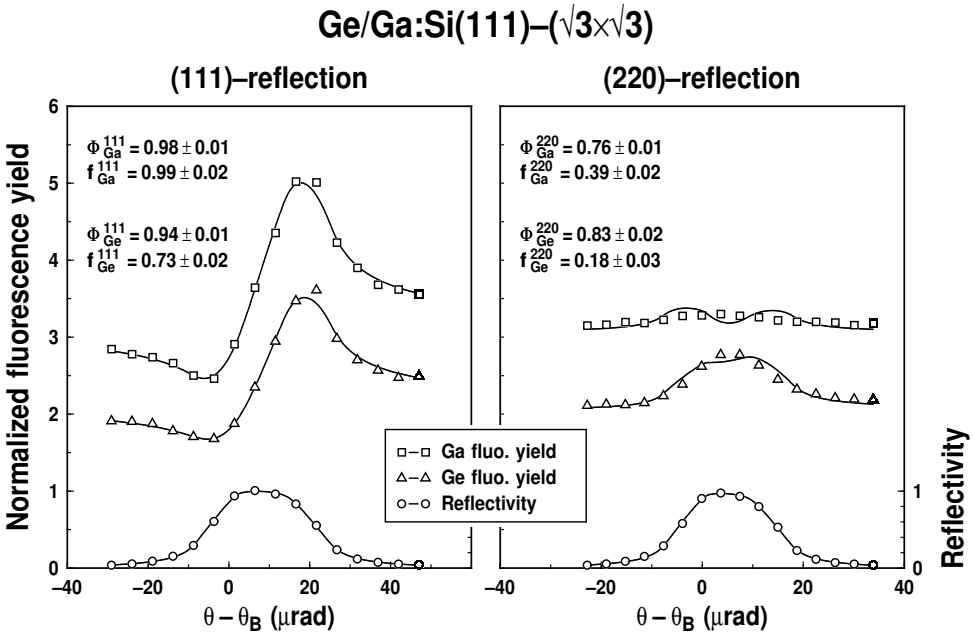


Abbildung 4.7: Modulation der Ga-K_α- und der Ge-K_α-Fluoreszenz bei (111)- und (220)-Braggreflexion ($h\nu$=12 keV) für Ge/Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°. Die Fluoreszenzkurven sind der übersichtshalber um 1 bzw. um 2 nach oben verschoben.

Entmischung beobachtet, jedoch zeigen TED-Experimente an verspannten, auf Si(100) gewachsenen $Si_{0.6}Ge_{0.4}$-Multilagen-Systemen, daß bei geeigneter Präparation, insbesondere bei langsamem Abkühlen, eine zusätzliche Fernordnung auftritt, die die Autoren mit Entmischung in (111)-Richtung interpretieren [120]. Bezogen auf die hier untersuchte Struktur stellt sich die Frage, warum das Ge in der Ge-Si-Schicht dennoch mehr oder weniger gleichverteilt sein sollte, wie es sich aus der Messung folgern läßt. Die Antwort liefert die Thermodynamik: Natürlich findet bei hoher thermischer Anregung lokal Durchmischung statt, was über den Entropieterm die freie Energie absenkt. Aber auch bei niedrigerer Temperatur könnte sich eine starke, nichtlokale Durchmischung einstellen: Aus Abb. 4.6 entnimmt man, daß es keine energetische Präferenz für Ge gibt, die obere *oder* die untere BL-Hälfte ganz für sich zu vereinnahmen; die Kurve hat an den Rändern den gleichen Wert. Es könnten sich also Domänen (unter der Oberfläche!) bilden, in denen die Entmischung einmal so- und einmal andersherum vorliegt. Ein experimenteller Nachweis dürfte hier schwierig sein; u. U. könnten TEM-Aufnahmen Aufschluß geben.

4.3.2 Ge/Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°

Während die Surfactant-modifizierte Epitaxie auf der Ga:Si(111)-(6.3×6.3)-rekonstruierten Oberfläche funktioniert, konnte, wie oben erwähnt, durch MEIS-Experimente [85] gezeigt werden, daß beim Wachstum auf der $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°-Struktur stattdessen Ge-3D-

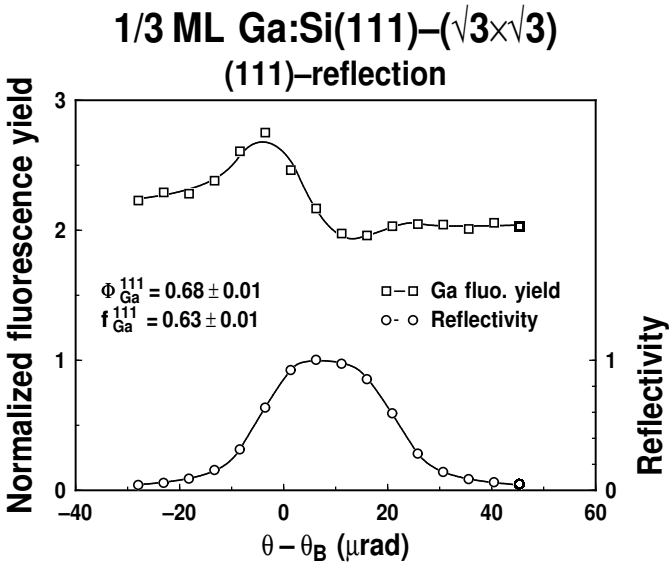


Abbildung 4.8:
Modulation der Ga-K_α-Fluoreszenz bei (111)-Braggreflexion ($h\nu$=12 keV) für Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°. Die Fluoreszenzkurve ist der Übersicht halber um 1 nach oben verschoben.

Inseln von gleichmäßiger Höhe entstehen. Diesbezüglich sind die XSW-Ergebnisse für die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-terminierte Ausgangsfläche aufschlußreich:

Wie zu Anfang dieses Kapitels in Abb. 4.1 verdeutlicht, besetzt Ga bei der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-Überstruktur T_4-Plätze; die entsprechende kohärente Position in (111)-Richtung ist Φ_{Ga}^{111}=0.60 [113]. Abb. 4.7 zeigt die Modulation der Ga-K_α- und Ge-K_α-Fluoreszenz in (111)- und (220)-Braggreflexion nach Aufdampfen von etwa 0.5 BL Ge. Es ergibt sich daraus eine kohärente Position Φ_{Ga}^{111}=0.98±0.01, das ist der gleiche Wert wie für die 6.3×6.3-Rekonstruktion und vollkommen unverträglich mit einer T_4-Position. Es muß hier also ein Platzwechsel des Ga vom T_4-Platz zum substitutionellen Platz vorliegen, der durch die Adsorption von Ge hervorgerufen wird; der Meßwert für die kohärente Fraktion f_{Ga}^{111}=0.99±0.02 beweist, daß dieser Platzwechsel vollständig stattfindet, sich also alle Ga-Atome auf substitutionellen Plätzen wiederfinden.

Um sicherzustellen, daß vor dem Aufdampfen von Ge tatsächlich die Ga-T_4-Geometrie vorlag, wurde in einem anderen Experiment eine Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Probe *ohne* Ge, aber ansonsten mit identischer Präparation in (111)-Braggreflexion vermessen. Die zugehörige Ga-Fluoreszenz-Kurve ist in Abb. 4.8 dargestellt. Die kohärente Position Φ_{Ga}^{111}=0.68±0.01 ist zwar höher als der Literaturwert 0.60, läßt sich aber durch nicht ganz vollständige Umwandlung der (6.3×6.3) in die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ während der Präparation beschreiben. Der gemessene Wert ergibt sich, wenn ∼12% der Oberfläche noch (6.3×6.3) bedeckt sind. Damit läßt sich auch der gemessene Wert der kohärenten Fraktion von f_{Ga}^{111}=0.63 erklären.

Der beobachtete Wechsel vom T_4- zum substitutionellen Platz nach Aufdampfen von Ge muß einhergehen mit der Ausbildung von 6.3×6.3-artigen Domänen. Dabei läßt sich anhand der XSW-Daten für Ga nicht unterscheiden, ob sich die 6.3×6.3-Domänen auf dem Si-Substrat und/oder auf dem Ge-Film befinden: Für Ga:Si(111)-6.3×6.3 findet

man in der Literatur Φ_{Ga}^{111}=0.97 [113], für die inkommensurable Ga-Struktur auf Ge(111)-Substrat Φ_{Ga}^{111}=0.95 [116]; durch die pseudomorphe Verspannung des Ge wäre hier aber eine Erhöhung um $\Delta\Phi$ ∼0.03 zu erwarten, so daß in beiden Fällen innerhalb der Auflösung eine Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert 0.98 besteht. Denkbar ist auch eine Mischung aus inkommensurablen Ga-Ge- und Ga-Si-Domänen.

Da die lokale Bedeckung innerhalb dieser Domänen ∼0.8 ML, die Gesamtbedeckung der Oberfläche jedoch bei der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-terminierten Ausgangfläche nur 1/3 ML beträgt, müssen sich nach Aufdampfen von Ge neben 6.3×6.3-artigen Bereichen solche ausbilden, die überhaupt nicht mit Ga bedeckt sind. Aus dem Verhältnis zwischen lokaler und integraler Bedeckung läßt sich leicht abschätzen, daß etwa 60% der Oberfläche aus Ga-freien Bereichen besteht. Dieser Wert korrespondiert gut mit dem 2/3-Anteil der Oberfläche, der in MEIS-Untersungen [85] mit Ge-3D-Inseln bedeckt vorgefunden wurde. Dies ist ein starker Hinweis darauf, daß die Nukleation der 3D-Inseln in den Ga-freien Bereichen stattfindet. Die Adsorption von Ga auf Si(111) führt – wie bei anderen Gruppe-III-Elementen auch – für Si-Adatome zu größeren Diffusionslängen als auf dem reinen Si-Substrat [67, 78] (deshalb läßt sich Ga auch erfolgreich als *surfactant* für die Si-Homoepitaxie verwenden, da bei niedrigeren Temperaturen *step flow* einsetzt). Es ist daher auch für Ge-Adatome von einer erhöhten Mobilität auszugehen. Diese führt zu einem effektiven Transport des adsorbierenden Ge über die Ga-bedeckten Bereiche hinweg hin zu Ga-freien Bereichen, wo Ge nukleiert und im Stranski-Krastanov-Modus aufwächst. In [85] wird wie schon erwähnt berichtet, daß die resultierenden 3D-Inseln alle etwa gleich groß sind, im Gegensatz zum SK-Wachstum auf reinem Si-Substrat. Auch dieser Aspekt läßt sich verstehen, wenn man eine relativ kleine Ausdehnung der Ga-bedeckten und Ga-freien Bereiche annimmt. Auf diese Weise werden viele Keimzellen geschaffen, die zu homogeneren Nukleationsbedingungen führen. Die Annahme kleiner Domänengröße wird auch gestützt von der im Vergleich zu Ge:Ga/Si(111)-6.3×6.3 relativ großen kohärenten Ga-Fraktion in Richtung (220), nämlich f_{Ga}^{220}=0.39±0.02 . Dagegen ist der entsprechende Wert für Ge, f_{Ge}^{220}=0.18±0.03 , deutlich vermindert. Durch Einbeziehung des Ge in die inkommensurable Ga-Struktur ist dies wegen $f_{\mathrm{Ge}}^{220} < f_{\mathrm{Ga}}^{220}$ nicht zu erklären. Auch die Bildung von 3D-Inseln kann aufgrund der geringen Ge-Bedeckung als Erklärung weitestgehend ausgeschlossen werden. Vielmehr ist hier die Ausbildung von Stapelfehlern zu vermuten, auf welche die kohärente Fraktion in (220)-Richtung sehr empfindlich ist. Eben wegen $f_{\mathrm{Ge}}^{220} < f_{\mathrm{Ga}}^{220}$ müssen sich diese Stapelfehler bevorzugt oder gar ausschließlich in den Ga-freien Bereichen ausbilden. Auch dies wird durch MEIS-Spektren und TEM-Aufnahmen [85] bestätigt.

Bevor die Ergebnisse dieses Kapitels zusammengefaßt werden, soll nun die nominelle Bedeckung von jeweils 0.5 BL Ge mit den Fluoreszenzspektren verglichen werden, wie es in Abschnitt 4.2 über die Präparation der Ge/Ga:Si(111)-Proben in Aussicht gestellt wur-

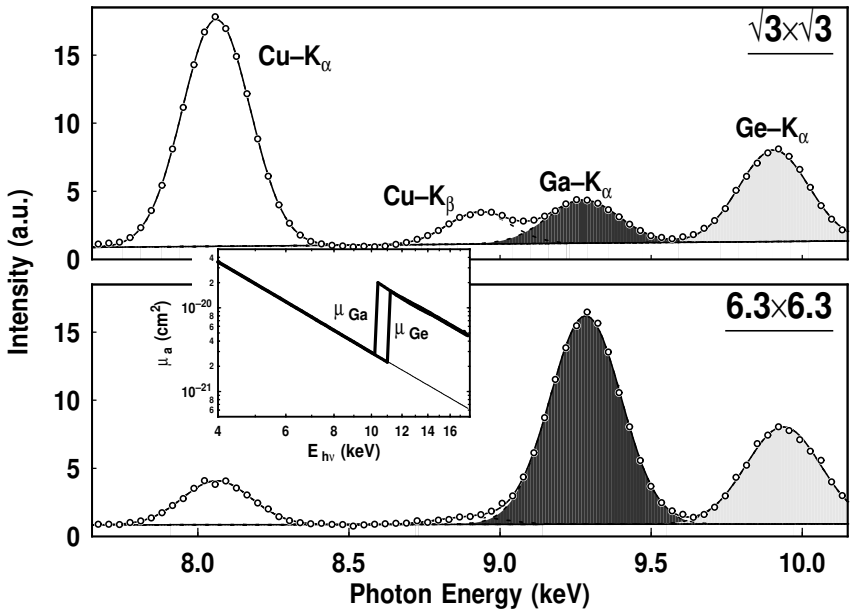


Abbildung 4.9: Ausschnitt aus den Fluoreszenzspektren für Ge/Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30° (oben) und Ge/Ga:Si(111)-6.3×6.3 (unten), jeweils aufgenommen außerhalb des Braggreflexionsbereiches. Die Energie der einfallenden Photonen betrug 12.0 keV. Die Cu-Fluoreszenz stammt vermutlich von massivem Kupfer in der Umgebung des Probenhalters, angeregt durch diffuse Streuung. Aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten in der Ga-K_α- bzw. der Ge-K_α-Linie läßt sich die relative Bedeckung dieser beiden Spezies bestimmen. Inset: Totaler Photo-Absorptionsquerschnitt für Ge und Ga (nach [121] berechnet). Der Querschnitt für die Elektronen der K-Schale ergibt sich aus der Differenz zwischen dem tatsächlichen totalen Querschnitt und dem über die jeweilige Kante hinaus extrapolierten Verlauf (dünne Linie). Für Ge- und Ga-K-Elektronen ist dieser Querschnitt bei 12.0 keV praktisch gleich.

de. Abb. 4.9 zeigt einen Ausschnitt aus solchen Spektren, aufgenommen außerhalb der Braggreflexionsbereiche, also ohne Einfluß eines für diese Zwecke störenden stehenden Wellenfeldes. Das Verhältnis der in den Ge- und Ga-Linien enthaltenen integralen Intensitäten $I_{\mathrm{Ge}}/I_{\mathrm{Ga}}$ ergibt sich im Falle der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-Präparation zu $I_{\mathrm{Ge}}/I_{\mathrm{Ga}} = 1.92$. Die Absorptionsquerschnitte für Ga- bzw. Ge-K-Elektronen können dabei in guter Näherung als gleich angenommen werden (siehe Inset in Abb. 4.9). Für eine Ga-Bedeckung von Θ_{Ga}=1/3 ML erhält man so eine Ge-Bedeckung Θ_{Ge}=0.64 ML=0.32 BL. Berücksichtigt man ferner, daß den XSW-Ergebnissen für die Ga:Si-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ *ohne* Ge zufolge nach der Präparationsprozedur etwa 12% der Oberfläche (6.3×6.3)-terminiert verbleiben, so erhält man nach entsprechender Korrektur Θ_{Ge}=0.74 ML .

Aufgrund der identischen Aufdampfparameter fürs Germanium muß sich dieser Wert auch aus dem Ge- zu Ga-Fluoreszenzverhältnis im Falle von Ge/Ga:Si-6.3×6.3 erhalten lassen. Dieses Verhältnis beträgt $I_{\mathrm{Ge}}/I_{\mathrm{Ga}} = 0.37$; der verminderte Wert von f_{Ga}^{111} war auf überschüssiges Ga zurückgeführt worden, was eine Abschätzung von $\Theta_{\mathrm{Ga}}\lesssim$2.4 ML erlaubte. Daraus ergibt sich $\Theta_{\mathrm{Ge}}\lesssim$0.37×2.4 ML=0.88 ML. Die Ge-Bedeckung ist also in beiden Fällen etwa 0.8 ML=0.4 BL, stimmt also im Rahmen der Genauigkeit mit der

nominellen Bedeckung überein.

4.3.3 Zusammenfassung

Die Anfangsphase des epitaktischen Wachstums von Ge auf Si(111) mit Ga als Surfactant stellt sich je nach Rekonstruktion der Ga-terminierten Si-Ausgangsfläche zusammenfassend wie folgt dar:

Bei Deposition von Ge auf die (6.3×6.3)-rekonstruierte Si(111)-Oberfläche segregiert Ga an die Oberfläche und bildet auf dem pseudomorph verspannten Ge eine inkommensurable Struktur – ähnlich der (6.3×6.3)-Struktur der Ausgangsfläche – mit Ga auf substitutionellen Adsorptionsplätzen. Diese inkommensurable Struktur besteht aus relativ kleinen Domänen mit einigen wenigen Nanometern Durchmesser: Ein Vergleich der anhand der XSW-Ergebnisse abgeschätzen Domänengröße mit entsprechenden Literaturwerten für Ga-terminierte Si(111)- bzw. Ge(111)-Substrate deutet darauf hin, daß Ga dabei auch Stapelfehlerplätze besetzt. Vermutlich führt dies im weiteren zu der mit TEM beobachteten Ausbildung von Ge-Stapelfehlern [85]. Die aufgrund der Meßergebnisse für Ge festgestellte bevorzugte Belegung von Plätzen in unteren Doppellagenhälften wurde diskutiert.

Die Adsorption von Ge auf der Ga:Si(111)-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-R 30°-Oberfläche führt zu einem Platzwechsel aller Ga-Atome von T_4- zu substitutionellen Plätzen, was mit der Ausbildung (6.3×6.3)-artig rekonstruierter Domänen einhergeht. Durch die im Vergleich zur $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-Struktur lokal höhere Bedeckung dieser Domänen ($\sim$0.8 ML statt 1/3 ML) kann nicht mehr die ganze Oberfläche mit Ga bedeckt werden: Etwa 60% der Oberfläche sind frei von Ga. Wahrscheinlich nukleiert Ge in diesen Ga-freien Bereichen, wobei die Meßergebnisse auf die Ausbildung von Ge-Stapelfehlern schließen lassen. Bei weiterer Ge-Deposition können in den Ga-freien Bereichen 3D-Inseln nukleieren, was zum bekannten Zusammenbruch des Surfactant-modifizierten Wachstums führt.

Kapitel 5

Ge/Bi:Si(111)

5.1 Allgemeines

Neben den Elementen der III. Hauptgruppe sind auch die der V. Hauptgruppe hervorragende Kandidaten als Surfactants in der Ge/Si-Heteroepitaxie. So war dann auch das erste Surfactant, daß beim Wachstum von Ge auf Si zum Einsatz kam, Arsen [4, 18, 16, 91]. Hinlänglich untersucht ist ebenso die Sb-modifizierte Ge/Si-Epitaxie [19, 99-102, 82, 122]. Auch Wismut hat sich hierfür schon bewährt, wie Kawano *et. al.* für die (100)-Oberfläche gezeigt haben [123], und wie jüngst auch für Ge/Si(111) demonstriert wurde [124]. Bi, das schwerste und größte Gruppe-V-Element, wird auch als Lösungsmittel in der GeSi/Si-Flüssigphasenepitaxie (LPE) eingesetzt, wobei die geringen Volumenlöslichkeiten von Bi in Si und Ge zu nur sehr geringen Bi-Konzentrationen ($< 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$, siehe z. B. [125]) in diesen mit LPE gewachsenen epitaktischen GeSi-Schichten führen. Daher ist auch für die Bi-modifizierte Ge/Si-MBE eine geringe Inkorporation des Surfactants in den Ge-Film zu erwarten.

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von As, Sb und Bi wird man erwarten können, daß die Adsorptionsgeometrie auf dem Siliziumsubstrat für diese drei Elemente ähnlich sein wird. Auf Si(100) ist das auch der Fall: Hier bilden sowohl As, Sb, als auch Bi Dimerreihen [126-129], die zu einer (2×1)-Rekonstruktion führen. Bei Sb und Bi wird durch Antiphasendomänen [130] bzw. periodisch auftretende *missing dimers* ($2\times n$-Überstuktur) Verspannung abgebaut. Im Gegensatz dazu sieht es auf der Si(111)-Oberfläche für alle drei Spezies unterschiedlich aus: Arsen, wie schon im vorhergehenden Kapitel erwähnt, wird substitutionell in die oberste Si-Lage eingebaut [113], die Überstruktur ist also (1×1). Antimon hingegen zeigt eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-R 30°, bei der die Sb-Atome Trimere mit Schwerpunkt über dem T_4-Platz bilden („T_4-Trimer“ [131]). Die substitutionelle Geometrie ist für Sb aufgrund des größeren Atomradius' (Bindungslänge) und der damit verbundenen starken Verspannungen unvorteilhaft [132]. Bei Bi/Si(111) ist die Existenz zweier Rekonstruktionen bekannt, die allerdings beide die gleiche Periodizität aufweisen, nämlich $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-R 30°.

Die erste dieser Rekonstruktionen, die Bi-α-Phase, bildet sich bei niedriger Bedeckung und bei hoher Temperatur: Die Bi-Atome sitzen hierbei auf T_4-Plätzen, so daß die Bedekkung idealerweise 1/3 ML beträgt[1]. Diese Geometrie findet sich auch bei den Gruppe-III-Metallen, ist also bis auf den Adsorbat-Substrat-Abstand identisch mit der Ga:Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Struktur in Abb. 4.1. Gestützt wird dieses Modell z. B. durch IV-LEED-[133], SXRD- [134], XPS- [135] und STM-Untersuchungen [136].

Während die Struktur der α-Phase offenbar geklärt ist, gibt es bei der β-Phase, die sich durch Sättigung der Oberfläche bei niedrigeren Temperaturen einstellt, im wesentlichen zwei verschiedene Vorschläge:

[1] 1 ML=7.83×10^{14} Atome/cm^2, 1 BL=2 ML

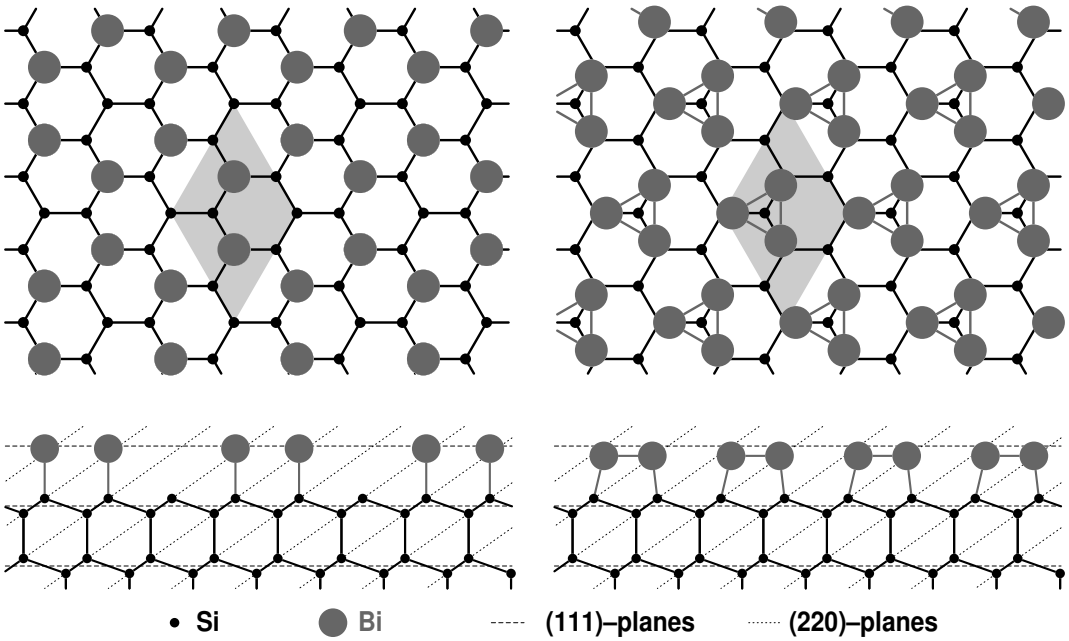


Abbildung 5.1: Strukturmodelle der Bi:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R 30°-β-Phase. Links: *honeycomb*-Struktur (2/3 ML) nach [136]. Rechts: T_4-Trimer-Struktur (1 ML) nach [133].

- T_4-Trimer (siehe Wan *et. al.* [133]), unter dem Namen *milk-stool-structure* auch von Nakatani *et. al.* [134] gefunden;
- *honeycomb*-Struktur[2], vorgeschlagen von Woicik *et. al.* [136]: Bi-Atome sitzen auf T_1-Plätzen direkt über den Si-Atomen der obersten Lage.

Beide Modelle sind in Abb. 5.1 dargestellt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht in der Bedeckung: Beim *honeycomb*-Modell sind es 2/3 ML, beim T_4-Trimer-Modell dagegen 1 ML. Da Woicik *et. al.* RBS zur Bedeckungsbestimmung benutzt haben, dürfte dies die glaubwürdigere Angabe sein. Der Strukturvorschlag von Wan beruht auf IV-LEED-Analysen, wobei die R-Faktoren (>0.2) nicht allzu gut waren. Die XSW-Ergebnisse von Woicik hingegen weisen eindeutig auf den T_1-Platz hin. Die honigwabenartige Anordnung der Bi-Atome ist XSW allerdings nicht zugänglich; sie wurde aufgrund von STM-Aufnahmen gefordert. Die Beobachtung solcher Honigwaben-Merkmale mit STM ist auch anderen Autoren gelungen, scheint aber stark von den Tunnelbedingungen abzuhängen: Shioda *et. al.*[138] finden je nach Tunnelspannung und -strom entweder honigwabenförmige oder trimerartige Strukturen.

Derzeit läßt sich die Struktur der β-Phase anscheinend noch nicht widerspruchsfrei klären;

[2]Nicht zu verwechseln mit der von Takahashi *et. al.* in [137] erwähnten *honeycomb*-Struktur, die aus Bi-Trimeren und honigwabenartig angeordneten Si-Adatomen besteht; dieselben Autoren ziehen dieses Modell in [134] zurück.

möglicherweise existieren auch verschiedene Phasen im Bereich 2/3 bis 1 ML, was die unterschiedlichen Befunde erklären würde.

