

Geometrische Struktur und Morphologie epitaktisch gewachsener ZnSe-Schichtsysteme

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von

Wolfgang Weigand

aus Würzburg

Würzburg, 2004

Eingereicht bei der Fakultät für Physik und Astronomie am: 7. September 2004

Gutachter der Dissertation:

1.: Prof. Dr. E. Umbach

2.: Prof. Dr. E. Batke

Prüfer der mündlichen Prüfung:

1.: Prof. Dr. E. Umbach

2.: Prof. Dr. M. Biehl

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Oktober 2004

Promotionsurkunde ausgehändigt am:

Für Cara und Susanne

Summary

The field of II-VI compound semiconductors has attracted considerable interest, due to important progress in the fabrication of electronic and opto-electronic devices. Since interface effects are often important in thin film systems, a good knowledge of the electronic and geometric structure of surfaces and interfaces is indispensable to design optimized devices. For example, to achieve high-quality pseudomorphic growth of II-VI compound thin films on III-V substrates a detailed knowledge about the II-VI/III-V interface and the II-VI surface is essential. An example of recent progress in this field is the $c(2 \times 2)$ -reconstructed ZnSe(001) surface. However, there is still an ongoing discussion concerning the exact geometric structure of the $c(2 \times 2)$ -reconstructed ZnSe(001) surface, which is somewhat surprising, since this system has been extensively investigated in the past and is considered to be a model-system for II-VI MBE growth. Also the hetero-epitaxial growth of compound semiconductors on surfaces such as silicon or germanium is strongly affected by the chemical bonding at the interface.

Therefore, in this work the geometric and morphologic structure of the reconstructed ZnSe surface is investigated and compared to other II-VI surfaces. Furthermore, the morphologic structure of the Te covered Ge(001) surface is analyzed to decide whether Te provides better growth conditions for ZnSe films on the Ge(001) surface.

The crystallography of surfaces has been investigated primarily by surface x-ray diffraction performed at the Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) at the Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg and the morphology of surfaces by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED), which was implemented in the MBE-machine of Experimentelle Physik III. Additional experimental techniques used were photoelectron spectroscopy (PES), atomic force microscopy (AFM), quadrupole mass spectroscopy (QMS), and high resolution x-ray diffraction (HRXRD).

As shown by SPA-LEED, the Te covered Ge(001) surface is a strained surface, which results in a *missing row* reconstruction. Large Te covered domains of the surface are interrupted by long parallel rows without adsorbates. This arrangement allows the Te rows to expand laterally into the Te-free rows and lowers the stress of the Te covered Ge(001) surface. This is also achieved by double steps, which also exist on the Te covered Ge(001) surface. By annealing the Te covered Ge(001) surface Te desorbs, and the randomly arranged missing rows form an ordered grating, the period of which increases

if the Te coverage is reduced. When the tellurium is completely desorbed, the surface shows the well-known (2×1) -reconstruction of a clean Ge(001) surface. Furthermore, a (113)-faceting of the (001) surface occurs during Te adsorption at higher substrate temperatures. For these reasons, the Te covered Ge(001) surface is not suited as a substrate for the ZnSe growth. However, the stripe pattern of this surface may be adapted as a template for a preferential adsorption of, e.g., organic molecules.

Using high-resolution low-energy electron diffraction (SPA-LEED) correlations of neighboring superstructure domains of the ZnSe(001) surface across steps are found. These steps run along the $[110]$ - and $[1\bar{1}0]$ -directions at the (2×1) -reconstructed ZnSe(001) surface and form so-called *incommensurate* domain walls. This behavior of the ZnSe(001) surface is in contrast to the behavior of the CdTe(001) surface. It may be explained by the different elastic properties of the ZnSe and the CdTe crystal, respectively.

At the $c(2 \times 2)$ -reconstructed surface the neighboring superstructure domains are correlated across $[100]$ - and $[010]$ -oriented steps. This is well known from sputtered and annealed ZnSe surfaces by the work of Chen et al. [Chen02]. We show that this is also true for MBE grown ZnSe surfaces and, therefore, the correlations of the superstructure domains are an intrinsic property of the $c(2 \times 2)$ -reconstructed ZnSe(001) surface.

The ZnSe(001) surface sublimates at temperatures above 450°C . In contrast to CdTe(001), deep *cavities* arise during sublimation. Since this sublimation temperature is much higher than the growth temperature, sublimation does not affect the growth of ZnSe.

Also the ZnSe/GaAs layer-system shows an unexpected morphologic effect. As normal for metal surfaces, above a critical thickness of 100 nm the topmost ZnSe layer relaxes by forming large mosaic domains, which are tilted by 0.2° with respect to the macroscopic surface. The misfit of the ZnSe/GaAs interface probably induces this formation of mosaic domains.

The geometric structure of the $c(2 \times 2)$ -reconstructed ZnSe(001) surface is studied by surface X-ray diffraction performed under ultra-high vacuum using synchrotron radiation, which reveals the precise atomic geometry. The results are in excellent agreement with the Zn-vacancy model proposed earlier on the basis of density functional theory calculations [Park94]. The Se-vacancy model [Ohtake99b], which challenges this theoretical calculation, can be excluded on the basis of our measurements. The special morphologic properties of the (2×1) -reconstructed ZnSe surface prohibit a precise quantitative analysis of the surface structure. Nevertheless, it was discovered that asymmetrical translated Se-dimers, which are well-known from the Si(001)- (2×1) and Ge(001)- (2×1) surfaces, but unexpected from the theoretical point of view for the ZnSe surface, form on the reconstructed surface. These findings are confirmed by PES-measurements.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden	5
2.1	Oberflächenröntgenbeugung	5
2.2	Hochauflösende niederenergetische Elektronenbeugung	13
2.2.1	„boundary structure“ Ansatz	15
2.2.2	Paarkorrelationsansatz	24
3	Morphologie und Struktur der Te/Ge(001) Oberfläche	35
3.1	Adsorption von VI-Elementen auf polaren Oberflächen	36
3.2	Struktur- und Morphologieuntersuchungen	39
3.2.1	Struktur der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche	40
3.2.2	Struktur der Te/Ge(001) Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur	43
3.2.3	Adsorbat-induzierte Änderung der Stufenhöhen	50
3.2.4	Adsorbat-induzierte Veränderung der thermodynamischen Gleichgewichtsgestalt	52
3.3	Zusammenfassung	56
4	Rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche im Überblick	59
4.1	Präparation der ZnSe(001) Oberfläche	59
4.2	Überstrukturen der ZnSe(001) Oberfläche	61

5	Inselform und Domänenstruktur der ZnSe(001)-(2x1)	63
5.1	Domänen und Stufenbildung auf der ZnSe(001)-(2x1)	64
5.1.1	ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche - Typ A	64
5.1.2	ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche - Typ B	69
5.2	Inselform auf der ZnSe(001)-(2x1)	72
5.3	Stabilisierungsmechanismen auf polaren Oberflächen	73
5.4	Zusammenfassung	76
 6	 Inselform und Domänenstruktur der ZnSe(001)-c(2x2)	 77
6.1	Domänen und Stufenbildung auf der ZnSe(001)-c(2x2)	79
6.1.1	Anti-Phasengrenzen der ZnSe(001)-c(2x2)	82
6.1.2	Thermische Stabilität der ZnSe(001)-c(2x2)	88
6.1.3	Sublimationsverhalten der ZnSe(001)-c(2x2)	91
6.2	Zusammenfassung und Diskussion	92
 7	 Relaxation der ZnSe(001) Oberfläche	 97
7.1	Experimentelle Untersuchungen	98
7.2	Zusammenfassende Diskussion	107
 8	 Geometrische Struktur der ZnSe(001) Oberfläche	 111
8.1	Präparation und Schichtaufbau	112
8.2	Geometrische Struktur der ZnSe(001)-c(2x2) Oberfläche	115
8.2.1	Struktur-Modelle der ZnSe(001)-c(2x2) Oberfläche	116
8.2.2	Interatomare Abstände der ZnSe(001)-c(2x2) Oberfläche	118
8.2.3	Verfeinerung der Struktur-Modelle	121
8.2.4	Zusammenfassung	124
8.3	Struktur der ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche	127
8.3.1	Interatomare Abstände der ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche	129
8.3.2	Verfeinerung des asymmetrischen Dimer-Struktur-Modells	133
8.3.3	Zusammenfassung	139

9	Zusammenfassung	141
10	Acronyme	145
A	Anhang	147
A.1	Automatisierte energieabhängige SPA-LEED-Messung	147
A.2	SXRD Probentransfersystem	149
A.3	PES-Untersuchungen an der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche	153
A.4	Veröffentlichungen	160

1

Einleitung

Halbleiterbauelemente sind im täglichen Leben allgegenwärtig und haben in den letzten Jahrzehnten unseren Lebensstil vollkommen verändert. Während die mikro-elektronischen Bauelemente hauptsächlich auf Silizium-Technologie basieren, gewannen Anfang der 90-iger Jahre Verbindungshalbleiter wie GaAs, GaN, CdHgTe oder ZnSe für opto-elektronische Bauelemente immer stärkere Bedeutung. Besonders der II-VI Halbleiter ZnSe war wegen seiner großen Bandlücke und seiner geringen Versetzungsdichte einer der größten Hoffnungsträger, blau emittierende Laserdioden zu realisieren. Wie sich später zeigte, weisen ZnSe-basierte blaue Laserdioden aber binnen kurzer Zeit eine ausgeprägte Degradation ihrer opto-elektronisch aktiven Schicht auf [Guha97]. Dies führte schließlich dazu, dass sich zur Produktion blau-grün emittierender Laserdioden das konkurrierende Halbleitermaterial GaN durchsetzte [Pearton99] und ZnSe in den Hintergrund gedrängt wurde. In jüngster Zeit aber erlebt das ZnSe Halbleitermaterial in spintronischen Bauelementen eine Renaissance [Fiederling99], und auch in Kombination mit Mg und Fe konnten interessante magnetische Eigenschaften nachgewiesen werden [Marangolo01,Marangolo02].

Zur Herstellung der oben erwähnten opto-elektronischen und spintronischen Schichtstrukturen wird hauptsächlich die Molekular-Strahl-Epitaxie (MBE) eingesetzt. Sie gewährleistet erstens eine geringe Defektdichte und einen hohen Reinheitsgrad der erzeugten Schichtstrukturen. Zweitens können die elektronischen Eigenschaften der so erzeugten Schichtstrukturen durch Dotierung gezielt beeinflusst werden. Für das Wachstum der ZnSe-basierten Schichtsysteme ist zum einen die genutzte Substratfläche entscheidend. Als mögliche Substratkristalle bieten sich Halbleitermaterialien wie GaAs und Germanium an, die gegenüber dem ZnSe-Kristall eine sehr kleine Gitterfehlanpassung aufweisen ($< 0.3\%$). Zum anderen nimmt die ZnSe Oberfläche eine wichtige Rolle ein, weil an ihr das Wachstum abläuft und ihre mikroskopischen Eigenschaften direkt das Wachstum beeinflussen. Die genauen Mechanismen dieses Wachstumsprozesses sind bis jetzt nur in Ansätzen verstanden (siehe z.B. [Pimpinelli99,Herman97]), weshalb die Wachstumsoptimierung meist auf empirischem Weg erfolgt. Aus diesem

Grund besteht ein gesteigertes akademisches Interesse an der Aufklärung der mikroskopischen Eigenschaften der Halbleiteroberflächen.

Für die Oberflächen von CdTe- und GaAs-Kristallen wurden diesbezüglich bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die die geometrische und elektronische Struktur und die Morphologie dieser Oberflächen analysieren. Mit Hilfe von experimentellen Methoden wie Rastertunnel-Mikroskopie (STM), Photoelektronen-Spektroskopie (PES, ARUPS) und verschiedenen Beugungsmethoden (SXR, HRXR und LEED) bzw. theoretischen Berechnungen (DFT) wurde das Verhalten dieser Oberflächen untersucht. Ihren Eigenschaften wird Modell-Charakter zugewiesen, der oft auf andere II-VI und III-V Halbleiteroberflächen angewendet wird.

Überraschenderweise ist das Verhalten der ZnSe Oberfläche, obwohl sie so lange im Mittelpunkt der Forschung um den blauen Laser stand, weit weniger gut verstanden. Unter anderem existieren für die geometrische Struktur der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) Wachstumsoberfläche zwei konkurrierende Strukturmodelle, die sich widersprechen.

Ziel der nachfolgenden Abhandlung ist es, zuerst die geometrische Struktur und die Morphologie der verschiedenen rekonstruierten ZnSe(001) Oberflächen zu untersuchen und mit dem Verhalten anderer II-VI Oberflächen zu vergleichen. Dadurch soll festgestellt werden, welche Eigenschaften der II-VI Halbleiteroberflächen Modell-Charakter besitzen, also übertragbar auf andere II-VI Halbleiteroberflächen sind, und welche der Oberflächen-Eigenschaften materialspezifisch sind (siehe Tab. 5.1). Zweitens wird die geometrische Struktur und die Morphologie der Te-passivierten Ge(001) Oberfläche untersucht. Diese Oberfläche ist wegen ihrer geringen Gitterfehlpassung bzgl. des ZnSe Kristalls eine erfolversprechende Substratoberfläche, um das ZnSe-Wachstum auch auf nicht-polaren Halbleiteroberflächen zu etablieren.

Zur Untersuchung der geometrischen Struktur bzw. Morphologie der Halbleiteroberflächen wurden die zwei komplementären Methoden SXR und SPA-LEED eingesetzt. Die oberflächenempfindliche Röntgenbeugung (SXR) ermöglicht es, die geometrische Struktur, also den genauen atomaren Aufbau der Oberfläche, aufzuklären. Die hochauflösende niederenergetische Elektronenbeugung (SPA-LEED) hingegen liefert Informationen über die Morphologie, also die Gestalt der Oberfläche auf mesoskopischer Größenskala. Diese Untersuchungen werden durch hochauflösende klassische Röntgenbeugung (HRXR), Rasterkraft-Mikroskopie (AFM), hochauflösender Photoelektronen-Spektroskopie (PES, ARUPS) und Massen-Spektroskopie (QMS) ergänzt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende drei Teile: Zuerst wird in die SXR und SPA-LEED Methoden eingeführt, mit denen hauptsächlich gearbeitet wurde (Kapitel 2). Anschließend werden die experimentellen Untersuchungen an der Te/Ge(001) Oberfläche und an den verschiedenen rekonstruierten ZnSe(001) Oberflächen vorgestellt (Kapitel 5 bis 8). Im dritten und letzten Teil werden schließlich die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen zusammengefasst (Kapitel 9).

Im Anhang wird des Weiteren der Ausbau des SPA-LEEDs erläutert, der eine automatische Aufzeichnung des reziproken Raumes zulässt. Es wird das in dieser Arbeit entwickelte UHV-Transfer- und Probenhaltersystem dokumentiert, das die PES, ARUPS und SXRD Untersuchungen von II-VI-Halbleiteroberflächen am Synchrotron-Labor HASYLAB ermöglicht. Im Vergleich zu früheren SPA-LEED Arbeiten (z.B. [Neureiter98]) wurde die SPA-LEED Apparatur in dieser Arbeit direkt in die Molekularstrahl-Anlage der Experimentellen Physik III der Universität Würzburg integriert. Wachstumsbegleitende Untersuchungen für eine Vielzahl von weiteren Halbleitersystemen waren so möglich. Die daraus entstandenen Veröffentlichungen für den SFB 410 Projekt B1, in dem diese Arbeit entstanden ist, sind tabellarisch im Anhang aufgeführt.

2

Experimentelle Methoden

Zur Untersuchung des geometrischen und morphologischen Aufbaus von kristallinen Oberflächen setzt die Oberflächenphysik zahlreiche Methoden ein. Rastermethoden wie die Rastertunnelmikroskopie erschließen den lokalen atomaren Aufbau der Oberfläche. Komplementär hierzu liefern Beugungsmethoden wie die Röntgenbeugung oder die Elektronenbeugung statistisch gemittelte Informationen über die Form der Einheitszelle, ihren Aufbau und ihre Anordnung auf mesoskopischer Skala (Morphologie). Spektroskopische Analyseverfahren gewinnen ergänzende Informationen z.B. über den chemischen Aufbau (Photoelektronen-Spektroskopie) oder das vibronische Verhalten (Raman-Streuung) der Oberfläche, die Rückschluss auf die geometrische Struktur der Oberfläche zulassen.

Bei ZnSe Oberflächen, die Mittelpunkt dieser Arbeit sind, versagt aufgrund der großen Bandlücke des ZnSe-Kristalls die Rastertunnelmikroskopie. Zur direkten Analyse des geometrischen und morphologischen Aufbaus dieser Oberflächen stehen deshalb nur Beugungsmethoden zur Verfügung. In diesem Kapitel wird detailliert in die Oberflächen-Röntgenbeugungsmethode (SXR) und in die hochauflösende niederenergetische Elektronenbeugung (SPA-LEED) eingeführt, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Dies ist notwendig, um die komplementäre Aussagekraft beider Beugungsmethoden deutlich und die Auswertung in den nachfolgenden Kapiteln trotz ihrer Komplexität verständlich zu machen.

2.1 Oberflächenröntgenbeugung

Das Prinzip der Oberflächenröntgenbeugung

Oberflächen-Röntgenbeugung (SXR) unterscheidet sich prinzipiell von der klassischen Röntgenbeugung (XRD) durch den *streifenden Einfallswinkel*, unter dem der Röntgenstrahl auf die Kristalloberfläche auftrifft. Bereits 1936 vermerkte Max von Laue in

den Annalen der Physik [vonLaue36], dass der Beugungsraum einer solchen Streuanordnung durch die Oberfläche bestimmt ist und die Braggreflexe des Volumenkristalls *stachelartige Auswüchse* senkrecht zur Oberfläche besitzen. Wie aus der Beugung mit energiereichen Elektronen unter streifenden Einfall (RHEED) und aus der Beugung mit langsamen Elektronen (LEED) an einer Oberfläche bekannt ist, besitzt der reziproke Raum dieser oberflächenempfindlichen Beugungsmethoden nicht nur Beugungsintensitäten an den Positionen der Bragg-Reflexe, sondern durch den Symmetriebruch an der Oberfläche entstehen sogenannte Gitterabbruchstangen (*crystal truncation rods*), deren Intensitätsverlauf sehr empfindlich auf die veränderten Atompositionen der relieren Oberfläche reagiert. Die Vermessung dieses Intensitätsverlaufs ermöglicht eine präzise Bestimmung der geometrischen Struktur der Oberfläche. Die Brechung eines Röntgenstrahls an einer kristallinen Oberfläche ist unter streifenden Einfall aber mit Vielfachstreuungseffekten verbunden. Deshalb können die Beugungsintensitäten des SXRD-Experiments nicht, wie bei Röntgenbeugung an dünnen Kristallschichten, kinematisch betrachtet werden. Die Beugung des Röntgenstrahls an der Oberfläche muss vielmehr dynamisch [Kishino71, Kishino72] oder mit einer kinematischen *distorted-wave* Näherung [Vineyard82] behandelt werden. Im Weiteren wird kurz die Vorgehensweise der *distorted-wave* Näherung behandelt und so der Zusammenhang zwischen der Streuintensität des SXRD-Experiments und dem Aufbau der geometrischen Struktur der Oberfläche offen gelegt.

Der *distorted-wave* Ansatz berücksichtigt als störungstheoretischer Ansatz die Rekonstruktion der Oberfläche, indem er den Brechungsindex n der dielektrischen Oberfläche durch einen zusätzlichen periodischen Anteil $\Delta n(\vec{r})$ ergänzt, der die Kristallstruktur der Oberfläche repräsentiert [Dosch92]:

$$n(\vec{r}) = n + \Delta n(\vec{r}) = 1 - \delta + i\beta + \Delta n(\vec{r}). \quad (2.1)$$

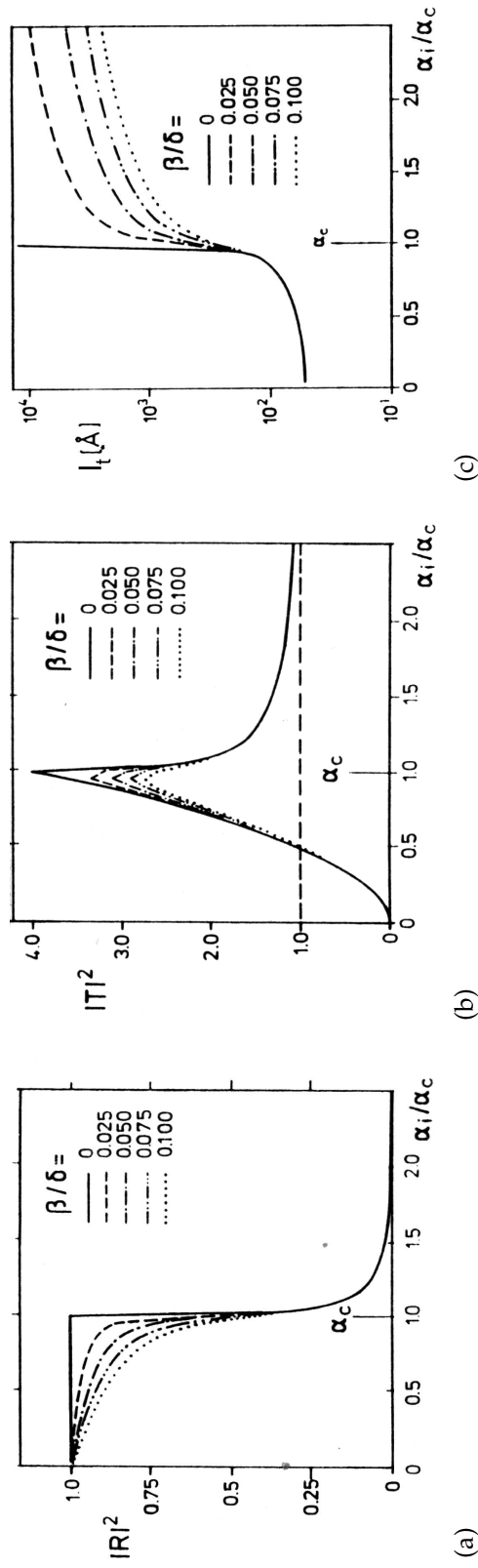
Für Röntgenstrahlung ist der kontinuierliche Anteil n des so entstehenden Brechungsindex $n(\vec{r})$ durch die Elektronendichte innerhalb der Einheitszelle und durch das Absorptionsverhalten (β Extinktionskoeffizient) der halbunendlichen Oberfläche beschrieben [Dosch92]:

$$\delta = \lambda^2 \frac{N r_e Z}{2\pi}, \quad \beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi}. \quad (2.2)$$

$N \cdot Z$ ist hierbei die mittlere Ladungsdichte pro Einheitszelle, r_e der klassische Elektronenradius, μ der lineare Absorptionskoeffizient (Photoabsorption) und λ die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung. Die Größe des Totalreflexionswinkels α_c ist ebenfalls durch die Elektronendichte und die eingesetzte Röntgenenergie bestimmt [Dosch92]:

$$\alpha_c = (2\delta)^{1/2}. \quad (2.3)$$

Behandeln wir zuerst die von Vielfachstreuung begleitete Brechung der Röntgenwelle



(a)

(b)

(c)

Abb. 2.1: (a) Reflektivität $|R|^2$ und (b) Transmission $|T|^2$ des einfallenden Röntgenstrahls in Abhängigkeit vom Winkelverhältnis α_i/α_c für verschiedene β/δ . (c) Eindringtiefe l_t der in die Oberfläche transmittierten Röntgenwelle in Abhängigkeit vom Winkelverhältnis α_i/α_c und verschiedenen β/δ . (Abbildungen entnommen aus [Dosch92])

an der Oberfläche, die durch den kontinuierlichen Anteil des Brechungsindex erfasst wird. Das Ausbreitungsverhalten einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle $\vec{E}_i(\vec{r})$, die aus dem Vakuum auf eine dielektrische Oberfläche unter dem Winkel α_i einfällt, lässt sich, wie Vineyard zeigt [Vineyard82], mit klassischer Elektrodynamik beschreiben. Hierzu werden alleine die Maxwell-Gleichungen und die Anschlussbedingungen für die Vakuum/Kristall-Grenzfläche benötigt. Ähnlich wie bei sichtbarem Licht [Goos47] entsteht für einen Einfallswinkel α_i , der kleiner als der Totalreflexionswinkel α_c ist, neben einem total reflektierten Strahl $\vec{E}_r(\vec{r})$ eine in die Oberfläche transmittierte Welle $\vec{E}_t(\vec{r})$ ¹. Diese transmittierte Welle, die als *distorted wave* bezeichnet wird, breitet sich in dem halbumendlichen Oberflächenkristall nur parallel zur Oberfläche aus, ihr E-Feldvektor ist im Kristallinneren senkrecht zur Oberfläche exponentiell gedämpft [Dosch92]:

$$E_t(\vec{r}') \propto \exp(ikr'_{\parallel} \cos \alpha_i) \exp(-z'/l_t). \quad (2.4)$$

Mit Hilfe der Fresnelgleichungen für dieses Vakuum/Kristall-Grenzflächensystem kann der Anteil der E-Feldstärke $|R| = \sqrt{\frac{E_r}{E_i}}$ der von der Oberfläche reflektierten Welle bzw. $|T_t| = \sqrt{\frac{E_t}{E_i}}$ der in die Oberfläche transmittierten Welle bestimmt werden. Der reflektierte Strahl verhält sich erwartungsgemäß: für Einfallswinkel α_i kleiner als der Totalreflexionswinkel α_c wird der einfallende Röntgenstrahl vollkommen reflektiert. Der Reflexionskoeffizient $|R|^2$ ist für $\alpha_i < \alpha_c$ eins und konvergiert für $\alpha_i > \alpha_c$ rasch gegen null (siehe Abb. 2.1(a)). Überraschend verhält sich hingegen die Feldstärke der in die Oberfläche transmittierten Welle in Abhängigkeit von α_i . In der Umgebung des kritischen Winkels α_c wird die eingekoppelte Intensität maximal (Vineyard-Maximum) (siehe Abb. 2.1(b)). Die mittlere Eindringtiefe l_t (siehe Gleichung 2.5), bei der die Feldstärke der Oberflächenwelle auf $1/e$ abfällt, wird durch die Größe des streifenden Einfallswinkels α_i , der Photoabsorption β und der Elektronendichte δ beeinflusst [Dosch92]:

$$l_t = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (2\delta - \sin^2 \alpha_i) - [(\sin^2 \alpha_i - 2\delta)^2 + 4\beta^2]^{1/2} \right\}^{1/2}. \quad (2.5)$$

Die z-Komponente des E-Feldvektors der transmittierten Oberflächenwelle ist ohne Absorption ($\beta = 0$) für $\alpha_i < \alpha_c$ gedämpft. Die Eindringtiefe l_t ist für $\alpha_i \geq \alpha_c$ unbeschränkt. Bei vorhandener Photoabsorption ($\beta > 0$) bildet sich auch für Einfallswinkel $\alpha_i > \alpha_c$ eine effektive Dämpfung der z-Komponente des E-Feldvektors der transmittierten Oberflächenwelle aus (siehe Abb. 2.1(c)). Die Einfachheit des *distorted wave* Ansatzes besteht nun darin, die in die Oberfläche eingekoppelte Welle als einfallende Welle anzusehen, die an der periodischen Kristallstruktur der Oberfläche gebeugt wird. Die Periodizität

¹ Der Vektor $\vec{r} = (x, y, z)$ bezeichnet hierbei einen Ortsvektor im Vakuum und $\vec{r}' = (x', y', z')$ einen Ortsvektor in der halbumendlichen Kristalloberfläche. Entsprechendes gilt für die Impulsübertragsvektoren \vec{Q} und \vec{Q}' , die an späterer Stelle auftreten.

der Oberfläche wird mit Hilfe des örtlich variierenden Anteils $\Delta n(\vec{r})$ des Brechungsindex beschrieben² [Dosch92]. Im Rahmen der ersten Born-Näherung erfüllen die E-Feldvektoren $\vec{E}_f(\vec{r})$ bzw. $\vec{E}_t(\vec{r})$ der an der Oberfläche gestreute bzw. transmittierten Welle (*distorted wave*) die folgende inhomogene Helmholtz-Gleichung [Dosch92]:

$$\text{rot rot } \vec{E}_f(\vec{r}) + k^2 n^2 \vec{E}_f(\vec{r}) = -k^2 \Delta n^2(\vec{r}') \vec{E}_t(\vec{r}'). \quad (2.6)$$

Durch eine nicht-triviale Rechnung [Dietrich83] kann diese Gleichung nach \vec{E}_f aufgelöst werden. Damit kann in einer Näherung erster Ordnung in α_i die Streuintensität $I(\vec{Q}')$, die im SXRD-Experiment beobachtet wird, in Abhängigkeit vom Impulsübertragsvektor \vec{Q}' angegeben werden [Dosch92]:

$$I(\vec{Q}') = I_0 r_e^2 P(\Theta) |T_t|^2 |T_f|^2 S(\vec{Q}'). \quad (2.7)$$

Diese Streuintensität $I(\vec{Q}')$ des SXRD-Experiments ist somit proportional zur Primärstrahl-Intensität I_0 des einfallenden Röntgenstrahls, zu dem davon in die Oberfläche transmittierten Anteil $|T_t|$, zu dem Anteil $|T_f|$ der gebeugten Welle, die ins Vakuum zurück gestreut wird, zu einem Polarisationsfaktor $P(\Theta)$ und letztendlich zur Streuamplitude $S(\vec{Q}')$, die durch die Streuung der *distorted wave* an der rekonstruierten Oberflächenstruktur verursacht wird:

$$P(\Theta) = \begin{cases} 1 & , \text{ für } \vec{E}_i \text{ senkrecht zur Einfallsebene} \\ \cos^2(2\Theta) & , \text{ für } \vec{E}_i \text{ parallel zur Einfallsebene.} \end{cases}$$

Die Vielfachstreuereffekte, die bei der Brechung an der Oberfläche auftreten, sind durch die Transmissionskoeffizienten $T_{t,f}$ berücksichtigt. Deshalb kann die Streufunktion $S(\vec{Q}')$ durch eine Laplace-Transformation eines konventionellen kinematischen *inplane*-Struktur factors $F(\vec{Q}'_{\parallel}, z)$ angegeben werden [Dosch92]. Der Impulsübertragsvektor \vec{Q}' wird hierbei in seine lateralen und vertikalen Komponenten, \vec{Q}'_{\parallel} und Q'_z , aufgeteilt:

$$S(\vec{Q}') = \int_0^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}'_{\parallel} \Delta \rho_e(\vec{r}'_{\parallel}, z) \exp(i\vec{Q}'_{\parallel} \vec{r}'_{\parallel}) \exp(iQ'_z z) = \int_0^{\infty} F(\vec{Q}'_{\parallel}, z) \exp(-i\kappa'_z z) \exp(-z/\Lambda) dz, \quad (2.8)$$

wobei $\kappa \equiv \text{Re}\{Q'_z\}$ und $\Lambda \equiv |\text{Im}\{Q'_z\}|^{-1}$ sind. Der Streubeiträge tiefer liegender Schichten sind bei dieser Laplacetransformation durch die begrenzte Eindringtiefe l_t der transmittierten Oberflächenwelle und Ausdringtiefe l_f der rückgestreuten Oberflächenwelle begrenzt, die eine mittlere Streutiefe λ definieren³:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\pi(l_i + l_f)}.$$

² Eine formale Herleitung dieses Ansatzes ist erstmalig bei Vineyard [Vineyard82] zu finden.

³ Aufgrund des Reziprozitätsgesetzes von Helmholtz können beide Eindringtiefen $l_{t,f}$ mit Gleichung 2.5 berechnet werden [Dosch92].

Der *distorted-wave* Ansatz zeigt, dass die Streuintensität, die aufgrund der periodischen Oberflächenstruktur auftritt, trotz der Vielfachstreuung, die bei der Brechung an der Oberfläche entsteht, mit einem kinematischen Ansatz berechnet werden kann. Weiterführende Informationen zur Röntgenbeugung sind bei den Autoren [Feidenhansl89, Dosch92, Robinson92] zu finden.

Aufbau eines SXRD-Diffraktometers

Zur Vermessung der Streuintensitäten des reziproken Raumes einer Oberfläche wird ein 6-Achsendiffraktometer in z-Achsengeometrie benötigt, wie es z.B. am Strahlrohr BW2 des HASYLAB zu finden ist (siehe Abb. 2.2). Mit drei Kreisen wird der streifende Einfallswinkel des Röntgenstrahls bzw. die Justierung der Probenoberfläche bzgl. letzterem eingestellt. Mit den drei verbleibenden Kreisen (2Θ , ω und FTR) wird der Impulsübertragsvektor \vec{Q} des reziproken Raumes angefahren, dessen Streuintensität vermessen werden soll. Mit weiteren Schrittmotoren wird das gesamte Diffraktometer bzgl. des einfallenden Synchrotronstrahls ausgerichtet. Da die Primärstrahlintensität I_0 des Synchrotronstrahls zwischen den Befüllungen des Speicherrings exponentiell abfällt, wird die Primärstrahlintensität I_0 mit einem Strahlungsmonitor aufgezeichnet. Für die Untersuchung einer rekonstruierten Oberfläche muss die oberflächenempfindliche Röntgenbeugung (SXRD) unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden. Hierfür kann auf den Goniometertisch des Diffraktometers am Strahlrohr BW2 eine UHV-Messkammer montiert werden, die mit einer für Röntgenlicht transparenten Berylliumkappe ausgestattet ist. Nach der Befestigung der UHV-Messkammer auf dem Goniometertisch wird die Lage der Oberfläche im Röntgenstrahl justiert. Unter anderem wird dabei die Normale der Probenoberfläche parallel zur ω -Achse des Diffraktometers ausgerichtet⁴. Dies sichert ab, dass während der SXRD-Messung der streifenden Einfallswinkel α_i und somit auch die Amplitude der in die Oberfläche eingekoppelten Oberflächenwelle konstant sind (siehe Abb. 2.1(b)). Nach der Justierung wird anhand der Substratreflexe der rekonstruierten Oberfläche eine Orientierungsmatrix des reziproken Raumes eingerichtet. Zur Indizierung der Reflexe nutzt man hierbei ein Oberflächenkoordinatensystem mit Basis $\vec{a} = 1/2[1\bar{1}0]$, $\vec{b} = 1/2[110]$ und $\vec{c} = [001]$.

Aufnahme der Streuintensitäten

Typischerweise werden zur Bestimmung der geometrischen Struktur der Oberfläche zuerst Beugungsreflexe vermessen, deren Impulsübertragsvektor \vec{Q} in der z-Komponente fast null ist. Diese Beugungsintensitäten bilden den sogenannten *inplane*-Datensatz. Anschließend werden die Beugungsintensitäten der Überstruktur- und Grundgitterstangen vermessen. Bei der eigentlichen Vermessung der Beugungsintensitäten

⁴ Nähere Information zur Justierung der Probenoberfläche sind in den *BW2-Notes* [Bunk] zu finden.

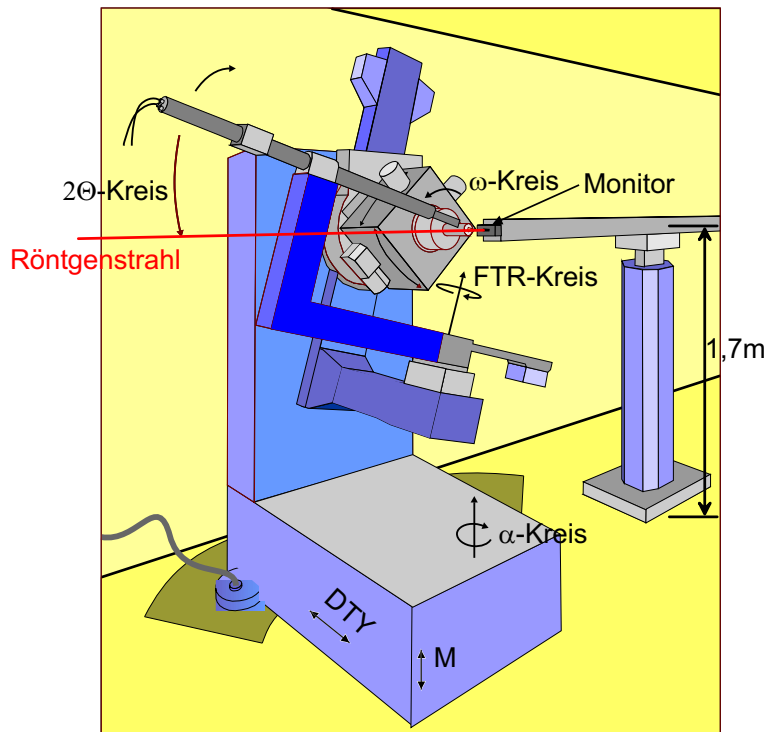


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des 6-Kreisdiffraktometers am Strahlrohr BW2 des Synchrotron HASYLAB. (Abbildung nach [Schulz98])

des reziproken Raumes wird wie folgt vorgegangen: Durch Drehung der Probe um die Oberflächennormale wird die Beugungsintensität eines Gitterstangen-Ausschnittes längs eines ω -Kreises mit einem Szintillationsdetektor detektiert. Die Form des hierbei vermessenen Intensitätsprofils ist ein Voigt-Profil [Vlieg89]. Durch Integration, Untergrundsubtraktion, Lorentzkorrektur, Berücksichtigung der Polarisation $P(\theta)$, der Größe der beleuchteten Probenoberfläche und der Schnittgeometrie des ω -Kreises mit der Gitterstange (*rod intercept*) gewinnt man aus den gemessenen Beugungsintensitäten $I(\vec{Q})$ eine Streuintensität, die proportional zur Streufunktion $S(\vec{Q})$ ist, die von der rekonstruierten Oberfläche ausgeht [Vlieg97]. Da die Normale der Probenoberfläche nach der Justierung parallel zur ω -Achse des Diffraktometers ausgerichtet ist, ist der Einfallswinkel α_i des Röntgenstrahls bzgl. der Oberflächennormale konstant. Der Transmissionskoeffizient $|T_{t,f}|^2$, der die Vielfachstreueffekte berücksichtigt, ist somit bezüglich des Impulsübertragsvektors \vec{Q} ebenfalls konstant. Der Messfehler, der bei dieser Datennahme entsteht, setzt sich aus einem systematischen Anteil und einem statistischen Anteil zusammen. Der statistische Fehler ist durch die Zählrate bestimmt und kann bei der Integration des ω -Profils bestimmt werden. Der systematische Fehler, der z.B. durch Inhomogenitäten der Überstruktur verursacht wird, kann durch einen Vergleich der Streuintensitäten äquivalenter Beugungsreflexe abgeschätzt werden. Während der

Messung wird die Intensität I_0 der einfallenden Röntgenstrahlung mit einem Monitor aufgezeichnet. Die mit der Zeit abfallende Intensität der Synchrotronstrahlung wird durch eine Anpassung der Messzeit pro Messpunkt kompensiert. Die Güte der Oberfläche wird während der gesamten Datennahme durch wiederholte Messungen einer ausgezeichneten Reflexintensität (Standardreflex) kontrolliert.

Bestimmung der geometrischen Struktur einer Oberfläche

Zur Analyse der mit SXRD gemessenen Streuintensitäten, werden in dieser Arbeit zwei Methoden genutzt. Das erste Verfahren untersucht die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$, die sogenannte *Pattersonfunktion* $P(\vec{r})$:

$$P(\vec{r}) \equiv \int_V \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} + \vec{u})d\vec{u}.$$

In ihrer zweidimensionalen Form $P(x,y)$ kann diese Pattersonfunktion als Fourierreihe mit den klassischen *inplane*-Strukturamplitudenquadraten F_{hkl} als Koeffizienten dargestellt werden [Patterson34, Bunk99]:

$$P(x,y) \propto \sum_{h;k;l=0}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cos[2\pi(hx + ky)] \geq 0.$$

Die Verbindungsvektoren der Maxima dieser zweidimensionalen Pattersonfunktion entsprechen den lateralen interatomaren Abstandsvektoren der rekonstruierten Oberfläche, die auf die Oberflächenebene projiziert sind. Um die dominierenden Maxima der zweidimensionalen Pattersonfunktion, die durch Abstandsvektoren der Volumenstruktur verursacht werden, zu unterdrücken, werden in die Berechnung der Pattersonfunktion meist nur Überstruktur-Reflexe eingebunden [Bohr86, Patterson34]. Die Maxima dieser Pattersonfunktion repräsentieren nur Abstandsvektoren, die lateralen interatomaren Oberflächenabständen entsprechen und sich von Abständen der Volumenstruktur unterscheiden. An der Oberfläche bilden sich auch Abstände aus, in denen die Wahrscheinlichkeit abgesenkt ist, einen weiteren Streuer anzutreffen. Diese Abstände werden durch die Minima der Pattersonfunktion abgebildet und besitzen bei der Vernachlässigung der Strukturamplituden ganzzahliger Reflexe negative Funktionswerte. Die Pattersonfunktion ermöglicht somit eine modellunabhängige Analyse der geometrischen Struktur der Oberfläche [Patterson49]. Das zweite Verfahren, die sogenannte *Verfeinerung eines Strukturmodells*, ist nicht modellunabhängig. Bei dieser Vorgehensweise wird die rekonstruierte Oberfläche durch bzgl. der Oberflächensymmetrie nicht-äquivalente Atompositionen modelliert. Die Unordnung der Oberfläche und die thermische Bewegung der Oberflächenatome werden des Weiteren durch Besetzungszahlen der verschiedenen Atomspezies und durch Debye-Waller-Faktoren beschrieben. Zu diesem Strukturmodell können Strukturamplitudenquadrate theoretisch berechnet werden. Durch Variation der Modellparameter kann der Unterschied zwischen gemessenen und theoretisch berechneten Strukturamplitudenquadraten minimiert werden. Die

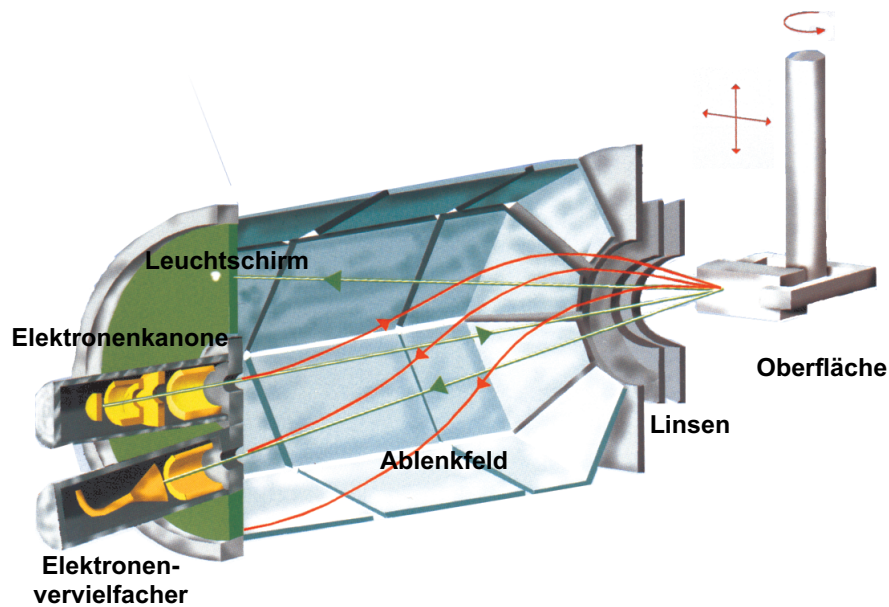


Abb. 2.3: SPA-LEED Instrument hergestellt von der Firma Omikron.

Atompositionen einer Oberfläche können so, wie zahlreiche experimentelle Untersuchungen zeigen und theoretische Berechnungen bestätigen [Kumpf01b, Kumpf01a, Kumpf03, Veron95, Veron96], sehr genau bestimmt werden. Zur Berechnung der Pattersonfunktion und zur Durchführung der Verfeinerung wurde in dieser Arbeit das am Strahlrohr BW2 vorhandene Auswertungsprogramm *fit* genutzt. Nähere Informationen zu dieser Software sind bei Bunk [Bunk99] zu finden.

2.2 Hochauflösende niederenergetische Elektronenbeugung

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ist eine etablierte Methode zur Untersuchung geometrischer Oberflächenstrukturen, da insbesondere Elektronen in diesem Energiebereich wegen ihrer starken Wechselwirkung mit den Oberflächenatomen nur wenige Monolagen in die Oberfläche eindringen. Die Streuintensität der Elektronen wird hierbei durch die Mehrfachstreuung an den obersten Lagen der Oberfläche bestimmt.

Zur Aufnahme dieser Streuintensitäten wird im Rahmen dieser Arbeit ein hochauflösendes SPA-LEED⁵ Instrument genutzt (siehe Abb. 2.3). Es besitzt eine Elektronenkanone mit kleinem Fokus und einen Elektronen-Vervielfacher (Channeltron) als Detektor. Da Elektronenkanone und Channeltron ortsfest sind, übernimmt ein elektrostatisches

⁵ *spot profile analysis low energy electron diffraction*

Ablenkfeld die Abtastung des reziproken Raumes [Scheithauer86]. Mit diesem Aufbau erreicht man die nötige Auflösung und Dynamik, um Intensität, Lage und Profilform der Beugungsreflexe quantitativ zu vermessen. In den folgenden Abschnitten wird kurz die nötige Beugungstheorie skizziert, mit deren Hilfe aus der Lage und der Profilform der Beugungsreflexe auf die Morphologie der Oberfläche geschlossen werden kann. Die Ausführungen folgen den Arbeiten von Lu et al. [Lu82, Pimbley85, Fenter85, Cutler95, Pukite85].

Die Größe und Gestalt der Oberflächeneinheit zelle einer periodischen ebenen Oberfläche lässt sich aus der Lage der Beugungsreflexe bestimmen. Sie kann mit Hilfe eines reziproken Gitters beschrieben werden, das durch die Vektoren \vec{a}_j^* aufgespannt wird. Mit den Translationsvektoren \vec{a}_i der periodischen ebenen Oberflächenstruktur erfüllt ihr Skalarprodukt folgende Beziehung:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \cdot \delta_{ij}, \quad (2.9)$$

δ_{ij} ist hierbei das Kronecker-Symbol. Senkrecht zur *ideal ebenen* Oberfläche ist die vertikale Komponente k_\perp des Impulsübertragsvektors \vec{K} durch die Periodizität der ebenen Oberfläche vollkommen unbestimmt. Die so entstehenden Gitterstangen, die in der Elektronenbeugung auch als *Ewaldstangen* bezeichnet werden, sind deshalb in Abhängigkeit von k_\perp strukturlos.

Die Profilformen der Ewaldstangen einer *gestuften Oberfläche* hingegen variieren periodisch in Abhängigkeit von k_\perp . Dieses Verhalten kann mit *kinematischer* Beugungstheorie beschrieben werden: Hierzu wird die Oberfläche in n Einheitszellensäulen, die an den Realraumpositionen $\vec{r}(n)$ liegen, eingeteilt. Die kohärente Überlagerung der an diesen n Einheitssäulen gestreuten Elektronenwellen definiert die Beugungsamplitude Ψ [HornvonHoegen99a]:

$$\Psi(\vec{K}, \vec{k}_i) = \sum_n f(n, \vec{K}, \vec{k}_i) \cdot \exp(i\vec{K}\vec{r}(n)), \quad (2.10)$$

wobei $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ der Impulsübertragsvektor, \vec{k}_i und \vec{k}_f der Ausbreitungsvektor der eingestrahelten bzw. gebeugten Elektronenwelle und $f(n, \vec{K}, \vec{k}_i)$ der Strukturfaktor der n -ten Einheitssäule sind. Unterscheiden sich die Strukturfaktoren f in Abhängigkeit von n nicht stark – dies ist insbesondere für kleine Stufen- bzw. Defektdichten erfüllt –, kann die Beugungsamplitude mit Hilfe eines gemittelten Strukturfaktors $|f|$ beschrieben werden [HornvonHoegen99a]:

$$\Psi(\vec{K}, \vec{k}_i) = |f(\vec{K}, \vec{k}_i)| \sum_n \exp(i\vec{K}\vec{r}(n)). \quad (2.11)$$

Diese Vereinfachung wird als *kinematische Näherung* bezeichnet. Die Beugungsintensität I als Quadrat der Beugungsamplitude Ψ zerfällt in kinematischer Näherung in ein Produkt aus dynamischem Formfaktor F und Gitterfaktor G [HornvonHoegen99a]:

$$I(\vec{K}, \vec{k}_i) = |f(\vec{K}, \vec{k}_i)|^2 \cdot \left| \sum_n \exp(i\vec{K}\vec{r}(n)) \right|^2 = F(\vec{K}, \vec{k}_i) \cdot G(\vec{K}). \quad (2.12)$$

Die dynamischen Streueffekte, die durch den dynamischen Formfaktor F berücksichtigt werden, variieren in Abhängigkeit von der lateralen Komponente $k_{||}$ des Impulsübertragsvektors \vec{K} nur gering. Deshalb sind die Profilformen hauptsächlich durch den Gitterfaktor G bestimmt. Durch die Analyse dieser Profilformen kann schließlich auf die Morphologie der Oberfläche, d.h. die Abfolge der Streuer an der Oberfläche, geschlossen werden.

Zur theoretischen Berechnung des Gitterfaktors G aus der Lage der Streuer an der Oberfläche (Morphologie) existieren zahlreiche theoretische Ansätze. Houston und Henzler [Houston71, Houston70, Henzler78, Pimbley84, Pimbley85, Pukite85] diskutieren die Beugung an gestuften Oberflächen mit Hilfe eines *Paarkorrelations* Ansatzes, Jagodzinski Moritz, und Wolf nutzen *Matrix-Methoden* [Jagodzinski78, Moritz78, Wolf78b, Wolf78a], und die Ausführungen von Lu and Lagally [Lu82] bedienen sich des sogenannten „*boundary structure*“ Ansatzes.

In den folgenden Abschnitten werden kurz zwei dieser Konzepte, der „*boundary structure*“ Ansatz [Warren69] und der *Paarkorrelations* Ansatz [Guinier63] vorgestellt, die zur Interpretation der Profilformen der Beugungsreflexe in dieser Arbeit genutzt werden.

2.2.1 „*boundary structure*“ Ansatz

Prinzipien dieses Ansatzes

In dem „*boundary structure*“ Ansatz werden die Lage und die Abfolge der Streuer an der Oberfläche durch ein Höhenprofil $\vec{r}(n)$ einer linearen Kette beschrieben, wie sie z.B. in Abb. 2.4 skizziert ist. \vec{a} bezeichnet hierbei den lateralen Einheits-Abstandsvektor zwischen den Streuern der Kette, \vec{g} den Stufen-Verbindungsvektor, n den Streuerindex und $t(n)$ das Höhenniveau des n -ten Streuers:

$$\vec{r}(n) = n \cdot \vec{a} + \vec{g} \cdot t(n). \quad (2.13)$$

Der Gitterfaktor $G(\vec{K})$ ergibt sich aus der Überlagerung der an diesem Höhenprofil gestreuten Elektronenwellen [Lu82]:

$$\begin{aligned} G(\vec{K}) &= \sum_{n',n}^N \exp\{i \cdot \vec{K} \vec{g} \cdot [t(n') - t(n)]\} \cdot \exp[i(n' - n) \vec{K} \vec{a}] \\ &= \sum_{n',n}^N \exp\{i[\phi(n') - \phi(n)]\} \cdot \exp[i(n' - n) \vec{K} \vec{a}]. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Der Phasenfaktor $\phi(n)$ erfasst alle Phasenverschiebung, die aufgrund von Stufen zwischen dem ersten und n -ten Platz auftreten. Durch die Substitution $m \equiv n' - n$ und

$\phi(m) \equiv \phi(n') - \phi(n)$ und der Einführung eines mittleren Phasenunterschiedes $\langle \exp[i\phi(m)] \rangle$ wird die Doppelsumme 2.14 in eine Einfachsumme übergeführt [Lu82]:

$$G(\vec{K}) = \sum_{m=-(N-1)}^{N-1} N(m) \langle \exp[i\phi(m)] \rangle \cdot \exp[im\vec{K}\vec{a}], \quad (2.15)$$

wobei $N(m)$ die Anzahl gleicher Terme in Doppelsumme 2.14 erfasst. Bei *statistisch unabhängig gestuften* Oberflächen ist die Terrassenlänge der Oberfläche als zufällige Variable statistisch unabhängig. Diese Eigenschaft überträgt sich auf die Variable m . Mittelwertbildung und Produktbildung in Gleichung 2.16 können deshalb vertauscht werden. Es lässt sich somit ein Stufen-Strukturfaktor f („boundary structure factor“) definieren, der durch die *mittlere Phasendifferenz* $\langle \exp[i\phi(m = 1)] \rangle$ zweier benachbarter Streuer bestimmt ist [Lu82]:

$$\langle \exp[i\phi(m)] \rangle = \prod_{n=0}^m \langle \exp\{i\phi[(n+1) - n]\} \rangle = \langle \exp[i\phi(1)] \rangle^{|m|} \equiv f^{|m|} = (\rho \exp[i\psi])^{|m|}. \quad (2.16)$$

ρ ist der Betrag und ψ die Phase dieses komplexen Strukturfaktors f . Betrag und Phase hängen von der Stufendichte γ , der Verkippung der Oberfläche β und vom Impulsübertragsvektor \vec{K} ab. Mit diesen Näherungen erhält der Gitterfaktor G die folgende Form [Lu82]:

$$G(\vec{K}) = \sum_{m=0}^{N-1} N(m)\rho^m \cdot \exp[im(\vec{K} \cdot \vec{a} + \psi)] + \sum_{m=1}^{N-1} N(m)\rho^m \cdot \exp[-im(\vec{K} \cdot \vec{a} + \psi)]. \quad (2.17)$$

Dieser geschlossene Ausdruck beschreibt das Verhalten des Gitterfaktors G in Abhängigkeit von \vec{K} und somit die Profilformen der Ewaldstangen für eine *statistisch unabhängig gestufte* Oberfläche. In den nächsten Abschnitten werden zuerst die qualitative Profilform einer Ewaldstange und anschließend die Profilformen der Ewaldstangen einer Oberfläche, auf der Stufen verschiedener Höhe auftreten, diskutiert.

Qualitative Profilform eines Beugungsreflexes

Wie bereits früher erwähnt wurde, sind die Ewaldstangen einer idealen ebenen Oberfläche strukturlos. Da die Stufendichte γ an dieser Oberfläche gleich null ist, treten keine Phasenunterschiede ϕ zwischen Elektronenwellen auf, die von benachbarten Terrassen gestreut werden. Der Betrag des Stufen-Strukturfaktors f nimmt deshalb den Wert eins an. Die Profilformen beliebiger Beugungsreflexe (hkl) sind entsprechend delta-förmig. Ihre Breite $1/N$ ist durch die Anzahl der Streuer N begrenzt, die im kohärent streuenden Bereich liegen [Lu82]. An einer gestuften Oberfläche sind prinzipiell zwei Fälle zu

unterscheiden. Überlagern sich die Elektronenwellen von benachbarten Terrassen konstruktiv (*In-Phase*), ist ihr Phasenunterschied ϕ ein Vielfaches von 2π . Ähnlich wie bei einer idealen ebenen Oberfläche bildet sich für die entsprechenden Impulsübertragsvektoren $\vec{K} = (hkl)$ eine delta-förmige Profilform aus. Bei einer destruktiven Interferenz (*Gegen-Phase*) besitzen die Elektronenwellen, die von benachbarten Terrassen gestreut werden, einen Phasenunterschied $\phi = (2n + 1)\pi$. Für diese Situation ist der Betrag des Stufen-Strukturfaktor f ungleich eins. Der zugehörige Gitterfaktor G nimmt die Form

$$G(\vec{K}) = N \frac{1 - \rho^2}{1 + \rho^2 - 2 \cos(\vec{K} \cdot \vec{a} + \psi)} \quad (2.18)$$

an [Lu82]. Die Anzahl der Streuer $N(m)$ im Abstand m wurde hierbei durch N gemittelt. Die Profilform eines Beugungsreflexes bei Gegen-Phasenbedingung ist Lorentz-artig und gegenüber der Profilform bei In-Phasenbedingung verbreitert. Ihre Halbwertsbreite B (FWHM) ist für reellwertige f analytisch durch

$$B(\vec{K}) = \frac{1}{\pi} \cos^{-1} \frac{4\rho(\vec{K}) - \rho^2(\vec{K}) - 1}{2\rho(\vec{K})} \quad (2.19)$$

beschrieben [Lu82].

Lage der In- bzw. Gegen-Phasenbedingungen im reziproken Raum

Die Lagen dieser In- und Gegen-Phasenbedingungen im reziproken Raum hängen vom Impulsübertragsvektor \vec{K} und dem Stufenverbindungsvektor \vec{g} ab, der die geometrisches Struktur benachbarter Terrassen ineinander überführt. Beide legen die Phasenbeziehungen $\phi = \vec{g} \cdot \vec{K}$ zweier von benachbarten Terrassen gestreuter Elektronenwellen fest.

Für eine Oberflächenstruktur, die in einer AAA-Stapelfolge vorliegt, nimmt der Verbindungsvektor \vec{g} die Form $(0,0, \pm t)$ an. Der Phasenunterschied ϕ zwischen Elektronenwellen, die von benachbarten Terrassen gestreut werden, beträgt:

$$\phi^\pm = \vec{g} \cdot \vec{K} = (0,0, \pm t) \cdot \vec{K} = \pm t \cdot k_\perp. \quad (2.20)$$

Die Lagen der In- und Gegen-Phasenbedingungen sind somit unabhängig von der lateralen Komponente \vec{k}_\parallel des Impulsübertragsvektors \vec{K} . Die Positionen gleicher Phasen befinden sich in der simulierten reziproken Gitterkarte 2.4(a) deshalb parallel zur k_\parallel -Achse, in vertikaler Richtung haben sie einen Abstand von $k_\perp = 2\pi/t$.

Bei einer Oberfläche mit ABAB-Stapelfolge sind die Netzebenen benachbarter Terrassen zusätzlich lateral um d gegeneinander verschoben. Der zugehörige Stufenverbindungsvektor \vec{g} hat die Form $(d,0, \pm t)$. Die Phasenverschiebung ϕ ist von \vec{k}_\parallel und k_\perp -abhängig:

$$\phi^\pm = \vec{g} \cdot \vec{K} = (d,0, \pm t) \cdot \vec{K} = \pm t \cdot k_\perp + (d,0) \cdot \vec{k}_\parallel. \quad (2.21)$$

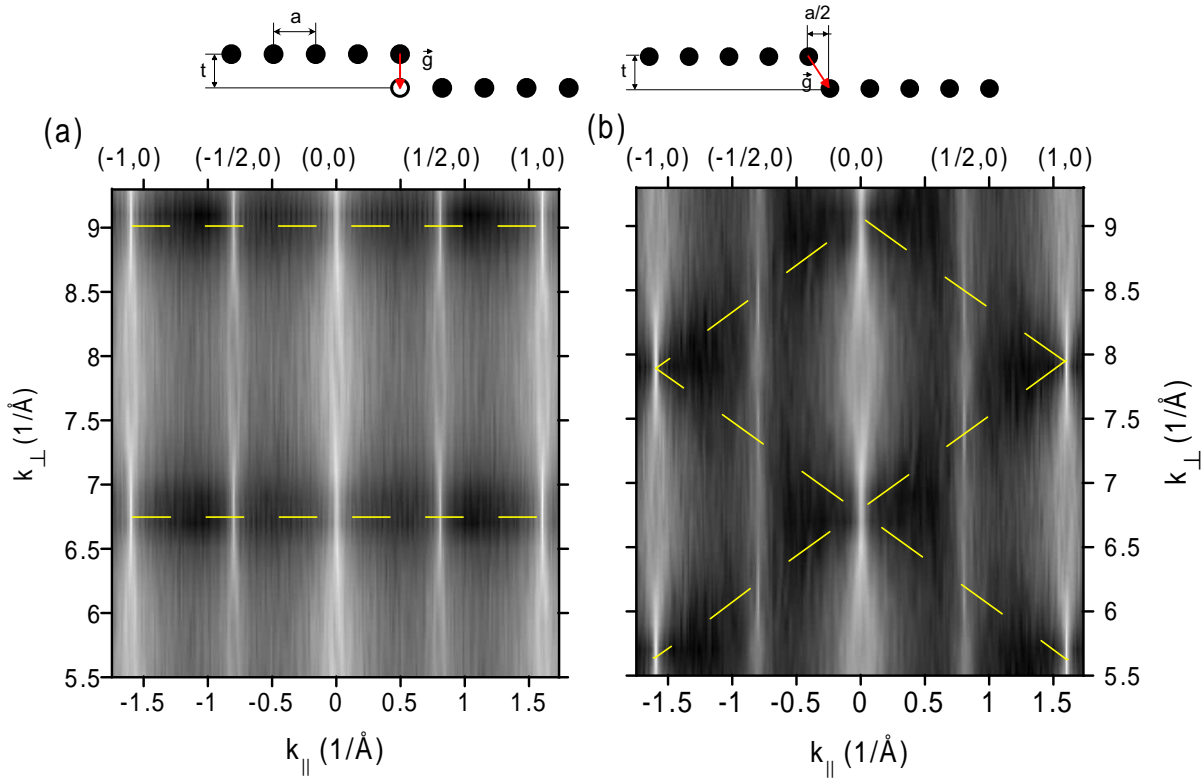


Abb. 2.4: Simulation der reziproken Gitterkarte einer (2×1) -rekonstruierten Oberfläche mit fcc -Kristallstruktur in (a) AAA-Stapelfolge und (b) ABAB-Stapelfolge. Die Größe der Oberflächeneinheitszelle beträgt $a=4.03 \text{ \AA}$, die Stufenhöhe $t = 2.78 \text{ \AA}$. Die Stufen der Oberfläche sind statistisch geometrisch verteilt mit einer Stufenwahrscheinlichkeit γ von 0.05. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die In-Phasen-Bedingungen im reziproken Raum. Die x -Achsen der reziproken Gitterkarten verlaufen längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung und die y -Achsen längs der $[001]$ -Richtung.

Entsprechend liegen die Positionen gleicher Phasen, wie in Abb. 2.4(b) zu erkennen ist, auf geneigten Geraden mit Steigung d/t , und die Phasenbedingungen benachbarter Ewaldstangen sind verschoben. Der vertikale Abstand k_{\perp} gleicher Phasenbedingungen entlang einer Ewaldstange bleibt jedoch unverändert $2\pi/t$.

Die Lagen der In- und Gegen-Phasenbedingungen liefern somit wichtige Informationen über die Gestalt der Stufenverbindungsvektoren \vec{g} .

Quantitative Bestimmung der Stufenhöhen und Terrassenbreiten

Mit Hilfe der Gleichungen 2.18 bzw. 2.19 und einem konkreten Stufen-Strukturfaktor f („boundary structure factor“), lassen sich die Gestalt einer Ewaldstange und ihre Breitenoszillation auch quantitativ in Abhängigkeit von k_{\perp} analysieren. Für eine gemischt ge-

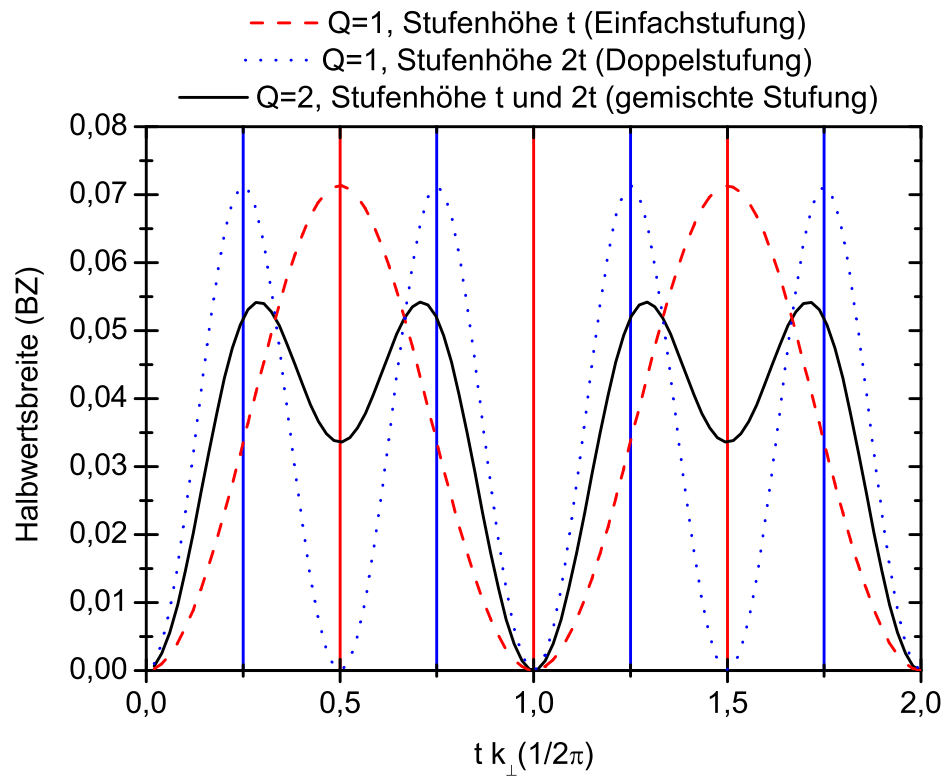


Abb. 2.5: Halbwertsbreiten einer Spekularreflexstange in Abhängigkeit von k_{\perp} für eine einfach ($Q=1$), eine gemischt ($Q=2$) und eine doppelt gestufte Oberfläche berechnet mit dem Stufenstrukturfaktor 2.22 und Gleichung 2.19. (Bei der Berechnung wurde eine Stufenwahrscheinlichkeit γ von 0.1 zugrunde gelegt.)

stufte Oberfläche, auf der die Stufenhöhen t, \dots, Qt ($Q \in \mathbb{N}$) mit einer konstanten Stufenwahrscheinlichkeit γ auftreten, nimmt der Stufen-Strukturfaktor f die folgende Form an [Lu82]:

$$f = (1 - \gamma) + \frac{\gamma}{2Q} \left(-1 + \frac{\sin[(Q + 1/2)tk_{\perp}]}{\sin(tk_{\perp}/2)} \right). \quad (2.22)$$

Mit diesem Strukturfaktor und Gleichung 2.19 kann die Breitenentwicklung der Ewaldstangen in Abhängigkeit von k_{\perp} für die einfach gestufte ($Q=1$) und gemischt gestufte Oberfläche ($Q=2$) berechnet werden (siehe Abb. 2.5). An der einfach gestuften Oberfläche bestimmt die Stufenhöhe t die Interferenz der Elektronenwellen, und entsprechend liegen die In- bzw. Gegen-Phasenbedingungen der Spekularreflexstange ($00l$) bei $k_{\perp} = 2n\pi/t$ bzw. $k_{\perp} = (2n + 1)\pi/t$ ⁶. Die Stufenhöhen der doppelt gestuften Oberfläche betragen $2t$, und die In- und Gegen-Phasenbedingungen der Spekularreflexstange ($00l$) liegen bei $k_{\perp} = 2n\pi/(2t)$ und $k_{\perp} = (2n + 1)\pi/(2t)$ (siehe Abb. 2.5). An der gemischt gestuften Oberfläche zeigen die Profilformen der Ewaldstangen ein ähnliches Verhalten wie an der doppelt gestuften Oberfläche. Bei $k_{\perp} = 2n\pi/(2t)$ sind die Profilformen minimal verbreitert. Die Breitenmaxima der Reflexprofile liegen aber nicht bei den Gegen-Phasenbedingungen der doppelt gestuften Oberfläche. Ihre Positionen sind auf die Gegen-Phasenbedingung der einfach gestuften Oberfläche hin verschoben. Durch genaue Analyse der Verbreiterungen der Reflexprofile in Abhängigkeit von k_{\perp} können so die Stufenhöhen bestimmt werden, die an der Oberfläche existieren. Der mittlere Abstand der Stufen, die der mittleren Terrassenbreite $\langle L \rangle$ entspricht, kann bei einer einheitlich gestuften Oberfläche aus der Größe der Verbreiterung bei Gegen-Phasenbedingung berechnet werden ($\langle L \rangle = 2\pi/\Gamma$ [HornvonHoegen99a]).

Domänen und Domänenwände

An rekonstruierten Oberflächen ist die Profilform der Überstrukturstangen durch die Größe und die Phasenbeziehung der Domänen zueinander bestimmt. Die Phasenunterschiede zwischen den streuenden Domänen sind analog zur gestuften Oberfläche definiert (siehe Gleichung 2.20).

Domänen, die durch reine Translation innerhalb eines Höhenniveaus ineinander übergeführt werden, sind sogenannte *Translationsdomänen* (siehe Abb. 2.6(a)). Ihr Verbindungsvektor \vec{g} ist unabhängig von der Stufenhöhe t und die Phasenbeziehung der gestreuten Elektronenwellen unabhängig von k_{\perp} . Treten Domänengrenzen in Kombination mit Stufenkanten auf, besitzt der zugehörige Domänenverbindungsvektor auch eine vertikale Komponente. Analog zur gestuften Oberfläche sind nun die Überstrukturreflexe periodisch in Abhängigkeit von k_{\perp} verbreitert. Bei In-Phasenbedingung ist

⁶ Die Lagen der In- und Gegen-Phasenbedingungen der benachbarten Ewaldstangen sind entsprechend der vorliegenden Stapelfolge phasenverschoben.

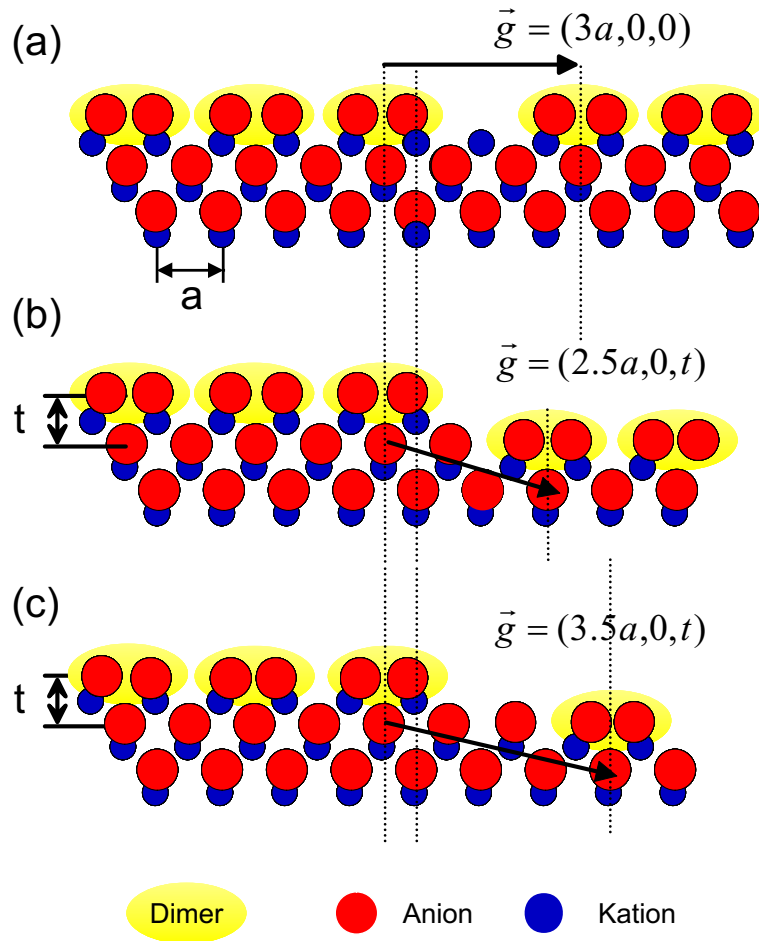


Abb. 2.6: Verschiedene Domänenwandarten einer (2×1) -rekonstruierten Zink-Blende Oberfläche: (a) Translationsdomäne, (b) inkommensurable Domänenwand Typ 1 und (c) inkommensurable Domänenwand Typ 2.

die Breite des Überstrukturereflexes durch die Anzahl der Streuer in einer Domäne und durch die eventuell weiterhin auftretenden Translationsdomänen bestimmt.

