

Kapitel 6

Van der Waals-Xenotaxie

Der Begriff van der Waals-Xenotaxie (vdWX) wurde in Kapitel 1.2.4 definiert. In diesem Kapitel werden drei vdWX-Systeme im einzelnen vorgestellt. Die folgenden Abschnitte beschreiben die Experimente zur Abscheidung von GaSe auf GaAs(110), Si(110) und Si(001). Die Experimente zeigen alle das erstaunliche Ergebnis, daß epitaktisches Wachstum kristalliner GaSe-Schichten auch auf Oberflächen mit nicht hexagonaler bzw. trigonaler Symmetrie möglich ist. Die Ausbildung einer van der Waals-artigen Terminierung der Substratoberfläche scheint die notwendige Voraussetzung dafür zu sein.

Die Diskussion der Epitaxierelationen der unterschiedlichen Kristallsysteme bringt eine verwirrende Vielzahl von Richtungen, reziproken Gittervektoren und Netzebenen mit sich. Zur besseren Orientierung sind die gebräuchlichen Indizierungen, die Auslöschungen, die Netzebenen usw. im Anhang in die Oberflächen eingezeichnet.

6.1 GaSe/GaAs(110)

6.1.1 Die Reaktion von Selen mit GaAs

Selen und seine Reaktionen mit GaAs wurden vielfach untersucht [102–107]. Selen verdrängt bei Temperaturen von einigen hundert Grad oberhalb Raumtemperatur Arsen aus der Oberflächenregion und wird dort eingebaut. Das Ausmaß dieser Reaktion hängt sowohl von der Orientierung der Oberfläche als auch von

der Temperatur ab [108–110]. Ein Grund für das Interesse an dieser Reaktion ist die passivierende Wirkung von Selen, die die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche verbessert [111,112]. Ein weiterer Grund sind die zahlreichen Heterosysteme mit Selenverbindungen, die auf unterschiedlichen GaAs Flächen präpariert wurden. Die meisten Autoren weisen explizit auf die Ausbildung einer Ga_2Se_3 -Zwischenschicht hin. Ein großer Teil der Veröffentlichungen befaßt sich mit der Grenzfläche $\text{ZnSe}/\text{GaAs}(100)$ [113–119] und $\text{ZnSe}/\text{GaAs}(110)$ [120, 121] oder beiden [110, 122, 123]. $\text{GaSe}/\text{GaAs}(100)$ wurde ebenfalls präpariert. Es wächst zumeist parallel zur Oberfläche, d.h. mit der GaSe c-Achse senkrecht zum Substrat [45, 46] und in einigen Fällen unter Ausbildung einer definierten Epitaxierelation [47–49]. Es können aber auch andere Orientierungen zum Substrat erzeugt werden [124, 125]. Die HRTEM Aufnahmen von Dai et al. [48, 49] bestätigen die Bildung einer Ga_2Se_3 Zwischenschicht auch für die $\text{GaSe}/\text{GaAs}(100)$ -Grenzfläche. Im Gegensatz dazu, scheint sich auf den (111)-Flächen von GaAs kein Ga_2Se_3 zu bilden [126–132].

Ga_2Se_3 hat eine Zinkblende-Defektstruktur mit $1/3$ Ga-Leerstellen. Die α -Form wurde 1949 von Hahn und Klinger [134] untersucht. Sie ist bei Raumtemperatur metastabil und die Fehlstellen sind ungeordnet. Die Zinkblende-Gitterkonstante ist mit $a_{\text{Ga}_2\text{Se}_3} = 5,41 \text{ \AA}$ sehr ähnlich wie die von Silizium ($a_{\text{Si}} = 5,43$). In der stabilen β -Form sind die Fehlstellen geordnet [133, 135, 136]. Die Überstrukturzelle hat die monokline Raumgruppe Cc . Sie ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Die a- und c-Achse entsprechen im Zinkblendegitter etwa den $\langle 112 \rangle$ -, die b-Achse den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Die Anordnung der Fehlstellen wurde 1959 von Woolley et. al vorgeschlagen [137]. Die Gitterfehlانpassung zu GaAs ist -4%. Für dünne Ga_2Se_3 -Schichten wurden dagegen auch Werte um -2% bestimmt [138]. Die Ordnung der Fehlstellen kann in den Grenzschichten ebenfalls eine andere sein als im Einkristall [48, 116, 117].

Tu und Kahn [120, 123] fanden nach ausgedehntem Tempern von ZnSe auf GaAs(110) eine Zn-freie, hexagonale Oberflächenrekonstruktion. Die Autoren mutmassen, daß es sich dabei um eine Wurtzitmodifikation von Ga_2Se_3 handelt, die als Hochtemperaturphase von Ga_2S_3 existiert und als solche in Wyckoff [139] aufgeführt ist. Diese Hochtemperaturphase wurde von Hahn [134] entdeckt. Hahn

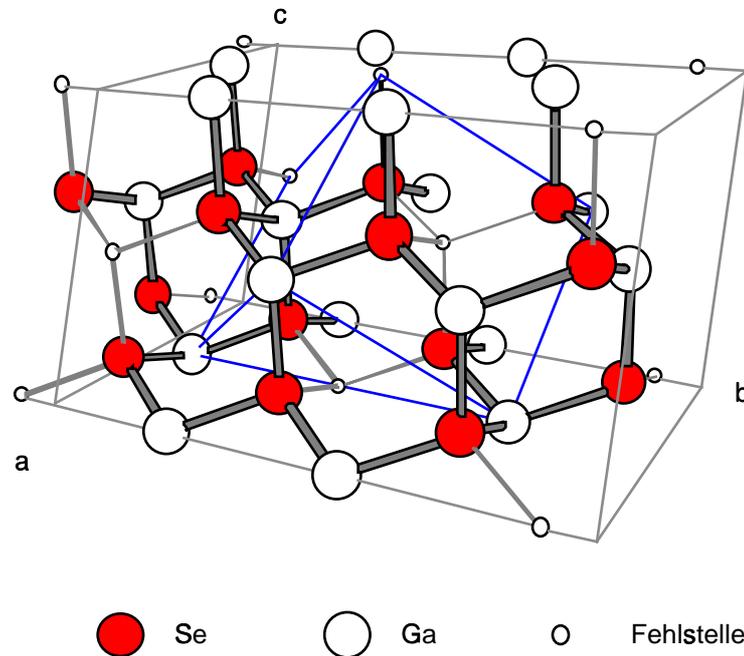


Abbildung 6.1: Die Überstrukturzelle von β -Ga₂Se₃ nach Lübberts [133]. Ein Teil der kubischen Einheitszelle und die fehlenden Bindungen sind zur besseren Orientierung skizziert.

beschreibt jedoch in derselben Veröffentlichung [134] seine vergeblichen Versuche, die Wurtzitmodifikation auch für Ga₂Se₃ zu erzeugen. Becker [140] berichtet von einer „sehr instabilen Hochdruck-Phase“ mit romboedrischer Kristallstruktur, die beim Tempern von CdGa₂Se₄ und ZnGa₂Se₄ entstanden ist. Weitere Anhaltspunkte für die Existenz einer Wurtzitmodifikation waren in der Literatur zu Ga₂Se₃ nicht zu finden. Leider sind die Gitterkonstanten der hexagonalen Oberflächenphase in [120,123] nicht angegeben. Es läßt sich nicht ausschließen, daß es sich bei ihr um GaSe handelte.

Im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Reaktionen sei an dieser Stelle ein Ergebnis vorweggenommen, um die anschließende Diskussion zu vereinfachen. Für die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente kann jedenfalls eine Wurtzitmodifikation von Ga₂Se₃ ausgeschlossen werden. Die Oberflächengitterkonstanten

können mit $\approx 1\%$ Genauigkeit aus den LEED-Bildern bestimmt werden. Die GaSe-*c*-Achse wurde ex-situ mit XRD eindeutig bestätigt. Das entsprechende Diffraktogramm ist in Abbildung 6.2 gezeigt und mit Einkristallwerten von Kuhn et al. [16] verglichen. Eine zusätzliche Bestätigung sind die SXPS-Daten, die im Abschnitt 6.1.4 behandelt werden, insbesondere sind die Valenzbandspektren der Schichten denen von GaSe-Einkristallen sehr ähnlich.

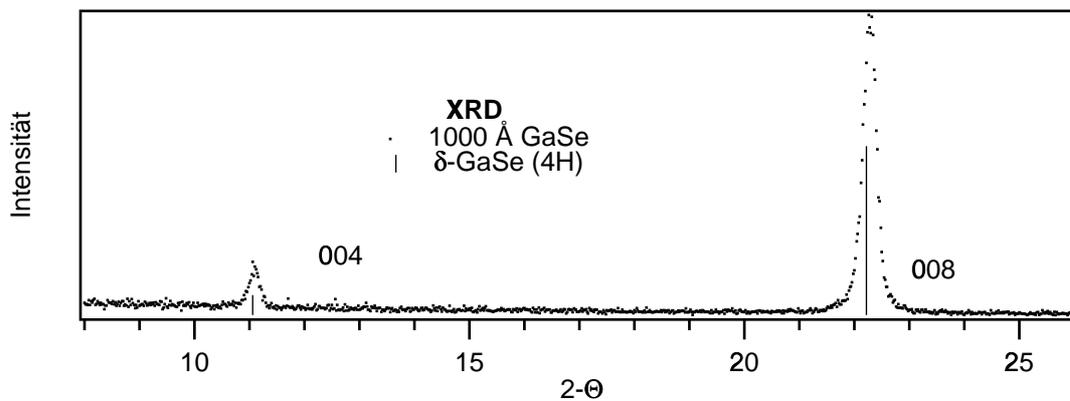


Abbildung 6.2: XRD von nominell 1000 Å GaSe/GaAs(110) im Vergleich mit Einkristallwerten von δ -GaSe [16]

6.1.2 Experimentelles

Die Experimente wurden am TGM-7 Strahlrohr bei BESSY durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Die GaAs(110)-Oberfläche wurde durch Spalten im UHV präpariert. Die würfelförmigen GaAs-Einkristalle mit Kantenlängen von 4-5 mm mußten dazu auf heizbare Probenträger aufgeklemmt werden. Mit einer Spaltzange in der UHV-Kammer konnte ein Teil der Probe abgespalten werden (Abb. 6.3). Zur Verbesserung der Wärmeleitung wurde die Probe zusätzlich mit Indium angelötet. Dadurch wurden auch chemische Reaktionen mit dem Cu-Probenträger verhindert.

Bei geringen Bedeckungen waren oft mehrere unterschiedliche LEED-Muster der einzelnen Stadien des Filmwachstums an verschiedenen Stellen der Probe zu beob-

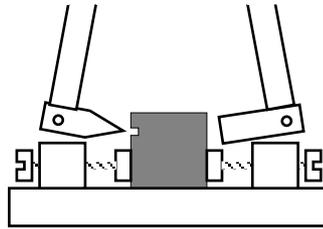


Abbildung 6.3: Klemmvorrichtung für den GaAs-Kristall (Probe: dunkel)

achten. Am Rand der Probe liefen die Nukleations- und Wachstumsprozesse schneller ab als in der Probenmitte. Zwei Faktoren können dies bewirken: einerseits ist die Höhe der Probe nach Spalten 2-3 mm, so daß Strahlungsverluste an den Seiten und Ecken einen Temperaturgradienten verursachen könnten. Andererseits kann die größere Stufendichte an den Bruchkanten der Probe die Nukleation dort wesentlich beschleunigen. Alle Bereiche durchliefen aber, wenn auch in unterschiedlicher Geschwindigkeit, dieselbe Sequenz von Mustern. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die zu beschreibenden Prozesse in allen Bereichen der Probe die gleichen waren. Die Angabe von nomineller Bedeckung ist in diesem Fall jedoch irreführend und wird daher in der Beschreibung der Experimente weitgehend vermieden. Im Nukleationsstadium (bis nominell 90 \AA !) wird stattdessen die Schichtdicke aufgrund der in den LEED-Bildern auftauchenden Mehrfachstreuung abgeschätzt. Die gezeigten Aufnahmen wurden mit 59 eV kinetischer Energie der Elektronen gemacht. Die mittlere freie Weglänge im Festkörper ist bei dieser Energie $\approx 5 \text{ \AA}$. Eine Schicht GaSe ist $7,9 \text{ \AA}$ hoch. Die Bedingungen für Mehrfachstreuung sind daher nur für die erste Monolage erfüllt.

Das Synchrotronlicht wurde auf einen glatten Bereich in der Probenmitte justiert. Das hat zur Folge, daß die PES-Spektren nur mit dem LEED-Bild der jeweils geringsten Bedeckung übereinstimmen.

Eine zusätzliche Kontrollmessung der Proben temperatur durch einen Edelstahlklotz mit einem zweiten, auf der Stahlprobe angeschweißten Thermoelement, lieferte eine Korrektur zu dem am Probenhalter angebrachten Thermoelement. Die erreichte

Genauigkeit war dadurch besser als $\pm 15^\circ\text{C}$. Um eine definierte Substrattemperatur von 450°C auf der nach dem Spalten 2-3 mm hohen Probe zu erreichen, wurde die Probe erst 20 min nach dem Aufstecken auf den mit konstantem Strom beheizten Probenmanipulator beschichtet. Im ersten Bedampfungsschritt wurde Se aus einer separaten Quelle und in den darauffolgenden GaSe aus einer weiteren Quelle gedampft. Alle Präparationsschritte wurden mit Photoemission und LEED charakterisiert. Es wurden 7 Experimente mit GaAs(110) durchgeführt. Es wurde dabei mehrfach die gleiche Folge von LEED-Bildern gewonnen.

6.1.3 Epitaxierelationen der Keime und der geschlossenen Schicht

Die Abbildung 6.4 zeigt eine Serie von LEED-Bildern, beginnend mit dem im Vakuum gespaltenen Substrat, über einige Stadien der Keimbildung bis zum geschlossenen Film mit nominell 1000 \AA Dicke. Die Schichtdicke ist aufgrund der Mehrfachstreuung abgeschätzt (s.o. Kap. 6.1.2). Als zweites Bild (6.4 b) ist die bekannte 1×2 -Rekonstruktion nach der Se-Abscheidung von einigen Monolagen bei der GaSe Wachstumstemperatur 450°C abgebildet. Dieser Schritt wurde eingefügt, um die unvermeidliche Grenzflächenreaktion mit Selen gesondert beobachten zu können, ohne durch zusätzliches Gallium zur möglichen Bildung von Ga_2Se_3 beizutragen. Die Se-induzierte 1×2 -Rekonstruktion ist bereits von Tu und Kahn [120] gezeigt worden. Sie entspricht einer Verdoppelung der Oberflächeneinheit zelle in Richtung der **c**-Achse von GaAs, die in der Substratoberfläche liegt.

