Bestimmung der Struktur komplexer Halbleiter-Oberflächenrekonstruktionen mit Röntgenbeugung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Oliver Bunk
aus Hamburg

Hamburg
1999

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. R. L. Johnson
	Prof. Dr. W. Hansen
	Prof. Dr. W. Moritz
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. R. L. Johnson
	Prof. Dr. G. Mack
Datum der Disputation:	08.12.1999
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F.-W. Büßer

Kurzfassung

Oberflächenröntgenbeugung ist eine vergleichsweise neue Meßmethode für kristallographische Untersuchungen von Oberflächen und ist durch die Möglichkeit, an modernen Synchrotronstrahlungsquellen zu arbeiten und durch die Entwicklung der notwendigen speziellen Instrumentierung mittlerweile eine Standardmethode geworden. In dieser Dissertation werden zwei methodische Entwicklungen beschrieben: Die Konstruktion einer neuen Probenkammer, welche an dem bestehenden Diffraktometer Messungen bei Temperaturen bis zu 20 K unter Ultrahochvakuumbedingungen gestattet und die Entwicklung eines Programmpaketes zur rechnergestützten Datenauswertung und Strukturverfeinerung, welches eine gleichzeitige Optimierung aller relevanten Parameter unter Berücksichtigung der elastischen Energie nach Keating gestattet. Dieser Fortschritt in der Methodik hat es ermöglicht, sehr komplexe Oberflächenstrukturen zu bestimmen, wie z.B. durch die Untersuchungen indium-induzierter Rekonstruktionen von Silizium- und Germaniumoberflächen belegt wird.

Die Strukturbestimmungen der Si(001)-(4×3)-In und der Ge(103)-(1×1)-In Oberflächenrekonstruktionen sind von hohem wissenschaftlichen Interesse und bildeten die Basis für das Verständnis der Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In Rekonstruktion und der Struktur der indium-induzierten {103}-Facetten der Ge(001)-Oberfläche. Durch die Bestimmung der atomaren Struktur der Si(111)-(4×1)-In Rekonstruktion wird die Berechnung der interessanten elektronischen Eigenschaften dieses quasi-eindimensional metallischen Systems ermöglicht. Mit Untersuchungen bei tiefen Temperaturen wurde die Struktur der Ge(111)-(3×3)-Sn Tieftemperaturphase und ihre Beziehung zur $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°-Sn Raumtemperaturphase eindeutig bestimmt. Neue Einblicke in das Bindungsverhalten von Bleiatomen auf Germaniumoberflächen sind das Ergebnis der Strukturaufklärung der Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 6 \end{smallmatrix}\right)$-Pb Tieftemperaturphase und der Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{smallmatrix}\right)$-Pb Raumtemperaturphase.

Structure determination of complex semiconductor surface reconstructions by x-ray diffraction

Summary

Surface x-ray diffraction is a comparatively new technique for investigating the crystallography of surfaces that has now become routinely possible due to the advent of modern synchrotron light sources and the development of the necessary specialized instrumentation. In this thesis two methodical advances are described, namely, the design and construction of an improved sample environment for an existing diffractometer which permits measurements at temperatures down to 20 K under ultrahigh vacuum conditions and the development of a new computer program for data analysis and structure refinement which simultaneously optimizes all the relevant parameters taking into account constraints from Keating energy considerations. These advances have permitted surface structures of unprecedented complexity to be solved as demonstrated by the studies on indium-adsorbate-induced reconstructions of silicon and germanium.

The structural determinations of the Si(001)-(4×3)-In and the Ge(103)-(1×1)-In surface reconstructions are of great scientific interest and these models provided the basis for understanding the structure of the Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In reconstructions and also the structure of the indium-induced {103} facets on the Ge(001) surface. The measurements on the Si(111)-(4×1)-In reconstruction have established the geometrical structure and paved the way for theoretical investigations of the interesting electronic properties of this quasi-one-dimensional metallic system. The investigations at low temperatures have elucidated the structure of the highly controversial Ge(111)-(3×3)-Sn low temperature phase and its relation to the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°-Sn room temperature phase. New insights in the bonding of lead atoms on germanium surfaces have been gain from the investigation of the structures of the Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 6 \end{smallmatrix}\right)$-Pb low-temperature and the Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{smallmatrix}\right)$-Pb room temperature phases.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **5**
2.1 Grundlegende Formeln 5
2.1.1 Beugung an idealen Einkristallen 5
2.1.2 Oberflächenkoordinaten 8
2.1.3 Beugung an Oberflächen 9
2.1.4 Debye-Waller Faktoren und *atomic displacement parameter* . . . 13
2.2 Pattersonfunktion und Differenzelektronendichte 16
2.3 Die Keating Analyse 20

3 Technische Grundlagen **23**
3.1 Allgemeine Vorgehensweise bei einer SXRD-Strukturbestimmung 23
3.2 Das *z-axis* Diffraktometer am Meßplatz BW2 24
3.3 Die UHV-Tieftemperaturkammer 26
3.4 Das Datenauswertungsprogramm *fit* 29

4 Si(001)-(4×3)-In **33**
4.1 Einleitung 33
4.2 Informationen aus der Literatur 35
4.3 Probenpräparation und STM-Untersuchungen 36
4.4 SXRD-Untersuchungen 38
4.5 Diskussion des Strukturmodelles und der Literatur 44
4.6 Indirekte Strukturbestimmung: Ge(001)-(4×n)-In 49

5 Ge(103)-(1×1)-In **53**
5.1 Einleitung 53
5.2 Die ideale Ge(103)-Oberfläche 55
5.3 Informationen aus der Literatur 56
5.4 Präparation und SXRD-Datennahme 57
5.5 SXRD-Datenauswertung 58
5.6 Diskussion des Strukturmodelles 61

6 Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn ↔ (3×3)-Sn **63**
6.1 Einleitung 63
6.2 Präparation und SXRD-Messungen 67

6.3 SXRD-Datenauswertung und Diskussion der Ergebnisse 68

7 Si(111)-(4×1)-In 81
7.1 Einleitung 81
7.2 Si(111)-(3×1)-M 82
7.3 Informationen aus der Literatur 84
7.4 Präparation und SXRD-Datennahme 89
7.5 SXRD-Datenauswertung 90
7.6 Diskussion des Strukturmodelles 94

8 Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb ↔ (2 1 0 6)-Pb 99
8.1 Einleitung und Informationen aus der Literatur 99
8.2 Präparation und SXRD-Datennahme 103
8.3 Auswertung und Diskussion: Raumtemperaturphase 105
8.4 Auswertung und Diskussion: Tieftemperaturphase 111

9 Zusammenfassung und Ausblick 125

A Liste der verwendeten Abkürzungen 129

B Koordinatentransformationen 133

C Motorpositionen und reziproke Koordinaten 135

D Korrekturfaktoren 137

E Bestimmung des systematischen Fehlers 140

F Qualität der Datenwiedergabe 142

G Ermittelung der Meßungenauigkeit 146

H Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus 151

I Simulated annealing 155

J Oberflächenrauhigkeit 159

Literaturverzeichnis 163

Abbildungsverzeichnis

2.1 Grundgitterstäbe in einer schematischen, pseudo-vierdimensionalen Darstellung 9
2.2 Überstrukturgitterstäbe und Grundgitterstäbe der Si(111)-(3 2 -1 1)-Pb und Si(001)-(2×1)-H-Rekonstruktion im Vergleich 12
2.3 Pattersonfunktionen der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion 18

3.1 Schematische Darstellung des Diffraktometers am Meßplatz BW2 25
3.2 UHV-Tieftemperaturkammer 28

4.1 Auf- und Seitenansicht der Si(001)-(2×2)-In-Rekonstruktion 33
4.2 STM-Übersichtstopographie der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion 37
4.3 Hochaufgelöste STM-Topographie der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion . . . 38
4.4 Konturliniendarstellung der Si(001)-(4×3)-In-Pattersonfunktion 40
4.5 Veranschaulichung des Ausgangsmodelles für die Si(001)-(4×3)-In Rekonstruktion durch schrittweisen Aufbau 40
4.6 Ausgangsmodell für die Analyse der SXRD-Daten und endgültiges Strukturmodell für die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion 41
4.7 Si(001)-(4×3)-In-Meßdaten 42
4.8 Struktur des Substrates nach Wasserstoffadsorption und Strukturvorschlag für die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion von Oura *et al.* 44
4.9 Seitenansicht der Si(001)-(4×3)-In-Struktur 46
4.10 Berechnete STM-Abbildungen der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion 47
4.11 Ge(001)/In Präparationsdiagramm 49
4.12 Strukturmodell von Sawitzki *et al.* für die Ge(001)-(5×4)-In-Rekonstruktion . 50
4.13 Strukturmodell für die (4×4)-Einheiten der Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In-Rekonstruktion und STM-Aufnahmen der Rekonstruktion 51

5.1 STM-Topographie indiumterminierter {103}-Facetten der Ge(001)-Oberfläche in pseudo-dreidimensionaler Darstellung 54
5.2 Veranschaulichung der idealen Ge($\overline{1}$03)-Oberfläche durch Aufbau aus (001)-Terassen 56
5.3 Schematische Darstellung der Modelle für die Ge(103)-(1×1)-In-Struktur . . . 57
5.4 Ge(103)-(1×1)-In-Meßdaten 60

6.1 Schematische Darstellung der Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion mit Adsorbatatomen auf der T_4-Position 64
6.2 Schematische Darstellung der Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn- und (3×3)-Sn-Rekonstruktion 69
6.3 Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn-Meßdaten der Raumtemperaturphase 72
6.4 Ge(111)-(3 × 3)-Sn-Meßdaten der Tieftemperaturphase 73

6.5 Vergleich der Überstrukturgitterstäbe der Raumtemperatur- und der Tieftemperaturphase . . . 76
6.6 Fortsetzung von Abbildung 6.5 . . . 77
6.7 Konturliniendarstellung einer Superposition von Ge(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn-Wellenfunktionen . . . 79

7.1 Schematische Darstellung des Substrates einer (3×1)-Rekonstruktion induziert auf Si(111) oder Ge(111) . . . 83
7.2 STM-Abbildungen der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion und der Rekonstruktion nach Wasserstoffadsorption . . . 85
7.3 STM-Aufnahmen der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen . . . 88
7.4 Konturliniendarstellung der Si(111)-(4×1)-In-Pattersonfunktion . . . 91
7.5 Schematische Darstellung der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion . . . 91
7.6 Si(111)-(4×1)-In Meßdaten . . . 92
7.7 Schematische Darstellung des Siliziumsubstrates der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion . . . 94
7.8 Schematische Darstellung des Si(111)-(4×1)-In-Modelles von Stevens *et al.* . . . 96
7.9 Mögliche Streupotentiale der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion, wie sie sich mit Hilfe direkter Methoden aus TED-Daten ergeben . . . 97

8.1 Ge(001)/Pb Präparationsdiagramm . . . 100
8.2 Schematische Darstellung der Ge(001)-(2×2)-Pb- und der Ge(001)-c(8×4)-Pb-Rekonstruktion . . . 101
8.3 STM-Aufnahmen der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Oberfläche . . . 102
8.4 Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Meßdaten . . . 106
8.5 Schematische Darstellung der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion . . . 109
8.6 Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Meßdaten . . . 112
8.7 Vergleich der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb- und Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Daten . . . 113
8.8 Schematische Darstellung der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion . . . 116
8.9 Verschiebungen in der Bleiadsorbatlage der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion relativ zur Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Raumtemperaturphase . . . 117
8.10 Graphische Darstellung des Anteiles von Abständen innerhalb der Bleiadsorbatschicht kleiner oder gleich einer gegebenen Distanz für die Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb- und die Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion . . . 120

D.1 Schematische Darstellung der *rod interception* . . . 138
D.2 Schematische Darstellung des *active sample area* . . . 139

I.1 Ein pseudo-PASCAL Programm zur Beschreibung des *simulated annealing*-Algorithmus . . . 156

J.1 Si(111)-H-Grundgitterstab berechnet mit einem Rauhigkeitsparameter von $\beta = 0.28$ . . . 160

Tabellenverzeichnis

4.1 Atompositionen in der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion 43

5.1 Atompositionen in der Ge(103)-(1×1)-In-Rekonstruktion 61

6.1 Atompositionen in der Ge(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn- und der (3×3)-Sn-Phase . 70

7.1 Atompositionen in der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion 93

8.1 Atompositionen in der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion 108
8.2 Interatomare Abstände zwischen den Bleiatomen und Distanzen zum nächstgelegenen Substratatom für die Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion 110
8.3 Atompositionen in der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion: Bleiatome und Substratlagen 1-3 114
8.4 Fortsetzung von Tabelle 8.4: Substratlagen 4-7 115
8.5 Interatomare Abstände zwischen den Bleiatomen und Distanzen zum nächstgelegenen Substratatom für die Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion 119
8.6 Lagenabstände in der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb- und der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion 121

Kapitel 1

Einleitung

Ziel der Forschung im Bereich Festkörperchemie und -physik ist es, die Eigenschaften von Festkörpern bestimmen, auf einer mikroskopischen Skala verstehen und mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse kontrollieren zu können. Für viele chemische und physikalische Eigenschaften eines Festkörpers ist seine Oberfläche als Grenzschicht zum Vakuum bzw. allgemeiner die Grenzfläche zu einem weiteren Material in einem beliebigem Aggregatzustand von großer Bedeutung. Klassische Beispiele für den Einfluß der Grenzfläche sind die heterogene Katalyse von Gasphasenreaktionen und die gleichrichtenden Eigenschaften eines Metall-Halbleiterüberganges durch die sogenannte Schottky-Barriere. Aber auch Eigenschaften, welche zunächst rein dem Volumenfestkörper zugeordnet erscheinen, müssen in einigen Fällen „oberflächlich“ betrachtet werden. So zum Beispiel das Überhitzen eines Festkörpers beim fest-flüssig Phasenübergang in Analogie zum Siedeverzug beim flüssig-gasförmig Übergang, welches bei Ausbildung einer Oberflächenschmelze verhindert wird.

Mit der Neuentwicklung und Verbesserung experimenteller Techniken wurden Untersuchungen an wohldefinierten Festkörperoberflächen und -grenzflächen möglich und forciert durch die rasante Entwicklung in der Halbleiterindustrie in schnell steigender Zahl durchgeführt. Vielfach zeigte es sich hierbei, daß eine Beschreibung der auftretenden Phänomene auf atomarer Ebene unabdingbar ist. Ein bekanntes Beispiel ist der auch technologisch bedeutsame Metall-Halbleiterkontakt. In einem einfachen Bild läßt sich die Schottky-Barriere als Ladungsträger-Verarmungsschicht im Halbleiter nahe der Grenzfläche beschreiben, welche aufgrund des Unterschiedes zwischen der Austrittsarbeit des Metalles und der Elektronenaffinität des Halbleiters entsteht. Experimentelle Untersuchungen zeigten jedoch, daß zusätzlich die atomare Struktur der Grenzschicht durch die zugehörigen elektronischen Zustände in der Bandlücke des Halbleiters einen signifikanten Einfluß auf die Position des Fermi-Niveaus und damit die Höhe der Schottky-Barriere hat. An diesem Beispiel wird auch deutlich, warum die Begriffe Oberfläche und Grenzfläche nicht immer klar zu trennen sind: Die elektronischen Eigenschaften der Metall-Halbleiter Grenzschicht werden weitgehend durch wenige Atomlagen bestimmt, welche die Grenzfläche bilden. In Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften sind demzufolge eine mit wenigen Lagen Metallatomen bedampfte Halbleiteroberfläche und die Grenzschicht zwischen einem Halbleiter- und einem Metallkristall äquivalent.

Wegen der geringen Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie und der damit verbundenen großen Eindringtiefe sind Röntgenbeugungsuntersuchungen ideal für Strukturbestimmungen geeignet. Wegen der geringen Zahl der die Röntgenstrahlung streuenden Atome in der Oberflächenschicht einer Probe im Vergleich zur Gesamtzahl der streuenden Atome konnten lange Zeit nur Messungen an Volumenkristallen durchgeführt werden. Durch die Entwicklung von Synchrotronstrahlungsquellen hoher Brillanz wurde es möglich, die Struktur von Oberflächen mit Röntgenbeugungstechniken zu untersuchen. Die Streuung der Strahlung erfolgt an einem größeren Teil der Probenoberfläche. Im Falle einer periodisch strukturierten Oberfläche ergibt sich in der Datenanalyse daher die über alle untersuchten Einheitszellen gemittelte atomare Struktur mit hoher Präzision. Wie die Oberflächenröntgenbeugung ist auch die Rastertunnelmikroskopie eine relativ neue Meßmethode, welche erst Anfang der achtziger Jahre entwickelt wurde. Im Gegensatz zur Beugung ist die Rastertunnelmikroskopie zur lokalen Charakterisierung eine Probe geeignet und bildet die elektronische Struktur direkt an der Oberfläche ab. Die in unserer Arbeitsgruppe vorhandene Möglichkeit, an derselben Probe komplementäre Untersuchungen mit der lokalen Methode Rastertunnelmikroskopie und der über einen größeren Bereich mittelnden Oberflächenröntgenbeugung durchzuführen, gestattet es, detaillierte Informationen über die Struktur von Oberflächen auf atomarer Ebene zu erlangen.

In dieser Arbeit wurde für eine Reihe periodisch geordneter Halbleiteroberflächen die atomare Struktur aufgeklärt, welche sich nach Adsorption von Metallatomen unter kontrollierten Bedingungen ergibt. Voraussetzung für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Strukturbestimmungen war es, die Auswertung von Röntgenbeugungsdaten auch für komplexe Oberflächenrekonstruktionen mit großen Einheitszellen zu ermöglichen. Dies wurde durch die Entwicklung eines leistungsfähigen Programmpaketes zur Datenanalyse und -darstellung realisiert. Um auch auf dem Gebiet der Tieftemperaturphasen Messungen vornehmen zu können, ist eine Ultrahochvakuum-Tieftemperaturkammer für Messungen bei variabler Temperatur konstruiert worden. Durch diese beiden Neuerungen wurde eine Vielzahl interessanter Systeme der Untersuchung mit Synchrotronstrahlung zugänglich. Gleichzeitig mit der Konstruktion der Tieftemperaturkammer wurde in unserer Arbeitsgruppe Entwicklung und Aufbau eines Tieftemperaturrastertunnelmikroskopes begonnen, um die Vorteile der Anwendung komplementärer Meßmethoden auch bei Tieftemperaturuntersuchungen nutzen zu können.

Diesem einleitendem Kapitel folgt eine Darstellung der wichtigsten theoretischen Grundlagen der Oberflächenröntgenbeugung. Die technischen Entwicklungen des Programmpaketes *fit* und der Tieftemperaturkammer werden im Rahmen der experimentellen Grundlagen in Kapitel 3 beschrieben. Die Leistungsfähigkeit sowohl des Programmpaketes als auch der Tieftemperaturkammer wurde durch eine Reihe von Strukturbestimmungen unter Beweis gestellt. Die untersuchten adsorbatinduzierten Halbleiterrekonstruktionen weisen zum Teil faszinierende Eigenschaften auf, die entweder durch die Strukturbestimmung direkt erklärt werden können oder deren nähere theoretische Untersuchung durch die Bestimmung der atomaren Struktur ermöglicht wird. Im einzelnen wurden in dieser Arbeit die folgenden Strukturen bestimmt:

- Kapitel 4, Si(001)-(4×3)-In: Diese Rekonstruktion weist eine Reihe interessanter physikalischer Eigenschaften auf. Es handelt sich hierbei um ein gutes Beispiel, wie sich verschiedene experimentelle und theoretischen Methoden ergänzen können, um ein umfassendes Gesamtbild zu schaffen.

- Kapitel 5, Ge(103)-(1×1)-In: Durch die Bestimmung dieser Struktur wurde ein Strukturmodell für die Indium-induzierten {103}-Facetten der Ge(001)-Oberfläche verifiziert.

- Kapitel 6, Ge(111)/Sn: Mit Hilfe der neu entwickelten Tieftemperaturkammer war es möglich, eine detaillierte Beschreibung des in der Literatur kontrovers diskutierten Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn $\leftrightarrow$ (3×3)-Sn Tieftemperaturphasenüberganges zu geben.

- Kapitel 7, Si(111)-(4×1)-In: Diese Oberflächenrekonstruktion besitzt sehr interessante elektronische Eigenschaften, die in der quasi-eindimensionalen Strukturierung des Substrates durch das Adsorbat begründet liegen.

- Kapitel 8, Ge(001)/Pb: Die Untersuchung des bisher weitgehend unbekannten Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{smallmatrix}\right)$-Pb $\leftrightarrow$ $\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 6 \end{smallmatrix}\right)$-Pb Tieftemperaturphasenüberganges ergibt ein faszinierendes Bild konkurrierender Wechselwirkungen jeweils innerhalb von Substrat und Adsorbat sowie zwischen diesen.

In Kapitel 9 werden die vorgestellten Ergebnisse zusammengefaßt und es wird diese Arbeit mit einem Ausblick auf zukünftige Untersuchungen abgeschlossen. Im Anhang werden die verwendeten Abkürzungen erläutert und einige detaillierte Beschreibungen und Ableitungen gegeben, auf die in den Kapiteln verwiesen wird.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem einführenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Oberflächenröntgenbeugung beschrieben. Detaillierte Beschreibungen und Ableitungen sind zum gründlichen Nachvollziehen der Arbeit erforderlich und in der Literatur in der benötigten Form meist nicht zu finden. Für ein allgemeines Verständnis sind jedoch einige Ableitungen nicht notwendig und deshalb im Anhang aufgeführt.

2.1 Grundlegende Formeln

Für eine allgemeine Einführung in die Festkörper- und Oberflächenphysik sei auf Standard-Lehrbücher wie z.B. von Ashcroft und Mermin [1] sowie Henzler und Göpel [2] verwiesen.

Auch die Röntgenbeugung an dreidimensionalen Kristallen und Pulverproben wird in Lehrbüchern ausführlich beschrieben [3–5]. Einhergehend mit der Verbesserung der Synchrotronstrahlungsquellen wurden Röntgenbeugungstechniken ständig weiterentwickelt. Mittlerweile ist auch die erst Anfang der achtziger Jahre eingeführte Technik der Oberflächenröntgenbeugung (SXRD, Abkürzungen siehe Anhang A) eine etablierte Standardmeßmethode. Die Übersichtsartikel über SXRD [6–8] geben eine Einführung in die grundlegenden Phänomene und ihre theoretische Beschreibung. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Strukturbestimmungen von Oberflächenrekonstruktionen sind diese Einführungen jedoch in einigen Punkten unzureichend und in anderen Punkten wiederum bei für diese Arbeit nicht relevanten Punkten zu ausführlich. Aus diesem Grunde, und um ein besseres Verständnis dieser Arbeit ohne das Studium von Sekundärliteratur zu erleichtern, werden im folgenden die wichtigsten Formeln zur Beschreibung der Beugung an periodischen Oberflächen zusammengefaßt. Es werden nur dann Literaturreferenzen gegeben, wenn die Darstellung über die Standardliteratur [3–8] hinausgeht.

2.1.1 Beugung an idealen Einkristallen

Ein Vorteil der Oberflächenröntgenbeugung gegenüber z.B. der Beugung von Elektronen liegt darin, daß eine einfache theoretische Beschreibung im Rahmen der kinematischen Näherung möglich ist. Im Rahmen dieser Näherung wird angenommen,

daß der einfallende Strahl nur einmal gebeugt wird, wobei sich seine Energie nicht ändert, und mit dem austretenden Strahl nicht wechselwirkt. Nicht kinematisch an der untersuchten, periodischen Struktur gestreute Strahlung, wie z.B. Comptonstreuung, trägt im allgemeinen vor allem zum Untergrund bei. Bei der Messung an Kristallen, die einem unendlich ausgedehnten idealen Kristall sehr nahe kommen (z.B. Siliziumeinkristalle bei Beugung unter großem Einfalls- und Ausfallswinkel), gilt direkt an den Bragg-Punkten die kinematische Näherung streng genommen nicht. Für weniger perfekte Kristalle und besonders für die Streuung unter streifendem Einfall an einer Oberflächenrekonstruktion ist die Näherung sehr gut. Die Bragg-Reflexe werden in Oberflächenmessungen nur zur Justierung des Kristalles genutzt [9]. Da die Struktur des Substrates im allgemeinen bekannt ist, ist eine quantitative Messung und Analyse der Bragg-Punkte nicht sinnvoll.

Es folgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Formeln bei der Beugung an dreidimensionalen Kristallen im Rahmen der kinematischen Näherung. Hierauf aufbauend schließt – nach einer Einführung in Oberflächenkoordinatensysteme – eine Beschreibung der Beugung an Oberflächen an.

Das Kristallgitter eines idealen, unendlich ausgedehnten, periodisch aufgebauten Kristalles habe eine Einheitszelle, welche von den Vektoren $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ und $\mathbf{c}$ aufgespannt wird. Die innerhalb jeder Einheitszelle angeordneten Atome seien an den Positionen $\mathbf{r}_j$. Das Volumen V der Einheitszelle beträgt $V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$. Der zugehörige reziproke Raum wird durch die reziproken Gittervektoren

$$\mathbf{a}^\star \equiv 2\pi \frac{(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}{V},\ \mathbf{b}^\star \equiv 2\pi \frac{(\mathbf{c} \times \mathbf{a})}{V}, \quad \text{und} \quad \mathbf{c}^\star \equiv 2\pi \frac{(\mathbf{a} \times \mathbf{b})}{V} \tag{2.1}$$

aufgespannt. Besonders in der dreidimensionalen Kristallographie ist auch die Definition ohne die Faktoren 2π üblich. Ein hochgestellter Stern (*) kennzeichnet in dieser Arbeit reziproke Vektoren und die zugehörigen Transformationsmatrizen. Die Endpunkte von Linearkombinationen der reziproken Vektoren mit ganzzahligen Koeffizienten werden als reziproke Gitterpunkte bezeichnet.

Die einfallende, monochromatische, elektromagnetische Welle der Wellenlänge λ habe den Wellenzahlvektor $\mathbf{k}_i$ mit $|\mathbf{k}_i| = 2\pi/\lambda$, die gestreute Welle habe den Wellenzahlvektor $\mathbf{k}_f$. Der von beiden eingeschlossene Winkel betrage 2Θ. Die Differenz $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ wird im allgemeinen als Impulsübertrag bezeichnet. Ausgehend von der Thomson-Streuformel für die Streuung an einem einzelnen Elektron ergibt sich, daß bei der Beugung am idealen Kristall Intensität an diskreten Punkten im reziproken Raum, den Bragg-Punkten, beobachtet werden kann. Dies wird in äquivalenten Formulierungen durch die Laue-Gleichungen

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h,\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k,\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l, \tag{2.2}$$

die Ewald Konstruktion

$$\mathbf{q} = h\mathbf{a}^\star + k\mathbf{b}^\star + l\mathbf{c}^\star \tag{2.3}$$

und die Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda \tag{2.4}$$

beschrieben. Die zur Indizierung der Bragg-Punkte im reziproken Raum verwendeten Miller-Indizes (h, k, l) sind ganzzahlig, das heißt die Bragg-Punkte liegen auf Punkten des reziproken Gitters. Der Abstand der (hkl)-Netzebenen wird mit d_{hkl} bezeichnet und ergibt sich z.B. für einen Kristall mit kubischer Einheitszelle aus dem Gitterparameter a zu $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Der Parameter n ist eine positive ganze Zahl.

Die an den Bragg-Punkten beobachtete Intensität I_{hkl} ergibt sich aus dem Betragsquadrat des komplexen Strukturfaktors F_{hkl}: $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$. Der Strukturfaktor ergibt sich als Fouriertransformierte der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ in einer Einheitszelle

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) dV. \tag{2.5}$$

Zur Berechnung der Strukturfaktoren bietet es sich an, die Integration über die gesamte Einheitszelle durch Integrationen über die einzelnen Atome und eine Summation über alle Atome in der Einheitszelle zu ersetzen: $F(\mathbf{q}) = \sum_j f_j(|\mathbf{q}|) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)$. Die Atomformfaktoren f_j (auch Atomstreufaktoren genannt) sind die Fouriertransformierten der Elektronendichten der Atome. Sie liegen tabelliert für verschiedene $|\mathbf{q}|$-Werte vor [10]. Zur Berechnung der Werte wurden die Wellenfunktionen der Atome und Ionen durch relativistische Hartree-Fock-Rechnungen bestimmt. Für die rechnergestützte Datenauswertung bietet sich die neunparametrige Näherung

$$f(|\mathbf{q}|) = \sum_{i=1}^{4} a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{\mathbf{q}}{4\pi}\right)^2\right) + c \tag{2.6}$$

für kontinuierliche $|\mathbf{q}|$-Werte an, solange die Energie des einfallenden Strahles nicht nahe der Absorptionskante eines der Elemente in der Einheitszelle ist. Die Parameter a_i, b_i und c dieser Entwicklung in Gauß-Funktionen wurden durch Anpassung an die berechneten Formfaktorwerte ermittelt und liegen tabelliert vor [10]. Es wurde kritisiert, daß der konstante Term c unphysikalisch ist, da er einem δ-funktionsförmigen Ladungsanteil entspricht; eine alternative Näherung mit sechs statt vier Gaußfunktionen ohne konstanten Anteil wurde vorgeschlagen [11]. Unabhängig von ihrer physikalischen Relevanz ist die Näherung in Gleichung 2.6 sehr gut und wird auch in dem entwickelten Programmpaket *fit* verwendet.

Auch bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunktes ist die Annahme von ruhenden Atomen aufgrund der Nullpunktsenergie nicht gerechtfertigt. Um thermische Schwingungen und andere Abweichungen von einer mittleren Atomposition zu berücksichtigen, wird der Debye-Waller Faktor $M \equiv (1/2)\mathbf{q}^t(\mathbf{B}_j/(8\pi^2))\mathbf{q}$ mit der Dispersionsmatrix $(\mathbf{B}_j/(8\pi^2)$ in die Strukturfaktorberechnung eingeführt. Die Terminologie ist nicht eindeutig, es ist auch üblich, $\exp(-M)$ als Debye-Waller Faktor zu bezeichnen. Die Dispersionsmatrix ist eine symmetrische (3×3)-Matrix mit sechs unabhängigen Elementen. Das hochgestellte t (^{t}) bezeichnet die transponierte Matrix, im Spezialfall des Spaltenvektors $\mathbf{q}$ also den Zeilenvektor $\mathbf{q}^t$. Auf die Ableitung des Debye-Waller Faktors wird näher in Abschnitt 2.1.4 eingegangen. Zusätzlich ist es in einigen Fällen notwendig, einen Besetzungsparameter Θ_j einzuführen. Der Fehlstellenanteil in einem Kristall wird im allgemeinen so gering sein, daß er nicht durch einen Besetzungsparameter berücksichtigt werden muß. Es ist aber möglich, daß eine Position im Einheitszellenmittel von verschiedenen Elementen besetzt ist. Zum Beispiel weist ein Au_3Cu

Legierungskristall eine flächenzentrierte Kristallstruktur auf. Zumindest wenn der Kristall nicht über Monate getempert wurde, ist aber keine langreichweitige „chemische“ Ordnung vorhanden – jeder Gitterplatz wird mit 75 % Wahrscheinlichkeit von einem Gold- und mit 25 % Wahrscheinlichkeit von einem Kupferatom besetzt [12]. Es ergibt sich die vollständige Formel für den Strukturfaktor zu:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{j,\text{alle Atome}} \Theta_j \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{q}^t\mathbf{B}_j\mathbf{q}\right) f_j\left(|\mathbf{q}|\right) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j). \tag{2.7}$$

2.1.2 Oberflächenkoordinaten

Die in diesem Abschnitt beschriebene Notation in der Oberflächenkristallographie wurde mit dem Aufkommen der LEED-Technik entwickelt [13, 14]. Zur Beschreibung von Oberflächen bietet es sich oft an, ein Koordinatensystem zu verwenden, in dem zwei Achsen in der Oberflächenebene liegen und die dritte Achse senkrecht dazu. In dieser Arbeit werden Koordinatensysteme mit positiven z-Werten oberhalb der Oberfläche, also außerhalb des Kristalles, verwendet. Zusätzlich vereinfacht sich die Beschreibung, wenn die Achsen in der Oberflächenebene auch die (1×1)-Einheitszelle der idealen, nicht rekonstruierten Oberfläche aufspannen. Diese beiden Achsen stehen nicht notwendigerweise senkrecht aufeinander. Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Systeme haben ein Substrat mit kubischer Einheitszelle. Die Vektoren des verwendeten Oberflächenkoordinatensystems werden in jedem Kapitel als Linearkombination der kubischen Basisvektoren definiert. Soweit nicht explizit anders angegeben, werden grundsätzlich Oberflächenkoordinaten verwendet. Die Umrechnung zwischen den direkten und reziproken Oberflächenkoordinaten und den zugehörigen kubischen Koordinaten mit Hilfe von Transformationsmatrizen ist in Anhang B beschrieben.

Bei kommensurablen Oberflächenrekonstruktion ist die periodisch geordnete Oberfläche kohärent zum Substrat angeordnet; Oberfläche und Substrat stehen in einer festen Phasenbeziehung zueinander. Die Einheitszelle dieser Rekonstruktion werde von den Vektoren $\mathbf{a}_{\text{Einh.}}$ und $\mathbf{b}_{\text{Einh.}}$ aufgespannt. Diese Vektoren lassen sich als Linearkombination der Vektoren darstellen, welche das Oberflächenkoordinatensystem aufspannen. Bei der Benennung kommensurabler Rekonstruktionen wird im allgemeinen Fall die Matrix G angegeben, welche die Linearkombinationskoeffizienten enthält:

$$\begin{pmatrix}\mathbf{a}_{\text{Einh.}}\\ \mathbf{b}_{\text{Einh.}}\end{pmatrix} = \mathbf{G}\begin{pmatrix}\mathbf{a}_{\text{Oberfl.}}\\ \mathbf{b}_{\text{Oberfl.}}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}g_{11} & g_{12}\\ g_{21} & g_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{a}_{\text{Oberfl.}}\\ \mathbf{b}_{\text{Oberfl.}}\end{pmatrix}.$$

Dies ist in dieser Arbeit z.B. bei der Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix}2 & 1\\ 0 & 3\end{smallmatrix}\right)$-Pb-Rekonstruktion in Kapitel 8 der Fall. Um das Schriftbild nicht zu stören wird die Matrix in dieser Arbeit in einer Zeile dargestellt, also z.B. in der Form Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb. Haben die Koeffizienten g_{12} und g_{21} den Wert Null, so wird die vereinfachte Notation $(g_{11} \times g_{22})$ verwendet. Ist die Einheitszelle der Rekonstruktion zum Substrat um den Winkel α verdreht, jedoch der von den Einheitszellenvektoren $\mathbf{a}_{\text{Einh.}}$ und $\mathbf{b}_{\text{Einh.}}$ eingeschlossene Winkel gleich dem von den Vektoren des Oberflächenkoordinatensystems $\mathbf{a}_{\text{Oberfl.}}$ und $\mathbf{b}_{\text{Oberfl.}}$ eingeschlossenen Winkel, so ist die Notation $(|\mathbf{a}_{\text{Einh.}}| \times |\mathbf{b}_{\text{Einh.}}|)\text{R}\alpha$ üblich und wird daher auch in dieser Arbeit verwendet. Es wird z.B. die Ge(111)-(2 1 -1 1)-Sn-Rekonstruktion mit Ge(111)-$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°-Sn bezeichnet.

2.1.3 Beugung an Oberflächen

Die Beugung an Einkristallen kann als Spezialfall der Beugung an Oberflächen angesehen werden. Bei der Beugung an einer rekonstruierten Oberfläche werden zusätzlich zu den vom Volumenkristall herrührenden Bragg-Reflexen Grundgitterstäbe und Überstrukturgitterstäbe beobachtet.

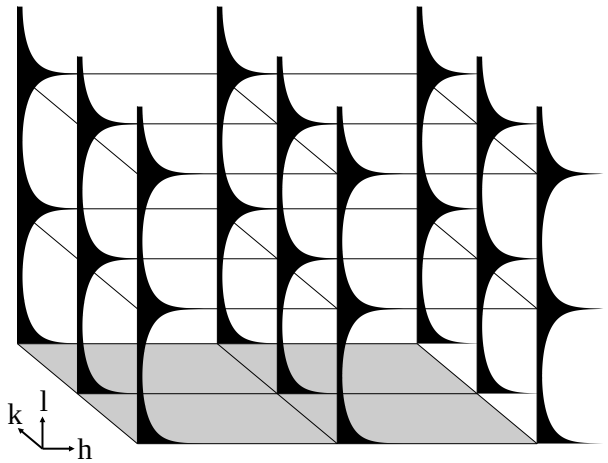


Abbildung 2.1: Grundgitterstäbe in einer schematischen, pseudo-vierdimensionalen Darstellung. Die Oberflächenebene im reziproken Raum mit $l = 0$ ist grau schattiert dargestellt. Die dünnen Linien stellen das reziproke Gitter dar; Schnittpunkte der Linien sind reziproke Gitterpunkte. Die schwarz ausgefüllten Bereiche stellen den Intensitätsverlauf in halblogarithmischer Auftragung dar, welcher bei einer Messung entlang ihrer Grundlinie (das heißt entlang eines Grundgitterstabes) beobachtet werden würde. An den reziproken Gitterpunkten tritt hohe Intensität auf, da hier die Bragg-Punkte des Kristalles liegen. Zwischen den Bragg-Punkten ist der Intensitätsverlauf senkrecht zur Oberflächenebene näherungsweise proportional zu $1/\sin^2((1/2)\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_v)$.

Grundgitterstäbe (*crystal truncation rods*, CTRs) ergeben sich bei der Beugung an einem halbunendlichen Kristall, das heißt einem idealen Kristall mit einer Oberflächenebene als Begrenzung. Aufgrund der gebrochenen Translationssymmetrie des Kristalles an der Oberfläche ist zu erwarten, daß senkrecht zur Oberfläche die Auslöschung der Intensität zwischen den Bragg-Punkten nicht vollständig ist. Es wird nicht nur an diskreten Punkten in l Intensität beobachtet, sondern ein Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der kontinuierlichen Variable l (siehe Abbildung 2.1). Parallel zur Oberflächenebene ist der Kristall unendlich ausgedehnt. Demzufolge wird wie beim unendlichen Kristall nur für diskrete, ganzzahlige (h, k)-Werte Intensität beobachtet. Um diesen Effekt quantitativ zu erfassen, bietet sich eine Summation der Streubeiträge einzelner Lagen des Kristalles an [15]. $F(\mathbf{q})$ sei der Strukturfaktor einer Einheitszelle (mit $\mathbf{q} = h\mathbf{a}^\star + k\mathbf{b}^\star + l\mathbf{c}^\star$, Gleichung 2.3) und $\mathbf{r}_v$ der Verschiebungsvektor von einer Kristalllage „hinunter“ zur nächsten. Die Summation über alle Einheitszellen einer Kristallage ergibt, daß Intensität proportional zu $|F(\mathbf{q})|^2$ nur an diskreten Punkten im reziproken Raum mit ganzzahligem h und k auftritt. Den Streufaktor für den gesamten halbun-

endlichen Kristall erhält man durch Summation über alle Kristallagen:

$$F_{\mathrm{ctr}}(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q}) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\nu) \exp(in\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v) = \frac{F(\mathbf{q})}{1-\exp(-\nu)\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v)}. \tag{2.8}$$

Hierbei wurde der Grenzwert der geometrischen Reihe gemäß $\sum_{n=0}^{N} q^n = (q^{N+1}-1)/(q-1) \overset{N\to\infty}{\longrightarrow} 1/(1-q)$ verwendet. Um die Divergenz der Summe an den Bragg-Punkten (mit $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v = 2\pi$) zu verhindern, wurde eine exponentielle Dämpfung ν pro Lage eingeführt. Diese Dämpfung ließe sich aus dem Absorptionskoeffizient des Kristallmateriales als Funktion des Einfallswinkels berechnen. Da Röntgenstrahlung nur schwach mit der Materie wechselwirkt, ist ν klein, typischerweise $\sim 10^{-4}$, und kann abseits der Bragg-Punkte vernachlässigt werden. Die Phase φ des Streufaktors $F_{\mathrm{ctr}}(\mathbf{q})$ ergibt sich zu

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\sin(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v)}{1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v)}\right) \tag{2.9}$$

(unter Verwendung einer Vierquadrant-Arcustangensfunktion, welche als $\arctan(y/x)$ mit den beiden Parametern x und y aufgerufen wird und Werte aus dem Bereich $[-\pi,\pi]$ entsprechend der Orientierung des Vektors (x,iy) in der komplexen Ebene liefert). An den Bragg-Punkten (mit $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v = 2\pi$) ändert sich die Phase um π, was z.B. bei der XSW-Meßmethode ausgenutzt wird [16, 17]. Die Intensität bei Streuung an einem halbunendlichen Kristall ergibt sich aus

$$I_{\mathrm{ctr}}(\mathbf{q}) \propto |F_{\mathrm{ctr}}(\mathbf{q})|^2 \overset{\nu\approx 0}{=} \frac{|F(\mathbf{q})|^2}{4\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v\right)}. \tag{2.10}$$

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß in dieser Ableitung ein perfekter, nicht rekonstruierter, halbunendlicher Kristall angenommen wurde. Das sich ergebende $\sin^{-2}((1/2)\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v)$-Intensitätsprofil (abgesehen von der $\mathbf{q}$-Abhängigkeit von $|F(\mathbf{q})|^2$), welches in Abbildung 2.1 dargestellt ist, beruht auf der unterbrochenen Periodizität senkrecht zur Oberfläche und nicht auf einer Oberflächenrekonstruktion.

Überstrukturgitterstäbe treten nur bei rekonstruierten Oberflächen auf, also bei Oberflächen, deren zweidimensionale Einheitszelle größer ist, als die des Substrates. Durch Summation des Streubeitrages aller Oberflächeneinheitszellen der zweidimensional unendlich ausgedehnten Oberfläche ergibt sich, daß an diskreten Punkten (h,k) Intensität proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors einer Oberflächeneinheitszelle $F_{\mathrm{Oberfl.}}(\mathbf{q})$ beobachtet wird:

$$I_{\mathrm{Oberfl.}}(\mathbf{q}) \propto |F_{\mathrm{Oberfl.}}(\mathbf{q})|^2. \tag{2.11}$$

Der Strukturfaktor einer Oberflächeneinheitszelle wird analog zum Volumenstrukturfaktor nach Formel 2.7 berechnet. Die Fouriertransformierte einer Deltafunktion ist eine Konstante. Befinden sich in der Oberflächeneinheitszelle nur Atome mit gleicher z-Position, liegt also eine deltafunktionsförmige z-Verteilung vor, so ist entsprechend der Strukturfaktor ohne Berücksichtigung des Debye-Waller-Faktors konstant (von l unabhängig). Wird der Debye-Waller-Faktor berücksichtigt, so ergibt sich ein monotoner

Intensitätsabfall. Bei rekonstruierten Halbleiteroberflächen umfaßt die Rekonstruktion üblicherweise mehrere Lagen mit Atomen, deren Position gegenüber einem idealen Substrat verschoben ist. Die daraus resultierende in z breitere Oberflächenschicht, gelegentlich auch anschaulich Borte genannt, führt zu einem entsprechend stärker moduliertem Intensitätsprofil im reziproken Raum. Bedingt durch die geringe Anzahl der Atome in der Oberflächenschicht im Vergleich zum Volumenkristall und durch den kontinuierlichen Intensitätsverlauf ist die Intensität entlang der Überstrukturgitterstäbe um Größenordnungen geringer, als die der Bragg-Punkte. Im allgemeinen sind daher Synchrotronstrahlungsquellen zur SXRD-Datennahme notwendig.

Geht man von einer kommensurablen Rekonstruktion mit $(m \times n)$-Einheitszelle aus (siehe Abschnitt 2.1.2), so ergibt sich aus der Definition der reziproken Vektoren im reziproken Raum eine $(m^{-1} \times n^{-1})$-Einheitszelle. Ein Teil der Überstrukturgitterstäbe wird also von den Grundgitterstäben überlagert. Die Intensität entlang dieser Gitterstäbe ergibt sich aus der kohärenten Superposition des Substrat- und des Oberflächenbeitrages:

$$I(\mathbf{q}) \propto |F_{\text{ges.}}(\mathbf{q})|^2 = \left| F_{\text{ctr}}(\mathbf{q}) + \frac{\Theta_O}{A_{\text{Oberfl.}}} F_{\text{Oberfl.}}(\mathbf{q}) \right|^2 . \tag{2.12}$$

Der Oberflächenbeitrag wird durch die Fläche einer Einheitszelle der Rekonstruktion $A_{\text{Oberfl.}}$ geteilt, damit er wie der Volumenbeitrag auf eine (1×1)-Einheitszelle normiert ist. Ist nur ein Teil Θ_O der Oberfläche rekonstruiert, so muß dies ebenfalls in der Berechnung der Intensität berücksichtigt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben gilt $\Theta_O \approx 1$. Im allgemeinen Sprachgebrauch wird die Überlagerung von Überstrukturgitterstab und Grundgitterstab ebenfalls Grundgitterstab genannt.

Halbleiterrekonstruktionen zeichnen sich oftmals dadurch aus, daß Verspannungen durch Relaxationen über mehrere Substratlagen abgebaut werden. In diesem Falle liefert bereits die Analyse der Überstrukturgitterstäbe Informationen über die Anordnung der Rekonstruktion relativ zum Substrat und der Analyse der Grundgitterstäbe kommt keine ausgezeichnete Bedeutung zu. Im Falle einer Adsorbatschicht auf einem weitgehend unrekonstruierten Substrat sind die Informationen aus den Grundgitterstäben dagegen unverzichtbar. Ein Beispiel ist die Si(111)-(3 2 -1 1)-Pb Tieftemperaturphase (auch fälschlich vereinfachend als Si(111)-$(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$-Pb-Rekonstruktion bezeichnet). Dieses System besteht aus einer Bleimonolage auf einem weitgehend unrekonstruierten Substrat [18]. Die Überstrukturgitterstäbe zeigen einen flachen, unstrukturierten Intensitätsverlauf entsprechend einer geringen Variation der z-Position in der Bleiadsorbatlage (siehe Abbildung 2.2(a)). Da das Substrat weitgehend unrekonstruiert ist, enthalten die Überstrukturgitterstäbe in diesem Fall praktisch keine Information über die Lage der Adsorbatschicht relativ zum Substrat. Diese Information ergibt sich nur aus der Analyse der Grundgitterstäbe. Da sich die Phase des Substratbeitrages um einen Bragg-Punkt um π (Gleichung 2.9), die Phase des Oberflächenbeitrages jedoch kaum ändert, ergibt sich ein charakteristischer Wechsel zwischen destruktiver und konstruktiver Interferenz um die Bragg-Punkte (siehe Abbildung 2.2(b)). Umfaßt die Rekonstruktion mehrere Kristallagen, wie z.B. im Falle der Si(001)-(2×1)-H-Rekonstruktion [19], so sind die Überstrukturgitterstäbe stark strukturiert; sie weisen Maxima anstelle eines unstrukturierten monotonen Intensitätsabfalles auf (siehe Ab-

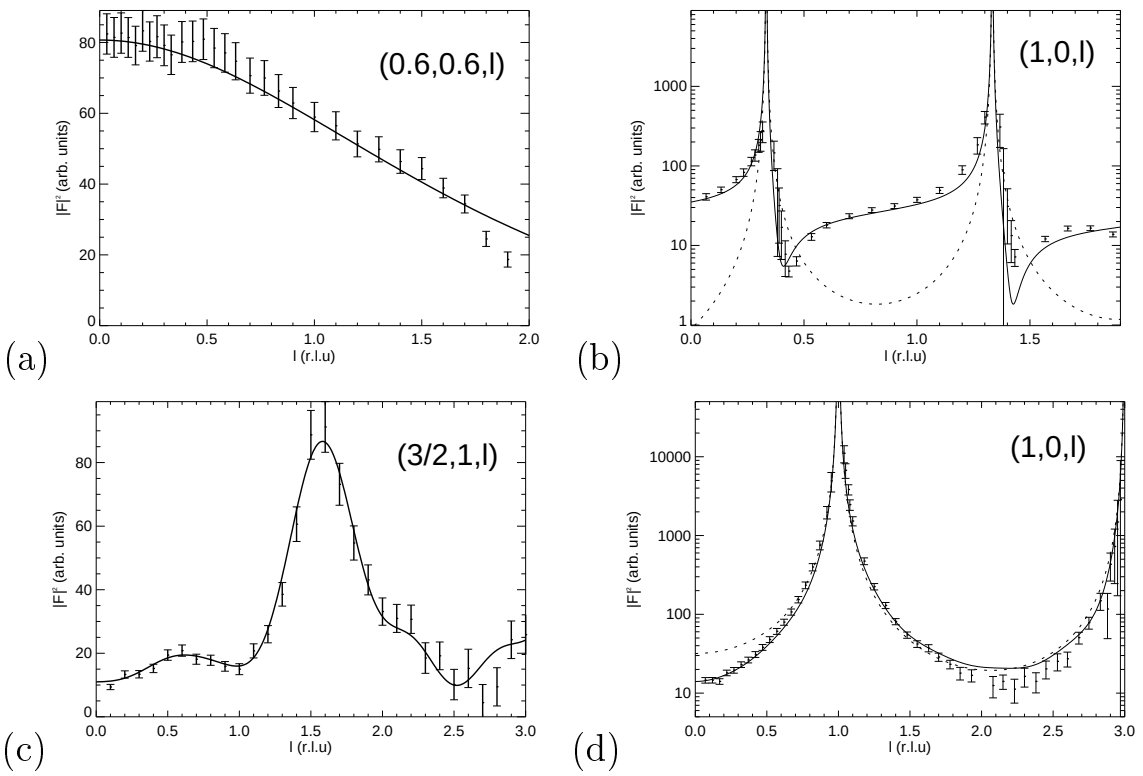


Abbildung 2.2: Si(111)-(3 2 -1 1)-Pb- und Si(001)-(2×1)-H-Überstruktur- und Grundgitterstäbe im Vergleich. (a) $(0.6, 0.6, l)$-Überstrukturgitterstab der Si(111)-(3 2 -1 1)-Pb-Rekonstruktion. Der flache, unstrukturierte Verlauf läßt darauf schließen, daß es sich bei der Rekonstruktion um eine flache Adsorbatschicht auf einem weitgehend unrekonstruierten Substrat handelt. Der stetige Intensitätsabfall ist weitgehend durch den Debye-Waller-Faktor bedingt. (b) (1,0,l)-Grundgitterstab der Si(111)-(3 2 -1 1)-Pb-Rekonstruktion in halblogarithmischer Darstellung als Beispiel der kohärenten Superposition von Substrat- und Oberflächenstrukturfaktoren. Die gestrichelte Linie markiert den Intensitätsverlauf berechnet für eine ideale, nicht rekonstruierte Si(111)-Oberfläche. Die durchgezogene Linie wurde basierend auf einem Modell mit einer Lage Bleiatomen (1.2 ML) auf dem nicht rekonstruierten Substrat berechnet. Der charakteristische Wechsel von destruktiver zu konstruktiver Interferenz um den Bragg-Punkt ist durch die Phasenänderung des Substratbeitrages um π bedingt. (c) $(3/2, 1, l)$-Überstrukturgitterstab der Si(001)-(2×1)-H-Rekonstruktion. Das Intensitätsprofil ist deutlich stärker strukturiert, als in Beispiel (a). Dies legt nahe, daß die Rekonstruktion Relaxationen über mehrere Lagen des Substrates umfaßt. (d) (1,0,l)-Grundgitterstab der Si(001)-(2×1)-H-Rekonstruktion in halblogarithmischer Darstellung. Der Unterschied zwischen der Struktur der Oberflächenrekonstruktion aus dimerisierten Siliziumatomen und dem Siliziumsubstrat ist deutlich geringer als in Beispiel (b). Entsprechend ist der Verlauf des Grundgitterstabes sehr viel näher am Verlauf, wie er sich für eine ideale, nicht rekonstruierte Oberfläche ergibt.

bildung 2.2(c)). Im Falle der Si(001)-(2×1)-H-Rekonstruktion ist aber die Abweichung der Struktur der Oberflächenrekonstruktion von der des Substrates sehr viel geringer, als dies bei Si(111)-(3 2 -1 1)-Pb der Fall ist. Entsprechend ist der Intensitätsverlauf entlang des Grundgitterstabes viel näher dem Verlauf, wie er sich für eine ideale, nicht rekonstruierte Oberfläche ergibt (siehe Abbildung 2.2(d)). Ist eine Oberfläche nicht rekonstruiert – handelt es sich also um eine (1×1)-Struktur – so ist eine Strukturbestimmung basierend allein auf den Grundgitterstäben möglich (siehe z.B. Kapitel 5 und [20–22]).

2.1.4 Debye-Waller Faktoren und *atomic displacement parameter*

Die Streuung monochromatischer Röntgenstrahlung an einem Kristall stellt eine Mittelung über die an verschiedenen Orten in der Probe vorhandenen Variationen der periodischen Grundstruktur dar. Dies bedeutet, daß letztendlich eine zeitliche Mittelung über thermische Bewegungen der Atome und eine räumliche Mittelung über die lokal eventuell leicht unterschiedlichen Strukturen in den Einheitszellen stattfindet und zwischen diesen beiden Formen der Abweichungen von der mittleren Position nicht unterschieden werden kann. Diese Abweichungen wurden in Gleichung 2.7 für den Strukturfaktor durch den Debye-Waller Faktor berücksichtigt. Durch die Verbesserung der Synchrotronstrahlungsquellen und der experimentellen Techniken ist es mittlerweile auch bei SXRD-Messungen möglich, bei der Analyse ausreichend großer Datensätze anisotrope Debye-Waller Faktoren zu bestimmen. Eine besondere Bedeutung hat dies in der vorliegenden Arbeit bei der Untersuchung der Tieftemperaturphasenübergänge in den Systemen Ge(111)/Sn (Kapitel 6) und Ge(001)/Pb (Kapitel 8). In diesem Abschnitt wird die theoretische Grundlage hierzu dargelegt, wobei teilweise Johnson und Levy [23] und Trueblood *et al.* [24] gefolgt wird. Zur Vereinfachung des folgenden Textes wird nur von thermischer Bewegung (also zeitlicher Mittelung) gesprochen. Um deutlich zu machen, daß auch statische Abweichungen gegenüber einer mittleren Position von einer Einheitszelle zur nächsten immer mit eingeschlossen sind (räumliche Mittelung), wird der IUCR Nomenklaturempfehlung [24] gefolgt, von *atomic displacement parameter* (adp) anstatt von Debye-Waller Faktoren zu sprechen. Wenn nicht anders angegeben, so werden die Rechnungen in kartesischen Koordinaten durchgeführt.

Werden auch thermische Schwingungen berücksichtigt, so sollte Gleichung 2.5 allgemeiner in der Form

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) dV \tag{2.13}$$

als Fouriertransformation der mittleren Ladungsdichte geschrieben werden. Die thermische Schwingung benachbarter Atome dürfte im allgemeinen in der Form von Gitterschwingungen (Phononen) korreliert sein. Bei der Mittelung über ein Probenvolumen ist jedoch die Näherung angebracht, die einzelnen Atome als unkorreliert anzusehen. In diesem Falle läßt sich die Integration in Gleichung 2.13 weiterhin in separate Integrationen über die einzelnen Atome und eine anschließende Summation über alle Atome in der

Einheitszelle aufteilen. Die Integration über ein einzelnes Atom läßt sich in allgemeiner Form darstellen, als die Fouriertransformation der Faltung seiner Elektronendichte mit einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion p, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atomes beschreibt:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{q}) &= \sum_j \Theta_j \, \mathcal{F}\left\{ \int \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}') p_j(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \right\} \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j) \\ &= \sum_j \Theta_j f_j \mathcal{F}\left\{p_j(\mathbf{r})\right\} \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j) \end{aligned} \tag{2.14}$$

Hierbei wurden wieder wie in Gleichung 2.7 der Atomformfaktor f_j und ein Besetzungsparameter Θ_j eingeführt, so daß die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion p_j in jedem Falle auf 1 normiert ist. Es wurde ausgenutzt, daß die Fouriertransformierte einer Faltung zweier Funktionen gleich dem Produkt der Fouriertransformierten dieser Funktionen ist. Die Dichtefunktion p_j wird im allgemeinen gut durch eine dreidimensionale Normalverteilung mit den Varianzen (auch Streuungen oder Dispersionen genannt) $(\Delta x_j)^2$, $(\Delta y_j)^2$ und $(\Delta z_j)^2$ beschrieben

$$p_j(x,y,z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}\Delta x_j \Delta y_j \Delta z_j} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x^2}{\Delta x_j^2}+\frac{y^2}{\Delta y_j^2}+\frac{z^2}{\Delta z_j^2}\right)\right), \tag{2.15}$$

auch wenn für bestimmte Adsorbatsysteme signifikante Abweichungen von dieser Näherung gefunden wurden [25]. Die Fouriertransformierte einer Normalverteilung mit der Varianz $(\Delta x)^2$ ist eine Gaußfunktion mit der Varianz $(2\pi\Delta x)^{-1}$. Entsprechend gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\left\{p_j(\mathbf{r})\right\} &= \exp\left(-2\pi^2\left((q_x'\Delta x_j)^2+(q_y'\Delta y_j)^2+(q_z'\Delta z_j)^2\right)\right) \\ &= \exp\left(-2\pi^2 \mathbf{q}'^t \begin{pmatrix} (\Delta x_j)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (\Delta y_j)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (\Delta z_j)^2 \end{pmatrix} \mathbf{q}'\right) \\ &\equiv \exp\left(-2\pi^2 \mathbf{q}'^t \mathbf{U}_j \mathbf{q}'\right). \end{aligned} \tag{2.16}$$

Die Diagonalform der Matrix $\mathbf{U}_j$ resultiert aus der Wahl des Koordinatensystems; in Gleichung 2.15 wird davon ausgegangen, daß die Hauptachsen der thermischen Schwingungen auf den Achsen des Koordinatensystems liegen. Allgemeiner wird die Matrix $\mathbf{U}_j$ als Kovarianzmatrix der Abweichungen $\Delta\mathbf{r}_j$ eines Atomes von seiner mittleren Position in einem beliebigen kartesischen Koordinatensystem definiert:

$$\mathbf{U}_j \equiv \langle \Delta\mathbf{r}_j (\Delta\mathbf{r}_j)^t \rangle. \tag{2.17}$$

Durch einen Koordinatenwechsel entsprechend einer Hauptachsentransformation läßt sich diese Definition auf den Spezialfall aus Gleichung 2.16 zurückführen. Da in Gleichung 2.16 nicht gemäß der in der Oberflächenphysik üblichen Konvention über $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{q}'$ integriert wurde, ergibt sich statt des Vorfaktors $-2\pi^2$ der Vorfaktor $1/2$ im Exponenten und durch Einsetzen in Gleichung 2.14 erhält man:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j \Theta_j f_j \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{q}^t \mathbf{U}_j \mathbf{q}\right) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j). \tag{2.18}$$

Der symmetrische Tensor zweiter Stufe $\mathbf{U}_j = \langle \Delta\mathbf{r}_j (\Delta\mathbf{r}_j)^t \rangle = \mathbf{B}_j/(8\pi^2)$ ist die zuerst in Gleichung 2.7 ohne Ableitung eingeführte Dispersionsmatrix. Ihre Elemente haben die Dimension (Länge)^2 (falls $\mathbf{q}$ die Dimension (Länge)$^{-1}$ hat) und sind die *atomic displacement parameter*. Der Faktor $(8\pi^2)^{-1}$ wird verwendet, da in den *International Tables for X-Ray Crystallography* die adps inklusive dieses Faktors tabelliert sind [26]. Diese Konvention ist historisch bedingt: Mit der Division durch π^2 kürzen sich die Faktoren π aus der Dimension der $\mathbf{q}$-Vektoren und es werden somit Fließkommaoperationen bei der rechnergestützten Datenauswertung eingespart. Der adp (die Dispersion, die mittlere quadratische Auslenkung) $\sigma^2_{\mathbf{n}}$ in Richtung eines beliebigen normierten Vektors $\mathbf{n}$ ergibt sich aus $\sigma^2_{\mathbf{n}} = \langle (\Delta\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{n})^2 \rangle$ und demzufolge gilt

$$\sigma^2_{\mathbf{n}} = \mathbf{n}^t \mathbf{U}_j \mathbf{n}. \tag{2.19}$$

Bei den in dieser Arbeit oftmals angegebenen adp-Amplituden handelt es sich um die Quadratwurzel aus dem adp, also um $\sigma_{\mathbf{n}}$. Die Bestimmung der Dispersionsmatrix $\mathbf{U}_j$ in einem beliebigen Koordinatensystem erfordert die Bestimmung von sechs Elementen. Da die Matrix aber durch eine geeignete Hauptachsentransformation diagonalisiert werden kann, sind bei geeigneter Wahl eines individuellen Koordinatensystems für jedes Atom maximal drei Parameter zu bestimmen. Weichen diese drei Parameter nicht signifikant voneinander ab, so sollte ein einzelner Parameter verwendet werden, der sich als Mittelwert der Diagonalelemente ergibt:

$$U_j = \frac{1}{3}\mathrm{Sp}(\mathbf{U}_j) \tag{2.20}$$

(die Spur einer Matrix ist invariant unter orthogonalen Transformationen zwischen verschiedenen kartesischen Koordinatensystemen).

In dem Programmpaket *fit* ist das Ausgangskoordinatensystem für die Dispersionsmatrix das kubische Koordinatensystem, welches die Einheitszelle des Substrates aufspannt; der Exponent in Gleichung 2.18 lautet $\mathbf{q}_k^t \mathbf{U}_k \mathbf{q}_k$ (Index k für kubisch, der Index j für das jeweilige Atom wurde fallen gelassen). Soll die bereits mehrfach erwähnte Transformation der Dispersionsmatrix erfolgen, so erfordert dies ebenfalls eine Transformation des Impulsübertrages. Soll z.B. die Dispersionsmatrix in Oberflächenkoordinaten als $\mathbf{U}_O$ angegeben werden, so lautet der Exponent in Gleichung 2.18 (Matrizen zur Transformation reziproker Koordinaten sind mit einem hochgestellten Stern gekennzeichnet, zu Koordinatentransformationen siehe Anhang B): $\mathbf{q}_O^t \mathbf{U}_O \mathbf{q}_O = (T^\star_{k\to O}\mathbf{q}_k)^t \mathbf{U}_O (T^\star_{k\to O}\mathbf{q}_k) = \mathbf{q}_k^t T^{\star^t}_{k\to O} \mathbf{U}_O T^\star_{k\to O} \mathbf{q}_k = \mathbf{q}_k^t T_{O\to k} \mathbf{U}_O T^\star_{k\to O} \mathbf{q}_k$. Trotz der etwas umständlichen Nomenklatur sollte zu erkennen sein, daß dieses Ergebnis auch ohne Ableitung hätte sofort hingeschrieben werden können:

$$\mathbf{U}_k = T_{O\to k} \mathbf{U}_O T^\star_{k\to O}, \quad \mathbf{U}_O = T_{k\to O} \mathbf{U}_k T^\star_{O\to k}. \tag{2.21}$$

Um die Bedeutung der adp-Werte ohne weitere Berechnungen besser einschätzen zu können, bietet es sich zumindest bei der Bestimmung von zwei adp-Werten entlang zueinander orthogonaler Richtungen an, stattdessen eine Transformationsmatrix mit orthonormierten Zeilen- und Spaltenvektoren und demzufolge $\det(T_{k\to O}) = 1$ zu verwenden.

Zusammenfassend beschreibt die Dispersionsmatrix **U** gemäß Gleichungen 2.17 und 2.18 die sich aus einer zeitlichen und räumlichen Mittelung ergebenden mittleren quadratischen Abweichungen eines Atomes von seiner mittleren Position. Bei der Ableitung wurde angenommen, daß diese Abweichungen normalverteilt und für verschiedene Atome unkorreliert sind. Die Elemente der Dispersionsmatrix werden *atomic displacement parameter* genannt. Häufig sind nicht alle adp-Werte signifikant und es genügen ein einzelner isotroper adp oder zwei adps entlang ausgezeichneter Achsen. Letzteres erfordert eine Koordinatentransformation (sozusagen Hauptachsentransformation) gemäß Gleichung 2.21. Als adp-Amplitude wird die Quadratwurzel aus dem Wert des adps bezeichnet.

2.2 Pattersonfunktion und Differenzelektronendichte

Bei der SXRD-Datennahme werden Intensitäten gemessen, welche um die in Anhang D beschriebenen Korrekturfaktoren bereinigt proportional zum Betragsquadrat der Strukturfaktoren sind. Da die Phase der Strukturfaktoren nicht bekannt ist, kann die streuende Elektronendichteverteilung durch eine inverse Fouriertransformation der Meßdaten nicht bestimmt werden. Mit Hilfe gewisser Grundannahmen, z.B. daß in der Probe kompakte streuende Objekte mit positiver reeller Elektronendichte – also Atome – vorliegen, können mögliche Sätze von Phaseninformationen bestimmt werden. Diese sogenannten direkten Methoden gehören zu den Standardverfahren der dreidimensionalen Kristallographie zur Bestimmung von Kristallstrukturen. An der Übertragung auf Oberflächendatensätze wird gearbeitet [25, 27]. Probleme entstehen hierbei unter anderem durch die geringere Anzahl der Meßdaten im Vergleich zur Anzahl der zu bestimmenden Parameter, durch den höheren relativen Fehler der Meßdaten und durch die fehlende Periodizität senkrecht zur Oberfläche. Informationen über interatomare Vektoren können jedoch auch für Oberflächen aus der Pattersonfunktion gewonnen werden, welche sich modellunabhängig direkt aus den Meßdaten ergibt. Jeder Vektor vom Ursprung zu einem der Maxima der Pattersonfunktion entspricht einem interatomaren Vektor der zu bestimmenden Struktur.

Da die Analyse der Pattersonfunktion auch in dieser Arbeit für die Systeme Si(001)-(4×3)-In (Kapitel 4) und Si(111)-(4×1)-In (Kapitel 7) wichtige Hinweise ergab, wird die verwendete projizierte Pattersonfunktion im folgenden dargestellt. Es wird weitgehend Warren [3], Feidenhans'l [6], Moritz und Meyerheim [28] und Bohr *et al.* [29] gefolgt.

Die Pattersonfunktion ist definiert als Autokorrelationsfunktion der Ladungsdichte:

$$P(\mathbf{r}) \equiv \int_V \rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}+\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'. \tag{2.22}$$

Setzt man für die Ladungsdichte ihre Fourierreihe mit den Strukturfaktoren als Koeffizienten ein

$$\rho(x,y,z) \propto \sum_{h,k,l} F_{hkl} \exp\left(-2\pi\left(hx+ky+lz\right)\right),$$

so ergibt sich die Summendarstellung

$$P(x,y,z) \propto \sum_{h,k,l} |F_{hkl}|^2 \cos\left(2\pi\left(hx+ky+lz\right)\right). \tag{2.23}$$

Neben der Berechnung von Schnitten durch diese dreidimensionale Pattersonfunktion ist die Berechnung der Projektion in die Oberflächenebene von besonderer Bedeutung. Die in die Oberflächenebene projizierte Elektronendichte ergibt sich aus

$$\rho(x,y,z=0) = \int \rho(\mathbf{r}) dr_z \propto \sum_{h,k,l=0} F_{hkl} \exp\left(-2\pi\left(hx+ky\right)\right). \tag{2.24}$$

Die Pattersonfunktion dieser Ladungsdichte berechnet sich zu

$$P(x,y) \propto \sum_{h,k,l=0} |F_{hkl}|^2 \cos\left(2\pi\left(hx+ky\right)\right). \tag{2.25}$$

Zur Berechnung dieser Projektion werden nur die *in-plane* Reflexe mit $l \approx 0$ benötigt, nicht ein vollständig dreidimensionaler Datensatz mit sehr vielen Beugungsgitterstäben wie dies in Gleichung 2.23 der Fall ist. In der Natur der Projektion liegt es, daß dominante Maxima der Pattersonfunktion auf interatomaren Vektoren des Substrates beruhen. Üblicherweise werden jedoch nicht alle, sondern nur die gebrochenzahlig indizierten *in-plane* Reflexe zur Berechnung der projizierten Pattersonfunktion (Gleichung 2.25) herangezogen. Die ganzzahlig indizierten Reflexe enthalten die Strukturinformation „modulo einer Einheitszelle“. An einem Beispiel anders formuliert: Die x-Position eines Atomes ist bei ausschließlicher Analyse der ganzzahlig indizierten Reflexe aufgrund der x-Abhängigkeit des Strukturfaktors über $\exp(2\pi hx)$ nur bis auf ein ganzzahliges Vielfaches von 1 bestimmt. Durch das Weglassen der ganzzahlig indizierten Reflexe bei der Summation in Gleichung 2.25 wird demzufolge die Pattersonfunktion der über alle (1×1)-Einheitszellen gemittelten Elektronendichte von der vollständigen Pattersonfunktion abgezogen. Hierdurch entstehen zwar Minima mit negativen Werten, aber keine neuen Maxima. Es kann für die verbleibenden Maxima allerdings ein leichtes Verschieben ihrer Position durch Abziehen eines starken, benachbarten Maximums auftreten. Die Maxima der projizierten Pattersonfunktion, berechnet aus den gebrochenzahlig indizierten Reflexen, entsprechen also zumindest in guter Näherung interatomaren Vektoren zwischen Atomen, deren Position von der über alle (1×1)-Einheitszellen gemittelten Position abweicht. Diese Information ist oftmals sehr hilfreich bei der Entwicklung von Ausgangsmodellen für die Analyse der SXRD-Daten.

Die verschiedenen Möglichkeiten, die sich bei der Berechnung von Pattersonfunktionen ergeben, sollen an dem Beispiel der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion erläutert werden. Ausführlich wird das System in Kapitel 4 beschrieben. Für die folgende Diskussion ist nur die Symmetrie der Oberflächenrekonstruktion von Bedeutung: Die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion weist p2mm-Symmetrie mit zwei Spiegellinien auf und es existieren auf der Oberfläche entsprechend der p2mm-Symmetrie des Si(001)-Substrates zwei um 90° zueinander gedrehte Rotationsdomänen. In Abbildung 2.3 werden Konturliniendarstellungen der Pattersonfunktion gezeigt. Bei negativen Werten werden

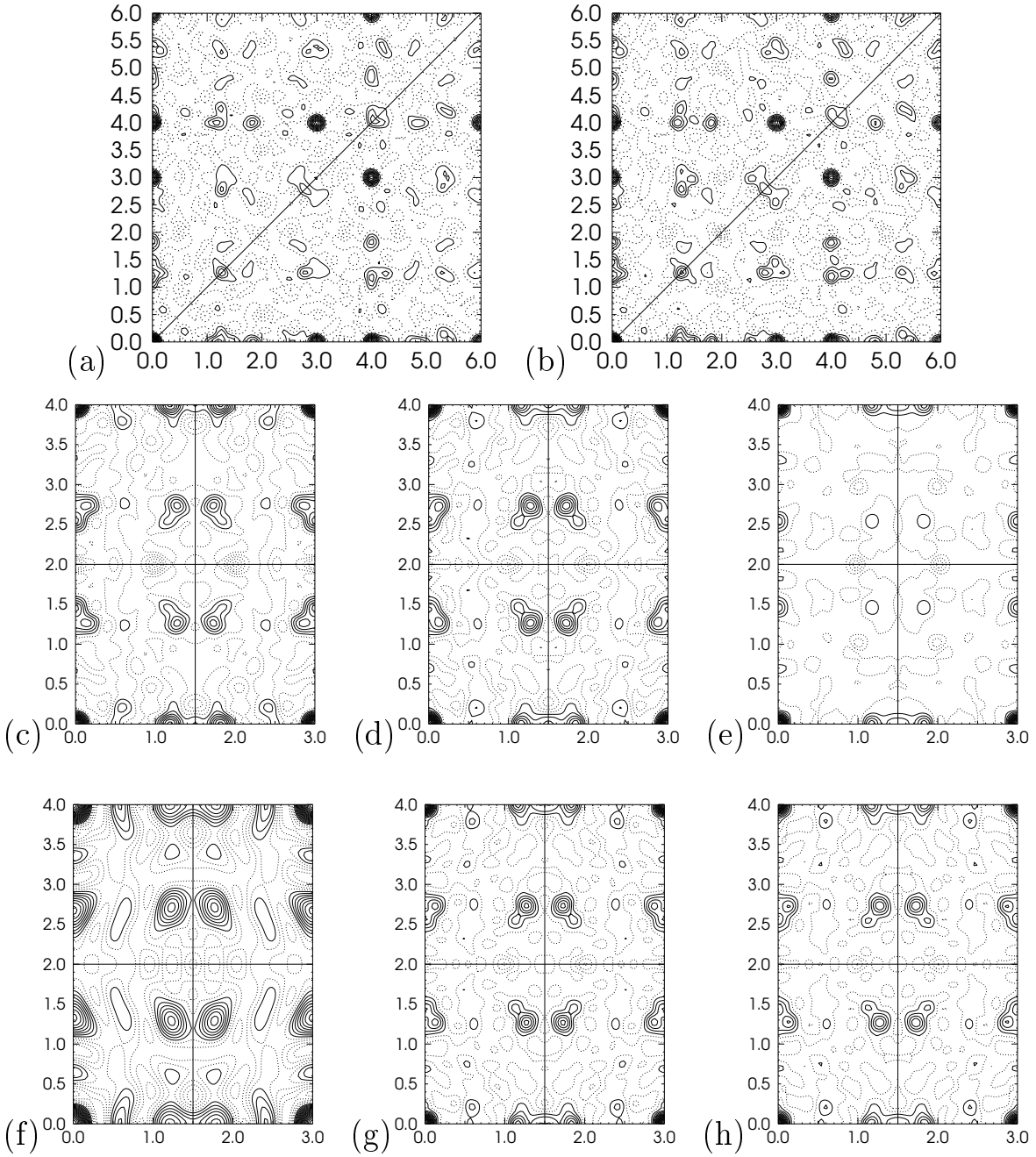


Abbildung 2.3: Pattersonfunktionen der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion. Abgebildet sind Konturliniendarstellungen der Pattersonfunktion, wobei die Höhe der Maxima bei (0,0) auf den gleichen Wert skaliert ist. Bei negativen Werten werden gestrichelte Konturlinien verwendet. Die Achsen sind in Oberflächenkoordinaten skaliert. Ausführliche Erläuterungen werden im Text gegeben. Eine Kurzbeschreibung (f. steht für gebrochenzahlig indizierte und i. für ganzzahlig indizierte Reflexe): (a) projiziert, zwei Domänen, f. und i. Meßdaten (b) projiziert, zwei Domänen, f. Meßdaten (c) projiziert, eine Domäne, f. Meßdaten (d) projiziert, eine Domäne, berechnete f. Intensitäten (e) Schnitt bei $z = 0$, eine Domäne, viele berechnete f. Intensitäten (f), (g) und (h) projiziert, eine Domäne, berechnete f. Intensitäten mit (f) $|h|, |k| \leq 2$, (g) $|h|, |k| \leq 5$ und (h) $|h|, |k| \leq 10$.

gestrichelte Konturlinien verwendet. Die Achsen sind in Oberflächenkoordinaten skaliert. In Abbildung 2.3(a) ist die projizierte Pattersonfunktion dargestellt, wie sie sich aus den *in-plane* Meßdaten bei Anwendung der Symmetrieoperationen unter der Annahme gleich großer Rotationsdomänen ergibt. Da es sich um die Überlagerung zweier (4×3)-Domänen handelt, hat die Einheitszelle die Breite des kleinsten gemeinsamen Vielfachen von drei und vier, also zwölf. Aufgrund der Inversionssymmetrie, welche definitionsgemäß jede Pattersonfunktion aufweist, ergibt sich die gesamte (12×12)-Einheitszelle aus der aus Platzgründen nur abgebildeten (6×6)-Einheitszelle. In (b) sind im Gegensatz zu (a) die ganzzahlig indizierten Reflexe bei der Berechnung weggelassen worden. In diesem Beispiel treten keine signifikanten Änderungen in den Positionen der Maxima auf. Ein Grund hierfür ist, daß Indium Röntgenstrahlung deutlich stärker streut als Silizium und daher auch in (a) der überwiegende Anteil der Informationen von interatomaren Vektoren zwischen Indiumatomen stammt. Zur Berechnung der projizierten Pattersonfunktion in (c) wurden im Gegensatz zu (b) die gebrochenzahlig indizierten Reflexe nur einer Rotationsdomäne verwendet. Die Maxima dieser Pattersonfunktion sind direkt interatomaren Abständen in der Rekonstruktion zuzuordnen. Eine nähere Diskussion erfolgt in Kapitel 4 im Zusammenhang mit Abbildung 4.4. In (d) wurden die berechneten Intensitäten statt der Meßdaten verwendet. Da die berechneten Intensitäten die gemessenen gut wiedergeben, sind demzufolge auch die zugehörigen Pattersonfunktionen in (c) und (d) sehr ähnlich. In (e) ist statt der projizierten Pattersonfunktion ein Schnitt durch die dreidimensionale Pattersonfunktion bei $z = 0$ dargestellt. Die positiven Maxima entsprechen interatomaren Vektoren zwischen Indiumatomen, welche die gleiche z-Position einnehmen. Abbildung (e) beruht auf einer weitaus größeren Anzahl berechneter Reflexe, als Meßdaten vorliegen. In (f), (g) und (h) sind projizierte Pattersonfunktionen dargestellt. Verwendet wurden berechnete Intensitäten mit (f) $|h|, |k| \leq 2$, (g) $|h|, |k| \leq 5$ und (h) $|h|, |k| \leq 10$. Es ist deutlich zu sehen, daß das Hinzunehmen höherer Fourierkomponenten von (g) nach (h) die Pattersonfunktion kaum verändert, wohingegen das Hinzunehmen der Reflexe mit h- und k-Werten zwischen zwei und fünf beim Übergang von (f) nach (g) einen signifikanten Einfluß auf das Aussehen der Pattersonfunktion hat. Bei der Datennahme sollten also möglichst alle Reflexe mit kleinen h- und k-Werten gemessen werden, um alle signifikanten Informationen zu erhalten.