Ein überraschender Effekt tritt auf der ABAB-gestapelten Oberfläche auf. Die (2×1) -rekonstruierten Domänen, die durch Stufen getrennt sind, können auf dieser Oberfläche zwei Arten von Verbindungsvektoren \vec{g}_k ausbilden ($k \in \{0,1\}$). Im ersten Fall ($k=0$) wird die (2×1) -Überstruktur über die Stufenkante mit einer Verschiebung von $\vec{g}_0 = (2.5 \cdot a, 0, \pm t)$ fortgesetzt (siehe Abb. 2.6(b)). Im zweiten Fall ($k=1$) werden die Domänen durch den Vektor $\vec{g}_1 = (3.5 \cdot a, 0, \pm t)$ verbunden (siehe Abb. 2.6(c)). Im Weiteren wird die Domänenwand mit $k=0$ als Typ 1 und die mit $k=1$ als Typ 2 bezeichnet. Bildet sich an der Oberfläche ausschließlich einer dieser Domänentypen ($k = 0,1$) aus, weisen alle Elektronenwellen, die von benachbarten Domänen gestreut werden, einen *identischen Phasenunterschied* ϕ auf. Für eine statistisch unabhängig gestufte Au(110) Oberfläche beschreiben Fenter et al. [Fenter85,Cutler95] das Verhalten der Überstruktur und Hauptreflexstangen in Abhängigkeit von k_\perp mit Hilfe des „boundary structure“ Ansatzes (siehe Abb. 2.7(a)): Bildet sich an der Oberfläche eine Art dieser sogenannten *inkommensurablen* Domänenwände aus, so wird die Position der (2×1) -Überstrukturereflexe in Abhängigkeit von k_\perp periodisch mit der Amplitude δ verschoben. Diese Verschiebung wird auch als „Bragg-shift“ bezeichnet [Robinson83]. Die Hauptreflexe zeigen weiterhin das periodische Verbreiterungsverhalten einer ABAB-gestapelten Oberfläche. Da die Flächeneinheitszellenlänge a an der Au(110) Oberfläche gleich dem $\sqrt{2}$ fachen der Stufenhöhe t ist⁷, sind die Phasenbedingungen benachbarter Hauptreflex-Ewaldstangen um π phasenverschoben. Mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeit γ , die das Auftreten von Stufen bzw. inkommensurablen Domänenwänden beschreibt, können die Bragg-Verschiebung δ der Überstruktur und die Halbwertsbreitenpositionen von Überstruktur- (B_{sup}) und Hauptreflexen (B_{main}) berechnet werden [Cutler95]:

$$\delta = (-1)^{1/2+h+k} / 2 \cdot \tan^{-1}[\gamma / (1 - \gamma)], \quad (2.23)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \tan^{-1}[\gamma / (1 - \gamma)],$$

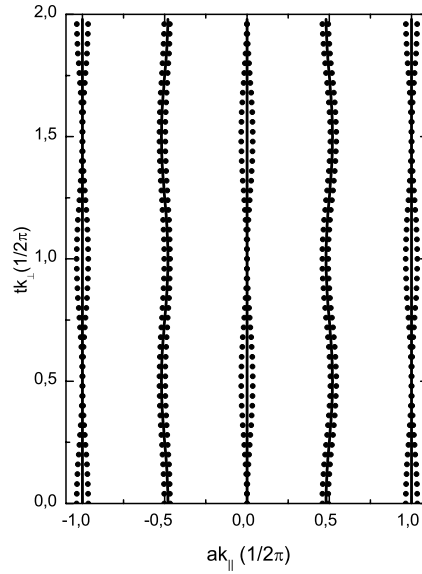
$$\Delta S = \frac{1}{2} \cos^{-1}\left[\frac{2(1 - \gamma)}{1 + (1 - \gamma)^2}\right],$$

$$B_{\text{main}}(h, k_\perp) = 2\pi h \pm \Delta S \mp (-1)^h \Delta S \cos(k_\perp t), \quad (2.24)$$

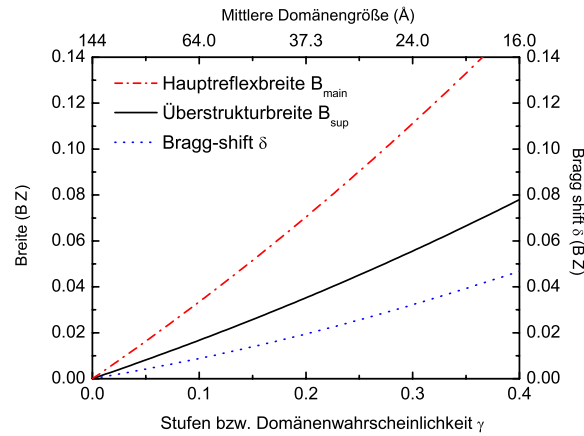
$$B_{\text{sup}}(h, k_\perp) = 2\pi h \pm \Delta S + (\delta \mp \Delta S \pm \beta) \cos(k_\perp t). \quad (2.25)$$

In diesen Gleichungen stellt h die Ordnung des Beugungsreflexes, k den Typ der inkommensurablen Domänenwand, k_\perp die vertikale Komponente des Impulsübertragsvektors \vec{K} und t die Stufenhöhe an der Oberfläche dar. In Abbildung 2.7(b) sind die maximalen Halbwertsbreiten der Hauptreflexe und der Überstrukturereflexe und der „Bragg-shift“ in Abhängigkeit von der Stufen- bzw. Domänenwahrscheinlichkeit γ aufgetragen.

⁷ Analoges gilt für die in dieser Arbeit untersuchten Ge(001) und ZnSe(001) Oberflächen.



(a)



(b)

Abb. 2.7: (a) Verhalten der Ewaldstangen einer (2×1) -rekonstruierten statistisch unabhängig gestuften Au(110) Oberfläche mit inkommensurablen Domänenwänden des Typs 1 ($k = 0$). Die Phasenbedingungen der benachbarten Hauptreflexstangen sind für diese ABAB-gestapelte Au(110) Oberfläche um π phasenverschoben. Die Reflexpositionen der Überstruktur-Ewaldstangen oszillieren mit einer Periode von $2\pi/t$ und einer Amplitude δ (a Oberflächeneinheit zellengröße, t Stufenhöhe). Die Reflexpositionen sind mit durchgezogenen Linien und die Halbwertsintensitäten der Reflexprofile gepunktet dargestellt. (b) Funktionaler Zusammenhang zwischen Stufen bzw. Domänenwahrscheinlichkeit γ und max. Verbreiterung von Haupt- bzw. Überstrukturreflexen und „Bragg-shift“ der Überstrukturstangen. (Diese Abbildung wurden mit den Gleichungen 2.23 bis 2.25 berechnet.)

2.2.2 Paarkorrelationsansatz

Prinzip des Paarkorrelationsansatzes

Der „*boundary structure*“ Ansatz setzt, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, eine statistisch unabhängige Stufung der Oberfläche voraus. Durch Wechselwirkungen zwischen Stufen und Domänen bilden sich aber an Oberflächen auch bevorzugte Stufenabstände und Domänengrößen aus. In diesem Fall treten die Stufen bzw. Domänen auf der Oberfläche nicht mehr statistisch unabhängig auf [Pimbley85]. Um den Gitterfaktor G solcher Oberflächen dennoch beschreiben zu können, wird der sogenannte *Paarkorrelationsansatz* genutzt.

Die Paarkorrelationsfunktion $p(\vec{r})$ ist die Autokorrelation (Selbstfaltung) der Streuerpositionen des Ortsraums. Sie kann durch die Wahrscheinlichkeit $P(I, J)$ ausgedrückt werden, zwei Atome in einem Abstand $\vec{r} = I \cdot a + J \cdot t$ an der Oberfläche zu finden (a laterale, t vertikale Gitterkonstante und $I, J \in \mathbb{Z}$) [Pimbley85]:

$$p(\vec{r}) = \sum_I \sum_J P(I, J) \delta(x - Ia) \delta(z - Jt). \quad (2.26)$$

Die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion $p(\vec{r})$ ist gemäß dem *Autokorrelationstheorem der Fouriertransformation* gleich dem Gitterfaktor G [Bracewell78]:

$$G(\vec{K}) = \int p(\vec{r}) \exp(i\vec{K}\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.27)$$

Dieser Ansatz verzichtet auf Näherungen und ist im Gegensatz zum „*boundary structure*“ Ansatz auch für *beliebig gestufte* Oberflächen gültig. In den wenigsten Fällen aber ist die Lösung des Integrals 2.27 analytisch möglich [Pimbley85]. Der prinzipielle Zusammenhang zwischen der Paarkorrelationsfunktion einer linearen ebenen Kette von Streuern und dem Gitterfaktor G wird im weiteren kurz erläutert.

Die Abbildungen 2.8 (a) und (c) zeigen die schematischen eindimensionalen Paarkorrelationsfunktionen einer linearen ebenen Kette, deren Ordnung z.B. durch Fehlstellen gestört ist. Im Fall (a) ist ein *statistisch unabhängiges* Auftreten der Störungen angenommen, so dass die Paarkorrelationsfunktion aus einem *exponentiell abfallenden* Anteil und einem *konstantem* Untergrund zusammen gesetzt ist. Der monoton fallende Anteil wird verursacht durch das statistische Auftreten von Störungen der linearen Kette. Durch diese Störungen sinkt die Wahrscheinlichkeit $P(X)$ in einer größeren Distanzen X einen weiteren Streuer anzutreffen auf einen konstanten Wert ab. Entsprechend ergibt sich die Profilform des Beugungsbildes (b) als verbreitertes Lorentzprofil, das der Fouriertransformierten des monoton fallenden Anteils der Paarkorrelationsfunktion entspricht. Konvergiert die Paarkorrelationsfunktion gegen $c > 0$, so wird das Beugungsprofile durch eine zentrale Deltafunktion ergänzt [Lent84b]. Im Falle (c) besteht

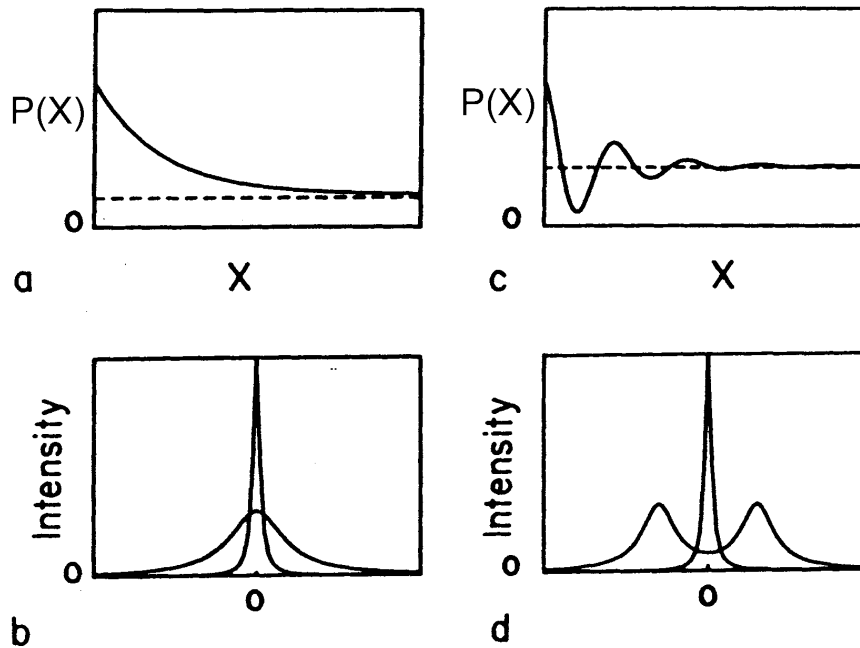


Abb. 2.8: Zusammenhang zwischen den Paarkorrelationsfunktionen (a,c) und den zugehörigen Linienprofilen (b,d) einer linearen ebenen Kette, in der (a) statistisch unabhängig bzw. (c) statistisch abhängig auftretende Störungen eingebaut sind. (Abbildung entnommen aus [Lent84b])

die Paarkorrelationsfunktion einer linearen ebenen Kette, in der in statistisch bevorzugten Abständen $\langle L \rangle$ Störstellen eingebaut sind aus einer *exponentiell gedämpften Oszillation mit konstantem Untergrund*. Die Periodizität zeigt die erhöhte Wahrscheinlichkeit, einen Streuer im Abstand $X = \langle L \rangle \cdot n$ anzutreffen. Die Beugungsprofile (d) dieser Paarkorrelationsprofile bestehen aus zwei aufgespaltenen Lorentz-Komponenten, die zueinander einen Abstand von $2\pi/\langle L \rangle$ besitzen.

Houston et al. [Houston70] übertragen dieses einfache lineare ebene Kettenmodell auf eine (2×1) -rekonstruierte Oberfläche, die statistisch durch Fehlstellen gestört ist. Die Störungen besitzen eine Länge von einer Gitterkonstante und bilden Anti-Phasengrenzen zwischen den (2×1) -rekonstruierten Domänen aus. Analog zu den Profilformen der schematischen Paarkorrelationsfunktion (c) spaltet der Überstrukturreflex symmetrisch in zwei Komponenten mit einem Abstand von $2\pi/\langle L \rangle$ auf ($\langle L \rangle$ mittlerer Abstand der Fehlstellen). Die delta-förmigen Zentralreflexe, die nach den obigen Ausführungen zu erwarten wären, werden durch die Anti-Phasenbeziehung benachbarter (2×1) -rekonstruierter Domänen eliminiert [Houston70]. Eine solche ebene lineare Domänenstruktur, die durch bevorzugte Fehlstellen ein laterales Gitter bildet, erzeugt somit eine Aufspaltung, die unabhängig von der vertikalen Komponente des Impulsübertragsvektors ist.

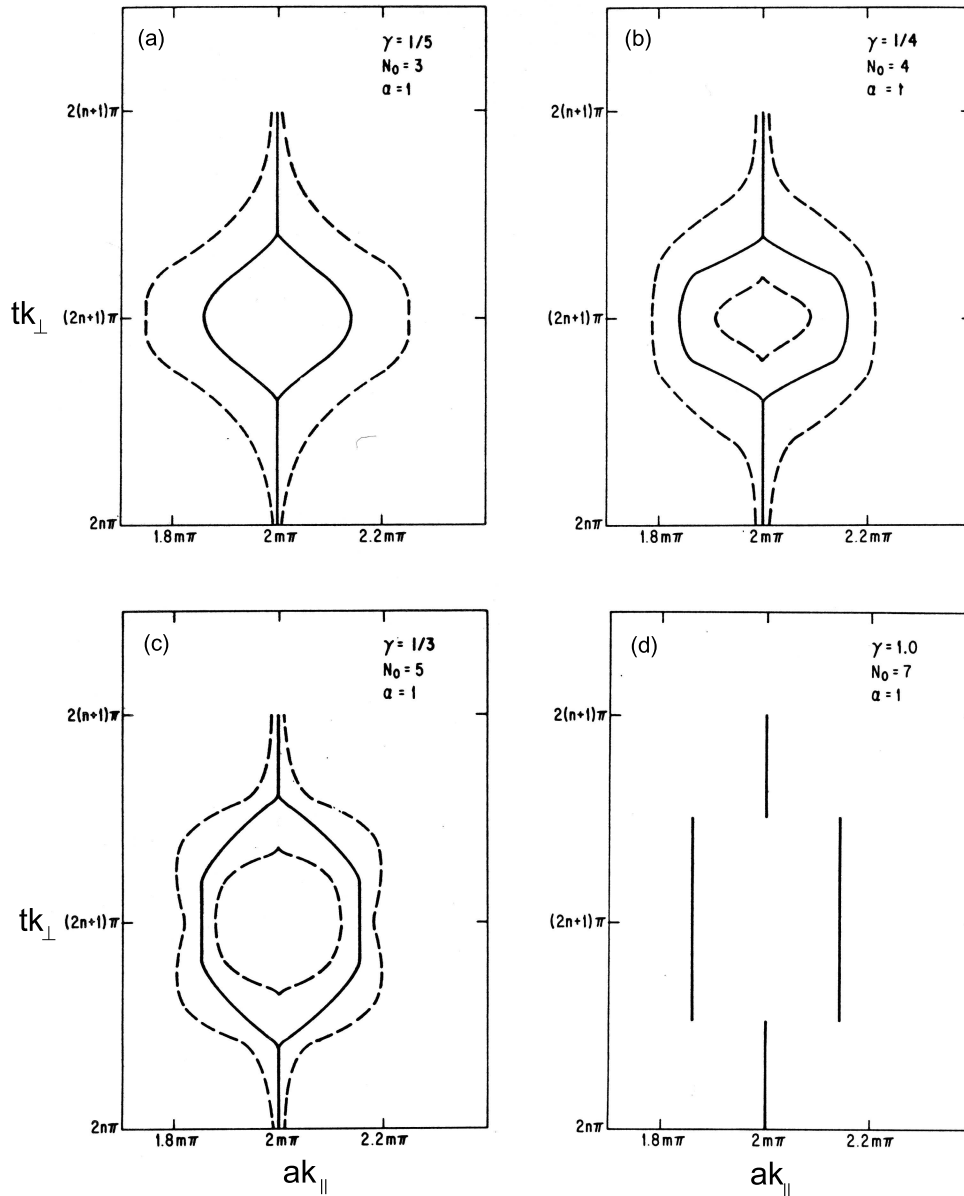


Abb. 2.9: Kontourlinien des Peakmaximums (durchgezogen) und der Halbwertsintensitäten (gestrichelt) einer Hauptreflex-Ewaldstange. Die Kristalloberfläche liegt in AAA-Stapelfolge vor, so dass zwischen benachbarten Hauptreflexen keine Phasenverschiebung auftritt. Die Stufen sind an der unverkippten Oberfläche ($\alpha = 1$) gekappt-geometrisch verteilt, mit einer mittleren Terrassenbreite von $\bar{N} = 7$. Die Kappung der geometrischen Stufen-Verteilung findet an den Breiten (a) $N_0=3$ mit $\gamma = 1/5$, (b) $N_0=4$ mit $\gamma = 1/4$, (c) $N_0=5$ mit $\gamma = 1/3$ und (d) $N_0=7$ mit $\gamma = 1$ statt (γ Stufenwahrscheinlichkeit, a die laterale Gitterkonstante). (entnommen aus [Pimbley85])

Um die Beugungsprofile einer *gestuften Oberfläche* mit dem Paarkorrelationsansatz zu diskutieren, muss das einfache lineare ebene Ketten-Modell erweitert werden. Pimbley et al. [Pimbley85] nutzen hierfür eine gekappte geometrische Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P(N) = \begin{cases} \gamma(1 - \gamma)^{N-N_0} & ,N \geq N_0 \\ 0 & ,N < N_0 \end{cases} ,$$

die das Auftreten von Terrassen der Länge N an einer AAA-gestapelten Oberfläche beschreibt (genaue Modellierung siehe [Pimbley85]). Die Kappungsbreite N_0 dieser Verteilungsfunktion $P(N)$ gibt die minimal auftretende Terrassenbreite an. Ist die Kappungsbreite N_0 gleich eins, so geht diese Verteilungsfunktion direkt in die statistisch unabhängige geometrische Stufenverteilung über. Wie bereits mit dem „*boundary structure*“ Ansatz gezeigt wurde (siehe Abb. 2.4), verbreitern die Reflexprofile bei Gegen-Phasenbedingung und sind bei In-Phasenbedingung delta-förmig. Ist die Kappungsbreite N_0 größer als eins, ist die Verteilung $P(N)$ nicht mehr statistisch unabhängig. Es tritt an der Oberfläche ein bevorzugter Stufenabstand auf. Die Profilform der Beugungsreflexe ist bei In-Phasenbedingung weiterhin durch einen delta-förmigen schmalen Reflex beschrieben. Bei Gegen-Phasenbedingung hingegen spalten die Hauptreflexe in zwei Lorentz-artige Profilformen auf.

In Abbildung 2.9 (a)-(d) ist dieses k_{\perp} -abhängige Verhalten der Hauptreflexe m -ter Ordnung, das von Pimbley et al. theoretisch berechnet wurde, in Abhängigkeit von der Kappungsbreite N_0 der Stufenverteilung dargestellt. Die Stufendichte γ ist so gewählt, dass die mittlere Terrassenbreite $\langle N \rangle$ konstant ist. Die Größe der Aufspaltung der Hauptreflexe, die durch die reziprok inverse mittlere Terrassenbreite $2\pi/\langle L \rangle$ bestimmt ist, ist in Abb. (a)-(d) gleich. Das k_{\perp} -abhängige Verhalten der Aufspaltung in der Umgebung der Gegen-Phasenbedingungen unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Kappungsbreite N_0 und der Stufendichte γ deutlich voneinander.

Für kleine Kappungsbreiten N_0 (siehe (a)-(c)) verkleinert sich in der Umgebung der Gegen-Phasenbedingung die Aufspaltung und geht kontinuierlich in die unaufgespaltene Profilform bei In-Phasenbedingung über. Für große Kappungsbreiten N_0 nahe der mittleren Terrassenbreite existieren hingegen fast nur Terrassen einheitlicher Breite an der Oberfläche. In der Umgebung der Gegen-Phasenbedingung bilden sich ähnlich wie im Modell von Houston et al. separate Ewaldstangen aus, die im Gegensatz zu dem Verhalten bei kleineren Kappungsbreiten nicht mehr kontinuierlich in die unaufgespaltene Hauptreflexstange bei In-Phase übergehen.

Wie anhand dieses kurzen Beispiels deutlich wurde, kann aus der Größe der Aufspaltung bei Gegen-Phasenbedingung die Größe der mittleren, bevorzugten Terrassengröße an der Oberfläche ermittelt werden. Genauere Informationen über die Stufenverteilung der Oberfläche sind aber nur über das k_{\perp} -abhängige Verhalten der Profilformen zu erschließen. Zur detaillierten experimentellen Untersuchung dieses Verhaltens der

Profilformen benötigt man eine automatisierte energieabhängige Vermessung des reziproken Raumes, die im Rahmen dieser Arbeit in die vorhandene SPA-LEED Apparatur integriert wurde (siehe hierzu auch Anhang A.1).

Paarkorrelationsansatz und ABAB-gestapelte Oberfläche

Leider beschränken sich die zahlreichen Arbeiten, die den Paarkorrelationsansatz nutzen, auf AAA-gestapelte Oberflächen. Das Auftreten von inkommensurablen Domänenwänden, das direkt mit der ABAB-Staplung einer Oberfläche verbunden ist, wird in diesen theoretischen Arbeiten nicht behandelt. Wie Pimbley et al. [Pimbley84] aber anmerken, können die in der Literatur zu findenden theoretischen Betrachtungen der AAA-gestapelten Oberfläche durch eine einfache Koordinatentransformation auf die ABAB-gestapelte Oberfläche übertragen werden. Hierzu wird das Argument der Paarkorrelationsfunktion, das einen Abstandsvektor $\vec{r} = (x, z)$ im Höhenprofil der Oberfläche darstellt, in seiner x -Komponente in Abhängigkeit vom Höhenniveau z lateral verschoben. Die Paarkorrelationsfunktion p_{AAA} einer AAA-gestapelten Oberfläche kann deshalb durch [Pimbley84]

$$p_{ABAB}(x, z) = p_{AAA}\left(x + \frac{a z}{2 t}, z\right) \quad (2.28)$$

in die Paarkorrelationsfunktion $p_{ABAB}(\vec{r})$ einer ABAB-gestapelten Oberfläche überführt werden. Der entsprechende Gitterfaktor G_{ABAB} hat nach Gleichung 2.27 die Form:

$$\begin{aligned} G_{ABAB}(k_{\parallel}, k_{\perp}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p_{AAA}\left(x + \frac{a z}{2 t}, z\right) \cdot \exp(-ik_{\perp}z) \cdot \exp(-ik_{\parallel}x) dz dx \\ &= 4 \cdot \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} p_{AAA}(x, z) \cdot \cos[k_{\parallel}x] \cdot \underbrace{\cos\left[z \cdot \left(k_{\perp} - k_{\parallel} \frac{a}{2 t}\right)\right]}_A dz dx. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Der Gitterfaktor G_{ABAB} der ABAB-gestapelten Oberfläche unterscheidet sich von dem der AAA-gestapelten Oberfläche nur in der Fouriertransformation nach z (siehe Gleichung 2.29 Term A). Die Fouriertransformation nach x ist identisch zur AAA-gestapelten Oberfläche. Die Profilformen der Beugungsreflexe der AAA- bzw. ABAB-gestapelten Oberfläche sind deshalb identisch, nur ihre Lage im reziproken Raum ist in Abhängigkeit von k_{\perp} verschoben. Wie bereits mit dem „boundary structure“ Ansatz zu sehen war, liegen im reziproken Raum der ABAB-gestapelten Oberfläche Bereiche gleicher Phase auf Geraden mit Gleichung $k_{\perp} = \pm \frac{a}{2t} \cdot k_{\parallel}$ (vgl. hierzu auch Abb. 2.4).

Die veränderte laterale Reflexposition der ABAB-gestapelten Oberfläche mit inkommensurablen Domänenwänden eines Typs wird durch diesen transformierten Gitterfaktor 2.29 nicht dargestellt. Wie in Abb. 2.10 zu erkennen ist, transformiert Gleichung

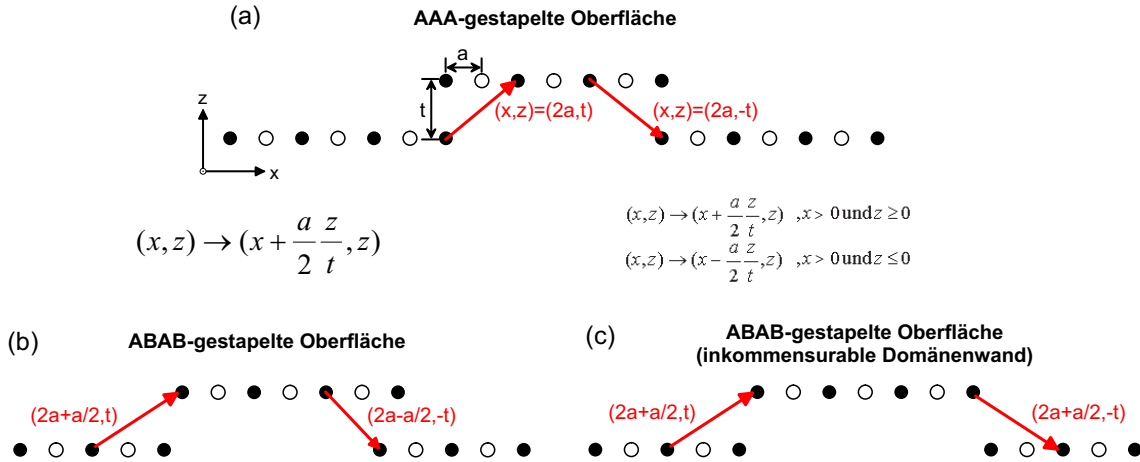


Abb. 2.10: Wirkung der Koordinatentransformation aus Gleichungen 2.28 und 2.30: Eine AAA-gestapelte Ausgangsfläche (a) wird mit Gleichung 2.28 in die Oberfläche (b) bzw. mit Transformation 2.30 in die Oberfläche (c) umgewandelt.

2.28 die AAA-gestapelte Oberfläche in eine ABAB-gestapelte Oberfläche, deren benachbarte Domänen keine feste Phasenbeziehung besitzen. Entsprechend treten auf der so generierten Oberfläche inkommensurable Domänenwände des Typs 1 und 2 gleichberechtigt auf.⁸ Die Transformation von Pimbley et al. [Pimbley84] ist deshalb nicht geeignet, die Paarkorrelationsfunktion p_{ABAB}^{in} einer Oberfläche mit inkommensurablen Domänenwänden eines Typs durch die Paarkorrelationsfunktion p_{AAA} einer AAA-gestapelten Oberfläche zu beschreiben. Es wird folgende komplexere Transformation benötigt:

$$p_{ABAB}^{in}(x,z) = \begin{cases} p_{AAA}(x + \frac{a}{2} \cdot \frac{z}{t}, z), & x > 0, z > 0 \\ p_{AAA}(x - \frac{a}{2} \cdot \frac{z}{t}, z), & x \geq 0, z \leq 0 \\ p_{AAA}(x - \frac{a}{2} \cdot \frac{z}{t}, z), & x \leq 0, z \geq 0 \\ p_{AAA}(x + \frac{a}{2} \cdot \frac{z}{t}, z), & x < 0, z < 0. \end{cases} \quad (2.30)$$

Das Höhenprofil der AAA-gestapelten Oberfläche wird mit dieser Transformation an jeder beliebigen Stufenkante um $a/2$ lateral verschoben, und alle benachbarten (2×1) -rekonstruierten Domänen besitzen denselben Phasenunterschied (siehe Abb. 2.10(c)). An der so entstehenden ABAB-gestapelten Oberfläche bildet sich ausschließlich der inkommensurable Domänenwand Typ 1 aus.

⁸ siehe hierzu auch die Definition der inkommensurablen Domänenwandtypen auf Seite 22 und deren graphische Darstellung in Abb. 2.6

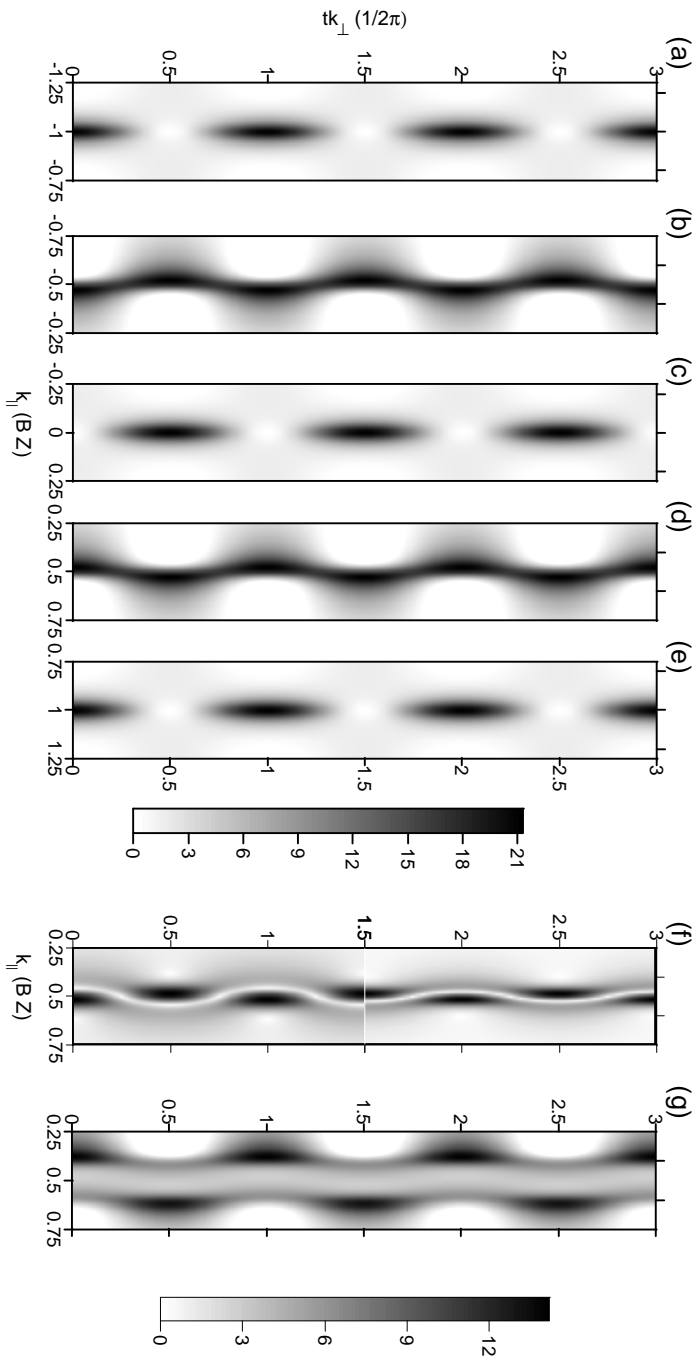


Abb. 2.11: (a)-(e) Stufen-induzierter Anteil des Gitterfaktors G_{ABAB}^{in} einer ABAB-gestapelten, statistisch unabhängig gestuften Oberfläche mit inkommensurablen Domänenwänden des Typs 1, berechnet mit Gleichung 2.34 und den Parametern $b = 0.05$ und $\Theta = 0.5$. (f) Betrag des Gradienten der $(\frac{1}{2}, 0)$ Reflexstange, der deutlich die Höhenlinie der Peakmaxima abbildet. Die untere Hälfte des reziproken Raumes wurde mit $b = 0.075$ die obere mit $b = 0.05$ berechnet. (g) Überstrukturstange einer ABAB-gestapelten Oberfläche, auf der inkommensurable Domänenwänden des Typs 1 die Oberfläche bestimmen.

Der entsprechende Gitterfaktor G_{ABAB}^{in} nimmt die Form

$$\begin{aligned}
 G_{ABAB}^{in}(k_{\parallel}, k_{\perp}) &= 4 \cdot \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} p_{AAA}(x, z) \cdot \cos[k_{\perp} z] \cdot \cos[k_{\parallel} (x - \frac{a z}{2 t})] dx dz \\
 &= 4 \cdot \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} p_{AAA}(x, z) \cdot \cos[k_{\perp} z] \cdot \\
 &\quad \{ \cos[k_{\parallel} x] \cdot \cos[k_{\parallel} \frac{a z}{2 t}] - \sin[k_{\parallel} x] \cdot \sin[k_{\parallel} \frac{a z}{2 t}] \} dx dz
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

an. Um die Auswirkung dieser Transformation auf den Gitterfaktor G_{ABAB}^{in} näher zu analysieren, wird nun zunächst eine *stark vereinfachte* Paarkorrelationsfunktion p_{AAA} eines AAA-gestuftes Zweiniveausystems entworfen und anschließend mit ihr der Gitterfaktor G_{ABAB}^{in} berechnet. Um diese Rechnung zu vereinfachen, wird nur der stufeninduzierte Anteil des Gitterfaktors berücksichtigt.⁹

Mit einfachen Mitteln kann die Paarkorrelationsfunktion $p_{AAA}(x, z)$ aus der Paarkorrelationsfunktion eines Ein-Niveausystems abgeleitet werden: Die Wahrscheinlichkeit $P(x, 0)$, einen Streuer im selben Höhenniveau anzutreffen, wird gleich der Paarkorrelationsfunktion $P(x)$ des Ein-Niveausystems gesetzt (siehe Abb. 2.8). Entsprechend beträgt die Wahrscheinlichkeit $P(x, t)$, dass sich ein Streuer in der Entfernung x in einem anderem Höhenniveau befindet, $1 - P(x, 0)$. Die Paarkorrelationsfunktion $p_{AAA}(x, z)$ eines solchen Zwei-Niveau-Systems auf einer AAA-gestapelten Oberfläche ist gegeben durch:

$$p_{AAA}(x, z) = N_0 \cdot \begin{cases} P(x) \cdot \delta(z) \\ [1 - P(x)] \cdot \delta(z \pm t). \end{cases}$$

Für eine statistisch unabhängig AAA-gestufte Oberfläche gilt somit

$$p_{AAA}(x, z) = N_0 \cdot \begin{cases} \frac{[\exp(-bx) + \Theta]}{(1 + \Theta)} \cdot \delta(z) \\ [1 - \frac{[\exp(-bx) + \Theta]}{(1 + \Theta)}] \cdot \delta(z) \end{cases} \tag{2.32}$$

und für eine AAA-gestufte Oberfläche mit bevorzugtem Stufenabstand Γ

$$p_{AAA}(x, z) = N_0 \cdot \begin{cases} \frac{[\exp(-bx) + \Theta]}{(1 + \Theta)} \cdot [\cos(\frac{2\pi \cdot x}{\Gamma})] \cdot \delta(z) \\ [1 - \frac{[\exp(-bx) + \Theta]}{(1 + \Theta)}] \cdot [\cos(\frac{2\pi \cdot x}{\Gamma})] \cdot \delta(z \pm t), \end{cases} \tag{2.33}$$

wobei Θ dem Anteilsverhältnis zwischen Höhenniveau 1 und 2 Rechnung trägt.

⁹ Wie Lent et al. [Lent84b] allgemein beweisen, kann durch eine Faltung dieses stufeninduzierten Gitterfaktors mit dem Gitterfaktor eines idealen ebenen Delta-Gitters der Oberfläche der Gesamt-Gitterfaktor zurückgewonnen werden. Die hier vorgenommene Vereinfachung beschränkt deshalb die Allgemeinheit der Lösung nicht.

Aus der Paarkorrelationsfunktion 2.32 ergibt sich durch analytische Integration der Gleichung 2.31 der stufeninduzierte Anteil des Gitterfaktors G_{ABAB}^{in} einer ABAB-gestapelten Oberfläche mit inkommensurablen Domänenwänden des Typs 1 und einer statistisch unabhängigen Stufung:

$$G_{ABAB}^{in}(k_{\parallel}, k_{\perp}) \cong \frac{1}{1 + \Theta} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{(b^2 + k_{\parallel}^2)} \cdot \cos(k_{\perp} t) \cdot \underbrace{[b - b \cos(k_{\parallel} t)]}_A + \underbrace{k_{\parallel} \sin(k_{\parallel} \frac{a}{2})}_B. \quad (2.34)$$

Dieser Gitterfaktor, der mit Hilfe des Paarkorrelationsansatzes berechnet wurde, zeigt dieselben Eigenschaften wie die Gitterfaktoren, die Fenter et al. [Fenter85, Cutler95] mit dem „*boundary structure factor*“ Ansatz berechnen (siehe hierzu Abb. 2.7). Unsere stark vereinfachte Paarkorrelationsfunktion beschreibt somit den reziproken Raum einer Oberfläche mit inkommensurablen Domänen eines Typs. In Abb. 2.11(a)-(e) sind die Funktionswerte dieses stufeninduzierten Gitterfaktors G_{ABAB}^{in} in Abhängigkeit von $(k_{\parallel}, k_{\perp})$ aufgetragen. Die Hauptreflexprofile in dieser Abbildung sind bei Gegen-Phasenbedingung verbreitert, und die Gegen-Phasenbedingungen von benachbarten Hauptreflexen sind um π phasenverschoben. Die Überstrukturstangen zeigen eine periodische Modulation der Beugungsintensitäten in Abhängigkeit von k_{\perp} . In der Abb. 2.11 (f) ist der Betrag des Gradienten der Überstrukturstange des $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexes für zwei verschiedene Stufenwahrscheinlichkeiten γ dargestellt (unterer Teil $\gamma = 0.075$ und oberer Teil $\gamma = 0.050$). Dies verdeutlicht, dass einerseits die Überstrukturreflexe in Abhängigkeit von k_{\perp} gemäß Gleichung 2.23 verschoben sind und andererseits die Amplitude der Bragg-Verschiebung von der Stufenwahrscheinlichkeit γ abhängt.

Im Gegensatz zum „*boundary structure*“ Ansatz lassen sich die Betrachtungen mit dem Paarkorrelationsansatz nun auch für *statistisch abhängig* gestufte Oberflächen durchführen. Entsprechend ergibt sich mit der Paarkorrelationsfunktion 2.33 und Gleichung 2.31 der Gitterfaktor G_{ABAB}^{in} einer statistisch abhängig ABAB-gestufteten Oberfläche mit inkommensurablen Domänenwänden vom Typ 1:

$$\begin{aligned}
 G_{ABAB}^{in}(k_{\parallel}, k_{\perp}) &\cong \int_0^{\infty} p_{AAA}(x, 0) \cdot \cos(k_{\parallel}x) + p_{AAA}(x, t) \cdot \cos(k_{\perp}t) \cos(k_{\parallel} \frac{a}{2}) \cos(k_{\parallel}x) dx \\
 &\quad - \int_0^{\infty} p_{AAA}(x, t) \cdot \cos(k_{\perp}t) \cdot \sin(k_{\parallel} \frac{a}{2}) \cdot \sin(k_{\parallel}x) dx \\
 G_{ABAB}^{in}(k_{\parallel}, k_{\perp}) &\cong \int_0^{\infty} \exp(-bx) \cos(\frac{2\pi x}{\Gamma}) \cos(k_{\parallel}x) dx \\
 &\quad + \int_0^{\infty} (1 - \exp(-bx) \cos(\frac{2\pi x}{\Gamma})) \cos(k_{\perp}t) \cos(k_{\parallel} \frac{a}{2}) \cos(k_{\parallel}x) dx \\
 &\quad - \int_0^{\infty} (1 - \exp(-bx) \cos(\frac{2\pi x}{\Gamma})) \sin(k_{\parallel}x) \sin(k_{\parallel} \frac{a}{2}) \cos(k_{\perp}t) dx \\
 G_{ABAB}^{in}(k_{\parallel}, k_{\perp}) &\cong \frac{b}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left[\frac{1}{b^2 + (\frac{2\pi}{\Gamma} + k_{\parallel})^2} + \frac{1}{b^2 + (\frac{2\pi}{\Gamma} - k_{\parallel})^2} \right] \cdot [1 - \cos(k_{\parallel} \frac{a}{2}) \cos(k_{\perp}t)] \\
 &\quad + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left[\frac{(\frac{2\pi}{\Gamma} + k_{\parallel})}{b^2 + (\frac{2\pi}{\Gamma} + k_{\parallel})^2} - \frac{(\frac{2\pi}{\Gamma} - k_{\parallel})}{b^2 + (\frac{2\pi}{\Gamma} - k_{\parallel})^2} \right] \cdot \sin(k_{\parallel} \frac{a}{2}) \cdot \cos(k_{\perp}t). \tag{2.35}
 \end{aligned}$$

Wenden wir nun das Hauptaugenmerk auf das Verhalten der Überstrukturstangen, das wie Fenter et al. [Fenter85] auf der statistisch unabhängig gestuften Oberfläche zeigen, maßgeblich durch die inkommensurablen Domänenwände eines Typs beeinflusst werden. In Abb. 2.11(g) ist dieses Verhalten, das mit Hilfe von Gleichung 2.35 für die Überstrukturstange $(1/2, 0)$ berechnet wurde, dargestellt. Ähnlich wie auf den ebenen, (2×1) -rekonstruierten Oberflächen, die eine mittlere Domänenbreite ausbilden, sind die Überstrukturstangen der statistisch abhängig gestuften Oberflächen mit inkommensurablen Domänenwänden eines Typs in zwei Komponenten aufgespalten [Houston70]. Die Reflexpositionen dieser beiden Überstrukturstangen sind wie auf der statistisch unabhängig gestuften Oberfläche periodisch in Abhängigkeit von k_{\perp} verschoben. Synchron zu dieser Reflexverschiebung variieren die Reflexintensitäten der Überstrukturstangen. Für größere Terrassenbreiten, wie sie z.B. in Kapitel 5 auf der ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche zu beobachten sind, sinkt die Amplitude der Überstrukturverschiebung unter die Nachweisgrenze. Die inkommensurablen Domänenwände verursachen in diesem Fall nur eine Intensitätsvariation der Überstrukturstangen. Somit konnte mit Hilfe des Paarkorrelationsansatzes die generelle Auswirkung der inkommensurablen Domänenwände eines Typs auf den reziproken Raum von statistisch abhängig gestuften Oberflächen geklärt werden.

3

Morphologie und Struktur der Te/Ge(001) Oberfläche

Seit den frühen 90er Jahren versuchen zahlreiche Arbeitsgruppen [Biegelsen94, Bringans89, Romano94b, Romano94a, Romano95, Bringans92], das ZnSe Wachstum auf nicht-polaren Gruppe IV Halbleiter-Oberflächen wie Si(001) oder Ge(001) zu verbessern. Anders als beim Wachstum von ZnSe(001) auf der polaren GaAs(001) Oberfläche spielt die polare/nicht-polare Grenzfläche beim Wachstum von ZnSe auf nicht-polaren Oberflächen eine große Rolle [Biegelsen92, Bringans92]. Neben der Gitterfehlpassung und dem thermischen Ausdehnungsunterschied zwischen Substrat und aufwachsendem ZnSe-Film wird der Aufbau der Grenzfläche von Materialdurchmischung, Ladungsverchiebung und Dipolbildung an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat beeinflusst [Biegelsen92, Meade89]. Um den negativen Einfluss der nicht-polaren Substratoberfläche auf die aufwachsende polare ZnSe Oberfläche zu reduzieren, passivierten Biegelsen et al. [Biegelsen92] die Si(001) Oberfläche mit Arsen. Diese As-Belegung führt zu einer deutlichen Reduktion der Mosaizität und einer deutlich verringerten Fehlstellendichte des aufwachsenden ZnSe-Filmes. Tellur wiederum verbessert nachweislich das ZnSe(001) Wachstum auf der polaren GaAs(001) Oberfläche [Spahn96, Spahn97] und wirkt auch auf der polaren Si(001) Oberfläche als „*surfactant*“¹ [Bennett97].

In diesem Kapitel wird die Te/Ge(001) Oberfläche auf ihren strukturellen und morphologischen Aufbau hin untersucht, um erstens zu klären, welche Auswirkungen die Te-Passivierung auf die Ge(001) Oberfläche hat, und zweitens herauszufinden, ob die Te-bedeckte Ge(001) Oberfläche den ZnSe-Wachstumsstart positiv beeinflussen kann. Nach einer kurzen allgemeinen Erläuterung, welchen Einfluss eine Adsorption von Gruppe VI Elementen auf eine in (001)-Richtung orientierte, nicht-polare Oberfläche der Gruppe IV hat, werden experimentelle und theoretische Untersuchungen, die an der Te/Ge(001) bereits durchgeführt wurden, vorgestellt und die daraus entstandenen

¹ Ein *surfactant* ist ein oberflächenaktiver Stoff, der das Wachstum von epitaktischen Schichten beeinflusst.

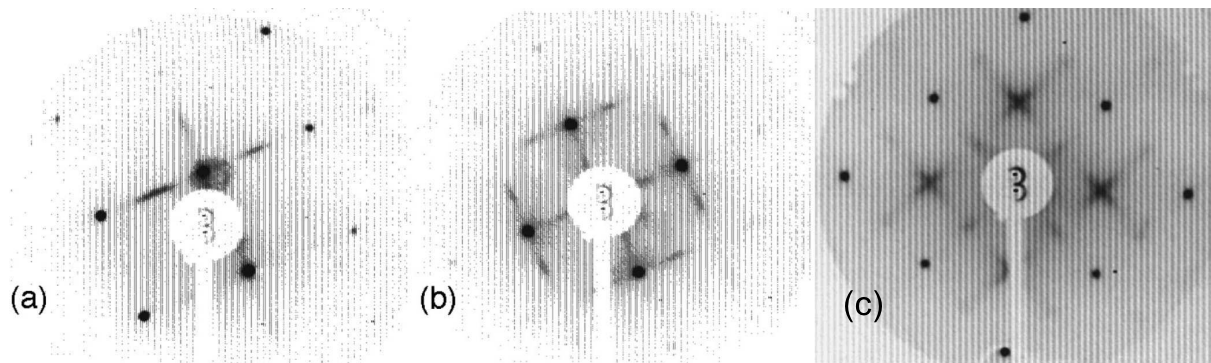


Abb. 3.1: Beugungsbilder der Te/Ge(001) Oberfläche, aufgenommen von Lyman et al. [Lyman99]: (a),(b) 1 ML Tellur aufgebracht bei einer Substrattemperatur von 270 °C. Die LEED-Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur und mit einer Elektronenenergie von (a) 48 eV bzw. (b) 68 eV durchgeführt. (c) Beugungsbild nach Ausheilen der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 420 °C. Aufgenommen wurde dieses Beugungsbild der $(2 \times 1)/c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche bei Raumtemperatur und einer Elektronenenergie von 44 eV.

Strukturmodelle beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der hochauflösenden niederenergetischen Elektronenbeugung (SPA-LEED) präsentiert und diskutiert. Der Einfachheit halber wird im Folgenden die mit einer Monolage (1 ML) bedeckte Ge(001) Oberfläche als 1 ML Te/Ge(001) bezeichnet. Entsprechendes gilt für die mit einer halben Monolage bedeckte Ge(001) Oberfläche, die durch 0.5 ML Te/Ge(001) gekennzeichnet ist.

3.1 Adsorption von VI-Elementen auf polaren Oberflächen

Die (001)-orientierte Oberfläche der Gruppe IV Halbleiter rekonstruiert durch Dimerbildung und sättigt die freien Oberflächenladungen durch eine (2×1) - oder $c(2 \times 4)$ -Überstruktur ab [LaFemina92, Dabrowski92, Chadi79a]. Theoretische ab-initio Berechnungen [Krüger90b, Krüger90a, Krüger93, Cakmak02, Miwa99] ergeben, dass die Adsorption einer Monolage eines Elementes der VI-Hauptgruppe zur Aufhebung der Dimerisierung der Ge(001) bzw. Si(001) Oberfläche führt. Das Gruppe VI-Element adsorbiert hierbei in einer Brückenposition und bildet an der Oberfläche eine (1×1) -Rekonstruktion aus.

Die 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche verhält sich hingegen anders. Lyman et al. [Lyman99] zeigen mit Hilfe von LEED, dass das Beugungsbild der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche neben den (1×1) -Beugungsreflexen auch schwache elongierte Überstrukturreflexe an den Positionen einer (2×1) -Rekonstruktion aufweist (siehe Abb. 3 (a) und (b)). Heilt man diese Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 420 °C aus, reduziert sich die

Tellur-Bedeckung auf 0.6 ± 0.1 ML [Lyman99]. An der Oberfläche erscheint eine streifige $(2 \times 1)/c(2 \times 2)$ -Mischrekonstruktion (siehe 3(c)). Lyman et al. [Lyman99] führen parallel zu diesen Untersuchungen *x-ray standing wave* (XSW) Messungen durch. Die XSW-Untersuchungsmethode liefert Informationen über den Adsorptionsplatz eines Adsorbates auf der Substratoberfläche [Woodruff98, Kilian02, Stanzel04]. Basierend auf weiteren Untersuchungen mittels SXRD [Sakata00] und theoretischen ab-initio Berechnungen [Takeuchi99] entwickelten sich drei unterschiedliche Strukturmodelle für die 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche und ein Modell für die 0.5 ML Te/Ge(001) Oberfläche, die im Weiteren kurz beschrieben werden sollen.

Die Modelle 3.2(a) und (b) sind sogenannte *missing row*-Modelle. Sie gehen auf STM Untersuchungen zurück, die an der mit 1 ML Tellur bedeckten Si(001) Oberfläche von Yoshikawa et al. [Yoshikawa94] durchgeführt wurden. Neben Te-bedeckten, lokal (1×1) -rekonstruierten Domänen bilden sich Reihen (*missing rows*), in denen das Substrat unbedeckt ist. Diese Reihen, die auf der Te/Si(001) Oberfläche einen mittleren Abstand von 7-8 Einheitslängen haben, liegen senkrecht zu den Dimer-Reihen, die sich auf einer unbedeckten Si(001) Oberfläche ausbilden [Yoshikawa94]. Lyman et al. bzw. Takeuchi übertrugen dieses Modell auf die Te/Ge(001) Oberfläche (siehe Abb. 3.2(a) und (b)). Beide Modelle bilden ihre *missing rows* längs der $[\bar{1}10]$ -Richtung aus, unterscheiden sich aber in der Art und Weise der Rekonstruktion der unbedeckten Ge(001) Flächenanteile. Während Lyman et al. die Dimere senkrecht zu den *missing rows* ausrichten und so innerhalb der *missing rows* eine lokale (2×1) -Überstruktur aufbauen, liegen im Takeuchis Modell (b) die Dimere asymmetrisch und verkippt in der $[\bar{1}10]$ -Richtung. Die Dimere bilden somit eine Rekonstruktion, die längs der *missing row*-Richtung komplett ungestört ist. Der dritte Strukturvorschlag basiert auf ab-initio Berechnungen von Takeuchi (siehe Abb. 3.2(c) und [Takeuchi99]). Dieses Struktur-Modell baut nicht auf einem *missing row*-Modell auf. Durch eine abwechselnd in verschiedenen Richtungen erfolgende Verschiebung der Te-Atome aus ihren Brückenpositionen entstehen Tellurreihen, die durch ihre Zick-Zack Anordnung an der Oberfläche eine (1×2) -Überstruktur aufbauen.

Wie bereits vorher erwähnt, besitzt die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Ge(001) Oberfläche eine mittlere Te-Bedeckung von 0.5 [Lyman99]. Ein Vergleich mit anderen Halbleiteroberflächen wie der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ (siehe Kapitel 8) oder CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche legt es nahe, die geometrische Struktur dieser Ge Oberfläche durch ein einfaches Fehlstellen-Modell (siehe Abb. 3.3(b)) zu beschreiben. Die Te-Atome adsorbieren in dieser Struktur ähnlich wie in den *missing row*-Modellen auf Brückenplätzen. Durch die fehlenden Te-Atome wird eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur aufgebaut. Lyman et al. [Lyman99] weisen aber mit ihren XSW-Messungen nach, dass die Tellur-Atome an der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Te/Ge(001) Oberfläche nicht in einer Brückenposition adsorbieren. Das einfache Fehlstellen-Modell einer $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche muss deshalb abgelehnt werden. Alternativ schlagen Lyman et al. ein Heterodimer-Modell vor, in dem die Te-Atome nicht auf Brückenplätzen sitzen (siehe Abb. 3.3(a)). Dieses Modell besitzt ebenfalls eine mittlere Te-Bedeckung von 0.5 und wird von Takeuchi [Takeuchi99] durch ab-initio Rechnungen gestützt.

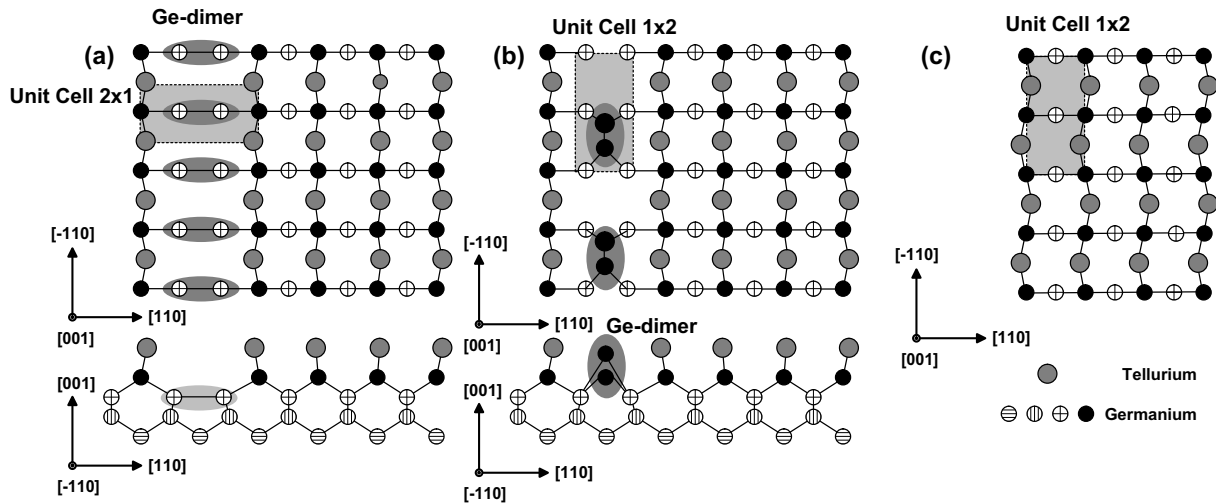


Abb. 3.2: Existierende Strukturmodelle der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche: (a) Das *missing row*-Modell von Lyman et al. [Lyman99] besitzt Te-unbedeckte Reihen längs der $[\bar{1}10]$ -Richtung (*missing rows*), innerhalb derer sich Ge-Dimere bilden. Die so entstehenden Dimerreihen sind durch Te-bedeckte (1×1) -rekonstruierte Domänen getrennt. Abb. (b) zeigt ebenfalls ein *missing row*-Modell, das auf *ab-initio* Rechnungen von Takeuchi [Takeuchi99] zurückgeht. Hier liegen *missing rows* ebenfalls längs der $[\bar{1}10]$ -Richtung, die Dimere innerhalb dieser Reihen sind aber längs der $[\bar{1}10]$ -Richtung ausgerichtet. Abb.(c) zeigt einen Strukturvorschlag, der ebenfalls von Takeuchi et al. [Takeuchi99] zur Diskussion gestellt wurde. Durch abwechselnde Auslenkung der Tellur-Atome längs der $[110]$ -Richtung wird auch hier eine (1×2) -Rekonstruktion der Oberfläche erzeugt.

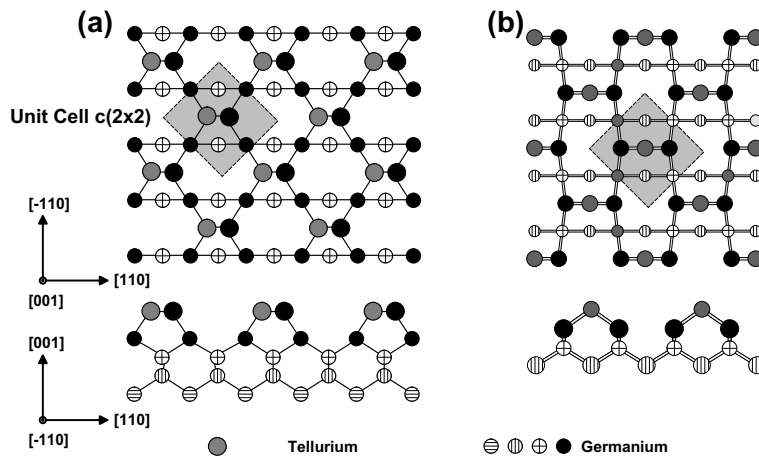


Abb. 3.3: Strukturmodelle für die $1/2$ ML Te/Ge(001) Oberfläche. Eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur wird an der Oberfläche durch (a) Te-Ge Heterodimere und (b) Te-Fehlstellen (*vacancies*) ausgebildet.

3.2 Struktur- und Morphologieuntersuchungen

Trotz der zahlreichen Untersuchungen, die mit LEED [Lyman99, Sakata00], XSW [Lyman99], SXRD [Sakata00], Auger-Elektronen-Spektroskopie [Lyman99] und ab-initio Berechnungen [Takeuchi99] an der Te/Ge(001) Oberfläche durchgeführt wurden, ist wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, die geometrische Struktur dieser Oberfläche nicht eindeutig bestimmt. Insbesondere die starke Unordnung der Überstruktur verhindert es, die geometrische Struktur dieser Oberfläche mit einer gängigen Struktur-Methode wie SXRD aufzuklären [Sakata00]. In den nächsten Abschnitten werden deshalb mit SPA-LEED die Auswirkungen der Domänenformen auf die Reflexprofile der Te/Ge(001) Oberfläche analysiert, um so ein gültiges Strukturmodell zu bestimmen. Des Weiteren werden die Veränderung dieser geometrischen Struktur und der Einfluss des Te-Adsorbats auf die Stufenhöhen bzw. auf die thermodynamische Gleichgewichtsgestalt der Oberfläche in Abhängigkeit von der Substrattemperatur untersucht.

Hierzu werden zwei verschiedene Präparationsarten genutzt. Erstere entspricht der Präparation, die von Lyman et al. [Lyman99] eingesetzt wird. Sie wird als Präparation **TYP A** bezeichnet: Als Substrat werden kommerziell erworbene Ge(001) Wafer verwendet, deren Oberflächen nominell unverkippt gegen die (001)-Richtung sind. Mittels eines HF-Ätzverfahrens [Deegan98] wird die natürliche Oxidschicht des Ge(001) Substrates abgelöst. Gleichzeitig bildet sich eine Wasserstoff-passivierte Ge(001) Oberfläche aus, die an Raumluft über ca. ein halbe Stunde stabil ist [Deegan98]. Die so behandelten Oberflächen werden mittels Indium auf einem Riber-Molybdän-Wachstumsblock befestigt und nach dem Transfer in das UHV durch Heizen bei 200 °C von Luftkontaminationen befreit. Nach diesem Ausheizen werden die Proben in eine II-VI Wachstumskammer transferiert und dort unter RHEED-Kontrolle bis auf eine Substrattemperatur von 380 °C erhitzt. Dabei ist ein Phasenübergang der Oberflächenrekonstruktion mittels RHEED zu beobachten: Die Wasserstoff-passivierte H/Ge(001)-(1 × 1) Oberfläche geht in die Ge(001)-(2 × 1) Oberfläche über. Auf diese (2 × 1)-rekonstruierte Ge(001) Oberfläche wird Tellur bei einer Substrattemperatur von 280 °C über 5 min hinweg mit Hilfe einer Effusionszelle aufgebracht. Der Tellur-Hintergrunddruck in der MBE-Wachstumskammer beträgt dabei 1.2×10^{-6} mbar. Wie Lyman et al. [Lyman99] mit Hilfe von Auger-Messungen feststellen, wird bei dieser Art von Präparation 1 ML Te auf der Ge(001) Oberfläche abgeschieden.

Bei der zweiten Präparationsmethode, **Typ B**, wird Tellur bei einer höheren Substrattemperatur von 380 °C adsorbiert. Damit die Adsorption von 1 ML Tellur gewährleistet bleibt, wird die Substrattemperatur nach einer 5-minütigen Tellurgabe auf 280 °C gesenkt und die Präparation Typ A wiederholt. Nach der Präparation werden die Te/Ge(001) Oberflächen, ohne das UHV zu brechen, in die SPA-LEED Kammer transferiert.

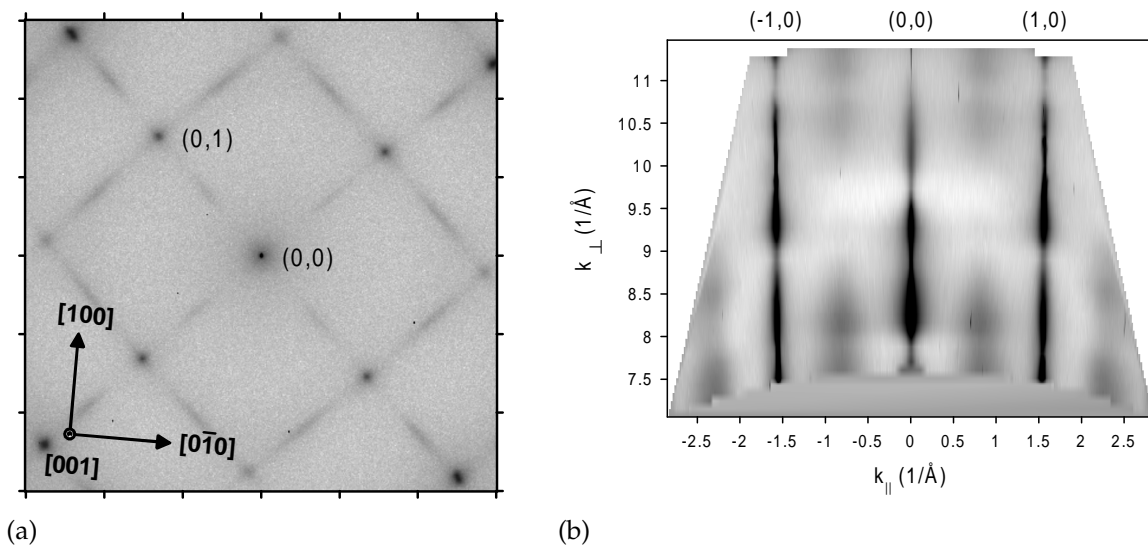


Abb. 3.4: (a) SPA-LEED Beugungsbild, aufgenommen an der Te/Ge(001) Oberfläche bei einer Elektronenenergie von 75 eV. Eine streifige (2×1) - bzw. (1×2) -Überstruktur entlang der $[\bar{1}10]$ - und $[110]$ -Richtung zeigt eine scheinbare Vierfach-Symmetrie, die durch die 90° Rotationsdomänen der Te/Ge(001) Oberfläche verursacht wird. (b) Reziproke Gitterkarte der (2×1) -rekonstruierten Te-bedeckten Ge(001) Oberfläche. Die x-Achse der reziproken Gitterkarte liegt in der $[110]$ -Richtung.

3.2.1 Struktur der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche

Abbildung 3.4(a) zeigt ein typisches Beugungsbild der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche nach der Präparation Typ A. Deutlich ist die (2×1) -Rekonstruktion der Oberfläche zu sehen, die in zwei auf der Oberfläche existierenden 90° -Rotationsdomänen auftritt. Vergleichbar zu LEED-Aufnahmen von Lyman et al. [Lyman99] (siehe Abb. 3 (a) und (b)) weisen die Überstrukturreflexe eine stark streifige Verbreiterung ($\text{FWHM} \geq 30\%BZ$) der (2×1) - bzw. (1×2) -Überstruktur in der $[110]$ - bzw. $[\bar{1}10]$ -Richtung auf, während sie senkrecht dazu eine schmale Profilform besitzen (FWHM ca. $5\%BZ$). Die hochaufgelösten Linienprofile in Abb. 3.4(b), die durch den Spekularreflex und die Reflexe erster Ordnung längs der $[110]$ -Richtung laufen, stellen das Verhalten der verbreiterten (2×1) -Überstruktur in Abhängigkeit von k_{\perp} dar. Die halbzahligen Überstrukturreflexe sind im Vergleich zu den Hauptreflexen für alle k_{\perp} stark verbreitert. Daraus folgt, dass diese Elongationen nicht durch die Stufung, sondern durch die Domänenstruktur an der Oberfläche verursacht werden. Die genaue Analyse der Linienprofile der reziproken Gitterkarte 3.4(b) ermöglicht die Lagebestimmung der Maxima der halbzahligen Beugungsreflexe in Abhängigkeit von k_{\perp} . Sie liegen auf den inkommensurablen Reflexpositionen $(\pm 0.53, 0)$. Im Weiteren wird diskutiert, welche der Strukturmodelle 3.2(a) bis (c) dieses Verhalten der Überstruktur-Profile erzeugen kann. Diese Analyse wird nur für die Domänen durchgeführt, die in den Struktur-Modellen 3.2(a) bis (c) dargestellt

sind. Sie lässt sich aber uneingeschränkt auf die 90° -Rotationsdomänen der Te/Ge(001) Oberfläche übertragen.

Wenden wir uns zuerst dem Strukturmodell 3.2(a) von Lyman et al. [Lyman99] zu. In diesem Strukturmodell wird das streifige (2×1) -Beugungsmuster auf die Dimerbildung innerhalb der *missing rows* zurückgeführt. Diese Dimere sind in der $[110]$ -Richtung durch (1×1) -rekonstruierte, Te-bedeckte Ge(001) Oberflächenanteile getrennt und bilden lokal eine (2×1) -Einheitszelle. Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits erwähnt, besitzen benachbarte *missing rows* auf der Te/Si(001) Oberfläche einen mittleren Abstand von 7 Einheitslängen [Yoshikawa94]. Überträgt man diesen mittleren Abstand auf die Te/Ge(001) Oberfläche, finden sich durchschnittlich 27 isolierte (2×1) -rekonstruierte Domänenstreifen innerhalb des kohärent streuenden Bereiches des SPA-LEEDs (Transferweite) von 1000 Å. Streuen diese isolierten Domänen alle *in Phase*, so können diese isolierten Domänen auch als zusammenhängende Domänen aufgefasst werden, die aufgrund der limitierten Domänengröße von 27 Einheitszellen die Überstrukturreflexe in $[110]$ -Richtung um 10 %BZ verbreitern. Durch die statistische Verteilung der Domänenabstände der einzelnen, isolierten, lokal (2×1) -rekonstruierten *missing rows* entstehen an der Oberfläche aber auch Translationsdomänen, die eine Anti-Phasenbeziehung besitzen. Diese Anti-Phasenbeziehung elongiert die Überstrukturreflexe in der $[110]$ -Richtung zusätzlich. Das Modell von Lyman et al. kann so die experimentell vermessene Verbreiterung der Überstrukturprofile von 30 %BZ erklären. Die schmale Profilform von ca. 5 %BZ der (2×1) -Überstrukturreflexe längs der $[\bar{1}10]$ -Richtung ist durch die langreichweitige Ordnung der Überstruktur innerhalb der *missing row* gewährleistet. Das Struktur-Modell von Lyman et al. erklärt somit die langreichweitige Ordnung der (2×1) -Rekonstruktion in der $[\bar{1}10]$ -Richtung und die Störung der Überstruktur in der $[110]$ -Richtung, die in dem Beugungsbild 3.4(a) durch die streifige (2×1) -Überstruktur angezeigt wird.

Das Struktur-Modell von Takeuchi [Takeuchi99] wird ebenfalls durch eine *missing row*-Struktur aufgebaut. Die Ge-Dimere liegen aber längs der *missing row* und können deshalb das Verbreiterungsverhalten der Überstrukturreflexe der Te/Ge(001) Oberfläche nicht erklären: Die Einheitszelle der Überstruktur wird in diesem Modell in der $[\bar{1}10]$ -Richtung durch die Dimerbildung innerhalb der *missing row* und in der $[110]$ -Richtung – wie im Modell von Lyman et al. – durch den statistisch verteilten Abstand der *missing rows* bestimmt. Es sind deshalb zwei Fälle zu unterscheiden. (a) Ist der mittlere *missing row*-Abstand kleiner als die Transferweite des SPA-LEED Instruments (siehe Lyman-Modell), wird die Einheitszelle der Überstruktur in der $[110]$ -Richtung durch die Breite der *missing row* und in der $[\bar{1}10]$ -Richtung durch die Dimerisierung innerhalb der *missing row* verdoppelt. Es bildet sich an der Oberfläche eine (2×2) -Überstruktur aus, die aber in den Beugungsaufnahmen nicht zu beobachten ist (siehe Abb. 3.4(a)(a)). (b) Ist der mittlere *missing row*-Abstand größer als die Transferweite, wird die Überstruktur nur durch die Dimer-Bildung innerhalb der *missing row* erzeugt. Aufgrund der geringen Domänenbreiten der (1×2) -Überstruktur in der $[110]$ -Richtung sollten die Überstrukturreflexe in dieser Richtung stark verbreitert sein. Wie jedoch an den (1×2) -

Überstrukturreflexen $(0, \pm 0.5)$ im experimentellen Beugungsbild 3.4(a) zu erkennen ist, sind diese Beugungsreflexe nicht in der $[110]$ - sondern in der $[\bar{1}10]$ -Richtung elongiert. Das *missing row*-Modell von Takeuchi kann deshalb die beobachteten Überstruktur-Verbreiterungen nicht erklären und ist abzulehnen.

Im dritten Strukturmodell (Abb. 3.2(c)) lassen sich sowohl die Verbreiterungen der (1×2) -Überstruktur längs der $[\bar{1}10]$ -Richtung als auch die langreichweitige Ordnung längs der $[110]$ -Richtung erklären. Werden in $[\bar{1}10]$ benachbarte Te-Reihen der Zick-Zack-Struktur in die gleiche Richtung ausgelenkt, wird der Grad der Ordnung der Zick-Zack-Struktur und somit die (1×2) -Überstruktur gestört. Tritt eine solche Störung durchschnittlich jede 4. Einheitslänge auf, werden die (1×2) -Überstrukturreflexe um $30\%BZ$ in der $[\bar{1}10]$ -Richtung verbreitert. Die langreichweitige Ordnung in der $[110]$ -Richtung ist hiervon nicht betroffen, da der Te-Te Abstand innerhalb einer Te-Reihe längs der $[110]$ -Richtung identisch bleibt. Die Verbreiterungen der Überstrukturreflexe können somit durch das Zick-Zack-Modell erklärt werden. Für die Te/Si(001) Oberfläche konnten Sen et al. [Sen01] aber mit ab-initio Berechnungen zeigen, dass die Korrelation der Auslenkungen benachbarter Te-Reihen so gering ist, dass im Beugungsbild keine (1×2) -Überstruktur zu erwarten ist. Überträgt man diese Untersuchungen auf die Te/Ge(001) Oberfläche, so scheidet auch dieses Zick-Zack-Modell als Struktur-Modell für die 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche aus.

Über die Entstehung der inkommensurablen Positionen der halbzahligen Beugungsreflexe kann nur spekuliert werden. Inkommensurable Domänengrenzen, wie sie z.B. auf der (2×1) -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche nachgewiesen werden konnten (siehe Kapitel 5), können prinzipiell dafür sorgen, dass eine Reflexverschiebung in Abhängigkeit von k_{\perp} auftritt. Wegen der ausgeprägten Intensitätsminima der Überstrukturreflexe in Abhängigkeit von k_{\perp} lässt sich aber eine zu erwartende oszillierende Variation der Überstrukturreflex-Positionen nicht verifizieren.

Auf Grund der SPA-LEED Messungen kann nur das *missing row*-Modell von Takeuchi abgelehnt werden. Die verbleibenden Struktur-Modelle (a) und (c) erklären beide die Verbreiterungen der Überstrukturprofile der Te/Ge(001) Oberfläche. Ab-initio Berechnungen für die Te/Si(001) Oberfläche zeigen jedoch, dass das Zick-Zack-Modell keine (2×1) -Überstrukturreflexe ausbildet. Wie weiterhin in den nächsten Abschnitten zu sehen ist, kann aufbauend auf dem *missing row*-Modell von Lyman et al. die geometrische Struktur der Te/Ge(001) Oberfläche während der Te-Desorption schlüssig beschrieben werden. Es ist deshalb davon auszugehen, dass das *missing row*-Modell von Lyman et al. die geometrische Struktur der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche korrekt beschreibt.