Nach der Selenbehandlung wurden nominell 50 \AA GaSe abgeschieden, ohne daß ein klares, GaSe zuzuordnendes Beugungsmuster beobachtet wurde (Abb. 6.4 c)). Was in dieser Phase an Gallium- und Selenmolekülen haften geblieben ist, kann lediglich zur Ausbildung der Grenzflächenphase beigetragen haben. Die 1×2 -Rekonstruktion geht dabei verloren. Das LEED-Bild war in dieser Phase keiner einzelnen Rekonstruktion zuzuordnen, was auf die in diesem Stadium des Experimentes vorliegende Oberflächeninhomogenität schließen läßt.

Ein klares Bild der Substrat 1×1 -Rekonstruktion zeigt sich erst nach diesem

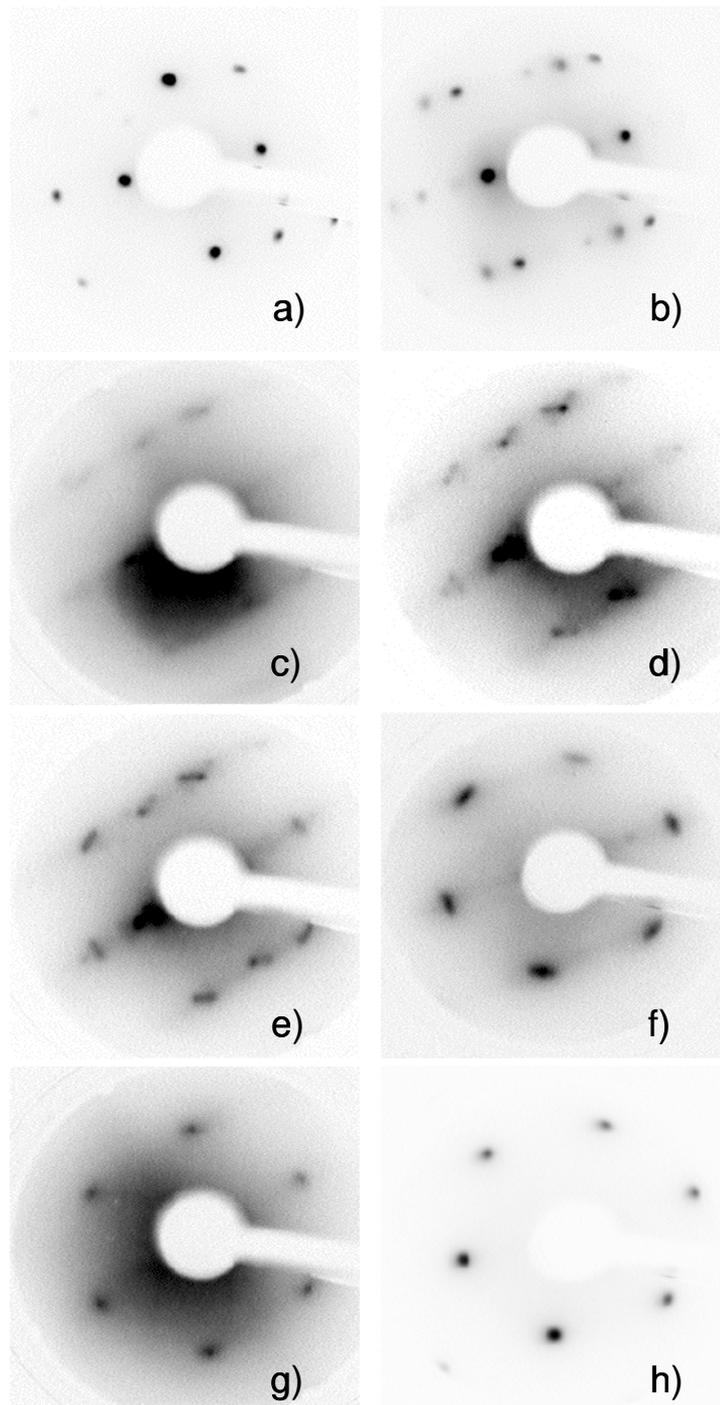


Abbildung 6.4: LEED-Bilder der verschiedenen Präparationsschritte: a) GaAs(110) vcl, b) GaAs(110)-1 \times 2:Se-Rekonstruktion, c-f): GaSe-Keimbildung (nominell 10 bis 90 Å), g) dünne geschlossene GaSe-Schicht (bei nom. 60 Å am Probenrand aufgenommen), h) nom. 1000 Å (zur Abschätzung der Schichtdicke s. Kap. 6.1.2)

Stadium, wenn auch Beiträge von GaSe im LEED-Muster deutlich sichtbar werden (Abb. 6.4 d)). Offenbar ist danach die Ga_2Se_3 -Grenzflächenphase ausgebildet und wird durch Selenmangel nach einigen Monolagen am Weiterwachsen gehindert. Ga_2Se_3 wächst erst bei höheren Temperaturen als GaSe und braucht vor allem im MBE-Prozeß ein Druckverhältnis der Elemente von $V_{\text{Se/Ga}}^p \geq 10$ [141], so daß unter den gegebenen Wachstumsbedingungen Ga_2Se_3 nicht weiter wachsen kann. Die LEED-Bilder weisen nicht auf eine Veränderung der GaAs-Gitterkonstanten durch die Ga_2Se_3 -Zwischenschicht hin. Der Unterschied in der Gitterkonstante wäre, wie die Ergebnisse mit GaSe/Si(110) beweisen, klar aufzulösen.

Die GaSe Schichtdicke im ersten Bild mit hexagonalen Anteilen (6.4 d)) kann auf deutlich unter einer Monolage abgeschätzt werden.¹ Die Epitaxierelation der Keime läßt sich aus diesem Bild ableiten. Aus dem Vergleich mit Abbildung 6.5 ist die Richtungsindizierung $[\bar{1}10]_{\text{GaSe}} \parallel [1\bar{1}1]_{\text{GaAs}}$ und $[210]_{\text{GaSe}} \parallel [\bar{1}11]_{\text{GaAs}}$ für die zwei Domänen abzulesen. Die Gitterfehlpassung der Netzebenen senkrecht zu diesen Richtungen ist 0,5%. Die beiden Domänen sind um $10,5^\circ$ gegeneinander verdreht.

Drei Aspekte der Bilder ändern sich bis zur Ausbildung der ersten zwei Monolagen bzw. dem Verschwinden der Satellitenreflexe (Bild e-g) gemeinsam:

- Die Substratreflexe verschwinden.
- Die Satellitenspots verschwinden.
- Die klare Zuordnung zu den beiden Domänen geht zugunsten einer mittleren Orientierung verloren.

Punkt eins und zwei laufen parallel ab und sind, bedingt durch die freie Weglänge der Elektronen, spätestens bei Ausbildung der zweiten Monolage abgeschlossen. Aus dem Verschwinden dieser Reflexe wird im vorliegenden Fall die Schichtdicke abgeschätzt. Die Veränderung der Orientierung setzt jedoch vor ihrem Verschwinden ein. Bereits das zweite LEED-Bild (6.4 e)) nach Auftreten von GaSe zeigt die Verwischung der Orientierung, deutlich bevor in (6.4 e)) die 2. Monolage geschlossen ist. Die

¹Ein identisches Muster wird am Probenrand bei nominell $\text{\AA} 50$ und in der Mitte bei nominell 90\AA gefunden (s. Kap. 6.1.2).

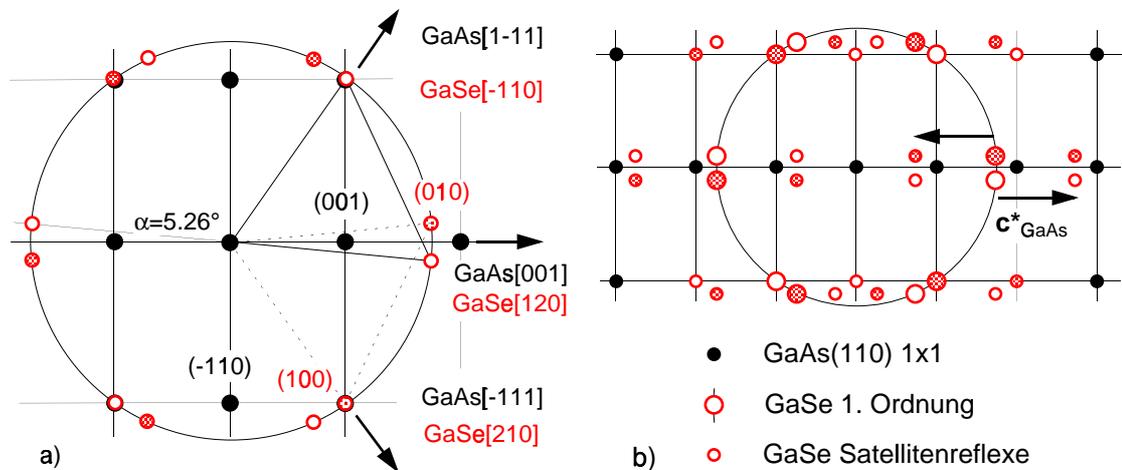


Abbildung 6.5: a) Die reziproken Gitter von GaAs(110) und GaSe(001) mit Angabe der Epitaxialrelationen. b) Ein Teil des effektiven reziproken Gitters: Vervielfachung der zwei-Domänen Struktur (große weiße/gestreifte Kreise) durch die Satellitenreflexe (kleine weiße/gestreifte Kreise) von GaSe(001) durch $\pm c^*_{GaAs}$

Umorientierung beginnt folglich in dem Stadium des Schichtwachstums, in dem die Keime eine Größe erreichen, in der ihre Ränder beginnen zusammenzuwachsen. Nach dem Verschwinden der Satellitenspots sind die hexagonalen Reflexe linsenförmig, mit einem hellen Zentrum (Abb. 6.4 f)). Der größte Teil der Umorientierung ist demnach bereits in der zweiten Monolage abgeschlossen. Die Schichtdicke von ca. nominell 150 \AA ist die Obergrenze für das endgültige Auswachsen der Fehlorientierung in der Probenmitte. Das entspricht in ungefähr einer realen Bedeckung von einigen GaSe-Schichteinheiten. Diese Interpretation der LEED-Bilder wird durch die TEM-Aufnahmen gestützt und im Zusammenhang mit letzteren in Abschnitt 6.1.5 ausführlich diskutiert.

Im Abschnitt 3.2.4 wurden bereits die reziproken Gitter von GaSe(001) und GaAs(110) konstruiert. Im darauffolgenden Abschnitt 3.2.6 wurde daraus ein effektives reziprokes Gitter des Systems hergeleitet. Zur Verdeutlichung der Epitaxialrelation ist hier noch einmal ein Bild der reziproken Gitter der 1×1 -rekonstruierten Oberflächen von GaAs(110) und GaSe(001) gezeigt. Die Indizierung der Reflexe (hkl) im reziproken- und der Richtungen [uvw] im realen Raum ist dreidimensional

gewählt, um die Beziehung zu den Richtungen des Festkörpervolumens zu verdeutlichen.² Zusätzlich ist ein Teil des effektiven reziproken Gitters abgebildet, der durch Vervielfachung der zwei-Domänen Struktur von GaSe(001) durch $\pm \mathbf{c}_{\text{GaAs}}^*$ entsteht.³ Es zeigt alle Muster, die in den oben vorgestellten LEED-Bildern sichtbar werden.

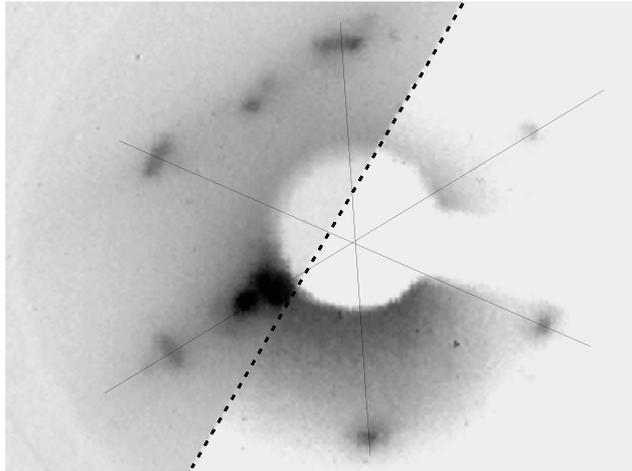


Abbildung 6.6: Die Fotomontage von zwei LEED-Bildern, die nach einem Präparationsschritt an verschiedenen Probenpositionen aufgenommen wurden, verdeutlicht den Wechsel in den Epitaxiebedingungen vom Keimbildungsstadium zur geschlossenen Schicht. Die Linien verbinden die Reflexe der geschlossenen Schicht in der rechten Hälfte des Bildes. Auf der linken Seite wurde die Hälfte eines Bildes von einer heißeren Probenstelle mit geringerer Bedeckung darübergerlegt. Die Schnittlinie ist mit einer durchbrochenen Linie gekennzeichnet.

Daß es sich um eine Neuorientierung auf die mittlere Position und nicht um das zufällige Auswachsen einer der beiden Domänen handelt, kann durch eine Fotomontage gezeigt werden. Die geschlossene Schicht mit der endgültigen Orientierung und die beiden Domänen im Keimbildungsstadium waren bei demselben Präparationsschritt durch seitliches Bewegen der Probe zu beobachten. Dabei werden kleine Drehungen, die beim Aufstecken der Probe entstehen könnten, vermieden. Die Abbildung 6.6 zeigt eine Fotomontage von zwei LEED-Bildern desselben Präparationsschrittes von verschiedenen Positionen, die einem unterschiedlichen Ausbildungssta-

² Die Auslöschungsbedingungen des Volumens gelten nicht für Beugung an der Oberfläche. Die Ebenengruppe der GaAs(110)-Oberfläche pm hat keine Auslöschungen (s. Anhang II)

³Der Gittervektor \mathbf{c}_{GaAs} liegt in der GaAs(110)-Ebene.

dium des Films entsprechen (s. Abschnitt 6.1.2). Die Linien verbinden die Reflexe der geschlossenen Schicht vom Probenrand, welche in der rechten Bildhälfte zu sehen ist. In der linken Bildhälfte ist die Domänenstruktur aus der Probenmitte darüber gelegt. Offenbar verlaufen die Linien in der Mitte zwischen dem Dublett, wodurch die oben beschriebene gemittelte Orientierung der aufwachsenden GaSe-Schicht hinsichtlich der initiellen Domänenstruktur bestätigt wird.