Ein weiteres Hilfsmittel bei der SXRD-Datenauswertung ist die Berechnung der Differenzelektronendichte. Es handelt sich hierbei um die Differenz zwischen der Elektronendichte im Strukturmodell und der Elektronendichte, wie sie sich aus den Meßdaten ergibt. Um letztere berechnen zu können, wird angenommen, daß die Phaseninformation, welche sich aus dem Strukturmodell ergibt, die nicht bekannte Phaseninformation der Meßdaten ausreichend annähert. Wird in Gleichung 2.24 der Strukturfaktor getrennt nach Amplitude und Phase gemäß $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\varphi_{hkl})$ eingesetzt, so ergibt sich unter Ausnutzung von $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

$$\rho(x, y, z = 0) \propto \sum_{h,k,l=0} |F_{hkl}| \cos\left(2\pi(hx + ky) - \varphi_{hkl}\right).$$

Mit der Näherung, daß die experimentelle Phaseninformation ausreichend durch die Phaseninformation aus dem Strukturmodell approximiert wird, ergibt sich die Differenz

zwischen realer Elektronendichte und der Elektronendichte im Strukturmodell zu:

$$\begin{aligned}\Delta\rho(x,y,z=0) &\equiv \rho_{\text{exp.}}(x,y,z=0) - \rho_{\text{Modell}}(x,y,z=0) \\ &\propto \sum_{h,k,l=0} \left(|F_{\text{exp.},hkl}| - |F_{\text{Modell},hkl}|\right) \cos\left(2\pi(hx+ky) - \varphi_{hkl}\right).\end{aligned} \tag{2.26}$$

Die Berechnung der Differenzelektronendichte kann unter Umständen wichtige Hinweise auf fehlende oder überzählige Atome in einem Strukturmodell liefern. Bei der Bestimmung komplexer Rekonstruktionen mit großen Einheitszellen ist sie jedoch erfahrungsgemäß wenig hilfreich.

2.3 Die Keating Analyse

Keating schlug im Jahre 1966 ein zweiparametriges Modell zur Ableitung der elastischen Energie der kovalent gebundenen Kristalle Diamant, Silizium und Germanium in Abhängigkeit von Verschiebungen auf atomarer Ebene vor [30]. Dieses Modell wurde unter der Grundvoraussetzung abgeleitet, daß die elastische Energie invariant gegenüber Translations- und Rotationsoperationen entsprechend der Symmetrie des Kristalles sein muß. Die beiden Modellparameter lassen sich aus den elastischen Konstanten des Kristalles berechnen. Das Keating-Modell ist sehr gut geeignet, um bei der SXRD-Datenanalyse die Relaxationen im Elementhalbleitersubstrat zu beschreiben. Obwohl das Modell streng genommen nur im Volumen der erwähnten Elemente gültig ist, ist es zusätzlich gut geeignet, um bei weitgehend kovalent gebundenen Strukturen sinnvolle Anfangspositionen für die Datenanalyse zu ermitteln. Wenn in dieser Arbeit von einer Keating-Analyse die Rede ist, so ist die Minimierung der elastischen Energie nach der hier vorgestellten Formel gemeint.

Eine Erweiterung der Keating-Formel für die elastische Energie nach Pedersen [31, 32] mit der zusätzlichen Erweiterung, daß die Parameter α_i und β_i des Modelles elementspezifisch sind, lautet:

$$\begin{aligned}E &= \sum_{\text{alle Bindungen } ij} \frac{\alpha_i + \alpha_j}{2} \left(\mathbf{r}_{ij}^2 - (c_i + c_j)^2\right)^2 + \\ &\quad \sum_{\text{alle Bindungswinkel } ijk} \beta_i \left(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik} + w(c_i + c_j)(c_i + c_k)\right)^2 \quad \text{mit} \quad w = \frac{1}{3}.\end{aligned} \tag{2.27}$$

Hierbei ist $\mathbf{r}_{ij}$ der Vektor von dem i-ten zu dem j-ten Atom und c_i der kovalente Radius des i-ten Atomes. Ist nur ein Element vorhanden, so reduziert sich diese Formulierung zu der ursprünglichen Formel

$$E = \alpha \sum_{\text{alle Bindungen}} \left(\mathbf{r}_{ij}^2 - r_0^2\right)^2 + \beta \sum_{\text{alle Bindungswinkel}} \left(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik} + \frac{1}{3} r_0^2\right)^2$$

mit r_0 der kovalenten Bindungslänge der Atome. Die erste Summe über alle Bindungen beschreibt Abweichungen von der idealen kovalenten Bindungslänge, die zweite beschreibt Abweichungen von dem idealen Bindungswinkel. Da ein nicht normalisiertes

Skalarprodukt verwendet wird, tragen Abweichungen von den idealen Bindungslängen auch einen Anteil zur zweiten Summe bei. Es wird bei der Summation über alle Bindungswinkel ausgenutzt, daß für den idealen Tetraederwinkel der Atome in einem Kristall mit Diamantstruktur von 109.47° gilt, daß $\cos(109.47°) = -1/3$ ist. Die Formulierung in Gleichung 2.27 kann also noch weiter verallgemeinert werden, indem der Faktor $w = 1/3$ zu einem atomspezifischen Parameter wird. So sollte zum Beispiel für sp^2-hybridisierte Gruppe-III-Elemente $w = 1/2$ verwendet werden, da der ideale Bindungswinkel für diese Atome 120° beträgt und $\cos(120°) = -1/2$ gilt.

Für die Parameter α und β werden die Werte $\alpha = 0.2009$ eV/Å^4, $\beta = 0.0183$ eV/Å^4 für Silizium und $\alpha = 0.1614$ eV/Å^4, $\beta = 0.0132$ eV/Å^4 für Germanium verwendet [31, 32]. Kommt es nur auf eine Optimierung der Atompositionen und nicht auf den absoluten Wert der elastischen Energie an, so ist nur das Verhältnis α/β von Bedeutung. Die Verallgemeinerung der Keating-Formel auf beliebige kovalent gebundene Materialien inklusive der willkürlichen Festlegung der notwendigen Parameter für diese Materialien ist für die Bestimmung der Atompositionen in einem Ausgangsmodell unproblematisch, da die endgültigen Atompositionen durch Analyse der Meßdaten bestimmt werden. Da die Keating-Formel für die Relaxationen im Substrat von Silizium- und Germaniumkristallen zu Totalenergierechnungen vergleichbare Ergebnisse liefert [31, 32], ist es sinnvoll, eine Keating-Analyse für die Substratrelaxationen als kritischen Test für das Ergebnis einer Strukturbestimmung anzuwenden. Weiterhin hat es sich bewährt, bei der anfänglichen Suche nach dem richtigen Strukturmodell statt einer reinen χ^2-Minimierung eine Minimierung der Funktion $\chi^2 + kE_{\text{Keating}}$ mit z.B. $k = 0.1$/eV durchzuführen. Extrem unphysikalische Bindungslängen und Winkel in der Oberflächenrekonstruktion sind an einer hohen Keating-Energie zu erkennen. Umgekehrt ist leicht zu erkennen, daß diese unsinnigen Verschiebungen einen relevanten Beitrag zur χ^2-Minimierung leisten, da trotz der Erhöhung der elastischen Energie eine Minimierung der Summe $\chi^2 + kE_{\text{Keating}}$ erzielt wurde. Unsinnige Relaxationen im Substrat werden weitgehend verhindert. Für die endgültige Strukturverfeinerung sollte der Keating-Anteil dann entweder vollständig fallen gelassen werden oder ein sehr geringer Anteil für die Substratatome gewählt werden, um die Ergebnisse der Datenanalyse nicht zu verfälschen. Das Keating-Modell kann nicht zum Auffinden neuer Strukturmodelle genutzt werden. Eine Keating-Analyse erfordert eine ungefähre Festlegung der Atompositionen und eine Definition aller Bindungen sowie der idealen Bindungsradien und -winkel – also letztendlich aller grundlegenden Parameter eines Strukturmodelles.

Zusammenfassend hat sich das Keating-Modell als Werkzeug bei der Strukturfindung bewährt. Die präzise Berechnung aller Atompositionen entsprechend einer Totalenergieminimierung kann nicht Ziel der Anwendung des Keating-Modelles sein. Andererseits ist aber die Übereinstimmung der berechneten mit den realen Atompositionen im allgemeinen so gut, daß für die SXRD-Messungen eine Vorhersage besonders intensiver und stark modulierter Überstrukturgitterstäbe möglich ist, falls das Strukturmodell in den Grundzügen vor der Messung bekannt ist. Dies wurde z.B. für die Systeme Ge(111)/Sn (Kapitel 6) und Si(001)-(2×1)-H [19] durchgeführt. Speziell für Si(001)-(2×1)-H wurde eine auch quantitativ beachtliche Übereinstimmung zwischen den mit Keating-Analyse und SXRD-Messungen bestimmten Atompositionen gefunden. Dies erklärt sich dadurch, daß alle Siliziumatome wie im Substrat sp^3-hybridisiert vorliegen

und eine Keating-Analyse für das Substrat hervorragende Ergebnisse liefert.

Kapitel 3

Technische Grundlagen

Nach der Beschreibung der allgemeinen theoretischen Grundlagen im vorherigen Kapitel werden in den folgenden Abschnitten die technischen Grundlagen der SXRD-Datennahme und Auswertung beschrieben. Dies sind das Diffraktometer am HASYLAB Meßplatz BW2, die neu konstruierte UHV-Tieftemperaturkammer und das Programmpaket *fit* zur Datenanalyse und -darstellung. Um den Überblick über die einzelnen Abschnitte der beiden grundlegenden Kapitel und die zugehörigen Darstellungen im Anhang zu erleichtern, wird nachfolgend mit einer Beschreibung einer typischen Strukturbestimmung durch Oberflächenröntgenbeugungsmessungen begonnen.

3.1 Allgemeine Vorgehensweise bei einer SXRD-Strukturbestimmung

Die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Proben wurden von J. H. Zeysing und G. Falkenberg unter UHV-Bedingungen präpariert und mit Hilfe von RHEED-, LEED- und STM-Messungen untersucht. Eine auf diese Weise charakterisierte Probe wird unter UHV in eine transportable Kammer mit hemisphärischem Berylliumfenster transferiert. Die Kammer verfügt über eine eigene Ionen-Getterpumpe zum Aufrechterhalten des UHV nach Schließen des Schieberventiles zur Präparationskammer. Zusätzlich zu den zwei vorhandenen Transportkammern wurde im Rahmen dieser Arbeit eine weitere UHV-Kammer für Tieftemperaturmessungen entwickelt (siehe Abschnitt 3.3). Die Transportkammer wird zum Meßplatz BW2 am HASYLAB gefahren und an das dortige Diffraktometer (siehe Abschnitt 3.2) nach dessen Justage montiert. Da das hemisphärische Berylliumfenster im optischen Bereich undurchlässig ist, muß die Justage der Probe bereits mit Synchrotronstrahlung (im allgemeinen 8-10 keV) unter Ausnutzung der Totalreflexion des Strahles an der Probenoberflächen bei kleinen Einfallswinkeln erfolgen. In Abhängigkeit von der Dichte der Probe und der Energie der Synchrotronstrahlung liegt der kritische Winkeln für Totalreflexion im allgemeinen im Bereich von 0.15 bis 0.50°. An der vollständig justierten und mit Hilfe von Substratreflexen (sogenannten Bragg-Punkten, siehe Abschnitt 2.1.1) kristallographisch orientierten Probe werden nun typischerweise nach einigen Messungen zur allgemeinen Charakterisierung sogenannte *in-plane* Messungen vorgenommen. Hierbei handelt es sich um die Mes-

sung von Reflexen, deren Impulsübertrag nur eine sehr geringe Komponente senkrecht zur Oberfläche hat. Anschließend werden Grund- und Überstrukturgitterstäbe vermessen, um die vollständige dreidimensionale Strukturinformation zu erhalten (siehe Abschnitt 2.1.3). Während der Messung wird durch die regelmäßig wiederholte Messung eines sogenannten Standardreflexes die Qualität der Probe überwacht. Liegt vor der SXRD-Untersuchung bereits ein Strukturmodell vor, so erlaubt bei Halbleiterproben eine Berechnung der Intensitäten entlang der Beugungsgitterstäbe basierend auf einer einfachen Minimierung der elastischen Energie der Struktur (siehe Abschnitt 2.3) eventuell ein gezielteres Vorgehen bei der Messung der Beugungsgitterstäbe.

Gemessen wird die integrierte Intensität der Reflexe, welche bereinigt um Korrekturfaktoren (siehe Anhang D) proportional zu dem Betragsquadrat der berechneten Strukturfaktoren ist. Vor der Datenanalyse werden mehrfach gemessene und symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt (siehe Anhang E). Durch diese Datenmittelung wird der systematische Fehler bestimmt, welcher sich zusätzlich zu dem rein statistischem Meßfehler aufgrund der Poissonstatistik ergibt. Der erste Schritt der Datenanalyse ist dann üblicherweise die Berechnung der Pattersonfunktion (siehe Abschnitt 2.2), welche modellunabhängig Informationen über wichtige interatomare Vektoren enthält. Mit Hilfe der Informationen aus der Pattersonfunktion und auch aufbauend auf den Ergebnissen aus Messungen mit anderen Methoden wie z.B. STM, werden mit dem entwickelten Programmpaket *fit* (siehe Abschnitt 3.4) Strukturmodelle entworfen. Diese Modelle werden in Bezug auf eine möglichst gute Wiedergabe der Meßdaten durch die berechneten Daten optimiert. Dies geschieht durch die Minimierung einer gof-Funktion wie z.B. des χ^2 (siehe Anhang F). Das Neu- und Weiterentwickeln von Strukturmodellen und deren Optimierung ist üblicherweise der zeitaufwendigste Teil der Strukturbestimmung, wird aber durch das neue Programmpaket wesentlich vereinfacht und beschleunigt. Bei einem ausreichenden Umfang des Datensatzes im Verhältnis zu den zu bestimmenden Parametern ist erfahrungsgemäß davon auszugehen, daß es nur ein physikalisch sinnvolles Strukturmodell gibt, welche die Meßdaten angemessen beschreibt. Ist dieses gefunden worden, so werden in der abschließenden Modellverfeinerung noch einmal Überprüfungen der globalen Konvergenz bei der gof-Funktionsminimierung und z.B. eine detailliertere Analyse der adps (siehe Abschnitt 2.1.4) vorgenommen. Auch sollte die Signifikanz der Parameterwerte, daß bedeutet vor allem ihre Ungenauigkeit, bestimmt werden (siehe Anhang G). Werden Messung und Datenanalyse sorgfältig durchgeführt, so wird die Oberflächenröntgenbeugung ihrem Anspruch gerecht, als Erweiterung der herkömmlichen Kristallographie unter Verwendung von Volumenproben, eine eindeutige, präzise, dreidimensionale Strukturbestimmung von Oberflächenrekonstruktionen zu gestatten.

3.2 Das *z-axis* Diffraktometer am Meßplatz BW2

Bei dem Diffraktometer am HASYLAB Meßplatz BW2 handelt es sich um ein sogenanntes *z-axis* Diffraktometer. Dies ist ein Vierkreis-Diffraktometer (genauer ein Sechskreisdiffraktometer, bei dem die zwei Freiheitsgrade des Probengoniometers nur zur Justage benutzt werden), dessen Geometrie besonders gut für Oberflächenröntgenbeu-

gungsmessungen geeignet ist. Das gesamte Diffraktometer befindet sich zur Strahlungsabschirmung in einer Hütte aus Aluminium-Blei-Aluminium-Sandwichplatten. Die Steuerung des Diffraktometers erfolgt rechnergestützt. In diesem Abschnitt wird dargestellt, welche Freiheitsgrade in Form von Motoren zur Bewegung von Teilen der Meßapparatur vorhanden sind. Die *wiggler*-Strahlungsquelle BW2 mit dem dort installierten Siliziumdoppelkristallmonochromator und den weiteren optischen Elementen wird von Drube *et al.* in [33] beschrieben. Die dort erwähnte Fokussierung durch Biegen des zweiten Monochromatorkristalles ist mittlerweile als Standardeinrichtung vorhanden.

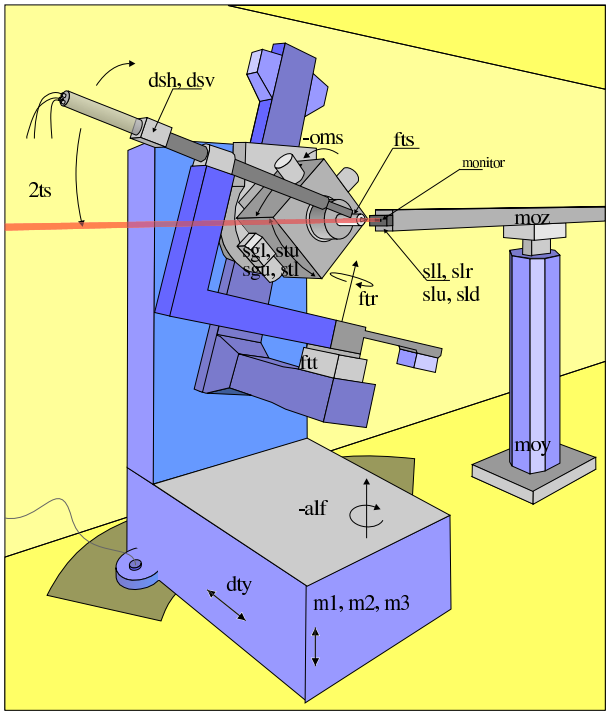


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Diffraktometers am Meßplatz BW2 (abgeänderte Version des Originales aus [34]). Die Probe wird mit ihrer Oberfläche vertikal auf das Goniometer montiert. Eine Photographie der UHV-Tieftemperaturkammer montiert auf dem Goniometer ist in Abbildung 3.2 auf Seite 28 zu sehen. Erläuterungen im Text.

In Abbildung 3.1 ist das Diffraktometer am Meßplatz BW2 schematisch dargestellt. Die eingezeichneten Motoren lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Motoren zur Justage und Definition von Schlitzgrößen, und Motoren, die die notwendigen Freiheitsgrade zur Bewegung im reziproken Raum während der Messung liefern. Die Bewegung im reziproken Raum erfolgt über die Einstellung des Einfallswinkels (`alf` für α, Drehung des gesamten Diffraktometers inklusive Probe und Detektor), die Drehung der Probe (`oms` für ω), die Drehung des Detektorarmes in der Ebene der Probe (`2ts` für $2\Theta_{\text{in-plane}}$) und die Drehung des Detektorarmes senkrecht zur Probe (`ftr` für *flight tube rotation*). Dies sind vier Freiheitsgrade. Üblicherweise wird bei festem Einfallswinkel `alf` gemessen, so daß sich eine eindeutige Zuordnung zwischen den reziproken Koordinaten und den verbleibenden Freiheitsgraden `oms`, `2ts` und `ftr` ergibt.

Der einfallende Strahl wird durch ein Schlitzsystem vor dem Monochromator (nicht dargestellt) und einem Schlitzsystem möglichst nahe der Probe direkt vor der Ionisationskammer zur Bestimmung der Intensität des einfallenden Strahles (dem sogenannten *monitor*) bestimmt. Die Schlitze direkt vor dem *monitor* bestehen aus vier unabhängigen Backen (`sll`, `slr`, `slu` und `sld` für *slit left, right, up, down*). Das gesamte Schlitzsystem mit dem *monitor* kann horizontal (`moy`) und vertikal (`moz`) um den Strahl zentriert werden.

Damit die gemeinsame Drehachse der Probenrotation `oms` und der Detektorrotation `2ts` auf der Höhe des einfallenden Strahles liegt, kann die Höhe des gesamten Diffraktometers durch das gemeinsame Verfahren von drei Motoren (`m1`, `m2` und `m3`) variiert werden. Die Drehachse der zweiten Detektorrotation (`ftr`) kann durch Verfahren des gesamten Detektorarmes senkrecht zur Probenoberfläche (`ftt` für `flight tube translation`) horizontal auf die Position des Strahles gebracht werden.

Die Probe sitzt auf einem xy-Translationsschlitten kombiniert mit einem Goniometer. Die beiden Probentranslationen `stl` und `stu` (*sample translation lower* und *upper*) ermöglichen die Zentrierung der Probe im einfallenden Strahl. Die beiden Goniometerfreiheitsgrade `sgl` und `sgu` (*sample goniometer lower* und *upper*) dienen dazu, die Probe so auszurichten, daß sie bei einem Einfallswinkel von `alf`=0° parallel zum einfallenden Strahl ist. Damit die Probe bei einem Einfallswinkel von 0° die Hälfte des einfallenden Strahles abschattet und somit bei einem Einfallswinkel größer 0° der einfallende Strahl genau die Probenmitte trifft, kann das gesamte Diffraktometer inklusive Probe und Detektor mit dem Motor `dty` (*diffractometer translation y*) vor- und zurückbewegt werden. Damit die Drehachse der Detektorrotation weiterhin auf der Höhe des Strahles ist, muß jeder Änderung von `dty` eine betragsmäßig gleiche Änderung der Detektortranslation `ftt` in die entgegengesetzte Richtung folgen.

Der detektierte Strahl wird vertikal durch eine Blende nahe der Probe (`fts` für *flight tube slit*) sowie horizontal und vertikal durch ein Schlitzsystem direkt vor dem Detektor definiert (`deh` und `dev` für *detector horizontal* und *vertikal*). Hierdurch ergibt sich, wie für den einfallenden Strahl, welcher ebenfalls durch zwei Schlitzsysteme definiert wird, eine Kollimationsstrecke.

Nach der Justierung des Diffraktometers am Meßplatz BW2 und der zu untersuchenden Probe (näheres in [9]) und dem Festlegen des Einfallswinkels `alf` erfolgt die Bewegung der Motoren `oms`, `2ts` und `ftr` mit *macros*, welche nur die reziproken Koordinaten (h, k, l) als Parameter benötigen. Die benötigten Formeln zur Umrechnung reziproker Koordinaten zu Motorpositionen und umgekehrt zur Berechnung aus diesen werden in Anhang C angegeben.

3.3 Die UHV-Tieftemperaturkammer

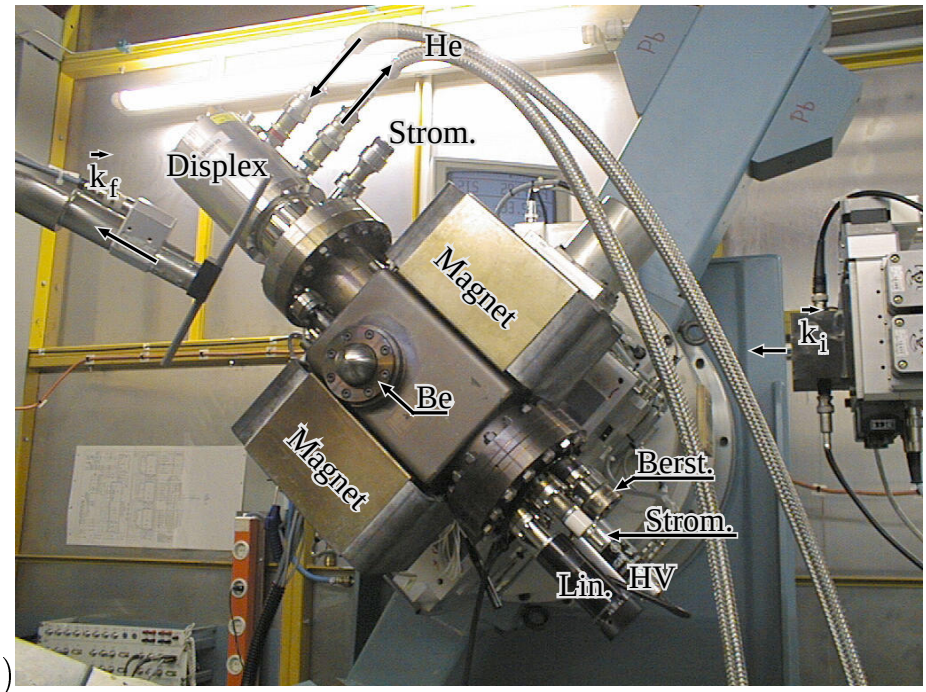
Neben dem im folgenden Abschnitt beschriebenen Programmpaketes *fit* zur SXRD-Datenauswertung wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine UHV-Tieftemperaturkammer entworfen. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, existieren für die Messungen bei Raumtemperatur zwei UHV-Kammern mit hemisphärischem Berylliumfenster, welche den Transfer einer Probe unter UHV-Bedingungen z.B. zum Meßplatz BW2 am HA-

SYLAB erlauben. Oftmals ist es jedoch wünschenswert, Messungen bei variablen Temperaturen durchzuführen. Die Untersuchung von Tieftemperaturphasenübergängen in Oberflächenrekonstruktionen (siehe z.B. Kapitel 6 und 8) und des Einflusses von Substratphasenübergängen auf die Oberflächenrekonstruktion, die exakte Bestimmung von Debye-Waller Faktoren durch temperaturabhängige Messungen und eine allgemeine Reduzierung des Meßuntergrundes durch Abkühlen der Proben werden durch eine UHV-Tieftemperaturkammer ermöglicht. Die grundsätzliche Planung der entwickelten Kammer wurde in enger Zusammenarbeit mit Georg Landmesser von der Ludwig-Maximilians-Universität in München vorgenommen, der ebenfalls eine Tieftemperaturkammer, wenn auch unter teilweise anderen Zielsetzungen, entwickelt hat. Der Erfahrungs- und Meinungsaustausch war für beide Seiten sehr fruchtbar. Die detaillierte Planung der hier vorgestellten Kammer und insbesondere des „Innenlebens“ wurden selbst vorgenommen.

Die entwickelte Tieftemperaturkammer ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Kammer besteht aus einer umgebauten Ionen-Getterpumpe, zu erkennen an den Magneten um die beiden Taschen mit den Titan-Pumpelementen. Die Kühlung erfolgt über die zweistufige Kompression und Expansion von Helium in einem geschlossenen Kreislauf. Das komprimierte Helium strömt über eine flexible Zuleitung vom Kompressor durch den zweistufigen Kühlfinger („Displex“), welcher an einem CF100-Flansch der Pumpe befestigt ist, und über die Rückleitung zurück zum Kompressor. Ein Motor im Displex regelt über eine rotierende Scheibe den Gasfluß; ein Kolben wird allein durch das Heliumgas bewegt. Neben den Heliumanschlüssen befindet sich eine Mehrfach-Stromdurchführung, welche mit der Heizung nahe der Probenhalteraufnahme in der Kammer verbunden ist. Nicht zu sehen ist die um 90° gegenüber der Stromdurchführung nach hinten gedrehte Thermoelementdurchführung, welche an zwei unabhängige Thermoelemente am Probenhalteraufnahmesystem angeschlossen ist. Dem Displex gegenüberliegend befindet sich ein weiterer CF100-Flansch, in dem auf CF16-Kleinflanschen die Stromdurchführung („HV“) für die Pumpenhochspannung, die Lineardurchführung („Lin.“) zur Verriegelung der Probe, eine Berstscheibe („Berst.“) als Sollbruchstelle bei Überdrücken über 1.8 bar und eine weitere Stromdurchführung („Strom.“) für die Probenheizung im Probenhalter (bzw. das Heizen einer Halbleiterprobe durch direkten Strom) montiert sind. Das Schieberventil zum Einschleusen der Proben unter UHV befindet sich auf der Rückseite der Kammer. Dort ist ebenfalls ein Sichtfenster zum Beobachten des Probentransfers in die Kammer angebracht. Der einfallende Strahl („$\vec{k}_i$“) wird durch das Schlitzsystem rechts im Bild definiert, tritt durch das hemisphärische Berylliumfenster („Be“) der Kammer und wird an der Probe gebeugt. Der gebeugte Strahl („$\vec{k}_f$“) passiert zwei weitere Schlitzsysteme und trifft auf den Detektor (nicht mehr im Bild).

Eine technische Herausforderung bei der Entwicklung der Tieftemperaturkammer bestand darin, durch das Diffraktometer bestehende Begrenzungen einzuhalten. Die Distanz vom Goniometerkopf bis zum Drehzentrum der Goniometerwiegen, an dem die Probe sich befinden sollte, beträgt nur 23 cm. Senkrecht zu dieser Achse muß der Abstand vom Drehzentrum der Probenrotation, in dem sich die Probe ebenfalls befinden sollte, bis zum äußersten Punkt der Kammer (dem Displex) unterhalb 40 cm liegen. Die Länge des Displex bis zu seinem kältesten Punkt an der zweiten Kühlstufe beträgt

(a)



(b)

Abbildung 3.2: Die UHV-Tieftemperaturkammer, montiert auf dem Goniometer des Diffraktometers am Meßplatz BW2. (a) Übersichtsaufnahme. Um die Größenordnungen zu verdeutlichen, ist die Höhe des Diffraktometers von ∼2 m markiert. Der Kompressor im Vordergrund verdichtet das Helium für den Kühlprozeß. (b) Nahaufnahme der UHV-Tieftemperaturkammer. Nähere Erläuterungen im Text.

aber bereits ∼48 cm. Der Halbraum vor der Probe muß vollständig frei bleiben, um bei ±180° Probenrotation und bis zu 120° Detektorrotation Messungen vornehmen zu können. Es ist gelungen, diese Limitierungen einzuhalten und dabei den Schwerpunkt der Kammer nahe der Achse der Probenrotation zu halten. Außerdem gelang die Begrenzung des Gesamtgewichtes der Kammer auf ∼40 kg, so daß die Kammer ohne Gegengewicht am Diffraktometer befestigt und frei rotiert werden kann. Durch ein Adapterstück kann die Kammer auch am HASYLAB Meßplatz W1 verwendet werden, an dem ebenfalls SXRD-Messungen möglich sind.

Die Aufnahme für den Probenhalter in der Kammer ist aus sauerstofffreiem, hochleitendem Kupfer. Die Thermoelemente nahe des kältesten Punktes des Displex und nahe des Probenhalter zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit im kalten Zustand dieselbe Temperatur von typischerweise 20 K an. Das Herunterkühlen von Raumtemperatur auf 20 K dauert circa 45-60 Minuten. Beim Ausschalten des Kompressors ist die Temperatur in der Kammer bedingt durch die hohe Wärmekapazität des Kupfermateriales in Displex und Probenhalteraufnahme über einen längeren Zeitraum stabil. Die Temperatur kann durch Gegenheizen mit einer Heizung an der Probenhalteraufnahme und mit einer Heizung im Probenhalter (bzw. bei Halbleiterproben mit Stromfluß durch die Probe) variiert werden. Das Probenhaltersystem ist kompatibel zu dem Standardsystem, welches in unserer Gruppe verwendet wird. Daher können an derselben Probe Tieftemperatur-SXRD-, STM- und XPS-Messungen vorgenommen werden. Das entwickelte System wird sich hervorragend mit dem im Aufbau befindlichen Tieftemperatur-STM ergänzen.

Die Tieftemperaturkammer hat ihre Einsatzfähigkeit bei Messungen an den Systemen Ge(111)/Sn (Kapitel 6), Ge(001)/Pb (Kapitel 8) und Si(111)/Pb [18] bewiesen.

3.4 Das Datenauswertungsprogramm *fit*

Die stabilen und gut auf SXRD-Messungen zugeschnittenen Bedingungen am HASYLAB Meßplatz BW2, die einmalige Möglichkeit in unserer Arbeitsgruppe an derselben Probe STM-, LEED-, RHEED-, XPS- und SXRD-Messungen durchzuführen und die über Jahre gesammelten Erfahrungen haben dazu geführt, daß die gemessenen Datensätze im allgemeinen eine überdurchschnittliche Qualität aufweisen. Die Ergänzung der vorhandenen Meßmethoden durch die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Tieftemperaturkammer und das im Aufbau befindliche Tieftemperatur-STM erschließt zusätzlich eine Vielzahl interessanter Systeme der Untersuchung mit Synchrotronstrahlung. Für die Analyse der immer umfangreicheren Datensätze und die Bestimmung der Parameter einer komplexen Oberflächenrekonstruktion waren die bislang vorhandenen Programme jedoch kaum geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein umfangreiches Programmpaket entwickelt, welches die in den folgenden Kapitel beschriebenen Bestimmungen komplexer Strukturen erst ermöglichte. Dieses Programmpaket namens *fit* wurde einhergehend mit der Auswertung verschiedener SXRD-Datensätze, welche jeweils unterschiedliche Anforderungen stellten, immer weiter verbessert. Es enthält alle Funktionen zur Datenanalyse, Modellierung und -darstellung, welche erfahrungsgemäß benötigt werden und wird auch in anderen Arbeitsgruppen erfolgreich eingesetzt.

Es wurde eine Einführung in die Nutzung des Programmpaketes verfaßt [35] und der Programmcode ist dokumentiert – insbesondere wurde Wert darauf gelegt, daß bei den grundlegenden Routinen die verwendeten Formeln als Kommentar mit angegeben werden, um die Datenmodellierung transparent zu gestalten. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Elemente des Programmpaketes zusammengefaßt. Auf die Kennzeichnung eingetragener Warenzeichen wurde verzichtet.

Das Programmpaket *fit* ist unter den gängigen Betriebssystemen (Unix, VMS, Windows, DOS) einsetzbar. Dies wurde durch die Programmierung in der standardisierten Programmiersprache ANSI-C, Grafikausgabe in PostScript und den Verzicht auf die Einbindung über den ANSI-Standard hinausgehender Programmbibliotheken erreicht. Durch das Zusammenfassen aller Funktionen in einem Paket sind die vielfach benötigten grundlegenden Routinen nur einmal in einer allgemeinen Formulierung implementiert. Hierdurch ist der Programmcode weniger fehleranfällig, die einzelnen Programmteile liefern konsistente Ergebnisse und der Code ist effizienter, kürzer und leichter zu ändern bzw. zu erweitern, als dies bei separaten Programmen der Fall wäre.

Zentrale Bestandteile des Programmpaketes sind naturgemäß die Optimierungsroutinen, welche dazu dienen, den bestmöglichen Satz von Parametern zur Wiedergabe der Meßdaten zu finden. Hierzu stehen zwei verschiedene Algorithmen zur Verfügung. Der in Anhang H beschriebene Levenberg-Marquardt-Algorithmus ist der Standard der *least square* Optimierung und kommt auch in *fit* zum Einsatz. Es hat sich jedoch bei der Programmentwicklung herausgestellt, daß ein einfacher und robuster *grid search* diesem Algorithmus überlegen ist. Robust bedeutet in diesem Zusammenhang, daß mit großer Wahrscheinlichkeit und möglichst unabhängig von der Ausgangskonfiguration der Parameterwerte Konvergenz erreicht wird. In einem *grid search* werden die einzelnen Parameter nacheinander in jeweils mehreren diskreten Schritten optimiert. Wird ein Minimum der zu optimierenden Funktion (häufig die χ^2-Funktion, siehe Anhang F) gefunden, so wird eine quadratische Interpolation gemäß Gleichung G.3 in Anhang G durchgeführt (zu den Optimierungsalgorithmen siehe auch Bevington und Robinson [36]). Im Gegensatz zum Levenberg-Marquardt-Algorithmus ist der *grid search* Algorithmus ohne spezielle Anpassungen zur Optimierung einer Vielzahl von Funktionen geeignet. Insbesondere ist auch eine Keating-Analyse und eine kombinierte χ^2- und Keating-Analyse (siehe Abschnitt 2.3) möglich. Der Nachteil des Algorithmus ist der höhere Rechen- und damit Zeitbedarf. Auf den ersten Blick scheint es daher fraglich, ob ausgerechnet dieser Algorithmus für komplexere Strukturen besser geeignet sein kann, als der schnellere Levenberg-Marquardt-Algorithmus oder alternative Vorgehensweisen wie z.B. das *simulated annealing* (siehe Anhang I). Durch einige einfache Optimierungsstragien ist es jedoch möglich, den *grid search* erheblich zu beschleunigen. Am wichtigsten ist hierbei, daß ausgenutzt wird, daß die meisten im *grid search* optimierten Parameter nur die Position einer kleinen Gruppe symmetrieäquivalenter Atome beeinflussen. Zu Beginn der Optimierung wird ein Array mit Real- und Imaginärteil sämtlicher zu berechnender Strukturfaktoren angelegt. Vor der Optimierung eines nur lokal wirksamen Parameters wird der Beitrag der betroffenen Atome von den Strukturfaktoren abgezogen. In jedem Optimierungsschritt für diesen Parameter ergeben sich die Strukturfaktoren dann aus dem gespeicherten Anteil zuzüglich des jeweils aktuellen Anteiles, der nur für eine kleine Gruppe von Atomen berechnet werden

muß. Hierdurch wird eine große Anzahl von Rechenschritten eingespart und selbst Rekonstruktionen mit großer Einheitszelle und niedriger Symmetrie (z.B. Ge(001)/Pb in Kapitel 8) sind mit vertretbarem Zeitaufwand zu analysieren. Der entscheidende Vorteil des *grid search*, die Robustheit des Optimierungsalgorithmus, kann somit effektiv genutzt werden.

Die klassische Vorgehensweise bei der Strukturbestimmung ist es, zuerst die zweidimensionale Struktur durch Analyse der *in-plane* Daten und anschließend die z-Positionen durch Analyse der Beugungsgitterstäbe zu bestimmen. Da die *in-plane* Datenpunkte einen geringen, aber nicht vollständig vernachlässigbaren Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche haben und da die Intensität entlang der Beugungsgitterstäbe auch sehr sensitiv auf die zweidimensionale Struktur und nicht nur die z-Position ist, erfordert diese Vorgehensweise weitere Optimierungen der Parameter zur Strukturverfeinerung. Erst nach der vollständigen Durchführung aller Schritte läßt sich bei einer komplexen Struktur erkennen, ob daß gefundene Modell physikalisch sinnvoll ist. Bei Verwendung eines robusten Optimierungsalgorithmus' ist es hingegen möglich, die vollständige dreidimensionale Struktur unter gleichzeitiger Verwendung aller Meßdaten in einem Durchgang zu bestimmen. Hierdurch ist es möglich, schnell zu erkennen, ob das untersuchte Strukturmodell unter Beibehaltung physikalisch sinnvoller Parameter wie Bindungslängen, -anzahl und -winkel eine gute Wiedergabe der Meßdaten gestattet. Weiterhin wird im allgemeinen bei der gleichzeitigen Optimierung aller Parameter unter Verwendung aller Meßdaten die Konvergenz verbessert.

Das Programmpaket *fit* ist darauf ausgelegt, daß es schnell möglich ist, ein Strukturmodell inklusive der notwendigen Symmetriebeschränkungen zu definieren, seine relevanten Parameter wie z.B. Bindungslängen und -winkel zu analysieren und durch Erzeugung eines *ball and stick*-Modelles als PostScript-Datei zu visualisieren. Die schematischen Darstellungen der Strukturmodelle in dieser Arbeit sind mit dem Programmpaket *fit* erzeugt worden. Details, wie das Arbeiten in verschiedenen Koordinatensystemen (siehe Anhang B und für adps in Abschnitt 2.1.4), eine halbautomatische Definition der atompositionsbestimmenden Parameter entsprechend der Symmetrie und die automatische Bestimmung der zu einem Reflex beitragenden Domänen erleichtern die Datenanalyse erheblich und erlauben es, sich mehr auf das Strukturmodell als auf technische Details zu konzentrieren.

Zusammenfassend erlaubt das Programmpaket *fit* durch die Implementation eines optimierten, robusten *grid search* Optimierungsalgorithmus, eine vollständig dreidimensionale Strukturverfeinerung. Es ist effizient möglich, Strukturmodelle zu definieren, zu untersuchen und darzustellen.

Kapitel 4

Si(001)-(4×3)-In

Die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion weist sowohl aus Sicht der Grundlagenforschung als auch in Hinblick auf technische Anwendungen interessante Eigenschaften auf, welche ich als Motivation für unsere Untersuchungen in der nachfolgenden Einleitung kurz darstellen werde. Da sich meiner Meinung nach für dieses System eine chronologische Reihenfolge bei der Präsentation der Forschungsergebnisse anbietet, beschreibe ich in den darauf folgenden Abschnitten zuerst die vor Abschluß unserer Untersuchungen bekannten Fakten und schildere dann unsere STM- und SXRD-Untersuchungen bevor ich zusammen mit dem erarbeiteten Strukturmodell auch die nach unseren Untersuchungen veröffentlichten Artikel zu diesem System diskutiere. Als Abschluß stelle ich ein Strukturmodell für die Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In-Rekonstruktion vor, welches sich aus dem Si(001)-(4×3)-In-Modell ableiten läßt.

4.1 Einleitung

Das Gruppe-III Element Indium induziert in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur zwei Rekonstruktionen der Si(001) Oberfläche mit der gleichen Sättigungsbedeckung von 0.5 ML, jedoch sehr verschiedenen Eigenschaften.

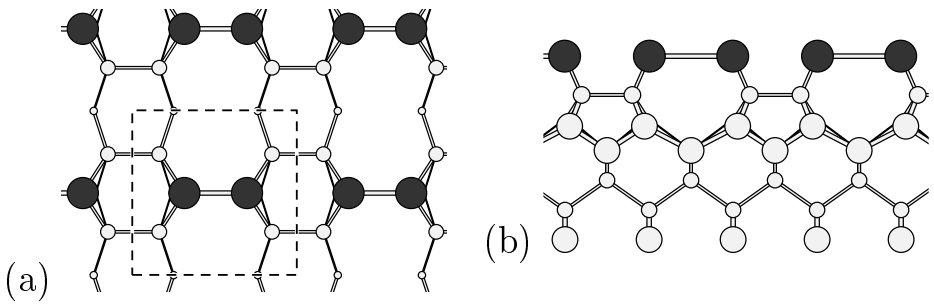


Abbildung 4.1: (a) Auf- und (b) Seitenansicht entlang der Indiumdimere der Si(001)-(2×2)-In-Rekonstruktion in einer schematischen Darstellung. Indiumatome sind dunkelgrau und Siliziumatome hellgrau dargestellt. Die Indiumdimere sind parallel zu den Siliziumdimeren des Substrates angeordnet. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind in der Aufsicht weniger Lagen des Substrates dargestellt als in der Seitenansicht.

Bei der Deposition von 0.5 ML Indium auf der reinen (2×1)-rekonstruierten Si(001) Oberfläche bildet sich bei Raumtemperatur eine (2×2)-Rekonstruktion aus. Es wurde kontrovers diskutiert, ob diese Rekonstruktion aus Adsorbatdimeren parallel oder senkrecht zu den Substratdimeren besteht. Mittlerweile besteht Konsens darüber, daß die Struktur durch parallele Adsorbatdimere beschrieben wird [37–39], wie schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Die gleiche Struktur weisen die Si(001)-(2×2)-Rekonstruktionen induziert durch die Gruppe-III Elemente Aluminium [37, 40] und Gallium [37, 41] sowie die Ge(001)-(2×2)-In-Rekonstruktion [42] auf; es handelt sich um eine Klasse von (2×2)-Rekonstruktionen. Interessant ist das anisotrope Wachstum dieser Rekonstruktionen unterhalb der Sättigungsbedeckung von 0.5 ML. Wie aus STM-Untersuchungen hervorgeht [43–46], bilden die Adsorbatatome lange Dimerketten aus. Bindet ein Siliziumdimer zu einem Adsorbatdimer, so wird der Doppel-(π-)bindungscharakter der Siliziumdimerbindung aufgehoben und der Dimer hat eine nicht abgesättigte Bindung. Die Adsorption eines weiteren Adsorbatdimers an diesem Substratdimer ist daher energetisch vorteilhaft: Die π-Bindung des Substratdimers ist bereits aufgebrochen und die nicht abgesättigte Bindung wird abgesättigt. Die so begründete Kettenreaktion wird auch anschaulich als „Oberflächenpolymerisation“ bezeichnet [47].

Bei Temperaturen oberhalb von ∼150°C formiert sich bei der Indiumdeposition und auch beim Tempern der Indium bedeckten Oberfläche unter erheblichen Umordnungen im Substrat die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion [45]. Obwohl die Existenz dieser Rekonstruktion bereits seit 1984 bekannt ist [48, 49], wird in Untersuchungen immer wieder über bisher unbekannte Eigenschaften dieser Phase berichtet, welche sowohl von technologischem als auch von fundamentalem Interesse sind. So wurde in einer kombinierten SEM-, RHEED- und XRD-Untersuchung (Erläuterung der verwendeten Abkürzungen in Anhang A) festgestellt, daß es möglich ist, InSb heteroepitaktisch auf der (4×3)-rekonstruierten Si(001)-Oberfläche zu wachsen. Ohne diese Rekonstruktion als Pufferlage findet polykristallines Wachstum statt [50].

Die Elektromigration von Indium, das heißt die durch eine angelegte Gleichspannung verursachte Bewegung von wenigen Monolagen Indium auf der Oberfläche, setzt auf der (4×3)-rekonstruierten Si(001)-Oberfläche bei 450°C ein und erreicht mit circa 8000 μm/min die höchste bisher auf Siliziumoberflächen beobachtete Geschwindigkeit [51]. Die Elektromigration scheint nur auf der (4×3)-rekonstruierten Oberfläche in Kombination mit einer sehr mobilen Indiumschicht (einer sogenannten Indium-Gasphase [51]) aufzutreten. Die Tatsache, daß Gallium, Antimon und Silber zwar Elektromigration auf Si(111) aber nicht auf Si(001) zeigen, könnte die besondere Bedeutung der (4×3)-Rekonstruktion für den Massentransport unterstreichen, da diese Phase nach bisherigem Wissen nur durch Indium induziert werden kann. Aluminium induziert bei Deposition auf der Si(001)-Oberfläche oberhalb von 500°C eine c(4×n)-Rekonstruktion mit einem bevorzugten Wert von sechs für n [40]. Die STM-Messungen an dieser Rekonstruktion [40,52] legen nahe, daß es bei der atomaren Struktur ähnliche oder gleiche Strukturelemente wie bei der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion gibt. Der durch Aluminium induzierten Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche fehlt jedoch die langreichweitige Ordnung. Gallium induziert bei Deposition auf der Si(001)-Oberfläche oberhalb von 450°C eine (n×8)-Rekonstruktion mit meist $n = 4$ oder $n = 5$ [53,54]. Im

Gegensatz zu den Gruppe-III induzierten (2×2)-Rekonstruktionen kann für die getemperten Oberflächen also nicht im engeren Sinne von einer Klasse von Rekonstruktionen mit gleicher Struktur gesprochen werden; die Si(001)-(4×3)-Rekonstruktion wird nur durch Indium induziert.

Obwohl eine genaue Kenntnis der atomaren Struktur zum Verständnis der beschriebenen Eigenschaften der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion zwingend notwendig ist, war dies nicht die Motivation für die erfolgte Strukturbestimmung, da die zitierten Untersuchungen erst nach der Durchführung unserer Messungen veröffentlicht wurden. Vielmehr war das Hauptziel eine indirekte Strukturbestimmung der verwandten Ge(001)-(4×n)-In-Rekonstruktion (mit $n = 3, 4$). Auf diesen Aspekt wird näher in Abschnitt 4.6 eingegangen. Zuerst fasse ich die vor Abschluß unserer Untersuchungen bekannten Veröffentlichungen anderer Gruppen zusammen, beschreibe dann die Ergebnisse unsere STM- und SXRD-Messungen und diskutiere diese Ergebnisse zusammen mit den vorab bekannten und nach unseren Untersuchungen erschienenen Veröffentlichungen.

4.2 Informationen aus der Literatur

Bereits die ersten Untersuchungen der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion zeigten, daß diese interessante Eigenschaften aufweist [48,49]. So bildet sich die (4×3)-Rekonstruktion bei der Indium-Deposition in dem Temperaturbereich von 150-550°C aus, was auf eine hohe thermische Stabilität hindeutet – offensichtlich ist die (4×3)-Rekonstruktion energetisch vorteilhafter und somit stabiler als die (2×2)-Rekonstruktion, da sich die (2×2)-Rekonstruktion durch Tempern irreversibel in die (4×3)-Rekonstruktion umwandeln läßt. Auch nach dem Aufdampfen von bis zu 1000 ML Indium war die (4×3)-Rekonstruktion in LEED und RHEED noch zu erkennen. SEM Aufnahmen zeigen, daß Indium auf der (4×3)-Rekonstruktion in halbkugelförmigen Inseln aufwächst, die Oberfläche nicht benetzt (Volmer-Weber Wachstum).

Die sorgfältigen STM-Untersuchungen von Baski, Nogami und Quate [45] lieferten grundlegende Informationen über die Struktur der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion. Die Autoren beobachteten bei der Bildung der (4×3)-Rekonstruktion durch Tempern der (2×2)-Rekonstruktion das Entstehen (4×3)-rekonstruierter Inseln und schlossen daraus, daß Siliziumatome des Substrates verdrängt wurden. Da circa 40 % der Oberfläche mit diesen Inseln bedeckt waren, muß es sich um $0.4 \cdot 4 \cdot 3 = 4.8 \approx 5$ verdrängte Siliziumatome pro Einheitszelle handeln. Die Indiumbedeckung wird in Übereinstimmung mit anderen Studien mit 6±1 Atomen pro Einheitszelle, entsprechend circa 0.5 ML, angegeben. In der Abbildung der unbesetzten Zustände konnten Baski, Nogami und Quate in ihren STM-Aufnahmen zwei Erhöhungen pro Einheitszelle auflösen, in der Abbildung der besetzten Zustände eine Erhöhung. Diese Informationen sind wichtige Einschränkungen bei der Erstellung eines Strukturmodelles, reichen aber aufgrund der großen Einheitszelle nicht aus, um die atomare Struktur zu bestimmen.

Die eben genannten Einschränkungen wurden von Steele, Cornelison, Li und Tsong [55] genutzt, um Strukturmodelle zu erstellen, die sie mit Hilfe ihrer Meßdaten der Streuung von 2 keV Li^+ Ionen verifizierten. Die Streuung niederenergetischer Ionen ist sehr oberflächensensitiv und liefert kaum Informationen über tieferliegende Atomlagen.

Da bereits aufgrund der STM-Ergebnisse [45] klar ist, daß das Substrat verändert wird und nicht nur die oberste Lage rekonstruiert ist, liegt es in der Natur der Meßmethode, daß die vorgeschlagenen Strukturmodelle nur als Hinweise für weitere Studien verstanden werden können. Außerdem erscheinen die vorgeschlagenen Modelle wenig physikalisch sinnvoll, da zahlreiche nicht abgesättigte Bindungen in Substrat und Adsorbat, ungünstige Bindungsgeometrien und Indiumdimere als strukturelle Eigenschaften eine hohe freie Oberflächenenergie bedeuten.

Die XPS-Untersuchungen von Yeom *et al.* [56] lieferten weitere Bedingungen an Modelle für die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion. Es wurde nur eine Indium-*core level*-Komponente gefunden, jedoch mindestens zwei Komponenten von Silizium-Oberflächenatomen. Dies deutet auf eine Rekonstruktion mit ähnlichen oder gleichen Adsorptionsplätzen für Indiumatome hin. In PAC-Untersuchungen beobachteten Krausch *et al.* eine Erhöhung des lokalen Feldgradienten um die adsorbierten ^{111}In-Atome und eine deutliche Verbreiterung der zugehörigen Verteilungsfunktion beim Übergang von der Si(001)-(2×2)-In- zur Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion [57]. Die Verbreiterung der Feldgradientenverteilungsfunktion deutet in Übereinstimmung mit den XPS-Ergebnissen auf sehr ähnliche Adsorptionsplätze hin. Die deutliche Änderung des Feldgradienten zeigt an, daß das Strukturelement eines Indiumdimers, wie es in der Si(001)-(2×2)-In-Rekonstruktion auftritt, nicht Bestandteil der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion ist.

Die bekannten Fakten erlaubten nicht die detaillierte Bestimmung der atomaren Struktur der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion. Daher erschien es sinnvoll, sowohl umfangreiche STM- als auch SXRD-Messungen vorzunehmen, um ein Strukturmodell für die komplexe Rekonstruktion zu erarbeiten.

4.3 Probenpräparation und STM-Untersuchungen

Die hauptsächlich von G. Falkenberg durchgeführten RHEED-, LEED- und STM-Untersuchungen in unserer UHV-Anlage [58] ergaben, daß das Aufdampfen des Indiums am besten bei hohen Temperaturen im Desorptionsgleichgewicht geschieht. Die hohe Mobilität der Oberflächenatome bei diesen Temperaturen erlaubt ein „Ausheilen“ der sich unvermeidlich bei Ausbildung der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion bildenden Inseln und somit die Präparation einer Oberfläche mit möglichst großen Domänen. Da die Halbleiterproben direkt durch Gleichstrom geheizt werden, erscheint es aufgrund der einleitend erwähnten Untersuchungen [51] wahrscheinlich, daß die Mobilität der nicht in die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion eingebundenen Indiumatome durch Elektromigration zusätzlich erhöht und dadurch die Ausbildung einer homogenen Rekonstruktion unterstützt wird. Einflüsse des Stromflusses auf die relative Größe der beiden der Symmetrie des Si(001)-Substrates entsprechend auftretenden Rotationsdomänen wurden beobachtet [59]. Die für die SXRD-Messungen verwendete Probe wurde nach folgender Standardprozedur präpariert:

(i) Entgasen der Probe bei steigender Temperatur bis ∼750°C (unterhalb der Desorptionstemperatur der Oxidschicht) für ∼36 h, Enddruck $< 2\times10^{-10}$ mbar.

(ii) Weiteres Entgasen der Probe für ca. 3 h bei ∼900°C, Enddruck $< 2\times10^{-10}$ mbar.

(iii) Mehrmaliges Abdampfen der obersten Substratlagen durch Aufheizen der Probe auf 1150-1200° für einige 10 s und anschließendes zügiges Abkühlen auf 900° (Druck kleiner als 5×10^{-10} mbar).

(iv) Langsames Abkühlen in ca. 3 h auf Raumtemperatur.

(v) Überprüfung der (2×1)-rekonstruierten Substratoberfläche mit RHEED, LEED und STM.

(vi) Für einige Minuten Aufdampfen von Indium aus einer aus pyrolytischem Bornitrid bestehenden Verdampferzelle mit einer Rate von ∼0.02 ML/s im Desorptionsgleichgewicht bei ca. 480°C unter RHEED-Beobachtung.

(vii) Überprüfung der Oberfläche mit LEED und STM

Verwendet wurden Proben mit einer Fehlorientierung von weniger als 0.05° gegenüber der (001)-Richtung.

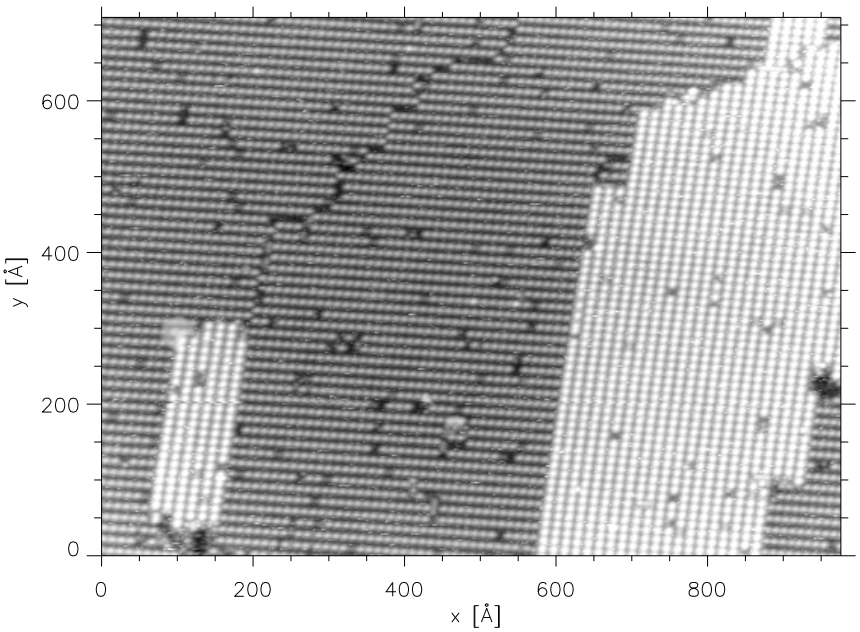


Abbildung 4.2: STM-Übersichtstopographie der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion. Die gerade Stufenkantenform entlang der reihenartigen Struktur und die gezackte Form senkrecht zu den Reihen ist typisch für diese Rekonstruktion. Die Tunnelparameter sind $U = 1.5$ V (unbesetzte Zustände), $I = 1.3$ nA (Aufnahme von G. Falkenberg).

Eine STM-Übersichtstopographie ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Typische Domänengrößen liegen oberhalb von 400×400 Å^2. Das Auftreten von Punktdefekten ist typisch für diese Rekonstruktion, was vermutlich in der Verspannung der Oberfläche begründet ist. Die in der Übersicht nicht näher aufgelösten Strukturelemente bilden Reihen. Entlang dieser Reihen verlaufen Stufenkanten meist geradlinig und senkrecht zu diesen Reihen gezackt.

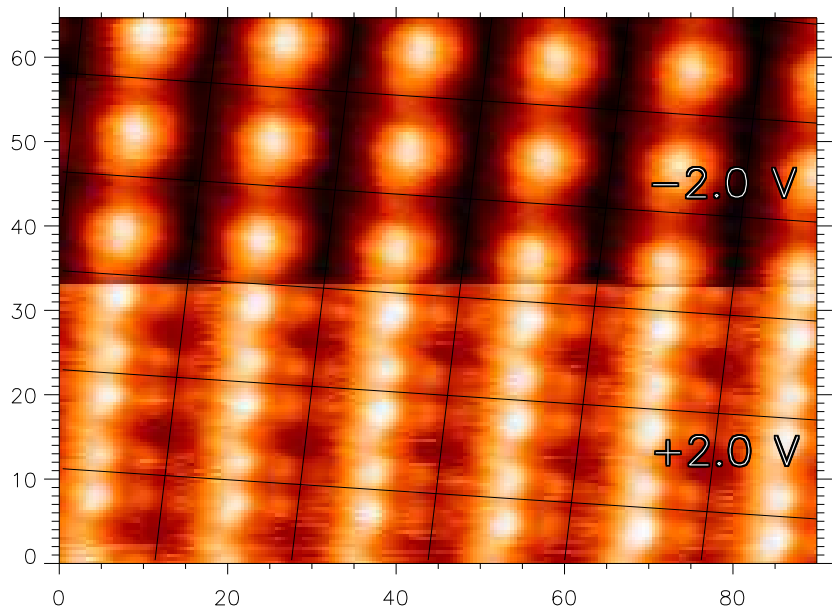


Abbildung 4.3: Hochaufgelöste STM-Topographie der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion. In der Mitte des Bildes wurde die Tunnelspannung von +2.0 V bei 1.0 nA (unten, unbesetzte Zustände) auf -2.0 V bei 1.0 nA (oben, besetzte Zustände) umgeschaltet. Die Achsen sind in Å skaliert. Ein (4×3)-Gitter ist der Abbildung überlagert. Erstmals gelang die Auflösung der schwächeren Maxima in der Abbildung der unbesetzten Zustände (aus [60]).

Bei Aufnahme der höher aufgelösten Abbildung 4.3 wurde in der Mitte des Bildes die Polarität der Tunnelspannung umgekehrt. Es gelang erstmals, zusätzlich zu den zwei bereits vorher beobachteten Erhöhungen in der Abbildung der unbesetzten Zustände (Abbildung 4.3 unten) vier weitere tiefer liegende Erhöhungen aufzulösen. Das der Abbildung überlagerte (4×3)-Gitter macht deutlich, daß jeweils eine Erhöhung in der Abbildung der besetzten Zustände (oben) über zwei starken Maxima in der Abbildung der unbesetzten Zustände (unten) zentriert ist.

Diese sorgfältige Charakterisierung der Si(001)-(4×3)-In-Oberfläche bildet die Grundlage der nachfolgend beschriebenen SXRD-Untersuchung, die es ermöglicht, die geometrische Struktur eindeutig zu bestimmen.

4.4 SXRD-Untersuchungen

Für die SXRD-Messungen wurde eine Probe nach der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Standardprozedur präpariert und unter UHV in einer transportablen Kammer mit hemisphärischem Berylliumfenster zum Diffraktometer an dem Wiggler-Meßplatz BW2 am HASYLAB transferiert. Mit Hilfe des Doppel-Si(111)-Einkristall Monochromators wurde eine Energie des einfallenden Strahles von 9.0 keV ($\lambda = 1.38$ Å) gewählt. Unter streifendem Einfall ($\alpha_i = 0.23°$) nahe des kritischen Winkels für Totalreflexion wurde ein Datensatz bestehend aus 263 *in-plane*-Reflexen (mit kleinem Impulsüber-

trag senkrecht zur Oberfläche, das heißt kleinen l-Werten), 151 Reflexen entlang sieben Überstrukturgitterstäben und 41 Reflexen entlang eines Grundgitterstabes aufgenommen. Die Form der Reflexe wird durch die Korrelation der einzelnen Oberflächenbereiche der Probe [61] und Gerätefunktionen der Meßapparatur bestimmt und gut durch eine Voigt-Funktion, eine Faltung von Gauß- und Lorentzfunktion, beschrieben. Um die integrierte Intensität der Reflexe möglichst exakt bestimmen zu können, wurde an jeden Reflex die Summe einer Gauß- und einer Lorentzfunktion angepaßt. Diese sogenannte Pseudo-Voigt-Funktion ist eine gute Approximation der Voigt-Funktion [62–64]. Ist nur die integrierte Intensität von Interesse, so ist es sinnvoll, durch unabhängige Parameter für die Halbwertsbreiten von Gauß- und Lorentzanteil die Anpassung zu verbessern.

Die integrierten Intensitäten wurden, nach Abzug eines linearen Untergrundes und um die in Anhang D beschriebenen Korrekturfaktoren bereinigt, entsprechend der in Anhang E beschriebenen Prozedur gemittelt. Diese Mittelung gemäß der p2mm-Symmetrie der Einheitszelle ergab einen systematischen Fehler von $\epsilon = 11.9$ %. Der gemittelte *in-plane*-Datensatz besteht aus 219 gebrochenzahlig und 14 ganzahlig indizierten nicht symmetrieäquivalenten Reflexen. In der Datenanalyse wurden Standard-Oberflächenkoordinaten benutzt, welche sich wie folgt in einem kubischen Koordinatensystem ausdrücken lassen: $\mathbf{a} = 1/2\,[110]$, $\mathbf{b} = 1/2\,[\bar{1}10]$ und $\mathbf{c} = [001]$. Da die kubischen Koordinaten in Einheiten des Siliziumgitterparameter von $a_{Si} = 5.43$ Å angegeben sind, ergeben sich die Längen der Einheitsvektoren zu $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 3.84$ Å und $|\mathbf{c}| = 5.43$ Å.

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, ist der erste Schritt der Datenauswertung üblicherweise die Analyse der Pattersonfunktion, welche Informationen über wichtige interatomare Abstandsvektoren enthält (siehe Abschnitt 2.2). Diese Analyse ist bei Rekonstruktionen mit großen Einheitszellen meist schwierig bzw. liefert keine hilfreichen Ergebnisse, da die Autokorrelationsfunktion der Ladungsdichte zahlreiche Maxima aufweist. Aus zwei Gründen ist die in Abbildung 4.4 dargestellte Pattersonfunktion, berechnet aus den gebrochenzahlig indizierten Reflexen des Si(001)-(4×3)-In-Datensatzes, jedoch trotz der großen Einheitszelle und der komplexen, mehrere Lagen umfassenden Rekonstruktion gut zu interpretieren. Der erste Grund ist, daß sich die gebrochenzahlig indizierten Reflexe eindeutig einer der beiden um 90° gegeneinander gedrehten Rotationsdomänen zuordnen lassen. Selbst bei einfachen Systemem wie z.B. Si(001)-(2×2)-In ist aufgrund der Tatsache, daß die halbzahligen Reflexe Information über beide Rotationsdomänen enthalten, eine Deutung der Pattersonfunktion zumindest sehr erschwert. Dieses Problem tritt bei einer (4×3)-Rekonstruktion nicht auf, da die gebrochenzahligen Drittel- und Viertelreflexe nicht überlappen. Da der Atomformfaktor, der in nullter Näherung der Anzahl der Elektronen des Atoms entspricht, für Indium (49 Elektronen) wesentlich größer ist als für Silizium (14 Elektronen), wird Röntgenstrahlung von den Indiumatomen wesentlich stärker gestreut als von den Siliziumatomen. Daher sind die größten Maxima der Pattersonfunktion interatomaren Abständen zwischen Indiumatomen zuzuordnen. Dieses ist der zweite Grund dafür, daß sich die Pattersonfunktion für dieses System gut interpretieren läßt.

Die in Abbildung 4.4 eingezeichneten Abstandsvektoren legen eine Anordnung der Indiumatome auf den Ecken eines verzerrten Rechtecks nahe. Der Ursprung der ein-

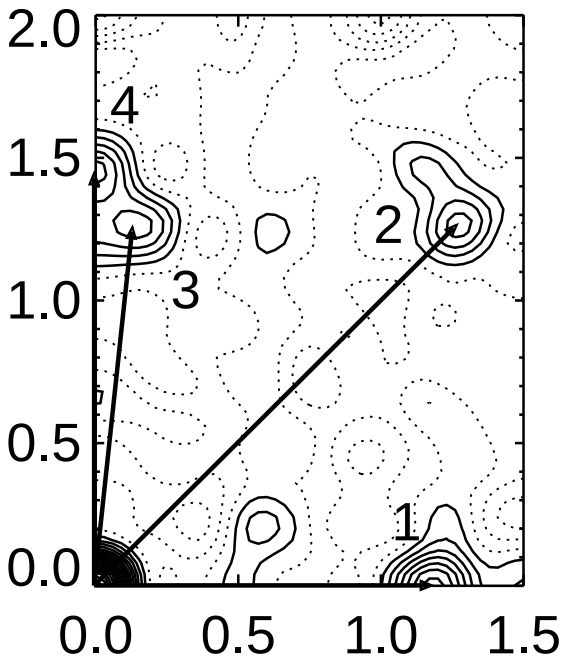


Abbildung 4.4: Konturliniendarstellung der aus den gebrochenzahlig indizierten *in-plane*-Reflexen des Si(001)-(4×3)-In-Datensatzes berechneten Pattersonfunktion. Es handelt sich um eine Projektion in die Ebene der Probenoberfläche mit $z = 0$. Da Indium Röntgenstrahlung deutlich stärker streut als Silizium, lassen sich die eingezeichneten Vektoren auf in die Oberflächenebene projizierte interatomare Abstände zwischen Indiumatomen zurückführen. Die Achsen sind in Oberflächenkoordinaten indiziert und die eingezeichneten Vektoren haben die Komponenten: 1: (1.18,0.00), 2: (1.27,1.26), 3: (0.14,1.25) und 4: (0.00,1.44).

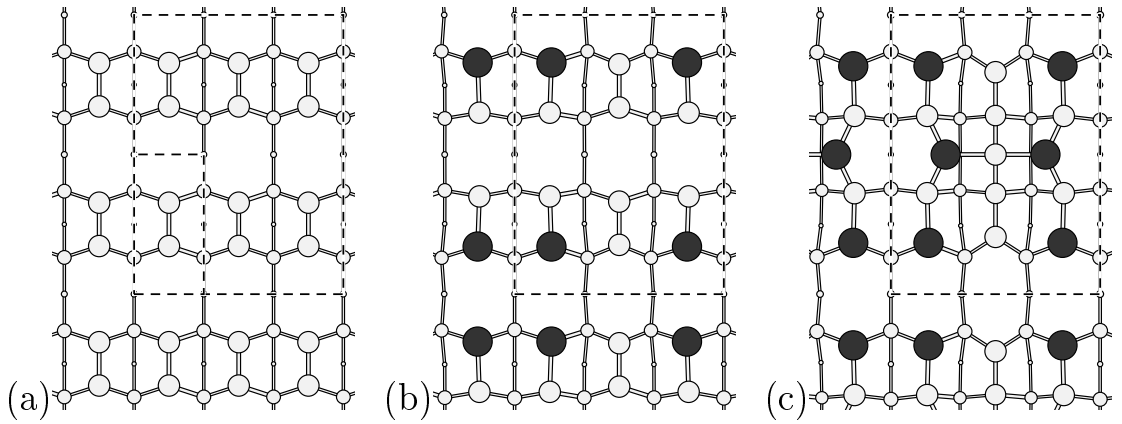


Abbildung 4.5: Veranschaulichung des Ausgangsmodelles für die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion durch schrittweisen Aufbau; die schematische Darstellung erfolgt als Aufsicht. (a) Die reine (2×1)-rekonstruierte Si(001)-Oberfläche. Eine (2×1)- und eine (4×3)-Einheitszelle sind eingezeichnet. (b) Pro Einheitszelle wurden vier Siliziumatome durch Indiumatome substituiert. (c) Weitere Bindungen werden durch die Addition eines In-Si-In „Trimers“ abgesättigt.

zelnen Abstandsvektoren wird näher im Zusammenhang mit dem endgültigen Strukturmodell diskutiert. Vor allem auf Basis dieser interatomaren Vektoren, aber auch unter Einbezug der STM- [45, 58], XPS- und PAC-Ergebnisse [56, 57], wurde ein Ausgangsmodel erarbeitet. In Abbildung 4.5 ist dargestellt, wie sich dieses auf den ersten Blick recht komplex erscheinende Modell in einem Gedankenexperiment aus der reinen Substratoberfläche bilden läßt. Im ersten Schritt werden Dimeratome der reinen (2×1)-rekonstruierten Oberfläche (Abbildung 4.5(a)) durch Indiumatome substituiert (Abbildung 4.5(b)). Im zweiten Schritt wird zwischen den Dimerreihen ein „Trimer" bestehend aus den Atomen In-Si-In addiert (Abbildung 4.5(c)). Dieses Ausgangsmodell liefert nicht nur eine Anordnung der Indiumatome, wie sie durch die Pattersonfunktion nahegelegt wird, es erscheint auch physikalisch sinnvoll. So nimmt in diesem Modell das Gruppe-III Element Indium näherungsweise die ideale Konfiguration einer sp^2-Hybridisierung mit drei Bindungen in einer Ebene unter einem Winkel von 120° ein. Es gibt keine In-In Bindungen, sondern nur In-Si Bindungen, was aufgrund von einfachen Elektronegativitätsüberlegungen energetisch günstig erscheint. Von den 12 nicht abgesättigten Bindungen der (2×1)-Oberfläche bleiben nur zwei bestehen, was ebenfalls eine Absenkung der freien Oberflächenenergie bedeutet.

