

# Strukturänderungen von vicinalem Silizium durch Phasenübergänge in Adsorbatmonolagen

Diplomarbeit  
von  
Annemarie Schuster

Institut für Festkörperphysik  
Universität Hannover

21. Februar 2008

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die Diplomarbeit mit dem Titel „Strukturänderungen von vicinalem Silizium durch Phasenübergänge in Adsorbatmonolagen“ selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und andere als die angegebenen und kenntlich gemachten Quellen nicht benutzt habe.

Hannover, 21. Februar 2008

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>II</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>3</b>
2.1 Gleichgewichtsstruktur einer vicinalen Oberfläche . . . . .	3
2.2 Adsorption von Blei auf Si(111) und das Modell der Devil's Staircase	5
2.3 SPA-LEED . . . . .	7
2.3.1 Kinematische Beugungstheorie . . . . .	7
2.3.2 Perfekte und raue Oberfläche im reziproken Raum . . . . .	8
2.3.3 Die vicinale Oberfläche . . . . .	11
2.3.4 Unterschiede von LEED und SPA-LEED . . . . .	12
<b>3 Verwendete Apparaturen</b>	<b>14</b>
3.1 Vakuumkammer . . . . .	14
3.2 Kryostat . . . . .	15
3.3 Probenhalter . . . . .	16
3.4 Verdampfer . . . . .	16
3.5 SPA-LEED . . . . .	17
3.6 Probenpräparation . . . . .	19
<b>4 Messungen</b>	<b>21</b>
4.1 Ausgangsfläche: Si(557) . . . . .	21
4.2 Die Phasen der bleiinduzierten Si(223)-Oberfläche . . . . .	23
4.2.1 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase . . . . .	23
4.2.2 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase . . . . .	25
4.2.3 Lineare Phasen . . . . .	26
4.2.4 SIC . . . . .	28
4.3 Strukturelle Änderungen der Oberfläche infolge von Bedeckungs- und Temperaturvariationen . . . . .	31
4.3.1 Bedeckungsabhängigkeit der Domänenwand- und Stufenreflexe	31
4.3.2 Temperaturverhalten linearer Phasen auf bleiinduzierten Si(223)- Facetten . . . . .	33
4.3.3 Korrelation der Domänenwände über die Terrasse hinaus . . .	40
4.3.4 Indiumdotierung der bleibedeckten Si(223)-Oberfläche . . . .	42
4.4 Ausgangsfläche: Si(223) . . . . .	45
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>50</b>
<b>6 Ausblick</b>	<b>52</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>53</b>

## Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung der Si(557)-Oberfläche . . . . .	3
2	Modell der 7x7-Rekonstruktion auf der Si(111)-Oberfläche . . . . .	4
3	Seitenansicht des Modells einer Dreifachstufenanordnung auf Si(111)	4
4	Modell der Si(111)-Oberfläche mit Definition der Platzbezeichnungen H3, T1, T4 . . . . .	5
5	Modell der Anordnung von Bleiatomen auf der Si(111)-Oberfläche für $\frac{6}{5}$ ML . . . . .	6
6	Modell der Anordnung von Bleiatomen auf der Si(111)-Oberfläche für $\frac{4}{3}$ ML . . . . .	6
7	(3,1)-Phase von Blei auf Si(111) . . . . .	7
8	Phasendifferenz an einer atomaren Stufe . . . . .	9
9	Beugungsbilder für eine perfekte und eine raue Oberfläche . . . . .	9
10	G(S)-Diagramm . . . . .	10
11	Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Phase S . . . . .	11
12	Darstellung des reziproken Raums für vicinale Flächen und Facetten	12
13	Ewald-Konstruktion für ein LEED und ein SPA-LEED . . . . .	13
14	Aufbau eines SPA-LEED Apparats . . . . .	18
15	Modell der Si(557)-Oberfläche in Seitenansicht . . . . .	21
16	2d SPA-LEED Aufnahme der reinen Si(557)-Oberfläche . . . . .	22
17	H3-Modell der $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle . . . . .	23
18	$\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase auf der (335)-Oberfläche . . . . .	24
19	$\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Realraummodell für eine Si(111)-Terasse . . . . .	25
20	Realraummodell der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen . . . . .	25
21	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase auf Si(111) . . . . .	26
22	Realraummodell der (1,5)-Phase auf einer Si(111)-Terasse . . . . .	27
23	(1,4)-Phase auf der bleiinduzierten Si(223)-Oberfläche . . . . .	27
24	Beugungsbild der SIC-Phase . . . . .	29
25	Der Domänenwandabstand in Abhängigkeit der Bedeckung nach annealing . . . . .	30
26	SIC-Phase bei einer Bedeckung von 1,42ML . . . . .	30
27	Abhängigkeit des Domänenwandabstands von der Bedeckung . . . . .	31
28	Abhängigkeit der Stufenreflexe von der Bedeckung . . . . .	32
29	Temperaturinduzierte Positionsänderung von Stufenreflexen . . . . .	33
30	Reversible temperaturinduzierte Positionsänderung . . . . .	34
31	Winkelbestimmung der Facetten . . . . .	35
32	Vergroßerte Aufnahme eines mit dem (111)-Reflex überlagerten Stufenreflexes für zwei Temperaturen . . . . .	36
33	Stangenwald . . . . .	37
34	Änderung des Winkels zwischen (111)- und (223)-Reflex mit der Temperatur . . . . .	38
35	Veränderung des Domänenwandabstands mit der Temperatur . . . . .	39
36	Leitfähigkeit . . . . .	40
37	Korrelation der Domänenwände . . . . .	40

---

38	Relative Intensität eines Domänenwandreflexes über S . . . . .	41
39	Domänenwandreflexe in Abhängigkeit des Adsorbats . . . . .	42
40	Stufenreflexe in Abhängigkeit des Adsorbats . . . . .	44
41	Vergrößerter Ausschnitt des Bildes 40 . . . . .	45
42	SPA-LEED-Aufnahme der Si(223)-Oberfläche . . . . .	46
43	1d-Scans der Si(223) senkrecht zu den Stufen . . . . .	47
44	$4 \times 1$ -Überstruktur von Indium auf Si(223) . . . . .	48
45	$4 \times 1$ -Rekonstruktion von Indium auf Si(111) . . . . .	48
46	Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur . . . . .	52

# 1 Einleitung

Das System Metall auf Halbleiter ist nicht nur für die in den letzten Jahrzehnten rasant gewachsene Halbleiterindustrie interessant, die sich dem Mooreschen Gesetz nach zu immer kleineren Regionen der Physik hin entwickelt und dabei an die Grenzen der klassischen Physik aber auch an die Möglichkeiten der Quantenmechanik stößt. Systeme mit begrenzten Dimensionen sind auch für die Grundlagenforschung interessant, da eine Fülle von Quanteneffekten auftritt, die in ihren Zusammenhängen noch verstanden werden muss.

Die Forderung nach der Untersuchung von begrenzten Dimensionen führt zur Frage nach der physikalischen Realisierung eines solchen Systems, hier tun sich viele Möglichkeiten auf für Volumensysteme aber auch für die Oberflächenphysik. Die Oberflächenphysik findet schon in reduzierten Dimensionen statt, wenn man Volumeneinflüsse vernachlässigen kann, jedoch kann man diese auch speziell nutzen. Eine interessante Herangehensweise in der Oberflächenphysik ist die anisotrope Oberfläche, auf der die physikalischen Eigenschaften für unterschiedliche Kristallorientierungen anders ausfallen und für die Herstellung eindimensionaler Strukturen prädestiniert sind. In der vorliegenden Arbeit wurde die Anisotropie durch eine vicinale, d.h. in einer bestimmten Richtung gestufte Oberfläche realisiert, daher also Si(557) anstatt Si(111). Dies hat den Effekt, dass Adsorbate einen anisotropen Untergrund haben und sich selbst sehr wahrscheinlich auch anisotrop auf der Oberfläche verteilen. Gerade für Metalle auf isolierendem oder halbleitendem Untergrund bietet eine vicinale Oberfläche die Möglichkeit atomare Drähte zu bilden, durch die prinzipiell eindimensionaler Ladungstransport möglich ist.

Ein eindimensionaler Ladungstransport durch metallische Drähte auf der Oberfläche eines Halbleiters kann nur stattfinden, wenn die Wechselwirkung des Volumenmaterials mit den Drähten, diese Zustände nicht stört. Bei Metallen auf Halbleitern macht man sich deshalb die Schottky-Barriere zunutze, die auftritt wenn die Austrittsarbeiten der Kontaktmaterialien richtig gewählt sind. Es kann dann kein Ladungstransport vom Metall zum Halbleiter mehr geschehen, genau das ist der Fall für die vorliegende Arbeit, für Pb auf Si(111) sind relativ große Schottky-Barrieren von 0,99eV bzw. 1,06eV in [29] gemessen worden.

Metallische Nanodrähte mit quasi vernachlässigbarer Wechselwirkung zum Substrat haben besondere Eigenschaften, denn man erwartet für einen solchen Draht, einen strukturellen Phasenübergang unterhalb einer kritischen Temperatur, den sogenannten Peierls-Übergang. Bei diesem Übergang kommt es zu einer periodischen strukturellen Änderung entlang der Kettenstruktur, diese Überstruktur führt dazu, dass sich eine neue Bandlücke entsteht. Die Folgen für die Leitfähigkeit eines solchen Systems sind offensichtlich, es gibt oberhalb einer bestimmten Temperatur ein metallisches Verhalten und unterhalb dieser Temperatur findet keine elektrische Leitung mehr statt. Für die  $4 \times 1$ -Rekonstruktion von In auf Si(111) wird eine solche Leitfähigkeitsänderung in [27] beobachtet und auch spektroskopische Daten [5] zeigen einen Übergang in den elektronischen Zuständen, jedoch ist noch nicht endgültig geklärt, ob es wirklich ein Peierls-Übergang ist, dazu mehr in Kapitel 4.4. Wird jedoch mit Pb auf Si(557) eine sogenannte lineare Phase hergestellt, kann man oberhalb einer kritischen Temperatur eine zweidimensionale elektrische Leit-

fähigkeit feststellen und darunter eine eindimensionale. In Untersuchungen mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES) [6] ist auch unter der kritischen Temperatur eindeutig eine zweidimensionale Kopplung der Bleidrähte untereinander zu erkennen, d.h. der Effekt der den 2D-1D-Übergang bewirkt, muss in der Wechselwirkung der Bleidrähte mit sich selbst und der Substratoberfläche begründet sein.

Zu der Wechselwirkung der Bleiatome untereinander für Bedeckungen im Monolagenbereich ist das theoretische Modell der Devil's Staircase zu erwähnen, dieses wird in Kapitel 2.2 näher erläutert. Da die Anzahl der Phasen für die Si(111)-Oberfläche laut Devil's Staircase Theorie theoretisch unendlich hoch ist, und die jeweilige Phase nur von der Bedeckung abhängig ist, war es auch von großem Interesse welches Phasendiagramm sich auf einer vicinalen Oberfläche ergibt, da auf einer solchen anisotropen Oberfläche die langreichweitige Wechselwirkung senkrecht zu den Terrassen eingeschränkt ist, jedoch parallel dazu noch vorhanden. Das Ergebnis ist ein Phasendiagramm, dass für verschiedene Bedeckungen auch unterschiedliche Phasen hat, jedoch zusätzlich auch die Struktur der Oberfläche verändert, d.h. die mittlere Terrassenlänge der Oberfläche weicht einer anderen mittleren Terrassenlänge, die durchaus inkommensurabel sein kann.

Eine mögliche Erklärung für die Stabilisierung von verschiedenen Terrassenbreiten für unterschiedliche Bleimengen auf der Oberfläche ist das Fermi-Nesting. Voraussetzung dafür ist ein Nesting-Vektor in der Länge des doppelten Fermi-Wellenvektors  $2k_F$ . Um dieses Modell zu testen, wurde Pb/Si(223) mit Indium dotiert, das eine kleinere Wertigkeit als Blei hat und deshalb der Fermi-Wellenvektor mit Indium nicht im gleichen Maße anwächst wie mit weiterem Blei. Außerdem wird in Kapitel 4.3.2 der temperaturabhängige Phasenübergang und das Modell des Fermi-Nestings diskutiert.

Das Mittel zur Untersuchung von periodischen Oberflächenstrukturen ist in der vorliegenden Arbeit das SPA-LEED Instrument (Spot Profile Analysis-Low Energy Electron Diffraction), da es die Möglichkeit bietet mikroskopische und mesoskopische Bereiche auf den Mittelwert verschiedener struktureller Eigenschaften wie die Stufenhöhe und die Terrassenbreite zu untersuchen. Beschränkt ist die Untersuchung durch den Debye-Waller-Faktor bei hohen Temperaturen - das Rauschen wird zu groß, deshalb fanden alle Messungen bei Temperaturen zwischen 4K und 100K statt. Alle angegebenen Temperaturen sind die im Krostat gemessenen Temperaturen, die Abweichung zu der Temperatur auf der Probe beträgt maximal 10K.

## 2 Theorie

### 2.1 Gleichgewichtsstruktur einer vicinalen Oberfläche

Die Oberflächenstruktur hängt von der Oberflächenenergie des Kristalls ab und wird sich folglich so umstrukturieren, dass die Oberflächenenergie minimiert wird. Diese Umstrukturierung erfolgt im Vakuum über die Diffusion an der Oberfläche oder im Volumen des Kristalls. Die Gleichgewichtsform wird erreicht, wenn

$$\Pi^{(s)} = \int dS \gamma(\vec{n})$$

für ein gegebenes Volumen minimal wird.  $\vec{n}$  ist hierbei der Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche und  $dS$  ist ein Teil der Oberfläche.

Die Gleichgewichtsform wird evtl. nur über Oberflächen mit Krümmung erreicht, diese nennt man dann raue Oberflächen, die verschiedene Facetten mit niedrig indizierten Flächen haben.

Wird eine glatte Kristallebene z.B. Si(111) um einen Winkel  $\Theta = 9,45^\circ$  gedreht, setzt sich die neue Oberfläche Si(557) aus einer regelmäßigen Anordnung von Terrassen Si(111) und Stufen zusammen, siehe Abb. 1 Unterseite. Das Erschaffen von Stufen kostet Energie, die invers proportional zu der Länge  $L$  der Terrassen ist.

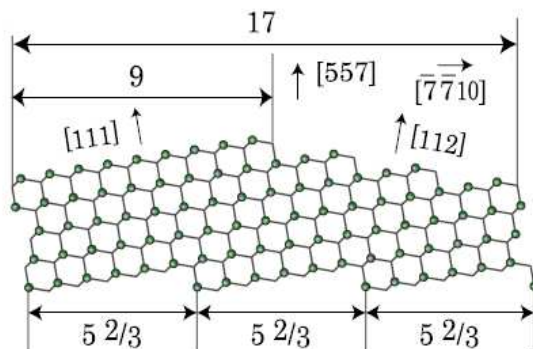


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Seitenansicht einer Si(557)-Oberfläche, die Stufenkanten verlaufen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Anstatt einer äquidistanten Stufenfolge von  $5\frac{2}{3}a_{Si}$ -breiten Terrassen gibt es eine  $17a_{Si}$ -fache Periodizität (5,73nm) durch zwei Miniterassen und eine  $11\frac{2}{3}a_{Si}$ -große Terasse, auf der sich die halbe  $7 \times 7$ -Rekonstruktion bilden kann [8].

Die Oberflächenenergie  $\gamma_p(\Theta)$  kann mit Hilfe der Stufendichte mit Einfluss der Stufenenergie  $\beta$  bestimmt werden (siehe [14]):

$$\gamma_p(\Theta) = \frac{\gamma(\Theta)}{\cos(\Theta)} = \gamma_0 + \frac{\beta^{(\pm)}}{h} |\tan(\Theta)| = \gamma_0 + \frac{\beta^{(\pm)}}{\Gamma}$$

Hierbei ist  $\beta^{(\pm)}$  die zusätzliche Oberflächenspannung, die durch die Stufen der Höhe  $h$  und Terrassenbreite  $\Gamma$  verursacht wird. Man kann für  $\tan(\Theta)$  auch die Reihenentwicklung benutzen dann entsprechenden die höheren Ordnungen Stufen-Stufen-Wechselwirkungen. Das jeweilige Vorzeichen in  $\beta^{(\pm)}$  wird durch den Winkel bestimmt; für zentrosymmetrische Oberflächen wie z.B. die (100)-Oberfläche



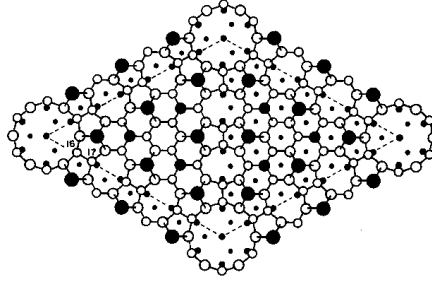


Abbildung 2: Modell der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion auf der Si(111)-Oberfläche [3]. Das charakteristische Dreieck der halben Einheitszelle wird in STM-Aufnahmen der Si(557)-Oberfläche auf den großen Terrassen beobachtet [11].

eines fcc-Kristalls gilt  $\beta^{(+)} = \beta^{(-)}$ . Für die (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls gilt  $\beta^{(+)} \neq \beta^{(-)}$ , da verschiedene Stufen unterschiedliche Strukturen haben und damit auch verschiedene Energien. Die Si(557)-Oberfläche hat die Besonderheit, dass sie keine äquidistante Stufenfolge hat (siehe Abb.1), sondern eine Abfolge von zwei  $2\frac{2}{3}a_{Si}$ -breiten Miniterrassen und einer großen  $11\frac{2}{3}a_{Si}$ -breiten Terasse. Der Grund für die Stabilität dieser Oberflächenstruktur liegt in der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion, die zu einer Absättigung der dangling bonds an der Si(111)-Oberfläche führt und deren Hälften auf die  $11\frac{2}{3}a_{Si}$ -breite Terasse passt, siehe [11]. An den Stufenkanten befinden sich Dimere wie in Abb. 3 dargestellt, diese können parallel  $D^{\parallel}$  oder senkrecht  $D^{\perp}$  zu den Kanten verlaufen und sind auch in den späteren SPA-LEED-Aufnahmen dieser Oberfläche als  $2 \times 1$ -Rekonstruktion erkennbar.

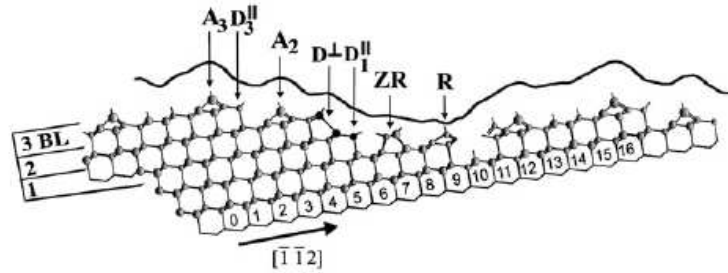


Abbildung 3: Seitenansicht des Modells einer Dreifachstufenanordnung auf Si(111) aus [25]. Laut [11] sind die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion mit ihren parallel zu den Stufenkanten verlaufenden Dimeren  $D^{\parallel}$  und die senkrecht zu den Stufenkanten verlaufenden Dimere  $D^{\perp}$  der Grund für die Stabilität der Dreifachstufenanordnung auf Si(111).

Es gibt laut [1] drei Defektarten, die die weitreichende Ordnung der Stufenfolge stören, die aber nur sehr selten vorkommen, so dass die Si(557)-Oberfläche ein nahezu perfektes Gitter bildet. Die genannten Defekte sind:

1. eine  $19a_{Si}$ -fache Periodizität durch zwei zusätzliche Reihen in der  $[112]$ -Facette
2. doppelte  $7 \times 7$ -Rekonstruktion auf einer großen Terasse

3. zwei Dreifachstufen hintereinander

Der erste Defekt kommt ca. einmal pro  $10 \times 17a_{Si}$  vor und kann durch den  $1 \times 1 \rightarrow 7 \times 7$ -Übergang bei  $870^\circ\text{C}$  unterdrückt werden, die anderen beiden Defekte kommen ca. einmal pro  $35 \times 17a_{Si}$  vor.

## 2.2 Adsorption von Blei auf Si(111) und das Modell der Devil's Staircase

Für Bedeckungen im Monolagenbereich haben die einzelnen Bleiatome verschiedene Möglichkeiten sich an der Si(111)-Oberfläche anzuordnen, die Gitterplätze, die hier zur Orientierung dienen heißen H3, T1 und T4, zur Bedeutung siehe Abb.4.

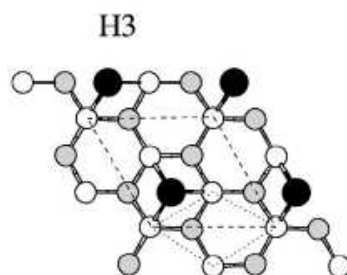


Abbildung 4: Modell der Si(111)-Oberfläche, die schwarzen Kreise stellen Bleiatome auf H3-Position dar, weiße Kreise stellen die Siliziumatome der obersten Schicht mit Bezeichnung T1 dar, graue Kreise die darunter liegenden Siliziumatome mit Bezeichnung T4 [28].

Die in dieser Arbeit untersuchten Bedeckungen von Blei auf Si(557) betragen zwischen 1,2ML und 1,4ML, deshalb werden im Folgenden die Adsorbatverteilungen für diesen Bedeckungsbereich besprochen.

Für Bedeckungen um  $\Theta = \frac{6}{5}\text{ML}$  hat die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle sechs Bleiatome, davon besetzt eins den H3-Platz und die anderen besetzen verschobene T1-Plätze. Die Bindungslängen zwischen den Bleiatomen sind in Abb. 5 dargestellt, die kovalente Bindungslänge von Blei beträgt  $2,94\text{Å}$ , die metallische Bindungslänge  $3,5\text{Å}$  [28]. Für eine Bedeckung von  $\frac{4}{3}\text{ML}$  Blei auf Si(111) liegen drei unterschiedliche Modelle in [28] vor, die alle nahezu identische Energien besitzen, jedoch besitzen alle Modelle vier Bleiatome pro  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle. An dieser Stelle wird das Int-Modell vorgestellt, das einen Übergang zwischen H3- und T4-Modell darstellt und es in der Simulation einem STM-Bild eine kettenförmige Struktur verleiht, wie sie ähnlich in [7] für eine Temperatur von 100K beobachtet wurde, die Zehnerperiodizität entlang der Kettenstrukturen kann mit diesem Modell nicht erklärt werden. Der Grund für das ungewöhnliche Phasendiagramm von Blei auf Si(111), sowie auf höherwertigen Strukturen wie Si(557), ist theoretisch durch das Modell „Devil's Staircase“ erklärbar, dieses beschreibt wie zwei miteinander konkurrierende weitreichende Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Periodizitäten zu verschiedenen Phasen eines Adsorbats auf einer geordneten Unterlage führen, wenn auch nur infinitesimale Änderungen der Bedeckung  $\Theta$  stattfinden.

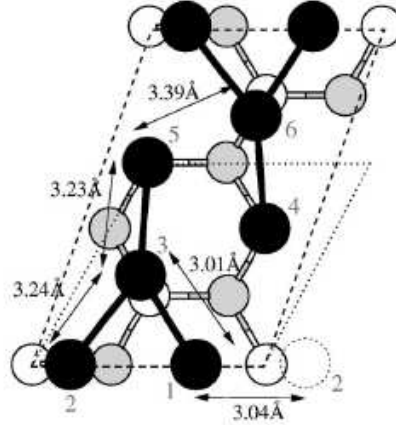


Abbildung 5: Modell der Anordnung von Bleiatomen (schwarz) auf der Si(111)-Oberfläche für  $\frac{6}{5}$ ML mit T1-Positionen weiß und T4-Positionen grau [28].