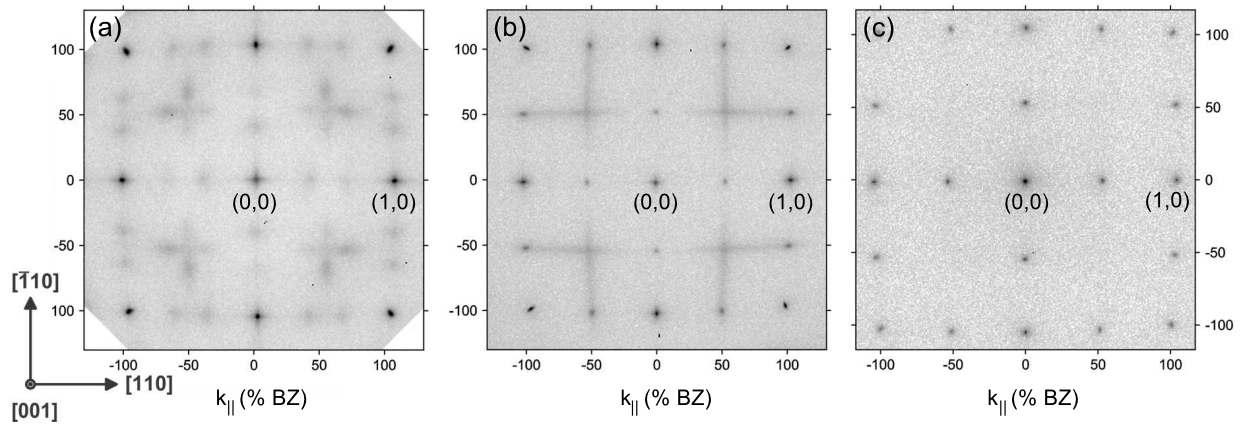


Abb. 3.5: Rekonstruktion der Te/Ge(001) Oberfläche bei Raumtemperatur nach dem Ausheilen bei einer Substrattemperatur von (a) 360 °C, (b) 440 °C und (c) 450 °C. (Elektronenenergie 56 eV). Wie deutlich am Beugungsbild (b) zu erkennen ist, sind die zweidimensionalen Beugungsbilder aufgrund des Oktupol-Ablenkfeldes des SPA-LEEDs tonnenartig verzerrt.

3.2.2 Struktur der Te/Ge(001) Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei Ausheiltemperaturen über 340 °C bildet sich an der Te/Ge(001) Oberfläche eine regelmäßiges Streifengitter aus, das aus (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen besteht. Anhand der nachfolgenden SPA-LEED Untersuchungen wird dessen Entstehung und temperaturabhängiges Verhalten untersucht. Die hierfür genutzten Beugungsuntersuchungen wurden erstens bei Raumtemperatur an verschiedenen 1 ML Te/Ge(001) Oberflächen, die jeweils bei 360 °C, 440 °C und 450 °C für 30 min ausgeheilt wurden, und zweitens direkt während des Ausheilens in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt.

In Abb. 3.5 (a) ist das Beugungsbild einer Te/Ge(001) Oberfläche zu finden, die bei einer Substrattemperatur von 360 °C präpariert wurde. Anders als beim Beugungsbild der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche, das sich aus einer streifigen (2×1) -Überstruktur (siehe Abb. 3.4(a)) zusammensetzt, ist hier eine $(2 \times 1)/c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion zu erkennen, die in zwei 90° Rotationsdomänen auftritt. Die Überstrukturreflexe dieser Mischrekonstruktion sind in zwei Komponenten aufgespalten. Aus diesem Grund sind im zweidimensionalen Beugungsbild Reflexe an den Positionen $(\pm \frac{1}{2} \pm 0.14, 0)$, $(0, \pm \frac{1}{2} \pm 0.14)$ und $(\pm \frac{1}{2} \pm 0.14, \pm \frac{1}{2} \pm 0.14)$ zu finden. In Abb. 3.6(a) sind die Linienprofile der aufgespaltenen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ - und $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexe miteinander verglichen. In dem Linienprofil durch den $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflex prägen sich neben einem schwachen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Reflex zwei verschieden intensive Nebenreflexe aus. Wie die Nebenreflexe, die sich um die Position des (2×1) -Überstrukturreflexes ausbilden, besitzen sie einen Abstand von 14 %BZ zur eigentlichen Überstrukturreflexposition und treten unabhängig von k_{\perp} auf (siehe Abb. 3.6(b)):

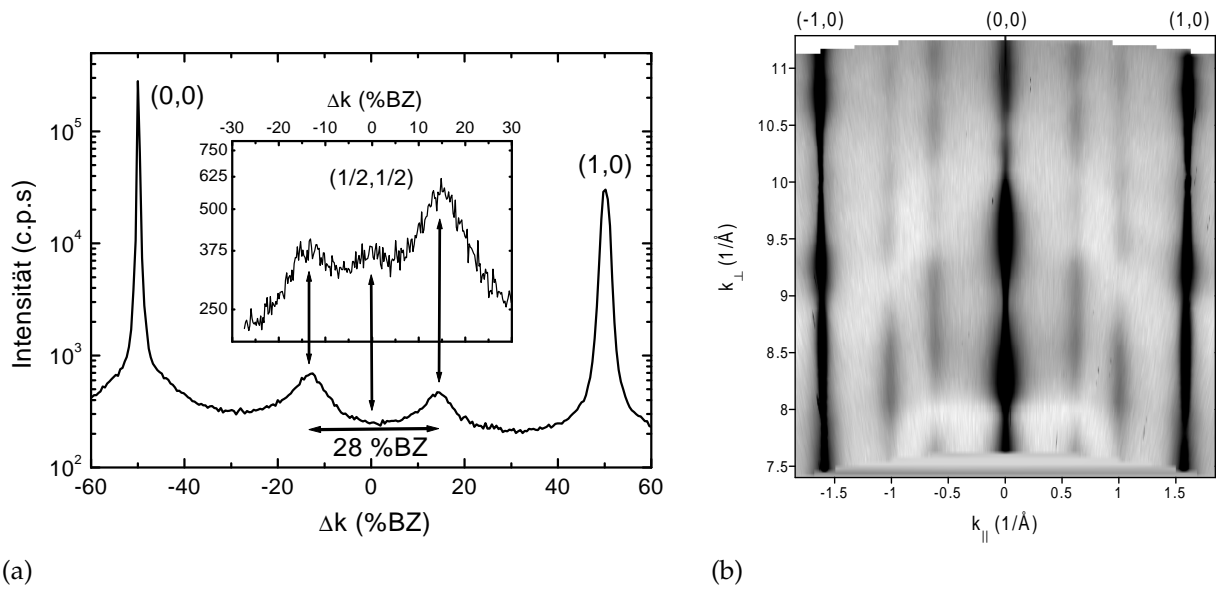


Abb. 3.6: (a): Linienprofile durch die $(\frac{1}{2}, 0)$ - und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Überstrukturreflexe längs der $[110]$ -Richtung, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 70.1 eV. (b) Reziproke Gitterkarte: k_{\perp} -abhängiges Verhalten der Aufspaltung des $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexes längs der $[110]$ -Richtung.

Zwar variiert die Nebenreflex-Intensität in Abhängigkeit von k_{\perp} , die Aufspaltung ist aber für alle k_{\perp} zu erkennen und ihr Betrag ist konstant 28 %BZ. Die Nebenreflexe werden deshalb nicht durch die Stufen, sondern durch die Domänenstruktur der Te/Ge(001) Oberfläche verursacht.

In Abbildung 3.5(b) ist das Beugungsbild einer Oberfläche nach dem Ausheilen bei einer Substrattemperatur von 440 °C zu sehen. Die Reflexaufspaltung des Beugungsmusters der bei 360 °C ausgeheilten Oberfläche verschwindet. Stattdessen bilden sich wohldefinierte (2×1) - und streifige $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe aus. Diese Rekonstruktionen liegen wiederum in zwei 90° Rotationsdomänen vor. Auffällig ist die Intensitätsverteilung innerhalb der streifigen $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe. Sie folgt der Intensitätsverteilung der aufgespaltenen $c(2 \times 2)$ -Reflexe, der bei 360 °C präparierten Oberfläche (siehe Abbildung 3.5(a)). Beim Ausheilen der Te/Ge(001) Oberfläche bei 450 °C verschwinden die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Bereiche der Te/Ge(001) Oberfläche, und es stellt sich eine (2×1) -Rekonstruktion ein, die analog zur unbedeckten Ge(001) Oberfläche wohldefinierte isotrope Beugungsreflexe besitzt (siehe Abb. 3.5(c)).

In Abhängigkeit von der Temperatur vollzieht die Überstruktur der Te/Ge(001) Oberfläche einen Phasenübergang. Dieses temperaturabhängige Verhalten der (2×1) -Überstruktur ist für den Temperaturbereich von 310 °C bis 450 °C in Abbildung 3.7(a) dargestellt. In diesem Temperatur-Diagramm sind Linienprofile zusammengefasst, die den Spekularreflex, den Hauptreflex erster Ordnung und den $(\frac{1}{2}, 0)$ -Überstrukturreflex beinhalten. Aufgenommen wurden diese Linienprofile bei einer Elektronenenergie von 66 eV. Wegen des Anwachsens des diffusen Untergrundes zu höheren Temperaturen

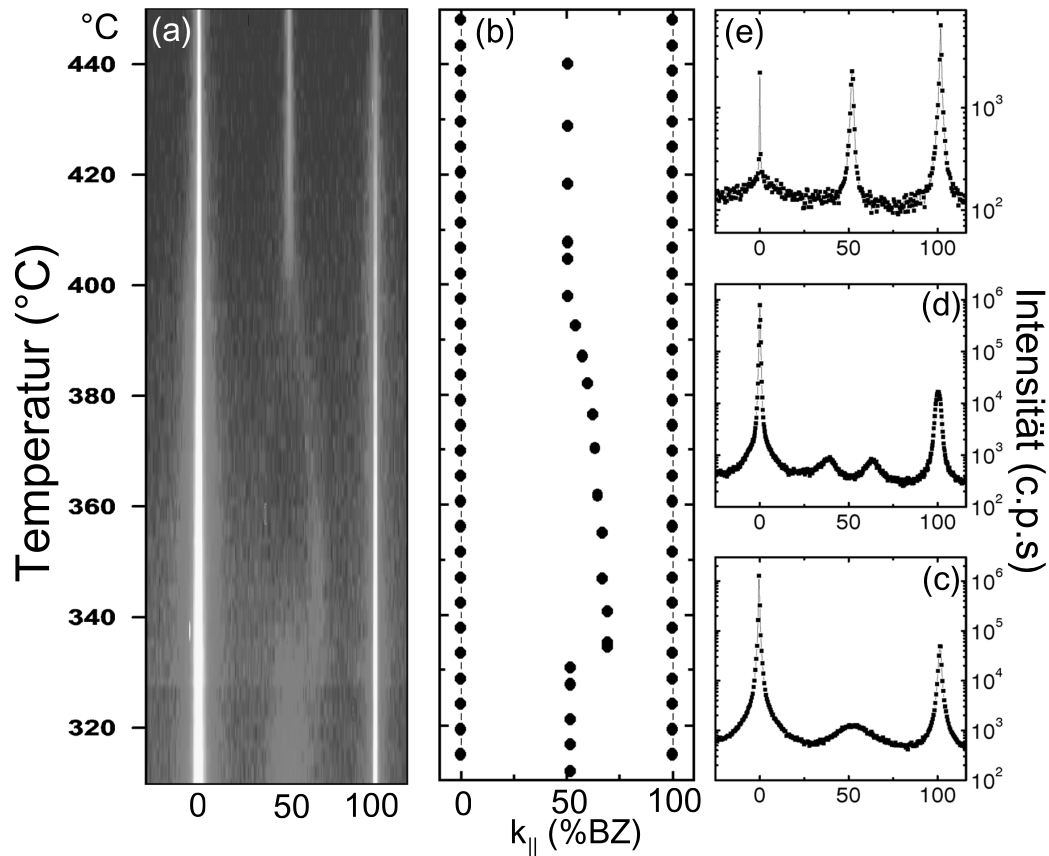


Abb. 3.7: (a) Reziproke Gitterkarte, bestehend aus Linienprofilen, die in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Elektronenenergie von 66 eV aufgenommen wurden. Neben dem Spekularreflex und dem Reflex erster Ordnung ist das temperaturabhängige Verhalten der (2×1) -Überstruktur zu sehen. Wegen der hohen Substrattemperatur sind die Überstrukturreflexe mit einem diffusen Untergrund überlagert und nur schwach ausgeprägt. (b) Positionen der im Diagramm (a) vorhandenen Reflexe. (c)-(e) Linienprofile, die nach den entsprechenden Ausheilschritten von (c) 280 °C, (d) 360 °C und (e) 420 °C bei Raumtemperatur und einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen wurden.

sind die Überstrukturreflexe nur schwach ausgebildet. Daher werden die Positionen der Reflexe aus (a) einerseits in Abb. 3.7(b) nochmals dargestellt und andererseits in Abb. 3.7(c)-(e) mit Linienprofilen verglichen, die nach den entsprechenden Ausheiltemperaturen von 280 °C, 360 °C und 420 °C bei Raumtemperatur und einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen wurden. Bei Temperaturen bis zu 340 °C verändern sich die Linienprofile gegenüber der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche nicht (Abb. 3.7(a)). Der $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflex verbreitert stark längs der [110]-Richtung (vergleiche hierzu Abb. 3.7(c)). Ab 340 °C spaltet der $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflex auf. Im Temperdiagramm tritt nun ein Nebenreflex an der Position $(\frac{1}{2} + 19\%BZ, 0)$ auf. Der Nebenreflex an der Position $(\frac{1}{2} - 19\%BZ, 0)$ kann wegen des hohen diffusen Untergrundes bei diesen Substrattemperaturen und seiner geringen Streuintensität bei 66 eV ($k_{\perp} = 7.91 \text{ 1/\AA}$) nicht aufgelöst werden (siehe hierzu auch Abb. 3.6(b)). Bei Raumtemperatur und einer Elektronenenergie von 70 eV ($k_{\perp} = 8.55 \text{ 1/\AA}$) sind entsprechend zwei ausgeprägte Nebenreflexe in dem Linienprofil 3.7(d) zu erkennen. Zu höheren Substrattemperaturen verkleinert sich die Aufspaltung und nimmt bei 360 °C einen Betrag von 28 %BZ an. Die Größe der Aufspaltung ist identisch zu den bei Raumtemperatur gemessenen Aufspaltungen (siehe Abb. 3.5(a) und 3.6(a)). Ab 400 °C schließlich existiert kein Nebenreflex mehr. In den Linienprofilen ist ausschließlich der Überstrukturreflex $(\frac{1}{2}, 0)$ zu erkennen. Er gewinnt mit zunehmender Temperatur an Intensität und bildet eine auch in der [110]-Richtung schmale (2×1) -Überstruktur (siehe Abb. 3.7(e)).

In Anlehnung an die O/Cu(110)- (2×1) Oberfläche [Zeppenfeld94, Pflanz94, Kern91] lässt sich ein temperaturabhängiges Strukturmodell entwickeln, das die Entstehung und die temperaturabhängige Entwicklung der Überstrukturreflexe auf ein Domänen-gitter an der Te/Ge(001) Oberfläche zurückführt. Die O/Cu(110)- (2×1) Oberfläche wird ähnlich wie die Te/Ge(001)- (2×1) durch eine *missing row*-Struktur aufgebaut. Die (2×1) -rekonstruierten, Sauerstoff-bedeckten Domänen sind hierbei getrennt durch unbedeckte Cu(110) Oberflächenanteile [Kern91, Pflanz94]. Durch eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den (2×1) -Domänenstreifen bildet sich an der Oberfläche ein Streifengitter aus, dessen Gitterkonstante von der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche abhängig ist [Zeppenfeld94, Pflanz94, Kern91]. Überträgt man dies auf die Te/Ge(001) Oberfläche, so lässt sich folgendes temperaturabhängiges Struktur-Modell aufstellen (siehe Abb. 3.8).

Wie im vorangegangenen Abschnitt 3.2.1 gezeigt wurde, kann die Oberfläche der 1 ML Te/Ge(001) Typ A durch das *missing row*-Modell von Lyman et al. [Lyman99] beschrieben werden. Die Oberfläche entwickelt wie die O/Cu(110)- (2×1) Oberfläche ein Streifengitter, dessen Streifen jedoch aus Te-bedeckten (1×1) -rekonstruierten und Te-unbedeckten lokal (2×1) -rekonstruierten Domänen bestehen (siehe 3.8(a)). Bei den niedrigen Adsorptionstemperaturen der Präparation Typ A ist die Diffusion an der Oberfläche so gering, dass die langreichweitige Wechselwirkung, die zwischen den Streifen einer solchen Oberflächenstruktur auftritt [Zeppenfeld94], nicht zur Ordnung des Strei-

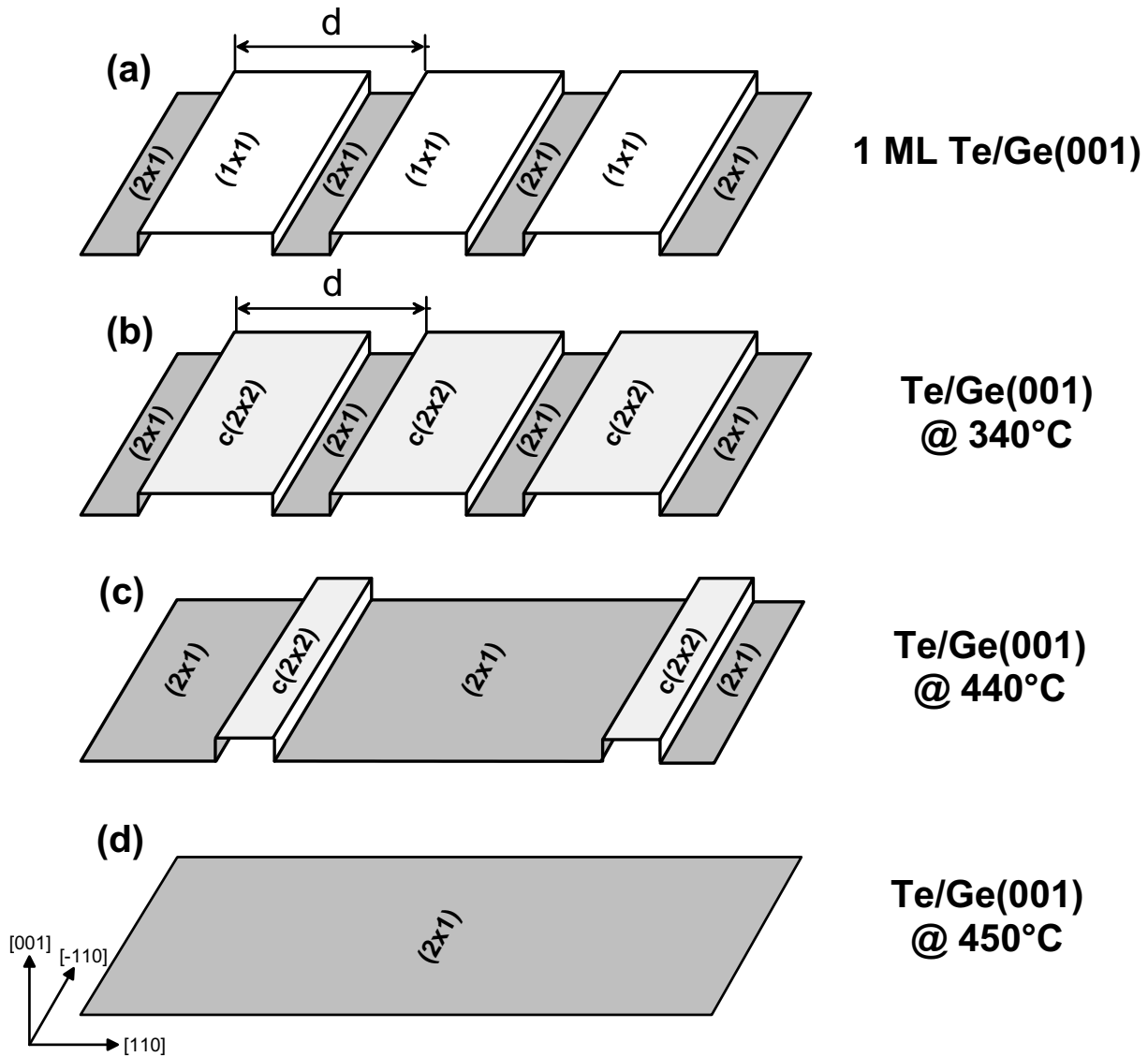


Abb. 3.8: Schema der Veränderung der Struktur der Te/Ge(001) Oberfläche in Abhängigkeit von der Substrattemperatur: (a) An der Oberfläche bildet sich ein unkorreliertes Streifenmuster mit einem mittlerem Domänenabstand von 7 Einheitslängen längs der [110]-Richtung aus. (b) Die Te-bedeckten Domänenstreifen bilden eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur, und die Te-Bedeckung der Oberfläche geht auf 0.6 ± 0.1 ML zurück [Lyman99]. Durch die erhöhte Diffusion kann die langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Streifendomänen [Zeppenfeld94] ein korreliertes Streifengitter ausbilden. Die Gitterkonstante d des Streifenmusters ist bedeckungsabhängig. (c) Die Korrelation des Streifengitters ist zusammengebrochen. Die Oberfläche besteht aus schmalen $c(2 \times 2)$ -Domänenstreifen und großen zusammenhängenden Ge(001)- (2×1) Domänen. (d) Die Ge(001) Oberfläche ist komplett restauriert [Takeuchi99, Lyman99].

fengitters führt². Das Beugungsbild der 1 ML Te/Ge(001) setzt sich deshalb, wie bereits im Abschnitt 3.2.1 diskutiert, aus einer streifigen (2×1)- und einer (1×1)-Rekonstruktion zusammen.

Ab einer Substrattemperatur von etwa $340\text{ }^\circ\text{C}$ wird diese kinetische Limitierung aufgehoben. Durch die Desorption von Tellur (siehe Lyman et al. [Lyman99]) gehen die Te-bedeckten (1×1)-rekonstruierten Domänenstreifen in $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Domänenstreifen über, die weiterhin mit den Te-unbedeckten, (2×1)-rekonstruierten Ge(001) Oberflächenanteilen koexistieren. Wegen der erhöhten Mobilität an der Oberfläche führt bei diesen höheren Temperaturen die langreichweitige Wechselwirkung zwischen den einzelnen Domänen zur Ordnung des Streifengitters (siehe Abb. 3.8(b)). Vergleichbar mit den Beugungseffekten am optischen Gitter, spalten deshalb ab $340\text{ }^\circ\text{C}$ die Überstrukturreflexe auf [Kern91]. Der Abstand der Nebenreflexe zur ursprünglichen Überstrukturposition beschreibt den bevorzugten Abstand d zwischen gleichrekonstruierten Domänenstreifen, der der Gitterkonstante des Streifengitters entspricht. Im Gegensatz zur stufeninduzierten Nebenreflexbildung wird dieses Gitter durch den lateralen Abstand der Domänen definiert. Die Aufspaltung der Überstrukturreflexe ist deshalb unabhängig von k_\perp (siehe Abb. 3.5, 3.6(a), 3.6(b)). Die Größe der Aufspaltung von 28 %BZ bei $360\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt eine bevorzugte Gitterkonstante d von 7 Einheitslängen an, die dem mittleren *missing row*-Abstand auf der Te/Si(001) Oberfläche gleicht [Yoshikawa94].

Im Temperaturbereich von $360\text{ }^\circ\text{C}$ bis $400\text{ }^\circ\text{C}$ verkleinert sich die Aufspaltung kontinuierlich, bis sich schließlich ein unaufgespaltener $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflex ausbildet. Diese Veränderung der Gitterkonstante d des Streifengitters wird durch die Te-Desorption verursacht: Die Breite der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen nimmt ab, und die mittlere Te-Bedeckung der Oberfläche sinkt. Wie an der O/Cu(110)-(2×1) Oberfläche vergrößert sich die Gitterkonstante d des Streifengitters in Abhängigkeit von der Adsorbat-Bedeckung [Zeppenfeld94], bis sich schließlich ab $440\text{ }^\circ\text{C}$ die langreichweitige Ordnung des Streifengitters auflöst und schmale isolierte, $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Domänen an der Oberfläche verbleiben (siehe Abb. 3.8(c)). Da nun an der Oberfläche kein Streifengitter mehr vorliegt, tritt auch keine Aufspaltung der Überstrukturreflexe auf. Die $c(2 \times 2)$ -Reflexe des Beugungsbildes 3.5(b) sind aufgrund der geringen Domänenbreiten und der 90° -Rotationsdomänen längs der $[\bar{1}10]$ - und $[110]$ -Richtung streifig elongiert. Die Intensitätsverteilung innerhalb der streifigen $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe entspricht der der aufgespaltenen $c(2 \times 2)$ -Reflexe (vergleiche Abb. 3.5(a) und (b)). Dies beweist, dass die geometrische Struktur und die Phasenlagen der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen, die diese Intensitätsverteilung bestimmen, zueinander gleich geblieben sind, und dass sich während des Desorptionsprozesses zwischen $360\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$ nur die $c(2 \times 2)$ -Domänenform geändert hat. Die (2×1)-Überstruktur, die durch die zusammenhängenden Ge(001) Oberflächen gebildet wird, ist wohldefiniert, und die Profilformen der (2×1)-Überstrukturreflexe sind entsprechend nicht mehr durch die zugehörigen Domänenbreiten limitiert. Bei höheren Substrattemperaturen tritt nun eine vollständige

² Ähnliche kinetische Limitierungen wurden beim O/Cu(110)-(2×1) System nachgewiesen. [Kern91]

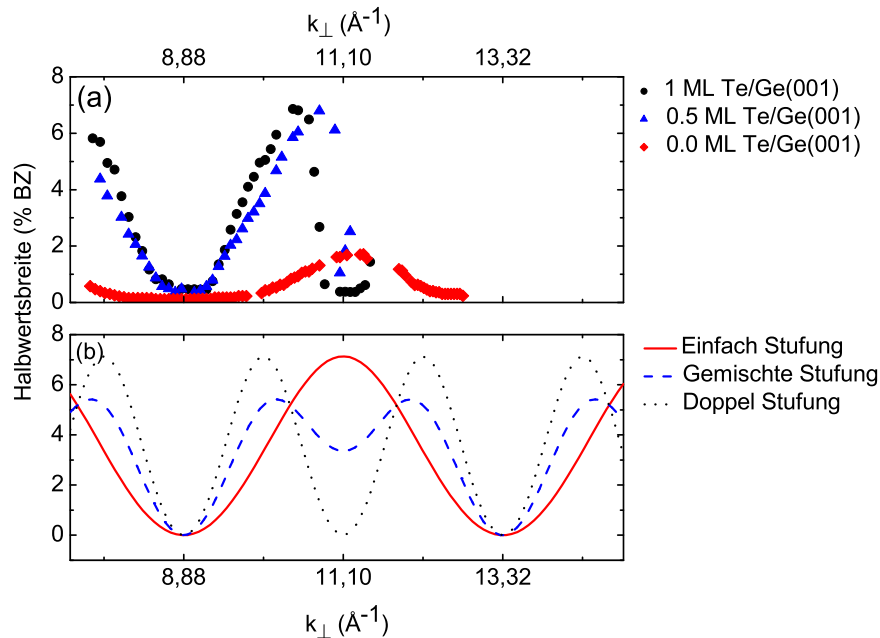


Abb. 3.9: Vergleich der Halbwertsbreiten des Spekularreflexes längs der $[110]$ -Richtung: (a) Breitenoszillation der 1 ML Te/Ge(001) (●), der Te/Ge(001) Oberfläche nach dem Ausheilen bei 360 °C (▲) und der Ge(001) Oberfläche nach dem Ausheilen bei 450 °C (◆). (b) Theoretisch berechnete Halbwertsbreiten-Oszillationen für einfach (rot), gemischt (blau) und doppel gestufte (schwarz) Ge(001) Oberflächen [Lu82]. Auf der gemischt gestuften Oberfläche treten beide Stufenhöhen gleichberechtigt auf.

Desorption des Te von der Ge(001) Oberfläche auf [Lyman99], die Ge(001) Oberfläche wird *restauriert* [Takeuchi99]. Das Beugungsbild einer (2×1) -rekonstruierten Ge(001) Oberfläche stellt sich ein (siehe Abb. 3.5(c) und 3.8(d)).

Wie dargelegt wurde, können die beobachteten Beugungserscheinungen der Te/Ge(001) Oberfläche durch die Bildung eines Streifengitters erklärt werden. Für die 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche ist es noch ungeordnet (kinetisch limitiert), zu höheren Substrattemperaturen hin bildet sich jedoch eine geordnete Abfolge von Te-bedeckten und unbedeckten Streifen. Die Te-Desorption erzeugt eine Rekonstruktionsänderung der Te-bedeckten Streifen und modifiziert bei zunehmender Te-Desorption die Gitterkonstante d des Streifengitters der Oberfläche, bis schließlich das gesamte Te von der Ge(001) Oberfläche desorbiert, das Streifengitter aufgelöst und die Ge(001) Oberfläche *restauriert* ist. Der nächste Abschnitt erläutert, welche Auswirkungen die Te-Adsorption und Desorption auf die Stufenhöhen der Oberfläche haben.

3.2.3 Adsorbat-induzierte Änderung der Stufenhöhen

Die nominell unverkippte Si(001) und Ge(001) Oberfläche bildet mittels Dimeren eine (2×1) -Rekonstruktion, die in zwei 90° -Rotationsdomänen auftritt [Rossmann92]. Längs der Dimer-Reihen werden diese Oberflächen komprimiert und senkrecht dazu gedehnt, so dass sich für die verschiedenen Richtungen der Ge(001) Oberfläche eine Verspannungsanisotropie von $80 \pm 30 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ [Middel02] einstellt. Durch das abwechselnde Auftreten von (2×1) - und (1×2) -rekonstruierten Domänen, die durch Einfachstufen getrennt sind, wird diese Dimer-induzierte Verspannung der Oberfläche kompensiert und die Verspannungsenergie der Gesamtoberfläche minimiert [Alerhand90]. Das Flächenverhältnis der beiden Rotationsdomänen an der Oberfläche ist gleich, kann aber durch eine extern angelegte Spannung beeinflusst werden [Men88]. Auch bei extern angelegter Spannung ist die Oberfläche weiterhin einfach gestuft [Packard90, Swartzentruber90]. Anderes verhält sich die vicinale Si(001) und Ge(001) Oberfläche. In Abhängigkeit vom Verkippungswinkel werden vermehrt Doppelstufen an der Oberfläche eingebaut. Stufenenergie und Verspannungsenergie konkurrieren nun miteinander. Ab einem kritischen Winkel von $\approx 2^\circ$ wird der Einfluss der Stufenenergie so groß, dass die Oberfläche auf eine Kompensation der Verspannung durch Rotationsdomänen verzichtet und benachbarte Domänen ausschließlich durch Doppelstufen getrennt sind. Die Dimere richten sich dabei parallel zu den Stufenkanten aus [Alerhand90]. Auch Adsorbate verspannen die Oberfläche [Meade89]. An der Te/Ge(001) Oberfläche wird diese Verspannung unter anderem dadurch abgebaut, dass die Tellur-Atome der (1×1) -rekonstruierten Domänen in die *missing rows* relaxieren (siehe Abb. 3.2(a)). Wie in diesem Abschnitt gezeigt wird, führt diese Adsorbat-induzierte Verspannung aber auch zur Ausbildung von Doppelstufen an der Oberfläche.

Die Te/Ge(001) Oberfläche setzt sich wie die Ge(001)- (2×1) Oberfläche aus 90° -Rotationsdomänen zusammen. Die zweidimensionalen Beugungsbilder 3.4(a) und 3.5 weisen deshalb eine Vierfach-Symmetrie auf. Die Intensitäten der (2×1) - und (1×2) -Überstrukturreflexe sind aber nicht unterschiedlich. Die durch das Adsorbat eingebrachte Verspannung der Oberfläche führt somit nicht zu einer unterschiedlichen Ausprägung der Rotationsdomänen, wie sie vorher erwähnt durch externe Verspannung an den Si(001) bzw. Ge(001) Oberflächen erzeugt werden kann. Aus diesem gleichberechtigten Auftreten der 90° -Rotationsdomänen kann aber nicht auf die Stufenhöhen an der Oberfläche geschlossen werden, denn auch auf doppelt gestuften Ge(001) Oberflächen existieren aufgrund von Kristallfehlern makroskopisch getrennt Rotationsdomänen. Wie in Kapitel 2 näher erläutert ist, müssen die Breitenoszillationen eines Hauptstrukturreflexes analysiert werden, um die Stufenhöhen, die an der Oberfläche vorkommen, zu bestimmen.

In Abbildung 3.9(b) sind die Halbwertsbreiten des Spekularreflexes in Abhängigkeit von k_\perp für eine einfach, gemischt und doppelt gestufte Oberfläche mit kinematischer Beugungstheorie berechnet [Lu82] (siehe hierzu auch Kapitel 2): Während bei

einer einfach gestuften Oberfläche mit einer Stufenhöhe t von einem viertel der Germanium Festkörper-Gitterkonstante ($t = a_{Ge}/4$) die Verbreiterung der Hauptreflexe eine Periodenlänge von 4.44 1/\AA aufweist, ist die Periodenlänge für eine doppelt gestufte Ge(001) Oberfläche ($t = a_{Ge}/2$) halb so groß (2.22 1/\AA). Treten Doppel- bzw. Einfachstufen gleichzeitig an der Oberfläche auf, überlagern sich die Breitenoszillationen der doppelt bzw. einfach gestuften Oberfläche. Die In-Phasenbedingung der doppelt gestuften Oberfläche bestimmt weiterhin die Minima der Spekularreflexverbreiterungen (k_{\perp} ist 8.88 , 11.10 oder 13.32 1/\AA). Die Maxima der Spekularreflexverbreiterungen liegen aber in Abhängigkeit vom Verhältnis der Einfach- und Doppelstufendichte zwischen den Gegen-Phasenpositionen der einfach und doppelt gestuften Oberfläche. Bei gleicher Einfach- bzw. Doppelstufendichte befinden sie sich an den Positionen $k_{\perp}=10.1 \text{ 1/\AA}$ und $k_{\perp}=12.04 \text{ 1/\AA}$. Bei $k_{\perp}=11.10 \text{ 1/\AA}$ fallen die In-Phasenbedingung der doppelt gestuften und die Gegen-Phasenbedingung der einfach gestuften Oberfläche zusammen. Entsprechend stellt sich für dieses k_{\perp} an der gemischt gestuften Oberfläche ein Minimum der Halbwertsbreite des Spekularreflexes ein, dessen Ausprägung sich aber von denen bei $k_{\perp}=8.88$ und 13.32 1/\AA unterscheidet.

Ein Vergleich der theoretisch berechneten und experimentell vermessenen Halbwertsbreiten des Spekularreflexes (siehe Abb. 3.9) zeigt, dass die 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche (●) und die Te/Ge(001) (▲), die bei einer Substrattemperatur von $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgeheilt wurde, Doppelstufen ausbilden. Die *restaurierte* Ge(001) Oberfläche (◆), die bei einer Substrattemperatur von $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgeheilt wurde und bei der das Te vollständig desorbiert ist, ist hingegen wie die ursprüngliche Ge(001) Oberfläche einfach gestuft. Die periodische Verbreiterung des Spekularreflexes der 1 ML Te/Ge(001) Oberfläche lässt minimale Verbreiterungen bei $k_{\perp}=8.88 \text{ 1/\AA}$ und $k_{\perp}=11.1 \text{ 1/\AA}$ und eine maximale Verbreiterung bei $k_{\perp}=10.4 \text{ 1/\AA}$ erkennen. Die Position der In-Phasenbedingungen folgt somit einer Periodizität von 2.22 1/\AA , die Gegen-Phasenbedingung ist jedoch zur Gegen-Phasenbedingung der einfach gestuften Ge(001) Oberfläche hin verschoben. An der Oberfläche bildet sich deshalb eine Mischung aus Einfach- und Doppelstufen aus. Wird die Oberfläche bei einer Temperatur von $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgeheilt, verringert sich der Einfluss der Doppelstufen. Bei $k_{\perp}=8.88 \text{ 1/\AA}$ ist weiterhin eine In-Phasenbedingung für Einfach- und Doppelstufen ausgebildet. Das Maximum der Verbreiterung bei $k_{\perp}=10.75 \text{ 1/\AA}$ ist jedoch stärker zu der Gegen-Phasenbedingung der einfach gestuften Ge(001) Oberfläche hin verschoben. Nach dem Ausheilen bei $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bildet sich die *restaurierte* Ge(001) Oberfläche. Die Verbreiterung hat nun eine Periodizität von 4.44 1/\AA . Doppelstufen haben keinen Einfluss mehr auf die Profilbreiten des Spekularreflexes.

Somit ist nachgewiesen, dass die adsorbat-induzierte Verspannung der Te-Monolage zur Doppel-Stufenbildung an der Oberfläche führt. In Abhängigkeit von der Te-Bedeckung vermindert sich der Anteil der Doppelstufen, und es *restauriert* sich bei der vollständigen Te-Desorption die einfach gestufte unbedeckte Ge(001) Oberfläche. Im Gegensatz zur adsorbat-induzierten Facettierung der Ge(001) Oberfläche, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird, ist die adsorbat-induzierte Doppel-Stufenbildung der Te/Ge(001) Oberfläche reversibel.

3.2.4 Adsorbat-induzierte Veränderung der thermodynamischen Gleichgewichtsgestalt der Te/Ge(001) Oberfläche

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche können sich bei Adsorption einer Monolage Fremdatome drastisch ändern [Meade89, HornvonHoegen96]. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, können sie z.B. eine reversible Änderung der Stufenverteilung der Oberfläche hervorrufen. Durch die Erhöhung der Oberflächenenergie ist es bei ausreichend vorhandener Diffusion sogar möglich, dass Teile der Oberfläche eine andere energetisch günstigere Orientierung ausbilden. Es entstehen so neben der unverkippten Oberfläche facetiierte Bereiche [Seehofer96b, HornvonHoegen96], und die thermodynamische Gleichgewichtsgestalt der Oberfläche (*equilibrium shape of surface*) ändert sich. Bei höheren Substrattemperaturen tritt dies auch auf der Te/Ge(001) Oberfläche während der Te-Adsorption auf.

Während der Tellur-Adsorption bei einer Substrattemperatur von 380 °C (dies entspricht der Präparation Te/Ge(001) TYP B) entwickelt sich im RHEED-Beugungsbild längs der [110]-Richtung eine weitere geneigte Ewaldstange. Sie schließt mit der Normalen der Ge(001) Oberfläche einen Winkel von 26° ein [Reuss00]. Um diesen Facettierungsprozess besser zu verstehen, wurde analog zum vorhergehenden Abschnitt die Te/Ge(001) Oberfläche Typ B nach der Te-Adsorption bei 280 °C, 350 °C und 450 °C ausgeheilt und anschließend bei Raumtemperatur untersucht. In den reziproken Gitterkarten 3.10(a)-(c), die an diesen Oberflächen aufgenommen wurden, treten in der [110]-Richtung geneigte Ewaldstangen auf. Am ausgeprägtesten sind diese Facettenstangen nach dem Ausheilen bei einer Substrattemperatur von 450 °C. Aus diesem Grund wird im Weiteren zuerst anhand der bei 450 °C ausgeheilten Te/Ge(001) Oberfläche Typ B die Art der Facette ermittelt, die durch die Te-Adsorption bei 380 °C entsteht, und anschließend das temperaturabhängige Verhalten der Facettierung diskutiert.

Die reziproke Gitterkarte 3.10(c) zeigt das typische Beugungsbild einer facetiierten Oberfläche. Neben den Ewaldstangen der restaurierten Ge(001)-(2×1) Oberfläche existieren für alle Werte von k_{\perp} zwei Sätze von Facettenstangen einheitlicher Neigung, die durch Bragg-Reflexe des Ge-Kristalls laufen. Eine Stufenbündelung an der Oberfläche, die geneigte Ewaldstangen nur in Umgebung der In-Phasenbedingung bildet, ist somit auszuschließen. Ähnlich zu den RHEED-Messungen sind die Facettenstangen gegenüber der (001)-Richtung um einen Winkel von $\pm 25^{\circ}$ geneigt. Aus dieser Neigung heraus lassen sich diese Facetten bereits den komplementären Ge(113) und Ge($\bar{1}\bar{1}3$) Oberflächen zuordnen, die eine Neigung von $\pm 25.24^{\circ}$ aufweisen (siehe Abb. 3.11(a)). Der Abstand der Facettenstangen in der reziproken Gitterkarte beträgt 0.94 1/Å und wird durch die Größe der (1×1)-Einheitszelle der unbedeckten Ge(113) Oberfläche von 0.91 1/Å erklärt [Olshanetsky81, Gai96]. Wie zu erwarten, reproduziert eine mit Hilfe dieser theoretischen Abstands- und Neigungswerte der Ge(113) Oberfläche berechnete Simulation 3.10(d) die reziproke Gitterkarte 3.10(c).³

³ Der reziproke Raum der (113)-Facetten besitzt, wie in Abb. 3.10(d) zu erkennen ist, in k_{\perp} eine Periodi-

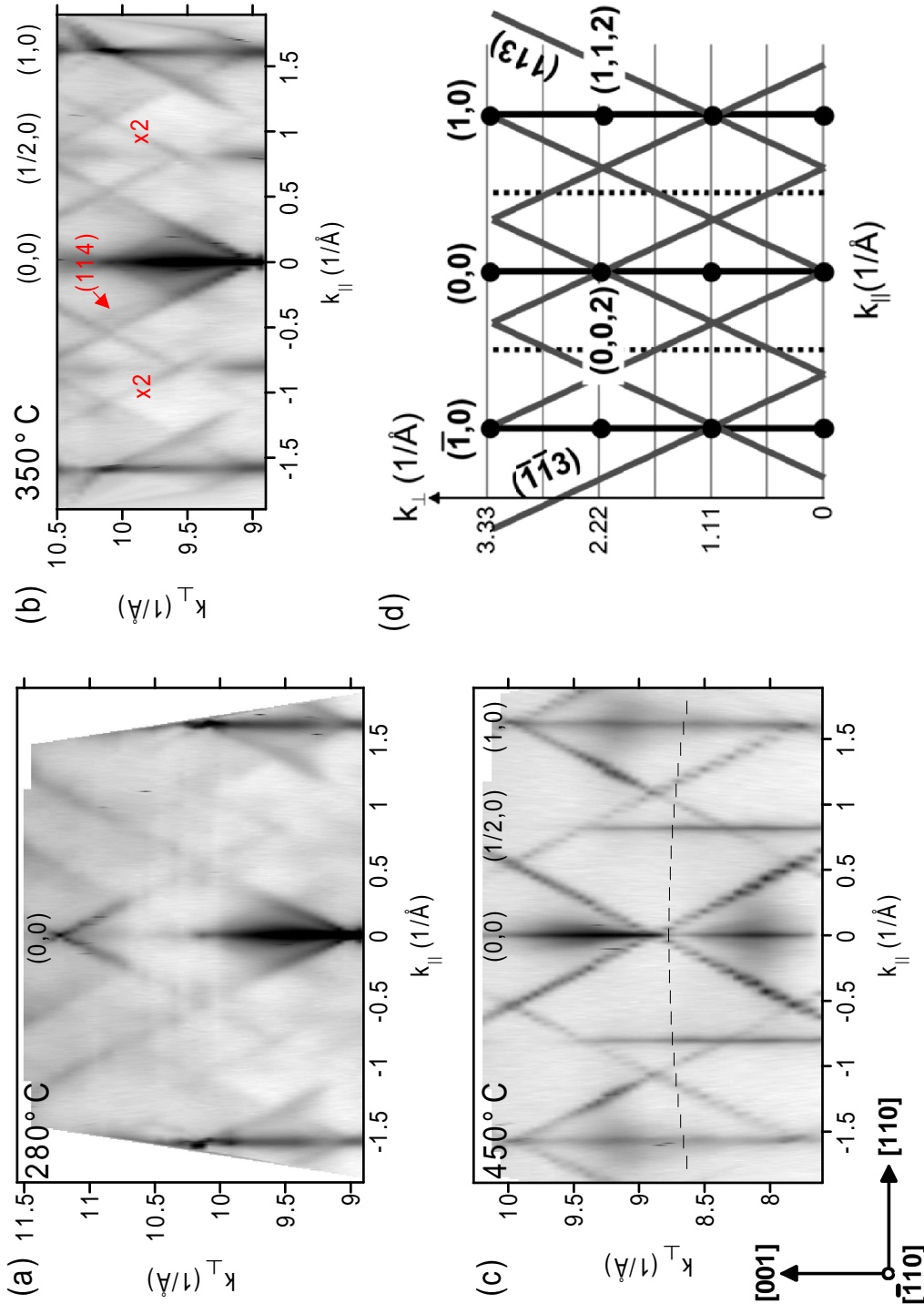


Abb. 3.10: Reziproke Gitterkarten der Te/Ge(001) Typ B Oberflächen, ausgeheilt bei (a) 280 °C, (b) 350 °C und (c) 450 °C. Abbildung (d) stellt eine Simulation der reziproken Gitterkarte (c) dar. In dieser Simulation wurde die Lage der Facettenstangen aus der Größe der (1×1) -Einheitszelle der Ge(113) und der Neigung der (113)-Facette gegenüber der (001)-Oberflächennormalen berechnet. Geneigte Stangen symbolisieren (113)- und $(\bar{1}\bar{1}3)$ -Facetten, senkrechte Stangen entsprechen der ungeneigten Ge(001) Oberfläche, die eine (2×1) -Überstruktur besitzt (gestrichelte Stangen). Die Bragg-Reflexe des Ge-Kristalls sind durch Punkte gekennzeichnet.

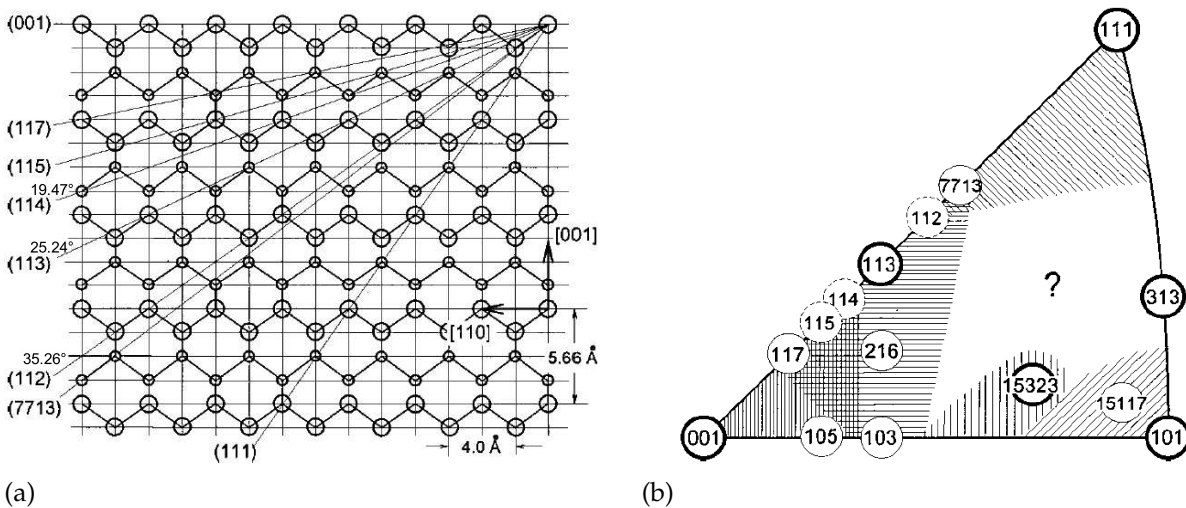


Abb. 3.11: Mögliche Facettenflächen der Ge(001) Oberfläche: (a) als Schnittmodell und (b) als stereographische Projektion der Facettenflächen. Dick umrandete Flächen markieren stabile, dünn umrandete Fläche weniger stabile und gestrichelt umrandete Flächen instabile Ge-Facetten (Abbildungen entnommen aus [Gai98]).

Um Informationen über die geometrische Struktur auf der (113)-Facettenoberfläche zu gewinnen, wird das zweidimensionale Beugungsbild 3.12(a) analysiert. Es setzt sich aus Beugungsreflexen der ungeneigten, (2×1) -rekonstruierten Ge(001) Oberfläche und aus Vierergruppen von Facetten-Reflexen der (113)-Familie, d.h. den (113)-, $(\bar{1}\bar{1}3)$ -, $(\bar{1}1\bar{3})$ - und $(1\bar{1}3)$ -Facetten zusammen. Die Entstehung dieses Beugungsbildes 3.12(a) wird wie folgt erklärt: Das zweidimensionale Beugungsbild ist im reziproken Raum eine Kugeloberfläche mit konstanter Elektronenenergie. Ausgehend von den Kreuzungspunkten der verschiedenen (113)-Facetten (siehe Abb. 3.10(c) und (d)) durchdringen die Facettenstangen der (113)-Familie diese Kugeloberfläche mit konstanter Energie im reziproken Raum⁴ und bilden wegen des vom Betrag her identischen Neigungswinkels im zweidimensionalen Beugungsbild Vierergruppen von Reflexen. Diese Reflexe liegen annähernd symmetrisch um die k_{\parallel} -Position der Schnittpunkte zwischen den Facettenstangen im reziproken Raum, vergrößern, aber wegen der Krümmung der Ewaldkugel zu größeren $|k_{\parallel}|$ Werten den Abstand zu ihren Zentren.

Wie aus der Simulation 3.10(d) zu erkennen ist, weist der Beugungsraum der Familie der (113)-Facetten in k_{\perp} eine Periodizität von 2.22 1/Å auf. Die Zentren der Vierergruppen im zweidimensionalen Beugungsbild, das bei einer Elektronenenergie von 75 eV ($k_{\perp} = 8.88 \text{ 1/Å}$) aufgenommen wurde, können somit als Schnittpunkt verschie-

zität von 2.22 1/Å . Der simulierte K-Raumauschnitt kann deshalb entsprechend fortgesetzt werden, so dass er die gemessene reziproke Gitterkarte 3.10(c) überdeckt.

⁴ In der reziproken Gitterkarte 3.10(c) ist der Schnitt dieser Gitterkarte mit der Ewaldkugel des zweidimensionalen Beugungsbildes 3.12 durch eine gestrichelte Kreislinie angedeutet.

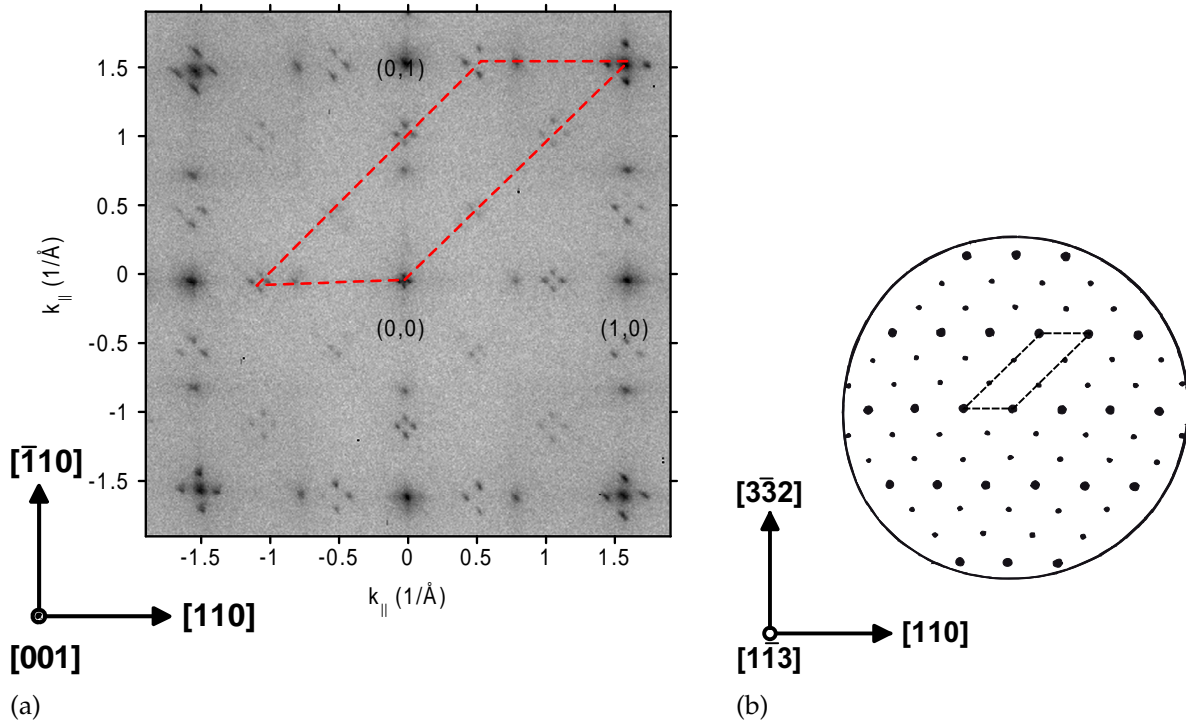


Abb. 3.12: (a) Zweidimensionales Beugungsbild einer Te/Ge(001) Oberfläche Typ B, ausgeheilt bei 450 °C. Die Aufnahme wurde bei einer Elektronenenergie von 75 eV ($k_{\perp} = 8.85 \text{ 1/\AA}$) durchgeführt. Neben der (2×1) -Rekonstruktion der restaurierten Ge(001) Oberfläche, sind Vierergruppen von (113)-Facetten-Reflexen zu erkennen. Die Projektion der (1×1) -Einheitszelle der Ge(113) auf die Ge(001) Oberfläche ist durch eine gestrichelte Einheitszelle angedeutet. (b) Schematisches Beugungsbild einer (1×3) -rekonstruierten Ge(113) Oberfläche. Die (1×1) -Einheitszelle der Ge(113) Oberfläche ist gestrichelt eingezeichnet. Hauptreflexe sind durch große, Überstrukturreflexe durch kleine Punkte gekennzeichnet (Grafik (b) entnommen aus [Olshanetsky81]).

dener (113)-Facetten *gleicher Ordnung* interpretiert werden. Sie definieren deshalb eine auf die (001)-Oberfläche projizierte Einheitszelle der Überstruktur, die auf der (113)-Facettenoberfläche existiert. In Abb. 3.12(a) ist diese Einheitszelle, die durch die Zentren der Vierergruppen festgelegt ist, gestrichelt eingezeichnet. Ihre Form und Größe kann auf die entsprechende Einheitszelle einer (2×3) -rekonstruierten Ge(113) Oberfläche zurückgeführt werden, die von Olshanetsky et al. [Olshanetsky81] erstmalig auf der Ge(113) Oberfläche nachgewiesen wurde (siehe Abb. 3.12(b)). Die Familien der (113)-Facetten bilden somit nach dem Ausheilen bei 425 °C an der Te/Ge(001) Oberfläche eine (2×3) -Überstruktur aus. Auch die Größe der facettierten Bereiche lässt sich abschätzen. Da die Facettenstangen in der reziproken Gitterkarte 3.10(c) ähnliche Breiten wie die Hauptreflexstangen der unverkippten Ge(001) Oberfläche aufweisen, ist ihre Profilbreite nicht durch die Größe der Facettenflächen limitiert. Die Facettenflächen sind größer oder gleich der Transferweite des SPA-LEEDs von 1800 Å.

Wenden wir uns nun der temperaturabhängigen Entwicklung der Facettierung der Ge-Oberfläche zu. In den reziproken Gitterkarten 3.10(a) und (b), die nach dem Ausheilen bei einer Substrattemperatur von 280 °C und 350 °C aufgenommen wurden, sind ebenfalls Facettenstangen mit der charakteristischen Neigung von $\pm 25^\circ$ zu erkennen. Auch an diesen Oberflächen tritt eine (113)-Facettierung auf. Die Ausprägung der Facettenstangen ist jedoch im Vergleich zur bei 450 °C ausgeheilten Te/Ge(001) Oberfläche deutlich schwächer, da sich die Oberfläche aus kleineren Facettenflächen zusammensetzt und die Intensität der Facettenreflexe so auf einer breiteren Profilform verteilt ist. Des Weiteren zeigen die reziproken Gitterkarten (a) und (b) zusätzliche schwach ausgeprägte Facettenstangen, die in der Gitterkarte (c) nicht auftauchen: Nach dem Ausheilen bei (a) 280 °C bzw. (b) 350 °C verdoppeln die Facetten-Oberflächen die Größe ihrer Einheitszelle in der [110]-Richtung. In den reziproken Gitterkarten 3.10(a) bzw. (b) sind nun zwischen den (113)- bzw. ($\bar{1}\bar{1}3$)-Facetten ganzzahliger Ordnung zusätzliche Facettenstangen zu erkennen, die auf eine $\times 2$ Überstruktur hindeuten. Da bei diesen Ausheiltemperaturen die Intensität der Facettenreflexe jedoch sehr schwach ist, ist es nicht möglich, anhand der Facettenreflexpositionen im zweidimensionalen Beugungsbild die Einheitszelle der Überstruktur der verschiedenen (113)-Facetten zu bestimmen. Die Verdopplung der Einheitszelle in der [110]-Richtung wird aber vermutlich durch eine (3 \times 2)-Überstruktur verursacht, die von Gai et al. [Schreiner94,Gai96] auf der Ge(113) Oberfläche beobachtet wurde.

Neben den (113)-Facettenstangen sind ebenfalls schwach entwickelte Ewaldstangen mit einer Neigung von $\pm 19^\circ$ bzgl. der (001)-Oberfläche zu erkennen. Ewaldstangen dieser Neigung entstehen durch (114)- bzw. ($\bar{1}\bar{1}4$)-Facetten (siehe Abb. 3.11(a)). Deutlicher ist diese Koexistenz von (113)- und (114)-Facetten in den Linienprofilen in Abb. 3.13 zu erkennen, die bei einer Elektronenenergie von 95 eV aufgenommen wurden: Während bei einer Ausheiltemperatur von 280 °C die Intensität der (113)- und (114)-Facetten-Reflexe gleich groß ist, erhöht sich der Anteil der (113)-Facetten-Flächen nach dem Ausheilen bei 350 °C, und nach 450 °C verschwindet die (114)-Facette völlig von der Oberfläche. Dies ist auf die unterschiedliche Stabilität der (113)- und (114)-Facetten zurückzuführen (siehe Abb. 3.11(b)). Beim Ausheilen wird die weniger stabile (114)-Facette in die stabile (113)-Oberflächenorientierung überführt.

3.3 Zusammenfassung

Das Te-Adsorbat induziert an der Te/Ge(001) Oberfläche Verspannungen, die bei der Deposition des Tellurs bei einer Substrattemperatur von 280 °C durch zwei Mechanismen abgebaut wird. Erstens bildet sich an der Oberfläche eine *missing row*-Struktur, die aus Te-bedeckten und Te-unbedeckten Streifen besteht. Die Te-unbedeckten Bereiche dieser *missing row*-Struktur bieten den Te-bedeckten Bereichen ausreichend Platz für eine laterale Relaxation. Zweitens entwickelt die Te/Ge(001) Oberfläche adsorbat-induzierte Doppelstufen, die in Abhängigkeit von der Tellurbedeckung beim Übergang

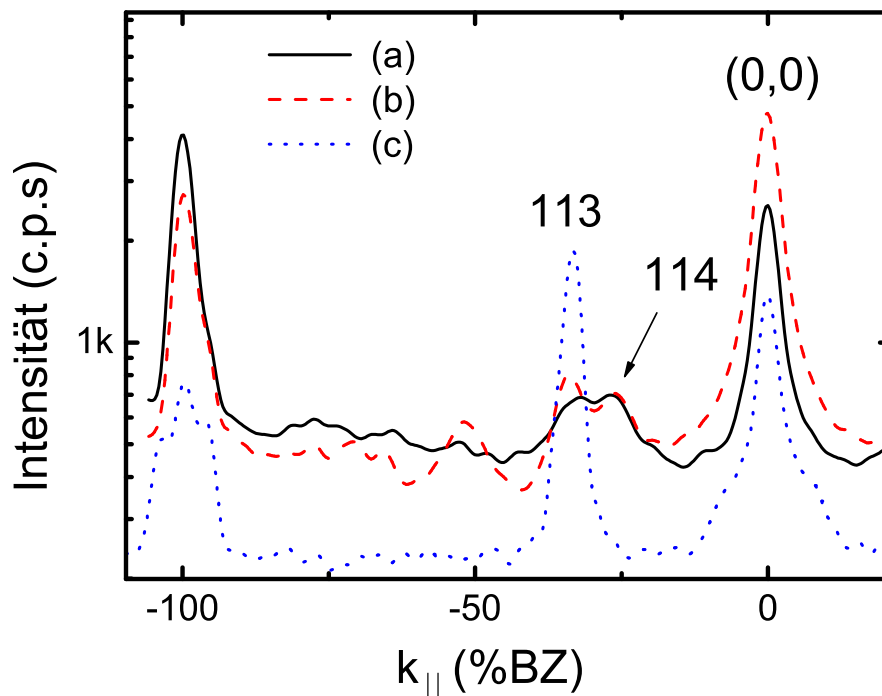


Abb. 3.13: Linienprofile durch den Spekularreflex längs der $[110]$ -Richtung, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 95 eV nach dem Ausheilen bei (a) 280 °C, (b) 350 °C und (c) 450 °C. Neben den Hauptreflexen der Ge(001) Oberfläche sind (113)- und (114)-Facettenreflexe zu erkennen. Mit steigender Ausheiltemperatur werden die (114)-Facetten zunehmend in (113)-Facetten umgewandelt.

zur Te-unbedeckten Ge(001) Oberfläche in Einfachstufen übergehen. Auch die Form der *missing row*-Struktur ändert sich im Verlauf der Te-Desorption. Während der Te-Desorption ordnen sich die Te-bedeckten bzw. unbedeckten Domänenstreifen zu einem Streifengitter an, dessen Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Tellurbedeckung der Oberfläche ansteigt, bis schließlich sämtliches Tellur von der Oberfläche desorbiert ist und sich eine unbedeckte Ge(001) Oberfläche restauriert hat.

Bei höheren Substrattemperaturen baut die Te/Ge(001) Oberfläche während der Te-Deposition die Adsorbat-induzierte Verspannung zusätzlich durch Facettenbildung ab. Während der Te-Adsorption entsteht eine Mischung von (114)- und (113)-facettierten Bereichen. Beim anschließenden Ausheilen werden die instabilen (114)-Oberflächen in die stabilen (113)-Oberflächen überführt.

Die Te-Passivierung stellt deshalb, im Gegensatz zur Te-Belegung der GaAs(001) Substratoberfläche [Spahn96,Spahn97], kein geeignetes Mittel dar, das ZnSe(001) Wachstum auf der Ge(001) Oberfläche zu verbessern. Insbesondere durch die Te-unbedeckten Bereiche der *missing row*-Struktur kann die Tellur-Passivierung die Ge(001) Oberfläche nicht vor dem schädlichen Se-Einfluss schützen [Bringans89,Bringans92]. Durch die Bildung eines regelmäßigen Streifengitters bei der Te-Desorption, dessen Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Te-Bedeckung verändert werden kann und die Facettenbildung bei höheren Substrattemperaturen, stellt die Te/Ge(001) Oberfläche aber ein Templat dar, auf dem z.B. organische Moleküle präferentiell adsorbiert werden können (siehe hierzu auch [Koller03]).

4

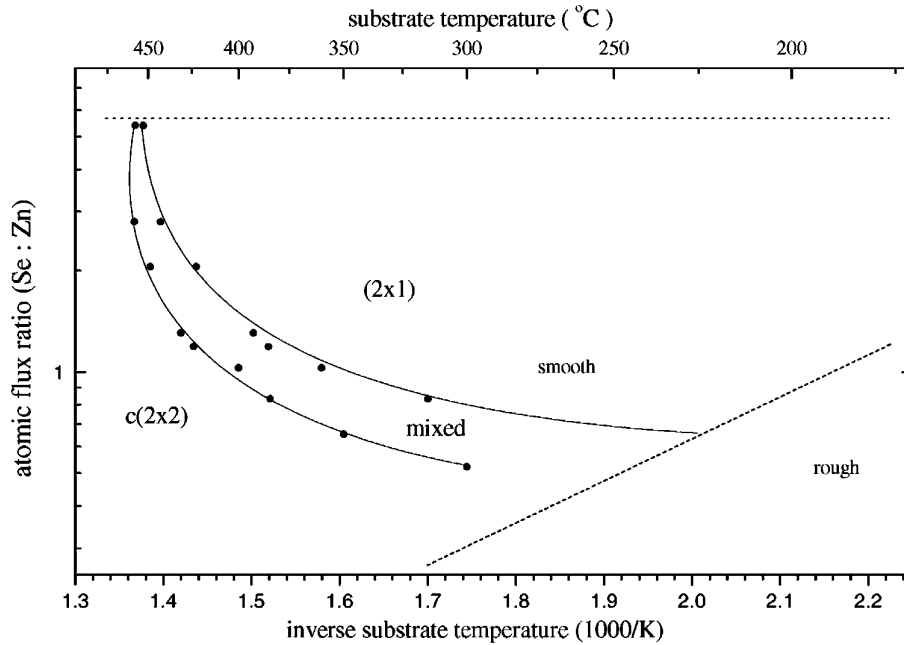
Rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche im Überblick

Während das Wachstum von ZnSe auf nicht-polaren Substraten, wie z.B. der Ge(001) oder Si(001) Oberfläche, durch die nicht-polare/polare Grenzfläche geprägt ist, stellt die polare GaAs(001) Oberfläche eine ideale Substratfläche für das ZnSe-Wachstum dar. Die Gitterfehlانpassung zwischen ZnSe und GaAs beträgt bei Raumtemperatur 0.27 %, und die Grenzfläche zwischen ihnen ist bei entsprechendem Wachstumsstart wohldefiniert, glatt und zeigt keine Durchmischung. Wegen diesen Eigenschaften steht im nächsten Kapitel nicht die Grenzfläche zwischen dem GaAs-Substrat und dem aufwachsenden ZnSe-Film im Mittelpunkt, sondern die geometrische Struktur und die Morphologie der ZnSe/GaAs(001) Oberfläche. In den nachfolgenden Kapiteln wird deshalb sowohl die Morphologie der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche bzgl. ihrer Domänen- und Stufenbildung mit hochauflösender Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) als auch die geometrische Struktur der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche mit Oberflächen-Röntgenbeugung (SXR) untersucht.

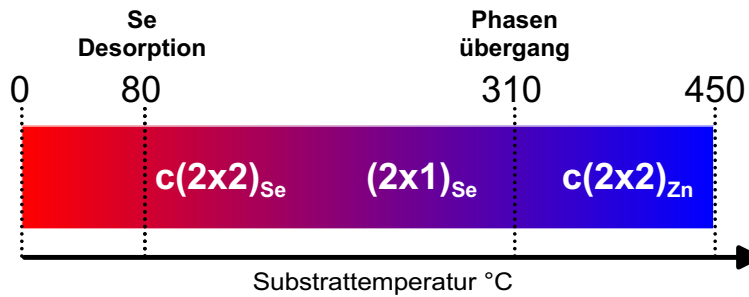
Bevor jedoch die Ergebnisse dieser Untersuchungen an den verschiedenen rekonstruierten ZnSe(001) Oberflächen vorgestellt werden, wird kurz auf die Präparation der ZnSe(001) Oberflächen eingegangen und das prinzipielle Verhalten der ZnSe-Überstruktur in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem angebotenen Materialfluss während des Wachstums beschrieben.

4.1 Präparation der ZnSe(001) Oberfläche

Um für die nachfolgenden Untersuchungen ZnSe(001) Oberflächen in höchster Qualität zu gewinnen, wurden die ZnSe(001) Oberflächen im MBE-Kammersystem der Experimentellen Physik III der Universität Würzburg hergestellt: Als Substratfläche diente



(a)



(b)

Abb. 4.1: Phasendiagramm der Überstruktur der ZnSe(001) Oberfläche: (a) in Abhängigkeit von der Substrat-Temperatur und dem angebotenen Se/Zn-Flussverhältnis ist mit RHEED eine wohldefinierte (2×1) - bzw. $c(2 \times 2)$ -Überstruktur an der Oberfläche zu beobachten. Für große Se/Zn-Flussverhältnisse und große inverse Substrattemperaturen stellt sich ein raues unrekonstruiertes Wachstum ein. Die zugehörigen Phasengebiete sind von denen mit rekonstruiertem Wachstum durch gestrichelte Linien abgetrennt. (entnommen aus [Wolfframm00]). (b) Überstruktur der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche nach dem Ausheilen bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum (basierend auf eigenen RHEED bzw. SPA-LEED Messungen).

eine As-reiche, $c(2 \times 8)$ -rekonstruierte GaAs(001) Puffer-Oberfläche, die mit Homo-Epitaxie auf einem thermisch vorbehandelten, kommerziell erworbenen GaAs(001) Substrat aufgewachsen wird. Vor dem eigentlichen ZnSe-Wachstumsstart wird diese GaAs-Pufferfläche mit Zink vorbelegt (*zinc-browsing*). Die so stabilisierte GaAs(001) Oberfläche reagiert kaum auf Se-Einfluss, so dass beim eigentlichen Wachstumsstart eine wohldefinierte Grenzfläche zwischen dem ZnSe-Film und dem GaAs(001) Substrat entsteht [Spahn96]. Die ersten ZnSe-Monolagen werden bei einer Substrat-Temperatur von 220 °C im ALE-Modus (*atomic layer epitaxy*) aufgebracht. Anschließend wächst der restliche Film bei einem kontinuierlichen Se/Zn-Flussverhältnis von 4:3 und einer Substrat-Temperatur von 280 °C auf. Bei diesen Se-reichen Wachstumsbedingungen wird der Einbau der Fehlstellen in den ZnSe-Film minimiert [Guha93] und die Oberfläche bildet eine (2×1) -Rekonstruktion aus (siehe Phasendiagramm 4.1(a)). Unabhängig von diesen MBE-Bedingungen kann nach dem Wachstum der ZnSe(001) Oberfläche durch Abkühlen unter Se- bzw. Zn-Fluss eine (2×1) - bzw. $c(2 \times 2)$ -Überstruktur präpariert werden.

4.2 Überstrukturen der ZnSe(001) Oberfläche

Die Rekonstruktion der ZnSe(001) Oberfläche hängt von der Oberflächenstöchiometrie ab, d.h. von der Se- bzw. Zn-Bedeckung. Wie im Phasendiagramm der Oberflächenrekonstruktion 4.1(b), das mit RHEED aufgenommen wurde, dargestellt ist, bildet sich für ein hohes Se-Materialangebot und für eine niedrige Substrattemperatur eine (2×1) -, für ein niedrigeres Se-Materialangebot und höhere Substrattemperaturen hingegen eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur aus. Zwischen den so entstehenden Phasengebieten der Oberflächenrekonstruktion (siehe Abb. 4.1(a)) existiert ein Koexistenzbereich.

Dieses Verhalten zeigt die ZnSe(001) Oberfläche auch im Vakuum, d.h. ohne zusätzliches Se- bzw. Zn-Materialangebot. Ausgehend von einer Se-bedeckten ZnSe(001) Oberfläche (*Se cap*) kann durch Ausheilen bei unterschiedlichen Temperaturen mit SPA-LEED und RHEED eine $c(2 \times 2)$ - bzw. (2×1) -Rekonstruktion nachgewiesen werden¹. Ab einer Temperatur von 80 °C beginnt das Se von der Oberfläche zu desorbieren. Nach der vollständigen Desorption der Se-Kappe stellt sich eine extrem Se-reiche Oberfläche ein, die sehr rau ist und lokal eine Se-terminierte $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion ausbildet [Zettler96]. Ab 120 °C entwickelt sich eine Se-terminierte, langreichweitig geordnete (2×1) -Rekonstruktion, die bis zu einer Substrattemperatur von 310 °C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Intensität der (2×1) -Überstruktureflexe rapide ab,

¹ Die in der Literatur angegebenen Werte für die Se-Desorptionstemperaturen und die einzelnen Phasenübergangstemperaturen unterscheiden sich teilweise um bis zu 50 °C (vergleiche [Farrell89, Chen94a, Chen99a, Zettler96]). Dies kann auf eine ungenaue Temperaturkalibrierung bzw. auf eine Elektronen-stimulierte Se-Desorption während der RHEED-Beobachtung zurückgeführt werden [Farrell89]. Die Temperaturen in den nachfolgenden Untersuchungen wurden deshalb mit einem Thermokontakt Typ K gemessen und mit der Temperatur des Schmelzpunktes (156.6 °C) von Indium kalibriert.

und erst ab einer Temperatur von 340 °C etabliert sich eine langreichweitig geordnete, $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche.

Ausgangspunkt der nachfolgenden Untersuchungen sind die (2×1) - bzw. $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) Oberflächen, die nach dem Ausheilen unter 310 °C bzw. über 345 °C entstehen bzw. die damit vergleichbaren ZnSe(001) Oberflächen, die durch Abkühlen der Oberfläche unter Se- bzw. Zn-Fluss erzeugt werden.