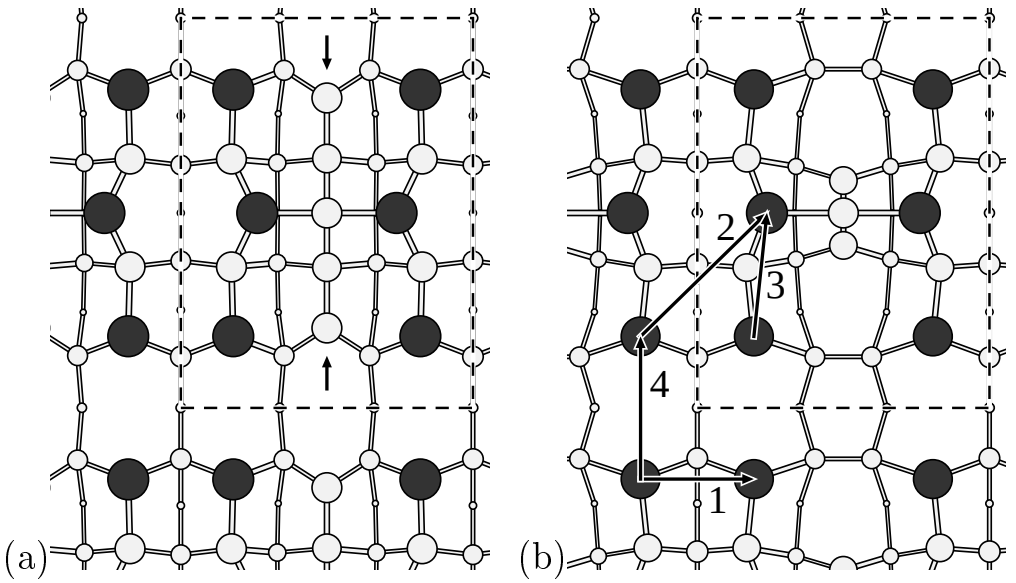


Abbildung 4.6: (a) Das Ausgangsmodell für die Analyse der SXRD-Daten in einer schematischen Aufsicht (Aufbau des Modelles: siehe Abbildung 4.5). Indiumatome sind dunkelgrau, Siliziumatome hellgrau dargestellt. (b) Das endgültige Strukturmodell für die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion bestimmt durch die Analyse der SXRD-Daten. Die beiden in (a) mit Pfeilen markierten Siliziumatome sind entfernt worden. Deutlich sieht man Verschiebungen im Substrat. Die eingezeichneten Vektoren sind in guter Übereinstimmung zu den in der Pattersonfunktion (Abbildung 4.4) markierten. Ihre Komponenten wurden zu 1. (1.16,0.00), 2. (1.23,1.27), 3. (0.13,1.27), 4. (0.00,1.46) (in Oberflächenkoordinaten) bestimmt.

Die Analyse der Beugungsdaten ergab, daß zwei weitere Siliziumatome pro Einheitszelle entfernt werden müssen. Die betreffenden Atome sind in dem in Abbildung

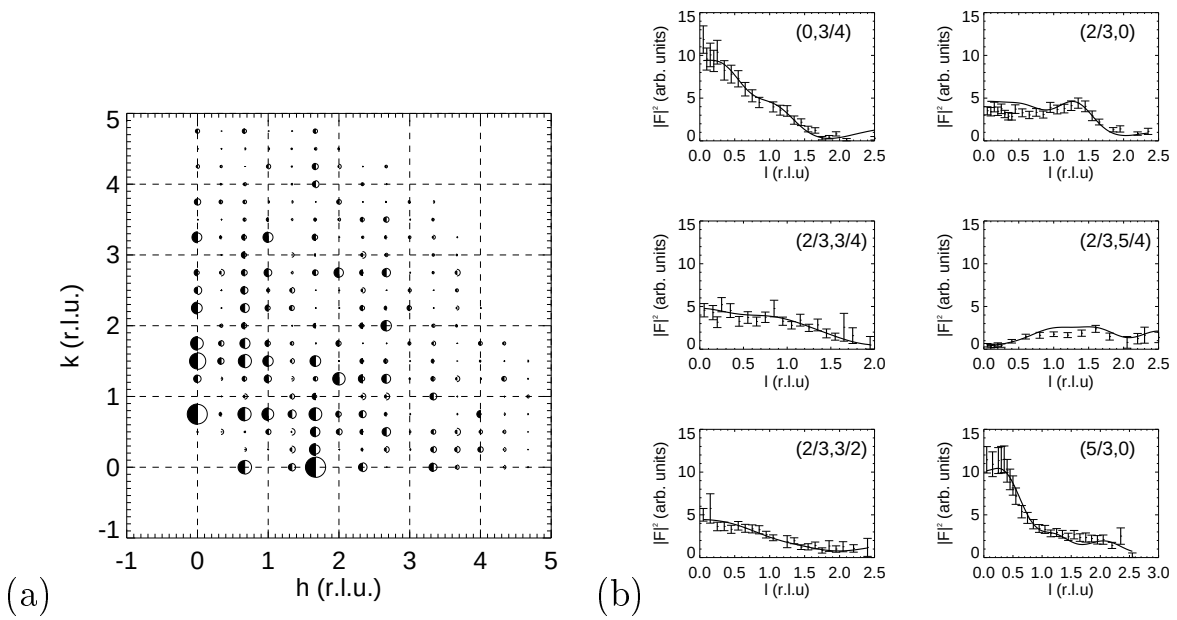


Abbildung 4.7: Vergleich der gemessenen und berechneten Röntgenbeugungsintensitäten. (a) Die *in-plane*-Daten, mit kleinem Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche. Die Fläche der gefüllten Halbkreise ist proportional zur gemessenen Intensität, die der offenen Halbkreise ist proportional zur berechneten Intensität. (b) Die Überstrukturgitterstäbe. Die starke Intensitätsmodulation des (5/3,0,l) Gitterstabes deutet auf eine mehrere Lagen umfassende Rekonstruktion des Substrates hin. Die *in-plane* (h,k)-Position des jeweiligen Gitterstabes und die reziproke l-Koordinate sind in reziproken Oberflächenkoordinaten (r.l.u) angegeben.

4.6(a) noch einmal dargestellten Ausgangsmodell durch Pfeile markiert. In Abbildung 4.6(b) wird das endgültige Strukturmodell, wie es sich aus der Analyse der SXRD-Daten ergibt, gezeigt. Eingezeichnet sind auch die interatomaren Vektoren, welche sich in der Pattersonfunktion in Abbildung 4.4 wiederfinden. Die durch die Vektoren 1 und 4 verbundenen substitutionellen Indiumatome haben die erwartete rechteckige Anordnung. Die Vektoren 2 und 3 beschreiben Abstände von substitutionellen Indiumatomen zu „Trimer-"Atomen. Die durch diese Vektoren verbundenen Atome liegen auf einem gleichschenkligen Trapez. Die Überlagerung ähnlicher Abstandsvektoren führt zu den Doppelmaxima in der Pattersonfunktion. Diese Doppelmaxima sind für den Fall der Vektoren 3 und 4 noch deutlich getrennt, wogegen z.B. die Summe der Vektoren 1 und 4 als Seitenpeak von Vektor 2 nicht eindeutig in der Pattersonfunktion aufgelöst wird. Wie die gute Wiedergabe der gemessenen durch die aufgrund des Strukturmodelles berechneten Intensitäten (siehe Abbildung 4.7) nicht anders erwarten läßt, ist das Modell in guter Übereinstimmung mit der Pattersonfunktion. Das Strukturmodell wird im folgenden Abschnitt näher diskutiert.

Die erfolgreiche Bestimmung der Si(001)-(4×3)-In-Struktur beweißt die Leistungsfähigkeit des entwickelten Datenanalyseprogramm *fit*. Eine einfache Keating-Analyse (siehe Abschnitt 2.3) zeigt bereits, daß der Abbau der durch die Oberflächenrekonstruktion induzierten Verspannungen über mindestens sechs Substratlagen erfolgt. Daß die

Element	Position [Oberfl.]	Abw. [Å]
Si	(1.50,2.00, 0.23)	
In	(0.72,2.00, 0.20)	
In	(0.58,0.73,-0.06)	
Si	(0.51,1.44,-0.08)	0.50
Si	(1.50,1.67,-0.09)	0.79
Si	(0.00,1.48,-0.21)	0.23
Si	(0.00,0.52,-0.23)	0.14
Si	(1.21,0.52,-0.25)	0.81
Si	(1.02,1.52,-0.32)	0.40
Si	(0.00,2.00,-0.45)	0.30
Si	(0.00,0.00,-0.45)	0.26
Si	(1.06,0.00,-0.47)	0.26
Si	(0.00,0.98,-0.50)	0.06
Si	(1.06,0.98,-0.52)	0.25
Si	(1.00,2.00,-0.57)	0.38

Element	Position [Oberfl.]	Abw. [Å]
Si	(0.52,0.00,-0.71)	0.24
Si	(0.52,0.99,-0.74)	0.11
Si	(0.48,2.00,-0.74)	0.12
Si	(1.50,0.00,-0.77)	0.10
Si	(1.50,2.00,-0.80)	0.27
Si	(1.50,1.01,-0.80)	0.30
Si	(0.53,0.48,-0.99)	0.15
Si	(0.49,1.49,-0.99)	0.09
Si	(1.50,0.49,-1.02)	0.09
Si	(1.50,1.49,-1.04)	0.23
Si	(0.00,0.48,-1.23)	0.14
Si	(0.00,1.50,-1.25)	0.03
Si	(1.00,0.49,-1.25)	0.04
Si	(0.98,1.51,-1.26)	0.11

Tabelle 4.1: Die durch die Analyse der SXRD-Daten bestimmten Atompositionen in der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion in Oberflächenkoordinaten. Zusätzlich ist bei den Silizium-Substratatomen die Abweichung gegenüber einer idealen Position in einem nicht rekonstruierten Kristall in Å angegeben. Die größten Verschiebungen treten für die nächsten Nachbarn des „Trimer“ Siliziumatomes und der aus dem Ausgangsmodell entfernten, in Abbildung 4.6(a) mit Pfeilen markierten Siliziumatome, auf (siehe auch die Seitenansichten in Abbildung 4.9). Für symmetrieäquivalente Atome ist nur die Position eines Atomes angegeben. Für das Siliziumsubstrat wurde ein Debye-Waller von 0.45 Å^2 gewählt [26] und für die Indiumatome ein Faktor von 2.4 Å bestimmt (jeweils inklusive eines Faktors $8\pi^2$).

Rekonstruktion mehrere Substratlagen umfaßt, erkennt man auch an der starken Intensitätsmodulation des $(5/3,0,l)$ Überstrukturgitterstabes, welcher in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Die klassische Vorgehensweise, bei der Datenanalyse erst die zweidimensionale Adsorbatstruktur durch Anpassung der *in-plane*-Daten und anschließend die z-Positionen durch separate Analyse der Überstrukturgitterstäbe zu bestimmen, kann bei der hier untersuchten komplexen dreidimensionalen Rekonstruktion unmöglich zum Erfolg führen. Darüberhinaus ist es allgemein durch teilweise Korrelation zwischen den zu bestimmenden Parametern nicht möglich, nur eine begrenzte Teilmenge dieser Parameter in einem Optimierungsschritt zu variieren. Vielmehr ist es notwendig in einer vollständig dreidimensionalen Analyse des gesamten Datensatzes alle Parameter zu optimieren. Trotz der hohen Symmetrie der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion mit zwei Spiegelebenen (zweidimensionale Raumgruppe p2mm) erfordert die Bestimmung der Position der Indiumatome und der Siliziumatome in sechs Lagen insgesamt 63 Parameter. Die Optimierung einer Funktion wie z.B. des χ^2 oder des R-Faktors (siehe Anhang F) in einem 63-dimensionalem Raum stellte hohe Ansprüche an die Robustheit des Optimierungsalgorithmus und seiner Implementation. Daß das in Abschnitt 3.4 beschriebene Programm diesen Anforderungen genügt, ist unter anderem an der guten Widergabe der gemessenen Intensitäten durch die berechneten Werte zu erkennen (Abbildung 4.7). Als zu optimierende Funktion wurde in der Datenanalyse ein

ungewichteter R-Faktor verwendet ($R(|F|^2)$, siehe Anhang F), für den sich ein Wert von 0.21 für das vorgestellte Strukturmodell ergibt. Die bestimmten Atompositionen sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Das vorgestellte Strukturmodell wurde bereits veröffentlicht [60].

4.5 Diskussion des Strukturmodelles und der Literatur

In diesem Abschnitt werde ich zuerst andere Untersuchungen im Vergleich zu unseren Ergebnissen diskutieren, um dann näher auf einige interessante Details der Rekonstruktion einzugehen.

Das aus der Analyse der SXRD-Daten gewonnene Modell ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der XPS-Untersuchung von Yeom *et al.* [56] und der PAC-Untersuchung von Krausch *et al.* [57]. Es gibt prinzipiell zwei inäquivalente Positionen für Indiumatome. Da alle Indiumatome dreifach zu Siliziumatomen gebunden sind, ist aufgrund der ähnlichen lokalen Anordnung nur eine Indium *core level*-Komponente zu erwarten. Das die beiden Indiumpositionen nur sehr ähnlich, aber nicht identisch sind äußert sich in einer Linienverbreiterung in der lokalen Feldgradientenverteilung, wie sie in den PAC-Messungen beobachtet wurde. Die in den STM-Untersuchungen von Baski, Nogami und Quate [45] ermittelte Anzahl von ∼5 verdrängten Siliziumatomen pro Einheitszelle stimmt ebenfalls mit dem Strukturmodell überein. Die Indiumbedeckung hat den erwarteten Wert [45] von 0.5 ML bzw. sechs Indiumatomen pro Einheitszelle.

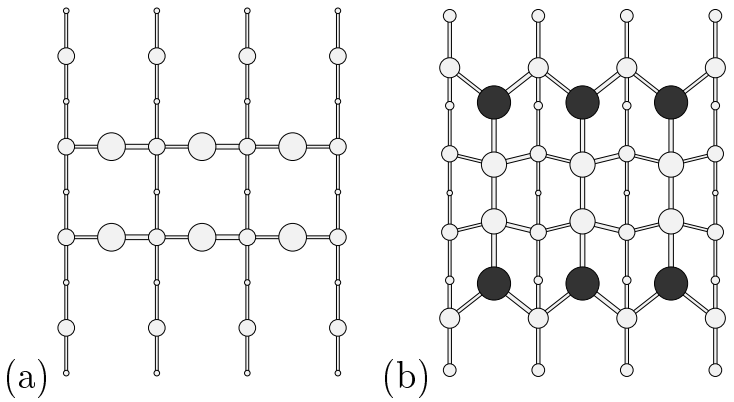


Abbildung 4.8: (a) Die Struktur des Siliziumsubstrates der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion nach der Adsorption von Wasserstoff nach einem Vorschlag der Autorengruppe um K. Oura [65] (schematische Aufsicht). Eine sehr ähnliche Struktur ergibt sich, wenn man im SXRD-Strukturmodell in Abbildung 4.6 die Indiumatome entfernt. (b) Das von denselben Autoren vorgeschlagene Strukturmodell. Die Periodizität des Modelles ist eigentlich (4×1). Die Autoren schlagen jedoch vor, daß die (4×1)-Einheiten durch eine Verschiebung nicht näher benannten Ursprungs inequivalent werden und sich die gewünschte (4×3)-Periodizität einstellt. Es ist in (a) und (b) jeweils eine (4×3)-Einheitszelle dargestellt.

Durch die Adsorption von atomarem Wasserstoff läßt sich das Indium von seinen Adsorptionsplätzen verdrängen. Inwieweit das Substrat bei diesem „Ätzprozeß“ angegriffen wird, ist nicht von vorneherein klar. Aus LEED- [66] und STM-Untersuchungen [67] an der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion nach der Adsorption von atomarem Wasserstoff schloß eine Gruppe von Autoren um K. Oura, daß das Siliziumsubstrat (4×1)-rekonstruiert ist und durch eine fehlende Doppelreihe von Siliziumatomen (siehe Abbildung 4.8(a)) beschrieben wird. Dies bestätigt das anhand der SXRD-Messungen erarbeitete Strukturmodell, da die Abweichungen von einer (4×1)-Periodizität des Substrates nur durch das zentrale Siliziumatom des „Trimers“ und durch zwei Bindungen in der zweiten Substratlage gegeben sind. Eigene Rechnungen im Rahmen der kinematischen Näherung ergaben, daß diese Abweichungen im LEED-Bild kaum erkennbar sind. Weiterhin ist es naheliegend anzunehmen, daß z.B. das zentrale Siliziumatom nach der Wasserstoffadsorption nicht mehr an seinem ursprünglichen Platz ist, da die Oberfläche sowohl direkt durch den Wasserstoff als auch indirekt durch den erheblichen Massentransport an Indiumatomen, welche Indiumcluster auf der Oberfläche bilden, verändert wird. Diese Annahme wird durch die STM-Topographien nach der Wasserstoffadsorption bestätigt [67].

Offenbar in Unkenntnis der Veröffentlichung unserer SXRD- und STM-Ergebnisse [60] schlugen die Autoren um K. Oura ebenfalls ein Strukturmodell für die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion vor [65]. Dieses in Abbildung 4.8(b) dargestellte Modell beschreibt eine (4×1)-Rekonstruktion, welche durch eine Modulation, deren Ursprung nicht benannt wird, (4×3)-Periodizität aufweisen soll. Dieses Modell wird bereits durch die Pattersonfunktion widerlegt. In der graphischen Darstellung der Pattersonfunktion in Abbildung 4.4 gibt es kein Maximum innerhalb eines (1×1)-Rechtecks (in Oberflächenkoordinaten). Dies bedeutet, daß In-In Abstände kleiner oder gleich der Seitenlänge einer (1×1)-Einheitszelle ausgeschlossen werden können. Das in Abbildung 4.8(b) dargestellte Modell weist jedoch eben diese Abstände auf. Das von Oura *et al.* vorgeschlagene Modell wurde zusätzlich in einer detaillierten vergleichenden SXRD-Datenanalyse eindeutig widerlegt [68]. Eine gute Wiedergabe von XPD-Meßdaten konnte basierend auf dem Strukturmodell in Abbildung 4.6(b), jedoch nicht mit dem Modell aus Abbildung 4.8(b) erzielt werden [69]. Zur Zeit von S. C. Erwin durchgeführte theoretische Untersuchungen [70] ergaben bereits , daß das SXRD-Modell um 3.9 eV pro (4×3)-Einheitszelle energetisch günstiger ist als das Modell von Oura *et al.* Eine kürzlich veröffentlichte Ergänzung des Modelles von Oura *et al.* in Form eines zusätzlichen Indiumadsorbatatomes [71] kann ebenfalls bereits aufgrund einer Analyse der Pattersonfunktion ausgeschlossen werden und erscheint auch wenig physikalisch sinnvoll, da das zusätzliche Indiumadsorbatatom nur zweifach gebundenen ist.

Das im vorigen Abschnitt vorgestellte Modell kann zusammenfassend als mit großer Wahrscheinlichkeit richtig angesehen werden, da es mit der kristallographischen Standardmethode SXRD bestimmt wurde und im Einklang mit anderen experimentellen und theoretischen Ergebnissen ist. Als Abschluß dieses Abschnittes werde ich interessante Details des bestimmten Strukturmodelles näher diskutieren.

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, sind In-Si Bindungen energetisch günstiger als In-In Bindungen, da eine Bindung zwischen Atomen zweier unterschiedlicher Elemente mit unterschiedlicher Elektronegativität energetisch günstiger ist als eine Bindung

zwischen zwei gleichen Atomen. Daher ist es nicht verwunderlich, daß die Si(001)-(2×2)-In-Rekonstruktion mit energetisch nachteiligen In-In Dimeren sich in eine Rekonstruktion mit ausschließlich In-Si Bindungen umwandelt, sobald ausreichend thermische Aktivierungsenergie für den notwendigen Massentransport von Substratatomen aufgebracht wird, so daß energetisch vorteilhafte Adsorptionsplätze entstehen können. Indium hat mit 1.44 Å einen größeren kovalenten Radius als Silizium mit 1.18 Å. Der Einbau der Indiumatome in das Substrat erzeugt kompressive Verspannungen, die durch Fehlstellen wieder abgebaut werden können. Vermutlich sind daher in der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion entlang der (×3)-Richtung keine drei aufeinanderfolgende Adsorptionsplätze, wie nach Zotov *et al.* [65] in Abbildung 4.8(b) dargestellt, durch Indiumatome besetzt. Auch zwei Adsorptionsplätze unter Verbleib eines Siliziumatomes, wie im Ausgangsmodell für die SXRD-Datenauswertung in Abbildung 4.6(a), erscheinen energetisch ungünstig und erst zwei Indiumatome mit einer Fehlstelle, wie in den Abbildungen 4.6(b) und 4.9(b) gezeigt, ergeben einen guten Kompromiß zu den angestrebten interatomaren Bindungslängen und -winkeln.

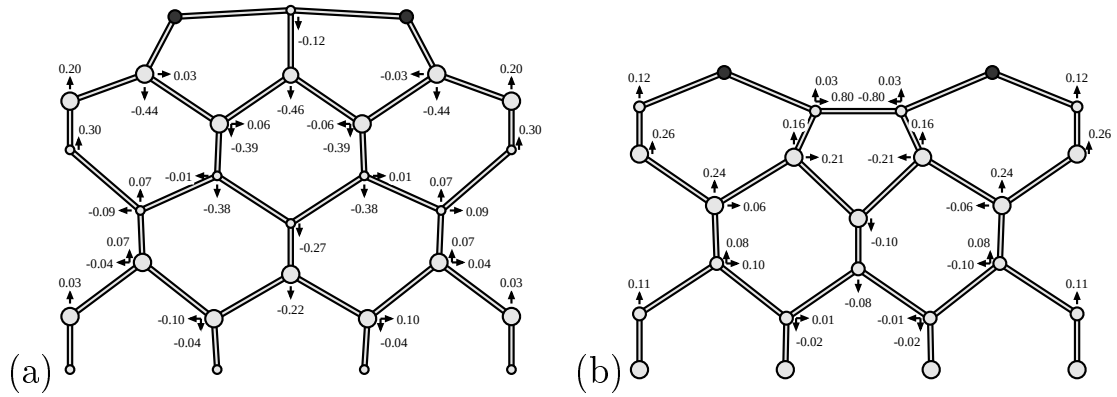


Abbildung 4.9: Seitenansichten des mit Hilfe der SXRD-Messungen erarbeiteten Modelles aus Abbildung 4.6(b). (a) Seitenansicht des „Trimers“ und (b), in einem parallelen Schnitt, Seitenansicht entlang der substitutionellen Indiumatome. Die angegebenen Verschiebungen sind in Ångstrøm relativ zu der Position in einem idealen Kristall. Die Bindungswinkel des zentralen Siliziumatomes des „Trimers“ sind mit 174°, 87° und 74° weit vom idealen Bindungswinkel in der sp^3-Hybridisierung von 109.47° entfernt. Dennoch ist das Element stabil.

Das grundlegend neue Strukturelement der Rekonstruktion ist der zentrale In-Si-In „Trimer“, welcher in Abbildung 4.9(a) in einer Seitenansicht dargestellt ist. Totalenergierechnungen zeigten, daß dieses Strukturelement trotz der ungewöhnlichen Bindungswinkel des zentralen Siliziumatomes in der Tat stabil ist [70]. Erste Ergebnisse der theoretischen Untersuchung der Gitterschwingungen deuten allerdings an, daß der „Trimer“ sich nicht als solcher verhält, das heißt keine kollektive Schwingungsmode aufweist. Vielmehr ist das zentrale Siliziumatom mit seinen beiden nächsten Silizium-Nachbaratomen als starre Einheit mit hochfrequenten Schwingungsmoden aufzufassen. Die Indiumatome des „Trimers“ sind vergleichsweise schwach an das zentrale Siliziumatom gebunden und weisen niederfrequentere Schwingungen auf. Aus Messungen

des Phononenspektrums, z.B. mit HREELS, könnten sich durch Vergleich mit den Ergebnissen der Rechnungen weitere Informationen über die Rekonstruktion ergeben.

In STM-Messungen wurden die Maxima in der Abbildung der besetzten elektronischen Zustände, welche aufgrund der hier vorgestelten Strukturnbestimmung den „Trimeren“ zugeordnet werden können, bereits deutlich unterhalb der Indiumsättigungsbedeckung beobachtet [45]. Dies weist darauf hin, daß der „Trimer“ signifikant zur Stabilität der Oberflächenrekonstruktion beiträgt und nicht nur ein instabiles Element ist, welches erst oberhalb einer gewissen kritischen Indiumbedeckung auftritt.

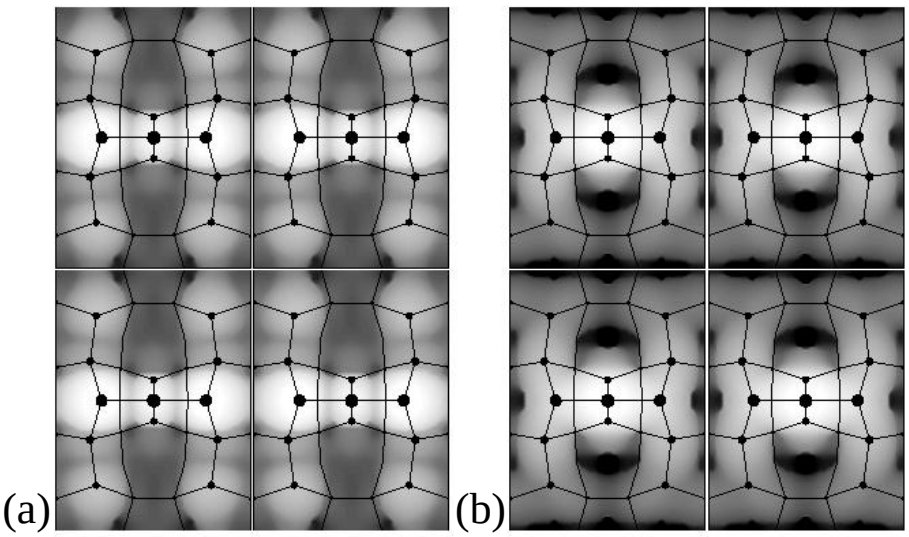


Abbildung 4.10: Aus der in Totalenergierechnungen verfeinerten Struktur berechnete STM-Abbildungen der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion bei einer Energie von 2 eV: (a) Unbesetzte und (b) besetzte Zustände (aus [70]). Die große Ähnlichkeit zu den gemessenen Aufnahmen (siehe Abbildung 4.3) ist ein weiteres Indiz für die Korrektheit des vorgeschlagenen Modelles. Auch bestätigt sich die Zuordnung der Maxima in der Abbildung der unbesetzten Zustände zu den Indiumatomen und des Maximas in der Abbildung der besetzten Zustände zu dem zentralen Siliziumatom des In-Si-In „Trimers“ und seinen nächsten Nachbarn.

Die Existenz des „Trimer“-Strukturelementes wird auch durch die Übereinstimmung der berechneten STM-Aufnahmen in Abbildung 4.10 mit der gemessenen Aufnahme in Abbildung 4.3 belegt. Die elektronische Struktur dieses interessanten Elementes kann durch die durchgeführten SXRD-Messungen nicht bestimmt werden, da die Meßmethode vor allem Informationen über die Rumpfelektronen, daß heißt die Atomposition, und weniger über die zahlenmäßig weniger bedeutenden und weniger gut lokalisierten Valenzelektronen, also die Bindung, liefert. Es kann jedoch versucht werden, aus den Atompositionen direkt oder durch Vergleich mit STM-Abbildungen Rückschlüsse auf die elektronische Konfiguration zu ziehen.

Durch Vergleich des Strukturmodelles in Abbildung 4.6 mit der hochaufgelösten STM-Aufnahme in Abbildung 4.3 lassen sich die Maxima in der Abbildung der unbesetzten Zustände (Abbildung 4.3 unten) den unbesetzten p_z-Orbitalen der Indiumatome zuordnen. Das Maximum in der Abbildung der besetzten Zustände ist über dem

Siliziumatom des In-Si-In „Trimers“ zentriert und ist vermutlich mehreren Bindungen in diesem Bereich zuzuordnen, wie dies auch durch die berechneten STM-Aufnahmen nahegelegt wird.

Es ist auffällig, daß sich laut den Ergebnissen der SXRD-Datenauswertung die beiden nächsten Nachbarn des zentralen Siliziumatomes diesem relativ zu einer Position im idealen Kristall genähert haben (siehe Abbildung 4.6). Dadurch nehmen die Bindungen dieser beiden Atome eine eher planare Konfiguration ähnlich einer sp^2-Hybridisierung ein. Diese Konfiguration mit einem leeren p_z-Orbital sollte energetisch günstiger sein, als die einer sp^3-Hybridisierung mit einem nur halbgefüllten Hybridorbital. Es stellt sich unter dieser Voraussetzung jedoch die Frage, was mit dem jeweils vierten Valenzelektron dieser beiden Siliziumatome geschieht. Bei der ungewöhnlichen Konfiguration des zentralen Siliziumatomes kann ein teilweiser elektronischer Transfer zu diesem nicht ausgeschlossen werden; ein Siliziumatom mit mehr als vier Valenzelektronen erscheint jedoch unwahrscheinlich. Es wäre aber auch der Transfer eines Elektrons von einem der beiden nächsten Nachbarn des zentralen Siliziumatomes zu dem anderen denkbar. Dies würde die energetisch vorteilhafte Konfiguration eines sp^3-hybridisierten Siliziumatomes mit einem vollständig gefüllten Hybridorbital und eines sp^2-hybridisierten Siliziumatomes mit einem leeren p_z-Orbital ergeben. Hierdurch wird jedoch eine der beiden Spiegelsymmetrien gebrochen. Dies würde in der Röntgenbeugung dazu führen, daß diese Siliziumatome durch je zwei Atompositionen oder durch einen ungewöhnlich hohen Debye-Waller Faktor indikativ für eine hohe Abweichung von der mittleren Atomposition, beschrieben werden müssen. Da es sich um eine Überlagerung statischer und dynamischer Auslenkungen handelt, sollte der Debye-Waller Faktor besser als adp (*atomic displacement parameter* - Parameter der atomaren Verschiebung) bezeichnet werden (siehe Abschnitt 2.1.4). Mit dem vorliegenden Datensatz kann ein anisotroper adp für einzelne Atome nicht eindeutig bestimmt werden. Jedoch kann mit den durch die hier vorgestellte Strukturbestimmung erst ermöglichten Totalenergieberechnungen den Hinweisen auf eine leichte Symmetriebrechung gezielt nachgegangen werden. Die hochsymmetrische Konfiguration hat sich in den Rechnungen als stabil erwiesen. Es ist jedoch möglich, daß eine energetisch noch vorteilhaftere symmetriebrechende Anordnung der Atome aufgrund einer energetischen Barriere zwischen den beiden Konfigurationen nicht automatisch gefunden werden kann. Dies wird, angeregt durch die Hinweise aus der Röntgenbeugung, zur Zeit untersucht.

Das System Si(001)-(4×3)-In ist daher ein exzellentes Beispiel für die Möglichkeiten, welche sich durch den gezielten Einsatz einer Kombination verschiedener Methoden, in diesem Falle STM, SXRD und theoretischen Rechnungen, ergeben. Die Bestimmung der geometrischen Struktur der komplexen Rekonstruktion hat die Grundlage für das Verständnis der einleitend erwähnten Elektromigrations- und Heteroepitaxieexperimente gelegt und ermöglichte weiterhin theoretische Untersuchungen und damit letztendlich die Bestimmung der elektronischen Bandstruktur und des Phononenspektrums. Eine weitere Anwendung für diese Strukturbestimmung, die indirekte Strukturbestimmung für ein der Röntgenbeugung nicht direkt zugängliches System, beschreibe ich abschließend im folgenden Abschnitt.

4.6 Indirekte Strukturbestimmung: Ge(001)-(4×n)-In

Die Vielfalt der bekannten, durch Indium induzierten Rekonstruktionen ist für die Ge(001)-Oberfläche noch reichhaltiger als für Si(001) [42, 58, 72, 73] (siehe das Präparationsdiagramm in Abbildung 4.11). Bei der Raumtemperaturdeposition wurde neben der analog zur Si(001)-Oberfläche ausgebildeten (2×2)-Rekonstruktion auch eine gemischte (4×3)-/(3×3)-Rekonstruktion beobachtet. Für diese Rekonstruktion wurde aufgrund von STM-Untersuchungen ein Modell vorgeschlagen, dessen wichtigstes Strukturelement Indiumtrimere sind [42, 58].

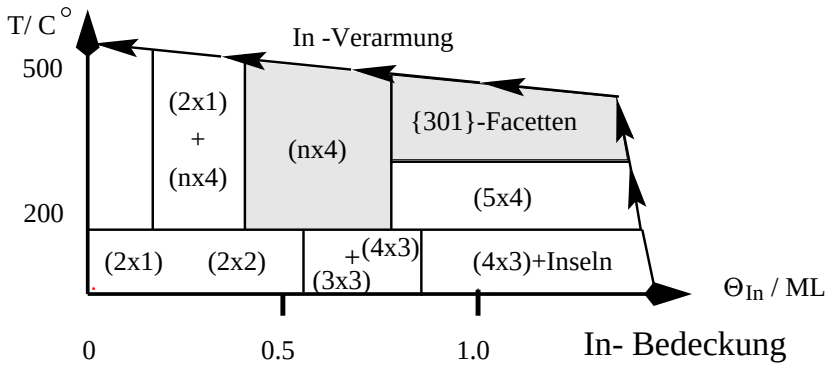


Abbildung 4.11: Schematische Übersicht über die bei Raumtemperatur stabilen durch Indium induzierten Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Indiumbedeckung und der Temperatur während des Aufdampfens bzw. Temperns (aus [58]). Die beiden farblich unterlegten Phasen werden in dieser Arbeit behandelt (in diesem Abschnitt und im folgenden Kapitel).

Bei einer Depositionstemperatur oberhalb von 200°C induziert Indium auf der Ge(001)-Oberfläche eine (5×4)-Rekonstruktion. Die Struktur der (5×4)-Rekonstruktion wurde mit Hilfe von SXRD-Messungen von Sawitzki *et al.* bestimmt [73] und ist in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt. Es handelt sich um eine pyramidenähnliche Struktur, wodurch sich gewisse Parallelen zur Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion ergeben. Oberhalb 350°C facettiert die Oberfläche unter erheblichem Massentransport in {103}-Facetten, auf deren Struktur in Kapitel 5 näher eingegangen wird.

Bisher unbekannt war jedoch die Struktur der gemischten Ge(001)-(4×3)/(4×4)-Rekonstruktion, welche sich ebenfalls oberhalb 200°C aber bei geringeren Indiumbedeckungen ausbildet. Da eine langreichweitige Ordnung der Oberflächenstruktur fehlt, erscheint eine Strukturbestimmung mit beugenden Verfahren unmöglich. Es bleiben hoch ortsauflösende Verfahren wie z.B. STM. Die Bestimmung einer komplexen, mehrere Lagen umfassenden Rekonstruktion ausschließlich mit Hilfe von STM-Untersuchungen ist jedoch nicht möglich, so daß eine Bestimmung der Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In-Rekonstruktion nicht durchführbar zu sein scheint. Sorgfältige STM-Untersuchungen zeigten jedoch eine große Ähnlichkeit der Abbildung der (4×3)-Elemente für die Indium-induziert rekonstruierte Si(001)- und Ge(001)-Oberfläche [42, 58]. Wei-

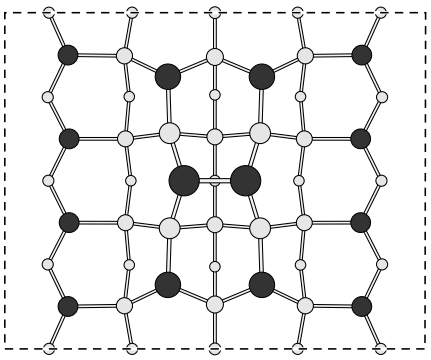


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Strukturmodelles von Sawitzki *et al.* [73] für die Ge(001)-(5×4)-In-Rekonstruktion in einer Aufsicht. Eine Einheitszelle ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Germaniumatome sind hellgrau und die Indiumatome dunkelgrau dargestellt. Durch die bevorzugte Adsorption von Indiumatomen an dreifach koordinierten Plätzen gebunden zu Substratatomen aus zwei verschiedenen Lagen ergibt sich eine pyramidenähnliche Rekonstruktion.

terhin konnte die Indium Sättigungsbedeckung zu 0.46±0.05 ML bestimmt werden. Aufgrund dieser Informationen gelang es in Zusammenarbeit mit G. Falkenberg ein Strukturmodell für die Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In-Rekonstruktion zu erarbeiten, welches die STM-Daten hervorragend erklärt.

In dem Modell ist die Struktur der (4×3)-Einheitszellen für die Ge(001)- und die Si(001)-Oberfläche gleich. Die Strukur der (4×4)-Einheiten ergibt sich durch Erweiterung um das in Abbildung 4.13(a) markierte Element. Hierdurch wird das „Trimer“ Strukturelement der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion erweitert zu einem „Tetramer“. Diese Erweiterung bricht eine der beiden Spiegelsymmetrien, was die Asymmetrie in den STM-Aufnahmen in Abbildung 4.13(b) erklärt. Der größere kovalente Radius von Germanium mit 1.22 Å im Vergleich zu 1.18 Å für Silizium begründet vermutlich, daß diese (4×4)-Struktur auf Ge(001) energetisch günstiger ist als auf Si(001), wo sie nicht beobachtet wird. Der substitutionelle Einbau von Indiumatomen in das Germaniumsubstrat erzeugt weniger Verspannungen, als dies beim Siliziumsubstrat der Fall ist. Somit sind auch drei Indiumatome auf aufeinanderfolgenden Gitterplätzen möglich, wie dies in der (4×4)-Struktur realisiert ist, wogegen auf Si(001) nur zwei aufeinanderfolgende Indiumatome in der (4×3)-Struktur möglich sind. Weiterhin wird durch die Keating-Parameter für Germanium und Silizium (siehe Abschnitt 2.3) nahegelegt, daß Abweichungen von den im Substrat realisierten Bindungslängen und -winkeln für Germaniumatome energetisch weniger ungünstig sind als für Siliziumatome. Daher erscheint auch die Bildung eines In-Ge-Ge-In „Tetramers“ auf der Ge(001)-Oberfläche möglich. Totalenergierechnungen zur Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In-Rekonstruktion stehen zur Zeit noch aus. Aufgrund der STM-Untersuchungen ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß das vorgestellte erweiterte Strukturmodell zutrifft und somit zu den im vorigen Abschnitt zusammenfassend genannten Anwendungen der Strukturbestimmung für die Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion die indirekte Bestimmung der Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In-Rekonstruktion hinzukommt.

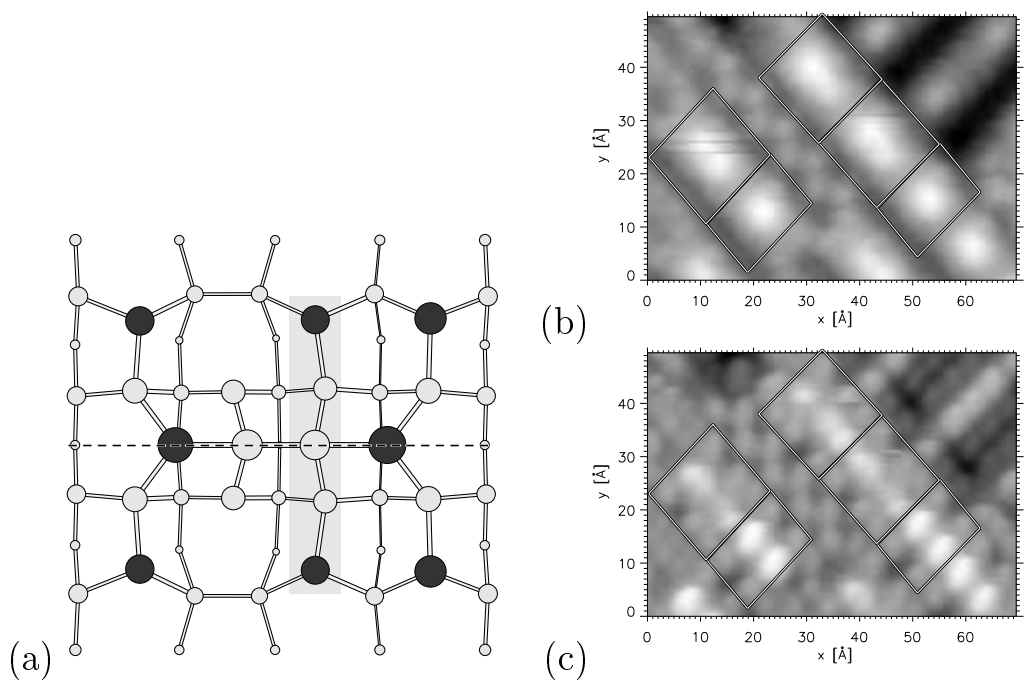


Abbildung 4.13: (a) Strukturmodell für die (4×4)-Einheiten der Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In-Rekonstruktion in einer schematischen Aufsicht. Indiumatome sind dunkelgrau und Germaniumatome hellgrau dargestellt. Entfernt man das grau unterlegte Strukturelement, so erhält man die Struktur der (4×3)-Einheiten. Die Asymmetrie der (4×4)-Einheiten in der Abbildung der besetzten (b) und vor allem der unbesetzten (c) elektronischen Zustände mit dem STM erklärt sich durch die Brechung einer Spiegelsymmetrie. Die erhaltene Spiegellinie ist in (a) markiert. Die Tunnelparameter sind $U = \pm 1.8$ V, $I = 0.9$ nA ((b) und (c) aus [58]).

Kapitel 5

Ge(103)-(1×1)-In

5.1 Einleitung

Die ständig fortschreitende Verbesserung der Standardverfahren zur Herstellung von Halbleiterstrukturen erfordert immer aufwendigere Technik. Zur Herstellung kleinerer Strukturen mit der Photolithographie werden kleinere Wellenlängen zur Belichtung des Photolacks benötigt. Da optische Apparaturen für Wellenlängen im Röntgenbereich sehr aufwendig sind, liegt hier eine der Grenzen der fortschreitenden Miniaturisierung. In alternativen Verfahren kommt oftmals die Selbstorganisation von Mikro- bzw. Nanostrukturen zum Einsatz. So wird zum Beispiel die Eignung von selbstorganisierten Monoschichten organischer Moleküle als Material für „Stempel“ zur Erzeugung von Mikrostrukturen untersucht. Auf dem Gebiet der Laserphysik wird an heteroepitaktisch gewachsenen Quantenpunkten geforscht. Die Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und Adsorbat erzeugt Verspannungen. Eine selbstorganisiert regelmäßige Anordnung der Quantenpunkte ermöglicht einen teilweisen Abbau dieser Verspannungen.

Ein Standardbeispiel für das selbstorganisierte Wachstum regelmäßiger Inseln ist die Heteroepitaxie von Germanium auf Si(001). Durch Aufdampfen von ∼6 ML Germanium auf Si(001) bei ca. 430°C entstehen sogenannte *hut cluster* – pyramiden- bzw. spitzdachähnliche Inseln mit {105}-Facetten [74, 75]. Diese Inseln bestehen vollständig aus pseudomorph aufgewachsenem Germanium und sind aufgrund der Gitterfehlanpassung von 4 % verspannt. Die Ausbildung der {105}-Facetten stellt einen Kompromiß zwischen der Minimierung der freien Oberflächenergie und dem Abbau der Verspannungen dar [76].

Eine weitere Möglichkeit zur selbstorganisierten Nanostrukturierung ist die adsorbatinduzierte Facettierung, das heißt die Verwerfung einer Kristalloberfläche bei ausreichend hohen Temperaturen für den erforderlichen Massentransport unter Einfluß eines Adsorbates. Eine sehr regelmäßige Anordnung indium-induzierter Facetten wird bei entsprechenden Präparationsbedingungen auf der Ge(001)-Oberfläche beobachtet (siehe Abbildung 5.1 und das Präparationsdiagramm in Abbildung 4.11). In sorgfältigen STM-Untersuchungen der Nukleation und des Wachstums der Facetten konnte gezeigt werden, daß es sich um eine Verwerfung der Ge(001)-Oberfläche zu Prismen mit {103}-Facetten handelt [58]. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Si(001)/Ge-System handelt es sich also nicht um ein Inselwachstum des Adsorbates. Das Adsorbat Indium

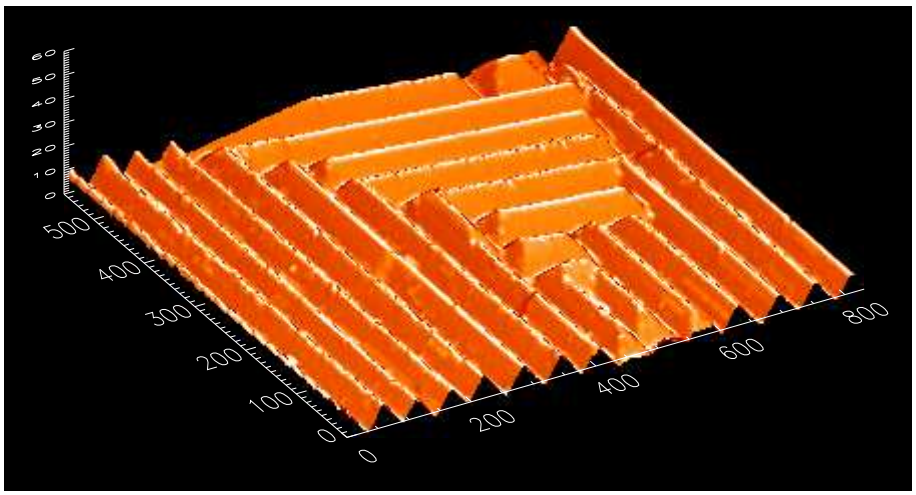


Abbildung 5.1: STM-Topographie indiumterminierter {103}-Facetten der Ge(001)-Oberfläche in pseudo-dreidimensionaler Darstellung. Der mittlere Abstand der Facetten beträgt ca. 60 Å. Da die Facetten eine Verwerfung des Substrates darstellen, haben sie auch die Symmetrie des Substrates: Es treten zwei Rotationsdomänen auf. Die Achsen sind in Å skaliert. Die z-Achse ist überhöht dargestellt (aus [77]).

terminiert nur die {103}-Facetten des Substrates. Da die Prismen eine homoepitaktische Fortsetzung des Substrates darstellen, ist keine große Verspannung zu erwarten. Dies wurde durch SXRD-Messungen bestätigt [78, 79]. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß eine Minimierung der freien Oberflächenergie durch Ausbildung einer energetisch besonders vorteilhaften Oberflächenrekonstruktion die treibende Kraft für die Facettierung ist. Für ein besseres Verständnis dieses Prozesses, z.B. auch durch theoretische Rechnungen, ist die Kenntnis der Struktur der {103}-Facetten zwingend notwendig. Zur Bestimmung der Struktur mit Hilfe von SXRD-Messungen ist es wünschenswert, die gesamte Oberfläche mit der Struktur bedeckt zu haben anstatt nur kleine, gegenüber der optischen Oberfläche des Kristalles geneigte Facettenflächen. Daher sollte untersucht werden, ob eine Ge(103)-(1×1)-In-Rekonstruktion nicht nur auf {103}-Facettenflächen, sondern auch auf einer Germaniumprobe mit (103)-Orientierung stabil ist. Die für diese Untersuchungen benötigten Ge(103)-Kristalle wurden freundlicherweise von Frau G. I. von Appen am HASYLAB geschnitten.

Es zeigte sich, daß die reine Ge(103)-Oberfläche stabil ist und eine komplexe (4×1)-Rekonstruktion aufweist [80]. Für diese Rekonstruktion wurde aufgrund der STM-Messungen und Ergebnissen aus einer ersten SXRD-Messung ein Strukturmodell aufgestellt [81]. Mit Hilfe dieses ersten Modelles waren gezielte weitere Messungen möglich, die in der zur Zeit stattfindenden Datenauswertung eine detaillierte Strukturbestimmung ermöglichen.

Nach der Deposition von 2 ML Indium (entsprechend zwei Indiumatomen pro Einheitszelle bzw. $1.97 \cdot 10^{14}$Atomen/cm^2) auf der Ge(103)-(4×1)-Oberfläche und Tempern bei 150°C stellt sich die Ge(103)-(1×1)-In-Struktur ein. Unsere STM-Untersuchungen legen nahe, daß die Struktur der indiumterminierten {103}-Facetten auf der Ge(001)-Oberfläche und der indiumterminierten Ge(103)-Oberfläche identisch ist; ein Struk-

turmodell wurde vorgeschlagen [80]. Durch die Bestimmung der Ge(103)-(1×1)-In-Rekonstruktion kann also indirekt die Struktur der durch Indium induzierten {103}-Facetten auf der Ge(001)-Oberfläche bestimmt werden.

Aufgrund parallel zu den Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe [58, 80] durchgeführter STM-Messungen schlug die Gruppe um W. S. Yang ein Strukturmodell für die {103}-Facetten der Ge(001)-In Oberfläche vor [82]. Dieses Modell ist im Widerspruch zu dem von uns vorgeschlagenen Modell. Die beiden Modelle sind jedoch zu ähnlich, um mit LEED- und STM-Untersuchungen eindeutig klären zu können, welches zutrifft. Daher wurden SXRD-Messungen zur eindeutigen Klärung der Struktur durchgeführt.

Im folgenden beschreibe ich zunächst die ideale Ge(103)-Oberfläche. Das Verständnis der idealen (reinen) Oberfläche bildet die Grundlage für das Verständnis der nachfolgenden Vorstellung der Ge(103)-(1×1)-In-Strukturmodelle. Dann beschreibe ich die Bestimmung der Ge(103)-(1×1)-In-Struktur mit Hilfe von SXRD-Daten und diskutiere zum Schluß das gefundene Strukturmodell.

5.2 Die ideale Ge(103)-Oberfläche

Die [301]- und die [100]-Richtung schließen einen Winkel von nur 18.43° ein. Es bietet sich daher an, die Ge(103)-Oberfläche als stark gestufte Ge(001)-Oberfläche zu beschreiben. In Abbildung 5.2(a) ist eine schematische Aufsicht und in Abbildung 5.2(b) eine Seitenansicht einer Oberfläche dargestellt, welche einen Winkel von 18.43° mit der Ge(001)-Oberfläche einschließt. Die Einheitszelle der Ge(001)-Oberfläche ist in der Aufsicht durch eine Linie aus Strichen und Punkten gekennzeichnet. Die (001)-Terrassen sind sehr schmal und zur besseren Übersicht durch Unterlegung mit grauen Streifen hervorgehoben. Bleibt man im Bild einer stark gestuften (001)-Oberfläche, so markiert das in der Aufsicht durch eine gestrichelte Linie markierte Rechteck eine Überstruktureinheitszelle, welche sich aufgrund der regelmäßigen Abfolge der (001)-Stufen ergibt.

In Abbildung 5.2(c) ist eine Aufsicht auf die gleiche Oberfläche wie in 5.2(a) dargestellt, nur unter einem anderen Blickwinkel. In (a) ist die Blickrichtung entlang $[00\overline{1}]$, in (c) entlang $[10\overline{3}]$, um 18.43° gegenüber (a) geneigt. Die „Überstruktureinheitszelle“ der regelmäßigen Stufenstruktur aus (a) ist jetzt besser als Einheitszelle der Ge(103)-Oberfläche zu erkennen. Die Oberfläche weist Gleitspiegelsymmetrie auf. Die Symmetrieoperation, welche äquivalente Atome ineinander überführt, ist eine Kombination aus einer Spiegelung und einer Verschiebung um die halbe Seitenlänge einer Einheitszelle entlang der Spiegellinie. Eine mögliche Gleitspiegellinie ist in Abbildung 5.2(c) gepunktet eingezeichnet.

Bei den im nächsten Abschnitt diskutierten Strukturmodellen für die Ge(103)-(1×1)-In-Rekonstruktion handelt es sich um reine Adsorbatmodelle. Es treten zwar Verschiebungen im Substrat auf, es werden jedoch keine Substratatome gegenüber der idealen Ge(103)-Oberfläche entfernt, sondern nur Adsorbatatome hinzugefügt. Für die Addition von Adsorbatatomen bieten sich die beiden dreifach koordinierten Plätze pro Einheitszelle an, welche in Abbildung 5.2(c) mit Kreuzen markiert sind.

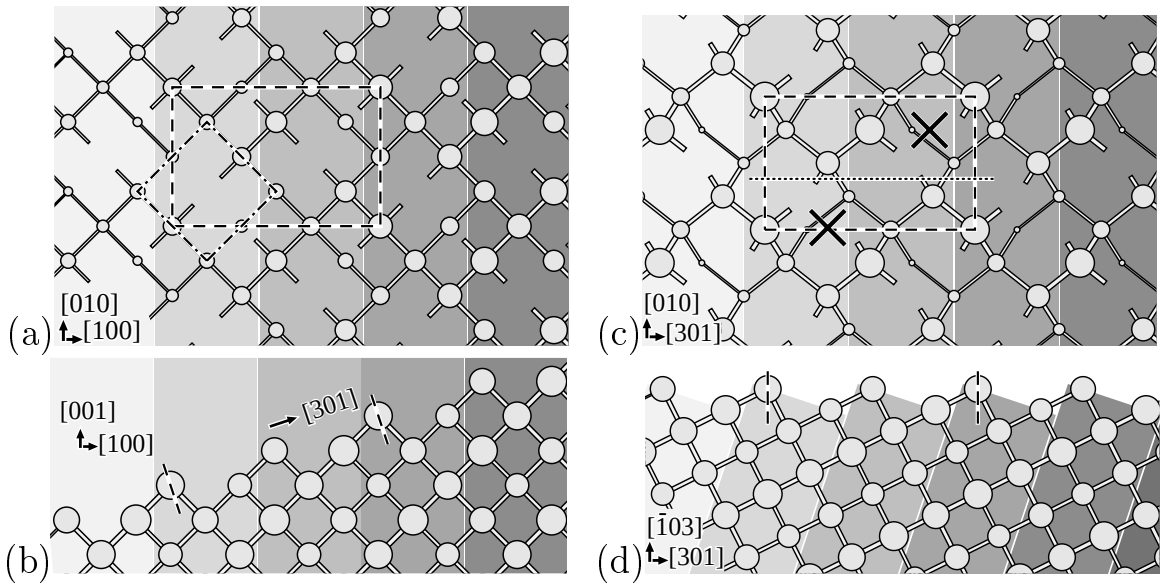


Abbildung 5.2: Veranschaulichung der idealen Ge($\bar{1}$03)-Oberfläche durch Aufbau aus (001)-Terassen. (a) Schematische Aufsicht in [00$\bar{1}$]-Richtung und (b) Seitenansicht auf eine Germanium-Oberfläche, welche mit der Ge(001)-Oberfläche einen Winkel von 18.43° (gegenüber der [100]-Richtung bei der Drehung um die [010]-Achse) einschließt. Die schmalen (001)-Terrassen sind mit grauen Streifen unterlegt. Zur Erhöhung der Übersicht sind in der Aufsicht weniger Lagen des Substrates dargestellt als in der Seitenansicht. In (c) und (d) ist die gleiche Oberfläche um 18.43° gegenüber der [100]-Richtung geneigt, also mit Blick entlang der [10$\bar{3}$]-Richtung, dargestellt. Die Aufsicht in (c) ist demzufolge eine direkte Aufsicht auf die Ge($\bar{1}$03)-Oberfläche. In der durch eine gestrichelte Linie markierten Einheitszelle sind zwei dreifach koordinierte Adsorptionsplätze mit einem Kreuz markiert. Eine Gleitspiegellinie ist durch eine gepunktete Linie markiert. In (a) ist eine Einheitszelle der Ge(001)-Oberfläche mit Strich-Punkten eingezeichnet.

5.3 Informationen aus der Literatur

Für die Ge(103)-(1×1)-In-Struktur wurden zwei Modelle vorgeschlagen. Die Arbeitsgruppe um W. S. Yang schlug aufgrund ihrer STM-Untersuchungen der durch Aluminium induzierten {103}-Facetten der Si(001)-Oberfläche für die Struktur der {103}-Facetten ein Modell mit einem Aluminium- und einem Siliziumadsorbatatom pro Einheitszelle vor [83]. Dieses Modell wurde von derselben Arbeitsgruppe für die Struktur der durch Indium induzierten {103}-Facetten auf der Ge(001)-Oberfläche [82], die durch Indium [84], Gallium und Aluminium [85] stabilisierte Si(103)-(1×1)-Oberfläche und die Ge(103)-(1×1)-In-Struktur [85] übernommen (siehe Abbildung 5.3(a)).

In dem Modell von Seehofer *et al.* für die Ge(103)-(1×1)-In-Rekonstruktion werden beide Adsorptionsplätze in der (103)-Einheitszelle von Indiumatomen besetzt (siehe Abbildung 5.3 (b)) [80].

Zwischen den beiden vorgeschlagenen Modellen sollte aufgrund der Indiumbedekkung unterschieden werden können. Gemäß dem Präparationsdiagramm in Abbildung 4.11 liegt in Übereinstimmung mit dem Modell von Seehofer *et al.* die höhere Indi-

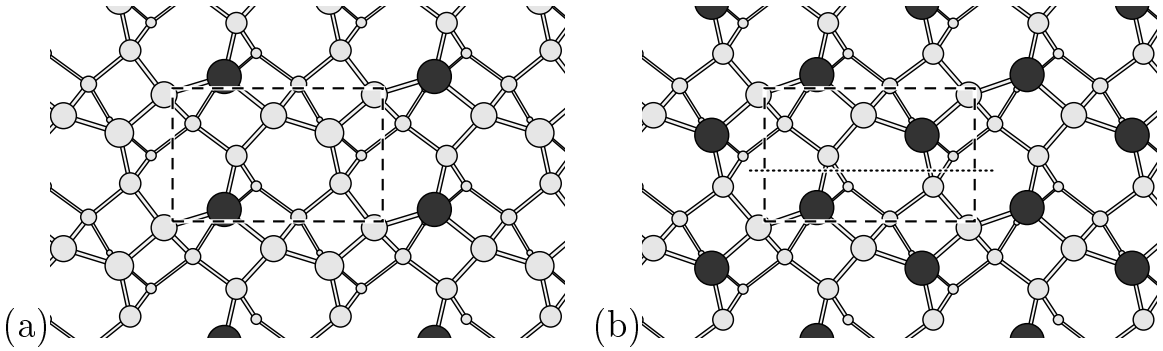


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Modelle für die Ge(103)-(1×1)-In-Struktur als Aufsicht. (a) Das Strukturmodell nach Gai *et al.* mit einem Indium- und einem Germaniumadsorbatatom pro Einheitszelle (1 ML-Modell). Die Gleitspiegelsymmetrie der Oberfläche ist gebrochen. (b) Das Strukturmodell von Seehofer *et al.* mit zwei Indiumatomen pro Einheitszelle unter Erhaltung der Gleitspiegelsymmetrie (2 ML-Modell).

umbedeckung für die indium-induzierten {103}-Facetten der Ge(001)-Oberfläche und damit auch die Ge(103)-(1×1)-In-Fläche vor. Yang *et al.* führten AES-Messungen zur Bestimmung der Indiumbedeckung durch und kamen zu dem Ergebnis, daß das Modell mit der geringeren Indiumbedeckung richtig ist. Unterschiedliche Angaben zur Adsorbatbedeckung aufgrund von AES-Messungen liegen z.B. auch für die Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion vor (siehe Kapitel 7). Vermutlich sind die Schwankungsbreiten mit unterschiedlich homogen rekonstruierten Probenoberflächen zu erklären. Aufgrund dieser Unsicherheiten ist es problematisch, ein Modell aufgrund der Adsorbatbedeckung auszuschließen.

Den Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe um W. S. Yang liegen STM-, AES- und LEED-Daten zugrunde. Um die Widersprüche zu dem von unserer Arbeitsgruppe vorgeschlagenen Modell, welches ebenfalls auf LEED- und STM-Messungen beruht, auszuräumen, schien eine eindeutige Strukturbestimmung aufgrund von SXRD-Messungen notwendig. Auch bildet eine detaillierte Bestimmung der atomaren Struktur und somit der geometrischen Eigenschaften, welche die Rekonstruktion auszeichnet, die Grundlage für theoretische Untersuchungen.

5.4 Präparation und SXRD-Datennahme

Für die SXRD-Messungen wurde von G. Falkenberg und J. H. Zeysing eine Ge(103)-Probe in der für Germaniumkristalle üblichen Standardprozedur durch wiederholte Zyklen des Beschusses mit Ar^+-Ionen und anschließendem Tempern gereinigt. Der Reinigungsprozeß führte zu einem scharfen (4×1)-LEED-Beugungsbild der Oberfläche. Die Probe wurde mit 6 ML Indium bedampft und unter RHEED-Beobachtung solange bei 300°C getempert, bis sich ein (1×1)-Beugungsbild einstellte. Anschließend wurde die Probe unter UHV in einer transportablen Kammer mit hemisphärischem Berylliumfenster zum Diffraktometer an dem Wiggler-Meßplatz BW2 am HASYLAB

transferiert. Unter streifendem Einfall bei $\alpha_i = 0.55°$ und bei einer Energie des einfallenden Strahles von 9.0 keV ($\lambda = 1.38$ Å) wurden 123 *in-plane* Reflexe (mit kleinem Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche, das heißt kleinen l-Werten) und 296 Reflexe entlang 13 Grundgitterstäben gemessen. Die integrierten Intensitäten wurden nach Abzug eines konstanten Untergrundes um die in Anhang D beschriebenen Korrekturfaktoren bereinigt.

Entsprechend der pg-Symmetrie der Oberfläche wurden zwölf *in-plane*-Reflexe mit symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelt. Ein systematischer Fehler von 12 % wurde zu dem sich aus der Reflexintegration ergebenden statistischem Fehler addiert. Das Modell von Yang *et al.* bricht die Gleitspiegelsymmetrie der Oberfläche und es sind unter Annahme dieses Modelles zwei Domänen mit zueinander spiegelsymmetrischen Strukturen zu erwarten. Die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe ist modellunabhängig auch bei Brechung der Gleitspiegelsymmetrie möglich. Dies erklärt sich dadurch, daß die Intensitätsverteilung im reziproken Raum bei Brechung der Gleitspiegelsymmetrie durch die inkohärente Überlagerung des Beitrages der beiden in Bezug auf ihre Gesamtfläche gleich großen Domänen weiterhin Spiegelsymmetrie aufweist.

Nahe der Bragg-Punkte enthalten die Grundgitterstäbe hauptsächlich Information über das Substrat und kaum über die Oberfläche. Um einen nachteiligen Einfluß der Unsicherheit in der exakten Position der Bragg-Punkte auf die Bestimmung der Oberflächenstruktur zu verhindern, wurde den ermittelten Fehlerbalken σ ein Beitrag $\sigma_{ctr} = \Delta l\,(\partial|F_{hkl}|^2/\partial l)$ (mit $\Delta l = 0.01$) gemäß $\sigma'^2 = \sigma^2 + \sigma_{ctr}^2$ hinzugefügt. Nahe der Bragg-Punkte, wo die Intensitätsänderung in Abhängigkeit von l deutlich größer ist als in den anderen Bereichen des Grundgitterstabes, werden hierdurch die Fehlerbalken vergrößert.

In der Datenanalyse wurden Oberflächenkoordinaten benutzt, welche sich wie folgt in einem kubischen Koordinatensystem ausdrücken lassen: $\mathbf{a} = 1/2\,[301]$, $\mathbf{b} = [010]$ und $\mathbf{c} = 1/3\,[\bar{1}03]$. Da die kubischen Koordinaten in Einheiten des Germaniumgitterparameter von $a_{ge} = 5.66$ Å angegeben sind, ergeben sich die Längen der Einheitsvektoren zu $|\mathbf{a}| = 8.95$ Å, $|\mathbf{b}| = 5.66$ Å und $|\mathbf{c}| = 5.97$ Å. Die (1×1)-Einheitszelle der (103)-Oberfläche ist somit um einen Faktor von $\sqrt{10} \approx 3.16$ größer als die (1×1)-Einheitszelle der (001)-Oberfläche.

5.5 SXRD-Datenauswertung

Die Bestimmung einer (1×1)-Struktur kann unter Umständen höhere Ansprüche bei der Datenanalyse stellen, als dies bei einer einfachen Rekonstruktion mit größerer Einheitszelle der Fall wäre. Dies liegt darin begründet, daß es keine Überstrukturgitterstäbe gibt. Die Datenanalyse basiert ausschließlich auf den Grundgitterstäben, welche die vollständige Information über Substrat und Oberfläche enthalten. Dies bedeutet, daß auch für dieses System, welches auf den ersten Blick nach einer einfachen zweidimensionalen Adsorbatschicht aussieht, nur eine vollständig dreidimensionale Strukturverfeinerung durch Optimierung aller zu bestimmenden Parameter in jedem Analyseschritt in Frage kommt.

Die Aufnahme eines derart umfangreichen Datensatzes war notwendig, damit zwi-

schen den beiden vorgeschlagenen Modellen eindeutig entschieden werden kann. Die beiden Modelle unterscheiden sich nur durch den Typ eines Adsorbatatomes. Grundsätzlich führt der Austausch eines Indiumadsorbatatomes durch ein Germaniumatom zu einer signifikanten Änderung im Verlauf der Grundgitterstäbe. Diese Änderung kann aber durch strukturelle Änderungen, das heißt Verschiebungen von Atomen, teilweise kompensiert werden. Weiterhin bricht das Modell mit einem Indium- und einem Germaniumadsorbatatom die Gleitspiegelsymmetrie der Oberfläche und es muß der Beitrag zweier Domänen inkohärent addiert werden. Durch diese Addition wird der Unterschied zwischen den beiden Modellen im Beugungsbild weiter verringert. Vereinfacht dargestellt muß zwischen einem Modell mit zwei Indiumatomen und einem Modell mit zwei Atomen, welche sich durch eine „Mittelung“ eines Indium- und eines Germaniumatomes ergeben, unterschieden werden.

Aufgrund dieser Komplikationen bei einer detaillierten Strukturaufklärung wäre es wünschenswert, die beiden Modelle aus Abbildung 5.3 einfach aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften zu unterscheiden. Eine Oberfläche mit Gleitspiegelsymmetrie erzeugt ein charakteristisches Beugungsmuster. Entlang der Gleitspiegellinie fehlt im Beugungsmuster jeder zweite Reflex. Dies läßt sich unter Verwendung von Abbildung 5.2(d) anschaulich erklären: Vernachlässigt man, daß die Atome unterschiedlich groß dargestellt sind, so sieht es in der Seitenansicht so aus, als ob die Einheitszelle um einen Faktor zwei zu groß gewählt worden wäre. Das heißt, die spezielle Projektion in die Gleitspiegelebene des Kristalles weist eine um einen Faktor zwei kleinere Periode auf als der Kristall selbst. Dies bedeutet im reziproken Raum eine um einen Faktor zwei größere Periode entlang der Gleitspiegellinie entsprechend einer Auslöschung von jedem zweiten Reflex. In einem LEED-Experiment ist dieses Fehlen von Reflexen unabhängig davon, ob zur theoretischen Beschreibung des Beugungsprozesses die kinematische Näherung angemessen ist oder ob Mehrfachstreuungen berücksichtigt werden müssen [86]. Im LEED-Beugungsbild der Ge(103)-(1×1)-In-Oberfläche sind die betreffenden Reflexe in der Tat schwach, aber nicht immer vollständig ausgelöscht. Bedauerlicherweise kann hieraus nicht geschlossen werden, daß die Gleitspiegelsymmetrie gebrochen ist. Bei nicht exakt lotrechten Einfall des Elektronenstrahles auf die Oberfläche oder allgemeiner, wenn der einfallende Strahl nicht in der Gleitspiegelebene liegt, ist die Bedingung für eine Projektion in die Gleitspiegelebene nicht mehr streng erfüllt und die betreffenden Reflexe sind auch bei Erhalt der Symmetrie nicht vollständig ausgelöscht.

Die Autorengruppe um W. S. Yang geht davon aus, daß es bei Erhalt der Gleitspiegelsymmetrie ein Netz von fehlenden Reflexen geben müßte [84]. Die von Yang und Jona gegebenen Bedingungen für ein Netz von fehlenden Reflexen [87] werden jedoch von einem dreidimensionalem System nie streng erfüllt und können nur als Anhaltspunkt zur Erklärung schwacher Reflexe genutzt werden.

Zusammenfassend kann aus dem LEED-Beugungsbild kein direkter Rückschluß auf eine eventuelle Symmetriebrechung durch die Oberflächenrekonstruktion gezogen werden. Die sorgfältige Auswertung eines umfangreichen SXRD-Datensatzes ist notwendig, um die beiden Modelle aus Abbildung 5.3 eindeutig unterscheiden zu können.

Die Strukturverfeinerung der Modelle aus Abbildung 5.3 zeigte, daß aus Sicht der SXRD-Datenanalyse die beiden Strukturen sehr ähnlich sind. Für das Modell von Yang

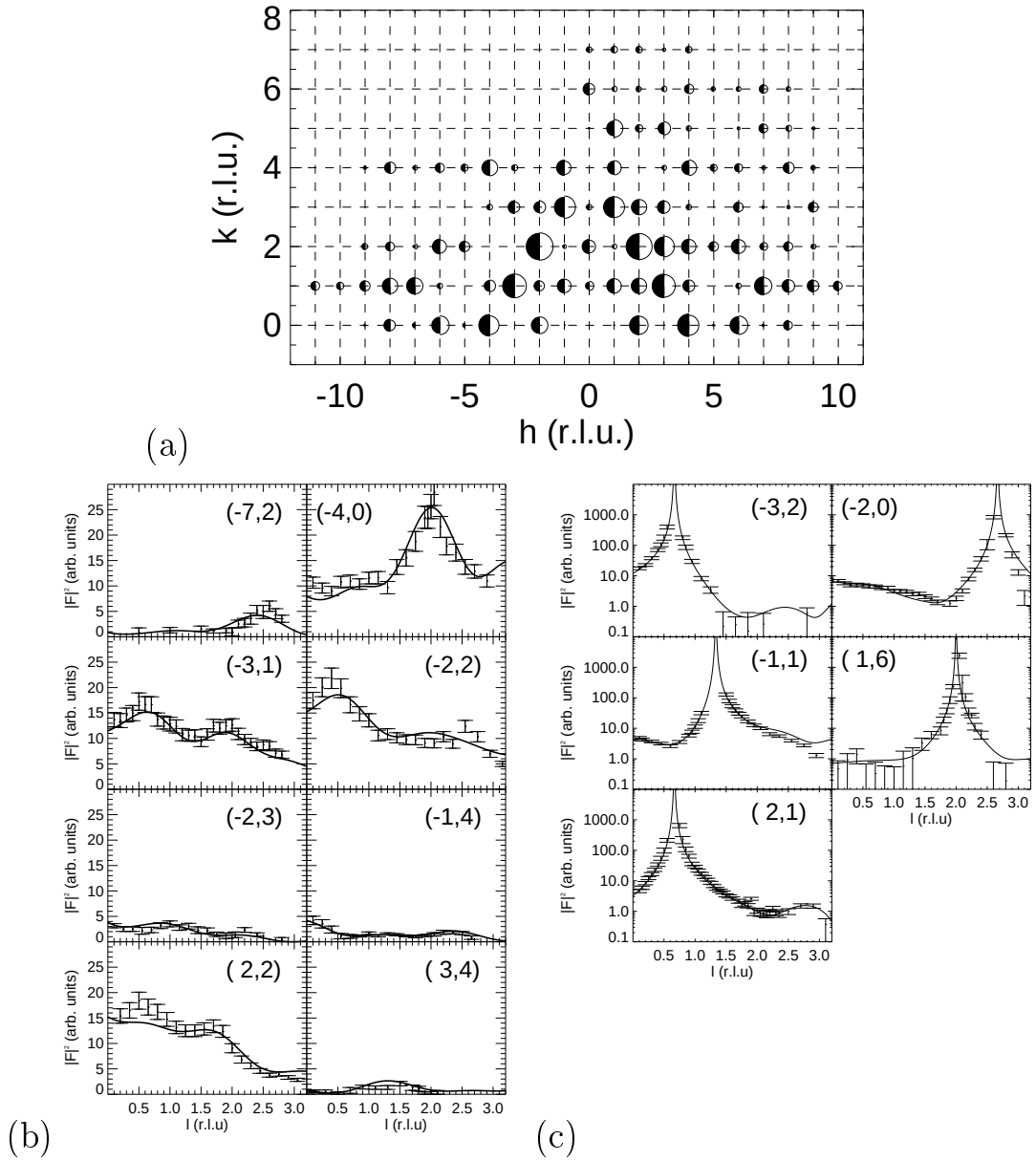


Abbildung 5.4: Der SXRD-Datensatz der Ge(103)-(1×1)-In-Struktur. Die berechneten Intensitäten wurden aufgrund des Modelles von Seehofer *et al.* aus Abbildung 5.3(b) mit den Parametern aus Tabelle 5.1 errechnet. Es werden reziproke Oberflächenkoordinaten (r.l.u.) verwendet. (a) Die *in-plane* Daten mit kleinem Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche. Die Fläche der ausgefüllten Halbkreise ist proportional zur gemessenen, die der offenen Halbkreise zur berechneten Intensität. (b) und (c) Grundgitterstäbe mit der berechneten Intensität als durchgezogene Linie. In Klammern ist jeweils die (h,k)-Position im reziproken Raum angegeben. Die Bragg-Punkte liegen im Falle der Ge(103)-Oberfläche so weit auseinander, daß für einige Grundgitterstäbe kein Bragg-Punkt in dem zugänglichen Meßbereich liegt und die Intensität entlang dieser Gitterstäbe dementsprechend gering ist. Daher wurden diese Beugungsgitterstäbe in (b) auf einer linearen Skala dargestellt. Die verbleibenden Grundgitterstäbe wurden in (c) auf einer halblogarithmischen Skala dargestellt.