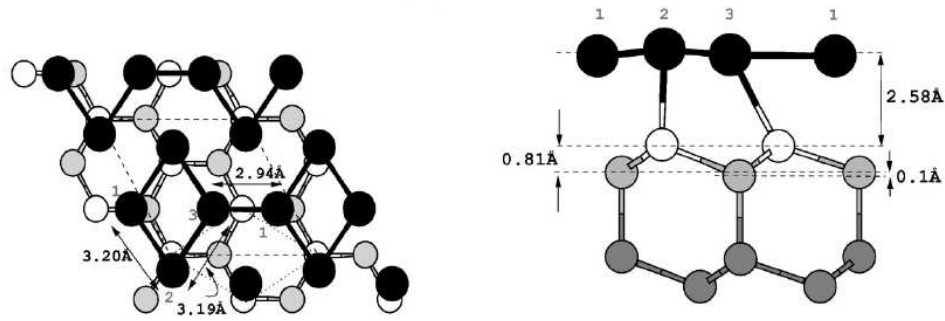


Abbildung 6: Modell der Anordnung von Bleiatomen (schwarz) auf der Si(111)-Oberfläche für  $\frac{4}{3}$ ML mit T1-Positionen weiß und T4-Positionen grau. Das Int-Modell ermöglicht eine kettenartige Anordnung von Bleiatomen auf der Si(111)-Oberfläche und ist in den Berechnungen von [28] eines der energetisch günstigsten Anordnungen für diese Bedeckung.

Mathematisch wird das vorliegende System behandelt durch ein Wechselwirkungspotential  $U(x)$  und eine nichtperiodische Wechselwirkung  $J(x)$ , die konvex ist, d.h.  $\frac{d^2 J(x)}{dx^2} < 0$ . Diese Wechselwirkung wurde in den oben beschriebenen Modellen aus [28] nicht berücksichtigt, daher können sich Abweichungen zum realen Verhalten von Bleiatomen auf der Si(111)-Oberfläche ergeben.

Beschreiben lässt sich die Periodizität über die Gitterkonstante des Substrates  $a_0$  und die dazu evtl. inkommensurable Gitterkonstante des Adsorbats  $a_i$ , daraus ergibt sich dann der Wellenvektor

$$\vec{k} = 2\pi \left( \frac{s}{a_0} \vec{b}_1 + \frac{t}{a_i} \vec{b}_2 \right)$$

wobei  $s$  und  $t$  ganze Zahlen sind und  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  die Einheitsvektoren des reziproken Gitters. Diesen Wellenvektor kann man in den LEED-Aufnahmen in Kapitel 4 sehen, wenn man zwei Überstrukturreflexe miteinander verbindet, da durch die

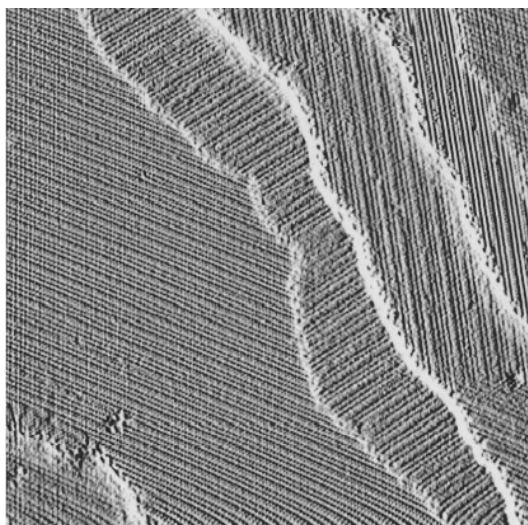


Abbildung 7: STM-Aufnahme der (3,1)-Phase von Blei auf Si(111), Größe  $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ , es sind drei verschiedene Ausrichtungen dieser Phase auf drei Terrassen zu erkennen.  $V=1,5\text{V}$ , helle Reihen entsprechen  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  und dunkle Reihen entsprechen  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  Einheitszellen [20].

LEED-Bilder der reziproke Raum dargestellt wird.

Die „Devil’s Staircase“ von Blei auf Si(111) wird aus den Periodizitäten  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  bei  $\Theta = \frac{6}{5}\text{ML}$  und  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  bei  $\Theta = \frac{4}{3}\text{ML}$  gebildet, wobei sich die verschiedenen Phasen anteilig aus diesen Periodizitäten zusammensetzen, z.B. wie in Abbildung 7, hier setzt sich die Phase aus drei Einheitszellen der Phase  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  und einer Einheitszelle der Phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  zusammen, dies wird dann als (3,1)-Phase bezeichnet.

Theoretisch vorhergesagt wird eine unendliche Anzahl von Phasen für jedes Verhältnis  $\beta = \frac{p}{q}$  für den Bedeckungsbereich zwischen  $\beta_1 = \frac{1}{5}\text{ML}$  und  $\beta_2 = \frac{1}{3}\text{ML}$ , wobei die Bedeckung der Oberfläche  $\Theta = 1 + \beta$  ist. Die zwei Einheitszellen für die phasenbildenden Bedeckungen  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  unterscheiden um eine Substratgitterlänge  $q_1 + 1$  für  $\Theta_1$  und  $q_1$  für  $\Theta_2$

## 2.3 SPA-LEED (Spot Profile Analysis of Low Energy Electron Diffraction)

### 2.3.1 Kinematische Beugungstheorie

Für LEED benutzt man elastisch gestreute Elektronen, die nur in die obersten Lagen des Festkörpers eindringen und dort mit den Elektronen der Oberfläche wechselwirken.

Die für die Beschreibung der Streuung notwendigen Größen sind: Der einfallende Wellenvektor  $\mathbf{k}_i$ , der Wellenvektor der von den Streuzentren der Oberfläche gestreuten Welle  $\mathbf{k}_f$ , der Streuvektor  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  und der Ort der Streuzentren  $\mathbf{R}(\mathbf{n})$ .

Damit erhält man für die Intensität der gestreuten Welle:

$$I(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i) = |\Psi(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i)|^2 = \sum_{n,m} f(\mathbf{n}, \mathbf{K}, \mathbf{k}_i) f^*(\mathbf{m}, \mathbf{K}, \mathbf{k}_i) e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}(\mathbf{n}) - \mathbf{R}(\mathbf{m}))}$$

Hierbei ist  $f(\mathbf{n}, \mathbf{K}, \mathbf{k}_i)$  der Strukturfaktor, der die Information über den Streuquerschnitt eines einzelnen Atoms der Oberfläche enthält, aber auch über dessen Umgebung, d.h. die Zusammensetzung der Basis und die tiefer liegenden Atome des Festkörpers.

Im Rahmen der kinematischen Approximation wird der Strukturfaktor räumlich gemittelt

$$f(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i) = \langle f(\mathbf{n}, \mathbf{K}, \mathbf{k}_i) \rangle_n$$

dies ermöglicht eine einfachere Beschreibung der Beugungsbilder mittels des Gitterfaktors  $G(\mathbf{K})$

$$G(\mathbf{K}) = \left| \sum_n e^{iaK_{\parallel 1} R_1 + bK_{\parallel 2} R_2} e^{idK_{\perp} R_3} \right|^2$$

da dieser die Gesamtintensität (gegeben durch  $f$ ) nicht verändert, sondern die Intensitätsverteilung beeinflusst. Zur einfacheren Beschreibung werden die Wellenvektoren  $K_{\parallel}$  für den Anteil parallel zur Oberfläche und  $K_{\perp}$  für den Anteil senkrecht zur Oberfläche verwendet. Hierbei sind  $a$  und  $b$  die Gitterkonstanten der Oberfläche und  $d$  der Stufenabstand.

### 2.3.2 Perfekte und raue Oberfläche im reziproken Raum

Anhand des Beugungsbildes kann man die Beschaffenheit der Oberfläche bestimmen, z.B. die Rauigkeit, die Periodizität von Stufen oder Inseln, Facetten, etc. Für eine perfekt glatte Oberfläche ohne Rauigkeit ergeben sich die Beugungsmaxima für eine konstruktive Bragg-Interferenzbedingung im  $k$ -Raum als Stangen, da die Bragg-Bedingung in der Richtung senkrecht zur Oberfläche nicht definiert ist, d.h. jeder Wert von  $k_{\perp}$  ist erlaubt. Für Messungen an realen Oberflächen mit Elektronenbeugung gibt es jedoch Minima und Maxima (siehe Abb. 10), da die Elektronen auf einen Kristall mit mehreren Gitterebenen treffen und dadurch gibt es wieder eine Bragg-Bedingung in Richtung senkrecht zur Oberfläche.

Gibt es Stufen auf der Oberfläche verändert sich die Bragg-Bedingung senkrecht zur Oberfläche, sodass nun eine Streuphase  $S = \frac{K_{\perp} d}{2\pi}$  mit  $\varphi(S, \mathbf{n}) = e^{i2\pi S h(\mathbf{n})}$  (siehe Abb.8) eingeführt werden kann, die die Phasendifferenz in Einheiten der Wellenlänge des Elektrons angibt

$$\lambda_{el} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$$

Für ganzzahlige Werte von  $S$  tritt konstruktive Interferenz auf, für halbzahlige Werte destruktive Interferenz, siehe Abb 11.

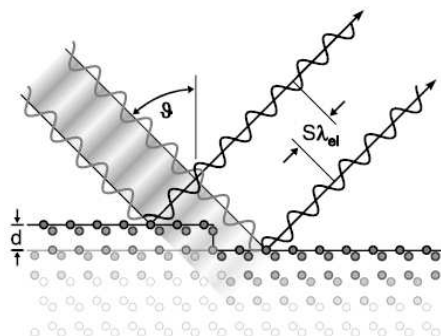


Abbildung 8: Der Gangunterschied zwischen den ausgehenden Wellen beträgt in senkrechter Richtung zur Oberfläche  $S\lambda_{el}$ . Aus der Verteilung der Intensitätsmaxima für verschiedene Elektronenenergien lässt sich daher auf die Stufenhöhe  $d$  der Terrassen schließen. [18]

Bei rauhen Oberflächen bildet sich ein diffuser Hintergrund um die Punkte destruktiver Interferenz aus, siehe Bild 9. Man kann hier wieder erkennen, dass durch die Rauigkeit der Oberfläche eine zweite Gitterebene zur Beugung beiträgt, somit gibt es in  $k_{\perp}$ -Richtung eine Bragg-Bedingung und die Intensität der Stangen wird moduliert.

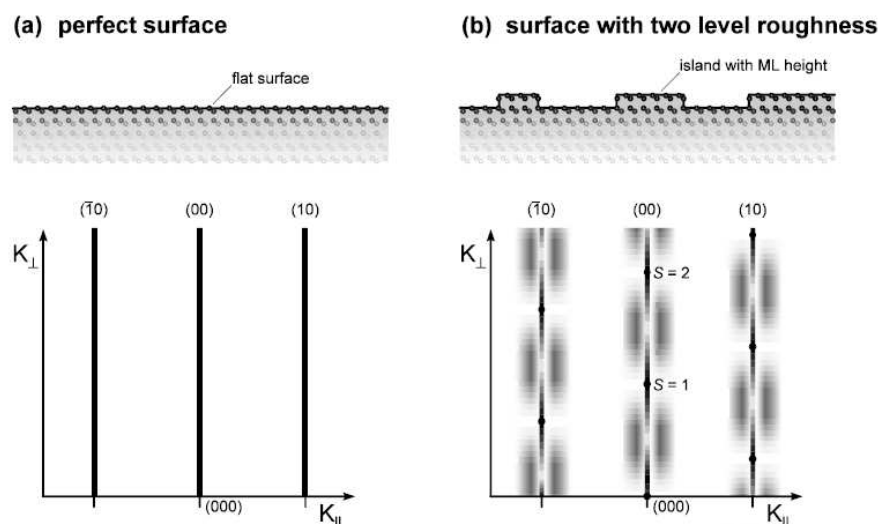


Abbildung 9: Für eine perfekt glatte Oberfläche ohne Höhendifferenzen ist das Beugungsbild unabhängig von der  $k_{\perp}$ -Komponente, siehe links. Hat die Oberfläche jedoch eine Höhenverteilung  $h(\mathbf{n})$ , gibt es auch eine Bragg-Bedingung senkrecht zur Oberfläche und dementsprechend gibt es eine  $k_{\perp}$ -abhängige Intensitätsverteilung, siehe dazu auch Abb. 10. [18]

Aus der Intensitätsverteilung im reziproken Raum lässt sich also auf die Rauigkeit der Oberfläche schließen. In Abb. 10 ist eine rauhe Oberfläche dargestellt, eine ideal glatte Oberfläche hätte für alle Phasen  $S$  einen Wert  $G(S)=1$ , da die Bragg-Bedingung senkrecht zur Oberfläche nicht definiert ist. In Experimenten

kann diese  $G(S)$ -Analyse zusätzlich zur  $H(S)$ -Analyse (unten beschrieben) angewandt werden, um z.B. die mittlere Stufenhöhe auf der Oberfläche herauszufinden.

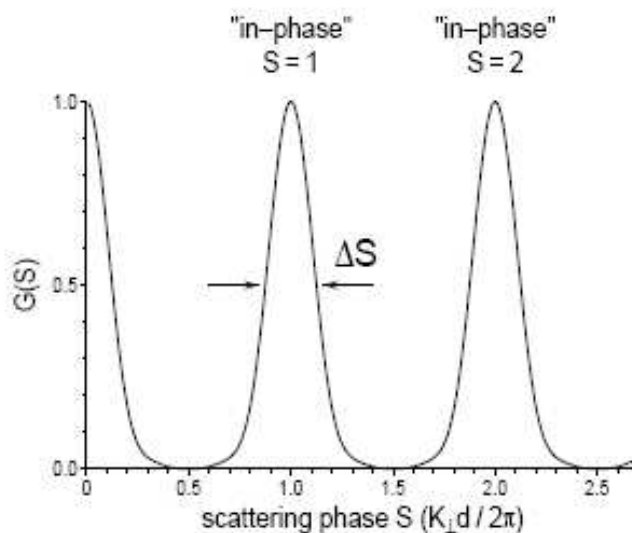


Abbildung 10: Zu sehen ist die normierte Intensität des (00)-Reflexes für verschiedene Phasen  $S$ , mit  $d$  Stufenhöhe und  $k_{\perp}$  Wellenvektor senkrecht zur Oberfläche. Für die In-Phase-Bedingung ist das Intensitätsmaximum erreicht, für Gegen-Phase-Bedingungen gibt es nur destruktive Interferenz. Solche  $G(S)$ -Diagramme sind wichtig, um Informationen über die Höhenverteilung einer Probe zu bestimmen. [18]

Für einen Kristall mit vielen identischen Terrassen ergibt sich eine von der Phase  $S$  abhängige Halbwertsbreite (FWHM)

$$FWHM = \frac{1 - \cos(2\pi S)}{\pi \xi}$$

mit  $\xi$  der mittleren Terrassenlänge. Mit der Halbwertsbreite des Hauptreflexes lässt sich also die mittlere Terrassenbreite bestimmen. Auch hier sind ganzzahlige Werte von  $S$  In-Phase-Bedingungen und halbzahlige Werte von  $S$  Gegen-Phase-Bedingungen. Für die Messung der Halbwertsbreite der verschiedenen Reflexe ist es nötig, das Rauschen in der Intensität so gering wie möglich zu halten, da für Reflexe, die eine nur unwesentlich höhere Intensität als der Hintergrund haben, keine sinnvolle Analyse stattfinden kann. Für die  $H(S)$ -Analyse sollte also im hier verwendeten Aufbau die Probe mit flüssigem Helium gekühlt werden. Bei einer vicinalen Oberfläche unterscheiden sich die Halbwertsbreiten der Reflexe für die Richtungen parallel und senkrecht zu den Stufen, da diese anisotrop ist, für eine Oberfläche, mit isotroper Stufenverteilung sind die Reflexe kreisförmig.

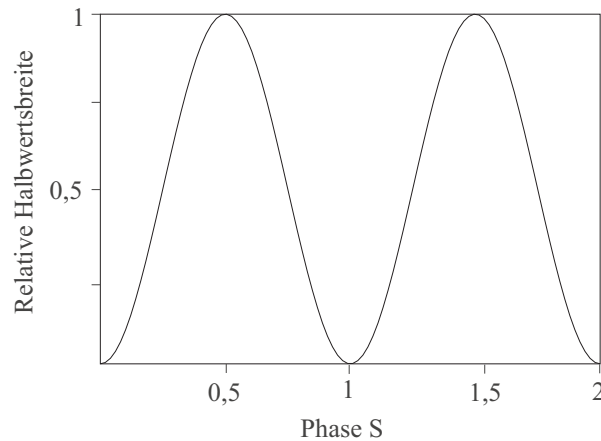


Abbildung 11: Relative Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Phase S. Diese sogenannte H(S)-Analyse ermöglicht die Ermittlung der mittleren Terrassenbreite wie im Text beschrieben.

### 2.3.3 Die vicinale Oberfläche

Eine vicinale Fläche führt durch die periodische Stufenanordnung zu einer Änderung der Stangen, so sind zwar die In-Phase-Bedingungen des Haupt- und der Nebenreflexe am gleichen Ort, doch es gibt nun die Stangen, die von den Terrassen mit der Breite  $\Gamma$  herrühren, die die anderen Stangen bei den In-Phase-Bedingungen schneiden, siehe Abb. 12 links. Der Abstand der Stufenstangen zueinander im reziproken Raum ist  $\frac{2\pi}{\Gamma}$ . Die Intensität der Stufenstangen wird moduliert durch die Fouriertransformierte einer Terasse mit Breite  $\Gamma=N \cdot a$ , dies ist die Interferenzfunktion eines Gitters mit N Spalten

$$I(ka) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{N}{2}ka_0\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}ka_0\right)}$$

daher ist die Intensität dieser Stangen am größten bei den In-Phase-Bedingungen  $S = 0, 1, 2, \dots$  der Hauptreflexe. Dies ist später für die Auswertung der Messdaten wichtig, da die Stufenreflexe mitunter eine so geringe Intensität haben, dass sie nicht mehr vom Hintergrund zu unterscheiden sind, dennoch aber vorhanden sind. Rekonstruiert die Oberfläche (hkl) in eine andere (mno), dann werden als Ausgleich Facetten gebildet, siehe Abb. 12 rechts. Diese Facetten sind in ihrer Orientierung und dem Winkel zueinander zu bestimmen. Dies geschieht über die  $k_{\parallel} - k_{\perp}$ -Aufnahme, aus dieser kann der Winkel zwischen den Facetten bestimmt werden. Ein Beispiel: Die Si(223)-Oberfläche hat  $4\frac{2}{3}a_{Si}$ -breite (111)-Terrassen und die Höhe der Stufen beträgt  $d=3,14A^{\circ}$ .

$$\tan(\alpha) = \frac{d}{n \cdot a_{Si}} \quad \longrightarrow \quad \alpha = \tan^{-1}\left(\frac{d}{n \cdot a_{Si}}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{3,14A^{\circ}}{4\frac{2}{3} \cdot 3,32A^{\circ}}\right) = 11,46^{\circ}$$

Daraus folgt, dass in einer  $k_{\parallel} - k_{\perp}$ -Aufnahme der Winkel zwischen (111) und (223)-Oberfläche bei  $11,46^{\circ}$  liegt.



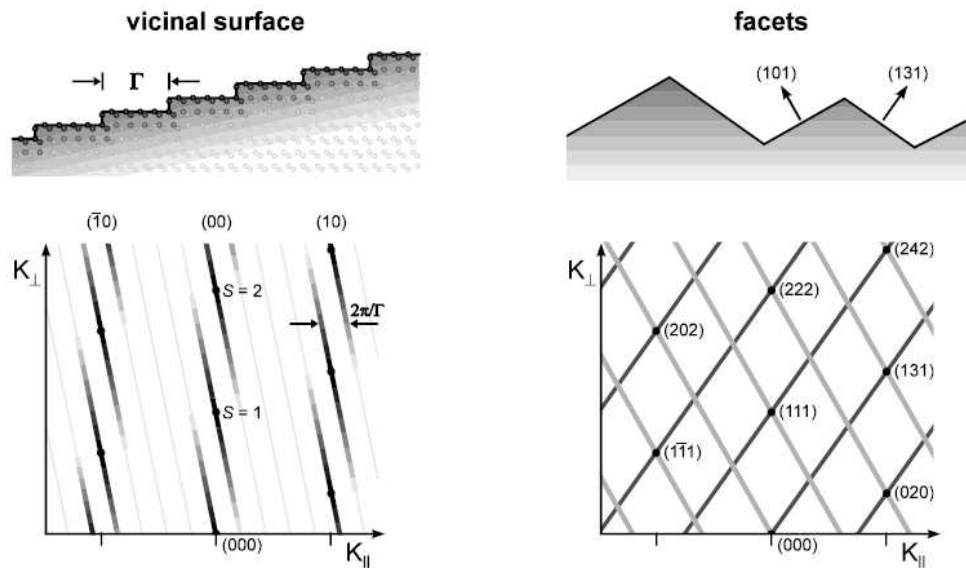


Abbildung 12: Links: Eine vicinale Fläche führt durch die Terrassen mit der mittleren Breite  $\Gamma$  im reziproken Raum zu Stufenstangen. Rechts: Aus dem Winkel der Stangen im reziproken Raum kann der Winkel zwischen den vorhandenen Oberflächen berechnet werden, darüber kann dann die Orientierung der Facetten bestimmt werden [18].

### 2.3.4 Unterschiede von LEED und SPA-LEED

Bei LEED-Aufnahmen ist der  $(00)$ -Reflex durch die Elektronenkanone verdeckt dadurch geht viel Information verloren, da die Intensität an diesem Punkt sehr hoch ist und somit auch schwächere Reflexe zu sehen sein könnten, die für die höheren Ordnungen nicht mehr erkennbar sind, außerdem ändert sich die Reflexposition auf dem Leuchtschirm bei Variation der Elektronenenergie. Das ist mit SPA-LEED vermeidbar, denn es gibt einen Detektor seitlich von der Elektronenkanone und eine elektrische Ablenkeinrichtung, die den reziproken Raum abrastert, wobei jedoch die vom Elektronenstrahl auf der Probe getroffene Fläche nicht verändert wird. Ist die Probe nicht bezüglich der Elektronenkanone und des Detektors verkippt, sollten die Reflexe nicht mit der Energie wandern sofern man die jeweilige Energie in der Software aktualisiert.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Anwendung der SPA-LEED-Apparatur ist ein  $k_{\parallel} - k_{\perp}$ -Scan, aus dem Informationen über das Höhenprofil, Facetten, Mosaikstrukturen, etc. abgelesen werden können. Für diese Untersuchung muss die Energie der Elektronen über einen Bereich von z.B. 70eV bis 300eV variiert werden, welche die oben genannten Probleme für das LEED mit sich bringt und zudem auch eine aufwendigere rechnerische Korrektur der Abbildungsfehler als beim SPA-LEED erfordert, da die Aufnahmen durch die kleinere Krümmung der Ewald-Kugel beeinträchtigt werden. In Abb.13 ist dargestellt wie die Ewald-Konstruktion für das (a) LEED und (b) für das SPA-LEED aussieht, es ist deutlich zu erkennen, dass die Krümmung der Kugel für LEED stärker ist als für SPA-LEED. Ein 1D-Scan ist eine Linie auf dieser Kugel und Reflexe entstehen überall dort wo die

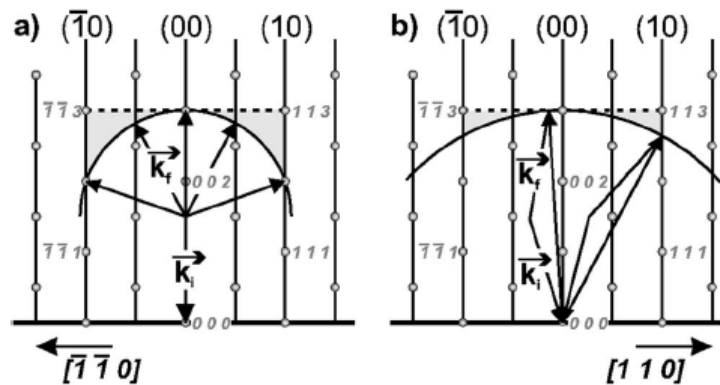


Abbildung 13: Ewald-Konstruktion für ein LEED und ein SPA-LEED

Stangen die Ewald-Kugel schneiden. Für hohe Energien ist die Krümmung zwischen den Reflexen vernachlässigbar klein, aber für eine  $k_{\parallel} - k_{\perp}$ -Aufnahme müssen viele Scans bei verschiedenen Energien stattfinden, dabei ändert sich kontinuierlich die Krümmung und es entsteht ein verzerrtes Bild des reziproken Raums, das rechnerisch korrigiert werden muss. Für SPA-LEED ist die Krümmung bei gleicher Energie geringer, dadurch ist auch für geringe Elektronenenergien die Krümmung vernachlässigbar, wenn nur die ersten Nebenreflexe betrachtet werden.