5

Insellform und Domänenstruktur der ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche

Ähnlich wie dreidimensionale Kristalle bevorzugt Oberflächenorientierungen mit minimaler Oberflächenenergie ausbilden, existieren auch an Halbleiteroberflächen Inseln charakteristischer Form (*equilibrium shape*). Für die nicht-polaren, (2×1) -rekonstruierten Ge(001) bzw. Si(001) Oberflächen ist diese Insellform rechteckig mit einem Seitenverhältnis von 3:1 [Mo89]. Dies wird durch die Verspannungsanisotropie an der Si(001) bzw. Ge(001) Oberfläche bedingt [Dabrowski92, Middel02]. Die Stufenkanten laufen an dieser Oberfläche in $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung und bilden Inseln, deren Form als $\langle 110 \rangle$ -Insellform bezeichnet wird [Martrou99a]. Auch an der polaren, As-reichen, $c(2 \times 8)$ -rekonstruierten GaAs(001) Oberfläche existiert diese $\langle 110 \rangle$ -Insellform. Es entstehen in der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung lange ungestörte und senkrecht zu dieser Richtung stark gestörte Stufenkanten [Pashley89, Pashley91]. Mit zunehmender Polarität der Halbleiter ändert sich die Richtung der Stufenkanten. Während beim GaAs-Kristall, der eine Polarität α_p von 0.47 besitzt [Harrison99], die Stufen der (001)-Oberfläche längs der $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung orientiert sind, folgt die CdTe(001) Oberfläche ($\alpha_p=0.75$ [Harrison99]) dem Trend der ionischen Oberflächen [Tsang75]. Hier kommt es zu einer $\langle 100 \rangle$ -Insellform, deren Stufenkanten bevorzugt längs $[100]$ und $[010]$ laufen [Martrou99a]. Auf der vicinalen CdTe(001) Oberfläche formen diese $\langle 100 \rangle$ -Inseln sogar ein regelmäßiges Schachbrettmuster [Martrou99b].

In den nächsten Abschnitten wird mit Hilfe von SPA-LEED das Verhalten der ZnSe(001) Oberfläche untersucht, die durch eine Nieder- bzw. Hochtemperatur-Präparation hergestellt wurden. Unabhängig von der Präparation entstehen an der Oberfläche sogenannte *inkommensurable Domänenwände* [Fenter85, Cutler95] (siehe Abschnitt 5.1). Die Ausbildung dieser Domänenwände gibt Rückschluss auf die Insellform der ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche. Trotz der Polarität α_p von 0.73 [Harrison99] laufen die Stufen an der ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche in der $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung (siehe Abschnitt 5.2 und [Chen02, Chen99a]). Anhand einer Betrachtung der Stufenenergie wird gezeigt, dass dieses Verhalten auf die größere mechanische Steifigkeit des ZnSe-Kristalls gegen-

über dem CdTe-Kristalls zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 5.3). Die große Polarität des ZnSe-Kristalls spielt für Gleichgewichtsform (*equilibrium shape*) der ZnSe-Inseln nur eine untergeordnete Rolle.

Die für diese SPA-LEED Untersuchungen genutzten Oberflächen-Präparationen wurden wie folgt durchgeführt:

Typ A: Die ZnSe(001) Oberfläche wird nach dem MBE-Wachstum unter Se-Fluss bis zu einer Substrattemperatur von 150 °C abgekühlt. Bei dieser Niedertemperaturpräparation entwickelt sich eine (2×1)-rekonstruierte Oberfläche, die eine ausgeprägte Oberflächenrauigkeit besitzt.

Typ B: Durch Ausheilen der Typ A Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 400 °C wird eine c(2×2)-Rekonstruktion erzeugt. Ausgehend von dieser sehr glatten ZnSe(001) Oberfläche entsteht bei einer Substrattemperatur von 350 °C und einem Se Fluss von 1×10^{-6} mbar eine (2×1)-rekonstruierte Oberfläche, deren Morphologie der thermodynamischen Gleichgewichtsgestalt näher kommt (Hochtemperaturpräparation).

5.1 Domänen und Stufenbildung auf der ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche

5.1.1 ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche - Typ A

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass sich bei der Präparation der Oberfläche Typ A durch die geringe Oberflächen-Diffusion eine raue (2 × 1)-rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche ausbildet. Benachbarte Terrassen sind durch Doppelstufen, wie dies für II-VI-Oberflächen typisch ist, getrennt und besitzen einen vertikalen Abstand t von 2.83 Å. Die Stufenverteilung ist in allen Oberflächenrichtungen isotrop, und die Stufung der Oberfläche erfolgt statistisch unabhängig. Die mittlere Terrassenbreite beträgt 20 Å. Die Überstruktur weist ein für Halbleiter-Oberflächen untypisches Verhalten auf. Sie bildet an der Oberfläche *inkommensurable Domänenwände* aus, wie sie bis jetzt nur an (110)-orientierten Metalloberflächen (z.B. Au(110) [Robinson84,Robinson83] und Pt(110) [Robinson89,He91]) beobachtet wurden.

Das zweidimensionale Beugungsbild 5.1(a), das bei einer Elektronenenergie von 56 eV aufgenommen wurde, zeigt eine längs der [110]-Oberflächenrichtung anisotrop verbreiterte (2 × 1)-Rekonstruktion. Der Spekularreflex ist bei dieser Elektronenenergie in einer Gegen-Phasenbedingung und durch die Doppelstufung der Oberfläche um 7% BZ isotrop verbreitert. Diese in allen Oberflächenrichtungen gleichmäßige Verbreiterung des Spekularreflexes bei Gegenphase beweist die Isotropie der Stufenverteilung bzgl.

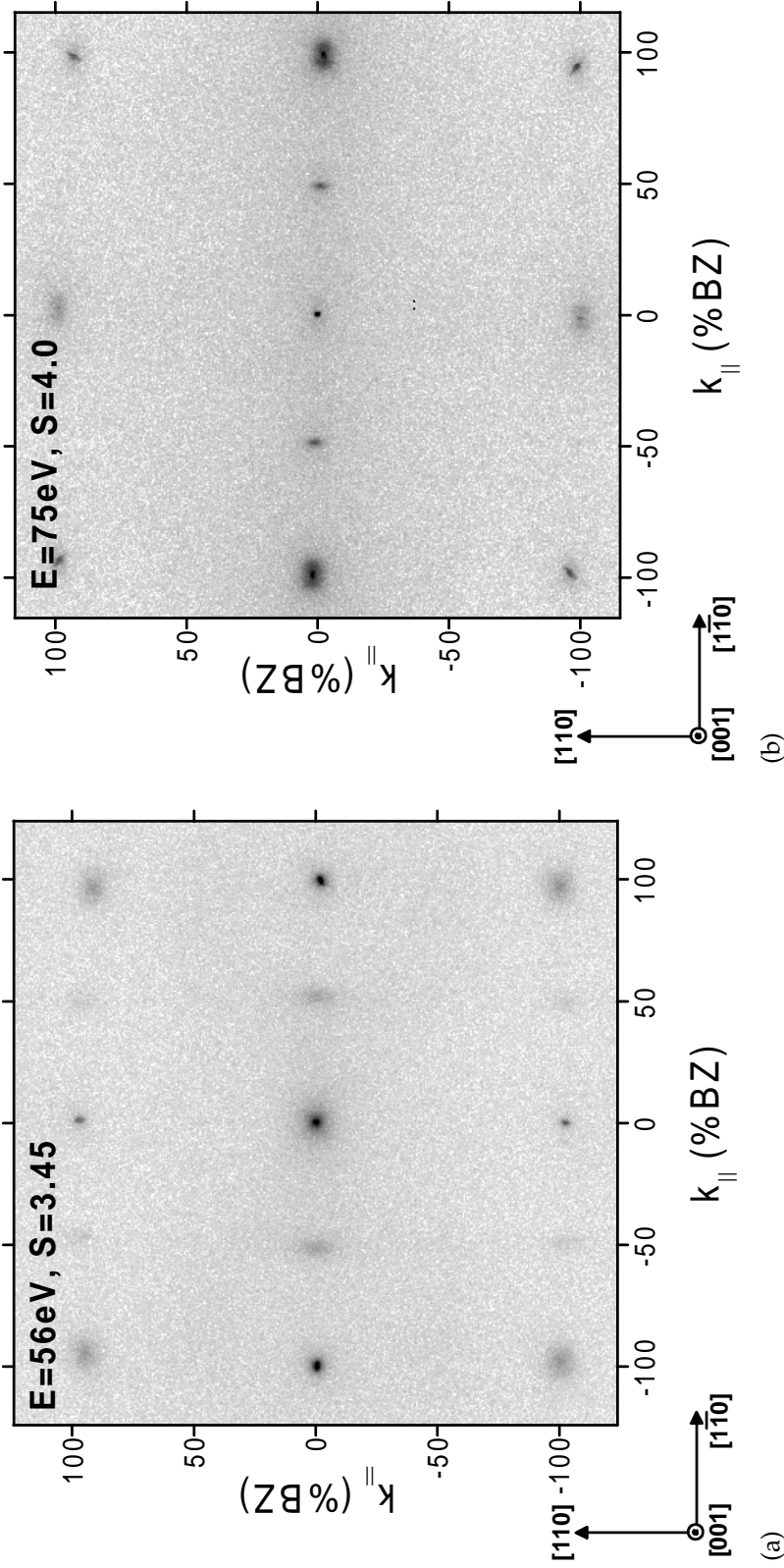


Abb. 5.1: (a) Zweidimensionales Beugungsbild der (2×1) -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche Typ A, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 56 eV. Der Spekularreflex, der bei dieser Energie einer Gegen-Phasenbedingung ($S_{\perp} = 3.45$) unterliegt, ist isotrop in allen Raumrichtungen um 0.12 1/\AA verbreitert. Die Überstrukturreflexe sind in $[110]$ -Richtung anisotrop verbreitert. (b) Zweidimensionales Beugungsbild der (2×1) -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche Typ B, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 75 eV. Der Spekularreflex, der bei dieser Energie einer In-Phasenbedingung ($S_{\perp} = 4.0$) unterliegt, ist ausschließlich instrumentell verbreitert. Die Reflexe erster Ordnung unterliegen einer Gegen-Phasenbedingung und bilden längs $[1\bar{1}0]$ Satelliten aus, die in diesem zweidimensionalen Beugungsbild jedoch nur als anisotrope Verbreiterung wahrgenommen werden (siehe hierzu auch die Linienprofile des Spekularreflexes in Abb. 5.4(b)).

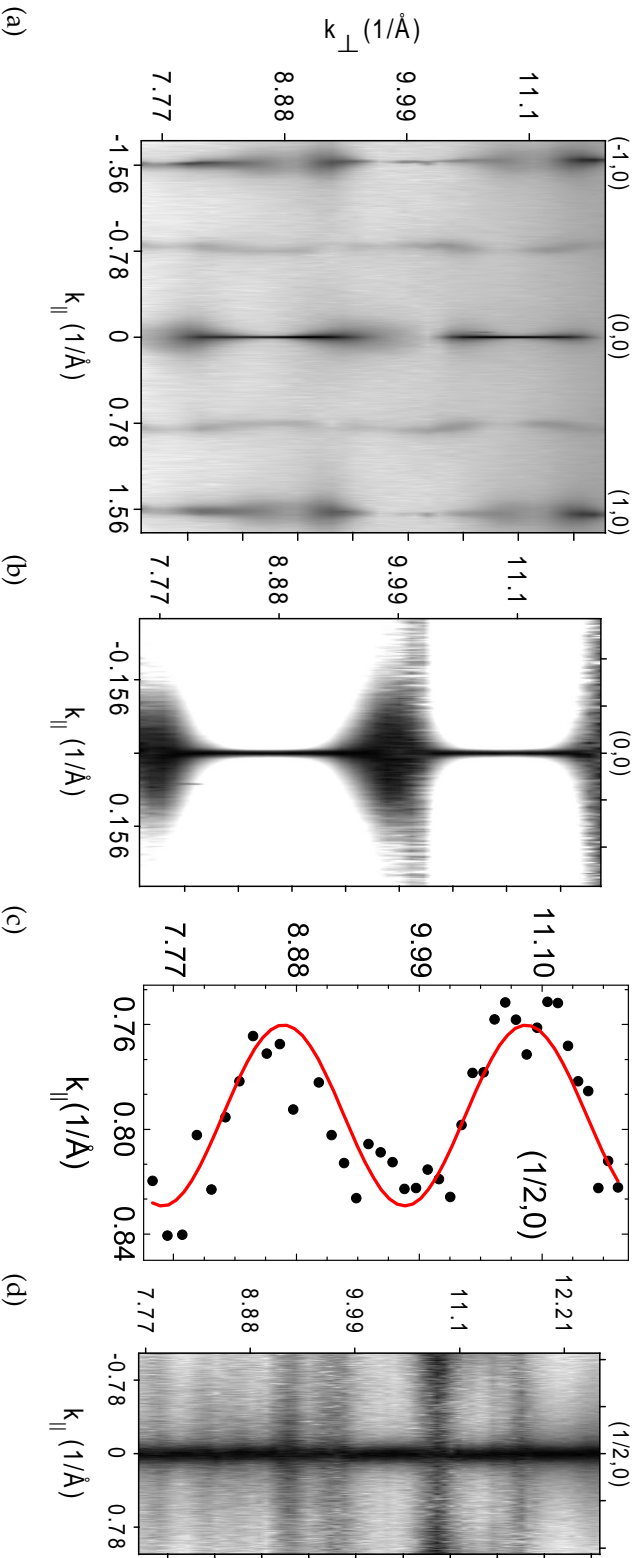


Abb. 5.2: Die reziproke Gitterkarte (a) setzt sich aus Linienprofilen durch den Spekularreflex längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung zusammen. Neben den ganzzahligen Ewaldstangen sind die halbzahligen Ewaldstangen zu sehen, deren k_{\parallel} -Position in Abhängigkeit von k_{\perp} oszilliert. Die reziproke Karte (b) zeigt die Breitenoszillation des Spekularreflexes in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Sämtliche Linienprofile, aus denen diese Gitterkarte besteht, wurden untergrundreduziert und auf das jeweilige Maximum des Spekularreflexes normiert. Wegen der geringen Gitterkarte besteht, wurden untergrundreduziert und auf das jeweilige Maximum des Spekularreflexes normiert. Das Diagramm zeigt die periodisch verschobenen Reflexpositionen des $(1/2, 0)$ Reflexes in Abhängigkeit von k_{\perp} . Die Reflexpositionen werden durch eine sinusoidale Oszillation um $(0.501(1), 0)$ längs $[1\bar{1}0]$ beschrieben. Ihre Periodizität beträgt $2.20(4)$ 1/Å und ihre Amplitude $-0.035(3)$ 1/Å. (d) Die Profilformen des $(1/2, 0)$ Reflexes in $[110]$ -Richtung zeigen keine periodische Oszillation der Reflexposition, sondern sind unabhängig von k_{\perp} verbreitert.

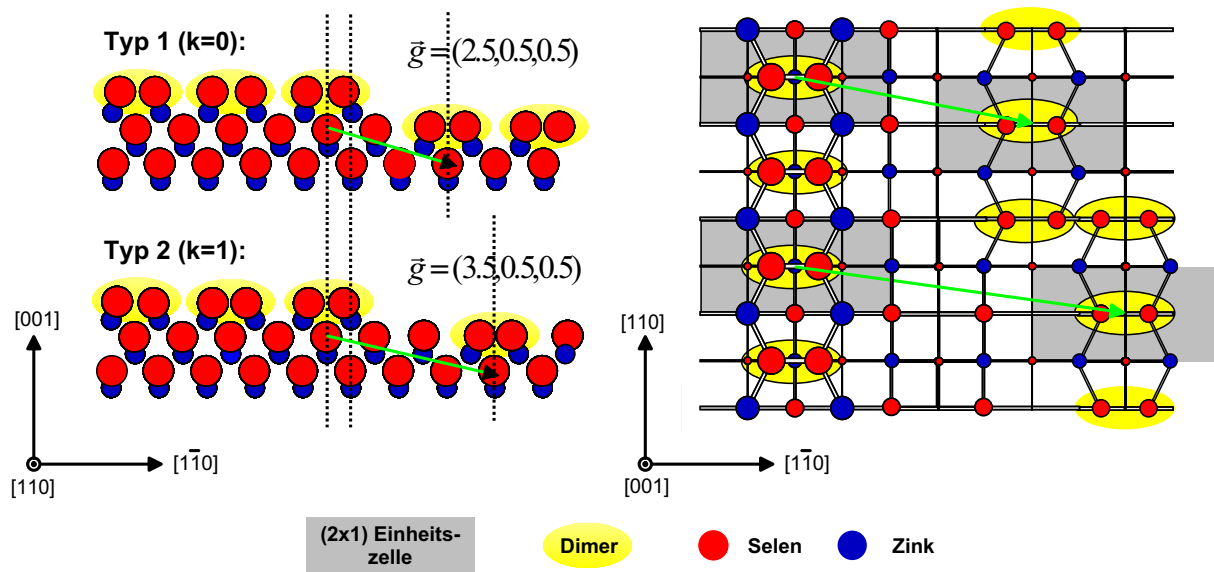


Abb. 5.3: Strukturmodelle für die möglichen inkommensurablen Domänenwände an der (2x1)-rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche (Vektor \vec{g} kennzeichnet die Domänenverbindungsvektoren).

der Oberflächenrichtungen. Zu einer genaueren Analyse der Stufung und Domänenbildung der Oberfläche Typ A ist eine Untersuchung der Reflex-Profile in Abhängigkeit von k_{\perp} notwendig, welche im Weiteren vorgestellt wird.

Die Stufen-Verteilung erzeugt, wie in Kapitel 2.2 mit Hilfe der kinematischen Beugungstheorie bereits beschrieben wurde, an der Oberfläche eine periodische Verbreiterung der Hauptreflexprofile in Abhängigkeit von k_{\perp} . In Abb. 5.2(a) sind Linienprofile durch die Reflexe $(\bar{1}, 0), (0, 0), (1, 0)$ längs der $[1\bar{1}0]$ -Oberflächenrichtung in einer reziproken Karte zusammengefasst. Die Intensitäten der Reflexe in dieser Karte sind durch dynamische Streueffekte überlagert, so dass die Breiten-Oszillationen der Hauptreflexstangen nicht direkt zu erkennen sind. Durch Untergrundreduktion und Normierung der Linienprofile jedes einzelnen Linienprofils auf sein Reflexmaximum werden diese dynamischen Einflüsse kompensiert. Die normierten Profile des Spekularreflexes 5.2(b) sind periodisch in Abhängigkeit von k_{\perp} verbreitert. Die Periodizität κ der Verbreiterung beträgt $2.20(4) \text{ 1/\AA}$ und ist durch die an der Oberfläche vorhandenen Stufenhöhen t von 2.83 \AA bestimmt. Aus der Halbwertsbreite des Spekularreflexes bei Gegenphase kann mit Hilfe kinematischer Beugungstheorie [Cutler95, Fenter85] eine mittlere Terrassenbreite von 20 \AA abgeschätzt werden. Da sich die Linienprofile bei Gegenphase mit Hilfe einer Lorentz-artigen Funktion beschreiben lassen, ist auszuschließen, dass an der Oberfläche ein bevorzugter Stufenabstand existiert [HornvonHoegen96]. Die Stufen treten deshalb an der Oberfläche statistisch unabhängig auf.

Die Überstruktureflexe (siehe Abb. 5.2(a)) verhalten sich ungewöhnlich. Die k_{\parallel} -Positionen der Überstruktureflexe sind im Gegensatz zu denen der Hauptreflexe nicht konstant, sondern periodisch in Abhängigkeit von k_{\perp} verschoben. Eine solche Reflex-Verschiebung (*Bragg Shift*) ist unter anderem an den (2×1) -rekonstruierten Oberflächen Pt(110) [Robinson89, He91] und Au(110) [Robinson84, Robinson83] zu beobachten. Wie in Kap. 2 diskutiert, wird sie durch *inkommensurable* Domänenwände an der Oberfläche verursacht [Cutler95, Fenter85]. Abb. 5.3 zeigt den Aufbau der inkommensurablen Domänenwände, die sich an der ZnSe(001) Oberfläche ausbilden können: Durch die Zink-Blende-Struktur wird die (1×1) -Einheitszelle bei einem Stufenübergang der Höhe $t=a/2$ um eine halbe Einheitslänge in $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung verschoben (a ist die Gitterkonstante des ZnSe-Kristalls). Die (2×1) -Überstruktur kann deshalb über die Stufenkante um 2.5 bzw. 3.5 Einheitszellen in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung translatieren. Mit Hilfe der Domänenverbindungsvektoren $\vec{g} = (2.5, 0.5, 0.5)$ bzw. $\vec{g} = (3.5, 0.5, 0.5)$ können so zwei Arten von inkommensurablen Domänenwänden an der Oberfläche definiert werden.

Fenter et al. und Cutler et al. [Fenter85, Cutler95] beschreiben mit Hilfe kinematischer Beugungstheorie das Beugungsbild, das von inkommensurablen Domänenwänden ausgeht. Wie in Abschnitt 2.2.1 näher erläutert, ist die Position der verschobenen Überstruktureflexe beschrieben durch

$$k_{\parallel} = 2\pi \cdot h + \delta \cos\left(2\pi \cdot \frac{k_{\perp}}{\kappa}\right), \quad (5.1)$$

wobei h der Index des entsprechenden Überstruktureflexes, k_{\perp} die senkrechte Komponente des Impulsübertragsvektors und κ die Periodizität des *Bragg Shifts* in k_{\perp} ist. Letztere ist durch die Stufenhöhe t an der Oberfläche bestimmt. Die Amplitude δ der periodischen Peakverschiebung ist gegeben durch [Fenter85, Cutler95]

$$\delta = (-1)^{1/2+h+k}/2 \cdot \tan^{-1}[\gamma/(1-\gamma)], \quad (5.2)$$

wobei k den Typ der inkommensurablen Domänenwand festlegt (Typ 1: $k=0$ mit Domänenverbindungsvektor $\vec{g} = (2.5, 0.5, 0.5)$ und Typ 2: $k=1$ mit Domänenverbindungsvektor $\vec{g} = (3.5, 0.5, 0.5)$). γ ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer inkommensurablen Domänenwand. Die Domänenwandtypen 1 und 2 unterscheiden sich somit durch eine um π phasenverschobene Oszillation der Überstrukturposition.

In Abb. 5.2(c) werden die Positionen des $(1/2, 0)$ -Reflexes mit Hilfe der Modellfunktion aus Gleichung (5.1) angepasst. Hierzu ist $\delta = -0.035(3) \text{ 1/\AA}$ und $\kappa = 2.20(4) \text{ 1/\AA}$ notwendig. Das Vorzeichen der Bragg-Verschiebung δ zeigt, dass der inkommensurable Domänenwand-Typ 1 für den beobachteten „Bragg-shift“ verantwortlich ist. Die Periodizität des „Bragg-shift“ ist gleich der Periodizität der Hauptreflexverbreiterungen und ist ebenfalls auf die Doppelstufung der Oberfläche zurückzuführen. Cutler et al. [Cutler95] diskutieren außerdem das gemeinsame Auftreten von inkommensurablen Domänenwänden Typ 1 und Typ 2. Bei einer Mischung von inkommensurablen Domänenwänden Typ 1 und Typ 2 an der Oberfläche kompensieren sich die beiden lateralen Phasenunterschiede der verschiedenen Domänenwandtypen. Für diesen Fall stellt sich eine

Oszillationsamplitude δ der Überstruktur ein, die einer kompensierten Domänenwand-Wahrscheinlichkeit γ entspricht, und die Wahrscheinlichkeiten γ , die durch die Breitenoszillation der Hauptreflexe und durch die Amplitude δ der Überstrukturoszillation bestimmt werden können, unterscheiden sich. Die Breite des Hauptreflexes repräsentiert die Stufen-Wahrscheinlichkeit, die Amplitude der Überstruktur-Oszillation die kompensierte Domänenwand-Wahrscheinlichkeit. Da die Wahrscheinlichkeiten, die aus den Breiten der Hauptreflexe bei Gegenphase und der Bragg-Verschiebung δ ermittelt werden können, gleich 0.22 und 0.24 sind, existiert ausschließlich der Domänenwand Typ 1 an der Oberfläche.

In der [110]-Richtung wirkt die inkommensurable Domänenwand der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche wie eine Translationsdomäne. Durch die laterale Verschiebung der (2×1)-Einheitszelle in [110]-Richtung wird eine von k_{\perp} unabhängige Anti-Phasengrenze induziert. Entsprechend sind die (2×1)-Überstrukturreflexe längs der [110]-Richtung unabhängig von k_{\perp} verbreitert. Deutlich sichtbar ist diese anisotrope Verbreiterung der Überstrukturreflexe längs der [110]-Richtung im zweidimensionalen Beugungsbild 5.1(a) und die von k_{\perp} -unabhängige Verbreiterung des Überstrukturreflexes in Abb. 5.2(d).

5.1.2 ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche - Typ B

In folgendem Abschnitt wird gezeigt, dass sich bei der Präparation B analog zur ZnSe(001) Oberfläche Typ A eine (2×1)-rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche mit folgenden Eigenschaften ausbildet (siehe Abb. 5.1(b)). Die Terrassen dieser Oberfläche sind ebenfalls, wie die der Oberfläche Typ A, durch Stufen der Höhe t gleich 2.83 Å getrennt. Im Gegensatz zur Oberfläche Typ A ist die Stufenverteilung jedoch anisotrop. Längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung existiert ein bevorzugter Stufenabstand von 75 Å, die Terrassen hingegen sind in [110]-Richtung deutlich größer als 150 Å. Die Eigenschaften der Stufenverteilung übertragen sich auch auf die Domänenverteilung. Es bildet sich eine zur Terrassenbreite vergleichbare bevorzugte Domänenbreite in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus. Die Domänenwände auf dieser Oberfläche sind inkommensurabel und vom Typ 1.

In Abbildung 5.1(b) ist ein zweidimensionales Beugungsbild der (2×1)-rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche Typ B zu sehen. Es ist bei einer Elektronenenergie von 75 eV aufgenommen. Der Spekularreflex befindet sich in In-Phasenbedingung und hat eine Breite von 0.7 %BZ, die durch die instrumentelle Auflösung des SPA-LEEDs bestimmt ist. Die Beugungsreflexe der ersten Ordnung, die sich in einer Gegen-Phasenbedingung befinden, sind längs $[1\bar{1}0]$ -Richtung anisotrop verbreitert. Zu einer genaueren Analyse der Stufen- und Domänenbildung an der Oberfläche Typ B ist eine Untersuchung der Reflex-Profile in Abhängigkeit von k_{\perp} notwendig, die im Weiteren vorgestellt wird.

Die Stufen-Verteilung erzeugt, wie in Kapitel 2.2 mit Hilfe kinematischer Beugungstheorie beschrieben, an der Oberfläche eine periodische Verbreiterung der Hauptreflexprofile. In der reziproken Karte 5.4(a) sind die Linienprofile durch die Reflexe $(\bar{1},0)$, $(0,0)$

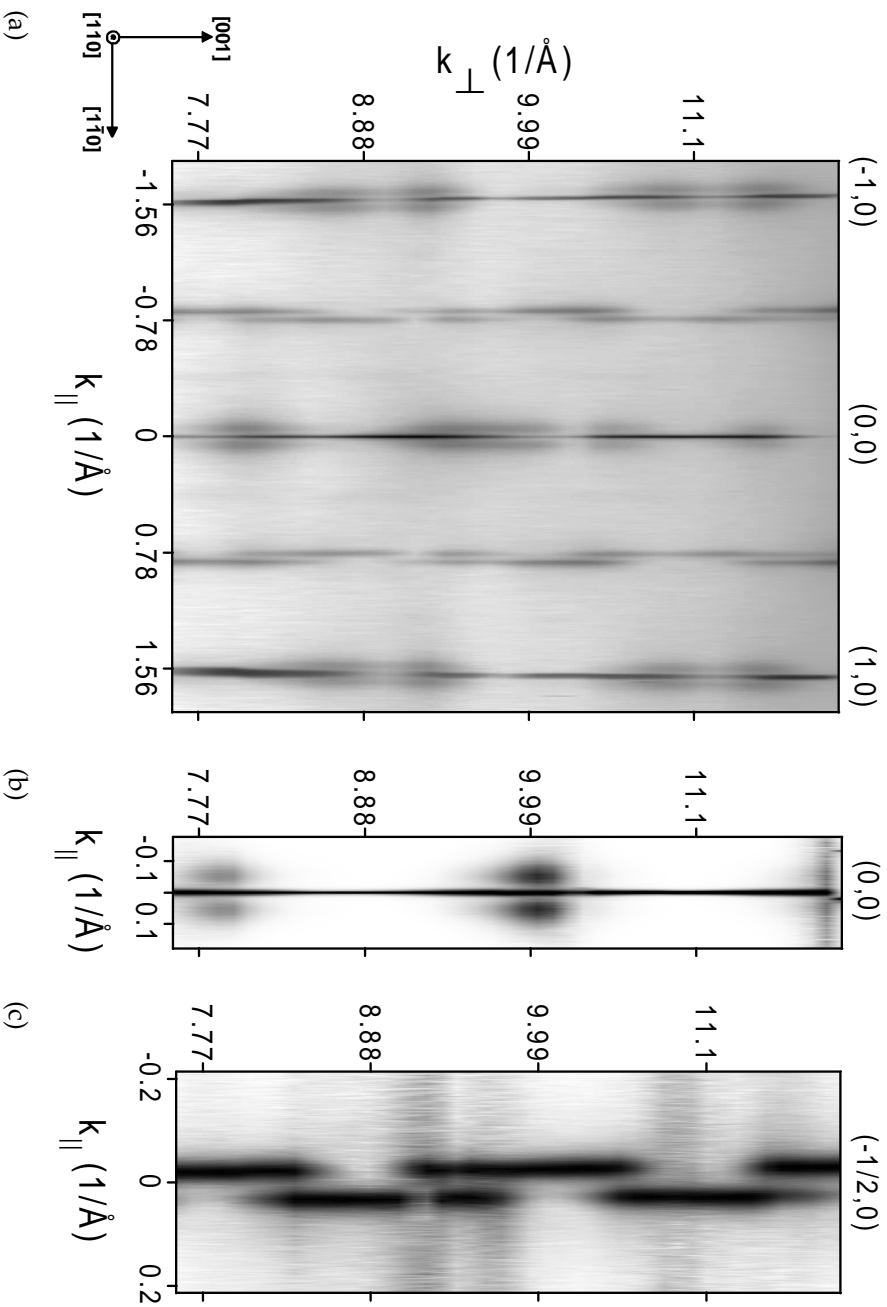


Abb. 5.4: Die reziproke Karte (a) setzt sich aus Linienprofilen durch den Spekularreflex längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung zusammen. Die ganzzahligen Ewaldstangen bilden Satelliten längs $[1\bar{1}0]$ aus, die einen Abstand von $k_{\parallel}=0.05 \text{ 1/\AA}$ zur Hauptreflexstange aufweisen. Die Überstrukturstangen sind ebenfalls aufgespalten. Die reziproke Karte (b) zeigt die untergrundkorrigierten und normierten Profilformen des Spekularreflexes. Bei der Gegen-Phasenbedingung der doppelgestuften ZnSe(001) Oberfläche ($k_{\perp} = n + 1/2 \cdot 2.22 \text{ 1/\AA}$) bilden sich aufgrund eines bevorzugten Stufenabstandes Satelliten aus. Die reziproke Karte (c) beinhaltet die untergrundkorrigierten und normierten Linienprofile des $(-1/2,0)$ Überstrukturreflexes. Die Überstrukturreflexe setzen sich aus zwei separaten Überstrukturstangen zusammen, die in ihrer Intensität periodisch modulieren und um 0.03 1/\AA gegenüber der Überstrukturposition verschoben sind.

und (1,0) längs $[1\bar{1}0]$ zusammengefasst. Durch Untergrundreduktion und Normierung der Linienprofile wurden diese stufeninduzierten Verbreiterungen des Spekularreflexes sichtbar gemacht (siehe Abb. 5.4(b)). Im Gegensatz zu den Profilformen der Oberfläche Typ A (siehe Abb. 5.2(b)) sind hier in der Gegen-Phasenbedingung Satelliten zu sehen, die symmetrisch um die Hauptreflexpositionen liegen. An der Oberfläche existiert folglich in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ein bevorzugter Stufenabstand [HornvonHoegen99a]. Die Stufen treten an der Oberfläche in $[1\bar{1}0]$ -Richtung nicht mehr statistisch unabhängig auf [Pimbley85]. Aus dem Satellitenabstand zum Spekularreflex lässt sich, analog zur einfachen Verbreiterung der Profilform, die Größe des bevorzugten Stufenabstands d gleich 75 \AA abschätzen [Cutler95, Fenter85]. Die k_{\perp} -Positionen der Gegenphasen $k_{\perp} = (n + 1/2) \cdot 2.2 \text{ 1/\AA}$ bestimmen die Stufenhöhe t gleich 2.83 \AA . Die Oberfläche Typ B ist wie die Oberfläche Typ A doppelgestuft.

Die Positionen der Überstruktureflexe (siehe reziproke Karte 5.4(a)) scheinen auf den ersten Blick ähnlich zu oszillieren wie die (2×1) -Überstruktureflexe der Oberfläche Typ A. Die reziproke Karte 5.4(c), die aus normierten Profilformen des $(-1/2, 0)$ -Reflexes besteht, zeigt allerdings, dass der Überstruktureflex aus zwei Komponenten, die symmetrisch um die Position des $(-1/2, 0)$ -Reflexes liegen, zusammengesetzt ist. Die Intensitätsmodulation des zweikomponentigen Überstruktureflexes folgt der Oszillation der Reflexverschiebung der inkommensurablen Domänenwand. Ihre Reflexpositionen sind hingegen konstant. Diese Beobachtung lässt sich ebenfalls durch das Auftreten inkommensurabler Domänenwände erklären. Die kinematischen Betrachtungen von Fenter et al. und Cutler et al. [Fenter85, Cutler95] sind aber aufgrund des statistisch abhängigen Auftretens der Stufen an der Oberfläche *nicht mehr gültig*. Sie lassen sich aber, wie bereits in Kapitel 2.2.1 gezeigt, erweitern. Die Oberfläche besitzt Domänen mit bevorzugter Breite, die inkommensurable Domänenwände bilden. Das Beugungsbild einer solchen Oberfläche ist das Produkt aus zwei aufgespaltenen Überstrukturstangen, die den bevorzugten Stufenabstand repräsentieren [Houston70], und der oszillierenden (2×1) -Überstruktureflexe der inkommensurablen Domänenwand [Fenter85]. Der Typ der inkommensurablen Domänenwand bestimmt in diesem Fall nicht die Lage der Beugungsreflexe, sondern die Intensitätsvariationen der aufgespaltenen Beugungsstangen der Überstruktur. Die Intensitätsvariation der $(-1/2, 0)$ -Beugungsstange (siehe Abb. 5.4(c)) ist durch den Domämentyp 1 erklärt. Analog zur Oberfläche Typ A sind die Wahrscheinlichkeiten γ , die sich aus der Aufspaltung der Überstruktur und der Hauptreflexe berechnen lassen, annähernd gleich. Sie betragen 0.09 und 0.1. Somit ist auch auf der Typ B Oberfläche die Anzahl der auftretenden inkommensurablen Domänenwände Typ 2 sehr gering. In $[110]$ -Richtung wirkt die inkommensurable Domänenwand Typ 1 weiterhin als Translationsdomäne.

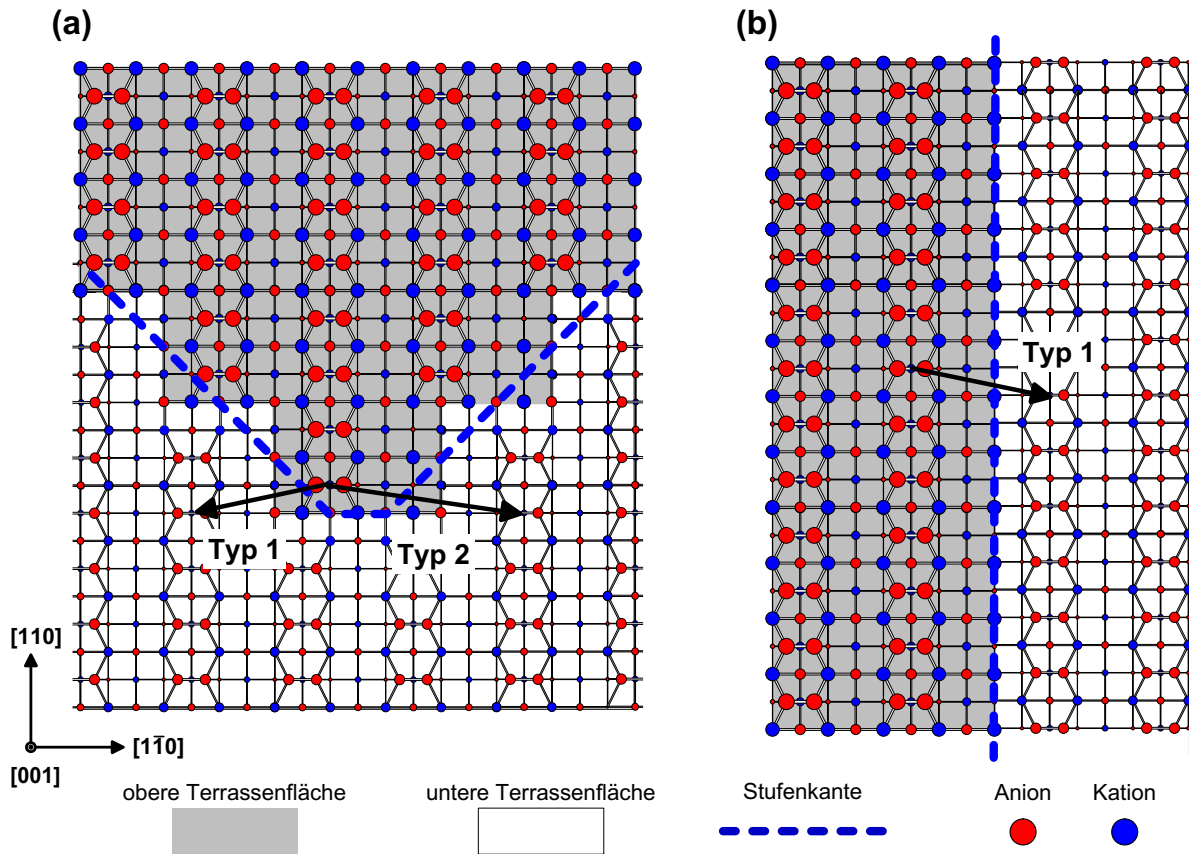


Abb. 5.5: (a) Modell der $\langle 100 \rangle$ -Inselform mit Stufenkanten längs $[100]$ und $[010]$, basierend auf STM Untersuchungen an der $\text{CdTe}(001)-(2 \times 1)$ Oberfläche (aus [Martrou99a]). Längs $[110]$ bilden sich gleichberechtigt inkomensurable Domänenwände des Typs 1 und 2. (b) Modell der $\langle 110 \rangle$ -Inselform mit Stufenkante in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Längs $[1\bar{1}0]$ bildet sich an der Stufenkante eine inkomensurable Domänenwand Typ 1 aus.

5.2 Inselform auf der $\text{ZnSe}(001)-(2 \times 1)$ Oberfläche

Wie beispielsweise an der $\text{ZnSe}(001)-c(2 \times 2)$ Oberfläche von Chen et al. [Chen02] demonstriert wurde, kann die Inselform, die sich an der Oberfläche ausbildet, sowohl durch eine anisotrope Form der Hauptreflexe, d.h. bevorzugte Stufenrichtungen, als auch durch die Phasenbeziehung zwischen den Domänen, die diese Inseln bedecken, bestimmt werden. Im nachfolgenden Abschnitt wird gezeigt, dass dies auch für die $\text{ZnSe}(001)-(2 \times 1)$ Oberfläche möglich ist.

An der (2×1) -rekonstruierten Oberfläche des Typs B sind die Hauptreflexe bei Gegenphasenbedingung anisotrop in die $[1\bar{1}0]$ -Richtung verbreitert. An der Oberfläche bilden sich also bevorzugt die Stufenkanten längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung und gleichzeitig, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, bevorzugt inkomensurable Domänen-

wände des Typs 1 aus. Wie in der Abb. 5.5(a) gezeigt ist, treten auf einer Oberfläche mit $\langle 100 \rangle$ -Inselform jedoch beide inkommensurablen Domänenwandtypen gleichberechtigt auf. Die Phasenunterschiede der verschiedenen Domänen heben sich auf. Eine periodische Verschiebung der Überstrukturreflexe („Bragg-Shift“) kann nicht erzeugt werden. Die $\langle 100 \rangle$ -Inselform ist deshalb für die (2×1) -rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche des Typs B abzulehnen. Die $\langle 110 \rangle$ -Inselform (siehe Abb. 5.5(b)) hingegen zieht die Ausbildung von inkommensurablen Domänenwänden eines Typs nach sich. Somit ist gezeigt, dass die ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche des Typs B die $\langle 110 \rangle$ -Inselform ausbildet. Dieses Ergebnis steht im direkten Einklang mit den theoretischen Betrachtungen von Pashley et al. [Pashley88, Pashley89]. Mit Hilfe der Elektronenabzählregel zeigen sie, dass die Stufenkanten der Inseln der (2×1) -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche Stufenkanten längs der $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen und längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung stark „gekinkt“ sind.

An der (2×1) -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche des Typs A, tritt keine anisotrope Verbreiterung der Hauptreflexprofile auf. Weiterhin bilden aber die Stufenkanten bevorzugt inkommensurable Domänenwände des Typs 1 aus (siehe Abschnitt 5.1.1). Deshalb bestimmt auch an dieser Oberfläche die $\langle 110 \rangle$ -Inselform die Gestalt der Insel. Aufgrund der niedrigen Präparationstemperatur ist jedoch die Diffusion der Oberflächenatome stark limitiert, so dass die hieraus entstehende Rauigkeit der Oberfläche, die Kinkenbildung längs der $[1\bar{1}0]$ -orientierten Stufenkanten überlagert und in den Beugungsbildern nicht aufgelöst werden kann. Beim Ausheilen (Präparation Typ B) wird diese kinetische Limitierung aufgehoben und es stellt sich die energetisch günstige Gleichgewichtsinselform ein, die Pashley et al. [Pashley89] voraussagen.

5.3 Stabilisierungsmechanismen auf polaren Oberflächen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde demonstriert, dass die ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche trotz ihrer hohen Polarität nicht dem Trend der ionischen Oberflächen folgt, sondern ebenso wie die GaAs(001)- $c(2 \times 8)$ Oberfläche eine $\langle 110 \rangle$ -Inselform an der Oberfläche ausbildet. Die GaAs(001) und ZnSe(001) Oberfläche weisen ein Verhalten auf, wie es Pashley et al. [Pashley89] mit Hilfe der Elektronenabzählregel beschreiben. Diese Elektronenabzählregel berücksichtigt jedoch nur die Anzahl der Valenzelektronen der Bestandteile des Verbundhalbleiters, aber nicht seine Polarität. Sie kann somit nicht das unterschiedliche Verhalten der CdTe(001)- (2×1) und der ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche erklären. Welche Mechanismen sorgen nun dafür, dass die CdTe(001)- (2×1) Oberfläche eine $\langle 100 \rangle$ -Inselform ausbildet und ihr Verhalten nicht durch die Elektronenabzählregel beschrieben wird? Welche Rolle spielt die Polarität bei der Ausbildung der Inselform an der II-VI Oberfläche? Diese Fragen sollen im Weiteren geklärt werden.

Martrou et al. [Martrou99a] berücksichtigen den Einfluss der Polarität auf die Inselform der CdTe(001)- (2×1) Oberfläche durch einen elastischen und einen elektrostati-

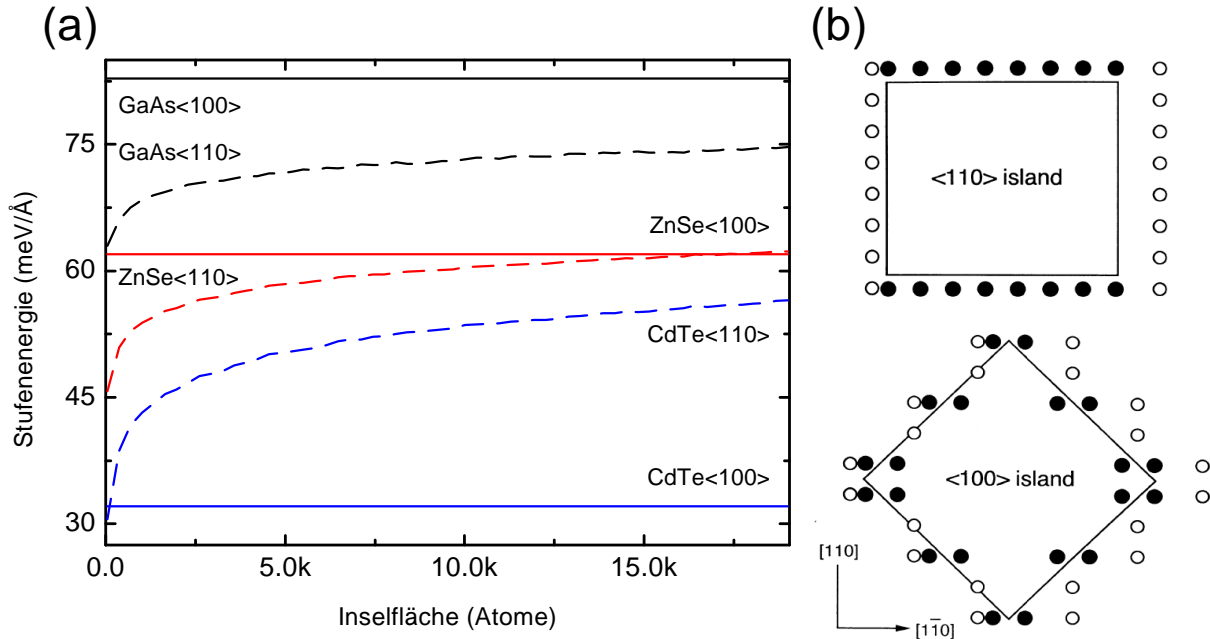


Abb. 5.6: (a) Stufenenergie in Abhängigkeit von der Anzahl der Inselatome für die GaAs(001), ZnSe(001) und CdTe(001) Oberflächen. (b) Schematische Skizzen der Inselformen <110> und <100> zeigen das Netzwerk von Ladungen, das sich an den Stufenkanten der Inseln ausbildet. Kationen sind durch ●, Anionen durch ○ gekennzeichnet. (Die Stufenenergien für CdTe(001) und GaAs(001) Oberflächen und die schematische Skizze (b) der Inselformen wurde aus [Martrou99a] entnommen. Erläuterung für die Berechnung der ZnSe(001) Oberfläche siehe Text.)

schen Energiebeitrag zur Stufenenergie. Der elastische Energieterm beschreibt die elastische Verspannung einer Insel an der Oberfläche und geht auf theoretische Modelle von Tromp et al. [Tersoff93] und Priester et al. [Priester95] zurück. Die elektrostatische Energie wird durch das Aufbrechen von Bindungen an den Stufenkanten erklärt. Es bildet sich so ein Netzwerk von Ladungen aus, wie es in Abb. 5.6(b) schematisch dargestellt ist. Während bei einer <110>-Inselform an den Stufenkanten gleichartige Bindungen aufgebrochen werden und sich dadurch ein Netzwerk aus benachbarten gleichnamigen Ladungen aufbaut, wird durch die Struktur der <100>-Inselform (siehe Abb. 5.6(b)) ein Netzwerk aus benachbarten ungleichnamigen Ladungen erzeugt. Die Stufenenergie der Inselformen ist gegeben durch

$$E(n) = E_{elast} + E_{elektro} = E_{LT}\sqrt{n} + M(n)^{ijk}(q^*/4)^2/(4\pi\epsilon_0 d_{[110]}), \quad (5.3)$$

wobei n die Anzahl der Atome in einer Insel ist. Der Umfang der Insel ist proportional zu \sqrt{n} . Die elektrostatische Energie $E_{elektro}$ wird mit Hilfe eines Madelungterms $M(n)$ berechnet, der den Aufbau des Ladungsnetzwerkes für die <110>- bzw. <100>-Inselform beschreibt. Der Madelungterm ist unabhängig vom Halbleitermaterial. Die Materialeigenschaften der GaAs-, ZnSe- und CdTe-Oberflächen werden durch den ef-

Material	α_p	f_i	E_C (eV)	q^* (e)	a_{bulk} (Å)	E_{LT} (meV/Å)
GaAs	0.47	0.310	1.63	0.93	5.653	55 [Martrou99a]
ZnSe	0.73	0.630	1.29	0.99	5.6676	43.5
ZnTe	0.70	0.609	1.14	0.97	6.101	36
CdTe	0.75	0.717	1.03	1.13	6.477	27 [Martrou99a]

Tab. 5.1: Materialeigenschaften polarer Halbleiter: Polarität α_p [Harrison99] (S.60), Ionizität f_i [Vanvecht69, Vanvecht71], Kohesivenergie E_C [Harrison89] (S. 176), effektiver Ladungstransfer q^* [Harrison89] und Gitterkonstante [Lide94]. Die lineare Verspannung E_{LT} für ZnSe und ZnTe wurde aus dem Wert für die GaAs Oberfläche von 55 meV/Å und den Kohesivenergien E_C linear extrapoliert.

fektiven Ladungstransfer q^* zwischen Anion und Kation, dem Abstand $d_{[110]}$ zwischen benachbarten Ladungen und der linearen Verspannung E_{LT} (*line tension*) berücksichtigt.

Für die GaAs(001) und CdTe(001) Oberfläche haben Matrou et al. [Martrou99a] bereits die Stufenenergien berechnet (siehe Abb. 5.6(a)). Da die Größe der linearen Verspannung (*line tension*) in guter Näherung proportional zur Kohesivenergie¹ des Halbleitermaterials ist, kann aus der linearen Verspannung des GaAs ($E_{LT}=55$ meV/Å [Priester95]) der Wert von CdTe (27 meV/Å [Martrou99b]) extrapoliert werden (siehe hierzu auch Tab. 5.1). Durch den Aufbau der <100>-Inselform durch Stufenkanten in $[1 \pm 10]$ -Richtung ist bei gleicher Atomzahl n der Inselrand im Vergleich zur <110>-Inselform um einen Faktor $\sqrt{2}$ größer. Entsprechend skaliert die elastische Energie zwischen der <110>- und <100>-Inselform. Der elektrostatische Energiebeitrag zeigt ein wurzel-artiges Verhalten, das bei der <110>-Inselform zu einem starken Anwachsen der Stufenenergie in Abhängigkeit von der Atomanzahl n führt. Bei der <100>-Inselform mit ihrem negativen Madelungsterm sinkt die elektrostatische Stufenenergie in Abhängigkeit von der Atomzahl n leicht. Der Betrag der negativen Steigung ist aber so klein, dass er in Abb. 5.6(a) nicht mehr sichtbar und der Energiebeitrag pro Å² der <100>-Inselform nahezu konstant ist.

Die Stufenenergien der ZnSe(001) Oberfläche lassen sich aus den Stufenenergien der CdTe(001) Oberfläche bestimmen. Der Madelungsterm² ist materialunabhängig. Es müssen nur der effektive Ladungstransfer q^* , die Größe der Oberflächeneinheitszelle $d_{[110]}$ und die lineare Verspannung modifiziert werden (siehe Tabelle 5.1). In Abbildung 5.6(a) sind die entsprechenden Stufenenergien der ZnSe(001) Oberfläche zu finden. Für Inselgrößen kleiner als 15000 Inselatome ist der Einfluss der elastischen Verspannung größer als die Wirkung des elektrostatischen Stufenenergieanteils. Die <110>-Inselform ist

¹ Die Kohesivenergie ist die Energie, die benötigt wird, um die gebundenen Atome eines Kristalls in isolierte Atome zu überführen. [Harrison89]

² Der Madelungsterm $M(n)$ wurde aus den digitalisierten Messwerten der CdTe-Energiewerte [Martrou99a] gewonnen.

energetisch günstiger als die $\langle 100 \rangle$ -Inselform. Für Inseln größer als 15000 Atome gewinnt die elektrostatische Stabilisierung an Einfluss und die $\langle 100 \rangle$ -Inselform ist energetisch günstiger. Trotz ähnlicher Polarität wie CdTe verschiebt die größere Elastizität des ZnSe Kristalls den Schnittpunkt der Stufenenergien der $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Inselform zu viel größeren Inseln. Bei der CdTe(001) Oberfläche liegt dieser Schnittpunkt bei einer Inselgröße von ca. 30 Atomen [Martrou99a]. Die auf der ZnSe(001)-(2 × 1) Oberfläche entstehenden $\langle 110 \rangle$ -Inseln mit einer mittleren Breite von $75 \times 150 \text{ \AA}^2$, dies entspricht einer Atomzahl von 6000, sind im Vergleich zur $\langle 100 \rangle$ -Insel energetisch günstiger.

5.4 Zusammenfassung

Die Morphologie von II-VI-Halbleiteroberflächen wird durch ihre mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften bestimmt. Während auf der ZnSe(001)-(2 × 1) Oberfläche die mechanischen Eigenschaften die Oberhand gewinnen, ist die CdTe(001)-(2 × 1) Oberfläche durch ihre Polarität – durch ihren ionischen Charakter – geprägt. Die Elektronenabzählregel, die die Polarität nicht berücksichtigt, beschreibt deshalb die Eigenschaften von II-VI Oberflächen nur bedingt. Während die Inselform der ZnSe(001)-(2 × 1) Oberfläche mit der Elektronenabzählregel erklärt werden kann, versagt diese bei der Beschreibung der CdTe(001)-(2 × 1) Oberfläche.

Die ZnSe(001)-(2 × 1) Oberfläche besitzt im Vergleich zur $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche eine große Stufendichte. Die durch Stufen getrennten Domänen können über die Stufenkante hinweg korreliert fortgesetzt werden. Es bilden sich dadurch sogenannte *inkommensurable* Domänenwände aus. Wie die SXRD-Untersuchungen in Kapitel 8 zeigen werden, treten diese Effekte auch bei Präparationstemperaturen von 280 °C auf. Die in diesem Kapitel beschriebenen morphologischen Eigenschaften der ZnSe(001)-(2 × 1) Oberfläche lassen sich deshalb auf das gesamte Phasengebiet der (2 × 1)-rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche übertragen.

6

Insellform und Domänenstruktur der ZnSe(001)-c(2x2) Oberfläche

Die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) und CdTe(001) Oberflächen unterscheiden sich weniger in der Ausbildung der Stufenkanten und der Domänenabfolge an ihren Oberflächen, sondern sie zeigen ein prinzipiell in Abhängigkeit von Temperatur und Oberflächenstöchiometrie verschiedenes Phasenverhalten der Überstruktur. Wie in Kapitel 4 ausführlich beschrieben, bilden sich während des MBE-Wachstumsprozesses an der ZnSe(001) Oberfläche in Abhängigkeit von Materialangebot und Substrattemperatur eine Se-terminierte (2×1) - bzw. Zn-terminierte $c(2 \times 2)$ -Überstruktur aus [Wolfframm00, Chen94a, Park94, Weigand03](siehe hierzu auch Kapitel 8). Auch an der CdTe(001) Oberfläche tritt eine Te-terminierte (2×1) - und eine Cd-terminierte $c(2 \times 2)$ -Überstruktur auf. Im Gegensatz zur ZnSe(001) Oberfläche sind aber weite Bereiche des $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Phasengebietes durch eine $c(2 \times 2)$ - (2×1) -Mischrekonstruktion bestimmt [Cibert97]. Der (2×1) -Anteil dieser Mischrekonstruktion ist Cd-terminiert und durch ein komplexes Domänenwandverhalten direkt an den Sublimationsprozess der CdTe(001) Oberfläche gekoppelt [Neureiter00b]. Während dieses Verhalten der CdTe(001) Oberfläche in zahlreichen Arbeiten untersucht wurde, fehlen diese für die ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche.

Mit hochauflösender niederenergetischer Elektronenbeugung wird deshalb in diesem Kapitel das Verhalten der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche näher analysiert und mit dem der CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche verglichen: Es wird die Stufenbildung und Domänenabfolge an der ZnSe(001) Oberfläche untersucht. In Abhängigkeit von der Präparation wird an der Oberfläche nach dem Auftreten einer Zn-terminierten (2×1) -Überstruktur gesucht und das Sublimationsverhalten der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche analysiert.

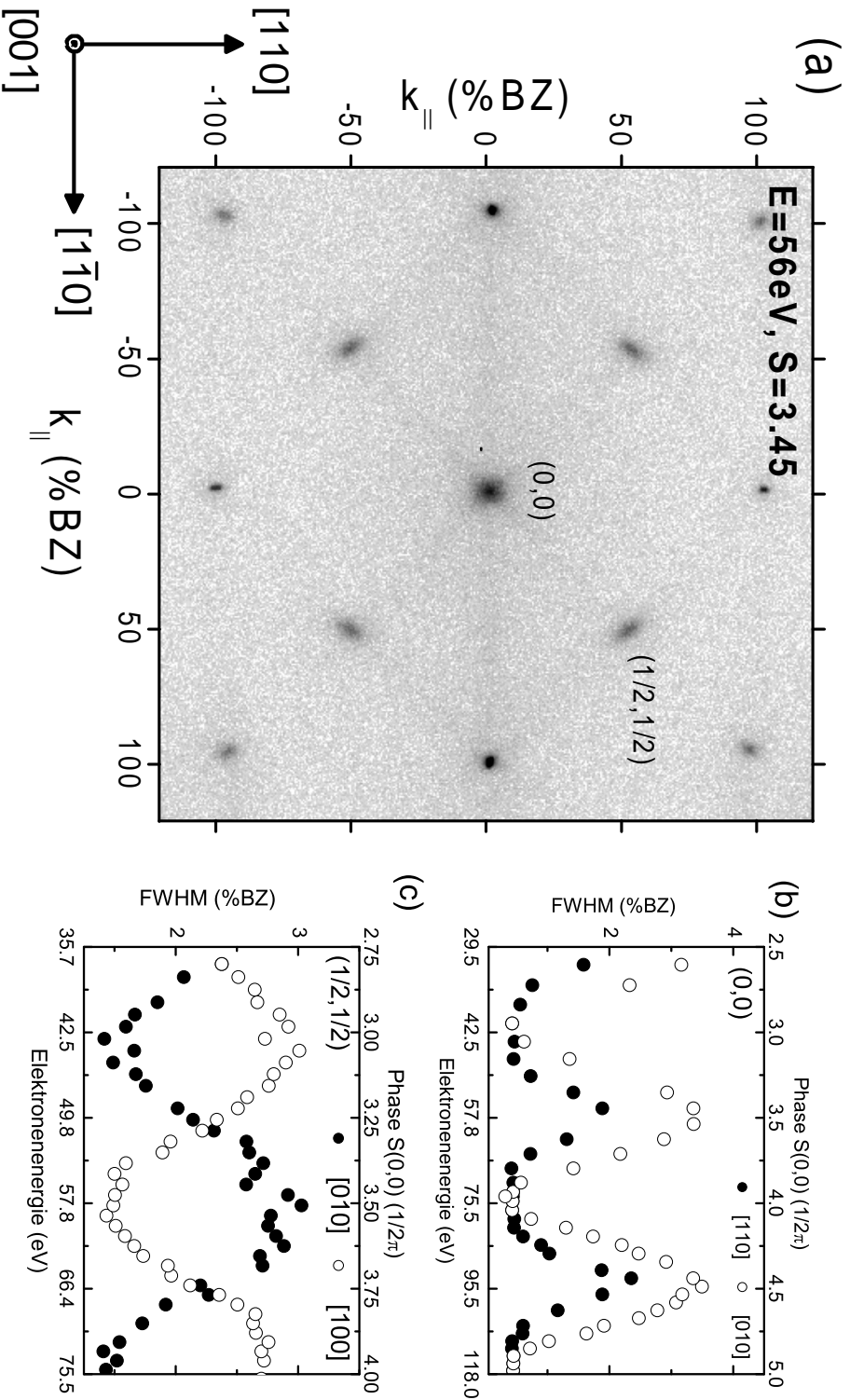


Abb. 6.1: Beugungsmessungen an einer ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche, die mit Hilfe von MBE gewachsen, unter Zn-Fluss abgekühlt und anschließend bei 325 °C ausgeheilt wurde. (a) Zweidimensionales Beugungsbild aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 56 eV. Der Spekularreflex befindet sich bzgl. Doppelstufung in einer Gegen-Phasenbedingung und ist stufeninduziert in der [100]- und [010]-Richtung verbreitert. Die c(2×2)-Überstrukturreflexe sind ebenfalls in der [100]- und [010]-Richtung ellipsoidal elongiert. (b) bzw. (c) Elongationen des Spekularreflexes bzw. des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ Reflexes in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.

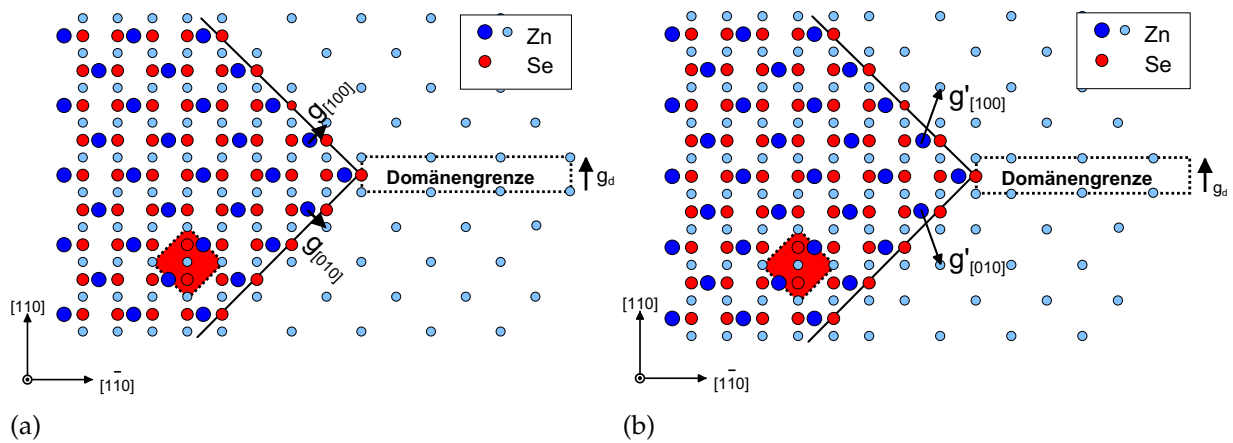


Abb. 6.2: Hartkugelmodelle einer gestuften, $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche, in denen benachbarte, durch eine Stufe getrennte, $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Domänen durch zwei verschiedene Sätze von Verbindungsvektoren (a) $\vec{g}_{[100]}$, $\vec{g}_{[010]}$ bzw. (b) $\vec{g}'_{[100]}$ und $\vec{g}'_{[010]}$ ineinander übergeführt werden. An den Kreuzungspunkten von Stufenzügen, z.B. an Inselecken, bilden sich zwischen den $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen eines Höherniveaus Anti-Phasengrenzen aus, die lokal (2×1) -rekonstruiert sind.

6.1 Domänen und Stufenbildung auf der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$

Die Stufenbildung und die Domänenabfolge an der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche wurde bereits von Chen et al. [Chen99b, Chen99a] an gesputterten und danach bei einer Substrattemperatur von ca. 400 °C ausgeheilten ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberflächen untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass die ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche ähnlich wie die CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche Stufen längs der [100]- und [010]-Richtung ausbildet und an der Oberfläche eine <100>-Inselform entsteht [Cibert97, Martrou99a]. Die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen, die durch diese Stufen getrennt werden, können durch zwei Verbindungsvektoren über die Stufenkante hinweg fortgesetzt werden. Benachbarte Domänen liegen an der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche somit korreliert zueinander. Wie dieser Abschnitt beweisen wird, sind diese Ergebnisse von Chen et al. [Chen99b] uneingeschränkt auf die MBE-gewachsene ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche übertragbar.

Die Abbildung 6.1(a) zeigt ein zweidimensionales Beugungsbild einer ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche, die mit MBE gewachsen, unter Zn abgekühlt und anschließend durch Ausheilen bei einer Substrattemperatur von 325 °C erzeugt wurde. Das Beugungsbild ist bei einer Elektronenenergie von 56 eV aufgenommen. Der Spekularreflex befindet sich in Gegen-Phasenbedingung und ist stufeninduziert verbreitert. Wie für II-VI Halbleiteroberflächen üblich, sind benachbarte Terrassen durch Doppelstufen der Höhe t gleich 2.83 Å getrennt. Die Verbreiterung der Profilformen des Spekularreflexes (siehe Abb. 6.1(b)) besitzt deshalb eine Periodizität von 2.22 1/Å. Der Einfluss von Einfachstufen, wie er z.B. auf der Te/Ge(001) Oberfläche nachgewiesen werden kann-

te (siehe Kapitel 3), kann für diese Oberfläche ausgeschlossen werden. Die quadratische Form des Spekularreflexes bei Gegen-Phasenbedingung (siehe Abb. 6.1(a)) zeigt an, dass die Stufen bevorzugt längs der [010]- und [100]-Richtung ausgebildet werden. Analog zur CdTe(001)-c(2 × 2) Oberfläche [Martrou99a, Martrou99b] und HgTe(001)-c(2 × 2) Oberfläche [Oehling98] bildet sich an der Oberfläche eine <100>-Inselform aus. Aus dem Betrag der stufeninduzierten Verbreiterung bei Gegen-Phasenbedingung von 3.5 %BZ in der [010]- Richtung bzw. 2.5 %BZ in der [110]-Richtung kann eine mittlere Terrassenbreite von 115 Å bzw. 161 Å abgeschätzt werden [HornvonHoegen99b]. Die Profilformen der Überstrukturreflexe sind ebenfalls durch diese bevorzugte Stufung der ZnSe(001)-c(2 × 2) Oberfläche beeinflusst. Wie in Abb. 6.1(a) zu erkennen ist, besitzen die Überstrukturreflexe eine ungewöhnliche ellipsoide Form. Die Haupt- bzw. Nebenachsen dieser Ellipsen liegen annähernd in der [100]- und [010]-Richtung. In Abhängigkeit von den vertikalen Komponenten des Impulsübertragsvektor \vec{K} oszillieren die Halbwertsbreiten der Überstrukturreflexe längs dieser Richtungen mit einer Periodizität von 2.22 1/Å (siehe Abb. 6.1(c)). Diese Verbreiterungen werden deshalb ebenfalls durch Doppelstufen verursacht und ermöglichen es im Weiteren, die genaue Form der Domänenverbindungsvektoren \vec{g} zu bestimmen.

Der geometrische Aufbau der ZnSe(001)-c(2 × 2) Einheitszelle entspricht, wie im Kapitel 8 mit Hilfe von SXR D gezeigt wird, einer Zn-terminierten Fehlstellenstruktur. Prinzipiell existieren an einer solchen Oberfläche zwei verschiedene Sätze von Verbindungsvektoren $\vec{g}_{[100]}$ und $\vec{g}'_{[100]}$ bzw. $\vec{g}'_{[010]}$ und $\vec{g}_{[010]}$, die die c(2 × 2)-rekonstruierten Domänen längs der [010]- bzw. [100]-Richtung über eine Stufenkante hinweg ineinander überführen können. Im Hartkugelmodell 6.2(a) und (b) sind diese Domänenverbindungen visualisiert ¹:

$$\vec{g}_{[100]} = (0.5, 0.5, \pm 0.5) \quad (6.1)$$

$$\vec{g}'_{[100]} = (0.5, 1.5, \pm 0.5) \quad (6.2)$$

$$\vec{g}_{[010]} = (0.5, -0.5, \pm 0.5) \quad (6.3)$$

$$\vec{g}'_{[010]} = (0.5, -1.5, \pm 0.5). \quad (6.4)$$

Die stufeninduzierte Verbreiterung, die durch diese Stufenvektoren in Abhängigkeit vom Impulsübertragsvektor \vec{K} verursacht wird, kann durch den Phasenfaktor $S(\vec{K})$ bestimmt werden (siehe hierzu auch Kapitel 2.2):

$$S(\vec{K}) = \frac{1}{2\pi} (\vec{g} \cdot \vec{K}) = \frac{1}{2\pi} (\vec{g}_{\parallel} \cdot \vec{k}_{\parallel} + S(0, 0, k_{\perp})) = \frac{1}{2\pi} (\vec{g}_{\parallel} \cdot \vec{k}_{\parallel} + t \cdot k_{\perp}) \quad (6.5)$$

Er gibt den Phasenunterschied zweier von benachbarten Terrassen gebeugter Elektronenwellen an. Die Terrassen sind hierbei durch eine Stufenhöhe t getrennt. Ist der

¹ Die Vektoren sind hier bzgl. Oberflächenkoordinaten angegeben, d.h. der Vektor $\vec{g} = (1, 0, 0)$ zeigt längs der Oberflächenrichtung [1 $\bar{1}$ 0]- und $\vec{g} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ entsprechend in die [100]-Richtung.

Energie (eV) ($k_{\perp} \sim \sqrt{E}$)	Phasenfaktor $S(\vec{K})$									
	$\vec{k}_{\parallel} = (0,0)$	$\vec{k}_{\parallel} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$				$\vec{k}_{\parallel} = (\frac{\bar{1}}{2}, \frac{1}{2})$				
		$\vec{g}_{[100]}$	$\vec{g}_{[010]}$	$\vec{g}'_{[100]}$	$\vec{g}'_{[010]}$	$\vec{g}_{[100]}$	$\vec{g}_{[010]}$	$\vec{g}'_{[100]}$	$\vec{g}'_{[010]}$	
42.5	3	3.50	3	3	2.50	3	2.50	3.50	3	
49.8	3.25	3.75	3.25	3.25	2.75	3.25	2.75	3.75	3.25	
57.8	3.5	4	3.5	3.5	3	3.5	3	4	3.5	
66.4	3.75	4.25	3.75	3.75	3.25	3.75	3.25	4.25	3.75	
75.5	4	4.5	4	4	3.5	4	3.5	4.5	4	
85.2	4.25	4.75	4.25	4.25	3.75	4.25	3.75	4.75	4.25	
95.5	4.5	5	4.5	4.5	4	4.5	4	5	4.5	
106.5	4.75	5.25	4.75	4.75	4.25	4.75	4.25	5.25	4.75	
118.0	5	5.5	5	5	4.5	5	4.5	5.5	5	

Tab. 6.1: Wertetabelle mit Phasenfaktoren $S(\vec{K})$ für den Spekularreflex (0,0) und Überstruktureflexen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ bzw. $(\frac{1}{2}, \frac{\bar{1}}{2})$, die mit Hilfe der Gleichung 6.5 bestimmt wurden. Die Elektronenenergie der In- bzw. Gegen-Phasenbedingungen sind für den Spekularreflex in Spalte eins angegeben. Für die Überstruktureflexe sind die entsprechenden Elektronenenergien aufgrund der Krümmung der Ewaldkugel geringfügig zu höheren Energien verschoben (siehe hierzu Abschnitt A.1).

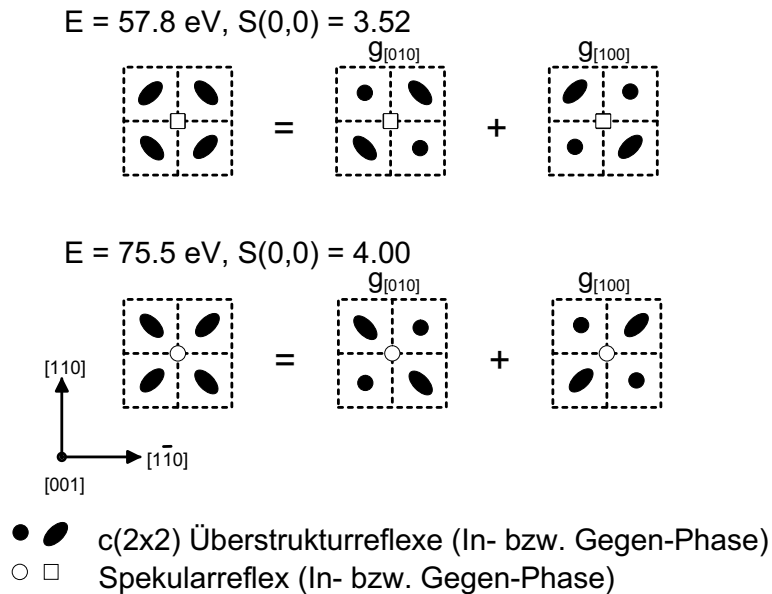


Abb. 6.3: Schematisches LEED-Bild einer ZnSe(001)-c(2x2) Oberfläche, deren Morphologie und Domänenabfolge durch die Vektoren $\vec{g}_{[100]}$ und $\vec{g}_{[010]}$ bestimmt ist. Die Verbreiterung der Überstruktur und Hauptreflexe sind der Wertetabelle 6.1 entnommen. (Graphik angelehnt an [Chen02].)

Phasenfaktor $S(\vec{K})$ ein ganzzahliges Vielfaches von 2π , interferieren die Elektronenwellen konstruktiv (*In-Phasenbedingung*). Die Stufen mit Verbindungsvektoren \vec{g} wirken *nicht verbreiternd* auf die entsprechende Profilform. Ist $S(\vec{K})$ hingegen ein ungeradzahliges Vielfaches von π , interferieren diese Elektronenwellen *destruktiv*. Die Profilformen des Reflexes mit Impulsübertragsvektor \vec{K} verbreitern in Richtung des Stufenvektors \vec{g} (*Gegen-Phasenbedingung*). Zur Bestimmung der Verbindungsvektoren \vec{g} der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen muss nun für die möglichen Stufenvektoren das Skalarprodukt $S(\vec{K})$ ausgewertet (siehe Tab. 6.1) und mit dem experimentell ermittelten energieabhängigen Verhalten der Überstrukturverbreiterungen verglichen werden (siehe Abb. 6.1(c)). Dies führt zum Ergebnis, dass die gemeinsame Lage der In- bzw. Gegen-Phasen des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ Reflexes bei 43.32 eV und 58.5 eV nur durch die Stufenvektoren $\vec{g}_{[100]}$ und $\vec{g}_{[010]}$ erklärt werden kann. Die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen werden deshalb bevorzugt durch diese Verbindungsvektoren über die Stufenkante hinweg fortgesetzt.