Auf Ge(111) schließlich wird von einer ganzen Reihe von $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-Rekonstruktionen berichtet (siehe [139] und Verweise darin), mit Bedeckungen von 1/3 ML (T_4-Konfiguration wie auf Si) bis 4/3 ML.

5.2 Präparation

Nachdem die Si-(7×7), wie in Abschnitt 2.2 geschildert, präpariert worden war, wurde bei einer Substrattemperatur von T_{sub}=485° C jeweils 5 min lang Bi mit einem Fluß von etwa 1–2 ML/min aufgedampft, um die Sättigung der Oberfläche mit Bi zu gewährleisten. Im LEED-Bild zeigten sich danach neben den dreizähligen (1×1)-Reflexen scharfe $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-R 30°-Reflexe mit sechszähliger Symmetrie. Bevor die Proben in eine der tragbaren UHV-Kammern transferiert und an die Meßplätze E2 bzw. BW1 gebracht wurden, wurden die Ge-Schichten aufgedampft, mit etwa 0.4 BL/min und ebenfalls bei T_{sub}=485° C. Bei dieser Temperatur desorbiert Bi zwar nicht vom Substrat, aber die Desorption vom wachsenden Ge-Film ist schon merklich, so daß sie durch gleichzeitiges Aufdampfen von Bi während des Ge-Wachstums kompensiert werden mußte. Auch dabei betrug der Bi-Fluß 1–2 ML/min.

Veranschaulicht ist das Bi-Desorptionsverhalten in Abb. 5.2, wo das Verhältnis von Bi- zu Si-Augersignal in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt ist. (Das Bi-Signal allein ist bei dem verwendeten Auger-System aufgrund von Instabilitäten in der Emission der Elektronenkanone für diese Zwecke wenig aussagekräftig; der Probenstrom konnte auch nicht gemessen werden, so daß nur das Si-Signal zur Normierung blieb.) Die beiden Kurven entsprechen zwei unterschiedlichen Vorgeschichten: Bei der oberen Kurve wurde auf das warme Substrat (485° C) wie oben beschrieben Bi aufgedampft und nach dem Abkühlen auf RT weiteres Bi auf die kalte Probe aufgebracht. Im Falle der unteren Kurve wurde zusätzlich vor dem Abkühlen noch etwa 2 BL Ge aufgedampft. Anschließend wurden beide Proben sukzessive bei der jeweils auf der Rechtsachse aufgetragenen Temperatur 2 min lang getempert, danach wurde bei RT ein Augerspektrum aufgenommen. Außerdem wurde für die Ge-Probe zusätzlich das LEED-Bild festgehalten. Dabei läßt sich folgendes bemerken:

- In beiden Fällen gibt es bis etwa 200° C einen starken Abfall des Bi-Signals, rechts davon bleibt es zunächt mehr oder weniger konstant. Bei tieferen Temperaturen sind im LEED-Bild neben den Reflexen der $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Struktur zusätzliche Reflexe zu sehen, die auch ab etwa 200° C verschwinden. Vermutlich werden diese Reflexe von dicken Bi-Inseln hervorgerufen, die sich durch Desorption auflösen.

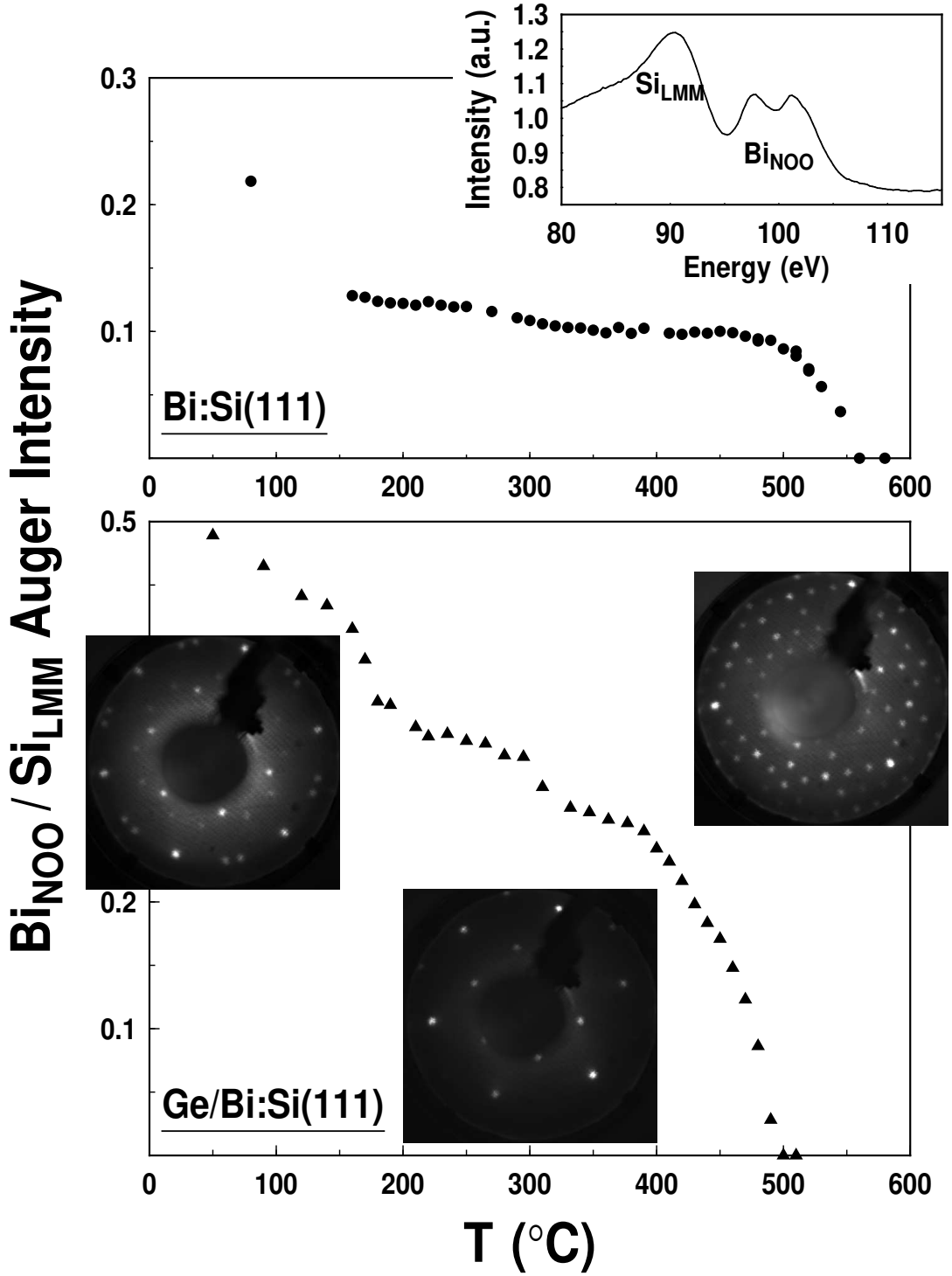


Abbildung 5.2: Bi-Desorptionsverhalten, verdeutlicht durch das Verhältnis des Bi-NOO- zum Si-LMM-Augersignal (siehe Inset). Zur Auswertung wurden die *integralen* Signale und nicht die Ableitung der Spektren benutzt. Jeder Punkt wurde nach 2 Minuten Tempern bei der jeweiligen Temperatur gemessen. Die Temperaturen unter 100° C sind geschätzt. Weitere Erklärungen siehe Text.

- Über einen weiten Temperaturbereich nimmt die Bedeckung nur sehr langsam ab; man könnte in diesen Verlauf auch ein oder zwei Plateaus interpretieren. Das LEED-Bild bleibt unverändert $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$.
- Ab etwa 500° C (obere Kurve) bzw. 400° C (untere Kurve) setzt stärkere Desorption ein. Das Bi-Signal fällt bis auf Null ab, ohne daß ein weiteres Plateau zu erkennen wäre. Schon auf der abfallenden Flanke treten bei der Ge-Probe neben den schwächer werdenden Drittelreflexen auch diffuse Fünftelreflexe auf, die bei völliger Desorption zur scharfen (5×5) werden.

Die Bi-modifizierte Ge/Si(111)-Epitaxie ist also gewissen Beschränkungen unterworfen: Um die Desorption des Surfactants zu vermeiden, müßte man zu Wachstumstemperaturen unter 400° C gehen. Um andererseits möglichst gute epitaktische Schichten zu erzeugen, sind höhere Temperaturen wünschenswert. Bis zu einem gewissen Grad ist dies auch möglich, wenn man während des Ge-Wachstums zusätzlich Bi anbietet. Insofern scheint die gewählte Temperatur von 485° C ein geeigneter Kompromiß, denn die Desorption findet hier noch auf einer Zeitskala im Minutenbereich statt, so daß sie durch Bi-Kodeposition noch leicht kompensiert werden kann.

5.3 XSW-Ergebnisse bei geringen Bedeckungen

Welche der beiden Bi-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-Phasen nach der Präparationsprozedur vorliegt, kann anhand der oben beschriebenen Desorptionsmessungen nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Hierüber kann aber XSW eindeutig Auskunft liefern:

Die Meßergebnisse für die Bi-termierte Oberfläche ohne Ge sind in Abb. 5.3 dargestellt. Gemessen wurde in (111)- und (220)-Braggreflexion. Als inelastisches Signal wurden – je nach Energie der Primärstrahlung – eine oder mehrere der Bi-L-Linien ausgenutzt. In (111)-Richtung wird eine kohärente Position von $\Phi_{\mathrm{Bi}}^{111}=0.97\pm0.01$ und eine kohärente Fraktion $f_{\mathrm{Bi}}^{111}=0.92\pm0.01$ gemessen. Die nahezu identischen Werte finden Woicik *et. al.* [136] für die Bi-β-Phase[3]. Für die α-Phase, also mit Bi-Atomen auf T_4-Plätzen, wäre $\Phi_{\mathrm{Bi}}^{111}\sim0.62$ zu erwarten, das entspräche der gestrichelten Kurve in Abb. 5.3. Damit ist klar, daß hier die β-Phase vorliegen muß.

In (220)-Richtung folgt aus der Messung $\Phi_{\mathrm{Bi}}^{220}=1.13\pm0.01$ und $f_{\mathrm{Bi}}^{220}=0.64\pm0.03$. Die kohärente Position ist damit auch in (220)-Richtung fast die gleiche wie bei Woicik *et. al.*, allerdings ist die Fraktion deutlich kleiner[4]. Eine Verringerung von f_{Bi}^{220} wäre auch im T_4-Trimer-Modell zu erwarten, denn dort belegen die Bi-Atome relativ zu den (220)-Ebenen zwei nichtäquivalente Plätze (vergl. Abb. 5.1 rechts unten); so ergäbe sich mit den von

[3] Woicik: [136]: $\Phi_{\mathrm{Bi}}^{111}=0.98\pm0.02$, $f_{\mathrm{Bi}}^{111}=0.98\pm0.02$
[4] Woicik: $\Phi_{\mathrm{Bi}}^{220}=1.16\pm0.02$, $f_{\mathrm{Bi}}^{220}=0.96\pm0.02$

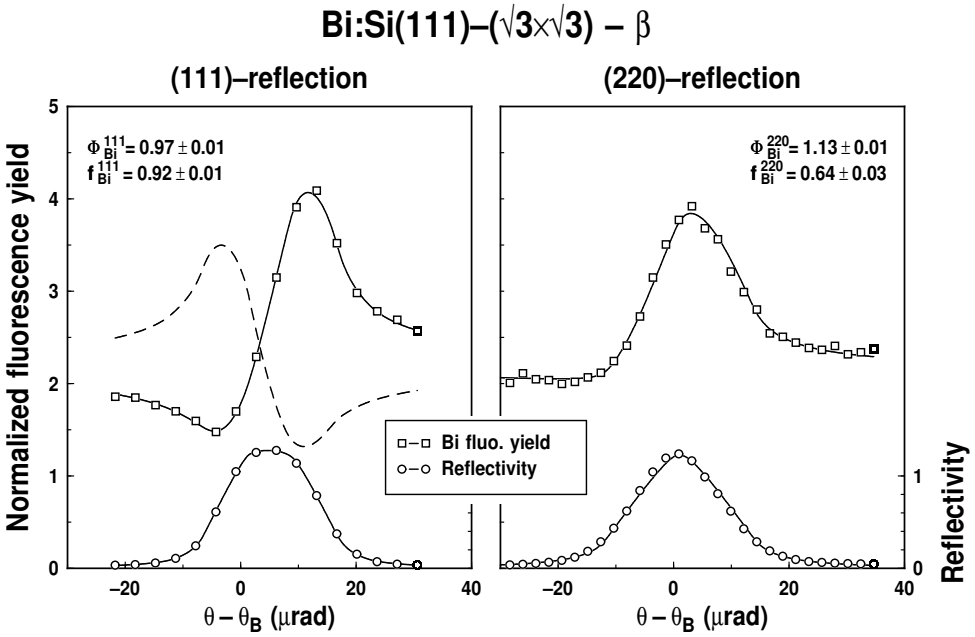


Abbildung 5.3: Fluoreszenz- und Reflexionskurven für Bi:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R 30°. Die Messung in (111)-Reflexion wurden bei 16.0 keV am Strahl E2 durchgeführt, die (220)-Messung wurde an einer anderen Probe bei 14.0 keV am BW1 aufgenommen. Die Kurven geben die Modulation der Bi-L_α- und Bi-L_β-Fluoreszenz wieder; sie sind der Übersicht halber um 1 nach oben verschoben. Die gestrichelte Linie zeigt den zu erwartenden Verlauf für die Bi-α-Phase.

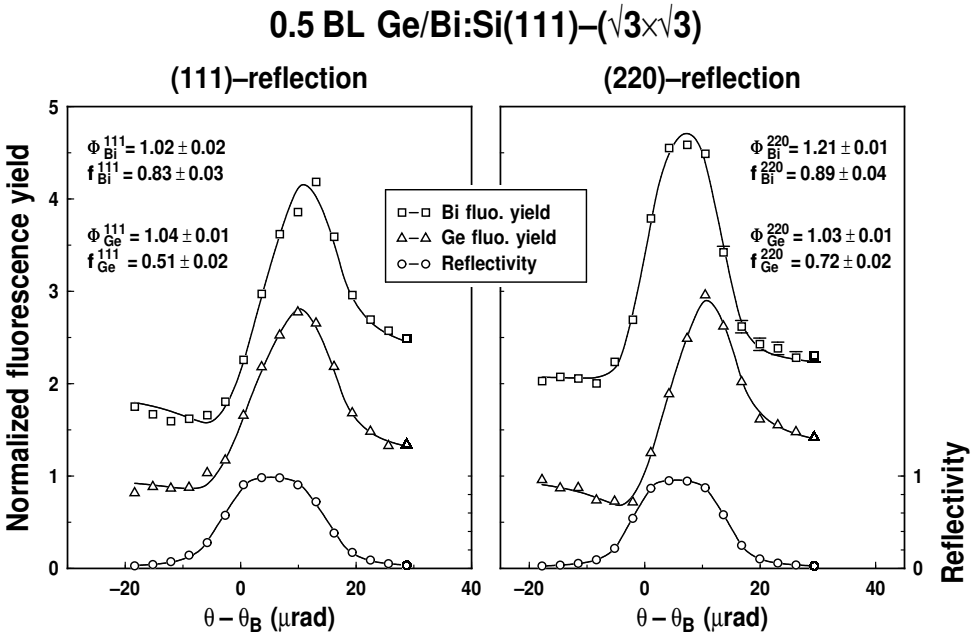


Abbildung 5.4: Modulation der Bi-L_β- und der Ge-K_α-Fluoreszenz in (111)- und (220)- Braggreflexion bei 16.0 keV für ∼0.5 BL Ge/Bi:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$). Die Bi-Signale sind um 1 verschoben.

Wan *et. al.* [133] gegeben Koordinaten für diese Trimerstruktur ein f_{Bi}^{220} von 0.77, was schon deutlich näher am gemessenen Wert 0.64 liegt. Allerdings ergäbe sich dann auch eine andere Position, nämlich Φ_{Bi}^{220}=1.04, im Gegensatz zum Meßwert 1.13. Eine wahrscheinlichere Erklärung ist daher, daß die Verringerung der Fraktion von überschüssigem Bi herrührt. Eine Ursache für die mögliche Übersättigung ist die Tatsache, daß bei der Probe für die (220)-Messung ein höherer Bi-Fluß verwendet wurde (∼2 ML/min gegenüber ∼1 ML/min bei der (111)-Messung).

Beim Aufdampfen von Ge auf die Bi-terminierte Oberfläche verändert sich die Bi-Position: Abb. 5.4 zeigt die Modulation der Ge-K_α- und der Bi-L_β-Fluoreszenz in (111)- und (220)-Braggreflexion. Daraus ergibt sich Φ_{Bi}^{111}=1.02±0.02 und Φ_{Bi}^{220}=1.21±0.01. Die kohärenten Positionen sind also bezüglich beider Richtungen etwas höher als bei der Messung ohne Ge-Schicht, und zwar um $\Delta\Phi_{\mathrm{Bi}}^{111}$=0.05 bzw. $\Delta\Phi_{\mathrm{Bi}}^{111}$=0.08. Dies ist konsistent mit einer rein vertikalen Verrückung der Bi-Atome; (aufgrund des geringeren Netzebenenabstandes reagiert die kohärente Position in (220)-Richtung empfindlicher darauf als in (111)-Richtung). Damit drängt sich sofort die Vermutung auf, daß Bi tatsächlich an die Oberfläche segregiert und Ge darunter eingebaut wird, und daß die Bindungsgeometrie davon unbeschadet bleibt, Bi auf dem Ge also äquivalente Plätze einnimmt wie auf dem Si-Substrat. Da die kohärenten Fraktionen in (111)- und (220)-Richtung (innerhalb des Meßfehlers) gleich hoch sind, kann dabei der Bi-T_4-Trimer eindeutig ausgeschlossen und ebenso eindeutig der T_1-Platz bestätigt werden. Konsistent damit sind auch die Ergebnisse für Germanium: Die kohärenten Positionen Φ_{Ge}^{111}=1.04±0.01 und Φ_{Ge}^{220}=1.03±0.01 entsprechen innerhalb des Fehlers dem, was man für die erste pseudomorph verspannte Doppellage nach dem Keating-Verfahren zu erwarten hat (vergl. Abschnitt 1.3.2). Allerdings sind die kohärenten Fraktionen f_{Ge}^{111}=0.51±0.02 und f_{Ge}^{220}=0.72±0.02 deutlich geringer als die idealen Werte $1/\sqrt{2}$ bzw. 1. Die Berücksichtigung des *enhanced buckling* aufgrund der pseudomorphen Verspannung reicht als Erklärung nicht aus. Möglicherweise machen sich hier durch das Bi-Adsorbat induzierte Deformationen des Ge-Films bemerkbar; andere Erklärungen werden später noch diskutiert.

Weitere Messungen an Ge-Filmen mit Schichtdicken bis etwa 1 BL bestätigen das oben geschilderte Modell. In Abb. 5.5 oben sind die kohärenten Bi-Positionen in Abhängigkeit von der Ge-Bedeckung Θ_{Ge} aufgetragen. Die zugehörigen Fraktionen lagen dabei ebenfalls über 0.8. Wie zu sehen ist, verschieben sich beide Φ_c's mit wachsender Bedeckung zu höheren Werten, und zwar in guter Näherung linear. Das entspricht dem mit Θ_{Ge} linear ansteigenden Anteil der Bi-Atomen, die vom *on-top*-Platz auf dem Substrat auf den *on-top*-Platz über der (lateral) wachsenden Ge-Schicht gedrängt werden.

Aus der Messung bei Θ_{Ge}=1 BL kann der Abstand zwischen den Atomen der obersten Ge-Lage und den Bi-Atomen, also die Ge-Bi-Bindunglänge bestimmt werden. Auch bei 1 BL ist die gemessene Ge-Position Φ_{Ge}^{111}=1.04±0.01, wieder konsistent mit dem Resultat aus dem Keating-Verfahren. Dort ergab sich als Position für die obere Hälfte eines verspannten Bilayers $\Phi_{\mathrm{Ge,\,oben}}^{111}$=0.174; die kohärente Phasendifferenz zwischen Bi- und obersten

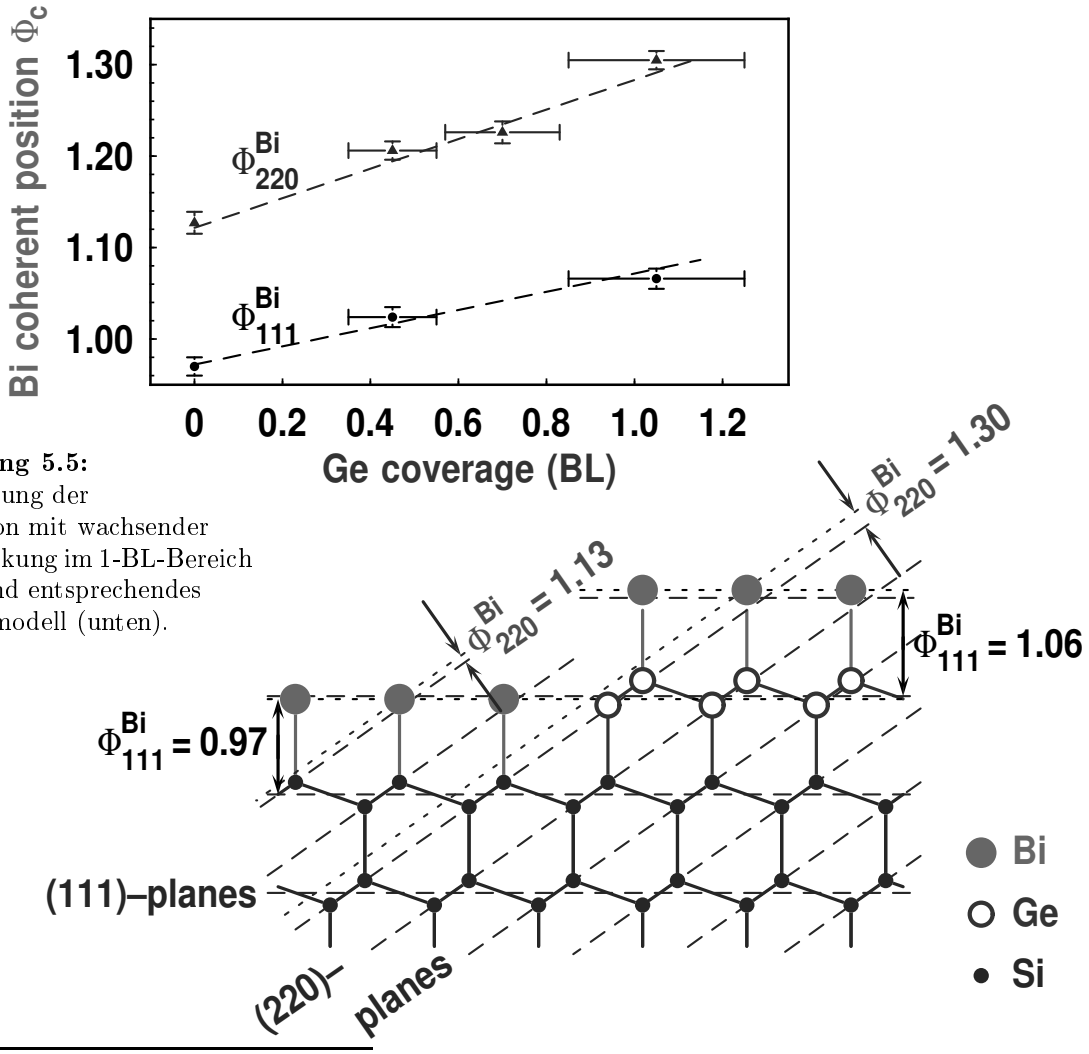


Abbildung 5.5: Verschiebung der Bi-Position mit wachsender Ge-Bedeckung im 1-BL-Bereich (oben) und entsprechendes Strukturmodell (unten).

Ge-Atomen ist also $\Delta\Phi$=1.060-0.174=0.886, das entspricht 2.78 Å, in sehr guter Übereinstimmung mit der Summe der kovalenten Radien $r_{\mathrm{Bi}}+r_{\mathrm{Ge}}$=1.55 Å+1.22 Å=2.77 Å. Demgegenüber ergibt die gleiche Rechnung für Bi auf Si eine Bindungslänge von $0.845\,d_{111}$= 2.65 Å, was 2–3% kürzer ist als $r_{\mathrm{Bi}}+r_{\mathrm{Si}}$=2.72 Å. Ob sich hier ein leicht unterschiedlicher Bindungscharakter durch Ladungstransfer bemerkbar macht, kann innerhalb der experimentellen Auflösung von jeweils ±0.03 Å nicht geklärt werden, ist jedoch aufgrund der ähnlichen Elektronenaffinitäten von Si und Ge unwahrscheinlich. Eine leichte Verschiebung der gemessenen Bi-Position zu höheren Werten ließe sich auch durch beginnende Ge-Nukleation in der zweiten Lage gut erklären. Festzuhalten bleibt:

- Die bei 485° C hergestellten Bi-terminierten Si(111)-Substrate liegen in der β-Phase der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-R 30°-Struktur vor. Bi adsorbiert dabei auf dem T_1-Platz.
- Aufgedampftes Ge wächst pseudomorph auf dem Si, wobei das Bi an die Oberfläche segregiert und auch auf dem Ge T_1-Plätze einnimmt.
- Die mit XSW bestimmten Bi-Si- und Ge-Bi-Bindunglängen stehen in guter Übereinstimmung mit den Summen der kovalenten Radien.

5.4 Messungen an dicken Ge-Filmen

Der bei den dünnen Ge-Schichten nachgewiesene Platzwechsel von Ge und Bi ist eine notwendige Voraussetzung für die Surfactant-modifizierte Epitaxie mit Bi. Den endgültigen Nachweis zu erbringen, daß Bi unter den beschriebenen Präparationsbedingungen tatsächlich als Surfactant „funktioniert", erfordert die Untersuchung bei höheren Ge-Bedeckungen.