### 3 Verwendete Apparaturen

Für die Untersuchung von Adsorbatschichten auf Silizium ist es unerlässlich einen sehr geringen Umgebungsdruck der Probe zu haben, da auf diese Weise die Kontamination der Oberfläche durch unerwünschte Adsorbate hinausgezögert werden kann. Die Eigenschaften der Oberfläche können sich durch Fremdatome oder -moleküle ändern, da diese Defekte darstellen und die damit verbundenen Eigenschaften wie z.B. Abschirmungseffekte, pinning, etc. auftreten.

Für Experimente im Vakuum ist die Zeit ein wichtiger Faktor, denn Messungen sollen unter möglichst idealen Bedingungen stattfinden, d.h. keine Kontamination der Oberfläche vorliegen. Je länger die Messungen dauern und je reiner die Oberfläche dabei bleiben soll, desto geringer muss der Umgebungsdruck der Probe sein. Ein Beispiel aus [21] soll den Zeitfaktor hervorheben: Bei Raumtemperatur und einem Druck von  $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$  ist eine zuvor saubere Oberfläche einer Probe schon nach  $10^{-10} \text{ s}$  zu 1% mit Atomen und Molekülen der Umgebungsluft bedeckt. Bei einem Druck von  $10^{-8} \text{ Pa}$  ist dies erst nach 100s der Fall.

Mit welchen Mitteln man ein Ultrahochvakuum erzeugen kann und welche Stoffe Verwendung finden, wird im folgenden Abschnitt geklärt.

#### 3.1 Vakuumkammer

Die Vakuumkammer besteht aus Edelstahl, da dieser auch bei Temperaturen um  $200^\circ \text{ C}$  einen sehr niedrigen Dampfdruck hat, dies ist nötig, da sonst permanent Teilchen von der Innenseite der Kammer desorbieren und den Druck dadurch erhöhen würden. Der Dampfdruck aller im Vakuum verwendeten Materialien sollte der Anwendung entsprechen, so sind z.B. Probenhalterungen für Siliziumproben aus W, Ta oder Mo nötig, wenn die Probe zum Entfernen des Siliziumoxids auf über  $1000^\circ \text{ C}$  erhitzt wird, da diese Materialien auch bei solch hohen Temperaturen Dampfdrücke unter  $10^{-8} \text{ Pa}$  haben. Weitere verwendbare Materialien sind z.B. Kupfer, Molybdän, Wolfram oder Oxidkeramik (findet im Verdampfer oder als el. Isolierung Verwendung). Nicht zu verwenden sind z.B. Öl sowie ungereinigte Bauteile (Schrauben u.a. müssen zuerst mit Petroleumbenzin, Aceton und Propanol gereinigt werden), Gummi, Cadmium, Zink, Chlor, etc., da die Dampfdrücke sehr niedrig sind und sie teilweise die hohen Temperaturen beim Heizen der Kammer nicht schadlos überstehen.

Um die Desorption von Teilchen an der Innenwand der Vakuumkammer zu beschleunigen, erhitzt man diese außerdem ist es für manche Verbindungen nötig Energie zuzuführen, um die Bindung zur Oberfläche zu lösen, wenn die thermische Energie bei Raumtemperatur nicht ausreicht. Die für die vorliegende Arbeit benutzte Vakuumkammer wurde bis zu max.  $150^\circ \text{ C}$  über mindestens 12 Stunden geheizt, die benötigte Zeit bemisst sich an dem Druck zum Zeitpunkt des Heizens. Ist bei  $150^\circ \text{ C}$  ein Druck von  $10^{-5} \text{ Pa}$  erreicht, kann die Heizung ausgeschaltet und der Strom zum Betrieb für Ionengetterpumpen, die Titansublimationspumpe sowie alle Filamente angestellt werden. Da durch den Strom die Filamente erhitzt werden, desorbieren dort verstärkt Restgasatome und -moleküle, diese sollen sich nicht an den Kammerinnenwänden absetzen, deshalb wird dieser Schritt unter-

nommen solange die Kammer noch heiß ist.

An die Vakuunkammer werden über Flansche und Ventile die verschiedenen Pumpen angeschlossen.

Die hier benutzte Drehschieberpumpe pumpt im Bereich von Atmosphärendruck bis  $10^{-3}$  mbar, sie benötigt jedoch Schmieröl, das über die Anschlüsse in die Vakuunkammer laufen könnte, deshalb wird die Drehschieberpumpe nur als Vorpumpe mit zwischengeschaltetem Ölfilter und Absperrventil eingesetzt. Dahinter folgt die Turbomolekularpumpe, sie arbeitet im Bereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-11}$  mbar benötigt also eine Vorpumpe, um den Atmosphärendruck zu reduzieren und in den Betriebsbereich zu kommen. Die Pumpe besitzt im Inneren mehrere schnell um die Achse rotierende Blätter, die den Restgasteilchen durch Stöße eine Vorzugsrichtung in der Bewegung einprägen. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Pumpenblätter, die bei  $100-200 \frac{m}{s}$  liegt, entsteht auch bei geringer Reibung im Lager Wärme, die über eine Wasserkühlung abgeführt wird.

Um einen Druck von  $10^{-11}$  mbar zu erreichen, benötigt man im hier verwendeten Aufbau außer den oben genannten Pumpen noch zwei Ionengetterpumpen, eine in der Hauptkammer und eine für die zweite Vorkammer an der Drehdurchführung, sowie eine Titan-Sublimationspumpe. Im Innern der Vakuunkammer verdampftes Titan bindet chemischen die meisten Restgasteilchen an den Innenwänden und verringert dadurch schnell den Druck. In den Ionengetterpumpen werden Restgasteilchen durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durch Magnete auf Kreisbahnen gezwungen, diese Teilchen ionisieren wiederum andere. Beim Auftreffen auf die Elektroden wird Titan zerstäubt, wodurch weitere Restgasteilchen gebunden werden. Diese Pumpen können durch Ausheizen regeneriert werden, nur ist darauf zu achten, dass beim Heizen nicht die kritische Temperatur für die Magneten überschritten wird.

Die Druckmessung erfolgt im Bereich des Vordrucks mittels eines Pirani-Manometers, es ist zugelassen für einen Bereich von  $10^3$  bis  $10^{-3}$  mbar, für die Hauptkammer wird ein Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer (BAI) verwendet, es misst den Druck im Bereich von  $10^{-3}$  mbar bis  $10^{-12}$  mbar. Die Funktionsweise des BAI ist im Prinzip folgende: Aus einer Glühkathode werden Elektronen emittiert und durch die zwischen Anode und Kathode angelegte Spannung beschleunigt, dadurch werden Restgasteilchen ionisiert und wandern durch ein Gitter zur Anode. Der gemessene Strom ist proportional zum Druck, bis zu der unteren Grenze von  $10^{-12}$  mbar, diese wird durch die spezielle Konstruktion der Extraktorröhre erreicht, dabei ist die Anode hinter einem Kollektor verborgen, der diese vor Röntgenstrahlung schützt.

## 3.2 Kryostat

Für die Aufnahmen mit LEED ist eine Kühlung der Probe erforderlich, da durch den Debye-Waller-Faktor bei höheren Temperaturen mehr Hintergrundintensität in den LEED-Bildern hervorgerufen wird und außerdem der Probenstab während des Erhitzens der Probe gekühlt werden muss. Die Kühlung erfolgt über flüssigen Stickstoff oder flüssiges Helium, das über den Helium-Heber vom Vorratsbehälter zum Kryostat geführt wird. Während des Durchlaufs durch den Kryostat

verdampft das Helium und kühlt dabei auch einen Wärmetauscher, der mit dem Probenhalter verbunden ist. Die Temperatur wird über eine Si-Diode gemessen, die sich innerhalb des Kryostats befindet; durch Kühlung mit flüssigem Helium wird dort eine minimale Temperatur von ca. 4,15K erreicht, bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff ca. 70,5K.

Diese Temperatur ist nicht identisch mit der Temperatur der Probe, diese liegt bis zu 10K ober- oder unterhalb der angezeigten Temperatur, je nachdem, wie langsam die Abkühlung oder Erwärmung geschieht.

Für Messreihen, in denen die Temperatur verändert wird, ist der Unterschied der tatsächlichen Temperatur auf der Probe und der von der Diode gemessenen Temperatur zu berücksichtigen, sowie dass der Unterschied sich mit der Zeit angleicht, deshalb erfolgte die Temperaturänderung bei Messungen sehr langsam ca. 0,1K pro Minute - hier ist die Notwendigkeit eines niedrigen Druckes ersichtlich, da über mehrere Stunden gemessen wird. Die Qualität der Oberfläche nimmt bei solch langen Messungen ab, nicht zuletzt dadurch, dass bei Erhitzen der Probe und des Probenstabs, die während der Kühlung wie eine Kryopumpe wirken, vermehrt Teilchen desorbieren und der Druck in der Vakuumkammer steigt.

Eine weitere Methode der Temperaturmessung erfolgt optisch mit Hilfe eines Pyrometers. Da das Umgebungslicht von der Probe zurückgespiegelt wird, ist es notwendig bei der Temperaturmessung den Raum zu verdunkeln, sonst reflektiert die Probe das Licht und erscheint dadurch wärmer. Diese Art der Temperaturmessung ist jedoch nur möglich für Temperaturen oberhalb von 700°C, da die Probe erst rotglühend werden muss.

### 3.3 Probenhalter

Der Probenhalter besteht aus einem mit dem Kryostat verbundenen Kupferblock, auf dem Saphirplättchen zur elektrischen Isolierung, aber thermischen Kopplung angebracht sind. An die Probe und ein dahinterliegendes Wolfram-Filament wird eine Hochspannung angelegt und der Ionisationsstrom heizt die Probe. Die Probe selbst ist mit Klammern aus gebogenem Wolframdraht an der Halterung befestigt, die wiederum mit dem Saphir verbunden ist, dies ermöglicht eine thermische Ausdehnung (Temperaturen von 4K bis über 1000°C werden erreicht) der Probe. Um die Wärmestrahlung der Umgebung zu minimieren gibt es zwei Strahlungsschilde, die gegeneinander verdreht werden können, sodass eine Öffnung für die LEED-Aufnahmen und Blei-Bedampfung entsteht, bei Leitfähigkeitsmessungen wird diese geschlossen. Die Strahlungsschilde werden über die Verbindungen zum Kryostat gekühlt.

### 3.4 Verdampfer

Der Verdampfer besteht im hier vorliegenden Fall aus einem Keramikröhrchen, das ca. 3mm<sup>3</sup> Blei aufnehmen kann und über einen außen herum gewickelten Wolfram-Draht ( $\varnothing = 0,025\text{mm}$ ), durch den ein Strom von ca. 3A fließt, beheizt wird. Die Bleiatome treten durch eine Blende hindurch in die Vakuumkammer, die Verdampfungsrate ist regulierbar über den Strom, der durch den Heizdraht fließt und über

einen Shutter, der sich direkt hinter der Blende befindet und sich manuell steuern lässt. Die austretende Bleimenge wird mithilfe eines 10MHz Schwingquartzes bestimmt, dessen Schwingungsfrequenz in Abhängigkeit von der aufgedampften Bleimenge abnimmt.

Die Abnahme der Frequenz des Quartzes kann wie folgt berechnet werden [15]: Die Frequenzänderung  $\Delta f$  ist proportional zur Dichte der auf dem Quarz adsorbierten Masse

$$\Delta f = C_q \rho$$

wobei  $C_q$  die charakteristische Quartzkonstante ( $C_q = 3,764 \frac{\text{Hz} \cdot \text{Å}^2}{\text{amu}}$ ) ist und  $\rho$  die Dichte des verdampften Materials, in dieser Beispielrechnung für Indium. Die Dichte ist gegeben durch die atomare Masse und die Fläche der Einheitszelle

$$\rho_{\text{Indium}} = \frac{114,818 \text{amu}}{10,56 \text{Å}^2} = 10,87 \frac{\text{amu}}{\text{Å}^2}$$

Da der Quarz Q und die Probenoberfläche P nicht die gleiche Entfernung vom Keramikröhrchen K haben, muss ein Geometriefaktor G einbezogen werden

$$G = \left( \frac{\overline{KP}}{\overline{KQ}} \right)^2 = \left( \frac{12 \text{cm}}{7 \text{cm}} \right)^2 = 2,94$$

Die Frequenzänderung für 1ML Indium auf der Probe entspricht also

$$\Delta f = C_q \rho G = 3,764 \frac{\text{Hz} \cdot \text{Å}^2}{\text{amu}} \cdot 10,87 \frac{\text{amu}}{\text{Å}^2} \cdot 2,94 = 120,24 \text{Hz}$$

Die Reinheit des Bleis liegt bei 99,99%, dies ist ausreichend gut für die Herstellung vom später betrachteten System Pb/Si(557). Wäre der Anteil an Fremdatomen höher, würden sich nicht die gewünschten Resultate einstellen.

Der Verdampfer wird vor der Präparation der Probe über mehrere Stunden bis zu mehreren Tagen bei mindestens 85% der späteren Präparationsleistung betrieben, um vorab über die hohe Temperatur unerwünschte Adsorbate zu desorbieren. Dies ist jedesmal nötig, wenn der Verdampfer längere Zeit nicht in Betrieb war, z.B. über Nacht. Da im Inneren des Verdampfers Wärme erzeugt wird, teilweise mit einer Leistung von über 60W, muss eine Kühlung gewährleistet sein. Die Kühlung geschieht über eine Sonde, die in den Verdampfer geschoben wird, daran angeschlossen sind die Zu- und Ableitung des Kühlwasserkreislaufs.

### 3.5 SPA-LEED

#### Elektronenquelle

Um die Probe mit Elektronenbeugung in hoher Auflösung zu untersuchen, muss eine ausreichende Kohärenzlänge des Elektronenstrahls gegeben sein, d.h., dass die Breite des Strahls sehr schmal sein muss, die wiederum von der benutzten Apparatur abhängt. Die Oberflächenbeschaffenheit kann nur in dem Bereich untersucht werden, in dem die Elektronen kohärent interferieren, daher sind auch nur Eigenschaften messbar, die kleiner als die Kohärenzlänge sind. Die Elektronenquelle selbst ist eine Kathode, aus der aufgrund der an der Probe angelegten Spannung

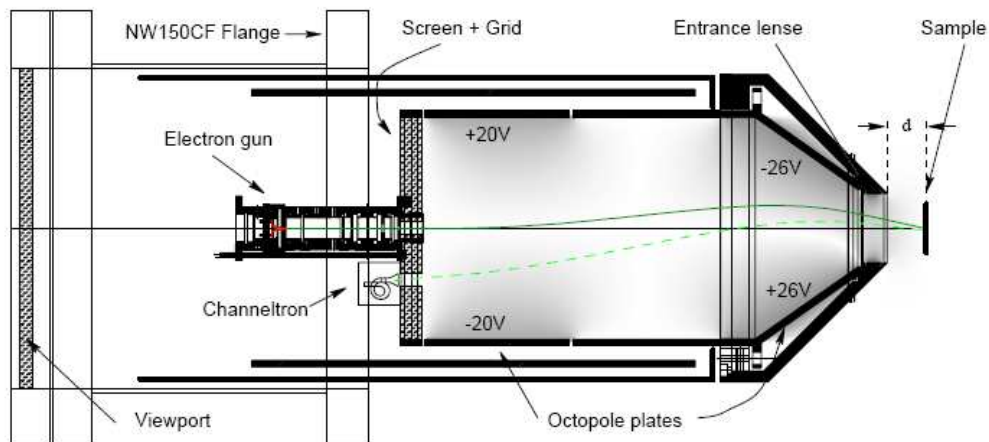


Abbildung 14: Prinzipieller Aufbau des SPA-LEED Instruments [18]. Das hier gezeigte Bild entspricht im Wesentlichen der verwendeten Apparatur, diese besitzt jedoch nicht die abgewinkelten Eintrittslinsen. Die aus der Elektronenkanone austretenden Elektronen wandern durch das elektrische Feld der Oktupolplatten auf die Probe, von der sie elastisch gestreut und auf den Detektor, das Channeltron, beschleunigt werden. Das elektrische Feld der Oktupolplatten lenkt die Elektronen in ihrer Bahn ab, so wird der reziproke Raum abgerastert. Die Position des Elektronenstrahls auf der Probe wird dabei nicht variiert, auch die Probe muss während der Aufnahme nicht bewegt werden.

Elektronen austreten, durch elektrische Felder wird der Strahl fokussiert.

### Probe

Die Probe muss über einen großen Bereich eine regelmäßige Ordnung haben, um Interferenz zu ermöglichen, das bedeutet, dass amorphe Oberflächen nicht für LEED geeignet sind. Außerdem sollte die Probe leitend oder halbleitend und zudem geerdet sein, um elektrische Aufladung zu vermeiden.

Je größer der geordnete Bereich der Probe ist, desto besser ist das Bild, das man später erhält, z.B. kann es bei ungenügender Oxidentfernung auf Silizium zu einem starken Rauschen, das sich ringförmig um das Zentrum des Bildes legt, bemerkbar machen.

### Elektronendetektion

Da von der Probe nur sehr wenige Elektronen zurückgestreut werden, müssen diese vervielfältigt werden. Dies geschieht im Sekundärelektronenvervielfacher, der im Wesentlichen aus verschiedenen aktiven Schichten (Bleiglas, leitende Schicht, Siliziumoxid, Emissionsschicht) an der Innenseite einer gewundenen Röhre besteht, an die eine Hochspannung von 2kV bzgl. Masse angelegt wird.

Treten Elektronen in die Öffnung ein, werden sie durch das elektrische Feld, vom Eingang bis zum Ende der Röhre ca. 100V, beschleunigt und treffen aufgrund der Windungen der Röhre auf die Beschichtung, dort werden weitere freie Elektronen erzeugt und durch das Feld beschleunigt. Auf diese Weise können aus einem Elek-

tron  $10^8$  Elektronen erzeugt werden, an der Anode führt dies zu einem elektrischen Puls, der in einem Verstärker noch weiter verstärkt und in einen Rechteckimpuls umgewandelt wird. Diese elektrischen Signale können nun weiter von einem Zähler aufsummiert werden.

### 3.6 Probenpräparation

Um die Probe von Schmutz zu befreien, wird sie mit Propanol abgespült, getrocknet und anschließend mehrmals für ein paar Sekunden unter eine Heizlampe gelegt, während mit einer Druckluftpistole  $CO_2$  über die Oberfläche geblasen wird. Letzteres Verfahren wird als  $CO_2$  Snow Jet Cleaning bezeichnet, dabei werden  $\mu\text{m}$ - und  $\text{sub}\mu\text{m}$ -Partikel sowie Kohlenwasserstoffe von der Oberfläche entfernt. Danach wird die Probe so schnell wie möglich in den Probenhalter eingebaut, ohne Metallpinzetten zu benutzen, da diese Nickel enthalten können, das sehr stark in Silizium diffundiert und damit die Probe für die vorgesehenen Experimente unbrauchbar machen würde.

Nach dem Einbau des Probenhalters in die Vakuumkammer wird diese an den jeweiligen Flanschen und Ventilen verschlossen und die Pumpen werden gestartet. Bei einem Druck von  $10^{-6}\text{mbar}$  ist es möglich die Filamente auf Funktionsfähigkeit zu überprüfen, dies muss bei niedrigen Stromstärken geschehen, da die Kühlung nicht benutzt werden sollte, da sich sonst Restgasatome an den Innenwänden der Vakuumkammer anlagern und das spätere Heizen der Kammer länger dauert. Anschließend wird der Heizofen um die Kammer gebaut, dies ist notwendig, da die Desorptionsrate der Adsorbate an den Kammerinnenwänden steigt, wenn die Temperatur erhöht wird.

Während des Abkühlens, können Ionengetterpumpen und die Titansublimationspumpe betrieben werden, um auf Drücke von  $10^{-10}\text{mbar}$  zu kommen. Bei eingekühltem Kryostat lag der Basisdruck bei  $1 \cdot 10^{-11}\text{mbar}$ .

Bei einem Druck von ca.  $10^{-11}\text{mbar}$  wird die Probe für etwa 15min auf  $750^\circ\text{C}$  aufgeheizt, dann mehrmals für Sekundenbruchteile auf über  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt und für 5min bei  $830^\circ\text{C}$  gehalten, dabei wird die Temperatur optisch mittels eines Pyrometers kontrolliert. Dies entfernt die Adsorbataatome und -moleküle, sowie die Oxidschicht, von der Probenoberfläche und führt zur (7x7)-Rekonstruktion (siehe Abb. 2) der Si(111)-Oberfläche. Bei dieser Prozedur ist der Druck eine entscheidende Größe, da durch das Erhitzen auf über  $1000^\circ\text{C}$  der lokale Druck an der Probe kurzzeitig um Größenordnungen steigt, deshalb wurden bei Drücken über  $10^{-10}\text{mbar}$  keine optimalen Resultate erzielt.

Nachdem die Probe abgekühlt ist, wird ein zweidimensionales Bild des reziproken Raums erstellt; Oxid auf der Probe würde zu starken Hintergrund und schwachen Si-Reflexen bis zu gar keinen Si-Reflexen bei sehr starker Oxidschicht führen. Die reine Oberfläche wird anschließend mit 10 Monolagen Blei versehen, was mittels der Abnahme der Schwingungsfrequenz eines 10MHz-Schwingquarzes am Verdampfer überprüft wird, und anschließend 5min bei  $360^\circ\text{C}$  durch Elektronenstoßheizung getempert, wodurch die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion zerstört wird und die oberen Bleischichten abgetragen werden. Zurück bleibt die unterste Bleischicht, die sogenannte wetting layer.



Bei einer Bedeckung von ca. 1,3ML entstehen auf den Si(111)-Terrassen die linearen Phasen der Devil's Staircase, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben. Von einer solchen Phase aus können durch sukzessives Adsorbieren weiterer Bleiatome oder durch Erhitzen der Probe auf 360°C andere Phasen erstellt werden. Unter diesem Prozedere leidet jedoch die Qualität der Stufenreflexe, die beste Qualität erhält man für einmal 10ML Blei aufdampfen und dann für 5min bei 360°C tempern, dies ergibt die (1,5)-Phase der Devil's Staircase mit einer  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ - und fünf  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen.