	Position [Oberfl.-Koord.]	Abw. **d** [Å]	|**d**| [Å]	B [Å^2]
In	(0.244,0.122, 0.103)			2.1
Ge	(0.465,0.804, 0.043)	(-0.31, 0.31, 0.26)	0.51	1.6
Ge	(0.304,0.507,-0.156)	(0.03, 0.04,-0.03)	0.06	1.0
Ge	(0.094,0.743,-0.299)	(-0.05,-0.04, 0.00)	0.06	1.0
Ge	(0.400,0.260,-0.459)	(0.00, 0.05,-0.05)	0.08	1.0
Ge	(0.198,0.995,-0.593)	(-0.01,-0.03, 0.04)	0.05	1.0
Ge	(0.001,0.246,-0.761)	(0.00,-0.02,-0.06)	0.07	1.0

Tabelle 5.1: Die Atompositionen in der Ge(103)-(1×1)-In-Rekonstruktion, wie sie sich aus der SXRD-Datenanalyse ergeben, die Abweichung d von der Positionen in einem idealen Kristall in Å und der Debye-Waller Faktor B inklusive eines Faktors $8\pi^2$. Für das Substrat wurde ein Debye-Waller Faktor von $B = 0.71$ Å^2 verwendet. Die Position der aufgrund der Gleitspiegelsymmetrie des Modelles symmetrieäquivalenten Atome ergibt sich aus den angegebenen (x,y,z)-Positionen durch ($x + 0.5$,$0.75 - y$,z).

et al. mit 1 ML Indium ergab sich ein $\chi^2(|F|)$ von 3.8 und für das Modell von Seehofer *et al.* mit 2 ML Indium ein $\chi^2(|F|)$ von 2.9. Jedoch mußten bei der Verfeinerung des 1 ML-Modelles physikalisch unsinnig erscheinende Abweichungen von der kovalenten Bindungslänge für Germaniumatome von bis zu 14 % zugelassen werden. Für das 2 ML-Modell dagegen beträgt die maximale Abweichung nur 6 %. Beschränkt man in der Verfeinerung des 1 ML-Modelles die Abweichungen von der kovalenten Bindungslänge ebenfalls auf 6 %, so ergibt sich ein $\chi^2(|F|)$ von 7.9. Deshalb kann das 1 ML-Modell von Yang *et al.* eindeutig ausgeschlossen werden.

Die gute Wiedergabe der gemessenen Intensitäten durch die aufgrund des 2 ML-Modelles von Seehofer *et al.* berechneten Intensitäten (siehe Abbildung 5.4) bestätigt dieses Strukturmodell. Die durch die SXRD-Datenauswertung bestimmten Atompositionen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Ergebnisse der Datenauswertung wurden bereits veröffentlicht [88]. Eine nähere Diskussion der Ergebnisse folgt im nächsten Abschnitt.

5.6 Diskussion des Strukturmodelles

Der umfangreiche Datensatz mit Meßwerten auch für hohe l-Werte, das heißt auch für hohe Impulsüberträge senkrecht zur Oberfläche, gestattete eine Bestimmung der Relaxationen bis zur sechsten Substratlage. Es ist auffällig, daß nur in der obersten Substratlage größere Abweichungen von der Position in einem idealen Kristall auftreten (siehe Tabelle 5.1). Es handelt sich um eine sehr schmale, verspannte Oberflächenschicht. Eine einfache Keating-Analyse (siehe Abschnitt 2.3) ergibt qualitativ ebenfalls einen nur schmalen Bereich mit größeren Verschiebungen gegenüber einer Substratposition. Da eine Keating-Analyse den günstigsten Kompromiß von Bindungslängen und -winkeln einstellt, scheint eben die Einstellung dieses Kompromisses der hauptsächliche Grund für die beobachteten Verschiebungen zu sein. Elektronische Effekte, welche in einer Keating-Analyse nicht berücksichtigt werden, spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Interessanterweise ergibt sich für den Lagenabstand im Substrat ein schwach oszillierendes Verhalten. Dieses Verhalten wurde ebenfalls in einer quasikinematischen Analyse von LEED-Daten der Si(103)-(1×1)-In-Struktur gefunden [84]. Der Analyse liegt allerdings das falsche, in Abbildung 5.3(a) dargestellte Strukturmodell, zugrunde. Zur Verifizierung und näheren Untersuchung des oszillierenden Lagenabstandes sind theoretische Untersuchungen wünschenswert.

Durch die Adsorption der Indiumatome werden alle Bindungen des Ge(103)-Substrates abgesättigt. Hierin liegt vermutlich der Grund für die Facettierung der Ge(001)-Oberfläche bei Indiumadsorption im Temperaturbereich von 350-500°C: Der Energiegewinn durch Absättigung aller Bindungen ist trotz der Vergrößerung der Oberfläche bei der Facettierung höher als dies bei einer ebenen Rekonstruktion der Ge(001)-Oberfläche möglich ist. Die {103}-Facetten bilden sich aus, weil sie dreifach koordinierte Adsorptionsplätze aufweisen, welche für das Gruppe-III Element optimal sind.

Zusammenfassend wurde in der Auswertung eines umfangreichen SXRD-Datensatzes das Modell für die Ge(103)-(1×1)-In-Struktur mit zwei Indiumatomen pro Einheitszelle von Seehofer *et al.* bestätigt und das Modell mit einem Indium- und einem Germaniumatom von Yang *et al.* widerlegt. Es wurden Relaxationen bis in die sechste Substratlage festgestellt, wobei größere Abweichungen von einer idealen Position nur in einer schmalen Oberflächenschicht auftreten. In dem bestätigten Modell sättigen die Indiumatome alle Bindungen des Substrates ab. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Facettierung der Ge(001)-Oberfläche zu indiumterminierten {103}-Facetten durch die Minimierung der freien Oberflächenergie bei Ausbildung einer energetisch vorteilhaften Rekonstruktion hervorgerufen wird.

Kapitel 6

Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn $\leftrightarrow$ (3×3)-Sn

Durch die Entwicklung der UHV-Tieftemperaturkammer wurden temperaturabhängige Messungen möglich (siehe Abschnitt 3.3). Hierdurch erschließen sich z.B. Tieftemperaturphasen und -phasenübergänge der Untersuchung mit Synchrotronstrahlung am HASYLAB. In diesem Kapitel wird die Strukturbestimmung der durch Zinn induzierten Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion und ihrer (3×3)-Tieftemperaturphase beschrieben. Ferner wird gezeigt, daß indirekt aus der detaillierten Strukturbestimmung Informationen über die Art des Phasenüberganges gewonnen werden können.

In der Einleitung wird der Stand der kontroversen Diskussion des Phasenüberganges und der beiden Strukturen dargelegt. Dann wird die SXRD-Datenauswertung beschrieben und es werden die Ergebnisse im Kontext der Informationen aus der Literatur diskutiert.

6.1 Einleitung

Seit der Strukturbestimmung mit Hilfe von SXRD-Messungen im Jahre 1986/1987 [32, 89, 90] schien es sicher zu sein, daß die durch 1/3 ML Zinn oder Blei induzierte Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion durch Adsorbatatome auf der sogenannten T_4-Position beschrieben wird (siehe Abbildung 6.1). Dieses Modell wurde auch durch kürzlich durchgeführte theoretische Untersuchungen bestätigt [91].

In STM-Untersuchungen wurde beobachtet, daß die Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Pb-Rekonstruktion bei -20°C [92] und die Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn-Rekonstruktion bei -60°C [93] einen reversiblen Phasenübergang zu einer Rekonstruktion mit (3×3)-Periodizität durchläuft. Dieser Übergang ist mit STM-Messungen deutlich zu erkennen, da z.B. in der Abbildung der besetzten elektronischen Zustände statt eines starken Maximums pro ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Einheitszelle in der Raumtemperaturphase ein starkes und zwei schwächere Maxima pro (3×3)-Einheitszelle in der Tieftemperaturphase abgebildet werden. Die Tieftemperaturphase wurde als Ladungsdichtewelle interpretiert. Eine mögliche Ursache für eine Oberflächenladungsdichtewelle ist eine Peierls-Instabilität [94–96]. Hierbei handelt es sich um eine Elektronen-Phononen-Kopplung,

welche dann auftreten kann, wenn die zweidimensionale Fermifläche der elektronischen Oberflächenzustände die Brillouinzone einer größeren Einheitszelle so berührt, daß sie den Wellenvektor einer Gitterschwingung einschließt, welche dann zu eben dieser größeren Einheitszelle führt (sogenanntes *Fermi surface nesting*). Die Fermiflächen von Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Pb und -Sn schließen vermutlich nicht so einen destabilisierenden Phononenwellenvektor ein und wenn eine Ladungsdichtewelle existiert, so müßte sie auf andere Effekte wie z.B. Korrelationen zwischen Elektronen zurückzuführen sein [97].

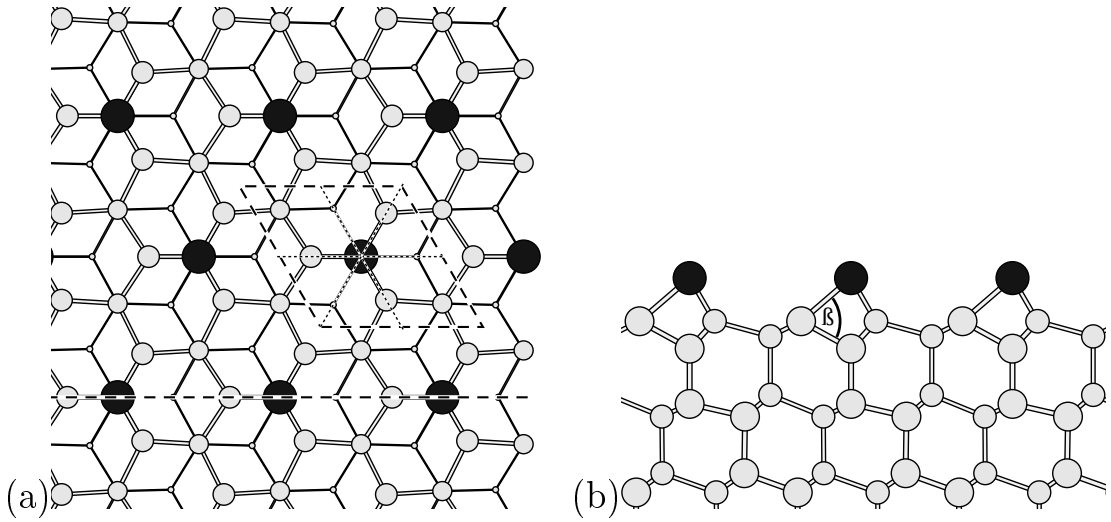


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion mit Adsorbatatomen (schwarz dargestellt) auf der T_4-Position. (a) Schematische Aufsicht. Eine Einheitszelle ist gestrichelt markiert. Die drei Spiegellinien der Einheitszelle sind gepunktet eingezeichnet. Die Adsorbatatome (z.B. Zinn oder Blei) befinden sich auf hochsymmetrischen Positionen, so daß aus Gründen der Symmetrieerhaltung für diese Atome nur Relaxationen senkrecht zur Oberfläche und keine Verschiebungen in der Oberflächenebene möglich sind. (b) Seitenansicht entlang der in (a) gestrichelt eingezeichneten Linie. Es ist eine Doppellage des Substrates mehr dargestellt als in (a). Für den eingezeichneten Winkel β ergeben sich in der T_4-Adsorptionsgeometrie deutliche Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel mit 109.7°. Für die dargestellte Konfiguration ergibt sich $\beta \approx 60°$.

Ebenfalls aufgrund einer STM-Studie schlagen Melechko, Braun, Weitering und Plummer vor, daß sich die (3×3)-Tieftemperaturphase als Ladungsdichtewelle ausgehend von Defekten bildet [98]. Es wurde ein exponentielles Abklingen der (3×3)-Modulation der ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Raumtemperaturphase mit einem Längenparameter L vorgeschlagen, für den näherungsweise die Abhängigkeit $L \propto 1/(T - 70\mathrm{K})$ von der Temperatur T gilt. Der vollständige Phasenübergang findet demzufolge im Widerspruch zur früheren STM-Untersuchung von Carpinelli *et al.* bei circa 70 K und nicht bei ∼210 K statt. Weiterhin beobachteten die Autoren, daß sich unterhalb 165 K eine höhere Korrelation der Defekte in Form von substitutionellen Germaniumatomen einstellt [98]. Als Korrelation definieren sie hierbei, daß innerhalb eines zufällig ausgewählten 80 Å × 80 Å Ausschnittes einer Abbildung der besetzten elektronischen

Zustände mit dem STM alle Defekte dort lokalisiert sind, wo entsprechend der Periodizität ansonsten ein Zinnatom zu erwarten wäre, welches als weniger prominentes Maximum abgebildet würde. Die Autoren schließen aus der höheren Korrelation, daß für Korrelationslängen L oberhalb der mittleren Distanz zwischen zwei Defekten eine Wechselwirkung zwischen diesen auftritt. Diese Wechselwirkung führt durch Verschiebungen der Defekte zu einer korrelierten Anordnung [98]. Es ist nicht offensichtlich, wie bei tiefen Temperaturen ausreichend Anregungsenergie für das Verschieben von Defekten, welches den Austausch je eines Zinn- und eines Germaniumatomes über eine Distanz von 7 Å erfordert, aufgebracht werden soll. Ob ausgeschlossen werden kann, daß sich die Ladungsdichtewelle in einer bevorzugten Lage um die Defekte anordnet, und die Korrelation zwischen den Defekten einfach durch die Ausbildung größerer zusammenhängender Bereiche der Tieftemperaturphase (in Verbindung mit der verwendeten Definition von Korrelation) zu erklären ist, geht aus der Veröffentlichung [98] nicht eindeutig hervor. Über die Anordnung der Defekte kann mit der über die Probenoberfläche mittelnden Meßmethode SXRD nur schwer eine Aussage getroffen werden. Da die lokale Meßmethode STM sehr gut zur Untersuchung von Defekten geeignet ist, ist zu erwarten, daß eine detailliertere Beschreibung der Meßergebnisse von Melechko, Braun, Weitering und Plummer [98] und ihrer Auswertung nähere Rückschlüsse auf die Rolle von Defekten bei Ausbildung der Tieftemperaturphase zulassen wird.

Da es in dem T_4-Modell der Raumtemperaturphase nur einen Zinn-Adsorptionsplatz gibt, erwartet man in XPS-Untersuchungen auch nur eine Zinn *core level*-Komponente. In Photoemissionsmessungen an der Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn-Rekonstruktion wurden jedoch sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen zwei Zinn *core level*-Komponenten gefunden [99,100]. Das von Kidd, Miller und Chiang [101] berichtete Auftreten von drei *core level*-Komponenten für die Raumtemperaturphase ist wegen der hohen Fehlorientierung der verwendeten Ge(111)-Probe von bis zu 1° (entsprechend mittleren Terrassengrößen von weniger als 190 Å) und der ungewöhnlich hohen Analysator-Akzeptanz von ±8° (entsprechend einer Integration über *a priori* unbekannte Photoelektronen-Beugungskomponenten) in Zweifel zu ziehen. Die bereits in einer früheren Studie beobachteten zwei Komponenten bei Raumtemperatur waren als Metall-Halbleiter Fluktuation interpretiert worden [102] – das heißt als dynamischer Ladungstransfer, der die energetisch nachteilige Konfiguration der Zinnatome mit einer halb gefüllten nicht abgesättigten Bindung teilweise aufhebt. Aufgrund der neueren temperaturabhängigen Untersuchungen wurde ergänzend vorgeschlagen, daß bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen grundsätzlich die gleiche atomare Struktur vorliegt und die Oberfläche einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang von der geordneten Tieftemperaturphase mit (3×3)-Periodizität zu einer langreichweitig nur noch ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Periodizität aufweisenden Raumtemperaturphase durchläuft. Durch Berechnungen wurde der Vorschlag unterstützt, daß bei diesem Phasenübergang in der Tieftemperaturphase inäquivalente Positionen mit einem Höhenunterschied von ∼0.35 Å einnehmende Zinnatome bei Raumtemperatur eine starke Schwingungsbewegung senkrecht zur Oberfläche durchführen [100]. Dieser Vorschlag stellte das bisher akzeptierte Strukturmodell für die Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn- und -Pb-Rekonstruktion mit einem (bis auf thermische Bewegung) statisch ruhendem Zinnatom in Frage.

Im Gegensatz zu diesem Modell wurde aufgrund von SXRD-Daten von Baddorf *et*

al. vorgeschlagen, daß die Tieftemperaturphase sich vor allem durch laterale Verschiebungen im Substrat und weniger in Bezug auf die Zinnatome von der Raumtemperaturphase unterscheidet [103]. Aufgrund derselben SXRD-Messungen und zusätzlich durchgeführten I-V-LEED Messungen wurde von Zhang *et al.* ein Höhenunterschied zwischen den Zinnatomen in der (3×3)-Tieftemperaturphase von 0.37 Å bestimmt [104]. Der Einsatz verschiedener Meßmethoden ist eine hervorragendes Instrument, um iterativ eine Struktur zu bestimmen. Da SXRD und I-V-LEED quantitative Meßmethoden sind, sollte sich die Datenanpassung bei *beiden* Meßmethoden im Laufe der iterativen Strukturbestimmung verbessern [105]. In der Strukturbestimmung von Zhang *et al.* nehmen jedoch die zur Beurteilung der Datenwiedergabe benutzten R-Faktoren nach der iterativen Strukturbestimmung höhere Werte an, als vorher. Die gefundene Struktur gibt also keinen der beiden Datensätze optimal wieder. Weiterhin ist es fragwürdig, ob die Ergebnisse signifikant sind, wenn die Autoren davon ausgehen, daß mit den SXRD-Daten sowohl eine Struktur mit nahezu äquivalenten Zinnatomen, als auch eine Struktur mit einem Höhenunterschied von 0.37 Å vereinbar ist. Es ist naheliegend anzunehmen, daß in der Arbeit von Zhang *et al.* die Ergebnisse der I-V-LEED-Datenauswertung durch SXRD-Ergebnisse verfälscht wurden, welche auf einem nicht ausreichenden SXRD-Datensatz beruhen. Ein Fehler liegt bereits in dem Ansatz der Autoren, die (x, y)-Positionen mit Hilfe der SXRD-Daten und die z-Positionen mit Hilfe der LEED-Daten zu verfeinern. Auch wenn beide Meßmethoden unterschiedlich sensitiv sind, so sind sie doch beide akzeptierte Standardmethoden zur vollständig dreidimensionalen Bestimmung der Struktur von Oberflächenrekonstruktionen. Ein negativer Einfluß auf die SXRD-Datenauswertung durch den verwendeten ungewichteten R-Faktor – berechnet als Funktion der Logarithmen der Intensitäten (siehe Anhang F) – kann nicht ausgeschlossen werden. Eine abschließende Beurteilung der Ergebnisse von Zhang *et al.* [104] ist aufgrund der in der Veröffentlichung gegeben Informationen jedoch nicht möglich.

Die recht verwirrende Sachlage bezüglich der Eigenschaften von Raum- und Tieftemperaturphase konnte auch durch theoretische Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden. Wie eingangs erwähnt könnten Elektron-Elektron Korrelationen von Bedeutung sein, welche durch die Standardnäherungen wie z.B. LDA nicht erfaßt werden [93, 97, 106]. Diese Vermutung wird durch Photoemissionsmessungen unterstützt [107].

Um die Struktur beider Phasen präzise zu bestimmen und gesicherte Informationen über die Natur des Phasenüberganges zu erhalten, haben wir einen umfangreichen SXRD-Datensatz zu diesem System aufgenommen. Die Messungen bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen wurden an derselben Probe durchgeführt. Hierdurch wurde sichergestellt, daß nicht durch unterschiedliche Präparationsbedingungen der Vergleich der beiden Phasen verfälscht wird.

6.2 Präparation und SXRD-Messungen

Die für die SXRD-Messungen verwendete Probe wurde von J. H. Zeysing und G. Falkenberg in einer Standardprozedur durch wiederholten Beschuß mit Ar^+-Ionen und Tempern bei 450°C gereinigt, bis ein scharfes c(2×8)-Beugungsbild mit geringem Untergrund in RHEED und LEED beobachtet wurde. Auf das Ge(111)-Substrat wurde bei Raumtemperatur 1/3 ML Zinn aufgedampft. Anschließend wurde die Probe bei 150°C getempert. In RHEED und LEED war ein scharfes $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°-Beugungsbild zu beobachten. In STM-Messungen wurde bestimmt, daß die Oberfläche eine Defektdichte von circa 10 % aufweist und es sich um die gewünschte Phase mit der Bedeckung von 1/3 ML Zinn und nicht um eine sogenannte Mosaikphase mit einer Mischung aus Zinn- und Germaniumadsorbatatomen [108] handelt. Die beobachteten Domänengrößen betrugen typischerweise 400-600 Å. Nach der sorgfältigen Präparation und Charakterisierung der Probe wurde diese in der transportablen UHV-Tieftemperaturkammer zu dem Diffraktometer am HASYLAB-Meßplatz BW2 transferiert.

Die SXRD-Messungen wurden bei einer Energie von 8.8 keV und bei einem Einfallswinkel von 0.8° oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion durchgeführt. Durch die Messung oberhalb des kritischen Winkels sollte der Einfluß von eventuell unterschiedlichen Probenpositionen bei der Raumtemperatur- und der Tieftemperaturmessung auf die Datennahme minimiert werden. Nach Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe (siehe Anhang E) ergibt sich für die Raumtemperaturphase ein Datensatz bestehend aus 35 *in-plane* Reflexen, 250 Reflexen entlang 14 Überstrukturgitterstäben und 62 Reflexen entlang dreier Grundgitterstäbe. Der systematische Fehler, bestimmt aus der Mittelung der Intensitäten eines regelmäßig gemessenen Reflexes der Raumtemperaturphase, beträgt 10.4 %. Für die Tieftemperaturphase wurden 278 Reflexe entlang 17 Überstrukturgitterstäben und 19 Reflexe entlang eines Grundgitterstabes aufgezeichnet. Die Überstrukturgitterstäbe, welche spezifisch für die größere (3×3)-Einheitszelle der Tieftemperaturphase sind, weisen wenig Intensität auf und wurden deshalb mit einem Einfallswinkel von 0.2°, nahe des kritischen Winkels der Totalreflexion, gemessen und anschließend reskaliert. Die integrierten Intensitäten der Reflexe wurden nach Abzug eines linearen Untergrundes um die in Anhang D beschriebenen Korrekturfaktoren bereinigt.

Die Halbwertsbreite der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°-Überstrukturreflexe in reziproken Ångstrøm q_{FWHM} entspricht gemäß $2\pi/q_{\mathrm{FWHM}}$ einer Domänengröße von in etwa 500 Å, in guter Übereinstimmung mit der STM-Charakterisierung. Dieser Wert änderte sich beim Kühlen nicht. Die zusätzlich spezifisch für die größere (3×3)-Einheitszelle auftretenden Reflexe sind jedoch breiter und entsprechen einer Korrelationslänge von nur ∼120 Å. Dies zeigt an, daß sich die grundlegende Struktur der Oberfläche beim Abkühlen nicht ändert, jedoch eine zusätzliche, z.B. aufgrund von Defekten weniger langreichweitig korrelierte Modulation der Struktur hinzukommt.

Sehr hilfreich war eine vor der Datennahme durchgeführte Berechnung der Überstrukturgitterstäbe beruhend auf den Atompositionen, wie sie sich aus einer einfachen Keating-Analyse (siehe Abschnitt 2.3) des T_4-Modelles ergeben. Es stellte sich heraus, daß die qualitative Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten für dieses System ausreichend gut ist, um die Überstrukturgitterstäbe mit der

höchsten Intensität und besonders starken Intensitätsmodulationen aufzufinden.

Für das Ge(111)/Sn-System galt besonders, daß sich aus den Ergebnissen der Datenauswertung weitere durchzuführende Tests, das heißt weitere Auswertungsschritte, ergaben. Für dieses System wird daher auf eine Trennung von Auswertung und Diskussion der Ergebnisse zugunsten einer schlüssigen Darstellung verzichtet.

6.3 SXRD-Datenauswertung und Diskussion der Ergebnisse

Bei der Auswertung der Daten war nicht nur die präzise Bestimmung der Atompositionen, sondern auch eine gründliche Untersuchung der Debye-Waller Faktoren von Bedeutung. Da diese Faktoren nicht nur thermische Schwingungen, sondern auch statische Abweichungen von einer mittleren Position beschreiben, wird in der folgenden Beschreibung der Datenauswertung der hier treffendere Begriff *atomic displacement parameter* (adp) verwendet. Die Bestimmung von anisotropen adps folgt der Beschreibung in Abschnitt 2.1.4.

Bei der Datenauswertung wurde das Standard-Oberflächenkoordinatensystem mit $\mathbf{a} = 1/2\,[10\overline{1}]$, $\mathbf{b} = 1/2\,[\overline{1}10]$ und $\mathbf{c} = 1/3[111]$ verwendet. Die kubischen Koordinaten sind in Einheiten des Germaniumgitterparameter von 5.66 Å. Es ergeben sich die Längen der Einheitsvektoren zu $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 4.00$ Å und $|\mathbf{c}| = 3.27$ Å. Die **a**- und **b**-Achse schließen einen Winkel von 120° ein. Die reziproke $\mathbf{a}^*$- und $\mathbf{b}^*$-Achse schließen einen Winkel von 60° ein.

Das sich aus der Analyse der SXRD-Daten ergebende Strukturmodell für die ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Raumtemperaturphase ist in der Abbildung 6.2(b) schematisch dargestellt, Die Abweichungen von der Position in einem idealen Ge(111)-Kristall sind dort angegeben. Die bestimmten Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die gute Reproduktion der gemessenen durch die berechneten Intensitäten ist in Abbildung 6.3 zu sehen und wird durch einen $\chi^2(|F|)$-Wert von 1.6 bestätigt.

Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation „Weißes Zinn“ hat eine tetragonale Einheitszelle und es gibt zwei Nächste-Nachbar-Abstände. Die Summe jeweils eines der beiden sich hieraus ergebenden Bindungsradien und des kovalenten Radius für Germanium beträgt 2.74 Å bzw. 2.82 Å. Die Ge-Sn Bindungen in der Raumtemperaturphase haben eine Länge von 2.83 ± 0.02 Å und sind somit etwas größer als dieser Wert. Eine deutlich kleinere Bindungslänge von 2.63 Å ergibt sich unter Annahme des Bindungsradius von in Diamantstruktur vorliegendem grauen α-Zinn, welches nur unterhalb ∼13°C dauerhaft stabil ist. Der Winkel zwischen den Zinnbindungen beträgt jeweils 82°. Unter der Annahme, daß die Zinnatome annähernd sp^3-hybridisiert sind und somit den Tetraeder-Bindungswinkel von 109.7° anstreben, ist dies eine deutliche Abweichung vom idealen Bindungswinkel. Eine noch größere Abweichung ergibt sich für die zu den Zinnatomen gebundenen Germaniumatome. In einer idealen sp^3-Konfiguration für diese Germaniumatome müßten die Bindungen zu den Zinnatomen senkrecht zur Oberfläche verlaufen. Dies ist in der T_4-Adsorptionsgeometrie unmöglich und es ergibt sich für den in Abbildung 6.1(b) eingezeichneten Winkel β ein Wert von 69.6° für die Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn-Raumtemperaturphase. Die Verschiebung in

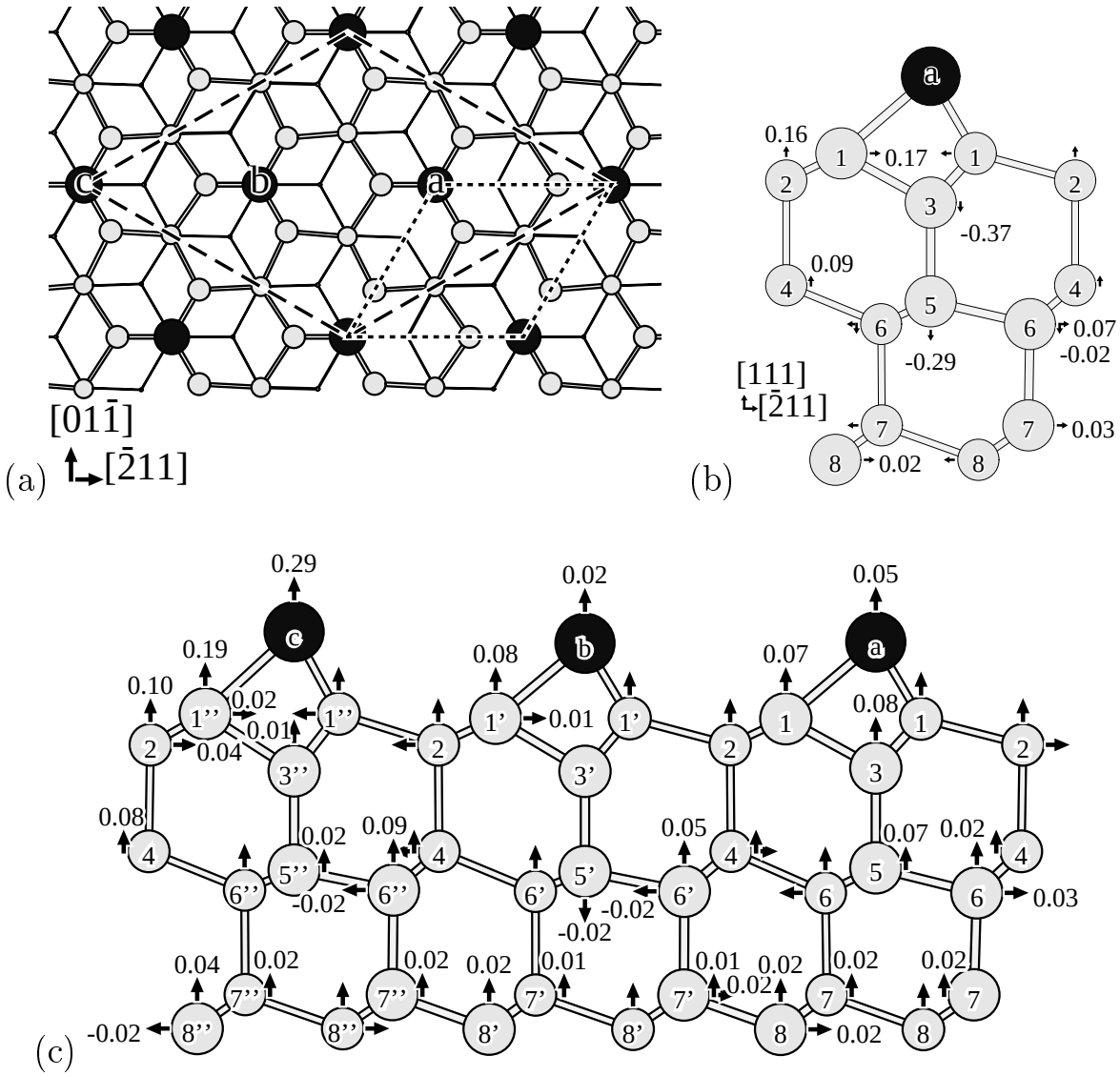


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn- und (3×3)-Sn-Rekonstruktionen. Germaniumatome sind hellgrau und Zinnatome schwarz dargestellt. Die Positionen der Atome sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. (a) Aufsicht. Eine ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Einheitszelle ist mit einer gepunkteten und eine (3×3)-Einheitszelle mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit ist eine Substratdoppellage weniger als in (b) und (c) dargestellt. (b) Seitenansicht der Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn-Rekonstruktion, wie sie sich aus der SXRD-Datenauswertung ergibt. Die Verschiebungen in [$\bar{2}$11]- und [111]-Richtung gegenüber der Position in einem idealen Kristall sind für die Germaniumatome in Å angegeben. (c) Seitenansicht der Ge(111)-(3×3)-Sn-Rekonstruktion. Die Verschiebungen in dieser Seitenansicht sind relativ zur Raumtemperaturphase in (b) in Å angegeben. Die größten Abweichungen ergeben sich für das Zinnatom „c“ und seine nächsten Germanium-Nachbaratome. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit ist für symmetrieäquivalente Atome nur ein Pfeil beschriftet.

Atom	Pos. ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	Abw. [Å]	adp [Å]	Pos. (3×3)	Abw. [Å]	adp [Å]
a	(0.333,0.667, 0.563)		0.14	(0.333,0.667, 0.579)		0.04
b				(2.333,1.667, 0.569)		0.04
c				(1.333,2.667, 0.653)		*ip*: 0.04 *z*: 0.41
1	(0.024,0.048,-0.003)	0.17	0.12	(0.023,0.047, 0.020)	0.17	0.08
1'				(2.026,1.052, 0.022)	0.19	0.08
1"				(1.027,2.054, 0.056)	0.26	0.15
2	(-0.667,0.667,-0.202)	0.16	0.09	(2.322,0.657,-0.171)	0.26	0.08
3	(0.333,0.667,-0.364)	0.37	0.12	(0.333,0.667,-0.341)	0.30	0.08
3'				(2.333,1.667,-0.364)	0.37	0.08
3"				(1.333,2.667,-0.361)	0.36	0.15
4	(-0.667,0.667,-0.971)	0.09	0.09	(2.334,0.663,-0.948)	0.17	0.08
5	(0.333,0.667,-1.090)	0.29	0.09	(0.333,0.667,-1.069)	0.23	0.08
5'				(2.333,1.667,-1.095)	0.31	0.08
5"				(1.333,2.667,-1.084)	0.28	0.08
6	(0.677,1.353,-1.257)	0.07	0.09	(0.681,1.362,-1.251)	0.10	0.08
6'				(2.675,2.349,-1.240)	0.06	0.08
6"				(1.674,0.349,-1.230)	0.08	0.08
7	(0.671,1.343,-2.000)	0.03	0.09	(0.671,1.341,-1.995)	0.03	0.08
7'				(2.673,1.327,-1.996)	0.05	0.08
7"				(1.671,0.342,-1.993)	0.04	0.08
8	(0.003,0.006,-2.253)	0.02	0.09	(0.006,0.012,-2.247)	0.04	0.08
8'				(2.004,1.008,-2.245)	0.03	0.08
8"				(1.000,0.000,-2.241)	0.03	0.08

Tabelle 6.1: Die Atompositionen in der Raumtemperatur- Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn- und der Tieftemperatur- (3×3)-Sn-Phase, wie sie sich aus der Analyse der SXRD-Daten ergeben. Die Positionen sind in Oberflächenkoordinaten angegeben. Die Abweichung von der Position in einem idealen Kristall ist zusätzlich in Å angegeben. Die Bezeichnungen der einzelnen Atome beziehen sich auf Abbildung 6.2. Für aufgrund der p3m-Symmetrie äquivalente Atome ist nur eine Position angegeben. Die Bestimmung der Atompositionen hat eine Genauigkeit von circa 0.02 Å. Für die adps sind die Amplituden in Å angegeben. Für das Substrat der Tieftemperaturphase wurde eine adp-Amplitude von 0.02 Å bestimmt. Der Wert von 0.08 Å für die darüberliegenden Lagen deutet auf statische Unordnung hin, welche typisch für die Tieftemperaturphase ist.

der Oberflächenebene relativ zu einer Position im idealen Ge(111)-Kristall ist für die Germaniumatome in der ersten Lage mit 0.17 Å signifikant größer als der von Baddorf *et al.* berichtete Wert von 0.05 Å [103, 104]. Da sich bereits aufgrund einfacher Argumente zur Einstellung eines Kompromisses bei den Bindungslängen und -winkeln, wie sie in einer Keating-Analyse verwendet werden (siehe Abschnitt 2.3), ein deutlich größerer Wert für diese Verschiebungen ergibt, ist der Wert von 0.05 Å mit großer Wahrscheinlichkeit falsch. Vermutlich ist der verwendete SXRD-Datensatz für eine präzise Strukturbestimmung zu klein, wobei präzise Angaben über die Größe des Datensatzes in der Veröffentlichung fehlen. Weiterhin erscheint es aufgrund der von Baddorf *et al.* [103] gezeigten berechneten Intensitäten möglich, daß bei der Datenanpassung keine optimale Konvergenz erzielt wurde. Wenn keine systematischen Fehler bei der Datennahme oder Probleme bei der Präparation einer reinen, wohlgeordneten Phase vorliegen, sollte eine bessere Wiedergabe der Daten mit realistischeren Verschiebungen im Substrat möglich sein. Eine Beurteilung der von Baddorf *et al.* [103] vorgestellten Datenanpassung und der Qualität der Meßdaten wird dadurch erschwert, daß auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet wurde.

Für die Struktur der obersten Substratlagen befindet sich die hier vorgestellte Untersuchung in guter Übereinstimmung mit der ersten SXRD-Untersuchung [90]. Die neueren Meßdaten wurden mit einem Diffraktometer gemessen, welches Datenpunkte mit höherem Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche als in der früheren Studie zugänglich macht. Daher konnte jetzt der Übergang von den mit ∼0.2 Å noch recht großen Verschiebungen relativ zu der Position in einem idealen Kristall in der zweiten Doppellage zu den geringeren Verschiebungen von nur noch ∼0.04 Å in der dritten Doppellage bestimmt werden.

Die mit Hilfe der SXRD-Daten bestimmten Parameter der (3×3)-Tieftemperaturphase sind ebenfalls in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die Verschiebungen relativ zur Raumtemperaturphase sind in Abbildung 6.2(c) gezeigt. Die Meßdaten und die berechneten Intensitätsverläufe sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Es ergibt sich ein $\chi^2(|F|)$-Wert von 1.3.

Es sind mehrere interessante Unterschiede zwischen der Raum- und der Tieftemperaturstruktur zu beobachten. Der auffälligste ist ein Höhenunterschied zwischen den Zinnatomen. In der Tieftemperaturphase liegt ein Zinnatom pro Einheitszelle um 0.26±0.04 Å höher als die mittlere z-Position der beiden anderen Zinnatome. Handelte es sich bei der Tieftemperaturphase um eine Ladungsdichtewelle, so wären nur geringe Verschiebungen der atomaren Positionen zu erwarten. Eine derart große Relaxation beim Übergang von der Raumtemperatur- zur Tieftemperaturphase legt nahe, daß es sich nicht um Verschiebungen handelt, welche ausschließlich durch eine Ladungsdichtewelle hervorgerufen werden. Die zu dem „höherliegenden“ Zinnatom gebundenen Germaniumatome folgen teilweise dessen Verschiebung, hauptsächlich in z-Richtung. Diese Ergebnisse sind ebenfalls im Widerspruch zu der Veröffentlichung von Baddorf *et al.* [103], in der berichtet wird, daß es nur unwesentliche Verschiebungen der Zinnatome und hauptsächlich Verschiebungen in der Oberflächenebene bei den Germaniumatomen gibt. Der aufgrund der kombinierten I-V-LEED- und SXRD-Ergebnisse derselben Autoren berichtete Höhenunterschied von 0.37 Å zwischen den Zinnatomen [104] ist zumindest in qualitativer Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert

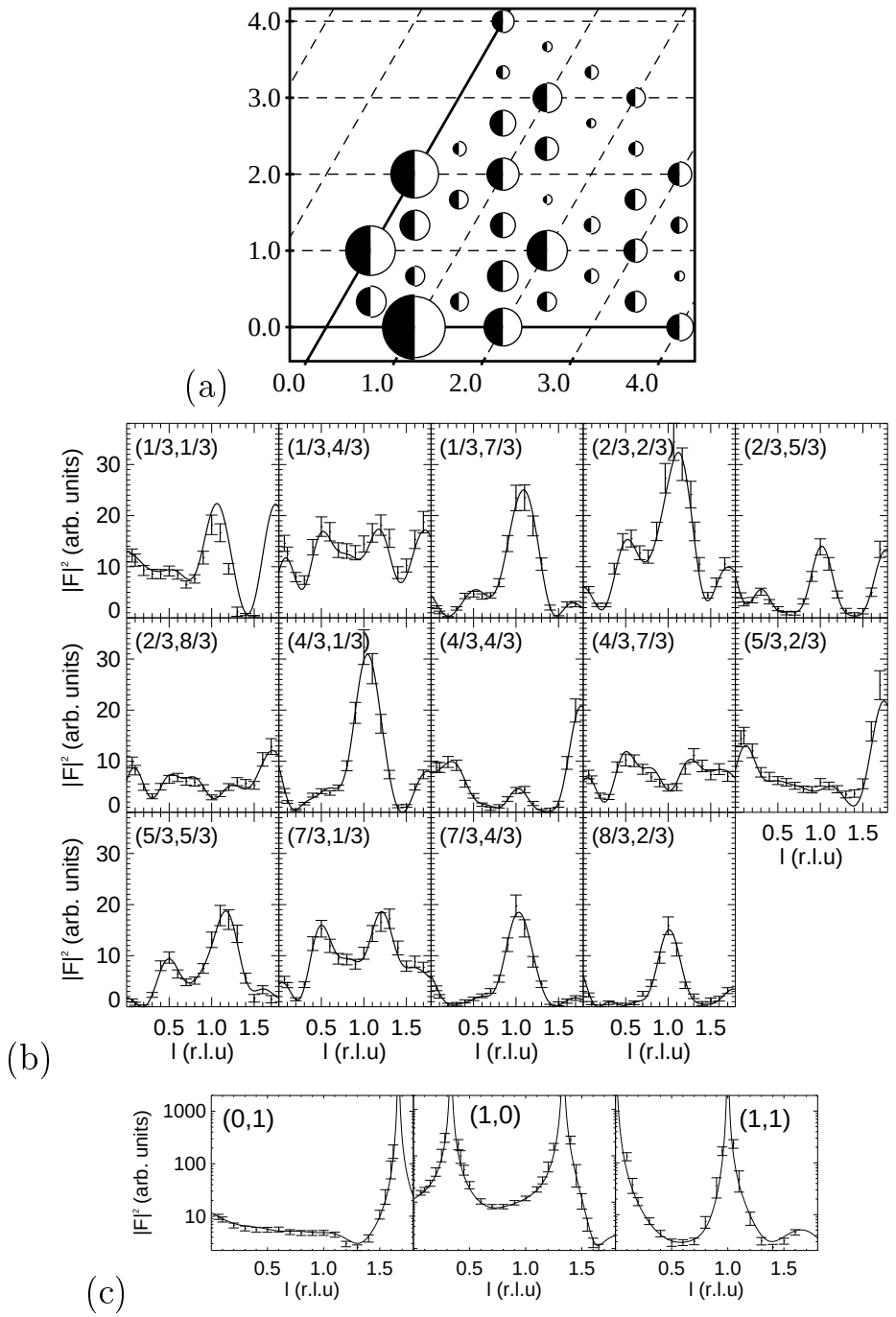


Abbildung 6.3: Die SXRD-Daten der Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn-Raumtemperaturphase. Die berechneten Intensitäten beruhen auf den Parametern aus Tabelle 6.1. (a) Der *in-plane* Datensatz. Die Fläche der ausgefüllten Halbkreise ist proportional zur gemessenen, die der offenen Halbkreise zur berechneten Intensität. Die Achsen sind in reziproken Oberflächenkoordinaten skaliert. (b) Die Überstrukturgitterstäbe und (c) die Grundgitterstäbe. Die l-Werte sind in reziproken Oberflächenkoordinaten (r.l.u.) angegeben. Die sehr gute Wiedergabe der gemessenen durch die berechneten Intensitäten wird durch den $\chi^2(|F|)$-Wert von 1.6 bestätigt.

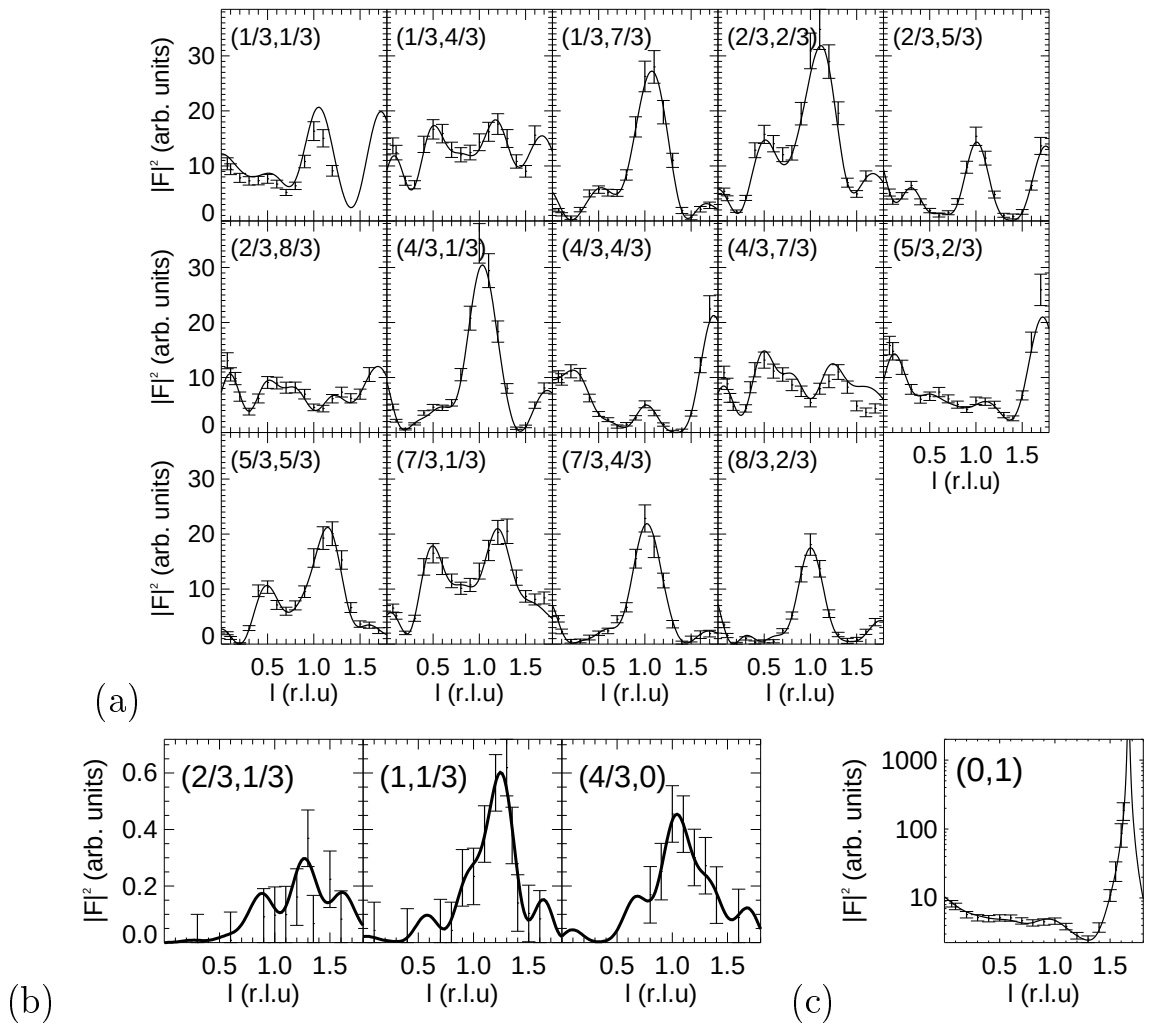


Abbildung 6.4: Die SXRD-Daten der Ge(111)-(3 × 3)-Sn-Tieftemperaturphase. Die berechneten Intensitäten beruhen auf den Parametern aus Tabelle 6.1. (a) Die Überstrukturgitterstäbe, welche auch für die Raumtemperaturphase vermessen wurden (siehe Abbildung 6.3). (b) Die Überstrukturgitterstäbe, welche spezifisch für die (3×3)-Periodizität der Tieftemperaturphase sind. Die Intensität ist deutlich geringer als in (a) und *in-plane* bei $l \approx 0$ zu schwach, um noch gemessen werden zu können. Dies deutet auf nur geringe Abweichungen der Tieftemperaturstruktur von der Raumtemperaturstruktur hin, welche vor allem in z-Richtung senkrecht zur Oberfläche auftreten. (c) Der gemessene Grundgitterstab. Die l-Werte sind in reziproken Oberflächenkoordinaten (r.l.u.) angegeben. Die sehr gute Wiedergabe der gemessenen durch die berechneten Intensitäten wird durch den $\chi^2(|F|)$-Wert von 1.3 bestätigt.

von 0.26±0.04 Å. Bedauerlicherweise wird in [104] nicht die Genauigkeit der Bestimmung angegeben.

Interessant ist auch die Änderung der mittleren Lagenabstände. In der Raumtemperaturphase beträgt der Abstand von der ersten zur zweiten Doppellage 1.004 und der Abstand von der zweiten zur dritten Doppellage 0.993 (in Oberflächenkoordinaten). Der Expansion gegenüber dem idealen Wert von 1.000 folgt eine Kontraktion des nächsten Lagenabstandes. Für die Tieftemperaturphase dagegen ergibt die Analyse der SXRD-Daten eine beachtliche Expansion des Abstandes der ersten zur zweiten Doppellage auf 1.026 (0.09 Å über dem idealen Wert von 1.000). Der Abstand von der zweiten zur dritten Doppellage erreicht mit 1.002 fast den Wert in einem idealen Kristall. Die beobachteten Relaxationen haben ein anderes Vorzeichen und sind signifikant größer als die Kontraktion des Einkristalles von 0.1-0.2 %, welche aufgrund der Abkühlung zu erwarten ist.

Als letzter wichtiger Unterschied zwischen Raum- und Tieftemperaturphase bleibt der Zinn-adp zu nennen (siehe Tabelle 6.1). Das „höherliegende“ Zinnatom hat einen stark anisotropen adp mit einer zehnfach höheren adp-Amplitude senkrecht zur Oberfläche als in der Oberflächenebene. Dies deutet auf größere Abweichungen von der mittleren z-Position hin. Es ist anzunehmen, daß es sich um statische Unordnung und nicht um ein dynamisches Auf- und Abschwingen handelt. Dies kann aufgrund der SXRD-Daten jedoch nicht entschieden werden, da der Einfluß auf den adp der gleiche ist. Konsistent mit dem höheren adp für ein Zinnatom ist die Beobachtung eines höheren adp für die nächsten Germanium-Nachbaratome: Unabhängig davon, ob es sich um statische Unordnung oder eine Schwingungsbewegung des Zinnatomes handelt, werden die nächsten Nachbarn hierdurch beeinflußt. Der Versuch, einen isotropen adp für alle drei Zinnatome in der Einheitszelle zu benutzen, ergab einen noch größeren Höhenunterschied zwischen den Zinnatomen von 0.45 Å, jedoch auch einen unrealistischen Skalierungsfaktor für die (3×3)-spezifischen Überstrukturgitterstäbe. Daher ist davon auszugehen, daß der anisotrope adp eine Eigenschaft der Zinnatome in der Tieftemperaturphase ist und nicht nur ein Artefakt. Wie in Abschnitt 6.2 erwähnt, kann die Tieftemperaturphase als Modulation der Raumtemperaturphase angesehen werden. Die eigentlichen Domänengrößen sind dabei um einen Faktor vier höher als die Korrelationslängen der Modulation. Entsprechend liegt den SXRD-Meßdaten jeweils die kohärente Überlagerung des Signales verschieden modulierter Bereiche innerhalb einer durch die grundlegende Struktur der Rekonstruktion bestimmten Domäne zugrunde. Tatsächlich werden die SXRD-Daten auch adäquat durch ein Modell beschrieben, in dem für eines der Zinnatome zwei verschiedene z-Positionen angenommen werden, deren Besetzung zusammen 100 % ergibt. Für dieses Modell ergibt sich, daß die beiden anderen Zinnatome zu der zu 75 % besetzten Position des „aufgespaltenen Atomes“ einen geringen Höhenunterschied von maximal 0.12 Å aufweisen. Die verbleibenden 25 % des „aufgespaltenen Atomes“ haben eine um 1.2 Å höhere z-Positionen, als die mittlere z-Position der anderen Atome. Auch wenn alle Atome in diesem Modell durch einen einheitlichen isotropen adp gut beschrieben werden, so erscheint es doch fraglich, ob ein Höhenunterschied von 1.2 Å und die sich damit ergebenden Ge-Sn Bindungslängen von 3.7 Å physikalisch sinnvoll sind. Es ist daher anzunehmen, daß es nicht nur zwei ausgezeichnete z-Positionen für eines der Zinnatome gibt. Das Modell

mit einer hohen statistischen Streuung um eine mittlere Position kommt vermutlich der Wirklichkeit mit einer durch Defekte teilweise unterdrückten Modulation am nächsten.

Um zu testen, ob alle beobachteten Unterschiede zwischen Raum- und Tieftemperaturphase real sind, und nicht nur Artefakte bzw. lokale Minima in der χ^2-Minimierung, wurden weitere Überprüfungen durchgeführt. Zur Untersuchung des Einflusses der relativen Wichtung der einzelnen Reflexe auf die Strukturbestimmung wurden alle Fehlerbalken auf den gleichen Wert gesetzt und die zu bestimmenden Parameter erneut optimiert. Erwartungsgemäß ergibt sich ein veränderter Parametersatz, die wichtigsten Eigenschaften, wie z.B. das „höherliegende“ Zinnatom und dessen anisotroper adp, bleiben jedoch erhalten. Eine Optimierung der Atompositionen von der dritten bis zur sechsten Lage in einer Keating-Analyse ergab maximale Abweichungen von nur 0.06 Å. Für Germaniumsubstratatome sind die Ergebnisse einer Keating-Analyse den Resultaten genauerer und aufwendigerer Totalenergierechnungen sehr ähnlich. Daher kann aus den geringen Abweichungen zwischen den Positionen, wie sie in der Datenanalyse bestimmt werden und wie sie sich mit Hilfe einer Keating-Analyse ergeben, geschlossen werden, daß die Positionen der Atome im Substrat physikalisch sinnvoll sind. Die gute Wiedergabe der gemessenen durch die berechneten Intensitäten beruht nicht auf physikalisch fragwürdigen Substratpositionen. Eine weitere wichtige Überprüfung sollte den Einfluß der (3×3)-spezifischen Überstrukturgitterstäbe (dargestellt in Abbildung 6.4(b)) auf die bestimmten Parameter aufzeigen. Die (3×3)-spezifischen Überstrukturgitterstäbe haben aufgrund ihrer geringen Intensität einen höheren relativen Fehler als die anderen Überstrukturgitterstäbe. Für eine präzise Strukturbestimmung ist es wünschenswert, daß der Einfluß der Datenpunkte mit hohem relativen Fehler auf die zu bestimmenden Parameter gering ist. Dies bestätigte sich in einer erneuten Optimierung aller Parameter ohne Berücksichtigung der (3×3)-spezifischen Überstrukturgitterstäbe. Gegenüber der Bestimmung mit Hilfe des vollständigen Datensatzes ergaben sich typische Abweichungen bei den Atompositionen von unterhalb 0.03 Å. Zusammenfassend haben diese Überprüfungen bestätigt, daß reale Eigenschaften der Tieftemperaturphase bestimmt wurden.

In den Abbildungen 6.5 und 6.6 sind Überstrukturgitterstäbe der Raum- und Tieftemperaturphase in einem Graphen dargestellt. Einige Überstrukturgitterstäbe weisen signifikante Unterschiede der Intensitätsverläufe auf (z.B. der (2/3,8/3,l)- und der (7/3,1/3,l)-Überstrukturgitterstab). Andere Intensitätsverläufe sind dagegen für beide Phasen nahezu identisch (z.B. für den (4/3,1/3,l)-Überstrukturgitterstab). Es handelt sich bei den Unterschieden zwischen den Intensitätsverläufen beider Phasen demzufolge weder um eine Reskalierung noch um eine reine Verringerung der thermischen Schwingungen. Letzteres beeinflußt alle Gitterstäbe und hat den größten Einfluß bei großen l-Werten.

Nach der erfolgten Bestimmung der Raum- und Tieftemperaturstruktur gilt es im folgenden zu klären, welcher Art der Phasenübergang ist. Handelte es sich, wie aufgrund der Photoemissionsmessungen vorgeschlagen [100], um einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang, so sollte man in den ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-spezifischen Überstrukturgitterstäben beim Abkühlen nur Änderungen aufgrund verringerter thermischer Schwingungen beobachten. Wie im vorhergehenden Absatz beschrieben, ist dies nicht der Fall. Um näher zu untersuchen, ob ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang

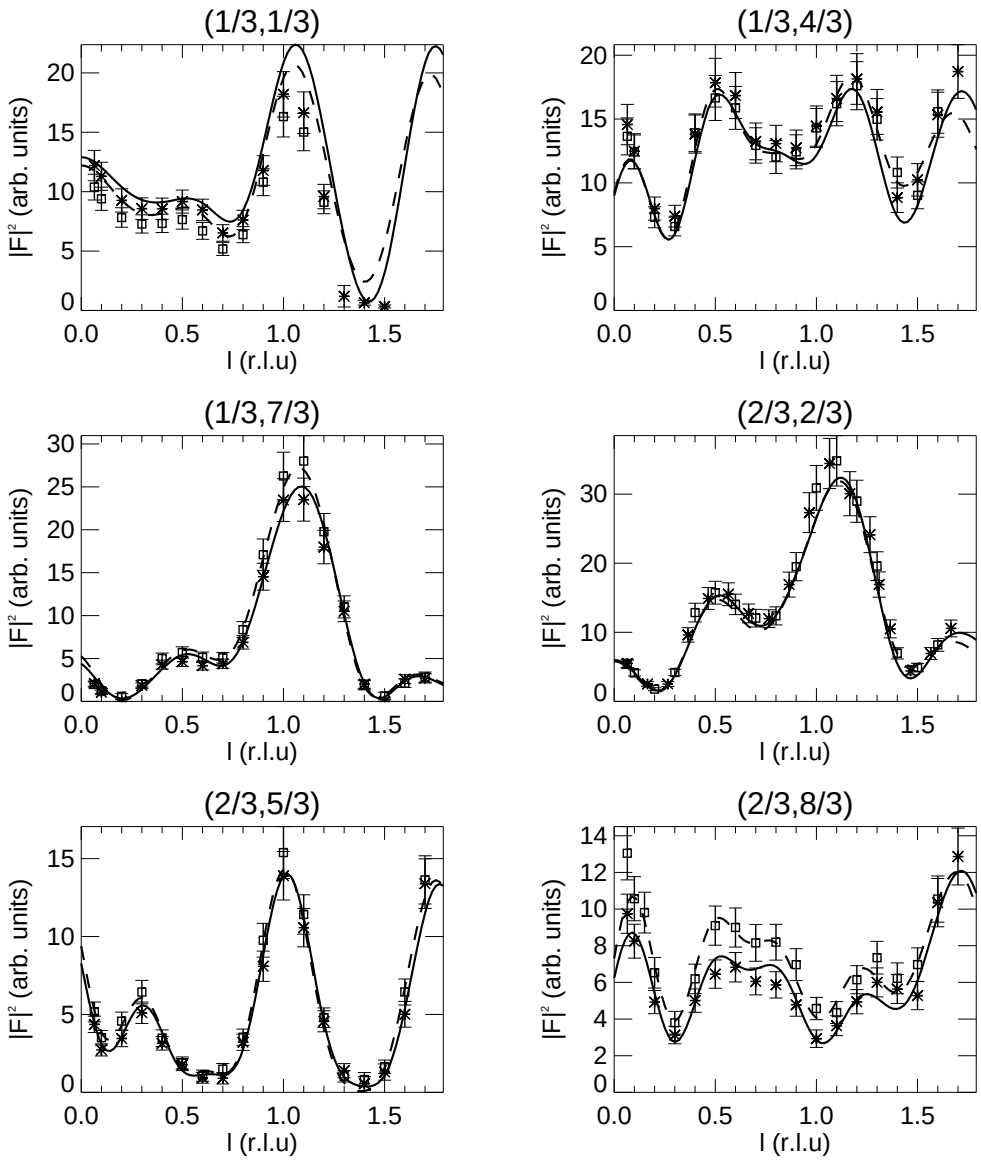


Abbildung 6.5: Vergleich der Überstrukturgitterstäbe der Raumtemperatur- (Meßdaten: Sterne, berechnete Intensität: durchgezogene Linie) und der Tieftemperaturphase (Meßdaten: Quadrate, berechnete Intensitäten: gestrichelte Linie). Einige Überstrukturgitterstäbe weisen signifikante Unterschiede auf (z.B. (2/3,8/3,l)), andere sind nahezu identisch (z.B. (4/3,1/3,l)). Die getrennte Darstellung der Raum- und Tieftemperaturdaten erfolgte in Abbildung 6.3 und 6.4. Fortsetzung: siehe Abbildung 6.6.

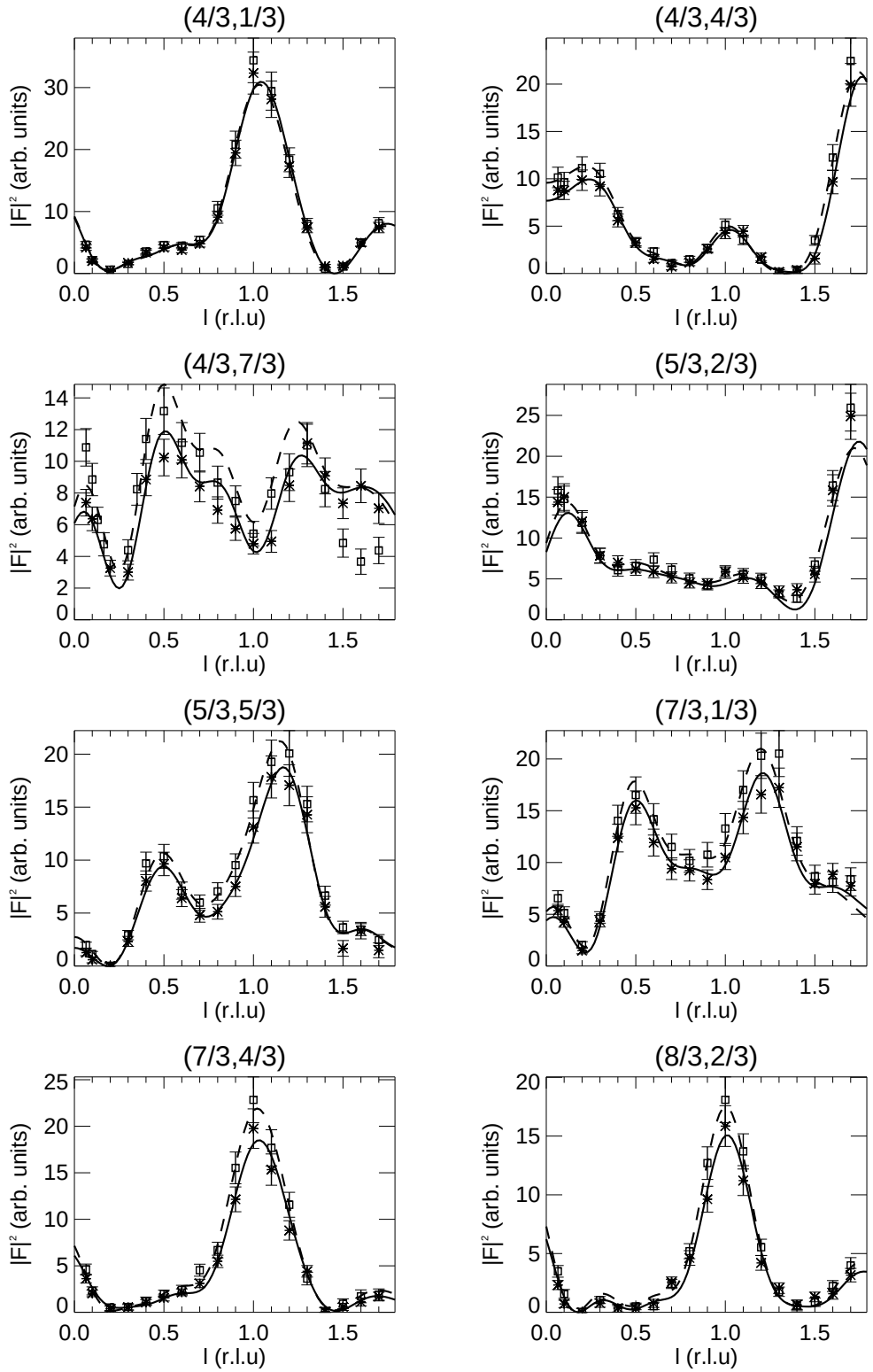


Abbildung 6.6: Vergleich der Überstrukturgitterstäbe, Fortsetzung von Abbildung 6.5.

definitiv ausgeschlossen werden kann, wurden die Parameter für die Ge(111)-(3×3)-Sn-Tieftemperaturphase unter Verwendung der ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Raumtemperaturdaten optimiert. Es ergab sich ein deutlich geringerer Höhenunterschied von 0.07 Å zwischen den Zinnatomen und eine deutlich geringere Anisotropie des adps für das „hochliegende“ Zinnatom. Durch die höhere Anzahl der freien Parameter erhöhte sich der χ^2-Wert im Vergleich zur Datenanpassung mit der ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Raumtemperaturstruktur von 1.6 auf 1.7. Sollte es inäquivalente Positionen für die Zinnatome in der Raumtemperaturphase geben, so ist der Höhenunterschied deutlich geringer als in der Tieftemperaturphase.

Weitere Argumente gegen einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang ergeben sich aus einem Vergleich der adps für die beiden Phasen. Die adp-Amplituden sind für die Germaniumatome der ersten sechs Lagen in beiden Phasen vergleichbar. Bei einem Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang sollte sich beim Abkühlen zusammen mit einer allgemeinen Absenkung der thermischen Schwingungen auch der Grad der Ordnung erhöhen. Der adp für die Germaniumatome in der Tieftemperaturphase müßte deutlich geringer sein als der für die Germaniumatome in der Raumtemperaturphase. Findet dagegen beim Herunterkühlen eine Symmetrieerniedrigung durch eine Modulation der ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Struktur statt, dann ist davon auszugehen, daß z.B. aufgrund von Defekten und Domänenwänden die Tieftemperaturstruktur mit der größeren Einheitszelle weniger geordnet ist als die Raumtemperaturstruktur. Genau dieses wird, wie eingangs beschrieben, mittels der Reflexbreiten beobachtet. Vermutlich kompensiert die höhere statische Unordnung in der Tieftemperaturphase zum größten Teil den Effekt verringerter thermischer Schwingungen und erklärt somit die vergleichbare adp-Amplitude für die Germaniumatome in der Tief- und der Raumtemperaturphase.

Wenn es sich nicht um einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang handelt, so ist weiterhin unklar, warum es in der Raumtemperaturphase zwei Zinn *core level*-Komponenten gibt. Es ist möglich, daß die zweite Komponente auf Defekte zurückzuführen ist. Es wurde zwar die Vermutung geäußert, daß dies nicht der Fall sein kann, da sich die Form der *core level*-Komponenten bei unterschiedlichen Präparationen nicht deutlich unterschied [102,109]. Aus unseren STM-Untersuchungen ergibt sich jedoch, daß die Defekte in Form von Germaniumadatomen eine inhärente Eigenschaft der Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn-Rekonstruktion sind. Wenn davon ausgegangen werden kann, daß ein Anteil von circa 10 % an Defekten bei der Präparation der Oberfläche typisch ist, dann erscheint es doch wahrscheinlich, daß es sich bei den beiden Zinn-Spezies um Zinnatome in einer defektfreien Umgebung und Zinnatome in der nähe eines Defektes handelt. Weiterhin ist es möglich, daß die *core level*-Komponenten der durch Verschiebungen inäquivalenten Zinnatome in der Tieftemperaturphase sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Ein deutlicher Unterschied ist jedoch notwendig, um eine dritte Komponente von den beiden anderen überlappenden Komponenten zu unterscheiden. Um zu klären, ob diese Vermutung zutrifft, wäre eine Berechnung von *core level*-Spektren auf Grundlage der hier bestimmten atomaren Struktur wünschenswert.

Ein vielversprechender Erklärungsansatz für die Struktur der Tieftemperaturphase wurde von de Gironcoli *et al.* vorgeschlagen, welche umfangreiche Rechnungen im Rahmen der Spindichtenäherung und unter Einbezug von Gradientenkorrekturen des

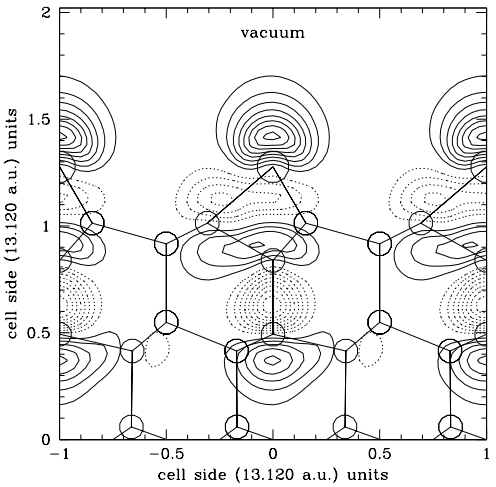


Abbildung 6.7: Konturliniendarstellung einer Approximation der Wellenfunktion, wie sie sich für die Ge(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn-Rekonstruktion (bei $T = 0$ K) aus der Superposition des *dangling bond*-Zustandes des Zinnatomes und des bindenden Zustandes der Ge-Ge Bindung unterhalb des Zinnatomes ergibt (Abbildung von de Gironcoli *et al.* [110]). Antibindende Zustände sind gestrichelt dargestellt.

Energiefunktionales durchgeführt haben [110]. In diesen Berechnungen ergibt sich, daß eine Überlagerung des *dangling bond*-Zustandes des Zinnatomes und des Bindungszustandes der Ge-Ge-Bindung vertikal unter dem Zinnatom betrachtet werden muß. Eine Konturliniendarstellung dieser Superposition ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Wichtig ist, daß sowohl bindende (durchgezogene Konturlinien), als auch antibindende Zustände (gestrichelte Konturlinien) vorliegen und betrachtet werden müssen. Beim Übergang zur Tieftemperaturphase findet ein Ladungstransfer in das *dangling bond*-Orbital eines von drei Zinnatomen statt. Hierdurch wird der antibindende Zustand im Bereich der Sn-Ge-Bindungen verstärkt; diese Bindungen werden demzufolge geschwächt. Es ergeben sich längere Sn-Ge-Bindungen für das ausgezeichnete Zinnatom, welches deshalb „höherliegend“ ist. Die beiden anderen Zinnatome in der Einheitszelle geben partiell Ladung ab. Der antibindende Zustande im Bereich der Sn-Ge-Bindungen wird geschwächt und die Bindungen verkürzt. Weiterhin ergibt sich, entgegen einer intuitiven Annahme, daß die Ge-Ge-Bindung von der zweiten zur dritten Substratlage direkt unter dem „höherliegenden“ Zinnatom kürzer ist, als die entsprechende Bindung unter den „tieferliegenden“ Zinnatomen. Diese ersten Ergebnisse der theoretischen Untersuchung sind weitgehend in Übereinstimmung mit der SXRD-Strukturbestimmung. Für die Bindung von der zweiten zur dritten Substratlage ergab die Strukturbestimmung Bindungslängen von 2.38±0.04 Å und 2.39±0.04 Å unterhalb der „tieferen“ Zinnatome und 2.36±0.04 Å unterhalb des „höherliegenden“ Zinnatomes. Diesem Unterschied von aufgerundet 0.03 Å steht in der theoretischen Untersuchung ein Unterschied von 0.05 Å zwischen zweimal 2.39 Å und einmal 2.34 Å gegenüber. In der Theorie ist das „höherliegende“ Zinnatom um 0.36 Å, in der bestimmten Struktur um 0.26±0.04 Å „höher“, als die übrigen Zinnatome in der Einheitszelle. Da z.B. durch Defekte die Ausbildung der (3×3)-Phase lokal unterdrückt wird, ist zu erwarten, daß der Meßwert unter dem

berechneten Wert liegt – wie dies hier zutrifft. Die einzige Abweichung ergibt sich bei den Ge-Ge-Bindungen von der ersten zur zweiten Substratlage. Während die theoretischen Untersuchungen zweimal 2.47 Å und einmal 2.45 Å ergaben, wurden in der SXRD-Strukturanalyse Werte von 2.52±0.04 Å bei dem „höherliegenden“ Zinnatom und 2.47±0.04 Å bzw. 2.45±0.04 Å bei den bei den beiden „tieferliegenden“ Zinnatomen gefunden. In diesem Falle liegt eine auch qualitative Abweichung vor. Wegen der hiervon abgesehen weitgehenden Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist davon auszugehen, daß in den Rechnungen von de Gironcoli *et al.* erstmals eine hinreichende theoretische Modellierung des Tieftemperatursystems gelungen ist. Es erscheint vielversprechend, diese Berechnungen weiter fortzuführen und auch auf die Raumtemperaturphase auszudehnen.

Zusammenfassend zeichnet sich die Ge(111)-(3×3)-Sn-Tieftemperaturphase im Vergleich zur Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn-Raumtemperaturphase hauptsächlich durch ein 0.26 Å „höherliegendes“ Zinnatom und einen größeren Abstand zwischen der ersten und zweiten Substratdoppellage aus. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist der Phasenübergang kein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang und die Tieftemperaturphase nicht durch eine Ladungsdichtewelle hervorgerufen. Es scheint sich vielmehr um eine symmetrieerniedrigende Änderung der atomaren Struktur beim Herunterkühlen zu handeln. Auf die Ursache des Phasenüberganges kann aus der bestimmten atomaren Struktur nicht direkt geschlossen werden. Jedoch wird für detaillierte theoretische Untersuchungen zur Ursache des Phasenüberganges durch die präzise Bestimmung der atomaren Struktur sowohl der Raum- als auch der Tieftemperaturphase eine solide Grundlage bereitgestellt. Erste Ergebnisse theoretischer Untersuchungen bestätigen das Bild eines strukturellen Phasenüberganges. Die vorgestellten Ergebnisse der SXRD-Strukturbestimmung wurden bereits veröffentlicht [111].

Kapitel 7

Si(111)-(4×1)-In

Die Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche induziert durch Alkali- und Erdalkalimetalle, Silber, Gold und Indium weisen Ähnlichkeiten in der atomaren Struktur auf. Die Gemeinsamkeit liegt in einer quasi-eindimensionalen Strukturierung des Substrates und der in den „Furchen“ des Substrates befindlichen Adsorptionsplätze der Metallatome [112]. Trotz dieser allgemeinen Gemeinsamkeit sind die speziellen Strukturelemente der Rekonstruktionen so verschieden, daß es große Unterschiede in den elektronischen Strukturen der jeweiligen Oberflächen gibt. Um zu verdeutlichen, worin die besonderen Eigenschaften der indiuminduzierten Si(111)-(4×1)-Rekonstruktion liegen, gehe ich im folgenden Text auch auf andere metallinduzierte Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche ein. Besonderes Gewicht wird dabei auf die vielfach untersuchten Si(111)-(3×1)-M-Rekonstruktionen gelegt.

7.1 Einleitung

Durch Metalladsorbatatome läßt sich eine Vielzahl von Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche induzieren. Eine größere Teilmenge bilden die Rekonstruktionen mit einer (3×1)-Einheitszelle. In der Literatur finden sich Hinweise auf Si(111)-(3×1)-M-Rekonstruktionen induziert durch Ag [113], die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb und Cs [114] und die Erdalkalimetalle Mg [115], Ca [116] und Ba [117]. Es wurde auch die Vermutung geäußert [117], daß die Si(111)-(3×2)-Rekonstruktionen mit schwach ausgeprägter (×2)-Periodizität, welche durch die seltenen Erden Ytterbium und Samarium [118,119] induziert werden, ebenfalls zu der Klasse der (3×1)-Rekonstruktionen gehören. Auch wurden durch Li, Na, K [120] und Rb [121] induzierte (3×1)-Rekonstruktionen der Ge(111)-Oberfläche beobachtet. Die Vermutung, daß die (3×1)-Rekonstruktionen ähnliche atomare Strukturen aufweisen, wurde durch ähnliche Intensitätsverläufe in I-V-LEED-Experimenten an Ge(111)-(3×1)-Li, Na und K [120] sowie Si(111)-(3×1)-Li, Na, Ag [122] und Mg [115] begründet. Die atomare Struktur von (3×1)-Rekonstruktionen konnte mittlerweile bestimmt werden und zeichnet sich unter anderem durch eine quasi-eindimensionale Strukturierung des Substrates aus [105, 112]. Interessant ist die große Bandlücke der durch Alkalimetalle induzierten (3×1)-Rekonstruktionen von $\sim$ 1eV [123, 124]. Struktur und Eigenschaften der (3×1)-Rekonstruktionen werden im

nächsten Abschnitt kurz beschrieben.