5.4.1 XSW

Sowohl für pseudomorph verspannte als auch für relaxierte Ge-Filme ist der (111)-Netzebenenabstand größer als beim Si-Substrat, daher sitzen die Ge-Atome in verschiedenen Lagen auf nicht zueinander äquivalenten Positionen, was zur zunehmenden „Ausschmierung" des Fluoreszenzsignals mit wachsender Schichtdicke führt. Für einen geschlossenen Ge-Film homogener Dicke (N Doppellagen) läßt sich die Fourierkomponente der atomaren Verteilung in (111)-Richung durch Summation über die einzelnen Bilayer wie folgt schreiben (vergl. auch [140]):

$$A_{111} = \frac{1}{N}\,\eta \sum_{n=0}^{N-1} \exp\left(2\pi i(n\delta + \delta_0)\right) = \frac{1}{N}\,\eta\,\frac{\sin(2\pi N\frac{\delta}{2})}{\sin(2\pi\frac{\delta}{2})}\,\exp\left(2\pi i((N-1)\frac{\delta}{2} + \delta_0)\right).$$

δ ist dabei der Phasenschub pro Doppellage, gewissermaßen der „vertikale Misfit". Er beträgt für relaxiertes Ge gerade 4.22%, für verspanntes Ge entsprechend mehr. δ_0 bezeichnet die Position des untersten Bilayers: Der Lagenabstand an der Grenzfläche ist aufgrund der kürzeren Si-Ge Bindung kleiner als der Abstand zwischen den Ge-Lagen. Der Faktor $\eta = \frac{1}{2}(e^{+2\pi i\delta_{BL}} + e^{-2\pi i\delta_{BL}})$ trägt der Bilayer-Geometrie Rechnung: Beim Substrat ($\delta_{BL} = 1/8$) beträgt er gerade $1/\sqrt{2}$, für den Ge-Film liegt er wegen der größeren Gitterkonstante und evtl. wegen des *enhanced buckling* etwas darunter. Kohärente Position und Fraktion ergeben sich dann sofort zu

$$\Phi_c^{111} = \frac{1}{2\pi}\arg(A_{111}) = \frac{(N-1)}{2}\delta + \delta_0\,, \qquad f_c^{111} = |A_{111}| = \eta\left|\frac{\sin(2\pi N\frac{\delta}{2})}{N\sin(2\pi\frac{\delta}{2})}\right|. \tag{5.1}$$

In Abb. 5.6 sind die XSW-Meßkurven bei einer Ge-Bedeckung von 15 BL wiedergegeben. In (111)-Richtung wird für Germanium Φ_{Ge}^{111}=1.34±0.01 bei einer kohärenten Fraktion von f_{Ge}^{111}=0.26±0.01 gemessen. Für einen relaxierten Ge-Film ($\delta = 4.22\%$, $\delta_0 \sim 2\%$, $\eta = \cos(2\pi\frac{1+\delta}{8})$) dieser Dicke ($N$=16)[5] ergeben sich nach Gl. (5.1) Φ_c^{111}=0.34≡1.34 und f_c^{111}=0.28, in perfekter Übereinstimmung mit dem Experiment.

[5] Bei einem völlig entspannten Ge-Film ist die laterale Dichte um $1/1.04^2$ geringer als bei einem pseudomorphen; daher $N \approx 16$ bei einer Bedeckung von 15 BL.

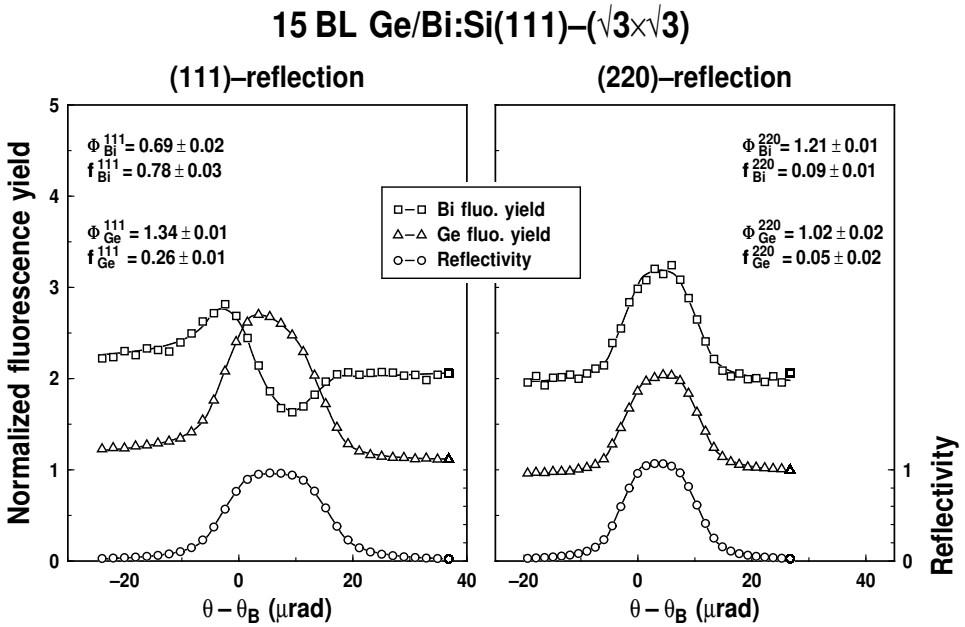


Abbildung 5.6: Reflexionskurven sowie Bi-L_β- und Ge-K_α-Fluoreszenzgänge in (111)- und (220)- Braggreflexion bei 16.0 keV für ∼15.5 BL Ge/Bi:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$). Die Bi-Signale sind um 1 verschoben.

Ebenso läßt sich auch die Bi-Position in dem einfachen Modell eines glatten, relaxierten Ge-Films voraussagen: Die oberste Ge-Lage hat die Phase $\Phi_c^{111}(N)=(N-1)\delta+\delta_0$ gegenüber dem Substrat, dazu kommt noch die Phasendifferenz durch den Ge-Bi-Abstand, die nach den Ergebnissen für die dünnen Filme $1.02 \equiv 0.02$ beträgt. Mit den gleichen Parametern wie oben ergibt das $\Phi_c^{111}=0.68$, wiederum in hervorragender Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert $\Phi_{\mathrm{Bi}}^{111}=0.69\pm0.02$.

Die kohärente Fraktion, aus dem Experiment bestimmt zu $f_{\mathrm{Bi}}^{111}=0.78\pm0.03$, ist gegenüber den Messungen bei geringsten Ge-Bedeckungen praktisch unverändert, was auf eine praktisch unverändert geringe Oberflächenrauhigkeit hindeutet: Während nämlich die „Ausschmierung“ des Ge-Signals von der Schichtdicke dominiert wird, könnte eine Verringerung der Bi-Fraktion (bis auf Präparationseffekte, wie sie schon bei den dünnsten Ge-Schichten auftreten) nur durch Verteilen des Bi auf verschiedene Ge-Lagenhöhen, d. h. durch eine rauhe Oberfläche verursacht werden. Allerdings kann mit Hilfe des Meßergebnisses für f_{Bi}^{111} nur eine eher vage Aussage über die Oberflächenrauhigkeit getroffen werden, da die tatsächliche ungeordnete Fraktion unbekannt ist. Als obere Grenze für den 15 BL dicken Film kann jedoch eine mittlere quadratische Rauhigkeit von ≤ 8 Å angegeben werden[6]; darüber hinausgehende Rauhigkeit würden auch bei ideal geordneter

[6] Sei $p(\Delta h)$ die Höhenverteilung der obersten Lage um das mittlere Niveau, also

$$\sum p(\Delta h) = 1, \quad \sum p(\Delta h)\,\Delta h = 0, \quad \sum p(\Delta h)\,(\Delta h)^2 = \sigma_{\mathrm{rms}}^2 .$$

Dann ist die (111)-Fourierkomponente der Bi-Atomverteilung (bezüglich dieses mittleren Niveaus) gege-

Fraktion zu einem kleinerem f_{Bi}^{111} als dem gemessenen führen. Die kohärente Ge-Fraktion f_{Ge}^{111}=0.26 ist sogar noch näher an dem vom Modell vorausgesagten Wert 0.28, was darauf hindeutet, daß die tatsächliche Rauhigkeit deutlich geringer ist. Eine quantitative Auswertung für f_{Ge}^{111} ist aber im Gegensatz zu f_{Bi}^{111} sehr schwierig, weil f_{Ge}^{111} sehr empfindlich von der genauen Schichtdicke abhängt und ebenso durch *enhanced buckling* aufgrund möglicherweise noch vorhandener Verspannungen beeinflußt wird (dazu mehr am Ende dieses Abschnitts).

Die XSW-Ergebnisse in (220)-Richtung sind ebenfalls in Abb. 5.6 zu sehen. Hierbei zeigen sich sowohl für Ge als auch für Bi sehr geringe kohärente Fraktionen: f_{Ge}^{220}=0.05±0.02 und f_{Bi}^{220}=0.09±0.01. Dies ist eindeutig ein Beleg dafür, daß der Ge-Film weitgehend relaxiert ist, höchstwahrscheinlich durch *misfit dislocations* an der Grenzfläche zum Substrat. Für einen Ge-Film, der perfekt seine eigene Gitterkonstante angenommen hat, sollte man eigentlich eine verschwindende Fraktion erwarten. Dem ist hier nicht so. Man könnte versucht sein, dieses Nichtverschwinden damit zu erklären, daß sich die Versetzungen nicht direkt am Interface bilden, sondern noch ein pseudomorphes Ge-Bilayer vorhanden ist. Dadurch ergäbe sich eine kohärente Fraktion von etwa f_{Ge}^{111}=1/16=0.06, konsistent mit der Messung. Zu dem gleichem Ergebnis käme man auch unter der Annahme, daß etwa 1 BL Ge ins Substrat diffundiert und dort Gitterplätze einnimmt. Doch kann keiner dieser beiden Ansätze den Wert für die kohärente Bi-Fraktion erklären, die sogar noch deutlicher von Null verschieden ist als für Ge.

Die Antwort ist daher in der Struktur der Versetzungen zu suchen. Nimmt man ein mehr oder weniger regelmäßiges Versetzungsnetzwerk am Interface an, so verliert der dadurch relaxierte Ge-Film ja nicht vollständig die Korrelation zum Substrat: Die Abstände zwischen den Versetzungen sind immer ganze Vielfache der Si-Maschenweite. Wieviel von der lateralen Ordung des Substrat damit in den Film übertragen wird und wie sich dies in den XSW-Ergebnissen niederschlägt, hängt sicherlich von der Art, Orientierung und Ordnung der Versetzungen ab, sowie empfindlich von deren mittleren Abständen und damit der verbleibenden Verspannung der Ge-Films; all diese Parameter anhand der XSW-Messungen zu bestimmen geht über die Möglichkeiten dieser Methode hinaus. Nichtsdestoweniger wäre mit dieser Erklärung plausibel, warum $f_{\mathrm{Bi}}^{220} > f_{\mathrm{Ge}}^{220}$ sein kann, denn die durch die Versetzungen induzierten Deformationen werden von Schicht zu Schicht variieren, so daß

---

ben durch

$$A_{111}^{\mathrm{Bi}} = \sum p(\Delta h)\, e^{2\pi i \delta(\Delta h)} \approx \sum p(\Delta h)\, \left(1 + 2\pi i \delta(\Delta h) - \frac{1}{2}(2\pi\delta)^2(\Delta h)^2\right) ,$$

da $\delta \ll 1$ und $p(\Delta h)$ nur für nicht zu große Δh von Null verschieden sein wird. Demnach ist in guter Näherung

$$A_{111}^{\mathrm{Bi}} = 1 + 0 - \frac{1}{2}(2\pi\delta)^2\sigma_{\mathrm{rms}}^2 = |A_{111}^{\mathrm{Bi}}| = f_{\mathrm{Bi}}^{111} , \qquad \text{also} \qquad \sigma_{\mathrm{rms}} = \frac{1}{2\pi\delta}\sqrt{2(1 - f_{\mathrm{Bi}}^{111})} \leq 2.51$$

mit $\delta = 0.042$, $f_{\mathrm{Bi}}^{111} \geq 0.78$; Die mittlere quadratische Rauhigkeit ist also höchstens $2.51 d_{111} = 8.2$ Å.

sich für jede einzelne Schicht unterschiedliche kohärente Positionen mit jeweils geringer kohärenter Fraktion ergeben werden. Das Bi befindet sich zwar an der Oberfläche, wo an sich am wenigsten Kohärenz zu erwarten ist, allerdings wird das Ge-Signal über alle Lagen gemittelt, so daß dadurch eine noch kleinere kohärente Fraktion zumindest möglich erscheint.

Ein interessanter Aspekt betrifft die Restverspannung des Ge-Films. Auch hierüber kann XSW in gewissem Maße Auskunft liefern: Die kohärenten Positionen in (111)-Richtung ließen sich hervorragend durch völlige Relaxierung erklären, also $\delta = 4.22\%$. Damit ist die Gitterkonstante des Films $a'_{\mathrm{Ge}} = (1+\delta)a_{\mathrm{Si}}$ bis auf $\Delta a'_{\mathrm{Ge}} = (\Delta\delta)a_{\mathrm{Si}}$ festgelegt und somit ihr relativer Fehler

$$\frac{\Delta a'_{\mathrm{Ge}}}{a'_{\mathrm{Ge}}} = \frac{(\Delta\delta)a_{\mathrm{Si}}}{(1+\delta)a_{\mathrm{Si}}} \approx \Delta\delta$$

gleich dem *absoluten* Fehler in δ. (XSW ist nicht empfindlich auf die Gitterkonstante selbst, sondern auf relative Abweichungen davon.) Die Unsicherheit in δ ist dabei nach Gl. (5.1) gleich der in der Schichtdicke: $\Delta\delta = \frac{\Delta N}{N}\delta$. Eine gute Schichtdickeneichung vorausgesetzt ($\Delta N/N \lesssim 10\%$), ist demnach die vertikale Gitterkonstante festgelegt bis auf $(\Delta a'_{\mathrm{Ge}})/a'_{\mathrm{Ge}} \lesssim 10\% \times 4\% = 0.4\%$. Für die Bestimmung der Restverspannung ist jedoch die laterale Gitterkonstante ausschlaggebend; diese ist zwar XSW in diesem Fall nicht zugänglich, hängt aber nach Abschnitt 1.2.5 direkt mit der vertikalen zusammen. Wegen $\varepsilon_\perp = -2\varepsilon_\parallel \nu_\perp^{111}/(1-\nu_\parallel^{111}) = -0.37\varepsilon_\parallel$ ergibt sich dabei allerdings ein um 1/0.37=2.7 größerer Fehler, so daß also mit XSW für diesen Film eine obere Grenze für die restliche Verspannung von etwa 1.1% angegeben werden kann.

5.4.2 CTR

Unter anderem zur genaueren Bestimmung der Oberflächenrauhigkeit von mit Bi gewachsenen Ge-Filmen wurden am BW1 *in-situ*-CTR-Messungen durchgeführt. Die Photonenenergie betrug 9.35 keV; etwa bei dieser Energie liefert der Undulator den höchsten Photonenfluß. Es wurde eine Probe mit 11.5 BL und eine mit 35 BL Ge vermessen[7].

Abb. 5.7 zeigt die experimentellen Ergebnisse für beide Proben. Schon auf den ersten Blick lassen sich qualitativ einige Schlüsse ziehen: In beiden Fällen sind ausgeprägte Oszillationen zu beobachten, die auf eine geringere Oberflächenrauhigkeit schließen lassen. Die Periode dieser Oszillationen entspricht der Ge-Schichtdicke und ist deshalb im reziproken Raum für den dickeren Ge-Film kürzer. Neben dem scharfen Substrat-Braggreflex ist der Ge-(111)-Reflex zu sehen. Seine Breite hängt ebenso von der Schichtdicke ab und wird daher bei der Probe mit der geringeren Bedeckung vom Si-Reflex überlagert.

[7] Hier ist ausnahmsweise die (111)-Doppellagendichte von Ge gemeint: 1 BL=1.442×10^{15} Atome/cm^2.

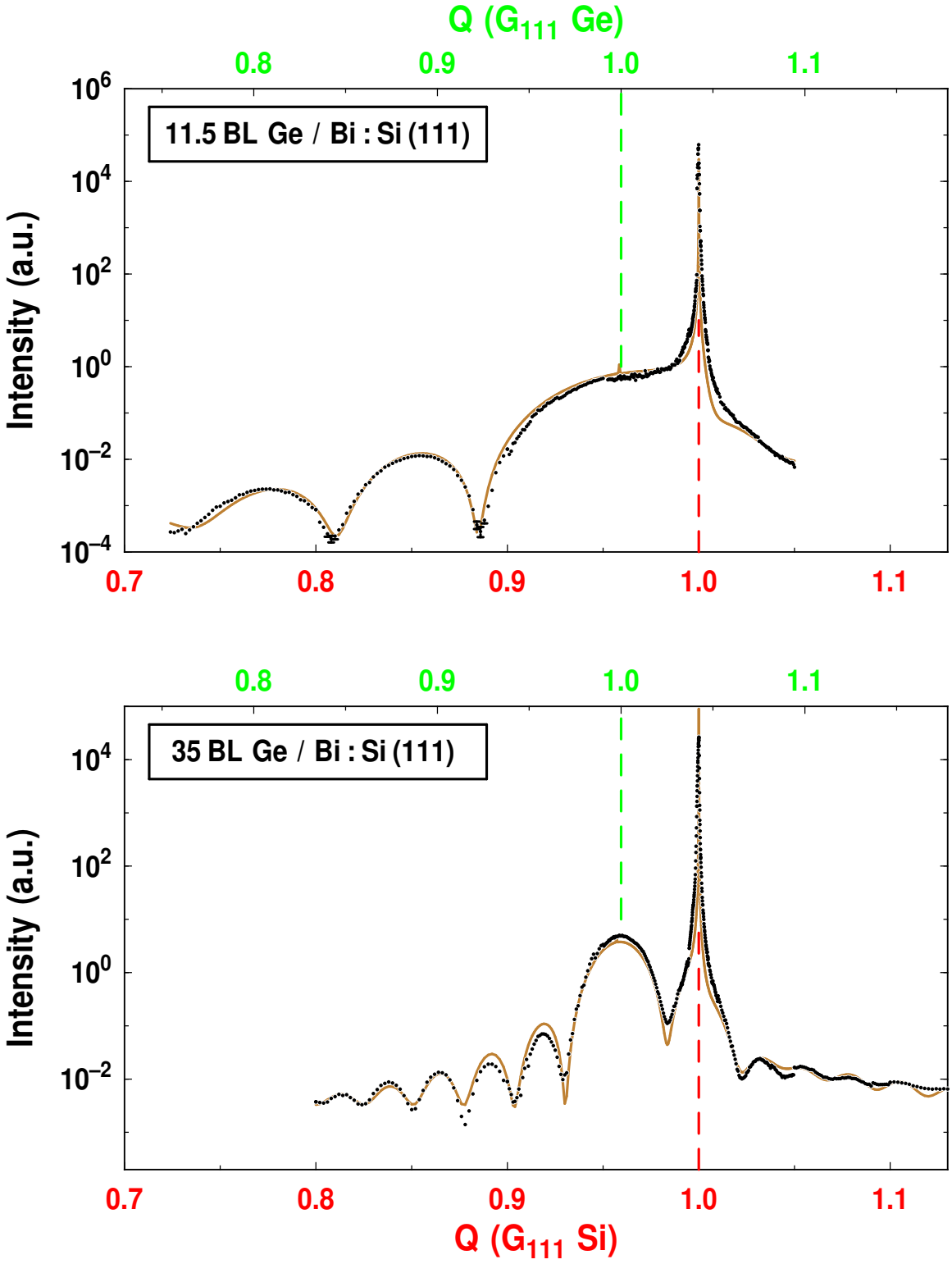


Abbildung 5.7: (111)-CTRs für mit Bi gewachsene Ge-Schichten. Aufgenommen bei einer Wellenlänge von λ=1.326 Å ($h\nu$=9.35 keV). Näheres siehe Text.

Tabelle 5.1: Werte der an die CTR-Messungen (Abb. 5.7) angepaßten Parameter für die Modellfunktion aus Gl. (5.2).

Parameter		11.5 BL	35 BL
σ_{inter}	[Å]	1.75±0.16	1.60±0.28
σ_{surf}	[Å]	4.17±0.20	3.04±0.32
N_{Ge}	[BL]	11.45±0.07	34.98±0.19
$a_{\text{Ge}}/a^0_{\text{Ge}}$	[1]	1.001±0.001	1.0025±0.0002
Θ_{Bi}	[ML]	0.71±0.05	0.56±0.05
$a_{\text{Ge-Bi}}$	[Å]	3.05±0.03	2.74±0.05
$a_{\text{Si-Ge}}$	[Å]	3.224±0.016	3.228±0.016

Zur quantitativen Auswertung wurden die Daten numerisch angepaßt. Hierbei wurde als Modellfunktion für die gestreute Amplitude benutzt:

$$\begin{aligned} A(Q) &= F_{\text{Si}}(Q)\,\frac{\mathcal{R}(Q;a_{\text{Si}}\,,\sigma_{\text{inter}})}{1-e^{-iQa_{\text{Si}}}} \\ &+ F_{\text{Ge}}(Q)\,\frac{\mathcal{R}(Q;a_{\text{Ge}}\,,\sigma_{\text{inter}})\cdot 1-\mathcal{R}(Q;a_{\text{Ge}}\,,\sigma_{\text{surf}})\cdot e^{iQN_{\text{Ge}}a_{\text{Ge}}}}{1-e^{iQa_{\text{Ge}}}}\cdot e^{iQa_{\text{Si-Ge}}} \\ &+ F_{\text{Bi}}(Q)\,\Theta_{Bi}\,\mathcal{R}(Q;a_{\text{Ge}}\,,\sigma_{\text{surf}})\cdot e^{iQa_{\text{Si-Ge}}}e^{iQN_{\text{Ge}}a_{\text{Ge}}}e^{iQa_{\text{Ge-Bi}}}\,. \end{aligned} \tag{5.2}$$

Berücksichtigt wurde dabei auch die Bilayer-Geometrie der (111)-Lagen:

$$F_{\text{Si,Ge}}(Q) = f_{\text{Si,Ge}}(Q)\,2\cos(\frac{1}{8}Qa_{\text{Si,Ge}})\,,\qquad \text{dagegen}\quad F_{\text{Bi}}(Q) = f_{\text{Bi}}(Q)\,.$$

f bezeichnet die nach [121] berechneten Atomformamplituden der jeweiligen Spezies, und Θ_{Bi} ist die Bi-Bedeckung. Die Rauhigkeitsfaktoren $\mathcal{R}$ wurden entsprechend einer Normalverteilung der Höhenfunktion angenommen:

$$\mathcal{R}(Q;a,\sigma) = e^{-\frac{1}{2}q^2a^2\sigma^2}\,,\qquad \text{mit}\qquad q = Q-2\pi a\,.$$

Für N_{Ge} wurden auch nichtganzzahlige Werte zugelassen, die berechnete Amplitude ergab sich dann mit $n < N_{\text{Ge}} < n+1$ durch gewichtetes Mitteln des Ausdrucks in Gl. 5.2 für $N_{\text{Ge}} = n$ und $N_{\text{Ge}} = n+1$.

Die sich aus $I(Q) = |A(Q)|^2$ ergebende Intensität nach Anpassung der Parameter ist den Daten in Abb. 5.7 unterlegt. Eine Aufstellung dieser Parameter ist in Tabelle 5.1 gegeben. Hierbei ist folgendes zu bemerken:

- Die Rauhigkeit an der Grenzfläche σ_{inter} ist in beiden Messungen etwa gleich und mit $\sim$1.7 Å $= 0.54\,d_{111}$ sehr gering, aber signifikant von Null verschieden. Dies könnte einerseits auf Interdiffusion am Interface hindeuten, ließe sich andererseits aber auch gut mit einigen wenigen, durch Fehlschnitt der Probe bedingten atomaren Substratstufenkanten innerhalb der Transferweite erklären. (Der gemessene Wert ergäbe sich

dann bei im Mittel knapp zwei Stufenkanten, was bei typischen Abständen im Bereich mehrerer Tausend Ångström und Transferweiten im μm-Bereich ein durchaus sinnvoller Wert ist.)

- Die Oberflächenrauhigkeit σ_{surf} ist mit 4.3 Å bzw. 3.0 Å auch gering, was in beiden Fällen auf einen geschlossenen, fast atomar glatten Film schließen läßt. Bemerkenswert ist, daß die Rauhigkeit für den dünneren Film höher ist als für den sehr viel dickeren.

- Die vertikale Ge-Gitterkonstante a_{Ge} des Films ist nur äußerst geringfügig größer als der Volumenwert a^0_{Ge}. Die Filme sind also in beiden Fällen fast vollständig relaxiert. Die restliche vertikale Verzerrung ist für den 35 BL dicken Film etwa 0.25% vertikal, was über die elastischen Eigenschaften auf eine laterale Stauchung von ca. 0.7% schließen läßt. Erstaunlicherweise ist innerhalb der Fehlerbalken die gemessene Abweichung vom Volumenwert beim 11 BL-Film geringer oder gleich, jedenfalls nicht größer als beim 35 BL-Film.

- Der BL-Abstand zwischen Si und Ge an der Grenzfläche, $a_{\mathrm{Si-Ge}}$, ist bei beiden Messungen identisch und liegt nahe am Mittelwert: $a_{\mathrm{Si-Ge}}/\frac{1}{2}(a_{\mathrm{Si}} + a_{\mathrm{Ge}}) = 1.008$.

- Die Bi-Bedeckung Θ_{Bi} ist im großen und ganzen jeweils konsistent mit einer 2/3-ML-Adsorbatschicht.

- Für den Abstand zwischen der obersten Ge-Doppellage und der Bi-Schicht $a_{\mathrm{Ge-Bi}}$ würde man nach den XSW-Ergebnissen 3.20 Å erwarten. Die Werte aus dem CTR-Fit sind dagegen etwas geringer. Eine mögliche Erklärung wäre, daß eine nichtsymmetrische Oberflächenrauhigkeit vorliegt, die außer der Dämpfung der Amplitude auch einen (geringen) Phasenschub verursacht. In jedem Fall ist hier XSW die empfindlichere Methode.

Die CTR-Messungen belegen also, daß die mit Bi gewachsenen Ge-Schichten nur sehr geringe Rauhtiefen aufweisen. Auch alle anderen Parameter haben physikalisch sinnvolle Werte, so daß mit CTR – wie zuvor schon mit XSW – nachgewiesen wird, daß die Bi-SME für hohe Ge-Bedeckungen (ab spätestens 11.5 BL) zu geschlossenen, sehr glatten, relaxierten Ge-Filmen führt, somit also Bi erfolgreich als Surfactant eingesetzt werden kann. Darüberhinaus erlauben die geringen Rauhtiefen eine sehr genaue Bestimmung der Ge-Bedeckung mit CTR.

5.5 Mittlere Ge-Schichtdicken — Aufdampfexperiment

Um den Übergang vom pseudomorphen Wachstum in der Anfangsphase zum relaxierten Endstadium zu verfolgen, wurde eine XSW-Messung *während* des Aufdampfens durchgeführt, und zwar in (220)-Reflexion, um einerseits durch die Komponente parallel zur Oberfläche überhaupt empfindlich auf laterale Relaxation zu sein und um andererseits auch vertikal gegenüber (111)-Messungen an Auflösung zu gewinnen.