Mit Hilfe der Verbreiterungen für die Verbindungsvektoren $\vec{g}_{[100]}$ und $\vec{g}_{[010]}$ in Wertetabelle 6.1 kann aus den Phasenbedingungen für den Spekularreflex, den $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und den $(\frac{1}{2}, \bar{1})$ Überstrukturreflex unter Ausnutzung der Zentro-Symmetrie ein schematisches Beugungsbild der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche bestimmt werden (siehe Abb. 6.3). Dieses Beugungsbild ist eine Überlagerung der stufeninduzierten Verbreiterungen längs der [100]- und [010]-Richtung. Bei einer Gegen-Phasenbedingung des Spekularreflexes sind die Überstrukturreflexe senkrecht zur Verbindungslinie zwischen dem Spekularreflex und den entsprechenden $(\pm 1, \pm 1)$ Reflexen verbreitert, während die Elongationen bei einer In-Phasenbedingung des Spekularreflexes sternförmig vom Spekularreflex wegzeigen.

6.1.1 Anti-Phasengrenzen der ZnSe(001)-c(2x2)

Vergleicht man das schematische LEED-Bild in Abb. 6.3 mit den zweidimensionalen Beugungsbildern 6.1(a) bzw. 6.5(a), so stellt man fest, dass die Hauptachsen der ellipsoiden Verbreiterung von den stufeninduzierten Verbreiterungsrichtungen [100] bzw. [010] abweichen. Dies wurde auch von Chen et al. [Chen02] an gesputterten ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberflächen beobachtet. Aber erst die Untersuchungen an MBE gewachsenen ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberflächen ermöglichen es diesen Effekt eindeutig auf Anti-Phasengrenzen an der Oberfläche zurückzuführen. Zur genaueren Analyse dieses Verhaltens werden im Weiteren die Verbreiterungen der Überstrukturreflexe der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche vor und nach dem Ausheilen bei 325 °C studiert.

In Abbildung 6.4 (a)-(f) sind die Profilformen dieser Überstrukturreflexe gegenübergestellt. Die Abbildungen 6.4(a)-(c) zeigen den $(\frac{1}{2}, \bar{1})$ -Überstrukturreflex der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche vor dem Ausheilen, und Abb. 6.4 (d)-(f) den $(\bar{1}, \bar{1})$ -Reflex nach dem Ausheilen bei 325 °C, aufgenommen bei drei verschiedenen Elektronenenergien. Bei einer Elektronenenergie von 66 eV weisen die Profilformen beider Oberflächen eine el-

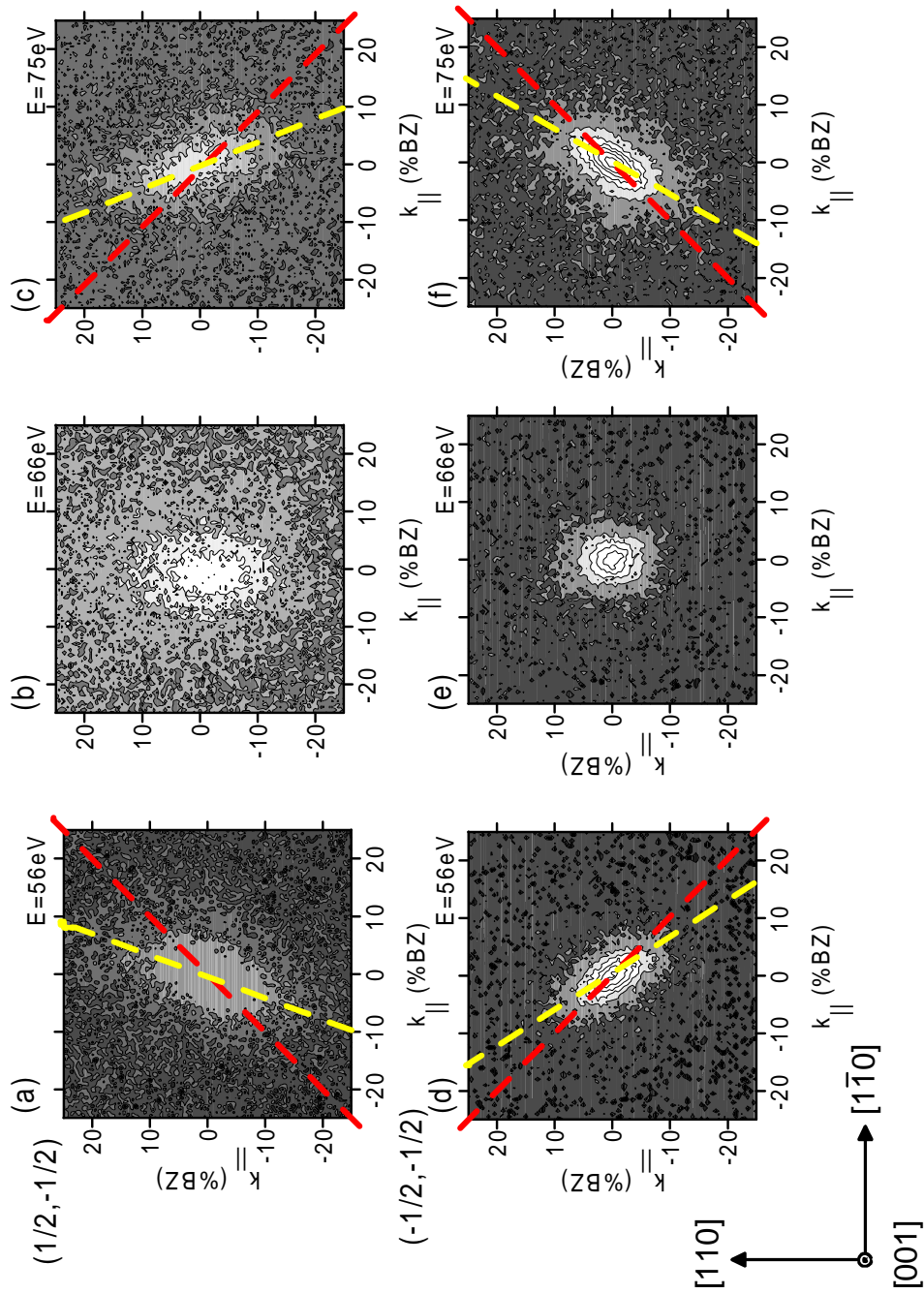


Abb. 6.4: Vergleich der Profilformen des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ Reflexes einer MBE-gewachsenen Oberfläche nach dem Wachstum (a)-(c) bzw. des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ Reflexes nach dem Ausheilen bei 325°C (d)-(f). Bei einer Elektronenenergie von 66 eV befinden sich die Überstrukturefle-xe gegenüber Stufen in der $[110]$ -Richtung in einer In-Phasenbedingung. Die Verbreiterung der Überstruktur (b) und (e) wird deshalb durch Anti-Phasengrenzen verursacht. Diese energieunabhängige Verbreiterung in $[110]$ -Richtung beeinflusst auch die Profilformen der Überstruktur bei 56 eV und 75 eV . In Abhängigkeit von der Anti-Phasendichte an der Oberfläche werden die Verbreiterungsrichtungen der Überstruktur (gestrichelte helle Linien) aus der stufeninduzierten Verbreiterungsrichtung (gestrichelte dunkle Linien) zur $[110]$ -Richtung hin um 25.5° (Abb. (a) und (c)) bzw. 13° (Abb. (d) und (f)) gedreht.

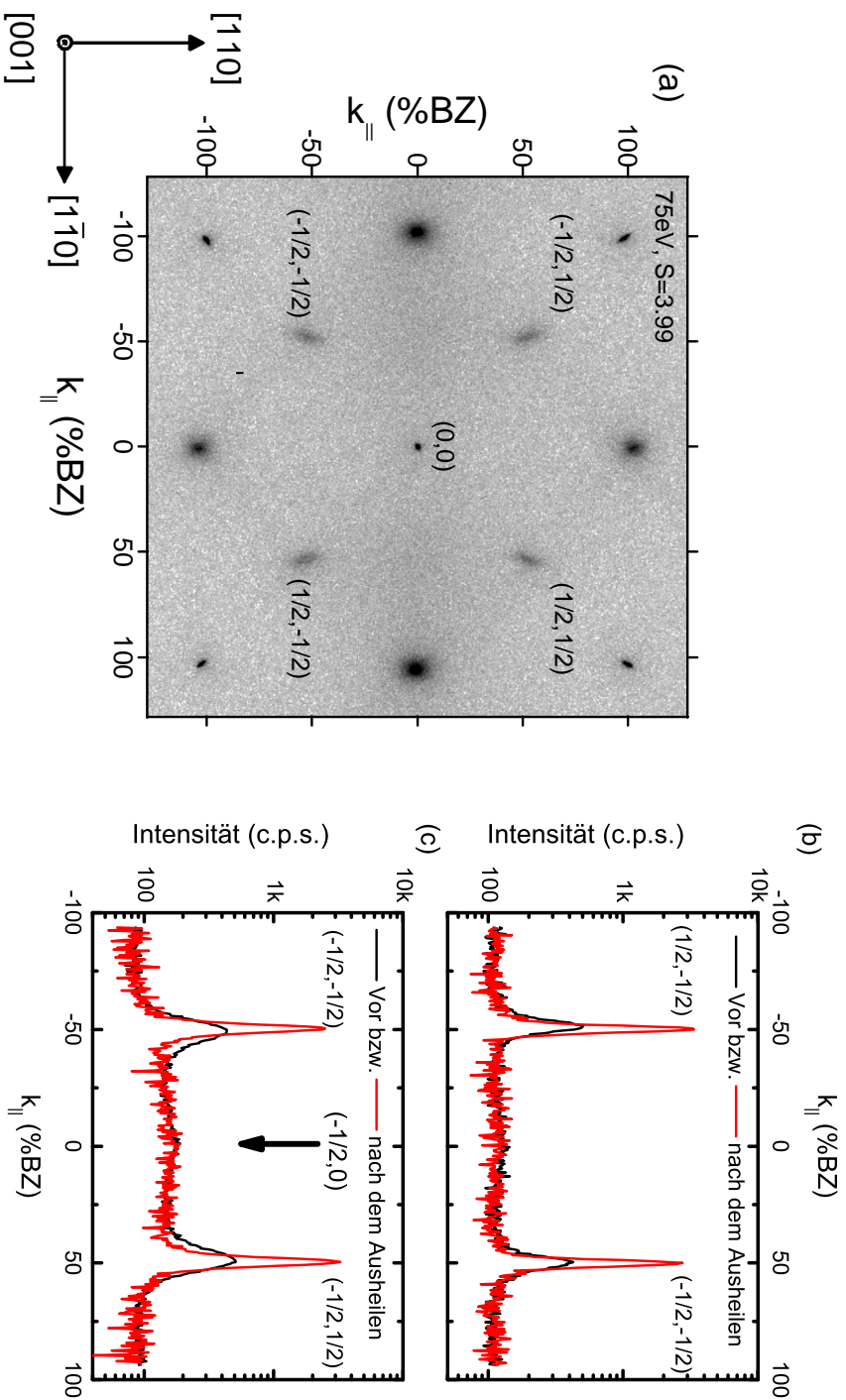


Abb. 6.5: Beugungsaufnahmen an einer MBE-gewachsenen ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche vor dem Aushellen bei einer Substrattemperatur von 325 °C. (a) Beugungsbild aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 75 eV. (b) und (c) Liniensprofile durch die c(2×2)-Überstrukturreflexe vor und nach dem Aushellen. Während die Verbindungslinie der c(2×2)-Überstrukturreflexe längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung keinen diffusen Untergrund besitzt, zeigt sie längs der $[110]$ -Richtung an der Position des (2×1) -Überstrukturreflexes eine signifikante Anhebung des diffusen Untergrundes (siehe Pfeil).

lipsoide Verbreiterung in der $[110]$ -Richtung auf. Da sich bei 66 eV die Überstrukturreflexe in einer In-Phasenbedingung bzgl. Doppelstufenvektoren in der $[110]$ -Richtung befinden, sind diese Verbreiterungen nicht stufeninduziert. Sie können nur durch Anti-Phasengrenzen oder eine Limitierung der Domänengröße verursacht werden. Da die Zn-Adatom Beweglichkeit auf der Zn-terminierten ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche in $[110]$ -Richtung dreimal so groß wie in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist [Gundel02], können die Verbreiterungen der Überstrukturreflexe bei 66 eV eindeutig auf den Einfluss von Anti-Phasengrenzen zurückgeführt werden. Ähnlich wie an gestuften Oberflächen ist die Größe der Verbreiterung durch die Dichte der Anti-Phasengrenzen bestimmt und entsprechend ist die Dichte der Anti-Phasengrenzen vor dem Ausheilen größer als danach. Die Verbreiterung der Überstruktur durch eine Anti-Phasengrenze ist unabhängig von der Elektronenenergie (siehe Kapitel 2.2) und beeinflusst deshalb auch die Profilform der c(2×2)-Überstrukturreflexe bei einer Elektronenenergie von 56 eV bzw. 75 eV. Die Überstrukturreflexe verbreitern bei diesen Energien nunmehr nicht ausschließlich stufeninduziert in der $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung, sondern die Hauptachsen der ellipsoiden Überstrukturprofilformen sind entsprechend der Dichte der Anti-Phasengrenzen um 25.5° (vor dem Ausheilen) und um 13° (nach dem Ausheilen) zur $[110]$ -Richtung hin gedreht (siehe Abb. 6.4). Die Dichten von Stufen und Anti-Phasengrenzen bestimmen somit gemeinsam das energieabhängige Verbreiterungsverhalten der Überstrukturreflexe der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche.

Der genaue geometrische Aufbau dieser Anti-Phasengrenzen ist mit Hilfe von Beugungsmessungen nicht zu erschließen. Jedoch zeigen STM-Messungen an der CdTe(001)-c(2×2) Oberfläche, die unter Cd-reichen Bedingungen gewachsen wurden, Oberflächeneigenschaften, die die Beugungsmessungen an der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche erklären können. Die geometrische Struktur der Anti-Phasengrenzen der CdTe(001) Oberfläche lässt sich deshalb auf die ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche übertragen: Wie in Abb. 6.6(a)-(c) zu erkennen ist, werden die Anti-Phasengrenzen durch kationisch terminierte, (2×1)-rekonstruierte Bereiche gebildet, die durch eine einfache Translation der obersten kationischen Atome aus der c(2×2)-Fehlstellenstruktur hervorgehen (siehe 6.6(e)). Bei Raumtemperatur formen sich meist Ketten (2×1)-rekonstruierter Antiphasengrenzen zwischen den c(2×2)-rekonstruierten Bereichen. Diese Anti-Phasengrenzen entspringen bevorzugt an Stufenkreuzungspunkten und Insecken und breiten sich längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus (siehe Abb. 6.1(a) und (b)). Lu et al. [Lu87, Lu91] berichten aber auch von größeren, in der $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgedehnten (2×1)-rekonstruierten Bereichen.

Zwischen den benachbarten c(2×2)- und (2×1)-rekonstruierten Domänen bilden sich zwei Arten von Domänengrenzen, Typ S und Typ P, aus. Die Domänengrenze Typ S liegt senkrecht zu den Bindungen der obersten Cd bzw. Te Atome und der Typ P parallel zu diesen (siehe Abb. 6.6(e)). Da an der CdTe(001)-c(2×2) Oberfläche der Energieunterschied zwischen der kationisch terminierten c(2×2)- und (2×1)-Überstruktur 0.008 eV pro (1×1)-Einheitszelle beträgt [Gundel99], wächst die Domänengrenze Typ P leicht in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Domänengrenze Typ S wird durch die ungesättigten

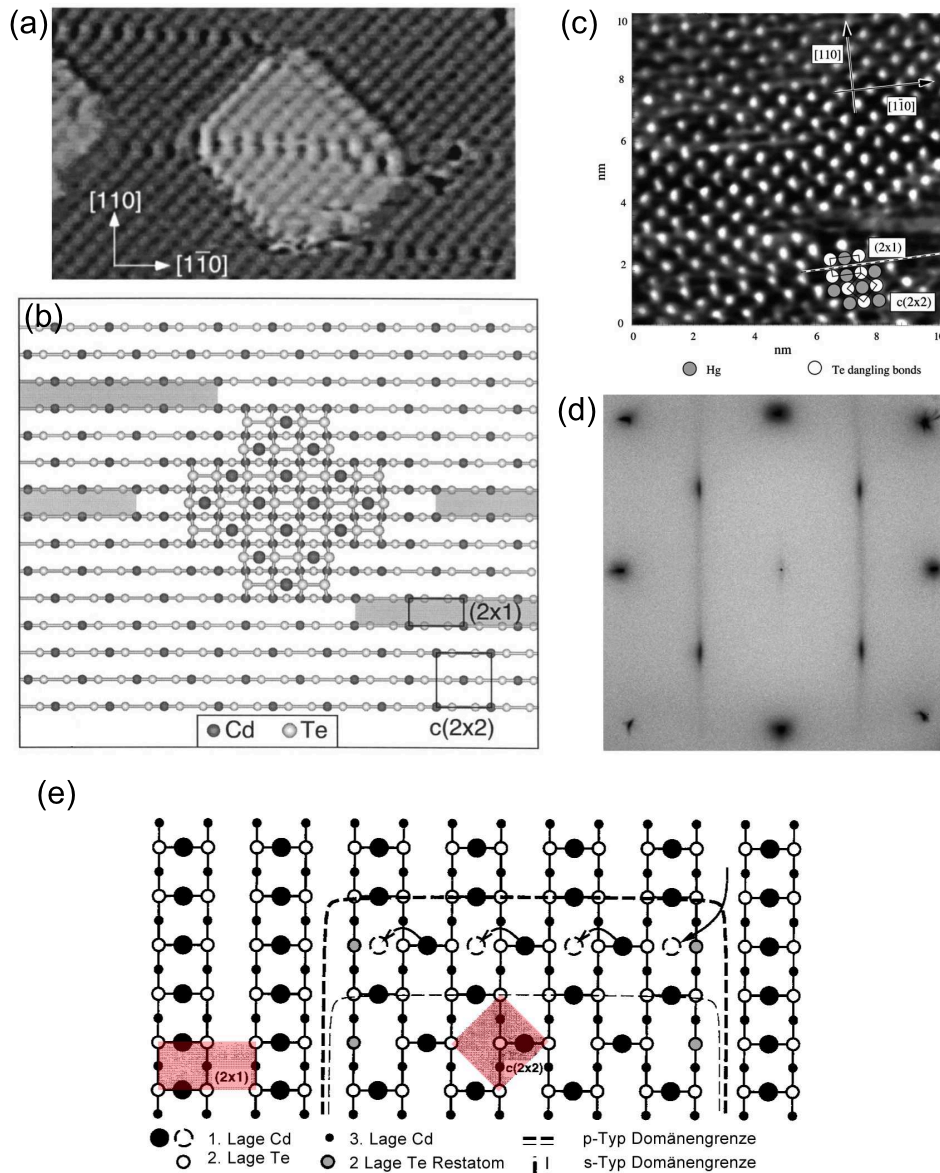


Abb. 6.6: Überblick über andere $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte II-VI Oberflächen. (a) und (b) zeigen eine STM-Aufnahme einer unter Cd-reichen MBE-Wachstumsbedingungen hergestellten CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche und zugehöriges Hartkugelmodell von Matrou et al. [Matrou99b]. (c) und (d) präsentieren STM bzw. korrespondierende SPA-LEED Aufnahmen einer HgTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche von Oehling et al. [Oehling98]. Die SPA-LEED Aufnahmen wurden bei einer Elektronenenergie von 44 eV aufgenommen (In-Phasenbedingung des Spekularreflexes der HgTe(001) Oberfläche). Abb. (e) schematisiert die Einbettung der (2×1) -rekonstruierten Anti-Phasengrenzen in die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte CdTe(001) Oberfläche. Die Pfeile innerhalb dieser Grafik deuten eine kollektive Verschiebung einer Adatomreihe an, die einen $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Bereich in eine (2×1) -Überstruktur überführt. (Abbildung (a) bzw. (b) aus [Matrou98], (c) und (d) aus [Oehling98] und (f) aus [Seehofer96a])

Oberflächenbindungen (*dangling bonds*) der Te Restatome der zweiten Lage gebildet. Ein Anwachsen der Domänengrenze in dieser Richtung ist deshalb energetisch ungünstiger [Seehofer96b]. Die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen der CdTe(001) Oberfläche besitzen deshalb in der $[110]$ -kurze und in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung lange Domänengrenzen [Veron95, Veron96, Seehofer95]. Auch die lokale Cd-Bedeckung der Domänengrenzen unterscheidet sich in der $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Während die Cd-terminierte, (2×1) -rekonstruierte Domänengrenze des Typs P eine lokale Cd-Bedeckung von $\Theta_{Cd} = 0.5$ besitzt, ist die lokale Bedeckung der Domänengrenze Typ S durch das Fehlen des Cd-Adatoms reduziert. In Abhängigkeit von der Dichte der Anti-Phasengrenzen ist somit die mittlere Cd-Bedeckung der CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche abgesenkt [Neureiter98].

Während die Stufenbildung und Domänenstruktur der Cd-reich gewachsenen CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ und ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche identisch sind, unterscheidet sich die CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche, die im restlichen $c(2 \times 2)$ -Phasenbereich auftritt, deutlich von der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche. Der Anteil der (2×1) -Anti-Phasengrenzen ist an der CdTe(001) deutlich höher. Dies erklärt auch, warum sich die in der Literatur zu findenden (SPA)-LEED Bilder der CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche so deutlich von den Beugungsaufnahmen der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche in dieser Arbeit und anderen Literaturstellen [Chen02, Chen99a, Chen99b, Chen94b] unterscheiden: Bei sehr hohen Anti-Phasengrenzendichten sind die Überstrukturreflexe ausschließlich in der $[110]$ -Richtung und unabhängig von der Elektronenenergie verbreitert. Wie in Abb. 6.6(d) an einer SPA-LEED Aufnahme der HgTe(001)- $c(2 \times 2)$ bei In-Phasenenergie zu erkennen ist, bildet sich sogar ein Streifen diffuser Intensität zwischen den $c(2 \times 2)$ - und (2×1) -Überstrukturpositionen in der $[110]$ -Richtung aus (siehe Abb. 6.1(d)). Dieser Streifen diffuser Intensität tritt auch auf der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche auf. Er ist wegen der deutlich geringeren Anti-Phasengrenzendichte der ZnSe(001) Oberfläche aber von geringerer Intensität und deshalb nur in den Linienprofilen durch die $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe zu erkennen (siehe 6.5(b) und (c)). Diese unterschiedliche Dichte der (2×1) -Anti-Phasengrenzen spiegelt sich auch in der mittleren Bedeckung der CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ bzw. ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche wider. Während die ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche nach dem Ausheilen bei 400 °C zu 98 % mit einer $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion bedeckt ist (siehe SXRD-Messungen in Kapitel 8) und so eine mittlere Bedeckung von $\Theta_{Zn} = 0.49$ besitzt, variiert die mittlere Bedeckung der CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche zwischen $\Theta_{Cd} = 0.25$ bei Raumtemperatur und $\Theta_{Cd} = 0.40$ bei einer Substrattemperatur von 400 °C [Neureiter00b].

Wie weitere Untersuchungen an ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberflächen, die unter anderem durch Ausheilen bei $350 - 400\text{ °C}$ aus (2×1) -rekonstruierten ZnSe(001) Oberflächen gewonnen wurden, zeigen, bildet die ZnSe(001) Oberfläche unabhängig von den Präparationsbedingungen die oben beschriebenen morphologischen Eigenschaften aus. Die CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche bildet die bevorzugten Stufenabstände, die korreliert liegenden $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Domänen und die $\langle 100 \rangle$ -Inselform aber nur unter Cd-reichen Wachstumsbedingungen aus. Bei Cd-armen Wachstumsbedingungen oder beim Ausheilen unter Vakuum-Bedingungen entwickelt die Oberfläche hingegen eine ausge-

prägte $c(2 \times 2)$ - (2×1) -Mischrekonstruktion [Neureiter00a, Cibert97].

6.1.2 Thermische Stabilität der ZnSe(001)-c(2x2)

Bei höheren Temperaturen setzt sich der Trend, der sich beim Ausheilen der MBE-gewachsenen ZnSe(001)-c(2x2) Oberfläche bei 325 °C einstellt, fort. Die Oberfläche vergrößert ihre mittlere Terrassenbreite, und die durch Stufen bzw. Anti-Phasengrenzen induzierten Verbreiterungen der Überstruktur nehmen ab. Ab einer Temperatur von 430 °C prägt sich ein Streifen diffuser Intensität zwischen den $(1,0)$ - und $(\bar{1},0)$ -Reflexen aus (siehe Abb. 6.7(a)). Er besitzt maximale Intensität an den Positionen der (2×1) -Überstrukturreflexe. Wie aus den Linienprofilen 6.7(b) bzw. (c) und der reziproken Gitterkarte 6.7(d) zu erkennen ist, sind neben den stark ausgeprägten (2×1) -Überstrukturreflexen auch schwache Intensitätsmaxima an den Reflexpositionen $(\pm 1/4, 0)$ und $(\pm 3/4, 0)$ vorhanden. Die Breite des $(\frac{1}{2}, 0)$ -Reflexes beträgt in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung 6.8 %BZ und in der $[110]$ -Richtung 3.2 %BZ. Dies entspricht einer mittleren Domänengröße von 60 Å bzw. 125 Å. An der Oberfläche tritt somit eine (2×1) -Rekonstruktion mit einer langreichweitigen Ordnung auf, die in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung gestört ist und lokal Anteile einer (4×1) -Rekonstruktion ausbildet.

An dieser Oberfläche, die nach dem Ausheilen bei 430 °C schlagartig abgekühlt wurde², stellt sich auch eine Veränderung der Profilform der $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe ein. Sie bestehen in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung unabhängig von der Elektronenenergie aus zwei Komponenten, die einen Abstand von 3 %BZ zu den $c(2 \times 2)$ -Überstrukturpositionen besitzen. Diese Aufspaltung kann durch eine bevorzugte Domänengröße in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung von 134 Å erklärt werden. In der $[110]$ -Richtung tritt diese *bevorzugte* Domänengröße hingegen nicht auf. Die *mittlere* Domänengröße in dieser Richtung beträgt 248 Å³. Die Stufenhöhenverteilung wird weiterhin durch Doppelstufen gebildet. Ein Einfluss von Einfachstufen auf die stufeninduzierte Verbreiterung des Spekularreflexes, wie sie an der Te/Ge(001) Oberfläche (siehe Kapitel 3.2.3) auftritt, ist nicht nachzuweisen. Die Oberfläche besteht somit weiterhin aus Terrassen, die *identisch terminiert* sind.

In der gängigen Literatur existieren zwei theoretische Strukturmodelle, die die Entstehung einer $\times 4$ Periodizität in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung erklären. Aufbauend auf einer Mischung von Fehlstellen und Dimeren stellen Park et al. [Park94] eine Zn-terminierte bzw. gemischt terminierte Überstruktur mit einer Zn-Bedeckung von $\Theta_{Zn} = 3/4$ bzw. $\Theta_{Zn} = 1/4$ auf, die an der Oberfläche eine (4×2) -Überstruktur bildet. Da im Beugungsbild 6.7(a) keine weiteren $\times 2$ Überstrukturreflexe in der $[110]$ -Richtung zu erkennen

² Die Probenheizung wurde am Ende des Heizzyklusses abgeschaltet.

³ Kühlt man die Oberfläche mittels einer moderaten Rampe ab, so entwickelt sich keine bevorzugte $c(2 \times 2)$ -Domänengröße in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Eigenschaften des diffusen Streifens bleiben aber vollständig erhalten. Ähnlich wie bei der CdTe(001) Oberfläche ist somit beim Ausheilen in diesem Temperaturbereich die genaue Domänenstruktur stark abhängig von den Präparationsbedingungen [Neureiter98].

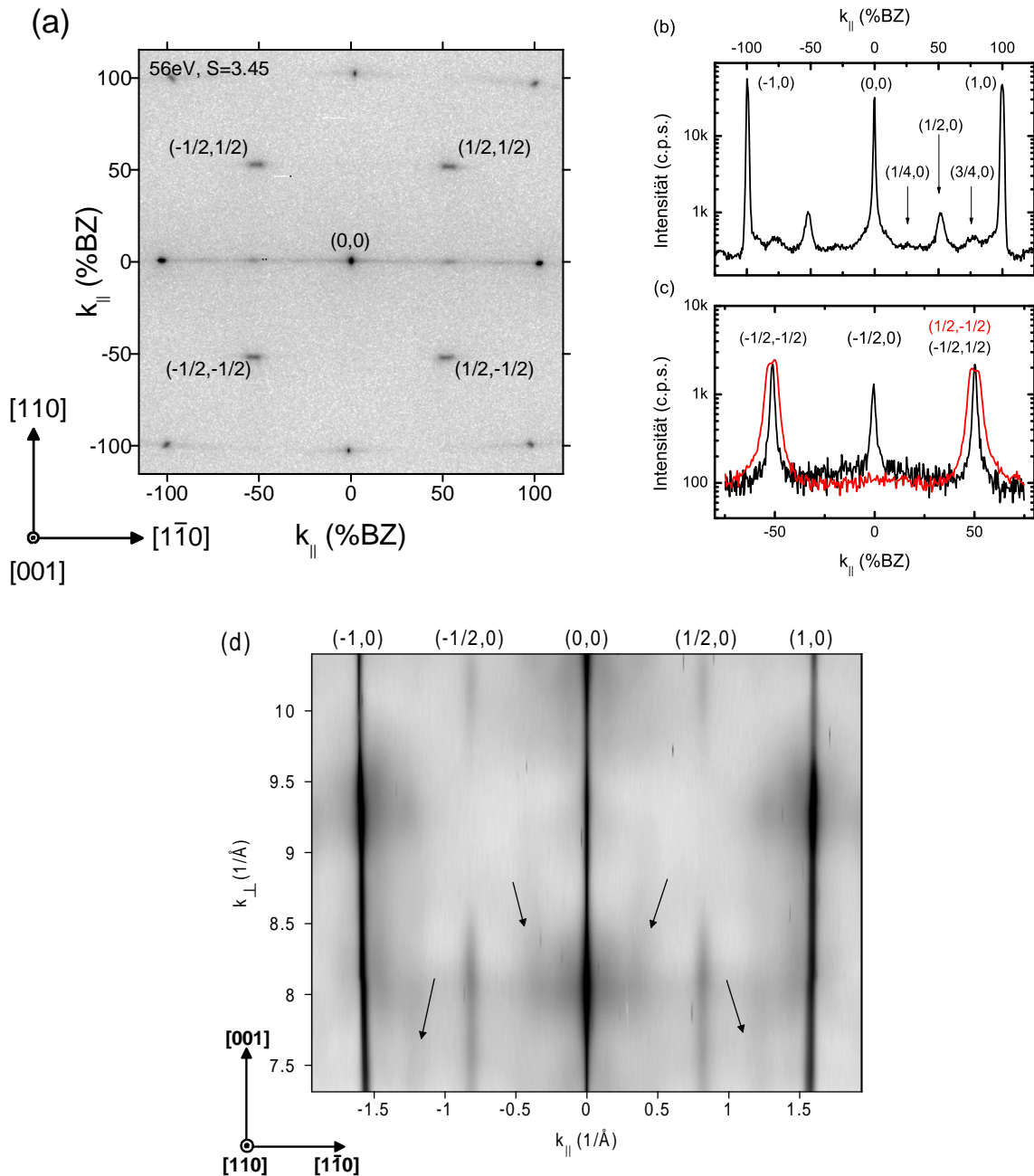


Abb. 6.7: Beugungsaufnahmen an einer ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche, ausgeheilt bei einer Substrattemperatur von 430 °C. (a) Zweidimensionales Beugungsbild, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 56 eV. Längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung bildet sich durch die $(1,0)$ und $(\bar{1},0)$ Reflexe ein Streifen diffuser Intensität aus. Wie in den Linienprofilen (b) und (c) zu erkennen ist, besitzt dieser Streifen maximale Intensität an den Positionen der (2×1) -Überstrukturereflexe, zeigt aber auch Anteile einer schwachen ausgeprägten (4×1) -Rekonstruktion. Das Verhalten dieser Linienprofile bestätigt sich auch energieabhängig in der reziproken Gitterkarte (d). Die schwach ausgeprägten Anteile der (4×1) -Rekonstruktion sind in dieser Grafik durch Pfeile markiert.

sind, kann die Entstehung dieser neuen Überstruktur nicht auf diese Strukturmodelle zurückgeführt werden. Auch eine Se-terminierte, (2×1) -rekonstruierte Dimer-Struktur (siehe [Park94] oder Kapitel 8.3 und Abb. 8.9), die die Oberflächeneinheitszelle in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verdoppelt, ist für die zusätzliche diffuse Intensität nicht ursächlich. Benachbarte Se-terminierte (2×1) - und Zn-terminierte $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Bereiche sind durch Einfachstufen getrennt. Da die (2×1) -Überstruktur in ausgedehnten Domänen auftritt, müsste die Oberfläche eine ausgeprägte Einfachstufung aufweisen. Diese ist in den energieabhängigen Verbreiterungen der Hauptreflexstangen nicht zu erkennen. Des Weiteren ist die Se-terminierte (2×1) -Dimer-Struktur nur unterhalb von 320°C stabil (siehe Kapitel 4).

Eine kationisch terminierte (2×1) -Rekonstruktion, wie sie sich an der CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche z.B. in den Domänengrenzen ausbildet, kann hingegen die Entstehung der (2×1) - (4×1) Mischrekonstruktion an der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche erklären. Durch den deutlich größeren Energieunterschied zwischen der Oberflächenenergie der kationisch terminierten (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -Überstruktur an der ZnSe(001) Oberfläche von 0.05 eV pro (1×1) -Einheitszelle ist die Mobilität der Zn Atome längs der $[1\bar{1}0]$ -Richtung gegenüber der CdTe(001) Oberfläche reduziert. Eventuell auftretende zusätzliche Zn-Fehlstellen, die die (2×1) -Überstruktur lokal in eine (4×1) -Rekonstruktion überführen, können deshalb nicht mehr ausgeheilt werden. Es entsteht so eine (2×1) -Überstruktur mit lokalen Anteilen einer (4×1) -Rekonstruktion. Gleichzeitig sinkt die Energiebarriere, die sich an den Domänengrenzen Typ S in der $[110]$ -Richtung aufbaut. Durch den geringeren effektiven Ladungstransfer zwischen Kation und Anion im ZnSe-Kristall (siehe Tab. 5.1) ist die Bildung von freien Bindungen und dem damit verbundenen Aufbau eines Ladungsnetzwerkes, wie es z.B. an der ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche an Stufenkanten auftritt (siehe Kap.5), energetisch günstiger. Die Limitierung der Domänengröße der CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ in der $[110]$ -Richtung [Seehofer96a] wird deshalb auf der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche aufgehoben, und die experimentell beobachteten Domänengrößen an der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche sind erklärt.

Wie gezeigt wurde, bildet auch die ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche bei höheren Ausheiltemperaturen eine $c(2 \times 2)$ - (2×1) -Mischrekonstruktion aus, zu der eine Zn-terminierte (2×1) -Überstruktur beiträgt. Wie oben bereits erwähnt, geht dies an der CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche mit einer deutlichen Absenkung der mittleren Cd-Bedeckung bei Raumtemperatur einher. Da sich die geometrische Struktur der Rekonstruktionen der ZnSe(001) und CdTe(001) Oberfläche stark gleichen, muss dies auch für die ZnSe(001) Oberfläche gelten und die mittlere Zn-Bedeckung Θ_{Zn} , die an der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche nach dem Ausheilen bei 400°C noch 0.49 beträgt, muss z.B. durch Zn-Desorption abgesenkt werden.

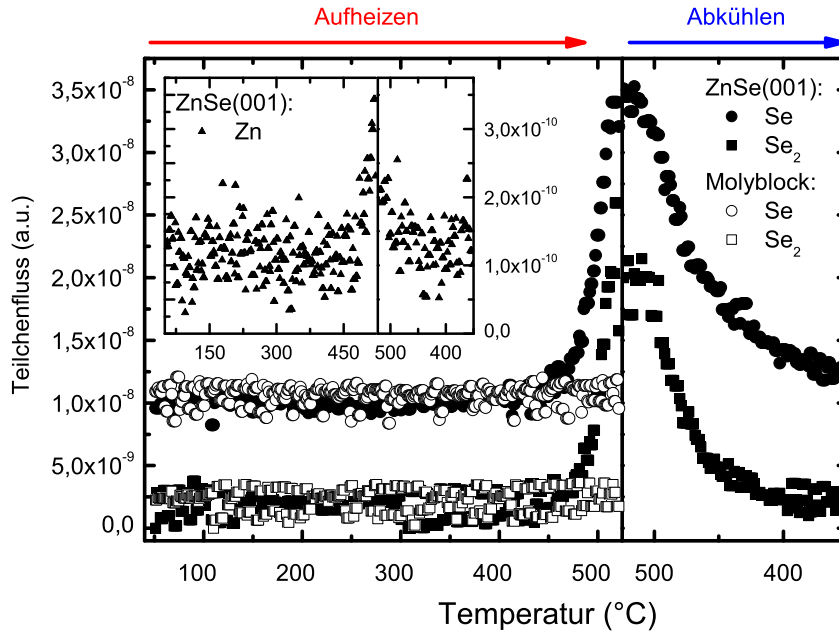


Abb. 6.8: Massenfluss, der während des Heizens auf eine Substrattemperatur von 525 °C und dem anschließenden Abkühlen einerseits von der ZnSe(001) Oberfläche (gefüllte Symbole) und andererseits von einem sauberen Molybdänwachstumsblock (ungefüllte Symbole) ausgeht: Ab einer Substrattemperatur von ca. 450 °C steigt der Se ●, Se₂ ■ und Zn-Massenfluss ▲ von der ZnSe(001) Oberfläche deutlich an. Der Massenfluss, der von einem sauberen Molybdänblock ausgeht, ist durch das Restgas der MBE-Wachstumschamber bestimmt.

6.1.3 Sublimationsverhalten der ZnSe(001)-c(2x2)

Zur Untersuchung dieses Zn-Desorptionsverhaltens wurde eine 500 nm dicke, Se-belegte ZnSe(001) Oberfläche mit einer Temperaturrampe von 15 K/min erwärmt. Dabei wurde der Massenfluss, der von der ZnSe(001) Oberfläche ausgeht, mittels eines Massenspektrometers (QMS) aufgezeichnet (siehe Abb. 6.8). Parallel hierzu wurde ebenfalls die Rekonstruktion der Oberfläche mit RHEED charakterisiert. Tatsächlich erhöht sich ab einer Substrattemperatur von 450 °C der Se, Se₂ und Zn-Massenfluss, der von der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche ausgeht, signifikant. Unterhalb von 450 °C ist er hingegen durch das Restgas der MBE-Kammer bestimmt (siehe Abb. 6.8).

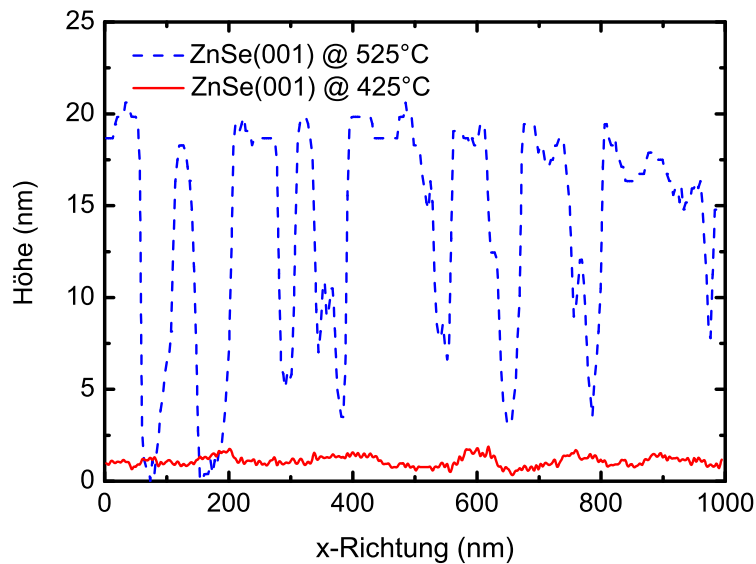
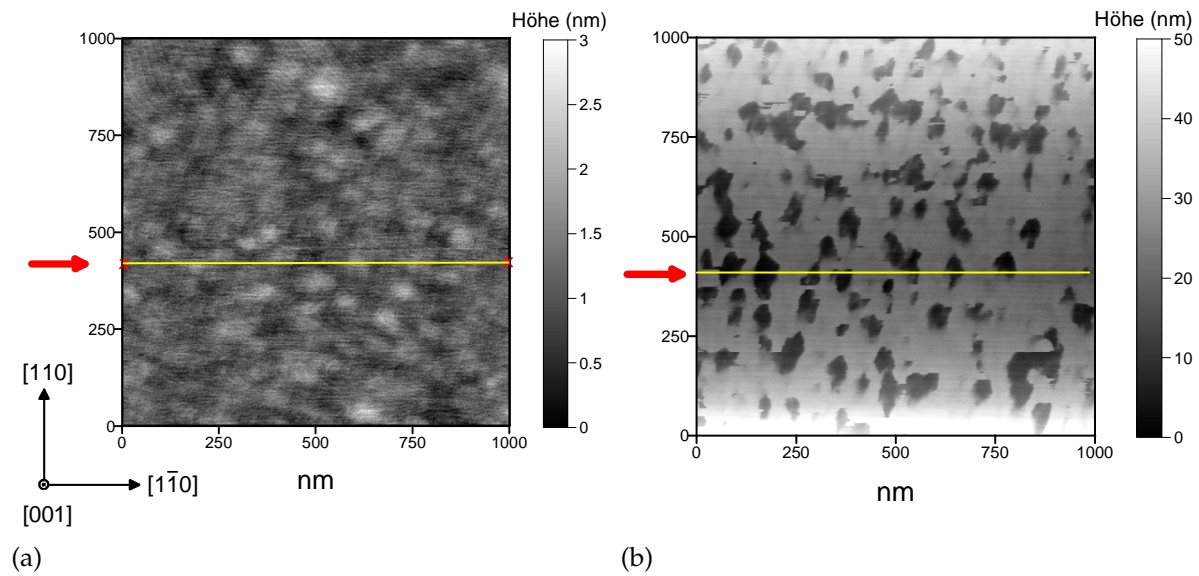
Die Überstruktur entwickelt sich in Abhängigkeit von der Temperatur, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben wurde. Bei 80 °C setzt die Desorption der Se-Kappe ein, und entsprechend kann ab 120 °C im RHEED-Beugungsbild eine scharfe (2×1)-Rekonstruktion nachgewiesen werden. Ab 330 °C geht diese Überstruktur in eine c(2×2)-Rekonstruktion

über, die stabil bis zum Einsetzen der ZnSe-Sublimation ab 450 °C ist. Gleichzeitig mit dem Beginn der Sublimation raut die Oberfläche massiv auf, und ihre Überstruktur verschwindet. RHEED-Oszillationen, die auf eine Lage-bei-Lage-Sublimation hinweisen, treten im vermessenen Temperaturbereich bis 525 °C nicht auf. Dieses starke Aufrauen der ZnSe(001) Oberfläche ist ebenfalls in den anschließend durchgeführten Rasterkraft-Untersuchungen zu erkennen. Wie der Vergleich zweier ZnSe(001) Oberflächen nachweist, die bei 425 °C ausgeheilt wurden bzw. dem oben angeführten Sublimationsexperiment unterworfen wurden, entwickelt die anfangs glatte ZnSe(001) Oberfläche während der Sublimation Gräben mit einer durchschnittlichen Tiefe von 15 nm (siehe Abb. 6.9(a)-(c)). Weitere Aufnahmen an verschiedenen Positionen der ZnSe(001) Oberfläche sichern ab, dass diese Grabenstruktur homogen auf der gesamten ZnSe(001) Oberfläche vorhanden ist.

Der Sublimationsprozess an der ZnSe(001) Oberfläche führt im Gegensatz zur CdTe(001) Oberfläche zu einer starken Degeneration der Oberfläche. Diese Zerstörung des ZnSe(001) Filmes beschränkt sich aber nicht nur auf die Oberfläche. Wie Kathoden- und Photolumineszenzmessungen [Leem97, Raisanen95] zeigen, durchmischt auch die ZnSe/GaAs Grenzfläche beim Ausheilen bei einer Substrattemperatur größer 450 °C massiv. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass sich die wenigen einschlägigen Untersuchungen [Farrell89, Zettler96, Zhu90, Ohishi91, Matsumura92, Gaines95], die die Desorption an der ZnSe(001) Oberfläche analysieren, auf den Temperaturbereich unterhalb von 450 °C konzentrieren. Deshalb wurde bis heute nur die Se-Desorption nachgewiesen, die sich bei deutlich geringeren Temperaturen vollzieht.

6.2 Zusammenfassung und Diskussion

Wie gezeigt wurde, bildet die ZnSe(001)-c(2 × 2) Oberfläche unterhalb von 430 °C *unabhängig* von den Präparationsbedingungen eine Überstruktur aus, die im Vergleich zur CdTe(001) Oberfläche eine *sehr hohe* mittlere Zn-Bedeckung nahe $\Theta_{Zn} = 0.5$ aufweist. Die Stufenkanten laufen längs der [110]- und $[1\bar{1}0]$ -Richtung, und die Domänen bilden über diese Stufenkanten hinweg eine feste Phasenbeziehung aus, wie sie von Chen et al. [Chen02] bereits an gesputterten und nachträglich ausgeheilten Filmen nachgewiesen wurde. Auch der Anteil der Zn-terminierten (2 × 1)-rekonstruierten Anti-Phasengrenzen ist im Vergleich zur CdTe(001) Oberfläche sehr gering. Der Aufbau der Oberfläche ist identisch mit dem der CdTe(001)-c(2 × 2) Oberfläche, die sich unter Cd-reichen Wachstumsbedingungen einstellt (siehe Abb. 6.6(a) und [Martrou99a]). Im Gegensatz zur ZnSe(001)-c(2 × 2) Oberfläche zeigt die CdTe(001)-c(2 × 2) Oberfläche aber dieses Verhalten nur in einem kleinen Ausschnitt des Phasenraumes. Die restlichen Gebiete des Phasenraumes, in der die c(2 × 2)-Überstruktur gebildet wird, sind bestimmt durch eine ausgeprägte Mischrekonstruktion, durch eine erhöhte Dichte der (2 × 1)-Anti-Phasengrenzen und einer mittleren Cd-Bedeckung, die unter Vakuum-Bedingungen zwischen 0.25 und 0.4 variiert (siehe hierzu [Cibert97, Neureiter00b]).



(c)

Abb. 6.9: Rasterkraftaufnahmen (AFM) an verschiedenen ZnSe(001) Oberflächen: (a) nach dem Ausheilen bei 425 °C, (b) nach dem Sublimationsexperiment. (c) Höhenprofil der Oberfläche entnommen aus (a) und (b) längs der horizontalen Linien, die mit Pfeilen markiert sind.

Dieses unterschiedliche Verhalten ist vermutlich auf die unterschiedlichen Bindungsstärken der Oberflächenatome und den daraus resultierenden Energieunterschieden zwischen den kationisch terminierten $c(2 \times 2)$ - und (2×1) -Überstrukturen der ZnSe(001) bzw. CdTe(001) Oberfläche zurückzuführen ($\Delta E_{ZnSe} = 0.05 eV$ und $\Delta E_{CdTe} = 0.008 eV$ [Gundel99, Garcia94a]). Wie Biehl et al. [Biehl01, Ahr02] mit einem Gittergasmodell zeigen, ist bei einer schwächeren Wechselwirkung der Atome, wie sie auf der CdTe(001) Oberfläche vorhanden ist, das Phasengebiet der Cd-terminierten Überstruktur durch die $c(2 \times 2)$ - (2×1) -Mischrekonstruktion bestimmt. Bei einer stärkeren Wechselwirkung der Oberflächenatome, wie sie auf der ZnSe(001) Oberfläche vorherrschen, ist die langreichweitig geordnete $c(2 \times 2)$ -Überstruktur auch bei niedrigeren mittleren Zn-Bedeckungen ausgeprägt. An der CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche konkurrieren somit die zwei kationisch terminierten $c(2 \times 2)$ - und (2×1) -Überstrukturen. Die Domänenstruktur ist durch Entropieeffekte der Domänenanordnung und eventuell auftretende Verspannungen bestimmt, die an den Domänenrändern entstehen [Neureiter00b, Neureiter00a]. Erst durch zusätzlichen Cd-Fluss wird die Ausbildung der (2×1) -Überstruktur benachteiligt, es bildet sich an der Oberfläche eine langreichweitig geordnete $c(2 \times 2)$ -Überstruktur aus [Cibert97]. Durch den deutlich größeren Energieunterschied zwischen der Zn-terminierten (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -Überstruktur der ZnSe(001) Oberfläche ist die Ausbildung der (2×1) -Überstruktur auch ohne zusätzlichen Zn-Fluss gehemmt. Es bildet sich keine Mischrekonstruktion unterhalb von $430^\circ C$ aus, und entropische Effekte bestimmen nicht das Phasenverhalten der ZnSe(001) Oberfläche. Erst über $430^\circ C$ wird die mittlere Zn-Bedeckung durch Desorption abgesenkt, und eine Zn-terminierte (2×1) -Überstruktur tritt in großen Domänen auf.

Um diesen Zusammenhang zwischen Bindungsstärke der Oberflächenatome und dem Phasenverhalten von II-VI Oberflächen eindeutig zu verifizieren, sollten weitere Untersuchungen an der ZnTe- und HgTe(001) Oberfläche durchgeführt werden. Beide Oberflächen besitzen eine ähnliche $c(2 \times 2)$ - (2×1) -Mischrekonstruktion wie die CdTe(001) Oberfläche [Tatarenko95, Daudin96, Daudin95], jedoch fehlen bis jetzt DFT-Berechnungen, die den Energieunterschied zwischen der (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion dieser Oberflächen angeben.

Bleibt nun noch das unterschiedliche Sublimationsverhalten der ZnSe(001) und CdTe(001) Oberfläche zu diskutieren. In früheren Jahren wurde das Sublimationsverhalten der CdTe(001) Oberfläche mit Hilfe von RHEED, Auger und Massenspektroskopie untersucht [Arias87, Juza90, Waag93, Tatarenko94c, Tatarenko94b, Tatarenko94a, Behr95, Cibert97]. Aber erst die hochauflösenden SPA-LEED Untersuchungen von Neureiter et al. zeigten [Neureiter98, Neureiter00b, Neureiter00a], dass der Sublimationsprozess der CdTe(001) Oberfläche durch einen Lochkeimmechanismus und durch einen Stufenfluss-Mechanismus bestimmt ist. Beide Sublimationsmechanismen unterscheiden sich darin, wie sie ein Atom aus den Kristallverband der Oberfläche auslösen, in das Adatomgas der Oberfläche überführen und schließlich ins Vakuum desorbieren. Während beim Lochkeimbildungsmechanismus, auch Lage-bei-Lage Sublimation genannt, ein Atom direkt aus der Oberfläche gelöst wird und die so entstehende Fehlstelle mit an-

deren aggregiert (*poly-vacancies*), werden bei der Stufenfluss-Sublimation diese Adatom-Fehlstellen an der Stufenkante erzeugt [Schinzer98]. Beide Mechanismen besitzen deshalb eine unterschiedliche Aktivierungsenergie und sind ebenfalls unterschiedlich nachzuweisen. Die Lage-bei-Lage Sublimation verändert während der Sublimation periodisch die Rauigkeit der Oberfläche. In Beugungsmessungen sind deshalb LEED- bzw. RHEED-Oszillationen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur nachweisbar und mit Hilfe eines Arrheniusgesetzes einer Aktivierungsenergie zuzuordnen. Der Stufenfluss hingegen verändert die Rauigkeit der Oberfläche nicht. Er kann deshalb nicht durch RHEED- bzw. LEED-Oszillationen nachgewiesen werden. Da der Massenfluss, der von einer sublimierenden Oberfläche ausgeht, aber nicht zwischen Atomen unterscheidet, die durch Stufenfluss-Sublimation oder Lage-bei-Lage Sublimation verdampft werden, kann durch Vergleich der Aktivierungsenergien, die durch Beugungsmessungen bzw. Massenspektroskopie gewonnen wurden, auf den Anteil der Stufenfluss-Sublimation rückgeschlossen werden [Neureiter00a].

An der ZnSe(001) Oberfläche konnte während der Sublimation der Oberfläche keine RHEED-Oszillation nachgewiesen werden. Der direkte Schluss, dass deshalb die Sublimation der ZnSe(001) Oberfläche im Stufenfluss-Modus verläuft, ist aber falsch. Auch aufgrund des starken Aufrauens der Oberfläche können RHEED-Oszillationen unterdrückt werden. Es ist vielmehr zu vermuten, dass die Sublimation der ZnSe(001) Oberfläche trotz der fehlenden RHEED-Oszillationen durch die Bildung und Formation von Lochkeimen erfolgt. Besonders bei höheren Temperaturen und ausreichend großen Terrassen [Schinzer98] überwiegt dieser Mechanismus. Lochkeimbildung kann aber nicht die ausgeprägte Grubenbildung an der ZnSe(001) Oberfläche erklären, die mit AFM nachgewiesen wurde. Zur Entstehung dieser tiefen Gruben müssen innerhalb des ZnSe-Kristalls Bereiche bestehen, in denen die Sublimationsenergie vertikal zur Oberfläche abgesenkt ist. Solche Kristallgebiete können z.B. durch Versetzungen erzeugt werden, die den Kristallverband lokal stören und die Kohesivenergie des Kristalls lokal vermindern. Wie mit Versetzungsätzen (*etch pit*) zu sehen ist, wird ein Kristall bevorzugt in der Umgebung dieser Kristallstörungen aufgelöst.

Der Sublimationsprozess von ZnSe(001) und CdTe(001) ist deshalb nicht direkt miteinander vergleichbar, da Sublimation bei der CdTe(001) Oberfläche stöchiometrisch und ohne extremes Aufrauen der Oberfläche erfolgt. Auch finden beide Sublimationen in unterschiedlichen Temperaturbereichen statt. Während bei der CdTe(001)-c(2×2) Oberfläche Sublimation und Wachstum in einem gemeinsamen Temperaturintervall von 270 – 310 °C [Becker03] liegen und sich deshalb gegenseitig bedingen, tritt die Sublimation der ZnSe(001) Oberfläche weit oberhalb ihres Wachstumsregimes (270 – 350 °C) auf. Die Zn-Desorption und die damit verbundene destruktive Sublimation hat deshalb auf das Wachstum der ZnSe(001) Oberfläche keine Auswirkungen.

7

Relaxation der ZnSe(001) Oberfläche

II-VI Verbindungshalbleiter, wie z.B. ZnSe, kristallisieren unter MBE-Wachstumsbedingungen bevorzugt in einer Zink-Blende Struktur. Das zugehörige Bravaisgitter ist kubisch flächenzentriert und besitzt eine zweiatomige Basis. Sobald der ZnSe-Kristall auf einer GaAs(001) Oberfläche aufwächst, die bei Raumtemperatur bzgl. des ZnSe-Kristalls eine Gitterfehlpassung (*misfit*) von 0.27 % besitzt [Grossmann98], nimmt das Bravaisgitter eine tetragonale Form an. Lateral ist die Gitterkonstante des ZnSe-Films auf die Größe der GaAs-Gitterkonstante komprimiert und vertikal vergrößert. Die Größe der vertikalen Gitterkonstante a_{\perp} des ZnSe-Films wird durch den Relaxationsgrad γ und die elastischen Eigenschaften c_{11} , c_{12} des ZnSe-Kristalls [Gundel97, Dunstan97]

$$\frac{a_{\perp} - a_{Sub}}{a_{Sub}} = \frac{a_{ZnSe} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} \left(1 + \frac{2c_{12}}{c_{11}} \gamma\right) \quad (7.1)$$

bestimmt. Der gängigen Relaxationstheorie entsprechend, wächst zu Beginn der ZnSe-Film *pseudomorph* auf dem GaAs Substrat auf ($\gamma=1$). Mit wachsender Schichtdicke nimmt die Verspannungsenergie des ZnSe-Films zu, bis er schließlich ab einer *kritischen Schichtdicke* von 150 nm bis 200 nm [Constantino98, Dunstan97, Dunstan91, Pinardi98] unter dem Einbau von verspannungsinduzierten Versetzungen (*misfit dislocations*) relaxiert. Lateral und vertikal nimmt er bei einer *vollständigen Relaxation* die Gitterkonstante des ZnSe-Kristalls an ($\gamma = 0$).

Zur Untersuchung dieses Relaxationsverhaltens stehen eine Vielzahl von Methoden zu Verfügung. Beispielsweise sind Raman Streuung [Olego87, Brafman92, Geurts96], Elektronen-Transmissions-Mikroskopie (TEM) [Mohammed87, Kleiman87], Photolumineszenz-Messungen [Kleiman87, Leem97], hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD) [Kaganer97, Ress98, Heinke94a, Heinke94b] und oberflächenempfindliche Röntgenbeugung (SXR) [Giannini99, Huang99, Etagens99] zu nennen. Insbesondere bei den zerstörungsfreien Methoden wie Raman, HRXRD und SXR kann durch Variation der eingesetzten Photonenenergie (Raman, HRXRD), der Wahl eines asymmetrischen Reflexes (HRXRD) und durch die Variation des streifenden Einfallswinkels (SXR) die Streutiefe bis auf ca. 50 nm [Olego87, Heinke94b, Vineyard82] reduziert werden. Unter Zuhilfenahme dieser Methoden kann das Relaxationsverhalten oberflächennaher Schichten

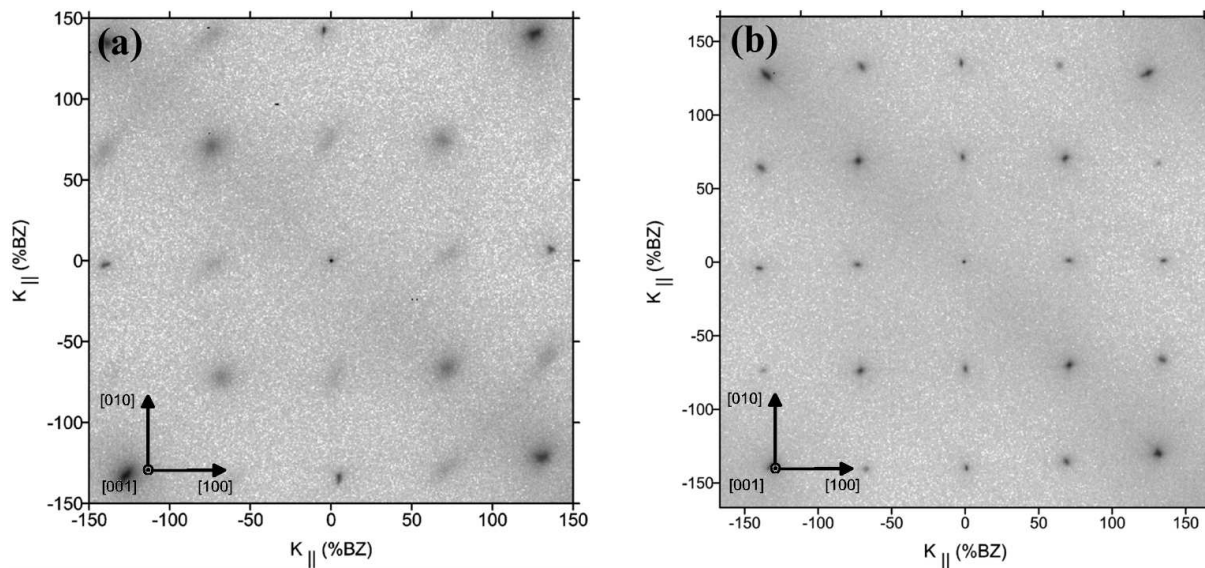


Abb. 7.1: (a) und (b) Beugungsbilder einer $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 168.8 eV ($S = 6.0$), (a) nach dem MBE-Wachstum und (b) nach dem Ausheilen bei einer Substrattemperatur von 425 °C.

untersucht werden. Olego et al. [Olego87] wiesen so erstmalig mit Hilfe von Raman Streuung nach, dass die Oberflächenregion eines ZnSe-Films stärker als die tiefer gelegenen Schichten relaxiert und der Relaxationsprozess der Oberflächenregion unabhängig vom Einbau verspannungsinduzierter Versetzungen (*misfit dislocation*) ist. Neuere Untersuchungen mittels HRXRD und SXRD bestätigen diese Beobachtungen [Bader03]: Während tiefere Schichten noch vollkommen pseudomorph verspannt sind ($\gamma \approx 1$), sinkt die Verspannung ab einer *kritischen* Schichtdicke in den oberen Lagen linear ab (siehe hierzu auch [Heinke94a, Bader03]). In diesem Kapitel wird eine unübliche, aber wie von Horn von Hoegen et al. [Hornvonhoegen93] gezeigt wird, äußerst wirkungsvolle Methode eingesetzt, um die Auswirkungen der Relaxation einer Schicht auf die Oberfläche zu bestimmen. Im weiteren werden mit hochauflösendem SPA-LEED, das eine Streutiefe von wenigen Monolagen besitzt, die Auswirkungen des Relaxationsprozesses auf die Mosaizität der Oberfläche untersucht und mit der Entwicklung der Relaxation in tieferen Schichten verglichen.

7.1 Experimentelle Untersuchungen

Für diese Untersuchungen werden ZnSe-Filme verschiedener Dicke (50 nm bis 225 nm) mit Hilfe von MBE auf einem GaAs(001) Substrat hergestellt und unter Zn-Fluss abgekühlt (siehe hierzu auch Kapitel 4.1). An den ZnSe Oberflächen entsteht eine $c(2 \times 2)$ -

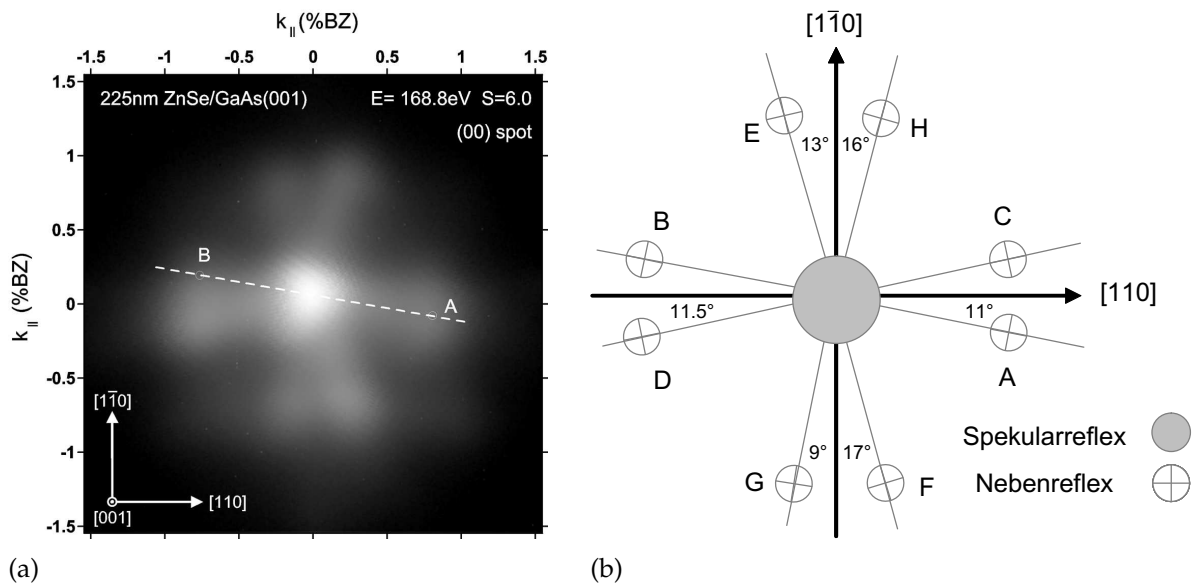


Abb. 7.2: (a) Spekularreflex der 225 nm dicken ZnSe-c(2×2) Oberfläche, hochaufgelöst aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 168.8 eV. Neben dem zentralen Spekularreflex sind Nebenreflexe ausgebildet, deren Lage in der schematischen Abbildung (b) verdeutlicht sind.

Rekonstruktion, wie in dem zweidimensionalen Beugungsbild 7.1 (a) für eine 225 nm dicke ZnSe/GaAs(001) Oberfläche zu erkennen ist. Die Oberfläche besitzt eine wachstumsbedingte Grund-Rauigkeit, die zu einer stufeninduzierten Verbreiterung der Hauptreflexe bei Gegen-Phasenbedingung führt. Die Überstrukturreflexe sind aufgrund von Anti-Phasengrenzen ebenfalls verbreitert (siehe hierzu Kapitel 6). Beim Ausheilen der Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 425 °C reduziert sich die Stufendichte an der Oberfläche, und eine mittlere Terrassenbreite von bis zu 800 Å bildet sich aus. Analog zur CdTe(001)-c(2×2) Oberfläche [Martrou99a] und zur ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche, die durch Sputtern und anschließendes Ausheilen präpariert wird [Chen02], laufen die Stufenkanten längs der [100]- und [010]-Richtung. Die Domänen der Oberfläche können analog zur ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche mit einem festen Verbindungsvektor ineinander überführt werden. Die Hauptreflexe dieser MBE-gewachsenen ausgeheilten Oberfläche besitzen bei In-Phase eine Profilbreite, die ausschließlich durch die instrumentelle Auflösung des SPA-LEEDs bestimmt ist. Durch die große mittlere Terrassenbreite fällt auch die stufeninduzierte Verbreiterung der Hauptreflexe zur Gegenphase hin moderat aus. Deshalb kann in einer relativ großen Umgebung der In-Phasenbedingung die Mosaizität der Hauptreflexe vermessen werden.

Abbildung 7.2(a) zeigt den Spekularreflex der 225 nm dicken ZnSe-Schicht nach dem Ausheilen bei 425 °C, hochaufgelöst aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 168.8 eV. Bei dieser In-Phasenbedingung ($S=6.0$) wird das Höhenprofil der Oberfläche auf ein Null-Niveausystem projiziert. Stufen wirken nicht verbreiternd auf den Spe-

kularreflex. Überraschenderweise weist der Spekularreflex trotzdem keine kreisrunde, isotrope Form auf, wie sie üblicherweise an gestuften Oberflächen auftritt. Neben einem isotropen Spekularreflex sind acht unterschiedlich intensive Nebenreflexe (A-H) zu erkennen (siehe hierzu auch die schematische Darstellung des Spekularreflexes in Abb. 7.2(b))¹. Die Nebenreflexe A-H liegen im reziproken Raum lateral symmetrisch zu den Oberflächenrichtungen $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ und schließen mit diesen Hauptachsen der Oberfläche einen Winkel von 9° - 17° ein. In Abhängigkeit von den vertikalen Komponenten k_\perp des Impulsübertragsvektors \vec{K} verändern sie ihren Abstand zum zentralen Spekularreflex. Im reziproken Raum bilden sie Geraden, die mit der Oberflächennormalen einen Winkel von $0.2(1)^\circ$ einschließen (siehe Abb. 7.3(a))². Für die Gegen-Phasenbedingung ist der Spekularreflex stufeninduziert verbreitert und die Nebenreflexe sind aufgrund dieser Verbreiterung vom Spekularreflex überlagert. Auch für die Hauptreflexe höherer Ordnung treten diese Nebenreflexe bei entsprechenden In-Phasenbedingungen in gleicher Art und Weise auf. Da die Winkelauflösung des SPA-LEEDs für eine Elektronenenergie unterhalb von 75 eV schlechter als 0.2° ist [Omicron93], können die Nebenreflexe auch für In-Phasenbedingungen bei diesen niedrigen Energien durch die instrumentelle Breite des zentralen Spekularreflexes nicht mehr aufgelöst werden.

Die Ausbildung von Nebenreflexen kann durch folgende morphologische Eigenschaften der Oberfläche hervorgerufen werden: (1) durch bevorzugte Stufenabstände an der Oberfläche [Lent84a, Pukite85, Wollschlager98], (2) durch korreliert angeordnete mesoskopische Objekte (z.B. Facetten [Folsch96, Wollschlager98]), (3) durch eine wellige Oberfläche [Hornvonhoegen93], (4) durch Facettenbildung [HornvonHoegen99a] und (5) durch eine *diskrete* Mosaizität der Oberfläche [Henzler96].

Aufgrund der unterschiedlichen Lage der Nebenreflexe im reziproken Raum kann zwischen den verschiedenen morphologischen Effekten der Oberfläche, die diese Nebenreflexe erzeugen können, unterschieden werden:

(1) Wie in Kapitel 2.2.1 im Detail erläutert ist, treten stufeninduzierte Aufspaltungen von Überstruktur und Hauptreflexen nur bei Gegen-Phasenbedingung auf. Bei In-Phasenbedingung hingegen interferieren die Elektronenwellen benachbarter Terrassen konstruktiv. Die Oberfläche wird als Nullniveausystem wahrgenommen, und die Profildicken sind unabhängig von der Stufung. Die Entstehung der Nebenreflexe kann somit nicht auf bevorzugte Stufenabstände an der Oberfläche zurückgeführt werden.

(2) Nebenreflexe, die bei In-Phasenbedingung als Aufspaltung der Hauptreflexe erscheinen, werden z.B. durch korreliert angeordnete mesoskopische Objekte verursacht [Wollschlager98]. Ihr korrelierter Abstand Γ bestimmt die konstante laterale Distanz $2\pi/\Gamma$ zwischen den Neben- und den zugehörigen Hauptreflexen. Das beobachtete k_\perp -abhängige Verhalten der Nebenreflexe wird durch diese *konstante* $k_{||}$ -Position der Ne-

¹ Da diese Nebenreflexe bei Probenrotation ebenfalls in gleicher Art und Weise im Beugungsbild rotieren, kann der Einfluss eines Linsenartefaktes des SPA-LEEDs ausgeschlossen werden.

² Die Lage der Nebenreflexe wurde bei allen In-Phasenbedingungen anhand der Lage der Hauptreflexe erster Ordnung kalibriert.

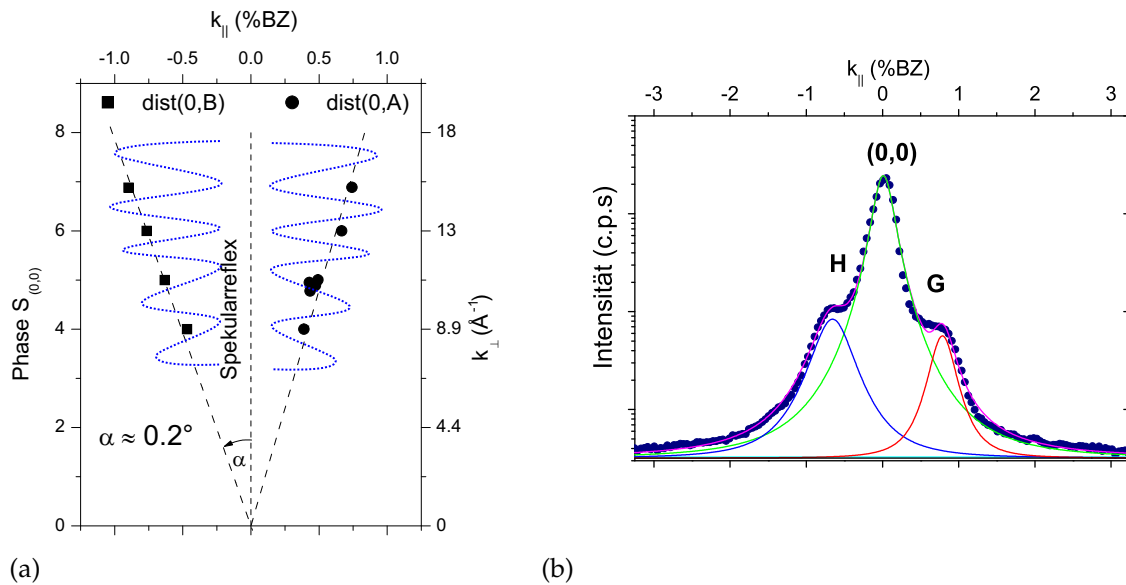


Abb. 7.3: (a) Lateraler Abstand zwischen den Nebenreflexen A bzw. B und dem Spekularreflex in Abhängigkeit von k_{\perp} . Die gepunkteten Linien schematisieren die stufeninduzierte Verbreiterung des Spekularreflexes in Abhängigkeit von k_{\perp} . Die gestrichelte Gerade zeigt die mittlere Neigung, die durch die Nebenreflexe im reziproken Raum festgelegt wird. (b) Typisches Liniensprofil durch den Spekularreflex und zwei Nebenreflexe (G und H), aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 168.8 eV.

benreflexe nicht beschrieben. Ebenfalls konnte mit Hilfe von AFM gezeigt werden, dass an der ZnSe(001) Oberfläche keine mesoskopischen Objekte existieren, die eine Aufspaltung der Hauptreflexe bei In-Phasenbedingung auslösen könnten.

