

# Kapitel 7

## Gallium (001)

### 7.1 Einleitung

Halbmetalle wie Beryllium oder  $\alpha$ -Gallium zeichnen sich durch eine geringe Elektronendichte an der Fermi-Kante aus. An der Oberfläche sind jedoch elektronische Zustände, die  $E_F$  kreuzen, vorhanden, was bewirkt, daß sie metallischer als der Festkörper werden kann. Derartige Oberflächen könnten somit als Modelle zur Untersuchung der Eigenschaften quasi zwei-dimensionaler Metalle dienen. Allerdings ist es möglich, daß eine derartige Oberfläche rekonstruiert und dadurch ihre höhere Metallizität verliert. Wie Untersuchungen mit ARUPS [114] zeigen, ist Gallium gut geeignet für Studien zur Elektronen-Phononen Kopplung und ihres Einflusses auf die Elektronenverteilung in zweidimensionalen Metallen.

$\alpha$ -Gallium ist ein ungewöhnliches Metall. Jedes Galliumatom ist von 7 Nachbarn umgeben. Der nächste Nachbar ist  $2.44 \text{ \AA}$  entfernt, weiterhin existieren je zwei Atome in Abständen von  $2.69$ ,  $2.71$  und  $2.76 \text{ \AA}$ .  $\alpha$ -Ga wird daher oft als Anordnung kovalent gebundener Dimere mit einem Abstand von  $2.44 \text{ \AA}$ , die in einem Winkel von  $17$  Grad zur

(001)-Ebene verkippt sind, beschrieben [115]. Dadurch weist Ga eine Gleitspiegelsymmetrie auf. Diese wird in Abb. 7.1 verdeutlicht. Eine höhere Ladungsdichte zwischen den als kovalent gebunden angesehenen Galliumatomen wurde in *ab initio* Rechnungen gefunden [116, 117]. Eine andere Interpretation des Gitters [118] stellt eine andere Eigenschaft von Ga in den Vordergrund: parallel zur (001)-Schicht ist die metallische Leitfähigkeit am größten. Ga bestünde demnach aus stark korrigierten metallischen Schichten, die ihre 'dangling-bonds' durch die Ausbildung einer kovalenten Dimerbindung zur nächsten Schicht hin absättigen. Experimentell wird gefunden, daß Ga parallel zu diesen Schichten eine gute metallische Leitfähigkeit aufweist, senkrecht dazu, in Richtung der Dimere, ist es einem Halbleiter ähnlich [119].

Für eine ideale Ga(001)-Oberfläche bestehen somit zwei verschiedene Terminierungen: Oberfläche A würde aus Dimeren bestehen, die in den Raum hineinragen (Abb. 7.1, Struktur A) und eine Aufhebung des Metallcharakters der obersten Schicht bedingen. Ein Dimerbruch, wie in Struktur B skizziert, würde hingegen zur Entstehung von 'dangling-bonds' führen und möglicherweise die Metallizität parallel zur Oberfläche erhöhen. Theoretische 'Total Energy'-Rechnungen von Bernasconi [117]) führen zum Ergebnis, daß beide Varianten energetisch ungünstig sind, und favorisieren eine Rekonstruktion der Variante A, in der sich die beiden obersten Ga-Schichten der Gallium(III)-Phase annähern. Weiterhin existieren STM-Untersuchungen bei Raumtemperatur von Züger und Dürig [120], die eine Dimerisierung parallel zur Oberfläche unter Aufhebung der Gleitspiegelsymmetrie postulieren. Die Distanz zwischen diesen Atomen wurde gemessen und beträgt laut dieser Arbeit 2.72 Å. Von Hofmann [114] vorgenommene Untersuchungen der Bandstrukturen deuten darauf hin, daß die Galliumoberfläche sowohl Metall- als auch Isolatoreigenschaften besitzen kann. Abhängig ist dies von der Kristalltemperatur. Eine genaue experimentelle Bestimmung aller Koordinaten der Oberfläche und der ersten Schichten wurde mit keiner dieser Methoden erzielt.