Für die Struktur der durch Gold induzierten Si(111)-(5×2)-Rekonstruktion, welche ebenfalls mit verschiedensten Meßmethoden charakterisiert wurde, ist aufgrund von TED-Daten ein Strukturmodell erarbeitet worden [125]. Gemäß dieses Modells liegt, ähnlich wie bei den (3×1)-Rekonstruktionen, eine quasi-eindimensionale Strukturierung des Substrates durch das Fehlen von Siliziumatomen im Vergleich zur idealen Oberfläche vor. Für die Si(111)-(3×1)-Ag-Rekonstruktion wurde eine große Bandlücke von ∼1 eV beobachtet [126]. Dagegen legen inverse Photoemissionsmessungen für die Si(111)-(5×2)-Au-Rekonstruktion ein eindimensional metallisches Verhalten nahe [127, 128]. Es konnte jedoch noch nicht geklärt werden, ob die Metallizität durch die Goldadsorbatatome oder eventuell durch Siliziumadatome bedingt wird. Die interessante Eigenschaft eines eindimensional metallischen Verhaltens wurde ebenfalls für Si(111)-(4×1)-In in winkelaufgelösten Photoemissions- [129] und inversen Photoemissionsmessungen [128, 130, 131] beobachtet.

Zum Verständnis der außergewöhnlichen elektronischen Struktur der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion ist die präzise Kenntnis der atomaren Struktur notwendig. Um diese zu bestimmen, wurden SXRD-Messungen durchgeführt. Zusätzlich sollte auch geklärt werden, ob den teilweise elektronisch sehr unterschiedlichen metallinduzierten Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche geometrisch ähnliche Strukturen zugrunde liegen.

Im nächsten Abschnitt wird die Struktur der (3×1)-Rekonstruktionen beschrieben und eine kurze Zusammenfassung von Eigenschaften dieser Rekonstruktionen gegeben. Im darauffolgenden Abschnitt 7.3 werden die in der Literatur vorliegenden, teilweise widersprüchlichen Informationen über das System Si(111)-(4×1)-In vorgestellt. Dann folgt die Darstellung der Ergebnisse zu dieser Rekonstruktion aus der SXRD-Datenanalyse. In der abschließenden Diskussion wird aufgezeigt, wie die auftretenden Widersprüche zwischen den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Ergebnissen der Analyse experimenteller Daten zu Si(111)-(4×1)-In gelöst werden können. Weiterhin werden Hinweise auf den möglichen Ursprung des quasi-eindimensional metallischen Verhaltens gegeben und es wird das Modell der bestimmten Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion mit dem der metallinduzierten Si(111)-(3×1)-Rekonstruktionen verglichen.

7.2 Si(111)-(3×1)-M

Die alkali- und erdalkalimetallinduzierten Si(111)-(3×1)-Rekonstruktionen waren das Objekt zahlreicher Untersuchungen, von denen hier nur wenige ausgewählte kurz vorgestellt werden sollen. Es wurde festgestellt, daß im Vergleich zur reinen (7×7)-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche die Si(111)-(3×1)-Na-Oberfläche gegenüber Sauerstoffadsorption passiviert ist [132]. Hingegen ist die Si(111)-(3×1)-Ba-Rekonstruktion noch reaktiver als die reine Oberfläche [117]. In STM-Messungen wurde beobachtet, daß mit der Ausbildung der (3×1)-Rekonstruktionen ein Siliziummassentransport verbunden ist [133, 134], was auf eine Rekonstruktion des Substrates hinweist. Ebenfalls wurde in STM-Messungen eine große Bandlücke von ∼1 eV für die Si(111)-(3×1)-Na-

[123] und -Ag- [126] Rekonstruktion festgestellt. Wird in einer Rekonstruktion mit halbleitenden Eigenschaften ein monovalentes Atom durch ein divalentes substituiert, so sollte das zusätzliche Valenzelektron bei ansonsten unveränderter Rekonstruktion zu metallischem Verhalten der Oberfläche führen. Im Gegensatz zu dieser Überlegung zeigte die Si(111)-(3×1)-Mg-Rekonstruktion in winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen halbleitende Eigenschaften [135]. Die Klärung dieses Widerspruches gelang durch theoretische Untersuchungen, auf welche nach der nun beschriebenen Strukturbestimmung, die die Grundlage für die theoretischen Untersuchungen bildet, eingegangen wird.

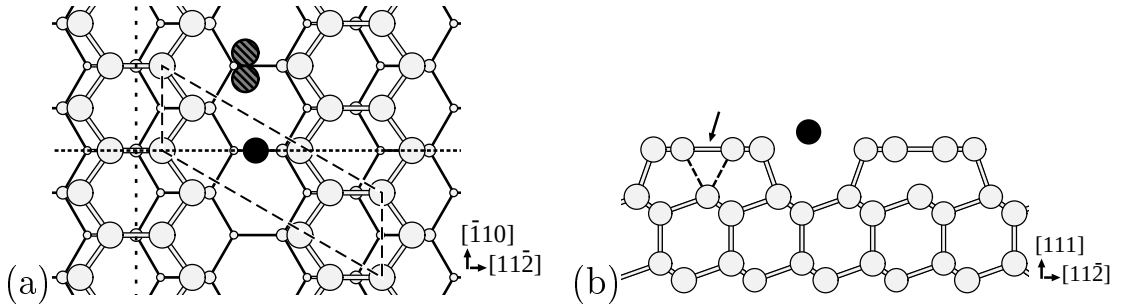


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Substrates einer (3×1)-Rekonstruktion induziert auf Si(111) oder Ge(111). (a) Aufsicht. Eine Einheitszelle ist gestrichelt und eine Spiegellinie gepunktet eingezeichnet. Die oberste Substratlage weist zusätzlich zu der „echten“ Spiegelsymmetrie eine „quasi“-Spiegelsymmetrie auf, was durch die vertikale gepunktete „quasi“-Spiegellinie angedeutet wird. Die Position, wie sie von Alkalimetalladsorbatatomen eingenommen wird, ist mit einem schwarzen Kreis markiert. Bei der silberinduzierten Rekonstruktion wird die Spiegelsymmetrie durch die Adsorbatatome gebrochen. Die beiden möglichen Adsorptionsplätze, von denen jeweils nur einer durch ein Silberadsorbatatom besetzt wird, sind mit schraffierten Kreisen markiert. (b) Seitenansicht. Aufgrund der Untersuchungen mit LEED, SXRD und DFT-Berechnungen wurde vorgeschlagen, daß beide mit einer gestrichelten Linie markierten Bindungen auftreten und die sich ergebende Struktur in beiden Bindungskonfigurationen sehr ähnlich ist. Aufgrund von LDA-Totalenergierechnungen wurde dagegen gezeigt, daß die gestrichelt eingezeichneten Bindungen sehr schwach sind und die mit einem Pfeil markierte Bindung Doppelbindungscharakter hat. Die ungefähre Position eines Adsorbatatomes ist mit einem schwarzen Kreis markiert.

Um die Eigenschaften der (3×1)-Rekonstruktionen verstehen zu können und zu überprüfen, inwieweit die atomare Struktur der durch verschiedene Adsorbate induzierten (3×1)-Rekonstruktionen sich gleicht, ist eine präzise Strukturbestimmung notwendig. Es wurden aufgrund experimenteller und theoretischer Untersuchungen zahlreiche Modelle vorgeschlagen. Erst das von Collazo-Davila, Grozea und Marks mit Hilfe von TED-Messungen an der Si(111)-(3×1)-Ag-Rekonstruktion bestimmte Modell [112] und das von Lottermoser *et al.* aufgrund von LEED- und SXRD-Messungen sowie DFT-Rechnungen für die alkalimetallinduzierten (3×1)-Rekonstruktionen von Si(111) und Ge(111) vorgeschlagene Modell [105] erklären auch die meisten experimentellen Ergebnisse. Die von den beiden Gruppen vorgeschlagenen Modelle haben die gleiche

Rekonstruktion des Substrates und unterscheiden sich nur in der Position der Adsorbatatome. Der Vergleich der beiden Modelle kann allerdings nur qualitativ sein, da die TED-Daten nur zweidimensionale Strukturinformationen enthalten, wogegen aus LEED- und SXRD-Daten die vollständige dreidimensionale Struktur bestimmt wurde. Die Struktur des (3×1)-rekonstruierten Substrates ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Im Vergleich zur idealen Si(111)- bzw. Ge(111)-Oberfläche fehlen zwei Substratatome pro Einheitszelle in der obersten Doppellage. Hierdurch ergibt sich eine Grabenstruktur. Die Adsorbatatome binden an Substratatome, welche die Ränder der Gräben bilden. Die Adsorbatbedeckung wurde zu 1/3 ML bestimmt.

Die Substratatomdichte der (3×1)-Rekonstruktionen von vier Atomen pro Einheitszelle in der obersten Doppellage wurde in STM-Untersuchungen des Inselwachstums bei der Ausbildung der (3×1)-Rekonstruktionen für Si(111)-(3×1)-Li [136], -Na [137, 138], -Mg [138, 139], -Ca [138] und Ag [138, 140] bestätigt. Theoretische Untersuchungen der vorgeschlagenen Strukturmodelle [141, 142] zeigten, daß die berechnete elektronische Struktur in Übereinstimmung mit STM- und Photoemissionsdaten ist. Ein wichtiges Strukturelement, welches zur Stabilisierung der Rekonstruktion beiträgt, ist eine Siliziumdoppelbindung. Es wurde gezeigt, daß die Si(111)-(3×1)-Mg-Oberfläche erwartungsgemäß metallisch ist. Aufgrund der quasi-p2mm-Symmetrie der Oberfläche (siehe Abbildung 7.1) haben die elektronischen Oberflächenzustände eine quasi-Parität. Bei der Untersuchung mit polarisierter Synchrotronstrahlung werden die zugehörigen elektronischen Übergänge daher unter bestimmten Umständen stark unterdrückt und demzufolge im Experiment nicht beobachtet [141]. Hierdurch erklärt sich der in Photoemissionsmessungen von An *et al.* [135] gefundene halbleitende Charakter der Oberfläche. Weiterhin bestätigte sich in den Totalenergierechnungen, daß Silberadsorbatatome eine andere Position einnehmen als Alkalimetalladsorbatatome [141].

Zusammenfassend ist es, initiiert durch die Strukturbestimmungen für die (3×1)-Rekonstruktionen, gelungen, in theoretischen Untersuchungen die meisten experimentellen Beobachtungen zu erklären. Im folgenden Abschnitt stelle ich die aus der Literatur bekannten Informationen zu dem eigentlichen Thema dieses Kapitels, der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion, vor.

7.3 Informationen aus der Literatur

Durch die Deposition von Indium auf das circa 400-550°C heiße Si(111)-Substrat werden in Abhängigkeit von der Indiumbedeckung verschiedene Oberflächenrekonstruktionen induziert [143]. Bei einer niedrigen Bedeckung von ∼1/3 ML bildet sich eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°-Rekonstruktion aus. In dieser Struktur befinden sich die Indiumadsorbatatome auf T_4-Plätzen über Substratatomen der zweiten Lage [144], wie in Abbildung 6.1 dargestellt. Bei höherer Indiumbedeckung bildet sich in Koexistenz mit der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°- eine $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})$R±9°-Rekonstruktion aus. Die atomare Struktur dieser Rekonstruktion ist nicht bekannt [143, 145].

Bei einer weiteren Erhöhung der Indiumbedeckung erhält man die Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion. Die Existenz der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion ist seit der Veröffentlichung der LEED-Untersuchungen von Lander und Morrison im Jahre 1965 be-

kannt [146]. Seitdem war diese Struktur das Objekt zahlreicher Untersuchungen, deren wichtigste Ergebnisse ich im folgenden zusammenfassen werde. Es sei allerdings bereits im voraus angemerkt, daß die Ergebnisse teilweise widersprüchlich waren und selbst grundlegende Eigenschaften, wie zum Beispiel die Indiumbedeckung, bisher nicht eindeutig geklärt werden konnten.

Auf einem Si(111)-Substrat mit einem geringen Widerstand von 10^{-4} Ωcm wurde die Elektromigration von Indiumatomen nur auf der (4×1)-rekonstruierten Oberfläche beobachtet. Bei einem Substrat mit höherem Widerstand von 10-15 Ωcm ist sie z.B. auch auf der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-In-Rekonstruktion möglich [147]. Die Si(111)-(4×1)-In-Oberfläche scheint also ähnlich der Si(001)-(4×3)-In-Oberfläche die Elektromigration von Indiumatomen zu begünstigen (siehe Kapitel 4). Auf der Si(111)-Oberfläche wurden hohe Migrationsgeschwindigkeiten von bis zu 530 μm/min beobachtet. Dieser Wert ist allerdings deutlich geringer als die ungewöhnlich hohe Geschwindigkeit von 8000 μm/min für Indium auf Si(001)-(4×3)-In [51].

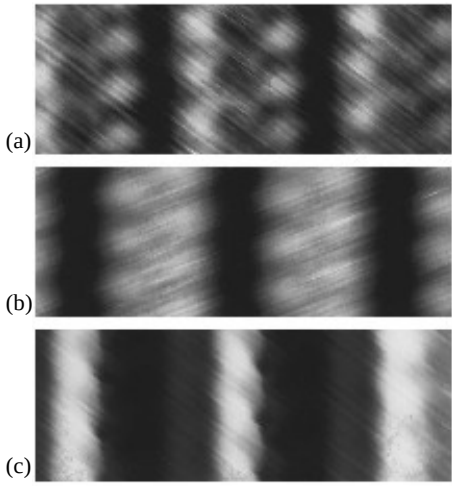


Abbildung 7.2: STM-Abbildungen (aus [148]). (a) Unbesetzte elektronische Zustände der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion bei $U = 0.12$ V. Die Position der Reihen hängt von der gewählten Tunnelspannung ab. (b) Besetzte elektronische Zustände der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion bei $U = -1.9$ V. Die breiten Reihen weisen eine Zickzackstruktur auf. (c) Besetzte elektronische Zustände der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion nach der Adsorption von atomarem Wasserstoff bei $U = -1.7$ V. Indiumatome werden durch Wasserstoff von ihren Adsorptionsplätzen verdrängt und es können aus dieser Abbildung eventuell Rückschlüsse auf die Struktur des Siliziumsubstrates der Rekonstruktion geschlossen werden. Die Tunnelströme für (a)-(c) und die Wasserstoffdosis sind in [148] nicht angegeben.

In STM-Untersuchungen wurde in der Abbildung der besetzten Zustände breite Reihen mit Zickzackstruktur entlang der $\langle\overline{1}10\rangle$-Richtungen beobachtet (Abbildung 7.2(b)). In der Abbildung der unbesetzten Zustände wurden doppelt soviele schmale Reihen in der gleichen Richtung abgebildet (Abbildung 7.2(a)) [148–152]. Durch die Adsorption von Wasserstoff werden die Indiumatome verdrängt und bilden Indiuminseln auf der Oberfläche [148, 151, 152]. Bei der Untersuchung der durch Wasserstoffadsorpti-

on veränderten Si(111)-(4×1)-In-Oberfläche mit dem STM zeigt die Abbildung der besetzten elektronischen Zustände lineare Ketten entlang der (×1)-Richtung (Abbildung 7.2(c)). Diese Beobachtung legt nahe, daß das Siliziumsubstrat der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion bereits (4×1)-rekonstruiert ist, es sich also nicht um eine reine Adsorbatstruktur auf dem idealen, *bulk*-terminierten Substrat handelt. Außerdem wurde in STM-Untersuchungen beobachtet, daß die Atome der obersten Lage der Rekonstruktion mindestens zwei verschiedene Höhen über den linearen Ketten des Substrates aufweisen [151]. Tanishiro *et al.* folgern aus ihren *in situ* Hochtemperatur-STM-Untersuchungen zur Stufenwanderung auf der Si(111)-Oberfläche in Folge von Indiumadsorption, daß die Siliziumatomdichte in der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion identisch der Dichte im idealen Si(111)-Substrat ist [153].

Aus Daten, die aus Streuexperimenten mit 2 keV He^+-Ionen gewonnen wurden, schlossen Stevens *et al.* [150], daß die Indiumatome nicht durch Substratatome abgeschattet werden, das heißt sich in der obersten Lage der Oberfläche befinden. Favorisiert wurde ein Modell mit 0.5 ML Indium in H_3- und T_4-Adsorptionsplätzen. Auf das in Abbildung 7.8 dargestellte Modell wird näher in der Diskussion des mit Hilfe von SXRD-Messungen bestimmten Modelles eingegangen.

Ortsaufgelöste (*μ-probe*) AED- und RHEED-Untersuchungen von Nakamura *et al.* legen nahe, daß die Indiumatome in der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion nahezu auf gleicher Höhe (gemeint ist die z-Position senkrecht zur Oberfläche) liegen [154]. Weiterhin weisen die Intensitätsverhältnisse im Beugungsbild darauf hin, daß die Adsorbatgeometrie zwei Spiegel- bzw. Gleitspiegellinien aufweist. Die höchstmögliche Symmetrie eines Si(111)-Substrates innerhalb einer (4×1)-Einheitszelle beinhaltet dagegen nur eine Spiegellinie. Die Indiumbedeckung wurde zu circa 0.8 ML bestimmt. Aus einer kinematischen Analyse der AED-Daten ergab sich, daß die Bedeckung von 0.75 ML (drei Indiumatome pro Einheitszelle) vermutlich ausgeschlossen werden kann. Eine Anordnung von vier Indiumatomen pro Einheitszelle (1 ML) mit einer Spiegel- und einer Gleitspiegellinie und einem maximalen Höhenunterschied von 0.8±0.2 Å wurde vorgeschlagen. Die Lage der Adsorbatatome relativ zum Substrat konnte aus den AED-Daten nicht bestimmt werden. Die von Nakamura *et al.* vorgeschlagene Indiumatomkonfiguration zusammen mit einem idealen, *bulk*-terminierten Si(111)-Substrat wurde auch in einer Analyse von SXRD-Daten von Finney *et al.* verwendet [155].

Collazo-Davila, Marks, Nishii und Tanishiro analysierten ihre TED-Daten unter Verwendung direkter Methoden [156]. Das Ergebnis dieser Datenauswertung war, daß eine Grabenstruktur des Substrates vorliegt, in der 0.5 ML Indium adsorbiert sind – ähnlich den Si(111)-(3×1)-M-Rekonstruktionen. Die Autoren schlugen vor, daß die Si(111)-(3×1)-M-, (5×2)-Au- und (4×1)-In-Rekonstruktionen durch gemeinsame Strukturelemente beschrieben werden.

Abukawa *et al.* gelang es durch Verwendung eines Siliziumsubstrates mit einer Neigung von 1.1° in $[01\overline{1}]$-Richtung gegenüber der (111)-Oberfläche zwei der drei Rotationsdomänen der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion weitgehend zu unterdrücken [129]. In ARPES-Messungen wiesen Abukawa *et al.* auf diesen *single domain*-Proben ein eindimensional metallisches Verhalten entlang der (×1)-Richtung der Oberflächeneinheitszelle nach [129]. In zusätzlich durchgeführten XPS-Messungen wurden zwei Indium *core level*-Komponenten gefunden, jedoch keine signifikanten Verschiebungen der

Si-2p *core level* [157]. Es gibt demzufolge zwei inäquivalente Adsorptionsplätze der Indiumatome pro Einheitszelle und das Siliziumsubstrat ist weitgehend unrekonstruiert. Die Indium 4d-Spektren sind im Gegensatz zu den Silizium 2p-Spektren asymmetrisch. Hieraus schließen Abukawa *et al.*, daß die Indiumatome untereinander metallisch, zum Substrat jedoch kovalent gebunden sind.

Die niedrig bedeckten Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-In- und ($\sqrt{31}\times\sqrt{31}$)R±9°-In-Rekonstruktionen weisen eine Bandlücke von ∼1 eV auf. Die höherbedeckte ($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In-Rekonstruktion (auch als (1×1)R30° oder mit der korrekten Matrixnotation (2 -1 1 2) bezeichnet [158]) ist metallisch [143]. Die eindimensional metallische Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion stellt den Übergang zwischen den halbleitenden niedriger bedeckten Phasen und der metallischen höher bedeckten Phase dar.

In winkelaufgelösten inversen Photoemissionsmessungen von Hill und McLean an einer *single domain*-Probe wurde das eindimensional metallische Verhalten der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion bestätigt [128,130]. Auch konnte in inversen Photoemissionsmessungen an einer Probe mit den drei möglichen Rotationsdomänen gezeigt werden, daß das eindimensional metallische Verhalten der Oberfläche beim Messen entlang des $\overline{\Gamma K}$-Azimuth der (1×1)-Brillouinzone ebenfalls detektiert werden kann [131]. Hierdurch wurde der Widerspruch zu früheren Ergebnissen von Öfner *et al.* ausgeräumt, die aufgrund von Messungen an einer Probe mit allen drei Rotationsdomänen entlang des $\overline{\Gamma M}$-Azimuth von halbleitenden Eigenschaften der Oberfläche berichteten [159].

Für die metallischen Eigenschaften der Si(111)-(4×1)-In-Oberfläche spricht auch der in inversen Photoemissionsmessungen beobachtete Spiegelladungszustand [159, 160]. Die Existenz von Spiegelladungszuständen ist auf vielen Metalloberflächen beobachtet worden [161, 162]. Nähert sich ein Elektron einer Metalloberfläche, so erfährt es eine Kraft, welche sich durch die Coulombwechselwirkung mit einer positiven Spiegelladung innerhalb des Metalles beschreiben läßt. Zusätzlich zu diesem aus der klassischen Elektrodynamik bekannten Effekt kann eine Metalloberfläche auch als Barriere wirken, wenn der Metallkristall zwischen dem Ferminiveau und dem Vakuumniveau eine Bandlücke aufweist. Elektronen in diesem Energiebereich werden dann von der Metalloberfläche bevorzugt reflektiert. Die Kombination dieser repulsiven Wechselwirkung und der attraktiven Coulombwechselwirkung mit einer Spiegelladung führt zu einer Serie von Spiegelladungszuständen unterhalb des Vakuumniveaus [161, 162]. Die Spiegelladungszustände sind außerhalb des Kristalles lokalisiert. Die Unabhängigkeit dieser elektronischen Zustände von den Zuständen im Kristall wird unter anderem dadurch belegt, daß die Temperatur des Kristalles keinen signifikanten Einfluß auf das inverse Photoemissionsspektrum dieser Zustände hat. Die Dispersion der Spiegelladungszustände wird sehr gut durch die Parabel für freie Elektronen mit einer effektiven Masse nahe einer Elektronenmasse beschrieben. Die Untersuchung des $n = 1$ Spiegelladungszustandes einer Si(111)-(4×1)-In-Oberfläche mit nur einer Rotationsdomäne ergab, daß die Dispersion entlang der (×1)-Richtung der Oberflächeneinheitszelle – wie bei einer Metalloberfläche – durch die Parabel für freie Elektronen mit einer effektiven Masse gleich der Elektronenmasse beschrieben werden kann [160]. Senkrecht zu dieser Richtung liegt die Dispersion jedoch deutlich unterhalb der für freie Elektronen. Dies ist indikativ für eine stärkere Lokalisierung der Elektronen in dieser Richtung durch eine höhere Korrugation des Oberflächenpotentiales. Dieses Verhalten ist ein zusätzlicher

Beleg für die eindimensionale Metallizität der Si(111)-(4×1)-In-Oberflächenrekonstruktion.

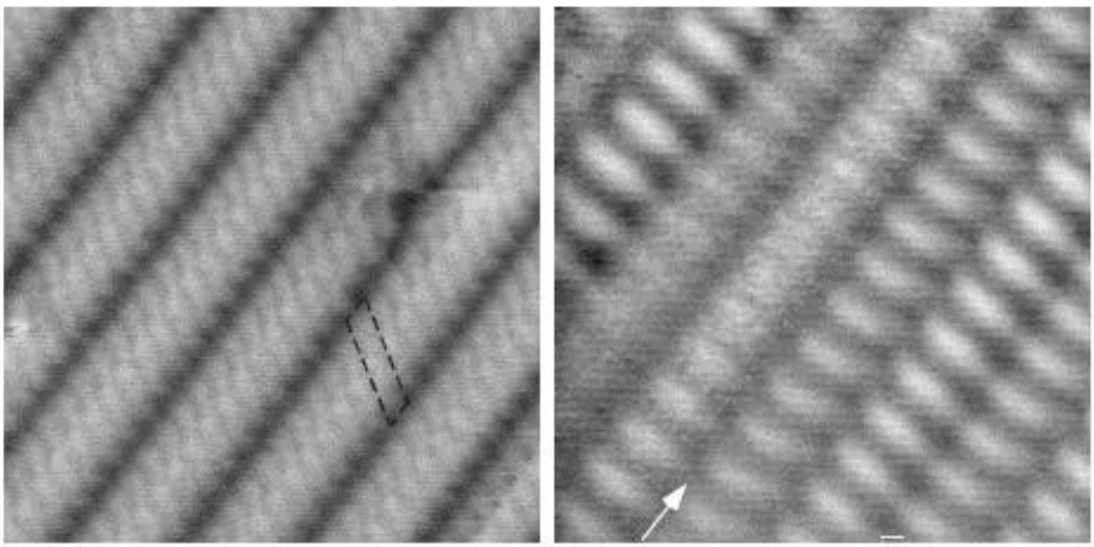


Abbildung 7.3: STM-Aufnahmen der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion (besetzte Zustände im *constant height*-Abbildungsmodus bei −1 V, aus [163]). Links ist eine Abbildung der Raumtemperaturphase zu sehen. Eine (4×1)-Einheitszelle ist durch eine gestrichelte Linie markiert. Die Abbildung weist vermutlich Artefakte zum Beispiel aufgrund der STM-Spitzenform auf, da die Spiegellinie senkrecht zu den beobachteten Reihen im Widerspruch zu vorhergehenden Untersuchungen gebrochen scheint. Die Zickzackstruktur der Reihen wurde bei den gewählten Tunnelparametern nicht aufgelöst. Rechts ist eine Abbildung der Tieftemperaturphase dargestellt. Vermutlich aufgrund einer Ladungsdichtewelle weist die Rekonstruktion jetzt lokal (4×2)-Periodizität auf. Die Korrelation zwischen den einzelnen Reihen ist jedoch offensichtlich gering und die Maxima entlang einer Reihe sind für einige Reihen versetzt (durch einen Pfeil markiert) und für andere Reihen auf gleicher Höhe in Bezug auf die nächste Reihe. Weiterhin ist links der Bildmitte ein Bereich zu erkennen, in dem kaum einzelne Maxima unterschieden werden können. Dies wird auf Ladungsdichtefluktuationen zurückgeführt.

In Analogie zu dreidimensionalen Festkörpern mit quasi-eindimensionalem metallischen Verhalten könnte auch die Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion eine Peierls-Instabilität aufweisen [131]. Im Gegensatz zu dem zweidimensionalen System Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Sn (siehe Kapitel 6) bietet die Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion ideale Voraussetzungen für Elektron-Phonon-Kopplungen: ARPES-Messungen zeigten, daß ein gutes *Fermi surface nesting* gegeben ist [163]. In der Tat wurde ein Tieftemperaturphasenübergang bei circa 100 K in RHEED und STM beobachtet [163]. Die Änderung aufgrund des Phasenüberganges in der Abbildung der besetzten elektronischen Zustände mit dem STM ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Entlang der Reihen ändert sich die Periodizität von (×1) bei Raumtemperatur beim Kühlen zu (×2). Allerdings ist die Korrelation zwischen den Reihen gering, wie bereits die gezeigte STM-Aufnahme erkennen läßt. Mit RHEED lassen sich deshalb keine scharfen halbzahligen Beugungsreflexe entsprechend der höheren (×2)-Periodizität beobachten, sondern nur zusätzliche

Intensitätsstreifen. Es wurde vorgeschlagen, daß der Grundzustand des Systems eine Antiphasenkorrelation zwischen den benachbarten Reihen ist, welche dann zu einer (8×2)-Periodizität führt [163].

Zusammenfassend ist eine Vielzahl von Informationen zur geometrischen und elektronischen Struktur der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion bekannt. Allerdings sind die Angaben zur geometrischen Struktur teilweise sehr widersprüchlich. Für die Indiumbedeckung werden Werte von 0.5, 0.75 und 1.0 ML entsprechend zwei, drei und vier Atomen pro Einheitszelle angegeben. Das Substrat soll weitgehend unrekonstruiert sein und die Siliziumatomdichte der idealen Si(111)-Oberfläche haben. Nach der Adsorption von Wasserstoff erscheint das Substrat jedoch (4×1)-rekonstruiert. Trotz der Vielzahl der Informationen liegen keine allgemein anerkannten Eigenschaften über die atomare Struktur der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion vor. Dies läßt sich bereits daran ablesen, daß auch die beiden zuletzt veröffentlichten Strukturvorschläge – sowohl in der Indiumbedeckung und Anordnung relativ zum Substrat als auch in der Rekonstruktion des Substrates – stark voneinander abweichen [148, 156].

Um eine eindeutige Strukturbestimmung zu erhalten und somit eine Erklärung der interessanten elektronischen Eigenschaften zu ermöglichen, wurde ein SXRD-Datensatz zu einer Si(111)-(4×1)-In Probe aufgenommen. Aufgrund der widersprüchlichen Vorabinformationen aus der Literatur wurden diese in der Datenanalyse nicht verwendet. Das unabhängig von anderen Untersuchungen ermittelte Strukturmodell erklärt die überwiegende Mehrheit der bisherigen experimentellen Befunde und erlaubt es, die widersprüchlichen Deutungen der experimentellen Ergebnisse plausibel zu machen.

7.4 Präparation und SXRD-Datennahme

Die verwendete Si(111)-Probe wurde von G. Falkenberg und J. H. Zeysing präpariert. Sie zeigte in STM-Messungen stufenfreie Bereiche von über 10000 Å Durchmesser entsprechend einer geringen Fehlorientierung von weniger als 0.02° gegenüber der (111)-Richtung. Die Probenoberfläche wurde durch wiederholtes Aufheizen von 900°C auf 1150°C für 15-20 s gereinigt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch diese Standardprozedur wird die Oxidschicht zusammen mit Verunreinigungen der Oberfläche abgedampft und es bildet sich die Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion aus.

Auf die reine (7×7)-rekonstruierte Si(111)-Oberfläche wurde unter RHEED-Beobachtung bei einer Substrattemperatur von 500°C mit einer Rate von ca. 0.4 ML/min Indium aufgedampft, bis sich die Si(111)-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$R30°-In-Rekonstruktion ausbildete. Hierdurch wurde der Stapelfehler der (7×7)-Rekonstruktion entfernt. Weiteres Aufdampfen von Indium bei einer Temperatur von 430°C und damit verbunden einer geringeren Desorptionsrate ergab zunächst die $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})$R±9°- und schließlich die (4×1)-Rekonstruktion. Die Probe wurde in einer transportablen UHV-Kammer zu dem Diffraktometer am HASYLAB-Meßplatz BW2 transferiert.

Bei einer Energie von 9.1 keV und einem Einfallswinkel von 0.5°, oberhalb des kritischen Winkels für Totalreflexion, wurden 296 *in-plane*-Reflexe aufgenommen. Die integrierten Intensitäten der Reflexe wurden nach Abzug eines linearen Untergrundes um die in Anhang D beschriebenen Korrekturfaktoren bereinigt. Durch Vergleich der

Intensitäten gebrochenzahlig indizierter *in-plane*-Reflexe, welche sich jeweils einer der drei Rotationsdomänen zuordnen lassen, wurden die Größen der Domänen zu 25 %, 37 % und 38 % bestimmt. Die mit Hilfe dieser Werte reskalierten gebrochenzahlig indizierten Reflexe wurden entsprechend der p3m-Symmetrie mit Spiegellinien entlang $\langle 11\overline{2}\rangle$ gemittelt (siehe Anhang E) und es ergab sich ein systematischer Fehler von 13.7 %. Die zusätzlich zu den *in-plane*-Daten gemessenen Beugungsgitterstäbe wurden entsprechend der Intensität der zugehörigen *in-plane*-Reflexe reskaliert, so daß in der Datenanalyse nur ein Skalierungsfaktor benötigt wurde. Insgesamt besteht der Datensatz aus 550 symmetrieinäquivalenten Reflexen. Dies sind im Einzelnen 152 *in-plane*-Reflexe, 337 Reflexe entlang elf Überstrukturgitterstäben und 61 Reflexe entlang zwei Grundgitterstäben.

In der im nächsten Abschnitt beschriebenen Datenanalyse wurden die Standard-Oberflächenkoordinaten für die Si(111)-Oberfläche mit $\mathbf{a} = 1/2\,[10\overline{1}]$, $\mathbf{b} = 1/2\,[\overline{1}10]$ und $\mathbf{c} = 1/3\,[111]$ verwendet. Die kubischen Koordinaten sind in Einheiten des Siliziumgitterparameter von 5.43 Å und daher ist $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 3.84$ Å und $|\mathbf{c}| = 3.14$ Å. Die absoluten Werte der reziproken Koordinaten inklusive eines Faktors von 2π betragen $|\mathbf{a}^*| = |\mathbf{b}^*| = 1.89$ Å^{-1} und $|\mathbf{c}^*| = 2.00$ Å^{-1}.

7.5 SXRD-Datenauswertung

Die Information über die wichtigsten interatomaren Vektoren ist in der Pattersonfunktion enthalten. Die Argumentation bezüglich der Pattersonfunktion der Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion (siehe Abschnitt 4.4) gilt auch für Si(111)-(4×1)-In: Die Pattersonanalyse wird erheblich dadurch erleichtert, daß die gebrochenzahlig indizierten Reflexe der verschiedenen Domänen nicht überlappen und daß Röntgenstrahlung von Indium deutlich stärker gestreut wird als durch Silizium und demzufolge die Maxima in der Pattersonfunktion mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließlich auf interatomare Vektoren zwischen Indiumatompositionen zurückzuführen sind. Es kann nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, daß eine Rekonstruktion des Substrates mit einem mehrfach auftretenden Vektor zwischen Siliziumatompositionen ebenfalls zu einem starken Maximum in der Pattersonfunktion führt. Diese geäußerte Vermutung [156] ist in Anbetracht der XPS-Ergebnisse, welche für ein kaum rekonstruiertes Substrat sprechen, unwahrscheinlich. Die endgültige Bestimmung des Ursprungs der Patterson-Maxima kann erst durch die detaillierte Datenanalyse erfolgen.

Die aus den gebrochenzahlig indizierten *in-plane*-Reflexen des Si(111)-(4×1)-In-Datensatzes berechnete Pattersonfunktion ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Führt man die eingezeichneten drei Vektoren auf interatomare Abstände zwischen Indiumatomen zurück, so muß die Indiumbedeckung mindestens drei Indiumatome pro Einheitszelle betragen. Es wurden verschiedene Konfigurationen mit zwei, drei und vier Indiumatomen pro Einheitszelle geprüft und die genaue Anordnung der Indiumatome zusammen mit der Struktur des Siliziumsubstrates in der Strukturverfeinerung bestimmt. Die atomare Struktur der Rekonstruktion ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Die bestimmten Parameter sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Eine Diskussion des Strukturmodelles findet im nächsten Abschnitt statt.

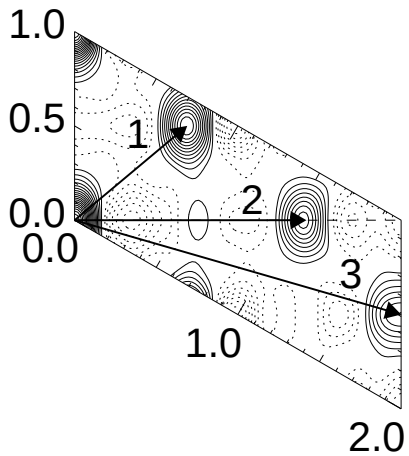


Abbildung 7.4: Konturliniendarstellung der Si(111)-(4×1)-In-Pattersonfunktion der in die Ebene der Probenoberfläche projizierten Elektronendichte. Die Achsen sind in Oberflächenkoordinaten indiziert. Die gestrichelte Linie von (0,0) nach (2,1) (entlang $\langle 11\overline{2}\rangle$ in kubischen Koordinaten) markiert eine Spiegellinie. Die eingezeichneten Vektoren haben die Komponenten: 1. (0.69,0.85), 2. (1.42,0.71), 3. (2.00,0.50). Da es drei wichtige interatomare Vektoren gibt, ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Indiumbedeckung kleiner als drei Indiumatome pro Einheitszelle (0.75 ML) ist.

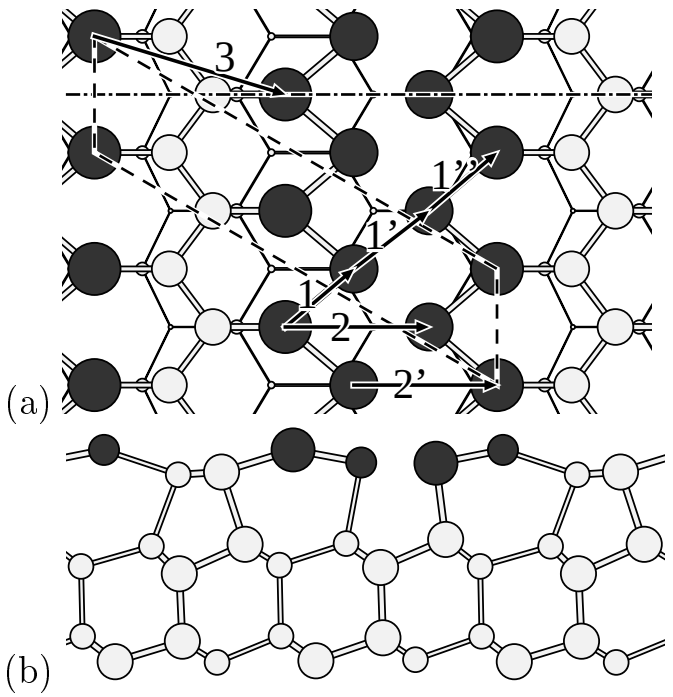


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion. Indiumatome sind schwarz, Siliziumatome grau dargestellt. Eine Spiegellinie und eine Einheitszelle sind eingezeichnet. Die eingezeichneten Vektoren tragen zu den Maxima der Pattersonfunktion (Abbildung 7.4) bei. Ihre Komponenten sind: 1. (0.68,0.84), 1'. (0.75,0.87), 1". (0.67,0.84), 2. (1.43,0.71), 2'. (1.42,0.71) und 3. (1.90,0.45).

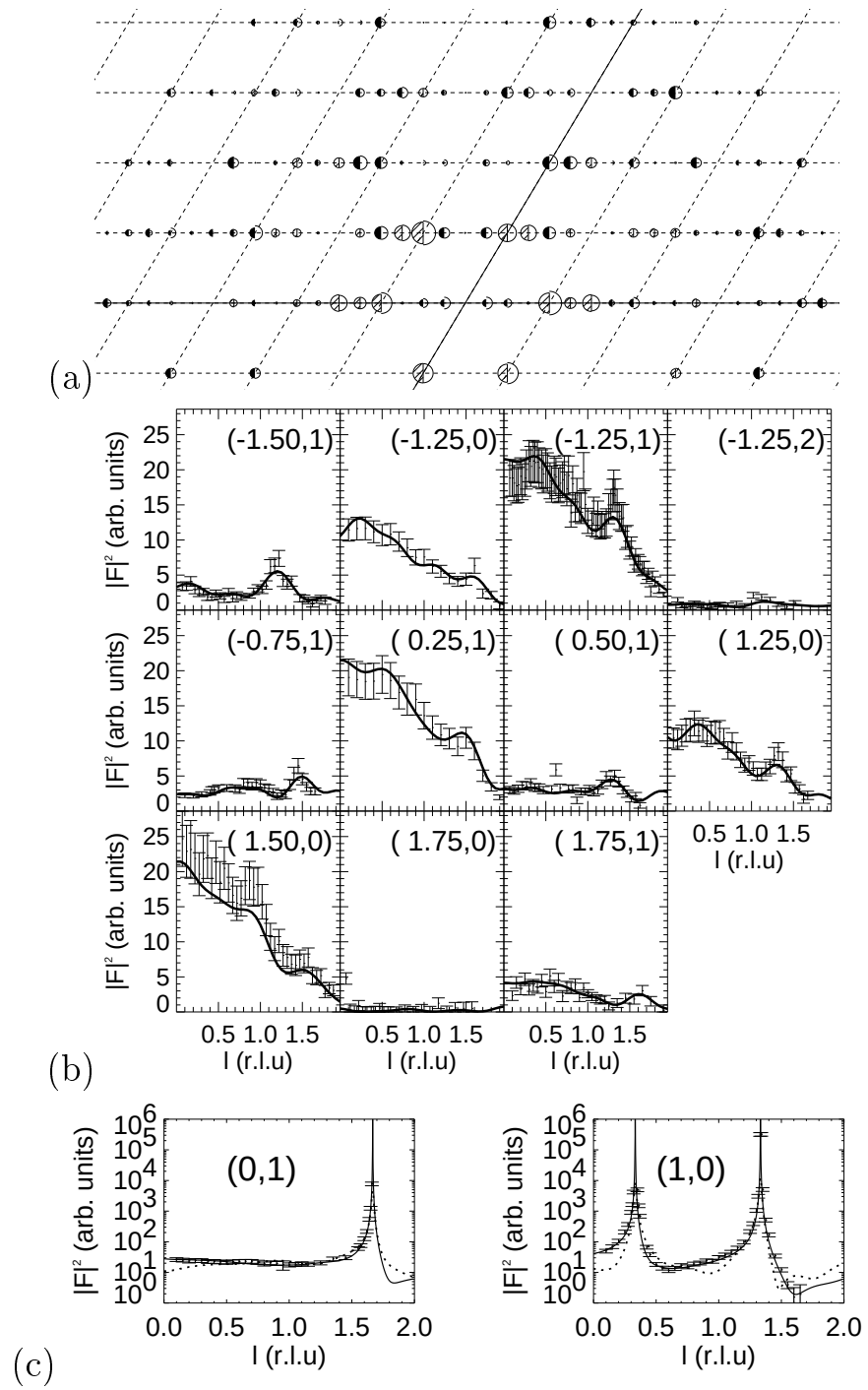


Abbildung 7.6: SXRD-Datensatz der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion. (a) *in-plane*. Der Radius der ausgefüllten Halbkreise ist proportional zur gemessenen Intensität, der der offenen Halbkreise ist proportional zur berechneten Intensität. Schraffierte Kreise sind mit einem Faktor 0.5 skaliert. (b) Die Überstrukturgitterstäbe und (c) die Grundgitterstäbe. Die gestrichelte Linie stellt die beste Anpassung des aufgrund von TED-Messungen vorgeschlagenen Modelles dar.

Element	Position [Oberfl.]	Abw. [Å]	|Abw.| [Å]
In	(0.11,0.06, 0.86)		
In	(0.86,0.93, 0.85)		
In	(1.53,0.77, 0.99)		
In	(3.43,0.22, 0.99)		
Si	(2.28,0.14, 0.73)		
Si	(2.71,0.86, 0.76)		
Si	(0.31,0.65,-0.26)	(-0.11,-0.05,-0.03)	0.10
Si	(3.96,0.98,-0.00)	(-0.15,-0.08,-0.01)	0.13
Si	(1.30,0.65,-0.25)	(-0.12,-0.06, 0.01)	0.10
Si	(0.96,0.98, 0.04)	(-0.16,-0.08, 0.13)	0.19
Si	(2.29,0.64,-0.33)	(-0.17,-0.09,-0.24)	0.28
Si	(2.01,0.00,-0.03)	(0.03, 0.02,-0.10)	0.10
Si	(3.29,0.65,-0.23)	(-0.16,-0.08, 0.05)	0.15
Si	(2.95,0.97,-0.01)	(-0.20,-0.10,-0.03)	0.18
Si	(0.66,0.33,-1.24)	(-0.04,-0.02, 0.04)	0.07
Si	(0.33,0.67,-1.01)	(-0.01,-0.01,-0.02)	0.02
Si	(1.65,0.32,-1.26)	(-0.08,-0.04,-0.03)	0.07
Si	(1.32,0.66,-0.99)	(-0.06,-0.03, 0.03)	0.06
Si	(2.67,0.33,-1.27)	(0.00, 0.00,-0.05)	0.05
Si	(2.32,0.66,-1.04)	(-0.05,-0.03,-0.13)	0.14
Si	(3.66,0.33,-1.25)	(-0.04,-0.02, 0.00)	0.03
Si	(3.31,0.65,-0.98)	(-0.09,-0.05, 0.04)	0.09

Tabelle 7.1: Die Atompositionen in der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion, wie sie sich aus der Analyse der SXRD-Daten ergeben. Die Positionen sind in Oberflächenkoordinaten angegeben. Die Meßgenauigkeit beträgt circa ±0.05 Å. Die Abweichungen von der Position in einem idealen Kristall sind in Å angegeben. Für die Siliziumatome wurde ein isotroper Debye-Waller Faktor von 0.5 Å^2 und für die Indiumatome ein Faktor von 4.5 Å^2 verwendet.

Die gute Wiedergabe der gemessenen durch die berechneten Intensitäten (siehe Abbildung 7.6) zusammen mit einem Wert von 1.5 für das reduzierte $\chi^2(|F|^2)$ belegen die Korrektheit des vorgeschlagenen Modelles. Die Bindungen der Siliziumstegatome zum Substrat sind um 8 % länger als die kovalente Bindungslänge für Siliziumatome. Die Längen aller anderen Siliziumbindungen liegen noch deutlich näher beim idealen Wert. Das bestimmte Strukturmodell weist demzufolge physikalisch sinnvolle Bindungslängen auf.

Zum Vergleich wurden Strukturverfeinerungen für andere in der Literatur vorgeschlagene Modelle durchgeführt. Bei der Optimierung der Atompositionen in Bezug auf eine bessere Wiedergabe der Meßdaten wurden alle Strukturparameter frei optimiert. Auch physikalisch unsinnige interatomare Abstände wurden für diese Modelle zugelassen, um sicher zu gehen, daß eine schlechte Wiedergabe der Meßdaten unter allen Umständen signifikant ist und das jeweilige Modell mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Als Beispiel ist in Abbildung 7.6(c) die aufgrund des Modelles von

Collazo-Davila, Marks, Nishii und Tanishiro [156] berechnete Intensität mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Offensichtlich beschreibt das Modell die Meßdaten nicht adäquat. Gleiches gilt auch für das Modell von Saranin *et al.* [148], welches mit einem reduzierten $\chi^2(|F|^2)$-Wert von 7.3 ebenfalls ausgeschlossen werden kann. Im folgenden Abschnitt wird zusammen mit der Diskussion des mit Hilfe der SXRD-Daten bestimmten Modelles versucht, zu erklären, wieso falsche Strukturmodelle z.B. aufgrund der TED-Meßdaten nicht ausgeschlossen werden konnten.

7.6 Diskussion des Strukturmodelles

Um den Aufbau der Rekonstruktion zu veranschaulichen, sind in Abbildung 7.7 nur die Siliziumatome der Rekonstruktion dargestellt. Der „Steg“ aus Siliziumatomen, welcher sich auf der weitgehend unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche befindet, ist ein aus der Si(111)-(2×1)-Rekonstruktion bekanntes Strukturelement [164]. Dieser Steg strukturiert das Substrat quasi-eindimensional. Die Indiumatome sind zwischen den Stegen adsorbiert (siehe Abbildung 7.5) und bilden somit einen „Quantendraht“ aus. Dieser schrittweise Aufbau dient nur der Veranschaulichung der Struktur und kann nicht erklären, warum sich diese Rekonstruktion in genau dieser Form ausbildet. Es

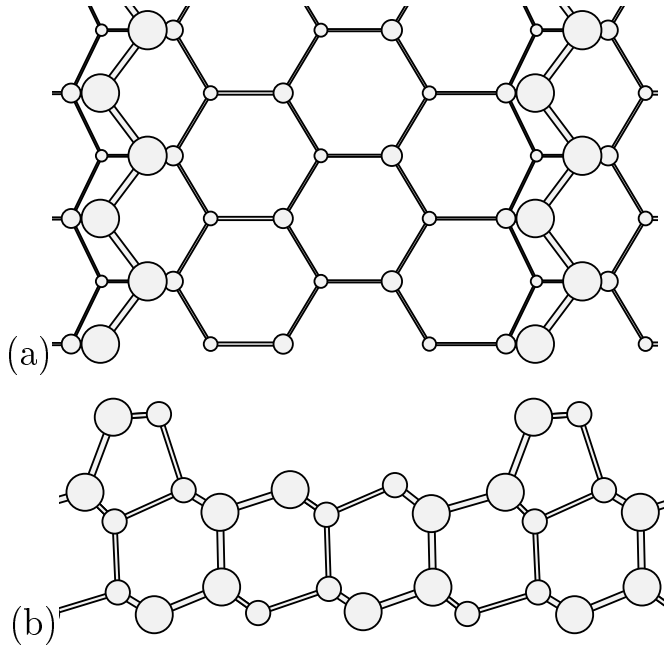


Abbildung 7.7: Schematische Darstellung des Siliziumsubstrates der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion in (a) Aufsicht und (b) Seitenansicht. In der Seitenansicht ist eine Substratdoppellage mehr dargestellt als in der Aufsicht. Die quasi-Eindimensionalität der Rekonstruktion ist bereits durch das Substrat vorgegeben. Der „Steg“ aus Siliziumatomen auf der ansonsten weitgehend unrekonstruierten Oberfläche sorgt für die Strukturierung des Substrates. Die Indiumatome adsorbieren dann in den durch die Stege definierten „Gräben“ (siehe Abbildung 7.5).

können allerdings Vermutungen angestellt werden, warum die ausgebildete Rekonstruktion energetisch vorteilhaft ist. Aus der Auswertung des SXRD-Datensatzes ergeben sich nur die Atompositionen, die Bindungskonfiguration kann nur indirekt aus den Positionen abgeleitet werden. In der in Abbildung 7.5 dargestellten Bindungskonfiguration sind alle Siliziumatome vierfach und alle Indiumatome dreifach gebunden. Dies bedeutet, daß es keine ungesättigten Bindungen in der Rekonstruktion gibt – eine energetisch sehr vorteilhafte Konfiguration. Da die Rekonstruktion eindimensional metallisches Verhalten aufweist, muß es Elektronen geben, welche nicht vollständig in einer kovalenten Bindung lokalisiert sind. Offensichtlich können die eingezeichneten Bindungen daher bestenfalls eine Näherung der realen Bindungskonfiguration sein. Es erscheint physikalisch vernünftig und ist auch in Übereinstimmung mit den XPS-Ergebnissen [157], daß Indiumatome kovalent zu den Siliziumatomen des Steges gebunden sind. Fraglich ist jedoch die Konfiguration der „inneren“ Indiumatome des „Indiumdrahtes“. Eingezeichnet sind für diese Atome Bindungen unter einem Winkel von circa 90° zueinander. Dies würde nicht-hybridisierten Atomen mit $p_{x,y,z}$-Bindungen entsprechen. Da die Nächste-Nachbarn-Abstände aller Indiumatome aber im Bereich von 2.98 bis 3.14 Å liegen und somit sehr ähnlich sind, sind auch andere Bindungen der „inneren“ Indiumatome möglich. Dies wird ebenfalls durch die XPS-Messungen von Abukawa *et al.* bestätigt [157], welche auf einen metallischen Charakter der Bindungen zwischen Indiumatomen hindeuten. Anschaulich kann man von mehreren Mesomerie-Strukturen als Annäherung der realen Bindungskonfiguration sprechen. Eine nähere theoretische Untersuchung der Bindungsverhältnisse ist wünschenswert und durch die Strukturbestimmung möglich geworden.

Viele der in der Literatur dokumentierten Beobachtungen lassen sich mit dem vorgeschlagenen Strukturmodell erklären. Die nach der Adsorption von Wasserstoff in der Abbildung der besetzten elektronischen Zustände mit dem STM beobachtete Kettenstruktur (Abbildung 7.2(c)) [148, 151, 152] ist vermutlich der in Abbildung 7.7 dargestellte Steg von Siliziumatomen. Wie in der Seitenansicht in Abbildung 7.5(b) zu erkennen ist, sind die zum Siliziumsteg gebundenen Indiumatome etwas höher in z-Richtung als die „inneren“ Indiumatome des „Indiumdrahtes“. Dies stimmt mit der Beobachtung von mindestens zwei verschiedenen Höhen von Atomen über den Ketten überein [151].

Hill und McLean leiteten ein mit ihren inversen Photoemissionsmessungen zu vereinbarendes Oberflächenpotential in einem Schnitt senkrecht zu den Indiumreihen ab [160, 165]. Gemäß ihrer Interpretation dieses Potentiales besteht eine qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus STM- und SXRD-Messungen bezüglich der Anordnung der Indiumatome.

Bei der Streuung niederenergetischer Heliumionen tragen die höchsten Indiumatome am stärksten zur Streuung bei. Die aufgrund von Daten zur Streuung von Heliumionen vorgeschlagene Adsorptionsgeometrie [150] mit einer Mischung von H_3- und T_4-Adsorptionsplätzen, welche in Abbildung 7.8 dargestellt ist, ähnelt erwartungsgemäß der Anordnung der am höchsten liegenden Indiumatome, welche zu dem Siliziumsteg gebunden sind. Diese Atome liegen um 0.4 Å höher als die „inneren“ Indiumatome. Entsprechend kann der Vorschlag von Nakamura *et al.*, daß die Indiumatome einen im Vergleich zum Substratdoppellagenabstand geringen Höhenunterschied von 0.8±0.2 Å

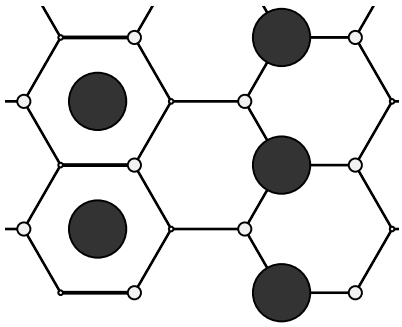


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung des Si(111)-(4×1)-In-Modelles von Stevens *et al.* [150]. Die vorgeschlagene Kombination von H_3- und T_4-Adsorptionsplätzen ist sehr ähnlich der Anordnung der in z-Richtung höchsten Indiumatome (siehe Abbildung 7.5).

aufweisen [154], qualitativ bestätigt werden. Weiterhin ist die von Nakamura *et al.* vorgeschlagene Adsorbatgeometrie sehr ähnlich der mit Hilfe der SXRD-Daten bestimmten.

Collazo-Davila, Marks, Nishii und Tanishiro ermittelten mit Hilfe direkter Methoden angewandt auf TED-Daten mögliche zweidimensionale Streupotentiale der Oberfläche [156]. Favorisiert wurde von den Autoren ein Modell mit einer Indiumbedeckung von 0.5 ML (Abbildung 7.9(a)). Es ist aber auch die jetzt ermittelte Adsorbatkonfiguration unter den gezeigten, mit den TED-Daten zu vereinbarenden Streupotentialen (Abbildung 7.9(f)). Daß die Anwendung direkter Methoden prinzipiell wertvolle Informationen über mögliche Ausgangskonfigurationen für eine Datenanalyse liefern kann, bestätigte sich bei der SXRD-Datenanalyse: Durch die systematische Variation der Indiumatomanordnung wurde auch ein Modell gefunden, welches rein optisch dem von Collazo-Davila, Marks, Nishii und Tanishiro favorisierten Streupotential (Abbildung 7.9(a)) ähnlicher ist, als daß von den Autoren vorgeschlagene Modell. Dies bedeutet, daß bei der Analyse der SXRD-Daten eine stabile Konfiguration gefunden wurde, welche auch mit den TED-Daten vereinbar zu sein scheint. Der umfangreiche SXRD-Datensatz gestattete jedoch problemlos, dieses Modell als lokales Minimum der χ^2-Analyse zu erkennen.

In Übereinstimmung mit den XPS-Daten [157] gibt es in der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion zwei inäquivalente Adsorptionsplätze für Indiumatome. Die Umgebung der Indiumatome, welche zu dem Siliziumsteg gebunden sind, unterscheidet sich deutlich von der der „inneren“ Atome des „Indiumdrahtes“. Auch bestätigt sich, daß das Substrat weitgehend unrekonstruiert ist. Die Abweichung von der Struktur eines idealen Si(111)-Kristalles in Form des Siliziumsteges könnte eventuell deshalb in den XPS-Messungen nicht einwandfrei detektiert worden sein, weil die Stegatome wie die Substratatome sp^3-hybridisiert und vermutlich auch kovalent gebunden sind.

Nicht bestätigt werden kann dagegen, daß die Siliziumatomdichte gleich der Dichte im idealen Kristall ist [153]. Es sind zusätzlich zum nahezu idealen Substrat zwei Atome pro Einheitszelle in dem Siliziumsteg angeordnet. Da die falsche Angabe zur Siliziumatomdichte jedoch von Saranin *et al.* als richtig angesehen wurde [148], sie die

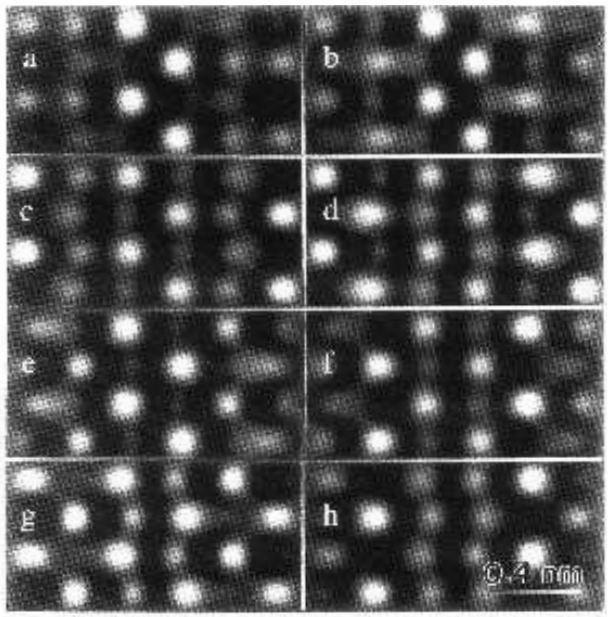


Abbildung 7.9: Mögliche Streupotentiale der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion, wie sie sich mit Hilfe direkter Methoden aus TED-Daten ergeben (aus [156]). Beachtet werden sollten vor allem die hellsten Bereiche, welche einem hohen Streupotential, also vermutlich den Indiumatomen zuzuordnen sind. Die grauen Bereiche könnten Streupotentiale von Siliziumatomen, aber eventuell auch auf Artefakte zurückzuführen sein. Favorisiert wurde das mit „a“ bezeichnete Potential (links oben), entsprechend einer Zickzackkette aus zwei Indiumatomen pro Einheitszelle. Das Potential „f“ (rechts, zweite Abbildung von unten) entspricht vermutlich der mit Hilfe der SXRD-Daten bestimmten Indiumatomanordnung in zwei Zickzackreihen (siehe Abbildung 7.5).

XPS-Ergebnisse von Abukawa *et al.* [157] vernachlässigten und die Indiumbedeckung in einer AES-Messung fälschlicherweise zu 0.75 ML anstatt zu 1.0 ML bestimmten, war es ihnen nicht möglich, ein dem nun bestimmten Modell auch nur ähnliche Struktur vorzuschlagen.

Das quasi-eindimensional strukturierte Substrat ist eine gemeinsame Eigenschaft der Si(111)-(3×1)-M-, Si(111)-(5×2)-Au- und der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion. Die elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Rekonstruktionen reichen jedoch von einer Bandlücke von 1 eV bis zu eindimensional metallischem Verhalten. Dies könnte unter anderem durch die unterschiedlichen Metalladsorbatbedeckungen bedingt sein. Je höher diese Bedeckung ist, desto wahrscheinlicher ist es, daß die metallischen Eigenschaften des Adsorbates dominieren. Weiterhin zeichnen sich die Metallatome durch ein unterschiedliches Bindungsverhalten aus. Die Alkalimetalle binden erwartungsgemäß als Ionen [141, 142]. Das Bindungsverhalten des Gruppe-III Elementes Indium wird bei geringen Bedeckungen, wie z.B. bei 1/3 ML in der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-In-Rekonstruktion, gut durch überwiegend kovalente Bindungen beschrieben. Die metallischen Eigenschaften der höherbedeckten sogenannten Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In-Rekonstruktion und ihr weitgehend von der Tunnelspannungspolarität unabhängiges Abbildungsverhalten in STM-Messungen [143] deuten dagegen auf metallische Bindun-

gen der Indiumatome hin. Faßt man die Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion als Phase mit Eigenschaften einer niedrigbedeckten Oberfläche in der Nähe der Siliziumstege und mit Eigenschaften einer höherbedeckten Phase in der Mitte der „Indiumdrähte“ auf, so erscheint das eindimensional metallische Verhalten der Rekonstruktion begreiflich. Es kann sogar spekuliert werden, daß die quasi-eindimensionale Strukturierung dieser Rekonstruktion durch eben diese Balance zwischen überwiegend kovalent gebundenen Bereichen als energetisch günstige Konfiguration für die Siliziumatome und teilweise metallisch gebundenen Bereichen vorteilhaft bei einer höheren Bedeckung des Metalles Indium hervorgerufen wird. Zur Klärung, welche Strukturelemente welchen Anteil an dem Betrag der freien Oberflächenenergie haben, sind theoretische Untersuchungen erforderlich. Sollten die geäußerten Vermutungen zutreffen, so sind die Gemeinsamkeiten der quasi-eindimensional strukturierten Rekonstruktionen der Si(111)-Oberfläche nur sehr allgemeiner Natur. Im Falle der Si(111)-(3×1)-M-Rekonstruktion ist ein wesentliches Strukturelement, welches zur Stabilisierung der Rekonstruktion beiträgt, die Siliziumdoppelbindung. Bei der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion könnte es dagegen wie gesagt eher die Mischung aus kovalenten Indium-Siliziumbindungen mit einem metallischen Beitrag der Indium-Indiumbindungen sein, die eine Absenkung der freien Oberflächenenergie bewirkt. Die Gemeinsamkeit einer eindimensionalen Strukturierung der Oberfläche würde dann durch verschiedene Mechanismen stabilisiert.

Zusammenfassend ist das bestimmte Strukturmodell der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion in weitgehender Übereinstimmung mit den in der Literatur verfügbaren Ergebnissen und es ist mit Hilfe dieses Modelles auch möglich, scheinbare Widersprüche zwischen den verschiedenen Meßergebnissen auszuräumen. Zusätzlich zu der guten Wiedergabe der SXRD-Intensitäten durch unter Verwendung dieses Modelles berechnete Intensitäten ist dies ein weiterer deutlicher Hinweis auf die Korrektheit des Modelles. Auf Basis dieser detaillierten Strukturbestimmung, welche bereits veröffentlicht wurde [166], ist eine theoretische Untersuchung der interessanten elektronischen Struktur möglich.

Kapitel 8

Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb ↔ (2 1 0 6)-Pb

Neben dem in Kapitel 6 beschriebenen Ge(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn ↔ (3×3)-Sn-Tieftemperaturphasenübergang wurde mit Hilfe der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Tieftemperaturkammer der Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{smallmatrix}\right)$-Pb ↔ $\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 6 \end{smallmatrix}\right)$-Pb Tieftemperaturphasenübergang untersucht (im folgenden wird die einzeilige Schreibweise entsprechend der Überschrift verwendet, siehe auch Abschnitt 2.1.2). Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Änderung der atomaren Struktur aufgrund des Phasenüberganges gestatten Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen dem Germanium-Halbleitersubstrat und der weitgehend metallischen Bleiadsorbatschicht sowie auf die treibende Kraft für den Phasenübergang.

8.1 Einleitung und Informationen aus der Literatur

Die Deposition des Gruppe IV Metalles Blei auf dem (2×1)-rekonstruierten Ge(001)-Halbleitersubstrat induziert in Abhängigkeit von der Bedeckung und Depositionstemperatur verschiedene kommensurable und inkommensurable Rekonstruktionen [58,167–169]. Bei niedrigen Bleibedeckungen unterhalb ∼ 0.75 ML sind die Adsorbatatome kovalent zum Substrat gebunden. Bei höheren Bedeckungen überwiegt der metallische Charakter des Bleis. Einhergehend mit dieser Änderung der elektronischen Struktur sind die Abbildungseigenschaften der verschiedenen Rekonstruktionen im STM entsprechend deutlich unterschiedlich [58, 167, 168].

Ein Präparationsdiagramm für die verschiedenen bleiinduzierten Phasen der Ge(001)-Oberfläche ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Bei niedrigen Bleibedeckungen bilden sich (2×2)-rekonstruierte Bereiche mit einer nominalen Sättigungsbedeckung von 0.5 ML aus. Aus STM-Untersuchungen [58, 167, 168] und Totalenergierechnungen [170] ergibt sich, daß die atomare Struktur ähnlich der Struktur der in Abbildung 4.1 auf Seite 33 dargestellten Si(001)-(2×2)-In-Rekonstruktion ist: Bleidimere adsorbieren mit ihrer Dimerbindung parallel zu den Dimerbindungen des Germaniumsubstrates. Im Gegensatz zu dem Gruppe-III Element Indium hat das Gruppe-IV Element Blei in der Konfiguration eines symmetrischen Dimers ein ungepaartes Elektron pro Bleiatom. Dieser energetisch ungünstige Zustand wird durch eine Rehybridisierung verbunden mit einem

Ladungstransfer vermieden. Es liegt dann jeweils ein Bleiatom in einer sp^2-ähnlichen Konfiguration mit einem leeren p_z-Orbital und ein Bleiatom in einer sp^3-ähnlichen Konfiguration mit einem gefüllten Hybridorbital vor (siehe Abbildung 8.2(a)). Diese *buckling* genannte Verkippung ist statisch im Gegensatz zu den bei Raumtemperatur mit hoher Frequenz „umklappenden“ Silizium bzw. Germaniumdimeren der Si(001)- und Ge(001)-(2×1)-Rekonstruktion [171]. Die Ge(001)-(2×2)-Pb-Rekonstruktion liegt bereits bei Bedeckungen deutlich unterhalb der nominellen Sättigungsbedeckung in Koexistenz mit der höherbedeckten c(8×4)-Phase vor. Durch Tempern geht die (2×2)-Rekonstruktion irreversibel zu der c(8×4)-Rekonstruktion über [58, 168].

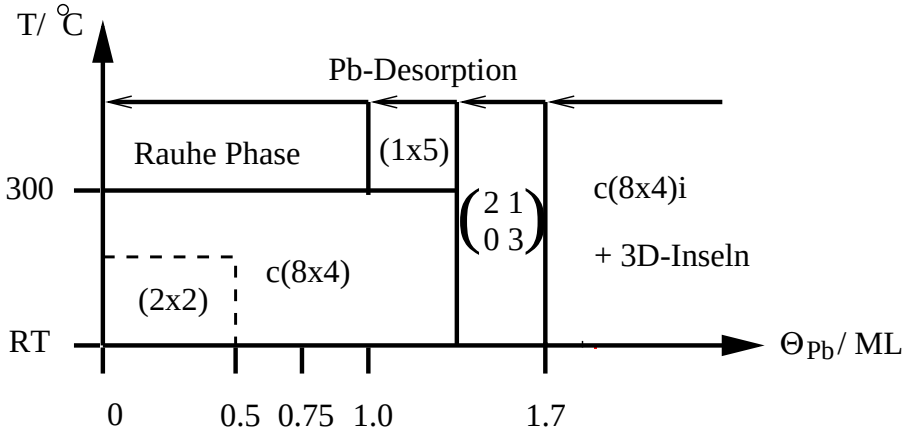


Abbildung 8.1: Schematische Übersicht über die bei Raumtemperatur stabilen Phasen des Ge(001)/Pb Systems in Abhängigkeit von der Bleibedeckung und der Temperatur beim Tempern (aus [58]). Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurden Koexistenzbereiche benachbarter Phasen nicht markiert.

Für die Struktur der Ge(001)-c(8×4)-Pb-Rekonstruktion wurde ebenfalls aufgrund von STM-Untersuchungen ein Strukturmodell abgeleitet [58, 167, 168], welches durch Totalenergierechnungen bestätigt wurde [172]. Dieses Modell ist in Abbildung 8.2(b) dargestellt. Es beinhaltet ebenfalls asymmetrische Bleidimere als wesentliches Strukturelement. Anders als in der Ge(001)-(2×2)-Pb-Rekonstruktion sind die Dimerbindungen des Substrates teilweise aufgebrochen und Bleidimere adsorbieren heteroepitaktisch mit ihrer Dimerachse senkrecht zu der der Substratdimere. Die kompressiven Kräfte, welche durch den Einbau der Bleiatome mit einem kovalenten Radius von 1.47 Å auf Germaniumplätzen (kovalenter Radius 1.22 Å) entstehen, können vermutlich dadurch kompensiert werden, daß auf drei Bleidimere jeweils ein Germaniumdimer in der zweiten Lage folgt.

Der Übergang von kovalent gebundenen Bleiatomen in den niedrig bedeckten Rekonstruktionen zu einer metallischen Bleilage findet beim Übergang von der Ge(001)-c(8×4)-Pb-Rekonstruktion mit einer Sättigungsbedeckung von 0.75 ML zur Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion mit einer Sättigungsbedeckung von 1.67 ML statt. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen von Jahns *et al.* [173] ergaben, daß die Bleiatome der (2 1 0 3)-Rekonstruktion in einer dichtgepackten, leicht verzerrten Pb(111)-Lage vorliegen. Die Struktur des Substrates konnte nicht abschließend geklärt

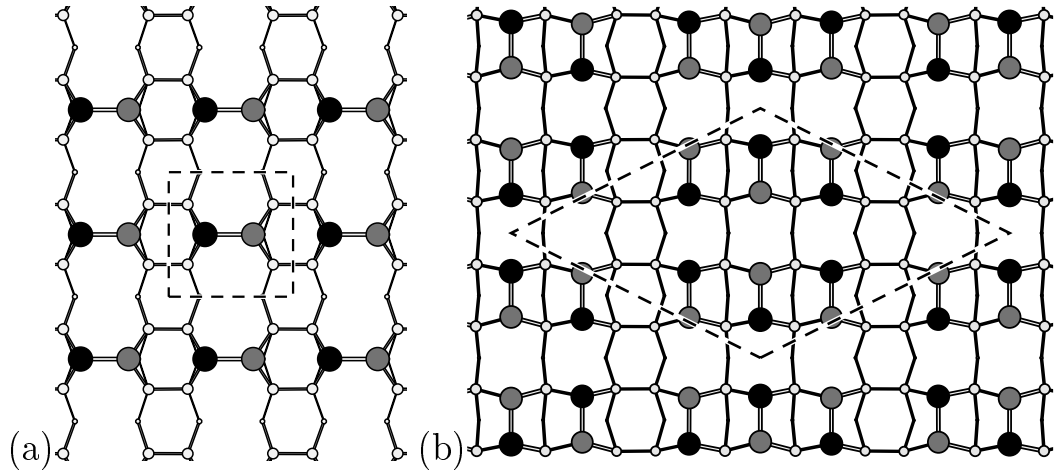


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der (a) Ge(001)-(2×2)-Pb- und (b) Ge(001)-c(8×4)-Pb-Rekonstruktion. Die Substratatome sind hellgrau dargestellt, die Bleiatome sind dunkelgrau und schwarz dargestellt, um die jeweilige Verkippung (*buckling*) der Bleidimere zu veranschaulichen. Die dunkelgrau dargestellten Bleiatome sind näherungsweise sp^2-hybridisiert und haben ein leeres p_z-Orbital. Die schwarz dargestellten Bleiatome sind näherungsweise sp^3-hybridisiert und haben ein gefülltes *lone pair*-Hybridorbital. Jeweils eine (2×2)- und eine c(8×4)-Einheitszelle (genauer eine (4 2 -4 2)-Einheitszelle) sind gestrichelt markiert.

werden. In STM-Untersuchungen wurde eine Erhöhung pro Einheitszelle aufgelöst. Die Erhöhungen liegen auf Streifen mit dem Abstand der doppelten Seitenlänge einer (1×1)-Oberflächeneinheitszelle (siehe Abbildung 8.3) [58, 167, 168]. Die STM-Untersuchungen von Falkenberg *et al.* [58, 168] legen unter Voraussetzung der von Jahns *et al.* bestimmten Adsorbatgeometrie einer Pb(111)-Lage [169, 173] nahe, daß die Dimerisierung des Germaniumsubstrates erhalten bleibt. Es wurde eine Anordnung der Pb(111)-Adsorbatlage relativ zum Substrat vorgeschlagen, in der jeweils ein Bleiatom pro Einheitszelle auf einem hochsymmetrischen Sockelplatz adsorbiert ist (näheres in Abschnitt 8.3, siehe auch Abbildung 8.5). Die Abbildungseigenschaften der Rekonstruktion im STM können als Superposition von Adsorbat- und Substratsignal interpretiert werden, wobei Details der Adsorbatanordnung aufgrund einer hohen Beweglichkeit der Bleiatome in der Oberfläche nicht aufgelöst werden können [58, 168]. Dieses Modell wird durch die SXRD-Ergebnisse, welche in diesem Kapitel beschrieben werden, bestätigt und zu einer detaillierten Beschreibung der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion ergänzt.

Über den reversiblen Phasenübergang von der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion zur Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Tieftemperaturphase liegen bisher keine Informationen vor. Die Existenz dieses Phasenüberganges wurde in einer privaten Mitteilung von W. Moritz und V. Jahns berichtet. Zusammen mit der atomaren Struktur der Tieftemperaturphase wird der Übergang in Abschnitt 8.4 näher diskutiert.