6.1.4 Ergebnisse aus Photoemissionsmessungen

Die Proben wurden nach jedem Bedampfungsschritt außer mit LEED auch mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die gezeigten Spektren sind in Normal-emission am TGM-7 aufgenommen. Die PES-Daten geben keine direkten Hinweise auf die Struktur und Epitaxierelation, sie können aber hilfreiche Information über die Bindungen von Gallium und Selen an der Grenzfläche geben. Die Meßposition ist bei SXPS am TGM-7 durch den wohldefinierten Meßfleck $\leq 1 \text{ mm}^2$ gegeben. Dieser wurde in der Probenmitte positioniert. Aufgrund der inhomogenen Wachstumsgeschwindigkeit besteht ein Zusammenhang nur mit den LEED-Bildern, die ebenfalls in der Probenmitte aufgenommen wurden (s. 6.1.2).

Die Se3d-Niveaus in 6.7 a) geben die Reaktion der gespaltenen GaAs-Oberfläche deutlich wieder. Nach der Deposition von Selen zeigen sie nach Anpassen von Fitkurven zwei um 0,85 eV gegeneinander verschobene Komponenten. Diese werden auf verschiedenen GaAs-Flächen nach Behandlung mit Selen beobachtet [108, 142, 143]. Die Komponente mit der niedrigeren Bindungsenergie (Se1) wird üblicherweise Selen zugeordnet, welches Arsen aus der Oberfläche verdrängt hat. Die Komponente mit der höheren Bindungsenergie (Se2) wird dagegen auf Ga-Oberflächenatomen adsorbiertem Selen zugeordnet. Maeda et al. vertauschen die Zuordnung der beiden Linien aufgrund von winkelaufgelösten Messungen an der GaAs(100):Se-Oberfläche [105]. Auch Ga₂Se₃ hat zwei Se3d-Linien, die von der selenrekonstruierten Oberfläche kaum zu unterscheiden sind [118]. Durch die Galliumfehlstellen in Ga₂Se₃ sind 2/3 der Selenatome an 3- und 1/3 nur an 2 Galliumatome gebunden. Die Komponenten können in diesem Fall durch die unterschiedlichen Intensitäten zugeordnet werden:

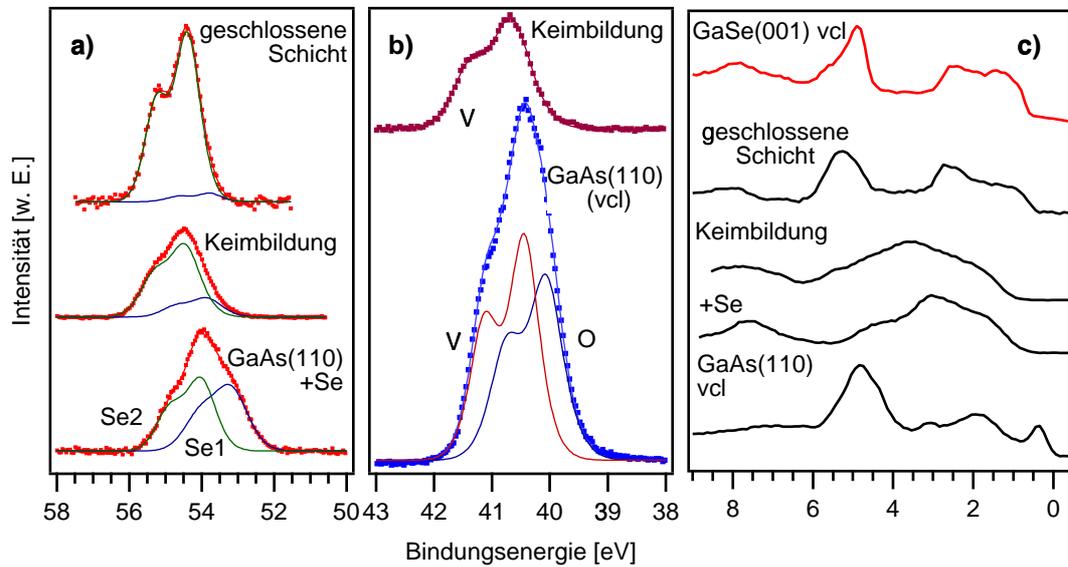


Abbildung 6.7: SXPS-Spektren der verschiedenen Stadien der Präparation von GaSe auf GaAs(110). a) Se3d-Rumpfniveaus ($h\nu = 80$ eV) mit den zwei Komponenten Se1 und Se2 (Fitkurven), b) As3d-Rumpfniveaus ($h\nu = 80$ eV) mit Oberflächen- und Volumenanteil O und V (Fitkurven), c) Valenzbandspektren ($h\nu = 21$ eV).

Die intensivere Linie hat die höhere Bindungsenergie und entspricht folglich näherungsweise der Se2-Komponente der Se-reagierten Oberfläche. Aufgrund der eindeutigen Zuordnung in Ga_2Se_3 und der Ergebnisse von Maeda et al. an GaAs(100):Se scheint auch für die GaAs(110):Se-Oberfläche die Zuordnung von Se2 zum in die Oberfläche eingebauten Se sinnvoll. Für Se, welches As aus der (110)-Oberfläche verdrängt, können ebenfalls drei Bindungen zu Ga angenommen werden.

Die beiden Se-Komponenten bleiben erhalten, bis die GaSe-Schicht geschlossen ist und eine einzelne, klar aufgespaltene Selen-Linie $\text{Se}3d_{\text{GaSe}}$ zu sehen ist. Im Zusammenhang mit den hexagonalen LEED-Bildern und den Valenzbandspektren kann diese eindeutig GaSe zugeordnet werden. Der Anteil von Se1 nimmt mit steigender Bedeckung kontinuierlich ab. Schon bevor GaSe im LEED-Bild sichtbar wird, ist Se2 die dominierende Linie. Die verschiedene Intensität der beiden Komponenten (Se1 und Se2) in diesem Stadium weist auf die Ausbildung einer Ga_2Se_3 -Zwischenschicht. Beim Übergang zur geschlossenen Schicht kann der Anteil der reagierten Oberfläche

bzw. der Ga_2Se_3 -Zwischenschicht (Se2) und der Anteil von GaSe ($\text{Se3d}_{\text{GaSe}}$) an der Se3d-Linie nicht unterschieden werden, da sie zu nahe beieinander liegen. Dies kann als Bestätigung dafür angesehen werden, daß Se2 in GaAs(110):Se den Positionen mit drei Ga-Bindungen in Ga_2Se_3 bzw. in GaSe entspricht.

Analog zu den Se3d-Linien sind die Valenzbandspektren mit den oben beschriebenen Stadien der Präparation zu interpretieren. Die Spektren der Se-reagierten Oberfläche sind vergleichbar mit den von Schröter et al. [104] erhaltenen Daten. Die unscharfen Strukturen bei fortschreitender Bedeckung vor dem Erreichen der geschlossenen GaSe-Schicht sind typisch für Ga_2Se_3 . Die Valenzbandspektren aus der Probenmitte zeigen, in Übereinstimmung mit den LEED-Bildern, bei nominell 90 Å noch keinen großen Anteil von GaSe in der Schicht. Die geschlossene, nominell 1000 Å dicke Schicht weist dagegen große Ähnlichkeit mit dem vakuumgespaltenen GaSe-Einkristall auf.

As3d zeigt wegen der Relaxation der Oberfläche nach Spaltung zwei Linien. Nach Se-Deposition ist nur noch die Volumen-Linie (V) zu sehen, was durch die Verdrängung von Arsen aus der Oberfläche zu erwarten ist. Das Ga3d-Dublett ist nur schwach aufgespalten und zeigt keine großen chemischen Verschiebungen, wodurch eine aussagekräftige Interpretation nicht möglich ist. Die SXPS-Daten können als Bestätigung der, aus den LEED-Daten abgeleiteten Aussagen, bezüglich der Ausbildung einer Ga_2Se_3 -Grenzflächenphase angesehen werden. Sie verdeutlichen außerdem unabhängig von den oben gezeigten XRD-Daten, daß die geschlossene Schicht, von welcher die hexagonalen LEED-Bilder stammen, tatsächlich GaSe ist.

Darüber hinaus läßt sich aus den Rumpfniveaus die Bandanpassung bestimmen. As3d eignet sich dabei als Referenzniveau für GaAs, weil nach Se-Deposition nur noch die Volumenbindungsenergie (V) gemessen wird. Für GaSe ist die beste Wahl das Se3d-Niveau mit der höheren Bindungsenergie (Se2), da es sehr nahe bei $\text{Se3d}_{\text{GaSe}}$ liegt und mit steigender Bedeckung in dieses übergeht (s.o.). Der Abstand der As3d- und Se3d-Linie $E_{\text{Se3d}-\text{As3d}} = 13,32$ kann für viele Bedeckungen gemessen und gemittelt werden. In die Bestimmung von ΔE_{VB} fließen nur die in Abbildung 6.8 umrandeten Werte ein, da sich in diesem Bereich die Bandverbiegung im Substrat

vollständig ausgebildet hat. Dieses weist im Zusammenhang mit den konstanten Bindungsenergieabständen darauf hin, daß die Schicht geschlossen und hinreichend dick ist. Verlässliche Meßwerte erhält man aus den Abständen der Rumpfniveaus, die innerhalb einer Injektion kurz nacheinander und mit gleicher Anregungsenergie gemessen wurden. Die gleichzeitige Schwankung der absoluten Bindungsenergie von Se3d und As3d in Abb. 6.8 kann entweder von SPV (Oberflächenphotospannung, verursacht durch Temperaturschwankungen bei der Messung) oder einer Drift der Anregungsenergie (verursacht z.B. durch eine neue Injektion) herrühren und hat keinen Einfluß auf die Abstände der Bindungsenergien. Der Valenzbandoffset läßt sich mit Gleichung 6.1 und dem bekannten Wert für As3d bezüglich des Valenzbandmaximums $E_{As3d-VB}^{GaAs} = 40,47$ [144] sowie den aus vielen Messungen an Einkristallen gemittelten entsprechenden Werten für $E_{Se3d-VB}^{GaSe} = 53,85$ direkt angeben:

$$\begin{aligned} \Delta E_{VB} &= E_{As3d-VB}^{GaAs} + E_{Se3d-As3d} - E_{Se3d-VB}^{GaSe} \\ &= 40,47 + 13,32 - 53,85 = 0,06. \end{aligned} \quad (6.1)$$

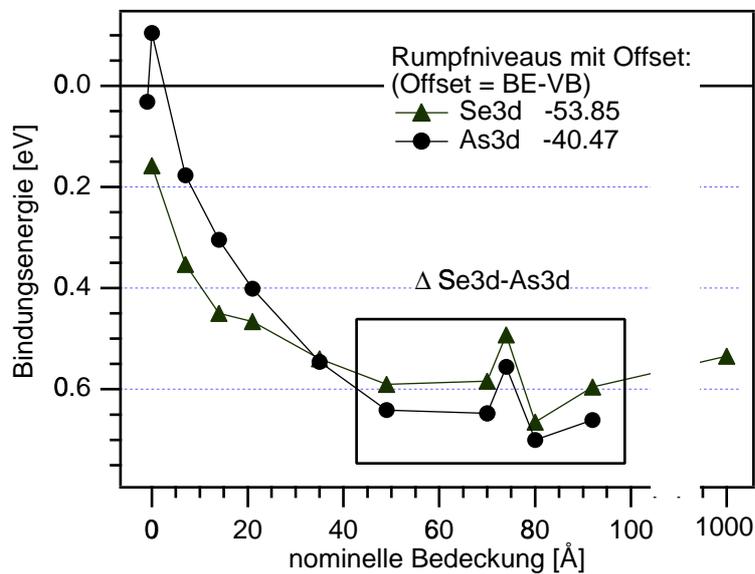


Abbildung 6.8: Die Bindungsenergien von As3d und Se3d, aufgetragen mit dem Offset ΔE_{RN-VB} , geben die Position der Valenzbänder an. Der Mittelwert des Abstands der Meßpunkte ab 40 Å entspricht dem Valenzbandoffset.

Einschränkungen der Genauigkeit von ΔE_{VB} ergeben sich aus dem verwendeten

Se3d-Wert, welcher als GaSe-Referenz genommen wurde, aber durch Anteile der entsprechenden Ga₂Se₃-Linie (Se2) verfälscht sein kann. Ferner sind die Linien Se3d und As3d mit der Anregungsenergie 80 eV relativ oberflächenempfindlich. Das hat zur Folge, daß die Bedeckung nicht sehr hoch sein kann, da sonst die As3d-Linie nicht mehr gleichzeitig mit der Se3d-Linie sichtbar ist. Bei der niedrigen Bedeckung, zumal mit einer Ga₂Se₃-Zwischenschicht, ist die Bandstruktur von GaSe noch nicht voll ausgebildet und daher auch die Bandanpassung noch nicht abgeschlossen. Für die Verwendbarkeit der Abschätzung spricht dennoch, daß die Bandverbiegung im GaAs abgeschlossen ist, und die GaSe Schicht im weiteren Verlauf des Experimentes keine Bandverbiegung zeigt, was die oben gemachten Einschränkungen wieder etwas relativiert.

Der Leitungsbandoffset ΔE_{CB} und der Grenzflächendipol δ ergeben sich rein rechnerisch mit ΔE_{VB} mit den bekannten Größen für GaAs(110) und den aus eigenen Messungen gemittelten Werten für GaSe nach den Gleichungen 6.2 und 6.3:

$$\begin{aligned}\Delta E_{CB} &= E_{Gap}^{GaAs} + \Delta E_{VB} - \Delta E_{Gap}^{GaSe} \\ &= 1,42 + 0,06 - 2,02 = -0,66\end{aligned}\quad (6.2)$$

$$\begin{aligned}\delta &= I^{GaAs} + \Delta E_{VB} - I^{GaSe} \\ &= 5,56 - 0,06 - 5,79 = -0,29.\end{aligned}\quad (6.3)$$

Der Wert von I^{GaAs} ist Huijser et al. [145] entnommen. Die Ausbildung und Richtung des Grenzflächendipols ist qualitativ aus der größeren Elektronegativität von Selen gegenüber Arsen zu verstehen und kann damit auf die Ausbildung der Ga₂Se₃-Zwischenschicht zurückgeführt werden. Die Rechnungen von Schmidt und Bechstedt [109] ergeben für die Se-terminierte GaAs(110)-Oberfläche einen Dipol zwischen 0,78 und 1,26 eV für die von ihnen favorisierten Modelle. Koenders et al. [146] haben für Schwefel auf GaAs(110) einen Dipol von 0,92 eV gemessen. Das Fermi-niveau der schwefelbehandelten Probe war 0,34 eV über dem Valenzbandmaximum gepinnt. Nach einer gelungenen Spaltung, ohne zu viele Stufen, stellt sich an der GaAs-Oberfläche Flachbandsituation ein. Manche Spaltungen führen jedoch

zu Fermi-Level-Pinning in der Mitte der Bandlücke [145]. Das Fermi-niveau der p-dotierten GaAs-Probe liegt im Volumen etwa 0,11 eV über dem Valenzband, also erheblich unterhalb der Bandlückenmitte. Da die Bindungsenergien im Lauf des Experimentes um 0,6 eV steigen, läßt sich vermuten, daß die Spaltung zur Flachband-situation geführt hat und die Bandverbiegung durch die Ga₂Se₃-Zwischenschicht verursacht wird.

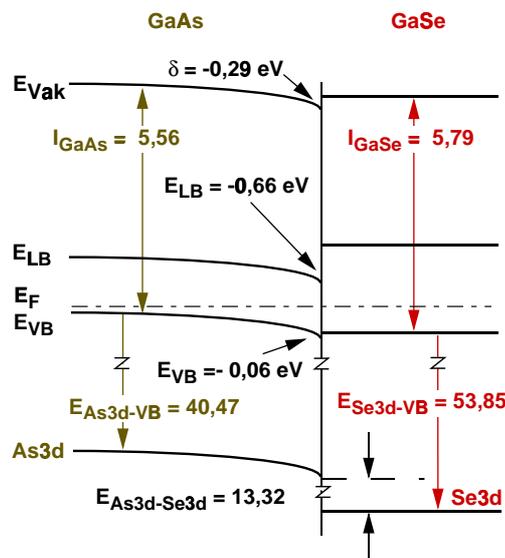


Abbildung 6.9: Banddiagramm der Grenzfläche GaSe/GaAs(110).

6.1.5 Analyse der Epitaxierelation

Die Erfahrungen mit der quasi-van der Waals-Epitaxie zeigen, daß die Schichtgitter bevorzugt auf van der Waals-artig terminierten Oberflächen wachsen. Ein Beispiel dafür wurde mit dem System GaSe/Si(111) im vorigen Kapitel eingehend beschrieben. Schmidt und Bechstedt untersuchen verschiedene Modelle für die selentermi-nierte GaAs(110)-Fläche. Aufgrund ihrer Rechnungen bevorzugen sie ein Modell, in dem die Arsenatome in der Oberfläche gegen Selen ausgetauscht und die Ga-Atome zusätzlich jeweils mit einem Se-Atom terminiert sind [147]. In der resultierenden Oberfläche ist nur eine Position des Zinkblendegitters besetzt. Diese Ter-minierung wäre auch für die Ga₂Se₃-Zwischenschicht möglich und vereinbar mit der

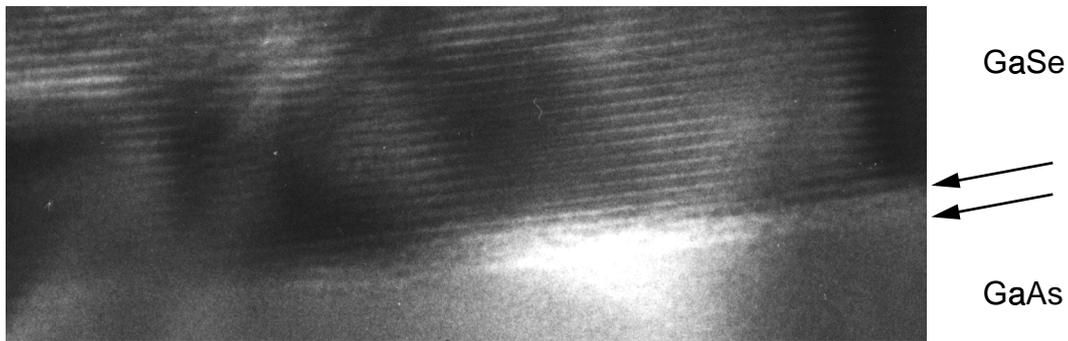


Abbildung 6.10: Querschnitt-TEM Aufnahme: Die GaSe-Schichten sind gut zu erkennen und zeigen einen monokristallinen Film. Die Pfeile markieren einen gestörten Bereich an der Grenzfläche.

1×1 -Rekonstruktion der LEED-Bilder zu Beginn des GaSe-Wachstums. Von einer Ga_2Se_3 -Zwischenschicht kann einerseits aufgrund der Erfahrungen anderer Arbeitsgruppen, andererseits auch aufgrund der LEED- und PES-Ergebnisse ausgegangen werden. Ein Hinweis darauf ist der späte Beginn der GaSe-Nukleation (nominell 50 Å am Rand). Weder aus den LEED-Bildern noch aus den PE-Spektren sind zuvor Anzeichen für GaSe zu erkennen.

Von der Probe wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Su eine Querschnitts-TEM-Aufnahme angefertigt. In dieser (Abbildung 6.10) ist ein konstant 13 Å hohes Band zu erkennen, das weder der Schicht noch dem Substrat zuzuordnen ist. Die Dicke des Bandes ist aus dem Abstand der GaSe-Schichten abgeschätzt. Da kein Schnitt parallel zu einer niedrig indizierten Fläche gelungen ist, läßt sich wegen des fehlenden Kontrastes im Substrat- und Grenzflächenbereich die Anordnung der Fehlstellen nicht eindeutig klären. Dennoch ist auch dies ein deutlicher Hinweis auf die Ga_2Se_3 -Zwischenschicht. Deren Dicke entspricht demnach in etwa dem Betrag eines $\text{GaAs}[220]$ -Gittervektors bzw. der doppelten Länge der Flächendiagonale der Zinkblende-Einheitszelle.

Abbildung 6.11 ist eine Konstruktion zum Auffinden gitterangepaßter (kommensurabler) Netzebenen. Dazu sind Kreise mit den Radien der Vektoren des reziproken Gitters von GaSe in das reziproke Gitter von GaAs(110) eingezeichnet. Man

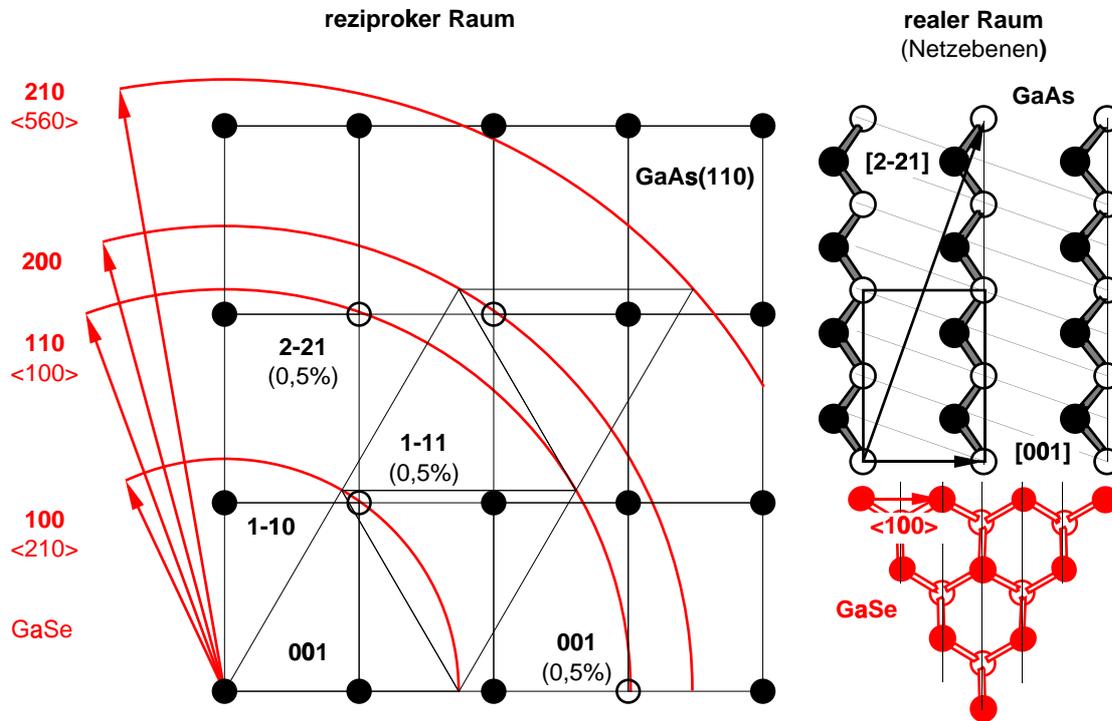


Abbildung 6.11: Links: Konstruktion zum Auffinden von kommensurablen Strukturen: die Radien der großen Kreise entsprechen den Beträgen der Vektoren des reziproken Gitters von GaSe. Die zugehörigen allgemeinen Richtungen im GaSe-Gitter sind jeweils in spitzen Klammern angegeben. Die Schnittpunkte mit dem GaAs-Gitter sind durch Kreise markiert. Rechts: die entsprechenden Netzebenen im realen Raum sind durch feine Linien gekennzeichnet.

erkennt dadurch, daß die Orientierung der Keime der niedrigst indizierten, quasi-kommensurablen Struktur entspricht. Zwei weitere Strukturen mit derselben Gitterfehlانpassung werden sichtbar⁴. Sie resultieren aus dem quasi 3:2 Verhältnis der Gitterparameter: $a_{\text{GaAs}} : a_{\text{GaSe}} = 1,507$. Die zugehörigen Netzebenen im realen Raum sind in Abbildung 6.11 rechts als feine Linien eingezeichnet. Die Verhältnisse der Netzebenenabstände sind $d_{(110)}^{\text{GaSe}} \approx \frac{1}{3}d_{(001)}^{\text{GaAs}} = d_{(221)}^{\text{GaAs}}$.

Abbildung 6.12 macht deutlich, daß die gefundene Epitaxierelation der Keime

⁴Die drei Paare reziproker Gittervektoren $100^{\text{GaSe}}/110^{\text{GaAs}}$; $110^{\text{GaSe}}/003^{\text{GaAs}}$ und $110^{\text{GaSe}}/221^{\text{GaAs}}$ haben exakt gleiche Fehlanpassung. Die Beziehungen der Beträge der reziproken Gittervektoren sind für GaAs: $\sqrt{3}|110| = |221| = |003| = 3a_{\text{GaAs}}^*$ bzw. für GaSe $|100| = 1/\sqrt{3}|110| = a_{\text{GaSe}}^*$

besonders günstig ist: etwa 300 GaSe($\bar{1}10$)-Netzebenen (graue Linie) passen zwischen die GaAs($1\bar{1}1$)-Netzebenen, ohne daß ein Selenatom der GaSe-Schicht über einem Substratatom zu liegen kommt. In der unrekonstruierten Zinkblende (110)-Oberfläche liegen die Atome in GaAs $[\bar{1}12]$ -Richtung in einem schmalen Band (in Abbildung 6.12 schraffiert). Eine 1×1 -Rekonstruktion, welche eine Zinkblendeposition hervorhebt, wie die von Schmidt et al. vorgeschlagene (s.o.), verengt das Band sogar auf eine Linie. Keime, die 100 nm groß sind, können auf dem Substrat einrasten, wodurch der Abstand zwischen Schicht und Substrat minimal wird. Bei der angenommenen van der Waals-artigen Wechselwirkung ist diese Position die energetisch günstigste. Mit jeder anderen Orientierung läßt sich eine solche Konstellation selbst für sehr kleine Keime nicht realisieren. Das gilt auch für die oben erwähnten Ausrichtungen mit identischer Gitterfehlpassung.

Dennoch bleibt die Orientierung der Keime nicht erhalten (s. LEED-Bilder 6.4 und Abschnitt 6.1.5). Die Schichtdicke, bei welcher die Veränderung der Orientierung einsetzt, wurde in Abschnitt 6.1.5 durch die Mehrfachstreuung auf eine halbe Monolage abgeschätzt. Sie beginnt demzufolge wenn die Inseln zu einer Größe herangewachsen sind, bei der sie aneinanderstoßen. Es liegt daher nahe, in der Wechselwirkung der Keime verschiedener Domänen, eine Ursache dafür zu suchen. Das ist im Falle der VdWE denkbar, da die Wechselwirkung mit der Unterlage van der Waals-artig ist, die zwischen den Inseln aber durch starke chemische Bindungen gefestigt wird. Wachsen Keime ähnlicher Größe zu einer mittleren Orientierung zusammen, müßten beide ihre Orientierung zum Substrat um $5,26^\circ$ verändern. Diese Art der Umorientierung ist nur für kleine Keime möglich. Mit steigender Größe der Keime, steigt die Anzahl der Atome der Fläche, die durch van der Waals-Kräfte den Keim auf dem Substrat fixieren quadratisch, die Anzahl der Atome am Rand, von deren Bindung die Kraft zur Drehung kommt, steigt aber nur linear. Schaar-Gabriel beschreibt in seiner Dissertation [26] (S. 155) das Wachstumsverhalten von InSe auf Schichtgittersubstraten bei hohen Temperaturen: „Die Erhöhung der Substrattemperatur führt zu sehr kleinen epitaktischen Inseln (≤ 10 nm), die zu sehr flachen Schichten zusammenwachsen.“ Diese Bedingungen sind für GaSe im vorliegenden

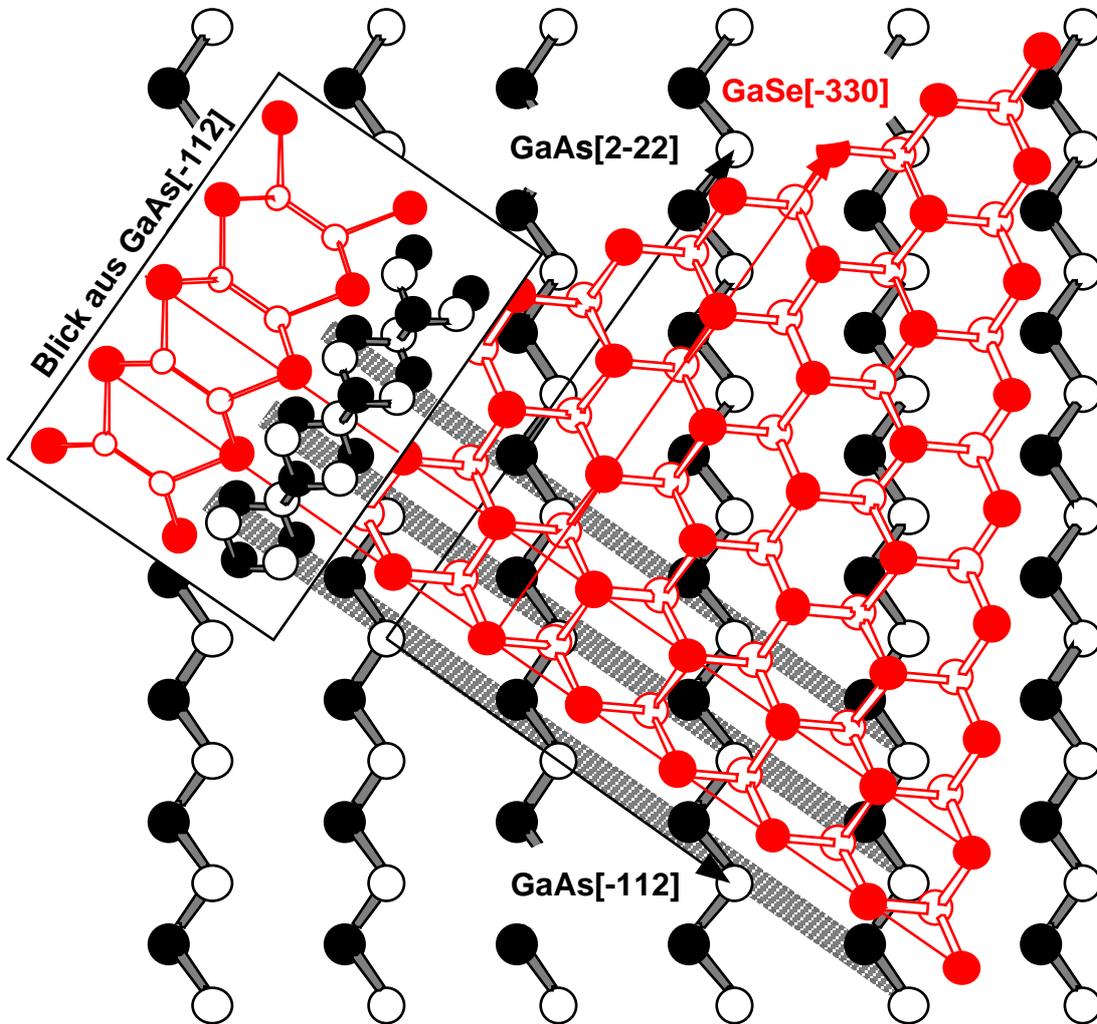


Abbildung 6.12: Ein GaSe-Keim (grau) ist schematisch auf einer GaAs(110)-Oberfläche mit der gefundenen Epitaxierelation skizziert. Vom mit Ga_2Se_3 überwachten Substrat ist nur bekannt, daß eine 1×1 -Rekonstruktion vorliegt. Ga_2Se_3 ist zinkblendartig und eine Veränderung der Gitterkonstanten des Substrates durch die Grenzflächenphase ist nicht zu bemerken. Es ist daher die GaAs(110)-Oberfläche gezeigt. Beide Positionen des Zinkblendegitters der ersten Lage sind auf Volumenebenen eingezeichnet (schwarze/weiße Kreise). Die gitterangepaßte Richtung ist durch die jeweiligen Gittervektoren verdeutlicht. Eine Seitenansicht zeigt das mögliche Einrasten der Netzebenen.

Fall auch auf GaAs erfüllt. Das langsame Fortschreiten der GaSe-Filmbildung nach der bereits erfolgten Nukleation weist auf Temperaturen an der Obergrenze des Wachstumsbereichs. Keime in der genannten Größenordnung könnten unter Annahme einer ein bis zwei Zehnerpotenzen schwächeren van der Waals-Bindung von den beim Zusammenwachsen entstehenden chemischen Bindungen an den Kanten der Kristallite gedreht werden.

Ein anderer Mechanismus für die Herausbildung einer einheitlichen (gemittelten) Domäne ist ebenfalls denkbar: Die jeweils nächste Monolage GaSe könnte sich über die Korngrenzen mehrerer Keime ausdehnen und dabei die mittlere Position einnehmen. Dieser Prozeß ist vermutlich beim endgültigen Auswachsen der Fehlorientierungen in den ersten Lagen entscheidend. TEM-Bilder zeigen aber über die gesamte Bildbreite (125 nm kann dafür aus der GaSe-Schichthöhe abgeschätzt werden) ungestörte, durchgängige GaSe-Schichten. Obwohl sie keine direkte Auskunft über den Azimutwinkel des GaSe-Films, d.h. eine Unterscheidung der Domänen geben können, müßten an den Rändern von $10,5^\circ$ verdrehten Bereichen wenigstens in den untersten Lagen Korngrenzen sichtbar sein. Diese Korngrenzen konnten aber in keinem der TEM-Bilder gefunden werden. Die LEED-Bilder und TEM-Untersuchungen zeigen übereinstimmend, daß die Umentorierung in einem sehr frühen Stadium des Filmwachstums stattfindet. Dies legt den Schluß nahe, daß der erste der beschriebenen Prozesse für die Umentorierung der Keime entscheidend ist.

6.2 GaSe/Si(110)

6.2.1 Einleitung und Experimentelles

Zwei weitere Systeme mit GaSe-Schichten auf Substraten unterschiedlicher Oberflächensymmetrie wurden untersucht: GaSe/Si(110) wird in diesem Abschnitt behandelt und GaSe/Si(001) im folgenden (6.3).

Die Si(110)-Proben wurden, wie in Kapitel 3 im Detail beschrieben, durch direktes Widerstandsheizen bis zur Gelbglut präpariert. Der Druck verblieb während dieses kurzen Flashens im Bereich 10^{-9} mbar. Das war ausreichend, um die charakteristische Oberflächenrekonstruktion der Si(110)-Oberfläche zu erzeugen. GaSe wurde mit den üblichen Parametern (s. Kap. 4.2.2) mit zusätzlichen 10% Selen aus einer weiteren Quelle aufgewachsen. Die Experimente wurden bei BESSY-I am TGM-7 durchgeführt. Zur Analyse der Proben stand neben SXPS (Anregungsenergie $h\nu = 10 - 120\text{eV}$) eine LEED-Optik zur Verfügung. Durch die LEED-Bilder konnte die Epitaxierelation bestimmt werden. Wie für das System GaSe/GaAs(110) geben die SXPS-Daten ergänzende Hinweise auf die Grenzflächenreaktion.

6.2.2 Epitaxierelation von GaSe/Si(110)

Die Struktur der Si(110)-Oberfläche und ihr LEED-Beugungsmuster ist verwandt mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen GaAs(110)-Oberfläche. Beide Kristalle haben eine fcc (face centered cubic) Einheitszelle. Man erhält die Siliziumstruktur (Diamantstruktur), wenn beide Positionen in der Zinkblendestruktur mit Si besetzt sind. Die unrekonstruierte Si(110)-Oberfläche enthält die charakteristischen „Zickzack-Linien“ in $\text{Si}[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Gitterkonstante $a_{\text{Si}} = 5,43 \text{ \AA}$ ist um den Faktor 0,96 (4%) kleiner als die von GaAs.

Abbildung 6.13 zeigt eine Folge von LEED-Bildern, die den Ablauf eines Experimentes widerspiegeln. Im ersten Bild ist die bekannte 2×16 -Rekonstruktion [148,149] mit zwei Domänen zu erkennen. Ein Si(110)- 1×1 entsprechendes Rechteck ist durch weiße Linien markiert. Bei weitem nicht alle der 16 Reflexe, die in einer Diagonalen der 1×1 -Reflexe zu sehen sein sollten, sind sichtbar. Die Reflexe, welche von bei-

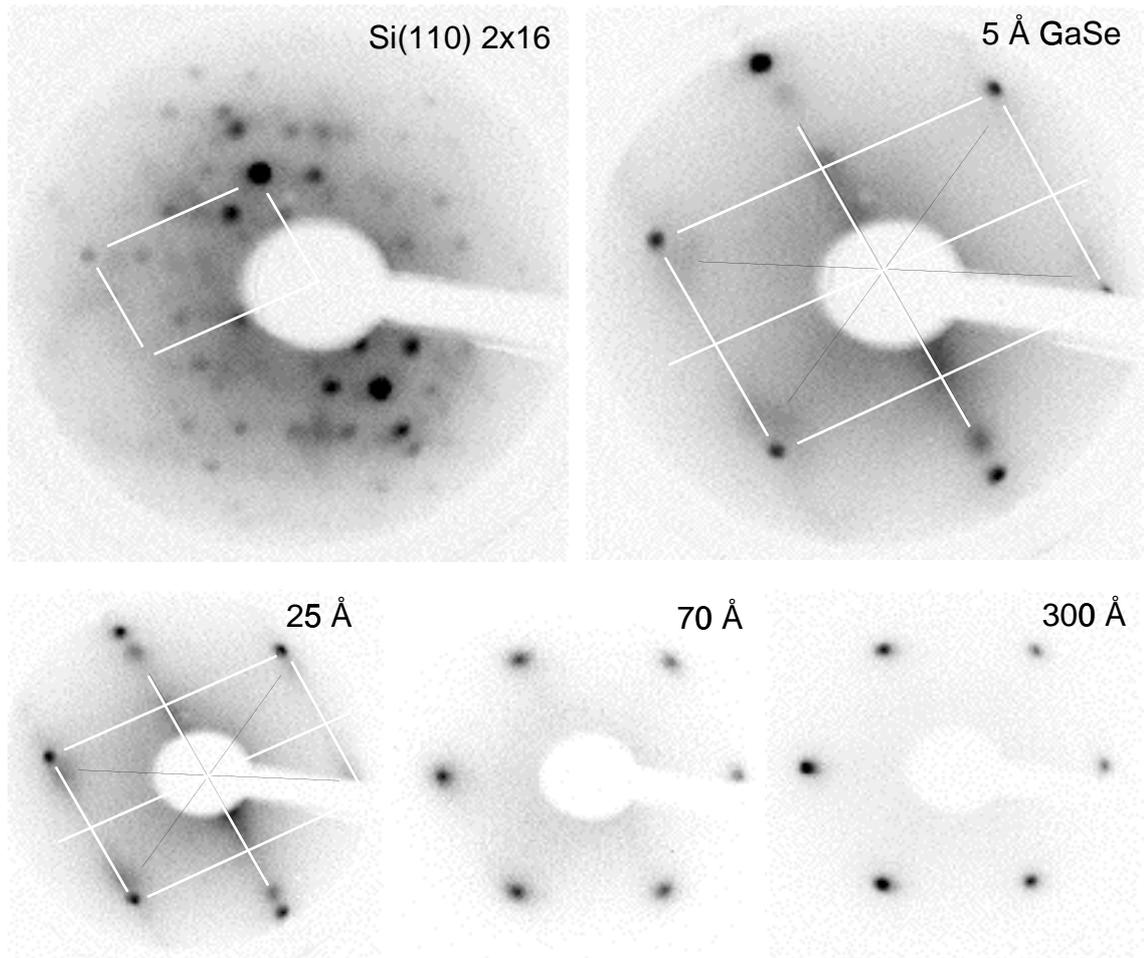


Abbildung 6.13: Eine Folge von LEED-Bildern mit $E_{\text{kin}} = 49\text{eV}$ Anregungsenergie bei steigender nomineller Bedeckung. Ein Rechteck, das der 1×1 -Einheitszelle entspricht, ist mit weißen Linien markiert. Im zweiten Bild ist die noch schwach ausgebildete hexagonale Struktur mit schwarzen Linien gekennzeichnet.

den Domänen verursacht werden, die also auf den Schnittpunkten der Reflexlinien der beiden Domänen liegen, sind jedoch deutlich erkennbar. Die sichtbaren Reflexe sind keiner anderen, bekannten Rekonstruktion der Si(110)-Oberfläche zuzuordnen (s. z.B. die Zusammenstellung im Anhang von [72]). Zu dem unscharfen Bild tragen einerseits die nicht optimalen Präparationsbedingungen bei (kein Reinraum, für die Direktheizung, nicht optimierte Probenträger), andererseits auch die LEED-Optik, die ein zu geringes Auflösungsvermögen und Verzerrung hat.

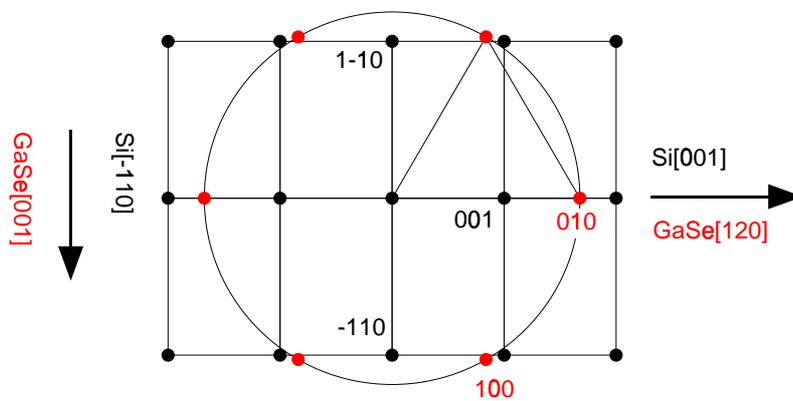


Abbildung 6.14: Überlagerung der reziproken Gitter von GaSe(001) und Si(110).

Bereits nach einer Bedeckung mit nominell etwa 5 \AA GaSe, das entspricht 60% einer Monolage, ist eine hexagonale Struktur zu erkennen. Diese bildet sich mit steigender Bedeckung zur Dominanten und ab 75 \AA zur alleinigen Struktur aus. Die Gitterkonstante der hexagonalen Struktur entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit der von GaSe. Dies wird durch den Vergleich der LEED-Bilder in Abbildung 6.13 mit der Überlagerung der reziproken Gitter von Si(110) und GaSe(001) in Abbildung 6.14 unmittelbar deutlich. Zwei Seiten des Sechsecks liegen auf einer Linie mit den $\text{Si}(\bar{1}\bar{1}1)$ - bzw. $\text{Si}(\bar{1}11)$ -Reflexen. Darüber hinaus können die mit den LEED-Bildern korrespondierenden Valenzbandspektren, die im folgenden Abschnitt gezeigt werden, ab nominell 70 \AA GaSe zugeordnet werden. Die Orientierung der hexagonalen Reflexe bezüglich des Substrates ist von Beginn an eindeutig festgelegt und ändert sich nicht mit steigender Bedeckung. Sie entspricht der im System GaSe/GaAs(110) gefundenen Epitaxierelation der geschlossenen Schicht. Mit der für

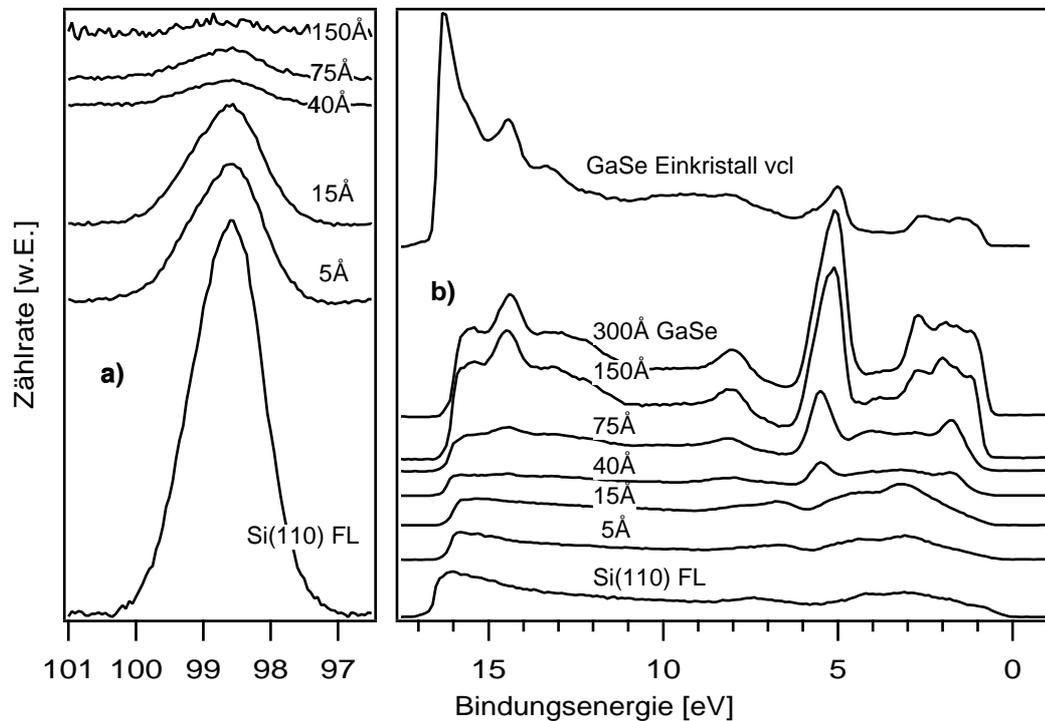


Abbildung 6.15: a) SXPS-Spektren von Si_{2p} ($h\nu = 120$ eV) b) Valenzbandspektren ($h\nu = 21$ eV)

dieses System gewählten Indizierung (s. Abbildung 6.19) lautet die Epitaxierelation $[120]_{\text{GaSe}} \parallel [001]_{\text{Si}}$ oder senkrecht dazu $[100]_{\text{GaSe}} \parallel [\bar{1}10]_{\text{Si}}$. Das Verhältnis der Gittervektoren (Gitterfehlanspassung) ist im ersten Fall $[120]_{\text{GaSe}}/[001]_{\text{Si}} = 1,20(20\%)$ bzw. senkrecht dazu $[100]_{\text{GaSe}}/\frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{1}10]_{\text{Si}} = 0,97(-2,6\%)$.

6.2.3 Photoemissionsmessungen des Systems GaSe/Si(110)

Die Photoemissionsexperimente wurden durchgeführt, um zwei Fragen beantworten zu können: 1. Wächst GaSe bereits zu Beginn des Schichtwachstums auf? 2. Welche der beiden angebotenen Elemente (Ga oder Se) bindet an das Silizium? Die Antwort auf die erste Frage kann durch den Vergleich der Valenzbandspektren der Schicht mit denen eines GaSe-Einkristalls weitgehend beantwortet werden. Die Spektren in Abbildung 6.15 b) zeigen ab nominell 40 Å die für GaSe typischen Linien, die sich bis 150 Å vollständig ausbilden. Bei geringerer Bedeckung gleichen die Valenzbänder

etwa denen der GaSe-Halblage auf Si(111).

Die Si2p-Linie ist mit der maximalen Anregungsenergie (120 eV) des Monochromators mit geringer Auflösung gerade noch zu messen. Die kinetische Energie der photoemittierten Elektronen liegt im Bereich von 20 eV und ist damit sehr oberflächenempfindlich. Kleine Verschiebungen, wie sie z.B. durch die Bindung Si-Ga verursacht werden (chemische Verschiebung von Si2p um -0,1 eV), sind daher nicht aufzulösen. Bringans und Olmstead haben auf Si(001):Se_x eine chemische Verschiebung der Si2p-Linie von $+0,53 \cdot x$ gemessen [70]. Trotz der geringen Auflösung bei $h\nu=120$ eV sind die Si-Se-Bindungen deutlich als Schulter erkennbar, wie der Vergleich mit den entsprechenden Messungen an Si(111) (Kap. 5.2.3) und Si(001) (Abschnitt 6.3) zeigt. In Abbildung 6.15 a) ist dagegen keine Schulter zu erkennen oder herauszufitten. Die Halbwertsbreite der Si2p-Linie bleibt vor Se- und nach von GaSe-Abscheidung nahezu konstant, was die Ausbildung von Si-Se Bindungen an der Grenzfläche ausschließt.

6.2.4 Modell zum Wachstum von Gallium und Selen auf Si(110)

Untersuchungsmethoden wie UHV-STM, grazing incidence XRD oder X-ray standing waves, die eine terminierende Rekonstruktion der Si(110)-Oberfläche mit Gallium und Selen direkt belegen könnten, standen im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Die LEED- und SXPS-Daten geben aber eindeutige Hinweise auf die Symmetrie und Bindungsverhältnisse an der Grenzfläche. Die Indizien werden in diesem Abschnitt diskutiert und ein Modell vorgeschlagen (Abb. 6.16), das mit den Ergebnissen der Experimente in Übereinstimmung ist.

Die Si(110)-Oberfläche weist eine Struktur auf, die für eine Terminierung mit einer Halblage GaSe, wie im Falle GaSe/Si(111), geeignet scheint. Die Anordnung ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Mit dieser Anordnung können die Galliumatome einer halben GaSe-Lage alle Siliziumatome der (110)-Oberfläche chemisch absättigen. Wie in GaSe oder in der Halblage auf Si(111) bindet ein Gallium an jeweils drei Selenatome und bildet so eine chemisch abgesättigte Oberfläche. Die Bindung

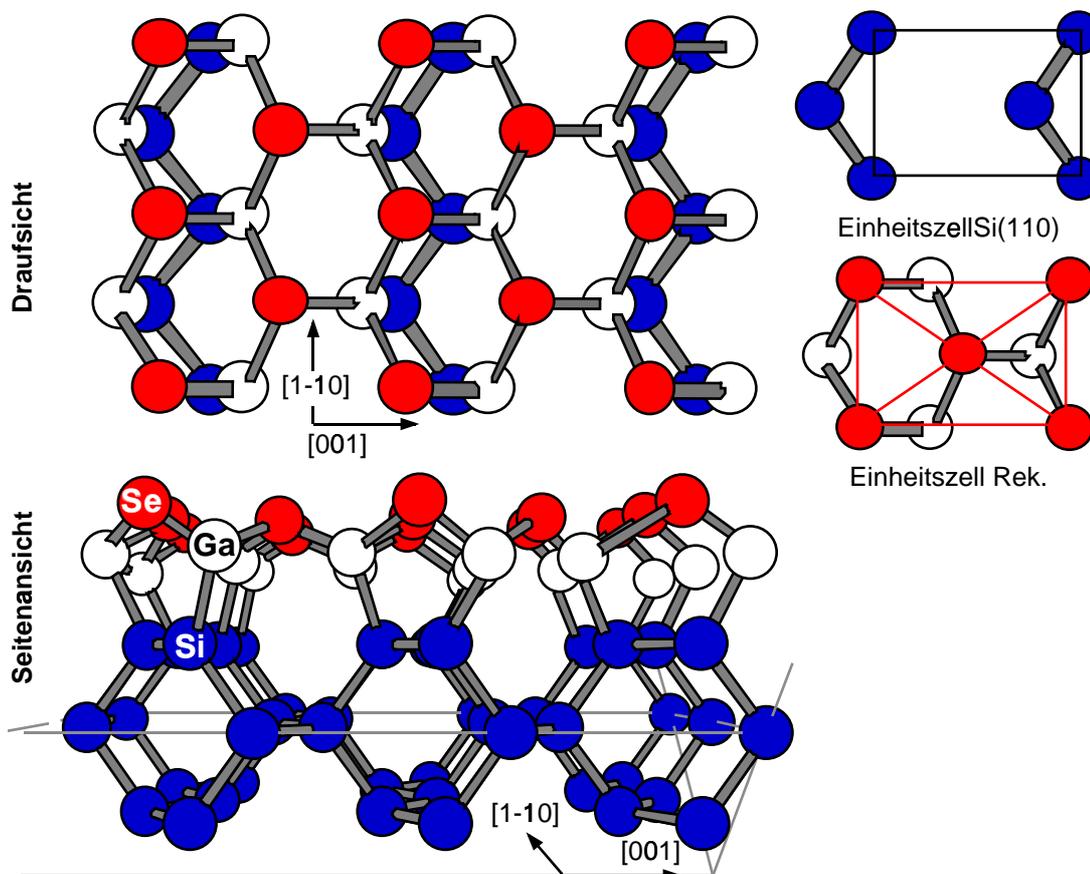


Abbildung 6.16: Modell einer Rekonstruktion von Si(110) mit einer „Halblage“ GaSe in zwei Perspektiven.

von Si und Ga an der Grenzfläche ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der SXPS Messungen, die keine Ausbildung von Si-Se Bindungen zeigen.

In Si[001]-Richtung muß die GaSe-Halblage um 20% gegenüber dem Einkristall gestaucht werden, um mit dieser Rekonstruktion größere Bereiche zu bedecken. Die resultierende Atomanordnung an der Oberfläche fügt der primitiven Einheitszelle der Si(110)-Oberfläche eine Zentrierung hinzu (s. Abb. 6.16). Diese müßte zusätzliche Auslöschungen von Reflexen zur Folge haben. Die kristallographische Ebenengruppe von Si(110) ist $p2mg$ (s. dazu im Anhang) mit den Reflektionsbedingungen für $h0$: $h = 2n$ [14] (S. 88). Alle Reflexe, die dieser Bedingung nicht genügen, erscheinen ausgelöscht. Durch die Rekonstruktion ändert sich die Ebenengruppe in cm . Diese hat die zusätzlichen Reflektionsbedingungen für hk : $h + k = 2n$; und $0k$: $k = 2n$

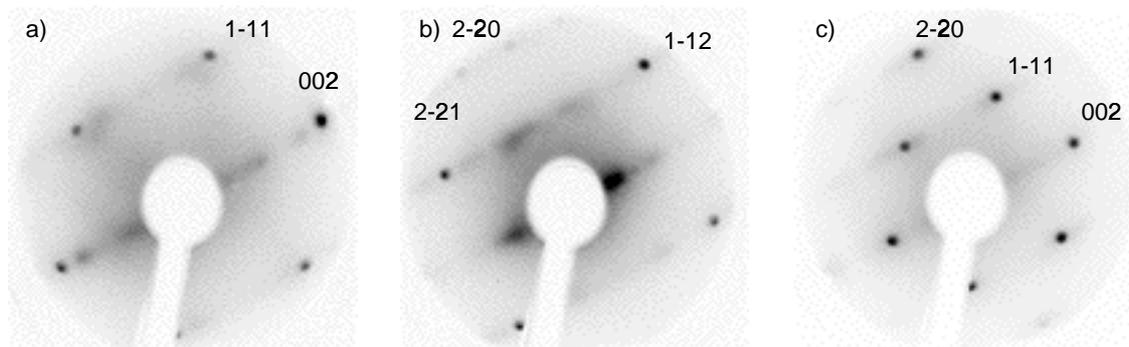


Abbildung 6.17: 5 Å GaSe auf Si(110) mit verschiedenen Energien aufgenommen: a) 48 eV, b) 81 eV und c) 100 eV

[14] (S. 86), die von allen hk und $0k$ erfüllt werden müssen. Um die im weiteren vorteilhafte Indizierung in Volumenreflexen beizubehalten, muß man beachten, daß die Reflexe der (110)-Ebene die Form $h\bar{h}l$ haben: aus hl^{Ebene} wird also $h\bar{h}l^{Vol}$. In $p2mg$ sind also nur die ungeraden $h\bar{h}0$ ($1\bar{1}0, 3\bar{3}0 \dots$) Reflexe ausgelöscht. In cm kommen dazu die Auslöschungen aller ungeraden $00l$, sowie aller gemischten Reflexe (letzteres ist die Folge der Flächenzentrierung).

Die in den LEED-Bildern gefundenen Reflexe bei 5 Å Schichtdicke sind für fast alle Energien in guter Übereinstimmung mit den Auslöschungen der Ebenengruppe cm . Die Energieabhängigkeit und das Auftreten von verbotenen Reflexen in einigen wenigen LEED-Bildern kann durch die nicht ganz zu vernachlässigende dritte Lauebedingung senkrecht zur Oberfläche erklärt werden. Dazu wurden in Abbildung 6.18 alle Reflexe in drei Kategorien (stark, schwach, ausgelöscht) eingeteilt und die Ewaldkonstruktion eingetragen. Die Reflektionsbedingungen der idealen, zentrierten Ebene erfüllen die Schnittpunkte der durchgezogenen, senkrechten Linien mit den Ewaldkugeln. Bei gleichwertiger Hinzunahme der dritten Lauegleichung sind nur Reflexe zu erwarten, wenn auf den Ewaldkugeln erlaubte reziproke Gitterpunkte der Diamantstruktur liegen. Durch die geringe freie Weglänge der Elektronen im Festkörper ist die Breite der Reflexe der dritten Lauebedingung gegenüber den ersten beiden jedoch naturgemäß hoch⁵, d.h. es ergeben sich lediglich Intensitäts-

⁵Zur Interferenz tragen in der Oberfläche noch ca. 10-20 nm entfernte, senkrecht dazu allenfalls noch 10-20 Å entfernte Strukturen bei.

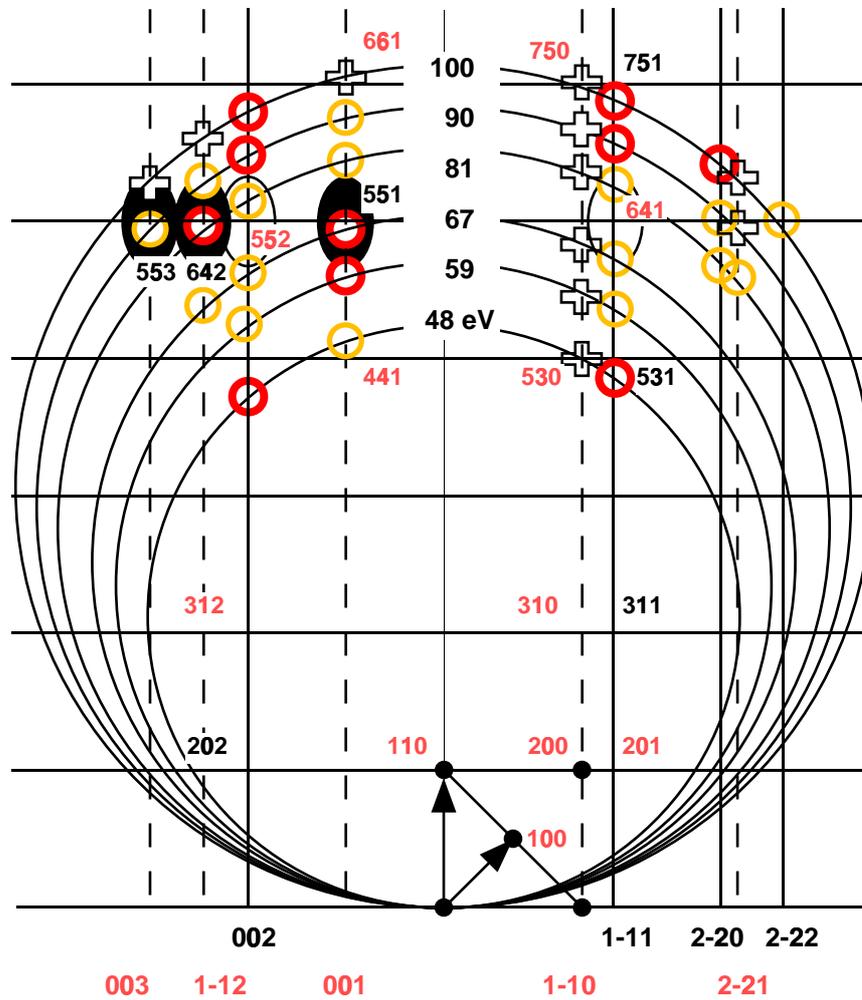


Abbildung 6.18: Ewaldkonstruktion für LEED an der Si(110)-Oberfläche für verschiedene Energien. Die Darstellung entspricht nicht einem Schnitt durch die dreidimensionale Ewaldkonstruktion. Verschiedene Schnitte für die jeweiligen Reflexe sind schematisch in eine Fläche senkrecht zur (110) Streuebene gelegt. Die von der Ebenengruppe cm , d.h. für das LEED-Bild der Oberfläche mit Zentrierung erlaubten (bzw. verbotenen) Reflexe sind auf Schnittpunkten der Ewaldkugeln mit den durchgezogenen (bzw. gestrichelten) Linien zu finden. Die aufgenommenen Reflexe sind in drei Kategorien eingeteilt. (Stark: dunkelgrauer Kreis, schwach: hellgrauer Kreis, ausgelöscht: Kreuz). Die im Siliziumvolumen erlaubten (bzw. verbotenen) Reflexe sind mit schwarzer (bzw. grauer) Schrift indiziert und einige durch schwarze (bzw. weiße) Ovale hervorgehoben.

schwankungen in vergleichsweise großen Energiebereichen. Einige der erlaubten bzw. ausgelöschten Reflexe des Siliziumvolumens sind in Abbildung 6.18 ebenfalls schwarz bzw. grau indiziert. Für die Ebenengruppe cm verbotene Reflexe (senkrechte, gestrichelte Linien), die dennoch auftreten, liegen durchweg in der Nähe von erlaubten Reflexen des Volumens (schwarze Ovale). Umgekehrt sind schwache, für cm aber erwartete Reflexe (senkrechte, durchgezogene Linien), in der Umgebung von ausgelöschten Volumenreflexen zu finden (weiße Ovale). Die Maxima liegen scheinbar bei etwas zu kleinen Energien. Dies ist durch die Potentialbarriere (inneres Potential) an der Festkörperoberfläche zu erklären (vgl. 3.1.4). So ergibt sich z.B. das LEED-Bild 6.17 b), das scheinbar im Widerspruch zu den Reflektionsbedingungen von cm ist, aus den Beugungsbedingungen des Si-Volumens. Aus der Unbekanntheit des inneren Potentials und der geringen Anzahl an Energien resultiert eine Einschränkung in der Aussagekraft der Ewaldkonstruktion in Abbildung 6.18. Durch LEED-I/V Kurven kann das innere Potential zwar bestimmt werden, dazu sind jedoch weitaus größere Energiebereiche notwendig. Die instrumentellen Voraussetzungen für die Aufnahme von LEED-I/V Kurven waren in dieser Arbeit nicht gegeben und Abbildung 6.18 ist dafür kein vollwertiger Ersatz. Die LEED-Bilder weisen jedoch auf eine Zentrierung der Oberflächeneinheit zelle hin, wie sie durch die vorgeschlagene Terminierung entstehen kann.

6.2.5 Vergleich gitterangepaßter Strukturen von GaSe/Si(110)

Gitterangepaßte Netzebenen des Systems GaSe/Si(110) sind in Abbildung 6.19 (analog zu Abb. 6.11 für GaSe/GaAs(110)) zu finden. Die zwei Schnittpunkte, die im System GaSe/GaAs(110) diskutiert wurden, sind durch das 4% kleinere Si-Gitter nicht mehr gut gitterangepaßt. Die zusätzliche Zentrierung der Substrateinheit zelle durch die Halblagenrekonstruktion stört die ausgeprägte Oberflächenstruktur, die als Ursache der Orientierung im System GaSe/GaAs(110) diskutiert wurde, nicht.

Zwei weitere Schnittpunkte der Kreise mit dem reziproken Gitter der Si(110)-Oberfläche ergeben sich. Der Si($1\bar{1}3$)-Reflex liegt in etwa auf dem GaSe(200)-Kreis,

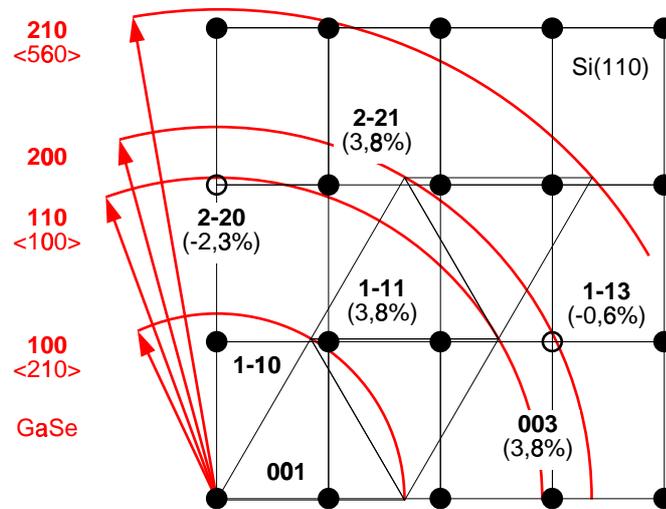


Abbildung 6.19: Konstruktion zum Auffinden von kommensurablen Strukturen: Die Radien der großen Kreise entsprechen den Beträgen der Vektoren des reziproken Gitters von GaSe. Die Gitterfehlانpassung einiger Netzebenenpaare sind angegeben.

d.h. die halbe GaSe(100) Netzebene paßt bis auf $-0,6\%$ in die von Si($1\bar{1}3$). Die GaSe $\langle 100 \rangle$ -Richtungen haben aber eine ungünstige 25° Stellung zu den, die Oberflächenstruktur dominierenden, „Zickzack-Linien“, und die Netzebenenabstände in Si $[1\bar{1}3]$ -Richtung sind mit $\frac{1}{\sqrt{11}}a_{Si}$ bereits sehr eng. Diese Ausrichtung bietet für den GaSe-Film keine Möglichkeit, auf dem Substrat einzurasten.

Der zweite Schnittpunkt entsteht durch den GaSe(110)-Kreis mit Si($2\bar{2}0$). Dies entspricht im Realraum der Ausrichtung GaSe $[110]$ (bzw. allgemein GaSe(100)) parallel zu Si $[1\bar{1}0]$. Die Gitterfehlانpassung zwischen $a_{GaSe} (= 2 \cdot d_{110}^{GaSe})$ und d_{110}^{Si} , das entspricht der Höhe einer einzelnen „Zacke“ aus der „Zickzack-Linie“ von Silizium $\frac{1}{2}Si[1\bar{1}0]$ ist $2,6\%$. (Mit der im vorigen Abschnitt diskutierten Zentrierung der Si-Oberfläche gilt dieses Verhältnis für d_{110}^{GaSe} und $\frac{1}{2}d_{110}^{Si}$.) Das ist zwar mehr als im ersten Fall, die Winkelstellung zu den „Zickzack-Linien“ ist in diesem Fall jedoch günstig (0°), und die Netzebenenabstände sind vergleichsweise groß ($\frac{1}{\sqrt{2}}a_{Si}$). Diese Orientierung wurde aus den LEED-Bildern bestimmt. Offenbar stellt sie einen Kompromiß dar. Die Gitterfehlانpassung ist nicht die kleinste ($(1\bar{1}3)^{Si}/(200)^{GaSe} : -0,6\%$) und die Netzebenenabstände sind nicht die größten ($d_{111}^{Si}=3,13$; $d_{100}^{GaSe} = 3,25$), die jeweils möglich sind. Die Struktur mit der geringsten Gitterfehlانpassung hat aber sehr klei-

ne Netzebenenabstände und diejenige mit den größten Netzebenenabständen hat zu große Gitterfehlpassung. Offensichtlich ist die Kombination der beiden Werte in der experimentell gefundenen Ausrichtung optimal.

6.3 GaSe/Si(001)

6.3.1 Experimente zu GaSe/Si(100)

Die dritte Xenotaxie-Struktur, GaSe/Si(001), wird in diesem und dem folgenden Abschnitt beschrieben. Die Experimente wurden unter denselben Bedingungen und mit denselben Präparationsschritten durchgeführt, wie beim System GaSe/Si(110). Die Si(001)-Substrate wurden vor der GaSe-Abscheidung unterschiedlich vorbehandelt. In einem Experiment wurde zunächst Selen, in einem weiteren zunächst Gallium einzeln auf der sauberen Si-Oberfläche abgeschieden. Die reinen Elemente führten zu bekannten sowie zu einer bislang nicht beobachteten Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche. Nach Deposition von GaSe auf die so erzeugten Oberflächen, konnte mit LEED keine geordnete Struktur mehr bestimmt werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen an den Si(111)-Oberflächen, konnte keine eindeutig rekonstruierte Oberfläche durch die Abscheidung von Ga + Se bzw. Se + Ga gefunden werden. Möglicherweise ist bei dieser Oberfläche die klare Präferenz zur Bildung von Si-Ga-Bindungen weniger ausgeprägt. Eine Ursache könnte auch darin liegen, daß die Si-Atome auf der (001)-Oberfläche zwei gebrochene Bindungen besitzen, während auf der (111) und (110)-Oberfläche nur jeweils eine gebrochene Bindung pro Atom vorliegt.

Die LEED-Bilder der wesentlichen Präparationsschritte sind in Abbildung 6.20 gezeigt. Die Si(001)-c(4×4):Ga-Rekonstruktion, die in einem weiteren Experiment reproduziert wurde, ist in Lifshits et al. [72] nicht aufgeführt. Nörenberg et al. [150] berichten von einer c(4×4)-Rekonstruktion nach Abscheidung von Ga(CH₃)₃ und Tempern bei 500°C explizit unter Annahme von Ga-Dimeren. Ihr Strukturvorschlag beinhaltet daneben noch HC-CH (C-Dimere mit H). Da sie nur STM und keine SXP-Spektren zur Verfügung hatten, bleibt eine endgültige Entscheidung über die gebildete Oberflächenphase vorerst unmöglich. Die nach Se-Behandlung gefundene

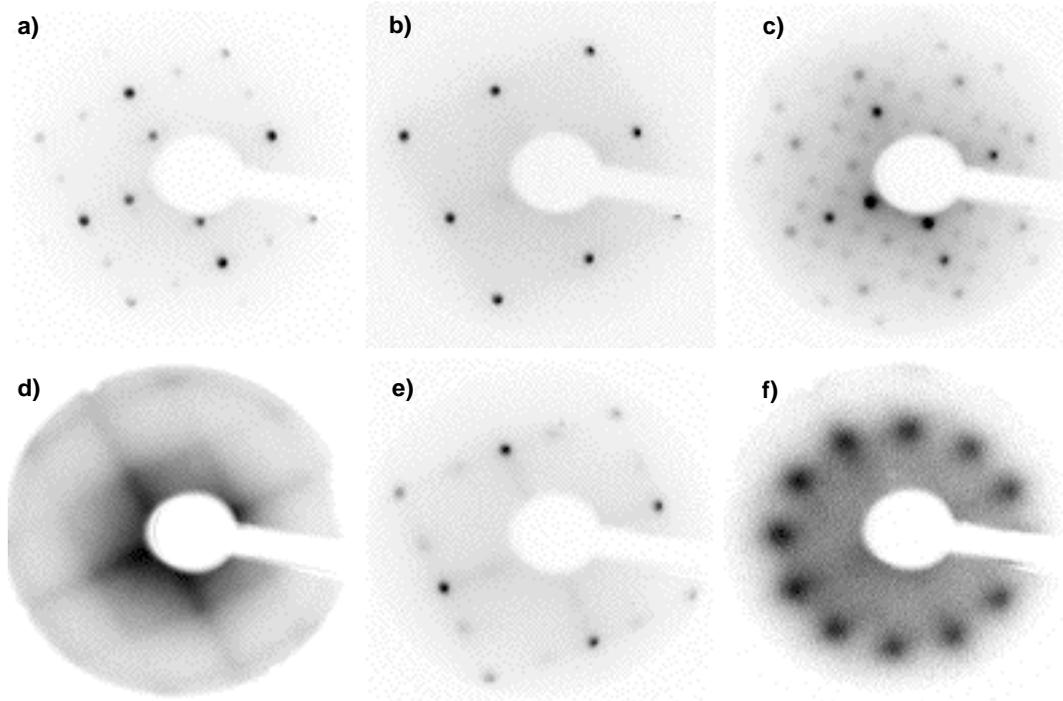


Abbildung 6.20: LEED-Bilder von Si(001), Rekonstruktionen mit Ga und Se und nach Abscheidung von GaSe: a) Si(001)- 2×1 b) Si(001)- 1×1 :Se c) Si(001)- $c(4\times 4)$:Ga (81 eV), d) Si(001):Se + 60 Å GaSe (100 eV), e) Si(001):Ga + 15 Å GaSe getempert (48 eV), f) Si(001):Se + 300 Å GaSe

Si(001)- 1×1 :Se-Rekonstruktion ist bekannt [70].