## 4 Messungen

Die Selbstorganisation von Metallen im Monolagenbereich auf Halbleiteroberflächen ist nicht nur für die Grundlagenforschung interessant, auch die Halbleiterindustrie profitiert von Verfahren zur Herstellung einer perfekt organisierten Oberfläche, deshalb wurden in der Vergangenheit umfangreiche Untersuchungen zu diesem Thema unternommen [12]. Ein gutes Beispiel für die Selbstorganisation in Reihen von Metallatomen auf Halbleiteroberflächen ist Au auf Si(111) (siehe [12]), dieses System hat ein interessantes Phasendiagramm, in dem sowohl eindimensionale als auch zweidimensionale Eigenschaften hervortreten. Auch hier hängt das Verhalten der jeweiligen Oberfläche von der Struktur ab, so konnten mittels Photoemission für die Si(111) $5 \times 2$ -Au Überstruktur eindimensionale metallische Oberflächenzustände allerdings mit einer kleinen Bandlücke 0,3eV unterhalb von  $E_F$  nachgewiesen werden, während bei einer höheren Bedeckung mit Au die  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur auftritt, die zweidimensionale metallische Oberflächenzustände hat. Auf vicinalen Oberflächen ordnen sich Kettenstrukturen aufgrund der Anisotropie in einer Vorzugsrichtung an, dies verändert natürlich das Phasendiagramm, das für ein Metall auf einer nicht gestuften Oberfläche erhalten wurde. Es ist zu beachten, dass aufgrund der Schwoebel-Barriere an den Stufenkanten die Diffusion an der Oberfläche eingeschränkt ist. Die Wechselwirkung von Adsorbatatomen über Stufen hinweg ist schwächer, daher ordnen sich die Adsorbate natürlich anders an als auf einer nicht gestuften Oberfläche. Für das Beispiel von Au auf Si(111) eignet sich an dieser Stelle ein Vergleich mit Au auf Si(557), auch auf letzterer Oberfläche gibt es die  $5 \times 2$ -Überstruktur, jedoch bei einer anderen Bedeckung und mit anderen Eigenschaften als auf der Si(111)-Oberfläche, so sind auf der Si(557)-Fläche die Oberflächenzustände eindeutig metallisch, die kleine Bandlücke verschwindet. Pb auf Si(111) hat ein ungewöhnliches Phasendiagramm für Bedeckungen zwischen 1,2ML und 1,4ML, dies ist ausführlich untersucht und mit dem Modell der Devil's Staircase erklärt worden in [20]. Auch für dieses System müssen sich Änderungen im Phasendiagramm ergeben, wenn statt der Si(111)- die Si(557)-Oberfläche untersucht wird, dies ist Gegenstand der folgenden Messungen.

### 4.1 Ausgangsfläche: Si(557)

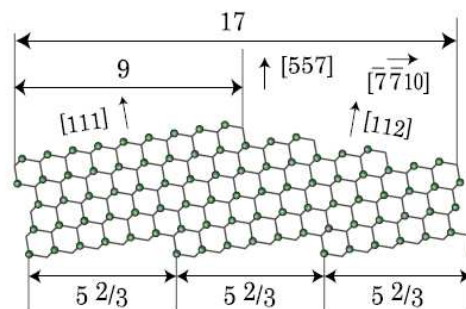


Abbildung 15: Modell der Si(557)-Oberfläche in Seitenansicht [8].

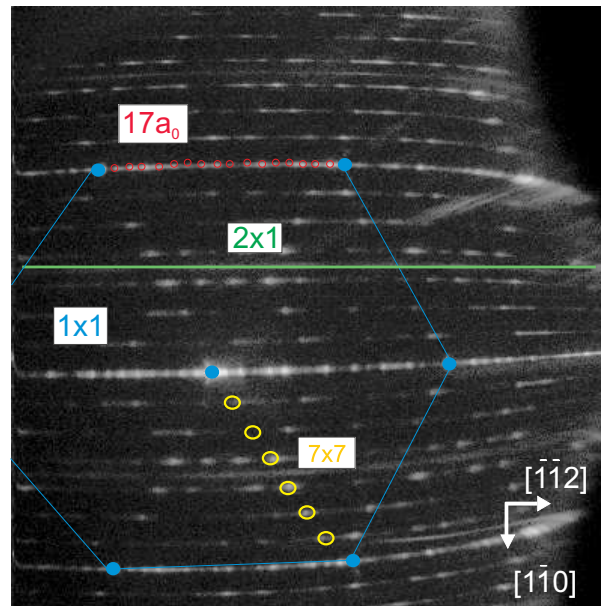


Abbildung 16: Si(557)-Oberfläche mit  $7 \times 7$ -Rekonstruktion bei  $T=4\text{K}$ ,  $S=5$ . Die  $1 \times 1$ -Reflexe sind zur besseren Orientierung blau markiert und miteinander verbunden. Zwischen den  $1 \times 1$ -Reflexen sind die Reflexe der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion (gelb) zu sehen. Die  $2 \times 1$ -Rekonstruktion stammt von den dangling bonds an den Stufenkanten, daher gibt es diesen Streifen nur in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Charakteristisch für die reine Si(557)-Oberfläche ist die  $17a_{Si}$ -Periodizität, die durch die Dreifachstufen auf der Oberfläche zustande kommt, wären die Terrassen äquidistant, gäbe es für die (557)-Oberfläche Stufenreflexe im Abstand von  $17,7\% \text{SBZ}$  zueinander.

Die Si(557)-Oberfläche hat eine Fehlneigung von  $9,45^\circ$  zur Si(111)-Oberfläche in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung, die erwartete Breite der Si(111)-Terrassen ist  $5\frac{2}{3}a_{Si}$ , jedoch gibt es eine Dreierstufenanordnung von Si(111)-Miniterassen mit einer Breite von  $2\frac{2}{3}a_{Si}$  und eine große  $9a_{Si}$ -breite Si(111)-Terasse. Diese Anordnung wird energetisch bevorzugt, da auf dieser großen Terasse die halbe  $7 \times 7$ -Rekonstruktion und eine Reihe von Dimeren  $D^{\parallel}$ , als Abschluss der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion, an der Stufenkante der großen Terasse Platz findet [11]. Dimere senkrecht zu den Stufen  $D^{\perp}$  sind nicht möglich für die obere Terasse mit der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion, da hier die dangling bonds mit parallelen Dimeren abgesättigt sind, das bedeutet, dass senkrechte Dimere nur zwischen der zweiten und dritten Terasse gebildet werden können.

Abbildung 16 zeigt eine SPA-LEED Aufnahme der Si(557)-Oberfläche, man kann deutlich die  $1 \times 1$ -Reflexe der Si(111)-Flächen erkennen (blau eingefärbt) und diese zur Orientierung benutzen.

Desweiteren kann man zwischen diesen Punkten die Reflexe der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion der Si(111)-Terrassen sehen, die im Bild gelb eingekreist sind. Die  $7 \times 7$ -Reflexe haben im Durchschnitt eine Halbwertsbreite von ca. 10%, was darauf hindeutet, dass die  $7 \times 7$ -Überstruktur nur auf den großen (111)-Terrassen existiert, da diese eine Breite von  $11\frac{2}{3}a_{Si}$  haben; dies wurde auch in [11] bestätigt. Auf den kleinen Terrassen kann sich diese Überstruktur nicht ausbreiten, da sie mit ihrer Ausdehnung nicht auf die  $2\frac{2}{3}a_{Si}$ -breiten Terrassen passt.

Der Nachweis, dass sich durch das Heizen der Probe die (557)-Oberfläche nicht zu einer anderen Oberfläche umstrukturiert hat, ist die sogenannte step train in  $[\bar{1} \bar{1} 2]$ -Richtung, die aus 17 Reflexen besteht - im Bild rot eingekreist, was genau die Periodizität ist, die sich durch die Dreierstufen-Terassen-Kombination (s. Abb. 15) ergibt. Eine regelmäßige Anordnung von  $5\frac{2}{3}a_{Si}$ -Terassen hätte zu fünf Reflexen mit einer Breite von ca. 18%SBZ geführt (dies wird jedoch nur selten nach der Adsorption von Blei beobachtet, da die bleiinduzierte Si(557)-Oberfläche metastabil ist).

Zwischen den  $1 \times 1$ -Punkten sieht man die Reflexe der  $2 \times 1$ -Rekonstruktion von den Stufenkanten, im Bild mit einem grünen Strich gekennzeichnet, diese entstehen an der Stufenkante der großen  $11\frac{2}{3}a_{Si}$ -breiten Terasse als Abschluss der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion.

## 4.2 Die Phasen der bleiinduzierten Si(223)-Oberfläche

### 4.2.1 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase

Für Bedeckungen um  $\Theta = \frac{6}{5}$ ML hat die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle sechs Bleiatome (siehe Abb. 17), davon besetzt eins den H3-Platz und die anderen besetzen verschobene T1-Plätze. Die jeweilige Bindungslänge zwischen den Bleiatomen ist in Abb. 17 dargestellt [28].

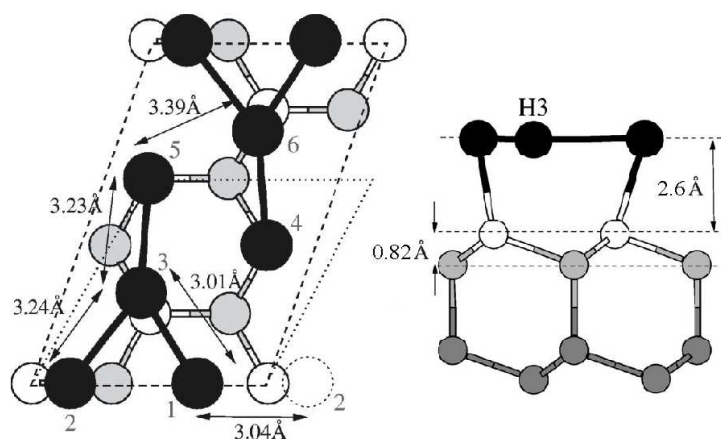


Abbildung 17: H3-Modell der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle, die schwarzen Kreise repräsentieren Bleiatome, die gegenüber den T1-Gitterplätzen verschoben sind oder auf H3-Position sitzen. T1-Plätze sind dargestellt durch weiße Kreise, T4-Positionen durch graue Kreise. [28]

Ein Beugungsbild der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase ist in Abb.18 zu sehen, sie ist charakterisiert durch die dreieckige Form der Reflexe um die  $\sqrt{3}$ -Position. Mit zunehmender Bedeckung von 1,2ML bis zu 1,25ML wandern wie in [23] beschrieben auf die  $\sqrt{3}$ -Position zu, jedoch wandern die Reflexe nicht kontinuierlich weiter bis auf die  $\sqrt{3}$ -Position zu, da zuvor die (223)-Oberfläche mit den linearen Phasen stabilisiert

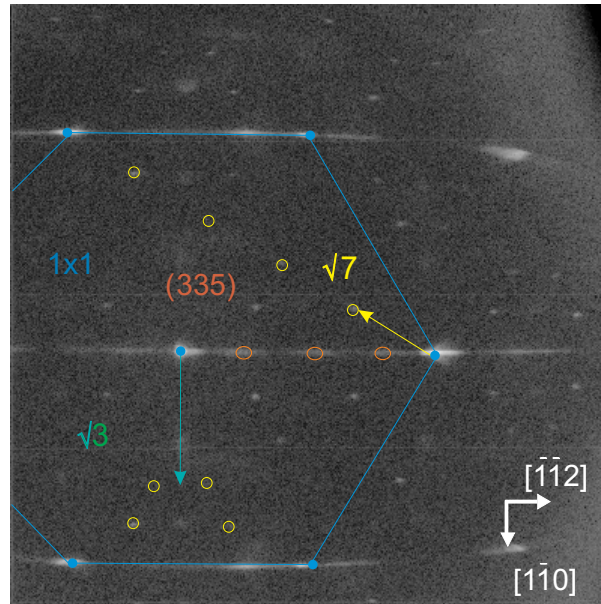


Abbildung 18: SPA-LEED Aufnahme der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase auf der (335)-Facette, Phase S=5,01, T=74K. Die  $1 \times 1$ -Reflexe sind zur besseren Orientierung blau markiert, in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung verlaufen die Stufenreflexe, die bei der (335)-Oberfläche einen Abstand von ca. 27%SBZ haben. Um die  $\sqrt{3}$ -Position herum findet sich die typische Dreieckformation der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur im Bild gelb markiert, in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung fallen die Reflexe nur sehr schwach aus, da die Ausrichtung der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle mit der längeren Seite senkrecht zur Stufenkante nur auf Terrassen passt, die eine Breite von  $5a_{Si}$  haben, die (335)-Oberfläche hat jedoch nur eine mittlere Terrassenbreite von  $3\frac{2}{3}a_{Si}$ .

wird, hier zeigt sich der Einfluss der anisotropen Oberfläche auf das Phasendiagramm.

Bei dieser Bedeckung entsteht nach annealing die Pb/Si(335)-Oberfläche, die Stufenreflexe im Abstand von 27,3%SBZ voneinander hat. Diese Oberfläche hat eine mittlere Terrassenlänge von  $3\frac{2}{3}a_{Si}$ , auf der sich die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle in zwei Domänen ausbilden kann, die dritte passt nicht auf die Terrassen (siehe Abb.19 nur zwei Domänen werden gezeigt), im Beugungsbild sieht man dies daran, dass die Spitze des Dreiecks und der gegenüber liegende Reflex fehlt. Auffällig ist das Fehlen der  $2 \times 1$ -Überstrukturreflexe, die bei 50%SBZ zwischen den  $1 \times 1$ -Reflexen in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung zu finden wären. Das deutet auf eine Anlagerung der Bleiatome bis zu den Stufenkanten der Terrassen hin und spricht für das Realraummodell der Phase wie in Abb.19, das eine minimale Terrassenlänge von  $3\frac{2}{3}a_{Si}$  benötigt und so Bleiatome die dangling bonds an den Stufenkanten absättigen.

Die Anordnung der Bleiatome in der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase bei einer Bedeckung von 1ML bis 1,24ML ist auch für die Si(111)-Oberfläche für Temperaturen unter 250K beobachtet worden [13], für höhere Temperaturen entsteht die HIC-Phase (hexagonal incommensurate), die aus der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - und Domänenwänden der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase besteht. Wird die Bedeckung von einer HIC-Phase ausgehend erhöht, erhält man die SIC-Phase ab  $\Theta = 1,3$ ML ohne annealing [13].

Für die Si(557)-Oberfläche wurde ein ähnliches Tieftemperaturverhalten beobachtet und später zur Überprüfung der Bedeckung benutzt. Für Temperaturen über 250K wurden keine Messungen vorgenommen, weshalb an dieser Stelle keine Aussage über einen evtl. Phasenübergang von der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase zur HIC-Phase getroffen werden kann, jedoch ist dieser Übergang für die gleiche Bedeckung und die gleiche Temperatur wahrscheinlich.

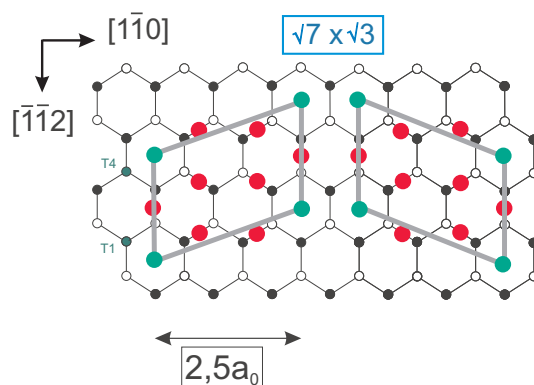


Abbildung 19:  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Realraummodell für eine Si(111)-Terasse der Breite  $4a_{Si}$ . Aus den SPA-LEED-Aufnahmen der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase konnten die Eigenschaften der Oberfläche, wie die mittlere Terrassenlänge und die Anordnung der Bleiatome auf den Si(111)-Terrassen abgeleitet werden, daraus wurde ein Realraummodell erstellt, das konsistent ist mit den Beobachtungen in [28].

#### 4.2.2 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase

Bei einer Bedeckung von  $\frac{4}{3}$ ML ordnen sich die Bleiatome auf der Si(111)-Oberfläche so an, dass aus vier Bleiatomen eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle entsteht wie sie in Abb.20 schematisch dargestellt ist.

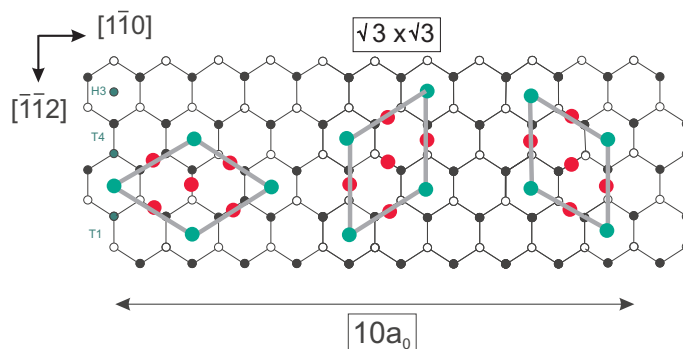


Abbildung 20: Realraummodell der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen, eine Einheitszelle hat vier Bleiatome, eins auf H3-Position und drei auf verschobenen T1-Positionen.

Diese Einheitszelle ist die zweite Phasenkonstruierende im Bereich der Devil's Staircase Phasen, in Abb.21 wird eine Aufnahme des reziproken Raums für diese Phase gezeigt. Die Probe, auf der diese Phase hergestellt wurde, hatte eine un-facettierte Si(223)-Oberfläche, die große und unregelmäßig angeordnete Si(111)-



Terassen hat, daher gibt es in dieser Aufnahme nicht mehrere Stufenreflexe zwischen den  $1 \times 1$ -Reflexen. Um den  $\sqrt{3}$ -Reflex im reziproken Raum findet man später für die linearen Phasen die Reflexe der Domänenwände.

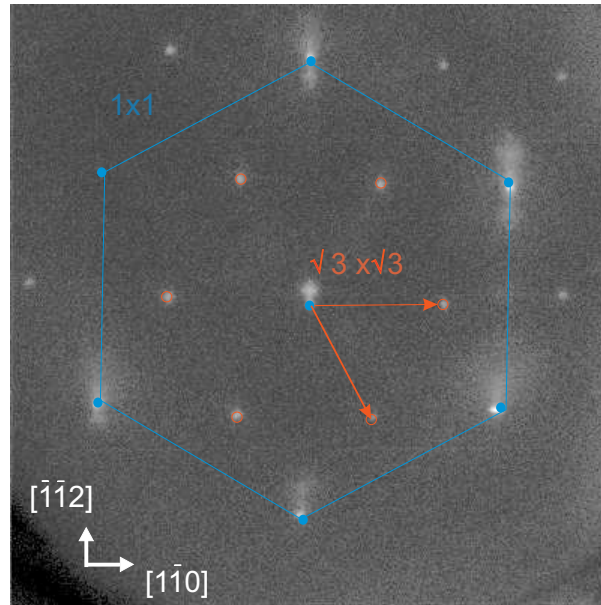


Abbildung 21: SPA-LEED-Aufnahme der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase auf Si(111), Phase S=5,01, T=74K. Die  $1 \times 1$ -Reflexe sind blau markiert, dazwischen sind die  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstrukturreflexe zu sehen, in rot markiert. Die Verschmierung der  $1 \times 1$ -Reflexe ist dadurch zu erklären, dass die Oberfläche keine reine Si(111)-Oberfläche ist, sondern eine umfacettierte Si(223)-Oberfläche, die große Si(111)-Terassen hat.

#### 4.2.3 Lineare Phasen

Die linearen Phasen bestehen aus einem Verhältnis  $(m,n)$  von  $m \sqrt{7} \times \sqrt{3}$ - und  $n \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen. Die  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase ist dichter als die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase, daher setzen sich die Einheitszellen bei höheren Bedeckungen zu größeren Anteilen aus der ersten und zu kleineren Anteilen aus der letzten zusammen. In Abb.22 wird das Modell für die (1,5)-Phase gezeigt, dabei reihen sich fünf  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen aneinander, die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle bildet die Domänenwandgrenze zu den nächsten fünf  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen. Diese Periodizität ist im Beugungsbild Abb.23 zu erkennen (gelb markiert) im Gegensatz zu den  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Reflexen, da die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle nur als Domänenwand vorliegt und damit die Periodizität der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase unterbrochen wird. Im Beugungsbild sind zwischen den Domänenwandreflexen auch  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Reflexe zu sehen, diese stammen von nicht perfekten Bereichen der Oberfläche, da die Periodizität der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase durch die Domänenwände zerstört wird, für eine perfekte lineare Phase sind keine  $\sqrt{3}$ -Reflexe messbar.

Die linearen Phasen haben auf der Si(111) keine Vorzugsrichtung, sie können sich in drei Domänen anordnen; die bleiinduzierte Si(223)-Oberfläche ist jedoch anisotrop durch ihre  $4\frac{2}{3}a_{Si}$ -breiten Terassen, deshalb können sich die linearen Phasen

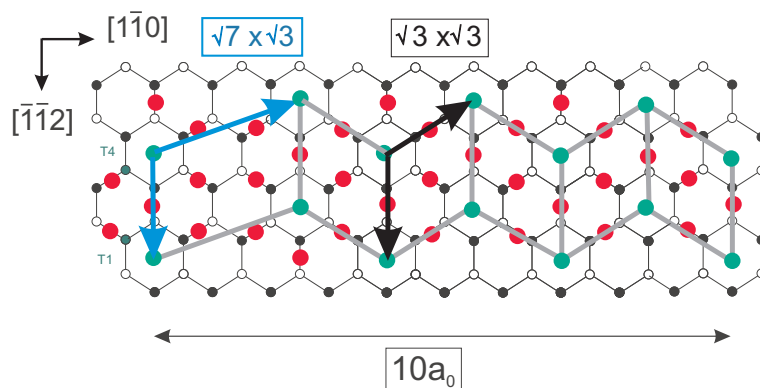


Abbildung 22: Realraummodell der (1,5)-Phase auf einer Si(111)-Terasse. Diese Phase der Devil's Staircase kann sich auf der bleiinduzierten (223)-Oberfläche aufgrund der Terassebreite von  $4\frac{2}{3}a_{Si}$  nur in einer Domäne ausbilden.

nur so auf den Terrassen ausbilden, dass die Domänenwände senkrecht zu den Stufen verlaufen.

Wird die Bedeckung erhöht, steigt der Anteil an  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen, da diese eine dichtere Anordnung von Bleiatomen auf der Oberfläche ermöglicht als die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle. Der Abstand der Domänenwandreflexe im reziproken Raum wird dadurch größer, denn durch einen höheren Anteil  $n$  im Verhältnis der (1,n)-Phase rücken die Domänenwände, also die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen weiter auseinander dies ist in den LEED-Bildern als kleiner werdender Wellenvektor zwischen den Domänenwandreflexen zu beobachten.

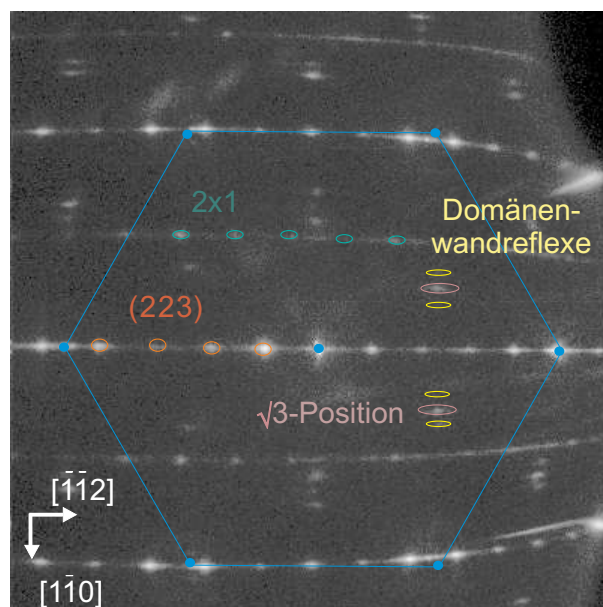


Abbildung 23: SPA-LEED-Aufnahme der (1,4)-Phase auf der bleiinduzierten Si(223)-Oberfläche mit einer Aufspaltung der Domänenwandreflexe von 11,7%, T=4K, S=5,01.