5.5.1 Durchführung

Möglich wurde dieses Aufdampfexperiment, indem am BW1-Undulator bei 11.4 keV Photonenenergie, also dicht an der Ge-K-Kante gemessen wurde; dadurch waren auch bei geringen Bedeckungen Meßzeiten von jeweils etwa 10–20 min ausreichend, um genügend Zählereignisse im Ge-Fluoreszenzsignal aufzunehmen. Zur Anregung der Bi-L_β-Fluoreszenz wären Photonenenergien >15.71 keV notwendig gewesen; bei so hohen Energien liefert der BW1-Undulator jedoch weit weniger Intensität, was Meßzeiten von einigen Stunden erforderlich gemacht hätte, so daß für dieses Aufdampfexperiment auf das Bi-Signal verzichtet wurde[8].

Anstatt die gesamte Präparation in der „Elefanten"-Kammer vorzunehmen, wurde eine Probe mit 0.7 BL Ge in der MBE-Apparatur gemäß der in Abschnitt 5.2 geschilderten Vorgehensweise präpariert und anschließend transferiert. Auf diese Weise konnte zumindest dieser Teil der Präparation mit LEED und AES überwacht werden. Diese Probe wurde zunächst bei Raumtemperatur mit XSW vermessen, wobei eine Photonenenergie von 16 keV verwendet wurde, so daß für diese Anfangsbedeckung auch ein Bi-Signal aufgenommen werden konnte, das sich in der Auswertung als konsistent mit den übrigen Ergebnissen für dünne Schichten erwies. (Hierher stammt der Meßpunkt bei 0.7 BL in Abb. 5.5 auf Seite 89). Anschließend wurde die Photonenenergie auf 11.4 keV verringert und die Probe im Bi-Fluß (∼2 ML/min) auf 480° C erwärmt. Nach etwa zwei Stunden hatte sich die Temperatur von Probe und Probenhalter und damit die *rocking curve* so weit stabilisiert, daß mit dem eigentlichen Experiment begonnen werden konnte. Dazu wurde mit einem Fluß von ∼0.04 BL/min Ge aufgedampft. Der Druck in der Kammer lag dabei im oberen 10^{-9}-mbar-Bereich. Bis etwa 5 BL wurde der Ge-Shutter während der einzelnen Messungen geschlossen, bei höheren Bedeckungen wurde mit offenem Shutter kontinuierlich gemessen. Die relative Bedeckung zwischen den einzelnen Meßpunkten konnten anhand der absoluten Ge-Fluoreszenz-Ausbeute außerhalb des Reflexionsbereiches und durch eine mitbedampfte Schwingquartzwaage konsistent bestimmt werden. Die

[8] Auch für Energien knapp oberhalb der Bi-L_{III}-Kante (13.42 keV) hätten sich deutlich längere Meßzeiten ergeben. Zudem fällt die dann angeregte Bi-L_α-Fluoreszenz innerhalb der Si(Li)-Detektorauflösung mit der Ge-K_β-Linie zusammen, was insbesondere bei höheren Ge-Bedeckung eine zuverlässige Auswertung dieses Bi-Signals verhindert.

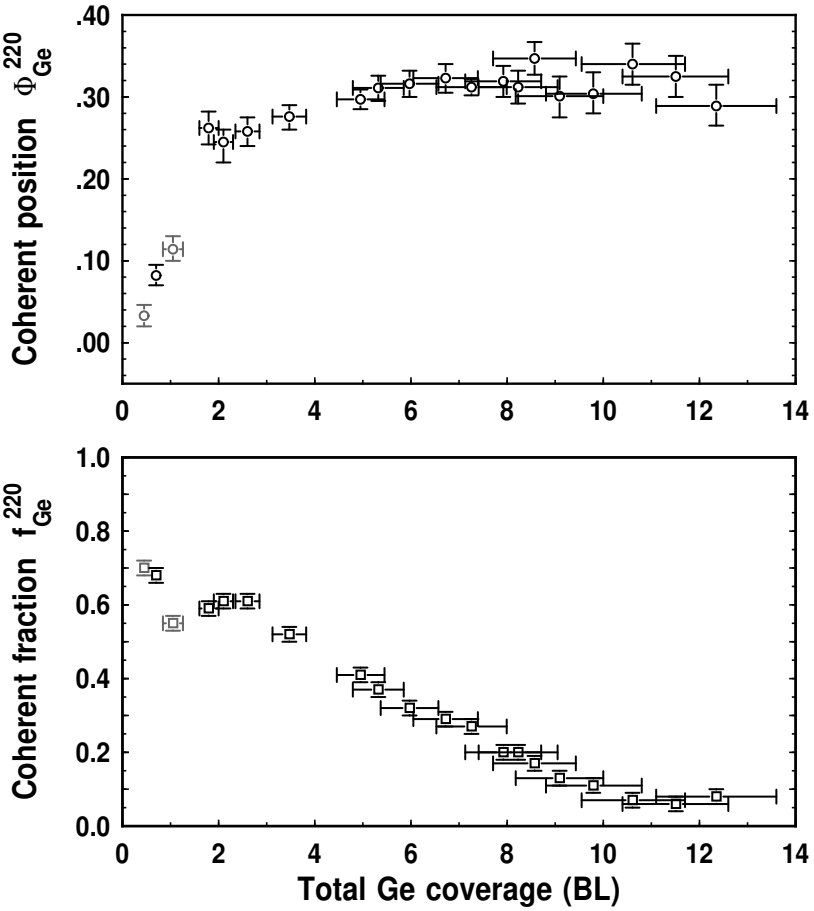


Abbildung 5.8: Aufdampfmessung: Kohärente Position Φ_{Ge}^{220} (oben) und kohärente Fraktion f_{Ge}^{220} (unten) in Abhängigkeit der Germaniumbedeckung. Die Datenpunkte bei 0.45 BL und bei 1.05 BL (jeweils grau dargestellt) stammen aus anderen Messungen.

absolute Bedeckung wurde anschließend durch vergleichende Fluoreszenzmessung mit den „CTR-Referenzproben“ (siehe vorhergehender Abschnitt) ermittelt.

5.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die kohärente Position Φ_{Ge}^{220} und die kohärente Fraktion f_{Ge}^{220} für Germanium sind in Abb. 5.8 in Abhängigkeit der Bedeckung aufgetragen. Von 1 BL bis 3 BL ist ein starker Anstieg in Φ_{Ge}^{220} zu bemerken, der dann ab etwa 6 BL in Sättigung zu gehen scheint. Für f_{Ge}^{220} ist ein monotoner Abfall zu beobachten.

Eine plötzliche Relaxierung des Ge-Films durch Versetzungen müßte sich durch einen ebenso plötzlichen Abfall in f_{Ge}^{220} bemerkbar machen. Ein solches Verhalten ist in den Meßdaten aber nicht zu erkennen, so daß eine eher allmähliche Relaxierung zu vermuten ist. Der starke Anstieg in Φ_{Ge}^{220} schon bei niedrigen Bedeckung deutet darauf hin, daß

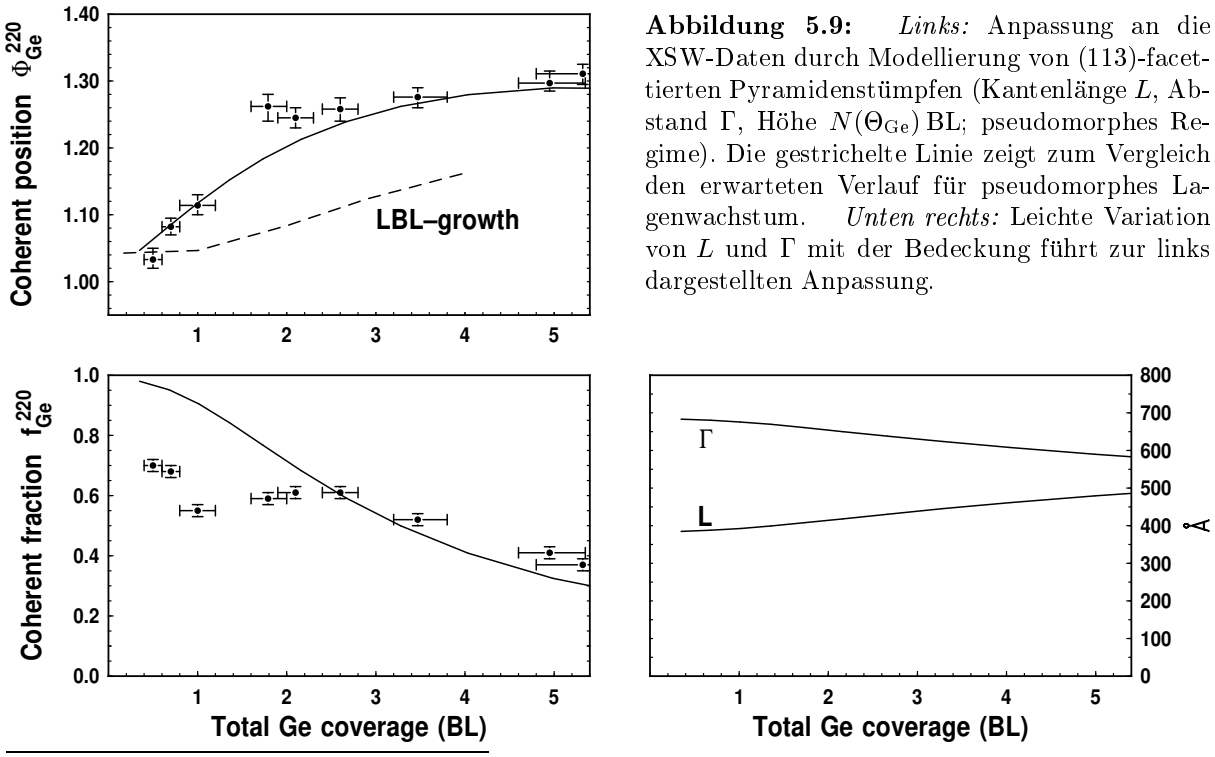


Abbildung 5.9: *Links:* Anpassung an die XSW-Daten durch Modellierung von (113)-facettierten Pyramidenstümpfen (Kantenlänge L, Abstand Γ, Höhe $N(\Theta_{\mathrm{Ge}})$ BL; pseudomorphes Regime). Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich den erwarteten Verlauf für pseudomorphes Lagenwachstum. *Unten rechts:* Leichte Variation von L und Γ mit der Bedeckung führt zur links dargestellten Anpassung.

hier Ge massiv in höhere Lagen transportiert wird, daß sich also mehrlagige Inseln oder ähnliches bilden. Besonders im oberen Bereich solcher Inseln könnte dann das Ge durch laterale Expansion teilweise relaxieren, ohne Versetzungen zu bilden.

Eine Modellierung des Ge-Films zur quantitativen Erklärung der XSW-Ergebnisse muß also morphologische Erscheinungen wie Inseln oder Pyramiden mit einbeziehen. Hierbei gibt es sicher eine Vielzahl von Parametern, wie z. B. Insellängen und -höhen, Orientierung von Facetten und Abstände zwischen solchen Inseln oder Pyramiden. All diese Parameter werden zusätzlich noch eine gewisse Verteilung besitzen und außerdem Funktionen der Bedeckung sein. Man wird also kaum erwarten können, allein mit Hilfe der XSW-Ergebnisse die Morphologie der Oberfläche entschlüsseln zu können; dennoch können diese Ergebnisse vielleicht einige Hinweise geben.

Zunächst müssen Annahmen über die Form der mehrlagigen Objekte gemacht werden. Geleitet von der Sb-SME von Ge auf Si(111), wo sich kleine Pyramidenstümpfe mit dreieckiger Grundfläche und (113)-Facetten ausbilden [99, 100], wurden ebensolche Pyramidenstümpfe mit mittlerem Abstand Γ und einheitlicher Kantenlänge L betrachtet, aufgefüllt bis zur N-ten Doppellage. Dadurch ist die Ge-Bedeckung Θ_{Ge} festgelegt. Zur Modellierung des Wachstums wurden L und Γ als konstant angenommen und N sukzessiv erhöht, was einem reinem Höhenwachstum der Pyramidenstümpfe nach abgeschlossener Nukleationsphase entspricht. Die sich daraus ergebenden Werte für Φ_{Ge}^{220} und f_{Ge}^{220} wurden mit den experimentellen Daten im Bereich $\Theta_{\mathrm{Ge}} \lesssim 5$ BL verglichen. Die Beschränkung auf

relativ geringe Bedeckungen ermöglicht eine Beschreibung im pseudomorphen Regime, vermeidet also die zusätzliche Komplikation durch *misfit dislocations*.

Für $L \lesssim 100\,\text{Å}$ – in diesem Bereich liegen die bei der Sb-SME ($\sim 600^\circ$ C) beobachteten Kantenlängen – sättigt die kohärente Position schon bei $\Phi_{\text{Ge}}^{220} \lesssim 1.15$; bei so geringer lateraler Ausdehnung sind die (113)-Pyramiden rasch aufgefüllt, und es kann kein Material mehr in höhere Lagen transportiert werden. Erst bei sehr viel größeren Kantenlängen sind Belegungsverhältnisse der einzelnen Lagen zueinander möglich, die zu den gemessenen Werten von Φ_{Ge}^{220} führen. Eine recht gute Übereinstimmung (außer für f_{Ge}^{220} bei $\Theta \lesssim 2\,\text{BL}$) ergibt sich mit $L \sim 450\,\text{Å}$, wie in Abb. 5.9 dargestellt[9]. Hierbei wurde zur besseren Anpassung eine zusätzliche leichte Variation von L und Γ modelliert, deren ebenfalls dargestellter Verlauf zumindest qualitativ physikalisch sinnvoll ist: Erfolgt das Wachstum der Pyramiden in gewissem Maße auch in die Breite, führt dies zu einem Anstieg von L, bei zusätzlicher Nukleation sinkt Γ. Trotz ihrer sehr großen lateralen Ausdehnung sind die Pyramidenstümpfe relativ flach: Im dargestellten Bereich ist $N \leq 12$, das entspricht einer Höhe von $\lesssim 40\,\text{Å}$. Da die Meßwerte im wesentlichen von den relativen Schichtbelegungen abhängen, sind auch andere Konfigurationen möglich, z. B. kleinere Kantenlängen und gleichzeitig steilere Facetten. Mit XSW ist in dieser Hinsicht keine Unterscheidung möglich. Ein interessanter Aspekt ist, daß zur Erklärung der Daten kein *wetting layer* zwischen Substrat und Pyramiden notwendig ist; vielmehr stellt sich heraus, daß mit solch einer zusätzlichen pseudomorphen Ge-Schicht die Anpassung der Modellparameter an die Daten nicht gelingt: Auch bei den steilsten Facetten kann nicht genug Material in höhere Lagen transportiert werden, um bei gleichzeitig geringer Gesamtbedeckung die hohen Meßwerte von Φ_{Ge}^{220} zu erreichen. Dieses unerwartete Resultat bleibt noch zu diskutieren.

[9] Derart große Inseln ($\sim 2 \times 10^5$ Ge-Atome) sind mit dem verwendeten Programm zur Berechnung der Relaxation nach dem Keating-Verfahren nicht mehr handhabbar, deshalb wurden Φ_{Ge}^{220} und f_{Ge}^{220} auf Basis der mit dem Keating-Verfahren gewonnenen Lagenabstände in geschlossenen pseudomorphen Ge-Filmen berechnet gemäß

$$A_{\text{Ge}}^{220} = \frac{1}{\Theta_{\text{Ge}}} \sum_{h=0}^{N-1} \Theta(h)\, \exp\left\{2\pi i (h\,\delta^{220} + \delta_0^{220})\right\} \quad \left(= f_{\text{Ge}}^{220} \exp(2\pi i\, \Phi_{\text{Ge}}^{220})\right). \tag{5.3}$$

Die relative Belegungen $\Theta(h)$ folgen aus der jeweils modellierten Morphologie, $\delta^{220} = \frac{4}{3} \cdot 0.058$ und $\delta_0^{220} = \frac{4}{3} \cdot 0.035$ nach Abschnitt 1.3.2. Auch wenn dadurch Relaxationseffekte unberücksichtigt bleiben, sind die so berechneten Werte recht genau: Ein Vergleich mit „echt“ Keating-relaxierten Pyramidenstümpfen bis 230 Å Kantenlänge und 5 BL Höhe, also mit etwa gleichem Höhen/Längen-Verhältnis wie die hier relevanten Pyramidenstümpfe, zeigt Abweichungen in Φ_{Ge}^{220} von nur etwa 0.002 gegenüber der eher „analytischen“ Methode (Gl. 5.3). Für f_{Ge}^{220} lagen die Abweichungen mit bis zu etwa 0.10 allerdings deutlich höher. Von daher ist bei der hier vorgenommenen Anpassung besonderes Augenmerk auf den Verlauf von Φ_{Ge}^{220} gerichtet worden. Die Keating-Rechnungen für die 230 Å langen, 5 BL hohen Pyramidenstümpfe zeigen auch, daß selbst bei dieser schon beträchtlichen Ausdehnung durch Relaxation eine Verminderung der elastischen Energie von immerhin noch etwa 15% erzielt wird, ausgehend von Atomkoordinaten wie in einer (Keating-relaxierten) pseudomorphen geschlossenen Schicht gleicher Dicke.

5.6 Vergleich mit STM

Während Aussagen über die Oberflächenmorphologie mit XSW nur sehr indirekt und unter einigen zusätzlichen Annahmen möglich sind, bietet die Rastertunnelmikroskopie ein ideales Werkzeug, die Gestalt der Oberfläche auf nanoskopischer Ebene direkt im Ortsraum abzubilden. Daher wurden für verschiedene Ge-Bedeckungen STM-Messungen vorgenommen[10]. Eine Beschreibung der STM-Vakuumapparatur, wo auch die Proben präpariert wurden, findet man z. B. in [141].

5.6.1 Vorbemerkungen

Die Präparation erfolgte analog zu Abschnitt 5.2. Zur Messung der Probentemperatur wurde dasselbe Pyrometer verwendet wie an der MBE-Kammer; allerdings waren die Proben für die STM-Messungen kleiner und relativ weit entfernt von dem Schauglas, durch das hindurch gemessen wurde, so daß der Fokalbereich des Pyrometers durch die Probe nicht ganz ausgefüllt wurde. Dies und die Tatsache, daß sich dieses Schauglas – wenngleich es mit einem Shutter versehen war – direkt gegenüber den Verdampfern befand und somit die Transmission infolge Bedampfung möglicherweise nicht unwesentlich verringert war, erschweren einen direkten Vergleich zwischen den Probentemperaturen in der MBE- bzw. der STM-Kammer. Tendenziell ist davon auszugehen, daß in Bezug auf die Temperaturwerte der anderen Abschnitte die hier angegeben Werte eher zu niedrig sind.

Da die Proben mehrmals verwendet wurden, erfolgte die Herstellung der Si(111)-(7×7)-rekonstruierten Ausgangsfläche durch Heizen bei 900° C und einige kurze Heizstöße auf etwa 1150° C, um zuvor aufgedampftes Ge von der Oberfläche zu entfernen. Der Fluß des Ge-Verdampfer wurde durch Bedampfen der reinen Si-Oberfläche und gleichzeitiges Beobachten des RHEED-Bildes beim Übergang von der (7×7)- zur (5×5)-Struktur, welcher nach 2 BL Ge abgeschlossen ist [79], zu 0.6 BL/min kalibriert. Die Genauigkeit der Ge-Bedeckungsangaben liegt im folgenden bei etwa ± 20%. Der Bi-Fluß betrug jeweils $\lesssim$1 ML/min.

Die im weiteren gezeigten STM-Bilder sind Rohdaten nach Ebenenabzug, also ungefiltert. Erhöhungen der Oberfläche sind hell, tieferliegende Bereiche dunkel dargestellt. Die Angaben der Tunnelspannungen U_{gap} bezeichnen jeweils das Potential der Probe relativ zur STM-Spitze, d. h. bei negativen Spannungen werden besetzte, bei positiven Spannungen unbesetzte Zustände abgebildet.

[10] Durchgeführt in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von R. L. Johnson am II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg.

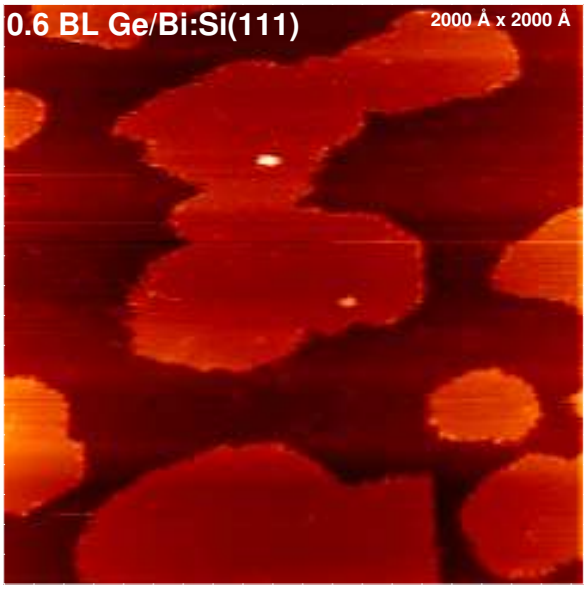


Abbildung 5.10: 0.6 BL Ge/Bi:Si(111), aufgedampft bei 480° C. (Ausschnitt: 2000×2000 Å^2, U_{gap}=−1.8 V, I_{gap}=1.5 nA).

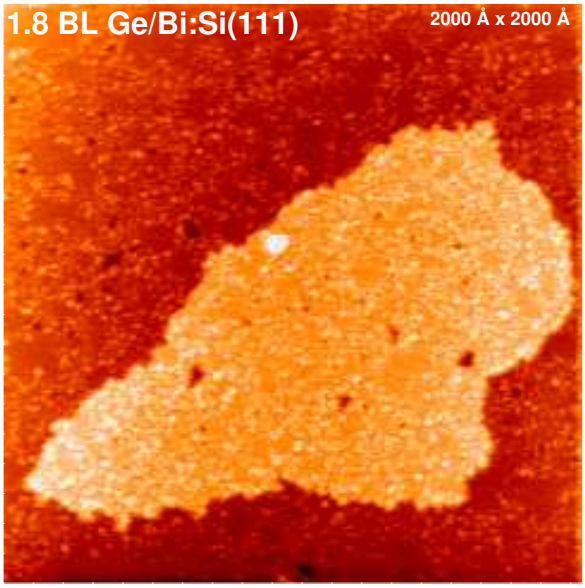


Abbildung 5.11: 1.8 BL Ge/Bi:Si(111), aufgedampft bei 480° C. (Ausschnitt: 2000×2000 Å^2, U_{gap}=−1.7 V, I_{gap}=1.3 nA).

5.6.2 Ergebnisse

Bei Ge-Bedeckungen $\Theta_{\mathrm{Ge}} < 2$ BL zeigt sich ein nahezu ideales 2D-Inselwachstum: Ein jeweils 2000×2000 Å^2 großer Bereich – das entspricht dem größten zur Verfügung stehenden Scanbereich – ist für Θ_{Ge}=0.6 BL bzw. für Θ_{Ge}=1.8 BL in den Abbildungen 5.10 und 5.11 dargestellt. In beiden Bildern sind große, 1 BL hohe Inseln mit unregelmäßiger Form auf einer glatten, geschlossenen Schicht zu erkennen. Bei der höheren Bedeckung muß es sich dabei um eine darunterliegende Ge-Schicht handeln. Das etwas „fleckige“ Erscheinungsbild in Abb. 5.11 ist auf überschüssiges Bi zurückzuführen. Nach abgeschlossener Präparation läßt sich dieser Bi-Überschuß durch Tempern bei etwa 300° C weitgehend desorbieren, wie dies bei der Probe in Abb. 5.10 geschehen ist: Hier sind lediglich die Inselränder (und andere Defekte, etwa Domänengrenzen der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-Überstruktur, wie andere Aufnahmen zeigen) mit Bi dekoriert. Die lateralen Ausdehnungen der Ge-Inseln in der Größenordnung von 1000 Å zeigen, daß die Diffusion von Ge – wenn überhaupt – durch Bi nur geringfügig behindert wird. Im Vergleich dazu werden im Anfangsstadium der Sb-SME selbst bei höheren Temperaturen (> 600° C) Inselgrößen von nur etwa 200 Å beobachtet [100].

Eine dramatisch veränderte Morphologie ist in Abb. 5.12 zu erkennen. Die Bedeckung beträgt hier 4.5 BL. Es bilden sich zahlreiche, unregelmäßig verteilte Inseln mit nahezu dreieckiger Grundform, wobei die Orientierung dieser Dreiecke stets gleich ist. Typische Kantenlängen liegen bei etwa 300–400 Å. Zwischen diesen Inseln erstrecken sich weite,

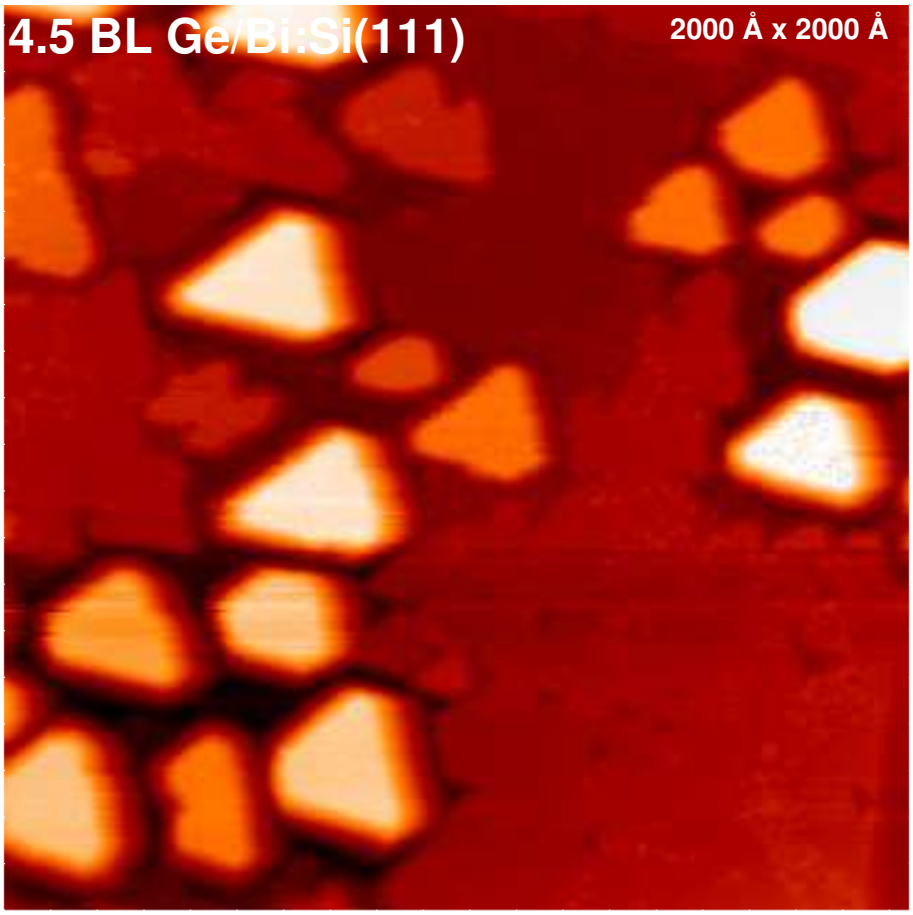


Abbildung 5.12: 4.5 BL Ge/Bi:Si(111), aufgedampft bei 480° C. (Ausschnitt: $2000\times2000\,\text{Å}^2$, $U_{\text{gap}}=+2.1\,\text{V}$, $I_{\text{gap}}=1.9\,\text{nA}$).