(3) Eine periodische Welligkeit der Oberfläche, wie sie z.B. durch ein Netzwerk von Versetzungen an der Sb-surfactant moderierten Ge/Si(111) Oberfläche auftritt [Hornvonhoegen93], erzeugt auch Nebenreflexe bei In-Phasen-Bedingung. Die Reflexpositionen sind hierbei durch eine Faltung der Periodizität des Versetzungsnetzwerkes mit der Periodizität der Flächeneinheitszelle gegeben. Der Abstand zwischen den Nebenreflexen und dem Spekularreflex ist deshalb konstant – im Gegensatz zum vorliegenden Fall –, so dass die Entstehung der Nebenreflexe durch eine Welligkeit der Oberfläche nicht erklärt werden kann.

(4) Reflexpositionen, die in Abhängigkeit von k_{\perp} eine gegenüber der Flächennormalen geneigte Gerade beschreiben, werden z.B. durch Facetten an der Oberfläche mit Indizierung (hkl) erzeugt. Als eigenständige kristallographische Fläche besitzt jede Facette einen eigenen Satz von Ewaldstangen, der jeweils senkrecht auf der Facettenfläche steht. In der Umgebung einer (001)-orientierten Oberfläche existiert jedoch keine stabile um 0.2° geneigte Facetten-Fläche, so dass diese Möglichkeit, wie schon die vorherigen, abzulehnen ist.

(5) Als letzte Möglichkeit, die Entstehung der Nebenreflexe zu erklären, verbleibt somit nur eine *diskrete* Mosaizität der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche. An Metalloberflächen tritt Mosaizität als Defekt auf. Innerhalb des Metalleinkristalls existieren verschiedene Körner, die gegeneinander eine kleine, zufällige Winkelverkipfung von 0.1° bis 1° aufweisen. Die Beugungsstangen der Oberfläche der verschiedenen verkippten Körner überlagern sich in-kohärent, und durch die vollständig isotropen und zufälligen Orientierungen der Mosaizität im Metallkristall addieren sich die verschiedenen Beugungsstangen der verschiedenen Körner auf. Der Spekularreflex verbreitert somit in Abhängigkeit von k_\perp isotrop in alle Oberflächenrichtungen [HornvonHoegen99a]. Postuliert man an der ZnSe(001) Oberfläche eine anisotrope Verkipfung der Oberfläche längs diskreter Oberflächenrichtungen mit einem bevorzugten Verkipfungswinkel $\alpha \approx 0.2^\circ$, so werden die Hauptreflexstangen der ZnSe(001) Oberfläche entsprechend nur längs dieser diskreten Kristallrichtungen geneigt. Die Entstehung der Nebenreflexe der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche und ihr k_\perp -abhängiges Verhalten ist damit erklärt.

Die Vermessung von verschiedenen dicken ZnSe(001) Filmen zeigt, dass die Nebenreflexe in gleicher Art und Weise auch bei Schichtdicken von 100 nm, 150 nm, 180 nm und 225 nm auftreten. Bei Schichtdicken von 50 nm und beim eigentlichen GaAs(001) Substrat tritt die Verkipfung der Oberfläche *nicht* auf. Die Hauptreflexe der letztgenannten Oberflächen sind isotrop in Abhängigkeit von k_\perp verbreitert. Die diskrete Mosaizität vererbt sich deshalb nicht von der GaAs(001) Substratoberfläche auf die ZnSe(001) Oberfläche. Auch das Ausheilen der Oberfläche bei einer Substrattemperatur von 425°C ist nicht ursächlich für die diskrete Mosaizität der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche. Vor dem Ausheilen können die Nebenreflexe in gleicher Art und Weise beobachtet werden. Ihre Schärfe nimmt aber beim Ausheilen zu.

Langsame Elektronen besitzen eine sehr geringe Eindringtiefe. Die SPA-LEED Messungen geben deshalb keine Information über die Entwicklung der diskreten Mosaizität in tieferen Schichten. Um diese diskrete Mosaizität der ZnSe(001) Oberfläche auch tiefenabhängig zu untersuchen, wurden HRXRD und SXRD Messungen durchgeführt. Mit diesen Röntgenmessungen konnte allerdings keine Verkipfung tiefer gelegener Oberflächenschichten nachgewiesen werden. Da die HRXRD und SXRD-Messungen, trotz der Vermessung extrem asymmetrischer Reflexe und der Wahl des streifenden Einfallswinkel nahe dem Totalreflexionswinkel, Streutiefen größer als 50 nm besitzen, deutet dies darauf hin, dass nur die Oberfläche von der diskreten Mosaizität betroffen ist [Weigand02].

Seit jüngster Zeit steht der Universität Würzburg eine neue Röntgen-Charakterisierungsmethode (*in-situ*-Röntgenbeugung) zur Verfügung, die es ermöglicht, das Relaxationsverhalten *im Verlauf* des eigentlichen ZnSe-Wachstums zu untersuchen. Während in der klassischen hochauflösenden Röntgenbeugung (HRXRD) nur schwer zwischen der Relaxation eines Schichtsystems und der Neigung von Netzebenen im Volumen unterschieden werden kann, sind in der *in-situ*-Röntgenbeugung aufgrund der veränderten Streugeometrie beide Effekt deutlich voneinander zu trennen [Bader03]. Auf-

grund dieser erhöhten Empfindlichkeit konnte nun auch *in tieferen Lagen* eine einheitliche Neigung der ZnSe-Kristallebenen festgestellt werden. Im Weiteren werden diese *in-situ* Röntgen-Messungen kurz erläutert und mit den SPA-LEED Messungen verglichen.

Die reziproken Karten 7.4(a)-(d), die mit *in-situ*-Röntgenbeugung aufgenommen wurden, zeigen den (113)-Reflex des GaAs-Substrates und des aufwachsenden ZnSe-Films in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Das Relaxationsdreieck, dessen Eckpunkte die Lage des GaAs-Substratreflexes, des pseudomorphen ZnSe-Schichtreflexes ($\gamma = 1$) und des relaxierten ZnSe-Schichtreflexes kennzeichnen ($\gamma = 0$), ist ebenfalls eingezeichnet. Bei einer Schichtdicke von 30 nm (siehe (a)) ist die Form des ZnSe-Reflexes durch die geringe ZnSe-Schichtdicke bestimmt. Vertikal ist der ZnSe-Reflex stark verbreitert und nur als Streifen diffuser Intensität in der reziproken Gitterkarte nachzuweisen. Mit wachsender Schichtdicke bildet sich ein eigenständiger ZnSe-Reflex aus (siehe (b)), der überraschenderweise nicht auf dem Relaxationsdreieck liegt. Er ist einerseits zu einem höheren ω -Winkel und andererseits in 2Θ -Richtung zu dem GaAs-Reflex hin verschoben. Bei einer Schichtdicke von 55 nm nimmt die schichtdickenbedingte Verbreiterung des ZnSe-Reflexes weiter ab, wohingegen die Positionsverschiebung des ZnSe-Reflexes in ω -Richtung erhalten bleibt. Erst ab einer Schichtdicke von 85 nm wird letztere aufgehoben (siehe Abb. (d)). Die Hauptintensität des ZnSe(113)-Reflexes befindet sich nun an seiner pseudomorphen Position ($\gamma = 1$). Weiterhin ist aber eine Verbreiterung des (113)-Reflexes zu höheren ω -Werten vorhanden.

Der ZnSe(113)-Reflex befindet sich somit bereits zum Wachstumsbeginn an einer Reflexposition, die deutlich von der pseudomorphen Reflexposition abweicht. Die ZnSe-Schicht folgt nicht dem üblichen Relaxationsverhalten einer verspannten Heteroschicht, die beim Wachstumsstart pseudomorph verspannt auf dem Substratkristall aufwächst und später bedingt durch die mechanische Kopplung von vertikaler und lateraler Gitterkonstante (siehe Gleichung 7.1) längs des Relaxationsdreieckes relaxiert. Wie oben bereits beschrieben, ist der ZnSe-Reflex bei einer Schichtdicke von 50 nm deutlich zu größeren 2Θ - und ω -Winkeln verschoben. Eine gleichzeitige Verkleinerung der lateralen und vertikalen Gitterkonstante des ZnSe-Filmes, die diese ungewöhnliche Reflexposition erklären könnte, widerspricht aber der mechanischen Kopplung von lateraler und vertikaler Gitterkonstante eines Kristalls (siehe Gleichung 7.1) und ist deshalb unphysikalisch. Es muss deshalb nach einer anderen Erklärung für diese ungewöhnliche Reflexposition gesucht werden.

Gehen wir davon aus, dass die mechanische Kopplung zwischen der lateralen und vertikalen Gitterkonstante nicht verletzt ist und die Reflexposition damit in Abhängigkeit vom Relaxationsgrad γ auf der Relaxationsgeraden liegt. In diesem Fall kann die Verschiebung des ZnSe-Reflexes zu höheren ω -Werten nur durch eine einheitliche Verkippung der ZnSe-Netzebenen im Volumen gegenüber der GaAs-Substratnormalen erklärt werden, wie sie bereits mit Hilfe von SPA-LEED an der ZnSe(001) Oberfläche beobachtet werden konnte. Unter Beibehaltung des Relaxationsgrades γ wird die ZnSe-

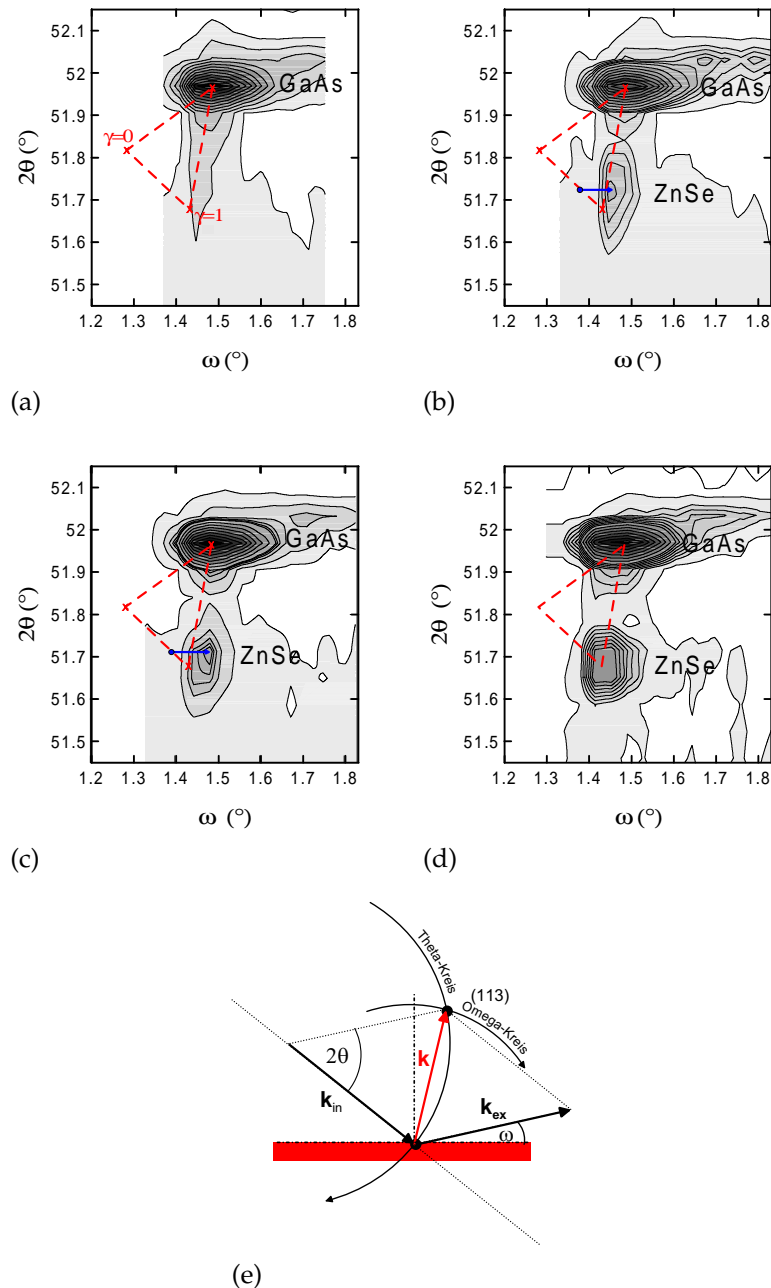


Abb. 7.4: (a)-(d) Reziproke Gitterkarten eines ZnSe/GaAs(001) Schichtsystems, aufgenommen mit *in-situ* Röntgenbeugung während des Wachstums bei einer Substrattemperatur von 280 °C. Abgebildet sind die GaAs(113)- und ZnSe(113)-Reflexe bei einer Schichtdicke von (a) 30 nm, (b) 50 nm, (c) 55 nm und (d) 85 nm, sowie ein Relaxationsdreieck, dessen Eckpunkte die Lage des GaAs-Substratreflexes, des relaxierten ($\gamma = 0$) und des pseudomorphen ZnSe-Reflexes ($\gamma = 1$) darstellen. (e) zeigt die Streugeometrie der *in-situ* Beugungsmethode. Für asymmetrische Reflexe beschreibt der Θ -Kreis die vertikale und der ω -Kreis die laterale Komponente des reziproken Raumes. (Diese *in-situ* Messungen wurden durchgeführt von A. Bader [Bader03])

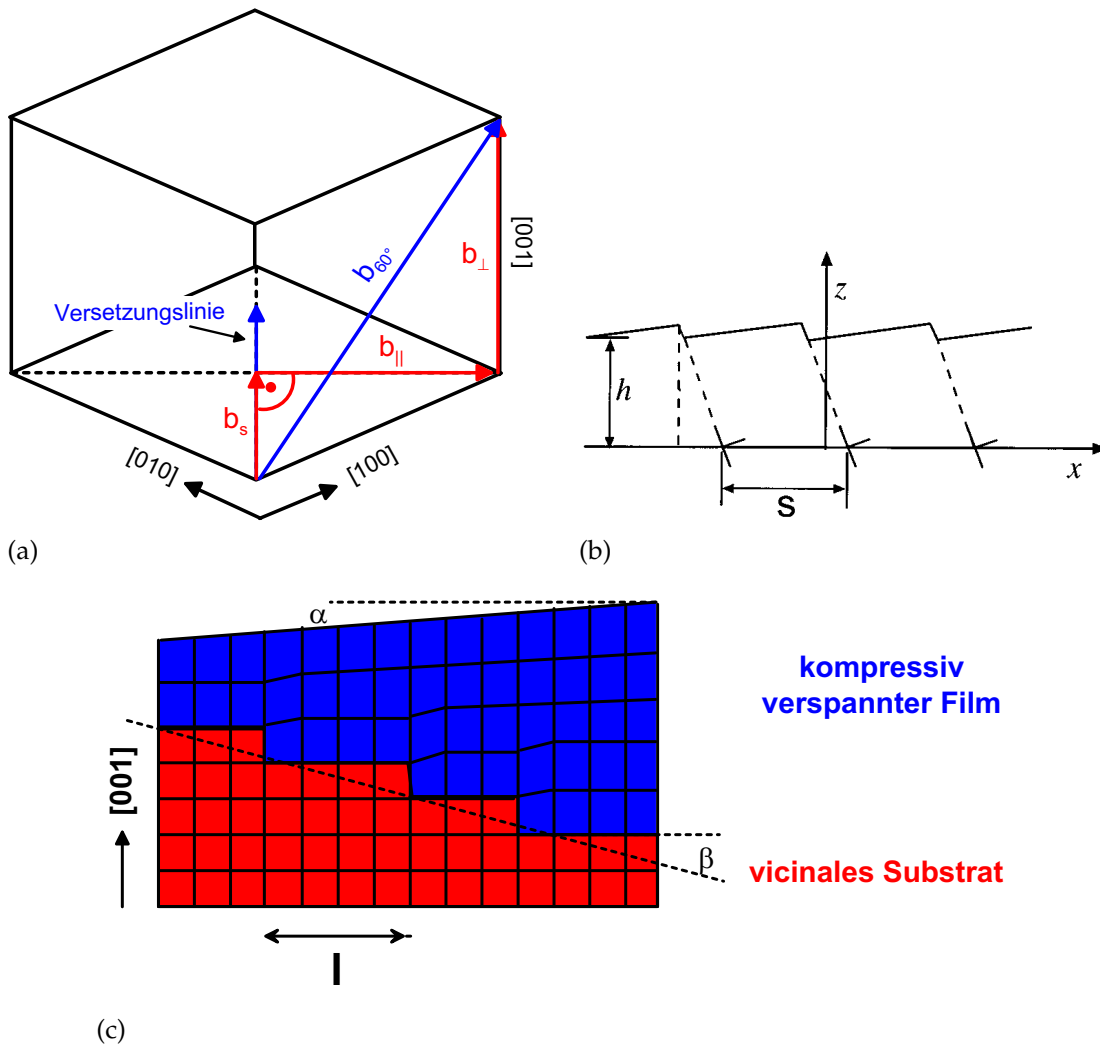


Abb. 7.5: (a) Lage des Burger-Vektors \vec{b}_{60° einer 60° Versetzung innerhalb der ZnSe-Einheitszelle. Der Burger-Vektor setzt sich aus einem Stufenanteil $\vec{b} = \vec{b}_{\parallel} + \vec{b}_{\perp}$ und einem Schraubenanteil \vec{b}_s zusammen. In der Halbleiterschicht der Abb. (b) bildet sich an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat ein Netzwerk von gleichartigen Versetzungen aus, die die Schicht einheitlich verkippt. (c) zeigt einen pseudomorph verspannten Film, der auf einem vicinalen Substrat mit einer mittleren Neigung β um einen Winkel α verkippt aufwächst. (Abb. (a) nach [Durose93], (b) nach [Pinardi98] und Abb. (c) nach [Nagai74]).

Reflexposition durch diese einheitliche Verkipfung der ZnSe-Netzebenen im Volumen relativ zur GaAs-Reflexposition längs der ω -Achse verschoben (siehe hierzu die Streugeometrie der *in-situ*-Röntgenbeugung in Abb. 7.4(e)). In Abb. 7.4 (b)-(d) sind die entsprechenden Positionen des ZnSe-Reflexes auf dem Relaxationsdreieck bzw. die Verschiebung der ZnSe-Reflexes durch die einheitliche Verkipfung der ZnSe-Netzebenen durch Punkte bzw. Pfeile gekennzeichnet. Durch die Größe der Verschiebung der Reflexposition längs der ω -Achse lässt sich der Grad der Verkipfung zu 0.1° , und durch die Lage des unverkippten ZnSe-Reflexes (blauer Punkt) auf der Relaxationsgeraden der Relaxationsgrad γ der aufwachsenden ZnSe-Schicht bestimmen.

Während die Größe der Verkipfungen, die mit *in-situ* Röntgenbeugung und SPA-LEED nachgewiesen wurden, vergleichbar sind, unterscheidet sich das Auftreten dieser Verkipfungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke scheinbar deutlich. Die SPA-LEED Messungen zeigen erst ab einer Schichtdicke von 100 nm Nebenreflexe, die auf verkippte Netzebenen an der ZnSe(001) Oberfläche hinweisen, während die Röntgenmessungen bereits ab 50 nm eine *einheitliche* Neigung der ZnSe-Netzebenen und ab 80 nm eine Koexistenz von verkippten und unverkippten Netzebenen nachweisen. Die SPA-LEED Methode kann jedoch nicht zwischen einer unverkippten und einer um 0.2° einheitlich verkippten Oberfläche unterscheiden, da wegen der geringen Eindringtiefe die Neigung des GaAs(001) Substrats als Referenz nicht genutzt werden kann. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die ZnSe(001) Oberfläche unterhalb von 50 nm einheitlich geneigt ist, aufgrund der fehlenden Referenzmöglichkeit diese Verkipfung mit dem SPA-LEED aber nicht nachgewiesen werden kann. Erst ab einer Schichtdicke von 80 nm, ab der verkippte und unverkippte ZnSe(001) Oberflächenanteile koexistieren, kann mit SPA-LEED eine Verkipfung der ZnSe(001) Oberfläche detektiert und quantifiziert werden. Die *in-situ*-Röntgenbeugung und SPA-LEED-Messungen widersprechen sich somit nicht, sondern liefern sich ergänzende Informationen über die Entwicklung der geneigten Netzebenen im ZnSe-Kristall und an der ZnSe-Oberfläche.

Betrachten wir nun die Entwicklung der vertikalen Gitterkonstante des ZnSe-Filmes. Beim Wachstumsstart befindet sich der ZnSe-Reflex nicht an seiner pseudomorphen Reflexposition, sondern ist in 2Θ -Richtung zum GaAs-Reflex hin verschoben. Der ZnSe-Film ist also bereits beim Wachstumsstart relaxiert, und seine vertikale Gitterkonstante ist gegenüber der pseudomorphen Gitterkonstante verkleinert. Ab einer Schichtdicke von 85 nm hebt sich diese Relaxation auf und der ZnSe-Reflex, befindet sich an seiner pseudomorphen Reflexposition. Die Relaxation bei Wachstumsstart kann deshalb nur durch eine elastische Relaxation erfolgen, da eine durch den Einbau von verspannungsinduzierten Versetzungen erzeugte plastische Relaxation nicht reversibel ist. Ab einer Schichtdicke von 190 nm verhält sich der ZnSe-Reflex wie in der gängigen Literatur beschrieben wird. Er relaxiert unter Einbau von verspannungsinduzierten Versetzungen plastisch und wandert in Abhängigkeit von der Schichtdicke längs der Relaxationsgeraden auf seine *plastisch relaxierte* Reflexposition ($\gamma = 0$) zu.

7.2 Zusammenfassende Diskussion

Das Relaxationsverhalten der ZnSe-Schicht weicht, wie zuvor gezeigt, in zwei Punkten von dem üblichen Relaxationsverhalten eines Halbleiterschichtsystems ab. Erstens verkippen die Netzebenen des ZnSe-Films nach dem Wachstumsstart einheitlich um ca. 0.1° gegenüber der Oberflächennormalen des GaAs-Substrates; ab einer Schichtdicke von 85 nm entwickeln sich neben diesen verkippten Netzebenen auch unverkippte Schichtanteile. Wie SPA-LEED Messungen zeigen, setzen sich diese geneigten Netzebenen bis zur Oberfläche hin fort. Zweitens relaxiert der ZnSe-Film beim Wachstumsstart elastisch und nimmt erst ab einer Schichtdicke von 85 nm seine pseudomorphe Reflexposition auf dem Relaxationsdreieck ein.

In der Literatur existieren nur wenige Modelle, die die Entstehung geneigter Netzebenen und die damit verbundene Relaxation in einem Halbleiterschichtsystem diskutieren. In diesen Modellen wird die Neigung der Netzebenen eines Schichtsystems durch ein vicinales Substrat [Nagai74, Ayers91] oder durch verspannungsinduzierte Versetzungen (*misfit dislocations*) erklärt [Durose93]. Leider sind all diese Modelle für höher verspannte Halbleiterschichtsysteme entwickelt worden, und deshalb nur bedingt auf das schwach-verspannte ZnSe/GaAs(001) Schichtsystem übertragbar. Im Weiteren soll aber trotzdem kurz erklärt werden, inwieweit sie das Relaxationsverhalten des ZnSe/GaAs-Schichtsystems beschreiben können.

Diskutieren wir zuerst den Einfluss eines vicinalen Substrates auf einen aufwachsenden ZnSe-Film. Für das Wachstum der ZnSe-Filme wird ein GaAs(001) Substrat genutzt, das einen cut-off Winkel β von nominell 0.1° bzgl. der (001) Oberflächennormalen aufweist. Das GaAs(001) Substrat ist somit eine vicinale Oberfläche mit einer mittleren Terrassenbreite von 1600 Å. Die Terrassenbreite dieser Oberfläche ist im Bereiche der nominellen Transferweite des SPA-LEEDs (1800 Å [Omicron93]). Entsprechend hat diese vicinale Oberfläche keine Auswirkung auf die Profilform, die mit dem SPA-LEED aufgenommen wird. Anders verhält es sich mit der Oberfläche eines aufwachsenden kompressiv verspannten Films auf einer vicinalen Substratoberfläche. Wie Nagai [Nagai74] erstmalig am $Ga_xIn_{1-x}As/GaAs$ Schichtsystem zeigte, bewirkt die vicinale Stufung des GaAs-Substrates eine Verkippfung des kompressiv verspannt aufwachsenden $Ga_xIn_{1-x}As$ Films (siehe Abb. 7.5(c)). An den Stufenkanten des vicinalen Substrates ist die Einheitszelle des aufwachsenden Filmes nicht vollkommen tetragonal verspannt, und seine nachfolgenden Netzebenen verkippen. Die Oberfläche dieses Filmes übernimmt nicht die Stufung des Substrates und ist nicht vicinal. Ihre mittlere Neigung kann deshalb mit SPA-LEED unbeeinflusst von der instrumentellen Transferweite nachgewiesen werden und ist nach Nagai [Nagai74] von der Gitterfehlانpassung und dem Neigungswinkel β des Substrates bestimmt:

$$\tan(\alpha) = \frac{a_{\perp, ZnSe} - a_{\perp, GaAs}}{a_{\perp, GaAs}} \cdot \tan(\beta). \quad (7.2)$$

Der Betrag der Neigung α der aufwachsenden Halbleiterschicht ist also *deutlich kleiner* als die mittlere Neigung des vicinalen Substrates³. Dieses Modell von Nagai et al. wird auch durch experimentelle Untersuchungen an anderen Materialsystemen gestützt und lässt sich so auf die ZnSe-Oberfläche übertragen [Ghandhi88, Ahlgren89, Yamaguchi87, Kleiman88, Ohki88, Olsen75]. Der mit SPA-LEED und *in-situ*-Röntgenbeugung experimentell bestimmte Betrag der Neigung α der ZnSe-Netzebenen bzw. der ZnSe-Oberfläche ist aber in derselben Größenordnung wie der cut-off Winkel des vicinalen Substrates. Die beobachteten Verkippungen im ZnSe-Kristall und an der ZnSe-Oberfläche sollten deshalb *nicht* durch die Stufung des vicinalen GaAs-Substrat verursacht sein.

Die Relaxation einer epitaktisch gewachsenen Schicht aufgrund von verspannungsinduzierten Versetzungen ist direkt mit dem Anwachsen ihrer Mosaizität verbunden [Miceli91, Heinke94a]. Eine mögliche Erklärung für die einheitliche Verkippung des ZnSe(001) Films könnte deshalb der Einbau von Versetzungen zwischen dem GaAs-Substrat und dem aufwachsenden ZnSe-Film sein. Diese Möglichkeit wird im folgenden diskutiert: Zur Relaxation kompressiv verspannter II-VI Filme tragen überwiegend 60° Versetzungen bei, welche sich aus einem Stufen- und einem Schraubenanteil zusammensetzen (siehe Abb. 7.5(a)) [Durose93]. Die zur Oberfläche parallele Komponente $b_{\parallel} = a/(2\sqrt{2})$ des Stufenanteils kompensiert die laterale Verspannung, die vertikale Komponente $b_{\perp} = a/(2\sqrt{2})$ verursacht eine Verkippung des aufwachsenden Films (a Gitterkonstante der II-VI-Schicht). Wegen der verschiedenen Möglichkeiten der Versetzungen sich im Kristall auszubreiten (Gleitebenen), sind acht unterschiedliche 60° Versetzungen möglich, die sich in Vorzeichen der Verkippung und Richtung der Schraubenversetzung unterscheiden [Durose93]. Insbesondere bei Halbleiterschichtsystemen mit großer Gitterfehlpassung, z.B. CdTe/GaAs mit 14.6 % [Schwartzman91, McGibbon95], ZnTe/GaAs mit 7.5 % [Kim94], Ge_xSi_{1-x}/Si und $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ mit einer Gitterfehlpassung größer als 3 %, können die verspannten Filme ein geordnetes Netzwerk [Jain95] von Versetzungen ausbilden (siehe Abb. 7.1(b)). Das bedeutet, dass sich Versetzungen gleichen Hubs und gleicher Rotation längs der Grenzfläche zwischen Substrat und aufwachsendem Film anordnen (*alignment phenomena* [Heinke94a]). Dadurch bildet sich ein maximaler, diskreter Verkippungswinkel ξ aus, der durch den Abstand der Versetzungen s und den Hub der vertikalen Komponente b_{\perp} des Stufenanteils der Versetzungen [Durose93]

$$\tan(\xi) \approx \frac{b_{\perp}}{s}$$

bestimmt ist. Setzt man nun den mittleren Abstand s der Versetzungen in Beziehung zum Relaxationsgrad γ des Films [Heinke94a], so kann der maximale Verkippungswinkel ξ durch die Gitterfehlpassung und den Relaxationsgrad γ durch

$$\tan(\xi) \approx \sqrt{2} \frac{a_{ZnSe} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} (1 - \gamma) \quad (7.3)$$

³ Dies gilt auch für komplexere Modelle [Ayers91], die neben der elastischen Verspannung an den Stufenkanten auch eine bevorzugte Ausbildung von Versetzungen an diesen Stufenkanten berücksichtigen.

ausgedrückt werden.

Für Halbleiterschichtsysteme mit einer geringeren Gitterfehlpassung ($< 1.5\%$), konnte aber bisher keine Ausbildung eines periodischen Netzwerkes von Versetzungen beobachtet werden. Die Verteilung der Versetzungen ist vielmehr hochgradig unkorreliert, da Versetzungen bei sehr kleinen Gitterfehlpassungen nur an Defekten erzeugt werden, an denen ihre Aktivierungsenergie erniedrigt ist. Diese Defektkeime treten im allgemeinen zufällig an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht auf. Die Mosaizität von Filmen mit geringer Gitterfehlpassung ist deshalb isotrop und entsprechend der Anzahl der Versetzungen gaussförmig verbreitert [Durose93]. Um die einheitliche Verkipfung der Netzebenen mit diesem Modell zu erklären, müsste somit an der ZnSe/GaAs-Grenzfläche ein Aktivierungsmechanismus existieren, der trotz geringer Gitterfehlpassung zu einer Ausbildung eines Netzwerkes von Versetzungen führt. Leider finden sich in der einschlägigen Literatur [Miwa96, Miwa97, Pashley95] nur wenige Hinweise auf Mechanismen, die beim Wachstumsstart von ZnSe auf einem GaAs(001) Substrat die Bildung eines geordneten Netzwerkes von Versetzungen auslösen könnten. Der dreidimensionale Wachstumsstart des ZnSe-Films auf dem GaAs-Substrat und die damit verbundene hohe Punktdefektdichte an der ZnSe/GaAs-Grenzfläche [Kuo97] ist aber ein potentieller Auslöser für die Bildung dieses Netzwerkes. Eventuell kann ein solches Netzwerk verspannungsinduzierter Versetzungen auch durch das Zusammenwachsen zueinander versetzter Insel entstehen, die beim Übergang des anfänglich rauen ZnSe-Wachstums zum anschließenden glatten Lage-bei-Lage Wachstum auftritt [George90, Zhu90]. Auch die Versetzungsdichte, die benötigt wird, um eine Verkipfung von 0.1° gegenüber der Oberflächennormalen zu erzeugen, zeigt dass ein Netzwerk von Versetzungen die Entstehung der verkippten Netzebenen nicht ausreichend erklären kann. Wie Gleichung 7.3 zeigt, würde für diese diskrete Verkipfung eines ZnSe-Filmes bei Wachstumstemperatur (Misfit 0.35%) nach Durose et al. [Durose93] eine so große Versetzungsdichte benötigt werden, dass der ZnSe-Film eine plastische Relaxation γ von 0.35 aufweisen würde. Die *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimente zeigen jedoch, dass die Relaxation unterhalb von 85 nm elastisch erfolgt, d.h. ohne den Einbau von verspannungsinduzierten Versetzungen, und bei einer Schichtdicke von 85 nm der ZnSe-Kristall voll pseudomorph verspannt ist.

Die mit Hilfe von SPA-LEED und *in-situ* Röntgenbeugung nachgewiesenen Verkipfungen des schwachverspannten ZnSe/GaAs(001) Systems können somit mit den in der Literatur vorhandenen Modellen nicht befriedigend erklärt werden. Um die Entstehung dieser Mechanismen im Detail zu verstehen, sind weitere kombinierte *in-situ* Röntgen- und SPA-LEED Untersuchungen notwendig, die diesen Relaxationsprozess des ZnSe/GaAs-Schichtsystems weiter untersuchen.

8

Geometrische Struktur der ZnSe(001) Oberfläche

In den vorhergehenden Kapiteln wurde mit Hilfe der hochauflösenden Beugung niederenergetischer Elektronen die Morphologie von Oberflächen untersucht. In kinematischer Näherung bleibt dieser Beugungsmethode jedoch der atomare Aufbau der Einheitszelle verschlossen. Gerade aber die geometrische Struktur der Oberflächeneinheitszelle und die daraus resultierenden Bindungen der Atome bestimmen die mechanischen, elektronischen und vibronischen Eigenschaften der Oberfläche [Harrison99]. Forciert durch das starke Interesse der opto-elektronischen Industrie an den besonderen Eigenschaften der II-VI Halbleiter, wie z.B. ihre große Bandlücke und ihre direkten elektronischen Übergänge, wurde deshalb die Oberflächenstruktur der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche bereits in den frühen neunziger Jahren mit zahlreichen Methoden untersucht: Beugungsmethoden wie LEED und RHEED lieferten Informationen über die Symmetrie und die Form der Oberflächeneinheitszelle in Abhängigkeit von der Oberflächenzusammensetzung (Stöchiometrie) [Wolfframm00, Farrell90, Chen94a, Zettler96]. Die elektronischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des ZnSe Kristalls und seiner rekonstruierten Oberfläche wurden mittels Photoelektronenspektroskopie (PES, ARUPS) vermessen [Chen94a, Xue98, Zhang97, Droge00]. In Verbindung mit Dichte-Funktional-theoretischen Berechnungen (DFT) etablierte sich schließlich ein Se-Dimer-Modell für die geometrische Struktur der (2×1) -rekonstruierten Oberfläche und ein Zn-Fehlstellen-Modell (*vacancy model*) für die geometrische Struktur der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche [Park94, Garcia94a, Garcia94b, Gundel97, Plucinski02].

Erst Ende der neunziger Jahre führten Ohtake et al. [Ohtake99b, Ohtake99a] RHEED-IV Untersuchungen durch, die es erlaubten, direkt den atomaren Aufbau der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche zu bestimmen. Sie untersuchten während des ALE-Wachstums die (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -Überstruktur der ZnSe(001) Oberfläche. Dabei stellten sie fest, dass die gemessenen Beugungsintensitäten der (2×1) -rekonstruierten Oberfläche durch ein Se-Dimer-Modell beschrieben werden. Die Beugungsintensitäten der $c(2 \times$

2)-rekonstruierten Oberfläche konnten aber nicht mit dem etablierten Zn-Fehlstellen-Modell, sondern nur mit einem Se-Fehlstellen-Modell erklärt werden (siehe Tab. 8.1).

Überraschend war dieser Befund unter anderem deshalb, weil die geometrische Struktur des Se-Fehlstellen-Modells, die durch die RHEED-IV Analyse von Ohtake et al. aufgestellt wurde, massiv von der geometrischen Struktur des Zn-Fehlstellen-Modells abweicht. Hierdurch wird aber direkt die Gültigkeit der DFT-Berechnungen in Frage gestellt, die das Zn-Fehlstellen-Modell favorisieren [Park94, Garcia94a, Gundel97, Plucinski02]. Die Dichte-Funktional-Theorie [Kohn65, Hohenberg64] stellt ein wichtiges Instrument dar, um die geometrische Struktur, die Stabilität und die elektronische Struktur von Oberflächen im thermodynamischen Gleichgewicht theoretisch zu beschreiben, und erzielte bereits in vielen Fällen eine exzellente Beschreibung der tatsächlichen Oberflächenstruktur (siehe z.B. CdTe(001)- $c(2 \times 2)$ [Veron95, Veron96, Gundel99] und BeTe(001)- (2×1) [Kumpf03, Wagner03]). Dies wirft die Frage auf, ob die Beschreibung der Dichte-Funktional-Theorie an der ZnSe(001) Oberfläche versagt, oder ob sich das Se-Fehlstellen-Modell an der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche nur im ALE-Modus aufgrund des thermodynamischen Nicht-Gleichgewichts ausbildet.

Um diese Frage zu beantworten wurden die geometrischen Strukturen der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ und der ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche im Vakuum ohne zusätzlichen Materialfluss mit oberflächenempfindlicher Röntgenbeugung (SXR) untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Untersuchung vorgestellt. Es wird gezeigt, dass die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche durch ein Zn-Fehlstellen-Modell beschrieben wird. Der genaue atomare Aufbau dieses Zn-Fehlstellen-Modells wird ermittelt und anschließend mit dem durch DFT-Berechnungen aufgestellten Zn-Fehlstellen-Modell von Park et al. [Park94] und anderen Autoren [Garcia94a, Gundel97, Plucinski02] verglichen. Die Gültigkeit des Se-Fehlstellen-Modells von Ohtake wird widerlegt. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die aufgenommenen Beugungsintensitäten der ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche analysiert. Zwar ist die Relaxation der rekonstruierten Oberfläche in tieferen Lagen mit dem Aufbau der BeTe(001)- (2×1) Oberfläche vergleichbar [Kumpf03], in der obersten Lage scheint die ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche hingegen asymmetrische Dimere auszubilden, wie sie ähnlich auch an der Si(001)- (2×1) oder Ge(001)- (2×1) Oberfläche zu finden sind.

8.1 Präparation und Schichtaufbau der ZnSe/GaAs(001) Filme

Die ZnSe/GaAs(001) Filme wurden mit MBE hergestellt (vgl. Kapitel 4.1) und anschließend mit einer Se-Kappe versehen, in einem SFB-Vakuumkoffer transferiert und unter einem Basisdruck kleiner 1×10^{-9} mbar an das Synchrotronlabor HASYLAB in Hamburger transportiert. Die Se-Kappe sichert die ZnSe-Oberfläche zusätzlich zur geschlos-

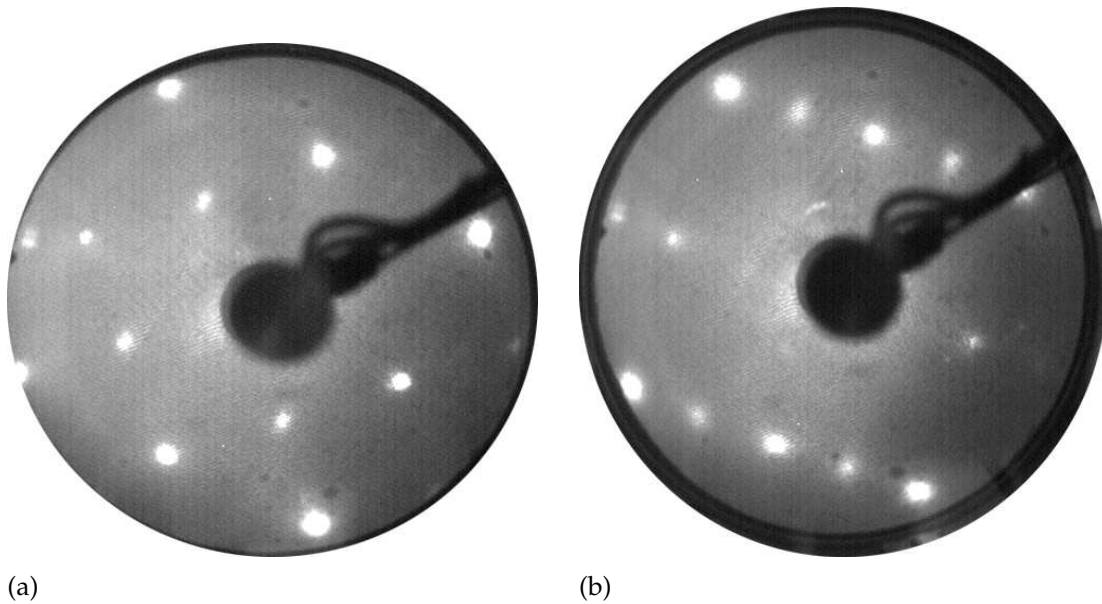


Abb. 8.1: LEED-Aufnahmen der mit SXRD vermessenen (a) $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten und (b) (2×1) -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 45 eV bzw. 40 eV.

senen UHV-Kette gegen irreversible Kontaminationen. Wie verschiedenen Autoren [Chen94a, Zhang97, Xue98] nachwiesen, ermöglicht diese Se-Kappe sogar einen kurzzeitigen Transport der ZnSe(001) Oberfläche an Luft. In Hamburg wurden die Proben des Weiteren in eine MBE-Kammer eingeschleust, in der die Se-Kappe bei einer Substrattemperatur von 200 °C abgeheizt wurde. Die weiteren Präparationsschritte wurden folgendermaßen durchgeführt: Es wurden drei Arten von Oberflächen präpariert. Analog zur Präparation von Chen et al. [Chen94a] wurden die ZnSe-Oberflächen bei einer Substrattemperatur von 280 °C bzw. 400 °C ausgeheilt, und es entwickelte sich bei der jeweiligen Temperatur an der ZnSe(001) Oberfläche eine (2×1) - bzw. $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. Die (2×1) -rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche besitzt unter diesen Präparationsbedingungen eine ausgeprägte Rauigkeit (siehe Kapitel 5.1.1). Deshalb wurden weitere ZnSe(001)- (2×1) Oberflächen bei einer Substrattemperatur von 320 °C und einem Se-Hintergrunddruck¹ von 1×10^{-9} mbar erzeugt (siehe hierzu auch Kapitel 5.1.2). Diese sind weniger rau. Im Anschluss an die Präparationen wurde die Qualität der Überstruktur mit LEED geprüft (siehe Abb. 8.1).

¹ Aus technischen Gründen war es nicht möglich, in der genutzten MBE-Kammer in Hamburg den Se-Hintergrunddruck im direkten Strahl der Effusionszelle zu messen. Der angegebene Se-Hintergrunddruck von 1×10^{-9} mbar ist jedoch vergleichbar mit dem in Kapitel 5.1.2 angegebenen Se-Hintergrunddruck von 1×10^{-6} mbar, der im direkten Strahl der Effusionszelle bestimmt wurde. Die morphologischen Aussagen des Kapitels 5.1.2 sind somit auf die hier präparierte Oberfläche übertragbar.

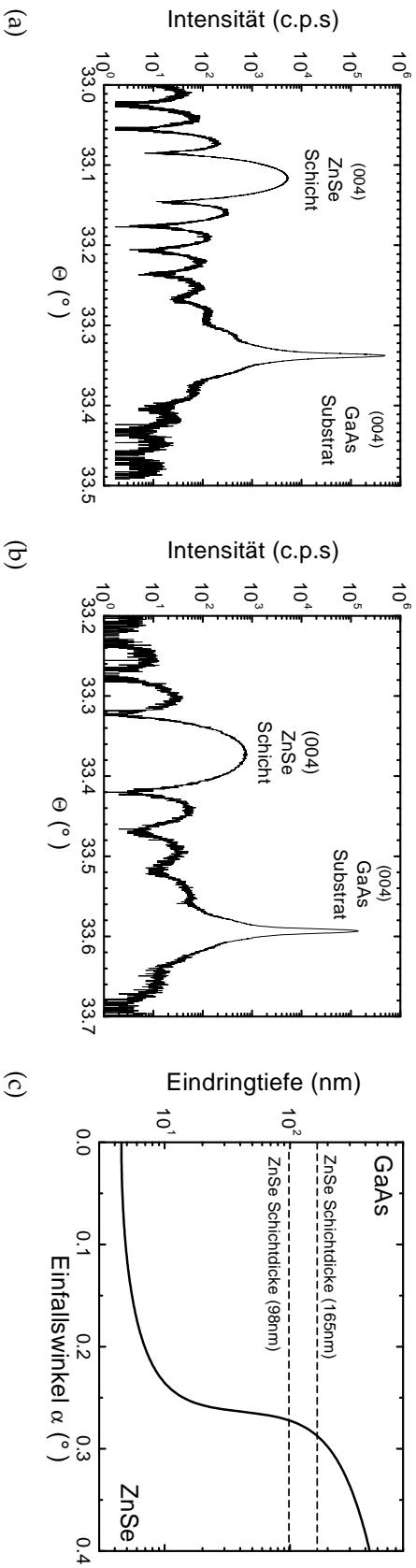


Abb. 8.2: (a) und (b) $\omega/2\theta$ Profile, aufgenommen mit Hilfe von HRXRD an den ZnSe/GaAs(001) Filmen, die mit SXRD untersucht wurden. Neben den ZnSe(004) bzw. GaAs(004) Reflexen bilden sich ausgeprägte Schichtdicken-Oszillationen aus. Die vertikale Gitterkonstante der pseudomorphe verspannten ZnSe/GaAs-Schichtsysteme ist 5.68 Å. Die Schichtdicke der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche (a) beträgt 165 nm, die der (2×1) -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche (b) 98 nm. (c) Mittlere Eindringtiefe der SXRD-Oberflächenwelle in Abhängigkeit vom streifenden Einfallswinkel α bei einer Röntgenenergie von 9.5 keV. (Berechnet mit Gleichung 2.5, $\delta = 1.06 \cdot 10^{-5}$ und $\beta = 2.51 \cdot 10^{-7}$)

Nach den eigentlichen SXR-D-Messungen, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden, wurde der Schichtaufbau der ZnSe/GaAs(001) Filme mit hochauflösender Röntgenbeugung (HRXRD) untersucht. Im Vordergrund standen hierbei die Bestimmung der Schichtdicke des ZnSe/GaAs(001)-Schichtsystems und dessen Verspannungsgrad. Die Abbildungen 8.2 (a) und (b) zeigen zwei $\omega/2\theta$ -Profile durch die ZnSe bzw. GaAs(004) Reflexe des ZnSe/GaAs(001) Schichtsystems. Aus der Periodenlänge der ausgeprägten Schichtdicken-Oszillationen beider Schichtsysteme kann eine ZnSe-Schichtdicke von 165 nm für die c(2×2)-rekonstruierte bzw. von 98 nm für die (2×1)-rekonstruierte Probe berechnet werden. Die Distanz zwischen ZnSe-Schichtreflex und GaAs-Substratreflex bestimmt die Größe der vertikalen Gitterkonstanten a_{\perp} des ZnSe-Films. Diese beträgt 5.68 Å und entspricht der vertikalen Gitterkonstanten a_{\perp} von 5.69 Å einer voll pseudomorph verspannten ZnSe-Schicht. Beide untersuchten ZnSe/GaAs(001) Filme sind somit pseudomorph verspannt, und die laterale Gitterkonstante des ZnSe-Films ist gleich der des GaAs-Substrates. Das in der folgenden Datenanalyse genutzte Oberflächen-Koordinatensystem wird deshalb durch die Vektoren $\vec{a} = 1/2[1\bar{1}0]$, $\vec{b} = 1/2[110]$ und $\vec{c} = [001]$ mit den Längen $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 4.00 \text{ \AA}$ und $|\vec{c}| = 5.69 \text{ \AA}$ aufgespannt.

8.2 Geometrische Struktur der ZnSe(001)-c(2x2) Oberfläche

Im Anschluss an die Präparation wurde die ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche in eine portable UHV-Messkammer transferiert, die einen hemisphärischen Berylliumdom besitzt und so eine SXR-D-Messung unter UHV-Bedingungen ermöglicht. Nach der Montage dieser UHV-Messkammer auf das z-Achsen-Diffraktometer am Strahlrohr BW2 wurden die SXR-D-Messungen bei einer Energie des einfallenden Röntgenstrahls von 9.5 keV ($\lambda = 1.305 \text{ \AA}$) durchgeführt. Unter einem streifenden Einfallswinkel α von 0.35° wurde ein Datensatz, bestehend aus 89 *in-plane*-Reflexen (40 nicht-äquivalenten Reflexen), 324 Reflexen entlang neun Überstrukturgitterstangen und 156 Reflexen entlang von vier Grundgitterstangen aufgenommen². Bei der eigentlichen SXR-D-Messung wird durch Drehung der Probe um die Oberflächennormale die Beugungsintensität eines Gitterstangen-Ausschnittes längs eines ω -Kreises detektiert. Die Form des hierbei vermessenen Intensitätsprofils ist ein Voigt-Profil [Vlieg89]. Durch Integration, Untergrundsubtraktion, Lorentzkorrektur, Berücksichtigung der Polarisation, der Größe der beleuchteten Probenoberfläche und der Schnittgeometrie des ω -Kreises mit der Gitterstange (*rod intercept*) gewinnt man aus den gemessenen Beugungsintensitäten $I(\vec{K})$ die Strukturamplitudenquadrate $|F|^2(\vec{K})$ [Vlieg97], die zur Analyse der geometrischen Struktur

² An einer weiteren c(2×2)-rekonstruierten Probe wurde dieser Datensatz reproduziert. Die gemessenen Beugungsintensitäten beider Datensätze unterscheiden sich nur durch eine Skalierungskonstante. Sie liefern redundante Informationen über die geometrische Struktur der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche. Deshalb wird in diesem Kapitel nur der umfangreichere Datensatz analysiert.

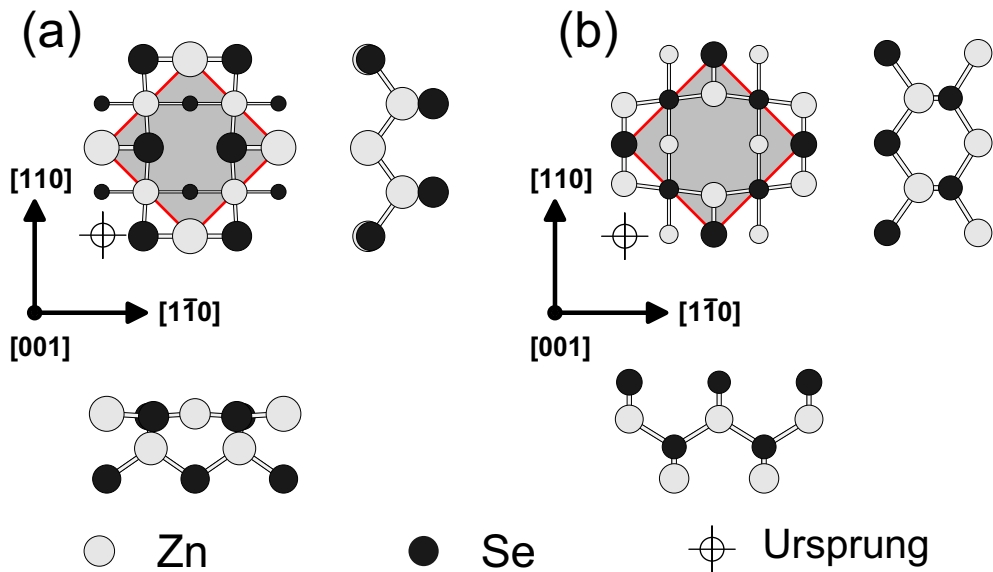


Abb. 8.3: Hartkugelmodell (a) des Zn-Fehlstellen-Modells und (b) des Se-Fehlstellen-Modells von Park et al. [Park94] in Draufsicht und zwei Seitenansichten. Die Oberflächenatome des Zn-Fehlstellen-Modells relaxieren lateral in die $[1\bar{1}0]$ -Richtung und sind aufgrund der $c2mm$ -Symmetrie in der $[110]$ -Richtung fixiert. Im Se-Fehlstellen-Modell relaxieren die Oberflächenatome lateral in die $[110]$ -Richtung und sind in $[1\bar{1}0]$ -Richtung unbeweglich.

benötigt werden. Der Fehler der so bestimmten Strukturamplitudenquadrate, setzt sich aus einem systematischen und einem statistischen Anteil zusammen. Der systematische Anteil des Fehlers wird durch Vergleich der $c2mm$ -äquivalenten Beugungsintensitäten des *in-plane*-Datensatzes bestimmt [Bunk99]. Er beträgt bei dieser Messung 12.4 %. Die Größe dieses systematischen Fehlers liegt in einem Größenbereich, der üblicherweise an Halbleiteroberflächen auftritt [Kumpf01b, Kumpf01a, Kumpf03]. Der statistische Anteil ist durch die Zählrate des vermessenen Reflexes gegeben und wird automatisch bei der Integration der vermessenen Intensitätsprofile bestimmt. Diese gemessenen Strukturamplitudenquadrate werden im Folgenden analysiert und diskutiert.

8.2.1 Struktur-Modelle der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche

Die theoretischen Struktur-Modelle, die für die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche existieren, sind sogenannte Fehlstellen-Modelle (*vacancy models*). Ihre oberste Lage besteht aus einer halben Monolage Se bzw. Zn. Der genaue atomare Aufbau dieser Struktur-Modelle, der durch DFT-Berechnungen [Park94] bestimmt wurde, ist in Abb. 8.3 dargestellt, ihre genauen Atompositionen sind in Tab. 8.1 aufgeführt. In dieser Tabel-

Zn-Fehlstellen-Modell (Park et al. [Park94])			Se-Fehlstellen-Modell (Park et al. [Park94])			Se-Fehlstellen-Modell (Ohtake et al. [Ohtake99b])					
	[1 $\bar{1}$ 0]	[110]	[001]		[1 $\bar{1}$ 0]	[110]	[001]		[1 $\bar{1}$ 0]	[110]	[001]
Zn	1	0	-0.2312	Se	1	0.00	+0.010	Se	1	0	+0.05(1)
Se	0.5588	1	-0.2470	Zn	1	0.3758	-0.2832	Zn	1	0.5	-0.23(1)
Zn	0.50	0.50	-0.5016	Se	0.5	0.5	-0.5147	Se	0.5	0.5	-0.469(8)

Tab. 8.1: Atompositionen der verschiedenen Fehlstellen-Modelle von Park et al. [Park94] und Ohtake et al. [Ohtake99b] in Oberflächenkoordinaten, d.h. lateral in Einheiten von $a_0/\sqrt{2}$ und vertikal in Einheiten von a_0 (a_0 ist die ZnSe-Gitterkonstante). Zur Umrechnung der vertikalen Atompositionen der Fehlstellen-Modelle von Park et al. auf das in dieser Arbeit genutzte Koordinatensystem wurden die Vorzeichenfehler der vertikalen Positionen der Volumenstruktur in der Veröffentlichung von Park et al. [Park94] korrigiert. Erst durch diese Korrektur sind die in dieser Veröffentlichung angegebenen Atompositionen, Bindungswinkel, Bindungsabstände und Darstellungen der Elektronendichte stimmig.

le sind ebenfalls die Atompositionen des Se-Fehlstellen-Modells aufgelistet, das Ohtake et al. [Ohtake99b] mit Hilfe seiner RHEED-IV Messungen aufgestellt haben. Der unterschiedliche Aufbau dieser drei verschiedenen Modelle wird im Folgenden beschrieben.

Im Zn-Fehlstellen-Modell von Park et al. befindet sich in der obersten Lage eine halbe Monolage Zink (siehe Abb. 8.3(a)). Die obersten Zink-Atome sind in die zweite Atomlage hineingezogen und verdrängen die Se-Atome dieser Lage in $[1\bar{1}0]$ -Richtung von ihren Volumen-Positionen. Der Se-Zn-Se Bindungswinkel α der obersten Atome beträgt fast 180° und unterscheidet sich drastisch vom Se-Zn-Se Bindungswinkel der Zink-Blende-Volumen-Struktur ($\alpha = 109^\circ$). Der Bindungsabstand Zn-Se der obersten Atomlage reduziert sich gegenüber der Bindungslänge der Volumenstruktur um 8.7 % auf 2.19 Å. Lateral vergrößert sich der Zn-Se Abstand auf 0.56. Diese Oberflächenkonfiguration besitzt laut DFT-Berechnung eine Oberflächenenergie von 0.38 eV pro (1×1) -Einheitszelle [Park94].

Im Se-Fehlstellen-Modell befindet sich dagegen in der obersten Lage eine halbe Monolage Selen. Die obersten Se-Atome werden aber nicht in die zweite Atomlage hineingezogen, sondern nehmen eine volumenähnliche Position ein (siehe Abb. 8.3(b)). Der Bindungswinkel zwischen Zn-Se-Zn der obersten Atome verkleinert sich gegenüber der Zink-Blende-Struktur von 109° auf 82° . Die Zn-Atome der zweiten Lage bewegen sich in $[110]$ -Richtung auf das oberste Se-Atom zu und reduzieren den Se-Zn Abstand auf ebenfalls 2.19 Å. Lateral beträgt der Se-Zn Abstand 0.38. Park et al. berechnen für diese relaxierte Konfiguration eine Oberflächenenergie von 0.65 eV pro (1×1) -Einheitszelle [Park94]. Das Se-Fehlstellen-Modell besitzt somit gegenüber dem Zn-Fehlstellen-Modell die größere Oberflächenenergie, weshalb letzteres von der DFT-Rechnung favorisiert wird.

Die Atompositionen des dritten Struktur-Modells basieren nicht auf theoretischen Berechnungen. Sie entstammen den Beugungsuntersuchungen von Ohtake et al. [Ohtake99b]. Im Gegensatz zu den Struktur-Modellen von Park et al. fixieren Ohtake et al. die Oberflächenatome lateral auf Volumen-Positionen. Nur die z-Komponenten der Atompositionen der ersten drei Lagen relaxieren³. Ähnlich wie bei dem Se-Fehlstellen-Modell von Park et al. vergrößert sich der vertikale Se-Zn Abstand der obersten Lage. Der Bindungswinkel Zn-Se-Zn reduziert sich ebenfalls von 109° auf 103°.

8.2.2 Interatomare Abstände der ZnSe(001)-c(2x2) Oberfläche

Alle drei vorgestellten Struktur-Modelle unterscheiden sich deutlich in ihren lateralen Atompositionen. In einem ersten Schritt werden deshalb die lateralen interatomaren Abstandsvektoren, die sich an der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche ausbilden, analysiert und mit den lateralen interatomaren Abständen der verschiedenen Struktur-Modelle (siehe Tab. 8.1) verglichen. Hierfür wird die sogenannte Pattersonfunktion herangezogen, die bereits in Kapitel 2 auf Seite 12 beschrieben wurde.

In Abbildung 8.4 sind die Pattersonfunktionen dargestellt, die aus einem identischen Satz von *in-plane* Überstrukturreflexen (hk0) bestimmt wurden. Die hierzu notwendigen Strukturamplitudenquadrate $|F_{hk0}|^2$ entstammen in (a) den SXR-D-Messungen, in (b)-(d) wurden sie aus den Atompositionen der verschiedenen Struktur-Modelle (siehe Tab. 8.1) berechnet. Die Pattersonfunktionen (a)-(d) weisen ein typisches Korrelationsverhalten auf: Aufgrund der $c2mm$ -Symmetrie der zugrunde liegenden Struktur-Modelle besitzen die Pattersonfunktionen (a)-(d) zwei Spiegelgeraden, die längs [110] und $[1\bar{1}0]$ das Zentrum der $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle schneiden. Im Zentrum der $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle liegt ein Patterson-Minimum, das durch das periodische Fehlen von Zn bzw. Se in der obersten Lage verursacht wird. Weitere existierende Minima und Maxima innerhalb der $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle liegen punktsymmetrisch zu den interatomaren Abständen (0,5,0) und (1,5,0) bzw. (0,0,5) und (0,1,5) der Volumenstruktur. Sie sind auf die veränderten Positionen der Oberflächenatome gegenüber den Volumen-Positionen zurückzuführen. Die ausgeprägteren Maxima kennzeichnen den Bindungsabstand der obersten Se-Zn Atome, die schwächeren Maxima den doppelt so großen Se-Se bzw. Zn-Zn Atomabstand in der zweiten Atomlage. Befinden sich die Oberflächenatome lateral auf Positionen der Volumenstruktur, existieren keine weiteren Maxima und Minima innerhalb der $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle.

³ In der RHEED-IV Strukturanalyse von Ohtake et al. [Ohtake99b] gehen nur die Beugungsintensitäten der Grundgitterstäbe (0,0), ($\pm 1,0$), ($\pm 2,0$) und ($\pm 3,0$) ein. Die Intensitäten dieser Grundgitterstäbe entstehen aus der Überlagerung der Streuinformation des ZnSe-Festkörpers und der rekonstruierten ZnSe-Oberfläche. Sie besitzen jedoch nur Streuinformationen über den strukturellen Aufbau des Kristalls in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die erlaubten lateralen Auslenkungen der Oberflächenatome des Se-Fehlstellen-Modells in $[110]$ -Richtung können mit diesen Messungen nicht angepasst werden. Sie werden von Ohtake et al. deshalb auf Volumen-Positionen fixiert. Siehe hierzu [Ohtake99b]

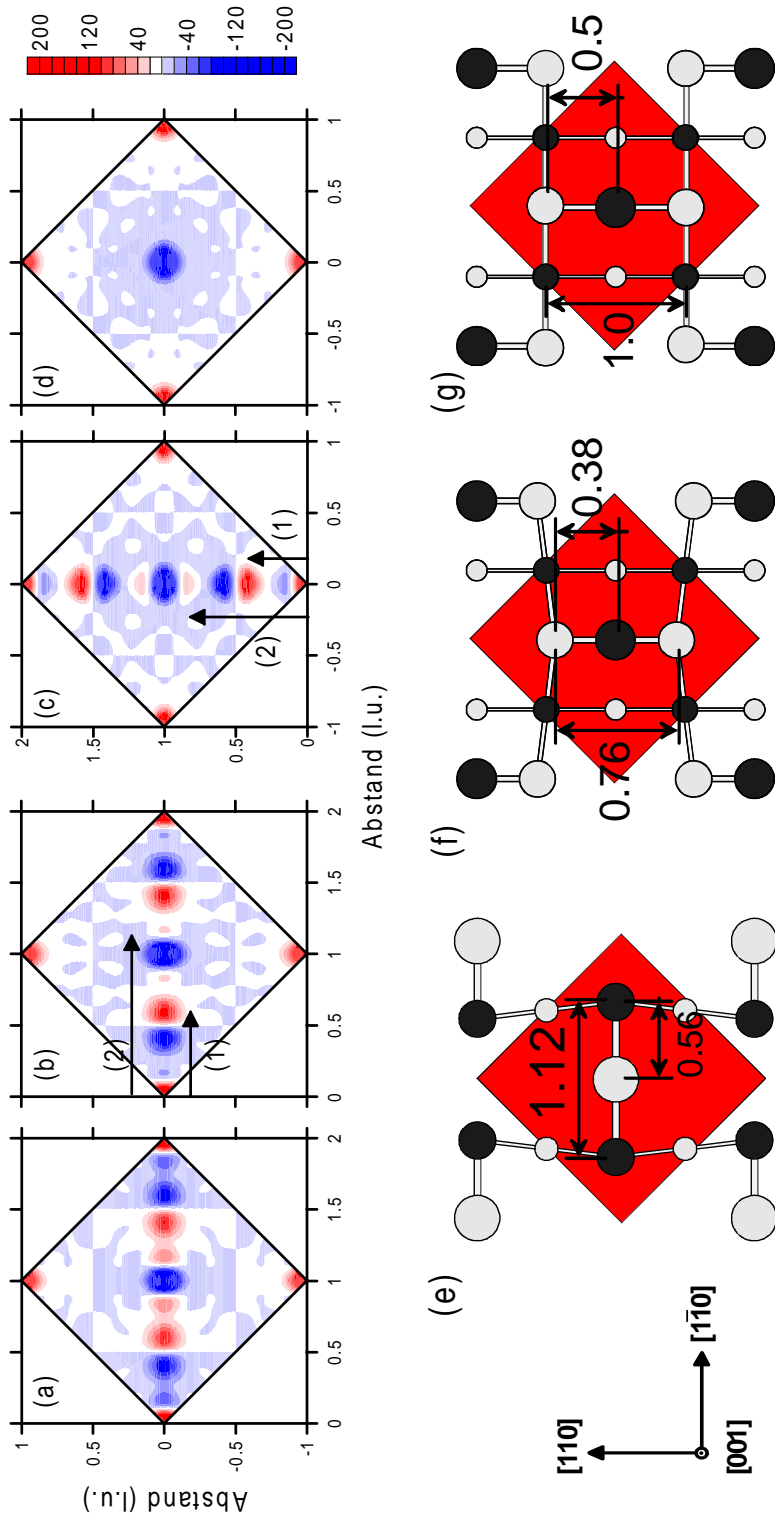


Abb. 8.4: Zweidimensionale Pattersonfunktionen (a)-(d) bestimmt aus einem identischen Satz von *in-plane* Überstrukturreflexen ($hk0$). Die hierzu notwendigen Strukturamplitudenquadrate $|F_{hk0}|^2$ entstammen in (a) den SXR-D-Messungen oder wurden in (b)-(d) aus den Atompositionen der verschiedenen Struktur-Modelle (e)-(g) berechnet. Die Verbindungsvektoren (1) bzw. (2) kennzeichnen die Korrelationsmaxima, die den lateralen interatomaren Verbindungsvektoren der Atome der ersten und zweiten Atomlage bzw. der Atome der zweiten Atomlage entsprechen. In den Struktur-Modellen (e)-(g) sind die Zn-Atome mit hellgrauen, die Se-Atome mit schwarzen Kreisen gekennzeichnet.

Da im Beugungsexperiment durch die *Lage der Beugungsreflexe* der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche keine Unterscheidung zwischen der $[110]$ - und $[1\bar{1}0]$ -Richtung möglich ist (siehe Abb. 8.1(a)), sind die Oberflächenrichtungen für die Pattersonfunktion (a) nicht eindeutig zu bestimmen. Aus diesem Grund kann im Weiteren nur mit dem Betrag der lateralen Verbindungsvektoren, die aus den Maxima der Pattersonfunktion bestimmt sind, und nicht mit ihrer Richtung argumentiert werden. Die beiden Maxima der gemessenen Pattersonfunktion (a), die bei $(0.60,0)$ und $(1.17,0)$ liegen, zeigen, dass an der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche der laterale Zn-Se Abstand der obersten Atome gegenüber dem Abstand der Volumenstruktur vergrößert ist. Die Lage dieser Maxima ist identisch zur Lage der Maxima in der Pattersonfunktion (b), die mit dem theoretischen Zn-Fehlstellen-Modells von Park et al. berechnet wurde.

Das Verhalten der Pattersonfunktion (a) unterscheidet sich aber deutlich vom Verhalten der Pattersonfunktion (c) und (d) der Se-Fehlstellen-Modelle (f) und (g). Um die dominierenden Maxima der zweidimensionalen Pattersonfunktion, die durch Abstandsvektoren der Volumenstruktur verursacht werden, zu unterdrücken, werden in die Berechnung der Pattersonfunktion nur Überstruktur-Reflexe ($hk0$) eingebunden [Bohr86, Patterson34]. Die Maxima dieser Pattersonfunktion repräsentieren nun nur Abstandsvektoren, die lateralen interatomaren Oberflächenabständen entsprechen und sich von Abständen der Volumenstruktur unterscheiden. An der Oberfläche bilden sich auch Abstände aus, in denen die Wahrscheinlichkeit abgesenkt ist, einen weiteren Streuer anzutreffen. Diese Abstände werden durch die Minima der Pattersonfunktion abgebildet und besitzen bei der Vernachlässigung der Strukturamplituden ganzzahliger Reflexe negative Funktionswerte. Die nicht-äquivalenten Maxima der Pattersonfunktion (c) liegen in $[110]$ -Richtung bei $(0,0.41)$ bzw. $(0,0.82)$. Sie zeigen, dass im Se-Fehlstellen-Modell (f) der laterale Zn-Se Bindungsabstand kleiner als der Bindungsabstand der Volumenstruktur ist. Im Se-Fehlstellen-Modell (g) von Ohtake et al. sind die Oberflächenatome lateral auf Volumen-Positionen fixiert, so dass keine zusätzlichen Pattersonmaxima innerhalb der $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle erscheinen. Die Verkleinerung des lateralen Zn-Se Abstandes im Se-Fehlstellen-Modell (f) und die Fixierung der lateralen Atompositionen im Se-Fehlstellen-Modell (g) stehen im Widerspruch zu dem vergrößerten lateralen Zn-Se Bindungsabstand, den die gemessene Pattersonfunktion (a) zeigt. Aufgrund der lateralen Atomabstände, die sich an der $ZnSe(001)-c(2 \times 2)$ ausbilden, sind deshalb beide Se-Fehlstellen-Modelle abzulehnen.

Die Werte der Pattersonfunktion liefern aber nur qualitative Informationen über die laterale geometrische Struktur einer Oberfläche. Quantitativ unterscheiden sich die Abstände der Maxima der Pattersonfunktion und die korrespondierenden lateralen interatomaren Atomabstände der zu Grunde liegenden Struktur-Modelle. In den Pattersonfunktionen (b) bzw. (c) und den Struktur-Modellen (f) bzw. (g) beträgt dieser Unterschied bis zu 8 %. Diese Differenz wird durch die Vernachlässigung des Volumenanteils [Bohr86] und die begrenzte Anzahl der *in-plane* Reflexe ($hk0$) verursacht, die in die Berechnung der zweidimensionalen Pattersonfunktion eingehen [Yang86].

8.2.3 Verfeinerung der Struktur-Modelle

Eine genaue quantitative Bestimmung der Atompositionen ist durch die *Verfeinerung* eines Struktur-Modells möglich. Die rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche wird hierbei durch ein halb-unendliches ZnSe-Substratgitter und eine mehrlagige Oberfläche modelliert. Die Modellparameter setzen sich aus den Atompositionen der verschiedenen Streuer, dem Anteil der rekonstruierten Oberfläche an der Gesamtoberfläche und der thermischen bzw. statischen Unordnung der rekonstruierten Oberfläche (Debye-Waller-Faktoren) zusammen. Aus dieser Modellstruktur werden die Strukturamplitudenquadrate $|F_{(hkl)}|^2$ der verschiedenen Reflexe (hkl) berechnet. Durch Variation der Modell-Parameter wird der Unterschied χ^2 zwischen den gemessenen und berechneten Strukturamplitudenquadraten minimiert und so auf die tatsächliche geometrische Struktur der Oberfläche geschlossen:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(|F_{mess,i}|^2 - |F_{calc,i}|^2)^2}{\sigma_i^2(N - n)}. \quad (8.1)$$

N ist die Anzahl der vermessenen (hkl)-Reflexe, n die Anzahl der freien Parameter des Modells, σ_i Messfehler des i -ten Reflexes, $F_{mess,i}$ die gemessenen und $F_{calc,i}$ die berechneten Strukturamplituden des i -ten Reflexes.

Klassisch geht man bei der Verfeinerung wie folgt vor: Von der Oberfläche ausgehend werden lagenweise die Atompositionen des Struktur-Modells auf Basis des vermessenen *in-plane*-Datensatzes, der Überstruktur-Gitterstangen und der Grund-Gitterstangen angepasst. Die Intensitäten der *in-plane* Reflexe tragen hierbei hauptsächlich die Informationen über den lateralen Aufbau der rekonstruierten Oberfläche. Den lateralen und vertikalen Aufbau der Überstruktur bestimmen die Intensitäten der Überstruktur-Gitterstangen. Die Intensitäten der Grundgitterstangen sind hingegen das Ergebnis der Interferenz zwischen halbunendlichem Substratgitter und rekonstruierter Oberfläche. Eine letzte Feinabstimmung erfolgt durch Anpassung der Debye-Waller-Faktoren, die die Schwingungen der Atome und eventuell vorhandene statische Unordnung der rekonstruierten Oberfläche berücksichtigen, und durch eine Modifikation des Anteils der rekonstruierten Oberfläche an der Gesamtoberfläche.

Genauso wurde bei der Verfeinerung des Zn-Fehlstellen-Modells vorgegangen. Das Zn-Fehlstellen-Modell wurde als halbunendlicher, pseudomorph verspannter ZnSe-Kristall modelliert (siehe hierzu Abschnitt 8.1). Hierzu sind 20 Modellparameter notwendig: 9 Positionsparameter der nicht-äquivalenten Atome #1 bis #6 (siehe Abb. 8.5), 6 Debye-Waller-Faktoren (4 Oberflächen- und 2 Volumenparameter), ein Parameter, der den Anteil der rekonstruierten Oberfläche beschreibt, und 4 Skalierungsparameter, die den unterschiedlichen Schlitzstellungen der SXRD-Messung Rechnung tragen. Die Atome der ersten zwei Lagen werden zu Beginn der Verfeinerung auf die Positionen des Zn-Fehlstellen-Modells von Park et. al (siehe Tab. 8.1) gesetzt. Die Debye-Faktoren der Oberflächenatome und des halbunendlichen Substratgitters besitzen die theoretischen

Debye-Werte von 0.9 \AA^2 für die Zn-Atome und 0.76 \AA^2 für die Se-Atome [Kushwaha81]. Es wird anfangs von einer vollkommen rekonstruierten Oberfläche ausgegangen. Nach der lagenweisen Anpassung der Atompositionen der ersten drei Bi-Lagen (Atome #1 bis #6), sinkt χ^2 bezogen auf den Gesamtdatensatz auf einen Wert von 2.39. Durch Anpassung der isotropen Debye-Waller-Faktoren für die Oberflächenatome der ersten zwei Bi-Lagen und zweier weiterer Debye-Waller-Faktoren des halbbunendlichen Substratgitters sinkt χ^2 weiter auf 1.573.