Die gemischten Phasen können deshalb über den Abstand der Domänenwandreflexe bestimmt werden, z.B. gilt für folgende Phasen:

Phase	Bedeckung	Abstand
(1,3)	1,300ML	14,2% SBZ
(1,4)	1,306ML	11,7% SBZ
(1,5)	1,311ML	10,5% SBZ
(1,6)	1,314ML	8,16% SBZ

Tabelle 1: Abstände und Bedeckung der Domänenwände verschiedener gemischter Phasen

Die Herstellung dieser Phasen geschieht über die Adsorption von über 10ML Blei und das anschließende Tempern bei 640K für 5min, nach dieser Prozedur ist nur noch die wetting layer von Blei auf der Oberfläche. Das Tempern dient an dieser Stelle nicht nur der Desorption von Bleiatomen, sondern auch der Umstrukturierung der Probe, da die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion, die die  $11\frac{2}{3}a_{Si}$ -breiten (111)-Terrassen stabilisiert, durch die Zuführung von Adsorbat und thermischer Energie zerstört wird. Welche Phase mit welcher genauen Bedeckung vorliegt, wird über den Abstand der Domänenwandreflexe ermittelt, um von einer linearen Phase zur nächsten zu gelangen, kann weiterhin Blei adsorbiert oder desorbiert werden. Eine Besonderheit der (1,5)-Phase wurde bei früheren Untersuchungen [7] bei  $T < 78K$  mit STM gemessen: Diese Phase hat eine Zehnerperiodizität parallel zu den Stufen, was in STM-Aufnahmen bei 40K und besonders aus deren Fouriertransformierten ersichtlich ist. Abbildung 22 ist ein Realraummodell für diese Phase, es gibt eine  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle und fünf  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen, die nach zehn Si-Einheitszellen eine Domänenwand haben, was mit den Messungen übereinstimmt. Diese Phase wird in Kapitel 4.3.2 nach ihrem Temperaturverhalten untersucht und eine Erklärung anhand von Messungen der elektronischen Struktur mit ARPES sowie der Messungen mit SPA-LEED erläutert.

#### 4.2.4 SIC

Für Bedeckungen von über  $\Theta = 1,34ML$  nach annealing beträgt der Abstand der Domänenwandreflexe, in Abb. 24 gelb markiert, nur noch 8%SBZ, dies ist die SIC-Phase (striped incommensurate), die sich im Beugungsbild nur über den Abstand der Domänenwandreflexe von den linearen Phasen unterscheiden lässt. Diese Phase ist stabil auf der (223)-Oberfläche und es wurde laut [17] auch für höhere Bedeckungen bis 1,62ML keine strukturelle Veränderung beobachtet.

Da sich keine Verschiebung im Abstand der Domänenwandreflexe zeigt, ändern diese auch im Realraum nicht ihren Abstand zueinander, dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die zusätzlichen Bleiatome unabhängig von den Domänenwänden auf der Oberfläche anlagern. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Domänenwände nicht perfekt auf den Terrassen angeordnet sind, da die  $\sqrt{3}$ -Reflexe hier stark hervortreten und dies ein Hinweis darauf ist, dass die Periodizität der Domänenwände gestört sein muss, andernfalls wären die  $\sqrt{3}$ -Reflexe nicht vorhanden.

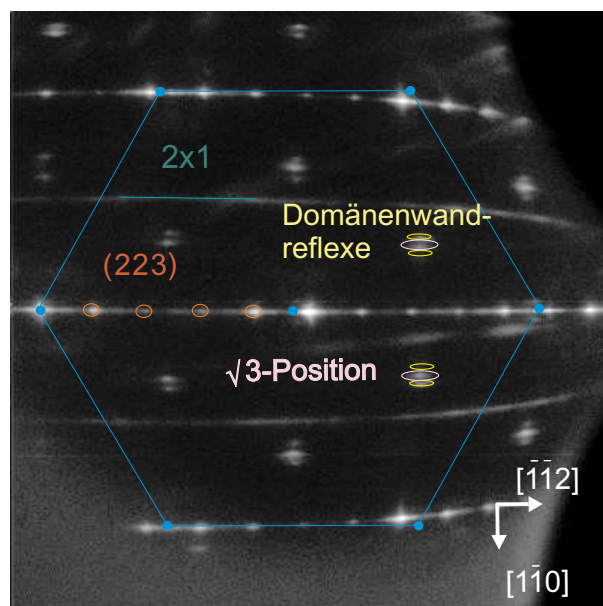


Abbildung 24: Beugungsbild der SIC-Phase (striped incommensurate) auf der bleiinduzierten (223)-Oberfläche,  $T=4\text{K}$ ,  $S=5,01$ . Die Aufspaltung der Domänenwandreflexe beträgt  $8\%SBZ$ , dazwischen ist ein deutlicher Beitrag der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen zu sehen.

Auch bei der SIC-Struktur gibt es die  $2 \times 1$ -Rekonstruktion, die von Dimeren an den Stufenkanten herrührt. In Abb. 24 ist diese Rekonstruktion grün eingezeichnet, sie hat eine Periodizität in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Eine mögliche Korrelation der Dimere kann jedoch nicht stark sein, da die Intensitätsverteilung der  $2 \times 1$ -Überstrukturereflexe mit der der Stufenreflexe übereinstimmen müsste, da die Dimere nur an den Stufenkanten zu erwarten sind. Die Intensitätsverteilung der  $2 \times 1$ -Überstrukturereflexe in Abb.24 ist jedoch offensichtlich nicht die gleiche wie die der Stufenreflexe entlang der  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung, daraus ist zu schließen, dass die Dimere nicht korreliert sind.

Ein weiteres Merkmal der SIC-Phase auf der (223)-Oberfläche ist die Verdoppelung der Stufenreflexe bei  $1,42\text{ML}$ , diese neuen Reflexe entstehen nach Adsorption von  $0,1\text{ML}$  Blei bei  $180\text{K}$  auf die lineare Phase bei  $\Theta = 1,32\text{ML}$  und verschwinden bei weiterer Adsorption. Das Beugungsbild verändert sich ansonsten nicht, die Domänenwandreflexe haben den gleichen Abstand wie in Abb. 24 und die  $2 \times 1$ -Überstrukturereflexe sind auch vorhanden. Die Erklärung für dieses Verhalten ist eine Stufendekoration mit Blei, die sich im Mittel auf jeder zweiten Terasse ausprägt und zu dieser weiteren Periodizität führt. Dafür spricht auch, dass die  $2 \times 1$ -Rekonstruktion noch immer im Beugungsbild zu sehen ist. Das bedeutet, dass die Bleiatome an den Stufenkanten nicht alle Dimere zerstört haben können. Eine Umstrukturierung der Oberfläche mit einer mittleren Terrassenlänge von  $4\frac{2}{3}a_{Si}$  zu einer Oberfläche mit einer mittleren Terrassenlänge von  $9\frac{1}{3}a_{Si}$  nur durch die Adsorption von  $0,1\text{ML}$  Blei bei  $180\text{K}$  und die anschließende Rückkehr zu der ursprünglichen Terrassenlänge bei weiterer Adsorption ist unwahrscheinlich, da Terrassenlängenänderungen von dieser Größe nur für Temperaturen über  $280^\circ\text{C}$  beobachtet wurden.

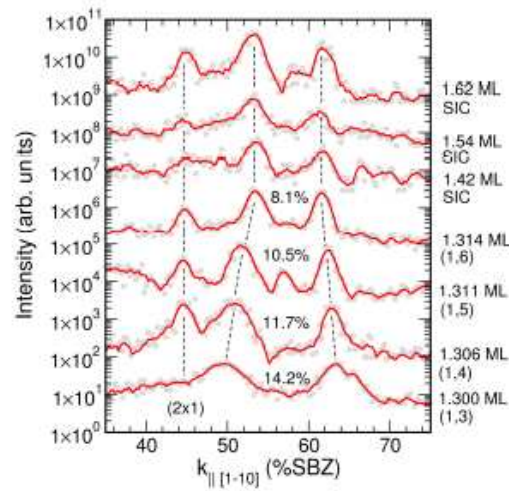


Abbildung 25: Der Domänenwandabstand in Abhängigkeit der Bedeckung nach annealing [17]. Mit zunehmender Bedeckung schrumpft der Abstand der Domänenwände für die linearen Phasen, für die SIC-Phase ist das nicht der Fall, der Abstand bleibt konstant.

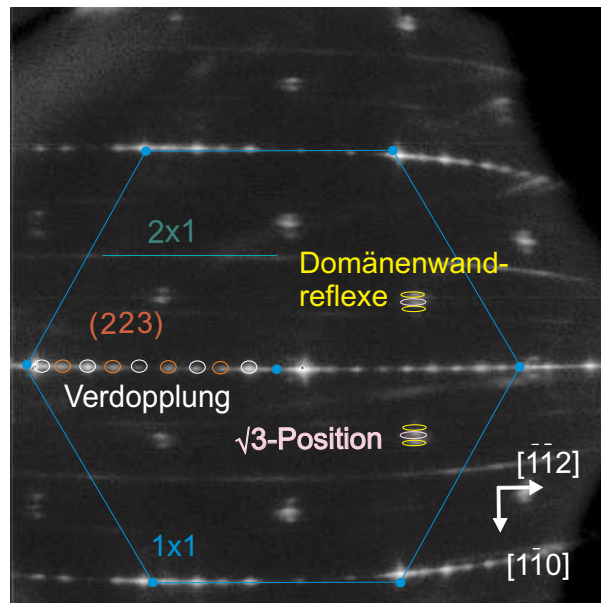


Abbildung 26: SIC-Phase bei einer Bedeckung von 1,42ML Blei auf Si(557),  $T=4\text{K}$ ,  $S=5,01$ . Hier tritt eine Verdopplung der Stufenreflexe auf, die im Bild mit weißen Kreisen markiert ist.

### 4.3 Strukturelle Änderungen der Oberfläche infolge von Bedeckungs- und Temperaturvariationen

Im voranstehenden Kapitel 4.2 wurden die für Bedeckungen von 1,2ML bis 1,4ML Pb/Si(557) beobachteten Phasen vorgestellt, die linearen Phasen sind von besonderem Interesse, da für eine Bedeckung von ca. 1,3ML ein 2d-1d-Phasenübergang in der Leitfähigkeit beobachtet wurde [7]. Der Zusammenhang der mittleren Terrassenbreite mit der Leitfähigkeit wird in den folgenden Unterkapiteln dargestellt, auch die Abhängigkeit der Terrassenbreite von der Adsorbatmenge wird untersucht.

#### 4.3.1 Bedeckungsabhängigkeit der Domänenwand- und Stufenreflexe

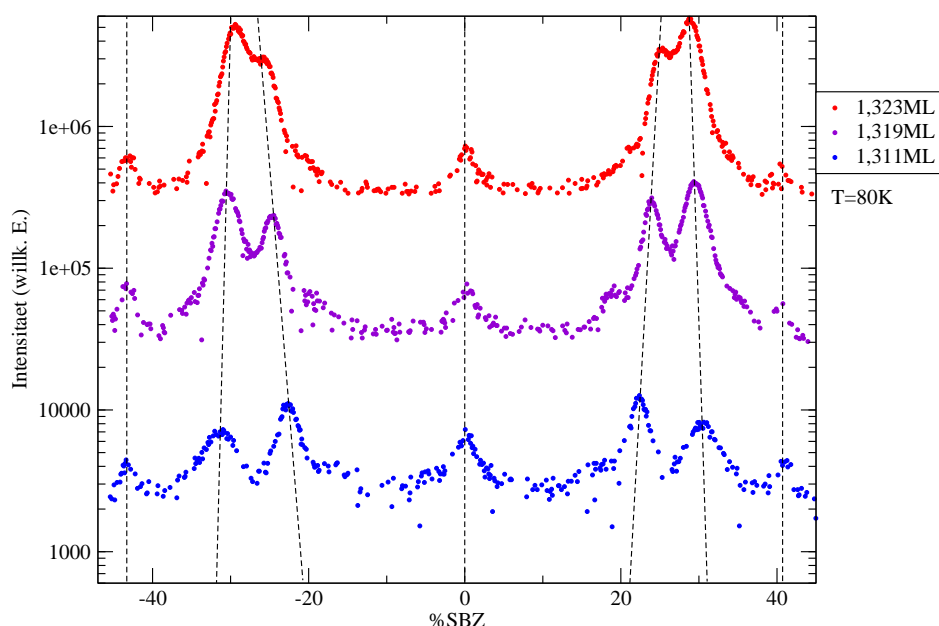


Abbildung 27: Abhängigkeit des Domänenwandabstands von der Blei-Bedeckung, die Bedeckungsänderung zwischen den einzelnen Schritten beträgt jeweils 0,05ML, es wurde nicht getempert; aus einem Modell wurde die in der Legende angegebene Bedeckung errechnet,  $S=5$ .

In Abbildung 27 ist veranschaulicht, dass der Abstand der Domänenwandreflexe mit zunehmender Bedeckung abnimmt, auch bei einer Temperatur von 70K. Die Abnahme des Abstands im Beugungsbild kommt zustande durch die Verringerung des Abstands der Domänenwände im Realraum. Je höher die Bedeckung der Oberfläche mit Blei, desto enger rücken die Domänenwandreflexe zusammen und desto höher ist der Anteil an  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen im Vergleich zu den  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen, da sich die Bleiatome in der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase dichter auf der Oberfläche anordnen können als in der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase. Im Experiment wurde zwischen den Messungen jeweils 0,01ML Blei adsorbiert ohne danach zu tempnern,

die Messung der Menge des Bleis geschah wieder über die Änderung der Frequenz des Schwingquarzes. Zur Kalibrierung der Größen im reziproken Raum dienten die  $2 \times 1$ -Überstruktureflecke, die in Abb.27 mit Hilfslinien versehen sind. Die anschließende Bestimmung der Bedeckung geschah über den jeweiligen Abstand der Domänenwandreflexe und der Zuordnung zu einer linearen Phase, wie in [17] geschehen.

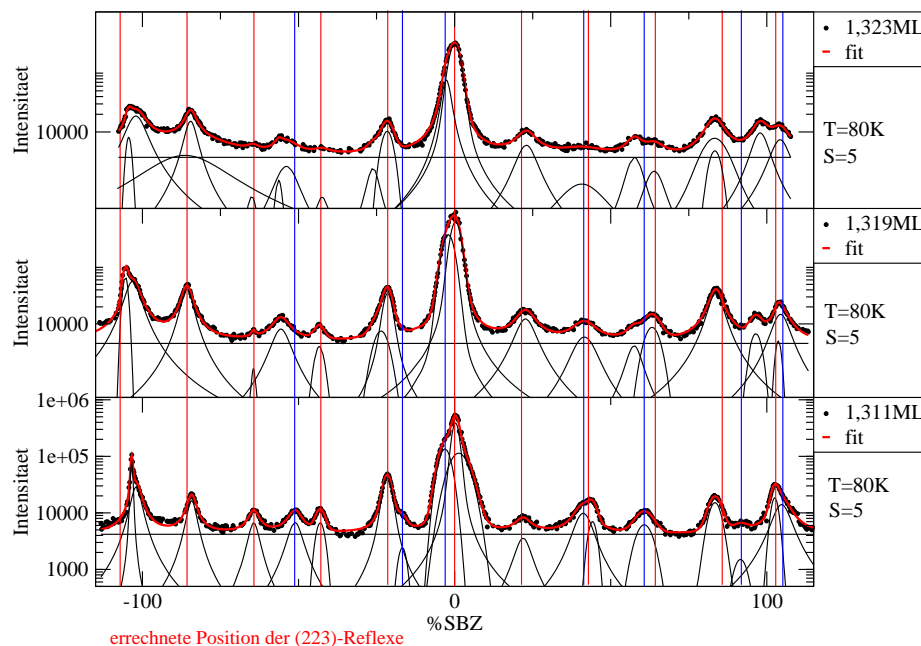


Abbildung 28: Abhängigkeit der Stufenreflexe von der Bedeckung: Alle Aufnahmen wurden bei der Energie 95,4eV (Phase S=5) aufgenommen, nach dem Aufdampfen des Blei wurde nicht getempert, alle Messungen geschahen bei derselben Temperatur.

In Abb. 28 sind die zu Abb. 27 zugehörigen Stufenreflexe aufgetragen. Man kann deutlich erkennen, dass allein durch Adsorbieren von zusätzlichem Blei die Stufenreflexe weg von der vorherigen Position wandern, dies tritt sogar für eine Temperatur von 70K auf. Das Wandern der Stufenreflexe lässt darauf schließen, dass sich die Oberfläche umstrukturiert, jedoch nur sehr gering, da die Stufenreflexe sehr nah an den errechneten Positionen  $\Delta k = 21,43\%SBZ$  der Si(223)-Oberfläche liegen. Die einzelnen Reflexe setzen sich zum Teil aus mehreren Stufenreflexen zusammen, die nicht aufgelöst werden können, da sie zu dicht beieinander liegen. Da neben den Reflexen der (223)-Oberfläche auch andere existieren (die errechneten Positionen für die (223)-Reflexe sind in der Abbildung rot markiert), muss auf eine Umfacettierung geschlossen werden, die durch die Bedeckungsänderung von nur 0,01ML Blei bei 70K induziert ist.

4.3.2 Temperaturverhalten linearer Phasen auf bleiinduzierten Si(223)-Facetten

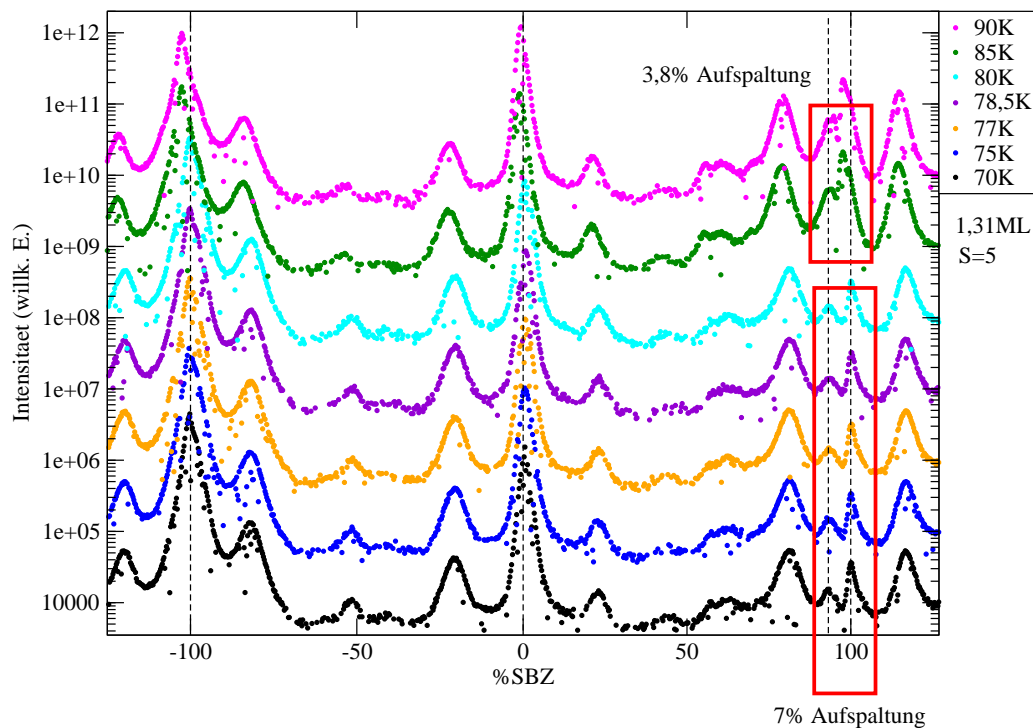


Abbildung 29: Temperaturinduzierte Positionsänderung von (223)-Stufenreflexen bezüglich der  $1 \times 1$ -Referenz der (111)-Terrassen. In der Markierung ist für Kryostattemperaturen unter 80K der Stufenreflex (rechts durch die unterbrochene Linie markiert) ca. 7%SBZ vom  $1 \times 1$ -Reflex (links) entfernt, für höhere Temperaturen verschieben sich die Positionen der Stufenreflexe, so dass dieser Abstand nur noch 3,8%SBZ beträgt.

Aus den vorherigen Kapiteln ist hervorgegangen, dass sich die Struktur der Oberfläche infolge der Bleibedeckung verändern kann, in diesem Abschnitt soll dargestellt werden, dass die Temperatur für einen reversiblen Phasenübergang verantwortlich ist, der bereits in [7] mit STM und ARPES beobachtet wurde. Dieser Phasenübergang passiert auf der Si(223)-Oberfläche bei einer Blei-Bedeckung von ca. 1,31ML und der kritischen Temperatur  $T_c=78K$ , der Phasenübergang bewirkt eine Umordnung der Bleiatome auf den Si-Terrassen [16] und sogar eine kleine Änderung der Terrassenbreite von einer Silizium-Gitterkonstante pro sieben Terrassen. Die Änderung der mittleren Terrassenbreite führt in der Folge zu einer Änderung des Normalenvektors der Oberfläche oder anders: Der Kippwinkel  $\Theta$  zur Si(223)-Oberfläche hat sich minimal verändert. Dies kann mithilfe des Abstandes eines (111)-Reflexes, zu einem (223)-Stufenreflex gezeigt werden. Die (111)-Reflexe stammen von (111)-Facetten, die sich als Gegenfacette zu den (223)-Bereichen bilden, um den Fehlneigungswinkel der Si(557)-Oberfläche zu erhalten. Da sich

der Kippwinkel der Oberfläche zur (111)-Oberfläche ändert, ändert sich auch der Stangenwald im reziproken Raum und damit auch der oben genannte Abstand der Reflexe zueinander.

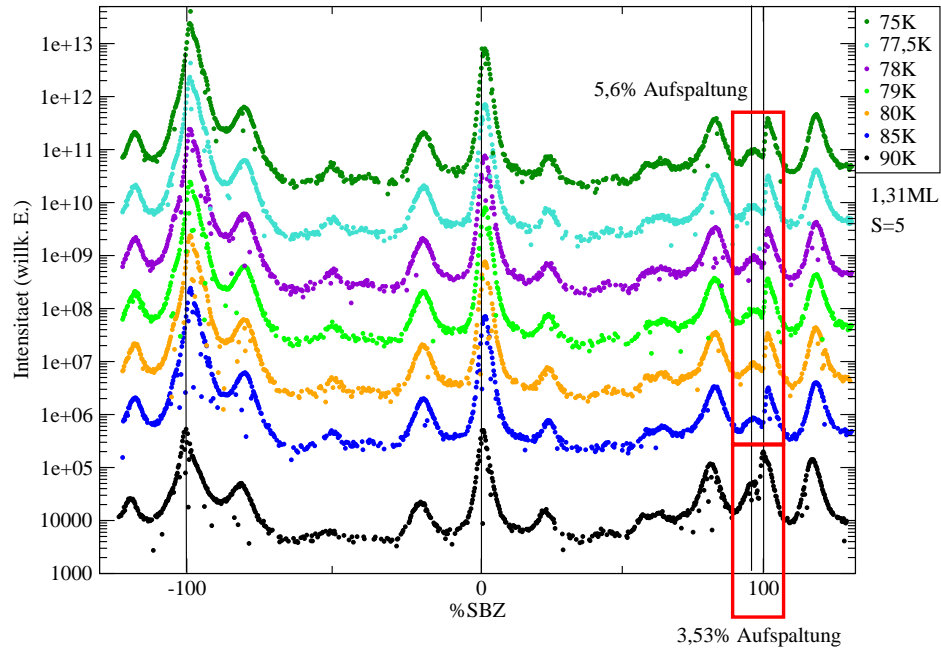


Abbildung 30: Die für diese Scans benutzte Probe ist dieselbe wie in Abb. 29. Ausgehend von 90K wurde die Probe abgekühlt, dabei ist eine Positionsänderung der Stufenreflexe bezüglich der  $1 \times 1$ -Referenz der (111)-Terassen von 90K zu 85K zu erkennen. Dass die strukturelle Änderung hier zwischen 85K und 90K Kryostattemperatur passiert und nicht wie in Abb. 29 zwischen 80K und 85K, liegt daran, dass der Temperatureausgleich zwischen Probe und Kryostat langsamer stattfand als die Messungen.

In den Abbildungen 29 und 30 ist mit roten Kästen markiert, wo sich die Verschiebung eines Reflexes bemerkbar macht. Dieser Reflex verschiebt sich bezüglich allen anderen Stufenreflexen der Si(223)-Oberfläche, dass es sich hierbei um den  $1 \times 1$ -Reflex der (111)-Terassen handelt, konnte mit einer  $k_{\perp} - k_{\parallel}$ -Aufnahme wie z.B. in Abb. 31 bestätigt werden, anhand derer die Winkel zwischen den Facetten errechnet werden, darüber wiederum werden die Millerschen Indices der jeweiligen Oberfläche bestimmt. Der Winkel zwischen der Si(111) und der Si(223) beträgt

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{d}{n \cdot a_{Si}}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{3,14A^{\circ}}{4\frac{2}{3} \cdot 3,32A^{\circ}}\right) = 11,46^{\circ}$$

wobei  $d$  die Stufenhöhe und  $n \cdot a_{Si}$  die Terassenlänge ist, dieser Winkel wurde in  $k_{\perp} - k_{\parallel}$ -Aufnahmen nachgewiesen. In Abb. 29 und 30 werden die (111)-Reflexe von den (223)-Reflexen überlagert, der  $0\bar{1}$ -Reflex der Si(111)-Oberfläche ist jedoch bei der Phase  $S=5$  nicht überlagert und gut sichtbar, daher konnte der strukturelle



Phasenübergang aus der Positionsänderung von (111)- zu (223)-Reflexen nachgewiesen werden.

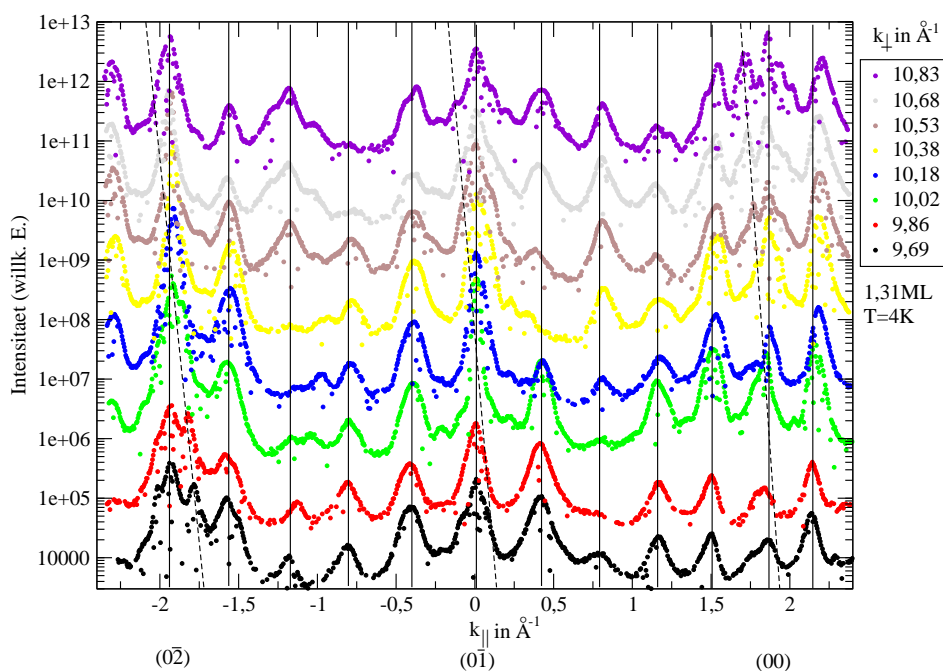


Abbildung 31: Bestimmung der Millerschen Indizes der Probe anhand des Winkels zwischen Stufenreflexen und (111)-Reflexen, aufgenommen in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung. Es sind Hilfslinien für die Stufenreflexe (parallel zum Bildrand) und quer dazu für die  $1 \times 1$ -Reflexe eingezeichnet. Der Schnittpunkt des (00)-Reflexes zum nächsten Stufenreflex liegt auf dem Bragg-Punkt bei  $k_{\perp}=10,02$ , dies entspricht der In-Phase-Bedingung  $S=5$ .

Um zu wissen welche Millerschen Indices die Probe hat, muss man die Winkelabhängigkeit der (111)-Reflexe auf den Terrassen zu den Stufenreflexen bestimmen. Der Winkel zwischen der (111)-Terrasse und einer höher indizierten Fläche wie z.B. (223) wird über die Formel  $\tan(\alpha) = \frac{d}{n \cdot a_{Si}}$  berechnet, wobei  $d$  die Stufenhöhe und  $n \cdot a_{Si}$  die Terrassenlänge ist.

In Abb. 31 sind Hilfslinien zur besseren Sichtbarkeit eingezeichnet, die parallel zum Bildrand verlaufenden Linien kennzeichnen die Position der Stufenreflexe, schräg dazu verlaufen die (111)-Reflexe, die man ohne Analyse nicht alle gleichzeitig mit bloßem Auge erkennen kann. Dies ist die Erklärung dafür, dass man in Abb. 29 und in 30 die Positionsschwankung nur eines (111)-Reflexes sieht, denn die anderen sind durch Stufenreflexe überdeckt, dennoch findet diese Verschiebung auch dort statt. Desweiteren ist zu beachten, dass für die  $k_{\parallel}$  unterschiedliche Phasenbedingungen in  $k_{\perp}$  gelten, d.h. die Verschiebung fällt nicht überall gleich groß aus, siehe Abb. 33.



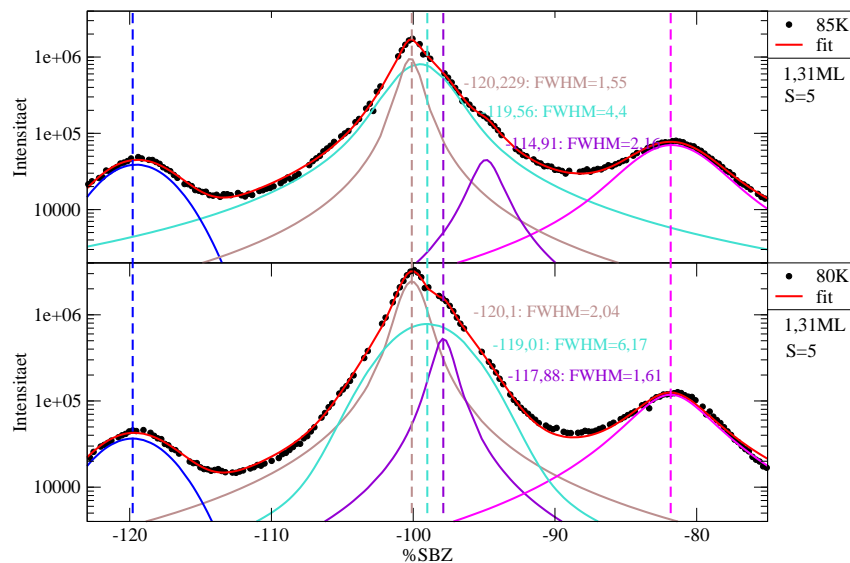


Abbildung 32: Vergrößerte Aufnahme eines mit dem (111)-Reflex überlagerten Stufenreflexes aus Abb.29 für eine Temperatur unterhalb und eine Temperatur überhalb der kritischen Temperatur, Phase  $S=5,01$ . Die angegebenen Temperaturen sind die Kryostattemperaturen, die Probe war zum Zeitpunkt der Messung jedoch kälter, da Temperaturschwankungen sich langsam auf die Probe übertragen, der Phasenübergang findet um 78K statt.

Diese winzige Positionsverschiebung der Stufenreflexe bezüglich der (111)-Reflexe deutet auf eine Umstrukturierung der Oberfläche hin, wenn auch nur um einen sehr kleinen Winkel aus dem die Änderung zu einer Si-Gitterkonstante pro sechs Terrassen bestimmt wurde. Mit Hilfe eines Diagramms des reziproken Raums für den Bereich um die Phase  $S=5$  wurde ermittelt, dass es sich bei der Ausgangsfläche bei einer Temperatur unterhalb des Phasenübergangs um eine Facette mit fast exakt dem gleichen Fehlneigungswinkel zur Si(111)-Oberfläche wie die (223) handelt, welche sich bei Überschreiten der kritischen Temperatur zu einer (17 17 25)-Facette umorientiert. Dieses Ergebnis kann dargelegt werden durch die Anzahl der in die experimentellen Daten gefitteten Kurven. Hätte die Facette eine reine (223)-Oberfläche, gäbe es für jeden Stufenreflex nur eine passende Kurve im Voigt-Profil. Da es jedoch nicht möglich ist dies für jeden Reflex zu tun, muss es sich um eine höher indizierte Fläche wie die (17 17 25) handeln, deren Stufenstangen sehr dicht nebeneinander verlaufen. Aus dem berechneten Winkel und der Position des Schnittpunktes im reziproken Raum kann man herausfinden, um welche Stangen es sich handelt. Aus dem Vergleich der Messdaten mit dem Schema des reziproken Raums in Abb. 33 war es möglich die Umfacettierung der (223)-Oberfläche zu einer (17 17 25)-Oberfläche zu bestimmen. Die (17 17 25)-Oberfläche hat fast den gleichen Winkel zu den (111)-Terrassen wie die (223)-Oberfläche, deshalb ändern sich die Positionen der Stufenreflexe kaum. Da die Stufenstangen bei der (17 17 25)-Oberfläche die Bragg-Punkte der (111)-Fläche jedoch an anderer Position im

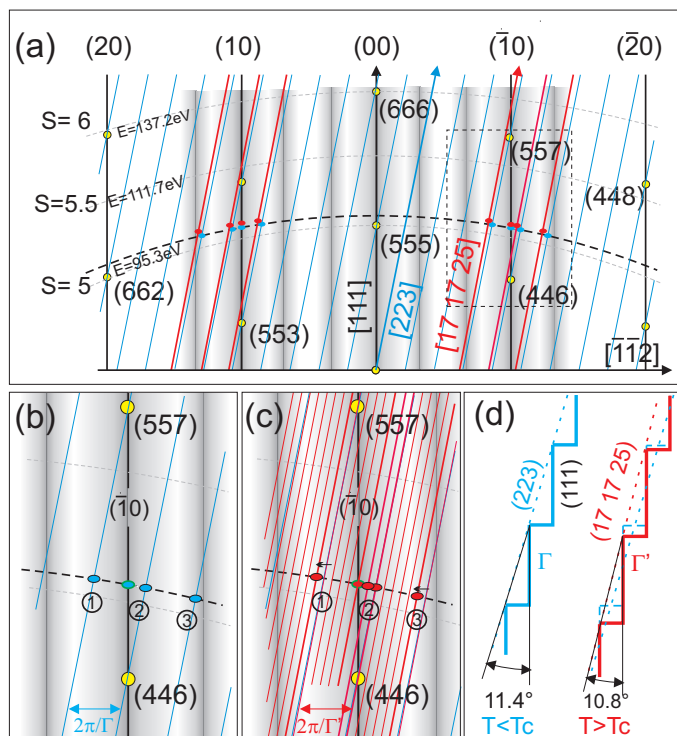


Abbildung 33: Schema des reziproken Raums für die Si(111)-Oberfläche in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung [16]. In a) ist eine Übersicht mit den verschiedenen  $1 \times 1$ -Reflexen der Si(111)-Oberfläche gezeigt, in der vergrößerten Ansicht b) für  $T < 78\text{K}$  um die In-Phase-Bedingung  $S=5$  herum sind die Stufenstangen der (223)-Oberfläche in blau eingezeichnet, c) für  $T > 78\text{K}$  wurde in Messungen eine Positionsänderung der Stufenreflexe beobachtet, die mit einer Umfacettierung zu einer höher indizierten Fläche wie der (17 17 25) einhergeht. In d) sieht man wie der Winkel der Facette zur Si(111) mit der Terrassenbreite zusammenhängt, schon eine geringe Änderung in der mittleren Terrassenbreite führt zu einer messbaren Variation im Winkel.

**K**-Raum treffen als die (223)-Stangen, gibt es in der Umgebung der (111)-Reflexe nach dem Phasenübergang durch die Temperaturänderung anstatt eines Reflexes von (223) mehrere Reflexe von (17 17 25). Auch die anderen Stufenreflexe bestehen nach dem Phasenübergang aus mehreren überlagerten Reflexen, es ist jedoch in der Auswertung schwierig mehrere Kurven in die Reflexe einzupassen, da diese sehr dicht beieinander sind und die Intensität stark nachlässt, wenn die Entfernung von den Bragg-Punkten zunimmt. Reproduzierbare Ergebnisse mit mehreren angenäherten Voigt-Profilen können also nur für die Stufenreflexe nahe den (111)-Reflexen erbracht werden, siehe Abb. 32.

Diese hoch indizierten Flächen entstehen durch sehr kleine Variationen in der mittleren Terrassenlänge - für diesen Phasenübergang wurde eine Änderung von einer Si-Gitterkonstanten pro sechs Terrassen ermittelt, es müssen nur sehr wenige Si-Atome an der Oberfläche diffundieren, um im Mittel die Terrassenlänge zu verlängern oder zu verkürzen. Die mittlere Terrassenlänge darf auch einen inkommensurablen Wert annehmen, da in der Aufnahme des reziproken Raums nur die mittlere Länge dargestellt ist, im Realraum jedoch besetzen die Atome natürlich

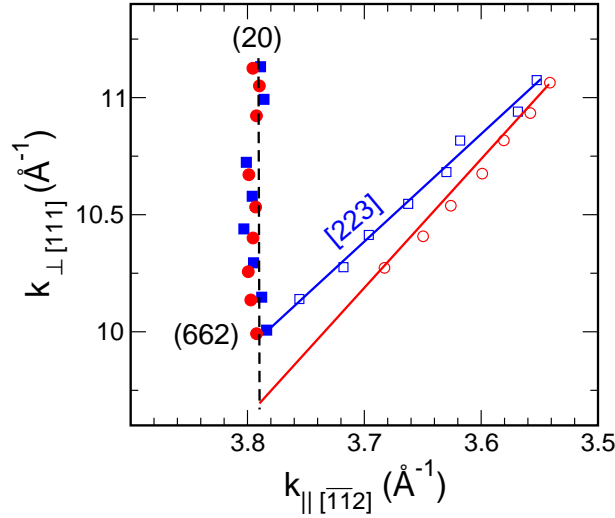


Abbildung 34: Dargestellt ist die Position  $k_{||}$  des Zentrums der eingepassten Gauss-Kurve für verschiedene  $k_{\perp}$  jeweils für einen (223)- und einen (111)-Reflex für verschiedene Temperaturen bei Phase S=5. Die Punkte für die entsprechenden Reflexe wurden mit einer Geraden angenähert und der dazwischen liegende Winkel berechnet.

normale Gitterplätze.

Da die Umstrukturierung der Oberfläche mit der Über- oder Unterschreitung der kritischen Temperatur verursacht wird durch die Positionsverschiebung der Bleiatome auf den Si(111)-Terrassen, ist die Umstrukturierung der Oberfläche auch reversibel.

Die elektronischen Zustände der (1,5)-Phase wurden in [7] mit ARPES (angle resolved photoemission spectroscopy) untersucht, dabei konnte eine starke zweidimensionale Kopplung der Blei-Kettenstrukturen untereinander anhand der Dispersionsrelation nachgewiesen werden, die jedoch zu einer eindimensionalen Leitfähigkeit führen kann wie im Folgenden beschrieben. Die Valenzbandoberkante vom Si-Substrat liegt 0,2eV unterhalb der Fermi-Energie, deshalb ist die metallische Leitfähigkeit, die zuvor in [7] für  $T < 78\text{K}$  gemessen wurde, rein oberflächenbedingt.

Bei  $E = E_F - 0,1\text{eV}$  wurde ein zweidimensionales Bild des reziproken Raums aufgenommen, das Dispersionsrelationen für nahezu freie Elektronen zeigt, die ihren Ursprung im  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberfläche haben, diese sind jedoch nicht kreisförmig sondern ellipsenförmig durch den Einfluss der Si(111)-Terrassen. Die größere Ausdehnung haben die Ellipsen in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, also parallel zu den Blei-Ketten, das Verhältnis der beiden Halbachsen ist  $\frac{a}{b} = 0,85$  mit  $a + g = b$  und  $g$  der Terrassenlänge. Diese Ellipsen haben in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung einen Abstand von  $\frac{2\pi}{g} = 0,4 \pm 0,01\text{Å}^{-1}$  der genau der Terrassenlänge von  $4\frac{2}{3}a_{\text{Si}}$  der Si(223)-Oberfläche im Realraum entspricht.

Die eindimensionale Leitfähigkeit in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung für  $T < 78\text{K}$  wird in [6] anhand von Fermi-Nesting senkrecht zu den Stufen erklärt, da es im reziproken Raum Umklappstreuung an Gitterpunkten mit Abstand  $\frac{2\pi}{g}$  gibt und die Bedingung für Nesting  $2k_F = g$  (bei  $E = E_F - 0,03\text{eV}$  gemessen) erfüllt ist. Die Leitfähigkeit

senkrecht zu den Stufen wird also durch eine stehende Welle unterdrückt mit Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi}{\frac{q}{2}} = 2 \cdot 4 \frac{2}{3} a_{Si}$$

Die halbe Wellenlänge entspricht der Terrassenlänge der Si(223)-Oberfläche, dies erklärt auch warum diese Oberfläche für  $T < 78\text{K}$  stabilisiert wird, denn bei dieser Anordnung kann eine Bandlücke gebildet werden, wodurch die Energie der Elektronen gesenkt wird und in dieser Richtung aufgrund des vollbesetzten Bandes Leitfähigkeit nicht mehr möglich ist. Für  $T > 78\text{K}$  ändert sich die Intensitätsverteilung im  $\mathbf{k}$ -Raum, sie ist nicht mehr konzentriert auf bestimmte Punkte diese sind vielmehr miteinander verbunden. Das bedeutet, dass die Bandlücke zerstört und die Leitfähigkeit wieder zweidimensional wird, dies geht einher mit einer strukturellen Änderung, die die mittlere Terrassenlänge vergrößert, da die Stufen-Stufen-Wechselwirkung dann dominiert. Die strukturelle Änderung ist oben beschrieben. In  $[1\bar{1}0]$ -Richtung kommt es bei  $T < 78\text{K}$  auch zu einer strukturellen Änderung die Kettenstrukturen ordnen sich so auf der Oberfläche an, dass in STM-Aufnahmen eine Periode  $T = 10a_{Si}$  zu erkennen ist, auch mit LEED kann dies nachgewiesen werden, siehe Abb. 35. Allerdings kommt es in dieser Richtung nicht zum Nesting

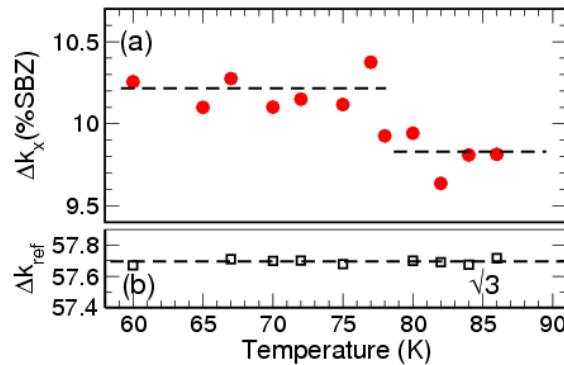


Abbildung 35: a) Veränderung des Domänenwandabstands mit der Temperatur, bei der kritischen Temperatur von  $T=78\text{K}$  ist ein Sprung zu sehen, der Abstand der Domänenwände im Realraum nimmt für  $T < 78\text{K}$  ab; b) Als Positionsreferenz ist der  $\sqrt{3}$ -Reflex betrachtet worden, dieser verändert seine Position nicht bei  $T=78\text{K}$ , die in a) dargestellte Positionsänderung der Beugungsreflexe ist also nicht auf andere äußere Effekte wie z.B. der thermischen Ausdehnung des Probenhalters zurück zu führen [16].

und die Leitfähigkeit ist weiterhin gegeben (siehe Abb. 36), Ursache dafür ist ein durch die  $10a_{Si}$ -Periodizität aufgespaltenes Band, ein Band davon ist voll besetzt und wird durch eine Bandlücke von  $20\text{meV}$  zur Fermi-Energie abgegrenzt, das zweite Band kreuzt die Fermi-Energie, der Abstand zwischen diesen Kreuzungen beträgt  $\frac{2\pi}{s} = 0,16\text{\AA}^{-1}$ , dies entspricht im Rahmen der gegebenen Genauigkeit von  $0,01\text{\AA}^{-1}$  der  $10a_{Si}$ -Periodizität, für die ein Vektor im Impulsraum eine Länge von  $\frac{2\pi}{s} = 0,17\text{\AA}^{-1}$  besitzt. Im Hinblick auf die eindimensionale Leitfähigkeit in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung spielt die Fermi-Wellenlänge eine große Rolle, da hier der Einfluss von

Defekten stark ist und zu erheblicher Streuung führen kann. Interessant ist deshalb die fast mesoskopische Wellenlänge von  $\lambda = 20nm$ , die die defektinsensitive Leitfähigkeit in Abb. 36 erklärt.

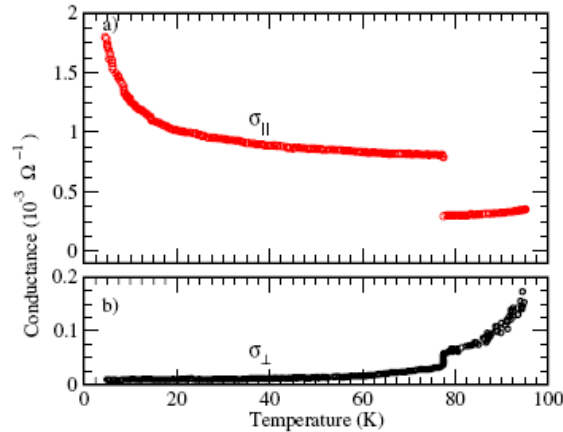


Abbildung 36: Leitfähigkeit in Richtung parallel a) zu den Kettenstrukturen und senkrecht b) dazu. Für  $T > 78K$  gibt es zweidimensionale elektrische Leitfähigkeit, für  $T < 78K$  ist die Oberfläche elektrisch isolierend und Strom fließt nur noch in Richtung parallel zu den Bleidrähten [7].

#### 4.3.3 Korrelation der Domänenwände über die Terrasse hinaus

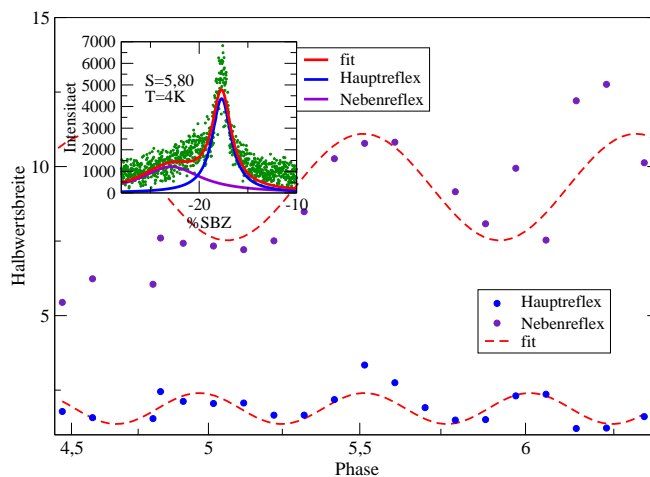


Abbildung 37: Abgebildet sind die Halbwertsbreiten von Haupt- und Nebenreflex eines Domänenwandreflexes (siehe kleines Bild) in  $[1\bar{1}2]$ -Richtung für  $T=4K$ . Die Korrelation der Domänenwände untereinander über die Terrasse hinaus kann aus der cosinusförmigen Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Phase S geschlossen werden.