Bei weiterer Bleideposition auf der (2 1 0 3)-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche bildet sich eine inkommensurable Rekonstruktion mit ähnlichen Eigenschaften aus: Die

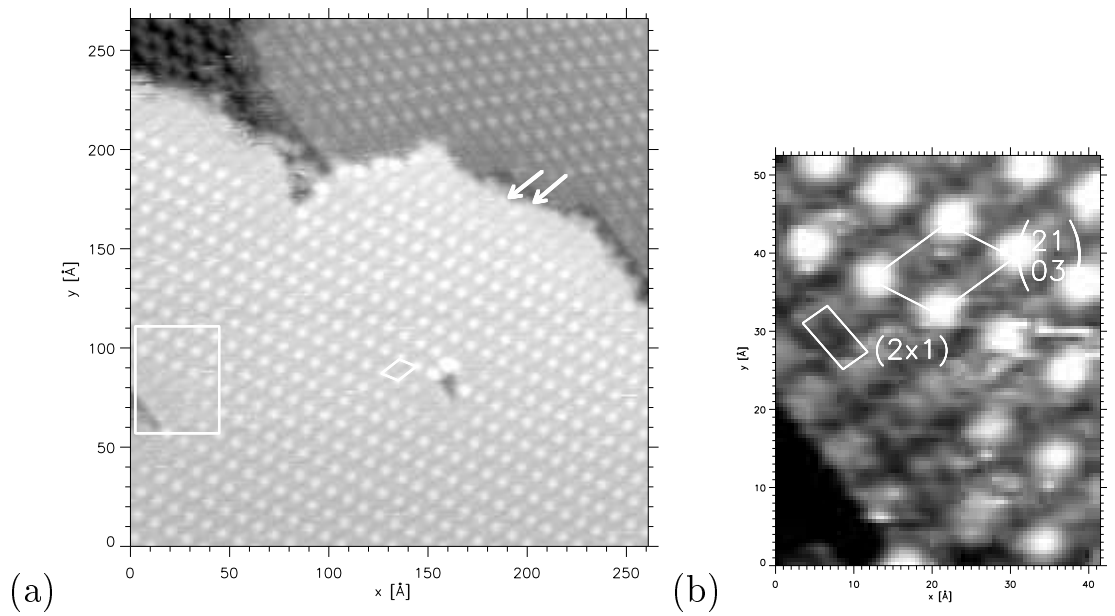


Abbildung 8.3: STM-Aufnahmen der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Oberfläche (aus [58, 168], $U = -1.7$ V, $I = 10.0$ nA). Der in (a) mit einem Rechteck markierte Bereich ist in (b) vergrößert dargestellt. Pro (2 1 0 3)-Einheitszelle (in (a) und (b) markiert) wird eine Erhöhung aufgelöst. Die Erhöhungen sind auf Streifen angeordnet. In (a) sind zwei benachbarte Streifen mit je einem Pfeil markiert. Nahe der in (b) vergrößert dargestellten Stufenkante kann die (2×1)-Struktur des Substrates aufgelöst werden. Links oben in (a) befindet sich ein kleiner c(8×4)-rekonstruierter Bereich in Koexistenz mit der (2 1 0 3)-Rekonstruktion. Dies wird selten beobachtet. Meist ist eine Terrasse entweder vollständig c(8×4)- oder vollständig (2 1 0 3)-rekonstruiert.

sogenannte c(8×4)i-Rekonstruktion [58, 168, 169]. Es handelt sich ebenfalls um eine Pb(111)-Adsorbatlage. Die atomare Struktur des Substrates ist nicht bekannt. Die STM-Messungen deuten an, daß die Dimerisierung des Substrates zumindest teilweise erhalten bleibt [58].

Durch Tempern der höherbedeckten Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb- und Ge(001)-c(8×4)i-Pb-Rekonstruktionen werden Antiphasendomänengrenzen ausgeheilt und Einfachstufen wachsen zu Stufenbündeln zusammen, welche als {111}-Facetten angesehen werden können [58, 168]. Durch Tempern der niedriger bedeckten Ge(001)-c(8×4)-Pb-Rekonstruktion bei über 300°C bildet sich eine (1×5)-Rekonstruktion. Ein detailliertes Strukturmodell liegt nicht vor, aber STM- und Röntgenbeugungsmessungen legen nahe, daß die Dimerisierung des Substrates aufgehoben ist, und daß die Bleiatome interatomare Abstände einer Ge(001)-(1×1)-Struktur aufweisen, also letztendlich eine expandierte Pb(001)-Adsorbatschicht vorliegt [58, 168]. Neben Verschiebungen der Bleiatome bedingen vermutlich Germaniumadatome die (1×5)-Periodizität. Noch ungewöhnlicher ist die beim Tempern niedriger bedeckter Ge(001)-Oberflächen auftretende sogenannte „Rauhe Phase“, die das Vorstadium zu der (1×5)-Rekonstruktion darstellt.

Dieser Phase fehlt die langreichweitige Ordnung. Sie zeichnet sich in STM-Messun-

gen durch ihre hohe Korrugation von bis zu fünf Germaniumsubstratlagenabständen aus. Möglicherweise werden bei niedrigen Bleibedeckungen Bleidimere substitutionell in die Germaniumdimerreihen eingebaut. Die resultierenden Verspannungen könnten dann die hohe Korrugation bedingen [58, 168]. Mit steigender Bleibedeckung heilt die Oberfläche immer weiter aus, bis sich schließlich die Ge(001)-(1×5)-Rekonstruktion ausbildet. Vorausgesetzt diese Vermutung trifft zu, so liegt die starke Abweichung von einer abrupten, atomar ebenen Grenzschicht zwischen Blei und Germanium darin begründet, daß die Bleiatome bei niedrigen Bedeckungen kovalente Bindungen zum Substrat eingehen.

Im folgenden Abschnitt wird die Präparation der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Probe und die SXRD-Datennahme an der Raum- und Tieftemperaturphase beschrieben. Dann werden die Auswertung der SXRD-Daten und die bestimmten atomaren Strukturen vorgestellt. Auch für dieses komplexe System bietet sich eine gemeinsame Darstellung von Auswertungsergebnissen mit ihrer Diskussion an. Daher wird dieser Bereich thematisch nach Raum- und Tieftemperaturphase unterteilt.

8.2 Präparation und SXRD-Datennahme

Die für die SXRD-Untersuchungen verwendete Probe wurde von J. H. Zeysing und G. Falkenberg präpariert. In einer Standardprozedur wurde eine (2×1)-rekonstruierte Ge(001)-Oberfläche durch wiederholten Beschuß mit 500 eV Argon-Ionen bei 350-450°C für 30-60 min und Tempern bei 600-650 °C für 15 min präpariert. Unter RHEED-Beobachtung wurde Blei aufgedampft, bis ausgehend von der (2×1)-Rekonstruktion der reinen Oberfläche über die c(8×4)-Rekonstruktion die (2 1 0 3)-Rekonstruktion erreicht wurde. Dies ist an dem Verschwinden der c(8×4)-*streaks* und dem Auftreten der halbzahligen Reflexe des (2 1 0 3)-Beugungsbildes zu erkennen. Durch Tempern bei circa 150°C wurde die langreichweitige Ordnung der Probe verbessert. Die Präparation wurde mit LEED überprüft.

Anschließend wurde die Probe in der transportablen UHV-Tieftemperaturkammer zum Meßplatz BW2 am HASYLAB transferiert. Die Energie des einfallenden Strahles wurde zu 10 keV ($\lambda = 1.24$ Å) definiert. Die SXRD-Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von $\alpha_i = 0.65°$ durchgeführt.

Für die Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Raumtemperaturphase wurden 182 *in-plane*-Reflexe, 236 Reflexe entlang neun Überstrukturgitterstäben und 81 Reflexe entlang drei Grundgitterstäben aufgenommen. Bei Erhaltung der p2-Rotationssymmetrie ist das Auftreten von vier Domänen der Oberflächenrekonstruktion zu erwarten. Unter der Annahme eines gleich großen Oberflächenanteiles der Domänen weisen die Reflexe im reziproken Raum p2mm-Symmetrie auf. Die Mittelung der mehrfach gemessenen *in-plane*-Reflexe und der unter Annahme der p2mm-Symmetrie äquivalenten Reflexe ergab einen systematischen Fehler von 17.8 %. Der *in-plane*-Datensatz besteht dann aus 96 nicht symmetrieäquivalenten Reflexen. Unter Annahme einer niedrigeren p2-Symmetrie ergibt sich ein höherer systematischer Fehler von 19.3 %, so daß angenommen werden muß, daß die p2mm-Symmetrie im reziproken Raum gegeben ist und der vergleichsweise hohe systematische Fehler von 17.8 % nicht durch – entgegen der Annahme – stark

unterschiedlicher Flächenanteile der möglichen Domänen verursacht wird. Vielmehr ist vermutlich eine nicht vollständig homogene Probe, z.B. mit vom Probenort abhängigen Vorzugsdomänen, eventuell in Verbindung mit trotz der verwendeten Schlitzsysteme nicht ganz auszuschließenden Strahllageschwankungen, als Ursache anzusehen. Die Intensitäten entlang der Überstruktur- und Grundgitterstäbe wurden zur Erzielung einer besseren Auflösung mit entsprechend schmaleren Detektorschlitzen entlang der Gitterstäbe gemessen. Durch Vergleich der Intensitäten eines mit allen verwendeten Schlitzen gemessenen Standardreflexes wurden Skalierungsfaktoren bestimmt und die Intensitäten entlang der Beugungsgitterstäbe so skaliert, daß bei der Datenanalyse für den gesamten Datensatz nur ein Skalierungsfaktor benötigt wurde. Insgesamt besteht der Datensatz für die Raumtemperaturphase aus 413 nicht symmetrieäquivalenten Reflexen.

Nach Abschluß der Messungen bei Raumtemperatur wurde die Probe abgekühlt, wobei der Probenhalter 20 K erreichte. Der Datensatz für die Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Tieftemperaturphase besteht aus 313 *in-plane*-Reflexen, 371 Reflexen entlang 18 Überstrukturgitterstäben und 106 Reflexen entlang vier Grundgitterstäben. Die Mittelung der *in-plane*-Reflexe ergab einen systematischen Fehler von 17.4 %. Die Reflexe entlang der Beugungsgitterstäbe wurden analog dem Raumtemperaturdatensatz so skaliert, daß nur ein Skalierungsfaktor in der Datenanpassung benötigt wurde. Mit den 223 nicht symmetrieäquivalenten *in-plane*-Reflexen umfaßt der Datensatz für die Tieftemperaturphase 700 Reflexe.

Nach Abschluß der vier Tage dauernden Datennahme wurde ebenfalls in SXRD-Messungen erneut geprüft, ob eventuell weitere Rekonstruktionen auf der Oberfläche vorhanden sind. Es wurden viertelzahlige Reflexe gefunden, was auf einen geringen Anteil der c(8×4)i-Rekonstruktion schließen läßt. Diese Reflexe wurden bei der Charakterisierung der Probe mit LEED direkt nach der Präparation nicht beobachtet. Ob diese verwandte Minoritätsphase durch einen ständigen, sehr langsam ablaufenden Prozeß entstand, oder ob die Umordnungen in Verbindung mit dem Tieftemperaturphasenübergang die Ausbildung der c(8×4)i-Rekonstruktion fördern, kann aufgrund der hier vorgestellten Messungen nicht abschließend beurteilt werden. Die Minoritätsphase wurde auch nach dem Aufwärmen der Probe beobachtet, so daß es sich bei der Entstehung dieser Phase offensichtlich nicht um einen reversiblen, schnell ablaufenden Phasenübergang handelt. Da die Intensität eines in regelmäßigen Abständen gemessenen Standardreflex keinen signifikanten Abfall zeigte, ist davon auszugehen, daß sich kein relevanter Anteil der anfänglich ausschließlich (2 1 0 3)-rekonstruierten Oberfläche zu der c(8×4)-Minoritätsphase umordnete. Daher sind keine negativen Auswirkungen auf die Datenauswertung zu erwarten, was sich bei der Analyse der Daten bestätigte.

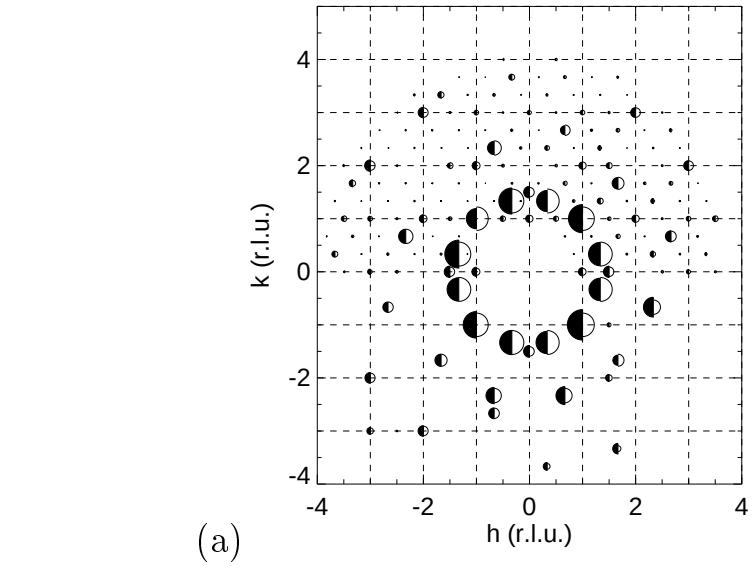
In der Datenanalyse wurden Standard-Oberflächenkoordinaten benutzt, welche sich wie folgt in einem kubischen Koordinatensystem ausdrücken lassen: $\mathbf{a} = 1/2\,[110]$, $\mathbf{b} = 1/2\,[\bar{1}10]$ und $\mathbf{c} = [001]$. Da die kubischen Koordinaten in Einheiten des Germaniumgitterparameter von $a_{Ge} = 5.66$ Å angegeben sind, ergeben sich die Längen der Einheitsvektoren zu $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 4.00$ Å und $|\mathbf{c}| = 5.66$ Å.

8.3 Auswertung und Diskussion: Raumtemperaturphase

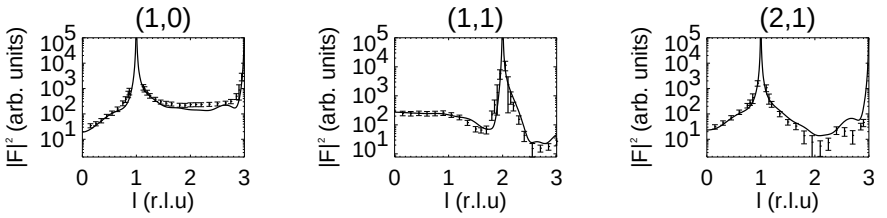
Die trapezförmigen (2 1 0 3)- und (2 1 0 6)-Einheitszellen lassen nur eine p2-Rotationssymmetrie zu. Die beiden Spiegellinien gemäß der p2mm-Symmetrie der Ge(001)-Oberfläche sind gebrochen. Daher muß zur Berechnung der Intensitäten der Beitrag von vier Domänen addiert werden. Läßt man die Symmetrieeinschränkung fallen, um auf Symmetriebrechung durch die Oberflächenrekonstruktion zu testen, so muß der Beitrag von acht Domänen addiert werden. Um die durch die Dimerisierung einer Ge(001)-Oberfläche erzeugten Relaxationen zu beschreiben, wurden in der Literatur bei der SXRD-Datenanalyse bis zu zehn Substratlagen in Betracht gezogen [174]. Zu der hier vorgestellten Wiedergabe der Ge(001)/Pb-Daten wurden nur die Atompositionen in sieben Substratlagen optimiert, um die Anzahl der freien Parameter in der Datenanalyse zu begrenzen. Die Positionen im Substrat wurden gemäß einer Keating-Analyse zur Minimierung der elastischen Energie und der eigentlichen χ^2-Minimierung optimiert. Die Keating-Analyse sollte sicher stellen, daß nicht unrealistische Bindungslängen oder Winkel im Substrat auftreten (siehe Abschnitt 2.3). Zusammen mit 20 Bleiatomen pro Einheitszelle entsprechend einer Bedeckung von 5/3 ML ergibt sich, daß bei der Analyse der Ge(001)-(2 1 0 6)-Daten die Position von 104 Atomen optimiert werden muß. Dies entspricht 152 Parametern unter Annahme der p2-Rotationssymmetrie und 312 Parametern bei Symmetriebrechung. Die Analyse der Ge(001)/Pb-Daten stellt daher die Leistungsfähigkeit des entwickelten Datenanalyseprogrammes auf die Probe. Unter anderem ist die Fähigkeit des Optimierungsalgorithmus, das globale und nicht nur ein lokales χ^2-Minimum in der Datenanalyse zu erreichen und eine ausreichende Geschwindigkeit bei der Optimierung der Parameter von Bedeutung.

Begonnen wurde mit der Analyse der Raumtemperaturdaten unter Verwendung des Strukturmodelles von Falkenberg *et al.* [58,168] (siehe Abbildung 8.5). Durch die Strukturverfeinerung wurde eine gute Wiedergabe der Meßdaten erreicht, das Strukturmodell wird dadurch bestätigt. Andere Konfigurationen, wie z.B. die gleiche Adsorbatgeometrie um die halbe Breite einer Oberflächeneinheitszelle gegenüber dem Substrat verschoben, eine Adsorbatschicht mit der Multiplizität zwei für jedes Adsorbatatom (kein Bleiatom in einer hochsymmetrischen Position), eine gegenüber der favorisierten Konfiguration verdrehte Adsorbatschicht und eine geringere Bleibedeckung mit 1.50 ML statt 1.67 ML (neun statt zehn Bleiatome pro (2 1 0 3)-Einheitszelle) ergaben eine schlechtere Wiedergabe der Meßdaten. Bei der gemeinsamen Analyse der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion mit der Ge(001)-c(8×4)-Pb- oder einer Pb(111)-Schicht in einer c(8×4)-Einheitszelle als Näherung der Ge(001)-c(8×4)i-Pb-Rekonstruktion ergab sich für den Skalierungsfaktor der zusätzlichen Rekonstruktion jeweils ein Wert von < 0.02. Daher wurde angenommen, daß kein signifikanter Beitrag einer zusätzlichen Rekonstruktion vorhanden ist.

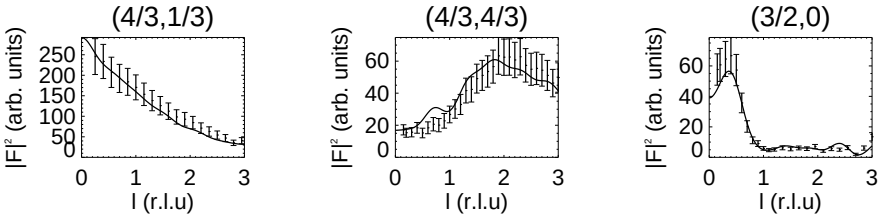
Die gemessenen und berechneten Intensitäten sind in Abbildung 8.4 dargestellt. In 8.4(a) werden die ungemittelten *in-plane*-Daten dargestellt, damit die Intensitätsverteilung klar zu erkennen ist, welche charakteristisch für die Pb(111)-Lage mit sechszähliger Symmetrie auf dem Ge(001)-Substrat mit zweizähliger Symmetrie ist. Für das redu-

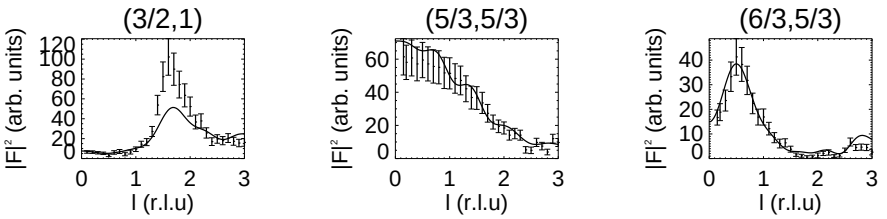


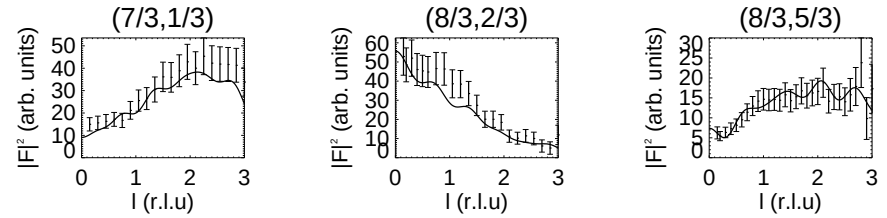
(a)



(b)







(c)

Abbildung 8.4: Die gemessenen und berechneten Intensitäten des Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Datensatzes: (a) *in-plane* mit $l = 0.13$, (b) Grundgitterstäbe und (c) Überstrukturgitterstäbe. In (a) ist die Fläche der ausgefüllten (leeren) Halbkreise proportional zur gemessenen (berechneten) Intensität.

zierte $\chi^2(|F|)$ ergibt sich bei 82 in der Datenanalyse bestimmten Parametern ein Wert von 2.2.

Mit dem Strukturvorschlage von Falkenberg *at al.* bestätigt sich auch, daß eine deutliche Änderung der Struktur des Substrates mit dem Übergang von der Ge(001)-c(8×4)-Pb- zur Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion einhergeht. In der Ge(001)-c(8×4)-Pb-Rekonstruktion ist die Dimerisierung des Substrates teilweise aufgehoben (siehe Abbildung 8.2(b)). In der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion dagegen ist das Substrat vollständig dimerisiert. Dies weist darauf hin, daß im Vergleich zu der Blei-Germaniumwechselwirkung in Form von kovalenten Bindungen in der Ge(001)-c(8×4)-Pb-Rekonstruktion die Blei-Germaniumwechselwirkung in der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion schwächer ist und Germanium-Dimerbindungen daher wieder energetisch vorteilhaft sind.

Die bestimmten Parameter sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. Die Rekonstruktion ist in Abbildung 8.5 schematisch dargestellt. Um die Zuordnung zwischen Tabelle und Abbildung zu erleichtern, wurden auch die Positionen symmetrieäquivalenter Atome angegeben. Die Bleiatome zeigen eine hohe Beweglichkeit bzw. statische Unordnung in der Oberflächenebene. Diese Beobachtung unterstützt die Vermutung, daß individuelle Bleiatome mit dem STM aufgrund ihrer Beweglichkeit in der Oberflächenebene nicht aufgelöst werden können [58, 168]. Das auf einer hochsymmetrischen Position befindliche Bleiatom 10 nimmt zusammen mit den Nachbaratomen 1 und 3 die höchste Position ein. Ebenfalls in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Falkenberg *et al.* [58, 168] liegt daher eine Zuordnung der einen mit dem STM in der Abbildung der besetzten elektronischen Zustände beobachteten Erhöhung pro Einheitszelle zu diesem Atom nahe. Allerdings hat das Atom 10 eine um 0.7 Å höhere z-Position als die benachbarten Bleiatome 1 und 3 und eine um 1.5 Å höhere z-Position als die benachbarten Bleiatome 6 und 9. Dagegen beträgt die Höhe der Maxima in den STM-Messungen über den beobachteten Streifen (siehe Abbildung 8.3) nur circa 0.5 Å. Diese Diskrepanz spricht gegen eine rein geometrische Interpretation der STM-Messungen.

Während die Bleiatome 1-9 (siehe Abbildung 8.5) gut durch einen gemeinsamen anisotropen adp beschrieben werden, kann die Wiedergabe der Meßdaten durch einen gesonderten adp für das Bleiatom 10 signifikant verbessert werden. Es ergibt sich für dieses Atom ein anisotroper adp mit starker Überhöhung in z-Richtung. Die testweise Annahme von zwei z-Positionen für das Bleiatom 10 mit zwei Besetzungsparametern, deren Summe 100 % ergibt, verschlechterte die Qualität der Datenwiedergabe. Es kann aufgrund der SXRD-Daten nicht entschieden werden, ob es sich um eine dynamische Auf- und Abbewegung oder um statische Unordnung mit nicht nur zwei ausgezeichneten z-Positionen handelt. In den STM-Untersuchungen wurde kein signifikanter Höhenunterschied zwischen den Erhöhungen in benachbarten Einheitszellen beobachtet. Unter der Voraussetzung, daß die Zuordnung des Bleiatomes 10 zu diesen Erhöhungen korrekt ist, handelt es sich daher nicht um statische Unordnung, sondern um thermische Bewegung. Ist die zeitliche Periode dieser Bewegung deutlich geringer als die Verweildauer der STM-Spitze an einem Punkt ($\sim$1 ms), so wird mit dem STM der zeitliche Mittelwert der lokalen Zustandsdichte am Spitzenort abgebildet. Eine dynamische Bewegung könnte z.B. durch Verschiebungen der nächsten Nachbaratome in der Oberflächenebene induziert werden, welche einen überhöhten adp-Wert in der Oberflächeneben im

Nr.	Element	Position [Oberfl.]	Abw. [Å]		adp xy / z [Å]	
1.	Pb	(0.740,0.756, 0.444)			0.26 ± 0.04	0.03 ± 0.06
2.	Pb	(1.500,3.500, 0.179)			0.26 ± 0.04	0.03 ± 0.06
3.	Pb	(0.260,2.244, 0.444)			0.26 ± 0.04	0.03 ± 0.06
4.	Pb	(1.067,2.084, 0.401)			0.26 ± 0.04	0.03 ± 0.06
5.	Pb	(1.933,1.916, 0.401)			0.26 ± 0.04	0.03 ± 0.06
6.	Pb	(1.297,1.300, 0.300)			0.26 ± 0.04	0.03 ± 0.06
7.	Pb	(0.066,0.073, 0.405)			0.26 ± 0.04	0.03 ± 0.06
8.	Pb	(0.934,2.927, 0.405)			0.26 ± 0.04	0.03 ± 0.06
9.	Pb	(1.703,2.700, 0.300)			0.26 ± 0.04	0.03 ± 0.06
10.	Pb	(0.500,1.500, 0.569)			0.34 ± 0.10	3.0 ± 1.6
11.	Ge	(0.834,3.006,-0.066)	(-0.66, 0.02,-0.37)	0.76	0.08 ± 0.05	0.4 ± 0.1
12.	Ge	(0.201,2.002,-0.064)	(0.81, 0.01,-0.36)	0.88	0.08 ± 0.05	0.4 ± 0.1
13.	Ge	(0.813,2.015,-0.069)	(-0.75, 0.06,-0.39)	0.85	0.08 ± 0.05	0.4 ± 0.1
14.	Ge	(0.187,0.985,-0.069)	(0.75,-0.06,-0.39)	0.85	0.08 ± 0.05	0.4 ± 0.1
15.	Ge	(0.799,0.998,-0.064)	(-0.81,-0.01,-0.36)	0.88	0.08 ± 0.05	0.4 ± 0.1
16.	Ge	(0.166,2.994,-0.066)	(0.66,-0.02,-0.37)	0.76	0.08 ± 0.05	0.4 ± 0.1
17.	Ge	(1.500,3.500,-0.532)	(0.00, 0.00,-0.18)	0.18	0.13 ± 0.06	
18.	Ge	(0.031,2.498,-0.291)	(0.12,-0.01,-0.23)	0.26	0.13 ± 0.06	
19.	Ge	(0.496,2.501,-0.574)	(-0.02, 0.01,-0.42)	0.42	0.13 ± 0.06	
20.	Ge	(0.967,2.507,-0.298)	(-0.13, 0.03,-0.27)	0.30	0.13 ± 0.06	
21.	Ge	(1.506,2.499,-0.521)	(0.03,-0.00,-0.12)	0.12	0.13 ± 0.06	
22.	Ge	(0.037,1.499,-0.281)	(0.15,-0.01,-0.17)	0.23	0.13 ± 0.06	
23.	Ge	(0.500,1.500,-0.559)	(0.00, 0.00,-0.33)	0.33	0.13 ± 0.06	
24.	Ge	(0.963,1.501,-0.281)	(-0.15, 0.01,-0.17)	0.23	0.13 ± 0.06	
25.	Ge	(1.494,1.501,-0.521)	(-0.03, 0.00,-0.12)	0.12	0.13 ± 0.06	
26.	Ge	(0.033,0.493,-0.298)	(0.13,-0.03,-0.27)	0.30	0.13 ± 0.06	
27.	Ge	(0.504,0.499,-0.574)	(0.02,-0.01,-0.42)	0.42	0.13 ± 0.06	
28.	Ge	(0.969,0.502,-0.291)	(-0.12, 0.01,-0.23)	0.26	0.13 ± 0.06	
29.	Ge	(1.993,1.008,-1.024)	(-0.03, 0.03,-0.14)	0.14	0.08	
30.	Ge	(0.500,3.000,-0.794)	(0.00, 0.00,-0.25)	0.25	0.08	
31.	Ge	(1.007,2.992,-1.024)	(0.03,-0.03,-0.14)	0.14	0.08	
32.	Ge	(1.514,2.992,-0.774)	(0.06,-0.03,-0.14)	0.15	0.08	
33.	Ge	(1.997,3.001,-1.032)	(-0.01, 0.00,-0.18)	0.18	0.08	
34.	Ge	(0.501,1.998,-0.796)	(0.00,-0.01,-0.26)	0.26	0.08	
35.	Ge	(1.018,1.999,-1.037)	(0.07,-0.01,-0.21)	0.22	0.08	
36.	Ge	(1.500,2.000,-0.769)	(0.00, 0.00,-0.11)	0.11	0.08	
37.	Ge	(1.982,2.001,-1.037)	(-0.07, 0.01,-0.21)	0.22	0.08	
38.	Ge	(0.499,1.002,-0.796)	(-0.00, 0.01,-0.26)	0.26	0.08	
39.	Ge	(1.003,0.999,-1.032)	(0.01,-0.00,-0.18)	0.18	0.08	
40.	Ge	(1.486,1.008,-0.774)	(-0.06, 0.03,-0.14)	0.15	0.08	
41.	Ge	(0.520,0.500,-1.509)	(0.08,-0.00,-0.05)	0.10	0.08	
42.	Ge	(1.012,3.493,-1.264)	(0.05,-0.03,-0.08)	0.10	0.08	
43.	Ge	(1.500,3.500,-1.516)	(0.00, 0.00,-0.09)	0.09	0.08	
44.	Ge	(1.988,3.507,-1.264)	(-0.05, 0.03,-0.08)	0.10	0.08	
45.	Ge	(0.480,2.500,-1.509)	(-0.08, 0.00,-0.05)	0.10	0.08	
46.	Ge	(0.991,2.503,-1.273)	(-0.04, 0.01,-0.13)	0.14	0.08	
47.	Ge	(1.488,2.500,-1.517)	(-0.05,-0.00,-0.10)	0.11	0.08	
48.	Ge	(1.990,2.510,-1.280)	(-0.04, 0.04,-0.17)	0.18	0.08	
49.	Ge	(0.500,1.500,-1.512)	(0.00, 0.00,-0.07)	0.07	0.08	
50.	Ge	(1.010,1.490,-1.280)	(0.04,-0.04,-0.17)	0.18	0.08	
51.	Ge	(1.512,1.500,-1.517)	(0.05, 0.00,-0.10)	0.11	0.08	
52.	Ge	(0.009,0.497,-1.273)	(0.04,-0.01,-0.13)	0.14	0.08	

Tabelle 8.1: Die durch Analyse der SXRD-Daten bestimmten Atompositionen in der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion in Oberflächenkoordinaten, die Abweichung von der Position in einem idealen Kristall in Å und die Amplitude des adp in der Oberflächenebene (xy) und senkrecht zu dieser (z) in Å. Eine Abschätzung der Fehlerbalken ergibt eine Genauigkeit der Bleipositionen von circa ± 0.04 Å (± 0.02 Å in x, y und z), der Germaniumpositionen von circa ± 0.09 Å (± 0.05 Å in x, y und z) und aufgrund des extrem hohen z-adps eine Genauigkeit der z-Position des Bleiatomes 10 von circa ± 0.5 Å.

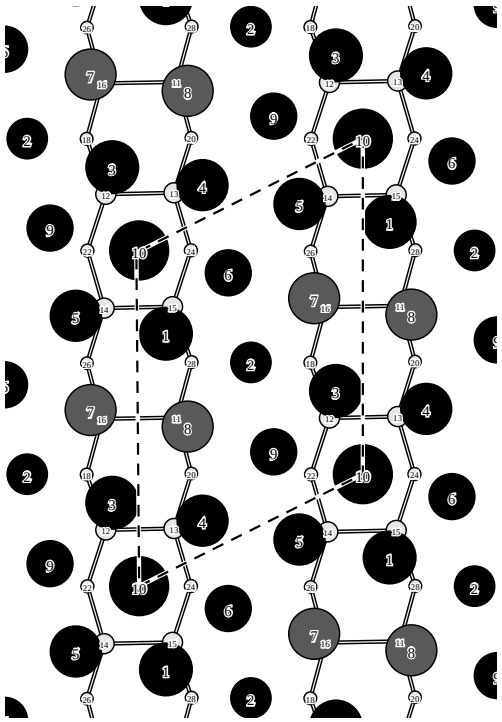


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion. Bleiatome sind schwarz und dunkelgrau, Germaniumatome sind hellgrau dargestellt. Die Oberfläche hat p2-Rotationssymmetrie. Das Bleiatom 10 auf den Eckpunkten der eingezeichneten Einheitszelle und das Bleiatom 2 befinden sich auf hochsymmetrischen Plätzen, welche auf Drehachsen der Rotationssymmetrie liegen. Entsprechend der Symmetrie ist z.B. das Bleiatom 1 symmetrieäquivalent zum Bleiatom 3. Die Bleiatome auf den hochsymmetrischen Plätzen nehmen die höchste (Atom 10) bzw. niedrigste (Atom 2) Position innerhalb der Adsorbatschicht ein. Die dunkelgrau dargestellten Bleiatome haben eine geringe Distanz von 2.7 Å zum Substrat, was eine teilweise kovalente Wechselwirkung bedeuten könnte. Die Atompositionen sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

Vergleich zum adp-Wert in z-Richtung aufweisen. Für das Bleiatom 10 ergibt sich im Vergleich zu den anderen Bleiatomen der größte Abstand zum Substrat. Eventuell ist durch eine demzufolge schwache Wechselwirkung mit dem Substrat und die weitgehend ungerichtete metallischen Bindung zu den benachbarten Bleiatomen die energetisch günstigste Position des Bleiatomes 10 nur ungenau definiert, was eine hohe Beweglichkeit begünstigt.

Die reine Ge(001)-(2×1)-Oberfläche wird bei der Analyse von SXRD-Daten durch symmetrische Germaniumdimere mit einem in z-Richtung überhöhten, anisotropen adp gut beschrieben [174, 175]. Die für die reine Oberfläche bestimmten Werte der adp-Amplituden von 0.50 Å [174] (bzw. 0.42 Å [175]) in z-Richtung, 0.25 Å in der Oberflächeneben entlang der Dimerachse und 0.14 Å in der Oberflächenebene senkrecht zur Dimerachse [174] (bzw. 0.26 Å in der Oberflächenebene [175]) sind in guter Übereinstimmung mit den Werten von 0.4 ± 0.1 Å in z-Richtung und 0.08 ± 0.05 Å in der Oberflächenebene für die Germaniumdimere in der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion.

Weiterhin sind die drei Germaniumdimere pro (2 1 0 3)-Einheitszelle im Rahmen der Meßgenauigkeit symmetrisch, daß heißt die Dimeratome nehmen die gleiche z-Position ein, obwohl dies aufgrund der p2-Rotationssymmetrie nur für einen der Dimere zwingend erforderlich ist. Daher ist anzunehmen, daß das Germaniumsubstrat sich im wesentlichen wie eine reine (2×1)-rekonstruierte Ge(001)-Oberfläche verhält: Die Dimere führen mit hoher Frequenz eine Kippbewegung aus, welche sich vereinfacht durch den Transfer eines Elektrons und einer entsprechenden wechselnden Hybridisierung der Dimeratome zwischen jeweils sp^2 mit einem leeren p_z-Orbital für ein Germaniumatom und sp^3 mit einem mit zwei Elektronen gefüllten *lone pair orbital* für das andere Germaniumatom beschreiben läßt. Entsprechend dieser Bewegung in der ersten Germaniumlage liegt der als isotrop angenommene Wert des adps für die zweite und dritte Germaniumlage über dem Substratwert von 0.075 Å ≈ 0.08 Å [26], der für alle weiteren Lagen angenommen wurde.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	min.	max.	Ge	
1		3.54			3.30	3.22	3.84	3.41		3.21	3.21	3.84	15	3.04
2	3.54		3.54			3.37	3.47	3.47	3.37		3.37	3.54	18	3.40
3		3.54		3.30			3.41	3.84	3.22	3.21	3.21	3.84	12	3.04
4			3.30		3.53	3.32		3.41	3.59	3.39	3.30	3.59	13	2.86
5	3.30			3.53		3.59	3.41		3.32	3.39	3.30	3.59	14	2.86
6	3.22	3.37		3.32	3.59		3.26			3.62	3.22	3.62	15	3.11
7	3.84	3.47	3.41		3.41	3.26		3.52			3.26	3.84	16	2.71
8	3.41	3.47	3.84	3.41			3.52		3.26		3.26	3.84	11	2.71
9		3.37	3.22	3.59	3.32			3.26		3.62	3.22	3.62	12	3.11
10	3.21		3.21	3.39	3.39	3.62			3.62		3.21	3.62	12	4.28

Tabelle 8.2: Die interatomaren Abstände zwischen den Bleiatomen und die Distanz zum nächstgelegenen Substratatom in Å für die Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion. Die Numerierung bezieht sich auf Tabelle 8.1 und Abbildung 8.5. Die minimale Distanz zwischen zwei Bleiatomen ergibt sich zu 3.21 ± 0.03 Å entsprechend einer Kompression um 9 % gegenüber dem Volumenwert von 3.50 Å. Die Streuung um die mittlere minimale Distanz von 3.26 ± 0.05 Å (Standardabweichung der Mittelung, ohne Fehlerfortpflanzung berechnet) ist geringer als die Streuung um die mittlere Distanz zwischen Bleiatomen von 3.4 ± 0.2 Å.

Die bestimmten Bindungslängen zwischen den Germaniumatomen weichen bis zu 4 % von der idealen Substratbindungslänge von 2.45 Å ab, wobei die meisten Abweichungen deutlich geringer ausfallen. Die einzige Ausnahme bildet der Germaniumdimer bestehend aus den Atomen 11 und 16 (siehe Abbildung 8.5). Die Bindungslänge liegt mit 2.68 ± 0.07 Å um 9 % über der Substratbindungslänge. Für die Bindungslängen der beiden anderen Dimere ergibt sich dagegen mit dem Wert von 2.45 ± 0.08 Å eine exzellente Übereinstimmung mit der für die reine Oberfläche bestimmten Dimerbindungslänge von 2.44 ± 0.04 Å [174]. Es wurde ebenfalls auf Basis einer SXRD-Datenanalyse auch ein Wert von 2.55 ± 0.01 Å ermittelt [175]. In theoretischen Untersuchungen wurden Bindungslängen von z.B. 2.41 Å [176] und 2.38 Å [177] berechnet, kürzer als die kovalente Bindungslänge von 2.45 Å im Substrat. Der vermutliche Grund für die große Bindungslänge von 2.68 Å für einen der Dimere läßt sich indirekt aus Tabelle 8.2 ablesen. In dieser Tabelle sind interatomare Abstände zwischen Bleiatomen und der Abstand von jedem Bleiatom zum nächstgelegenen Substratatom aufgelistet.

Auffällig ist der geringe Abstand der Bleiatome 7 und 8 zu den Germaniumdimeratomen 11 und 16. Der Abstand von 2.71 ± 0.06 Å liegt nahe bei der Summe der kovalenten Radien für Blei und Germanium von 1.22 Å + 1.47 Å = 2.69 Å. Dieser geringe Abstand deutet demzufolge auf eine größtenteils kovalente Bindung zwischen den Bleiatomen 7 und 8 und den Germaniumatomen 11 und 16 hin. Diese Wechselwirkung könnte wiederum eine Schwächung der Dimerbindung hervorrufen und somit die ungewöhnlich lange Dimerbindungslänge erklären. Auch bei der Optimierung eines extra adp für die Dimeratome 11 und 16 ergibt sich allerdings der in z-Richtung höhere adp-Wert im Vergleich zum *in-plane*-adp. Ob dies andeutet, daß die Wechselwirkung zwischen den Germanium- und Bleiatomen keiner vollständigen kovalenten Bindung entspricht oder ob eine gewisse statische Unordnung vorhanden ist, kann aufgrund der hier vorgestellten Daten nicht entschieden werden. Der Abstand der Bleiatome 4 und 5 zum Substrat liegt mit 2.86 ± 0.07 Å zwischen dem Wert von 2.69 Å für eine kovalente Bindung und dem Wert von 1.22 Å + 1.75 Å = 2.97 Å, welcher sich mit dem Radius im Bleikristall von 1.75 Å für Blei ergibt. Eine Wechselwirkung ähnlich einer schwachen kovalenten Bindung kann nicht ganz ausgeschlossen werden. Die Tatsache, daß die Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion kommensurabel ist, belegt, daß die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat stark genug ist, um die Pb(111)-Adsorbatschicht entsprechend der beobachteten Periodizität an der Oberfläche zu verzerren.

Zusammenfassend läßt sich für die Raumtemperaturphase daher folgendes Bild entwerfen. Das Germaniumsubstrat verhält sich weitgehend wie die reine Ge(001)-(2×1)-Oberfläche, die Dimere klappen mit hoher Frequenz zwischen zwei asymmetrischen Zuständen hin und her. Die Wechselwirkung zwischen zumindest einem Germaniumdimer und seinen nächsten Bleinachbarn ist ausreichend stark, um die Pb(111)-Adsorbatlage kommensurabel mit dem Substrat anzuordnen und ausreichend schwach oder ungerichtet, um eine höhere Beweglichkeit bzw. statische Unordnung der Adsorbatschicht in der Oberflächenebene als in z-Richtung zuzulassen. Die Bleiatome 2 und 10 kommen auf hochsymmetrischen Plätzen zu liegen. Im Gegensatz zu Atom 2 hat Atom 10 einen sehr hohen Wert für den adp in z-Richtung.

8.4 Auswertung und Diskussion: Tieftemperaturphase

Zwischen den gemessenen Intensitäten für die Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb- (Abbildung 8.4) und die Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Phase (Abbildung 8.6) gibt es große Ähnlichkeiten. So besitzen z.B. beide Phasen den charakteristischen Ring bestehend aus zwölf starken *in-plane*-Reflexen. Es treten aber auch signifikante Unterschiede auf, wie aus der Gegenüberstellung der Überstrukturgitterstäbe der Raum- und der Tieftemperaturphase in Abbildung 8.7 ersichtlich ist. Es ist daher davon auszugehen, daß die Tieftemperaturphase im Vergleich zur Raumtemperaturphase eine ähnliche Struktur aufweist und durch atomare Verschiebungen und Relaxationen aus dieser hervorgeht.

Zur Analyse der Verschiebungen beim Übergang von der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Raumtemperatur- zur Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Tieftemperaturphase muß zuerst geklärt werden, ob das Bleiatom 2 oder 10 auf einem hochsymmetrischen Platz verbleibt (zur

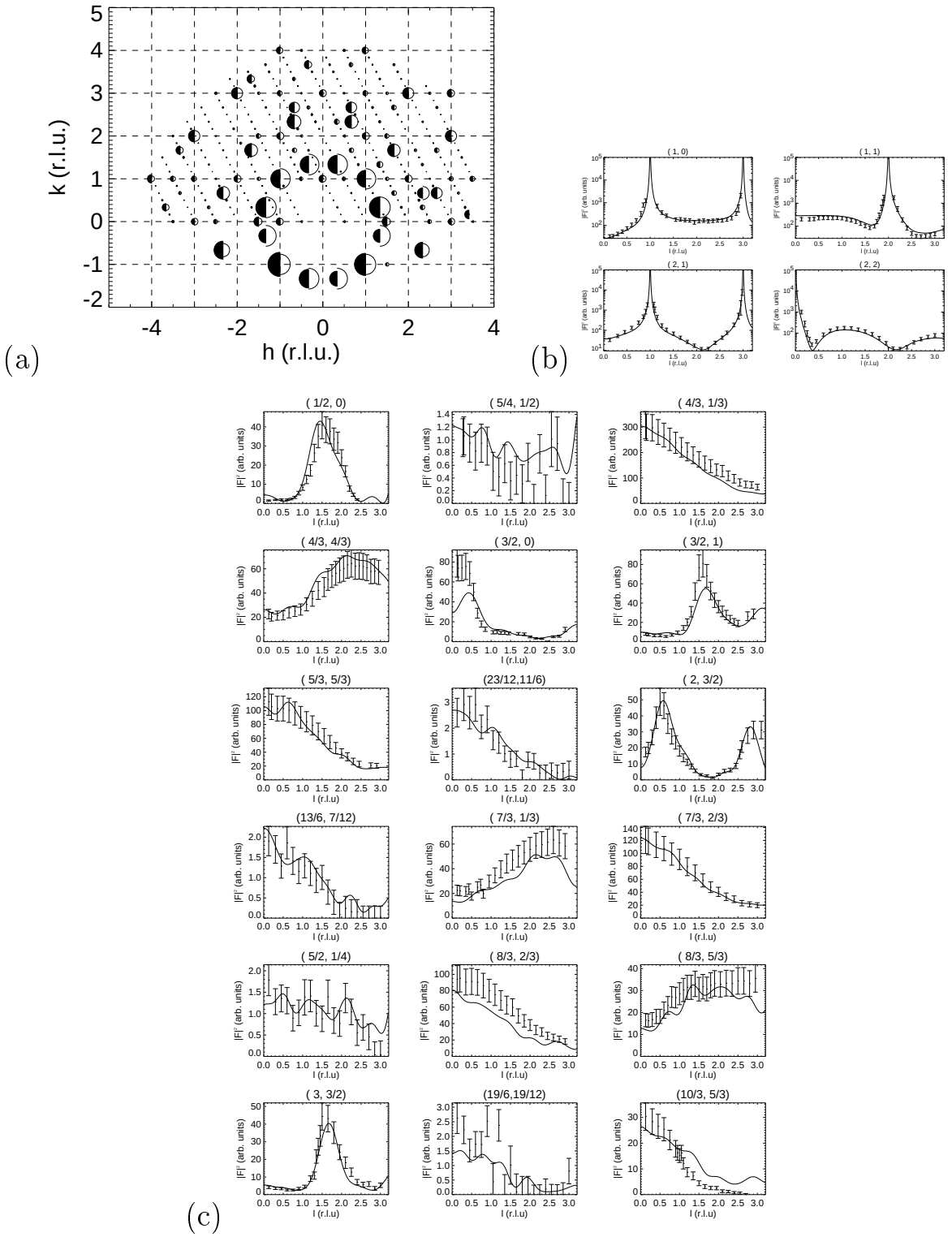


Abbildung 8.6: Die gemessenen und berechneten Intensitäten des Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Datensatze: (a) *in-plane* mit $l = 0.13$, (b) Grundgitterstäbe und (c) Überstrukturgitterstäbe. Die Fläche der ausgefüllten (leeren) Halbkreise in (a) ist proportional zur gemessenen (berechneten) Intensität.

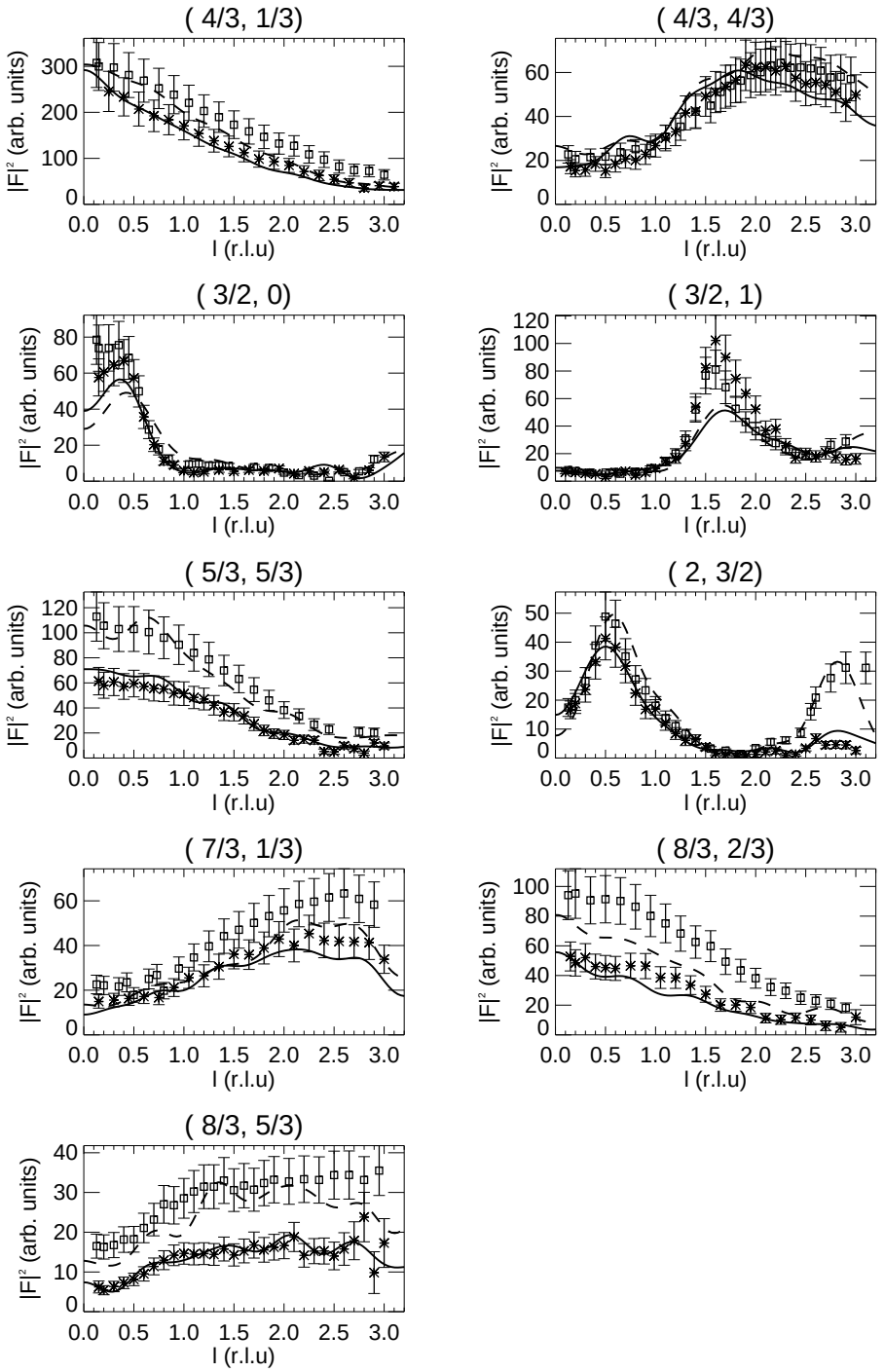


Abbildung 8.7: Die Intensitäten entlang der Überstrukturgitterstäbe im Vergleich zwischen der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Phase (Meßpunkte: Sterne, berechnete Intensität: durchgezogene Linie) und der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Phase (Meßpunkte Rechtecke, berechnete Intensität: gestrichelte Linie). Die Intensitätsverläufe sind für beide Phasen im allgemeinen ähnlich. Es treten jedoch einige signifikante Unterschiede z.B. für hohe l-Werte entlang des (2,3/2)-Überstrukturgitterstabes und entlang des gesamten (8/3,5/3)-Überstrukturgitterstabes auf.

Nr.	Element	Position [Oberfl.]	Abw. [Å]		adp xy / z [Å]	
1	Pb	(0.773,0.741, 0.448)	(0.13,-0.06, 0.02)	0.14	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
2	Pb	(1.506,3.485, 0.234)	(0.02,-0.06, 0.31)	0.32	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
3	Pb	(0.227,2.259, 0.448)	(-0.13, 0.06, 0.02)	0.14	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
4	Pb	(1.082,2.103, 0.457)	(0.06, 0.08, 0.31)	0.33	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
5	Pb	(1.918,1.897, 0.457)	(-0.06,-0.08, 0.31)	0.33	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
6	Pb	(1.249,1.316, 0.363)	(-0.19, 0.07, 0.36)	0.41	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
7	Pb	(0.046,0.103, 0.438)	(-0.08, 0.12, 0.19)	0.24	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
8	Pb	(0.954,2.897, 0.438)	(0.08,-0.12, 0.19)	0.24	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
9	Pb	(1.751,2.684, 0.363)	(0.19,-0.07, 0.36)	0.41	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
10	Pb	(0.500,1.500, 0.548)	(0.00, 0.00,-0.12)	0.12	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
11	Pb	(0.789,3.726, 0.525)	(0.20,-0.12, 0.46)	0.51	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
12	Pb	(1.494,6.515, 0.234)	(-0.02, 0.06, 0.31)	0.32	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
13	Pb	(0.211,5.274, 0.525)	(-0.20, 0.12, 0.46)	0.51	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
14	Pb	(1.110,5.069, 0.456)	(0.17,-0.06, 0.31)	0.36	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
15	Pb	(1.890,4.931, 0.456)	(-0.17, 0.06, 0.31)	0.36	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
16	Pb	(1.298,4.263, 0.436)	(0.00,-0.15, 0.77)	0.78	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
17	Pb	(0.103,3.053, 0.426)	(0.15,-0.08, 0.12)	0.21	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
18	Pb	(0.897,5.947, 0.426)	(-0.15, 0.08, 0.12)	0.21	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
19	Pb	(1.702,5.737, 0.436)	(-0.00, 0.15, 0.77)	0.78	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
20	Pb	(0.500,4.500, 0.287)	(0.00, 0.00,-1.60)	1.60	0.21 ± 0.03	0.05 ± 0.05
21	Ge	(0.815,5.995,-0.025)	(-0.08,-0.04, 0.23)	0.25	0.04	
22	Ge	(0.191,5.002, 0.030)	(-0.04, 0.00, 0.53)	0.53	0.04	
23	Ge (sp^2)	(0.829,5.012,-0.065)	(0.07,-0.01, 0.02)	0.07	0.04	
24	Ge (sp^2)	(0.171,3.988,-0.065)	(-0.07, 0.01, 0.02)	0.07	0.04	
25	Ge	(0.809,3.998, 0.030)	(0.04,-0.00, 0.53)	0.53	0.04	
26	Ge	(0.801,1.000,-0.002)	(0.01, 0.01, 0.35)	0.35	0.04	
27	Ge	(0.160,5.986,-0.038)	(-0.02,-0.03, 0.16)	0.16	0.04	
28	Ge (sp^2)	(0.824,2.004,-0.054)	(0.05,-0.04, 0.08)	0.10	0.04	
29	Ge (sp^2)	(0.176,0.996,-0.054)	(-0.05, 0.04, 0.08)	0.10	0.04	
30	Ge	(0.840,3.014,-0.038)	(0.02, 0.03, 0.16)	0.16	0.04	
31	Ge	(0.199,2.000,-0.002)	(-0.01,-0.01, 0.35)	0.35	0.04	
32	Ge	(0.185,3.005,-0.025)	(0.08, 0.04, 0.23)	0.25	0.04	
33	Ge	(1.494,6.500,-0.482)	(-0.02, 0.00, 0.28)	0.28	0.04	
34	Ge	(0.014,5.482,-0.240)	(-0.07,-0.06, 0.29)	0.30	0.04	
35	Ge	(0.478,5.489,-0.526)	(-0.07,-0.05, 0.27)	0.29	0.04	
36	Ge	(0.958,5.524,-0.265)	(-0.04, 0.07, 0.18)	0.20	0.04	
37	Ge	(1.494,5.512,-0.475)	(-0.05, 0.05, 0.26)	0.27	0.04	
38	Ge	(0.033,4.503,-0.245)	(-0.02, 0.02, 0.20)	0.20	0.04	
39	Ge	(0.500,4.500,-0.535)	(0.00, 0.00, 0.14)	0.14	0.04	
40	Ge	(0.967,4.497,-0.245)	(0.02,-0.02, 0.20)	0.20	0.04	
41	Ge	(1.506,4.488,-0.475)	(0.05,-0.05, 0.26)	0.27	0.04	
42	Ge	(0.042,3.476,-0.265)	(0.04,-0.07, 0.18)	0.20	0.04	
43	Ge	(1.513,1.487,-0.479)	(0.08,-0.06, 0.24)	0.26	0.04	
44	Ge	(0.031,0.471,-0.261)	(-0.01,-0.09, 0.21)	0.22	0.04	
45	Ge	(0.482,0.481,-0.535)	(-0.09,-0.07, 0.22)	0.25	0.04	
46	Ge	(0.967,0.502,-0.250)	(-0.01, 0.00, 0.23)	0.23	0.04	
47	Ge	(1.487,2.513,-0.479)	(-0.08, 0.06, 0.24)	0.26	0.04	
48	Ge	(0.030,1.503,-0.253)	(-0.03, 0.02, 0.16)	0.16	0.04	
49	Ge	(0.499,1.499,-0.531)	(-0.00,-0.01, 0.16)	0.16	0.04	
50	Ge	(0.970,1.497,-0.253)	(0.03,-0.02, 0.16)	0.16	0.04	
51	Ge	(1.506,3.500,-0.482)	(0.02,-0.00, 0.28)	0.28	0.04	
52	Ge	(0.033,2.498,-0.250)	(0.01,-0.00, 0.23)	0.23	0.04	
53	Ge	(0.518,2.519,-0.535)	(0.09, 0.07, 0.22)	0.25	0.04	
54	Ge	(0.969,2.529,-0.261)	(0.01, 0.09, 0.21)	0.22	0.04	
55	Ge	(0.522,3.511,-0.526)	(0.07, 0.05, 0.27)	0.29	0.04	
56	Ge	(0.986,3.518,-0.240)	(0.07, 0.06, 0.29)	0.30	0.04	

Tabelle 8.3: Die durch Analyse der SXRD-Daten bestimmten Atompositionen in der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion: Bleiatome und Substratlagen 1-3 (Fortsetzung siehe Tabelle 8.4).

Nr.	Element	Position [Oberfl.]	Abw. [Å]		adp xy / z [Å]
57	Ge	(1.997,1.005,-1.001)	(0.02,-0.01, 0.13)	0.14	0.04
58	Ge	(0.500,5.990,-0.775)	(-0.00,-0.04, 0.11)	0.12	0.04
59	Ge	(1.004,5.986,-1.004)	(-0.01,-0.02, 0.11)	0.12	0.04
60	Ge	(1.494,5.998,-0.741)	(-0.08, 0.02, 0.19)	0.21	0.04
61	Ge	(1.989,6.017,-1.001)	(-0.03, 0.07, 0.18)	0.19	0.04
62	Ge	(0.497,5.000,-0.778)	(-0.02, 0.01, 0.10)	0.10	0.04
63	Ge	(1.021,5.002,-0.999)	(0.01, 0.02, 0.21)	0.21	0.04
64	Ge	(1.500,5.000,-0.726)	(0.00, 0.00, 0.25)	0.25	0.04
65	Ge	(1.979,4.998,-0.999)	(-0.01,-0.02, 0.21)	0.21	0.04
66	Ge	(0.503,4.000,-0.778)	(0.02,-0.01, 0.10)	0.10	0.04
67	Ge	(1.987,2.008,-1.005)	(0.02, 0.02, 0.18)	0.19	0.04
68	Ge	(0.494,1.002,-0.773)	(-0.02,-0.00, 0.13)	0.14	0.04
69	Ge	(1.008,0.985,-1.006)	(0.02,-0.06, 0.15)	0.16	0.04
70	Ge	(1.498,0.992,-0.745)	(0.05,-0.06, 0.16)	0.18	0.04
71	Ge	(1.992,3.015,-1.006)	(-0.02, 0.06, 0.15)	0.16	0.04
72	Ge	(0.506,1.998,-0.773)	(0.02, 0.00, 0.13)	0.14	0.04
73	Ge	(1.013,1.992,-1.005)	(-0.02,-0.02, 0.18)	0.19	0.04
74	Ge	(1.500,2.000,-0.734)	(0.00, 0.00, 0.20)	0.20	0.04
75	Ge	(1.996,4.014,-1.004)	(0.01, 0.02, 0.11)	0.12	0.04
76	Ge	(0.500,3.010,-0.775)	(0.00, 0.04, 0.11)	0.12	0.04
77	Ge	(1.003,2.995,-1.001)	(-0.02, 0.01, 0.13)	0.14	0.04
78	Ge	(1.502,3.008,-0.745)	(-0.05, 0.06, 0.16)	0.18	0.04
79	Ge	(1.011,3.983,-1.001)	(0.03,-0.07, 0.18)	0.19	0.04
80	Ge	(1.506,4.002,-0.741)	(0.08,-0.02, 0.19)	0.21	0.04
81	Ge	(0.477,0.493,-1.499)	(-0.17,-0.03, 0.06)	0.18	0.04
82	Ge	(1.003,6.489,-1.257)	(-0.04,-0.02, 0.04)	0.06	0.04
83	Ge	(1.504,6.501,-1.501)	(0.02, 0.00, 0.09)	0.09	0.04
84	Ge	(1.996,6.506,-1.252)	(0.03,-0.00, 0.06)	0.07	0.04
85	Ge	(0.505,5.502,-1.498)	(0.10, 0.01, 0.06)	0.12	0.04
86	Ge	(1.016,5.498,-1.255)	(0.10,-0.02, 0.10)	0.15	0.04
87	Ge	(1.514,5.501,-1.499)	(0.10, 0.01, 0.10)	0.14	0.04
88	Ge	(1.993,5.510,-1.241)	(0.01,-0.00, 0.22)	0.22	0.04
89	Ge	(0.500,4.500,-1.501)	(0.00, 0.00, 0.06)	0.06	0.04
90	Ge	(1.007,4.490,-1.241)	(-0.01, 0.00, 0.22)	0.22	0.04
91	Ge	(0.505,1.503,-1.501)	(0.02, 0.01, 0.06)	0.07	0.04
92	Ge	(1.007,1.490,-1.250)	(-0.01, 0.00, 0.17)	0.17	0.04
93	Ge	(1.490,1.496,-1.500)	(-0.09,-0.02, 0.10)	0.13	0.04
94	Ge	(1.974,1.495,-1.248)	(-0.14,-0.01, 0.15)	0.20	0.04
95	Ge	(0.523,2.507,-1.499)	(0.17, 0.03, 0.06)	0.18	0.04
96	Ge	(1.026,2.505,-1.248)	(0.14, 0.01, 0.15)	0.20	0.04
97	Ge	(1.510,2.504,-1.500)	(0.09, 0.02, 0.10)	0.13	0.04
98	Ge	(1.993,2.510,-1.250)	(0.01,-0.00, 0.17)	0.17	0.04
99	Ge	(0.495,3.498,-1.498)	(-0.10,-0.01, 0.06)	0.12	0.04
100	Ge	(1.004,3.494,-1.252)	(-0.03, 0.00, 0.06)	0.07	0.04
101	Ge	(1.496,3.499,-1.501)	(-0.02,-0.00, 0.09)	0.09	0.04
102	Ge	(1.997,3.511,-1.257)	(0.04, 0.02, 0.04)	0.06	0.04
103	Ge	(1.486,4.499,-1.499)	(-0.10,-0.01, 0.10)	0.14	0.04
104	Ge	(1.984,4.502,-1.255)	(-0.10, 0.02, 0.10)	0.15	0.04

Tabelle 8.4: Die durch Analyse der SXRD-Daten bestimmten Atompositionen in der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion: Substratlagen 4-7 (Fortsetzung von Tabelle 8.3). Die Positionen sind in Oberflächenkoordinaten, die Abweichung von der Position in der (2 1 0 3)-Raumtemperaturphase als Vektor und Absolutbetrag in Å und die Amplitude des adp in der Oberflächenebene (xy) und senkrecht zu dieser (z) in Å angegeben. Eine Abschätzung der Fehlerbalken ergibt eine Genauigkeit der Bleipositionen von circa ± 0.06 Å (0.03 Å in x, y und z) und der Germaniumpositionen von circa ± 0.1 Å (bis zu 0.06 Å in x, y und z).

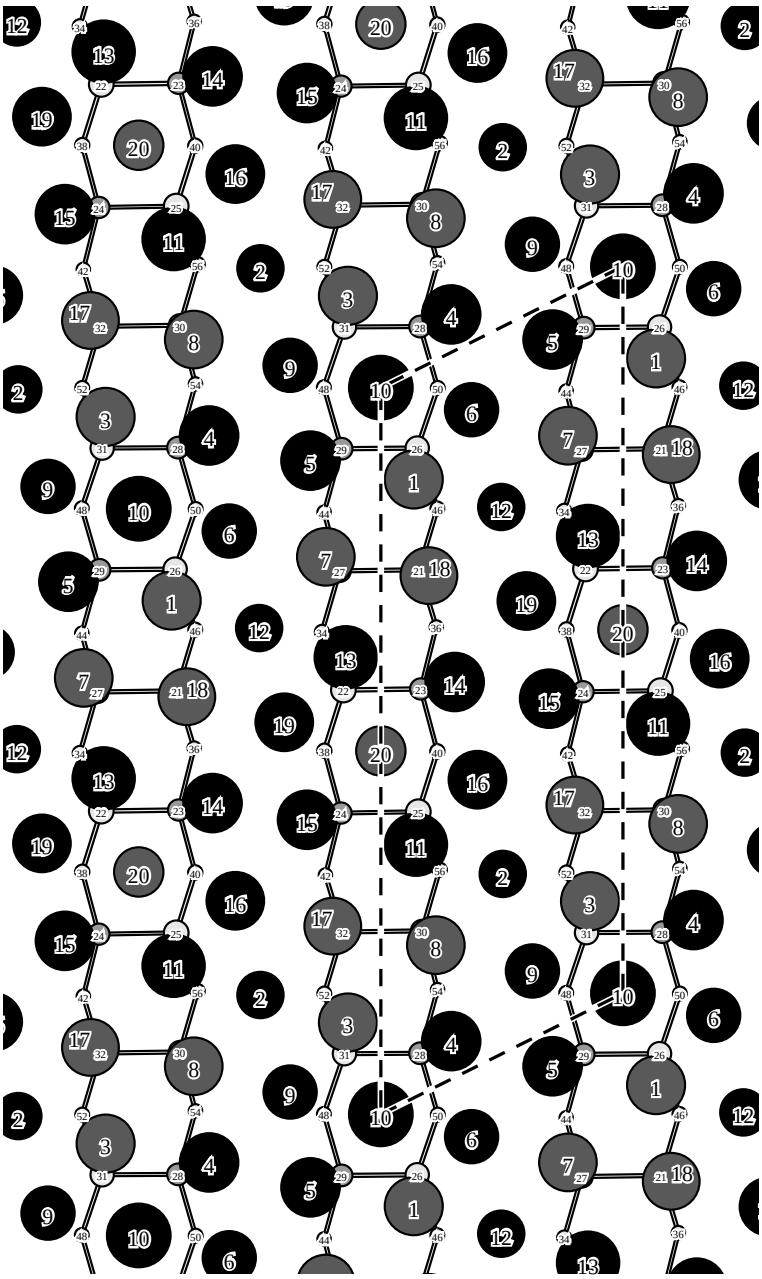


Abbildung 8.8: Schematische Darstellung der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion. Bleiatome sind schwarz, Bleiatome mit einer geringen Distanz von 2.6 bis 2.8 Å zum Substrat (was eine teilweise kovalente Wechselwirkung bedeuten könnte) sind dunkelgrau, Germaniumatome hellgrau und die tieferliegenden näherungsweise sp^2-hybridisierten Germaniumatome der statisch verkippten Dimere dunkelgrau dargestellt. Die Oberfläche hat p2-Rotationssymmetrie. Die Bleiatome 10 und 20 befinden sich auf hochsymmetrischen Plätzen, welche auf Drehachsen der Rotationssymmetrie liegen. Das Bleiatom 10 nimmt die höchste z-Position ein. Abgesehen von der z-Position der Atome 10 und 20 sind die Abweichungen von einer Konfiguration mit den Bleiatomen 2 und 12 auf hochsymmetrischen Plätzen gering. Die Atompositionen sind in Tabelle 8.3 und 8.4 aufgelistet.

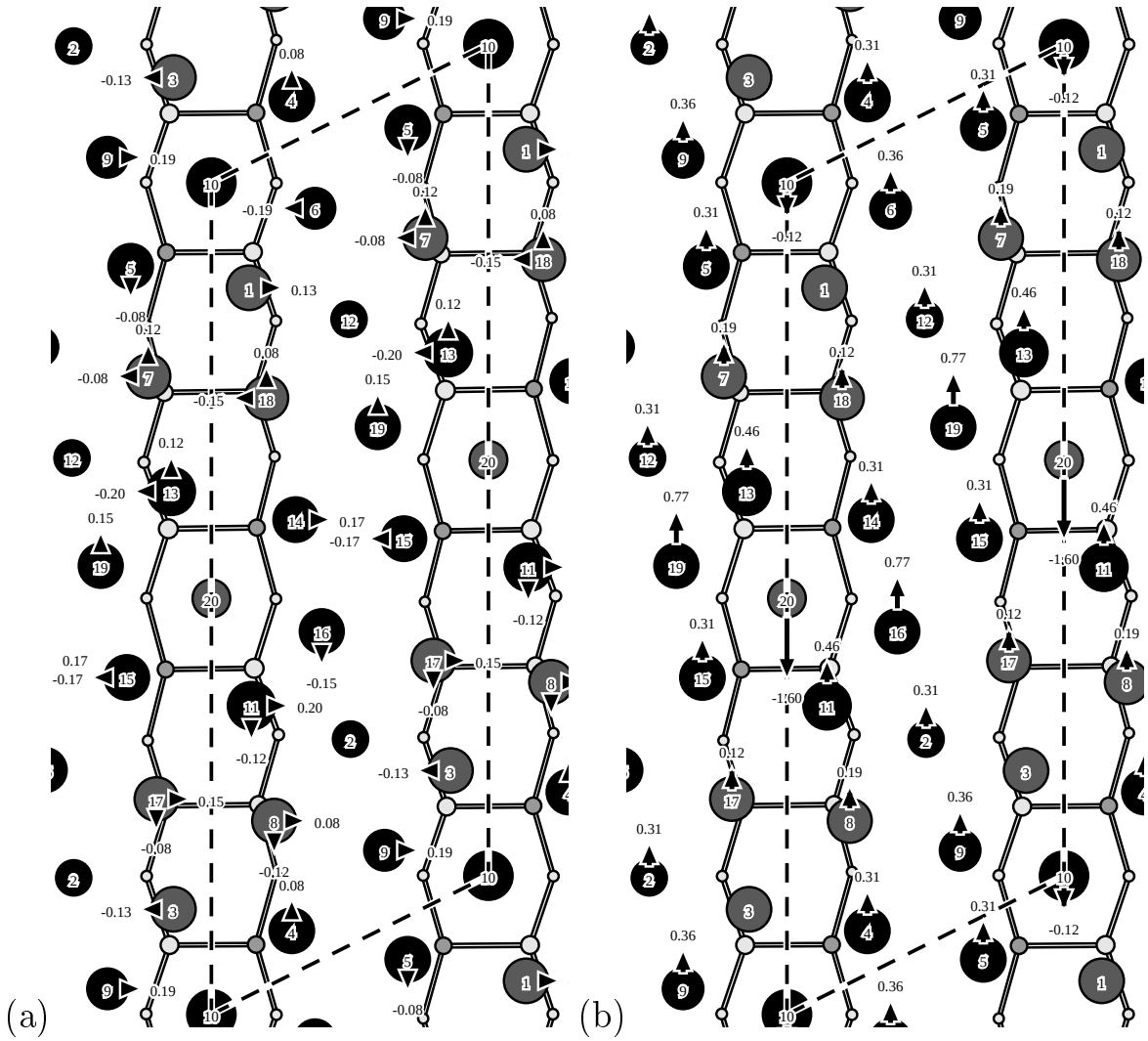


Abbildung 8.9: Verschiebungen in der Bleiadsorbatlage der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion relativ zur Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Raumtemperaturphase (gleiche Bezeichnungen und Graustufen wie in Abbildung 8.8). (a) Die Änderungen der Atompositionen in der Oberflächenebene sind in Å angegeben. (b) Die Änderungen der Atompositionen senkrecht zur Oberflächenebene sind in Å angegeben.

Bezeichnung siehe Abbildung 8.8). In der Datenanalyse zeigt sich eindeutig, daß das Bleiatom 10 auf seinem hochsymmetrischen Platz verbleibt. Für das reduzierte $\chi^2(|F|)$ ergibt sich bei 155 bestimmten Parametern ein Wert von 3.3. Die Daten sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Die Abweichungen von einer Konfiguration mit dem Bleiatom 2 auf der zweizähligen Rotationssymmetrieachse betragen für fast alle Atome nur maximal 0.09 Å, mit der Ausnahme der dann äquivalenten Bleiatome 10 und 20: Wie aus der Auflistung in Tabelle 8.3 und Abbildung 8.9(b) ersichtlich, haben diese Atome in der z-Position einen Unterschied von 1.48 Å, welcher in dem „Absinken“ des Bleiatomes 20 gegenüber der Raumtemperaturposition bedingt liegt. Die symmetrieäquivalenten Nachbaratome 16 und 19 des Bleiatomes 20 haben dagegen eine um 0.77 Å höhere Position als bei Raumtemperatur.

Anders als in der Raumtemperaturphase werden alle Bleiatome durch einen gemeinsamen anisotropen adp mit geringerer Amplitude in z-Richtung als in der Oberflächenebene gut beschrieben. Abgesehen von den Werten für die Atome 10 und 20 sind die Amplituden des adps für die Bleiatome gegenüber der Raumtemperaturphase nicht wesentlich verringert. Geht man davon aus, daß eine weiterhin hohe thermische Bewegung der Bleiatome in der Tieftemperaturphase unwahrscheinlich ist, so bedeutet der Wert des adps statische Unordnung in der Oberflächenebene und es könnte sich um einen Übergang von einer hohen thermischen Beweglichkeit bei Raumtemperatur zu lokal leicht verschiedenen Positionen bei tiefen Temperaturen handeln. Tieftemperatur STM-Messungen könnten zur Klärung der Frage beitragen, ob in der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Phase aufgrund der verringerten thermischen Beweglichkeit der Bleiadsorbatlage zuzuordnende Details aufgelöst werden können.