Die berechneten Strukturamplitudenquadrate dieses verfeinerten Zn-Fehlstellen-Modells sind in Abb. 8.6 mit den SXR-D-Messungen verglichen. Sie zeigen, dass die Intensitäten des *in-plane*-Datensatzes und der Überstruktur-Gitterstangen von dem verfeinerten Struktur-Modell sehr gut beschrieben werden. Das auf Grundlage der *in-plane*-Reflexe und der Überstruktur-Gitterstangen berechnete χ^2 beträgt 1.10. Die Intensitäten der Grundgitterstäbe stimmen jedoch weniger gut überein und verschlechtern die Gesamtgüte der Anpassung. Diese schlechte Anpassung der Grundgitterstäbe wird durch den Aufbau des ZnSe/GaAs-Schichtsystems verursacht. Der ZnSe-Film ist voll pseudomorph auf einem GaAs(001) Substrat aufgewachsen und besitzt eine Schichtdicke von 165 nm (siehe HRXRD-Messungen in Abb. 8.2(a)). Bei einem streifenden Einfallswinkel von 0.35° wird die Intensität der Oberflächenwelle, die den ZnSe-Film beleuchtet, erst bei einer Eindringtiefe von 335 nm auf den e-ten Teil gedämpft (siehe hierzu auch Abb. 8.2(c)). Die Grundgitterstäbe enthalten daher auch Streuinformationen über die ZnSe/GaAs-Grenzfläche und das GaAs-Substrat. Das GaAs-Substrat wird aber bei der Simulation der Streuintensitäten nicht berücksichtigt. Da sich die atomaren Formfaktoren von Zn, Se, Ga und As wegen ihrer ähnlichen Elektronenzahl kaum unterscheiden und die laterale Gitterkonstante des pseudomorphen ZnSe-Films und des GaAs-Substrates sogar identisch ist, müssen die Grenzfläche und der vertikale Gitterkonstantenunterschied von ca. 1 % zwischen dem pseudomorphen ZnSe-Film und dem GaAs-Substrat die Grundgitterstäbe beeinflussen.

Die ZnSe/GaAs-Grenzfläche ist, wie aus den ausgeprägten Schichtdicken-Oszillationen der HRXRD-Messung (siehe Abb. 8.2(b)) zu erkennen ist, wohl definiert. Es besitzt aber auch bei dem verwendeten Zn-Wachstumsstart (siehe Kapitel 4) eine ausgeprägte natürliche Grundrauigkeit [Wolfframm00, Ulyanenko99]. Diese Rauigkeit an der Oberfläche und der Aufbau der Grenzfläche beeinflussen die Gestalt der Grundgitterstäbe [Renaud94, Robinson88, Robinson86]. Die unterschiedliche vertikale Gitterkonstante zwischen dem pseudomorphen ZnSe-Film und dem GaAs-Substrat erzeugt ebenfalls zwei vertikal gegeneinander verschobene Grundgitterstäbe. Diese beiden Effekte beeinflussen das Verhalten der Debye-Waller-Faktoren des Volumenanteils während der Verfeinerung. Die Se-Debye-Waller-Faktoren des Volumens zeigen die Tendenz, ihren Wert auf 0.2 \AA^2 zu verkleinern, und die Zn-Debye-Waller-Faktoren der Zn-Atome, ihren Wert auf 1.8 \AA^2 zu vergrößern. Dies verbessert zwar die Anpassung der Gitterabbruchstangen, ein so großer Unterschied zwischen den Debye-Werten der Zn- und Se-Atome ist allerdings theoretisch nicht erklärbar [Kushwaha81, Talwar74, Vetelino72].

Aus diesen Gründen wurden die Debye-Faktoren des Volumens auf die Werte 1.2 \AA^2 für die Zn-Atome und 0.6 \AA^2 für die Se-Atome fixiert und die weniger gute Anpassung der Grundgitterstangen akzeptiert. Die genaue Bestimmung der Atompositionen der rekonstruierten Oberfläche ist hiervon nicht beeinträchtigt. Die Beugungsintensitäten des Überstruktur-Anteils des *in-plane*-Datensatzes und der Überstrukturstangen werden ausschließlich von der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche bestimmt. Die Atompositionen der rekonstruierten Oberfläche sind deshalb durch *in-plane*-Reflexe und Überstruktur-Gitterstangen vollständig und exzellent beschrieben. Unabhängig von den Debye-Waller-Faktoren wurde auch der Anteil der rekonstruierten Oberfläche an der Gesamtoberfläche variiert. Dieser Parameter beeinflusst die Güte der Anpassung wenig, und sein Wert stabilisiert sich bei 0.98(2). Die Annahme einer vollständig rekonstruierten Oberfläche ist daher zutreffend.

In Tabelle 8.2 sind die Atompositionen, die aus der Verfeinerung des Zn-Fehlstellen-Modells bestimmt wurden, mit den theoretischen Atompositionen des Zn-Fehlstellen-Modells von Park et al. verglichen. Der Aufbau der Oberfläche ist im Hartkugelmodell 8.5 illustriert: Die obersten Zn-Atome (#1) werden in die zweite Atomlage hineingezogen und verdrängen die Se-Atome (#2) aus ihren Volumen-Positionen, weshalb sich in den obersten Atomlagen ein Se-Zn-Se Bindungswinkel α von 175.36° einstellt und der Zn-Se Bindungsabstand d von 2.23 \AA gegenüber dem Bindungsabstand im ZnSe-Kristall um 8.8 % reduziert ist. Die Differenz der Atompositionen zwischen dem theoretisch berechneten Zn-Fehlstellen-Modell von Park et al. und dem durch die Verfeinerung aufgestellten SXR-Modell beträgt für den vertikalen Abstand der obersten Zn-Atome (# 1) 0.023. Für alle restlichen Abstände ist die Differenz kleiner als 0.01. Die Bindungswinkel und -abstände des SXR-Modells sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretisch von Park et al. berechneten Se-Zn-Se Bindungswinkel α von 177.72° und dem Zn-Se Bindungsabstand d von 2.19 \AA und entsprechen auch den von anderen Autoren theoretisch berechneten Se-Zn-Se Bindungswinkeln α von 174.86° [Garcia94a], 172.37° [Gundel97] und 174.23° [Plucinski04, Plucinski02]. Die isotropen Debye-Waller-Faktoren des SXR-Modells zeigen das für eine Oberfläche übliche Verhalten. Da an der Oberfläche die thermische Bewegung der Atome größer ist als im Volumen, steigen die Debye-Waller-Faktoren ausgehend von den Volumenwerten der dritten Bi-Lage, kontinuierlich zur Oberfläche hin an.

Die Se-Fehlstellen-Modelle von Park et al. und Ohtake et al. konnten bereits im vorhergehenden Abschnitt mit Hilfe der Analyse der lateralen geometrischen Struktur der ZnSe(001)-c(2 × 2) Oberfläche ausgeschlossen werden. Um die Existenz eines Se-Fehlstellen-Modelles, das im Gegensatz zu den bestehenden Se-Fehlstellen-Modellen an der Oberfläche einen vergrößerten Se-Zn Abstand aufweist und die gemessenen Beugungsintensitäten erklären kann, auszuschließen, wurden des Weiteren ausgehend von den Se-Fehlstellen-Modellen von Park et al. [Park94] und Ohtake et al. [Ohtake99b] zahlreiche Verfeinerungen angestellt. Überraschenderweise führten diese Verfeinerungen tatsächlich zu einem Se-Fehlstellen-Modell, das diesen Ansprüchen genügt: Während der lagenweisen Verfeinerung der Se-Fehlstellen-Modelle wurde das oberste Se-Atom in die

zweite Lage, die aus Zn-Atomen besteht, hineingezogen und verdrängte die Zn-Atome von ihren Volumen-Positionen. Das sich so ergebende Struktur-Modell ist vergleichbar mit dem Zn-Fehlstellen-Modell, die Atomsorten Zn und Se sind aber vertauscht. Auch die Güte χ^2 der Anpassung der SXR-Intensitäten beträgt 1.93 und ist damit nicht deutlich schlechter als die Beschreibung der SXR-Intensitäten durch das verfeinerte Zn-Fehlstellen-Modell.

Im Weiteren wird dieses entstehende Se-Fehlstellen-Modell, dessen obersten Se-Atome komplanar zu den Zn-Atomen der zweiten Lage liegen, *komplanares* Se-Fehlstellen-Modell genannt. Der atomare Aufbau dieses komplanaren Se-Fehlstellen-Modells ist gegenüber dem Se-Fehlstellen-Modellen von Park et al., das laut DFT-Berechnungen [Park94] bereits eine minimale Oberflächenenergie besitzt, stark verändert. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass das *komplanare* Se-Fehlstellen-Modell deshalb hoch verspannt ist und eine gegenüber dem Se-Fehlstellen-Modell von Park et al. stark vergrößerte Oberflächenenergie besitzt. Mit Hilfe von DFT-Berechnungen konnte abgeschätzt werden, dass die Oberflächenenergie des komplanaren Se-Fehlstellen-Modell tatsächlich gegenüber dem Zn-Fehlstellen-Modell um 3.28 eV pro (1×1) -Einheitszelle größer ist [Plucinski03]. Im Vergleich zum Energieunterschied zwischen dem Se-Fehlstellen-Modell und dem Zn-Fehlstellen-Modell von Park et al. von 0.27 eV pro (1×1) -Einheitszelle [Park94] ist dies ein exorbitant großer Wert. Das komplanare Se-Fehlstellen-Modell ist deshalb kein realistisches Modell für die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche. Ein Vergleich zwischen den atomaren Formfaktoren von Zn und Se erklärt, warum dieses Modell die gemessenen SXR-Intensitäten dennoch beschreibt. Die atomaren Formfaktoren von Zn bzw. Se betragen bei einer Röntgenenergie von 9.5 keV $26.10 + i \cdot 0.5183$ bzw. $32.83 + i \cdot 0.8804$ [Lab03]. Dies entspricht einem relativen Unterschied zwischen Zn und Se von ca. 20 %. Zn und Se zeigen also, ähnlich wie Ga und As, keinen starken chemischen Kontrast im SXR-Experiment [Kumpf01b]. Dies führt dazu, dass ein Struktur-Modell mit vertauschten Atomsorten zwar die gemessenen Beugungsintensitäten beschreibt, die Güte der Anpassung aber verschlechtert.

8.2.4 Zusammenfassung

Die geometrische Struktur der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche wird durch das verfeinerte Zn-Fehlstellen-Modell beschrieben. Die rekonstruierte Oberfläche bildet einen im Vergleich zum Abstand der Volumenstruktur lateral vergrößerten Zn-Se Abstand der obersten Oberflächenatome aus. Die Se-Fehlstellen-Modelle von Park et al. bzw. Ohtake et al. besitzen aber einen verkleinerten lateralen Zn-Se Abstand oder sind sogar lateral auf Volumen-Positionen fixiert. Sie scheiden deshalb als mögliche Struktur-Modelle für die ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche aus.

Durch die Verfeinerung des Zn-Fehlstellen-Modells von Park et al. [Park94] aufgrund der SXR-Messungen konnten die genauen Atompositionen der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten

	DW	Positionen (SXR)			Positionen (DFT)			Differenz		
1 Zn	3.64(7)	1	0	-0.208(4)	1	0	-0.2312	0	0	0.023
2 Se	1.33(2)	0.557(1)	1	-0.240(4)	0.5588	1	-0.2470	-0.0018	0	0.007
3 Zn	1.98(2)	1.5	0.5	-0.499(2)	1.5	0.5	-0.5016	0	0	0.002
4 Se	0.75(2)	1	0.494(1)	-0.753(2)	1	0.5	-0.75	0	-0.006	-0.003
5 Zn	1.2	1	1	-0.996(2)	1	1	-1	0	0	0.004
6 Se	0.60	0.502(1)	1	-1.251(1)	0.5	1	-1.25	0.002	0	0.001

Tab. 8.2: Vergleich der Modell-Parameter, ermittelt aus SXR-Messungen und DFT-Berechnungen von Park et al. [Park94]. In Spalte 2 sind die Debye-Waller-Faktoren (DW) und in Spalte 3 die Atompositionen des SXR-Modells aufgeführt. Spalte 5 enthält die Abweichungen zwischen den DFT-Positionen (Spalte 4) und den SXR-Positionen. Die Atompositionen sind in Oberflächenkoordinaten angegeben.

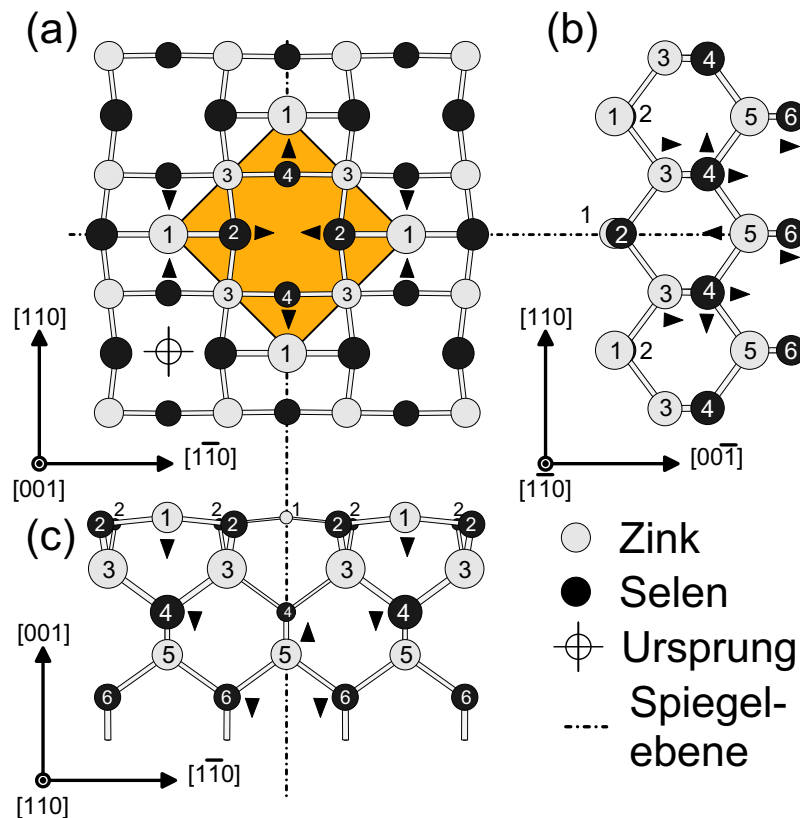


Abb. 8.5: Struktur-Modell der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche in (a) Draufsicht, (b)-(c) Seitenansicht. Zn bzw. Se sind durch hellgraue bzw. schwarze Kreise, Bindungen zwischen Atomen als graue Balken gekennzeichnet. Die Auslenkung der Atome aus ihren Volumen-Positionen sind durch Pfeile angedeutet. Die gestrichelten Linien verweisen auf die Spiegelebenen der c(2×2)-rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche, die in einer c2mm Symmetrie vorliegt.

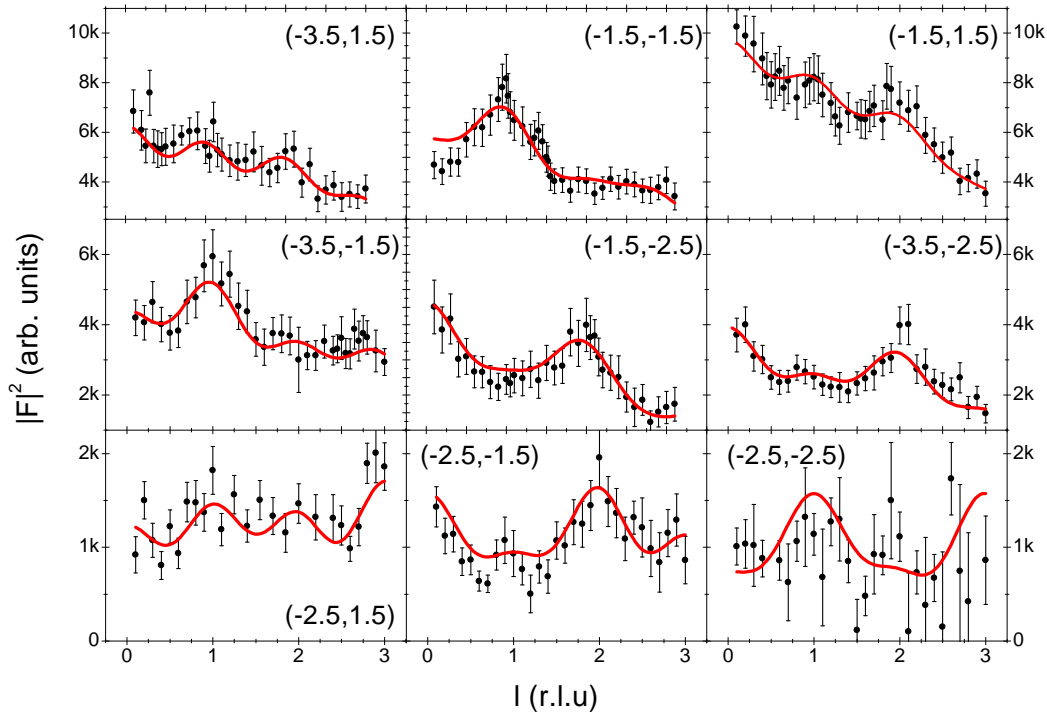
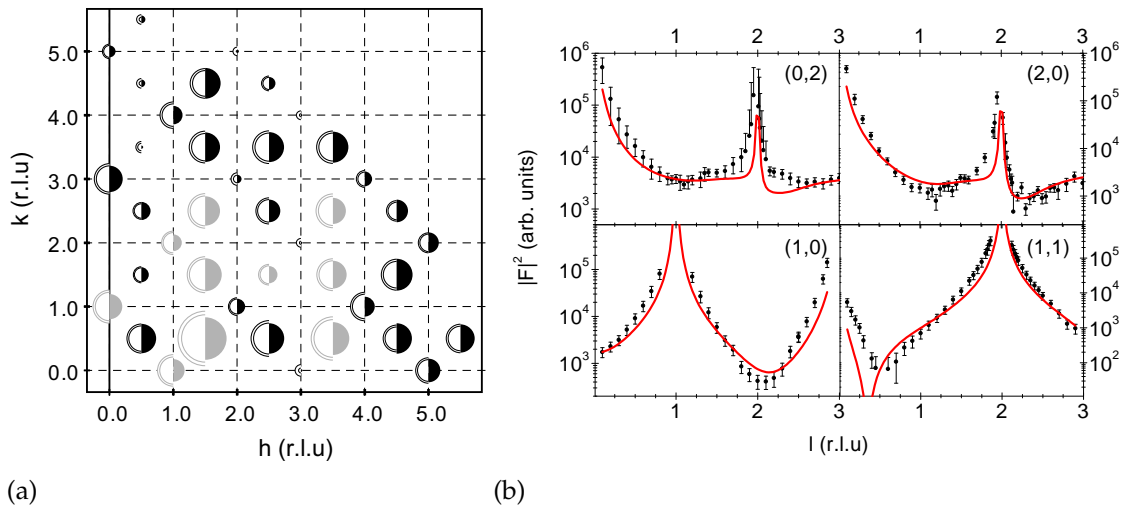


Abb. 8.6: Vergleich der gemessenen Beugungsintensitäten mit aus dem verfeinerten Zn-Fehlstellen-Modell berechneten: (a) *in-plane*-Datensatz: ungefüllte bzw. gefüllte Halbkreisflächen repräsentieren gemessene bzw. berechnete Intensitäten. Die Doppelkreislinie zeigt den Fehler der gemessenen Beugungsintensitäten an. Grau/weiße Kreise sind um 0.5 gegenüber den schwarz/weißen Kreisen skaliert. (b) Messdaten der Grundgitter- und (c) Überstrukturstangen: Fehlerbalken bzw. durchgezogene Linien repräsentieren gemessene bzw. berechnete Intensitäten.

Oberfläche bestimmt werden (siehe Tab. 8.2). Sie weichen nur wenig von den theoretischen Atompositionen des Zn-Fehlstellen-Modells von Park et al. ab.

Auch die Suche nach einem alternativen Se-Fehlstellen-Modell zeigte, dass die SXRD-Beugungsintensitäten nur durch ein komplanares Se-Fehlstellen-Modell beschrieben werden. Dieses Modell geht aus dem Zn-Fehlstellen-Modell durch das Vertauschen der Atomspezies hervor und beschreibt wegen des kleinen Unterschieds in den atomaren Formfaktoren von Zn und Se ebenfalls die Messung. Das komplanare Se-Fehlstellen-Modell ist aber hoch verspannt, und deshalb kein realistisches Modell zur Beschreibung der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche.

Die geometrische Struktur der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche unter Vakuumbedingungen kann somit wie andere Halbleiteroberflächen nahe am thermodynamischen Gleichgewicht durch DFT-Rechnungen beschrieben werden. Die DFT-Rechnungen versagen nur außerhalb ihres Gültigkeitsbereiches und zwar bei der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche, die sich während des ALE-Wachstums nicht nahe am thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

8.3 Struktur der ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche

Über den prinzipiellen geometrischen Aufbau der (2×1)-rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche besteht in der Literatur kein Dissens. DFT-Berechnungen [Park94], photoelektronenspektroskopische Untersuchungen [Chen94a] und RHEED-IV Messungen [Ohtake99b, Ohtake99a] unterstützen ein Se-Dimer-Modell, das weiter unten dargestellt ist. Überraschenderweise stellt sich die Verifikation der geometrischen Struktur des Se-Dimer-Modells und die genaue Vermessung des geometrischen Aufbaus der (2×1)-rekonstruierten Oberfläche als extrem schwierig heraus. Erste Probleme werden durch die Rauigkeit der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche verursacht, die bei einer Substrattemperatur von 280 °C präpariert wurde. Nach der eigentlichen Präparation kann zwar im LEED-Beugungsbild eine wohl definierte (2×1)-Rekonstruktion nachgewiesen werden, im SXRD-Experiment sind hingegen nur die Überstrukturreflexe erster Ordnung ausgeprägt. Des Weiteren sind die Positionen dieser (2×1)-Überstrukturreflexe um 2 % auf die Positionen ($\pm 0.48, 0$) verschoben. Wie in Kapitel 5.2 mit Hilfe von SPA-LEED gezeigt wurde, ist diese Verschiebung der (2×1)-Überstrukturreflexe auf die Ausbildung inkommensurabler Domänenwände an der Oberfläche zurückzuführen.

Um die Oberflächenrauigkeit zu verringern und den Grad der Ordnung der Überstruktur zu erhöhen, wurde die Oberfläche, wie in Kapitel 8.1 beschrieben, auch bei einer Substrattemperatur von 320 °C und einem Se-Hintergrunddruck von 1×10^{-9} mbar präpariert. Nach dieser Präparation zeigt auch diese ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche im LEED-Beugungsbild (siehe Abb. 8.1(b)) eine wohl definierte (2×1)-Rekonstruktion und mit SXRD kann ein umfangreicher Datensatz, bestehend aus 63 *in-plane*-Reflexen (davon 22 nicht-äquivalenten), 91 Reflexen entlang sechs Überstrukturgitterstangen und

113 Reflexen entlang von drei Grundgitterstangen aufgenommen werden. Ähnlich wie bei der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche, die bei einer Substrattemperatur von 280 °C präpariert wird, sind die ($\pm 0.5, 0$)-Reflexe auf die inkommensurablen Reflex-Positionen ($\pm 0.49, 0$) verschoben. Inkommensurable Domänenwände bilden sich deshalb auch an dieser Oberfläche aus, der Ordnungsgrad der Oberfläche ist aber deutlich höher. Im Beugungsbild sind nun auch Überstrukturreflexe höherer Ordnung vorhanden. Die SXRD-Messungen erfolgen in beiden Fällen unter einem streifenden Einfallswinkel α von 0.35° und einer Energie des einfallenden Röntgenlichtes von 9.5 keV ($\lambda = 1.305 \text{ \AA}$). Aus dem *in-plane*-Datensatz (siehe Abb. 8.7), der an der bei 320 °C präparierten ZnSe(001) Oberfläche aufgenommen wurde, kann durch Mittelung der *p2mm*-äquivalenten Beugungsintensitäten ein systematischer Fehler ϵ von 28 % ermittelt werden.

Ein derartig hoher Intensitätsunterschied zwischen den *p2mm*-äquivalenten Reflexen kann unter anderem durch (a) eine Fehljustierung der Probenoberfläche, (b) einen Bruch der *p2mm*-Symmetrie der geometrischen Struktur der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche oder (c) durch Unordnung an der Oberfläche verursacht werden. (a) Weicht die Oberflächennormale von der z-Achse ab, so variiert für unterschiedliche (hkl)-Reflexe der streifenden Einfallswinkel. Da die Stärke der eingekoppelten Oberflächenwelle in Abhängigkeit vom streifenden Einfallswinkel nahe dem Total-Reflexionswinkel stark variiert [Vineyard82], kann dies bei der SXRD-Messung, die am kritischen Winkel durchgeführt wurde (siehe BeTe(001)-(2×1) Oberfläche [Kumpf03]) zur einer Erhöhung des systematischen Fehlers führen. Da der streifende Einfallswinkel in diesem SXRD-Experiment jedoch deutlich vom Totalreflexionswinkel abweicht, kann dieser Effekt eine derartig große Intensitätsabweichung der *p2mm*-äquivalenten Reflexe nicht erklären. (b) Auch durch einen Bruch der Symmetrie der Oberflächenstruktur kann der Intensitätsunterschied der Symmetrie-äquivalenten Reflexe verursacht werden. Die Intensitätsabweichung der Friedel-Paare der *in-plane*-Reflexe, die unabhängig von der Oberflächen-Symmetrie null sind, kann mit diesem Symmetriebruch jedoch nicht begründet werden. (c) Treten an der Oberfläche neben gut geordneten Bereichen auch Domänen auf, in denen die (2×1)-Überstruktur nur in einer Nah-Ordnung vorliegt, wird die Beugungsintensität bei Probenrotation durch die Verteilung unterschiedlich gut geordneter Domänenarten an der Oberfläche beeinflusst. Intensitäten äquivalenter Reflexe weichen auch so voneinander ab. Vermutlich tragen alle drei Effekte zu dem großen systematischen Fehler der SXRD-Messung bei. Den größeren Einfluss haben wohl die Effekte (b) und (c).

Trotz dieses großen systematischen Fehlers der Messung wird im Folgenden versucht, Aussagen über die geometrische Struktur der Oberfläche zu treffen. Diese sind wegen der Güte des Datensatzes aber nur von qualitativer Natur. Eine exakte Strukturanalyse, wie sie an der ZnSe(001)-c(2×2) Oberfläche durchgeführt wurde, ist nur bedingt möglich.

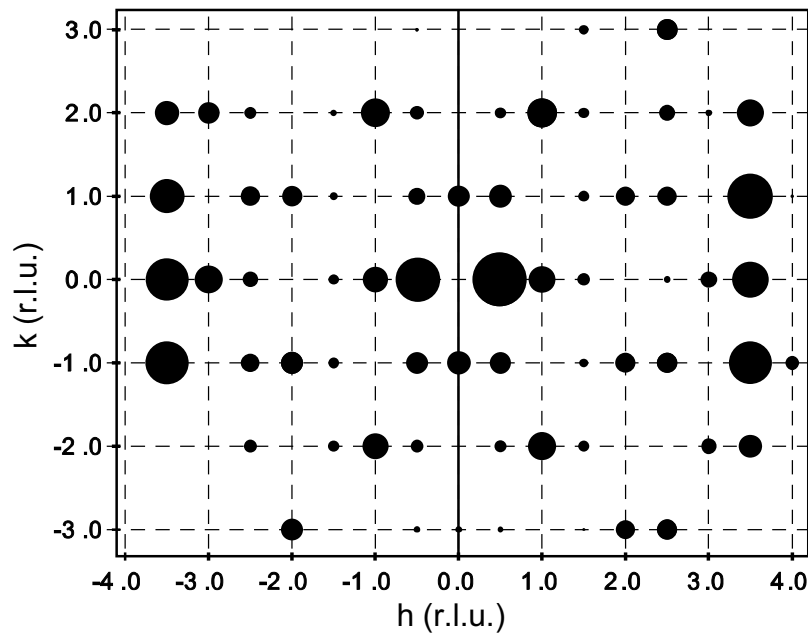


Abb. 8.7: *in-plane*-Datensatz, der an der ZnSe-(2×1) Oberfläche mit Hilfe von SXR D vermessen wurde. Er beinhaltet 63 Reflexe, davon 22 nicht-äquivalente. Die Radien der schwarzen Kreise sind proportional zu den gemessenen Beugungsintensitäten. Die $p2mm$ -äquivalenten Beugungsintensitäten besitzen eine mittlere Abweichung von 28 %.

8.3.1 Interatomare Abstände der ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche

Zuerst werden in diesem Abschnitt mit den zweidimensionalen Pattersonfunktionen 8.8 (a)-(d), die aus einem identischen Satz von *in-plane* Überstruktur-Reflexen berechnet wurden, die lateralen interatomaren Verbindungsvektoren der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche untersucht. Die hierzu notwendigen Strukturamplitudenquadrate $|F_{hk0}|^2$ entstammen in (a) den SXR D-Messungen bzw. wurden in (b)-(d) aus den Atompositionen verschiedener Se-Dimer-Modelle berechnet. Da sich an dimerisierten II-VI Halbleiteroberflächen die Relaxation über mehrere Lagen vollzieht (siehe z.B. BeTe(001)-(2×1) Oberfläche [Kumpf01b]), werden die Korrelationsmaxima der Pattersonfunktion durch eine Vielzahl von interatomaren Verbindungen der Oberfläche erzeugt. Um dennoch die komplexe Gestalt der Pattersonfunktion im Detail zu verstehen, wird im Weiteren die Struktur der ZnSe(001) Oberfläche Lage für Lage aufgebaut. Ausgehend von einem einfachen Se-Dimer-Modell, wird erklärt, welchen interatomaren Abständen die Korrelationsmaxima der verschiedenen Pattersonfunktionen (b)-(d) zugeordnet werden können. Es wird offen gelegt, dass die Pattersonfunktion (a), die aus den SXR D-Messwerten berechnet wurde, nicht durch das Se-Dimer-Modell von Park et al. [Park94] erklärt werden kann. Um die Pattersonfunktion (a) zu beschreiben, ist vielmehr ein Bruch der $p2mm$ -Oberflächen-Symmetrie durch asymmetrische Dimere notwendig.

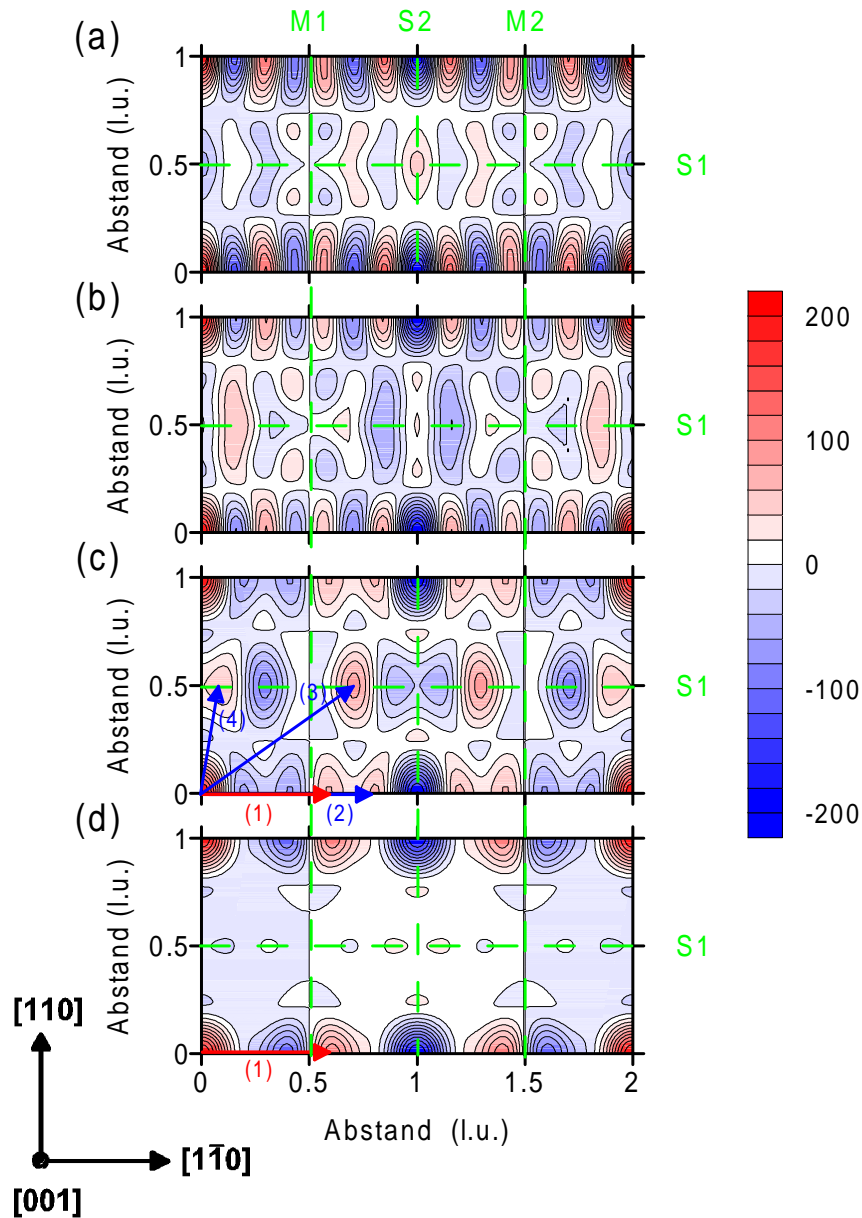


Abb. 8.8: (a)-(d) Zweidimensionale Pattersonfunktionen, berechnet aus einem identischen Satz von halbzahligem in-plane Reflexen ($hk0$). Die hierzu notwendigen Strukturamplitudenquadrate $|F_{hk0}|^2$ entstammen für (a) den bzgl. der $p2mm$ -Symmetrie gemittelten Überstrukturreflexen des in-plane-Datensatzes bzw. wurden für (b)-(d) aus den Atompositionen verschiedener Se-Dimer-Modelle berechnet. (b) liegt ein Se-Dimer-Modell zugrunde, dessen Dimere, wie in Abb. 8.9(c) dargestellt, asymmetrisch gelagert sind. (c) und (d) beruhen auf dem Se-Dimer-Modell von Park et al. (siehe Tab. 8.4). Bei der Berechnung der Pattersonfunktion (d) wurden jedoch die Atome der zweiten Atomlage lateral auf Volumen-Positionen fixiert. Die Maxima bzw. Minima der Pattersonfunktionen sind durch rote bzw. blaue Farbwerte gekennzeichnet. Ihre Positionen sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt. Die Verbindungsvektoren (1)-(4) in den Pattersonfunktionen (c) und (d) korrespondieren mit den Verbindungsvektoren (1)-(4) des Se-Dimer-Modells, das in Abb. 8.9(a) dargestellt ist.

Korrelationsextrema	
Maxima	Minima
Pattersonfunktion (a)	
(0.57,0)	(0.43,0)
(0.85,0)	(0.15,0)
(0.30,0)	(0.70,0)
(0.68,0.5)	(0.32,0.5)
(0.18,0.5)	(0.82,0.5)
Pattersonfunktion (b)	
(0.56,0)	(0.44,0)
(0.84,0)	(0.16,0)
(0.30,0)	(0.70,0)
(0.66,0.5)	(0.34,0.5)
(0.16,0.5)	(0.84,0.5)
Pattersonfunktion (c)	
(0.60,0)	(0.40,0)
(0.80,0)	(0.20,0)
(0.71,0.5)	(0.29,0)
(0.08,0.5)	(0.92,0)
Pattersonfunktion (d)	
(0.60,0)	(0.40,0)

Tab. 8.3: Positionen der Korrelationsextrema der Pattersonfunktion (a) bis (d), die in Abb. 8.8 dargestellt sind.

Die Pattersonfunktionen (b)-(d), die aus diesen verschiedenen Se-Dimer-Modellen berechnet wurden, haben prinzipiell folgende Gestalt: Die Werte der Pattersonfunktionen (c)-(d) sind spiegel-symmetrisch bzgl. der Geraden S1 und S2, da die zugrunde liegenden Se-Dimer-Modelle eine $p2mm$ -Symmetrie besitzen. An der Oberfläche des Struktur-Modells, aus dem die Funktionswerte der Pattersonfunktion (b) berechnet wurden, ist diese $p2mm$ -Symmetrie gebrochen. Die Funktionswerte dieser Pattersonfunktion sind nur bzgl. der Geraden S1 symmetrisch. Durch die Verschiebung der Oberflächenatome aus ihren Volumen-Positionen existiert zu jedem Korrelationsmaximum der Pattersonfunktion ein entsprechendes Minimum gleicher Ausprägung. Diese Extrema können durch Spiegelung an der Geraden M1 bzw. M2 ineinander übergeführt werden (siehe Abb. 8.8(b)-(d)).

Der Pattersonfunktion (d) liegt das einfachste Se-Dimer-Modell zugrunde. Es entspricht dem Se-Dimer-Modell von Park et al. [Park94], jedoch sind die Zn-Atome der zweiten Lage lateral auf Volumen-Positionen fixiert (siehe Tabelle 8.4 und Struktur-Modell 8.9(a)). An der Oberfläche dieses einfachen Struktur-Modells bildet sich ein lateraler interatomarer Verbindungsvektor (0.61,0) aus, der die obersten Se-Dimer-Atome

#1 und #2 verbindet. Er wird durch das nicht-äquivalente Maximum der Pattersonfunktion bei (0.60,0) repräsentiert. Alle weiteren möglichen Pattersonmaxima, die durch interatomare Abstände zwischen den Dimer-Atomen und den Atomen tieferer Lagen gebildet werden, löschen sich in der Pattersonfunktion gegenseitig aus: Die interatomaren Abstände r_1 und r_2 , die zwischen einem Dimer-Atom A_1 und einem zweiten Atom A_2 bzw. A_3 einer tieferen Atomlage gebildet werden, haben in $[1\bar{1}0]$ -Richtung den Betrag $0.5 \pm \delta$ oder δ und $1 - \delta$. δ ist hierbei der Betrag der lateralen Verschiebung der Atome #1 bzw. #2. In der Zink-Blende-Struktur sind in (001)-Orientierung die Atomsorten einer Lage identisch. Der Elektronendichteunterschied $\rho(A_1) - \rho(A_2)$ bzw. $\rho(A_1) - \rho(A_3)$ zwischen den Atomen A_1 und A_2 bzw. A_3 ist gleich. Das bedeutet, dass die korrelierten Abstände r_1 und r_2 in der Pattersonfunktion komplementäre Korrelationsmaxima erzeugen, die bzgl. M1 bzw. M2 symmetrisch in Position und Wert sind. Zu jedem dieser komplementären Pattersonmaxima gibt es ein ebenfalls zur Gerade M1 bzw. M2 symmetrisches Pattersonminimum gleicher Stärke. Deshalb heben sich die komplementären Maxima gegenseitig auf. Nur der *interatomare Dimerabstand* ist in der Pattersonfunktion (d) sichtbar. Die Gestalt dieser Pattersonfunktion (d) gleicht stark der der BeTe(001)-(2 × 1) Oberfläche [Kumpf03]. An der BeTe(001)-(2 × 1) Oberfläche relaxieren die Be-Atome der zweiten Lage zwar zum Dimer hin (siehe Tab. 8.4), so dass sich ein zusätzlicher zweiter interatomarer Abstand zwischen den Atomen #3-#4 in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausbildet, die Be-Atome, die einen sehr kleinen atomaren Formfaktor besitzen, bringen aber so wenig Streuinformation in den *in-plane*-Datensatz ein, dass in der Pattersonfunktion der BeTe(001)-(2 × 1) Oberfläche dieser zusätzliche Be-Be Abstand nicht angezeigt wird.

Im Gegensatz zur BeTe(001)-(2 × 1) Oberfläche ist der interatomare Verbindungsvektor zwischen den Atomen der ersten und zweiten Lage in der Pattersonfunktion (c) deutlich ausgeprägt. Dieser Pattersonfunktion (c) liegt das Se-Dimer-Modell von Park et al. zugrunde, deren zweite Atomlage relaxiert (siehe Tab. 8.4 und Abb. 8.9(a)). Sie zeigt vier ausgeprägte Maxima innerhalb der (2 × 1)-Einheitszelle, die an den Positionen (0.60,0), (0.80,0), (0.71,0.5) und (0.08,0.5) liegen und den lateralen interatomaren Verbindungen der obersten Se Atome #1 bis #4 entsprechen. Zur Veranschaulichung sind die korrespondierenden Abstände im Se-Dimer-Modell 8.9(a) und in der Pattersonfunktion (c) mit gleichindizierten Vektoren markiert. Die Pattersonmaxima, die aufgrund interatomarer Abstände zwischen den relaxierten Oberflächenatomen #1 bis #4 und den fixierten Atomen der tieferen Schichten entstehen, heben sich wiederum auf. Der Vergleich der aus der Messung ermittelten Pattersonfunktion (a) mit der Pattersonfunktion (c) zeigt, dass in (a) ein weiteres nicht-äquivalentes Maximum an der Position (0.30,0) liegt. An der vermessenen ZnSe(001)-(2 × 1) Oberfläche muss somit ein weiterer lateraler interatomarer Abstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung existieren, den das Se-Dimer-Modell von Park et al. nicht beinhaltet.

Ein Vergleich mit dem Aufbau der BeTe(001)-(2 × 1) Oberfläche legt nahe, das Se-Dimer-Modell auch in tieferen Lagen zu relaxieren, um so einen zusätzlichen interatomaren Abstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu erzeugen. Die hierfür benötigte Verschiebung der Atome #9 und #10 müsste im Vergleich zur BeTe(001)-(2 × 1) Oberfläche aber viel größer

sein. Wie aus der Lage der Maxima der Pattersonfunktion (a) bei (0.56,0) und (0.84,0) zu erkennen ist, muss bei annähernd gleichem Se-Se (#1-#2) und Zn-Zn(#3-#4) Abstand der obersten Atomlagen das Atom #9 bzw. #10 um ± 0.105 in $[\bar{1}10]$ -Richtung verschoben werden, um die zusätzlichen Pattersonmaxima zu erklären. Die so entstehenden lateralen interatomaren Verbindungen #9-#1 bzw. #10-#2 besitzen den Vektor (0.30,0). Eine derartig große Relaxation ist in so tiefen Lagen allerdings unrealistisch. Deshalb kann das Se-Dimer-Modell von Park et al. durch eine zusätzliche Relaxation der fünften Atomlage die aus der Messung berechnete Pattersonfunktion (a) *nicht* erklären.

Durch einen zusätzlichen Bruch der $p2mm$ -Symmetrie der ersten beiden Atomlagen kann die Pattersonfunktion (a) hingegen vollständig erklärt werden, ohne eine unphysikalisch große Relaxation in den tieferen Schichten der ZnSe(001)-(2 × 1) Oberfläche einzuführen (siehe Abb. 8.9(b) und Tab. 8.4). Durch die laterale Verschiebung des Dimers um den Betrag δ verkleinern bzw. vergrößern sich die lateralen Atomabstände #1-#9 bzw. #2-#10. Die Atome #5-#8 liefern weiterhin keinen Beitrag zur Pattersonfunktion. Die Pattersonfunktion (b), die sich aus diesem asymmetrischen Se-Dimer-Modell bestimmen lässt, wird maximal an den Positionen (0.30,0), (0.56,0), (0.84,0), (0.66,0.5) und (0.16,0.5), und stimmt gut mit der Pattersonfunktion (a) überein, deren Maxima bei (0.30,0), (0.57,0), (0.85,0), (0.68,0.5) und (0.18,0.5) liegen.

Die Pattersonfunktion (a), die aus den bzgl. der $p2mm$ -Symmetrie gemittelten Beugungsintensitäten der Überstrukturreflexe des *in-plane*-Datensatzes berechnet wurden, zeigt somit an, dass an der ZnSe(001)-(2 × 1) Oberfläche ein zusätzlicher interatomarer Verbindungsvektor existiert, der nur durch eine asymmetrische Dimer-Struktur erklärt werden kann.

8.3.2 Verfeinerung des asymmetrischen Dimer-Struktur-Modells

Eine quantitative Bestimmung der atomaren Positionen dieses asymmetrischen Dimer-Modells ist durch eine Verfeinerung möglich. Wie bereits erwähnt, liegt die Abweichung der Intensitäten der $p2mm$ -äquivalenten *in-plane*-Reflexe bei 28 %. Aus diesem Grund ist die quantitative Bestimmung der atomaren Positionen mit einem hohen Fehler behaftet. Sie wird aber an dieser Stelle durchgeführt um zu zeigen, dass das asymmetrische Se-Dimer-Modell durch seine interatomaren lateralen Verbindungsvektoren nicht nur die Beugungsintensitäten des *in-plane*-Datensatzes und die daraus berechnete Pattersonfunktion beschreibt, sondern dass ebenfalls durch seinen vertikalen Aufbau die Intensitäten der Überstruktur-Gitterstangen simuliert werden.

Das asymmetrische Se-Dimer-Modell wurde mit Hilfe des gesamten Überstrukturanteils des *in-plane*-Datensatzes und der Überstrukturgitterstangen (0.5, ± 1), (3.5, ± 1), (3.5, 0) und (0.5, 0) verfeinert. Der genaue Aufbau des genutzten Startmodells wird im Weiteren beschrieben: Ausgehend von den Atompositionen des Se-Dimer-Modells von Park et al. (siehe Tab. 8.4) wurde die $p2mm$ -Symmetrie der ZnSe(001)-(2 × 1) Oberfläche

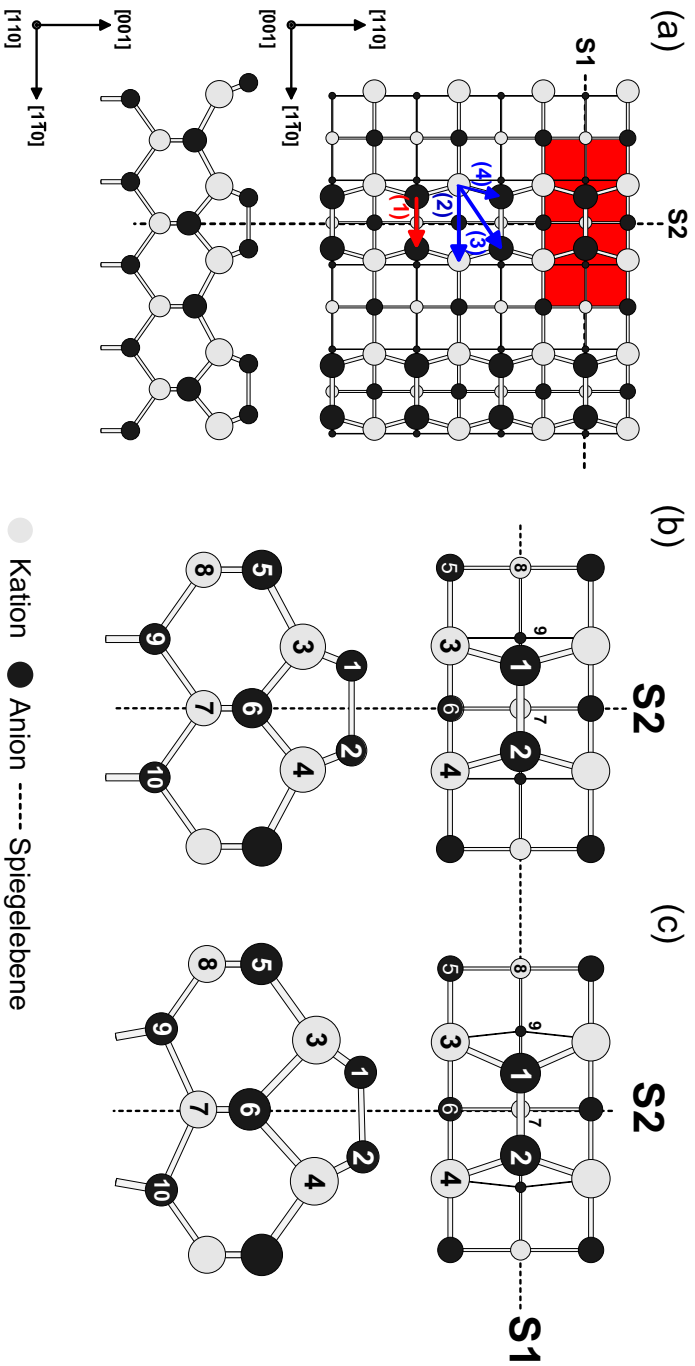
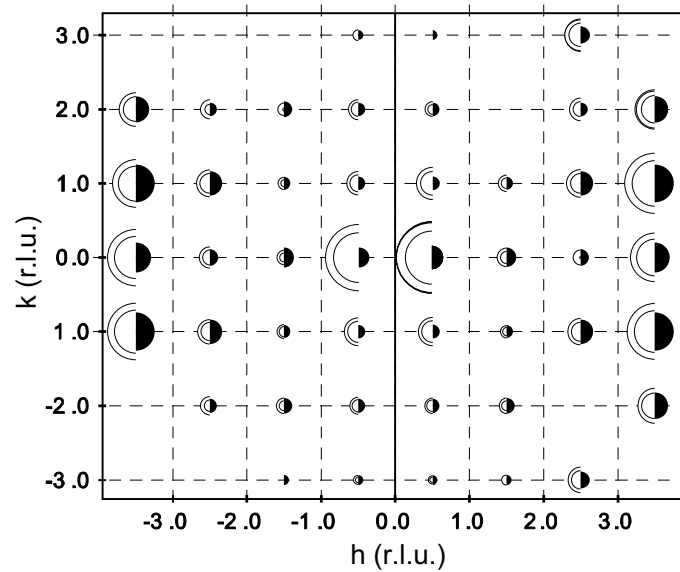
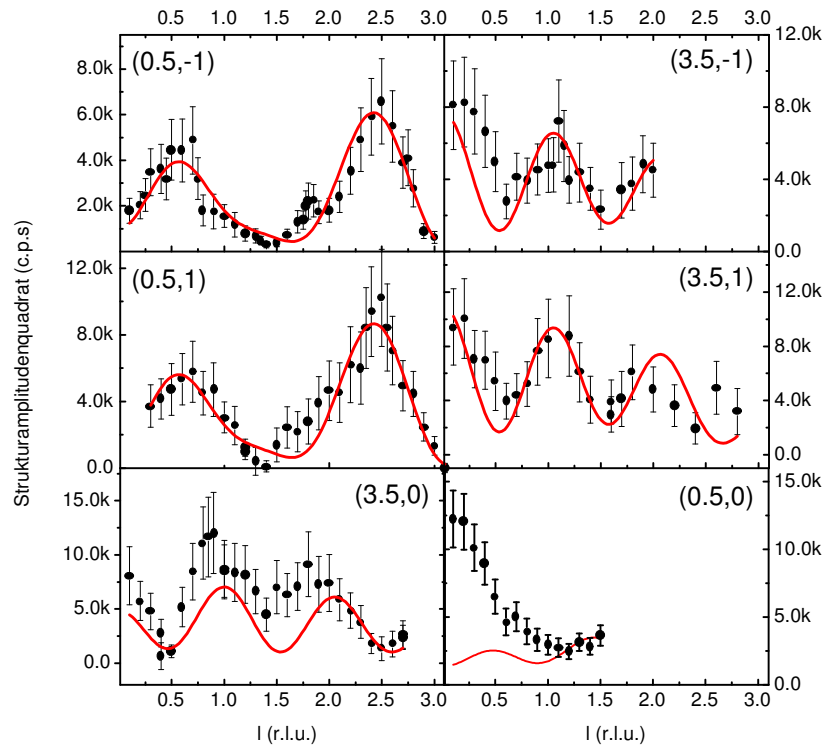


Abb. 8.9: Hartkugeldarstellungen verschiedener Dimer-Modelle. (a) und (b) Dimer-Modell nach Park et al. [Park94]. Die interatomaren Verbindungsvektoren in Abb. (a) sind gleich indiziert wie die entsprechenden Verbindungsvektoren der Pattersonfunktion (c) und (d) in Abb. 8.8. (c) Aufgrund der SXRD-Messungen vorgeschlagenes asymmetrisches Dimer-Modell. Die Atombezeichnungen in Abbildung (b) und (c) entsprechen denen in Tabelle 8.4.



(a)



(b)

Abb. 8.10: Vergleich der gemessenen Beugungsintensitäten mit aus dem verfeinerten Zn-Fehlstellen-Modelle berechneten: (a) *in-plane*-Datensatz: un- bzw. gefüllte Halbkreise repräsentieren gemessene bzw. berechnete Intensitäten. Die Doppelkreislinie zeigt den Fehler der experimentellen Messwerte an. (b) Messdaten der Überstrukturgitterstangen: Fehlerbalken mit Messpunkt bzw. durchgezogene Linien zeigen gemessene bzw. berechnete Intensitäten an.

		ZnSe(001)-(2×1) (SXR)			ZnSe(001)-(2×1) (DFT)			BeTe(001)-(2×1) (SXR)			
1	Se	0.745(5)	0.5	0.190(5)	0.693	0.5	0.256	Te	0.651(1)	0.5	0.267(1)
2	Se	1.327(4)	0.5	0.200(8)	1.307	0.5	0.256	Te	1.349(1)	0.5	0.267(1)
3	Zn	0.523(4)	0.0	-0.036(6)	0.555	0.0	0.007	Be	0.54(2)	0.0	0.02(4)
4	Zn	1.494(4)	0.0	-0.026(6)	1.445	0.0	0.007	Be	1.46(2)	0.0	0.02(4)
5	Se	0.0	0.0	-0.291(3)	0.0	0.0	-0.203	Te	0.0	0.0	-0.206(1)
6	Se	1.0	0.0	-0.350(3)	1.0	0.0	-0.253	Te	1.0	0.0	-0.276(1)
7	Zn	0.0	0.5	-0.558(4)	0.0	0.5	-0.5	Be	0.0	0.5	-0.45(4)
8	Zn	1.0	0.5	-0.599(4)	1.0	0.5	-0.5	Be	1.0	0.5	-0.50(2)
9	Se	0.446(2)	0.5	-0.779(9)	0.5	0.5	-0.75	Te	0.479(1)	0.5	-0.719(4)
10	Se	1.504(2)	0.5	-0.779(9)	1.5	0.5	-0.75	Te	1.521(1)	0.5	-0.719(4)
11	Zn	0.500	0.0	-1.000	0.5	0.0	-1.0	Be	0.50(1)	0.0	-0.98(8)

Tab. 8.4: Verfeinerte Atompositionen des asymmetrischen Se-Dimer-Modells (Spalte 3 bis 5), theoretisch berechnete Atompositionen des Se-Dimer-Modells von Park et al. [Park94] (Spalte 6 bis 8) und mit Hilfe von SXR vermessene Atompositionen der BeTe(001)-(2×1) Oberfläche [Kumpf03] (Spalte 10 bis 12). In den obersten zwei Lagen des asymmetrischen Dimer-Modells ist die $p2mm$ -Symmetrie gebrochen. Entsprechend sind die Atome 1 und 2 bzw. 3 und 4 nicht äquivalent. In dem Se-Dimer-Modell von Park et al. und dem Struktur-Modell der BeTe(001)-(2×1) Oberfläche erfüllen alle Atomlagen die $p2mm$ -Symmetrie. Siehe hierzu auch die schematische Darstellung dieser Struktur-Modelle in Abb. 8.9.

in den ersten zwei Atomlagen (#1 bis #4) gebrochen. Die Translation der Atome #1 bis #4 ist nun nicht mehr symmetrisch zur Spiegelebene S2, die Spiegelsymmetrie bzgl. der S1-Ebene besteht aber weiterhin (siehe Abb. 8.9(c)). Für alle Atome aus tieferen Lagen bleibt die $p2mm$ -Symmetrie vollständig erhalten. Die laterale Verschiebung des asymmetrischen Dimers an der Oberfläche kann prinzipiell längs der $[1\bar{1}0]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung erfolgen. Deshalb setzt sich das Start-Modell aus zwei (2×1)-Domänen an der Oberfläche zusammen, die durch Spiegelung an der Ebene S2 ineinander überführt werden können. Die $p2mm$ -Symmetrie des symmetrischen Se-Dimer-Modells wird in diesem asymmetrischen Modell in eine Symmetrie zwischen einzelnen Domänenarten überführt. Dies rechtfertigt insbesondere, die Mittelung der $p2mm$ -äquivalenten Beugungsintensitäten zur Berechnung der experimentellen Pattersonfunktion 8.8 (a) und den Vergleich der letzteren mit der Pattersonfunktion 8.8 (b) des asymmetrischen Dimer-Modells, der in Abschnitt 8.3.1 durchgeführt wurde. Durch zwei Parameter werden das Anteilsverhältnis und der Grad der kohärenten Überlagerung dieser beiden Domänenarten gesteuert.

Bei der Verfeinerung wurde mit einer vollkommen inkohärenten Überlagerung und einem gleichen Flächenanteil beider asymmetrischer Domänenarten an der Gesamtoberfläche gestartet. Die thermische bzw. statische Unordnung der asymmetrischen Di-

mere wurde mit einem anisotropen Debye-Waller-Faktor beschrieben, um so einer dynamischen Streuung des Verkippungswinkels und der Höhe der Dimere, wie sie an der Si(001)-(2×1) und Ge(001)-(2×1) Oberfläche [Wolkow92] beobachtet wurden, Rechnung zu tragen. Die Start-Werte der Debye-Waller-Faktoren wurden auf eins gesetzt. Das so erstellte asymmetrische Se-Dimer-Modell beinhaltet 14 Positionsparameter, 3 Debye-Waller-Faktoren, 3 Skalierungsparameter und 2 Domänenparameter (Domänenanteilsverhältnis, kohärente Kopplung).

Auf Grundlage des *in-plane*-Datensatzes wurden in einem ersten Schritt die lateralen Atompositionen der Atome #1 bis #9 verfeinert und anschließend die vertikalen und lateralen Atompositionen #1 bis #9, die Debye-Faktoren der Dimer-Atome, der Anteil der kohärenten Überlagerung und der Flächenanteil beider Domänen angepasst. Das χ^2 wurde hierbei auf einen Wert von 1.98 reduziert. Wie aus der Definition des χ^2 (siehe Gleichung 8.1) zu ersehen ist, geht in seine Berechnung der Messfehler jeder vermessenen Reflexintensität ein. Da diese einerseits durch die Zählstatistik und andererseits durch den systematischen Fehler von 28 % des *in-plane*-Datensatzes bestimmt wird, ist die Güte dieser Anpassung nicht direkt vergleichbar mit der c(2×2)-Verfeinerung. Legt man bei der Berechnung des χ^2 einen vergleichbaren systematischen Fehler von 15 % zugrunde, steigt das χ^2 auf einen Wert von 5.255. Die Aussagekraft dieser Anpassung ist deshalb im Vergleich zur Anpassung, die an der ZnSe(001)-c(2×2) Rekonstruktion durchgeführt wurde, deutlich geringer.

Dies ist auch an der Gegenüberstellung der simulierten und gemessenen Beugungsintensitäten in Abb. 8.10(a) und 8.10(b) zu erkennen. Um die Abweichungen der Intensität der *p2mm*-symmetrischen Reflexe im *in-plane*-Datensatz hervorzuheben, ist der nicht gemittelte Überstrukturanteil des *in-plane*-Datensatz dargestellt. Die simulierten Beugungsintensitäten weichen insbesondere für die Überstrukturreflexe erster Ordnung stark von den gemessenen Intensitäten ab. Wie bereits früher angedeutet, kann dies durch Unordnung an der Oberfläche erklärt werden: Ist die Ordnung der (2×1)-rekonstruierten Domänen stark gestört, bilden sie im Beugungsbild nur die Überstrukturreflexe erster Ordnung aus, die die Nahinformation der Rekonstruktion tragen⁴. Bei einer Mischung von gut und schlecht geordneten (2×1)-rekonstruierten Domänen werden die Beugungsintensitäten der einzelnen Bereiche inkohärent überlagert, d.h. die Überstrukturreflexe erster Ordnung beinhalten die Streuinformation beider Bereiche und die Überstrukturreflexe höherer Ordnung nur die Streuinformation der gut geordneten Bereiche. Da die Simulation die Beugungsintensitäten einer gut geordneten Überstruktur berechnet, sind die simulierten Intensitäten der Überstrukturreflexe erster Ordnung deutlich kleiner als die gemessenen. Die Unordnung an der Oberfläche beeinflusst somit besonders die Überstrukturreflexe erster Ordnung, die Überstrukturreflexe höherer Ordnung sind weniger betroffen. Die Güte der Verfeinerung nimmt deshalb bei der Vernachlässigung der Überstrukturreflexe erster Ordnung einen besseren Wert von

⁴ Dies tritt, wie bereits vorher erwähnt, insbesondere bei der bei 280 °C präparierten ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche auf

$\chi^2 = 1.619^5$ an. Da die Lage der Korrelationsextrema in der gemessenen Pattersonfunktion (a) wenig durch die Beugungsintensitäten der Überstruktureflexe erster Ordnung bestimmt ist, hat die Unordnung, die an der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche auftritt, keine Auswirkung auf die Aussagekraft der Pattersonfunktion.

Im Weiteren werden die verfeinerten Atompositionen des asymmetrischen Se-Dimer-Modells mit dem Aufbau der BeTe(001)-(2×1) Oberfläche verglichen (siehe Tab. 8.4). Dieser Vergleich zeigt, dass trotz des ungewöhnlichen Verhaltens der Se-Dimere an der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche die tieferen Lagen ähnlich wie die BeTe(001)-(2×1) Oberfläche relaxieren. Das Se-Dimer an der Oberfläche besitzt eine Dimerlänge von 0.582 (2.33 Å). Dies entspricht dem metallischen Se-Se Bindungsabstand von 2.32 Å [web03] und dem Se-Se Bindungsabstand von 2.40 Å, den Park et al. [Park94] mit DFT für das symmetrische Se-Dimer-Modell berechnen. Im Gegensatz zur Si(001)-(2×1) Oberfläche⁶ ist das Se-Dimer an der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche nur lateral verschoben und nicht signifikant verkippt. Die Abweichungen der vertikalen Höhen der Atome #1 und #2 liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die anisotropen Debye-Werte der Dimeratome nehmen während der Verfeinerung lateral die Werte 0.33(20) bzw. 0.37(20) und vertikal den deutlich größeren Wert von 3.1(9) an. Dies deutet auf eine statische Unordnung oder dynamische Modulation der Höhenpositionen der Se-Dimere hin. Das Atom #1 ist um 0.245(5) und das Atom #2 um 0.173(4) aus ihren Volumen-Positionen und der Se-Dimer um 0.036 Å aus seiner symmetrischen Lage verschoben. Die Zn-Atome #3 und #4 der zweiten Lage besitzen keine signifikante Variation der z-Höhen, ihre lateralen Positionen sind aber ebenfalls asymmetrisch um 0.023(4) bzw. 0.06(4) aus ihren Volumen-Positionen ausgelenkt. Der interatomare Abstand #1-#3 bzw. #2-#4 beträgt 2.54 Å bzw. 2.47 Å und entspricht dem kovalenten Bindungsabstand der Zn-Se Atome von 2.454 Å. Analog zur BeTe(001)-(2×1) Oberfläche entsteht in der 3. und 4. Atomlage eine Stauchung (*buckling*). Das Atom #5 relaxiert vertikal in Richtung Oberfläche und das Atom #6 verschiebt sich zu tieferen Lagen. Es stellt sich ein Höhenunterschied von 0.059(6) ein, der mit der Stauchung von 0.070(2) der BeTe(001) Oberfläche vergleichbar ist. Auch die Atome #7 und #8 zeigen bei der ZnSe(001)-(2×1) einen Höhenunterschied von 0.041(8). Die Atome der 5. Lage (#9, #10) können aus *p2mm*-Symmetriegründen wiederum in $[1\bar{1}0]$ -Richtung relaxieren und werden in der ZnSe(001)-(2×1) und in der BeTe(001)-(2×1) Oberfläche vom Dimer weg verschoben. Die laterale Verschiebung beträgt hierbei 0.054(2) und korrespondiert mit der Auslenkung von 0.021(1) in der BeTe(001)-(2×1) Oberfläche.

⁵ Bei der Berechnung wurde ein systematischer Fehler von 28 % zugrunde gelegt.

⁶ Die Si-Dimere neigen sich um 19° gegenüber der Oberfläche und ihre Bindungslänge von 2.20 Å ist gegenüber dem kovalenten Si-Bindungsabstand des Festkörpers von 2.35 Å deutlich reduziert [Over97].

8.3.3 Zusammenfassung

Wie bereits mit SPA-LEED in Kapitel 5 gezeigt wurde, ist die ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche stark gestuft und bildet an den Stufenkanten inkommensurable Domänenwände aus. Insbesondere der Einfluss der inkommensurablen Domänenwände konnte durch die Verschiebung der Überstruktureflexe erster Ordnung auch mit Hilfe der SXRD-Messungen verifiziert werden. Die Rauigkeit und die damit verbundene Unordnung an der Oberfläche haben aber massive Auswirkungen auf die SXRD-Messungen. Das Beugungsbild der ZnSe(001)-(2x1) Oberflächen, die bei 280 °C Substrattemperatur präpariert wurden, besitzen nur Überstruktureflexe der ersten Ordnung. An der Oberfläche liegt die Überstruktur deshalb vor allem in Nahordnung vor. Bei der bei 320 °C präparierten ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche war zwar die Aufnahme eines vollständigen SXRD-Datensatzes möglich, der Anteil der schlecht geordneten Oberfläche ist aber weiterhin hoch, so dass der mittlere Intensitätsunterschied zwischen äquivalenten Beugungsreflexen 28 % beträgt. Eine quantitative Bestimmung der geometrischen Struktur der ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche ist deshalb nur bedingt möglich. Dennoch lassen sich überraschende Aussagen qualitativer Natur über den geometrischen Aufbau der ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche gewinnen.

Die zweidimensionale Pattersonfunktion der ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche weist im Vergleich zum etablierten Se-Dimer-Modell einen zusätzlichen lateralen Oberflächenabstand auf. Dieser kann durch das Se-Dimer-Modell von Park et al. auch unter Berücksichtigung einer Relaxation tieferer Lagen nicht beschrieben werden. Erst die Einführung eines asymmetrischen Se-Dimers an der Oberfläche erklärt die auftretenden lateralen interatomaren Abstände dieser ZnSe(001)-(2x1) Oberfläche. Durch die Pattersonfunktion ist somit unabhängig von einer Modellanpassung [Bohr85] an die gemessenen Beugungsdaten nachgewiesen, dass eine asymmetrische Verschiebung der Oberflächendimere auftritt. Eine auf Basis des asymmetrischen Se-Dimer-Modell durchgeführte Verfeinerung zeigt, dass die aufgenommenen Beugungsintensitäten mit Ausnahme der Überstruktureflexe erster Ordnung durch ein asymmetrisches Se-Dimer-Modell beschrieben werden. In tieferen Lagen ist der geometrische Aufbau dieses Se-Dimer-Modells mit dem der BeTe(001)-(2x1) Oberfläche vergleichbar.

Nach der gängigen Lehrmeinung wird an der II-VI Halbleiteroberfläche eigentlich die Ausbildung eines symmetrischen Dimers erwartet: Halbleiteroberflächen versuchen prinzipiell durch die Rekonstruktion der Oberfläche die Anzahl der freien Bindungen (*dangling bonds*) zu reduzieren, Oberflächenladungen zu kompensieren und die Oberfläche in einen nicht-metallischen Zustand zu überführen [Bechstedt03]. Mit Hilfe der Elektronenabzählregel lässt sich einfach zeigen, dass diese Prinzipien auf (001)-orientierten II-VI Halbleiteroberflächen bereits für die vollständig dimerisierte Oberfläche erfüllt sind [Park94, Pashley89]. An der Si(001)-(2x1) und Ge(001)-(2x1) hingegen verändern erst die asymmetrischen Dimere die elektronischen Oberflächeneigenschaften. Die Si(001) bzw. Ge(001) Halbleiteroberfläche, die bei vollständiger Dimerisierung

semi-metallisch ist [Chadi79a,Chadi79b], wird dadurch in einen nicht-metallischen Zustand gebracht.

An der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche muss deshalb ein anderer Mechanismus als an der Si(001)-(2×1) Oberfläche zur asymmetrischen Verschiebung der Se-Dimere führen. Wie Pashley et al. [Pashley91] an der GaAs(001) Oberfläche zeigen, beeinflussen sich aber morphologische und elektronische Oberflächeneigenschaften direkt. In Abhängigkeit vom Dotierniveau der GaAs-Schicht verändert sich das Stufenkantenverhalten (Kinken) der Oberfläche. Da an der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche auch eine komplexe Domänenwandstruktur und Stufenbildung auftritt, wird die asymmetrische Verschiebung der Se-Dimere vermutlich durch diese besonderen morphologischen Eigenschaften der Oberfläche verursacht. Um den Einfluss der Morphologie auf die geometrische Struktur der ZnSe(001)-(2×1) Oberfläche im Detail zu bestimmen, sind aber neben theoretischen Rechnungen (DFT) auch weitere SXRD-Messungen an besser geordneten ZnSe(001)-(2×1) Schichten durchzuführen.

9

Zusammenfassung

Seit mehr als zwanzig Jahren steht der Verbindungshalbleiter ZnSe aufgrund seiner großen Bedeutung für opto-elektronische und spintronische Bauelemente im Mittelpunkt der II-VI Halbleiterforschung. Um so überraschender ist es, dass insbesondere der genaue atomare Aufbau der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche umstritten ist und dass im Gegensatz zu anderen II-VI Halbleitern (z.B. CdTe(001)) keine detaillierten Informationen über die morphologischen Eigenschaften der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche existieren. Diese Kenntnisse sind jedoch wichtig, um Wachstumsmechanismen an Oberflächen zu verstehen und so z.B. das Wachstum von ZnSe auch auf Gruppe IV Halbleiteroberflächen in guter Qualität zu realisieren.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die geometrische Struktur und den morphologischen Aufbau der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche zu untersuchen und mit anderen II-VI Oberflächen zu vergleichen. Außerdem wurde die Morphologie der Te-bedeckten Ge(001) Oberfläche analysiert, um zu klären, ob der Aufbau der Te-bedeckten Ge(001) Oberfläche geeignet ist, das ZnSe-Wachstum auf dieser Oberfläche zu begünstigen.

Zur Untersuchung der Morphologie von Halbleiteroberflächen wird in dieser Arbeit hauptsächlich die hochauflösende Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) eingesetzt. Mit dieser Methode können Oberflächeneigenschaften auf mesoskopischer Größenskala, das sind u.a. die Stufenverteilung, die Inselnform, die Ausrichtung von Domänen zueinander und die Neigung der Oberfläche, ermittelt werden. Durch die auftretende Vielfachstreuung der Elektronen an der Oberfläche kann mit dieser Methode aber nicht der genaue Aufbau der Oberflächeneinheit zelle (geometrische Struktur) bestimmt werden. Hierfür wird die Oberflächenröntgenbeugung (SXR) eingesetzt. Aufgrund der großen Bandlücke des ZnSe-Kristalls kann die Rastertunnelmikroskopie (STM) an der ZnSe(001) Oberfläche nicht oder nur sehr eingeschränkt genutzt werden. Ergänzende Informationen liefern die Photoelektronen-Spektroskopie (PES), die Rasterkraft-Mikroskopie (AFM), die Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) und die hochauflösende Röntgenbeugung (HRXRD).

Die Morphologie der Te-bedeckten Ge(001) Oberfläche ist durch die Verspannung bestimmt, welche die adsorbierte Te-Lage in die Oberfläche induziert. Mit Hilfe von

SPA-LEED konnte gezeigt werden, dass sich an der mit einer Te-Monolage bedeckten Ge(001) Oberfläche eine sogenannte *missing row*-Struktur ausbildet. Die Oberfläche besteht aus parallel verlaufenden Te-bedeckten und Te-freien Streifen. Die Te-bedeckten Streifen relaxieren in die Te-freien Bereiche und kompensieren so teilweise die Verspannung der Oberfläche. Des Weiteren wird ein Teil der Verspannung durch die Entstehung von Doppelstufen an der Oberfläche abgebaut. Desorbiert Te von der Oberfläche, so ordnet sich die *missing row*-Struktur zu einem Streifengitter an, dessen Gitterkonstante sich in Abhängigkeit von der Te-Bedeckung verändert. Bei vollständiger Te-Desorption wird die Ge(001) Oberfläche restauriert. Die Rekonstruktion und die Einfachstufen einer unbedeckten Ge(001) Oberfläche werden wiederhergestellt. Wird das Te bei höheren Substrattemperaturen auf der Ge(001) Oberfläche adsorbiert, bilden sich ausgedehnte (114)- und (113)-Facetten. Die Te-bedeckte Ge(001) Oberfläche ist deshalb weniger geeignet, das Wachstum von ZnSe auf der Ge(001) Oberfläche zu verbessern. Vielmehr stellt das Streifenmuster ein Templat dar, auf dem z.B. präferentiell organische Moleküle adsorbiert werden können.