Aus den vorangegangenen Kapiteln wurde ersichtlich, dass es nur Einzelstufen mit Höhe  $d = 3,14\text{\AA}$  zueinander gibt, da eine Stufe mit  $2d$  im reziproken Raum zu Stangen geführt hätte, die auf der Hälfte der In-Phase-Bedingung für  $k_{\perp}$  die (111)-Stangen geschnitten hätten. Nun lässt sich aus der Untersuchung der Halbwertsbreiten und der relativen Intensitäten klären, wie die Domänenwände zueinander angeordnet und korreliert sind. Erwartet wird für die Halbwertsbreite und für die relative Intensität ein  $\cos(2\pi S)$ -ähnliches Verhalten. Da die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Phase  $S$  mit einer  $\cos(4\pi S)$ -Funktion angenähert werden kann, lässt dies Rückschlüsse darauf zu, dass die Domänenwände über zwei Stufen miteinander korrelieren. Korrelation über Einfachstufen müsste laut der Bedingung  $s = \frac{k_{\perp} d}{2\pi}$  zu einer Periode von  $\Delta S = 1$  führen.

Die relative Intensität des rechten Domänenwandreflexes stimmt im Rahmen der gegebenen Genauigkeit mit der erwarteten relativen Intensität überein. Die Periodizität des Hauptanteils mit  $\Delta S = 1$  bestätigt auch hier, dass es sich um eine Oberfläche mit Einfachstufen handelt, gäbe es Doppelstufen mit  $d = 6,28\text{\AA}$ , dann müsste eine Periodizität mit  $\Delta S = 0,5$  zu erkennen sein.

Die relative Intensität des Nebenanteils des Domänenwandreflexes zeigt keine erkennbaren periodischen Intensitätsfluktuationen, dies beruht jedoch darauf, dass dessen Intensität im Vergleich zum Hintergrund zu klein ist, um nennenswerte Fluktuationen zu zeigen.

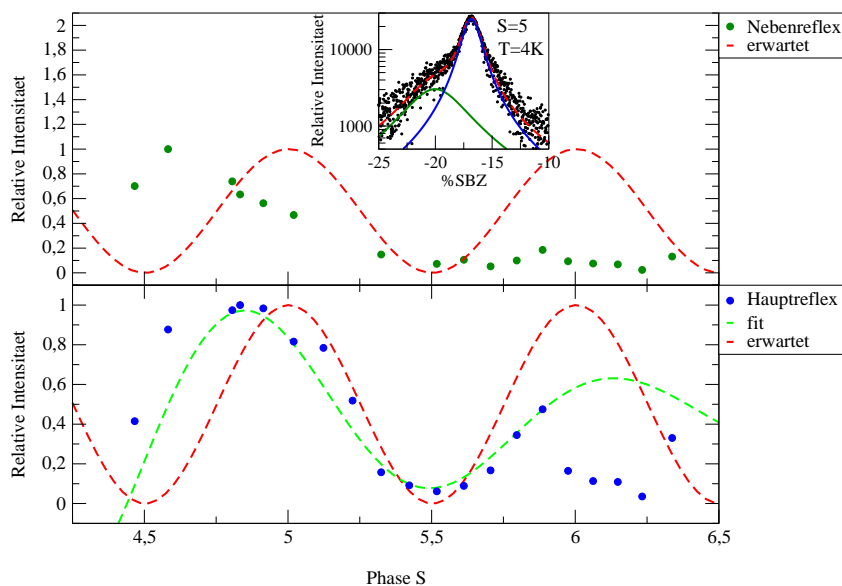


Abbildung 38: Relative Intensität eines Domänenwandreflexes in Abhängigkeit der Phase  $S$ . Diese Daten bestätigen das Modell über das Höhenprofil der Oberfläche, es werden Einfachstufen angenommen. Die Analyse wird durch das Adsorbat erschwert, die Intensitätsverteilung bewegt sich jedoch für den Hauptreflex nah an den erwarteten Werten. Für den Nebenreflex kann kein cosinusförmiges Verhalten beobachtet werden, die Intensitäten dieser Reflexe sind im Vergleich zum Hintergrund sehr gering.

#### 4.3.4 Indiumdotierung der bleibedeckten Si(223)-Oberfläche

Nach den Untersuchungen zur Terrassenlängenabhängigkeit der vicinalen Si(111)-Oberfläche von der Bleibedeckung, stand fest, dass selbst kleinste Mengen an zusätzlichem Blei auch bei tiefen Temperaturen die Terrassenlänge empfindlich beeinflussen. Eine Erklärung für die Stabilisierung einer bestimmten Terrassenlänge durch eine gewisse Menge Blei ist möglicherweise, dass für die linearen Devil's Staircase (m,n)-Phasen bei tiefen Temperaturen die Bedingungen für Fermi-Nesting gegeben sind. Da der Fermi-Wellenvektor von der Anzahl der Ladungsträger pro Volumen abhängt, ist es einfach zu untersuchen, ob sich die Terrassenlänge durch Indiumdotierung des System Pb/Si(223) verändern lässt, da Blei vierwertig und Indium nur dreiwertig ist.

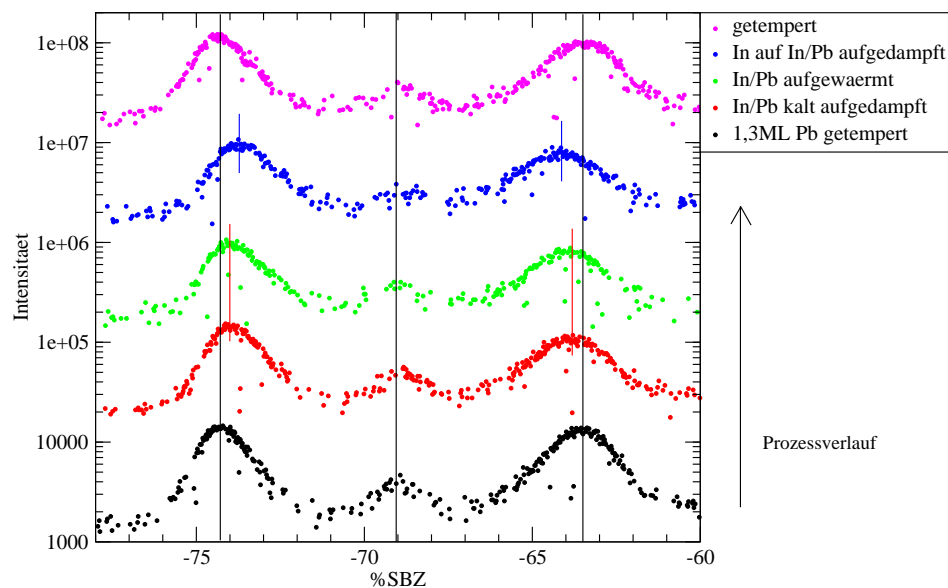


Abbildung 39: Aufgetragen sind die Domänenwandreflexe für verschiedene Prozessschritte bei Phase  $S=5$ . Angefangen von der mit Blei bedeckten und getemperten Si(557)-Oberfläche unten, der darüberliegende Scan wurde nach dem Bedampfen der kalten Probe mit 0,1ML Indium gemacht, anschließend erfolgte die Erwärmung der Probe auf 120K mit einem weiteren Scan, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals 0,1ML Indium aufgedampft, danach abgekühlt und ein weiterer Scan gemacht, zum Schluss wurde die Probe für 30s bei 400V und 5mA getempert. Die Linien im Bild sollen für das Auge des Betrachters eine Hilfe sein, sie demonstrieren das Zusammenrücken oder Auseinanderdriften der Domänenwandreflexe.

In Abb. 39 sind mehrere 1D-Scans über die Domänenwandreflexe in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (parallel zu den Stufen) aufgetragen, man kann deutlich erkennen, dass vom ersten zum zweiten Schritt, also nach dem Adsorbieren von 0,1ML Indium auf

die Pb/Si(223)-Oberfläche, der Abstand der Domänenwandreflexe abnimmt, dies war so zu erwarten, da das gleiche Verhalten für Blei, jedoch nur für eine Menge von 0,002ML, beobachtet wurde. Bei den linearen (m,n)-Phasen der Devil's Staircase hat die  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase eine höhere Anzahl an Bleiatomen pro Fläche als die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Phase, d.h. der Anteil an  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen auf der Oberfläche nimmt mit steigender Adsorbatbedeckung zu. Da dadurch jedoch die Anzahl der  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen, die die Domänenwandgrenze darstellen, relativ abnimmt und somit der Abstand der Domänenwandgrenzen im Realraum weiter auseinander rückt, bedeutet dies im reziproken Raum eine Verringerung des Abstands der Domänenwandreflexe. Dieses Verhalten ist in den Messungen deutlich zu erkennen. Durch das Aufwärmen der Probe im nächsten Schritt, wurde dem System Energie zugeführt, durch die sich die Oberfläche gegebenenfalls umstrukturieren könnte; dieser Schritt ändert den Abstand der Domänenwandreflexe nicht, da sich die Adsorbatatome bei dieser geringen Menge durch Diffusion an der Oberfläche auch bei niedrigen Temperaturen energetisch günstig verteilen.

Das weitere Aufdampfen von Indium auf die Probe bei hohen Temperaturen diente in erster Linie der Untersuchung, ob das Indium wirklich diese hohe Temperatur zum Diffundieren an der Oberfläche benötigt und in zweiter Linie der Erhöhung der Indiummenge auf der Oberfläche, denn ein sichtbarer Effekt des Indiums auf das System Pb/Si(223) ist evtl. erst bei größeren Mengen zu erreichen. Wie erwartet zeigt sich jedoch nur wieder eine Verringerung des Abstands der Domänenwände, d.h. dass sich 0,1ML Indium bei 120K genauso wie bei 4K auf dieser Oberfläche verhält. Die Diffusion muss bei dieser geringen Menge an Indium auf dieser Oberfläche also nicht thermisch angeregt werden.

Im letzten Schritt wurde die Probe getempert, dies war nötig, um hohe thermische Energie zuzuführen, mit der eine mögliche Umstrukturierung angeregt werden würde. Da jedoch die Temperatur so hoch ist, verdampfen auch geringe Mengen des Adsorbats. Welche Anteile des Adsorbats wie desorbieren, war mit den gegebenen Möglichkeiten nicht zu untersuchen. Die Stufenreflexe lassen darauf schließen, dass das Indium vollständig desorbiert ist, dazu später mehr. Durch das Desorbieren von Adsorbatatomen nimmt die Bedeckung ab und der relative Anteil an  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Zellen, d.h. die Domänenwandgrenzen, nimmt zu und dadurch verringert sich im Realraum ihr Abstand, somit vergrößert sich der Abstand der Domänenwandreflexe im reziproken Raum.

In Abb.40 sind für dieselben Prozessschritte wie in Abb.39 die Stufenreflexe in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung dargestellt. Die Stufenreflexe verhalten sich für zusätzliches Blei auf der Oberfläche dahingehend, dass die Stufenreflexe ihren Abstand vergrößern, d.h. die Terrassen kleiner werden. Da jedoch hier Indium auf die Oberfläche gebracht wurde, das eine geringere Wertigkeit hat als Blei war die Erwartungshaltung vor der Messung, dass sich der Stufenabstand für die hier verwendeten Mengen entweder nicht ändert oder kleiner wird. Anhand von Abb.41 kann man sehr gut erkennen, dass sich in den Abständen zueinander nichts ändert, die Aufnahmen sehen fast identisch aus.

Der 1D-Scan ganz oben in Abb.40 dient dem Vergleich von ca. 1,3109ML Blei auf Si(557) und etwas über 1ML Indium auf Si(557), leider ist die Bedeckung nicht exakt die gleiche, aber sie liegen sehr dicht beieinander. Bei Indium auf Si(111)



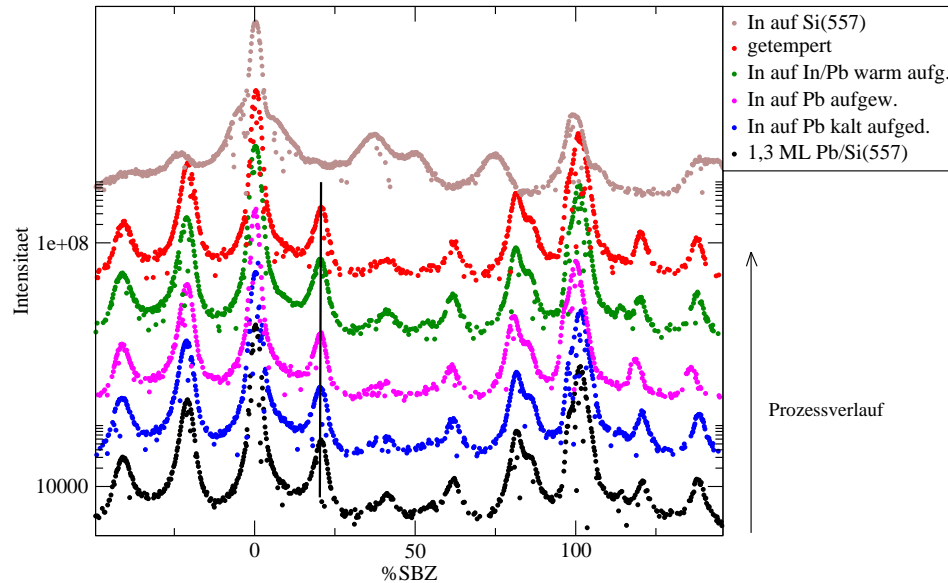


Abbildung 40: Aufgetragen sind die Stufenreflexe für verschiedene Prozessschritte bei Phase  $S=5$ . Angefangen von der mit Blei bedeckten und getemperten Si(557)-Oberfläche unten, der darüberliegende Scan wurde nach dem Bedampfen der kalten Probe mit 0,1ML Indium gemacht, anschließend erfolgte die Erwärmung der Probe auf 120K mit einem weiteren Scan, dann wurde bei dieser Temperatur nochmals 0,1ML Indium aufgedampft, danach abgekühlt und ein weiterer Scan gemacht, zum Schluss wurde die Probe für 30s bei 400V und 5mA getempert. Zum Vergleich wurde im Bild ganz oben der 1D-Scan über die Stufenreflexe für reines Indium auf Si(557) eingesetzt, es ist deutlich sichtbar, dass sich eine gänzlich andere Struktur ergibt, als für In auf Pb/Si(557).

lässt sich die Bedeckung nicht so exakt bestimmen wie bei Blei auf Si(111), da es für Indium nicht die Devil's Staircase auf Si(111) gibt. Abschätzen lässt sich die Bedeckung auf 1ML bis 1,311ML, da Letzteres vor dem Tempern auf der Probe war.

Wäre statt Indium Blei auf die Probe gebracht worden, hätte sich der Abstand der Domänenwandreflexe identisch verhalten, jedoch bei den Stufenreflexen hätten sich Änderungen im Abstand zueinander gezeigt. Da das Indium diesen Effekt nicht bewirkt, ist davon auszugehen, dass die Terrassenlänge durch den Fermi-Wellenvektor stabilisiert wird. Hierbei muss eine Umklappstreuung zwischen den beiden parallelen Fermi-Flächen mit dem doppelten Fermi-Wellenvektor  $2k_F$  geschehen. Diese Fermi-Flächen kann es für ein quasi-eindimensionales System geben, wenn z.B. mehrere atomar breite Drähte nebeneinander angeordnet sind, ohne dass diese untereinander wechselwirken. Dieser Fall liegt jedoch hier mit Pb/Si(557) vor, auch die Dotierung mit Indium ändert nur geringfügig den Fermi-Wellenvektor, deshalb bleibt die Terrassenlänge im Wesentlichen stabil.

Der Fermi-Wellenvektor für eine  $4\frac{2}{3}a_{Si}$ -lange Si(111)-Terasse müsste

$$k_F = \frac{2\pi}{4\frac{2}{3} \cdot 3,32\text{Å}} = 0,4055\text{Å}^{-1}$$

groß sein, um die Si(223)-Oberfläche zu stabilisieren. Um größere Terrassen zu stabilisieren benötigt man also einen kleineren und um kleinere Terrassen zu stabilisieren einen größeren Fermi-Wellenvektor.

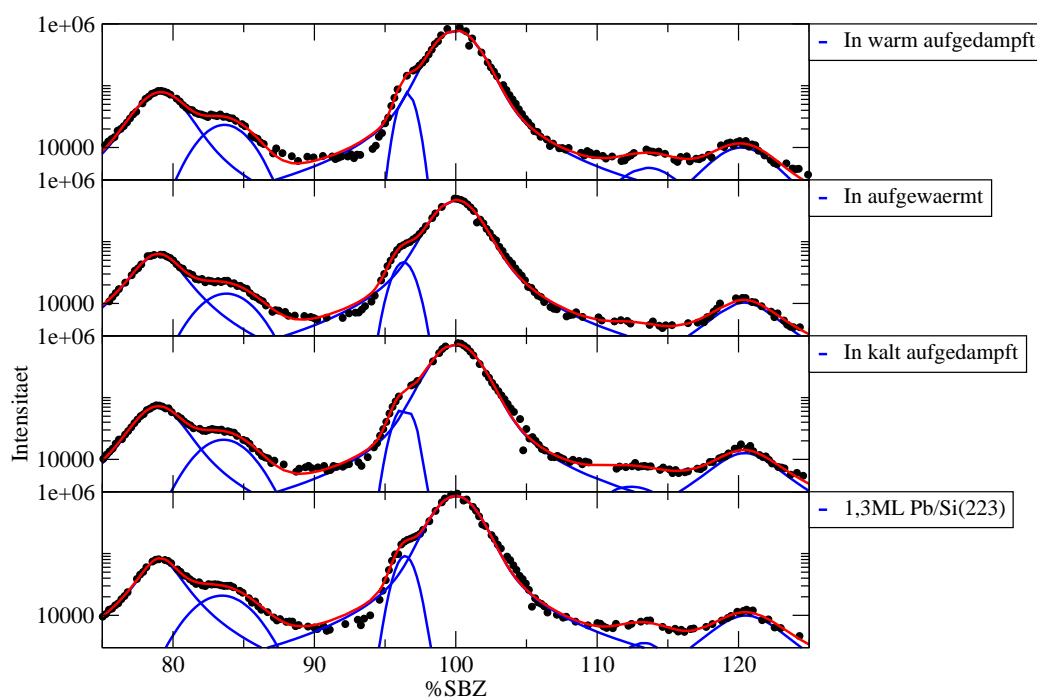


Abbildung 41: Gezeigt wird mit diesem Bild ein vergrößerter Ausschnitt des Bildes 40 bei 100%SBZ, es soll dargestellt werden, dass sich der Abstand der Stufenreflexe zueinander nicht ändert. Die ersten drei Prozessschritte sind übereinander aufgetragen, ausgehend von der Pb/Si(557) mit 1,3ML.

#### 4.4 Ausgangsfläche: Si(223)

Nach der Untersuchung von Blei auf der Si(557)-Oberfläche, stellte sich heraus, dass das Blei bei verschiedenen Bedeckungen unterschiedliche Terrassenlängen stabilisiert, dabei erschien die rekonstruierte Pb/Si(223)-Oberfläche die stabilste zu sein. Daraufhin war es naheliegend zu untersuchen welches Phasendiagramm sich für die Si(223)-Ausgangsfläche ergibt und ob sich diese bei der entsprechenden Bedeckung genauso verhält wie die Si(557)-Ausgangsfläche.

Eine LEED-Aufnahme der Si(223)-Oberfläche ist in Abb. 42 zu sehen, die  $1 \times 1$ -Reflexe sind mit blauen Kreisen markiert, die werden von wieder von den Ein-

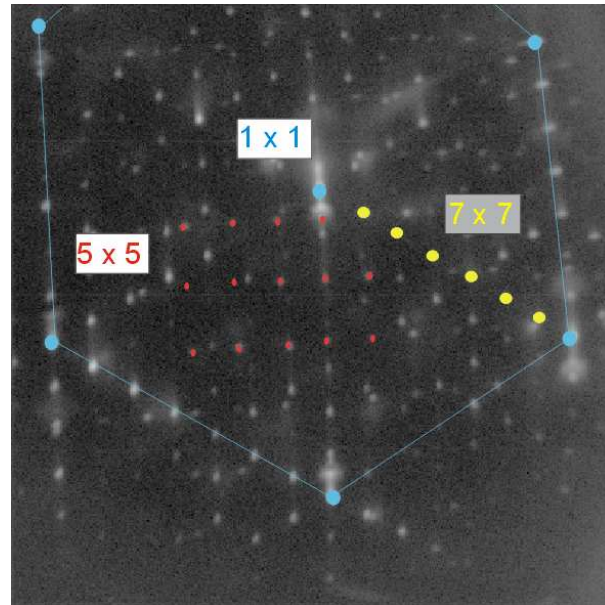


Abbildung 42: SPA-LEED-Aufnahme der reinen Si(223)-Oberfläche,  $T=4\text{K}$ ,  $S=5$ . Als Orientierungshilfe dienen die blau markierten und miteinander verbundenen  $1 \times 1$ -Reflexe, dazwischen sind die Reflexe der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion zu erkennen. Eine weitere Überstruktur hat sich neben der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion ausgebildet, die  $5 \times 5$ -Rekonstruktion.

heitszellen der Si(111)-Terrassen bedingt. Dazwischen sind die typischen  $7 \times 7$ -Überstrukturreflexe zu erkennen, die sich nach der Oxidentfernung durch Erhitzen auf der Si(111)-Oberfläche ausbilden. Neben der  $7 \times 7$ -Überstruktur gibt es eine weitere Struktur, die rechteckig ist und eine Ausdehnung von ca.  $5a_0$  in  $[\bar{1} \bar{1} 2]$  und ca.  $6a_0$  in  $[1 \bar{1} 0]$  hat. Berichtet wurde in [25] von metastabilen  $5 \times 5$ -Strukturen in STM-Aufnahmen, jedoch nicht von  $5 \times 6$ .

Auffällig ist das Fehlen von Stufenreflexen entlang  $[\bar{1} \bar{1} 2]$ , dies deutet auf eine nicht periodische Terrassenlängenabfolge hin oder darauf, dass die Stufenreflexe durch die  $1 \times 1$ -Reflexe verlaufen und dadurch verdeckt werden. Deshalb wurde ein  $k_{\perp} - k_{\parallel}$ -Scan über mehrere In-Phase-Bedingungen gemacht, um festzustellen in wie die Oberfläche umfacettiert ist.

Um diese Umfacettierung zu vermeiden, wurde der Versuch unternommen die Probe weniger stark zu erhitzen, die Überlegung dabei war, dass die Terrassen durch Zuführung von sehr großer thermischer Energie anfangen könnten sich umzuordnen. Die Scans in Abb. 43 wurden an einer Probe durchgeführt, die nur bis maximal  $750^{\circ}\text{C}$  geheizt wurde, um das Oxid durch „Siliziumätzen“ zu entfernen. Hierbei wurde ausgenutzt, dass adsorbiertes Silizium bei  $750^{\circ}\text{C}$  eine Reaktion mit  $\text{SiO}_2$  eingeht und dieses zu  $2\text{SiO}$  reduziert, welches bereits bei dieser Temperatur desorbiert. In Abb. 43 sind für die In-Phase-Bedingung  $S=5$  und höhere Phasenbedingungen verschiedene 1D-Scans in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung aufgetragen, anhand derer man sehen kann, dass es keine erkennbaren (223)-Stufenreflexe auf der Probe gibt, damit ist also die reine Si(223)-Oberfläche instabil. Dieses Ergebnis schließt nicht aus, dass es Terrassen auf der Probe gibt, jedoch bestätigt es die Umstrukturierung der Si(223)

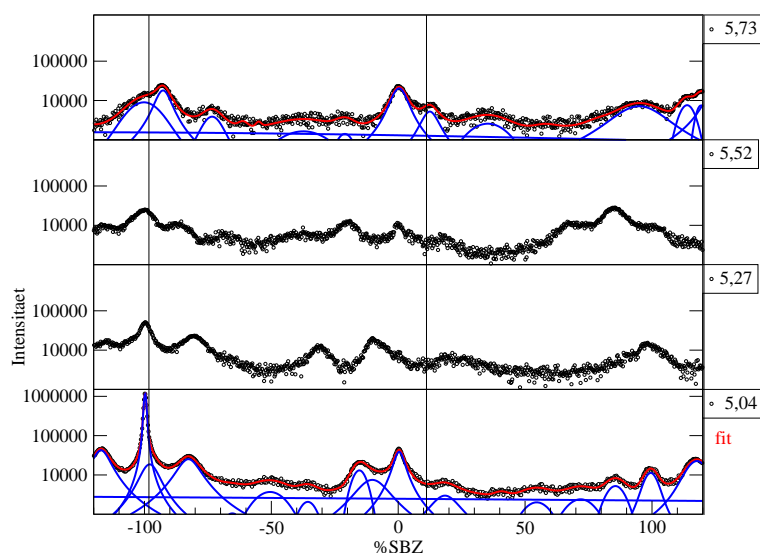


Abbildung 43:  $k_{\perp} - k_{\parallel}$ -Scans der Si(223) in  $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung bei  $T=74\text{K}$ . Es ist kein mit zunehmendem  $k_{\perp}$  wandernder Reflex zu erkennen, das ist zu schließen, dass die Fläche eine nicht äquidistante Terrassenverteilung besitzt oder die Intensität der Stufenreflexe zu gering ist, um aufgelöst zu werden.

zu einer Oberfläche mit nicht in periodischen Abständen befindlichen Stufen. Andere LEED-Aufnahmen wie z.B. Abb. 44 der Si(223)-Oberfläche weisen durch die runde Reflexform darauf hin, dass sich große (111)-Terrassen ausbilden, da ein starker Stufeneinfluss durch längliche Reflexe in Richtung senkrecht zu den Stufen sichtbar wäre. Da die reine Si(223)-Ausgangsfläche instabil ist und zu einer Fläche mit großen (111)-Terrassen umstrukturiert (siehe oben), konnte diese Oberfläche benutzt werden, um die Kalibrierung des Indiumverdampfers zu kontrollieren. Die  $4 \times 1$ -Rekonstruktion wird bei Raumtemperatur bei einer Bedeckung von 0,5-1ML Indium auf Si(111) gebildet. Auf der obigen Abbildung ist gut zu erkennen, dass alle drei möglichen Anordnungen der in Reihen angeordneten Indiumatome vorhanden sind, auch dies spricht für größere (111)-Terrassen, da sich für sehr kleine Terrassen, auf denen nur Reihen in einer Vorzugsrichtung möglich sind, ein Beugungsbild mit Überstrukturreflexen in nur einer Richtung ergäbe.

Die in Abb. 44 dargestellte Fläche hat eine Temperatur von 70K, laut bisheriger Literatur (z.B. [10], [26]) zu der  $4 \times 1$ -Rekonstruktion von Indium auf Si(111) müsste sich jedoch für Temperaturen unterhalb von 100K die  $4 \times 2$ - beziehungsweise die  $8 \times 2$ -Rekonstruktion ergeben. In [26] wird jedoch darauf hingewiesen, dass für leicht höhere Bedeckungen die  $4 \times 1$ -Rekonstruktion auch bei diesen Temperaturen bestehen bleibt, daher ist anzunehmen, dass nach dem Aufdampfen von 2ML und Tempern für zwei Minuten bei 650K zu wenig Indium von der Oberfläche desorbiert ist und daher die Bedeckung zu hoch ist, um eine  $4 \times 2$ -Rekonstruktion zu bilden.

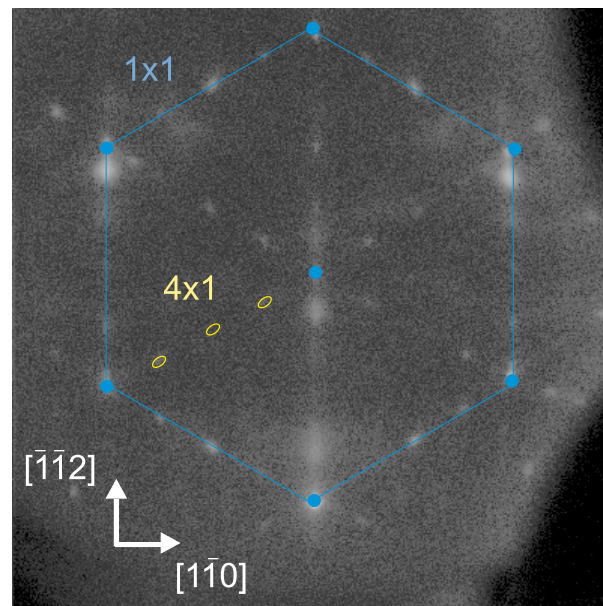


Abbildung 44:  $4 \times 1$ -Überstruktur von Indium auf Si(223) bei  $T=74\text{K}$ ,  $S=5$ .

Genau wie für das System Blei auf Si(111) bei Bedeckungen im Bereich um eine Monolage wird für Indium auf Si(111) ein Phasenübergang bei unter- bzw. überschreiten einer kritischen Temperatur erwartet. Die Ursache für einen solchen Phasenübergang, der sowohl in der Struktur als auch in der Leitfähigkeit nachzuweisen ist, liegt möglicherweise in der Existenz von Ladungsdichtewellen, die zu einem Peierlsübergang führen können.

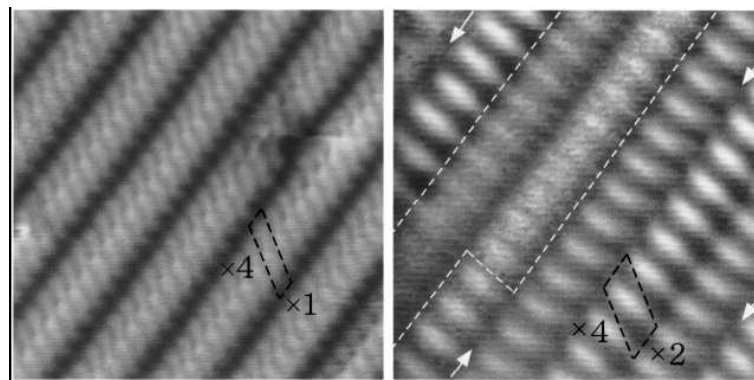


Abbildung 45: Links: STM-Aufnahme der  $4 \times 1$ -Rekonstruktion von Indium auf Si(111) bei Raumtemperatur [10].

In Abb. 45 sind die Realraum-Strukturen vor (links) und nach (rechts) dem Phasenübergang zu sehen, in [5] wird bestätigt, dass es sich bei einer Temperatur von  $20\text{K}$  um die  $8 \times 2$ -Rekonstruktion handelt, die sich in Folge von Trimerisierung in den Indiumketten bildet. Bei diesen In-Drähten gibt es auch wieder eine starke Kopplung entlang der Drähte, während die Kopplung senkrecht dazu nur sehr schwach ist. Dennoch ist die  $8 \times 2$ -Überstruktur nicht perfekt ausgebildet, siehe z.B. Abb. 45 (rechts), wie ein Peierls-Übergang infolge einer Ladungsdichtewelle

erwarten lässt. Aufgrund dieser Tatsache kommt ein solcher für den Phasenübergang also nicht in Frage.

Dieses Beispiel verdeutlicht die Wichtigkeit umfangreicher Messungen zur Bestätigung des Modells eines strukturellen Phasenübergangs infolge von Peierls-Instabilität oder Fermi-Nesting. Die in dieser Arbeit vorgestellten Daten und die daraus folgende Interpretation weisen zum jetzigen Zeitpunkt auf einen temperaturgetriebenen Phasenübergang der Pb/Si(223) bei 1,311ML hin, der mit dem Modell des Fermi-Nestings erklärt werden kann.

## 5 Zusammenfassung

Die Motivation der bisherigen Experimente war zu beweisen, dass mit dem elektrisch nachweisbaren Phasenübergang [7] auch eine strukturelle Änderung stattfindet.

Das SPA-LEED ist die gewählte Untersuchungsmethode, da es mit diesem Gerät möglich ist strukturelle Veränderungen in mikroskopischem und auch mesoskopischem Bereich schnell sichtbar zu machen. Zudem sind mit Pb/Si(557) die Voraussetzungen an die zu untersuchende Probe gegeben, denn es ist eine Periodizität auf der Oberfläche sowie an den Stufenkanten vorhanden und die Probe ist elektrisch leitend, so dass sie sich nicht während der Untersuchung durch den Elektronenbeschuss auflädt.

Um die Bedingungen für den Phasenübergang zu schaffen, war es nötig das Phasendiagramm von Pb/Si(557) genau zu kennen, deshalb mussten im Bereich von 1,2ML bis 1,6ML Pb auf Si(557) Messungen zu Stufen- und Domänenwandreflexen in Abhängigkeit der Bedeckung unternommen werden. Diese Reflexe verändern bei Bedeckungsvariation ihre Position im  $\mathbf{k}$ -Raum und das auch bei 70K, jedoch nur um maximal 1%SBZ, d.h. die mittlere Terrassenbreite ändert sich nur sehr gering. Bei  $T > 280^\circ\text{C}$  können größere Terrassenbreitenänderungen stattfinden, wie z.B. von der (335)- zur (223)-Oberfläche. Jede Bedeckung stabilisiert eine andere Oberfläche, dabei können aber vier Bereiche unterschieden werden, in die alle jeweiligen Facetten eingeordnet werden können: Für 1,2ML entsteht die  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle auf der (112)-Oberfläche, der Übergang zur (335)-Oberfläche geschieht um 1,24ML mit vier  $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -Einheitszellen und einer  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Einheitszelle in einer linearen Phase. Für die linearen Phasen ab ca. 1,3ML sowie für die SIC-Phase wurde die (223)-Oberfläche stabilisiert, die (557)-Oberfläche mit Blei-Adsorbat ist metastabil und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden.

Auch bei konstanter Bedeckung findet eine strukturelle Änderung statt, dafür muss die kritische Temperatur von 78K über- bzw. unterschritten werden. Diese strukturelle Änderung passiert auf den Terrassen, die Domänenwände ändern ihren Abstand zueinander und die mittlere Terrassenbreite nimmt einen anderen Wert an. Es zeigte sich, dass die Terrassenbreitenänderung mit der Temperatur bei einer Bedeckung von ca. 1,311ML am größten ausfällt, reproduzierbar und reversibel ist. Das Modell zur Beschreibung dieses Phasenübergangs ist das Fermi-Nesting, der Zusammenhang der  $10a_{Si}$ -Periodizität bei  $T < 78\text{K}$  in STM-Aufnahmen, sowie der elektronischen Zustände nahe der Fermi-Energie und den hier gewonnenen SPA-LEED-Daten wurde in Kapitel 4.2.3 dargestellt. Das Modell wurde geprüft durch Adsorption von Indium auf die Pb/Si(223)-Oberfläche, dabei wurde die gleiche Domänenwandverschiebung wie für die identische Menge zusätzlichen Bleis festgestellt, jedoch keine Differenz in den Werten der mittleren Terrassenbreite.

Die Erklärung für dieses Verhalten liegt im Fermi-Wellenvektor, dessen Länge abhängig von der Pb-Bedeckung ist und der die gleiche Länge hat wie der Abstand zwischen den Bleidrähten auf den Si(111)-Terrassen. Da der Fermi-Wellenvektor für eine andere Bedeckung eine andere Länge hat, werden für verschiedene Bedeckungen unterschiedliche Terrassenbreiten stabilisiert. Ein solches System erfüllt die Bedingungen für Fermi-Nesting und führt u.a. auch dazu, dass die Leitfähig-

keit in Richtung parallel zum Nesting-Vektor - also senkrecht zu den Bleidrähten - abnimmt, da sich eine stehende Welle ausgebreitet hat. Somit ist nur eine nennenswerte Leitfähigkeit parallel zu den Drähten gegeben und das bedeutet, dass mit unterschreiten der kritischen Temperatur  $T_c = 78\text{K}$  ein Phasenübergang von 2D zu 1D stattfindet.

Außerdem wurde untersucht, ob es möglich ist auf einer Si(223)-Ausgangsfläche ein ähnliches Phasendiagramm zu erstellen. Dies konnte nicht bestätigt werden, da die Si(223)-Oberfläche nach der Oxidentfernung in eine Si(112)-Oberfläche rekonstruiert. Weitere Versuche das Oxid durch Silizium-Ätzen und damit niedrigeren Temperaturen zu entfernen zeigten dieselbe Refacettierung.



## 6 Ausblick

Weitere Untersuchungen zur Indiumdotierung auf Pb/Si(557) und dem auf diesem System temperaturinduzierten Phasenübergang sind nötig, um das Fermi-Nesting als Modell gebrauchen zu können. Auch die Leitfähigkeit für verschiedene Phasen von Pb/Si(557) muss untersucht werden, um weitere Informationen zu diesem System zu gewinnen. Sollte das Fermi-Nesting als Modell bestehen, dann darf ein 2d-1d-Phasenübergang, bei dem die Leitfähigkeit senkrecht zu den Kettenstrukturen zusammenbricht (siehe Abb. 46), nur für einen engen Bedeckungsbereich um 1,31ML stattfinden, da die in dieser Arbeit beobachteten strukturellen Änderungen für diesen Bereich am größten ausfallen.

Weitere Möglichkeiten zur Untersuchung des Phasenübergangs sind die Phononen-dispersionsrelation, die evtl. ein weiches Phonon sowohl in Richtung der Ketten als auch senkrecht dazu aufzeigen könnte, und das EELS-LEED (electron energy loss spectroscopy-LEED), das genauere Informationen über die Korrelation der Drähte untereinander liefern würde.

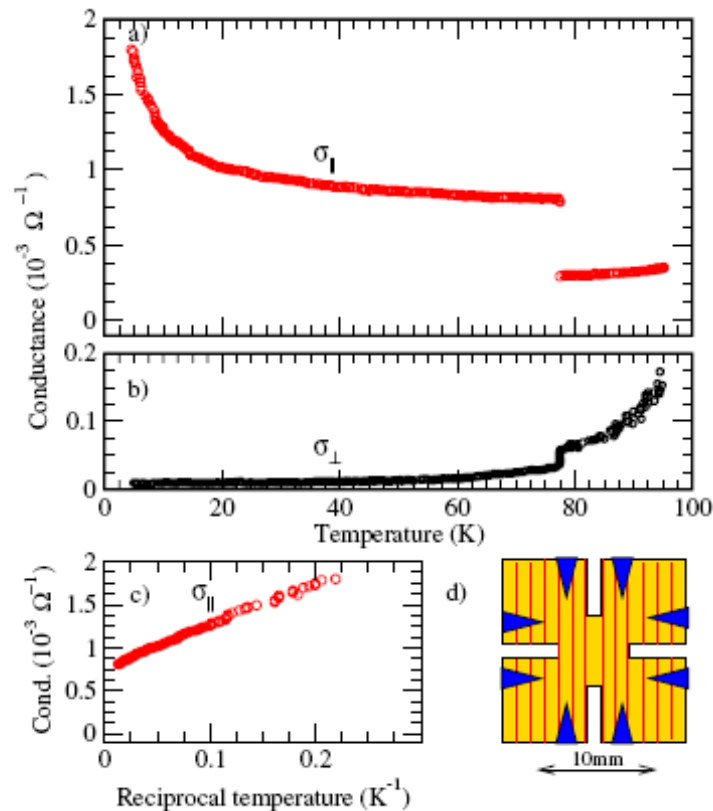


Abbildung 46: Leitfähigkeit parallel a) und senkrecht b) zu den Kettenstrukturen in Abhängigkeit der Temperatur. In c) ist die parallele Leitfähigkeit über die inverse Temperatur aufgetragen, es ist deutlich ein lineares Verhalten zu erkennen. In d) ist die Probe schematisch dargestellt, die van-der-Pauw-Geometrie wurde hier verwendet, um den Einfluss der Elektroden aus  $TiSi_2$  (blau eingezeichnet) aufeinander zu minimieren [7].

## Literatur

- [1] A. Kirakosian, R. Bennewitz, J. N. Crain, Th. Fauster, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, and F. J. Himpsel  
Atomically accurate Si grating with 5.73 nm period  
Applied Physics Letters 79, 1608 (2001)
- [2] Albena Petkova  
Epitaktische Bleimonolagen auf Si(111)-Oberflächen: Struktur und Defekte  
Logos Verlag Berlin 2001
- [3] Brommer, Needels, Larson, Joannopoulos  
Ab Initio Theory of the Si(111)-(7 × 7) Surface Reconstruction: A challenge for Massively Parallel Computation  
Physical Review Letters 68, 1355 (1992)
- [4] Ch. Kittel  
Einführung in die Festkörperphysik  
9. Auflage, 1991  
R. Oldenbourg Verlag GmbH, München
- [5] C. Kumpf, O. Bunk, J. H. Zeysing, Y. Su, M. Nielsen, R. L. Johnson, R. Feidenhans'l, and K. Bechgaard  
Low-Temperature Structure of Indium Quantum Chains on Silicon  
Physical Review Letters 85, 4916 (2000)
- [6] C. Tegenkamp, T. Ohta, J.L. McChesney, H. Dil, E. Rotenberg, H. Pfnür, and K. Horn  
Coupled Pb-chains on Si(557): origin of one-dimensional conductance  
Physical Review Letters, accepted
- [7] C. Tegenkamp, Z. Kallassy, H. Pfnür, H.-L. Günter, V. Zielasek, and M. Henzler  
Switching Between One and Two Dimensions: Conductivity of Pb-Induced Chain Structures on Si(557)  
Physical Review Letters Vol. 95, 176804 (2005)
- [8] Harumo Morikawa, Keun Su Kim, Duk Yong Jung, and Han Woong Yeom  
Scanning tunneling microscopy observation of Pb-induced superstructures on Si(557)  
Physical Review B 76, 165406 (2007)
- [9] Hiroki Minoda  
Metal adsorption induced faceting on a Si(h h m) surface where  $m/h=1.4-1.5$   
Journal of Crystal Growth 237-239 (2002) 21-27
- [10] H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao and S. Hasegawa

- Instability and Charge Density Wave of Metallic Quantum Chains on a Silicon Surface  
Physical Review Letters 82, 4898 (1999)
- [11] I.G. Neizvestny, K.N. Romanyuk, N.L. Shwartz, S.A. Teys, Z.Sh. Yanovitskaya, A.V. Zverev  
Edge-dimer row - The reason of three-bilayer steps and islands stability on Si(111)-7x7  
Surface Science 600 (2006) 3079-3086
- [12] K. N. Altmann, J. N. Crain, A. Kirakosian, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, and F. J. Himpsel  
Electronic structure of atomic chains on vicinal Si(111)-Au  
Physical Review B, Vol. 64, 035406 (2001)
- [13] Kotaro Horikoshi, Xiao Tong, Tadaaki Nagao, Shuji Hasegawa  
Structural phase transitions of Pb-adsorbed Si(111) surfaces at low temperatures  
Physical Review B 60 (1999) 13 287
- [14] J.M. Blakely  
Surface Physics of materials  
Volume II  
Academic Press 1975
- [15] Marcin Czubanowski  
Diplomarbeit  
Universität Hannover, 2004
- [16] M. Czubanowski, A. Schuster, H. Pfnür, and C. Tegenkamp  
Temperature driven refacetting phase transition in Pb chains on Si(557)  
submitted
- [17] M. Czubanowski, A. Schuster, S. Akbari, H. Pfnür, C. Tegenkamp  
Adsorbate induced refacetting: Pb chains on Si(557)  
New Journal of Physics 9 (2007) 338
- [18] M. Horn-von Hoegen  
Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction  
Zeitschrift für Kristallographie  
Volume 214 (1999), Review Article  
Oldenbourg Wissenschaftsverlag
- [19] M. Henzler, R. Zhachuk  
The step structure of the Si(557) surface  
Thin Solid Films 428 (2003) 129-132

- [20] M. Hupalo, J. Schmalian, and M. C. Tringides  
“Devil’s Staircase“in Pb/Si(111) Ordered Phases  
Physical Review Letters 90, 216106 (2003)
- [21] M. Henzler, W. Göpel  
Oberflächenphysik des Festkörpers  
B. G. Teubner Stuttgart 1991
- [22] M. Yakes, M. Hupalo, M. A. Zaluska-Kotur, Z.W. Gortel, and M. C. Tringides  
Low-Temperature Ultrafast Mobility in Systems with Long-Range Repulsive Interactions: Pb/Si(111)  
Physical Review Letters Vol. 98, 135504 (2007)
- [23] M. Yakes, V. Yeh, M. Hupalo, and M. C. Tringides  
Self-organization at finite temperatures of the devil’s staircase in Pb/Si(111)  
Physical Review B 69, 224103 (2004)
- [24] Olaf Pfenningstorf  
Quantisierter elektronischer Transport in ultradünnen Bleischichten  
Fortschritt-Berichte VDI Reihe 9 Nr. 332, Düsseldorf: VDI Verlag 2001
- [25] S.A. Teys, K.N. Romanyuk, R.A. Zhachuk, B.Z. Olshanetsky  
Orientation and structure of triple step staircase on vicinal Si(111) surfaces  
Surface Science 600 (2006) 4878-4882
- [26] S. Mizuno, Y. O. Mizuno, and H. Tochiara  
Structural determination of indium-induced Si(111) reconstructed surfaces by LEED analysis:  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  and  $(4 \times 1)$   
Physical Review B Vol. 67, 195410 (2003)
- [27] Takashi Uchihashi, Urs Ramsperger  
Phase transition of the Si(111) $4 \times 1$ -In surface reconstruction investigated by electron transport measurements  
Surface Science 532-535 (2003) 685-689
- [28] Tzu-Liang Chan, C. Z. Wang, M. Hupalo, M. C. Tringides, Zhong-Yi Lu and K. M. Ho  
First-principles studies of structures and stabilities of Pb/Si(111)  
Physical Review B 68, 045410 (2003)
- [29] W. H. Choi, H. Koh, E. Rotenberg, H. W. Yeom  
Electronic structure of dense Pb overlayers on Si(111) investigated using angle-resolved photoemission  
Physical Review B 75, 075329 (2007)
- [30] Wolfgang Tremel, E. Wolfgang Finckh  
Elektrische Leitfähigkeit: Ladungsdichtewellen  
Chem. Unserer Zeit, 2004, 38, 326 - 339  
2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

- [31] V. Yeh, M. Yakes, M. Hupalo, M.C. Tringides  
Low temperature formation of numerous phases in Pb/Si(111)  
Surface Science 562 (2004) L238-L244

## Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. H. Pfnür dafür, dass er mir meine Diplomarbeit ermöglicht hat und mir immer mit guten Ratschlägen zur Seite stand.

Ganz besonders danke ich Priv. Doz. Dr. C. Tegenkamp und Dipl. Phys. M. Czubanski, die mich in meiner Arbeit sehr unterstützt haben und mir bei technischen Problemen geholfen haben. Die Diskussionen mit Priv. Doz. Dr. C. Tegenkamp haben mir häufig die Augen geöffnet für komplizierte physikalische Zusammenhänge.

Allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Festkörperphysik möchte ich dafür danken, dass sie sich immer Zeit für mich genommen haben, wenn ich Fragen hatte und außerdem für die gute Arbeitsatmosphäre. Vielen Dank auch an die Werkstatt, ohne die schnelle Reparatur von mechanischen Teilen und elektronischen Geräten wäre meine Diplomarbeit nicht in diesem Umfang möglich gewesen.

Für die private Unterstützung danke ich meinen Eltern und meinem Partner Dipl. Phys. Jan Rönspies, in allen Lebenslagen habt Ihr mir geholfen.