Die Germaniumatome der Tieftemperaturphase werden gut durch einen gemeinsamen isotropen adp beschrieben. Der optimale Wert für diesen adp liegt um Null und hat kaum Einfluß auf den χ^2-Wert. Daher wurde der Wert dieses Parameter festgesetzt und nicht weiter optimiert. Der geringe Wert des adps belegt, daß die Germaniumatome der Tieftemperaturphase nicht nur eine gegenüber der Raumtemperaturphase deutlich reduzierte thermische Bewegung aufweisen, es ist auch keine signifikante statische Unordnung vorhanden. Die Germaniumdimere, welche am nächsten zu den auf hochsymmetrischen Plätzen befindlichen Bleiatomen 10 und 20 sind, sind verkippt, analog zu dem „Einfrieren“ des dynamischen Verkippen der reinen Ge(001)-(2×1)-Oberfläche [178]. Die Dimeratome nächstgelegen zum Bleiatom 10 weisen eine um 0.29 ± 0.06 Å unterschiedliche z-Position auf. Die Dimeratome nächstgelegen zu dem Bleiatom 20, welches seine z-Position gegenüber der Raumtemperaturposition deutlich geändert hat, weisen einen größeren Unterschied der z-Positionen von 0.54 ± 0.05 Å auf. Beide Werte liegen unterhalb des bei Raumtemperatur beobachteten Höhenunterschiedes von 0.74 ± 0.15 Å [174] und 0.69 ± 0.006 Å sowie den in der Tieftemperaturphase beobachteten Unterschied von 0.838 ± 0.003 Å [178].

Die Dimere bestehend aus den Germaniumatomen (21,27) sowie (30,32), deren Wechselwirkung mit Bleiatomen bei Raumtemperatur vermutlich einen kovalenten Charakter hat, sind im Rahmen der Meßungenauigkeit in der Tieftemperaturphase symmetrisch. Dies ist ein weiterer deutlicher Hinweis auf die kovalente Bindung dieser Germaniumatome zu jeweils einem Bleiatom, da eine symmetrische Konfiguration ansonsten energetisch ungünstig wäre. Die Distanz zu den benachbarten Bleiatomen

	nächste Nachbarn Pb, Nr. und Distanz in Å												Ge	
1	6	3.02	18	3.22	12	3.26	10	3.27	5	3.47	7	3.87	26	2.75
2	3	3.26	16	3.42	8	3.43	9	3.43	11	3.44	17	3.47	56	3.40
3	9	3.02	17	3.22	2	3.26	10	3.27	4	3.47	8	3.87	31	2.75
4	8	3.22	6	3.26	10	3.39	5	3.45	3	3.47	9	3.59	28	3.09
5	7	3.22	9	3.26	10	3.39	4	3.45	1	3.47	6	3.59	29	3.09
6	1	3.02	10	3.26	4	3.26	7	3.33	12	3.43	5	3.59	26	3.01
7	5	3.22	6	3.33	13	3.42	12	3.43	18	3.47	1	3.87	27	2.77
8	4	3.22	9	3.33	11	3.42	2	3.43	17	3.47	3	3.87	30	2.77
9	3	3.02	10	3.26	5	3.26	8	3.33	2	3.43	4	3.59	31	3.01
10	6	3.26	9	3.26	1	3.27	3	3.27	4	3.39	5	3.39	26	3.89
11	16	3.00	8	3.42	2	3.44	20	3.57	15	3.71	17	3.89	25	3.01
12	1	3.26	19	3.42	7	3.43	6	3.43	13	3.44	18	3.47	34	3.40
13	19	3.00	7	3.42	12	3.44	20	3.57	14	3.71	18	3.89	22	3.01
14	15	3.17	16	3.31	20	3.47	19	3.57	18	3.62	13	3.71	23	3.16
15	14	3.17	19	3.31	20	3.47	16	3.57	17	3.62	11	3.71	24	3.16
16	11	3.00	14	3.31	17	3.33	2	3.42	20	3.44	15	3.57	25	3.20
17	3	3.22	16	3.33	8	3.47	2	3.47	15	3.62	11	3.89	32	2.58
18	1	3.22	19	3.33	7	3.47	12	3.47	14	3.62	13	3.89	21	2.58
19	13	3.00	15	3.31	18	3.33	12	3.42	20	3.44	14	3.57	22	3.20
20	16	3.44	19	3.44	14	3.47	15	3.47	11	3.57	13	3.57	22	2.77

Tabelle 8.5: Die interatomaren Abstände zwischen den Bleiatomen und die Distanz zum nächstgelegenen Substratatom in Å für die Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion. Die Numerierung bezieht sich auf Tabelle 8.3 und Abbildung 8.8. Der mittlere Abstand zwischen benachbarten Bleiatomen beträgt wie in der Raumtemperaturphase 3.4 ± 0.2 Å. Die mittlere minimale Distanz ist mit 3.15 ± 0.13 Å geringer als der Wert von 3.26 Å bei Raumtemperatur und es tritt eine größere Streuung um diesen Mittelwert auf als bei Raumtemperatur.

(18,7,8,17), welche aus Tabelle 8.5 ersichtlich ist, legt ebenfalls eine kovalente Bindung nahe. Interessanterweise deutet die Distanz der Bleiatome 1 und 3 jeweils zu dem Germaniumatom eines verkippten Dimers ebenfalls auf eine kovalente Bindung hin. Da es sich jeweils um das Germaniumatom mit näherungsweise sp^3-Hybridisierung und vollständig gefüllten Hybridorbital handelt, erscheint eine Bindung zwischen Blei- und Germaniumatomen an dieser Stelle möglich und energetisch vorteilhaft. Die Fixierung der Bleiatome durch eine teilweise kovalente Bindung könnte auch einer der Gründe für die große Distanz von 3.9 ± 0.04 Å zwischen den Atomen 1 und 7 sowie 3 und 8 sein. Die Distanz des Bleiatomes 20 zu den Germaniumatomen 22 und 25 legt zwar ebenfalls eine kovalente Bindung nahe, die dabei auftretenden Bindungswinkel der Germaniumatome von 71° und 169° erscheinen jedoch energetisch ungünstig. Inwieweit hier eine Wechselwirkung vorhanden ist, kann nur durch theoretische Untersuchungen bestimmt werden. Zwischen den Bleiatomen (1,6), (3,9), (11,16), (13,19) liegt jeweils geringe Distanz von 3.0 ± 0.05 Å. Dieser geringe Abstand entspricht nahezu der kovalenten Bindungslänge für Blei von 2.94 Å. Es ist demzufolge möglich, daß in der Tieftemperaturphase nicht nur Substrat-Adsorbat-Bindungen kovalenten Charakter aufweisen, sondern auch Adsorbat-Adsorbat-Bindungen. Dies könnte für die genannten Atome die in Abbildung 8.9(a) dargestellten Verschiebungen relativ zur Raumtemperaturphase mit bedingen. In Abbildung 8.10 ist der Anteil an interatomaren Abständen zwischen Bleiatomen unterhalb eines Schwellenwertes, welcher auf der Abszisse aufgetragen ist, angegeben. Der einzige signifikante Unterschied zwischen

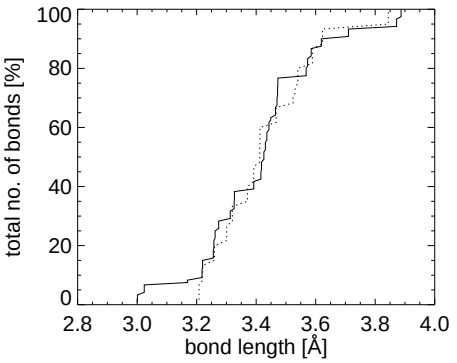


Abbildung 8.10: Graphische Darstellung des Anteiles von Abständen innerhalb der Bleiadsorbatschicht (in %) kleiner oder gleich einer gegebenen Distanz (in Å) für die Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb- (durchgezogene Linie) und die Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb-Rekonstruktion (gestrichelte Linie).

dem Verlauf aufgetragen für die Raumtemperaturphase (gestrichelt dargestellt) und für die Tieftemperaturphase (durchgezogene Linie) ist das Plateau von 3.0 Å bis ∼3.2 Å. Dieses ist ein Indiz dafür, daß die geringen Bindungslängen von ∼3.0 Å nicht etwa eine rein statistische Streuung darstellen, was auch im Rahmen der Ungenauigkeiten der Atompositionen unwahrscheinlich erscheint, sondern daß es sich um kovalente Bindungen zwischen Bleiatomen handelt, welche sich in Verbindung mit dem Übergang zur Tieftemperaturphase ausbilden.

Das Auftreten von teilweise kovalenten Bindungen wirft die Frage nach der Hybridisierung der Bleiatome und nach der Verteilung der Elektronen zwischen den Atomen auf. Eine kovalente Bindung zu den symmetrischen Germaniumdimeren würde der Bleilage ein Elektron pro Bindung entziehen. Die Bindung eines Bleiatomes zu einem verkippten Dimer erfordert dagegen rein rechnerisch kein Bleielektron, wenn man von einem vollständigen Ladungstransfer zwischen den Dimeratomen und somit von einem mit zwei Elektronen gefülltem Hybridorbital ausgeht. Eventuell liegt der Grund dafür, daß nur die Bleiatome 1 und 3, nicht dagegen die bei Raumtemperatur gleichwertigen Atome 11 und 13 eine teilweise kovalente Bindung eingehen, darin, daß hierdurch der Bleiadsorbatschicht zu viele Elektronen entzogen würden und die attraktive Wechselwirkung zwischen den Bleiatomen zu sehr abnähme. Nimmt man zusätzlich noch die vorausgehend erwähnten kovalenten Bindungen zwischen Bleiatomen als gegeben hin, so wird es durch diese weitgehende Koexistenz von kovalenten und metallischen Bindungen noch schwieriger, Voraussagen über die Eigenschaften der Bindungen zu treffen. Das Bild einer weitgehend metallischen Adsorbatlage mit bis zu zwei Elektronen, die aus dem Elektronengas in kovalente Bindungen zum Substrat transferiert werden, bricht zusammen.

Die mittleren z-Positionen innerhalb einer Lage, welche in Tabelle 8.6(a) aufgelistet sind, weisen für die Tieftemperaturphase nur für die erste Substratlage eine signifikante Abweichung vom Wert in einem idealen unrekonstruierten Kristall auf. Diese Abweichung ist durch die Dimerisierung der Atome in der ersten Lage bedingt: Der Abstand zwischen der ersten und der zweiten Substratlage ist sowohl in der Raum- als auch in

(a)

Lage	$\overline{z}_{2103}$ [Oberfl.]	Δz_{2103} [Å]	$\overline{z}_{2106}$ [Oberfl.]	Δz_{2106} [Å]
1	-0.066	-0.38	-0.026	-0.15
2	-0.290	-0.23	-0.252	-0.01
3	-0.547	-0.27	-0.505	-0.03
4	-0.784	-0.19	-0.757	-0.04
5	-1.031	-0.18	-1.003	-0.02
6	-1.272	-0.13	-1.251	-0.00
7	-1.513	-0.08	-1.500	0.00

(b)

Lage	Δz_d [Å] [174]	Δz_s [Å] [174]	Δz_s [Å] [175]	Δz [Å] [178]
1	0.3	0.1	−0.01	0.02
2	0.1	−0.0	−0.00	0.02
3	−0.1	0.2	0.00	0.06
4	−0.2	0.1	0.00	0.05
5	−0.1	0.1	0.00	
6	0.4	0.2	0.00	
7	−0.2	0.4	0.00	

Tabelle 8.6: Lagenabstände. Es sind in (a) der Mittelwert der z-Position $\overline{z}$ in Oberflächenkoordinaten und die Abweichung Δz vom idealen Volumenmittelwert in Å sowohl für die Raumtemperatur Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb- als auch für die Tieftemperatur Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Phase angegeben. Zum Vergleich sind in (b) die Abweichungen vom Volumenwert für die reine Oberfläche angegeben: Werte aus der SXRD-Studie von Rossmann *et al.* [174] mit Δz_d (Raumtemperatur, *dynamical model* mit symmetrischen Dimeren und anisotropen adps) und Δz_s (Raumtemperatur, *statistical model* mit statistisch angeordneten asymmetrischen Dimeren und isotropen adps), Werte aus der Studie von Torrelles *et al.* [175] (Raumtemperatur, *disordered model*) und aus der Studie von Ferrer *et al.* [178] (Ge(001)-c(4×2)-Tieftemperaturphase).

der Tieftemperaturphase um ∼0.15 Å kontrahiert. Die dadurch bedingten Relaxationen in den tieferen Lagen heben sich für die Tieftemperaturphase erwartungsgemäß im Lagenmittel auf. Bei Raumtemperatur liegen die Atome in den ersten sieben Substratlagen, deren Position in der Datenanalyse optimiert wurde, im Mittel unterhalb der Position in einem idealen Kristall. Diese Abweichung ist für die erste Lage am stärksten und nimmt zum nicht relaxierten Substrat hin ab. Die Annäherung an die Substratposition erfolgt in kleinen Schritten, so daß die Abweichung der Lagenabstände und Bindungslängen vom Volumenwert innerhalb der Meßungenauigkeit liegen. Es ist daher nicht klar, welche Bedeutung der Abweichung der absoluten Positionen vom Volumenwert beigemessen werden muß. In den Röntgenbeugungsarbeiten an der reinen Ge(001)-(2×1)-Oberfläche bei Raum- [174, 175] und Tieftemperatur [178] wurden entweder keine relevanten Abweichungen von dem idealen Lagenabstand beobachtet, oder es läßt sich keine eindeutige Tendenz der Abweichungen erkennen (siehe Tabelle 8.6(b)).

Die Dimerbindungen in der Tieftemperaturphase haben Längen von 2.5 Å und 2.6 Å. Dies deutet auf eine Schwächung dieser Bindungen gegenüber der Raumtemperaturphase hin.

Interessant im Zusammenhang mit der Struktur des Substrates sind die Abweichungen bei der Wiedergabe des (3/2,0)- und (3/2,1)-Überstrukturgitterstabes. Diese Beugungsgitterstäbe sind vor allem sensitiv auf die Positionen im dimerisierten Substrat. Dies erkennt man z.B. daran, daß beim Entfernen der Bleiadsorbatatome aus dem Strukturmodell die berechnete Intensität entlang dieser Überstrukturgitterstäbe sich nur unwesentlich ändert. Die drittelzahlig indizierten Beugungsgitterstäbe, wie z.B. der (7/3,2/3)-Gitterstab, sind dagegen vor allem durch Streuung an Bleiatomen bestimmt. Bei der Berechnung der Intensitäten für die Raumtemperaturphase (Abbildung 8.4) treten vor allem entlang des (3/2,0)-Überstrukturgitterstabes signifikante Abweichungen im Vergleich zu den Meßdaten auf. Für die Tieftemperaturphase sind die Abweichungen dagegen hauptsächlich entlang des (3/2,1)-Überstrukturgitterstabes zu beobachten (Abbildung 8.6). Eine Überlagerung der Verläufe bei Raum- und Tieftemperatur würde eine einheitlichere Anpassung beider Beugungsgitterstäbe ergeben. Dies könnte darauf hindeuten, daß in der Raumtemperaturphase bereits Elemente der Tieftemperaturphase enthalten sind und auch in der Tieftemperaturphase noch Elemente der Raumtemperaturphase. Es würde sich demzufolge um einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang handeln. Bedauerlicherweise ist die Anzahl der freien Parameter, z.B. bei der Analyse der SXRD-Daten zur Raumtemperaturphase mit einer kohärenten Überlagerung der Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb- und der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Phasen als Strukturmodell, so hoch, daß aus einer Änderung der Abweichungen entlang der Beugungsgitterstäbe keine Rückschlüsse getroffen werden können. Nur aufgrund dieser Abweichungen einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang zu postulieren, ist Spekulation. Zusammen mit den beobachteten adp-Werten für die Dimeratome und die Bleiatome 10 und 20 in der Raum- und Tieftemperaturphase ist es aber andererseits naheliegend, diese Art des Phasenüberganges anzunehmen.

Zusammenfassend stellen sich Struktur der Tieftemperaturphase und Tieftemperaturphasenübergang wie folgt dar: Die Germaniumdimere der Tieftemperaturphase zeichnen sich durch geringe thermische Bewegung und statische Unordnung aus. Die Germaniumdimere mit teilweise kovalenter Wechselwirkung zu Bleiatomen bei Raumtemperatur behalten diese Wechselwirkung in der Tieftemperaturphase bei und liegen in einer statischen, symmetrischen Konfiguration vor. Die Dimere nächstgelegen zu den auf hochsymmetrischen Plätzen befindlichen Bleiatomen 10 und 20 verkippen statisch. Hierbei bilden vermutlich in der Umgebung des Bleiatomes 10 jeweils die näherungsweise sp^3-hybridiserten Germaniumatome ebenfalls eine Bindung mit kovalentem Charakter zu benachbarten Bleiatomen aus. Das Bleiatom 10 nimmt näherungsweise die gleiche Position in Raum- und Tieftemperaturphase ein. Das bei Raumtemperatur gleichwertige Atom 20 nimmt dagegen in der Tieftemperaturphase eine deutlich geringere z-Position ein, seine Nachbaratome 16 und 19 eine höhere. Der Grund hierfür geht aus der vorgestellten Strukturbestimmung nicht eindeutig hervor. Die Distanzen zwischen den Bleiatomen in der Tieftemperaturphase deuten auf weitere kovalente Bindungen innerhalb der Adsorbatschicht hin.

Der Tieftemperaturphasenübergang ist vermutlich ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang und stellt sich als Balance zwischen einer Minimierung der freien Oberflächenergie durch eine statische Verkippung der Germaniumdimere, durch teilweise kovalente Wechselwirkungen zwischen Germaniumsubstrat und Bleiadsorbat und durch

eine möglichst starke attraktive Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen dar. Da Maximierung der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung und der Adsorbat-Substrat Wechselwirkung in Hinblick auf die Gesamtzahl der Elektronen konkurrierende Prozesse sind, können beide Kanäle zur Absenkung der freien Oberflächenenergie nicht vollständig genutzt werden. Das System ist also frustriert.

Die mittlerweile sehr leistungsfähigen Totalenergierechnungen könnten die Bestimmung der ungewöhnlichen elektronischen Struktur der Ge(001)-(2 1 0 6)-Pb-Rekonstruktion bei T=0 K auf Grundlage der hier vorgestellten Strukturbestimmung gestatten. Dadurch müßte auch eine detaillierte Aufklärung der einzelnen interatomaren Wechselwirkungen möglich sein.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die komplexen Strukturen metallinduzierter Halbleiter-Oberflächenrekonstruktionen mit Hilfe von Oberflächenröntgenbeugungsmessungen an einer Synchrotronstrahlungsquelle bestimmt.

Oberflächenröntgenbeugung ist eine exzellente Methode zur Bestimmung der atomaren Struktur von Oberflächenrekonstruktionen. Durch die kohärente Mittelung des Streubeitrages vieler Einheitszellen werden Atompositionen auf typischerweise 0.05 Å genau bestimmt. Da die Streuung von Röntgenstrahlung an den Elektronen der Atome erfolgt, ist die Meßmethode elementspezifisch. Wegen der geringen Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie hängt die gemessene Intensitätsverteilung nicht nur sensitiv von den Atompositionen in der äußersten Kristallage ab, sondern enthält auch Informationen über Relaxationen im Substrat. Mit Hilfe moderner Synchrotronstrahlungsquellen ist die Untersuchung sehr komplexer Systeme mit Oberflächenröntgenbeugung möglich geworden. Die Limitierung in der Anwendung dieser hervorragenden Methode ist daher mittlerweile weniger auf der experimentellen Seite, als bei der Datenauswertung zu sehen. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Programmpaket hat wesentlich dazu beigetragen, daß die Grenze zwischen „handhabbaren“ und „zu komplizierten“ Systemen soweit verschoben wurde, daß die überwiegende Zahl der gängigen Halbleiter-Oberflächenrekonstruktionen untersucht und bestimmt werden kann. Dies wird durch die Aufklärung einer Reihe komplexer Strukturen in dieser Arbeit belegt. Obwohl teilweise eine Vielzahl von Untersuchungen mit verschiedenen Meßmethoden an den studierten Systemen bekannt war, wurde die eindeutige Strukturbestimmung in allen Fällen erst mit Oberflächenröntgenbeugungsmessungen möglich. Die Bestimmung der atomaren Struktur gestattet ein besseres Verständnis der Ergebnisse anderer Messungen und legt die Grundlage für theoretische Untersuchungen z.B. der elektronischen Struktur. Hierauf wurde bei den einzelnen Systemen näher eingegangen. Es wurden die Strukturen Si(001)-(4×3)-In, Ge(103)-(1×1)-In, Ge(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn, Ge(111)-(3×3)-Sn, Si(111)-(4×1)-In, Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{smallmatrix}\right)$-Pb und Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 6 \end{smallmatrix}\right)$-Pb untersucht und ihre atomare Struktur aufgeklärt. Die Untersuchung der Tieftemperaturphasen Ge(111)-(3×3)-Sn und Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 6 \end{smallmatrix}\right)$-Pb wurde durch die neu konstruierte Ultrahochvakuum-Tieftemperaturkammer ermöglicht.

Die Bestimmung der pyramidenähnlichen Si(001)-(4×3)-In Rekonstruktion gestattete es, aus den verschiedenen Informationen von Untersuchungen mit anderen Meß-

methoden ein schlüssiges Gesamtbild zusammenzustellen. Theoretische Untersuchungen der elektronischen Struktur und des Phononenspektrums wurden durch die Strukturaufklärung ermöglicht und lieferten bereits erste vielversprechende Ergebnisse zur lokalen Bindungskonfiguration. Für das Verständnis der interessanten Eigenschaften der Oberfläche, auf welcher eine sehr hohe Elektromigrationsgeschwindigkeit für Indiumatome beobachtet wurde und die als Substrat für das heteroepitaktische Wachstum von InSb geeignet ist, wurde die Grundlage gelegt. Es wurde aber auch aufgezeigt, wie nicht direkt der Untersuchung mit Röntgenbeugung zugängliche Systeme unter Verwendung von Zusatzinformationen indirekt studiert werden können. Die Struktur der Ge(001)-(4×3)/(4×4)-In-Rekonstruktion ist einer Strukturbestimmung mit beugenden Verfahren nicht ohne weiteres zugänglich, da keine langreichweitige Ordnung vorhanden ist. Mit dem lokalen Meßverfahren der Rastertunnelmikroskopie ist eine Charakterisierung der Oberfläche zwar möglich, liefert aber nicht genug Informationen für eine Strukturbestimmung. Die Charakterisierung der Oberfläche ergab jedoch eine große Ähnlichkeit zur Si(001)-(4×3)-In-Rekonstruktion und mit der Kombination von Oberflächenröntgenbeugungs- und Rastertunnelmikroskopie-Untersuchungen konnte die Struktur beider Rekonstruktionen bestimmt werden.

In ähnlicher Weise konnten auch die Ergebnisse der Strukturbestimmung an der Ge(103)-(1×1)-In Rekonstruktion übertragen werden. Mit Röntgenbeugungsmessungen gelang die Bestimmung der adsorbierten Elemente und ihrer genauen Position, was in der vorherigen Untersuchung einer anderen Gruppe mit der Beugung niederenergetischer Elektronen nicht gelungen war. Da Rastertunnelmikroskopie-Untersuchungen ergaben, daß die indium-induzierten {103}-Facetten der Ge(001)-Oberfläche die gleiche Struktur aufweisen wie die Ge(103)-(1×1)-In-Oberfläche, gelang durch die eindeutige Bestimmung der Ge(103)-Oberflächenstruktur auch indirekt die Bestimmung der {103}-Facettenstruktur. Wie auch Si(001)-(4×3)-In ist Ge(103)-(1×1)-In ein hervorragendes Beispiel für die Möglichkeiten, welche sich aus dem Einsatz komplementärer Meßmethoden ergeben.

Mit den Informationen aus den Strukturbestimmungen der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion ist es gelungen, die Widersprüche zwischen den Ergebnisse aus Untersuchungen mit anderen Meßmethoden zu verstehen und weitgehend auszuräumen. Weiterhin wird durch die präzise Bestimmung der Atompositionen die Grundlage für theoretische Untersuchungen der ungewöhnlichen elektronischen Struktur gelegt. Die elektronische Struktur der Si(111)-(4×1)-In-Rekonstruktion ist quasi-eindimensional metallisch und beinhaltet sogar einen Spiegelladungszustand als typisches Merkmal einer Metalloberfläche. Die Strukturbestimmung an dem System Si(111)-(4×1)-In ergab, daß die Indiumatome in einer Art „Draht“ vorliegen. Die atomare Struktur läßt vermuten, daß die Indiumatome teilweise metallische Bindungen aufweisen. Es ist naheliegend anzunehmen, daß Elemente des „Drahtes“ die Ursache des metallischen Verhaltens sind. Da dieser „Quantendraht“ Bestandteil einer langreichweitig geordneten Oberflächenrekonstruktion ist, besteht die Möglichkeit, an einem sehr gut definierten Modellsystem die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen experimentell zu überprüfen. Der beobachtete Tieftemperaturphasenübergang in diesem System deutet darauf hin, daß eine Reihe von Modellvorstellungen, z.B. zur Elektronen-Phononen-Kopplung, überprüft werden können.

Die Bestimmung der Atompositionen der Ge(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Raumtemperatur- und der Ge(111)-(3×3)-Sn Tieftemperaturphase mit einer Genauigkeit besser als 0.02 Å in den einzelnen Koordinaten ist ein eindrucksvolles Beispiel für die Präzision der Strukturbestimmungen mit Oberflächenröntgenbeugung. In diesem Falle wurden unabhängig von den experimentellen Untersuchungen theoretische Untersuchungen an der Tieftemperaturphase vorgenommen. Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist ein Beleg für die Korrektheit der Ergebnisse und widerlegt weitere, vorher von anderen Gruppen veröffentlichte theoretische und experimentelle Ergebnisse. Es ist jetzt möglich geworden, aufbauend auf den gesicherten Erkenntnissen über die atomare und elektronische Struktur der Tieftemperaturphase, die Raumtemperaturphase besser zu modellieren und die Ergebnisse mit den in dieser Arbeit ermittelten experimentellen Ergebnissen abzugleichen.

Die Strukturbestimmungen der Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 6 \end{smallmatrix}\right)$-Pb-Tieftemperatur- und Ge(001)-$\left(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{smallmatrix}\right)$-Pb-Raumtemperaturphase ergaben, daß vermutlich sowohl innerhalb des Adsorbates, als auch zwischen Adsorbat und Substrat Bindungen mit einem teilweise kovalenten Charakter vorliegen. Der kovalente Anteil wird beim Übergang zur Raumtemperaturphase abgeschwächt. Ferner führen die Germaniumdimere des Substrates bei Raumtemperatur eine dynamische Kippbewegung aus, wie sie auch für die reine Ge(001)-(2×1)-Oberfläche beobachtet wurde. Die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Adsorbat und Substrat schwächt die Bindungen innerhalb des Adsorbates, so daß in dem System Ge(001)/Pb verschiedene, sich gegenseitig behindernde Mechanismen zur Minimierung der freien Oberflächenenergie existieren. Diese stehen in einem empfindlichen Gleichgewicht, welches sich in Abhängigkeit von der Temperatur verschiebt. Eine theoretische Untersuchung dieser Phänomene verspricht interessante Einblicke in die Wechselwirkung der verschiedenen Mechanismen und ist ein hervorragender Test für die verwendeten theoretischen Methoden. Da sowohl für das System Ge(111)/Sn als auch für Ge(001)/Pb die Struktur der Raum- und Tieftemperaturphase bestimmt wurden, bietet sich insbesondere die Gelegenheit zu überprüfen, wie gut der Übergang von der Struktur des Systems am absoluten Nullpunkt, die sich aus den Totalenergierechnungen ergibt, zur Raumtemperaturphase modelliert werden kann.

Die erarbeiteten technischen Möglichkeiten sollten zukünftig genutzt werden, um weitere Strukturen aufzuklären, die mit bisherigen Methoden nicht zugänglich waren. Es bieten sich z.B. Oberflächenrekonstruktionen von III-V-Materialien als zu untersuchende Objekte an. Trotz der technologischen Bedeutung von III-V-Verbindungshalbleitern konnten die Oberflächenrekonstruktionen, z.B. der vielfach untersuchten (001)-Oberflächen, bisher nicht eindeutig bestimmt werden. Es wurde daher mit der Datennahme an Rekonstruktionen der GaAs(001)- und der InAs(001)-Oberfläche begonnen. Gallium mit 31 und Arsen mit 33 Elektronen pro Atom sind mit Röntgenbeugungsmessungen bei Raumtemperatur sehr schwer zu unterscheiden. Aber es sollte möglich sein, nach einer Ermittelung der grundlegenden atomaren Struktur durch temperaturabhängige Messungen mit der Tieftemperaturkammer die Unterscheide zwischen den beiden Elementen zu erfassen. Da die Kenntnis der grundlegenden Struktur eine zumindest qualitative Berechnung der Beugungsgitterstäbe gestattet, können die temperaturabhängigen Messungen sehr gezielt und damit effizient durchgeführt werden. Es ist zu erwarten, daß eine Vielzahl von Oberflächenrekonstruktionen Tieftempera-

turphasenübergänge aufweist. Über diese wird vermutlich zukünftig, unter anderem durch die in steigender Anzahl vorhandenen Tieftemperatur RHEED-, LEED- und STM-Systeme bedingt, vermehrt in der Literatur berichtet werden. Interessante Physik wartet darauf, untersucht zu werden.

Anhang A

Liste der verwendeten Abkürzungen

Einige gebräuchliche Abkürzungen werden im Text dieser Arbeit ohne nähere Erläuterungen verwendet und können bei Bedarf in der folgenden Liste nachgeschlagen werden:

adp	*atomic displacement Parameter* - Parameter, welcher die mittlere quadratische Abweichung von der mittleren Atomposition beschreibt (siehe Abschnitt 2.1.4).
AED	*Auger electron diffraction* - Augerelektronen Beugung
AES	*Auger electron spectroscopy* - Augerelektronen Spektroskopie
ARPES	*angle resolved photoelectron spectroscopy* - winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie
ARUPS	*angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy* - ARPES im ultravioletten Energiebereich (meist einige 10 eV)
CF	Conflat (Markenname der Firma Varian), Flanschsystem für UHV-Verbindungen
CTR	*crystal truncation rod* - Grundgitterstab (siehe Abschnitt 2.1.3)
DFT	*density functional theory* - Dichtefunktionaltheorie für theoretische Rechnungen
gof	*goodness of fit* - Der Wert der gof-Funktion ist ein Index zur Beurteilung der Qualität der Datenwiedergabe durch die berechneten Werte (siehe Anhang F).
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HREELS	*high resolution electron energy loss spectroscopy* - hochaufgelöste Elektronen-Energieverluste-Spektroskopie
IUCR	International Union of Crystallography
ISS	*ion scattering spectroscopy* - Ionenstreuungs-Spektroskopie (z.B. die Streuung von He^+- oder Li^+-Ionen)
LDA	*local density approximation* - Lokale-Dichte-Näherung in theoretischen Rechnungen

LEED	*low energy electron diffraction* - Beugung niederenergetischer Elektronen, quantitative Messungen werden als I-V-LEED bezeichnet (Intensität als Funktion der Beschleunigungsspannung)
ML	*mono-layer* - Monolage, entweder die Anzahl der Atome, die benötigt wird, um eine Schicht mit einem Atom pro (1×1)-Oberflächeneinheitszelle des Substrates zu erzeugen - oder aber auch die gleiche Anzahl an Atomen wie in einer Schicht des Substrates. Diese beiden Regeln definieren für die (001) und (111) Standardoberflächen der Elementhalbleiter die gleiche Dichte von Atomen/cm^2. Für nicht-Standardflächen wie (103) sollte die verwendete Definition angegeben werden.
PAC	*perturbed $\gamma\gamma$ angular correlation* - gestörte $\gamma\gamma$ Winkelkorrelation. Dem zu untersuchenden Element wird ein geringer Anteil eines radioaktiven Isotopes beigemischt, welches über die korrelierte Emission zweier Photonen zerfällt. Die zeitliche Korrelation wird durch lokale Gradienten des elektrischen Feldes beeinflußt und liefert somit Informationen über die Umgebung der radioaktiven Spezies.
r.l.u.	*reciprocal lattice units* - reziproke Gittereinheiten bzw. reziproke Oberflächenkoordinaten
RHEED	*reflection high energy electron diffraction* - Beugung hochenergetischer Elektronen
SEM	*scanning electron microscopy* - Rasterelektronenmikroskopie
STM	*scanning tunneling microscopy* - Rastertunnelmikroskopie
STS	*scanning tunneling spectroscopy* - Rastertunnelspektroskopie, die jeweilige Abhängigkeit des Tunnelstromes von der Tunnelspannung an einem Meßpunkt
SXRD	*surface x-ray diffraction* - Oberflächenröntgenbeugung, wegen des streifenden Einfalls in der Literatur auch gelegentlich GIXRD *grazing incidence x-ray diffraction* oder vereinfachend nur XRD *x-ray diffraction* genannt
TED	*transmission electron diffraction* - Transmissionselektronenbeugung
TEM	*transmission electron microscopy* - Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	*ultra high vacuum* - Ultrahochvakuum
XPD	*x-ray photoelectron diffraction* - Beugung durch Röntgenstrahlung angeregter Photoelektronen
XPS	*x-ray photoelectron spectroscopy* - Photoemissionsspektroskopie mit Röntgenstrahlung (typischerweise um 1 keV), auch ESCA - *electron spectroscopy for chemical analysis* genannt
XRD	*x-ray diffraction* - Röntgenbeugung, wird in der Literatur für die verschiedensten Röntgenbeugungsmethoden verwendet, in dieser Arbeit nur für Messungen an Vier-Kreis-Diffraktometern (sogenannte $\Theta-2\Theta$-*scans*)
XSW	*x-ray standing waves* - stehende Röntgenwellenfelder

Vektoren und Matrizen werden durch Fettdruck gekennzeichnet. Ein hochgestelltes t bezeichnet die transponierte Matrix. Hat eine Matrix $\mathbf{A}$ die Elemente a_{ij} so hat die transponierte Matrix $\mathbf{A}^t$ die Elemente a_{ji}. Als Spezialfall ergibt sich durch Transponieren ein Zeilenvektor aus einem Spaltenvektor. Mittelwerte werden durch eckige Klammern bezeichnet, z.B. $< I >$ als die mittlere Intensität.

Die Formelgrößen werden jeweils im Text eingeführt. Die in mehreren Abschnitten verwendeten Größen werden hier noch einmal aufgelistet:

A	Fläche einer Einheitszelle
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	(direkte) Vektoren, welche die Einheitszelle des Substrates aufspannen
$\mathbf{a}^\star, \mathbf{b}^\star, \mathbf{c}^\star$	reziproke Vektoren, welche sich über Gleichung 2.1 aus den direkten Vektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ergeben
$\mathbf{B}_j$	Dispersionsmatrix des j-ten Atomes, $\mathbf{U}_j = \mathbf{B}_j/(8\pi^2)$, siehe Abschnitt 2.1.4
d_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl)-Netzebenen
f_i	Atomformfaktor des i-ten Atomes, ergibt sich als Fouriertransformierte der Elektronendichte des Atomes
F_{hkl}	Strukturfaktor, Fouriertransformierte der Elektronendichte in einer Einheitszelle (siehe Gleichung 2.7)
h, k, l	Miller Indizes (siehe z.B. Gleichung 2.2), es treten nur Reflexe mit diskreten h- und k-Werten auf, bei der Beugung an Oberflächen stellt l eine kontinuierliche Variable dar
I	Intensität, z.B. I_{hkl}, die Intensität des Reflexes (hkl)
$\mathbf{k}_i$	Wellenzahlvektor mit der Richtung des einfallenden Strahles und dem Betrag $2\pi/\lambda$
$\mathbf{k}_f$	Wellenzahlvektor mit der Richtung des gebeugten Strahles und dem Betrag $2\pi/\lambda$
M	Debye-Waller Faktor (siehe Abschnitt 2.1.4), nicht zu verwechseln mit M für Metall bei der Bezeichnung von Rekonstruktionen
$\mathbf{q}$	Impulsübertrag, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ (siehe auch Gleichung 2.3)
$\mathbf{r}_i$	Ortsvektor, welcher die Position des i-ten Atomes in der Einheitszelle angibt
T	Matrix zur Koordinatentransformation (siehe Anhang B)
$\mathbf{U}_j$	Dispersionsmatrix des j-ten Atomes, $\mathbf{U}_j = \mathbf{B}_j/(8\pi^2)$, siehe Abschnitt 2.1.4
V	Volumen einer Einheitszelle

γ	Winkel, welcher von den direkten Vektoren **a** und **b** eingeschlossen wird
ϵ	systematischer Fehler (siehe Anhang E)
Θ_j	Besetzungsparameter des j-ten Atomes (für die meisten Atome ist üblicherweise $\Theta_j = 1.0$)
λ	Wellenlänge des einfallenden und elastisch gestreuten Strahles
ν	exponentielle Dämpfung pro Kristallage
ρ	Elektronendichte in einer Einheitszelle
σ_i	der Meßfehler, welcher der gemessenen Intensität I_i zuzuordnen ist
χ^2	zur Definition der χ^2-Funktion siehe Abschnitt F
ω	Winkel der Probenrotation
$\mathcal{F}\{\mathrm{f}\}$	Fouriertransformierte der Funktion f

Anhang B

Koordinatentransformationen

Wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert, wird zur Beschreibung von Oberflächen, soweit möglich, meist ein Koordinatensystem verwendet, in dem zwei Achsen in der Oberflächenebene liegen und die dritte Achse senkrecht zur Oberfläche. Hierbei sollten dann die Achsen in der Oberflächenebene die (1×1)-Einheitszelle der idealen Oberfläche aufspannen. In diesem Abschnitt werden allgemein die Transformationsmatrizen abgeleitet, welche zur Transformation zwischen verschiedenen Koordinatensystemen benötigt werden.

Die Basisvektoren **a**, **b** und **c** spannen die Einheitszelle des Substrates auf. Die reziproken Vektoren hierzu werden durch Gleichung 2.1 definiert, wobei in diesem Abschnitt der Faktor 2π fallengelassen wird. Reziproke Vektoren und die zugehörigen Transformationsmatrizen werden durch einen hochgestellten Stern (*) gekennzeichnet. Es handelt sich hierbei nicht um die in der Literatur teilweise übliche Notation für den konjugiert-komplexen Wert. Die Vektoren, welche das Oberflächenkoordinatensystem aufspannen, werden als Linearkombination der Substrat-Basisvektoren definiert: $\mathbf{a}_{\text{Oberfl.}} = a_x\mathbf{a} + a_y\mathbf{b} + a_z\mathbf{c}$ und analog für $\mathbf{b}_{\text{Oberfl.}}$ und $\mathbf{c}_{\text{Oberfl.}}$. Da die in dieser Arbeit untersuchten Halbleitersubstrate eine kubische Einheitszelle aufweisen, werden im folgenden die Vektoren im Substrat-Koordinatensystem mit dem Index „kub." gekennzeichnet, obwohl die angegebenen Transformationen allgemein gültig sind.

Für Koordinatentransformationen bietet sich die Schreibweise mit den Koeffizienten der Linearkombination als Spaltenvektoren einer Transformationsmatrix an:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{kub.}} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{Oberfl.}} \equiv T_{O\to k} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{Oberfl.}} . \tag{B.1}$$

Aus der Definition der reziproken Gittervektoren folgt, daß eine Matrix mit den reziproken Gittervektoren als Zeilenvektoren multipliziert mit einer Matrix mit den Vektoren des direkten Gitters als Spaltenvektoren die Einheitsmatrix ergibt. Die inverse Transformation von kubischen zu Oberflächenkoordinaten ergibt sich somit aus

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{Oberfl.}} = T^{-1}_{O\to k} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{kub.}} = \begin{pmatrix} a^\star_x & a^\star_y & a^\star_z \\ b^\star_x & b^\star_y & b^\star_z \\ c^\star_x & c^\star_y & c^\star_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{kub.}} , \quad T_{k\to O} \equiv T^{-1}_{O\to k}. \tag{B.2}$$

Auch für Oberflächenvektoren muß $\mathbf{a}_{\text{Oberfl.}} \cdot \mathbf{a}^\star_{\text{Oberfl.}} = 1$ gelten, wie es sich aus der Definition der reziproken Gittervektoren ergibt. Es ergibt sich für die Transformationsmatrix $T^\star_{k\to O}$ für reziproke Koordinaten aus
$(T_{k\to O}\mathbf{a}_{\text{kub.}}) \cdot (T^\star_{k\to O}\mathbf{a}^\star_{\text{kub.}}) = (T_{k\to O}\mathbf{a}_{\text{kub.}})^t (T^\star_{k\to O}\mathbf{a}^\star_{\text{kub.}}) = \mathbf{a}^t_{\text{kub.}} T^t_{k\to O} T^\star_{k\to O}\mathbf{a}^\star_{\text{kub.}} = 1$, daß $T^t_{k\to O}T^\star_{k\to O} = \mathbf{1}$. Daher gilt

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{Oberfl.}} = T^\star_{k\to O} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{kub.}} = T^t_{O\to k} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{kub.}} = \begin{pmatrix} a_x & a_y & a_x \\ b_x & b_y & b_y \\ c_x & c_y & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{kub.}} \tag{B.3}$$

und entsprechend

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{kub.}} = T^\star_{O\to k} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{Oberfl.}} = T^t_{k\to O} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{Oberfl.}} = \begin{pmatrix} a^\star_x & b^\star_x & c^\star_x \\ a^\star_y & b^\star_y & c^\star_y \\ a^\star_z & b^\star_z & c^\star_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{\text{Oberfl.}}, \tag{B.4}$$

oder kürzer formuliert:

$$T^\star_{k\to O} = T^t_{O\to k} \quad \text{und} \quad T^\star_{O\to k} = T^t_{k\to O}. \tag{B.5}$$

Im Programmpaket *fit* werden Oberflächenkoordinaten verwendet. Intern wird für Berechnungen oftmals in kubische Koordinaten konvertiert.

Die Koordinatentransformation soll am Beispiel einer Si(111)-Oberfläche dargestellt werden. Das Oberflächenkoordinatensystem wird durch die Vektoren $\mathbf{a} = 1/2\,[10\overline{1}]$, $\mathbf{b} = 1/2\,[\overline{1}10]$ und $\mathbf{c} = 1/3\,[111]$ aufgespannt. Hieraus ergeben sich die reziproken Vektoren $\mathbf{a}^\star = 2/3\,[11\overline{2}]$, $\mathbf{b}^\star = 2/3\,[\overline{1}2\overline{1}]$ und $\mathbf{c}^\star = [111]$ und die Matrix zur Transformation reziproker Oberflächenkoordinaten zu reziproken kubischen Koordinaten:

$$T^\star_{O\to k} = \begin{pmatrix} 2/3 & -2/3 & 1 \\ 2/3 & 4/3 & 1 \\ -4/3 & -2/3 & 1 \end{pmatrix}.$$

Aus dem Punkt $(1, 0, 1/3)_{O^\star}$ in reziproken Oberflächenkoordinaten ergibt sich durch Anwendung der Matrix der Punkt $(1, 1, -1)_{k^\star}$ in reziproken kubischen Koordinaten.

Anhang C

Motorpositionen und reziproke Koordinaten

In Abschnitt 3.2 wurde das Diffraktometer am Meßplatz BW2 mit den Motoren zur Bewegung der Probe und des Detektors beschrieben. Um die Intensität an einen Punkt im reziproken Raum der Probe zu vermessen, ist es notwendig, die den reziproken Koordinaten entsprechenden Motorpositionen zu berechnen. Umgekehrt ist es bei der Bewegung eines oder mehrerer Motoren oftmals notwendig, die zugehörigen Koordinaten im reziproken Raum zu kennen. Diese Umrechnungen werden in der Literatur beschrieben [179, 180]. Allerdings ergeben sich bei der Übertragung auf das am Meßplatz verwendete Koordinatensystem und die dort verwendeten Motorbezeichnungen und deren Drehsinn zahlreiche Fehlerquellen, so daß es sinnvoll ist, die benötigten Formeln hier kurz zu dokumentieren.

Es wird angenommen, daß der reziproke Gittervektor des Oberflächenkoordinatensystems $\mathbf{c}^\star$ senkrecht auf $\mathbf{a}^\star$ und $\mathbf{b}^\star$ steht. Der Winkel, welcher von $\mathbf{a}^\star$ und $\mathbf{b}^\star$ eingeschlossen wird, sei γ. Mit $\mathbf{k}$ wird der Wellenzahlvektor inklusive eines Faktors 2π bezeichnet. Für gegebene Motorpositionen ergeben sich die reziproken Oberflächenkoordinaten (Miller Indizes) (h, k, l) zu:

$$\begin{aligned} l &= (\sin(\mathtt{alf}) + \sin(\mathtt{ftr}))|\mathbf{k}|/c^\star \\ k &= (\cos(\mathtt{ftr})\sin(\mathtt{2ts} - \mathtt{oms}) + \cos(\mathtt{alf})\sin(\mathtt{oms}))|\mathbf{k}|/(\sin(\gamma)b^\star) \\ h &= ((\cos(\mathtt{ftr})\cos(\mathtt{2ts} - \mathtt{oms}) - \cos(\mathtt{alf})\cos(\mathtt{oms}))|\mathbf{k}| - kb^\star\cos(\gamma))/a^\star \end{aligned} \tag{C.1}$$

In den folgenden Formeln zur Berechnung der Motorpositionen aus den reziproken Oberflächenkoordinaten werden die Hilfsgrößen $h_c = (ha^\star + kb^\star\cos(\gamma))/|\mathbf{k}|$, $k_c = kb^\star\sin(\gamma)/|\mathbf{k}|$ und $l_c = lc^\star/|\mathbf{k}|$ benutzt. Die Detektorrotation `ftr` ergibt sich aus Gleichung C.1 zu:

$$\mathtt{ftr} = \arcsin(l_c - \sin(\mathtt{alf})).$$

Die Detektorrotation `2ts` ergibt sich zu:

$$\mathtt{2ts} = \arccos\left(\frac{(h_c^2 + k_c^2 - \cos^2(\mathtt{ftr}) - \cos^2(\mathtt{alf}))}{-2\cos(\mathtt{ftr})\cos(\mathtt{alf})}\right).$$

Die Probenrotation oms ergibt sich mit der Hilfsgröße

$$t = \frac{\cos(\texttt{ftr})\sin(\texttt{2ts})}{\cos(\texttt{ftr})\cos(\texttt{2ts}) - \cos(\texttt{alf})}$$

zu:

$$\texttt{oms} = \arctan\left(\frac{th_c - k_c}{h_c + tk_c}\right).$$

Hierbei wird eine Vier-Quadranten-Arcustangensfunktion benötigt. Ist diese nicht vorhanden, so sollte die Zusatzbedingung verwendet werden, daß oms um 180° erhöht werden muß, falls signifikante Abweichungen von dem aus den Motorpositionen berechneten Wert $\cos(\texttt{ftr})\cos(\texttt{2ts} - \texttt{oms}) - \cos(\texttt{alf})\cos(\texttt{oms})$ für h_c oder $\cos(\texttt{ftr})\sin(\texttt{2ts} - \texttt{oms}) + \cos(\texttt{alf})\sin(\texttt{oms})$ für k_c auftreten.

Anhang D

Korrekturfaktoren

In diesem Abschnitt werden die Korrekturfaktoren dokumentiert, wie sie für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen verwendet wurden, mit den Motorbezeichnungen, welche am Meßplatz BW2 üblich sind (hierzu siehe Abschnitt 3.2).

Die Meßgröße in einem SXRD-Experiment zur Strukturbestimmung ist üblicherweise die integrierte Intensität eines Reflexes, nicht die maximale Intensität. Hierdurch werden Einflüsse, z.B. des Strahlprofiles und der Divergenz des einkommenden Strahles, von Probeneigenschaften, die die Halbwertsbreite der Reflexe beeinflussen und eines nicht für alle Reflexe gleichen Meßuntergrundes minimiert [6]. Die integrierte Intensität wird gemessen, indem die Probenrotation ω in circa 30 bis 40 Schritten um die optimale Bragg-Bedingung für einen Reflex variiert wird. In diesem sogenannten *rocking scan* wird die Bragg-Bedingung soweit durchgestimmt, bis die gemessene Intensität auf beiden Seiten (bezüglich ω) des Reflexes konstant ist, also nur noch Untergrund gemessen wird. Der so erhaltene Reflex wird numerisch oder nach Anpassung eines theoretischen Linienprofiles an die Meßpunkte integriert und der Untergrund wird hierbei abgezogen.

Die so erhaltenen integrierten Intensitäten müssen mit Korrekturfaktoren bereinigt werden, damit sie proportional zu den Betragsquadraten der Strukturfaktoren sind. Diese Korrekturfaktoren werden allgemein von Schamper *et al.* für zwei verschiedene Vierkreis-Geometrien [181] und von Vlieg für den Fall eines Sechskreis-Diffraktometers [182] abgeleitet. Am HASYLAB Meßplatz BW2 wird mit einem Vierkreis-Diffraktometer in der sogenannten *z-axis* Geometrie gemessen, welche sich als Spezialfall der Sechskreis-Geometrie ergibt.

Die Proportionalität von gemessener Intensität und dem Betragsquadrat des Strukturfaktors gilt für die Integration der Intensität im reziproken Raum. Durch die Umrechnung von reziproken zu direkten Einheiten ergibt sich der sogenannte Lorentz-Faktor als Korrekturfaktor:

$$L = \frac{1}{\cos(\texttt{alf})\cos(\texttt{ftr})\sin(\texttt{2ts})}. \tag{D.1}$$

Der Winkel zwischen den Beugungsgitterstäben, welche senkrecht auf der Probenoberfläche stehen, und dem gebeugten, detektierten Strahl beträgt $90^\circ - \texttt{ftr}$, wobei `ftr` (*flight tube rotation*) der Ausfallswinkel ist (siehe Abbildung D.1). Bei *in-plane* Messungen mit kleinem Ausfallswinkel `ftr` sind Beugungsgitterstäbe und gebeugter,

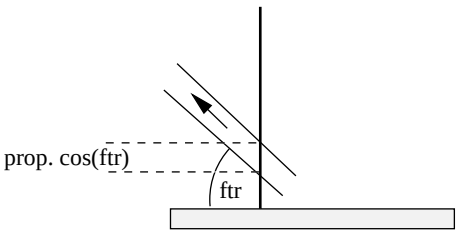


Abbildung D.1: Schematische Darstellung der *rod interception* in einer Seitenansicht der Probe. Die Projektion des Beugungsgitterstabes auf den durch das Detektorschlitzsystem definierten, detektierten Bereich ergibt sich aus dem Skalarprodukt des eingeschlossenen Winkel und ist demzufolge proportional zu cos(`ftr`).

detektierter Strahl nahezu senkrecht zueinander und allein die durch Blenden definierte Akzeptanz des Detektors bestimmt, wie groß der Bereich Δl entlang des Beugungsgitterstabes ist, der detektiert wird. Bei der Messung der Beugungsgitterstäbe ist der Ausfallswinkel nicht mehr vernachlässigbar klein und demzufolge der detektierte Strahl nicht mehr senkrecht zum Beugungsgitterstab. Der effektiv detektierte Bereich des Beugungsgitterstabes beträgt $\cos(\texttt{ftr})\Delta l$. Es ergibt sich der *rod interception*-Korrekturfaktor zu:

$$R = \cos(\texttt{ftr}). \tag{D.2}$$

Durch das vertikale Magnetfeld des *wiggler* am Meßplatz BW2 werden die Positronen des Speicherringes horizontal ausgelenkt. Entsprechend ist die emittierte Synchrotronstrahlung weitgehend horizontal polarisiert. Die detektierte Intensität hängt von dem Sinus des Winkels zwischen der Polarisationsrichtung und der Detektionsrichtung ab (anschaulich „sieht“ der Detektor die Komponente der Strahlung nicht, die einer Schwingung des E-Feldvektors in Detektorrichtung entspricht). Die Detektorposition wird durch den Einfallswinkel `alf` (Drehung des gesamten Diffraktometers inklusive Probe und Detektor) und die beiden Detektorwinkel `2ts` (Drehung in der Probenebene) und `ftr` (Drehung senkrecht zur Probenebene) bestimmt, und es ergibt sich der Polarisationsfaktor zu:

$$P = 1 - (\sin(\texttt{alf})\cos(\texttt{2ts})\cos(\texttt{ftr}) + \cos(\texttt{alf})\sin^2(\texttt{ftr})). \tag{D.3}$$

Zur detektierten Strahlung trägt die Streuung an dem Teil der Probenoberfläche bei, der sowohl durch den einfallenden Strahl „beleuchtet“ als auch durch den Detektor „betrachtet“ wird (siehe Abbildung D.2). Die Fläche dieses Parallelogrammes hängt von der Detektorrotation in der Probenebene (`2ts`) ab, und es ergibt sich die sogenannte *area correction* zu:

$$A = \frac{1}{\sin(\texttt{2ts})}. \tag{D.4}$$

Für kleine `2ts`-Winkel ist der Durchmesser dieses Bereiches größer, als der Probendurchmesser und das Meßergebnis wird verfälscht. Es muß daher vor Beginn der Messungen überlegt werden, was der kleinste auftretende Wert für `2ts` sein wird, und

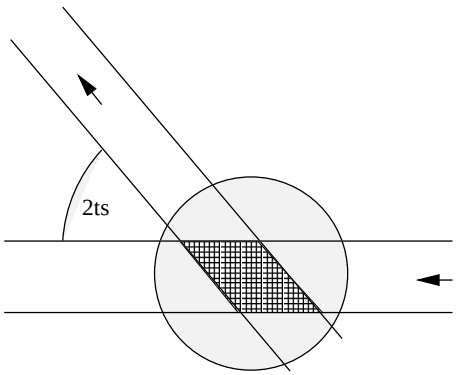


Abbildung D.2: Schematische Darstellung des *active sample area* in einer Aufsicht auf die Probe. Der einfallende und der gebeugte, detektierte Strahl werden jeweils durch zwei Schlitzsysteme begrenzt und können deshalb als näherungsweise parallel angesehen werden. Die Fläche des Parallelogrammes, welches durch doppelte Schraffur hervorgehoben ist, ergibt sich aus dem Kreuzprodukt des Wellenvektors des einfallenden mit dem Wellenvektor des detektierten Strahles und ist demzufolge proportional zu sin(`2ts`).

durch entsprechende Größen für die den einfallenden und den detektierten Strahl begrenzenden Schlitze garantiert werden, daß das *active sample area* vollständig auf der Probenoberfläche liegt.

Die gemessenen integrierten Intensitäten werden durch das Produkt der vier Korrekturfaktoren dividiert:

$$|F|^2_{hkl} \propto I_{hkl,\text{korr.}} = \frac{I_{hkl}}{LRPA}. \tag{D.5}$$

Anhang E

Bestimmung des systematischen Fehlers

Nachdem die integrierten Intensitäten der gemessenen Reflexe um die in Anhang D beschriebenen Korrekturfaktoren bereinigt wurden, ist üblicherweise der nächste Schritt in der Datenauswertung die Mittelung mehrfach gemessener und symmetrieäquivalenter Reflexe zur Bestimmung des systematischen Fehlers. Im systematischen Fehler sind alle (eventuell im einzelnen nicht bekannten) Einflüsse, die über den statistischen Fehler hinausgehen, zusammengefaßt. Der statistische Fehler, welcher sich aufgrund der Poissonstatistik als Quadratwurzel aus der Zählrate für einen Datenpunkt ergibt, kann z.B. im Falle einer numerischen Integration (das heißt einfach Summation) durch Fehlerfortpflanzung für die integrierte Intensität des Reflexes berechnet werden [6, 7]. Die Prozedur der Datenmittelung ist bedauerlicherweise in der Standardliteratur nur in einer vereinfachten Form beschrieben [7]. Die im folgenden beschriebene Prozedur folgt weitgehend der von Pedersen beschriebenen Vorgehensweise [32] und allgemeinen Informationen zur Fehleranalyse in [36]. Nach der hier beschriebenen Methode wurden alle in dieser Arbeit untersuchten Datensätze gemittelt.

Es seien I_i mit $i \in [1 \ldots N]$ die Intensitäten äquivalenter, zu mittelnder Reflexe, mit den zugehörigen statistischen Meßfehlern σ_i. Durch gewichtete Mittelung dieser Reflexe ergibt sich der Mittelwert $I_{Mitt.}$ zu

$$I_{Mitt.} = \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{I_i}{\sigma_i^2} \right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2} \right). \tag{E.1}$$

Durch Fehlerfortpflanzung erhält man den zugehörigen statistischen Fehler der mittleren Intensität $\sigma_{stat.}$

$$\sigma_{stat.} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \sigma_i^2 \left(\frac{\partial I_{Mitt.}}{\partial I_i} \right)^2} = 1 \Big/ \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2}} \tag{E.2}$$

Die Standardabweichung $\sigma_{Std.}$ ergibt sich per Definition aus dem Mittelwert der Qua-

drate und dem quadratischen Mittelwert der Intensitäten

$$\begin{aligned}\sigma_{Std.} &= \sqrt{\frac{N}{N-1}(< I^2 > - < I >^2)} \\ &= \sqrt{\frac{N}{N-1}\left(\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{I_i^2}{\sigma_i^2}\right) / \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{\sigma_i^2} - I_{Mitt.}^2\right)}. \end{aligned} \tag{E.3}$$

Hierbei wird durch den Faktor $N/(N-1)$ berücksichtigt, daß der Mittelwert selbst aus den Daten bestimmt wurde, also einen freien Parameter darstellte.

Die mittlere Intensität $I_{Mitt.}$, ihr statistischer Fehler $\sigma_{stat.}$ und die Standardabweichung $\sigma_{Std.}$ werden für jede Gruppe von äquivalenten Reflexen berechnet.

Ergeben sich M mittlere Intensitäten aus der Mittelung der M Gruppen äquivalenter Reflexe, so können der mittlere relative Fehler in Bezug auf die Standardabweichung nach

$$\epsilon_1 = \frac{1}{M}\sum_{j=1}^{M}\frac{\sigma_{Std.,j}}{I_{Mitt.,j}}, \tag{E.4}$$

und in Bezug auf den statistischen Fehler nach

$$\epsilon_2 = \frac{1}{M}\sum_{j=1}^{M}\frac{\sigma_{stat.,j}}{I_{Mitt.,j}}, \tag{E.5}$$

berechnet werden. Um zuverlässige Werte zu erhalten, werden üblicherweise nur ausreichend intensive Reflexe mit $I_{Mitt.} > c\,\sigma_{stat.}$ mit $c = 3$ berücksichtigt. Nimmt man an, daß sich für jede mittlere Intensität die Gesamtvarianz ($\sigma^2_{Std.,j}$) als Summe der Varianz aufgrund der statistischen Unsicherheit ($\sigma^2_{stat.,j}$) und der Varianz auf Grund des systematischen Fehlers ($\sigma_{syst.,j}$) ergibt, so gilt mit dem mittleren systematischem Fehler ϵ

$$\sigma^2_{Std.,j} = \sigma^2_{stat.,j} + \sigma^2_{syst.,j} \approx (\epsilon_2 I_{Mitt.,j})^2 + (\epsilon I_{Mitt.,j})^2 = (\epsilon_1 I_{Mitt.,j})^2. \tag{E.6}$$

Hieraus ergibt sich der mittlere systematische Fehler zu

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2}. \tag{E.7}$$

Es wird angenommen, daß dieser mittlere systematische Fehler auch für die Reflexe gilt, für die keine äquivalenten Reflexe gemessen wurden. Daher ergibt sich für jeden der Datenpunkte des Datensatzes der gesamte Meßfehler, das heißt die Standardabweichung, zu

$$\sigma_{Std.,n} = \sqrt{\sigma^2_{stat.,n} + (\epsilon I_n)^2}. \tag{E.8}$$

Für Reflexe, für die auch äquivalente Reflexe gemessen wurden, ist I_n die mittlere Intensität und $\sigma_{stat.,n}$ der zugehörige mittlere statistische Fehler. Für die verbleibenden Reflexe ist I_n direkt die gemessene Intensität und $\sigma_{stat.,n}$ der zugehörige statistische Fehler.

Anhang F

Qualität der Datenwiedergabe

Die abschließende Beurteilung, ob berechnete Intensitäten die gemessenen gut wiedergeben und das den Berechnungen zugrundeliegende Modell als korrekt angesehen werden kann, erfolgt am besten durch Betrachtung der graphischen Auftragung der Intensitäten. Um eine semi-automatische Optimierung der zu bestimmenden Parameter vornehmen und um objektiv verschiedene Strukturvorschläge beurteilen zu können, werden jedoch mathematische Funktionen benötigt, die die Qualität der Datenwiedergabe durch einen Index beschreiben, die sogenannten *goodness of fit functions* (gof-Funktionen). Bei der Analyse von SXRD-Daten werden verschiedene gof-Funktionen verwendet. Es läßt sich nicht *a priori* festlegen, welche der Funktionen am besten geeignet ist. Auch sollten im allgemeinen die bestimmten Parametersätze bei der Nutzung verschiedener gof-Funktionen jeweils ähnliche Werte aufweisen. Im folgenden werden die Definitionen der wichtigsten gof-Funktionen angegeben, und ihre wesentlichen Unterschiede erläutert. Das Verständnis dieser Unterschiede ist z.B. für eine Beurteilung der in der Literatur beschriebenen Strukturanalysen von Bedeutung, da durch Verwendung bestimmter gof-Funktionen bestimmte Klassen von Datenpunkten stärker gewichtet werden.

Zur Definition der gof-Funktionen werden folgende Größen benötigt: Die Strukturfaktoramplitude $|F|$ mit der zugehörigen Standardabweichung $\sigma_{|F|}$, die „Intensität“ $|F|^2$ mit der zugehörigen Standardabweichung $\sigma^2_{|F|^2}$, die Anzahl der Datenpunkte N und die Anzahl der zu bestimmenden Parameter P. Die Meßgröße ist die Intensität $|F|^2$. Ihre Standardabweichung unter Einbeziehung des statistischen und systematischen Fehlers wird wie in Anhang E beschrieben ermittelt. Die Strukturfaktoramplitude ergibt sich aus der Intensität als $|F| = \sqrt{|F|^2}$ und ihre Standardabweichung demzufolge durch Fehlerfortpflanzung als $\sigma_{|F|} = \sigma_{|F|^2}/(2\sqrt{|F|^2})$. Bei der Berechnung sollte der Fall $|F|^2 \approx 0$ berücksichtigt werden. Da $(|F|^2_{exp.} - |F|^2_{theor})/(|F|_{exp.} - |F|_{theor.}) = (|F|_{exp.} + |F|_{theor.})$, werden Abweichungen bei Reflexen mit hoher Intensität bei der Berechnung einer gof-Funktion bezüglich der Differenz in der Intensität stärker gewichtet, als bei der Berechnung bezüglich der Differenz in der Strukturfaktoramplitude. Solange gewichtete gof-Funktionen verwendet werden, die die individuellen Meßfehler der Datenpunkte berücksichtigen, ist der Einfluß auf die bestimmten Parameter durch den Wechsel von der gof-Funktionsberechnung bezüglich der Intensität zu einer Berechnung bezüglich der Strukturfaktoramplitude jedoch gering.

Die reduzierte χ^2-Funktion [7,36] ist definiert als

$$\chi^2(|F|^2) = \frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^{N} \frac{\left(|F|^2_{i,exp.} - |F|^2_{i,theor.}\right)^2}{\sigma^2_{|F|^2_{i,exp.}}}. \tag{F.1}$$

Diese Funktion wird häufig verwendet, entweder berechnet bezüglich der eigentlichen Meßgröße als $\chi^2(|F|^2)$ oder bezüglich der Strukturfaktoramplituden als $\chi^2(|F|)$. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Definition der χ^2-Funktion plausibel erscheinen zu lassen. Es erscheint bei einer hinreichend großen Anzahl von Meßwerten z.B. plausibel, daß die Streuung der Meßwerte um den tatsächlichen Wert gut durch eine Gaußfunktion beschrieben wird. Die Wahrscheinlichkeit $P(|F|^2_{i,exp.})$, die Intensität $|F|^2_{i,exp.}$ zu beobachten, wenn der wahre Wert $|F|^2_i$ ist, ergibt sich dann zu $P(|F|^2_{i,exp.}) = (1/\sqrt{2\pi\sigma^2_{|F|^2_{i,exp.}}}) \exp(-(|F|^2_{i,exp.} - |F|^2_i)^2/(2\sigma^2_{|F|^2_{i,exp.}}))$. Die Wahrscheinlichkeit, einen Satz von verschiedenen Intensitäten $|F|^2_{i,exp.}$ mit $i \in [1 \ldots N]$ zu beobachten beträgt dann

$$P = \prod_{i=1}^{N} P(|F|^2_{i,exp.}) = \left(\prod_{i=1}^{N} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2_{|F|^2_{i,exp.}}}} \right) \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \frac{\left(|F|^2_{i,exp.} - |F|^2_i\right)^2}{\sigma^2_{|F|^2_{i,exp.}}} \right).$$

Die Suche nach dem Satz von Intensitäten $|F|^2_i$, der mit größter Wahrscheinlichkeit (*maximum likelihood*) als wahrer Satz von Intensitäten den Meßwerten zugrunde liegt, entspricht einer Maximierung der Wahrscheinlichkeit P für die Beobachtung eines Satzes von Intensitäten. Dies wiederum entspricht einer Minimierung des Exponenten von P, welcher proportional zur χ^2-Funktion ist. Von größerer Bedeutung als solche theoretischen Überlegungen ist für die praktische Arbeit jedoch, daß die Definition der χ^2-Funktion intuitiv ist, sie leicht berechnet werden kann und sich ihr Einsatz zur Beurteilung von Datenwiedergaben bewährt hat. Ein χ^2-Wert von 1.0 bedeutet, daß die quadratischen Abweichungen im Mittel den Fehlern der Meßwerte entsprechen, und die Daten in diesem Sinne optimal wiedergegeben werden. Die absolute Einschätzung der Datenwiedergabe nur aufgrund des χ^2-Wertes setzt eine korrekte Einschätzung der Meßfehler voraus. So deutet z.B. im allgemeinen ein χ^2-Wert $\ll 1$ an, daß die Meßfehler als zu groß angenommen wurden. Der Vergleich verschiedener Strukturmodelle in Hinblick auf einen Datensatz ist dagegen unproblematisch, da hierzu nur relative χ^2-Werte benötigt werden, die mit denselben Meßfehlern berechnet werden.

In die Definition der χ^2-Funktion geht die Anzahl der Freiheitsgrade bei der Datenanalyse durch den Faktor $1/(N-P)$ ein. Hierdurch wird sichergestellt, daß das Verhältnis von Datenpunkten zu freien Parametern bei einem geringen χ^2-Wert $\gg 1$ ist. Im allgemeinen wird ein Datenanalyseprogramm diesen Faktor nicht berücksichtigen, und er muß nachträglich eingerechnet werden, da dem Programm nicht „bekannt“ ist, welche der zur Beschreibung der Daten notwendigen Parameter als variabel anzusehen sind (z.B. in dem Falle einer sequentiellen Optimierung verschiedener Teile des zu bestimmenden Parametersatzes an Stelle einer gleichzeitigen Optimierung aller Parameter).

Bei der Optimierung von Parameterwerten mit einem Algorithmus, der die Anzahl der freien Parameter nicht verändert, ist der Faktor $1/(N-P)$ bedeutungslos, da es

nur auf relative Änderungen von einem Optimierungsschritt zum nächsten ankommt. In diesem Sinne ist der R-Faktor [183, 184] äquivalent zur χ^2-Funktion, da $R \propto \chi^2$:

$$R(|F|^2) = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{(|F|^2_{i,exp} - |F|^2_{i,theor.})^2}{\sigma^2_{|F|^2_{i,exp.}}}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{(|F|^2_{i,exp.})^2}{\sigma^2_{|F|^2_{i,exp.}}}} \right)}. \tag{F.2}$$

Wie die χ^2-Funktion kann auch der R-Faktor bezüglich der Intensität oder der Strukturfaktoramplitude berechnet werden. Auch die Verwendung eines ungewichteten R-Faktors, der sich formal durch die Zuweisungen $\sigma_{i,exp.} = 1, \forall\, i \in [1 \ldots N]$ aus dem gewichteten R-Faktor ergibt, ist üblich. Da der ungewichtete R-Faktor Abweichungen bei der Wiedergabe von Reflexen mit hoher Intensität übergewichtet, ist er zur Analyse eines Datensatzes, welcher sowohl Überstrukturgitterstäbe geringer Intensität als auch Grundgitterstäbe hoher Intensität enthält, im allgemeinen nicht geeignet. Kommt es bei der ausschließlichen Analyse von Überstrukturgitterstäben darauf an, die wesentlichen Struktureigenschaften herauszuarbeiten, so ist der ungewichtete R-Faktor dagegen sehr gut geeignet.

Eine weitere Variation des R-Faktors berücksichtigt nicht das Quadrat der Abweichung zwischen Meßwert und berechnetem Wert, sondern den Absolutbetrag [7, 183], und wird allgemein in der ungewichteten Form bezüglich $|F|$ verwendet:

$$R(|F|, abs.) = \frac{\sum_{i=1}^{N} ||F|_{i,exp} - |F|_{i,theor.}|}{\sum_{i=1}^{N} |F|_{exp.}}. \tag{F.3}$$

Große Abweichungen zwischen gemessenem und berechnetem Wert werden durch diese gof-Funktion weniger stark gewichtet, als es bei Summation der Quadrate der Abweichungen der Fall wäre [36]. Die Nutzung dieser Funktion ist vor allem sinnvoll, um zu untersuchen, inwieweit große Abweichungen bei der Wiedergabe einiger weniger Datenpunkte die Datenanalyse beeinflussen. Der Wechsel von der gof-Funktion $\chi^2(|F|^2)$ zu $R(|F|, abs.)$ und wieder zurück zu $\chi^2(|F|^2)$ ist eine gute Probe, um festzustellen, ob in der Datenanalyse ein lokales oder ein globales gof-Funktionsminimum erreicht wurde. Durch die zwischenzeitliche Optimierung gemäß der ungewichteten $R(|F|, abs.)$-Funktion ändern sich die Werte der zu bestimmenden Parameter. Bei der anschließenden Optimierung gemäß $\chi^2(|F|^2)$ sollten sich wieder die vorherigen Parameterwerte und der vorherige χ^2-Wert einstellen. Ist dies nicht der Fall, so war das globale χ^2-Minimum noch nicht erreicht, und es sollten weitere Iterationen durchgeführt werden.

In wenigen Fällen wurde in der Literatur auch ein R-Faktor verwendet, in den die Logarithmen der Intensitäten eingehen [185]:

$$R(\ln(|F|^2) = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(\ln(|F|^2_{i,exp.}) - \ln(|F|^2_{i,theor.}) \right)^2}{\sum_{i=1}^{N} \left(\ln(|F|^2_{i,exp.}) \right)^2}. \tag{F.4}$$

Die Verwendung des Logarithmus der Intensität an Stelle der Intensität soll einen zu starken Einfluß der intensiven Reflexe nahe der Bragg-Punkte verhindern [185]. Da

$\ln(|F|^2_{i,exp.}) - \ln(|F|^2_{i,theor.}) = \ln\left(|F|^2_{i,exp.}/|F|^2_{i,theor.}\right)$ geht das Verhältnis von gemessener zu berechneter Intensität in diesen R-Faktor ein. Sehr schwache Reflexe, bei denen eine absolut betrachtet geringe Abweichung zwischen gemessener und berechneter Intensität relativ gesehen ohne weiteres eine 100 prozentige Abweichung darstellen kann, werden durch diesen R-Faktor übergewichtet. Der R-Faktor ist einheitenbehaftet, da sich im Zähler bei der Division (in $\ln\left(|F|^2_{i,exp.}/|F|^2_{i,theor.}\right)$) die Einheiten aufheben, im Nenner jedoch nicht. Dies führt auch dazu, daß sich bei einer Skalierung aller gemessenen und berechneten Intensitäten mit einem konstanten Faktor der Wert der Summe im Zähler nicht ändert, der Wert der Summe im Nenner jedoch sehr wohl. Da sich der absolute Wert dieses R-Faktors bei einer Reskalierung ändert, hat die Angabe dieses Wertes in Veröffentlichungen zur Analyse des Systemes Ge(111)-(3×3)-Sn [103,104] keine direkte Aussagekraft. Nur den angegebenen relativen Änderungen des Wertes dieses R-Faktors bei gleicher Skalierung ist eine Bedeutung beizumessen.

Das entwickelte Programmpaket *fit* unterstützt verschiedene Variationen der χ^2- und R-Faktor-Funktionen. Bei der abschließenden Datenanalyse wurde meist eine χ^2-Funktion verwendet.

Anhang G

Ermittelung der Meßungenauigkeit

Im folgenden wird abgeleitet, wie die Standardabweichungen für die Werte der Parameter, welche in der Datenanalyse ermittelt wurden, berechnet werden können. Diese Darstellung folgt teilweise [36]. Anschließend wird diskutiert, warum die Näherung nicht korrelierter Parameter verwendet wurde.

Es wird davon ausgegangen, daß bei hinreichend vielen Meßdaten die Wahrscheinlichkeit $P(x_j)$, für einen Parameter den Wert x_j statt des wahren Wertes $x_{0,j}$ zu beobachten, gut durch eine Normalverteilung beschrieben wird:

$$P(x_j) = \left(1/\sqrt{2\pi\sigma_j^2}\right) \exp\left(-(x_j - x_{0,j})^2/(2\sigma_j^2)\right).$$

Die zugehörige mehrdimensionale Normalverteilung, welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt, einen bestimmten Satz von Parameterwerten $x_1, \ldots, x_P$ zu beobachten, ergibt sich als Produktfunktion zu:

$$P(x_1, \ldots, x_P) = \left(\prod_{j=1}^{P} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_j^2}}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{P} \frac{(x_j - x_{0,j})^2}{\sigma_j^2}\right).$$

Hieraus ergibt sich in Analogie zu Anhang F die Definition der nicht reduzierten χ^2-Funktion mit den Konstanten $\chi_0^{2'}$ und χ_0^2 zu

$$\chi^2(x_1, \ldots, x_P) \equiv -2 \ln P(x_1, \ldots, x_P) + \chi_0^{2'} = \sum_{j=1}^{P} \frac{(x_j - x_{0,j})^2}{\sigma_j^2} + \chi_0^2. \qquad \text{(G.1)}$$

Diese Gleichung beschreibt eine quadratische Näherung der χ^2-Funktion in jedem der P Parameter x_j. Nehmen alle Parameter x_j ihren optimalen Wert $x_{0,j}$ ein, so ergibt sich die Abhängigkeit der χ^2-Funktion von einem der Parameter zu $\chi^2(x_j) = (x_j - x_{0,j})^2/\sigma_j^2 + \chi_0^2$. Zur Ermittelung der Standardabweichung σ_j des Parameters x_j ist demzufolge nur der Parameter $b_j \equiv 1/\sigma_j^2$ der quadratische Näherung $\chi^2(x_j) = \chi_0^2 + b_j(x_j - x_{0,j})^2$ der χ^2-Funktion zu bestimmen.

Wird die χ^2-Funktion in Abhängigkeit des Parameters x_j an drei Punkten äquidistanten Punkten berechnet ($\chi_1^2(x_j - \Delta x)$, $\chi_2^2(x_j)$ und $\chi_3^2(x_j + \Delta x)$), so ergibt sich in der quadratischen Näherung

$$\chi^2(x_j) = \chi_0^2 + b_j(x_j - x_{0,j})^2 \qquad \text{(G.2)}$$

der optimale Wert des Parameters x_j zu

$$x_{0,j} = x_j + \Delta x \left(\frac{\chi_2^2 - \chi_1^2}{2\chi_2^2 - \chi_1^2 - \chi_3^2} - \frac{1}{2} \right) \tag{G.3}$$

und der Parameter b_j der Parabelgleichung zu

$$b_j = \frac{\chi_1^2 + \chi_3^2 - 2\chi_2^2}{2\Delta x^2}.$$

Diese Art der Bestimmung des optimalen Parameterwertes $x_{0,j}$ wird im sogenannten *grid search* des Programmpaketes *fit* verwendet (siehe Abschnitt 3.4). Gemäß der Definition $b_j \equiv 1/\sigma_j^2$ ergibt sich aus dem Parameter b_j die Varianz σ_j^2 des Parameters x_j zu

$$\sigma_j^2 = b_j^{-1} = \Delta x \sqrt{\frac{2}{\chi_1^2 + \chi_3^2 - 2\chi_2^2}}, \text{ und aus G.2: } \sigma_j^2 = \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial x_j^2} \right)^{-1} \tag{G.4}$$

Diese Formel wurde zur Berechnung der in dieser Arbeit angegeben Standardabweichungen verwendet. Hierbei ist zu beachten, daß z.B. eine Atomposition $\mathbf{p}$ im allgemeinen in der Form

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \boldsymbol{\Delta} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta_{xx} & \Delta_{xy} & \Delta_{xz} \\ \Delta_{yx} & \Delta_{yy} & \Delta_{yz} \\ \Delta_{zx} & \Delta_{zy} & \Delta_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

von den drei Positionsparametern x, y und z abhängt und sich die Ungenauigkeit in der Position $\mathbf{p}$, $\boldsymbol{\sigma}_p$ durch Fehlerfortpflanzung aus der Ungenauigkeit der einzelnen Parameter σ_x, σ_y und σ_z ergibt, z.B. für σ_{p_x} zu:

$$\sigma_{p_x}^2 = \left(\frac{\partial p_x}{\partial x} \sigma_x \right)^2 + \left(\frac{\partial p_x}{\partial y} \sigma_y \right)^2 + \left(\frac{\partial p_x}{\partial z} \sigma_z \right)^2 = \Delta_{xx}^2 \sigma_x^2 + \Delta_{xy}^2 \sigma_y^2 + \Delta_{xz}^2 \sigma_z^2. \tag{G.5}$$

Die hier gegebene Ableitung der Varianz nach Gleichung G.4 setzt voraus, daß die in der Datenanalyse bestimmten Parameter nicht korreliert sind. Diese Voraussetzung ist nicht vollständig erfüllt. Der Effekt, den die Änderungen der Position eines Atomes auf den Wert der χ^2-Funktion hat, kann im allgemeinen durch Verschiebungen benachbarter Atome zu einem geringen Teil kompensiert werden. Erheblich stärker korreliert sind oftmals Skalierungsfaktoren, Debye-Waller Faktoren und Besetzungsparameter einzelner Atome. Eine Möglichkeit, diese Korrelationen bei der Angabe der Genauigkeit der einzelnen Parameterwerte zu berücksichtigen, besteht darin, die Korrelationsmatrix zu berechnen. In Analogie zu Gleichung G.4, in der sich die Varianz als Inverses der zweiten Ableitung der χ^2-Funktion ergibt, ergibt sich die Kovarianzmatrix $\boldsymbol{\epsilon}$ (auch Fehlermatrix genannt) als Inverses der Krümmungsmatrix $\boldsymbol{\alpha}$:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \boldsymbol{\alpha}^{-1}. \tag{G.6}$$

Hierbei ist die Krümmungsmatrix $\boldsymbol{\alpha}$ über die zweiten Ableitungen der χ^2-Funktion definiert – als die Hessesche Matrix der χ^2-Funktion multipliziert mit 1/2:

$$\boldsymbol{\alpha} \equiv \frac{1}{2}\nabla\nabla\chi^2,\ \alpha_{ij} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2\chi^2}{\partial x_i \partial x_j}. \tag{G.7}$$

Die Diagonalelemente der Kovarianzmatrix $\boldsymbol{\epsilon}$ sind die Varianzen ($\sigma^2_{x_i} = \epsilon_{ii}$), wie sie sich im Falle nicht korrelierter Parameter auch aus Gleichung G.4 ergeben. Die Nichtdiagonalelemente sind die Kovarianzen. Durch Normierung der Nichtdiagonalelemente auf die Werte der Diagonalelemente ergibt sich die Korrelationsmatrix $\boldsymbol{\rho}$:

$$\rho_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}}{\sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}}. \tag{G.8}$$

Zum Beispiel eine extreme Korrelation von 100 % zwischen den Parametern x_i und x_j bedeutet, daß eine Variation des Parameters x_i um eine Standardabweichung σ_{x_i} einer Variation des Parameters x_j um eine Standardabweichung σ_{x_j} entspricht:

$$\chi^2(x_1, \ldots, x_i + \sigma_{x_i}, \ldots, x_P) = \chi^2(x_1, \ldots, x_j + \sigma_{x_j}, \ldots, x_P).$$

Ein zu bestimmender Wert, der eine Funktion des Parameter x_i ist, hängt demzufolge auch von dem Parameter x_j ab. Die Ungenauigkeit des bestimmten Wertes hängt nicht nur von σ_{x_i}, sondern auch von σ_{x_j} ab. Um den Einfluß beliebiger Korrelationen zusammenzufassen, bietet sich die folgende Summation an:

$$\sigma^2_{x_i,ges.} = \sum_{j=1}^{P} \frac{\epsilon_{ij}^2}{\epsilon_{jj}} = \sum_{j=1}^{P} (\rho_{ij}\sigma_{x_i})^2. \tag{G.9}$$

Hängt z.B. eine Atomposition von dem Parameter x_i ab, so ergibt sich nach einer numerischen Bestimmung der Kovarianzmatrix $\boldsymbol{\epsilon}$ die Ungenauigkeit des Parameters nicht allein aus σ_{x_i}, sondern unter Berücksichtigung der Korrelationen aus $\sigma_{x_i,ges.}$. Die Kovarianzmatrix wird im Rahmen des in Anhang H beschriebenen Levenberg-Marquardt-Optimierungsalgorithmus benötigt. Die Berechnung der Korrelationsmatrix $\boldsymbol{\rho}$ und der aufsummierten Standardabweichungen $\sigma_{x_i,ges.}$ für die zu optimierenden Parameter ist sozusagen ein Nebenprodukt dieses Algorithmus und ist zusammen mit diesem im Programmpaket *fit* integriert.

Auch die Fehlerfortpflanzungsformel unter der Berücksichtigung von Kovarianzen ist nur das Ergebnis einer Taylorentwicklung bis zur zweiten Ordnung und es kann nicht ausgeschlossen werden, daß Terme dritter und höherer Ordnung zur präzisen Berechnung des Meßfehlers berücksichtigt werden sollten. Weiterhin ist die Berechnung der Kovarianzmatrix, vor allem durch die numerische Näherung der zweiten Ableitungen, instabiler als die quadratische Approximation der χ^2-Funktion. Bei dieser ist die Wahl des einzigen Parameters, der Schrittweite Δx bei der Berechnung der drei χ^2-Werte, wenig kritisch. Um diese Probleme zu umgehen, ist ein weiterer Ansatz möglich. In der quadratischen Näherung der nicht reduzierten χ^2-Funktion gemäß Gleichung G.2 mit $b \equiv 1/\sigma_x^2$ ergibt sich, daß $\chi^2(x_j = x_{0,j} + \sigma_{x_j}) = \chi^2(x_{0,j}) + 1$. Variiert

man den Parameter x_j um eine Standardabweichung σ_{x_j}, so ändert die nicht reduzierte χ^2-Funktion ihren Wert um eins. Bei korrelierten Parametern ist es denkbar, den Parameter x_j in kleinen Schritten zu variieren und nach jedem Schritt die übrigen Parameter zu optimieren. Diese Vorgehensweise wird wiederholt, bis sich der χ^2-Wert insgesamt um eins geändert hat. Durch die Optimierung der anderen Parameter sind Korrelationen berücksichtigt. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, daß sie von der Qualität des verwendeten Optimierungsalgorithmus abhängt. Je optimaler der Algorithmus arbeitet, desto höher werden die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Parameter eingeschätzt. Dies entspricht nicht der intuitiven Annahme, daß die beste Optimierung die geringsten Ungenauigkeiten bedingen bzw. im Idealfall die Optimierungsmethode keinen Einfluß auf die Genauigkeiten der bestimmten Parameter haben sollte. Ebenfalls nachteilig zu bewerten ist der hohe Zeitaufwand, den diese Methode der Fehlerbestimmung erfordert.

Beträgt der χ^2-Wert 1.0, so bedeutet dies, daß im Mittel die quadratischen Abweichungen in der Größenordnung der zugehörigen Varianz liegen. In der Definition der reduzierten χ^2-Funktion in Gleichung F.1 sind Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten berücksichtigt. In einem analogen Bild kann aber auch gemäß Gleichung G.1 von einer Abweichung der Parameter von ihrem wahren Wert ausgegangen werden. Ein χ^2-Wert größer eins entspricht dann quadratischen Abweichungen, welche im Mittel über den zugehörigen Varianzen liegen. Um dies in die Bestimmung der Standardabweichungen für die Parameterwerte mit einzubeziehen, kann, statt der ermittelten Varianz, die Varianz multipliziert mit dem χ^2-Wert verwendet werden.

Allen beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Standardabweichungen der ermittelten Parameterwerte ist gemeinsam, daß sie eine gewisse „Gutartigkeit“ der χ^2-Funktion voraussetzen. Sind z.B. mehrere lokale χ^2-Minima mit sehr ähnlichen χ^2-Werten vorhanden, so stellt sich die Frage, ob die Bestimmung der Fehlerbalken bezüglich eines der Minima die tatsächlichen Meßfehler nicht deutlich unterschätzt. In eine alternative Berechnung der Fehler könnte in diesem Falle auch der Abstand der lokalen Minima einbezogen werden. Weiterhin ist die Korrelation zu bestimmender Parameter keine konstante Größe, sondern eine Funktion der Parameter. Ist die Gutartigkeit der χ^2-Funktion nicht gegeben, so sind die Werte der Korrelationsmatrix nicht wohldefiniert.

Auch wenn sich erfahrungsgemäß in der Nähe des globalen Minimums der χ^2-Funktion diese gutartig verhält, so ist in Anbetracht der jeweils möglichen Probleme fraglich, ob durch die Berücksichtigung von Korrelationen die Einschätzung der Meßfehler signifikant verbessert wird. Sie wird jedoch von einer größeren Anzahl von numerischen Parametern und Algorithmen abhängig. In dieser Arbeit werden ausschließlich die Standardabweichungen, wie sie sich aus der quadratischen Näherung der χ^2-Funktion ergeben (Gleichung G.4), verwendet. Es werden grundsätzlich aufgerundete Werte angegeben. Ist eine Fehlerfortpflanzungsrechnung notwendig, so gehen in diese die aufgerundeten Werte der einzelnen Standardabweichungen ein. In dem Programmpaket *fit* sind die Bestimmung anhand einer quadratischen Approximation der χ^2-Funktion (Gleichung G.4) und die Bestimmung unter Verwendung der Kovarianzmatrix $\boldsymbol{\epsilon}$ (Gleichungen G.6 und G.9) implementiert. In Vergleichen der beiden Berechnungsmethoden bestätigte sich die Einschätzung, daß die quadratische Interpolation

der χ^2-Funktion die robustere Methode ist, welche eine nachvollziehbare Einschätzung der Meßfehler erlaubt.

Anhang H

Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus

Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus, auch *gradient expansion* Algorithmus genannt, wird oftmals für *least square* Optimierungen eingesetzt und kommt auch bei der Analyse von Röntgenbeugungsdaten zum Einsatz. In diesem Kapitel wird der Levenberg-Marquardt-Algorithmus beschrieben, um verständlich zu machen, welche Vor- und Nachteile dieser Algorithmus bringt. Es soll verdeutlicht werden, warum der Algorithmus in dem Programmpaket *fit* (siehe Abschnitt 3.4) zwar implementiert ist, üblicherweise der ebenfalls integrierte optimierte *grid search* aber vorzuziehen ist. Diese Beschreibung folgt teilweise Bevington und Robinson [36] und Press, Teukolsky, Vetterling und Flannery [186].

Zur Minimierung der χ^2-Funktion ist es naheliegend, die Variation der aktuellen Parameterwerte in Richtung des negativen Gradienten dieser Funktion im Parameterraum durchzuführen. Es sei $\mathbf{x}$ der Parametervektor mit den P zu bestimmenden Parametern x_i (mit $i \in [1, \ldots, P]$) als Komponenten. Definiert man den negativen Gradienten der χ^2-Funktion $\boldsymbol{\beta}$ (inklusive eines zunächst willkürlichen Faktors 1/2)

$$\boldsymbol{\beta} \equiv -\frac{1}{2}\nabla\chi^2, \ \beta_i \equiv -\frac{1}{2}\frac{\partial\chi^2}{\partial x_i} \tag{H.1}$$

so sollte

$$x_{i,\mathrm{neu}} = x_{i,\mathrm{alt}} + \delta b_i \beta_i \tag{H.2}$$

mit positiven, einheitenbehafteten Zahlen δb_i eine sinnvolle Parametervariation zur Verringerung des χ^2-Wertes sein. Diese Vorgehensweise entspricht dem sogenannten *gradient search* oder einfach *steepest descent search*. Ein grundsätzliches Problem bei der Anwendung ist, daß der Gradient der χ^2-Funktion bei Annäherung an ein Minimum der Funktion gegen Null geht. Vorausgesetzt, die χ^2-Funktion ist „gutartig“ (das heißt Probleme wie z.B. lokale Minima sollen nicht betrachtet werden), so erlaubt der *gradient search* eine schnelle „grobe“ Annäherung an das χ^2-Minimum, dann aber nur sehr langsame, unsichere Konvergenz.

Nahe des χ^2-Minimum bietet sich eine Taylor-Approximation zum Auffinden des Minimum an. Eine Approximation der χ^2-Funktion bis zur ersten Ordnung an der

Stelle $\mathbf{x}$ lautet: $\chi^2(\mathbf{x}+\delta\mathbf{x}) \approx \chi^2(\mathbf{x}) + \nabla\chi^2 \cdot \delta\mathbf{x}$. Zum Auffinden des Minimums wird die erste partielle Ableitung der Taylor-Approximation nach jedem Parameter x_i gleich Null gesetzt:

$$\nabla\chi^2(\mathbf{x}+\delta\mathbf{x}) \approx \nabla\chi^2(\mathbf{x}) + \nabla(\nabla\chi^2 \cdot \delta\mathbf{x}) = \nabla\chi^2(\mathbf{x}) + (\nabla\nabla\chi^2)\delta\mathbf{x} \stackrel{!}{=} \mathbf{0}. \tag{H.3}$$

Dies läßt sich mit der in Gleichung G.7 definierten Krümmungsmatrix $\boldsymbol{\alpha}$ auch in der Form $-\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\alpha}\delta\mathbf{x} = \mathbf{0}$ schreiben. Die Parametervariation $\delta\mathbf{x}$ ergibt sich hieraus durch Matrixinversion zu

$$\delta\mathbf{x} = \boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\epsilon}\boldsymbol{\beta}. \tag{H.4}$$

Die Eigenschaften der Kovarianz- oder Fehlermatrix $\boldsymbol{\epsilon}$ wurden bereits in Anhang G diskutiert. Wäre H.3 nicht nur näherungsweise gültig, so würde die Parametervariation in Gleichung H.4 direkt zum Minimum der χ^2-Funktion führen. Die Berechnung der Krümmungsmatrix $\boldsymbol{\alpha}$ erfordert die numerische Näherung partieller Ableitungen zweiter Ordnung. Um die Stabilität der Berechnungen zu erhöhen, können die zweiten Ableitungen durch erste Ableitungen genähert werden:

$$\begin{aligned}
\alpha_{ij} &= \frac{1}{2}\frac{\partial^2\chi^2}{\partial x_i \partial x_j} \\
&= \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{\sigma_{|F|^2_{k,exp.}}} \left(\frac{\partial |F|^2_{k,theor.}}{\partial x_i}\frac{\partial |F|^2_{k,theor.}}{\partial x_j} - (|F|^2_{k,exp.} - |F|^2_{k,theor.})\frac{\partial^2 |F|^2_{k,theor.}}{\partial x_i \partial x_j} \right) \\
&\approx \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{\sigma_{|F|^2_{k,exp.}}} \frac{\partial |F|^2_{k,theor.}}{\partial x_i}\frac{\partial |F|^2_{k,theor.}}{\partial x_j}.
\end{aligned} \tag{H.5}$$

Hierbei wurde das nicht reduzierte χ^2 entsprechend der Definition in Gleichung F.1 ohne den Vorfaktor $1/(N-P)$ verwendet.

Im Levenberg-Marquardt-Algorithmus sind der *gradient search* in Richtung des negativen Gradienten der χ^2-Funktion mit einer Taylor-Approximation der χ^2-Funktion kombiniert. Dies erfolgt durch eine modifizierte Definition der Krümmungsmatrix:

$$\alpha'_{ij} \equiv \begin{cases} (1+\lambda)\alpha_{ij} & \text{für} \quad i = j \\ \alpha_{ij} & \text{für} \quad i \neq j \end{cases} . \tag{H.6}$$

Für $\lambda = 0$ ist die modifizierte Matrix $\boldsymbol{\alpha}'$ gleich der Krümmungsmatrix. Eine Parametervariation nach Gleichung H.4 berechnet, beruht ausschließlich auf einer Taylor-Approximation der χ^2-Funktion und wird vor allem in der Nähe des globalen χ^2-Minimum zu einer schnellen Konvergenz führen. Für sehr große λ-Werte sind die Nichtdiagonalelemente der Matrix $\boldsymbol{\alpha}'$ vernachlässigbar im Vergleich zu den Diagonalelementen und die Parametervariationen nach Gleichung H.4 berechnet degenerieren zu $\delta x_i \approx \beta_i/(\lambda\alpha_{ii})$. Dies entspricht einem *gradient search* mit einer Parametervariation gemäß Gleichung H.2 und $\delta b_i = 1/(\lambda\alpha_{ii})$. Da andererseits $1/\lambda$ für große Werte von λ klein ist, wird automatisch eine kleine Schrittweite gewählt. Wie anhand dieser Extremfälle deutlich wird, erlaubt der Parameter λ die relative Gewichtung

von *gradient search* und der Taylor-Approximation der χ^2-Funktion. Im Levenberg-Marquardt-Algorithmus wird üblicherweise der *gradient search*-Anteil erhöht (das heißt λ wird erhöht) und die Parametervariation erneut berechnet, wenn der χ^2-Wert durch eine Parametervariation erhöht werden würde. Wird dagegen durch eine Parametervariation der χ^2-Wert verringert, so wird auch der *gradient search*-Anteil verringert, da offensichtlich eine Annäherung an zumindest ein lokales χ^2-Minimum vorliegt. In dieser Form, mit einigen Ergänzungen für Sonderfälle, ist der Levenberg-Marquardt-Algorithmus auch im Programmpaket *fit* integriert.

Obwohl der Levenberg-Marquardt-Algorithmus durch die numerische Approximation von partiellen Ableitungen und die notwendige Matrixinversion rechenintensiv ist, ist die Parameteroptimierung im allgemeinen recht schnell, da nicht viele Iterationen benötigt werden. In diesem Sinne ist dieser Algorithmus einem einfachen *grid search* (siehe Abschnitt 3.4) überlegen. Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus hat jedoch auch eine Reihe von Nachteilen. Ein Nachteil ist eine gewisse Instabilität des Algorithmus. Sind die Anfangswerte der zu bestimmenden Parameter nicht ausreichend nahe bei den optimalen Werten, so divergiert die Optimierung und es wird entweder kein oder nur ein lokales χ^2-Minimum mit physikalisch unsinnigen Parameterwerten aufgefunden (siehe auch [187]). Dieses Problem tritt besonders bei einer großen Anzahl von zu optimierenden Parametern und bei stark korrelierten Parametern auf. Da bei der SXRD-Datenanalyse zur optimalen Datenwiedergabe am besten alle Parameter gleichzeitig optimiert werden und da Debye-Waller- und Skalenfaktoren oftmals eine hohe Korrelation aufweisen, tritt dieses Stabilitätsproblem hier besonders auf. Wird versucht, durch iterative Optimierung kleinerer Parametergruppen eine höhere Stabilität zu erreichen, so führt dies im allgemeinen zum Verlust des Geschwindigkeitsvorteiles und nicht immer zum Erfolg. Ein weiterer Nachteil ist, daß der Levenberg-Marquardt-Algorithmus in der hier vorgestellten Form speziell auf die Minimierung des χ^2-Wertes ausgelegt ist. Dies wird besonders bei der Näherung in Gleichung H.5 deutlich: Eine Optimierung des $R(|F|, abs.)$ R-Faktors aus Gleichung F.3 würde hier zu einer anderen Krümmungsmatrix führen. Der Algorithmus muß also für jede verwendete gof-Funktion optimiert werden. Es ist bei der Levenberg-Marquardt-Optimierungsmethode auch möglich, daß einige wenige ungünstige Parametervariation zur Zurückweisung des gesamten Variationsvektors führen. Hierdurch wird es erschwert, Konvergenz zu erlangen. Dieses Problem ließe sich durch eine Prüfung des Einflusses jeder einzelnen Parametervariation auf den χ^2-Wert umgehen. Dies erfordert jedoch zusätzliche Berechnungen des χ^2-Wertes und der Algorithmus ähnelt bereits sehr einem einfachen *grid search*, der jedoch ohne die aufwendige Berechnung von Ableitungen und Matrixinversionen durchführbar ist.

Als Fazit läßt sich festhalten, daß Levenberg-Marquardt zwar ein elaborierter und für andere Anwendungen auch etablierter Algorithmus, aber für den Einsatz bei der SXRD-Datenauswertung nur bedingt geeignet ist. Trotz dieser Einschränkungen wird der Algorithmus in dem vermutlich am weitesten verbreiteten SXRD-Datenauswertungsprogramm *rod* eingesetzt [188]. Dies liegt zum einen sicherlich darin begründet, daß diese Optimierungsstrategie in anderen Bereichen der Datenanalyse erfolgreich eingesetzt wurde. Eine Übernahme in den Bereich der SXRD-Datenauswertung war naheliegend. Zum anderen sind einfachere und robustere Algorithmen, wie z.B. ein

konventionell implementierter *grid search*, zu rechenintensiv und daher zeitaufwendig, um für komplexe, nicht-lineare Optimierungsaufgaben wie die SXRD-Datenauswertung eingesetzt zu werden. Gelingt jedoch eine ausreichend leistungsfähige Implementation eines einfachen und robusten Algorithmus (siehe Abschnitt 3.4), so ist der simple Algorithmus meist dem komplexem und damit störanfälligen überlegen.

Anhang I

Simulated annealing

Bei vielen Optimierungsaufgaben ist die Zahl der möglichen Parameterkombinationen so groß, daß es selbst bei dem Einsatz von modernen Hochleistungsrechnern nicht praktikabel erscheint, alle Kombinationen auszuprobieren und auf diese Weise die definitiv beste zu bestimmen. Hieraus ergibt sich die Herausforderung bei der Lösung von Optimierungsaufgaben, ein globales und nicht nur ein lokales Minimum der zu optimierenden Funktion aufzufinden. Sind keine Zusatzinformationen über die zu optimierende Funktion vorhanden, die eine sinnvolle Einschränkung des Parameterraumes gestatten, so bleibt nur, die Gewißheit aufzugeben, die Optimierungsaufgabe optimal gelöst zu haben. Im Gegenzug wird die Aufgabe innerhalb eines realistischen Zeitraumes lösbar. Der Kompromiß zwischen Zeitaufwand und Sicherheit, die optimale Lösung gefunden zu haben, sollte frei einstellbar sein. Ideal ist ein Algorithmus der es gestattet, aufbauend auf den Ergebnissen einer schnellen Analyse unter Investition von weiterer Rechenzeit die Lösung zu verfeinern. Der *simulated annealing*-Algorithmus ist ein einfacher Optimierungsalgorithmus, der die Lösung einer Optimierungsaufgabe mit variabler Präferenz für die Dauer oder die Genauigkeit der Optimierung gestattet. Auf dem Ergebnis einer schnellen Analyse aufzubauen, ist nur sehr begrenzt möglich.

Ausführlich wurden der Einsatz des *simulated annealing*-Algorithmus zur Analyse von IV-LEED-Daten von Rous diskutiert [189]. Es wurde vorgeschlagen, diesen Algorithmus zum Aufsuchen lokaler Minima einzusetzen und diese Minima anschließend mit Standardalgorithmen zu untersuchen. Allerdings ist der Rechenaufwand bei Berechnungen von LEED-Daten höher, als bei der Berechnung von SXRD-Daten, da in der Röntgenbeugung im Gegensatz zur Elektronenbeugung die kinematische Näherung sehr gut erfüllt ist (siehe Abschnitt 2.1.1). Außerdem ist der von Rous untersuchte Parameterraum mit drei bis sechs Parametern um mindestens eine Zehnerpotenz niederdimensionaler, als dies bei der Bestimmung einer komplexen Rekonstruktion der Fall ist. Daher sind die Vor- und Nachteile des *simulated annealing*-Algorithmus bei der SXRD-Datenanalyse erneut zu überprüfen.

Die grundlegende Idee des *simulated annealing* ist es, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch Variationen der zu bestimmenden Parameter zu akzeptieren, die nicht zu einer Verbesserung der zu optimierenden Funktion f führen. Hierdurch soll verhindert werden, daß die Optimierung in einem nur lokalen Minimum der Funktion f endet. Dies geschieht in Analogie zur Boltzmannverteilung durch eine Akzeptanzbedin-

```
procedure simulated_annealing

begin
   i := 0;  {Index des aktuellen Parametersatzes}
   iterationen := 0;
    {erzeuge Ausgangswerte für Parameter und Temperatur}
   initialisiere(parameter(i),temperatur);
   repeat
       {erzeuge neuen Satz von Parametern aus dem bisherigen Satz}
      generiere(parameter(i),parameter(i+1));
       {prüfe, ob der neue Parametersatz akzeptiert werden kann}
      if f(parameter(i+1)) ≤ f(parameter(i))
         then i := i+1;  {akzeptiere „besseren“ Parametersatz}
         else if exp((f(parameter(i))-f(parameter(i+1)))/temperatur) > random(0,1)
                 then i := i+1;  {akzeptiere „zufällig“ auch „schlechteren“ Parametersatz}
      kuehle(temperatur);  {verringere Temperatur}
      iterationen := iterationen + 1;
   until abbruchbedingung(f(parameter(i)),f(parameter(i+1)),
                          iterationen,temperatur);
end;
```

Abbildung I.1: Ein pseudo-PASCAL Programm zur Beschreibung des *simulated annealing*-Algorithmus (veränderte Version des Originales aus [190]).

gung, die eine Erhöhung der skalaren Funktion f akzeptiert, wenn mit der aktuellen „Temperatur“ T und einer Zufallszahl zwischen 0 und 1 gilt: $\exp(-\Delta f/(k_B T)) > \mathrm{random}[0 \ldots 1)$. Damit letztendlich eine wohldefinierte Lösung der Optimierungsaufgabe gefunden wird, muß die Wahrscheinlichkeit für die Akzeptanz einer ungünstigen Parametervariation im Laufe der Optimierung verringert werden. Dies entspricht einer Verringerung der „Temperatur“ T. Der *simulated annealing*-Algorithmus wird in Abbildung I.1 veranschaulicht. Es ist kein Zufall, daß die verwendete Terminologie der Festkörperphysik entlehnt ist. Der Algorithmus wurde ursprünglich zur Simulation des Abkühlprozesses eines Festkörpers nahe des thermischen Gleichgewichtes vorgeschlagen und ist auch als Metropolis-Algorithmus bekannt [186, 190]. *Simulated annealing* wird jedoch in verschiedensten Bereichen eingesetzt. Bei der Analyse von SXRD-Daten ist die zu minimierende „Energie“ z.B. der Wert der χ^2-Funktion und die „Temperatur“ nur ein Kontrollparameter.

Das Ergebnis des *simulated anneling* hängt deutlich von der Geschwindigkeit und der Art des „Abkühlens“ ab. Wenn benachbarte Minima der zu optimierenden Funktion durch eine Barriere getrennt sind, welche deutlich größer ist, als die Energiedifferenz zwischen den Minima, so ist die Effizienz des Algorithmus im Auffinden des globalen Minimum unter diesen Minima gering [191]. Dieses Problem tritt z.B. auf, wenn die Positionen innerhalb einer Adsorbatschicht bei festgehaltenem Substrat ohne Restriktionen variiert werden. Befindet sich ein Adsorbatatom zwischen zwei Substratlagen,

so ist es unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr möglich, diese ungünstige Position zu verlassen. Dies liegt vermutlich daran, daß die Konfiguration sehr hoher Elektronendichte mit dem Adsorbatatom auf Höhe der Substratlage im Vergleich zur Konfiguration mit dem Adsorbatatom zwischen zwei Substratschichten eine Barriere in Form eines sehr hohen χ^2-Wertes darstellt.

Die Optimierung der Adsorbatpositionen in der Oberflächenebene mit Hilfe des im Programm *fit* integrierten *simulated annealing*-Algorithmus ergab eine sinnvolle mögliche Anordnung der Germaniumadsorbatatome in der Ag(001)-$(2\sqrt{2} \times 4\sqrt{2})$R45°-Ge Rekonstruktion [192]. Für dieses System wurde erwartet, daß die Adsorbatatome eine Monoschicht auf der Oberfläche bilden, und daß das Substrat weitgehend unrekonstruiert vorliegt. Daher war das Fixieren der z-Positionen eine sinnvolle Einschränkung. Abgesehen von solchen Spezialfällen erscheint der Einsatz des *simulated annealing*, auch in abgewandelter Form [191], zur Analyse von SXRD-Daten aus mehreren Gründen nicht sinnvoll: Da die Phaseninformation verloren gegangen ist, ist davon auszugehen, daß es sehr viele mögliche Konfigurationen gibt, die die gemessenen Intensitäten korrekt wiedergeben. Unter diesen ist bei einem ausreichend großen Datensatz jedoch höchstwahrscheinlich nur eine Konfiguration, die zusätzlich auch physikalisch sinnvoll erscheint. Die Erfassung des Kriteriums „physikalisch sinnvoll“ in einem Optimierungsalgorithmus ist problematisch. Es lassen sich aber zumindest grundlegende Restriktionen, wie Mindestabstände zwischen Nachbaratomen einführen. Weitergehende Bedingungen, wie z.B. die Präferenz für bestimmte lokale Bindungskonfigurationen und das Vermeiden von *dangling bonds* bedeuten bereits eine signifikante Verlangsamung der Optimierung. Auch stellt die Genauigkeit der Meßmethode SXRD ein Problem dar. Da bereits Abweichungen von der idealen Position in der Größenordnung von Bruchteilen eines Ångstrøm für mehrere Atome den χ^2-Wert deutlich erhöhen, müssen bei der Variation der Parameter ausreichend kleine Schrittweiten sichergestellt werden.

Letztendlich leistet der *simulated annealing*-Algorithmus unter hohem Verbrauch von Rechenleistung nur das Vorschlagen von Strukturen als Ausgangsmodelle für die weitere Datenanalyse. Sind die Parametervariation und der Abkühlalgorithmus nicht an das individuelle Optimierungsproblem angepaßt, so liefert das *simulated annealing* im allgemeinen kein sinnvolles Ergebnis. Um sinnvolle Strukturvorschläge zu erhalten, sind restriktive Vorgaben bezüglich der zu untersuchenden Parameterbereiche notwendig. Dies entspricht letztendlich einer Vorgabe von Anforderungen, die an das Strukturmodell gestellt werden und es erscheint angemessener, möglichst viele zusätzliche Informationen zu verwenden, um manuell Ausgangsmodelle zu erstellen. Diese Zusatzinformationen ergeben sich z.B. mit Hilfe der Pattersonfunktion (siehe Kapitel 2.2) und der Anwendung direkter Methoden [25, 27] aus den SXRD-Daten oder aus Messungen mit anderen komplementären Methoden, wie z.B. STM. Eine einfache, robuste Optimierungsmethode gestattet es dann, schnell zu entscheiden, ob ein Strukturmodell mit den SXRD-Daten kompatibel ist. Hierzu reicht es aus, die Positionen der einzelnen Atome im Ausgangsmodell nur ungefähr, z.B. mit Hilfe einer Keating-Analyse (siehe Abschnitt 2.3), festzulegen.

Zusammenfassend ist die Verwendung sehr einfacher, robuster Optimierungsalgorithmen unter Ausnutzung aller vorhandenen Informationen – aus den Daten, grundlegenden physikalischen Überlegungen und aus anderen Untersuchungen an dem betrach-

teten System – im allgemeinen der Verwendung komplexer oder fragiler Algorithmen wie des *simulated annealing* oder der hier nicht diskutierten *genetic algorithms* vorzuziehen.

Anhang J

Oberflächenrauhigkeit

In dieser Arbeit werden Strukturbestimmungen mit Hilfe von SXRD-Messungen beschrieben. Aus den Meßdaten ergeben sich aber unter Umständen über die atomare Struktur hinausgehend weitere Informationen. Ein einfaches Beispiel ist die Berechnung der Korrelationslänge aus der Halbwertsbreite der *rocking scans* zur Bestimmung der integrierten Intensität. Dies wurde bei der Analyse der Ge(111)/Sn-Daten ausgenutzt, welche in Kapitel 6 beschrieben wurde. An diesem Beispiel läßt sich auch bereits ein Vor- und gleichzeitig Nachteil der Probencharakterisierung mit SXRD-Messungen erkennen. Die Meßmethode mittelt über einen größeren Bereich der Probenoberfläche. Sie ist also sehr gut geeignet, die Oberfläche als Ganzes zu charakterisieren. Die Auswertung der Daten erfordert jedoch eine Modellbildung. Eine einfache Konvertierung der Halbwertsbreite Δq eines *rocking scans* ergibt eine zugehörige Länge von $2\pi/(\Delta q)$. Zum Beispiel unter der Annahme exponentieller Korrelation verschiedener Bereiche auf der Probe ergibt sich dagegen ein Wert von $2/(\Delta q)$ [61]. Die in unserer Gruppe vorhandene Möglichkeit, an derselben Probe STM- und SXRD-Messungen vorzunehmen, erlaubt es, die der Datenauswertung zugrunde liegenden Modelle zu überprüfen. Im Falle der Korrelationslängen ergibt sich für die in unserer Gruppe untersuchten wohlgeordneten Halbleiterproben, daß die einfache Berechnung $2\pi/(\Delta q)$ einen Wert ergibt, der in guter Übereinstimmung mit einer durch STM-Messungen bestimmten mittleren Domänengröße ist.

In diesem Abschnitt wird eine weitere Möglichkeit beschrieben, Informationen über die generelle Morphologie einer Oberfläche zu erhalten: Die Bestimmung der Oberflächenrauhigkeit. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden wohlgeordnete Oberflächenrekonstruktionen von nur sehr gering fehlorientierten Kristallen untersucht. Die versuchsweise Einführung eines Parameters zur Beschreibung der Oberflächenrauhigkeit ergibt bei diesen Proben keine verbesserte Datenanpassung. Zum Beispiel bei der Charakterisierung von wasserstoffterminierten Si(111)-Proben an Luft und in einer elektrolytischen Zelle ergaben sich dagegen aus der Rauhigkeitsanalyse wertvolle Informationen, die unter anderem zu einer Verbesserung der Probenpräparation führten [193]. Es wurde das β-Rauhigkeitsmodell von Robinson verwendet [15]. Eine Ableitung der Rauhigkeitsformel ist sinnvoll, da die ursprüngliche Formulierung für die Anwendung auf Elementhalbleiteroberflächen durch zu starke Vereinfachungen nicht geeignet ist.

In dem β-Rauhigkeitsmodell werden zur Modellierung der Oberflächenrauhigkeit dem idealen Kristall weitere, nur teilweise besetzte Lagen hinzugefügt. Die Besetzung der n-ten Lage wird zu β^n angenommen, mit $\beta \in [0,1)$. Die Berechnung des Strukturfaktors entlang der Grundgitterstäbe nach Gleichung 2.8 (Seite 10) muß entsprechend erweitert werden:

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{ctr}}(\mathbf{q}) &= \sum_{n=-\infty}^{0} F(\mathbf{q}) \exp(n\nu) \exp(-in\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v) + \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n F'(\mathbf{q}) \exp(-in\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v) \\ &= \frac{F(\mathbf{q})}{1-\exp(-\nu)\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v)} + \frac{F'(\mathbf{q})}{1-\beta\exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_v)} - F'(\mathbf{q}). \end{aligned} \tag{J.1}$$

Wird für die Rauhigkeitsberechnung der Strukturfaktor nach Gleichung 2.7 verwendet, so ergibt sich bei mehreren Atomen pro Einheitszelle eine Stufenstruktur, da der Besetzungsparameter β^n jeweils für eine ganze Lage gilt. Um gemäß der dem Modell zugrundeliegenden Idee eine gleichmäßige Abnahme der Besetzung zu erreichen, muß in die Berechnung des Strukturfaktors ebenfalls der Besetzungsfaktor eingeführt werden:

$$F'(\mathbf{q}) = \sum_j \Theta_j \beta^{z_j/(-r_{v,z})} \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{q}^t\mathbf{B}_j\mathbf{q}\right) f_j(|\mathbf{q}|) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j). \tag{J.2}$$

Hierbei ist $z_j/(-r_{v,z})$ die z-Position des j-ten Atomes in der Einheitszelle relativ zur z-Komponente des Verschiebungsvektors von einiger Lage „aufwärts“ zur nächsten Lage (mit $0 \le z_j < -r_{v,z}$).

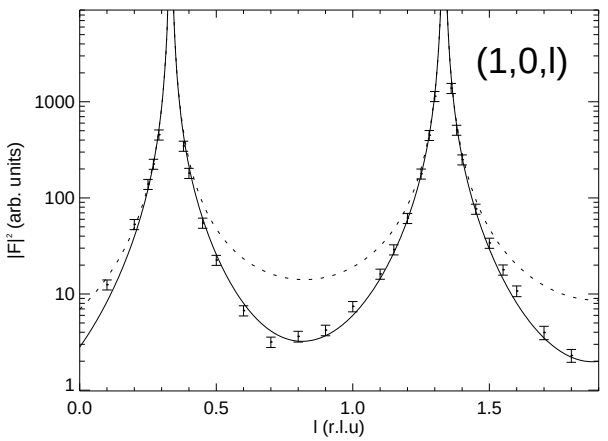


Abbildung J.1: Si(111)-H (1,0)-Grundgitterstab berechnet mit einem Rauhigkeitsparameter von $\beta = 0.28$. Die gestrichelte Linie entspricht dem Verlauf für einen idealen Si(111)-Kristall ohne Oberflächenrauhigkeit ($\beta = 0$). Die Messung wurde an Luft durchgeführt (näheres in [193]).

Durch diese Formulierung der β-Rauhigkeit werden neben dem erwähnten Problem einer unerwünschten Stufenfunktion bei mehratomigen Basen auch unphysikalische Effekte an der Position von Punkten vermieden, die nach dem Kristallgitter beurteilt Bragg-Punkte sein müßten, an denen aber aufgrund von Auslöschungen durch die

mehratomige Basis keine erhöhte Intensität beobachtet wird. Für die Diamantstruktur, ein flächenzentriertes Gitter mit zweiatomiger Basis, ist dies z.B. für die Reflexe mit $h + k + l = 4n - 2$ mit ganzzahligem n der Fall ((h, k, l) in kubischen Koordinaten). Als Beispiel ist in Abbildung J.1 der Intensitätsverlauf entlang des (1,0)-Grundgitterstabes für eine rauhe Si(111)-H-Oberfläche dem Intensitätsverlauf für eine ideale Si(111)-Oberfläche ohne Oberflächenrauhigkeit gegenübergestellt. Die an der rauhen Oberfläche gestreute Intensität entlang des Grundgitterstabes ist geringer als im Fall der idealen Oberfläche.

Die Anwendung der komplexen Formulierung des β-Rauhigkeitsmodells ist im Falle einer rekonstruierten Oberfläche in Frage zu stellen, da das Hinzufügen von Substratlagen auf der Rekonstruktion sicherlich keine gute Näherung ist. In diesem Falle kann z.B. der Einfluß des Rauhigkeitsparameters auf die an einer idealen Oberfläche gestreute Intensität berechnet werden und dieser Faktor auf die berechnete Intensität für die rekonstruierte Oberfläche angewendet werden: $|F|^2_{\mathrm{rek.,rauh}} = (|F|^2_{\mathrm{ideal,rauh}}/|F|^2_{\mathrm{ideal}})|F|^2_{\mathrm{rek.}}$. Diese Vorgehensweise setzt voraus, daß der Einfluß der Oberflächenrauhigkeit auf den Intensitätsverlauf eines Grundgitterstabes weitgehend unabhängig von der jeweiligen Struktur der Oberfläche ist. Geht man davon aus, daß die rekonstruierten Bereiche einer Oberfläche nicht rauh sind, so bietet sich als alternative Formulierung die inkohärente Addition einer nicht rekonstruierten rauhen zu einer „glatten“ rekonstruierten Oberfläche an. In diesem Falle ist der Parameter Θ_O aus Gleichung 2.12, welcher den rekonstruierten Anteil der Oberfläche angibt, kleiner 1.0. Unter dieser Annahme ergibt sich, daß Überstrukturgitterstäbe nicht durch die Oberflächenrauhigkeit beeinflußt werden.

Zusammenfassend ist das β-Rauhigkeitsmodell sicherlich nur eine grobe Approximation der realen Oberflächenrauhigkeit. Daher sind aufgrund dieses Modelles berechnete absolute Werte zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Zum Vergleich z.B. auf verschiedene Weise präparierter Proben ist dieses einfache Modell dagegen hervorragend geeignet. Bei der Anwendung weitergehender Modelle (siehe z.B. [61]) ist die Zuhilfenahme einer die Probe lokal charakterisierenden Meßmethode, wie z.B. STM, zur Modellbildung anzuraten.

Literaturverzeichnis

[1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.

[2] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1991.

[3] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York, 1990, reprint, originally published: Addison-Wesley, Reading, Mass., 1969.

[4] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, Pergamon, Oxford, 1993, 6th corrected edition, reprint.

[5] W. H. Zachariasen, *Theory of X-ray diffraction in crystals*, Dover Publications, New York, 1967.

[6] R. Feidenhans'l, Surf. Sci. Rep. **10**, 105 (1989).

[7] I. K. Robinson, *Surface crystallography*, in *Handbook on Synchrotron Radiation*, edited by G. S. Brown and D. E. Moncton, volume 3, chapter 7, page 221, North-Holland, Amsterdam, 1991.

[8] I. K. Robinson and D. J. Tweet, Rep. Progr. Phys. **55**, 599 (1992).

[9] O. Bunk, *BW2 notes*, `http://www.desy.de/~obunk/bw2_notes.ps`.

[10] D. T. Cromer and J. T. Waber, *Atomic scattering factors for x-rays*, in Ibers and Hamilton [194], chapter 2.2, page 71.

[11] Z. Su and P. Coppens, Acta. Cryst. A **53**, 749 (1997).

[12] G. A. Eckstein, S. Maupai, A. S. Dakkouri, M. Stratmann, M. Nielsen, M. M. Nielsen, R. Feidenhans'l, J. H. Zeysing, O. Bunk, and R. L. Johnson, Phys. Rev. B **60**, 8321 (1999).

[13] E. A. Wood, J. Appl. Phys. **35**, 1306 (1964).

[14] F. Jona, J. A. Strozier Jr., and W. S. Yang, Rep. Progr. Phys. **45**, 527 (1982).

[15] I. K. Robinson, Phys. Rev. B **33**, 3830 (1986).

[16] J. Zegenhagen, Surf. Sci. Rep. **18**, 199 (1993).

[17] D. P. Woodruff, Progress in Surface Science **57**, 1 (1998).

[18] C. Kumpf, O. Bunk, J. H. Zeysing, M. M. Nielsen, M. Nielsen, R. L. Johnson, and R. Feidenhans'l, *Structural study of the commensurate-incommensurate low-temperature phase transition of Pb on Si(111)*, submitted to Surf. Sci., 1999.

[19] E. M. Lauridsen, J. Baker, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, O. Bunk, J. H. Zeysing, and R. L. Johnson, *Structure determination of the Si-(001)-(2×1)-H reconstruction by surface x-ray diffraction: Weakening the dimer bond by the addition of hydrogen*, submitted to Surf. Sci., 1999.

[20] L. Lottermoser, T. van Gemmeren, O. Bunk, R. L. Johnson, E. Landemark, D. Smilgies, M. Nielsen, and R. Feidenhans'l, Surf. Rev. Lett. **5**, 1043 (1998).

[21] T. van Gemmeren, L. Lottermoser, G. Falkenberg, O. Bunk, R. L. Johnson, R. Feidenhans'l, and M. Nielsen, Surf. Sci. **414**, 254 (1998).

[22] L. Lottermoser, *Röntgenbeugungsexperimente an wismutbedeckten Cu- und GaSb-Oberflächen*, PhD thesis, Hamburg, 1997.

[23] C. K. Johnson and H. A. Levy, *Thermal-motion analysis using Bragg diffraction data*, in Ibers and Hamilton [194], chapter 5, page 311.

[24] K. N. Trueblood, H.-B. Bürgl, H. Burzlaff, J. D. Dunitz, C. M. Gramaccioli, H. H. Schulz, U. Shmueli, and S. C. Abrahams, Acta. Cryst. A **52**, 770 (1996).

[25] H. L. Meyerheim and W. Moritz, Appl. Phys. A **67**, 645 (1998).

[26] K. Lonsdale, *Atomic scattering factors: Temperature and other modifying factors*, in *International Tables for X-Ray Cristallography*, edited by C. H. MacGillavry, G. D. Rieck, and K. Lonsdale, volume III, chapter 3.3.5, page 232, D. Reidel Publishing Company (Kluwer academic publishing), Dordrecht, 1985.

[27] L. D. Marks, Phys. Rev. B **60**, 2771 (1999).

[28] W. Moritz and H. L. Meyerheim, *3-D Surface Structure Analysis by X-Ray Diffraction*, in *Surface Science*, edited by R. J. MacDonald, E. C. Taglauer, and K. R. Wandelt, chapter I, page 12, Springer, Berlin, 1996.

[29] J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson, and I. K. Robinson, Phys. Rev. Lett. **56**, 2878 (1986).

[30] P. N. Keating, Phys. Rev. **145**, 637 (1966).

[31] J. S. Pedersen, Surf. Sci. **210**, 238 (1989).

[32] J. S. Pedersen, *An X-Ray Diffraction Study of the Reconstructions Induced by Sn and Pb on Ge(111) Surfaces*, PhD thesis, Copenhagen, 1988.

[33] W. Drube, H. Schulte-Schrepping, H.-G. Schmidt, R. Treusch, and G. Materlik, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1668 (1995).

[34] T. M. Schultz, *2 and 3 dimensional systems studied using x-ray cristallography techniques*, PhD thesis, Aarhus, 1998.

[35] O. Bunk, *Surface x-ray diffraction data evaluation with the program fit - an introduction*, part of the software package *fit*.

[36] P. R. Bevington and D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill Inc., New York, 1992, 2nd edition, 1st edition Mc-Graw Hill (1969).

[37] J. E. Northrup, M. C. Schabel, C. J. Karlsson, and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B **44**, 13799 (1991).

[38] B. E. Steele, L. Li, J. L. Stevens, and I. S. T. Tsong, Phys. Rev. B **47**, 9925 (1993).

[39] H. W. Yeom, T. Abukawa, M. Nakamura, S. S. X. Chen, S. Sato, K. Sakamoto, T. Sakamoto, and S. Kono, Surf. Sci. **340**, L983 (1995).

[40] H. Itoh, J. Itoh, A. Schmid, and T. Ichinokawa, Surf. Sci. **302**, 295 (1994).

[41] S. Tang, A. J. Freeman, Y. Qian, G. E. Franklin, and M. J. Bedzyk, Phys. Rev. B **51**, 1593 (1995).

[42] G. Falkenberg, L. Seehofer, and R. L. Johnson, Surf. Sci. **371**, 86 (1997).

[43] J. Nogami, A. A. Baski, and C. F. Quate, Phys. Rev. B **44**, 1415 (1991).

[44] A. A. Baski, J. Nogami, and C. F. Quate, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 1946 (1991).

[45] A. A. Baski, J. Nogami, and C. F. Quate, Phys. Rev. B **43**, 9316 (1991).

[46] M. M. R. Evans and J. Nogami, Phys. Rev. B **59**, 7644 (1999).

[47] G. Brocks, P. J. Kelly, and R. Car, Phys. Rev. Lett. **70**, 2786 (1993).

[48] N. Kuwata, T. Asai, K. Kimura, and M. Mannami, Surf. Sci. **143**, L393 (1984).

[49] J. Knall, J.-E. Sundgren, G. V. Hansson, and J. E. Green, Surf. Sci. **166**, 512 (1986).

[50] D. M. Li, M. Atoji, M. Yamazaki, T. Okamoto, T. Tambo, and C. Tatsuyama, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 101 (1998).

[51] S. Kono, T. Goto, Y. Ogura, and T. Abukawa, Surf. Sci. **420**, 200 (1999).

[52] C. Zhu, A. Kawazu, S. Misawa, and S. Tsukahara, Phys. Rev. B **59**, 9760 (1999).

[53] A. A. Baski, J. Nogami, and C. F. Quate, **8**, 245 (1990).

[54] Y. Nakada, I. Aksenov, and H. Okumura, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1 (1999).

[55] B. E. Steele, D. M. Cornelison, L. Li, and I. S. T. Tsong, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B **85**, 414 (1994).

[56] H. W. Yeom, T. Abukawa, Y. Takakuwa, Y. Mori, T. Shimatani, A. Kakizaki, and S. Kono, Phys. Rev. B **54**, 4456 (1996).

[57] G. Krausch, K. Jacobs, R. Fink, J. Lohmüller, B. Luckscheiter, B.-U. Runge, U. Wöhrmann, and G. Schatz, Europhys. Lett. **19**, 611 (1992).

[58] G. Falkenberg, *STM-Untersuchungen zur Rekonstruktion und Facettierung reiner und adsorbatbedeckter Elementhalbleiteroberflächen mit (001)- und (103)-Orientierungen*, PhD thesis, Hamburg, 1998.

[59] S. Kono, T. Goto, M. Shimomura, and T. Abukawa, Surf. Sci. **438**, 83 (1999).

[60] O. Bunk, G. Falkenberg, L. Seehofer, J. H. Zeysing, R. L. Johnson, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, and E. Landemark, Appl. Surf. Sci. **123/124**, 104 (1998).

[61] E. Vlieg, J. F. van der Veen, S. J. Gurman, C. Norris, and J. E. MacDonald, Surf. Sci. **210**, 301 (1989).

[62] E. E. Whiting, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **8**, 1379 (1968).

[63] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West, and D. N. E. Buchanan, Rev. Sci. Instrum. **45**, 1369 (1974).

[64] R. A. Young and D. B. Wiles, J. Appl. Cryst. **15**, 430 (1982).

[65] A. V. Zotov, A. A. Saranin, V. G. Lifshits, J.-T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama, and K. Oura, Phys. Rev. B **57**, 12492 (1998).

[66] A. V. Zotov, A. A. Saranin, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, M. Katayama, and K. Oura, Surf. Sci. **391**, L1188 (1997).

[67] J. T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and K. Oura, Jap. J. Appl. Phys. **37**, 3774 (1998).

[68] O. Bunk, G. Falkenberg, J. H. Zeysing, R. L. Johnson, M. Nielsen, and R. Feidenhans'l, Phys. Rev. B **60**, 13328 (1999).

[69] M. Shimomura, T. Nakamura, K.-S. Kim, T. Abukawa, J. Tani, and S. Kono, *Structure of the Si(001)4×3-In surface studied by x-ray photoelectron diffraction*, accepted for publication in Surf. Rev. Lett., 1999.

[70] S. C. Erwin, private communication.

[71] J. T. Ryu, T. Fuse, O. Kubo, T. Fujino, H. Tani, T. Harada, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, and K. Oura, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 983 (1999).

[72] L. Seehofer, G. Falkenberg, and R. L. Johnson, Surf. Sci. **352-354**, 425 (1996).

[73] R. Sawitzki, J. Wever, H. L. Meyerheim, V. Jahns, W. Moritz, D. Wolf, and H. Schulz, HASYLAB annual report , 323 (1994).

[74] A. J. Steinfort, P. M. L. O. Scholte, A. Ettema, F. Tuinstra, M. Nielsen, E. Landemark, D.-M. Smilgies, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, L. Seehofer, and R. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. **77**, 2009 (1996).

[75] Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **65**, 1020 (1990).

[76] F. Tuinstra, P. M. L. O. Scholte, W. I. Rijnders, and A. J. van den Berg, Surf. Sci. **317**, 58 (1994).

[77] J. H. Zeysing, *Untersuchung von facettierten Halbleiteroberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie und Keating-Analyse*, Diplomarbeit, Hamburg 1996.

[78] M. Nielsen, D.-M. Smilgies, R. Feidenhans'l, E. Landemark, G. Falkenberg, L. Lottermoser, L. Seehofer, and R. L. Johnson, Surf. Sci. **352-354**, 430 (1996).

[79] M. Nielsen, R. Feidenhans'l, F. B. Rasmussen, J. Baker, G. Falkenberg, L. Lottermoser, R. L. Johnson, A. J. Steinfort, and P. M. L. O. Scholte, Physica B **248**, 1 (1998).

[80] L. Seehofer, G. Falkenberg, and R. L. Johnson, Phys. Rev. B **54**, R11062 (1996).

[81] L. Seehofer, O. Bunk, G. Falkenberg, L. Lottermoser, R. Feidenhans'l, E. Landemark, M. Nielsen, and R. L. Johnson, Surf. Sci. **381**, L614 (1997).

[82] Z. Gai, H. Ji, Y. He, C. Hu, R. G. Zhao, and W. S. Yang, Surf. Sci. **338**, L851 (1995).

[83] R. G. Zhao, C. Hu, J. F. Jia, and W. S. Yang, Surf. Sci. **318**, L1206 (1994).

[84] H. Ji, Y. Wang, R. G. Zhao, and W. S. Yang, Surf. Sci. **380**, 507 (1997).

[85] H. Ji, X. Li, R. G. Zhao, Z. Gai, and W. S. Yang, Surf. Sci. **384**, 276 (1997).

[86] B. W. Holland and D. P. Woodruff, Surf. Sci. **36**, 488 (1973).

[87] W. S. Yang and F. Jona, Phys. Rev. B **29**, 899 (1984).

[88] O. Bunk, G. Falkenberg, J. H. Zeysing, L. Lottermoser, R. L. Johnson, M. Nielsen, F. Berg-Rasmussen, and R. Feidenhans'l, Appl. Surf. Sci. **142**, 88 (1999).

[89] R. Feidenhans'l, J. S. Pedersen, M. Nielsen, F. Grey, and R. L. Johnson, Surf. Sci. **178**, 927 (1986).

[90] J. S. Pedersen, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, K. Kjær, F. Grey, and R. L. Johnson, Surf. Sci. **189/190**, 1047 (1987).

[91] K. Würde, O. Krüger, A. Mazur, and J. Pollmann, Surf. Rev. Lett. **5**, 105 (1998).

[92] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer, and R. Stumpf, Nature **381**, 398 (1996).

[93] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, M. Bartkowiak, R. Stumpf, and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **79**, 2859 (1997).

[94] Š. Pick, Surf. Sci. Rep. **12**, 99 (1990).

[95] G. A. Toombs, Physics Reports **40**, 181 (1978).

[96] E. Tosatti, *Electronic Superstructures of Semiconductor Surfaces and of Layered Transition-Metal Compounds*, in *Festkörperprobleme XV. Advances in solid state physics.*, edited by H. J. Queisser, page 113, Vieweg, Braunschweig, 1975.

[97] G. Santoro, S. Sorella, F. Becca, S. Scandolo, and E. Tosatti, Surf. Sci. **402-404**, 802 (1998).

[98] A. V. Melechko, J. Braun, H. H. Weitering, and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **83**, 999 (1999).

[99] R. I. G. Uhrberg and T. Balasubramanian, Phys. Rev. Lett. **81**, 2108 (1998).

[100] J. Avila, A. Mascaraque, E. G. Michel, M. C. Asensio, G. Le Lay, J. Ortega, R. Pérez, and F. Flores, Phys. Rev. Lett. **82**, 442 (1999).

[101] T. E. Kidd, T. Miller, and T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **83**, 2789 (1999).

[102] M. Göthelid, M. Björkqvist, T. M. Grehk, G. Le Lay, and U. O. Karlsson, Phys. Rev. B **52**, R14352 (1995).

[103] A. P. Baddorf, V. Jahns, J. Zhang, J. M. Carpinelli, and E. W. Plummer, Phys. Rev. B **57**, 4579 (1998).

[104] J. Zhang, Ismail, P. J. Rous, A. P. Baddorf, and E. W. Plummer, Phys. Rev. B **60**, 2860 (1999).

[105] L. Lottermoser, E. Landemark, D.-M. Smilgies, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, R. L. Johnson, M. Gierer, A. P. Seitsonen, H. Kleine, H. Bludau, H. Over, S. K. Kim, and F. Jona, Phys. Rev. Lett. **80**, 3980 (1998).

[106] S. Scandalo, F. Ancilotto, G. L. Chiarotti, G. Santoro, S. Serra, and E. Tosatti, Surf. Sci. **402-404**, 808 (1998).

[107] A. Goldoni and S. Modesti, Phys. Rev. Lett. **79**, 3266 (1997), **81**, 3553(E) (1998).

[108] M. Göthelid, M. Hammar, C. Törnevik, U. O. Karlsson, N. G. Nilsson, and S. A. Flodström, Surf. Sci. **271**, L357 (1992).

[109] M. Göthelid, T. M. Grehk, M. Hammar, U. O. Karlsson, and S. A. Flodström, Surf. Sci. **328**, 80 (1995).

[110] S. de Gironcoli, S. Scandolo, G. Ballabio, G. Santoro, and E. Tosatti, *The mechanism for the 3×3 distortion of Sn/Ge(111)*, submitted to Surf. Sci., 1999.

[111] O. Bunk, J. H. Zeysing, G. Falkenberg, R. L. Johnson, M. Nielsen, M. M. Nielsen, and R. Feidenhans'l, Phys. Rev. Lett. **83**, 2226 (1999).

[112] C. Collazo-Davila, D. Grozea, and L. D. Marks, Phys. Rev. Lett. **80**, 1678 (1998).

[113] G. Le Lay, Surf. Sci. **132**, 169 (1983).

[114] H. Daimon and S. Ino, Surf. Sci. **164**, 320 (1985).

[115] J. Quinn and F. Jona, Surf. Sci. **249**, L307 (1991).

[116] M. A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg, R. D. Bringans, and R. Z. Bachrach, J. Vac. Sci. Technol. B **4**, 1123 (1986).

[117] H. H. Weitering, Surf. Sci. **355**, L271 (1996).

[118] C. Wigren, J. N. Andersen, R. Nyholm, U. O. Karlsson, J. Nogami, A. A. Baski, and C. F. Quate, Phys. Rev. B **47**, 9663 (1993).

[119] C. Wigren, J. N. Andersen, R. Nyholm, M. Göthelid, M. Hammar, C. Törnevik, and U. O. Karlsson, Phys. Rev. B **48**, 11014 (1993).

[120] W. C. Fan and A. Ignatiev, Phys. Rev. B **40**, 5479 (1989).

[121] F. Wiame, L.-M. Yu, R. Sporken, P. A. Thiry, R. Caudano, V. Langlais, H. Belkhir, and J.-M. Debever, Phys. Rev. B **54**, 4480 (1996).

[122] W. C. Fan and A. Ignatiev, Phys. Rev. B **41**, 3592 (1990).

[123] D. Jeon, T. Hashizume, T. Sakurai, and R. F. Willis, Phys. Rev. Lett. **69**, 1419 (1992).

[124] K. Sakamoto, T. Okuda, H. Nishimoto, H. Daimon, S. Suga, T. Kinoshita, and A. Kakizaki, Phys. Rev. B **50**, 1725 (1994).

[125] L. D. Marks and R. Plass, Phys. Rev. Lett. **75**, 2172 (1995).

[126] J. M. Carpinelli and H. H. Weitering, Surf. Sci. **331-333**, 1015 (1995).

[127] I. G. Hill and A. B. McLean, Phys. Rev. B **55**, 15664 (1997).

[128] I. G. Hill and A. B. McLean, Appl. Surf. Sci. **123/124**, 371 (1998).

[129] T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, T. Goto, T. Kinoshita, A. Kakizaki, and S. Kono, Surf. Sci. **325**, 33 (1995).

[130] I. G. Hill and A. B. McLean, Phys. Rev. B **56**, 15725 (1997).

[131] I. G. Hill and A. B. McLean, Phys. Rev. B **59**, 9791 (1999).

[132] M. Tikhov, L. Surnev, and M. Kiskinova, Phys. Rev. B **44**, 3222 (1991).

[133] K. J. Wan, X. F. Lin, and J. Nogami, Phys. Rev. B **46**, R13635 (1992).

[134] J. J. Paggel, H. Haak, W. Theis, and K. Horn, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1439 (1993).

[135] K. S. An, R. J. Park, J. S. Kim, C. Y. Park, C. Y. Kim, J. W. Chung, T. Abukawa, S. Kono, T. Kinoshita, A. Kakizaki, and T. Ishii, Surf. Sci. **337**, L789 (1995).

[136] S. Hasegawa, M. Maruyama, Y. Hirata, D. Abe, and H. Nakashima, Surf. Sci. **405** (1998).

[137] A. A. Saranin, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, J. T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, T. Harada, M. Katayama, and K. Oura, Phys. Rev. B **58**, 3545 (1998).

[138] A. A. Saranin, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, M. Katayama, and K. Oura, Surf. Sci. **426**, 298 (1999).

[139] O. Kubo, A. A. Saranin, A. V. Zotov, J.-T. Ryu, H. Tani, T. Harada, M. Katayama, V. G. Lifshits, and K. Oura, Surf. Sci. **415**, L971 (1998).

[140] A. A. Saranin, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, J.-T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, T. Harada, M. Katayama, and K. Oura, Surf. Sci. **429**, 127 (1999).

[141] S. C. Erwin and H. H. Weitering, Phys. Rev. Lett. **81**, 2296 (1998).

[142] M.-H. Kang, J.-H. Kang, and S. Jeong, Phys. Rev. B **58**, R13359 (1998).

[143] J. Kraft, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, Phys. Rev. B **55**, 5384 (1997).

[144] M. S. Finney, C. Norris, P. B. Howes, R. G. van Silfhout, G. F. Clark, and J. M. C. Thornton, Surf. Sci. **291**, 99 (1993).

[145] M. Katayama, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and K. Oura, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 765 (1998).

[146] J. J. Lander and J. Morrison, J. Appl. Phys. **36**, 1706 (1965).

[147] K. Anno, N. Nakamura, and S. Kono, Surf. Sci. **260**, 53 (1992).

[148] A. A. Saranin, A. V. Zotov, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, T. Numata, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama, and K. Oura, Phys. Rev. B **56**, 1017 (1997).

[149] J. Nogami, S. Park, and C. F. Quate, Phys. Rev. B **36**, 6221 (1987).

[150] J. L. Stevens, M. S. Worthington, and I. S. T. Tsong, Phys. Rev. B **47**, 1453 (1993).

[151] F. Owman and P. Mårtensson, Surf. Sci. **359**, 122 (1996).

[152] A. A. Saranin, E. A. Khramtsova, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshitz, T. Numata, O. Kubo, M. Katayama, I. Katayama, and K. Oura, Phys. Rev. B **55**, 5353 (1997).

[153] Y. Tanishiro, K. Kaneko, H. Minoda, K. Yagi, T. Sueyoshi, T. Sato, and M. Iwatsuki, Surf. Sci. **357-358**, 407 (1996).

[154] N. Nakamura, K. Anno, and S. Kono, Surf. Sci. **256**, 129 (1991).

[155] M. S. Finney, C. Norris, P. B. Howes, M. A. James, J. E. MacDonald, A. D. Johnson, and E. Vlieg, Physica B **198**, 246 (1994).

[156] C. Collazo-Davila, L. D. Marks, K. Nishii, and Y. Tanishiro, Surf. Rev. Lett. **4**, 65 (1997).

[157] T. Abukawa, M. Sasaki, F. Hisamatsu, N. Nakamura, T. Kinoshita, A. Kakizaki, T. Goto, and S. Kono, J. Electron. Spectrosc. & Relat. Phenom. **80**, 233 (1996).

[158] J. Kraft, S. L. Surnev, and F. P. Netzer, Surf. Sci. **340**, 36 (1995).

[159] H. Öfner, S. L. Surnev, Y. Shapira, and F. P. Netzer, Surf. Sci. **307-309**, 315 (1994).

[160] I. G. Hill and A. B. McLean, Phys. Rev. Lett. **82**, 2155 (1999).

[161] V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac, and J. Rogozik, Phys. Rev. Lett. **52**, 1919 (1984).

[162] D. Straub and F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **33**, 2256 (1986).

[163] H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999).

[164] K. C. Pandey, Phys. Rev. Lett. **47**, 1913 (1981).

[165] A. B. McLean and I. G. Hill, *Probing the internal structure of nanowires*, accepted for publication in Appl. Phys. Lett., 1999.

[166] O. Bunk, G. Falkenberg, J. H. Zeysing, L. Lottermoser, R. L. Johnson, M. Nielsen, F. Berg-Rasmussen, J. Baker, and R. Feidenhans'l, Phys. Rev. B **59**, 12228 (1999).

[167] W. S. Yang, X.-D. Wang, K. Cho, J. Kishimoto, T. Hashizume, and T. Sakurai, Phys. Rev. B **51**, 7571 (1995).

[168] G. Falkenberg, L. Seehofer, R. Rettig, and R. L. Johnson, Surf. Sci. **372**, 155 (1997).

[169] V. Jahns, *Epitaxie von Pb auf Ge(001): Untersuchung mit Oberflächen-Röntgenbeugung, Beugung niederenergetischer Elektronen und Augerelektronen-Spektroskopie*, PhD thesis, München, 1994.

[170] N. Takeuchi, Surf. Sci. **412/413**, 358 (1998).

[171] R. A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68**, 2626 (1992).

[172] N. Takeuchi, Phys. Rev. B **58**, R7504 (1998).

[173] V. Jahns, H. L. Meyerheim, W. Moritz, G. Falkenberg, L. Seehofer, R. Rettig, and R. L. Johnson, *Ge(001)-(2 1 0 3)-Pb, SXRD and STM study*, unpublished.

[174] R. Rossmann, H. L. Meyerheim, V. Jahns, J. Wever, W. Moritz, D. Wolf, D. Dornisch, and H. Schulz, Surf. Sci. **279**, 199 (1992).

[175] X. Torrelles, H. A. van der Vegt, V. H. Etgens, P. Fajardo, J. Alvarez, and S. Ferrer, Surf. Sci. **364**, 242 (1996).

[176] P. Krüger and J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).

[177] H. M. Tütüncü, S. J. Jenkins, and G. P. Srivastava, Phys. Rev. B **57**, 4649 (1998).

[178] S. Ferrer, X. Torrelles, V. H. Etgens, H. A. van der Vegt, and P. Fajardo, Phys. Rev. Lett. **75**, 1771 (1995).

[179] J. M. Bloch, J. Appl. Cryst. **18**, 33 (1985).

[180] M. Lohmeier and E. Vlieg, J. Appl. Cryst. **26**, 706 (1993).

[181] C. Schamper, H. L. Meyerheim, and W. Moritz, J. Appl. Cryst. **26**, 687 (1993).

[182] E. Vlieg, J. Appl. Cryst. **30**, 532 (1997).

[183] D. W. J. Cruickshank, *Refinement of structure parameters*, in *International Tables for X-Ray Cristallography*, edited by J. S. Kasper and K. Lonsdale, volume II, chapter 6.4, page 326, D. Reidel Publishing Company (Kluwer academic publishing), Dordrecht, 1985.

[184] W. C. Hamilton, *Tests for statistical significance*, in Ibers and Hamilton [194], chapter 4, page 285.

[185] A. P. Baddorf, D. M. Zehner, G. Helgesen, D. Gibbs, A. R. Sandy, and S. G. J. Mochrie, Phys. Rev. B **48**, 9013 (1993).

[186] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in C: The art of scientific computing*, Cambridge University Press, 1992, `http://www.nr.com`

[187] E. García-Toraño, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A **369**, 608 (1996).

[188] E. Vlieg, *ROD, a program for surface X-ray crystallography*, submitted to J. Appl. Cryst, 1999.

[189] P. J. Rous, Surf. Sci. **296**, 358 (1993).

[190] E. Aarts and J. Korst, *Simulated Annealing and Boltzmann machines*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1989.

[191] W. Wenzel and K. Hamacher, Phys. Rev. Lett. **82**, 3003 (1999).

[192] H. Oughaddou, J. M. Gay, B. Aufray, L. Lapena, G. Le Lay, O. Bunk, G. Falkenberg, J. H. Zeysing, and R. L. Johnson, *Ge adsorption-induced $p(2\sqrt{2}\times 4\sqrt{2})R45^\circ$ surface reconstruction of Ag(001) studied by surface x-ray diffraction and scanning tunneling microscopy*, unpublished, 1999.

[193] J. C. Ziegler, G. Scherb, O. Bunk, A. Kazimirov, L. Cao, D. M. Kolb, R. L. Johnson, and J. Zegenhagen, *Pb deposition on n-Si(111):H electrodes: An in-situ X-ray study*, submitted to Surf. Sci., 1999.

[194] J. A. Ibers and W. C. Hamilton, editors, *International Tables for X-Ray Cristallography*, volume IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.

Danksagung

Strukturuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung können unmöglich von nur einer Person durchgeführt werden und ich möchte an dieser Stelle all jenen danken, die zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Herr Prof. Robert L. Johnson ermöglichte diese Arbeit und ich danke ihm für die engagierte Betreuung. Finanzielle Unterstützung und die Möglichkeit, sich über vielfältige Themen der Festkörperphysik auszutauschen bot mir das Graduiertenkolleg „Physik nanostrukturierter Festkörper“. Stellvertretend für die gesamte engagierte Gruppe danke ich den Sprechern, Herrn Prof. Heinrich Heyszenau und Herrn Prof. Wolfgang Hansen. Weitere finanzielle Unterstützung wurde durch die Volkswagen Stiftung gewährt. Gerald Falkenberg und Jan Helge Zeysing danke ich für die hervorragende Präparation der Proben, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mit Reinhard Kosuch und Georg Landmesser bestand ein reger Austausch über technische Fragen aus dem Ultrahochvakuum- und Tieftemperaturbereich, der bei der Konstruktion der Tieftemperaturkammer sehr hilfreich war. Den Kollegen vom Risø National Laboratory Mourits Nielsen, Robert Feidenhans'l, Frank Berg-Rasmussen, Martin M. Nielsen, Christian Kumpf, Kristian Kjær, Thomas M. Schultz, Niels B. Larsen, Erik M. Lauridsen, Erik Landemark und Jeff Baker danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit während der Meßzeiten und den regen Gedankenaustausch per e-mail. Die freundschaftliche Atmosphäre zwischen den Kollegen aus Hamburg und aus Dänemark wird mir in guter Erinnerung bleiben. Zur Verbesserung des Programmpaketes *fit* trugen durch konstruktive Kritik Christian Kumpf, Erik Landemark, Yixi Su und Lars Lottermoser bei.

Den Mitarbeitern des HASYLAB und der physikalischen Institute danke ich für die immer schnelle und unbürokratische Hilfe und die kollegiale Arbeitsatmosphäre. Insbesondere seien Wolfgang Clement, Ulf Brüggmann, Ernst Untiedt, Manfred Hasselberg und Jens Brehling erwähnt, sowie Wolfgang Drube und Horst Schulte-Schrepping, die für die hervorragenden Bedingungen am Meßplatz BW2 sorgten und Frau Gerda-Ingilt von Appen, die die Ge(103)-Proben schnitt. Die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Jürgen Weber fertigten mit bewundernswerter Präzision das Innenleben der Tieftemperaturkammer, welche der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Rudolf Struck ihre äußere Form verdankt. In beiden Werkstätten ist die Umsetzung der technisch teilweise sehr anspruchsvollen Vorgaben sehr gut gelungen.

Jan Helge Zeysing, Christian Kumpf, Robert Feidenhans'l und Carola Gosch haben ihre Zeit geopfert, um diese Arbeit Korrektur zu lesen und ergänzten sich in ihrer konstruktiven Kritik.

Es ist erfreulich, daß in der Oberflächenphysik bisher weitgehend noch nicht das Gefühl einer *scientific community* durch Konkurrenzdenken verdrängt wurde. Ich danke für interessante Diskussionen und das zur Verfügung stellen von Ergebnissen vor deren Veröffentlichung: Prof. Wolfgang Moritz (Ge(001)/Pb), Steve Erwin, Lawrence D. Marks, und Prof. Shozo Kono (Si(001)/In), Prof. Erio Tosatti (Ge(111)/Sn), Alastair McLean, Han W. Yeom, Prof. Falco P. Netzer und Lucia Vitali (Si(111)/In), Prof. J. Pollmann (Si(001)-(2x1)-H). Bei den in dieser Arbeit nicht ausführlich diskutierten Untersuchungen an Au_3Cu- und Cu_3Au-Proben besteht eine gute Zusammenarbeit mit Gerald Eckstein, sowie bei den Untersuchungen an GaAs(001) mit Jörg Zegenhagen, Gerhard Scherb und Jörg Ziegler.

Meinen Eltern, Ursel und Günter Bunk, danke ich für die persönliche und finanzielle Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung. Carola Gosch danke ich für ihre liebevolle Unterstützung – ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.