

# Kapitel 3

## Meßmethoden

In diesem Kapitel werden die vorwiegend verwendeten Meßmethoden Photoelektronenspektroskopie (PES) und Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction, LEED) skizziert. Nach allen MBE-Experimenten wurden diese in-situ Methoden zur Analyse eingesetzt. Ihre Beschreibung orientiert sich an den Anwendungen der vorliegenden Arbeit. Teilaspekte, die zum Verständnis einzelner Experimente von Bedeutung sind, werden vertieft dargestellt. Für eine umfassendere Beschreibung dieser Methoden sei auf die Literatur zur Festkörper- und Oberflächenphysik verwiesen, an welche sich diese Darstellung anlehnt: Yu/Cardona [62], Ertl/Küppers [63] und Lüth [64]. Dasselbe gilt für die in wenigen Einzelfällen durchgeführten ex-situ Meßmethoden: Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM), Transmissionselektronenmikroskop (TEM), Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) und H-Tiefenprofilanalyse mit der  $^{15}\text{N}$ -Methode.

Die Oberflächenempfindlichkeit von LEED und PES ist abhängig von der freien Weglänge der Elektronen im Festkörper. Diese ist in Abbildung 3.1 gegen die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen.

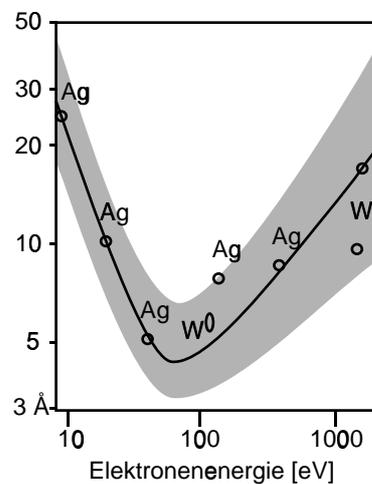


Abb. 3.1 Freie Weglänge von Elektronen im Festkörper als Funktion ihrer kinetischen Energie [65]

## 3.1 Photoelektronenspektroskopie

### 3.1.1 Meßprinzip

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) beruht auf der Emission von Elektronen aus einer Probe durch den äußeren Photoeffekt und die anschließende Analyse der kinetischen Energie der Elektronen. Die Spektren erhält man durch Auftragung der Zählrate (meist in willkürlichen Einheiten, w.E.) gegen die gemessene kinetische Energie  $E_{kin}$  (in eV) der Elektronen. Gebräuchlich ist auch, die kinetische Energie in Bindungsenergie  $E_B$  bezüglich des Ferminiveaus umzurechnen.

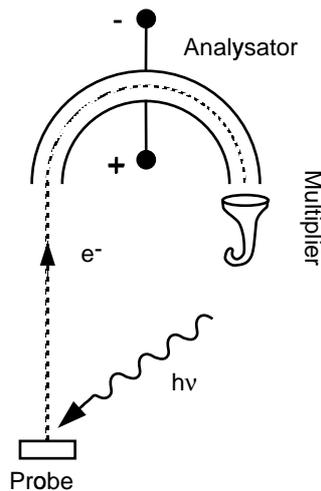


Abb. 3.2 Meßprinzip der PES

Die gemessene kinetische Energie der Elektronen  $E_{kin}$  hängt ab von der Anregungsenergie  $h\nu$  des monochromatischen Lichts, der Bindungsenergie  $E_B$  des Elektrons im Festkörper und von der Austrittsarbeit des Analysators  $\phi_A$ , einer Konstanten der Apparatur, nicht jedoch von der Austrittsarbeit der Probe  $\phi_P$ :

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_A. \quad (3.1)$$

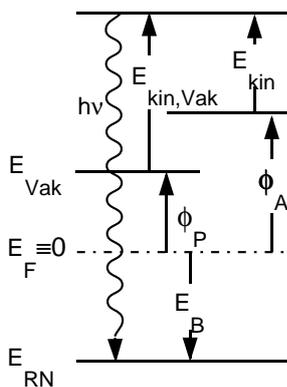


Abb. 3.3 Energetik des Anregungsprozesses

Probe und Analysator sind leitend verbunden. Das Fermi-niveau kann daher als Referenzniveau dienen. Die Energetik des Anregungsprozesses ist in Abbildung 3.3 skizziert. Zur Bestimmung der Bindungsenergie  $E_B$  bezüglich des Fermi-niveaus  $E_F$  wird die Konstante  $\phi_A$  durch Messung der Fermikante einer sauberen Goldprobe eliminiert. Die Bindungsenergieskala wird durch  $E_F \equiv 0$  festgelegt.

Nach Art der Lichtquelle unterscheidet man zwischen UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy), XPS (X-ray PS) und SXPS/SUPS (synchrotron induced XPS/UPS). Je energiereicher die Lichtquanten sind, um so „tiefer“ sieht man in die Schalenstruktur der Atome. Die Spektroskopie und Analyse von inneren Schalen (Rumpfniveaus) wird im zweiten Abschnitt (3.1.2) be-

schrieben, die Valenzbandspektroskopie im dritten (3.1.3). Man unterscheidet weiter nach Art der Analyse in winkelintegrierende und winkelauflösende Spektroskopie (ARUPS, angle resolved UPS). Bei ersterer werden die Elektronen, die in einem Kegel um die Probenormale emittiert werden, durch ein Linsensystem in den Analysator abgebildet. Winkelaufgelöste Spektren erfordern einen kleinen Akzeptanzwinkel und die Beweglichkeit von Probe oder Analysator bzw. winkelabbildende Analysatoren. Die Bestimmung der Valenzbandstruktur kristalliner Festkörper mit ARUPS ist im Abschnitt 3.1.4 skizziert. In Abschnitt 3.1.5 wird die experimentelle Bestimmung der elektronischen Bandanpassung mit PES beschrieben.