Die Bilder nach Deposition von GaSe, 6.20 d) und e) zeigen mehr oder weniger zu Linien verbreiterte Reflexe. Dies deutet auf eine Mikrofacettierung entlang der Si $\langle 100 \rangle$ -Richtungen hin. Lediglich 6.20 e) zeigt eine Andeutung einer 2×1 -Rekonstruktion, die aber nach einem Tempersschritt gemacht wurde und auch auf den Verlust von Selen zurückgeführt werden kann. Obwohl mit steigender Bedeckung die LEED-Bilder zunächst noch unschärfer werden, ist ab nominell 200 Å ein 12-zähliges Muster im LEED-Bild zu sehen. Die korrespondierenden Valenzbandspektren in Abbildung 6.22 sind dem GaSe-Einkristall sehr ähnlich. Die 12-zählige Struktur kann daher mit zwei um 90° gedrehten Domänen von GaSe erklärt werden. Aus den LEED-Bildern folgt damit die Epitaxierelation $\langle 100 \rangle_{GaSe} \parallel \langle 100 \rangle_{Si}$. Für diese Anordnung sind in Abbildung 6.21 b) die reziproken Gitter von Si(001) und GaSe(001) in

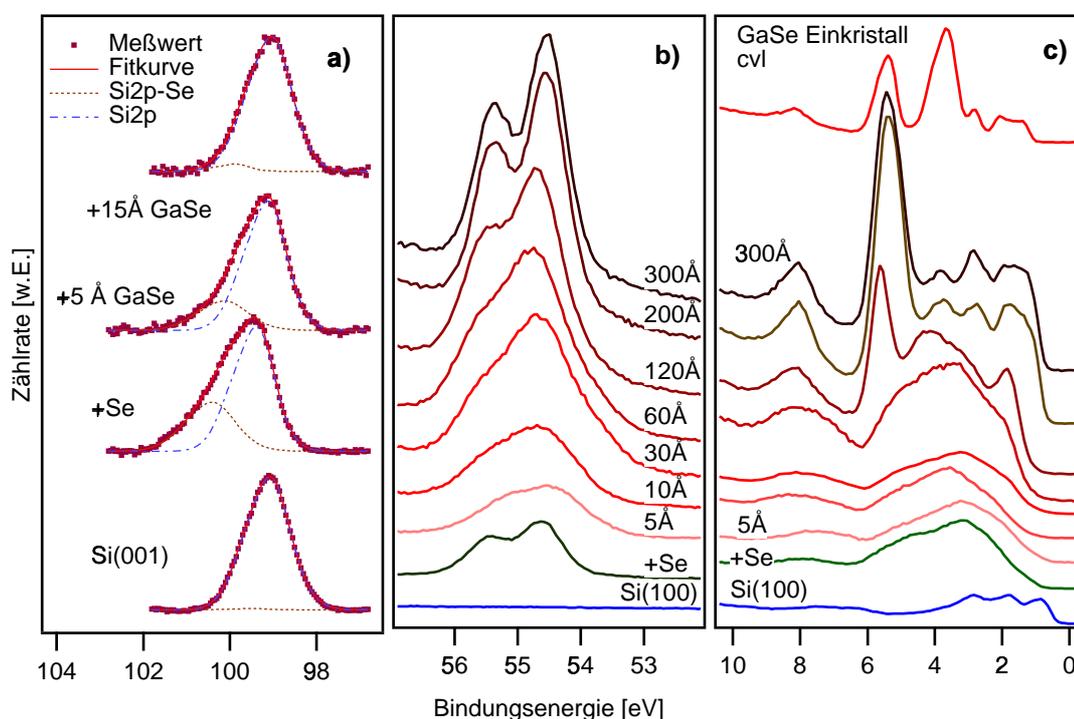


Abbildung 6.22: PES-Spektren von GaSe/Si(001): a) Si2p ($h\nu = 120$ eV) mit Fitkurven, b) Se3d ($h\nu = 80$ eV), c) Valenzband ($h\nu = 21$ eV).

im Si2p verschwunden, d.h. das Selen wird aus den Si-Se-Bindungen gedrängt und durch Gallium ersetzt. Damit einher geht auch der Verlust der 1×1 -Rekonstruktion und die drastische Verbreiterung der Se3d-Linie.

Die Valenzbandspektren deuten auf die Ausbildung einer GaSe-Halblagenschicht. Die beiden Domänen (12-zähliges LEED-Muster) sollten keinen großen Einfluß auf die Spektren haben, da in Normalemission gemessen wurde. Bemerkenswert an den Valenzbandspektren ist darüber hinaus, daß deutlich früher, nämlich bereits ab nominell 120 Å, das Spektrum von GaSe auf der Oberfläche dominiert, obwohl im LEED-Bild noch kein Anzeichen für die Ausbildung einer hexagonalen Symmetrie zu erkennen ist.

6.3.2 Interpretation der Ergebnisse zu GaSe/Si(100)

Verglichen mit den anderen Substraten, sind die LEED-Bilder von GaSe/Si(001) unscharf. Offenbar wächst GaSe auf Si(001) nicht so gut wie auf allen anderen in dieser Arbeit vorgestellten Substraten. Hierfür könnten folgende Gründe ausschlaggebend sein:

- Es konnte keine bei GaSe-Schichtwachstum stabile, van der Waals-artige Rekonstruktion erzeugt werden.
- Es existiert keine, wenigstens in einer Richtung gitterangepaßte, potentielle Epitaxierelation.
- Die quadratische Oberfläche führt für den hexagonalen Film zwangsläufig zu zwei Domänen.

Auf einer terminierten Fläche spielt die Gitterfehlanpassung eine untergeordnete Rolle, wie man aus den vdWE-Systemen mit mehr als 50% Fehlanpassung weiß. Um 30° rotierte Domänen sind auch auf anderen Substraten, z.B. Si(111):H, vorhanden, dabei werden aber trotzdem sehr scharfe Reflexe gefunden. Der erste von den oben genannten Gründen, scheint also der entscheidende zu sein. Bei den anderen vorgestellten qvdWE- bzw. vdWX-Systemen existieren definierte van der Waals-artige Terminierungen der Oberfläche. Da die Si-Se-Bindung offensichtlich bei Wachstumstemperatur (450°C) und gleichzeitigem Ga-Angebot auf keiner Oberfläche stabil ist, muß eine Oberflächenstruktur der Art Si-Ga-Se erzeugt werden, um das Substrat zu passivieren.

Eine hypothetische Möglichkeit für die (001)-Oberfläche wäre: eine Monolage Gallium auf Si-Positionen und darauf eine Monolage Selen. Gallium nimmt die entsprechende Brückenposition ein und bildet Dimere auf der Si(001)-Oberfläche [72] (S. 200f). Selen löst dann die Dimerisierung von Gallium auf, indem es sich zwischen zwei Ga-Atome setzt und wie in der Si(001)-1×1:Se-Rekonstruktion, seinerseits die Brückenposition einnimmt. Ein Gallium bindet so nach unten an zwei Si-Atome und wird nach oben von zwei Se-Atomen chemisch abgesättigt. Auf diese Weise ergeben sich wieder chemisch gesättigte Oberflächen, die allerdings zwei nichtbindende

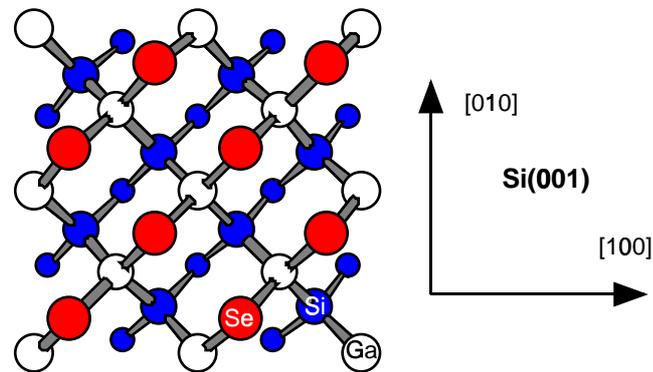


Abbildung 6.23: Hypothetische Struktur der Bindungen von Ga und Se auf Si(001) in den vorgestellten Experimenten.

Elektronenpaare des Se aufweisen. Anzeichen für diese Rekonstruktion auf größeren Probenbereichen sind aus den Experimenten nicht abzulesen. Da aber eine Orientierung des Films dennoch stattfindet, könnte sie auf sehr kleinen Bereichen vorliegen. Mangels eindeutiger Ergebnisse aus den Experimenten, bleiben die Aussagen zur Rekonstruktion und zu den Ursachen der Orientierung spekulativ. Bislang wurde nur ein Experiment mit sequentieller Abscheidung Ga/Se durchgeführt. Eventuell kann in weiteren Experimenten diese, oder eine andere stabile Terminierung erzeugt werden.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Xenotaxie

Das in einer hexagonalen Schichtgitterstruktur kristallisierende GaSe wächst epitaktisch auf drei unterschiedlichen, rechteckigen (GaAs(110), Si(110)), bzw. quadratischen (Si(001)) Substraten. Auf den rechteckigen (110)-Substraten wird für die geschlossene Schicht die selbe, über die gesamte Probe einheitliche Orientierung gefunden. Auf GaAs(110) liegen die GaSe-Keime zunächst in zwei Domänen mit einer $\pm 5^\circ$ Orientierung vor, die nach Bedeckung mit wenigen Monolagen zur mittleren und endgültigen Orientierung zusammenwachsen. Auf der quadratischen Oberfläche werden zwei um 90° gedrehte Domänen gefunden. Das Filmwachstum war in die-

sem Experiment gestört. Die Orientierung des Films wurde sehr spät, d.h. deutlich nachdem in den Valenzbandspektren GaSe als dominierende Phase gefunden wurde, auch im LEED-Bild sichtbar. Die Reflexe blieben hier relativ unscharf.

Auf beiden (110)-Substraten sind klare Anzeichen für eine, das Substrat van der Waals-artig terminierende, Rekonstruktion aus Gallium und Selen vorhanden. Im Falle der Si(001) ist die Struktur der Grenzfläche unklar. Man kann also bislang davon ausgehen, daß die van der Waals-Xenotaxie bevorzugt auf geeignet terminierten, d.h. van der Waals-artigen Oberflächen stattfindet.

Im Falle der konventionellen Heteroepitaxie, z.B. von III-VI Halbleitern, bestimmen die chemischen Bindungen in der Grenzfläche und deren Bindungswinkel die Orientierung der Schicht. In der vdWE sind keine gerichteten chemischen Bindungen über die Grenzfläche hinweg vorhanden. Dasselbe gilt offenbar auch für die vdWX auf van der Waals-artig terminierten Oberflächen. Durch die Abwesenheit von kovalenten Bindungen an der Grenzfläche erhält die Geometrie der Atomanordnung eine gewichtigere Bedeutung. Die Mechanismen der Orientierung ähneln denen eines Modells aus harten Kugeln, bei welchem der Film durch eine anziehende Kraft auf das Substrat gedrückt wird. Der abstoßende Term der van der Waals-Bindung ist r^{-12} -abhängig und daher sehr steil. Die Keime nehmen also die Orientierung an, bei welcher sie am tiefsten auf der Unterlage einrasten können.

In allen drei Systemen wurde die gefundene Orientierung analysiert und mit anderen möglichen Orientierungen niedriger Gitterfehlpassung verglichen. In den hier untersuchten Fällen wurde die Orientierung der Keime, bzw. Schicht gefunden, die auch durch rein geometrische Überlegungen auf der Grundlage des Modells harter Kugeln, die günstigste zu sein schien. Es ist also möglich für vdWX-Systeme Vorhersagen über die Orientierung des Films zu treffen. Ein Hilfsmittel dafür ist die Konstruktion der reziproken Gitter zum Auffinden kommensurabler Strukturen, bei welcher die reziproken Gittervektoren des Films als Kreise in das reziproke Gitter des Substrates eingezeichnet werden. Die niedrigst indizierten Paare mit geringer Gitterfehlpassung bilden dann die wahrscheinlichsten Orientierungen der Epitaxieschicht auf dem Substrat. Exakte Gitteranpassung ist dabei kein Vorteil,

wenn die Netzebenenabstände zu gering sind, um das Einrasten zu ermöglichen oder die Stellung zu dominanten Strukturen, wie den „Zickzack-Linien“ auf den (110)-Substraten, sich als ungünstig erweist. Ist das Einrasten dagegen wenigstens für einen Teil des Films in einer Richtung möglich, so ist, wie in der vdWE bei hoher Gitterfehlانpassung, die Orientierung des Films gewährleistet. Die Unwägbarkeiten der Vorhersage reduzieren sich auf die Oberflächenrekonstruktion, sofern diese nicht bekannt ist. Sie verändert unter Umständen die Oberflächengeometrie des Substrates, wie durch die veränderte Zentrierung im Falle von Si(110) offensichtlich ist.