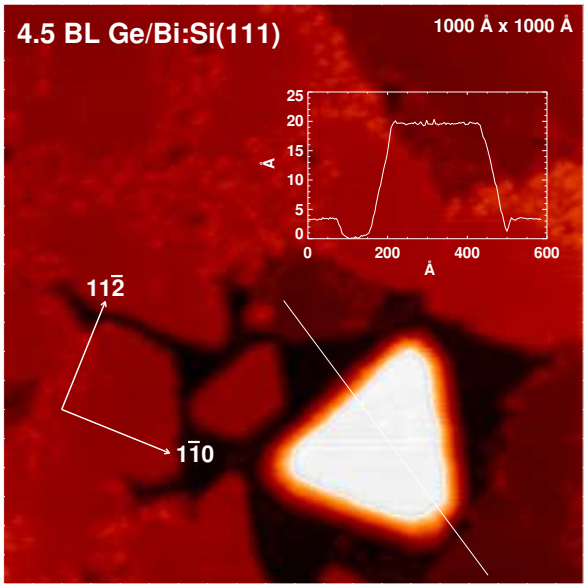
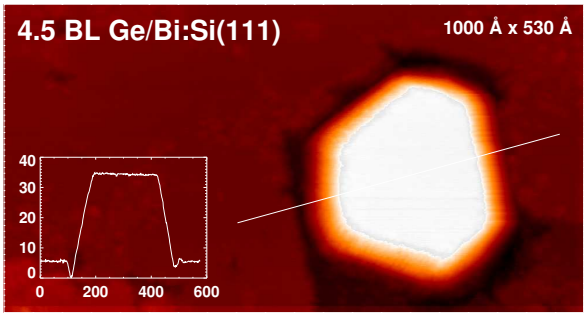


Abbildung 5.13: 4.5 BL Ge/Bi:Si(111), aufgedampft bei 480° C. (Ausschnitt: $1000\times1000\,\text{Å}^2$, $U_{\text{gap}}=-1.5\,\text{V}$, $I_{\text{gap}}=1.5\,\text{nA}$). Inset: Höhenprofil entlang der dünnen weißen Linie.

Abbildung 5.14: Wie in Abb. 5.13, Ausschnitt jedoch $1000\times530\,\text{Å}^2$, $U_{\text{gap}}=-1.4\,\text{V}$, $I_{\text{gap}}=1.4\,\text{nA}$.



ebene Bereiche. Ein Schnitt durch eine der dreieckigen Inseln ist in Abb. 5.13 zu sehen und zeigt, daß es sich dabei um einen Pyramidenstumpf mit großer (111)-Facette auf der Oberseite handelt. Die aus verschiedenen Schnitten bestimmten Steigungswinkel der seitlichen Facetten schwanken zwischen etwa 21° und etwa 28°. Aus der kristallographischen Orientierung der Pyramidenstümpfe folgt, daß die Facettennormale zwischen [111] und $[\bar{1}\bar{1}2]$ liegen muß. Dieser Randbedingung und den gemessenen Steigungswinkeln zufolge handelt es sich wahrscheinlich um (113)-Facetten (29.5°). Die höchsten der dreieckigen Pyramidenstümpfe erheben sich etwa 23 Å, das entspricht 7 BL, über dem untersten sichtbaren Niveau. Neben den dreieckigen tauchen auch eher sechseckige Pyramidenstümpfe auf, die bis zu 35 Å (11 BL) hoch sind, wie in Abb. 5.14 dargestellt. Die hierbei hinzukommenden Facetten, deren Normale zwischen [111] und $[11\bar{2}]$ liegen müssen, sind etwas steiler als die (113)-Facetten, so daß es sich vermutlich um (110)-Facetten handelt (35.3°). Da die im Verhältnis zum maximalen Scanbereich relativ großen Pyramidenstümpfe häufig in Gruppen auftreten und sich dazwischen weite ebene Bereiche befinden, ist mit dem verfügbaren Datenmaterial eine quantitative Bestimmung der Dichte und der Höhen- und Längenverteilung der Pyramidenstümpfe kaum möglich; so lassen sich z. B. auch $2000\times2000\,\text{Å}^2$ große Bereiche ganz ohne Pyramiden finden.

Was bei der Betrachtung der Bilder auf Seite 103 auffällt, ist, daß sich um jeden Pyramidenstumpf herum ein Graben zieht. Im Höhenprofil in Abb. 5.14 z. B. erkennt man eine Vertiefung von 2 BL gegenüber der glatten Schicht, in Abb. 5.12 ist der dunkle Bereich inmitten der Pyramiden links unten gar 3 BL tiefer als der glatte Film rechts daneben. Die Pyramiden wachsen also nicht *auf* der pseudomorphen Schicht, sondern bilden sich aus ihr heraus und wachsen offenbar auf deren Kosten. An einigen Stellen, etwa in der linken Hälfte von Abb. 5.13, ist zu erkennen, wie sich Risse in der ebenen Schicht bilden und auf diese Weise neue Inseln entstehen. Besonders leicht scheinen sich diese Risse ausgehend von den Gräben um die Pyramidenstümpfe bilden zu können, was erklärt, warum diese Pyramidenstümpfe bevorzugt in Gruppen auftreten.

Ein wiederum anderes Erscheinungsbild ergibt sich bei Θ_{Ge}=10 BL. Abb. 5.15 zeigt einen $2000\times2000\,\text{Å}^2$ großen Ausschnitt, auf dem im wesentlichen eine einzige Terrasse zu erkennen ist, die noch von einigen 1–2 BL tiefen Löchern durchsetzt ist. Am oberen Bildrand ist eine BL-Stufe aufwärts zu sehen. Obwohl sich also die Helligkeitsskala über mehrere Lagen erstreckt, ist schon in dieser Darstellung eine periodische Höhenmodulation der Oberfläche wahrzunehmen. Die Täler dieser Modulation, die in Reihen entlang der $[1\bar{1}0]$-artigen Richtungen angeordnet sind, bilden dabei ein hexagonales Netzwerk, wie durch die schwarzen Punkte in der oberen Bildmitte angedeutet ist. Die Ursache für diese Welligkeit der Oberfläche ist ein periodisches Netzwerk von Versetzungen an der Si-Ge-Grenzfläche, durch die die Kristallgitter aneinander angepaßt werden und der Ge-Film relaxiert wird. Die durch diese Versetzungen erzeugten Deformationsfelder reichen bis zur Oberfläche und verursachen eine Höhenmodulation der gleichen Periodizität. Im einfachsten Fall fehlt entlang der Versetzungslinien eine Reihe Ge-Atome, so daß sich dort jeweils Einwärtsdeformationen ergeben, die an den Kreuzungspunkten der Versetzungs-

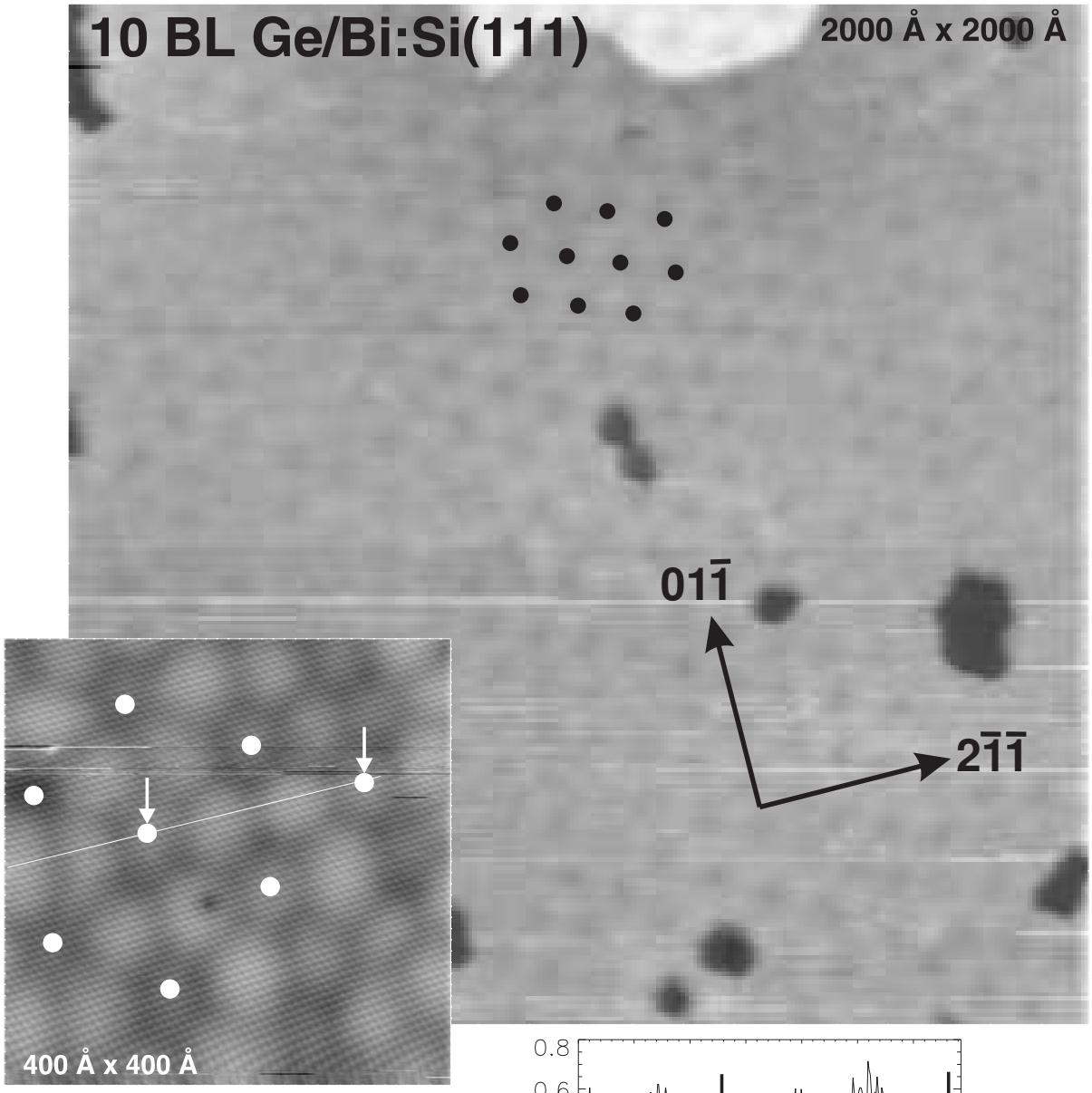


Abbildung 5.15: 10 BL Ge/Bi:Si(111), aufgedampft bei 440° C. *Oben:* Die schwarzen Punkte zeigen Täler der Höhenmodulation der Oberfläche an, welche am leichtesten unter streifendem Betrachtungswinkel zu erkennen ist. (Ausschnitt: $2000\times2000\,\text{Å}^2$, $U_{\text{gap}}=+1.6\,\text{V}$, $I_{\text{gap}}=2.7\,\text{nA}$). *Unten links:* Mit höherer Auflösung aufgenommener Ausschnitt ($400\times400\,\text{Å}^2$, $U_{\text{gap}}=+1.6\,\text{V}$, $I_{\text{gap}}=2.3\,\text{nA}$). Die weißen Punkte markieren äquivalente Stellen wie die schwarzen Punkte im oberen Bild. Um sie herum sind honigwabenartige Strukturen zu erkennen. *Unten rechts:* Höhenprofil entlang der dünnen weißen Linie. Die Entfernung zwischen den Pfeilen (doppelter Reihenabstand der Punkte) beträgt etwa 210 Å. Die sehr kurzwelligen Oszillationen sind auf die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$-Rekonstruktion zurückzuführen.

linien zu den erkennbaren Tälern führen. Der höher aufgelöste Scan in Abb. 5.15 links unten zeigt, daß auch entlang der Verbindungslinien zwischen den (wieder mit Punkten markierten) Tälern linienartige Vertiefungen zu beobachten sind, was auf entlang $[1\bar{1}0]$-artiger Richtungen verlaufende Versetzungslinien schließen läßt. Der Abstand zwischen diesen Linien, also der Reihenabstand zwischen den Tälern, ergibt sich aus dem in Abb. 5.15 rechts unten gezeigten Schnitt in $[2\bar{1}\bar{1}]$-Richtung zu etwa 105 Å. Aus diesem Schnitt wird auch erkenntlich, daß die maximale Amplitude der Welligkeit etwa 0.5 Å beträgt und daß sich inmitten der ausgedehnten Täler Nebenmaxima befinden.

Das in SPA-LEED-Untersuchungen [101, 102] beobachtete Versetzungsnetzwerk bei der Sb-SME weist den gleichen Abstand zwischen den Versetzungen auf wie im vorliegenden Fall. Dieser Abstand ergibt sich bei einem völlig relaxierten Ge-Film zu [101]

$$L = a_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{row}} \frac{n}{\dim} \frac{\sin(\alpha)}{\Delta_a},$$

wobei n die Anzahl der identischen Versetzungsnetzwerke bezeichnet (aufgrund der Symmetrie der (111)-Oberfläche $n = 3$), dim für die Dimensionalität des Netzwerkes steht (hier $\dim = 2$) und α der Winkel zwischen dem Burgers-Vektor und der Versetzungslinie ist. Die zur Anpassung der Gitter notwendige $\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$-Versetzung schließt mit den $[01\bar{1}]$- und $[\bar{1}01]$-Versetzungslinien einen Winkel von 60° ein, so daß sich mit $a_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{row}} = 3.326$ Å und $\Delta_a = (a_{\mathrm{Ge}} - a_{\mathrm{Si}})/a_{\mathrm{Si}} = 0.0422$ ein Wert von $L = 102$ Å ergibt. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist der Ge-Film also vollkommen entspannt.

Offenbar hat das hier vorliegende Versetzungsnetzwerk die gleiche Struktur wie bei der Sb-SME. Dafür spricht nicht nur die gleiche Periodizitätslänge (∼105 Å) und Amplitude der Oberflächenwelligkeit (∼0.5 Å bei etwa gleicher Ge-Bedeckung), sondern auch, daß die Autoren bei der Anpassung ihrer SPA-LEED-Daten an Simulationen auf einen ausgedehnten Kreuzungsbereich statt eines einzelnen Kreuzungspunktes der Versetzungslinien schließen. Dies ist konsistent mit den hier beobachteten breiten Tälern und kann auch das Auftreten der Nebenmaxima in den Kreuzungsbereichen erklären.

5.7 Zusammenfassende Diskussion

Qualitativ ergibt sich aufgrund der in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse für die Bi-modifizierte Ge/Si(111)-Epitaxie ein zur Sb-SME äquivalenter Ablauf des Wachstums, das grob in drei Abschnitte unterteilt werden kann:

- Anfänglich 2D-Wachstum,
- dann Aufrauhung durch Entstehung (113)-facettierter Pyramidenstümpfe,
- schließlich Relaxierung durch Versetzungsnetzwerk und Ausheilen der Rauhigkeit.

Ein großer quantitativer Unterschiede jedoch besteht im jeweiligen Einfluß auf die Kinetik, was sich schon im anfänglichen 2D-Wachstum offenbart: Im Falle der unmodifizierten Ge/Si(111)-MBE beträgt die Diffusionslänge bei 500° C etwa 800 Å [81]; anhand der STM-Aufnahmen läßt sich abschätzen, daß der entsprechende Wert für die Bi-SME etwa von vergleichbarer Größenordnung ist, die Beeinflussung der Kinetik durch Bi also nur geringfügig ist. Im Gegensatz dazu wird durch Sb die Diffusionslänge um einen Faktor $\sim$40 verringert [93]. Dieses sehr unterschiedliche Verhalten der beiden Gruppe-V-Elemente könnte einerseits in verschiedener Stärke der Ge–Sb- bzw. Ge–Bi-Bindung begründet sein oder andererseits an der unterschiedlichen Bindungsgeometrie liegen: Während Sb auf pseudomorph verspanntem Ge sowohl in substitutioneller (1×1)- als auch in Zickzack-(2×1)-Geometrie vorliegt, adsorbiert Bi den XSW-Ergebnissen bei geringen Ge-Bedekkungen zufolge auf T_1-Plätzen[11]. Bei allen Messungen im Bereich $\Theta_{\mathrm{Ge}}\lesssim1\,\mathrm{BL}$ wurden Verringerungen der kohärenten Ge-Fraktionen gegenüber der „Idealwerte“ festgestellt, die nicht allein durch *enhanced buckling* erklärt werden konnten. Dies läßt sich auf verschiedene Weise deuten: Während Ge-Stapelfehler als Erklärung ausgeschlossen werden können, da hierdurch im Widerspruch zu den Ergebnissen erstens f_{Ge}^{111} unbeeinflußt bliebe, zweitens Φ_{Ge}^{220} zu kleineren Werten hin verschoben würde und drittens auch mit einer entsprechenden Veränderung der Meßwerte für das über dem Ge sitzende Bi zu rechnen wäre, könnte die Verminderung der kohärenten Ge-Fraktionen durch eine relativ hohe ungeordnete Ge-Fraktion ($\gtrsim$0.2) verursacht werden. Dies wäre aber nur dann möglich, wenn die ungeordneten Bereiche frei von Bi wären, da die gemessenen kohärenten Bi-Fraktionen bis nahe an 1 reichen. Auch wenn dies nicht auszuschließen ist, spricht dagegen, daß bei den STM-Messungen kein Hinweis auf einen derart hohen Anteil an gestörten Bereichen gefunden wurde. Die wahrscheinlichere Erklärung ist daher, daß die Adsorption von Bi laterale und vertikale Relaxationen des Ge verursacht. Bei entsprechend symmetrischer Relaxation würden die kohärenten Positionen davon nicht oder nur innerhalb der experimentellen Auflösung betroffen. Hierfür spricht, daß solche Relaxationen nur die obersten

[11] Interessant wären diesbezüglich entsprechende Messungen auf der (001)-Oberfläche, wo die Rekonstruktion von Bi und Sb sehr ähnlich ist.

Lagen beträfen und folglich für höhere Bedeckungen kaum mehr ins Gewicht fielen, was sich mit den Messungen der Abschnitte 5.4.1 und 5.5.2 deckt. Solche adsorbatinduzierten Relaxationen sollten z. B. mit SXRD nachgewiesen werden können.

Vermutlich infolge der im Vergleich zur Sb-SME erhöhten Diffusion sind auch die (113)-facettierten Pyramidenstümpfe mit etwa 400 Å Kantenlänge sehr viel größer: Die mit STM beobachteten Abmessungen sind dabei konsistent mit den XSW-Ergebnissen während des Aufdampfens. Die entsprechenden STM-Bilder zeigen, daß sich die Pyramiden auf Kosten der glatten Schicht bilden, und daß ferner dieser Prozeß anscheinend nicht abgeschlossen ist, sondern man nur einen „eingefrorenen Schnappschuß“ sieht. Somit kann man die Ergebnisse der XSW-Aufdampfmessung, die der Existenz eines *wetting layers* widersprechen, dahingehend interpretieren, daß durch das lange Aufbewahren der Probe bei hoher Temperatur die Instabilität der glatten Schicht gegenüber Inselbildung zu deren Auflösung führt und die entstehenden Pyramidenstümpfe eine stabilere Konfiguration darstellen. Anders als bei der reinen Ge/Si-Epitaxie ist die energetisch zwingende Notwendigkeit einer vollständig benetzenden Ge-Lage bei der SME nicht unbedingt gegeben, da die Absenkung der freien Oberflächenenergie des Substrats durch das Surfactant erfolgen kann. Ein offener Punkt dieser Argumentation bleibt, warum sich dann zu Beginn überhaupt eine 2D-Schicht ausbildet. Möglicherweise ist dies in Zusammenhang mit SPA-LEED- und SEM-Untersuchungen der reinen Ge/Si(111)-Epitaxie zu sehen [142], denen zufolge (bei Temperaturen um 420° C) sich auf das stabile doppelte Ge-BL eine dritte pseudomorphe Ge-Doppellage aufbringen läßt, welche metastabil ist und durch Tempern bei der gleichen Temperatur auf einer Zeitskala von Stunden zugunsten von SK-Clustern zerfällt.

Die Relaxation durch das mit STM anhand der Oberflächenwelligkeit beobachtete Versetzungsnetzwerk bewirkt offenbar eine Rückkehr zum Lagenwachstum: Mit zunehmender Bedeckung wird die Rauhigkeit „zugeschüttet“. Dies äußert sich in den CTR-Messungen dadurch, daß der 11.5 BL dicke Film, bei dem dieser Glättungsprozeß offenbar noch nicht ganz abgeschlossen ist, eine höhere Rauhigkeit aufweist als die 35 BL dicke Ge-Schicht.

Kapitel 6

Ge/H:Si(111)

6.1 Allgemeines

Die Verwendung von atomarem Wasserstoff als Surfactant in der Ge/Si-Epitaxie könnte eine interessante Alternative zu den „konventionellen“ Surfactants aus der III. und V. Hauptgruppe bieten: Während diese Elemente mehr oder weniger stark an Stelle von Ge in den wachsenden Film mit eingebaut werden und ihn dadurch dotieren (z. B. Ge/Sb:Si(111): $<2\times10^{18}$ Sb/cm^3 [92]; Si/Ga:Si(111): 2×10^{19} Ga/cm^3 [67]), entfällt dieses Problem bei Wasserstoff.

Durch atomaren Wasserstoff kann die Si(111)-Oberfläche volumenartig terminiert werden. Alle *dangling bonds* (DBs) einer unrekonstruierten Oberflächendoppellage werden dabei durch je ein H-Atom abgesättigt, wie in Abb. 6.1 (a) dargestellt ist. Durch naßchemische Präparation (Ätzen in NH_4F-Lösung [143]) können solche Oberflächen mit hoher Qualität hergestellt werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der *In-situ*-Adsorption von atomarem Wasserstoff auf die reine Si(111)-Oberfläche. Der Übergang von der (7×7)- zur ideal terminierten (1×1)-Struktur erfordert jedoch komplizierte Umordnungsprozesse, die bei Raumtemperatur kinetisch unterdrückt werden. Stattdessen bindet H zunächst an die DBs der Restatome und Adatome der Si-(7×7). Wenn alle diese verfügbaren DBs abgesättigt sind, werden die *back bonds* der Adatom-Monohydrid-Spezies (Abb. 6.1 (b)) gebrochen, und es entstehen zunehmend Di- und schließlich Trihydride (Abb. 6.1 (c)) [59, 144-146]. So beträgt die Sättigungsbedeckung nach H-Adsorption auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei Raumtemperatur etwa 1.25 ML [62]. Bei höherer Temperatur bilden sich ungeordnete Inseln aus Adatomhydriden, wobei die Lage der Restatome intakt bleibt; durch H können sowohl (1×1)-Domänen mit als auch solche ohne Stapelfehler stabilisiert werden [147]. Bei Erhöhen der Temperatur über etwa 400° C ist eine teilweise Desorption des Wasserstoffs zu beobachten, was mit dem Verschwinden der Di- und Trihydride in Verbindung steht. Ab 540° C schließlich desorbiert auch der Wasserstoff aus den Monohydriden [59, 144]. Durch Ausheilen oberhalb der Desorptionsschwelle der höheren Hydride lösen sich die Adatominseln immer mehr auf, und die hydrierten Adatome werden in die Lage der Restatome eingebaut, so daß auf diese Weise eine H-terminierte (1×1)-Rekonstruktion erreicht wird [147].

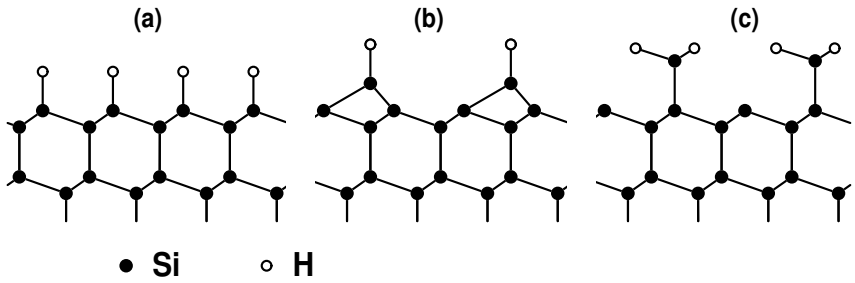


Abbildung 6.1:
(a) Ideal terminierte (1×1)-Struktur,
(b) Adatom-Monohydride,
(c) Adatom-Trihydride.

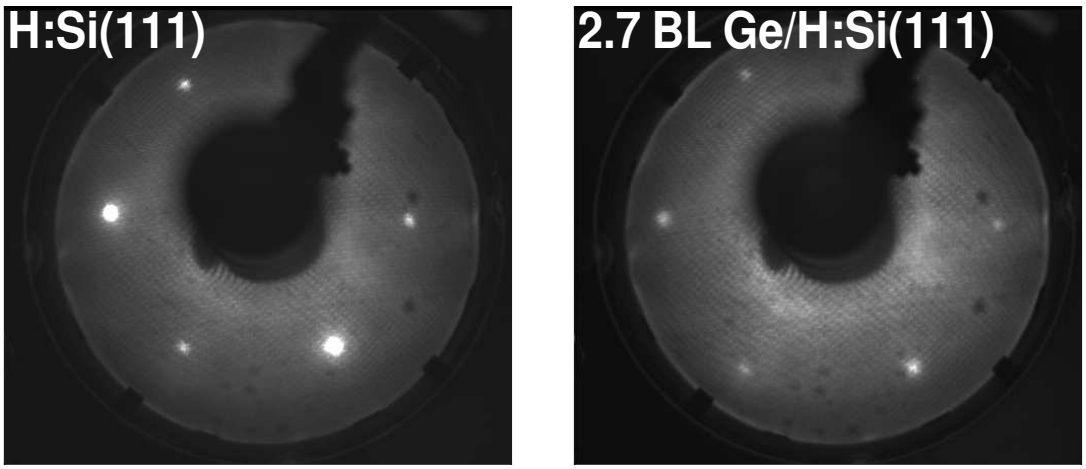


Abbildung 6.2: LEED-Bilder nach H-Terminierung der Si(111)-(7×7) (links) und anschließender Deposition von 2.7 BL Ge bei 440° C (rechts). (Elektronenenergie ca. 50 eV.)

6.2 Präparation

Die auf naßchemischem Wege präparierten H-terminierten Si(111)-Oberflächen weisen zwar üblicherweise hohe Qualität auf, allerdings erfolgt ein deutlicher Qualitätsverlust schon nach wenigen Minuten Kontakt mit Luft [148]. Um Kontaminationen während des Montierens der Proben und während des Einschleusvorgangs zu vermeiden, wurde deshalb die H-Terminierung durch *In-situ*-H-Adsorption vorgenommen. Dazu wurde nach Herstellung der Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion gemäß Abschnitt 2.2 bei einer Probentemperatur von 450° C, also oberhalb der Desorptionstemperatur höherer Hydride, atomarer Wasserstoff angeboten. Zu diesem Zweck wurde die in Abschnitt 2.1.1 beschriebene Effusionszelle benutzt. Nach etwa 10 min bei einem (Wasserstoff-) Hintergrunddruck von 2×10^{-7} mbar in der MBE-Kammer[1] waren im LEED-Bild keine Siebtelreflexe mehr zu sehen, sondern ausschließlich ganzzahlige Reflexe mit dreizähliger Symmetrie und etwas erhöhtem Untergrund (siehe Abb. 6.2 links). Anschließend wurde bei verschiedenen Substrattemperaturen im Bereich von 380° C bis 500° C Ge aufgedampft. Der Ge-Fluß betrug jeweils etwa 0.5 BL/min. In Abb. 6.2 rechts ist das LEED-Bild einer Probe mit 2.7 BL Ge dargestellt. Gegenüber der H-terminierten Ausgangsfläche war ein weiter erhöhter Untergrund zu beobachten, und unabhängig von der Elektronenenergie waren die Reflexintensitäten wesentlich schwächer.

6.3 Ergebnisse

Die mit Wasserstoff gewachsenen Ge-Schichten wurden am Meßplatz BW1 mit XSW untersucht. Als Sekundärsignal dienten die Ge-Fluoreszenz und die Ausbeute an desobierenden H^+-Ionen, die gleichzeitig gemessen wurden; letztere mit dem in Abschnitt 2.1.4

[1] Die absolute H-Dosis auf der Probe ist dabei unbekannt, deshalb kann hier nur die „Hintergrunddosis“ angegeben werden.

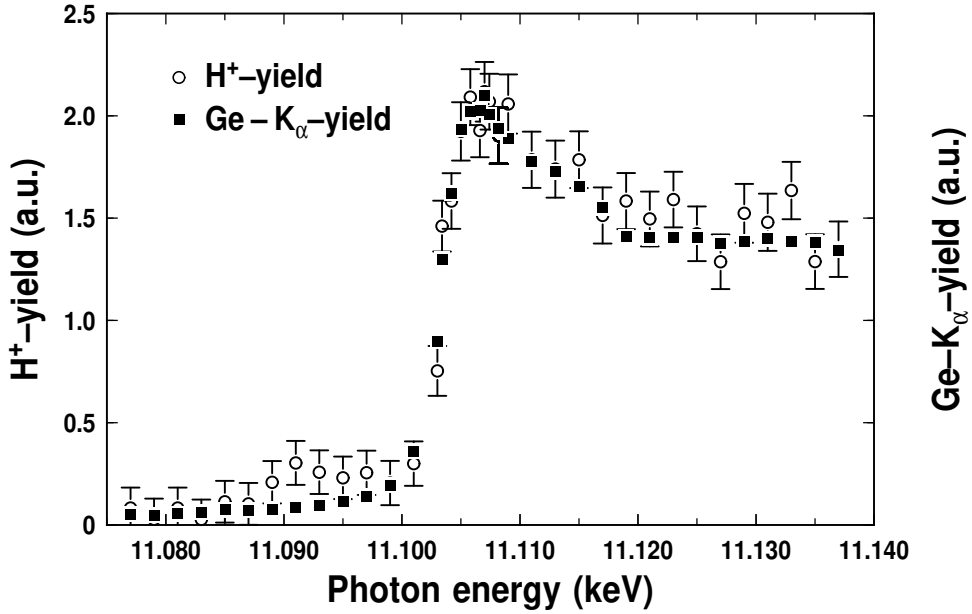


Abbildung 6.3: Ausbeute an H^+-Ionen und Ge-K_α-Fluoreszenz in Abhängigkeit der Photonenenergie im Bereich der Ge-K-Kante, gemessen an einer Probe mit 2.7BL Ge, aufgedampft bei 380° C.

beschriebenen Flugzeitdetektor. Ein Ausschnitt aus einem typischen Flugzeitspektrum ist schon in Abb. 2.5 auf Seite 52 gezeigt worden. In allen Experimenten waren die einzigen von der Oberfläche desorbierenden positiven Ionen, die nachgewiesen werden konnten, H^+-Ionen. Niemals war die Desorption positiver Ge- oder gar Si-Ionen zu beobachten.

6.3.1 H^+-Desorption

Für die spätere Interpretation der XSW-Daten ist der in Abb. 6.3 dargestellte Befund wichtig; hier wurde für verschiedene Energien der einfallenden Photonen über die Ge-K-Absorptionskante hinweg simultan Ge-K-Fluoreszenz- und H^+-Ausbeute gemessen. Es ist klar zu erkennen, daß beide Signale einen sprunghaften Anstieg an der Ge-K-Kante (11103 eV) zeigen. Unterhalb der Kantenenergie ist das H^+-Signal praktisch nicht mehr vom Rauschen zu trennen, so daß der tatsächliche Kantenhub, also das Verhältnis von Desorptionsausbeute oberhalb zu Desorptionsausbeute unterhalb der Ge-K-Kante, schwer bestimmbar ist. Eine vorsichtige Schätzung ergibt jedoch einen Kantenhub von wenigstens 10, so daß oberhalb der Kantenenergie die H^+-Desorption zu mindestens etwa 90% durch die Ionisierung der Ge-K-Schale verursacht wird. Daß es sich dabei um elektronenstimulierte Desorption (ESD) durch die erzeugten Ge-1*s*-Photoelektron handelt, kann weitestgehend ausgeschlossen werden: Der Übergang vom bindenden in den niedrigsten antibindenden Zustand erfordert bei H:Si(111) 8.5 eV, wie UPS-Messungen (direkte Übergange, $k_{||}$=0) zeigen [58], die maximale Effizienz bei Elektronenbeschuß (auch indi-

rekte Übergange) liegt bei einer Elektronenenergie von 6 eV [149]; beide Befunde sind in Übereinstimmung mit Rechnungen zur Bandstruktur dieses Systems [150]. Für die Ge-H-Bindung sind keine Werte bekannt, doch ist davon auszugehen, daß es sich hier zumindest ähnlich wie bei Si-H verhält, also wenigstens einige eV zur Anregung nötig sind[2]. Um diesen Betrag müßte die H^+-Kurve gegenüber der Ge-K-Fluoreszenzkurve in Abb. 6.3 verschoben sein, da bei einsetzender Fluoreszenz das 1*s*-Photoelektron gerade verschwindende kinetische Energie besitzt. Aufgrund des gemessenen Kurvenverlaufs und der Dichte der Meßpunkte kann jedoch eine Verschiebung von mehr als 1 eV ausgeschlossen werden, so daß Ionendesorption durch 1*s*-Photoelektronen nicht signifikant sein kann. Zudem müßten sonst auch die (im Vergleich zu Photoelektronen einer dünnen Schicht sehr zahlreichen) niederenergetischen Sekundärelektronen aus dem Si-Substrat desorptionswirksam sein, so daß nicht mit einem solch starken Anstieg über die Ge-K-Kante zu rechnen wäre. Aus naheliegenden Gründen kommen Valenzanregungen durch Ge-K-Fluoreszenzphotonen (∼10 keV) ebensowenig in Betracht: Dann nämlich müßte auch der um viele Größenordnungen höhere Photonenfluß des Primärstrahls (∼11 keV) solche Anregungen bewirken, und zwar unterhalb und oberhalb der Ge-K-Kante. Daher muß die Ursache für die erhöhte H^+-Desorption oberhalb der Kantenenergie im Zerfall des Ge-K-Lochs begründet liegen. Dieser Zerfall kann entweder *unmittelbar* desorptionswirksam sein, also durch Füllen des K-Lochs mit einem Elektron aus der Ge-H-Bindung oder durch Verwicklung eines solchen Elektrons in einen inter-atomaren Augerprozeß, oder *mittelbar*, durch die Erzeugung von L-Löchern und deren nachfolgenden Zerfall. Ob ein in diesem Sinne mittelbarer oder unmittelbarer Prozeß vorliegt, müßte sich anhand des Kantenhubes bewerten lassen. Aufgrund der schlechten Statistik unterhalb der Kante ist mit der gezeigten Messung jedoch keine Entscheidung möglich[3].

Unabhängig davon spiegelt die H^+-Ausbeute bei XSW-Messungen oberhalb der Ge-K-Kante – und nur solche sind durchgeführt worden – die Position von Ge-Atomen wieder. Außer für den Fall, daß ESD durch Augerelektronen bei der Zerfallskaskade des

[2] Bei Anregung in einen *ionisierten* Zustand sollte man noch größere Energien erwarten.

[3] Auf vornehmlich unmittelbare Prozesse könnte man schließen, wenn der gemessene Kantenhub größer ist als der, den man für mittelbare Prozesse, die auch unterhalb der Kante angeregt werden, zu erwarten hätte. Hierzu eine Abschätzung: Sei $\mu_L^{\pm}$ der Absorptionskoeffizient für die Photoabsorption der Ge-L-Schale etwas oberhalb (+) bzw. etwas unterhalb (−) der K-Kante. Entsprechend seien $\mu_K^{\pm}$ und $\mu_{total}^{\pm}$ definiert. Also $\mu_K^- = 0, \quad \mu_K^+ \approx \mu_{total}^+ - \mu_{total}^-$ und $\mu_L^+ \approx \mu_L^- = \eta \cdot \mu_{total}^-$, wobei das Ge-Atom 8 L-Elektronen und 22 M- und N-Elektronen hat, die M- und N-Elektronen allerdings schwächer absorbieren, und deshalb offenbar $\frac{8}{30} < \eta < 1$ gilt. Jedes Ge-K-Loch zerfällt ziemlich genau zur Hälfte der Fälle strahlend (1 L-Loch), zur anderen Hälfte durch Augerzerfall [151] (2 L-Löcher). Im Mittel folgen einem Ge-K-Loch also 1.5 Ge-L-Löcher. Damit wird unter der Annahme nur durch L-Löcher vermittelter Desorption der Kantenhub gleich

$$\frac{\mu_L^+ + 1.5\mu_K^+}{\mu_L^-} \approx 1 + \frac{1.5}{\eta}\left(\frac{\mu_{total}^+}{\mu_{total}^-} - 1\right) > 10.6,$$

mit $\frac{\mu_{total}^+}{\mu_{total}^-} = 7.4$ berechnet nach [121]. Die Erzeugung von L-Löchern durch K-Absorption ist also derart effektiv, daß selbst unter Annahme nur mittelbarer Prozesse ein Kantenhub ≥10 zu erwarten wäre.

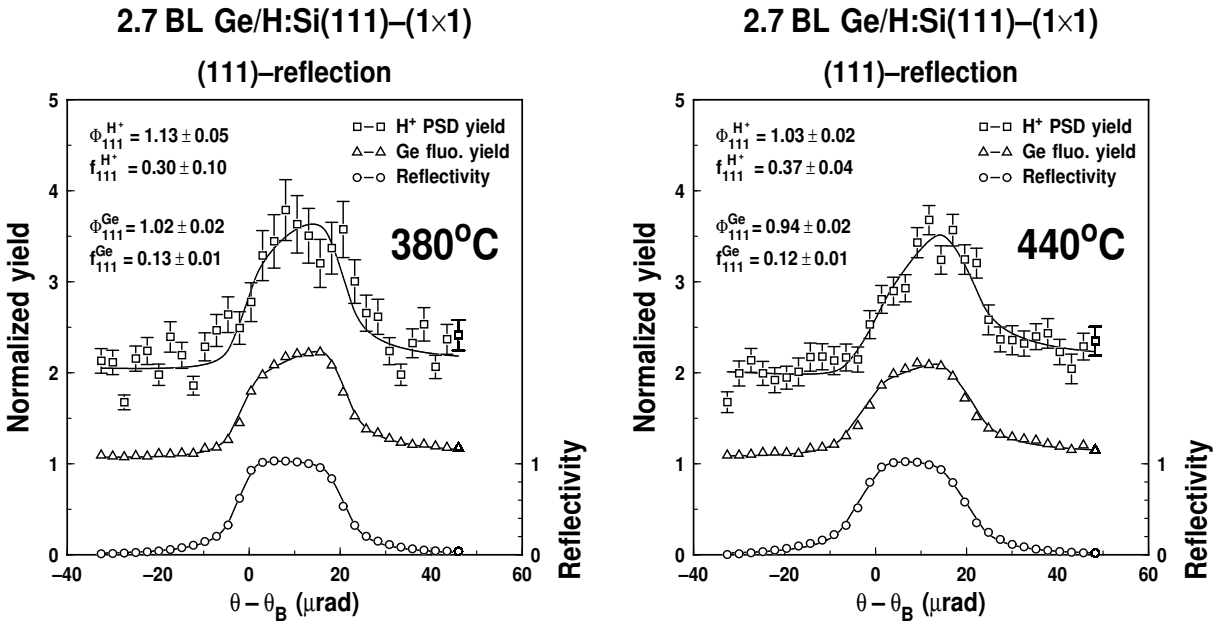


Abbildung 6.4: Reflektivität, Ge-K_α-Fluoreszenz und H^+-Ausbeute in (111)-Braggreflexion bei 12.5 keV für zwei verschiedene Aufdampftemperaturen bei gleicher Bedeckung (2.7 BL). Die H^+-Kurven sind jeweils um 1 nach oben verschoben.

K-Lochs eine beträchtliche Rolle spielt, ist darüberhinaus davon auszugehen, daß die H^+-Desorption eine Sonde für die Position von solchen Ge-Atomen ist, die direkt an H-Atome gebunden sind.

6.3.2 XSW

Zwei XSW-Messungen in (111)-Braggreflexion bei 12.5 keV Photonenenergie sind in Abb. 6.4 dargestellt. Die Bedeckung betrug bei beiden Proben 2.7 BL, jedoch wurde das Ge im einen Fall bei 380° C aufgedampft, im anderen bei 440° C. Eine weitere Probe wurde bei 500° C hergestellt. Offensichtlich war jedoch der Wasserstoff aufgrund der höheren Temperatur desorbiert, denn es war kein H^+-Signal im TOF-Spektrum zu beobachten. Bei den beiden dargestellten Messungen zeigt sich für die Ge-Fluoreszenz eine sehr geringe kohärente Fraktion von f_{Ge}^{111}=0.13±0.01 bzw. f_{Ge}^{111}=0.12±0.01; auch für die H^+-Signale ergeben sich innerhalb des Fehlers die gleichen kohärenten Fraktionen $f_{111}^{\mathrm{H}^+}$=0.30±0.10 bzw. $f_{111}^{\mathrm{H}^+}$=0.37±0.04; diese Werte sind deutlich höher als diejenigen für f_{Ge}^{111}. Bezüglich der kohärenten Positionen zeigen sich leichte Unterschiede: Bei der 380° C-Probe ist Φ_{Ge}^{111}=1.02±0.02 und $\Phi_{111}^{\mathrm{H}^+}$=1.13±0.05, während bei der 440° C-Probe Φ_{Ge}^{111}=0.94±0.02 und $\Phi_{111}^{\mathrm{H}^+}$=1.03±0.02 gemessen wurde. Wie signifikant diese Unterschiede wirklich sind, ist allerdings wegen der geringen kohärenten Fraktion des Fluoreszenz- bzw. wegen der schlechten Statistik des H^+-Signals fraglich.

Für einen geschlossenen epitaktischen, 2.7 BL dicken pseudomorphen Ge-Film wären Werte von $\Phi_{\mathrm{Ge}}^{111} \approx 1.08$ und $f_{\mathrm{Ge}}^{111} \approx 0.6$ zu erwarten. Die im Gegensatz dazu stark verringerten kohärenten Ge-Fraktionen lassen sich durch Materialtransport in höhere Lagen, etwa durch Bildung pseudomorpher mehrstöckiger Inseln, nicht erklären, denn das müßte zu noch höheren kohärenten Positionen führen. Auch das Auftreten großer Cluster nach dem Vorbild des SK-Wachstums in der reinen Ge/Si-Epitaxie reicht als Erklärung nicht aus: Selbst wenn man annimmt, daß 2 BL Ge in relaxierten SK-Clustern vorliegen und nur eine einzige pseudomorphe Doppellage das Substrat benetzt, ergäbe das noch eine kohärente Fraktion von etwa $\frac{1}{3}\cdot 0.6 = 0.2$. Vielmehr ist hier von einem stark gestörten Ge-Film auszugehen. Dies steht auch in Einklang mit der verminderten Qualität der LEED-Bilder nach Aufdampfen von Ge: Die Erhöhung des Untergrundes deutet auf unkorrelierte Punktdefekte hin (siehe z. B. [152]); die beobachtete starke und energieunabhängige Intensitätsminderung der Reflexe könnte daneben auch durch ausgedehnte ungeordnete, „blinde“ Bereiche verursacht sein. Die kohärenten Ge-Positionen, die niedriger sind als die für einen homogenen Film erwarteten Werte, können auf verschiedene Weise erklärt werden: Dadurch z. B., daß die geordneten Bereiche dünner sind als die mittlere Schichtdicke, Ge sich also bevorzugt in den schlecht geordneten, möglicherweise weniger verspannten Bereichen anlagert. In Erwägung zu ziehen wäre aber auch, daß die schlecht geordneten Bereiche nicht völlig inkohärent sind, sondern immer noch eine kleinen (unbekannten) Beitrag zu Φ_{Ge}^{111} liefern. Aufgrund der sehr geringen Werte für f_{Ge}^{111} und der abweichenden Ergebnisse aus den beiden Messungen für Φ_{Ge}^{111} ist hier keine eindeutige Aussage möglich.

Gegenüber den kohärenten Ge-Fraktionen sind diejenigen für das H^+-Signal sehr viel höher, was belegt, daß entweder die schlecht geordneten Ge-Bereiche verarmt an H sind oder daß photostimulierte H^+-Desorption bevorzugt von gut geordneten Ge-Bereichen stattfindet. Ein Effekt, der ebenfalls zur Erhöhung von $f_{111}^{\mathrm{H}^+}$ gegenüber f_{Ge}^{111} beiträgt, ist schon im letzten Abschnitt angesprochen worden: Wenn ein H^+-Ion nur dann zur Desorption stimuliert werden kann, wenn genau das Ge-Atom angeregt wird, an das es gebunden ist, dann sondiert das H^+-Signal bei einer ideal H-terminierten Ge-Doppellage nur die obere BL-Hälfte, so daß Werte für $f_{111}^{\mathrm{H}^+}$ bis hinauf zu 1 möglich sind, während f_{Ge}^{111} durch die Aufspaltung der Dopppellage auf etwa 0.63 (vergl. Abschnitt 1.3.2) beschränkt bleibt. Da das gemessene Verhältnis $f_{111}^{\mathrm{H}^+}/f_{\mathrm{Ge}}^{111}$ jedoch noch größer ist, reicht dieser Effekt allein nicht aus, sondern es muß tatsächlich eine erhöhte Empfindlichkeit des H^+-Signals für geordnete Ge-Bereiche vorliegen.

In Abb. 6.5 ist eine XSW-Messung in (111)-Braggreflexion an einer Probe mit 1.3 BL Ge dargestellt. Die gemessenen kohärenten Fraktionen, f_{Ge}^{111}=0.42±0.02 und $f_{111}^{\mathrm{H}^+}$=0.92±0.12, sind deutlich höher als bei den Proben mit der doppelten Bedeckung, was auf eine vergleichsweise gute Ge-Schichtqualität schließen läßt. Die sehr hohe kohärente Fraktion des H^+-Signals ist ein Beweis dafür, daß die Desorption bevorzugt durch Anregung von Ge-Atomen stattfindet, die direkt an H-Atome binden. Allerdings ist der zugehörige Wert der kohärenten Position $\Phi_{111}^{\mathrm{H}^+}$=1.02±0.03 nicht konsistent mit H^+-Desorption von *on-top*-

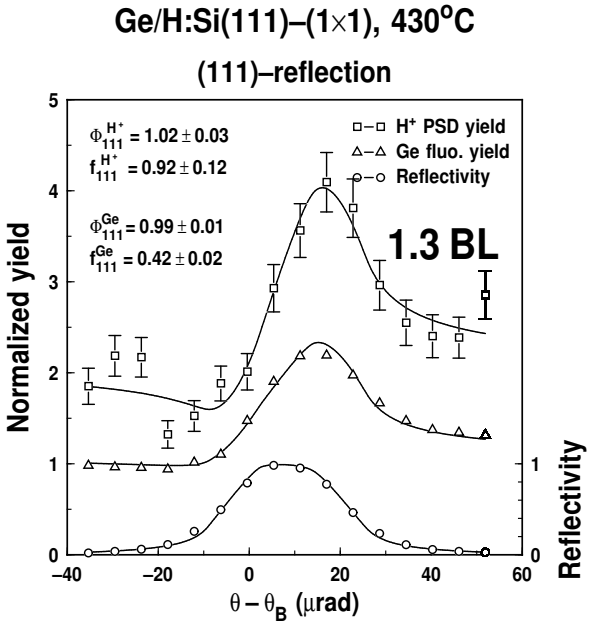


Abbildung 6.5:
Reflektivität, Ge-K_α-Fluoreszenz und H^+-Ausbeute in (111)-Braggreflexion bei 11.5 keV für 1.3 BL Ge/H:Si(111), aufgedampft bei 430° C. Die H^+-Kurve ist um 1 nach oben verschoben.

Plätzen einer Ge-Doppellage. Für ausschließliche Desorption nach Anregung in der oberen BL-Hälfte wäre hierfür $\Phi_{111}^{H^+} > 1.125$ notwendig. Es kann auch keine Gewichtung für Anregung in unteren bzw. oberen BL-Hälften gefunden werden, die gleichzeitig die Meßwerte für $\Phi_{111}^{H^+}$ und $f_{111}^{H^+}$ erklärt. Zur Erklärung der Daten sind daher zusätzliche Effekte (und damit zusätzliche Parameter) in Betracht zu ziehen. Mangels weiterer Informationen ist eine eindeutige Interpretation in diesem Fall nicht möglich.

Ein Beispiel für solch einen zusätzlichen Effekt wäre eine erhöhte Desorptionswahrscheinlichkeit von Stufenkanten. Unter dieser Annahme ist das in Abb. 6.6 erläuterte Modell exemplarisch konstruiert worden. Selbst im Rahmen dieses Modells lassen sich nicht alle Parameter eindeutig bestimmen: Da die Meßwerte für das H^+-Signal vom tatsächlichen Ausmaß der Selektivität der H^+-Desorption erstens auf die Anregung unmittelbar benachbarter Ge-Atome, zweitens auf wohlgeordnete Ge-Bereiche und drittens auf Ge-Stufenkanten abhängen und demnach zusätzlich durch Stufendichten und die Lagenabhängigkeit der geordneten Ge-Fraktionen beeinflußt werden, ist eine eindeutige Modellierung aufgrund der XSW-Daten nicht möglich. Daß überhaupt eine solch drastische, wie in dem beispielhaften Modell in Abb. 6.6 angenommene Erhöhung der Desorptionswahrscheinlichkeit an Stufenkanten plausibel ist, kann im Rahmen der Auger-stimulierten Desorption verstanden werden: Für Ge-Atome an Stufenkanten ist die Koordination noch geringer als auf den Terrassen der obersten Lage. Mit verringerter Koordination ist aber auch die Delokalisierungsrate elektronischer Anregungen vermindert, so daß die Desorption wahrscheinlicher wird. Eine relativ hohe Stufendichte vorausgesetzt, wäre es somit durchaus denkbar, daß die Desorption von Stufenkanten den größten Anteil an der integralen Ionenausbeute ausmacht. Eine hohe Stufendichte führt auch zu einem höheren Anteil von Ge in unteren BL-Hälften, so daß zudem auch der geringe Wert von Φ_{Ge}^{111}=0.99±0.01 auf

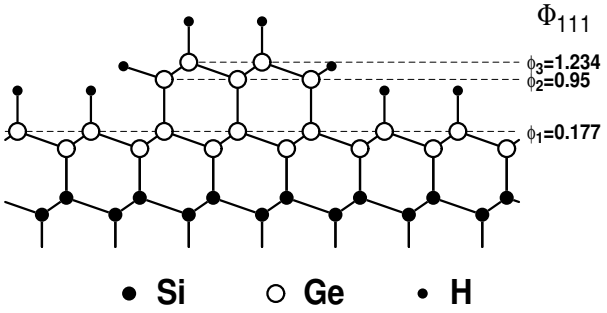


Abbildung 6.6: Konstruktion eines möglichen Modells zur Erklärung der SW-Ergebnisse für 1.3 BL Ge/H:Si(111). Annahme: H^+-Desorption nur nach Anregung des jeweiligen Ge-Bindungpartners. Dann sind drei Niveaus zu berücksichtigen (Werte für $\phi_1 \ldots \phi_3$ nach Abschnitt 1.3.2). Bei 1.3 BL ist der sichtbare Anteil von ϕ_1 gleich 0.7, der von ϕ_3 gleich 0.3. Sei p_2 der Anteil der von Stufenkanten desorbierenden Ionen an der integralen H^+-Ausbeute, dann ist die gewichtete (111)-Fourierkomponente der „H^+-Verteilung“: $A_{111}^{H^+} = (1-p_2)\cdot(0.7\cdot e^{2\pi i\phi_1} + 0.3\cdot e^{2\pi i\phi_3}) + p_2 e^{2\pi i\phi_2}$. Z. B. mit p_2=0.75 erhält man so $\Phi_{111}^{H^+}$=1.00, $f_{111}^{H^+}$=0.80, innerhalb der Fehlerbalken in Übereinstimmung mit den Meßwerten.

diese Weise erklärt werden könnte.

6.3.3 CTR

Abb. 6.7 zeigt eine CTR-Messung an einer bei 430° C präparierten Probe mit 37 BL Ge. Neben dem scharfen Beugungsmaximum des Substrats ist bei $Q = G_{111,Ge}$ der vom Ge-Film stammende Reflex zu sehen. Es sind jedoch keine Oszillationen zu erkennen, was auf eine sehr hohe Rauhigkeit schließen läßt. Durch den Ge-Reflex läuft ein Facettenreflex, wie in den dargestellten Spektren zu sehen ist. Aus der Steigung dieser Facettenstange im $\vec{Q}$-Raum wurde die Neigung der zugehörigen Facetten zu 31.6° relativ zur (111)-Oberfläche bestimmt. Die beste Übereinstimmung mit niedrigindizierten kristallographischen Richtungen liefert die (113)-Facette (29.5°).

Zur numerischen Anpassung wurde zunächst eine Modellfunktion entsprechend Gl. (5.2), also mit normalverteilter Höhenfunktion der Ge-Oberfläche benutzt. Dies erbrachte jedoch keine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten; offenbar ist die Abweichung dieser Beschreibung von der tatsächlichen Höhenverteilung zu stark. Stattdessen wurden, motiviert durch das Auftreten des Facettenreflexes, Pyramidenstümpfe mit (113)-facettierten Seitenflächen modelliert, deren Basislängen als normalverteilt angenommen wurde (Mittelwert $<L>$, Standardabweichung σ_L). Aufgefüllt wurden diese Pyramidenstümpfe bis zur Höhe $h(L) = f_h \cdot h_{\max}(L)$, mit $h_{\max}(L)$ als der Höhe einer voll ausgebildeten Pyramide der Länge L (also $h(L) \propto L$). Aus der so modellierten Morphologie wurden die relativen Belegungen der einzelnen Ge-Lagen berechnet; die absoluten Belegungen ergaben sich dann aus der Forderung, daß die Summe der Belegungen der einzelnen Lagen die Gesamtbedeckung Θ_{Ge} liefern muß. Daraus folgt auch der mittlere Abstand der Pyramiden Γ. Der Ge-Streubeitrag wurde durch die Summation über die Beiträge der einzelnen Lagen ermittelt, die Streuung des Wasserstoffs ($Z = 1$) wurde vernachlässigt. Die so berechnete CTR-Intensität zeigte immer noch starke Abweichungen

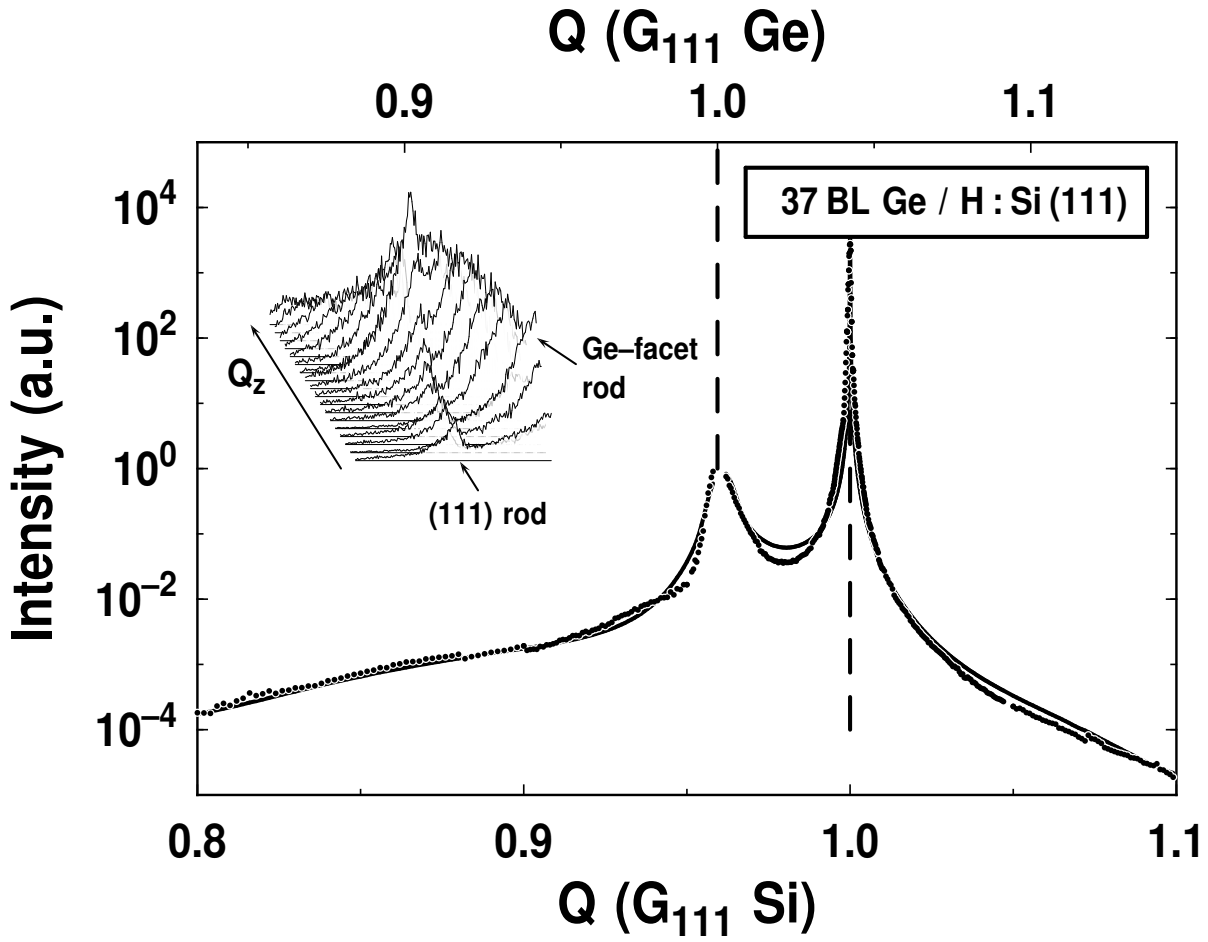


Abbildung 6.7: (111)-CTR für einen bei 430° C auf H:Si(111)-(1×1) gewachsenen Ge-Film. Die Wellenlänge betrug λ=1.326 Å ($h\nu$=9.35 keV). *Links oben:* Spektren des positionsempfindlichen Detektors am Ge-Reflex, durch den ein Facettenreflex hindurchwandert.

vom gemessenen Kurvenverlauf. Erst die Hinzunahme einer 3 BL starken (pseudomorphen) Ge-Schicht zwischen Substrat und den Pyramiden führte zu der Anpassung der Daten in Abb. 6.7. Die Ergebnisse für die Parameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Für die Seitenlängen der Pyramidenstümpfe ergibt sich ein Mittelwert von ∼1800 Å, die Standardabweichung ist fast genauso hoch. Mit der „relativen Fullhöhe“ f_h=0.56 folgt daraus eine mittlere Höhe der Pyramidenstümpfe von etwa 54 BL, der mittlere Abstand Γ liegt dann bei etwa 2400 Å.

Diese Morphologie mit pseudomorpher Schicht und (113)-facettierten Pyramidenstümpfen ähnelt sicher dem Stranski-Krastanov-Wachstum von Ge auf der reinen Si(111)-Oberfläche, jedoch sind in diesem Fall die Cluster kleiner und dichter beisammen: STM-Messungen [92] zeigen beim SK-Wachstum schon für 15 BL Ge-Bedeckung (450° C Aufdampftemperatur) mittlere Inseldurchmesser von ca. 2500 Å, das entspricht bei dreiecki-

Parameter		Wert
Θ_{Ge}	[BL]	37.27±0.52
$a_{\mathrm{Ge}}/a^0_{\mathrm{Ge}}$	[1]	0.999±0.001
$<L>$	[Å]	1840±350
σ_L	[Å]	1650±310
f_h	[1]	0.56±0.07

Tabelle 6.1: Werte der an die CTR-Messung (Abb. 6.7) angepaßten Parameter. Zur Bedeutung der Parameter siehe Text.

ger Grundfläche etwa 2900 Å Seitenlänge, außerdem mittlere Höhen von 110 BL und Entfernungen von etwa 10 000 Å. Zwar sind viele Annahmen in das CTR-Modell eingeflossen, so daß die lateralen Größenangaben und Entfernungen nur indirekt erlangt werden konnten (eine direkte Information über laterale Größen ist mit CTR bei $\vec{Q}_{\parallel} = 0$ auch gar nicht möglich), dennoch ist CTR zumindest auf die mittlere Höhe der Cluster direkt empfindlich, die ja zur Breite des Ge-Reflexes reziprok ist, so daß hierin mit Sicherheit ein signifikanter Unterschied zum gewöhnlichen SK-Wachstum liegt.

6.4 Diskussion

Aus den XSW-Ergebnissen läßt sich schließen, daß mit atomarem Wasserstoff das „Surfactant"-modifizierte Wachstum von Ge/Si(111) im untersuchten Temperaturbereich schon nach kurzer Zeit zu massiven Störungen der kristallinen Struktur des Ge-Films führt. Zwar zeigen STM-Untersuchungen [153], daß *in situ* hergestellte H-terminierte Si(111)-Substrate an sich schon zahlreiche Punktdefekte und Stapelfehler aufweisen können, doch belegen die vergleichsweise hohen kohärenten Fraktionen bei geringerer Bedeckung, daß nicht Defekte des Substrats für die geringe kristalline Ordnung der 2.7 BL dicken Schichten verantwortlich sind, sondern daß hier offenbar im Verlaufe des Wachstums immer mehr Defekte erzeugt werden, was auch durch die LEED-Bilder bestätigt wird. Dieses Verhalten deckt sich mit Befunden in der H-modifizierten Si/Si(111)-Homoepitaxie: Mit MEIS [154] wird auch auf naßchemisch präparierten Substraten eine mit steigender Si-Bedeckung stark abnehmende Ordnung der Oberfläche gefunden. SPA-LEED-Untersuchungen [155] zeigen eine zunehmende Amorphisierung mit wachsender Si-Schichtdicke, und zwar um so rascher, je niedriger die Temperatur und je höher der H-Fluß gewählt wird. Die Autoren sehen die Ursache für den Zusammenbruch des homoepitaktischen Wachstums in der starken Si-H-Bindung, die einen effektiven Platzwechsel unterdrückt.

Mit CTR konnte bei höheren Bedeckungen außerdem eine starke Aufrauhung des Ge-Films festgestellt werden, in Form (113)-facettierter Cluster wie bei der reinen Ge/Si(111)-Epitaxie. Die im Vergleich dazu reduzierte Inselgröße läßt sich einerseits als Behinderung der Diffusion durch H deuten, andererseits könnten strukturelle Defekte als zusätzliche heterogene Nukleationskeime fungieren, so daß die Inseldichte erhöht wird

und die in Konkurrenz zueinander wachsenden Inseln kleiner bleiben. Nach den XSW-Ergebnissen ist es allerdings verwunderlich, daß mit CTR überhaupt kristalline Bereiche beobachtet werden. Die Erklärung hierfür ist höchstwahrscheinlich die Desorption des Wasserstoffs, welche bei der verwendeten Temperatur von 430° C und der langen Aufdampfzeit von ca. 75 min anscheinend nicht zu vernachlässigen ist. Tatsächlich ergab ein Kontrollexperiment, bei dem die gleiche Menge Ge unter kontinuierlichen H-Fluß aufgedampft wurde, daß sich unter diesen Bedingungen im LEED-Bild keine erkennbaren Reflexe mehr zeigten. Offenbar können bei Desorption des Wasserstoffs defekte Bereiche überwachsen werden oder sogar ausheilen. Für die geringen Aufdampfzeiten der mit XSW vermessenen Proben ist davon auszugehen, daß thermische Desorption keine signifikante Rolle spielt, denn im Temperaturbereich von 380° C bis 440° C zeigte sich im TOF-Spektrum, mit einem Fehlerbalken von ±10%, eine konstante Ausbeute von H^+-Ionen (1.8×10^{-4}, normiert auf den Lichtpuls).

Von zunehmender Inselbildung, die auf thermische Desorption des Wasserstoffs zurückgeführt wird, wird auch in TEM-Untersuchungen von Sakai und Tatsumi [156] berichtet. Diese Autoren beobachten dagegen sowohl auf Si(001) als auch auf Si(111) relativ glatte Ge-Schichten, wenn sie bei niedrigeren Temperaturen (Si(001): $\lesssim$340° C; Si(111): keine Angabe) unter sehr hohem H-Fluß ($\sim$20 ML H/min) Ge aufdampfen. Aufgrund der XSW-Ergebnisse läßt sich dieser Befund verstehen: Im Extremfall eines völlig amorph wachsenden Films entfällt die treibende Kraft zur Inselbildung, die Verspannung, so daß bei gleichzeitig thermisch aktivierter Diffusion, durch die statistisches Wachstum verhindert wird, eine recht glatte Oberfläche zu erwarten ist. Zusätzlich sind bei derart extremen H-Flüssen Ätzprozesse, deren Rate proportional zum Quadrat des Flusses ist [147], zu berücksichtigen. Rauhe Bereiche, die viele Stufenkanten aufweisen, an denen aufgrund der geringeren Koordination weniger Bindungen gebrochen werden müssen, sind hiervon sicherlich besonders betroffen.

Doch selbst wenn durch hohen H-Fluß Inselbildung unterdrückt werden kann, steht einem erfolgreichen Einsatz von atomarem Wasserstoff als Surfactant die schlechte Kristallinität der Ge-Schichten im Weg.

Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Surfactant-modifizierte Epitaxie eine vielversprechende Methode zum Wachstum perfekter relaxierter Ge-Schichten auf Si(111) ist. Als Surfactants wurden drei Kandidaten aus jeweils verschiedenen Hauptgruppen des Periodensystems untersucht: Ga, Bi und H.

In Bezug auf die Qualität der Ge-Schichten sind im Vergleich dieser drei Surfactants sicherlich die schlechtesten Voraussetzungen bei Verwendung von atomarem Wasserstoff gegeben. Anhand der XSW-Ergebnisse und der LEED-Bilder läßt sich auf eine mit der Ge-Bedeckung zunehmende Amorphisierung des Films schließen, wie dies in der Literatur auch für die Si-Homoepitaxie berichtet wird.

Bei Gallium-terminierten Substraten hängt das Wachstumsverhalten von der Oberflächenrekonstruktion ab: Auf der Ga:Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-R 30°-Oberfläche führt der mit XSW eindeutig nachgewiesene Platzwechsel vom T_4- zum substitutionellen Platz über die Ausbildung von (6.3×6.3)-artigen Domänen mit höherer lokaler Bedeckung und Bereichen, die frei von Ga sind, zum Zusammenbruch der SME und einem modifizierten Stranski-Krastanov-Wachstum. Auf der Ga:Si(111)-(6.3×6.3)-Oberfläche sind bezüglich der Morphologie zwar bessere Voraussetzungen gegeben, jedoch ist aus der Literatur bekannt, daß hier in hohem Maße Stapelfehler entstehen [85]. Da zudem Ga relativ stark in den wachsenden Film eingebaut wird ($\sim2\times10^{19}$ Ga/cm^3 [67]), ist die Verwendung von Gallium als Surfactant wenig attraktiv. Dagegen könnte das erwähnte modifizierte Stranski-Krastanov-Wachstum auf der ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-rekonstruierten Ga:Si(111) Oberfläche, das zu 3D-Inseln mit homogener Größenverteilung führt, Perspektiven in Hinsicht auf die Herstellung von Ge-Quanten-Dots öffnen.

Vielversprechend ist die Bi-modifizierte Ge/Si(111)-Epitaxie, die durch die Kombination der Methoden XSW, CTR und STM sowohl in struktureller als auch morphologischer Hinsicht untersucht wurde. Dabei zeigten sich viele Parallelen zur bereits gut untersuchten Sb-SME, bis hin zur Ausbildung des Versetzungsnetzwerkes. Unterschiede bestehen vor allem in der Bindungsgeometrie der beiden Gruppe-V-Elemente und im geringeren Einfluß von Bi auf die Wachstumskinetik.

Wismut könnte sich als ideales Surfactant für die Ge/Si(111)-Epitaxie erweisen: Da die Desorption von Bi, wie gezeigt, schon ab etwa 400° C einsetzt, kann das Surfactant nach

Abschluß des Wachstums relativ leicht vom Ge-Film entfernt werden. Überdies läßt die geringe Volumenlöslichkeit, die sich z. B. als Schwierigkeit bei der Herstellung von Bi-δ-Schichten in Si bemerkbar macht [157], eine nur äußerst schwache Inkorporation des Surfactants erwarten, was mit SIMS zu überprüfen wäre; ebenso sollte eine genauere Bestimmung der kristallinen Qualität bzw. der Dichte von *threading defects* mit MEIS bzw. TEM erfolgen. Auch in Bezug auf weitergehende Anwendungen sind Perspektiven gegeben: Auf den relaxierten Ge-Schichten sollte aufgrund der fast identischen Gitterkonstanten das Wachstum von GaAs möglich sein, was eine Möglichkeit zur Integration optischer Bauelemente auf Si-Substraten eröffnen könnte. Im Gegensatz zur einfach-gestuften (001)-Oberfläche ist durch die BL-Stufen der (111)-Oberfläche auch Kompatibilität zur Zinkblendestruktur vorhanden. Auf relativ dünnen relaxierten Ge-Schichten könnte es möglich sein, daß durch die periodische Höhenmodulation der Oberfläche Nukleationsbedingungen geschaffen werden, die unter geeigneten Randbedingungen zum selbstorganisierten Wachstum von SiGe-Quanten-Dots führen. (Solche Effekte sind z. B. bei Ag/Ag/Pt(111) beobachtet worden [158].) Eine alternative Möglichkeit könnte diesbezüglich durch die bei geringeren Ge-Bedeckungen beobachteten Pyramidenstümpfe gegeben sein, wenn es z. B. durch geeignete Wahl der Wachstumsparameter gelänge, für eine scharfe Größenverteilung zu sorgen.

Abgesehen von diesen anwendungsorientierten Aspekten bleibt das Surfactant-modifizierte Wachstum auch vom grundlegend-physikalischen Standpunkt aus spannend: Aussagen über die laterale Fernordnung des Versetzungsnetzwerks sollten z. B. mit Röntgenbeugung getroffen werden können. Durch Messungen unter streifendem Einfall wäre hiermit auch eine tiefenabhängige Charakterisierung möglich. Die Ursache für die Veränderung des Relaxationsmechanismus gegenüber der Ge/Si-Epitaxie ohne Surfactant (homogene Entspannung durch das Versetzungsnetzwerk statt lokaler Relaxation der SK-Inseln durch *threading defects*) bleibt sicher eine Schlüsselfrage zum besseren Verständnis der SME. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, die Entstehung des Versetzungsnetzwerks *während der Epitaxie* im Ortsraum zu beobachten (STM). Dies könnte Hinweise auf die lokalen Umstände liefern, die die Nukleation von Versetzungen begleiten, ob z. B. die Koaleszenz von Inseln dabei eine Rolle spielt. Darüber hinaus könnte dies auch einen experimentellen Zugang zur Kinetik und Dynamik von *misfit dislocations* eröffnen. Da die (113)-Facette anscheinend besonders stabil ist, wären – neben Untersuchungen auf der technologisch relevanten (001)-Oberfläche – sicherlich auch Messungen auf (113)-Substraten interessant.

In dieser Arbeit wurde demonstriert, daß die extrem hohe Auflösung von XSW eine sehr genaue Positionsbestimmung von Adsorbatatomen erlaubt. Für die Untersuchung dünner epitaktischer Filme haben sich hierbei die Elastizitätstheorie und der Keatingsche Formalismus, deren Voraussagen in Einklang mit den Meßergebnissen stehen, als hilfreiches Werkzeug erwiesen. Ferner wurde gezeigt, daß unter günstigen Umständen mit XSW auch Aussagen über Oberflächenrauhigkeit und Verspannung eines epitaktischen Films möglich sind, auch wenn hierfür CTR-Messungen eine zuverlässigere und geeignetere Methode

darstellen. Durch die Kombination von XSW mit photonenstimulierter Ionendesorption kann sehr oberflächenspezifische Information gewonnen werden. Die Frage nach den jeweils desorptionswirksamen Anregungen, die sich für jedes zu untersuchende System aufs neue stellt, bietet dabei einen zusätzlichen physikalisch interessanten Aspekt.

Literaturverzeichnis

[1] *'Surfactant adsorption site and growth mechanism of Ge on Ga-terminated Si(111)'*
J. Falta, T. Schmidt, A. Hille, and G. Materlik; Phys. Rev. B **54** (24) *R17288–R17291* (1996)

[2] E. Bauer; Z. Krist. **110** *372–395* (1958)

[3] *'Thin epitaxial Ge-Si(111) films: study and control of morphology'*
P. M. J. Marée, K. Nakagawa, F. M. Mulders, J. F. van der Veen, and K. L. Kavanagh
Surf. Sci. **191** *305–328* (1987) (and references therein)

[4] *'Surfactants in Epitaxial Growth'*
M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, and R. M. Tromp; Phys. Rev. Lett. **63** (6) *632–635* (1989)

[5] *'Nucleation and growth of thin films'*
J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbücken; Rep. Prog. Phys. **47** *399–459* (1984)

[6] *'Surface self-diffusion of Si on Si(001)'*
Y.-W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally; Surf. Sci. **268** *275–295* (1992)

[7] *'Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten'*
G. Ehrlich and F. G. Hudda; J. Chem. Phys. **44** (3) *1039–1049* (1966)

[8] *'Step Motion on Crystal Surfaces. II'*
R. L. Schwoebel; J. Appl. Phys. **40** (2) *614–618* (1969)

[9] *'Reentrant Layer-by-Layer Growth during Molecular-Beam Epitaxy of Metal-on-Metal Substrates'*
R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij, and G. Comsa; Phys. Rev. Lett. **65** (6) *733–736* (1990)

[10] *'Nucleation and morphology of homoepitaxial Pt(111)-films grown with ion beam assisted deposition'*
S. Esch, M. Breeman, M. Morgenstern, T. Michely, G. Comsa; Surf. Sci. **365** *187–204* (1996)

[11] *'Epitaxial layer growth of Ag(111)-films on Si(100)'*
M. Horn-von Hoegen, T. Schmidt, G. Meyer, D. Winau, and K. H. Rieder
Surf. Sci. **331–333** *575–579* (1995)

[12] *'Lattice accomodation of low-index planes: Ag(111) on Si(001)'*
M. Horn-von Hoegen, T. Schmidt, G. Meyer, D. Winau, and K. H. Rieder
Phys. Rev. B **52** (15) *10764–10767* (1995)

[13] *'Crystal Interfaces. Part I. Semi-Infinite Crystals'*
J. H. van der Merwe; J. Appl. Phys. **34** (1) *117–122* (1963)

[14] *'Crystal Interfaces. Part II. Finite Overgrowths'*
J. H. van der Merwe; J. Appl. Phys. **34** (1) *123–127* (1963)

[15] *'Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures'*
R. People and J. C. Bean; Appl. Phys. Lett. **47** (3) *322–324* (1985)

[16] *'Microstructure and strain relief of Ge films grown layer by layer on Si(001)'*
F. K. LeGoues, M. Copel, and R. M. Tromp; Phys. Rev. B **42** (18) *11690–11700* (1990)

[17] *'Defects associated with the accomodation of misfit between crystals'*
J. W. Matthews; J. Vac. Sci. Technol. **12** (1) *126–133* (1975)

[18] *'Novel Strain-Induced Defect in Thin Molecular-Beam-Epitaxy Layers'*
F. K. LeGoues, M. Copel, and R. M. Tromp; Phys. Rev. Lett. **63** (17) *1826–1829* (1989)

[19] *'Defect Self-Annihilation in Surfactant-Mediated Epitaxial Growth'*
M. Horn-von Hoegen, F. K. LeGoues, M. Copel, M. C. Reuter, and R. M. Tromp
Phys. Rev. Lett. **67** (9) *1130–1133* (1991)

[20] *'Kristallphysik'*
S. Haussühl; Physik-Verlag; Weinheim, 1983

[21] *'Solid State Physics'*
N. W. Ashcroft, N. D. Mermin; Saunders College Publishing; New York 1976

[22] *'Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices'*
W. A. Brantley; J. Appl. Phys. **44** (1) *534–535* (1973)

[23] *'Physical Acoustics and the Properties of Solids'*
W. P. Mason; Van Nostrand; New York 1958

[24] *'Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure'*
P. N. Keating; Phys. Rev. **145** (2) *637–645* (1966)

[25] *'Elastic Properties of ZnS Strucure Semiconductors'*
R. M. Martin; Phys. Rev. B **1** (10) *4005–4011* (1970)

[26] *'Total-energy calculations on the Takayanagi model for the Si(111) 7×7 surface'*
G.-X. Qian and D. J. Chadi; J. Vac. Sci. Technol. **B 4** (4) *1079–1082* (1986)

[27] *'Die äußere Form der Kristalle in ihrem Einfluß auf die Interferenzerscheinungen an Raumgittern'*
M. von Laue; Ann. d. Phys. **24** (5) *55–68* (1936)

[28] *'Crystal truncation rods and surface roughness'*
I. K. Robinson; Phys. Rev. B **33** (6) *3830–3836* (1986)

[29] *'X-ray interference method for studying interface structures'*
I. K. Robinson, R. T. Tung, and R. Feidenhans'l; Phys. Rev. B **38** (5) *3632–3635* (1988)

[30] *'Towards perfect Ge δ layers on Si(001)'*
J. Falta, D. Bahr, G. Materlik, B. H. Müller, and M. Horn-von Hoegen
Appl. Phys. Lett. **68** (10) *1394–1396* (1996)

[31] *'Scattering of x-rays from crystal surfaces'*
S. R. Andrews and R. A. Cowley; J. Phys. C: Solid State Phys. **18** *6427–6439* (1985)

[32] *'Surface structure determination with X-ray standing waves'*
J. Zegenhagen; Surf. Sci. Rep. **18** *199–271* (1993)

[33] *'Röntgenstrahlinterferenzen'*
M. von Laue; Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., 1960

[34] *'B. W. Batterman and H. Cole'*
Dynamical Diffraction of X Rays by Perfect Crystals; Rev. Mod. Phys. **36** (3) *681–717* (1964)

[35] *'Z. G. Pinsker'*
Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals
Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1978

[36] *'Normal and Anomalous Photoelectric Absorption of X Rays in Crystals'*
H. Wagenfeld; Phys. Rev. **144** (1) *216–*224 (1966)

[37] *'Two-beam dynamical diffraction solution of the phase problem: A determination with x-ray standing-wave fields'*
M. J. Bedzyk and G. Materlik; Phys. Rev. B **32** (10) *6456–6463* (1985)

[38] *'Determination of the position and vibrational amplitude of an adsorbate by means of multiple-order x-ray standing-wave measurements'*
M. J. Bedzyk and G. Materlik; Phys. Rev. B **31** (6) *4110–4112* (1985)

[39] *'Structural and Phase Transition Studies of Layered Materials by X-Ray Standing Waves'*
B. N. Dev
AIP proceedings of the X-96, 17$^{\text{th}}$ International Conference on Inner-Shell Processes 1996

[40] *'Electron-stimulated desorption: principles and applications'*
R. D. Ramsier and J. T. Yates jr.; Surf. Sci. Rep. **12** *243–378* (1991)

[41] *'History of desorption induced by electronic transitions'*
Th. E. Madey; Surf. Sci. **299–300** *824–836* (1994)

[42] *'Desorption from Surfaces by Slow-Electron Impact'*
D. Menzel and R. Gomer; J. Chem. Phys. **40** *1164–1165* (1964)

[43] *'Desorption from Metal Surfaces by Low-Energy Electrons'*
D. Menzel and R. Gomer; J. Chem. Phys. **41** (11) *3311–3328* (1964)

[44] P. A. Redhead; Can. J. Phys. **42** *886* (1964)

[45] *'Core-level processes in the electron-stimulated desorption of CO from the W(110)-surface'*
J. E. Houston and T. E. Madey; Phys. Rev. B **26** (2) *554–566* (1982)

[46] *'Isotope Effect in Electron Stimulated Desorption: Oxygen Chemisorbed on Tungsten'*
T. E. Madey, J. T. Yates jr., D. A. King, and C. J. Uhlaner
J. Chem. Phys. **52** (10) *5215–5220* (1970)

[47] *'Electron stimulated desorption of Kr from the Tungsten (110) surface'*
Q.-J. Zhang, R. Gomer, and D. R. Bowman; Surf. Sci. **129** *535–562* (1983)

[48] *'Model for electron- and photon-stimulated desorption'*
P. R. Antoniewicz; Phys. Rev. B **21** (9) *3811–3815* (1980)

[49] *'Electron stimulated desorption of Xe, Kr, and Ar'*
E. R. Moog, J. Unguris, and M. B. Webb; Surf. Sci. **134** *849–864* (1983)

[50] *'Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay'*
M. L. Knotek and P. J. Feibelman; Phys. Rev. Lett. **40** (14) *964–967* (1978)

[51] *'Photon-Stimulated Desorption of Ions'*
M. L. Knotek, V. O. Jones, and V. Rehn; Phys. Rev. Lett. **43** (4) *300–303* (1979)

[52] *'Photon-stimulated desorption following deep core-level excitation: O on Mo(100)'*
R. Jäger, J. Stöhr, J. Feldhaus, S. Brennan, and D. Menzel
Phys. Rev. B **23** (5) *2102–2120* (1981)

[53] *'Adsorbate Core Ionization as Primary Process in Electron- and Photon-Stimulated Desorption from Metal Surfaces'*
R. Franchy and D. Menzel; Phys. Rev. Lett. **43** (12) *865–867* (1979)

[54] *'Determination of the absolute cross section of electron-stimulated-desorption of Deuterium from Si(111)'*
N. Matsunami, Y. Hasebe, and N. Itoh; Surf. Sci. **192** *27–35* (1987)

[55] *'Reneutralization Bottleneck in Auger Initiated Desorption'*
P. J. Feibelman; Surf. Sci. **102** *L51–L53* (1981)

[56] *'Correlation of stimulated H^+-desorption threshold with localized state observed in Auger line shape—Si(100):H'*
H. H. Madden, D. R. Jennison, M. M. Traum, G. Margaritondo, and N. G. Stoffel
Phys. Rev. B **26** (2) *896–902* (1982)

[57] *'Stimulated desorption from surfaces'*
M. L. Knotek; Physics Today **37** *24–32* (September 1984)

[58] *'Hydrogen adsorption and surface structures of silicon'*
H. Ibach and J. E. Rowe; Surf. Sci. **43** *481–492* (1974)

[59] *'Adsorption of atomic hydrogen on clean cleaved silicon(111)'*
G. Schulze and M. Henzler; Surf. Sci. **124** *336–350* (1983)

[60] *'Reflection and Dissociation of H_2 on Tungsten'*
J. N. Smith and W. L. Fite; J. Chem. Phys. **37** (4) *898–904* (1962)

[61] *'Simple source of atomic hydrogon for ultrahigh vacuum applications'*
U. Bischler and E. Bertel; J. Vac. Sci. Technol. **A 11** (2) *458–460* (1993)

[62] *'Hydrogen adsorption on Si(111)-(7×7)'*
R. J. Culbertson, L. C. Feldman, P. J. Silverman, and R. Haight
J. Vac. Sci. Technol. **20** (3) *868–871* (1982)

[63] *'Normal Displacements on a Reconstructed Silicon (111) Surface: An X-Ray Standing-Wave Study'*
J. R. Patel, P. E. Freeland, J. A. Golovchenko, A. R. Korton, D. J. Chadi, and G.-X. Qian
Phys. Rev. Lett. **57** (24) *3077–3080* (1986)

[64] W. Kern; Semicond. Int., April 1984, p. 94

[65] *'Dispersive x-ray standing wave measurements'*
T. Gog, A. Hille, D. Bahr, and G. Materlik; Rev. Sci. Instrum. **66** (2) *1522–1524* (1995)

[66] `http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants`

[67] *'Molecular beam epitaxial growth of Si on Ga-activated Si(111) surface'*
H. Nakahara and M. Ichikawa; Appl. Phys. Lett. **61** (13) *1531–1533* (1992)

[68] *'Direct observation of an Increase in Buckled Dimers on Si(001) at Low Temperatures'*
R. A. Wolkow; Phys. Rev. Lett. **68** (17) *2636* (1992)

[69] *'Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction'*
K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi; Surf. Sci. **164** *367–392* (1985)

[70] *'Quantum States and Atomic Structure of Silicon Surfaces'*
R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth; Science **234** *304–309* (1986)

[71] *'Low-energy electron diffraction analysis of the Si(111)-7×7 structure'*
S. Y. Tong, H. Huang, C. M. Wei, W. E. Packard, F. K. Men, G. Glander, and M. B. Webb
J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (3) *615–624* (1988)

[72] *'Kinematical Analysis of RHEED Intensities from the Si(111)-7×7 Structure'*
Y. Horio and A. Ichmiya; Surf. Sci. **219** *128–142* (1989)

[73] *'Adatoms on Si(111) and Ge(111) surfaces'*
R. D. Meade and D. Vanderbilt; Phys. Rev. B **40** (6) *3905–3913* (1989)

[74] *'On the stability and structure of 5×5 and 7×7 reconstruction of the (111) surface of Si and Ge'*
K. Takayanagi, Y. Tanishiro, and K. Kajiyama; J. Vac. Sci. Technol. **B 4** (4) *1074–1078* (1986)

[75] *'Surface structure and long-range order of the Ge(111)-c(2×8) reconstruction'*
R. Feidenhans'l, J. S. Pedersen, J. Bohr, and M. Nielsen, F. Grey, and R. L. Johnson
Phys. Rev. B **38** (14) *9715–9720* (1988)

[76] *'Structure determination of the Ge(111)-c(2×8) surface by medium-energy ion scattering'*
P. M. J. Marée, K. Nakagawa, J. F. van der Veen, and R. M. Tromp
Phys. Rev. B **38** (2) *1585–1588* (1988)

[77] *'The Initial Stages of Growth of Silicon on Si(111) by SPA-LEED'*
M. Horn-von Hoegen, J. Falta, and M. Henzler; Thin Solid Films **183** *213–220* (1989)

[78] *'Scanning tunneling microscopy study of low-temperature epitaxial growth of silicon on Si(111)-(7×7)'*
U. Köhler, J. E. Demuth, and R. J. Hamers; J. Vac. Sci. Technol. **A 7** (4) *2860–2867* (1989)

[79] *'Pb preadsorption faciliates island formation during Ge growth on Si(111)'*
H. Hibino, N. Shimizu, K. Sumitomo, Y. Shinoda, T. Nishioka, and T. Ogino
J. Vac. Sci. Technol. **A 12** (1) *23–28* (1994)

[80] *'Geometrical Structure of the Ge/Si(111) Interface and the Si(111) (7×7) Surface'*
B. N. Dev, G. Materlik, F. Grey, R. L. Johnson, and M. Clausnitzer
Phys. Rev. Lett. **57** (24) *3058–3061* (1986)

[81] *'Strained-layer growth and islanding of germanium on Si(111)-(7×7) studied with STM'*
U. Köhler, O. Jusko, G. Pietsch, B. Müller, and M. Henzler; Surf. Sci. **248** *321–331* (1991)

[82] *'Surfactant-Controlled Solid Phase Epitaxy of Germanium on Silicon'*
H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, B. Dietrich, and E. Bugiel
Phys. Rev. Lett. **69** (3) *450–453* (1992)

[83] *'Kinetic Pathway in Stranski-Krastanov Growth of Ge on Si(001)'*
Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally
Phys. Rev. Lett. **65** (8) *1020–1023* (1990)

[84] *'Simultaneous molecular beam epitaxy and scanning tunneling microscopy imaging during Ge/Si epitaxy'*
B. Voigtländer and A. Zinner; Appl. Phys. Lett. **63** (22) *3055–3057* (1993)

[85] *'Surfactant coverage and epitaxy of Ge on Ga-terminated Si(111)'*
J. Falta, M. Copel, F. K. LeGoues, and R. M. Tromp
Appl. Phys. Lett. **62** (23) *2962–2964* (1993)

[86] *'Dislocation-Free Stranski-Krastanov Growth of Ge on Si(100)'*
D. J. Eaglesham and M. Cerullo; Phys. Rev. Lett. **64** (16) *1943–1946* (1990)

[87] *'Three-stage lattice relaxation of Ge-islands on Si(111) measured by tunneling microscopy'*
S. K. Theiss, D. M. Chen, and J. A. Golovchenko; Appl. Phys. Lett. **66** (4) *448–450* (1995)

[88] *'Equilibrium theory of the Stranski-Krastanov epitaxial morphology'*
C. Ratsch and A. Zangwill; Surf. Sci. **293** *123–131* (1993)

[89] *'Growth and characterization of GaAs/Ge epilayers grown on Si substrates by molecular beam epitaxy'*
P. Sheldon, B. G. Yacobi, K. M. Jones, and D. J. Dunlavy
J. Appl. Phys. **58** (11) *4186–4193* (1985)

[90] *'Surfactant effect on the surface diffusion length in epitaxial growth'*
J. Massies and N. Grandjean; Phys. Rev. B **48** (11) *8502–8505* (1993)

[91] *'Local Dimer Exchange in Surfactant-Mediated Epitaxial Growth'*
R. M. Tromp and M. C. Reuter; Phys. Rev. Lett. **68** (7) *954–957* (1992)

[92] *'Surfactant-mediated epitaxy of Ge on Si(111): The role of kinetics and characterization of the Ge layers'*
B. Voigtländer and A. Zinner; J. Vac. Sci. Technol. **A 12** (4) *1932–1937* (1994)

[93] *'Modification of growth kinetics in surfactant-mediated epitaxy'*
B. Voigtländer, A. Zinner, Th. Weber, and H. P. Bonzel
Phys. Rev. B **51** (12) *7583–7591* (1995)

[94] *'Re-exchange controlled Diffusion in Surfactant-mediated Epitaxial Growth: Si on As-terminated Si(111)'*
K. Schroeder, B. Engles, P. Richard, and S. Blügel; submitted to Phys. Rev. Lett.

[95] *'Growth of Si on Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-In surfaces studied by UHV-REM'*
H. Minoda, Y. Tanishiro, N. Yamamoto, and K. Yagi; Surf. Sci. **287/288** *915–920* (1993)

[96] *'Surfactant epitaxy of Si on Si(111) surface mediated by a Sn layer: I. Reflection electron microscope observation of the growth with and without Sn layer mediate the step flow'*
S. Iwanari and K. Takayanagi; J. Cryst. Growth **119** *229–240* (1992)

[97] *'Surfactant epitaxy of Si on Si(111) surface mediated by a Sn layer: II. Critical step flow of the growth with and without mediate'*
S. Iwanari, Y. Kimura, and K. Takayanagi; J. Cryst. Growth **119** *241–247* (1992)

[98] *'The growth of Ge on a Te/Si(001) surface: surface catalytic epitaxy'*
S. Higuchi and Y. Nakanishi; Surf. Sci. **254** *L465–L468* (1991)

[99] *'The interplay of surface morphology and strain relief in surfactant mediated growth of Ge on Si(111)'*
M. Horn-von Hoegen, M. Pook, A. Al Falou, B. H. Müller, and M. Henzler
Surf. Sci. **284** *53–66* (1993)

[100] *'Scanning tunneling microscopy of surfactant-mediated epitaxy of Ge on Si(111): strain relief mechanism and growth kinetics'*
G. Meyer, B. Voigtländer, and N. M. Amer; Surf. Sci. Lett. **274** *L541–L545* (1992)

[101] *'Lattice Matching Period Interfacial Dislocation Network in Surfactant-Mediated Growth of Ge on Si(111)'*
M. Horn-von Hoegen and M. Henzler; phys. stat. sol. (a) **146** *337–352* (1994)

[102] *'Formation of interfacial dislocation network in surfactant mediated growth of Ge on Si(111) investigated by SPA-LEED (Part I)'*
M. Horn-von Hoegen, A. Al-Falou, H. Pietsch, B. H. Müller, and M. Henzler
Surf. Sci. **293** *29–42* (1993)

[103] *'Periodic lattice distortions in epitaxial films of Fe(110) on W(110)'*
U. Gradmann and G. Waller; Surf. Sci. **116** *539–548* (1982)

[104] *'Strain relief at hexagonal-close-packed interfaces'*
H. Brune, H. Röder, C. Boragno, and K. Kern; Phys. Rev. B **49** (4) *2997–3000* (1994)

[105] *'Observation of misfit dislocations in epitaxial $CoSi_2$/Si (111) layers by scanning tunneling microscopy'*
R. Stalder, H. Sirringhaus, N. Onda, and H. von Känel
Appl. Phys. Lett. **59** (16) *1960–1962* (1991)

[106] *'Surface Reactions of Silicon(111) with Aluminum and Indium'*
J. J. Landers and J. Morrison; J. Appl. Phys. **36** (5) *1706–1713* (1965)

[107] *'Atomic structure and bonding of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) Al'*
R. J. Hamers and J. E. Demuth; J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (2) *512–516* (1988)

[108] *'An STM Study of the Gallium Induced $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Reconstruction of Si(111)'*
J. Nogami, S. Park, and C. F. Quate; Surf. Sci. **203** *L631–L636* (1988)

[109] *'Indium-induced reconstructions of the Si(111) surface studied by scanning tunneling microscopy'*
J. Nogami, S. Park, and C. F. Quate; Phys. Rev. B **36** (11) *6221–6224* (1987)

[110] *'New Ga-Induced Superstructures on Si(111) Surfaces'*
M. Otsuka and T. Ichikawa; Jpn. J. Appl. Phys. **24** 1985 (8)*1103–1104*

[111] *'Tunneling Images of Gallium on a Silicon Surface: Reconstructions, Superlattices, and Incommensurations'*
D. M. Chen, J. A. Golovchenko, P. Bedrossian, and K. Mortensen
Phys. Rev. Lett. **61** (25) *2867–2870* (1988)

[112] *'Geometric structure of the Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ga-surface'*
A. Kawazu and H. Sakama; Phys. Rev. B **37** (5) *2704–2706* (1988)

[113] *'Arsenic and gallium atom location on silicon (111)'*
J. R. Patel, J. Zegenhagen, P. E. Freeland, M. S. Hybertsen, J. A. Golovchenko, and D. M. Chen
J. Vac. Sci. Technol. **B 7** (4) *894–900* (1989)

[114] *'Arsenic atom location on passivated silicon (111) surfaces'*
J. R. Patel, J. A. Golovchenko, P. E. Freeland, and H.J. Gossmann
Phys. Rev. B **36** (14) *7715–7717* (1987)

[115] *'Monolayer growth and structure of Ga on Si(111)'*
J. Zegenhagen, M. S. Hybertsen, P. E. Freeland, and J. R. Patel
Phys. Rev. B **38** (11) *7885–7888* (1988)

[116] *'Microscopic structure of the discommensurate phases in Ge(111)/Ga. I. Atomic structure within domains'*
E. Artacho, P. Molinàs-Mata, M. Böhringer, J. Zegenhagen, G. E. Franklin, and J. R. Patel
Phys. Rev. B **51** (15) *9952–9964* (1995)

[117] *'Microscopic structure of the discommensurate phases in Ge(111)/Ga. II. Domain superstructure and discommensurations'*
M. Böhringer, P. Molinàs-Mata, E. Artacho, and J. Zegenhagen
Phys. Rev. B **51** (15) *9965–9972* (1995)

[118] *'Mixed Ge-Si Dimer-Growth at the Ge/Si(001)-(2×1) Surface'*
L. Patthey, E. L. Bullock, T. Abukawa, S. Kono, and L. S. O. Johansson
Phys. Rev. Lett. **75** (13) *2538–2541* (1995)

[119] *'Surface stress and interface formation'*
R. M. Tromp; Phys. Rev. B **47** (12) *7125–7127* (1993)

[120] *'Observation of Order-Disorder Transitions in Strained-Semiconductor Systems'*
A. Ourmazd and J. C. Bean; Phys. Rev. Lett. **55** (7) *765–768* (1985)

[121] *'A suite of programs for calculating x-ray absorption, reflection, and diffraction performance for a variety of materials at arbitrary wavelengths'*
S. Brennan and P. L. Cohen; Rev. Sci. Instrum. **63** (1) *850–853* (1992)

[122] *'Impurity-mediated growth and characterization of thin pseudomorphic germanium layers in silicon'*
H. J. Osten, E. Bugiel, B. Dietrich, and W. Kissinger
Appl. Phys. Lett. **64** (13) *1723–1725* (1994)

[123] *'Influence of bismuth as a surfactant on the growth of germanium on silicon'*
A. Kawano, I. Konomi, H. Azuma, T. Hioki, and S. Noda
J. Appl. Phys. **74** (6) *4265–4267* (1993)

[124] M. Horn-von Hoegen, M. Kammler; to be published

[125] *'Liquid-phase epitaxy and characterization of $Si_{1-x}Ge_x$ layers on Si substrates'*
P. O. Hansson, J. H. Werner, L. Tapfer, L. P. Tilly, and E. Bauser
J. Appl. Phys. **68** (5) *2158–2163* (1990)

[126] *'Symmetric Arsenic Dimers on the Si(100) Surface'*
R. I. G. Uhrberg, R. D. Bringans, R. Z. Bachrach, and J. E. Northrup
Phys. Rev. Lett. **56** (5) *520–523* (1986)

[127] *'Surface Extended-X-Ray-Absorption Fine Structure and Scanning Tunneling Microscopy of Si(001)2×1-Sb'*

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, and I. Lindau
Phys. Rev. Lett. **65** (27) *3417–3420* (1990)

[128] *'Adsorbate structure and substrate relaxation for the Sb/Si(001)-(2×1) surface'*
P. F. Lyman, Y. Qian, M. J. Bedzyk; Surf. Sci. **325** *L385–L391* (1995)

[129] *'High-resolution structural study of Bi on Si(001)'*
G. E. Franklin, S. Tang, J. C. Woicik, M. J. Bedzyk, A. J. Freeman, and J. A. Golovchenko
Phys. Rev. B **52** (8) *R5515–R5518* (1995)

[130] *'Structure of the Sb-terminated Si(100) surface'*
J. Nogami, A. A. Baski, and C. F. Quate; Appl. Phys. Lett. **58** (5) *475–477* (1991)

[131] *'Evidence for trimer reconstruction of Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Sb: Scanning tunneling microscopy and first-principles theory'*
P. Mårtensson, G. Meyer, N. M. Amer, E. Kaxiras, and K. C. Pandey
Phys. Rev. B **42** (11) *7230–7233* (1990)

[132] *'Interplay of Strain and Chemical Bonding in Surfactant Monolayers'*
E. Kaxiras; Europhys. Lett. **21** (6) *685–690* (1993)

[133] *'Initial growth of Bi films on a Si(111) substrate: Two phases of $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ low-energy-electron-diffraction pattern and their geometric structure'*
K. J. Wan, T. Guo, W. K. Ford, and J. C. Hermanson; Phys. Rev. B **44** (7) *3471–3474* (1991)

[134] *'Use of x-ray reflectivity for determining the Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi surface structures'*
S. Nakatani, T. Takahashi, Y. Kuwahara, and M. Aono
Phys. Rev. B **52** (12) *R8711–R8714* (1995)

[135] *'The α-phase of Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°:Bi and the Si(001)-2×1:Bi surfaces studied with Core-level Spectroscopy'*
M. C. Håkansson; Dissertation, Lund (1995)

[136] *'Structural determination of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi surface by x-ray standing waves and scanning tunneling microscopy'*
J. C. Woicik, G. E. Franklin, C. Liu, R. E. Martinez, I.-S. Hwong, M. J. Bedzyk, J. R. Patel, and J. A. Golovchenko
Phys. Rev. B **50** (16) *12246–12249* (1994)

[137] *'Surface Structure Analysis of Si(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi by X-Ray Diffraction — Approach to the Solution of the Phase Problem'*
T. Takahashi and S. Nakatani; Surf. Sci. **191** *L825–L834* (1987)

[138] *'Bi on Si(111): Two phases of the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface reconstruction'*
R. Shioda, A. Kawazu, A. A. Baski, C. F. Quate, and J. Nogami
Phys. Rev. B **48** (7) *4895–4898* (1993)

[139] *'Observation and low-energy-electron-diffraction structure analysis of the Ge(111)-$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R 30°-Bi system'*
K. J. Wan, W. K. Ford, G. J. Lapeyre, and J. C. Hermanson
Phys. Rev. B **44** (12) *6500–6503* (1991)

[140] *'Geometric Structure of the $NiSi_2$-Si(111) Interface: An X-Ray Standing Wave Analysis'*
E. Vlieg, A. E. M. J. Fischer, J. F. van der Veen, B. N. Dev, and G. Materlik
Surf. Sci. **178** *36–46* (1986)

[141] *'Rastertunnelmikroskopie an reinen und metallbedeckten Halbleiteroberflächen'*
L. Seehofer-Polz; Dissertation, Hamburg 1993

[142] *'Heteroepitaxie mit Gitterfehlanpassung: Germanium und Silizium'*
B. H. Müller; Dissertation, Hannover (1995)

[143] *'Relaxation and H coverage of ammonium fluoride treated Si(111)'*
M. Copel, R. J. Culbertson, and R. M. Tromp; Appl. Phys. Lett. **65** (18) *2344–2346* (1994)

[144] *'Reactions of atomic hydrogen with the Si(111)-(7×7) surface by high resolution electron energy loss spectroscopy'*
H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi, and M. Nishijima
J. Chem. Phys. **78** (12) *7429–7436* (1983)

[145] *'Two reaction channels directly observed for atomic hydrogen on the Si(111)-7×7 surface'*
K. Mortensen, D. M. Chen, P. J. Bedrossian, J. A. Golovchenko, and F. Besenbacher
Phys. Rev. B **43** (2) *1816–1819* (1991)

[146] *'Theoretical and Experimental Optical Spectroscopy Study of Hydrogen Adsorption at Si(111)-(7×7)'*
C. Noguez, C. Beitia, W. Preyss, A. I. Shkrebtii, M. Roy, Y. Borensztein, and R. Del Sole
Phys. Rev. Lett. **76** (26) *4923–4926* (1996)

[147] *'The importance of strucure and bonding in semiconductor surface chemistry: hydrogen on the Si(111)-7×7 surface'*
J. J. Boland; Surf. Sci. **244** *1–14* (1991)

[148] G. Pietsch; priv. comm.

[149] *'Atomic Scale Conversion of Clean Si(111):H-1×1 to Si(111)-2×1 by Electron-Stimulated Desorption'*
R. S. Becker, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, and A. J. Becker
Phys. Rev. Lett. **65** (15) *1917–1920* (1990)

[150] *'Nature of conduction-band surface resonances for Si(111) surfaces with and without chemisorbed overlayers'*
M. Schlüter and M. L. Cohen; Phys. Rev. B **17** (2) *716–725* (1978)

[151] *'Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells'*
M. O. Krause; J. Phys. Chem. Ref. Data **8** *307* (1979)

[152] *'Oberflächenphysik des Festkörpers'*
M. Henzler / W. Göpel; 2. Auflage; Teubner; Stuttgart, 1994

[153] *'STM study of structural defects on in situ prepared Si(111)-1×1-H surfaces'*
F. Owman and P. Mårtensson; Surf. Sci. **324** *211–225* (1995)

[154] *'Medium energy ion scattering investigation of homoepitaxy on H terminated Si(111)'*
M. Copel and R. M. Tromp; Surf. Sci. **337** *L773–L776* (1995)

[155] *'Influence of H on low temperature Si(111) homoepitaxy'*
M. Horn-von Hoegen and A. Golla; Surf. Sci. Lett. **337** *L777–L782* (1995)

[156] *'Ge growth on Si using atomic hydrogen as a surfactant'*
A. Sakai and T. Tatsumi; Appl. Phys. Lett. **64** (1) *52–54* (1994)

[157] *'High concentration Bi δ-doping layers on Si(001)'*
J. Falta, O. Mielmann, T. Schmidt, A. Hille, C. Sánchez-Hanke, P. Sonntag, G. Materlik, F. Meyer zu Heringdorf, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, and M. Copel
Appl. Surf. Sci. **123/124** *538–541* (1998)

[158] *'Diffusionskontrolliertes Wachstum metallischer Nanostrukturen'*
H. Brune; Verhandlungen der DPG 5/1998

Danksagung

Die vorliegende Arbeit hängt untrennbar zusammen mit meiner Tätigkeit am HASYLAB, die ich persönlich als unbedingte Bereicherung empfunden habe. Deshalb möchte ich auf diesem Wege Herrn Prof. Dr. G. Materlik danken, der dies alles ermöglicht hat.

Ohne die STM-Messungen wäre diese Arbeit sicher um die eine oder andere Facette ärmer ausgefallen. Dank für die Kooperation gebührt daher Herrn Prof. Dr. R. L. Johnson und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dipl. Phys. J. Zeysing.

Besonders zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Priv. Doz. Dr. J. Falta. Seiner Diskussionsbereitschaft und seines Rates konnte ich mir stets sicher sein.

Für die Hilfsbereitschaft und die verbindliche Atmosphäre möchte ich auch allen anderen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe meinen Dank aussprechen. Stellvertretend genannt seien hier vor allem Frau Dr. C. Sánchez-Hanke, die mir das Ätzen der Proben abnahm und buchstäblich unermüdlichen Einsatz bei gemeinsamen Meßzeiten zeigte, und Herr Dr. A. Hille, von dessen experimentellem Erfahrungsschatz ich profitieren konnte; durch beider Frohsinn werden mir die zahlreichen, ansonsten eher aufreibenden Nachtschichten in angenehmer Erinnerung bleiben.

Bedanken muß ich mich auch bei den Mitgliedern der technischen Crew am HASYLAB, die ihr Möglichstes taten, um einen reibungslosen Ablauf der Experimente zu gewährleisten. Besonders gedankt sei hier Frau G. I. von Appen für die Anfertigung der Probenkristalle.

Ein Dank spezieller Art geht an Herrn Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen.

+ + +