### 3.1.2 Rumpfniveauspektroskopie

Die am weitesten verbreitete Variante der PES ist XPS mit Anregung durch Mg- oder Al- $K_\alpha$  Strahlung. Die alternativ gebrauchte Bezeichnung „electron spectroscopy for chemical analysis“ (ESCA) bezieht sich auf die Anwendung zur Analyse der chemischen Zusammensetzung. Die hohe Energie und geringe Breite ( $\approx 0,8$  eV) von Mg- $K_\alpha$ - ( $h\nu=1253,6$  eV) und Al- $K_\alpha$  Strahlung ( $h\nu=1486,6$  eV) erlaubt die Anregung von Elektronen der äußeren Rumpfniveaus der Elemente in der Probe. Diese tauchen als charakteristische Linien im Spektrum auf und liefern durch ihr Intensitätsverhältnis bei bekanntem Wirkungsquerschnitt die chemische Zusammensetzung der Probe. Als Beispiel ist in Abbildung 3.4 ein mit Mg- $K_\alpha$ -Strahlung aufgenommenes XP-Spektrum gezeigt.

Die Form einer einzelnen Linie wird von unterschiedlichen Parametern bestimmt. Zunächst ist die experimentell gegebene Energieauflösung des Analysators und die Linienbreite der Anre-

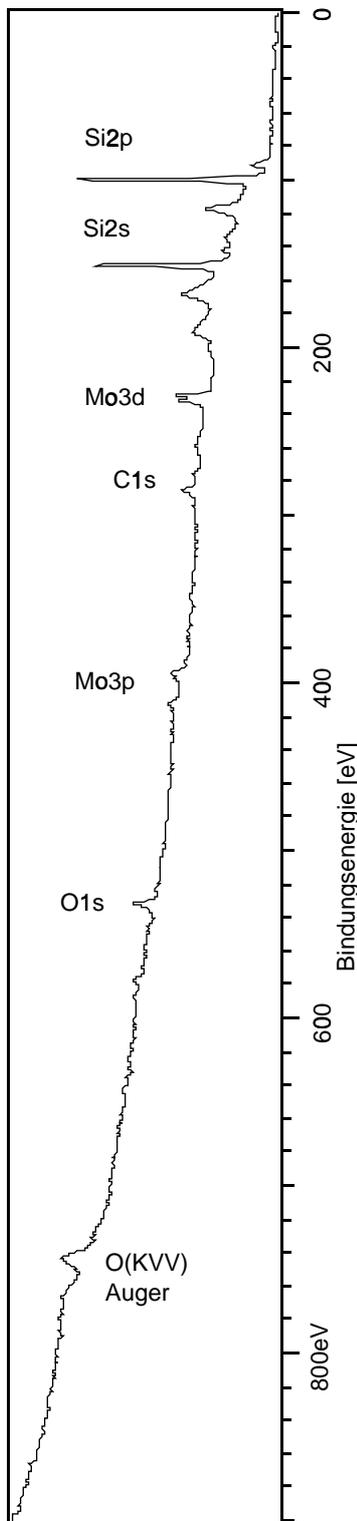


Abb. 3.4 Mg- $K_{\alpha}$  Spektrum von Si auf Mo Probenträger

gung entscheidend. Der Analysator erreicht optimale Auflösung bei minimaler Geschwindigkeit (Passenergie) der Elektronen ( $\Delta E/E$  ist konstant und entspricht  $\approx S/R$  mit S: Spaltbreite und R: Sphärenradius). Um die Auflösung über den gesamten Meßbereich konstant zu halten, werden die Elektronen vor Eintritt in den Analysator auf eine konstante Geschwindigkeit abgebremst. Da die bessere Auflösung mit Verlust an Intensität verbunden ist, lohnt sie sich nur bei entsprechender Schärfe der Anregungslinie. Röntgenquellen mit Monochromator oder Synchrotronquellen erreichen Linienbreiten  $\leq 100$  meV.

Bei optimierter Meßanordnung wird die physikalisch-chemisch bedingte Struktur der Linie sichtbar. Sie zeigt z.B. die Spin-Bahnaufspaltung welche die p,d,f... Linien in Dubletts separiert (vgl. Abb. 3.5). Das Intensitätsverhältnis seiner Komponenten ist proportional der Besetzung der Zustände nach Stellung des Elektronspins zum Bahndrehimpuls:

$$(2(\ell + \frac{1}{2}) + 1) : (2(\ell - \frac{1}{2}) + 1) = (\ell + 1) : \ell. \quad (3.2)$$

Die Angabe der Bindungsenergie eines Dubletts bezieht sich der Konvention folgend auf den Anteil mit dem höheren Drehimpuls  $j = \ell + \frac{1}{2}$  (z.B.  $\text{Se}3d \equiv \text{Se}3d_{\frac{5}{2}}$ ).

Die Bindungsenergie einer Linie hängt von dem Ladungszustand des zugehörigen Atoms und seiner Umgebung (Madelung Potential) ab. In unterschiedlichen Bindungsverhältnissen ist die Linie im Spektrum folglich „chemisch verschoben“. Die chemische Verschiebung kann einige eV betragen. Ist die unterschiedliche chemische Umgebung durch die gebrochenen Bindungen bzw. eine Rekonstruktion der kristallinen Oberfläche bedingt, spricht man von „surface core-level shifts“ (SCLS). Mit SXPS lassen sich einschließlich der Volumenkomponente 6 Si2p-Linien der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche unterscheiden und verschiedenen La-

dungszuständen zuordnen [66].

Die praktische Auswertung der Spektren erfolgt durch eine standardisierte Prozedur. Zunächst wird der Untergrund abgezogen. Dieser besteht neben elektronischem Rauschen, vor allem aus inelastisch gestreuten Sekundärelektronen. Deren Anzahl in einem Energiebereich ist in etwa proportional zur Menge der angeregten Elektronen höherer Energie. Der Untergrund ist folglich bei hohen kinetischen Energien gering und steigt bei jeder Linie stufenförmig an. Bei XPS-Linien wird dementsprechend ein stufenförmiger, zur Intensität proportionaler Untergrund abgezogen [67, 68]. Bei SXPS Messungen sind die Linien oft in Ausläufern des parabelförmigen Sekundärelektronenhügels, und können daher besser mit Polynomen 2.-4. Grades abgezogen werden. Nach Abzug des Untergrundes werden dann eine oder mehrere Gauß-Lorenz-Kurven an die Linien angepaßt („angefittet“). Das ist in Abbildung 3.5 am Beispiel eines Se3d Niveaus mit Spin-Bahn-Aufspaltung gezeigt. Die Fitkurven der einzelnen Gauß-Lorenz-Kurven und ihre Summe sind als feine Linien in das gemessene Spektrum eingezeichnet. Die rechenintensive Faltung der Gauß- und Lorenz-Anteile wurde durch eine vereinfachte Linienform nach Kojima et al. [69] ersetzt:

$$I(E) = I_0 \left( \left( 1 + \frac{4M(E - E_0)^2}{\Gamma^2} \right) \exp \frac{(1 - M) 4 \ln(2) (E - E_0)^2}{\Gamma^2} \right)^{-1}. \quad (3.3)$$