Die Morphologie der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche ist durch die korrelierte Ausrichtung der Überstrukturdomänen zueinander geprägt. Ähnlich wie auf Au(110) und Pt(110) bilden sich an der (2×1) -rekonstruierten Oberfläche sogenannte *inkommensurable Domänenwände* aus. Diese Domänenwände werden durch Stufenkanten gebildet, die bevorzugt entlang der [110]- und $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen. Die ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche verhält sich somit anders als die CdTe(001)- (2×1) Oberfläche, die dem Trend der ionischen Oberflächen folgt und ihre Stufenkanten bevorzugt längs der [100]- und [010]-Richtung ausbildet. Dieses prinzipiell unterschiedliche Verhalten der CdTe(001)- (2×1) und ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche kann durch die unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der ZnSe- und CdTe-Kristalle erklärt werden.

Auf der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche werden die Überstrukturdomänen in [100]- und [010]-Richtungen korreliert über die Stufenkanten fortgesetzt. Dies war bereits von gesputterten ZnSe(001) Oberflächen bekannt [Chen02], konnte aber in dieser Arbeit auf MBE gewachsene Oberflächen ausgeweitet werden. Diese bevorzugte Ausbildung von Stufenkanten beruht somit nicht auf der durch das Sputtern erhöhten Stufendichte, sondern ist intrinsisch mit der geometrischen Struktur der ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche verbunden.

Das Sublimationsverhalten der ZnSe(001) Oberfläche unterscheidet sich deutlich von dem der CdTe(001) Oberfläche. Die ZnSe(001) Oberfläche sublimiert erst oberhalb von 450 °C und zeigt während der Sublimation keine ausgeprägte (2×1) - $c(2 \times 2)$ Mischrekonstruktion. Im Gegensatz zur CdTe(001) Oberfläche erzeugt die Sublimation auf der ZnSe(001) Oberfläche tiefe Gräben. Da die Sublimation aber weit oberhalb der eigentlichen Wachstumstemperaturen auftritt, hat sie keinen Einfluss auf das Wachstum.

Auf der Oberfläche von ZnSe/GaAs(001) Schichtsystemen entwickeln sich ab einer ZnSe-Schichtdicke von 100 nm Oberflächenbereiche, die um ca. 0.2° verkippt gegenüber der Oberflächennormalen sind. Ähnlich wie auf Metalloberflächen bildet sich

somit auch an der ZnSe(001) Oberfläche eine ausgeprägte Mosaizität aus. Vermutlich wird dies durch den Abbau der Verspannungsenergie verursacht, die sich im Lauf des Wachstums durch die Gitterfehlpassung von ZnSe-Schicht und GaAs-Substrat aufbaut.

Die geometrische Struktur der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche wurde mit Oberflächenröntgenbeugung untersucht. Für die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche konnte gezeigt werden, dass ihre geometrische Struktur durch ein Zn-Fehlstellen-Modell beschrieben wird. Die Atompositionen dieses Modells stimmen exzellent mit den Zn-Fehlstellen-Modellen überein, die durch DFT-Rechnungen aufgestellt wurden [Park94, Gundel02, Plucinski02]. Das Se-Fehlstellen-Modell, das von Ohtake et al. [Ohtake99b] mit RHEED-IV Messungen ermittelt wurde und den DFT-Rechnung widerspricht, konnte eindeutig widerlegt werden. Begleitend zu den SXRD-Messungen wurde die Zn-Terminierung der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001)-Oberfläche mit PES nachgewiesen. Durch die besonderen morphologischen Eigenschaften der ZnSe(001)- (2×1) Oberfläche war eine genaue quantitative Bestimmung der geometrischen Struktur nicht möglich. Die SXRD-Messungen zeigen jedoch, dass die Oberflächeneinheit zelle durch Dimerisation gebildet wird. Im Gegensatz zum Se-Dimer-Modell, das mit Hilfe von DFT-Rechnungen aufgestellt wurde [Park94], ist das Dimer aber asymmetrisch verschoben. Eine solche Verschiebung sollte nach bestehender Lehrmeinung nur auf der Si(001)- (2×1) oder Ge(001)- (2×1) Oberfläche auftreten. Die Se-Terminierung der (2×1) -rekonstruierten Oberfläche wurde wiederum mit PES bestätigt.

10

Acronyme

AFM Rasterkraft-Mikroskopie

ALE Bei der *atomic layer epitaxy* (ALE) werden die verschiedenen Elemente einer Heteroverbindung während des MBE-Wachstumsprozesses im zeitlichen Wechsel angeboten

DFT Dichte-Funktional-Theorie

ARUPS Winkelaufgelöste UV-Photoelektronen-Spektroskopie

HRXRD Hochauflösende Röntgenbeugung

PES Photoelektronen-Spektroskopie

LDA Lokale Dichte-Näherung

LEED Niederenergetische Elektronenbeugung

MBE Molekularstrahlepitaxie

QMS Quadrupol Massenspektrometrie

RAS Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie

RHEED hochenergetische Reflexionselektronenbeugung

SPA-LEED Beugung niederenergetischer Elektronen mit Analyse der Reflex-Profile

STM Rastertunnel-Mikroskopie

surfactant Oberflächenaktiver Stoff, der das Wachstum von kristallinen Schichten beeinflusst

SXRD Oberflächenröntgenbeugung

A

Anhang

A.1 Automatisierte energieabhängige SPA-LEED-Messung

Zur Analyse der Morphologie von Oberflächen mit hochauflösender niederenergetischer Elektronenbeugung (SPA-LEED) ist eine umfangreiche Vermessung des reziproken Raumes notwendig. Eine automatische Aufzeichnung der hierfür benötigten energieabhängigen Linienprofile des reziproken Raumes ist vom Hersteller Omikron nicht in das SPA-LEED Instrument integriert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb die Funktionen der vorhandenen SPA-LEED Apparatur durch den Einbau einer 12-Bit DA-Wandlerkarte (Burr-Brown PCI-20021M-1) erweitert und eine automatische softwaregesteuerte Aufnahme von Linienprofilen im reziproken Raum ermöglicht. In diesem Abschnitt wird kurz die automatische Aufnahme von Linienprofilen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie und ihre Umrechnung in reziproke Gitterkarten beschrieben.

Die Ewaldkonstruktion für die SPA-LEED Optik (siehe Abb. 2.3) unterscheidet sich von der Ewaldkonstruktion eines Standard-LEEDs (siehe Abb. A.1). Der Impulsübertragsvektor \vec{K} ist durch die Differenz der Impulsvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f , der einfallenden Elektronen- und der an der Oberfläche gebeugten Elektronenwellen bestimmt und legt den Radius der Ewaldkugel fest. Durch den mechanischen Aufbau des SPA-LEEDs werden nur gebeugte Elektronen detektiert, deren Impulsvektor \vec{k}_f mit dem Impulsvektor \vec{k}_i der eingestrahlten Elektronen einen Winkel von $180^\circ - \theta$ einschließt. Die verschiedenen Positionen im reziproken Raum können deshalb mit der SPA-LEED Apparatur durch Veränderung des Elektroneneinfallswinkel α auf die Oberfläche und durch die Elektronenenergie E eingestellt werden. Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Betrag des Impulsübertragsvektors \vec{K} und der Energie der eingestrahlten Elektronen [Schmidt90]:

$$|\vec{K}|^2 = |\vec{k}_f - \vec{k}_i|^2 = k_f^2 + k_i^2 + 2 k_f k_i \cos \theta.$$

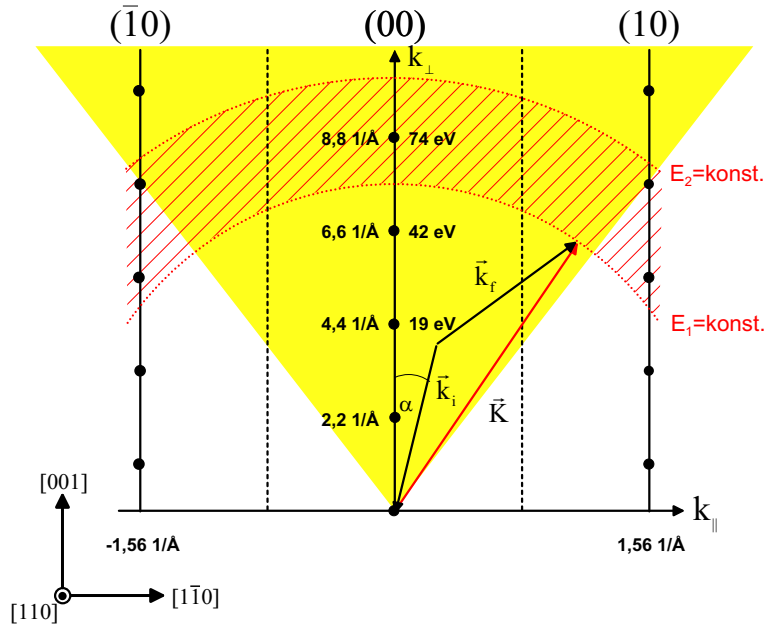


Abb. A.1: Ewaldkonstruktion des SPA-LEED Instruments: gepunktete Kreislinien kennzeichnen die Ewaldkugeln verschiedener Elektronenenergien E_1 und E_2 , Punkte auf den Ewaldstangen die In-Phasen Bedingungen einer ZnSe(001) Oberfläche.

Bei elastischer Streuung gilt:

$$|\vec{K}|^2 = 2k_i^2(1 + \cos 8^\circ).$$

Mit der Energiedispersion für freie Elektronen kann der Betrag des Impulsübertragsvektors durch die Elektronenenergie ausgedrückt werden:

$$|\vec{K}|^2 = \frac{2(1 + \cos 8^\circ)}{(\hbar^2/2m)} E$$

$$|\vec{K}| = 1,022 \frac{\sqrt{eV}}{\text{Å}} \sqrt{E}.$$

Der Sinuswert des Einfallswinkels α der Elektronen ist proportional zum Verhältnis aus k_{\parallel} und K und für $\sin(\alpha) < 0,2$ proportional zum Verhältnis U/E [Schmidt90].¹ Es gilt somit:

$$\frac{k_{\parallel}}{K} = C \cdot \frac{U}{E} \Leftrightarrow k_{\parallel} = \tilde{C} \cdot \frac{U}{\sqrt{E}} \quad (\text{A.1})$$

¹ k_{\parallel} bezeichnet den Betrag der Komponente des Impulsübertragsvektors parallel zur Oberfläche, U die Spannung des elektrostatischen Ablenkfeldes der SPA-LEED Optik.

Für den reziproken Raum einer ZnSe(001) Oberfläche ist der Bereich, in dem das SPA-LEED den reziproken Raum nach Gleichung A.1 linear abbildet, in Abb. A.1 grau (bzw. gelb) hinterlegt.

Bei der automatisierten Aufnahme des Beugungsprofils eines Reflexes in Abhängigkeit von k_{\perp} wird wie folgt vorgegangen²: Bei konstanter Elektronenenergie werden die Intensitätsprofile $I(U, E)$ eines Reflexes längs einer Oberflächenkristallrichtung in Abhängigkeit von U vermessen. Dieser sogenannte Linienscan ist ein eindimensionaler Ausschnitt der Ewaldkugel (siehe gepunktete Linien in Abb. A.1). Im Allgemeinen bleibt die Spannungsposition U des Intensitätsmaximums eines Reflexes bei Veränderung der Elektronenenergie E nicht konstant. Die Position des Reflexes muss deshalb für jeden Linienscan, der bei einer veränderten Elektronenenergie aufgenommen wird, neu justiert werden. Hierfür wird automatisch der Intensitätsgradient auf der Ewaldkugel der veränderten Elektronenenergie in einem kreisförmigen Gebiet um die letzte Reflexposition U vermessen. In mehreren Schritten wird iterativ der Suchradius des kreisförmigen Gebietes verkleinert und so der exakte Gradientennullpunkt bestimmt. Dieser legt die Position eines Reflexmaximums oder eines bei Reflexaufspaltung entstehenden Sattelpunktes fest. Durch die automatisierte Aufnahme von Linienprofilen bei verschiedenen Elektronenenergien wird ein zusammenhängender Bereich des reziproken Raumes abgetastet (schraffierter Bereich in Abb. A.1). Mit Gleichung A.1 und $K^2 = k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2$ können diese Intensitäten $I(U, E)$ der aufgenommenen Ewaldkugelausschnitte ihren reziproken Positionen $(k_{\parallel}, k_{\perp})$ zugewiesen werden. Das so entstehende Intensitätsgitter ist nicht regulär. Mit Hilfe verschiedener „gridding“-Verfahren [Abramowitz72, Cressie90, Franke80] können aus den gemessenen Werten Intensitäten interpoliert werden, die im reziproken Raum auf einem regulären Gitter liegen und sich so leicht graphisch darstellen lassen.³

A.2 SXR D Probentransfersystem

Bereits in der ersten Förderperiode wurde innerhalb des SFB 410 ein Inlaysystem entwickelt, welches das Wachstum von II-VI Halbleiteroberflächen und den Transfer in die verschiedensten UHV-Kammern der SFB-Mitglieder erlaubte. Dieses System ist jedoch inkompatibel mit dem UHV-System des Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB. Zur Präparation und Untersuchung der in Würzburg gewachsenen II-VI Oberflächen an den verschiedenen Strahlrohren des HASYLABs wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit ein geeignetes Transfer- und Halterungssystem entwickelt. In dem nachfolgenden Abschnitt wird kurz der Aufbau dieses Systems dokumentiert.

Zum Transport der II-VI Oberflächen unter UHV-Bedingung wird der innerhalb des SFBs bewährte SFB-Probenkoffer genutzt. Ein Aufsatz für diesen Koffer, der in der tech-

² k_{\perp} bezeichnet den Betrag der Komponente des Impulsübertragsvektors senkrecht zur Oberfläche.

³ In dieser Arbeit wurde hierfür ein *surface mapping system* eingesetzt [Software99].

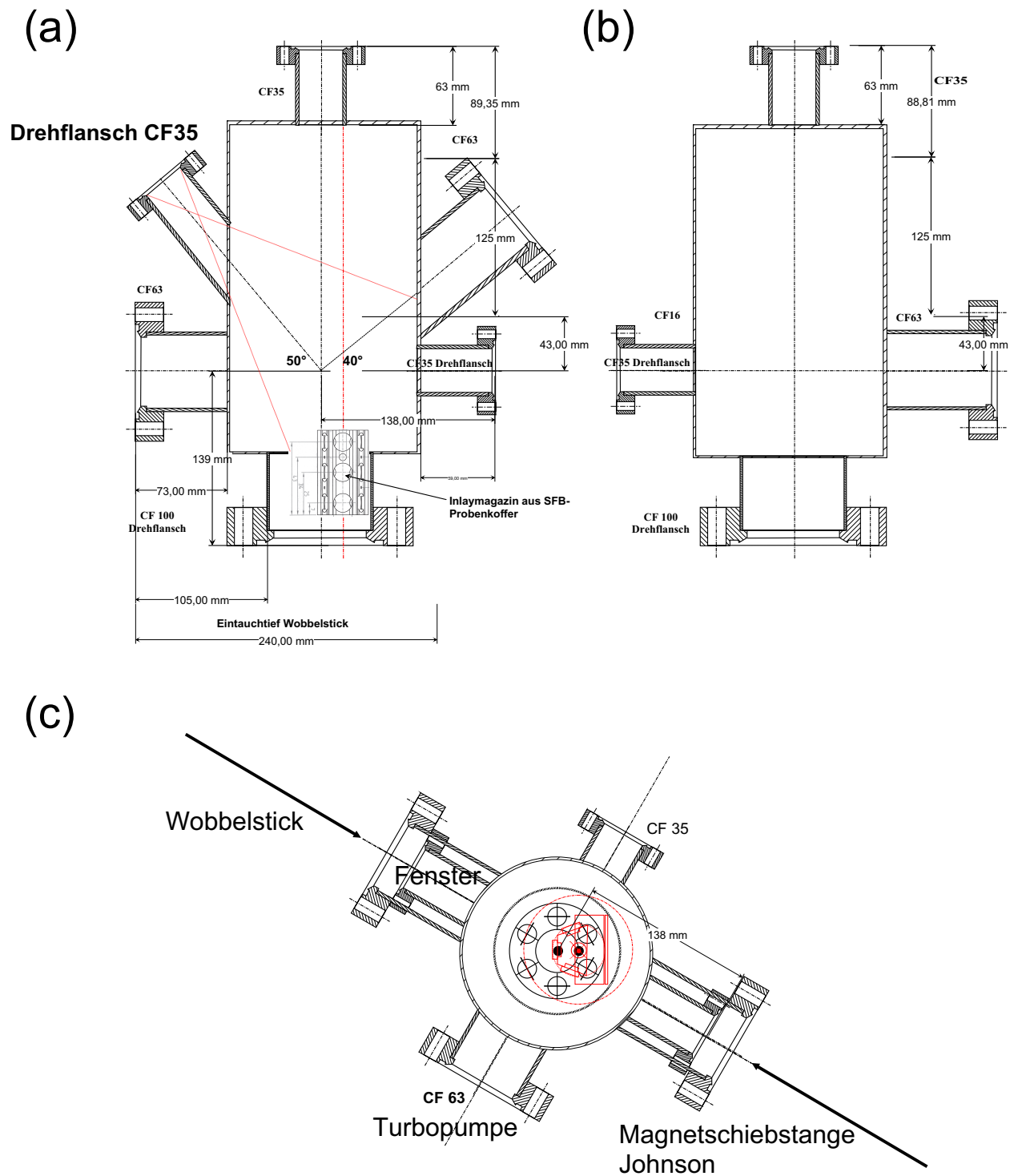
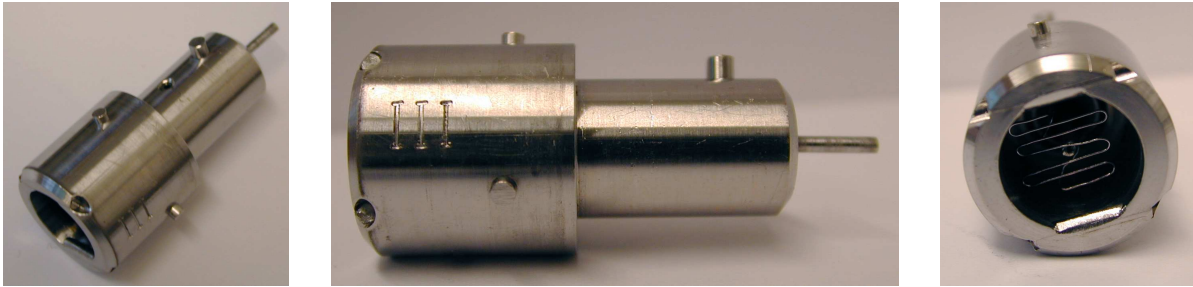


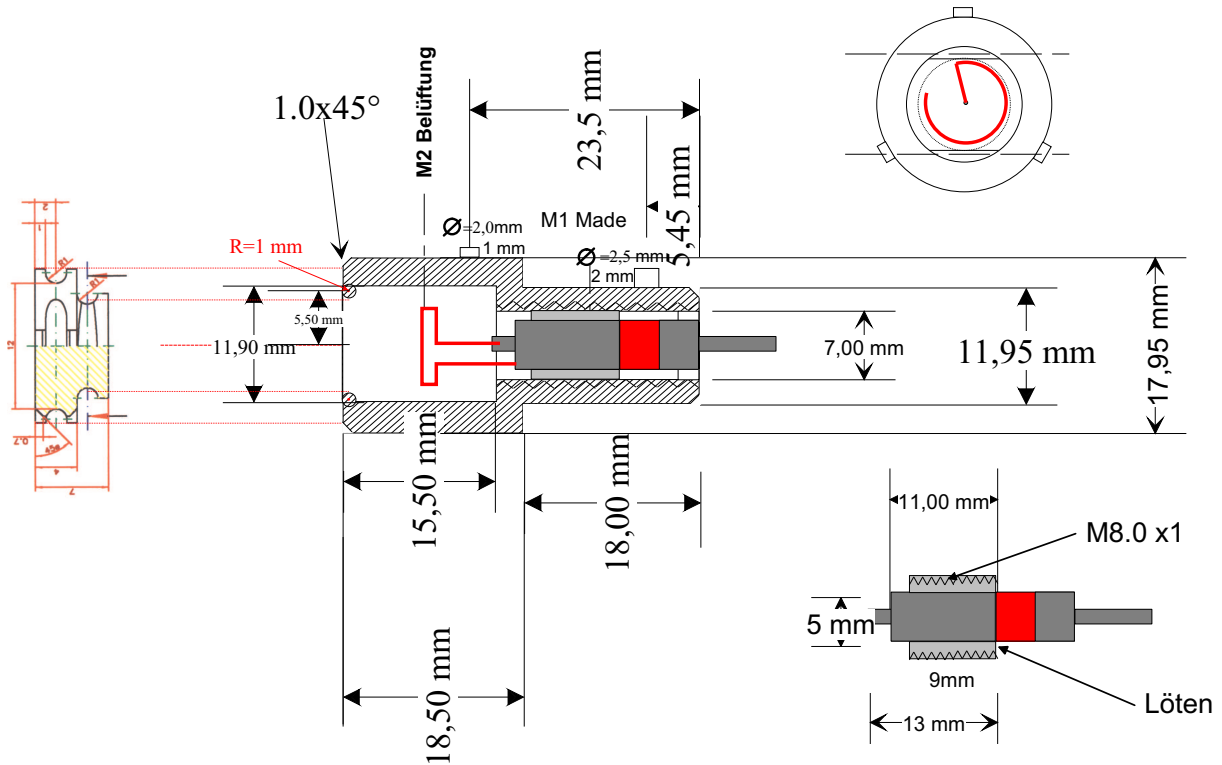
Abb. A.2: Maßstabsgetreue Abbildung des Aufbaus des SFB-Probenkofferaufsatzes: (a) und (b) in Seitenansicht, (c) in Draufsicht.



(a)

(b)

(c)



(d)

Abb. A.3: SXRAdapter in (a) Schräg-, (b) Seiten- und (c) Frontansicht. (d) technische Zeichnung des Adapters mit genauer Bemaßung. Mit diesem Adapter können II-VI Oberflächen, die auf einem SFB-Inlay gewachsen wurden, an den Strahlrohren E1, F2, BW2, BW1 und W1 präpariert und untersucht werden.

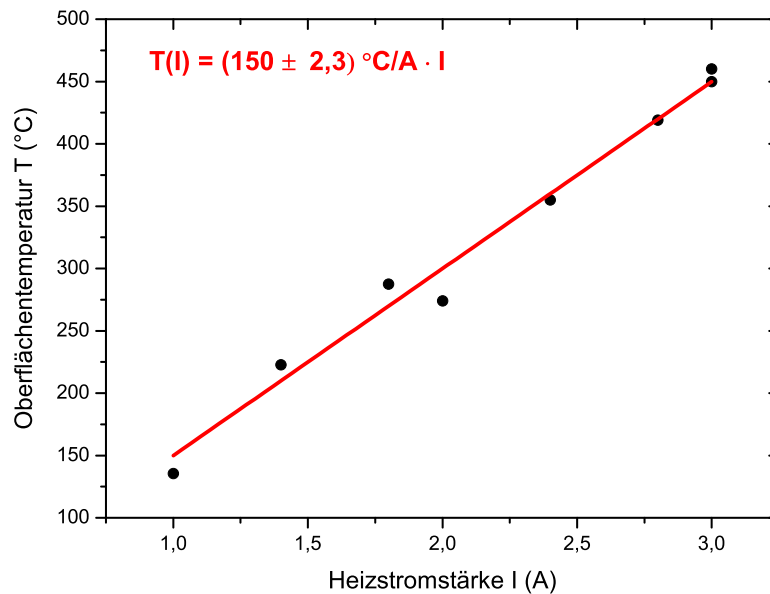


Abb. A.4: Kalibrierte Oberflächentemperatur T eines auf einem Adapterhalter (siehe Abb. A.3) aufgeschraubten SFB-Inlays in Abhängigkeit vom Heizstrom I .

nischen Zeichnung A.2 dargestellt ist, ermöglicht erstens die Montage der II-VI Oberflächen auf einem Adapter, der dem am HASYLAB gängigen Haltersystem entspricht und zweitens den Transfer der so montierten Oberflächen in das UHV-Kammersystem der Arbeitsgruppe Johnson (Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg). In letzterem Kammersystem können die II-VI Oberflächen präpariert und mit dem dort etablierten UHV-Babykammersystem an den verschiedenen Strahlrohren des HASYLABs (u.a. BW2, BW1, W1, E1 und F2) untersucht werden.

Der Aufbau des hierfür benötigten Adapters ist in Abbildung A.3 (a)-(d) gezeigt. Zur Probenpräparation ist in diesem Adapter eine Heizung integriert. Die Oberflächentemperatur eines auf dem Halter aufgesteckten SFB-Inlays wird mit dem Heizstrom I gesteuert. Die Kalibrierung der Oberflächentemperatur in Abhängigkeit vom Heizstrom I wurde mit einem Thermoelement Typ K durchgeführt (siehe Abb. A.4).

A.3 PES-Untersuchungen an der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche

Die große Bandlücke des ZnSe-Kristalls verhindert den Einsatz eines Rastertunnel-Mikroskops zur Aufklärung der geometrischen Struktur der ZnSe(001) Oberfläche. Bereits nach wenigen Monolagen ZnSe auf GaAs(001) bricht der Tunnelkontakt zusammen [Miwa96] und die Untersuchung der geometrischen Struktur der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche scheitert. Erste Strukturanalysen der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche, die von Farrell et al. [Farrell90] oder Chen et al. [Chen94a] durchgeführt wurden, setzen deshalb die Photoelektronenspektroskopie (PES) ein, um die chemische Zusammensetzung und hieraus den geometrischen Aufbau der Oberfläche zu erschließen.

Um die Untersuchungen der geometrischen Struktur der rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, mit den spektroskopischen Ergebnissen von Farrell et al. [Farrell90] und Chen et al. [Chen94a] vergleichen zu können, wurden alle von uns mit SXRD untersuchten ZnSe(001) Oberflächen ebenfalls mit Photoelektronenspektroskopie analysiert. Diese Untersuchungen wurden nach den eigentlichen SXRD-Messungen an dem benachbarten Strahlrohr E1 durchgeführt.

Bevor diese Messungen erläutert werden, wird kurz auf die Methode der Photoelektronenspektroskopie und ihr Potential für die Untersuchung von Oberflächen eingegangen. Bei der Photoelektronenspektroskopie wird die Oberfläche eines Kristalls mit monochromatischen Photonen der Energie $h\nu$ bestrahlt und die Intensität der emittierten Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie aufgenommen. Die Entstehung dieser Photoelektronen kann in einfacher Näherung durch die Anregung der Elektronen aus einem Grundzustand $|\psi_i\rangle$ in einen Endzustand $|\psi_f\rangle$, der aus einem Loch und einem ins Vakuumniveau angeregten Elektron besteht, verstanden werden. In Dipolnäherung kann die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang durch *Fermis Goldene Regel*

$$\omega_{i \rightarrow f} \propto |\langle \psi_f | r | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

berechnet werden. Des Weiteren kann aus der Anregungsenergie $h\nu$ und der aufgenommenen kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen die Bindungsenergie E_B bestimmt werden:

$$E_B = h\nu - E_{kin}.$$

Im Allgemeinen besteht ein PES-Spektrum aus Peaks, die bei bestimmten kinetischen Energien innerhalb der Photoelektronenverteilung auftreten. Zu diesen sogenannten Photoemissionspeaks tragen ausschließlich Photoelektronen bei, die auf ihrem Weg zum Analysator innerhalb der Oberfläche nur elastisch gestreut werden. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und

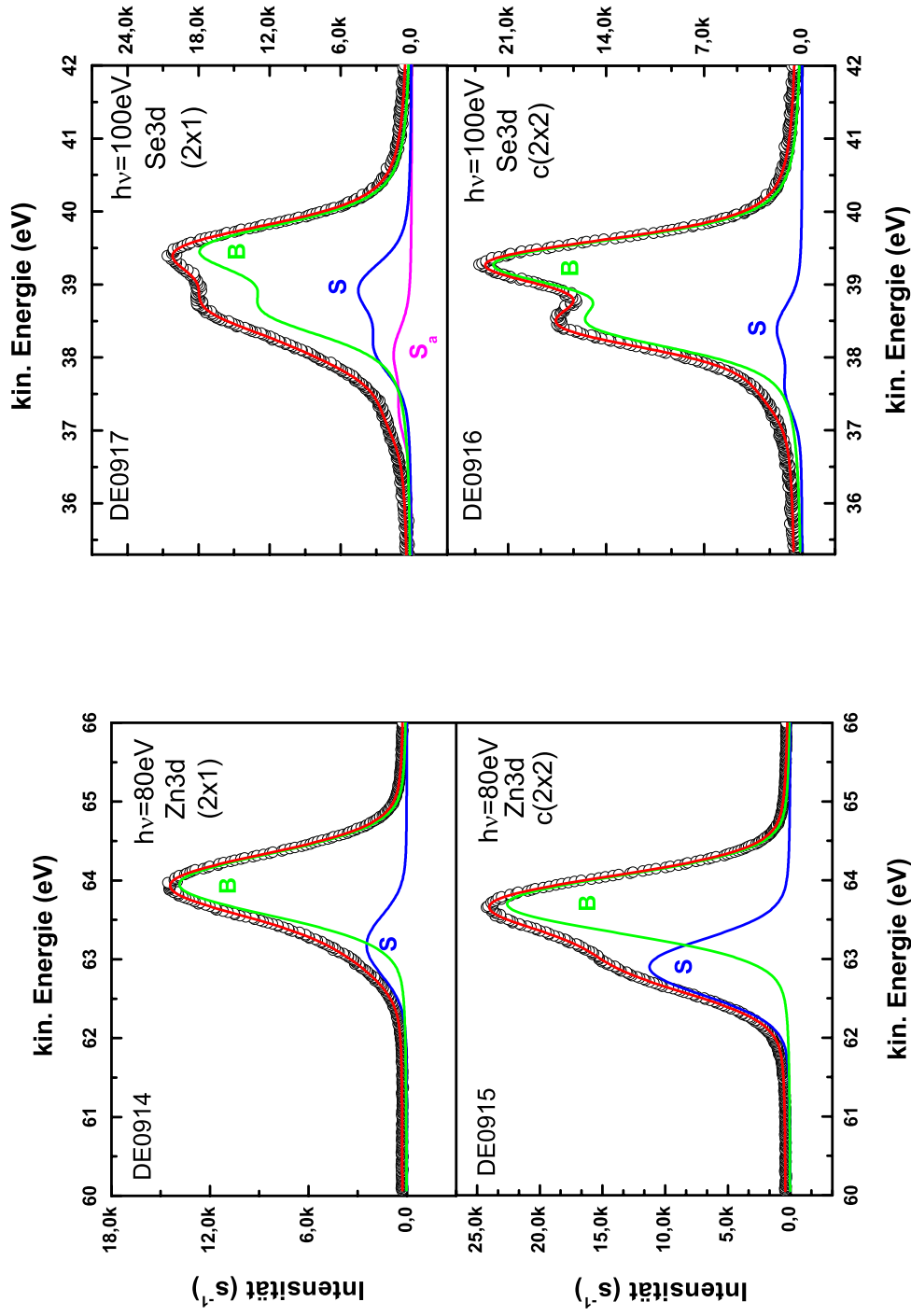
	Eigene PES-Messungen		PES-Messung von Chen et al. [Chen94a]	
	Zn 3d	Se 3d	Zn 3d	Se 3d
(2×1)	0,77(1)	0,53(3)	0,77	-0,32
c(2×2)	0,797(1)	0,88(2)	0,77	-0,30

Tab. A.1: Vergleich der Rumpfniveaushiftungen der Zn 3d und Se 3d Oberflächenkomponenten für die c(2×2)- und (2×1)-rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche. Die Rumpfniveaushiftung ist in Elektronenvolt (eV) angegeben. Positive (negative) Verschiebungen entsprechen höheren (niedrigeren) Bindungsenergien.

besitzt für Elektronen mit einer Energie von ca. 30 eV bis 70 eV ein Minimum von einigen Ångström. Durch Nutzung von Synchrotronstrahlungsquellen, die eine Variation der Photonenenergie zulassen, ist es deshalb möglich, gezielt die Photoelektronen zu untersuchen, die von den oberflächennahen Bereichen emittiert werden. Durch den veränderten Aufbau der Oberfläche gegenüber dem Volumen sind die Bindungsenergien der verschiedenen Oberflächenspezies gegenüber den Volumenspezies verschoben. Aus dieser Rumpfniveaushiftung der PES-Peaks der Oberfläche (*surface core level shift*) kann auf die chemische Zusammensetzung und den geometrischen Aufbau der Oberfläche rückgeschlossen werden. Nähere Informationen zu dieser Methode sind unter anderem in [Egelhoff87] zu finden.

Wenden wir uns zuerst den beiden c(2×2)- und (2×1)-rekonstruierten ZnSe(001) Oberflächen zu, die direkt nach den SXRD-Messungen zum Strahlrohr E1 transferiert und dort mit PES untersucht wurden. Beide Proben wurden gemeinsam auf dem E1-Manipulator befestigt, die Güte der Rekonstruktion mit LEED überprüft und anschließend die Zn 3d und Se 3d Niveaus der einzelnen Oberflächen nacheinander bei Photonenenergien zwischen 40 eV und 120 eV vermessen. Der Photonenstrahl beleuchtete die ZnSe Oberflächen streifend, und die Emissionsrichtung der Photoelektronen war normal zur Oberfläche. Die kinetische Energie der Photoelektronen wurde mit einem zylindrischen Elektronenspiegelanalysator aufgezeichnet. In Abbildung A.5 sind die PES-Spektren der Zn 3d und Se 3d Niveaus der ZnSe(001)-c(2×2) und (2×1)-Oberfläche für eine Photonenenergie von 80 eV und 100 eV dargestellt. Bei den hier dargestellten Photonenenergien wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen annähernd minimal [Chen94a, Vos89]. Die PES-Spektren bestehen deshalb aus Spin-Bahn aufgespaltenen Voigtprofilen, die dem Volumen (B) bzw. der Oberfläche (S, S_a) zugeordnet werden können. Die Oberflächenanteile (S, S_a) sind gegenüber dem Volumenanteil (B) zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die Größen dieser Verschiebungen sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Vergleichbar mit den PES-Spektren von Chen et al. (siehe Abb. A.6) beträgt das Verhältnis der Intensitäten der Oberflächenanteile des Se 3d und Zn 3d Niveaus bei der (2×1)-rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche 2,95 und bei der c(2×2)-rekonstruierten



(a)

(b)

Abb. A.5: Photoemissionsspektren der Zn 3d und Se 3d Niveaus, aufgenommen bei einer Photonenenergie von (a) 80 eV und (b) 100 eV, unter normaler Emission. Die aufgenommenen PES-Intensitäten (o) wurden mit Spin-Bahn aufgespaltenen Voigt-Profilen angepasst. B und S bezeichnen die Volumen- bzw. Oberflächenkomponenten für das Zn 3d und Se 3d Niveau. S_a rührt von der Se-Deckschicht her (nähere Erläuterungen siehe Text).

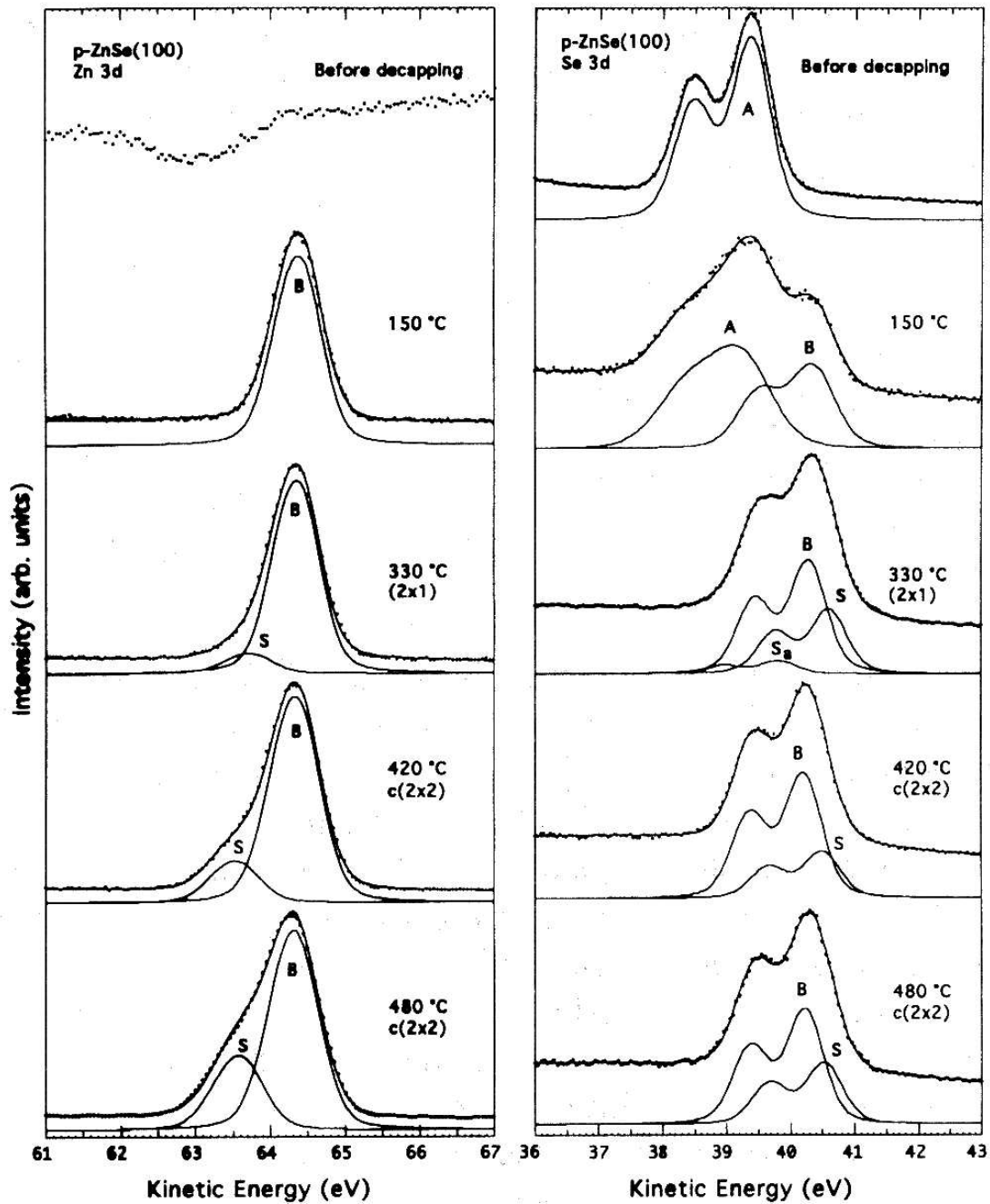


Abb. A.6: Photoemissionsspektren der Zn 3d und Se 3d Niveaus, aufgenommen von Chen et al. [Chen94a] bei einer Photonenenergie von 80 eV und 100 eV, unter normaler Emission in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur. B und S bezeichnen die Volumen- bzw. Oberflächenkomponenten für das Zn 3d und Se 3d Niveau. A und S_a rühren von der Se-Deckschicht her (nähere Erläuterungen siehe Text).

ZnSe(001) Oberflächen 0,289.⁴ Dies zeigt, dass die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche Zn- und die (2×1) -rekonstruierte Oberfläche dominant Se-terminiert ist. Analog zu den Messungen von Chen et al. werden zur Beschreibung der PES-Spektren des Se 3d Niveaus der (2×1) -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche zwei Oberflächenanteile S und S_a benötigt. Chen et al. [Chen94a] führen den zweiten Oberflächenanteil S_a auf Reste der Se-Kappe zurück, die nach dem Ausheilen an der Oberfläche verblieben sind, und erst bei höheren Temperaturen vollständig desorbieren (siehe Abb. A.6). Da auch die hier vermessenen ZnSe(001)- (2×1) Oberflächen durch das Abheizen einer Se-Kappe unter Se-Hintergrunddruck präpariert wurden, kann vermutlich die weitere Oberflächenkomponente S_a , die in unseren PES-Spektren auftaucht (siehe Abb. A.5 (b)), auf dieselbe Art und Weise erklärt werden. Eine eventuelle Verunreinigung der Oberfläche durch Sauerstoff kann als Ursache ausgeschlossen werden, da die dabei entstehenden SeO_2 -Verbindungen eine deutlich größere Verschiebung von ca. 5 eV erzeugen. Im Gegensatz zu den PES-Spektren von Chen et al. sind jedoch alle Oberflächenanteile ausnahmslos zu höheren Bindungsenergien verschoben. Wie Heske et al. [Heske97] an der Cd(Zn)Te(110) Oberfläche zeigen, kann dieses Verhalten bei rekonstruierten II/VI Oberflächen sehr wohl auftreten.

Um diese unterschiedlichen Rumpfniveaushiftungen zwischen den Messungen von Chen et al. und unseren Messungen näher zu untersuchen, wurde eine weitere $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche mit Photoelektronenspektroskopie analysiert. Auch diese Oberfläche wurde zuvor mit SXRD untersucht und wies die gleiche geometrische Struktur wie die zuvor behandelte ZnSe(001)- $c(2 \times 2)$ Oberfläche auf. Bei dieser Oberfläche war es uns jedoch nicht möglich, sie im direkten zeitlichen Anschluss an die SXRD-Messung mit PES zu analysieren. Wir mussten sie 14 Tage bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar lagern. Da die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche sehr unempfindlich gegenüber Oberflächenkontamination ist, konnte nach dieser Lagerzeit keine Veränderung der Rekonstruktion festgestellt werden.⁵ Eine Beschreibung der PES-Spektren mit Voigtprofilen ergab, dass an dieser Oberfläche die Oberflächenanteile (S) des Se 3d-Niveaus zu kleineren Bindungsenergien verschoben sind. Es stellte sich also ein zu den Messungen von Chen et al. [Chen94a] vergleichbares Bild ein.

Eine simultane Anpassung der Zn 3d und Se 3d PES-Spektren untermauert diese Aussage. Acht verschiedene PES-Spektren der drei verschiedenen Oberflächen wurden mit spinbahnaufgespaltenen Voigtprofilen angepasst, wobei die Gaußbreite für Spektren, die bei gleicher Photonenenergie aufgenommen wurden, die Lorentzbreiten für Voigtprofile identischer Niveaus und die Spinbahnaufspaltungsparameter gleicher Niveaus gekoppelt wurden. Diese Anpassung besitzt eine deutlich reduzierte Anzahl freier Fitparameter und bestätigt die Ergebnisse der nicht simultan durchgeführten Anpassungen. In Abb. A.7 sind die Ergebnisse dieser Anpassung anhand dreier PES-Spektren

⁴ Bei der Bestimmung des Flächenverhältnisses der Oberflächenanteile wurden die genutzten PES-Spektren auf die entsprechenden Volumenpeaks normiert.

⁵ Eine genaue Analyse der eventuell vorhandenen Oberflächenkontamination war aufgrund der begrenzten Photonenenergie am Strahlrohr E1 nicht möglich.

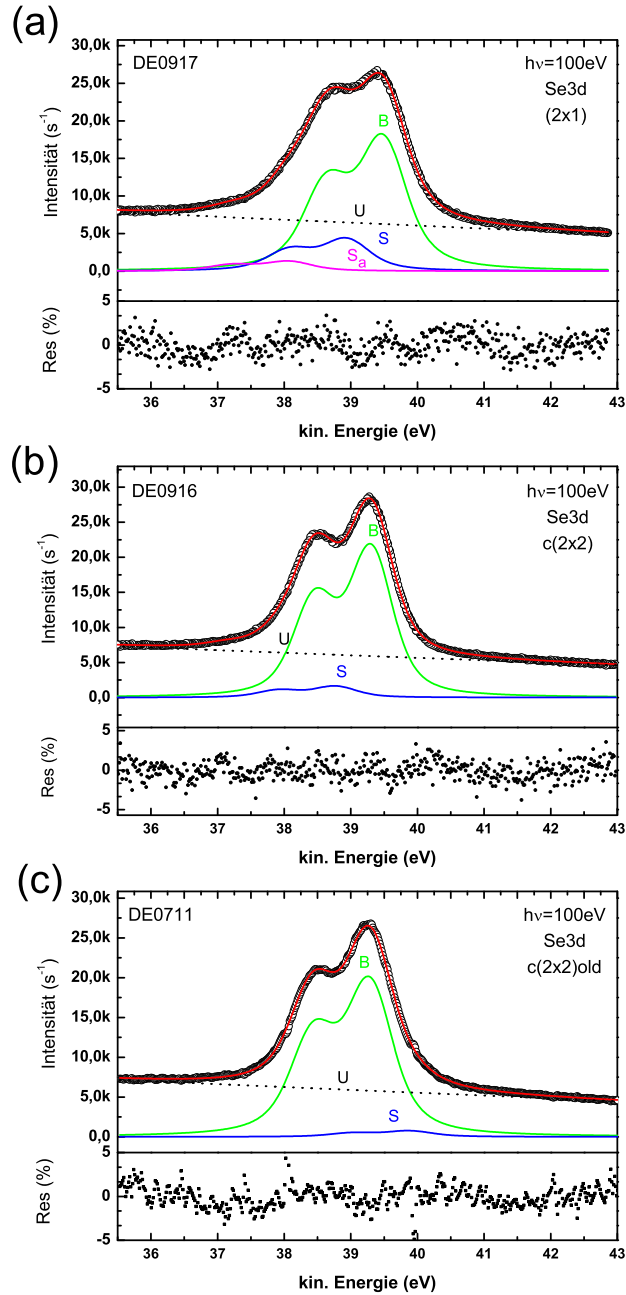


Abb. A.7: Photoemissionsspektren des Se 3d Niveaus aufgenommen an der (2×1)-, c(2×2)- und gelagerten c(2×2)-rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche bei einer Anregungsenergie von 100 eV. Die aufgenommenen PES-Intensitäten (\circ) wurden mit Spin-Bahn aufgespaltenen Voigt-Profilen simultan angepasst. B und S bezeichnen die Volumen- bzw. Oberflächenkomponenten für das Se 3d Niveau. S_a rührt von der Se-Deckschicht her. U kennzeichnet einen linearen Untergrund.

	(2×1)	$c(2 \times 2)$	$c(2 \times 2)$ old	(2×1) Chen et al.	$c(2 \times 2)$ Chen et al.
Oberflächenanteil S	0,55	0,53	-0,55	-0,32	-0,30
Oberflächenanteil S_a	1,40	-	-	0,8	-

Tab. A.2: Vergleich der Rumpfniveaushiftungen der Se 3d Oberflächenkomponenten der (2×1) , $c(2 \times 2)$ - und gelagerten $c(2 \times 2)$ - mit den Verschiebungen der (2×1) - und $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche, die von Chen et al. bestimmt wurden. Die Rumpfniveaushiftung ist in Elektronenvolt (eV) angegeben. Positive (negative) Verschiebungen entsprechen höheren (niedrigeren) Bindungsenergien.

des Se 3d Niveaus, die bei einer Anregungsenergie von 100 eV aufgenommen wurden, dargestellt. Die Rumpfniveaus der Oberfläche der direkt nach der SXRD-Messung vermessenen Proben sind gegenüber ihren Volumenanteilen weiterhin zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die Rumpfniveaus der gelagerten Oberfläche zeigen das Verhalten, das von Chen et al. [Chen94a] beobachtet wurde. Durch die Kopplung der Fitparameter konnte die Größe der Verschiebung exakter bestimmt werden (siehe Tab. A.2). Alle Oberflächenanteile S des Se 3d Niveaus verschieben nun um einen Betrag von annähernd 0,55 eV gegenüber den entsprechenden Volumenanteilen. Die Kopplung der Fitparameter ermöglicht so eine glaubwürdigere Bestimmung der Rumpfniveaushiftungen. Die gekoppelten Fits, die auch für die PES-Spektren der Zn 3d Niveaus durchgeführt wurden, bringen keine neuen Erkenntnisse.

Vermutlich beeinflusst die Oberflächenkontamination, die unweigerlich bei der Alterung der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten ZnSe(001) Oberfläche auftritt, die Verschiebung der Se 3d Rumpfniveaus zu niedrigeren Bindungsenergien. Da jedoch nähere Untersuchungen über den Grad der Kontamination fehlen, kann dies an dieser Stelle nicht geklärt werden. Des Weiteren würde eine deutlich höhere Auflösung der PES-Spektren, die an dem vorhandenen Strahlrohr nicht erreichbar ist, die Bestimmung der Lage der Oberflächenanteile aussagekräftiger machen. Entscheidend ist aber, dass sowohl die Untersuchungen von Chen et al. [Chen94a] als auch unsere gezeigt haben, dass die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche dominant Zn-terminiert und die (2×1) -rekonstruierte ZnSe(001) Oberfläche dominant Se-terminiert ist. Diese Eigenschaften sind *konform* mit den SXRD-Modellen, die in Kapitel 8 aufgestellt wurden.

Weitergehende experimentelle und theoretische Untersuchungen der elektronischen Struktur der Oberfläche mit Hilfe von winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie mit UV-Licht (ARUPS), die im Rahmen einer Kooperation durchgeführt wurden, sind in [Fleszar04, Plucinski04] zu finden.

A.4 Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende begutachtete wissenschaftliche Artikel veröffentlicht.

- [1] P. Grabs, G. Richter, R. Fiederling, C. R. Becker, W. Ossau, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, W. Weigand, E. Umbach, I. V. Sedova und S. V. Ivanov. *Molecular-beam epitaxy of (Cd,Mn)Se on InAs, a promising material system for spintronics*. *Applied Physics Letters*, 80(20):3766–3768, 2002.
- [2] L. Kilian, W. Weigand, E. Umbach, A. Langner, M. Sokolowski, H. L. Meyerheim, H. Maltor, B. C. C. Cowie, T. Lee und P. Bäuerle. *Adsorption site determination of a large pi-conjugated molecule by normal incidence x-ray standing waves: End-capped quaterthiophene on Ag(111)*. *Physical Review B*, 66(7):075412, 2002.
- [3] W. Weigand, C. Kumpf, M. Sokolowski, A. Bader, C. Schumacher, A. Möglinger, W. Faschinger, L. W. Molenkamp und E. Umbach. *Discrete mosaic spread at the surface of ZnSe layers on GaAs(001)*. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 229(1):117–121, 2002.
- [4] C. Kumpf, A. Müller, W. Weigand, J. Wagner, S. Gundel, L. Hansen, O. Bunk, V. Wagner, R. L. Johnson, J. Geurts und E. Umbach. *Analysis of structure and vibrational dynamics of the BeTe(001) surface using X-ray diffraction, Raman spectroscopy and density functional theory*. *Physical Review B*, 68(3):Art. No. 035339, 2003.
- [5] P. Bach, A. S. Bader, C. Ruster, C. Gould, C. R. Becker, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, W. Weigand, C. Kumpf, E. Umbach, R. Urban, G. Woltersdorf und B. Heinrich. *Molecular-beam epitaxy of the half-Heusler alloy NiMnSb on (In,Ga)As/InP (001)*. *Applied Physics Letters*, 83(3):521–523, 2003.
- [6] W. Weigand, A. Müller, L. Kilian, T. Schallenberg, P. Bach, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, O. Bunk, R. L. Johnson, C. Kumpf und E. Umbach. *Structural investigation of the ZnSe(001)-c(2x2) surface*. *Physical Review B*, 68(24):241314(R), 2003.
- [7] W. Weigand, F. Reuss, L. Hansen, A. Waag, L. W. Molenkamp, C. Kumpf, M. Sokolowski und E. Umbach. *Structure of the Te/Ge(001) surface studied by SPA-LEED*. *Surface Science*, 562(1-3):33–42, 2004.
- [8] L. Plucinski, W. Weigand, T. Schallenberg, C. Kumpf, C. Heske, L. W. Molenkamp, R. L. Johnson, A. Fleszar, W. Hanke und E. Umbach. *Valence band electronic structure of ZnSe(001): Theory and Experiment*. *Physical Review B*, 70 (12):125308, 2004 .
- [9] J. Stanzel, W. Weigand, C. Kumpf, H. L. Meyerheim, M. Sokolowski und E. Umbach. *Chemisorption of NTCDA on Ag(111): A NIXSW study including non-dipolar and electron-stimulated effects*. *Surface Science*, 571(1-3): L311-L318, 2004 .

Literaturverzeichnis

- [Abramowitz72] M. Abramowitz und I Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, New York, 1972.
- [Ahlgren89] W. L. Ahlgren, S. M. Johnson, E. J. Smith, R. P. Ruth, B. C. Johnston, M. H. Kalisher, C. A. Cockrum, T. W. James, D. L. Arney, C. K. Ziegler und W. Lick. 'Metalorganic Chemical Vapor-Deposition Growth of $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ Epitaxial Layers on GaAs and GaAs/Si Substrates.' *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 7(2):331–337, 1989.
- [Ahr02] M. Ahr und M. Biehl. 'Flat (001) surfaces of II-VI semiconductors: a lattice gas model.' *Surface Science*, 505(1-3):124–136, 2002.
- [Alerhand90] O. L. Alerhand, A. N. Berker, J. D. Joannopoulos, D. Vanderbilt, R. J. Hamers, und J. E. Demuth. 'Finite-Temperature Phase-Diagram of Vicinal Si(100) Surfaces.' *Physical Review Letters*, 64(20):2406–2409, 1990.
- [Arias87] J. M. Arias und G. Sullivan. 'The 1st Observation of Reflection High-Energy Electron- Diffraction Intensity Oscillations During the Growth and Sublimation of CdTe.' *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 5(5):3143–3146, 1987.
- [Ayers91] J. E. Ayers, S. K. Ghandhi und L. J. Schowalter. 'Crystallographic Tilting of Heteroepitaxial Layers.' *Journal of Crystal Growth*, 113(3-4):430–440, 1991.
- [Bader03] A. Bader. 'persönliche Auskunft.', 2003.
- [Bechstedt03] F. Bechstedt. *Principles of surface physics*. Springer, Berlin, 2003.
- [Becker03] C. R. Becker. 'persönliche Auskunft.', 2003.
- [Behr95] T. Behr, T. Litz, A. Waag und G. Landwehr. 'Growth-Model for the Molecular-Beam Epitaxial-Growth of CdTe Using Reflection High-Energy Electron-Diffraction Oscillation Measurements.' *Journal of Crystal Growth*, 156(3):206–211, 1995.

- [Bennett97] M. R. Bennett, C. J. Dunscombe, A. A. Cafolla, J. W. Cairns, J. E. Macdonald, und R. H. Williams. 'Photoemission studies of the surfactant-aided growth of Ge on Te-terminated Si(100).' *Surface Science*, 380(2-3):178–189, 1997.
- [Biegelsen92] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans und J. E. Northrup. 'Heteroepitaxial Growth of Polar Semiconductors on Nonpolar Substrates.' *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 14(3):317–331, 1992.
- [Biegelsen94] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup und L. E. Swartz. 'ZnSe Heteroepitaxial Growth on Si(100) and GaAs(100).' *Scanning Microscopy*, 8(4):883–888, 1994.
- [Biehl01] M. Biehl, M. Ahr, W. Kinzel, M. Sokolowski und T. Volkmann. 'A lattice gas model of II-VI(001) semiconductor surfaces.' *Europhysics Letters*, 53(2):169–175, 2001.
- [Bohr85] J. Bohr, R. Feidenhansl, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson und I. K. Robinson. 'Model-Independent Structure Determination of the InSb(111)-2x2 Surface with Use of Synchrotron X-Ray-Diffraction.' *Physical Review Letters*, 54(12):1275–1278, 1985.
- [Bohr86] J. Bohr, R. Feidenhansl, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson und I. K. Robinson. 'Model-Independent Structure Determination of the InSb(111)-(2x2) Surface - Reply.' *Physical Review Letters*, 56(26):2878–2878, 1986.
- [Bracewell78] R Bracewell. *The Fourier Transform and its Applications*. McGraw-Hill Book, New York, 1978.
- [Brafman92] O. Brafman. 'Study of Strained Epitaxial Layers by Raman Techniques.' *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 10(4):1730–1734, 1992.
- [Bringans89] R. D. Bringans und M. A. Olmstead. 'Bonding of Se and ZnSe to the Si(100) Surface.' *Physical Review B*, 39(17):12985–12988, 1989.
- [Bringans92] R. D. Bringans, D. K. Biegelsen, L. E. Swartz, F. A. Ponce und J. C. Tramontana. 'Effect of Interface Chemistry on the Growth of ZnSe on the Si(100) Surface.' *Physical Review B*, 45(23):13400–13406, 1992.
- [Bunk] O. Bunk. 'BW2 notes.'

- [Bunk99] O. Bunk. *Bestimmung der Struktur komplexer Halbleiter-Oberflächenrekonstruktionen mit Röntgenbeugung*. Promotion, Universität Hamburg, 1999.
- [Cakmak02] M. Cakmak, G. P. Srivastava, S. Ellialtioglu und K. Colakoglu. 'Ab initio study of the adsorption and desorption of Se on the Si(001) surface.' *Surface Science*, 507:29–33, 2002.
- [Chadi79a] D. J. Chadi. 'Atomic and Electronic-Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces.' *Physical Review Letters*, 43(1):43–47, 1979.
- [Chadi79b] D. J. Chadi. 'Si(100) Surfaces - Atomic and Electronic-Structures.' *Journal of Vacuum Science & Technology*, 16(5):1290–1296, 1979.
- [Chen94a] W. Chen, A. Kahn, P. Soukiasian, P. S. Mangat, J. Gaines, C. Ponzoni und D. Olego. 'ZnSe(100) Surface - Atomic Configurations, Composition, and Surface Dipole.' *Physical Review B*, 49(15):10790–10793, 1994.
- [Chen94b] Y. Chen, X. Liu, E. Weber, E. D. Bourret, Z. Lilientalweber, E. E. Haller, J. Washburn, D. J. Olego, D. R. Dorman, J. M. Gaines und N. R. Tasker. 'Structures and Electronic-Properties of Misfit Dislocations in ZnSe/GaAs (001) Heterojunctions.' *Applied Physics Letters*, 65(5):549–551, 1994.
- [Chen99a] Z. H. Chen. *Structural and electronic properties of ZnSe(001) surface and interfaces*. Promotion, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1999.
- [Chen99b] Z. H. Chen, D. Eich, G. Reuscher, A. Waag, R. Fink und E. Umbach. 'Photoemission study of the Na/ZnSe(100) interface.' *Physical Review B*, 60(12):8915–8923, 1999.
- [Chen02] Z. H. Chen, M. Sokolowski, F. Stadler, M. Schneider, R. Fink und E. Umbach. 'Influence of step-induced anti-phase boundaries on the surface morphology of zincblende-type semiconductors.' *Europhysics Letters*, 59(4):552–558, 2002.
- [Cibert97] J. Cibert und S. Tatarenko. 'The surface structure of a II-VI compound: CdTe.' *Defect and Diffusion Forum*, 150:1–34, 1997.
- [Constantino98] M. E. Constantino, M. A. Vidal, B. Salazar-Hernandez, H. Navarro-Contreras, M. Lopez-Lopez, M. Melendez und I. Hernandez-Calderon. 'Dislocation densities in MBE grown ZnSe epitaxial layers on GaAs by HRXRD.' *Journal of Crystal Growth*, 194(3-4):301–308, 1998.

- [Cressie90] N. A. C. Cressie. 'The Origins of Kriging.' *Mathematical Geology*, 22:239–252, 1990.
- [Cutler95] R. W. Cutler, G. C. Wang und T. M. Lu. 'Diffraction from Reconstructed Surfaces with Incommensurate Domain-Walls.' *Surface Science*, 340(3):258–264, 1995.
- [Dabrowski92] J. Dabrowski und M. Scheffler. 'Self-Consistent Study of the Electronic and Structural- Properties of the Clean Si(001)-(2x1) Surface.' *Applied Surface Science*, 56(8):15–19, 1992.
- [Daudin95] B. Daudin, S. Tatarenko und D. B. Cunff. 'Surface Stoichiometry Determination Using Reflection High- Energy Electron-Diffraction and Atomic-Layer Epitaxy - the Case of ZnTe(100).' *Physical Review B*, 52(11):7822–7825, 1995.
- [Daudin96] B. Daudin, D. BrunLeCunff und S. Tatarenko. 'Stoichiometry determination of the Te-rich (100) CdTe and (100) ZnTe surfaces.' *Surface Science*, 352:99–104, 1996.
- [Deegan98] T. Deegan und G. Hughes. 'An X-ray photoelectron spectroscopy study of the HF etching of native oxides on Ge(111) and Ge(100) surfaces.' *Applied Surface Science*, 123:66–70, 1998.
- [Dietrich83] S. Dietrich und H. Wagner. 'Critical Surface Scattering of X-Rays and Neutrons at Grazing Angles.' *Physical Review Letters*, 51(16):1469–1471, 1983.
- [Dosch92] H. Dosch. *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Band 126 von *Tracts in Modern Physics*. Springer, Heidelberg, 1992.
- [Droge00] H. Droge, M. Nagelstrasser, J. Nurnberger, W. Faschinger, A. Fleszar und H. P. Steinruck. 'The electronic band structure of ZnSe(100).' *Surface Science*, 454:477–482, 2000.
- [Dunstan91] D. J. Dunstan, S. Young und R. H. Dixon. 'Geometrical-Theory of Critical Thickness and Relaxation Instrained-Layer Growth.' *Journal of Applied Physics*, 70(6):3038–3045, 1991.
- [Dunstan97] D. J. Dunstan. 'Strain and strain relaxation in semiconductors.' *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 8(6):337–375, 1997.
- [Durose93] K. Durose, A. Turnbull und P. Brown. 'Structural Defects in Bulk and Epitaxial CdTe.' *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 16(1-3):96–102, 1993.

- [Egelhoff87] W.F. Egelhoff. 'Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids.' *Surface Science Reports*, 6(6-8):253–415, 1987.
- [Etgens99] V. H. Etgens, B. Capelle, L. Carbonell und M. Eddrief. 'The use of thickness graded samples to investigate the elastic to plastic relaxation in ZnSe/GaAs(001).' *Applied Physics Letters*, 75(14):2108–2110, 1999.
- [Farrell89] H. H. Farrell, J. L. Demiguel und M. C. Tamargo. 'Reflection High-Energy Electron-Diffraction Electron-Stimulated Desorption from ZnSe(100)(2x1)-Se Surfaces.' *Journal of Applied Physics*, 65(10):4084–4086, 1989.
- [Farrell90] H. H. Farrell, M. C. Tamargo, S. M. Shibli und Y. Chang. 'The Structure of the ZnSe(100)-c(2x2) Surface.' *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 8(4):884–887, 1990.
- [Feidenhansl89] R. Feidenhansl. 'Surface-Structure Determination by X-Ray-Diffraction.' *Surface Science Reports*, 10(3):105–188, 1989.
- [Fenter85] P. Fenter und T. M. Lu. 'Diffraction from a Surface with Incommensurate Domain-Walls.' *Surface Science*, 154(1):15–21, 1985.
- [Fiederling99] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag und L. W. Molenkamp. 'Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode.' *Nature*, 402(6763):787–790, 1999.
- [Fleszar04] A. Fleszar, L. Plucinski, W. Weigand, C. Kumpf, C. Heske, E. Umbach, R. L. Johnson und W. Hanke. 'Angle-resolved photoemission on ZnSe(001): determination of conduction band quasiparticle shifts.' in Vorbereitung, 2004.
- [Folsch96] S. Folsch, B. C. Choi und K. H. Rieder. 'Ultrathin epitaxial iron films on a highly asymmetrical substrate: Fe/Cu(311).' *Physical Review B*, 54(15):10855–10861, 1996.
- [Franke80] R. Franke und G Nielson. 'Smooth Interpolation of Large Sets of Scattered Data.' *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 15:1691–1704, 1980.
- [Gai96] Z. Gai, H. Ji, B. Gao, R. G. Zhao und W. S. Yang. 'Surface structure of the (3x1) and (3x2) reconstructions of Ge(113).' *Physical Review B*, 54(12):8593–8599, 1996.

- [Gai98] Z. Gai, R. G. Zhao, X. W. Li und W. S. Yang. 'Faceting and nanoscale faceting of Ge(hhl) surfaces around (113).' *Physical Review B*, 58(8):4572–4578, 1998.
- [Gaines95] J. M. Gaines. 'Molecular-Beam Epitaxy of II-VI Wide Bandgap Semiconductors.' *Philips Journal of Research*, 49(3):245–265, 1995.
- [Garcia94a] A. Garcia und J. E. Northrup. '1st-Principles Study of Zn-Stabilized and Se-Stabilized ZnSe(100) Surface Reconstructions.' *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 12(4):2678–2683, 1994.
- [Garcia94b] A. Garcia und J. E. Northrup. 'Se-Rich Phase of ZnSe(100) Predicted by Total-Energy Calculations.' *Applied Physics Letters*, 65(6):708–710, 1994.
- [George90] T. George, E. R. Weber, S. Nozaki, A. T. Wu, N. Noto und M. Umeno. 'Nucleation and Defect Generation in Lattice Matched and Mismatched Heteroepitaxial Layers in the GaAs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ /Si System.' *Journal of Applied Physics*, 67(5):2441–2446, 1990.
- [Geurts96] J. Geurts. 'The characterization of semiconductor layer and interface quality with special reference to Raman spectroscopy.' *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 32(4):185–224, 1996.
- [Ghandhi88] S. K. Ghandhi und J. E. Ayers. 'Strain and Misorientation in GaAs Grown on Si(001) by Organometallic Epitaxy.' *Applied Physics Letters*, 53(13):1204–1206, 1988.
- [Giannini99] C. Giannini, E. Carlino, P. Sciacovelli, L. Tapfer, M. Sauvage-Simkin, Y. Garreau, N. Jedrecy, M. B. Veron und R. Pinchaux. 'Influence of the interface layer on the strain relaxation of ZnSe epitaxial layers grown by MBE on GaAs(001).' *Journal of Physics D-Applied Physics*, 32(10A):A51–A55, 1999.
- [Goos47] F. Goos und H. Haehnchen. 'Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion.' *Annalen der Physik*, 1(7-8):333–346, 1947.
- [Grossmann98] V. Grossmann, M. Behringer, H. Heinke und D. Hommel. 'Temperature-dependent measurements on ZnSe heterostructures by high-resolution X-ray diffraction.' *Journal of Crystal Growth*, 185:100–104, 1998.
- [Guha93] S. Guha, H. Munekata und L. L. Chang. 'Structural Quality and the Growth Mode in Epitaxial ZnSe/GaAs(100).' *Journal of Applied Physics*, 73(5):2294–2300, 1993.

- [Guha97] S. Guha und J. Petruzzello. 'Defects and degradation in wide gap II-VI based structures and light-emitting devices.' In 'II-VI Blue/Green Light Emitters : Device Physics and Epitaxial Growth,' Band 44 von *Semiconductors and Semimetals*, Seiten 271–318. Academic Press Inc, San Diego, 1997.
- [Guinier63] A. Guinier. *X-Ray Diffraction*. A Series of Books in Physics. Freeman and Company, London, 1963.
- [Gundel97] S. Gundel. *Ab initio Simulationen von II-VI-Halbleitern und ZnSe-Oberflächen*. Diplomarbeit, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1997.
- [Gundel99] S. Gundel, A. Fleszar, W. Faschinger und W. Hanke. 'Atomic and electronic structure of the CdTe(001) surface: LDA and GW calculations.' *Physical Review B*, 59(23):15261–15269, 1999.
- [Gundel02] S. Gundel. *ab initio simulations of II-VI semiconductors: bulk properties, surfaces, and implications for crystal growth energy*. Promotion, Universität Würzburg, 2002.
- [Harrison89] W. A. Harrison. 'The Total Energy.' In 'Electronic Structure And The Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond,' Seite 170. Dover, New York, 1989.
- [Harrison99] W.A. Harrison. *Elementary Electronic Structure*. World Scientific Publishing Co., Singapore, 1999.
- [He91] Y. L. He, J. K. Zuo und G. C. Wang. 'High-Resolution Leed Studies of Surface Misorientation and Incommensurate Domain-Walls on Reconstructed Pt(110) Surface.' *Surface Science*, 254(1-3):21–28, 1991.
- [Heinke94a] H. Heinke, M. O. Moller, D. Hommel und G. Landwehr. 'Relaxation and Mosaicity Profiles in Epitaxial Layers Studied by High-Resolution X-Ray-Diffraction.' *Journal of Crystal Growth*, 135(1-2):41–52, 1994.
- [Heinke94b] H. Heinke, A. Waag, M. O. Moller, M. M. Regnet und G. Landwehr. 'Unusual Strain in Homoepitaxial CdTe(001) Layers Grown by Molecular-Beam Epitaxy.' *Journal of Crystal Growth*, 135(1-2):53–60, 1994.
- [Henzler78] M. Henzler. 'Quantitative-Evaluation of Random Distributed Steps at Interfaces and Surfaces.' *Surface Science*, 73(1):240–251, 1978.

- [Henzler96] M. Henzler. 'Growth of epitaxial monolayers.' *Surface Science*, 358(1-3):809–819, 1996.
- [Herman97] M. A. Herman. 'Physical principles of ultrahigh vacuum atomic layer epitaxy.' *Applied Surface Science*, 112:1–11, 1997.
- [Heske97] C. Heske, U. Winkler, G. Held, R. Fink, E. Umbach, C. Jung, P. R. Bressler und C. Hellwig. 'Surface core-level shifts of the polar semiconductor Cd(Zn)Te(100).' *Physical Review B*, 56(4):2070–2078, 1997.
- [Hohenberg64] P. Hohenberg und W. Kohn. 'Inhomogeneous Electron Gas.' *Physical Review B*, 136(3B):864, 1964.
- [Hornvonhoegen93] M. Hornvonhoegen, A. Alfalou, H. Pietsch, B. H. Muller und M. Henzler. 'Formation of Interfacial Dislocation Network in Surfactant- Mediated Growth of Ge on Si(111) Investigated by Spa-Leed .1.' *Surface Science*, 298(1):29–42, 1993.
- [HornvonHoegen96] M. Horn-von Hoegen und A. Golla. 'Adsorbate induced change of equilibrium surface during crystal growth: Si on Si(111)/H.' *Physical Review Letters*, 76(16):2953–2956, 1996.
- [HornvonHoegen99a] M. Horn-von Hoegen. 'Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction - Part II.' *Zeitschrift für Kristallographie*, 214(11):684–721, 1999.
- [HornvonHoegen99b] M. Horn-von Hoegen, Fjnz Heringdorf, R. Hild, P. Zahl, T. Schmidt und E. Bauer. 'Au-induced giant faceting of vicinal Si(001).' *Surface Science*, 435:475–480, 1999.
- [Houston70] J. E. Houston und R. L. Park. 'Low-Energy Electron Diffraction from Imperfect Structures.' *Surface Science*, 21(2):209, 1970.
- [Houston71] J. E. Houston und R. L. Park. 'Leed from Statistical Step Models.' *Surface Science*, 26(1):269, 1971.
- [Huang99] S. Huang, Y. L. Soo, Z. H. Ming, Y. H. Kao, M. H. Na, H. C. Chang, E. H. Lee, H. Luo, J. Peck und T. J. Mountziaris. 'Studies of ZnSe-based semiconductor thin films using grazing incidence x-ray scattering and diffraction.' *Journal of Applied Physics*, 85(1):237–243, 1999.
- [Jagodzinski78] H. Jagodzinski, W. Moritz und D. Wolf. 'Diffuse Leed Intensities of Disordered Crystal-Surfaces .1. Correlations between Statistics and Multiple Diffraction.' *Surface Science*, 77(2):233–248, 1978.

- [Jain95] U. Jain, S. C. Jain, A. H. Harker und R. Bullough. 'Nucleation of Dislocation Loops in Strained Epitaxial Layers.' *Journal of Applied Physics*, 77(1):103–109, 1995.
- [Juza90] P. Juza, W. Faschinger, K. Hingerl und H. Sitter. 'Langmuir-Type Evaporation of CdTe Epilayers.' *Semiconductor Science and Technology*, 5(3):191–195, 1990.
- [Kaganer97] V. M. Kaganer, R. Kohler, M. Schmidbauer, R. Opitz und B. Jenichen. 'X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures.' *Physical Review B*, 55(3):1793–1810, 1997.
- [Kern91] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. George und G. Comsa. 'Long-Range Spatial Self-Organization in the Adsorbate-Induced Restructuring of Surfaces - Cu(110)-(2x1)O.' *Physical Review Letters*, 67(7):855–858, 1991.
- [Kilian02] L. Kilian, W. Weigand, E. Umbach, A. Langner, M. Sokolowski, H. L. Meyerheim, H. Maltor, B. C. C. Cowie, T. Lee und P. Bauerle. 'Adsorption site determination of a large pi-conjugated molecule by normal incidence x-ray standing waves: End-capped quaterthiophene on Ag(111).' *Physical Review B*, 66(7):art. no.–075412, 2002.
- [Kim94] T. W. Kim, H. L. Park und J. Y. Lee. 'