Kapitel 4

Ba/Si(111): Ein quasi-1D Adsorbatsystem

In diesem Kapitel werden Untersuchungen der Barium-induzierten Rekonstruktionen auf Si(111) vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt auf der (3×1)/(3×2)-Rekonstruktion bei niedrigen Bedeckungen. Barium steht dabei stellvertretend für die ganze Gruppe der Erdalkalimetalle, die ähnliche Adsorbatstrukturen auf Si(111) bilden.

Wie der nächste Abschnitt verdeutlicht, ergab sich die Motivation für diese Experimente aus dem Vergleich mit der Alkalimetall-induzierten (3×1)-Rekonstruktion. Nach einigen Details zur Präparation der Proben und den Experimenten werden die eigentlichen Ergebnisse vorgestellt.

Das Ba/Si(111)-System ist ein gutes Beispiel dafür, wie die unterschiedlichen Methoden der Oberflächenanalytik komplementär zur Klärung eines physikalischen Problems beitragen können. Nur durch die Kombination von STM, LEED, Photoemissionsspektroskopie und Dichtefunktionalrechungen konnte die Struktur bestimmt werden.

4.1 Alkalimetall-induzierte (3×1)-Rekonstruktion

Die Alkalimetalle (AM) Li, Na, K, Rb und Cs induzieren auf einer Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei erhöhter Temperatur (1000–1200 K) eine (3×1)-Rekonstruktion [Dai85]. Die Ähnlichkeit der LEED-$I(V)$-Muster [Fan90, Qui91] und STM-Bilder [Wan92, Jeo92] deutet darauf hin, dass es sich bei allen Systemen um die gleiche Struktur handelt. Der monovalente Charakter der Alkalimetalle scheint dabei von großer Bedeutung zu sein, da vergleichbare Ergebnisse auch für Ag/Si(111) erzielt wurden [Fan90, Qui91, Wan93].

Die elektronische Struktur der Na-induzierten [Pag98] und Li-induzierten [Wei96b] (3×1)-Struktur weist viele Gemeinsamkeiten auf. Bei beiden Systemen handelt es sich um halbleitende Oberflächen.

Um die Struktur von AM/Si(111)-(3×1) zu verstehen, ist es wichtig, die Sättigungsbedeckung zu kennen. Abgesehen von der Kalibrierung der Verdampferquelle bleibt die Frage, wieviel AM-Atome nach dem Tempern bei erhöhter Temperatur wirklich auf der Ober-

fläche verbleiben. Abschätzungen dazu können aus STM-Bildern oder Augerelektronenspektroskopie-Messungen (AES) gewonnen werden und liegen zwischen 0,2 und 2/3 Monolagen (ML). Neuere Untersuchungen gehen von einer Bedeckung von 1/3 ML aus [Fuk94].

Ein Modell, das die Struktur beschreibt, muss folgende Punkte erklären: Erstens deuten die LEED-$I(V)$-Muster darauf hin, dass es sich um eine komplexe Rekonstruktion der Si-Oberfläche und nicht um eine einfache Adsorbatstruktur der Metallatome auf Si(111)-(1×1) handelt [Fan90]. Zweitens muss die Größe der Bedeckung erklärt werden. Drittens zeigt sich in den STM-Bildern, dass die unbesetzten Zustände (V_b positiv) als einfache Kettenstruktur erscheinen, während die besetzten Zustände (V_b negativ) eine Doppelreihen-Korrugation aufweisen [Wan92]. Zuletzt müssen die Photoemissionsergebnisse zur Bandstruktur wiedergegeben werden.

Es gibt verschiedene Ansätze, die AM/Si(111)-(3×1)-Struktur mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zu bestimmen. Das Ziel dieser Rechungen ist es, eine Struktur zu finden, bei der die Oberflächenenergie minimal wird. Die einzelnen Modelle [Erw95, Wei96b, Kan98] sollen hier nicht im Detail vorgestellt werden. Wir greifen das Honeycomb-Chain-Channel (HCC) Rekonstruktionsmodell heraus [Erw98]. Dieses Modell ergibt die niedrigste Energie und wird auch für die Ergebnisse zu Ba/Si(111) verwendet (siehe Abbildung 4.1). Es zeichnet sich in der Oberflächenlage durch Ketten aus honigwabenförmig angeordneten Si-Atomen aus. Zwischen den Ketten sitzen die AM-Atome reihenförmig in einem Kanal. Bemerkenswert ist dabei vor allem die Si-Doppelbindung zwischen den Atomen b und c, die für die Stabilität des HCC-Modells sorgt. Die Bedeckung mit AM-Atomen beträgt 1/3 ML. In STM-Bildern der unbesetzten Zustände werden die AM-Adsorbatatome abgebildet.

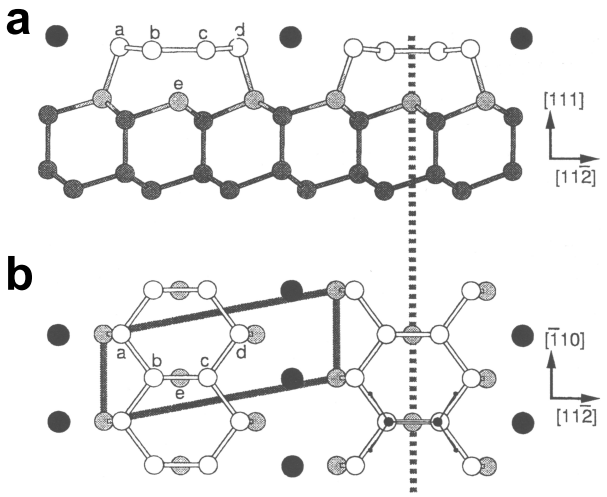


Abbildung 4.1: Honeycomb-Chain Channel (HCC) Modell für Li/Si(111)-(3×1) [Erw98]. Die Li-Atome sind als schwarze Kreise dargestellt. Die weißen, hellgrauen und dunkelgrauen Kreise sind Si-Atome der Oberflächen-, ersten und tieferen Lagen. Die durchgezogene fette Linie kennzeichnet die Einheitszelle. Die gepunktete fette Linie ist eine (näherungsweise) Spiegelsymmetrieachse. (a) Seitenansicht. (b) Draufsicht.

Metallische Oberflächen durch Erdalkalimetalle?

Die Erdalkalimetalle (EAM) Mg, Ca und Ba können ebenfalls eine Rekonstruktion der Si(111)-(7×7)-Oberfläche induzieren, die im LEED-Beugungsbild ein (3×1)-Muster besitzt [Qui91, Kub98, Sar00, Wei96a]. Eine LEED-Aufnahme der Ba/Si(111)-Oberfläche wird in Abbildung 4.2 gezeigt. Falls es sich um dieselbe geometrische Struktur wie bei den Alkalimetallen handelt, so sollte die Divalenz der EAM-Atome zu einer veränderten *elektronischen* Struktur führen. Das HCC-Modell sagt für eine EAM-induzierte (3×1)-Rekonstruktion eine metallische Bandstruktur vorher. Das lässt sich mithilfe der Elektronenzählregel anschaulich erklären. Eine (3×1)-Adsorbatstruktur eines monovalenten Metalls (Alkalimetalle, Ag) entspricht bei 1/3 ML Bedeckung einer *geraden* Anzahl von Elektronen pro Einheitszelle des Metall-Silizium-Systems, während bei divalenten Metallen (Erdalkalimetalle) eine *ungerade* Anzahl von Valenzelektronen ein metallisches Verhalten erwarten ließe, da sie in diesem Fall zu einem halb besetzten Band führte [Oku01].

Die Situation ist bei der EAM-induzierten Rekonstruktion allerdings komplexer als anfangs vermutet. Bis zur Klärung der genauen Struktur des Systems durch unsere Untersuchungen in Abschnitt 4.3 wird diese Rekonstruktion deshalb zunächst als *LEED*-(3×1)-Struktur bezeichnet.

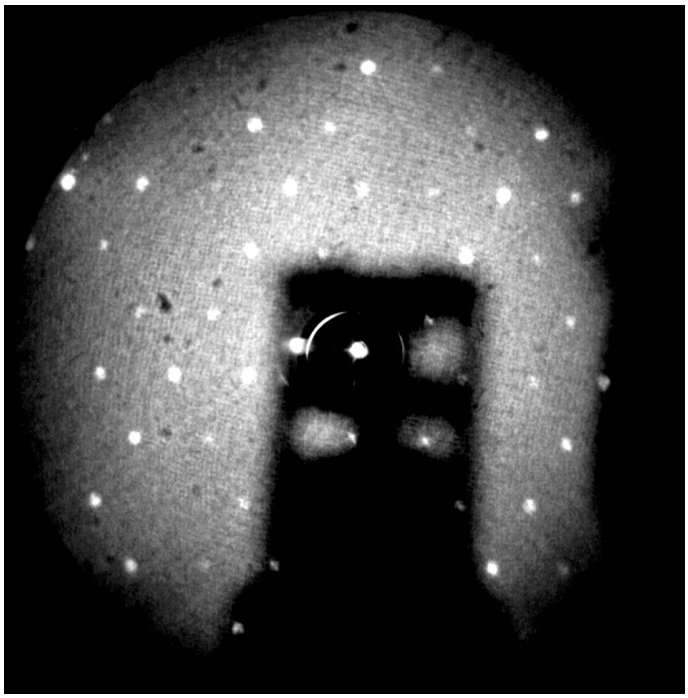


Abbildung 4.2: LEED-Aufnahme ($V = -91\,\mathrm{V}$) der Ba-induzierten Rekonstruktion von Si(111). Ein (3×1)-Muster in drei Domänen ist zu erkennen.

4.2 Probenpräparation und höhere Bedeckungen

4.2.1 Präparation der Si(111)-(7×7)-Substrate

Die Proben waren $4\times12\,\mathrm{mm}^2$ große Si(111)-Stücke, die aus einem kommerziell erhältlichen Wafer heraus geschnitten wurden[1]. Es wurden sowohl *p*- (Bor) als auch *n*-dotierte (Phosphor) Proben verwendet, ohne dass sich im STM erkennbare Unterschiede feststellen ließen. Der spezifische Widerstand der Wafer betrug $0,5\ldots5\,\Omega$cm.

Die Versuche wurden in einer UHV-Apparatur durchgeführt, deren Basisdruck unter $8{\cdot}10^{-11}$ mbar liegt. Neben dem bereits erwähnten Raumtemperatur-STM verfügt die Kammer über ein LEED zur Probenanalyse [Has98].

Die Probe lässt sich mittels Gleichstrom heizen. Um die Si-Oberfläche von der Oxidschicht zu befreien und andere Verunreinigungen zu entfernen, wird die Probe zunächst für einige Sekunden auf 1200 °C erhitzt und schnell auf 950 °C abgekühlt. Danach wird die Temperatur langsam ($<$ 1 °C/s) auf 650 °C reduziert. Anschließend wird die Oberfläche einige Minuten bei dieser Temperatur getempert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

Mit diesem Heizzyklus lassen sich saubere, defektarme Si(111)-(7×7)-Oberflächen präparieren (siehe Abbildung 4.3). Die Struktur der äußerst komplexen (7×7)-Rekonstruktion kann im so genannten DAS-Modell erklärt werden [Tak85].

[1] *Virginia Semiconductor, Inc.*, Fredericksburg,VA.,USA; *Wacker Siltronic AG*, Burghausen

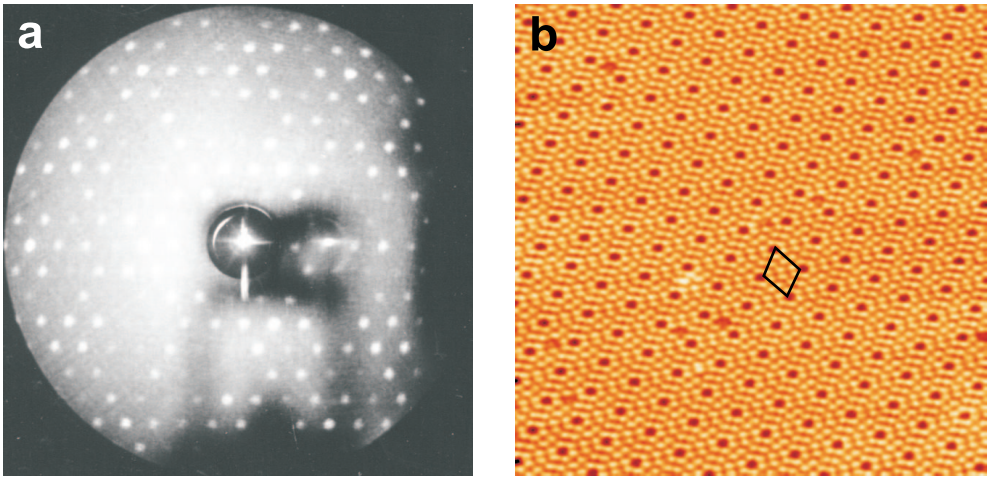
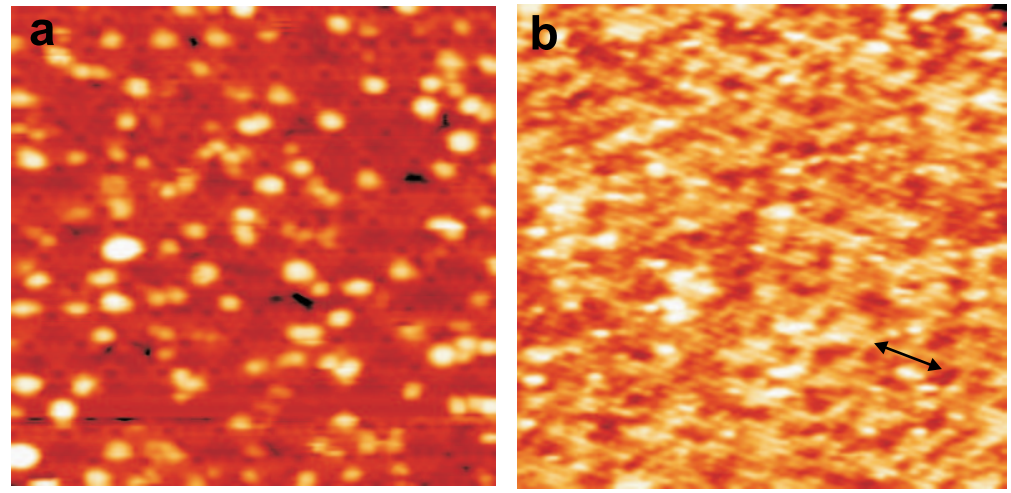


Abbildung 4.3: Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion. (a) LEED-Bild bei $V = -91$ V. (b) STM-Bild der unbesetzten Zustände. Die starke Oberflächenkorrugation wird durch *Dangling Bonds* der obersten Si-Atome erzeugt. Die (7×7)-Einheitszelle (schwarzer Rahmen) ist von den so genannten *Corner Holes* begrenzt. $I = 1\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 2\,\mathrm{V}$; $360\times360\,\text{Å}^2$.

4.2.2 Präparation der Ba-induzierten Rekonstruktion

Nach dem Präparieren der sauberen Si(111)-(7×7)-Oberfläche wird eine geringe Menge Barium aufgedampft und bei etwa 700 °C getempert. Als Quelle wird dabei ein Bariumgetter-Draht verwendet[2]. Dieser besteht aus einem halboffenem Edelstahldraht, in dem sich eine Pulvermischung aus $BaAl_4$ und Ni befindet. Wird die Mischung (durch Gleichstrom) über 800 °C geheizt, so findet eine exotherme Reaktion zwischen Aluminium und Nickel statt, wodurch die Gettertemperatur auf 1250 °C ansteigt:



$$BaAl_4 + 4\ Ni \longrightarrow Ba + 4\ NiAl \quad .$$

Der Dampfdruck von Barium beträgt bei dieser Temperatur 2 mbar, sodass ausreichende Mengen aufgedampft werden können.

Der Kammerdruck steigt während des Aufdampfens nicht über $2{\cdot}10^{-10}$ mbar. Die Aufdampfrate lässt sich im Prinzip (bei vernachlässigbaren Diffusionsprozessen) abschätzen, indem man bei extrem niedrigen Bedeckungen (siehe Abbildung 4.4 (a)) die Anzahl der Ba-Atome zählt und mit der darunterliegenden Si-Oberfläche vergleicht. Allerdings sagt dies noch nichts über die Gleichgewichtsbedeckung aus, da die Probe nach dem Aufdampfen getempert werden muss, um die Ba-induzierte Rekonstruktion zu erhalten. Im Experiment zeigt sich, dass sich Ba/Si(111)-LEED-(3×1)-Oberflächen (siehe Abschnitt 4.3) von vergleichbarer Qualität über einen recht großen Bereich von angebotenem Barium und Temper-Temperatur/-Dauer präparieren lassen. Auch spielt es keine Rolle, ob das Barium bei erhöhter Probentemperatur aufgedampft wird, oder erst bei Raumtemperatur

[2] *SAES Getters GmbH*, Köln

Abbildung 4.4: Si(111) nach Aufdampfen von Ba im Submonolagen-Bereich. (a) Nach 20 s Ba-Aufdampfen mit 6,0 A sind auf der Oberfläche einzelne Ba-Atome zu erkennen. Die (7×7)-Rekonstruktion mit den Corner Holes ist noch vorhanden. $I = 1\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 1,4\,\mathrm{V}$; 280×280 Å^2. (b) Nach 20 s Ba-Aufdampfen bei 6,5 A und anschließendem Tempern bei 700 °C für 2 min bildet sich die Ba/Si(111)-LEED-(3×1)-Rekonstruktion. Der Pfeil kennzeichnet die Orientierung der Reihen. $I = 1\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 2\,\mathrm{V}$; 530×530 Å^2.

aufgedampft und die Probe dann getempert wird. Grundsätzlich wurde aber versucht, die Aufdampfzeiten möglichst kurz zu halten, um eventuelle Verunreinigungen durch die erhöhte Temperatur zu reduzieren.

Da die Oberfläche nicht immer vollkommen mit Ba gesättigt ist, kommt es zur Koexistenz von (7×7)- und LEED-(3×1)-Struktur. Dadurch wird es möglich, die Orientierung der Bariumketten entlang der $\langle 1\bar{1}0\rangle$-Richtungen im STM-Bild direkt zu bestimmen (siehe Abbildung 4.5 (a)).

Das LEED-Bild in Abbildung 4.2 zeigt, dass die (3×1)-Struktur in drei Domänen vorliegt. Die Domänen sind in der Regel größer als der maximale Scanbereich des STMs

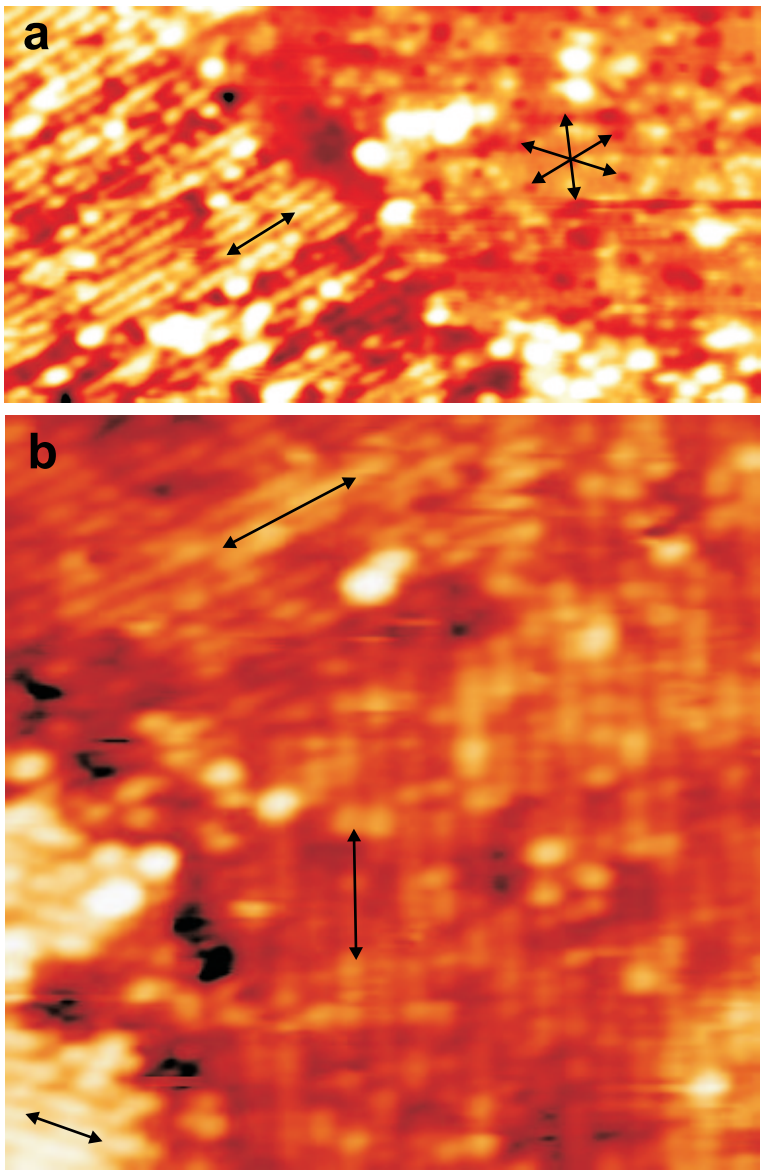


Abbildung 4.5: Orientierung der LEED-(3×1)-Struktur im STM (a) Koexistenz von (7×7)- und LEED-(3×1)-Struktur. Die Corner Holes verlaufen entlang der drei $\langle 1\bar{1}0\rangle$-Richtungen. $I = 1\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 2\,\mathrm{V}$; 450×240 Å^2. (b) Domänengrenzen im STM. $I = 1\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 2\,\mathrm{V}$; 280×280 Å^2

(einige Mikrometer), sodass nur selten Domänengrenzen auf der Oberfläche zu finden sind (Abbildung 4.5 (b)).

Abbildung 4.4 (b) zeigt das Ergebnis einer solchen Präparation. Man sieht Reihen von Bariumatomen, die durch $3a$ getrennt sind mit $a = \sqrt{3}/2a_0$; $a_0 = 3,84\,\text{Å}$ ist die Gitterkonstante der Si(111)-Oberfläche (zur Geometrie der Einheitszelle siehe Abschnitt 4.3). Insgesamt weist die Oberfläche viele Fehlstellen und Adsorbate auf, in Übereinstimmung mit anderen STM-Untersuchungen an diesem System [Lee01]. Die Getterquelle kann als Ursache ausgeschlossen werden, denn auch der Einsatz einer Knudsen-Zelle veränderte die Resultate nicht. Der Grund dafür ist vielmehr in der hohen chemischen Reaktivität von Barium zu suchen (daher auch der Einsatz als Getter-Material), und erklärt auch den Qualitätsunterschied zu den STM-Bildern der anderen Erdalkalimetall-induzierten Rekonstruktionen von Magnesium [Kub98] und Kalzium [Sar00, Bas01].

4.2.3 Rekonstruktionen bei höheren Bedeckungen

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden von Z. Song Messungen bei höheren Bedeckungen durchgeführt. Dabei konnten (neben der hier untersuchten (3×1)-) eine (5×1)- und eine (8×2)-Phase im LEED-Bild beobachtet werden [Wei96a, Son00].

Da die (8×2)-Phase im nächsten Abschnitt als Referenz für hohe Bedeckungen in der $I(V)$-Spektroskopie verwendet wird, soll sie hier kurz beschrieben werden. Im STM zeigt sich, dass diese Oberfläche keine Reihenstruktur besitzt (siehe Abb. 4.6), sondern dreieckige Erhebungen aufweist, die teilweise hexagonal angeordnet sind. Das könnte ein Hinweis auf die Ausbildung von Bariumsilizid sein, wobei es sich bei den dreieckigen Strukturen um tetragonale Si-Gruppen handeln könnte [Wei96a].

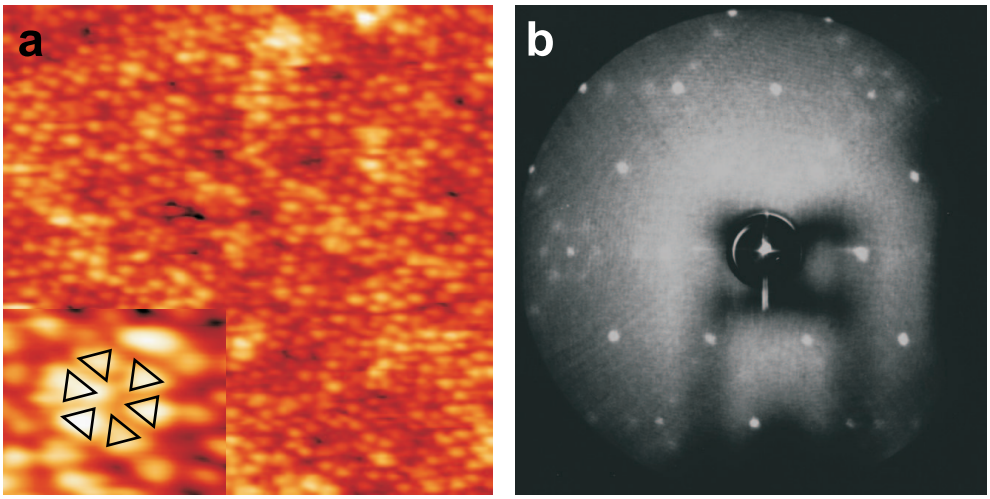


Abbildung 4.6: Ba/Si(111)-(8×2). Bei 6,0 A Heizstrom wurde 2 min lang Ba aufgedampft und die Probe anschließend bei 650 °C getempert. (a) STM-Bild. Auf der relativ ungeordneten Oberfläche sind immer wieder dreieckige Erhebungen zu erkennen. Diese sind teilweise hexagonal angeordnet (siehe Kasten links unten). $I = 1\,\text{nA}, V_\text{b} = 1,47\,\text{V}$; $440\times440\,\text{Å}^2$. (b) LEED-(8×2)-Muster. V= -111 V. [Daten: Z. Song]

4.3 Struktur der Ba/Si(111)-(3×2)-Rekonstruktion

Die Untersuchung der Erdalkalimetall-induzierten Rekonstruktionen ist in zweierlei Hinsicht überraschend.

Erstens zeigen Photoemissionsmessungen der Mg-, Ca- und Ba-induzierten LEED-(3×1)-Strukturen, dass diese Oberflächen am Ferminiveau keine Bänder aufweisen und somit halbleitend sind [An95,Bas01,Oku01]. Der halbleitende Charakter lässt sich im Rastertunnelmikroskop durch $I(V)$-Messungen bestätigen, bei denen der Regelkreis geöffnet und der Tunnelstrom beim Durchfahren einer Spannungsrampe detektiert wird (Abbildung 4.7). In solchen Messungen lässt sich die Bandlücke nicht absolut messen. Der begrenzte dynamische Bereich des Vorverstärkers sorgt dafür, dass das gemessene Gap im Tunnelsignal wesentlich größer als die physikalische Bandlücke ist [Fee94]. Unter ähnlichen Tunnelbedingungen gestatten die $I(V)$-Untersuchungen aber einen *relativen* Vergleich von Kennlinien. Die Kennlinie der LEED-(3×1)-Struktur weist auf eine starke Vergrößerung der Bandlücke im Vergleich zur (metallischen) Si(111)-(7×7)-Oberfläche hin. Bei höheren Ba-Bedeckungen (der erwähnten (8×2)-Phase) nimmt die Größe der Bandlücke wieder ab, sodass von einer metallischen Oberfläche auszugehen ist. Dieses Ergebnis ist komplementär zu den Photemissionsergebnissen zu sehen. Wie bereits erwähnt, sagt das HCC-Modell (und im Prinzip auch die anderen Strukturmodelle) für eine EAM-induzierte (3×1)-Rekonstruktion eine metallische Bandstruktur vorher. Erwin und Weitering [Erw98] erklären die Diskrepanz zu den ARPES-Messungen durch Symme-

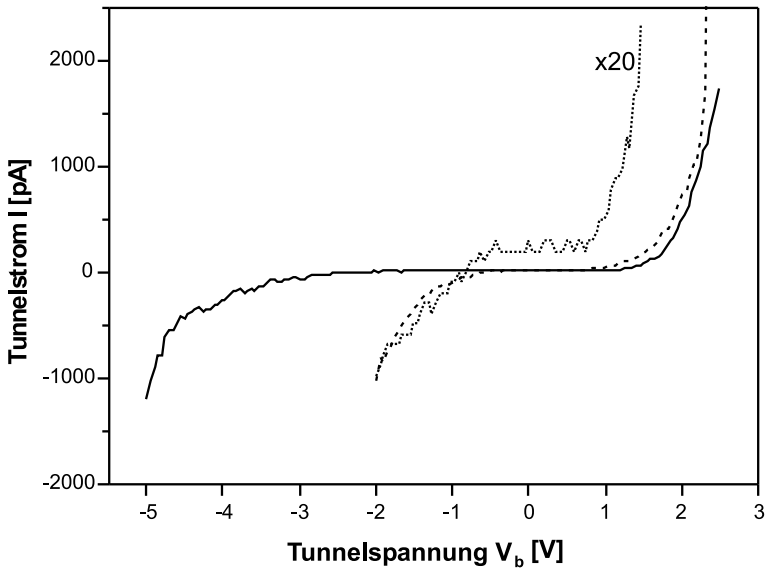


Abbildung 4.7: Vergleich von $I(V)$-Spektren auf drei verschiedenen Oberflächen: Si(111)-(7×7) (gestrichelt), Ba/Si(111)-(3×2) (durchgezogen) und Ba/Si(111)-(8×2) (gepunktet). Die Tunnelbedingungen bei den ersten beiden Kurven waren annähernd gleich ($I = 1,08\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 1,7\,\mathrm{V}/I = 0,96\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 1,2\,\mathrm{V}$), während der Widerstand des Tunnelkontakts bei der (8×2)-Messung wesentlich höher war ($I = 0,1\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 1,47\,\mathrm{V}$). Dieses Signal ist deshalb verstärkt dargestellt.

trieüberlegungen. Der Wirkungsquerschnitt der Photoelektronen sei bei EAM/Si(111)-(3×1) im HCC-Modell aufgrund von Dipol-Auswahlregeln für das polarisierte Synchrotronlicht stark reduziert. Das sorgt dafür, dass kein Passieren des Ferminiveaus für die Oberflächenbänder beobachtet werden kann. In der Tunnelspektroskopie gelten diese Auswahlregeln aber nicht. Unsere $I(V)$-Daten beweisen daher, dass es sich um eine „echte“ halbleitende Oberfläche handelt. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die EAM-induzierte Si(111)-Rekonstruktion nicht die selbe Struktur besitzt wie die AM-induzierte Si(111)-Rekonstruktion.

Ahn et al. versuchten ein andere Erklärung für das halbleitende Verhalten [Ahn00]. Mittels hochauflösender LEED-Messungen (*spot profile analysis*, SPA-LEED) schätzten sie die Ordnung der Rekonstruktion ab und untersuchten die elektronische Struktur durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (*high resolution electron energy loss spectroscopy*, HREELS). Theoretische Überlegungen führten die Autoren zu der Überzeugung, dass die Erdalkalimetalle einen Mott-Hubbard-artigen Metall-Isolator-Übergang[3] der Si(111)-(7×7)-Oberfläche induzieren. Dieser Übergang werde nicht von der Rekonstruktion selber, sondern von der Unordnung derselben ausgelöst. Der Mott-Hubbard-Übergang wird von einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung verursacht. In diesem Fall ist also das Einteilchenmodell, wie es im Bild der Fermi-Flüssigkeit beschrieben wird, nicht mehr gültig.

[3]Der Begriff „Isolator“ bezeichnet hier eine nichtverschwindende Bandlücke am Ferminiveau und ist somit synonym mit „Halbleiter“ zu verwenden.

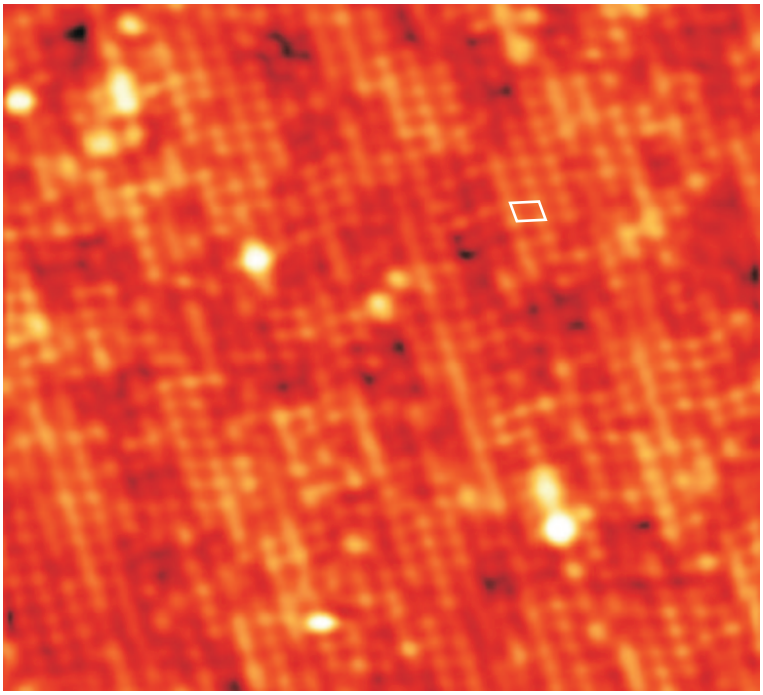


Abbildung 4.8: Ba/Si(111)-(3×2) im STM. In den Bildern der unbesetzten Zustände sieht man die Reihen mit dem Abstand $3a$. Der Abstand in der Reihe beträgt $2a_0$ (weißer Rahmen). $I = 1\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 2\,\mathrm{V}$; $310\times280\,\mathrm{Å}^2$.

Der Phasenübergang, der zur Lokalisierung der Elektronen führt, wird durch eine Spin-/Ladungskorrelation der Elektronen induziert (für eine Klassifizierung von Isolatoren siehe [Geb97]). Die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird durch den Überlapp der Atomorbitale bestimmt, d.h. den Abstand der Atome zueinander. In einem Festkörper kann man einen Mott-Hubbard-Übergang also auch durch die Veränderung äußerer Parameter wie etwa den Druck induzieren.

Die zweite Überraschung offenbaren atomar aufgelöste STM-Bilder der Oberfläche: die unbesetzten Zustände haben keine (3×1)-, sondern (3×2)-Periodizität (siehe Abbildung 4.8). Aufgrund der Form der Einheitszelle beträgt der Abstand der Reihen $3a$ und der Abstand der Atome in einer Reihe $2a_0$ mit $a = \sqrt{3}/2a_0$ (siehe Abschnitt 4.2.2). Die Verdopplung der Periodizität könnte als Hinweis auf eine Peierls-Verzerrung und die Ausbildung einer Ladungsdichtewelle verstanden werden wie im Fall des In/Si(111)-Systems (Abschnitt 2.3). So ließe sich auch erklären, warum die Oberfläche halbleitend ist.

Hier jedoch liefert die Bedeckung den entscheidenden Hinweis zur Klärung der Struktur. Lee et al. haben die Bedeckung der Ba/Si(111)-(3×2)-Oberfläche ex situ durch Ionenstreuung (*medium energy ion scattering*, MEIS) genau bestimmt [Lee01]: sie beträgt nicht 1/3 ML — wie bei den Alkalimetall-induzierten (3×1) — sondern nur 1/6 ML. Die Annahme eines Peierls-Übergangs ist also nicht notwendig. Aufgrund der STM-Messungen für positive und negative Tunnelspannungen und DFT-Rechnungen schlagen Lee et al. ein modifiziertes Strukturmodell vor: die EAM/Si(111)-(3×2) rekonstruiert in der HCC-Struktur, wobei die EAM-Atome auf jedem *zweiten* Adsorptionsplatz sitzen. Die Stabilität dieser Struktur ist ähnlich der AM/Si(111)-(3×1), da die Anzahl der *Metall-Elektronen*, welche die Dangling Bonds des Siliziums sättigen können, in beiden Fällen gleich ist [Lee01].

4.4 Phasenfluktuationen der Ba-Kettenkonfiguration

Die Arbeiten von Lee et al. konnten die Struktur der EAM-induzierten Si(111)-Rekonstruktion zwar weitgehend bestimmen. Es bleibt aber noch die Frage, warum man im STM die (tatsächliche) (3×2)-Rekonstruktion sieht, im LEED jedoch entweder eine reine (3×1)-Struktur oder eine mit schwachen 1/2-Ordnung-Streifen [Sar00, Oku01]. Es wurde für den Fall von Mg argumentiert, dass die Siliziumatome aufgrund ihrer höheren Kernladungszahl einen größeren Wirkungsquerschnitt haben und deshalb im LEED nur die Rekonstruktion des Substrats abgebildet wird [Kub98]. Dieses Argument besitzt aber für Ba keine Gültigkeit mehr, da Ba deutlich schwerer als Si ist.

Erst die hier vorgenommene genauere Analyse der atomaren Ordnung in Abbildung 4.8 liefert den Schlüssel zur Lösung dieses Problems. Da nur jeder zweite Adsorptionsplatz besetzt ist, gibt es zwei mögliche Kettenkonfigurationen. Phasenfluktuationen zwischen diesen Konfigurationen (im Englischen auch *registry shifts* genannt) werden häufig beobachtet. Eine Autokorrelationsanalyse des STM-Bilds bestätigt diese Annahme: Innerhalb einer Kette ist die Korrelationslänge relativ lang (> 20 Atome), zwischen den Ketten

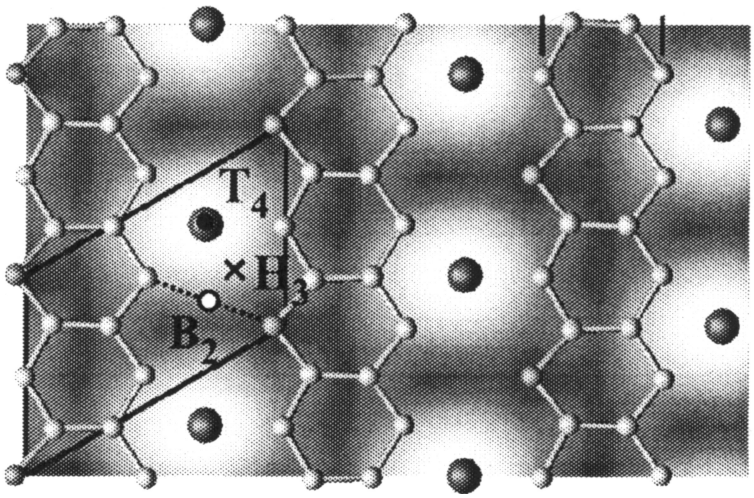


Abbildung 4.9: Strukturmodell der Ba/Si(111)-(3×2) mit STM-Simulation für $V_b = 2\,V$ (Draufsicht) [Lee01]. Ba-Atome sind als dunkle Kreise dargestellt und die oberste Si-Lage als helle Kreise. Eingezeichnet sind die Einheitszelle (Kasten) und drei mögliche Adsorptionsplätze B_2 (*bridge site*), H_3 (*hollow site*) und T_4 (*tetrahedral site*). B_2 ist energetisch sehr ungünstig, während sich T_4 und H_3 nur um 0,01 eV unterscheiden. Vergleiche auch Abbildung 4.1.

tritt alle 2 bis 3 Ketten eine Verschiebung auf. In Abbildung 4.10 (b), einem Ausschnitt von Abbildung 4.8, sind die beiden möglichen relativen Anordnungen von benachbarten Ketten zueinander durch weiße und schwarze Pfeile gekennzeichnet. Die Anordnung der Ketten bestimmt auch die *lokale* Orientierung der (3×2)-Einheitszelle (durchgezogene bzw. gepunktete Linien in Abb. 4.10 (b)).

Um den Einfluss der Phasenfluktuationen auf die LEED-Bilder zu klären, wurden von J. Schäfer Streusimulationen durchgeführt. Als Modell dient eine quadratische Fläche mit $5 \cdot 10^3$ (3×2)-Einheitszellen. Jede Einheitszelle enthält ein δ-Streupotential, das ein Ba-Atom repräsentiert. Die Geometrie wurde so gewählt, dass die Korrelationslänge entlang der Kette nur von der Gesamtgröße der untersuchten Fläche begrenzt wird. Zwischen den Ketten wurde eine zufallsverteilte Phasenkorrelation angenommen. Anders ausgedrückt simuliert dieses Modell, dass *in* der Kette die ×2-Periodizität immer erfüllt ist, während Phasenfluktuationen *zwischen* den beiden Kettenkonfigurationen beliebig und zufällig auftreten. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.10 (c) in einer nichtlinearen Grauskala dargestellt. Anstatt der Reflexe bei der 1/2-Ordnung, die die ×2-Periodizität widerspiegeln sollten, erkennt man Streifen, deren Intensität nur 1–5 % der Intensität der übrigen Reflexe beträgt. Anhand eines Strukturmodells (Abb. 4.11) lässt sich erklären, warum die Streifen im Beugungsbild auftreten. Die Registry Shifts sorgen dafür, dass die Oberfläche im Wesentlichen eine (nicht perfekte) (3×1)-Streugeometrie hat. Da die Verschiebungen nicht bei jeder Reihe auftreten, kommt es lokal zur Ausbildung einer (N×2)-Überstruktur, wobei N die Breite der Überstruktur quer zu den Reihen beschreibt. Da N (bzw. $1/N$ in der Streusimulation) zufällig variiert, ist das Muster im LEED seitwärts ausgeschmiert.

Solche ausgeschmierten Streifen sind tatsächlich mit einem SPA-LEED für Barium

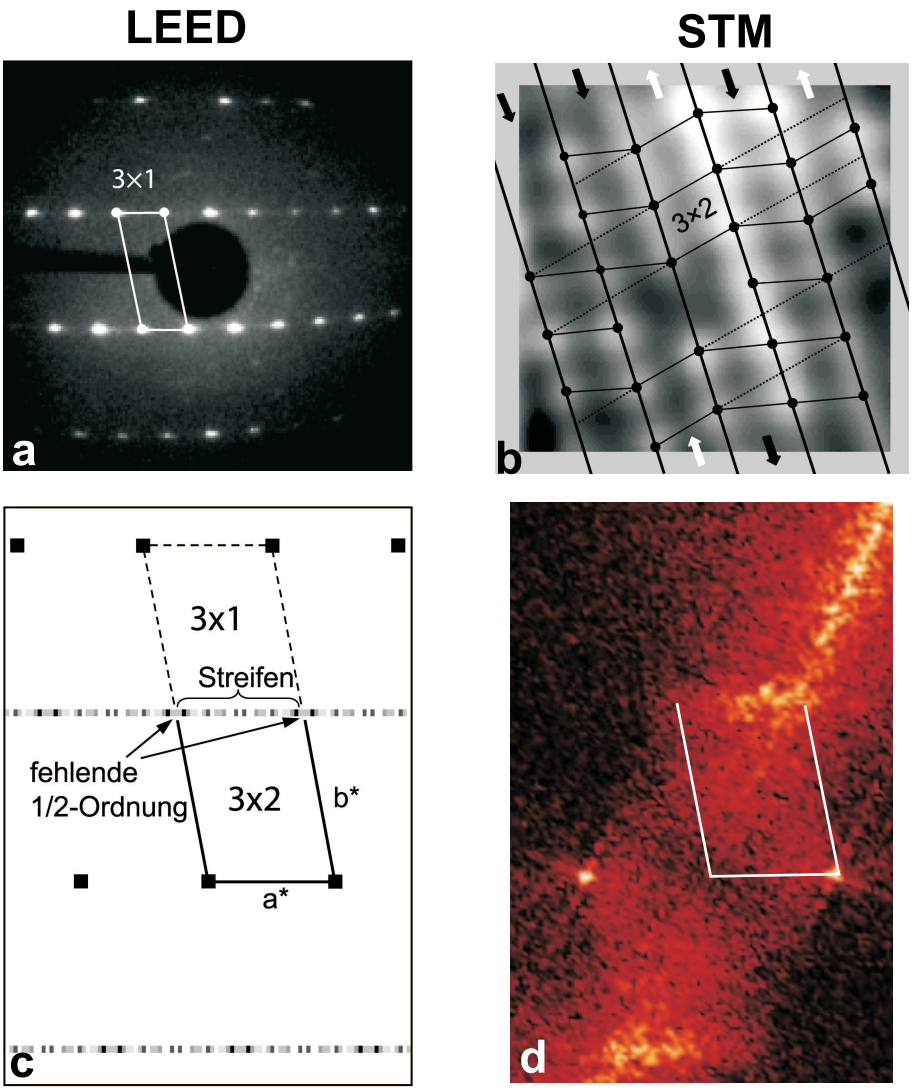


Abbildung 4.10: Phasenfluktuationen der Ba-Kettenkonfiguration auf der Ba/Si(111)-(3×2)-Oberfläche [Sch03]. (a) LEED-Bild mit (3×1)-Struktur. Ein Si(111)-Wafer mit 2° Fehlorientierung sorgt für die Ausbildung von nur einer Domäne. $V = -84\,\mathrm{V}$. (b) Ausschnitt aus Abb. 4.8. Die zwei möglichen relativen Positionen der Ketten zueinander sind durch schwarze bzw. weiße Pfeile gekennzeichnet. Verschiebungen zwischen den zwei Kettenkonfigurationen treten vor allem in der Nähe von Defekten sehr häufig auf. $I = 1\,\mathrm{nA}, V_\mathrm{b} = 2\,\mathrm{V}$; $48{\times}48\,\mathrm{Å}^2$. (c) LEED-Simulation für zufällige Phasenfluktuationen. Die 1/2-Ordnung-Reflexe fehlen, statt dessen gibt es Streifen mit nur 1–5 % der Intensität der Hauptreflexe. Ein pseudo-(3×1)-Muster dominiert das Beugungsbild. (d) 2D-FT des STM-Bildes aus Abb. 4.8 (gedreht). Auch hier sind die Streifen anstelle der Reflexe der 1/2-Ordnung zu erkennen. Der diagonale Streifen ist ein FT-Artefakt. Das Bild wurde vor der FT Laplace-gefiltert, um niederfrequentes Rauschen zu unterdrücken.

[Oku01] und Kalzium [Sar00] beobachtet worden. In einem herkömmlichen LEED (Abbildungen 4.2 und 4.10 (a)) sieht man dagegen eine Pseudo-(3×1)-Struktur. Die Simulation lässt sich aber anhand der STM-Bilder bestätigen, indem diese einer zweidimensionalen

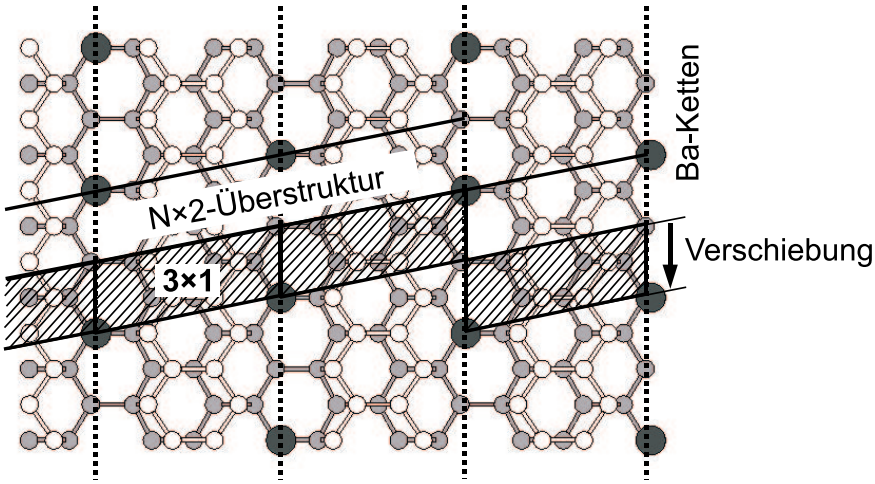


Abbildung 4.11: LDA-Modell der Ba/Si(111)-(3×2)-Oberfläche mit zufälligen Phasenfluktuationen [Sch03]. Durch die Verschiebungen nach N Reihen besteht die Struktur aus (3×1)-Einheiten mit einer (N×2)-Überstruktur. Die Breite N variiert über die Oberfläche.

Fourier-Transformation (2D-FT) unterzogen werden (vgl. Abschnitt 3.3.2). Die atomaren Periodizitäten sollten im FT-STM-Bild ein diskretes Maximum ergeben. In der ×2-Richtung erscheint statt eines Punktes ein ausgewaschener Streifen (Abbildung 4.10 (d)).

Wie die Simulation zeigt, machen zufällige Phasenfluktuationen zwischen zwei Kettenkonfigurationen es möglich, die Diskrepanz zwischen STM-(3×2)- und LEED-(3×1)-Struktur zu erklären. In Abbildung 4.10 (b) ist zu erkennen, dass Verschiebungen besonders in der Nähe von Defekten auftreten. Die Häufigkeit der Verschiebungen hängt also vermutlich von der Probenqualität ab.

Die bloße Annahme von Phasenfluktuationen sagt aber noch nichts darüber aus, ob eine solche Konfiguration auch energetisch möglich ist. Deshalb wurden von S. C. Erwin DFT-Rechnungen mit LDA-Ansatz (*local density approximation*) durchgeführt [Sch03]. Er beginnt mit dem Strukturmodell von Lee et al. und kommt auch zu dem Ergebnis, dass die Ba-Atome bevorzugt auf T_4-Plätzen sitzen (vergleiche Abbildung 4.9). Eine Verschiebung in der Kettenanordnung ändert die totale Energie aus der DFT nur um 0,1 meV pro Ba-Atom. Die Energieskala solcher Verschiebungen liegt deutlich unter Raumtemperatur (25 meV), zumal die Oberfläche ja bei 500–600 °C getempert wird; Verschiebungen werden somit sehr leicht möglich.

Das Pseudo-(3×1)-LEED-Muster der Ba/Si(111)-(3×2)-Oberfläche weist auf die große geometrische Ähnlichkeit dieser Struktur mit der AM/Si(111)-(3×1)-Rekonstruktion hin. Auch die elektronische Struktur, die von J. Schäfer mittels ARPES-Messungen bestimmt wurde, folgt im Wesentlichen der (3×1)-Geometrie des Silizium-Substrats (siehe Abbildung 4.12). Die Daten zeigen keinerlei Hinweise auf eine (3×2)-Brillouin-Zonengrenze. Da die (3×2)-Oberflächenbänder größtenteils in den Bereich projizierter Volumenbänder fallen, wurden die Bandstruktur mit LDA-Rechnungen zu Li/Si(111)-(3×1) verglichen, bei denen nur die atomaren Koordinaten von Ba/Si(111)-(3×2) angepasst wurden. Die berechneten Bänder sind dem Fall der Alkalimetall-induzierten Rekonstruktion sehr ähnlich,

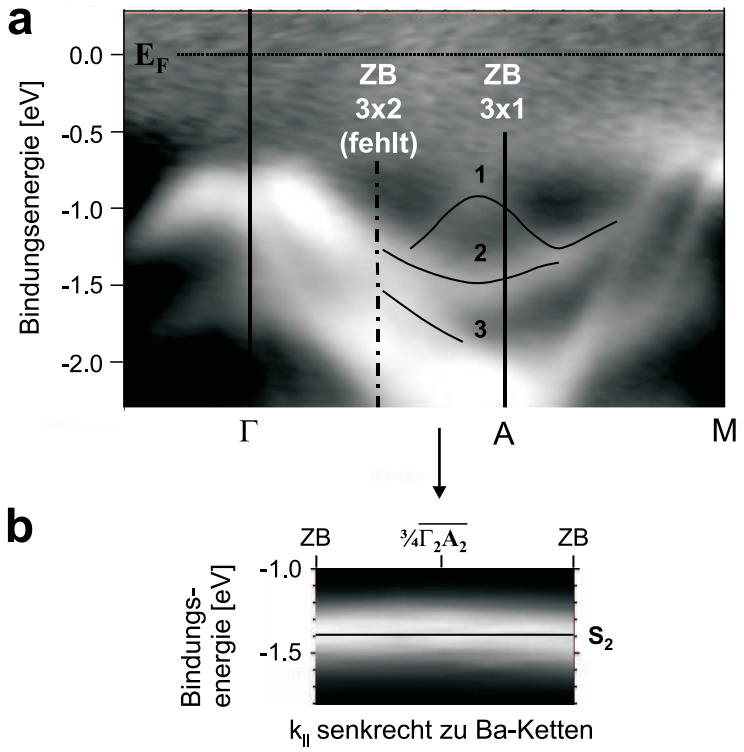


Abbildung 4.12: Bandstruktur von Ba/Si(111)-(3×2) [Sch03]. Ein Si(111)-Wafer mit 2° Fehlorientierung sorgt für die Ausbildung von nur einer (3×2)-Domäne. (a) Bandstruktur der zweiten Brillouin-Zone ($T = 150\,\mathrm{K}$, $h\nu = 90\,\mathrm{eV}$, Spektren auf den Mittelwert normiert). Drei Oberflächenbänder (S) 1, 2 und 3 sind zu erkennen. Es gibt keine Anzeichen für eine (3×2)-Zonengrenze (ZB). (b) S_2-Band senkrecht zu den Ba-Ketten. Es kann keine Dispersion gemessen werden. Damit kann die elektronische Oberflächenstruktur als eindimensional bezeichnet werden.

und stimmen sehr gut mit den beobachteten Daten für Ba überein. Senkrecht zu den Ketten ist die Dispersion sehr schwach, was den eindimensionalen Charakter der Struktur bestätigt.

4.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten STM-Messungen trugen wesentlich zur Klärung der in der Literatur kontrovers diskutierten Struktur der Erdalkalimetall-induzierten Rekonstruktion von Si(111) bei. LEED-Untersuchungen deuteten zunächst auf eine (3×1)-Rekonstruktion hin, während die Oberflächenkorrugation in unseren STM-Bildern eine klare ×2-Periodizität in der Reihe aufweist. Die tunnelspektroskopischen $I(V)$-Kurven zeigen den halbleitenden Charakter der Ba/Si(111)-Oberfläche. Dies ist überraschend, da man eigentlich eine metallische Oberfläche erwartet, wenn das Strukturmodell der

hinlänglich bekannten *Alkalimetall*-induzierten (3×1)-Rekonstruktion angewendet wird. Erst die Untersuchungen von Lee et al. [Lee01] konnten zeigen, dass die EAM-induzierte Si(111)-Rekonstruktion bei halber Bedeckung im Vergleich zur AM-induzierten Rekonstruktion zur Ausbildung einer (3×2)-Struktur führt. Dies erklärt das halbleitende Verhalten.

Allerdings bietet dieses Modell keine Lösung für die (3×1)/(3×2)-Diskrepanz zwischen LEED und STM. Erst unsere Untersuchung von atomar aufgelösten STM-Bildern der Ba/Si(111)-(3×2)-Oberfläche zeigt, dass die Ursache in Phasenfluktuationen der Anordnung der Ketten liegt. Dadurch, dass bei der EAM-induzierten Rekonstruktion nur jeder zweite Adsorptionsplatz besetzt ist, existieren zwei mögliche Konfigurationen der Bariumreihen, die gerade um eine halbe Periode gegeneinander verschoben sind. Unsere quantitative Analyse beweist, dass es sehr viele Phasenfluktuationen zwischen den zwei möglichen Kettenkonfigurationen gibt. Diese *Registry Shifts* sind energetisch kaum benachteiligt, wie LDA-Rechnungen verdeutlichen. Die Phasenfluktuationen bieten eine natürliche Erklärung dafür, warum die (3×2)-Struktur ein Pseudo-(3×1)-LEED-Bild mit 1/2-Ordnung-Streifen aufweist, wie der Vergleich von LEED-Simulation und den FT-STM-Bildern zeigt. Eine solche Diskrepanz ist nicht nur für die EAM/Si(111)-(3×2)-Struktur beobachtet worden, sondern auch für andere ×2-Rekonstruktionen wie zum Beispiel Yb/Si(111)-(3×2) [Wig93] oder die bereits in Kapitel 2 erwähnte In/Si(111)-(8×2)-Struktur [Yeo99].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die elektronische Struktur der Ba/Si(111)-(3×2)-Oberfläche vor allem von der Rekonstruktion des Siliziumsubstrats bestimmt wird. Die fehlende Dispersion senkrecht zu den Ketten und die Häufigkeit der Kettenkonfigurationsverschiebungen belegen den stark eindimensionalen Charakter des Adsorbatsystems.