Jede Gauß-Lorenz-Kurve hat 5 Fitparameter: Bindungsenergie  $E$ , Intensität  $I(E)$ , Halbwertsbreite  $\Gamma$ , Asymmetrie  $\alpha$  und Gauß-Lorenz-Verhältnis  $M$  ( $M = 1$ : reine Lorenzkurve;  $M = 0$ : reine Gaußkurve). Mit der Asymmetrie, die bei Metallen auftritt, wird die inelastische Streuung aufgrund möglicher Anregungen von Elektronen am Fermi-niveau berücksichtigt. Dafür wird  $E - E_0$

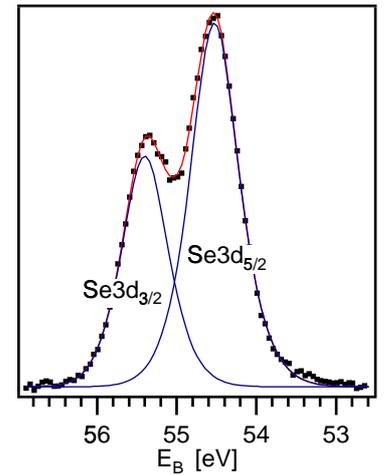


Abb. 3.5 Se3d-Dublett mit SXPS bei  $h\nu = 80$  eV aufgenommen

in Gleichung 3.3 durch 3.4 ersetzt:

$$\frac{E - E_0}{1 + \alpha(E - E_0/\Gamma)}. \quad (3.4)$$

Müssen mehrere Kurven angepaßt werden, reduziert sich die Anzahl der frei variierenden Parameter erheblich. In einem Spin-Bahn-aufgespaltenen Dublett ist die Halbwertsbreite, das Gauß-Lorenz-Verhältnis und die Asymmetrie für beide Anteile in der Regel gleich und das Intensitätsverhältnis folgt näherungsweise Gleichung 3.2. Zwei chemisch verschobene Dubletts eines Niveaus haben dieselbe Energieaufspaltung. Publierte Werte für Spin-Bahnaufspaltung und Intensitätsverhältnis sowie für bestimmte chemische Verschiebungen, z.B. die chemische Verschiebung der Si2p-Linie durch Bindungen zu Se:  $\Delta E_B^{Si2p}(Si-Se_x) = x \cdot 0,53eV$  [70], wurden bei der Anpassung fixiert. Dadurch sind gezielt chemische Verschiebungen herauszufitten. Befindet sich nur Selen auf der Siliziumoberfläche, können die einzelnen Anteile der SiSe<sub>x</sub>-Bindungen dadurch auch aus einer unstrukturierten Schulter des Si2p-Niveaus bestimmt werden. Konnte nicht auf bekannte Werte zurückgegriffen werden, z.B. für Ga3d/Se3d in GaSe, wurden charakteristische Größen an einigen Einkristallen gemessen und daraus ein Mittelwert bestimmt.

### 3.1.3 Valenzbandspektroskopie

Durch die Wechselwirkung der äußeren Elektronenhüllen sind die ortsgebundenen Einzelzustände in eine delokalisierte Bandstruktur aufgelöst. Die Bänder können näherungsweise als Zustände eines Elektronengases im periodischen Potential der Atomrümpfe beschrieben werden. Sie sind dadurch charakteristisch für den jeweiligen Kristall. Mit UPS (UV-PES) werden Elektronen aus den Zuständen des Valenzbandes angeregt. Das Valenzbandspek-

trum (s. z.B. Abb. 3.6) zeigt demzufolge für die saubere Kristalloberfläche ein typisches Linienmuster. Durch den Vergleich der Valenzbandspektren z.B. von GaSe-Einkristallen und GaSe-Filmen kann daher, bei guter Übereinstimmung des Linienmusters, das Filmmaterial als GaSe identifiziert werden.

Als Lichtquelle für UPS wird häufig eine Heliumlampe verwendet. Die HeI ( $h\nu = 21,22$ ) und HeII ( $h\nu = 40,82$ ) Linien sind äußerst schmal ( $\approx 1$  meV).

Die Valenzbandspektren von Halbleiteroberflächen geben eine Reihe weiterer Informationen. Direkt zugänglich ist die Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke. Die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums (d.h. ihr Abstand zum Fermi-niveau)  $E_{VB}$  wird durch Extrapolation aus dem Schnittpunkt zweier Geraden entlang der Valenzbandkante und dem Untergrund bestimmt (s. Abb. 3.7). Im Zustand flacher Bänder an der Oberfläche läßt sich daraus die Dotierung abschätzen. Umgekehrt kann bei bekannter Dotierung eine Bandverbiegung an der Oberfläche bestimmt werden.

Die Austrittsarbeit der Probe  $\phi_P$  und die Ionisationsenergie  $I$  können ebenfalls aus dem UP-Spektrum bestimmt werden. Durch Anlegen einer kleinen negativen Biasspannung zwischen Probe und Analysator werden auch die Elektronen gemessen, die nach Verlassen des Festkörpers keine kinetische Energie haben. Bei höherer Bindungsenergie steigt die Zählrate durch inelastisch gestreute Elektronen an und bricht dann bei  $E_{Sk}$  an Sekundärelektronenkante ab.  $E_{Sk}$  entspricht also Elektronen, die gerade genug Energie haben, um den Festkörper zu verlassen. Die Austrittsarbeit  $\phi_P$  der Probe ergibt sich aus der Bindungsenergie der Sekundärelektronenkante zu:

$$\phi_P = E_{Sk} - h\nu \quad (3.5)$$

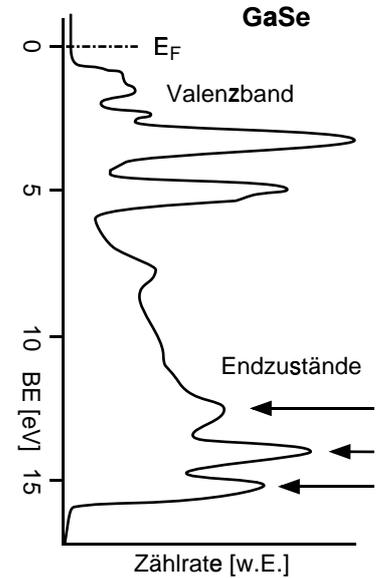


Abb. 3.6 GaSe Valenzband

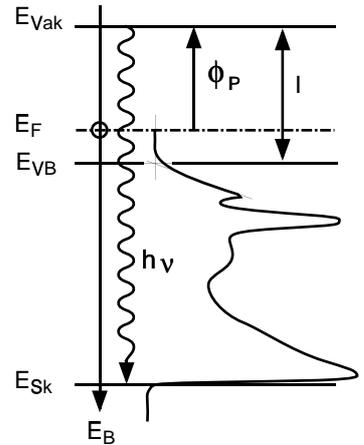


Abb. 3.7 Bestimmung der Austrittsarbeit und Ionisationsenergie durch die Sekundärkante

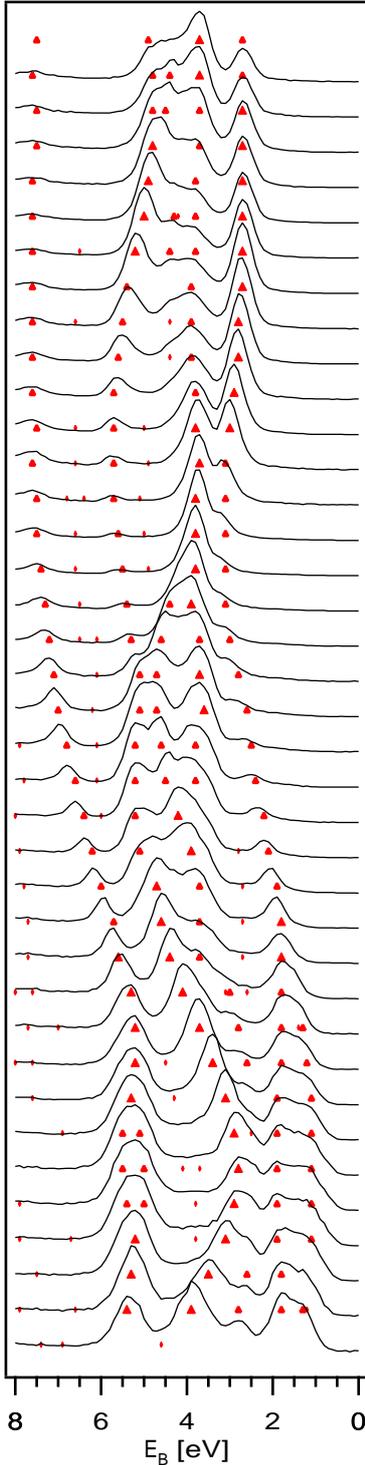


Abb. 3.8 Winkelaufgelöste Valenzbandspektren von GaSe ( $\Gamma$ -K-M)

$\phi_P$  ist wie  $E_{VB}$  auf das Ferminiveau bezogen und dadurch im Halbleiter von dessen Lage in der Bandlücke abhängig. Die Addition der beiden ist jedoch eine unabhängige Materialkonstante, die Ionisationsenergie  $I$ .

Die Sekundärelektronen können unbesetzte Leitungsbandzustände füllen. Unter Umständen erreichen sie dort so hohe Zustandsdichten, daß sie im Spektrum sichtbar werden. Ihre Energien sind hoch genug, um die Austrittsarbeit zu überwinden und den Festkörper zu verlassen. Sie erscheinen im Spektrum einige eV unterhalb der Sekundärelektronenkante (s. Abb. 3.6). GaSe und Si(111):H zeigen solche sog. Endzustände (final states).

### 3.1.4 Bestimmung der Bandstruktur mit ARUPS

Modellhaft wird die Photoemission mit einem dreistufigen Prozeß beschrieben: Absorption und Anregung im Inneren, ballistischer Transport zur Oberfläche und Transmission durch die Oberfläche. Die Anregung führt danach zu einem Übergang eines Valenzelektrons in einen unbesetzten Leitungsbandzustand. Mit steigender Energie ähneln diese der parabelförmigen Dispersion von freien Elektronen. Mit diesem Modell kann die Verknüpfung von winkelaufgelösten UP-Spektren mit der Bandstruktur des kristallinen Festkörpers hergestellt werden.

Beim Durchgang durch die Oberfläche bleibt die Parallelkomponente des  $\mathbf{k}$ -Vektors  $\mathbf{k}_{\parallel}$  erhalten (Abb. 3.9). Wegen der Kristallsymmetrie gilt dies auch für Vielfache von  $\mathbf{k}_{\parallel}^i$  im Inneren mit den reziproken Gittervektoren der Oberfläche  $\mathbf{G}_{\parallel}$  :

$$\mathbf{k}_{\parallel}^a = \mathbf{k}_{\parallel}^i + \mathbf{G}_{\parallel}. \quad (3.6)$$

Der Anteil des  $\mathbf{k}$ -Vektors senkrecht zur Oberfläche ( $\mathbf{k}_{\perp}$ ) wird

durch den Potentialsprung beim Austritt verändert und ist daher unbestimmt.  $\mathbf{k}_{\parallel}$  läßt sich folgendermaßen bestimmen: Ein Spektrum im Winkel  $\Theta$  gegen die Probennormale aufgenommen, hat eine Linie bei  $E_{kin}$ , dann ist der Betrag von  $\mathbf{k}_{\parallel}$  :

$$|\mathbf{k}_{\parallel}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_{kin}} \cdot \sin \Theta. \quad (3.7)$$

Von besonderem Interesse ist die Dispersion in ausgewählten Richtungen hoher Symmetrie im  $\mathbf{k}$ -Raum. In der Brillouinzone des hexagonalen Kristallsystems (Abb. 3.10) ist das z.B. die Verbindung der Punkte  $\Gamma - M$ . Die Einstellung des Azimutwinkels  $\phi$  auf  $\Gamma - M$  läßt sich mit LEED leicht bewerkstelligen. Durch Messung vieler Spektren mit unterschiedlichem Winkel  $\Theta$  bei konstantem Polarwinkel  $\phi$  und Auftragung von  $E_{kin}$  aller Linien gegen  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , erhält man die übliche Darstellung der Bandstruktur. Wegen der Unbestimmtheit von  $\mathbf{k}_{\perp}$  entspricht sie aber nicht einer horizontalen Linie vom Zentrum zum Rand der Brillouinzone  $\Gamma - M$ , sondern ergibt Dispersionen irgendwo auf einer senkrechten Schnittfläche  $\Gamma - M - L - A$ .

Für Normalemission ( $\Gamma - A$ ) kann  $\mathbf{k}_{\perp}$  bis auf eine Konstante, das innere Potential  $V_0$  bestimmt werden:

$$|\mathbf{k}_{\perp}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_{kin} + V_0}. \quad (3.8)$$

Die Bandstruktur erhält man aus Spektren mit verschiedenen Anregungsenergien zwischen  $h\nu = 10 - 30$  eV.

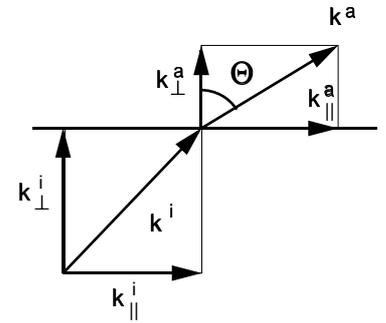


Abb. 3.9 Der  $\mathbf{k}$ -Vektor beim Durchgang durch die Festkörperoberfläche

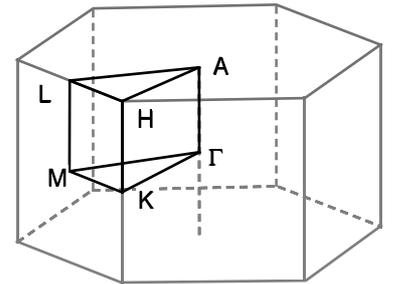


Abb. 3.10 Hexagonale Brillouinzone mit Punkten hoher Symmetrie

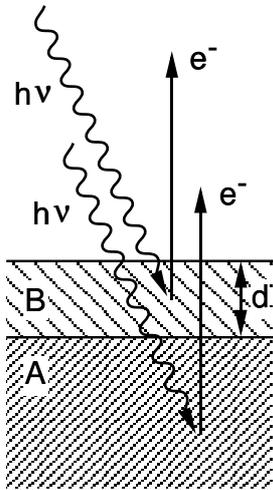


Abb. 3.11 PES an einer Heterogrenzfläche mit Beiträgen von beiden Halbleitern A und B

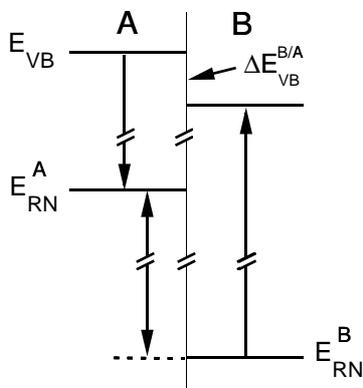


Abb. 3.12 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität

### 3.1.5 Bestimmung der Bandanpassung mit PES

In Kapitel 2 wurde die elektronische Bandanpassung von Halbleiterheteroübergängen beschrieben. Die experimentelle Bestimmung der Valenzbanddiskontinuitäten  $\Delta E_{VB}^{A/B}$  von zwei Halbleitern A und B ist mit PES möglich. Es müssen dazu unter Variation der Schichtdicke  $d$  Photoemissionsspektren der Heterostruktur aufgenommen werden, die gleichzeitig Informationen über beide Halbleiter (A und B) enthalten (s. Abb. 3.11).

Die Valenzbandkante von Substrat und Film ist zwar mit UPS unmittelbar zugänglich (s. Kap. 3.1.3), die zweifelsfreie Unterscheidung der jeweiligen Anteile von A und B in einem überlagerten Spektrum mit Anteilen von beiden Halbleitern ist jedoch nur in günstigen Ausnahmefällen möglich. In der Regel scheitert sie z.B. wenn die Breite der Valenzbandkanten in der Größenordnung der Diskontinuität ist.

Die Abstände vom Valenzbandmaximum zu den Rumpfniveaus (RN)  $\Delta E_{RN-VB}^A$  bzw.  $\Delta E_{RN-VB}^B$  sind in Material A und B jeweils konstant. Man kann diese Konstanz der Abstände  $\Delta E_{RN-VB}^{A,B}$  zur Bestimmung der Bandanpassung ausnützen. Der Valenzbandoffset von GaSe/Si kann z.B. über den gleichzeitig bei verschiedenen Dicken  $d$  der GaSe-Schicht bestimmten Abstand der Rumpfniveaus  $\Delta E_{Ga3p-Si2p}$  des Si2p und Ga3p-Niveaus bestimmt werden:

$$\Delta E_{VB}^{GaSe/Si} = \Delta E_{Si2p-VB}^{Si} + \Delta E_{Ga3p-Si2p} - \Delta E_{Ga3p-VB}^{GaSe}. \quad (3.9)$$

Für viele Halbleiter sind Werte für  $\Delta E_{RN-VB}$  in der Literatur zu finden, andernfalls können sie am Einkristall bestimmt werden.

## 3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

### 3.2.1 Einleitung

Die zweite, in dieser Arbeit standardmäßig eingesetzte Meßmethode ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (low energy electron diffraction, LEED). In der Einführung zur vdWE (Kap. 1.2.2) ist das LEED-Bild (Abb. 1.9) einer 2 Å dicken SnS<sub>2</sub>-Schicht auf MoS<sub>2</sub> abgebildet. Dieses Bild zeigt die Bedeutung von LEED für die MBE-Experimente: Die Kristallqualität und Orientierung des Films kann während des Aufwachsens überprüft werden. Mit PES kann die abgeschiedene Phase identifiziert werden. Daß der Film jedoch auch epitaktisch gewachsen ist, zeigt erst ein klares LEED-Bild.

Die Beugung findet im wesentlichen an der Oberfläche des Kristalls statt. Das Kristallvolumen spielt aufgrund der geringen Weglänge der Elektronen im niederen Energiebereich (s. Abb. 3.1) eine untergeordnete Rolle.

In den folgenden Abschnitten werden die Meßapparatur, die zweidimensionalen Beugungsbedingungen und der Einfluß geordneter Oberflächenphasen auf das LEED-Muster genauer beschrieben. Die Reflektionsbedingungen der Ebenengruppen (zweidimensionale Raumgruppen) sind in den „international tables for crystallography“ [14] (S. 82ff.) aufgelistet. Für einige Oberflächen, die in dieser Arbeit vorkommen, sind Auszüge daraus u.a. mit den reziproken Gittern, Netzebenen und Richtungen im Anhang wiedergegeben.

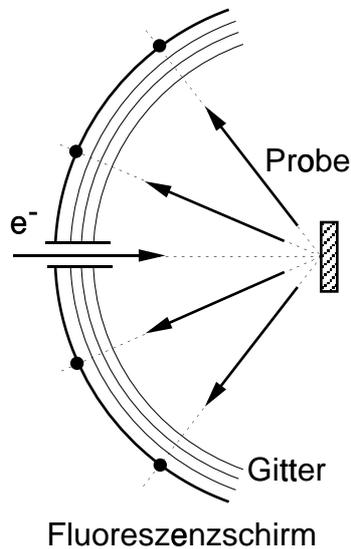


Abb. 3.13 Schema einer abbildenden LEED-Apparatur

### 3.2.2 LEED-Meßanordnung

Das verwendete LEED-System ist vom abbildenden Typ (Abb. 3.13). Die Probe befindet sich dabei im Zentrum einer Anordnung von sphärischen Metallgittern. Die auf die Probe einfallenden Elektronen haben eine zwischen 0-1000 eV frei wählbare kinetische Energie. Sie bewegen sich im UHV in dem feldfreien Raum zwischen dem inneren Gitter und der Probe auf diese zu und werden an ihr gestreut. Zwei weitere Gitter hinter dem ersten unterdrücken den unerwünschten Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen und beschleunigen die gebeugten Elektronen auf den Fluoreszenzschirm. Das Beugungsbild wird außerhalb der UHV-Kammer mit einer Digitalkamera aufgenommen.

Im Computer wird der Untergrund, in der Regel ein Bild bei kinetischer Energie 0 abgezogen, um störendes, durch Filamente im Inneren erzeugtes oder von außen eindringendes, Restlicht auszugleichen.

### 3.2.3 Beugung am Kristallgitter

Die de Brogliesche Gleichung gibt den Zusammenhang der Wellenlänge  $\lambda$  von Materiewellen und dem Teilchenimpuls  $p$ :

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (3.10)$$

Mit  $E_{kin}^{e^-}$  in eV ergibt sich die Wellenlänge zu

$$\lambda = \frac{12,3}{\sqrt{E_{kin}^e}} (\text{\AA}). \quad (3.11)$$

Im verwendeten Energiebereich zwischen 30 und 130 eV sind die Wellenlängen folglich 2,2-1,1 Å. Die Atome an der Oberfläche haben Abstände von etwa 3-5 Å. Wird ein monochromer Elektronenstrahl mit der Wellenlänge 1-2 Å an einem Kristallgitter



vektoren  $\mathbf{s}$  beide Lauegleichungen erfüllen:

$$\begin{aligned} h\lambda &= \mathbf{a} \cdot \mathbf{s} \\ k\lambda &= \mathbf{b} \cdot \mathbf{s} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Zur geometrischen Lösung der Gleichungen 3.15 konstruiert man für die zweite Achse  $\mathbf{b}$  die Ebenen  $k/|\mathbf{b}|$  analog zu  $\mathbf{a}$ . Die möglichen Lösungen sind die Schnittlinien der Ebenen. Die energieabhängigen Streuwinkel erhält man durch die Ewaldkugel mit Radius  $1/\lambda$ .

Die Schnittlinien der Ebenen im Abstand  $h/|\mathbf{a}|$  und  $k/|\mathbf{b}|$  durchstoßen die Streuebene in den Punkten des reziproken Gitters. Die sphärische Anordnung des Fluoreszenzschirms macht eine unverzerrte Abbildung des reziproken Gitters möglich.

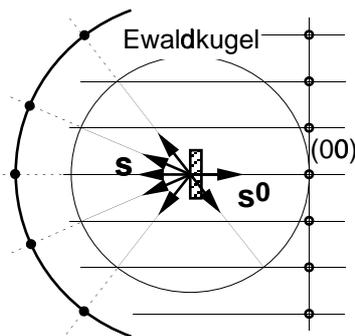


Abb. 3.17  
Ewaldkonstruktion

Analog zum dreidimensionalen sind Regeln für die Konstruktion des reziproken Gitters die folgenden: Sind  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  die Basisvektoren des Gitters, so steht der reziproke Vektor  $\mathbf{a}^*$  senkrecht auf  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{b}^*$  senkrecht auf  $\mathbf{a}$ . Die Länge der reziproken Vektoren folgt aus der Relation  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1$  bzw.  $\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1$ . Daraus ergeben sich die bekannten Eigenschaften des reziproken Gitters. Der Betrag eines Vektors des reziproken Gitters  $\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*$  ist der reziproke Netzebenenabstand:  $|\mathbf{g}| = 1/d_{hk}$ , zudem steht  $\mathbf{g}$  senkrecht auf der Netzebenenschar  $(hk)$ . Ein Skalarprodukt eines Gittervektors  $\mathbf{r} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}$  mit  $\mathbf{g}$  ist immer eine ganze Zahl und alle  $\lambda\mathbf{g}$  lösen die Lauegleichungen. Die Richtungen  $\mathbf{s}$ , die die Gleichungen (3.15) erfüllen, haben also eine Komponente  $\frac{1}{\lambda}\mathbf{s}_{\parallel} = \mathbf{g}$  parallel zur Oberfläche.

### 3.2.4 Rekonstruktion und Relaxation an Oberflächen

Wegen der Oberflächenempfindlichkeit von LEED, zeigt nur eine sehr saubere Probe ein definiertes Streumuster. Ungeordnete Bereiche erzeugen einen hellen Untergrund. Hinreichend saubere Proben können in der Regel nur durch Präparation im UHV erzeugt werden. Schichtgitterverbindungen zeigen, aufgrund ihrer nach Spalten sehr inerten Oberfläche, mitunter nach Tagen an Luft noch ein LEED-Bild. Ähnliches gilt für manche ex-situ chemisch vorbehandelte Flächen. Hier ist die Stabilität der Oberfläche aber meist auf wenige Minuten oder Stunden beschränkt. Konventionelle Halbleiter müssen im UHV gespalten werden. Das ist nur für wenige, niedrig indizierte Richtungen möglich. Bei GaAs z.B. nur in (110), bei Si in (111) Richtung. Andere Orientierungen können durch Heizen, eventuell kombiniert mit Sputtern oder durch Aufwachsen epitaktischer Filme unter UHV-Bedingungen, präpariert werden.

Durch die gebrochenen Bindungen sind die Volumenpositionen des Kristallgitters an der Kristalloberfläche meist nicht mehr die energetisch günstigsten. Die Atome der äußeren Lagen verändern dann ihre Position und nehmen die energetisch günstigere ein. In der Regel sind also die Atompositionen an der Oberfläche nicht identisch mit denen eines entsprechenden Schnittes durch das Kristallvolumen. Bleibt bei dieser Umordnung die Einheitszelle der Oberfläche bestehen, so spricht man von „Relaxation“. Ein Beispiel dafür, ist die durch Spalten präparierte GaAs(110) Oberfläche (Abb. 3.18). Obwohl die Arsen- und Galliumatome in der ersten und zweiten Lage ihre Volumenposition verlassen, bleibt die Ebenengruppe  $pm$  und die Abmessung der

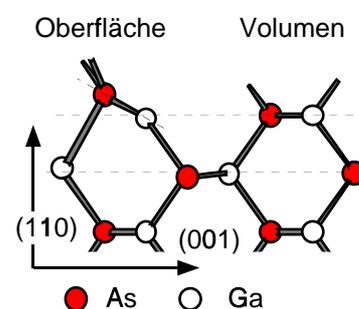


Abb. 3.18 Relaxation an der GaAs(110)-Oberfläche

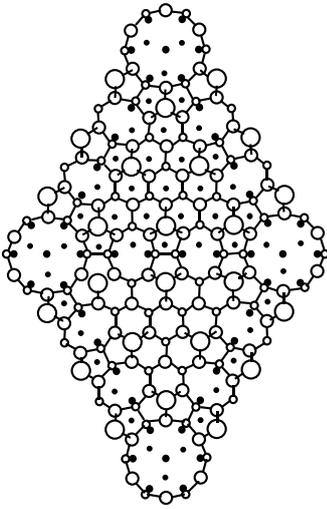


Abb. 3.19 DAS-Modell der Si(111)-7×7-Rekonstruktion

Einheitszelle erhalten und damit auch das LEED-Muster  $1 \times 1$ <sup>1</sup> rekonstruiert.

Die Umordnung der Oberflächenatome kann die Oberflächeneinheitszelle verändern. In diesem Fall spricht man von „Rekonstruktion“. Häufig ändern sich die Oberflächenstrukturen sehr weitgehend und bilden komplizierte Rekonstruktionen, die mehrere Lagen einbeziehen. Ein Beispiel dafür ist die Si(111)-7×7-Rekonstruktion. Die 25 Jahre andauernde Suche nach der Atomordnung dieser Rekonstruktion ist in Lifshits et al. [72] beschrieben. Das letztlich allgemein anerkannte Modell von Takayanagi et al. [73] beschreibt die Si(111)-7×7-Rekonstruktion mit Dimeren, Adatomen und Stapelfehlern (DAS-Modell, Abb. 3.19).

### 3.2.5 Reziproke Gitter von Oberflächen

Das LEED-Bild ist ein unverzerrtes Abbild des reziproken Gitters (s.o.). Die reziproken Oberflächengitter von GaAs(110) und GaSe(001), die zum Verständnis einiger LEED-Bilder dieser Arbeit von Bedeutung sind, sollen im folgenden als Beispiele konstruiert werden. Sie sind außerdem mit weiteren Informationen im Anhang zu finden.

Ein Einheitsvektor der GaAs(110) Oberfläche fällt mit dem Einheitsvektor  $\mathbf{c}_{Vol}$  des Volumens zusammen. Der andere liegt in  $[1\bar{1}0]$  Richtung, also auf der Grundflächendiagonalen einer GaAs Einheitszelle. Aufgrund der Flächenzentrierung der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  ist der entsprechende Einheitsvektor der Oberfläche halb so lang. Folgt man der Konvention, den kürzeren Vektor mit  $\mathbf{a}$

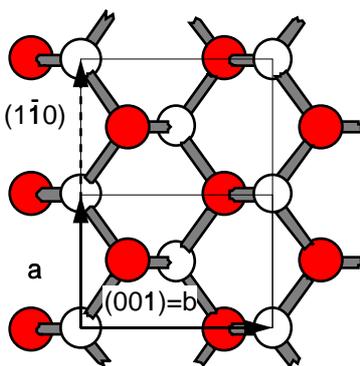


Abb. 3.20 Blick auf die GaAs(110)-Fläche mit der Oberflächeneinheitszelle ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ).

<sup>1</sup> $1 \times 1$  Bezeichnet die Oberflächenrekonstruktion in der üblichen Nomenklatur nach Wood [71]. Diese gibt die Verhältnisse der rekonstruierten zu den unrekonstruierten Einheitszellenbasisvektoren der Oberfläche an:  $|\mathbf{a}_r|/|\mathbf{a}| \times |\mathbf{b}_r|/|\mathbf{b}|$ . Liegen  $\mathbf{a}_r$  und  $\mathbf{a}$  nicht aufeinander, wird zusätzlich der Winkel mit vorangestelltem „R“ angegeben.

zu bezeichnen, so entspricht der dreidimensionale  $\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$  Vektor dem Oberflächeneinheitsvektor  $\mathbf{a}$ , und  $\mathbf{b}$  ist identisch mit  $\mathbf{c}_{Vol}$  (Abb. 3.20). Letzterer hat die Länge der GaAs Gitterkonstanten  $5,65 \text{ \AA}$  und  $\mathbf{a}$  ist  $3,99 \text{ \AA}$  lang. Die reziproken Vektoren  $\mathbf{a}^*$  und  $\mathbf{b}^*$  sind nun einfach zu konstruieren. Sie haben die gleiche Richtung wie der entsprechende Realraumvektor und die reziproke Länge:  $|\mathbf{a}^*| = 0,25 \text{ \AA}^{-1}$  und  $|\mathbf{b}^*| = 0,177 \text{ \AA}^{-1}$ . Die reziproken Gitter der (110) Oberfläche und des Volumens sind nicht trivial d.h. durch bloßes Weglassen der dritten Komponente ineinander überführbar. Aus einem Reflex der (110)-Fläche in Volumenindizierung:  $h\bar{h}l$  wird  $hl$ ,  $h$  entspricht jedoch jeweils einem anderen reziproken Gittervektor. Der Bezug zu den Richtungen des Kristallvolumens geht dadurch verloren. Deshalb sind die Indizierungen in dieser Arbeit dreidimensional gewählt.

Im Falle der GaSe(001)-Oberfläche ist dies unerheblich. Die Gittervektoren  $\mathbf{a}_{Vol}$  und  $\mathbf{b}_{Vol}$  liegen in der Streuebene, und der Übergang zu den Oberflächenvektoren erfolgt trivial durch Weglassen der  $\mathbf{c}$ -Achse (aus  $hkl$  wird  $hk$  und  $hk$  ist in beiden Fällen identisch). Zwischen  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  ist der Winkel  $120^\circ$ . Da  $\mathbf{a}^*$  senkrecht auf  $\mathbf{b}$  steht ist  $\mathbf{a}^*$  gegen  $\mathbf{a}$  um  $30^\circ$  in Richtung  $\mathbf{b}$  gedreht. Das Gleiche gilt für  $\mathbf{b}^*$ . Ihre Länge ist  $|\mathbf{a}^*| = |\mathbf{b}^*| = \frac{1}{|\mathbf{a}| \cos(30^\circ)} = \frac{1}{d_{10}}$ .

### 3.2.6 Mehrfachstreuung

Bisher wurde nur der Fall von Streuung an einer idealen, rein zweidimensionalen Oberflächenstruktur beschrieben. Wenn aber auf der Substratoberfläche ein Material abgeschieden wird, welches eine andere Struktur hat, so kann Mehrfachstreuung auftreten, z.B. indem die am Substrat gestreute Welle nochmals am aufgewachsenen Film gestreut wird. Dieser muß dazu natürlich

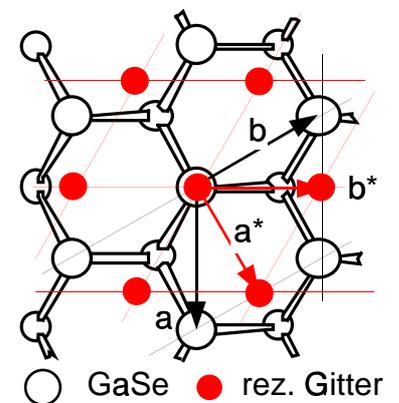


Abb. 3.21 GaSe(001) Oberfläche mit Konstruktion des reziproken Gitters (in Einheiten von  $\mathbf{a}$ )

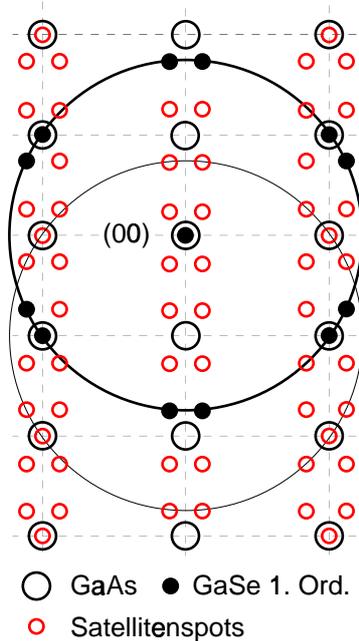


Abb. 3.22 Das effektive reziproke Gitter des Systems GaSe/GaAs(110)

hinreichend dünn sein. In diesem Fall addieren sich die reziproken Gitter der beiden Strukturen zu einem „effektiven reziproken Gitter“. Zusätzliche Reflexe erscheinen im Bild an Stellen wo Linearkombinationen von Vektoren beider Gitter nicht in Gitterpunkten des einen oder anderen Gitters enden. Ist ein Gittervektor des Films  $\mathbf{a}_F$  ein ganzzahliges Vielfaches des Substratvektors  $\mathbf{a}_S$  mit nicht zu großer Periode, so fallen die zusätzlichen, mitunter auch als „Satellitenspots“ benannten Bildpunkte, mit den normalen zusammen. Nur wenn die Strukturen inkommensurabel sind oder die Periode sehr groß ist, können sie sichtbar werden. Die Mehrfachstreuung ist z.B. in Ertl/Küppers [63] am Beispiel Xe/Pd(100) [41] beschrieben.

Die Bedingungen für Mehrfachstreuung sind z.B. für die Heterostruktur GaSe(001)/GaAs(110), die im Abschnitt 6.1 beschrieben wird, erfüllt. Sie zeigt Satellitenspots. Das effektive reziproke Gitter dieses Systems ist nach der oben beschriebenen Konstruktion der einzelnen reziproken Gitter direkt anzugeben, wenn die Epitaxiebeziehungen, d.h. die Orientierung des Films zum Substrat, bekannt ist. Diese wurden mit LEED bestimmt und lauten für die Nukleation  $[11]_{GaAs} \parallel [10]_{GaSe}$ . Die Beschreibung wird etwas komplizierter, da zwei Orientierungen von GaSe die Beziehung erfüllen. Die zwei Domänen sind um  $10,52^\circ$  gegeneinander verdreht. Das effektive reziproke Gitter ist eine Linearkombination der drei Strukturen. Abbildung 3.22 zeigt davon nur die Gitterpunkte (Reflexe) der 10-Netzebenen erster Ordnung von GaSe, vervielfältigt mit den reziproken GaAs(110)-Gittervektoren.