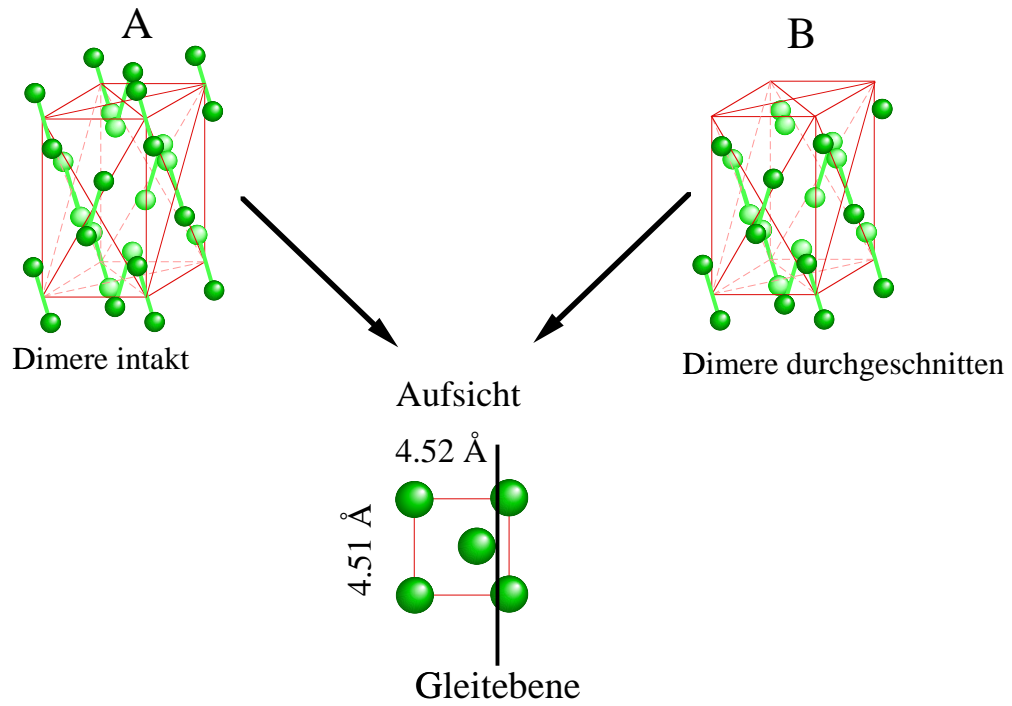


Abbildung 7.1:  $\alpha$ -Gallium: Elementarzelle in dreidimensionaler Ansicht mit zwei verschiedenen Terminierungsvorschlägen und in Aufsicht zur Veranschaulichung der Gleitspiegelebene (vertikale Linie durch die Aufsicht).

## 7.2 LEED Untersuchung des Phasenübergangs

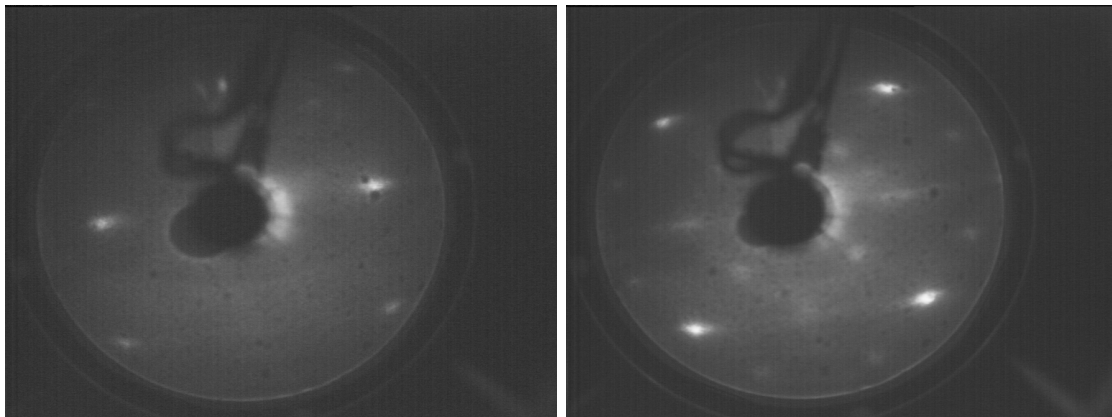


Abbildung 7.2: Gallium LEED-Bilder. Links: Oberfläche bei RT, 34 eV. Rechts: Oberfläche bei 100 K, 42 eV.

Die Präparation der Galliumoberfläche wurde in Kapitel (3.3.3) behandelt. Bei Raumtemperatur ist im LEED-Bild kein Reflex in  $[01]$ -Richtung erkennbar (Abb. 7.2). Das Fehlen dieses Reflexes weist auf eine Gleitspiegelsymmetrie hin, wie sie für das Volumen des Galliumfestkörpers typisch ist. Wird der Galliumkristall gekühlt, werden bei 249 K die vorher ausgelöschten Reflexe sichtbar. Weiterhin zeigen sich Überstruktureflexe in den  $(1/2 \ 1/2)$ -Positionen. In Abb. 7.3 ist die Intensität verschiedener Reflexe als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Schnelligkeit der Ausbildung der Überstruktur und ihre Reversibilität unter den sehr guten Vakuumbedingungen des Experiments weist auf einen Phasenübergang hin und macht eine Rekonstruktion als Folge von Adsorption von Restgas in der Kammer unwahrscheinlich.

Um den Phasenübergang genauer zu quantifizieren, wurden temperaturabhängige  $I(E)$ -Kurven aufgenommen. Abb. 7.4 zeigt eine Folge von  $I(E)$ -Kurven, die aufgenommen wurden, während der Kristall gekühlt wurde. Da die  $I(E)$ -Kurven bei Raumtemperatur nur bis 150 eV ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zeigten, wurden die Energien auf den Bereich zwischen 20 und 100 eV zum Vergleich der Kurven begrenzt. Die Kurven zeigen eine große Ähnlichkeit. So treten nur leichte Verschiebungen der Intensitätsmaxima, z.B. von

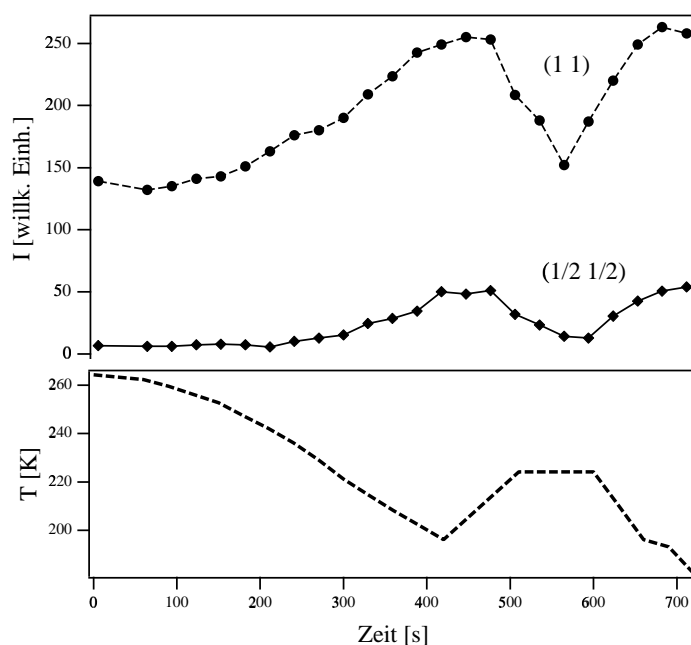


Abbildung 7.3: Auftragung von Reflexintensität und Temperatur als Funktion der Zeit während eines Aufwärm- und Abkühlzyklus des Galliumkristalls.

80 eV (RT) zu 85 eV (123 K) auf. Da die dominanten Charakteristika gleich bleiben, kann man auf nur leichte Änderungen der Geometrie bei der Tieftemperaturmodifikation schließen. Typisch für Phasenübergänge ist das unterschiedliche Verhalten von Grundgitter- und Überstrukturreflexen, welches Abb. 7.4 zeigt. Daher wurde die Intensität von Reflexen als Funktion der Temperatur gemessen. Dabei wurde der Kristall sowohl abgekühlt als auch erwärmt. Mit dem Auge erkennbare Überstrukturreflexe wurden dabei jeweils bei  $-49^\circ$  erhalten.

In dieser Graphik ist die Intensität als Funktion der Temperatur aufgetragen. Schwankungen der Intensitäten liegen im Rahmen der Hintergrundfluktuationen. Genereller Trend ist ein Ansteigen der Reflexintensität mit fallender Temperatur für beide Reflexe. Dies ist allein aufgrund der abnehmenden Schwingung der Atome zu erwarten und als Debye-Waller-Effekt bekannt. Die Kurve für den Grundgitter-Reflex zeigt jedoch ein schwächeres temperaturabhängiges Verhalten. Allein dieses unterschiedliche Verhalten von Integer- und Überstrukturreflexen weist auf einen Phasenübergang hin. Eine schwache Temperatu-

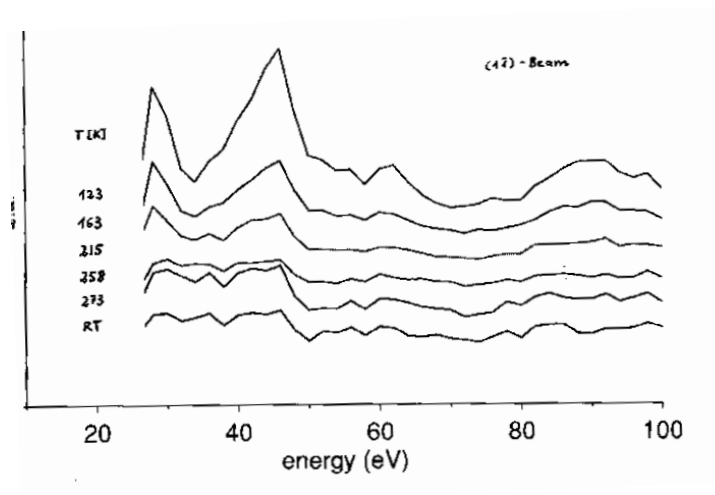


Abbildung 7.4:  $I(E)$ -Kurven des (11)-Strahls, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen.

abhängigkeit, die über den erwarteten Debye-Waller-Effekt hinausgeht, ist aufgrund von Verschiebungen von Reflexmaxima in beiden Phasen zu erwarten und wird auch beobachtet.

Der nichtidentische Verlauf der Intensitätskurven der  $(1/2 \ 1/2)$ -Reflexe (s. Abb. 7.3), der sich durch eine unterschiedliche Krümmung der Intensitätskurven beim Erwärmen und Abkühlen bemerkbar macht, könnte auf eine Hysterese hindeuten. Dies ist typisch für Phasenübergänge erster Ordnung. Aufgrund der geringen Datenmenge lassen sich konkrete Aussagen jedoch nicht treffen.

## 7.3 Struktur von Ga(001) bei Raumtemperatur

### 7.3.1 LEED-Rechnung

Eine Datenmessung für der Struktur der Oberfläche von Gallium bei Raumtemperatur gestaltet sich aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur dieses Metalles schwierig. Da Gallium bei  $29^\circ\text{C}$  schmilzt, schwingen die Galliumatome selbst bei 273 K noch sehr stark, was

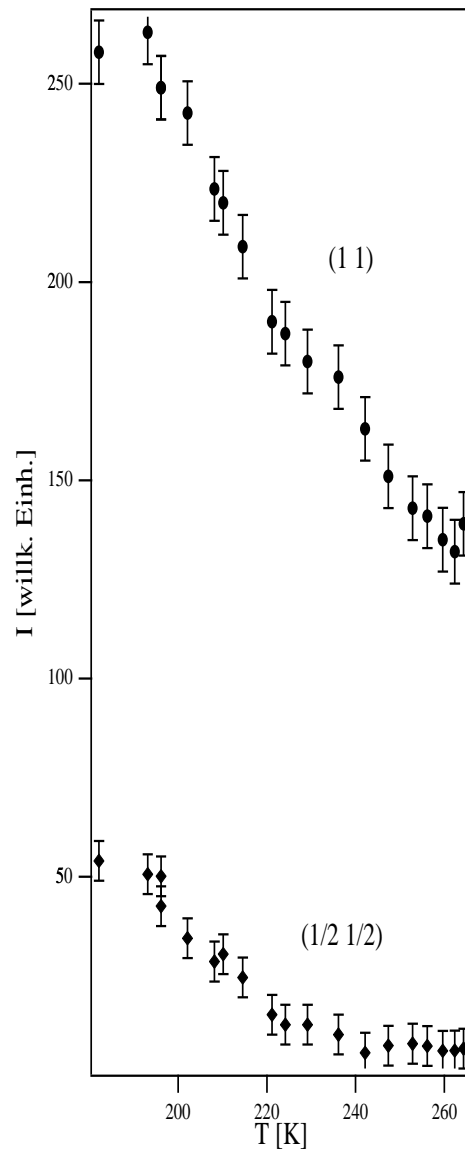


Abbildung 7.5: Intensität von (11)- und (1/2 1/2)-Reflex als Funktion der Temperatur.

dazu führt, daß I(E)-Kurven mit einem akzeptablen Signal-Rausch-Verhältnis nur für den (10)-, (11)-, (21)-, (20)- und (02)- Strahl erhalten werden konnten. Diese fünf I(E)-Kurven wurden bei einer Temperatur von 270-260 K gemessen, da das Signal-Rausch-Verhältnis bei dieser Temperatur besser war, als bei den sonst in der Kurvenform identischen I(E)-Kurven bei Raumtemperatur.

Die Geometrie der Galliumatome der obersten drei Galliumschichten wurde unter Beibehaltung der Gleitspiegelsymmetrie in der y-Richtung in sowohl x- als auch in z-Richtung (z: senkrecht zur Oberfläche) variiert. Die Debye-Temperatur wurde unabhängig davon auf 180 K für die erste, 260 K für die zweite und auf 270 K für die dritte Lage gesetzt und anschließend mittels eines 'gridsearches'<sup>1</sup> variiert. Für den Volumenwert wurde der Literaturwert von 350 K benutzt [122]. Dadurch soll ein allgemeines Abfallen der Debye-Temperatur an der Oberfläche, wie es für Festkörper typisch ist [7], simuliert werden. Der geometrische Parameterraum wurde zunächst separat für alle Parameter mittels diverser 'gridsearches' eingegrenzt. Anschließend wurde die Abhängigkeit der Parameter untereinander durch Variation der jeweiligen geometrischen Parameter in Abhängigkeit der benachbarten Schichten berücksichtigt. Nach dieser Verfeinerung wurden sie mittels einer automatischen Suchroutine, die sämtliche Parameter gegeneinander variiert, optimiert. Zum Schluß wurde die Debye-Temperatur der einzelnen Schichten des 'best-fit'-Modells nochmals mittels eines einfachen 'gridsearchs' optimiert, wobei sich jedoch keine Änderungen, die 40 K überstiegen, ergaben. Daher ist die anfängliche Abschätzung als brauchbar einzustufen. Ausgangspunkte der Strukturanalyse waren folgende Modellstrukturen: Die idealen Oberflächen A und B sowie die von Bernasconi vorgeschlagene Gallium(III)-Rekonstruktion. Abb. 7.6 zeigt die I(E)-Kurven für die 'best-fit' Struktur.

---

<sup>1</sup>'gridsearch': vollständige Variation eines oder mehrerer Parameter gegeneinander. Grid=vorgegebenes Raster der Modellstrukturen. Dabei werden alle Modellstrukturen volldynamisch berechnet.



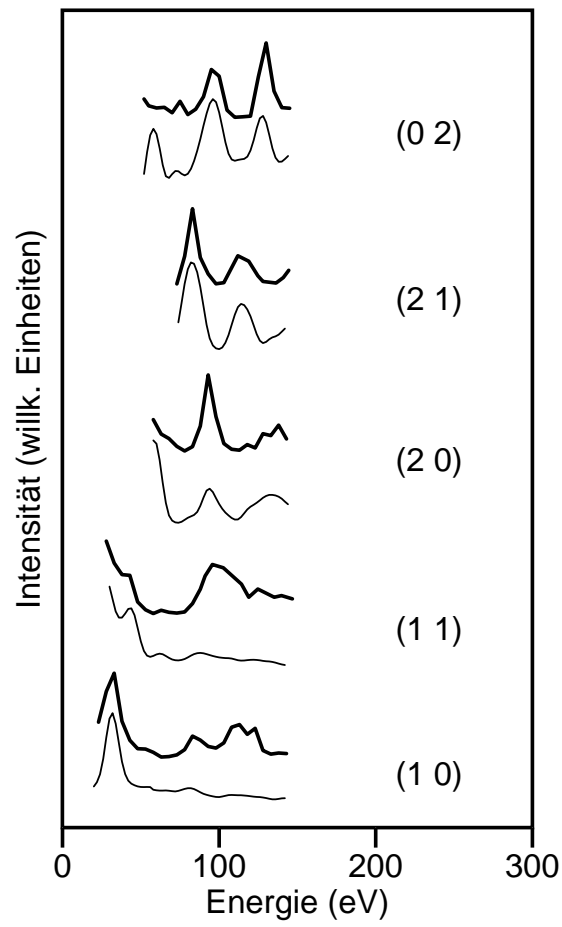


Abbildung 7.6: LEED I(E)-Kurven für Ga(001) bei 265 K und senkrechtem Einfall

### 7.3.2 Ergebnis der Strukturanalyse

Die  $r$ -Faktoren ( $r_p$ ) für die 'best-fit' Strukturen der einzelnen Modelle waren 0.74 für die Oberfläche A, 0.24 für die Oberfläche B und 0.45 für die Gallium(III)-Rekonstruktion.

Die Gallium(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur ist demnach durch einen Bindungsbruch der Dimere sowie eine Aufweitung des ersten Galliumabstandes und eine leichte Verschiebung der Atome der ersten beiden Schichten lateral zur Oberfläche gekennzeichnet. Diese lateralen Verschiebungen führen dazu, daß sich die Abstände der Gallium-Atome der beiden ersten Schichten trotz der anderen geometrischen Anordnung dem der Galliumdimeren annähern. Die Galliumatome der zweiten Schicht besitzen somit zwei Bindungspartner im günstigen Galliumdimerabstand. Der Lagenabstand zu der dritten Ga-Schicht ist leicht erhöht. Dies ist von einer leichten Aufweitung der ursprünglichen Galliumdimeren begleitet, die allerdings im Rahmen der Fehlertoleranz nicht über den ursprünglichen Ga-Dimerabstand hinausgeht. Physikalisch-chemisch gesehen wäre diese Aufweitung verständlich, da die Ausbildung einer weiteren kovalenten Bindung zu einem benachbarten Galliumatom mit einer Ladungsreorganisation verbunden sein muß, die bewirken könnte, daß die Orbitalüberlappung ungünstiger wird.

Aufgrund der nur um ein geringes unter dem Schmelzpunkt bei 303 K liegenden Temperatur, bei der die LEED-Messungen vorgenommen wurden, nahm die Intensität mit zunehmender Energie und höherer Ordnung stark ab. Dadurch konnten nur Reflexe bis zur zweiten Ordnung und bis 150 eV vermessen werden, was die verfügbare Datenmenge stark einschränkte. Somit, und weil auch eine Struktur, die einen nur leicht schlechteren  $r$ -Faktor von 0.32 lieferte, mit in die Fehlerabschätzung einbezogen wurde, ist der nach Pendry abgeschätzte Fehler vergleichsweise groß. (Ohne die Berücksichtigung dieser zweiten Struktur lägen die Fehlergrenzen bei ungefähr 0.06 Å für die einzelnen Lagenabstände). Aufgrund des niedrigen  $r$ -Faktors von 0.24 ist jedoch zu erwarten, daß wesentliche Strukturmerkmale gefunden wurden. Dies trifft insbesondere auf die Bestimmung der Terminierung der Oberfläche zu.

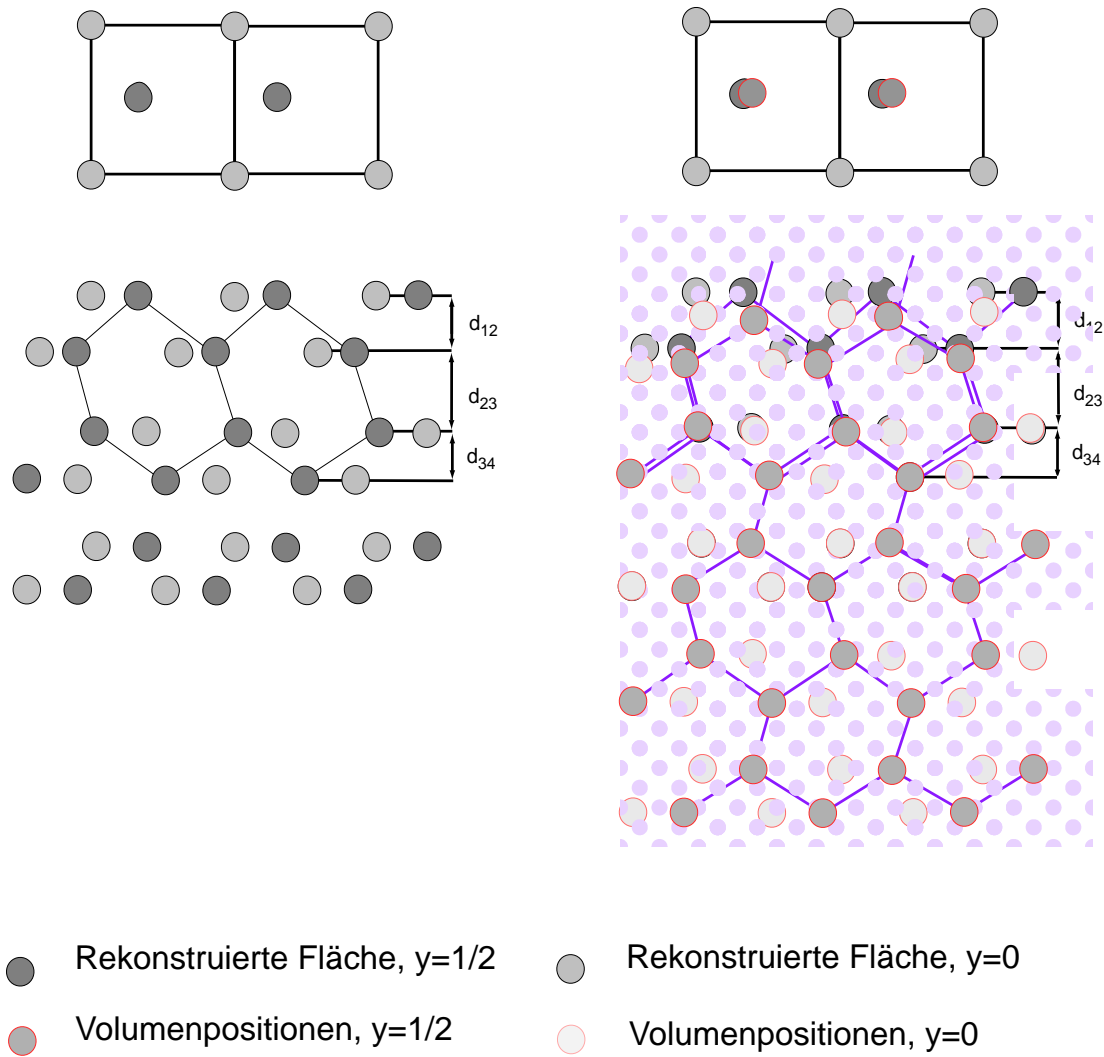


Abbildung 7.7: Gallium(001) bei RT. Die Graphiken zeigen das Strukturmodell in Aufsicht und im Querschnitt, auf der rechten Seite sind zusätzlich die idealen Positionen des Volumens als hellere, im Vordergrund liegende Atome abgebildet.

Weiterhin wird der laterale Bindungsabstand zwischen den Galliumatomen aus der STM-Studie bestätigt. Allerdings konnte keine Korrugation der ersten Schicht festgestellt werden. Eine Korrugation von  $0.05 \text{ \AA}$ , wie von Züger und Dürig postuliert, konnte jedoch auch nicht ausgeschlossen werden und liegt im Fehlertoleranzbereich. Auch ist zu bedenken, daß mit LEED die Position der Atomrümpfe bestimmt wird, STM hingegen die Valenzelektronendichte mißt. Die mit LEED gefundene Terminierung wird weiterhin durch eine bislang nicht veröffentlichte Röntgenstreuungsstudie von Walko [121] gestützt. Ein Vergleich mit dem Ergebnis der theoretischen Rechnung ergibt, daß die erste Schichtaufweitung dem Modell der Gallium(III)-Phase recht ähnlich ist. Auch sind sich die Atomlagen der ersten drei Galliumschichten der beiden Modelle einander ähnlich, dann jedoch weicht die Stapelfolge ab. Die Terminierung ist hingegen gänzlich verschieden, was sich an den Werten des zweiten Lagenabstandes ablesen läßt.

Eine Strukturanalyse der  $c(2 \times 2)$ -Meßdaten der Tieftemperaturphase erbrachte keine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Es wurden verschiedene Strukturmodelle getestet, die 'best-fit' r-Faktoren zwischen 0.60 und 1.2 lieferten, was für eine Determinierung der Struktur nicht ausreichend ist.

Aufgrund der größeren Elementarzelle verlängert sich die Rechenzeit sehr stark für die  $c(2 \times 2)$ -Struktur. Wesentlicher ist jedoch die prinzipielle Schwierigkeit, daß für eine ausreichende Beschreibung sehr viele Parameter gleichzeitig variiert werden müssen. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit von LEED auf laterale Verschiebungen ist eine Vielzahl lokaler Minima zu erwarten, was eine möglichst vollständige Abrasterung des Phasenraums erfordert. Selbst wenn nur die obersten drei Schichten betrachtet werden, ergibt dies bei der Annahme einer zweizähligen Drehachse  $2$  (Anzahl der Atome)  $\times$   $3$  (Anzahl der Schichten)  $\times$   $3$  (Anzahl der Raumrichtungen) = 18 Parameter, die weitgehend unabhängig gegeneinander variiert werden müssen. Dazu kommen noch Parameter, die thermische Schwingungen der Atome simulieren, sowie das innere Potential. Dies ist mit dem in dieser Arbeit verwendeten volldynamischen LEED-Programm nicht zu bewerkstelligen<sup>2</sup>. Nur aufgrund der Gleit-

---

<sup>2</sup>Eine erneute LEED-Untersuchung (Hofman, private Mitteilung) zeigte unter ähnlichen Versuchsbedin-

	LEED	Röntgenbeugung 1	Gallium(III)
erster Lagenabstand	1.58±0.15	1.33	1.66
zweiter Lagenabstand	2.44±0.15	2.597	1.518
dritter Lagenabstand	1.49±0.2	1.339	2.29
vierter Lagenabstand	-	2.378	-
fünfter Lagenabstand	-	1.421	-
$\Delta x$ 1. Lage	-	0.0303,	-
$\Delta x$ 2. Lage	-	-0.0136	-
$\Delta x$ 3. Lage	-	0.026	-
$\Delta y$ 1. Lage	0.05, -0.24	0.024	0.002, 0.002
$\Delta y$ 2. Lage	0.4, 0.05	0.017	0.321, 0.331
$\Delta y$ 3. Lage	0.05, 0.0	0.034	andere Stapelfolge
$\Delta y$ 4. Lage	-	0.013	für weitere Schichten
$\Delta y$ 5. Lage	-	-0.008	
Terminierung	B	B	A/Gallium(III)

Tabelle 7.1: Gallium (001) bei Raumtemperatur: Strukturdaten; Vergleich mit der Röntgenbeugungsstudie und der Gallium(III)-phase aus der theoretischen Rechnung, alle Werte in Å.

	x, y	Fraktionelle Gitterkonstanten	Gallium(III)
1. Schicht	(0.00, 0.300)(2.258, 1.650)	(0.0, 0.20)(0.5, -0.290)	(0.0, 0.0) (0.5, -0.354)
2. Schicht	(0.000, -1.492)(2.258, -0.3)	(0.0, -0.590)(0.5, 0.145)	(0.0, -0.505)(0.5, 0.171)
3. Schicht	(0.000, 1.892)(2.258, 0.402)	(0.0, -0.326)(0.5, -0.12)	(0.0, -0.002)(0.5, 0.324)
4. Schicht	(0.000, -0.352)(2.258, -1.892)	(0.0, 0.156)(0.5, 0.499)	(0.0, -0.179)(0.5, 0.502)

Tabelle 7.2: Gallium, Koordinaten der ersten drei Schichten laut 'best-fit' LEED-Modell, Vergleich der fraktionellen Konstanten mit dem Gallium(III)-Modell.

spiegelebene und der kleineren Einheitszelle, die die Zahl der zu variierenden Parameter drastisch einschränkte, konnte die Strukturanalyse der Raumtemperaturphase überhaupt erfolgen.

Die Schwierigkeit, Oberflächenstrukturen von Halbleitern mit den indirekten Methoden der Oberflächenphysik zu lösen, spiegelt sich auch in der geringen Menge bislang bekannter Strukturen wider. (Gallium ist diesem Zusammenhang auf Grund seiner Fähigkeit, kovalente Bindungen zu bilden, mit Halbleitern vergleichbar.) So ist trotz der Anwendung von Tensor-LEED die Strukturanalyse von Halbleitern und Halbmetallen immer noch als sehr anspruchsvoll zu betrachten [123]. Für fast alle diese Strukturen gilt, daß sie nur durch das Zusammenspiel verschiedener oberflächensensitiver Methoden gelöst werden konnten. Dabei spielt Tensor-LEED eine zunehmend wichtigere Rolle, da es diese Methode erlaubt, innerhalb eines Radius von 0.1-0.2 Å sehr viele Parameter gleichzeitig anzupassen. Ohne zusätzliche Hinweise anderer Methoden wie z.B. STM-Daten und der Verwendung eines Tensor-LEED Programms ist daher auch die Auswertung der Daten der Tieftemperaturphase von Ga (001) nicht möglich.

## 7.4 Zusammenfassung

Auf der (001)-Galliumoberfläche wurde ein temperaturabhängiger Phasenübergang von einer (1x1)-Phase zu einer  $c(2 \times 2)$ -Phase mittels LEED charakterisiert. Die Terminierung der Oberfläche der Raumtemperatur-Phase konnte bestimmt werden und ist vermutlich für beide Phasen gleich. Sie zeichnet sich durch einen Bindungsbruch der Galliumdimere aus. Um zu einer dem kovalenten Abstand angenäherten Geometrie zu gelangen, verschieben sich die Ga-Atome parallel zur Oberfläche unter Aufweitung der darunterliegenden Dimerschicht. Die Gleitspiegelsymmetrie des Volumens wird dabei beibehalten.

---

gungen zusätzlich schwache Reflexe einer  $c(4 \times 2)$  Überstruktur, also einer noch größeren Zelle. Allerdings waren diese Reflexe so schwach, daß es am erfolgversprechendsten ist, bei einer Strukturanalyse von einer fehlgeordneten ( $c(2 \times 2)$ )-Rekonstruktion auszugehen.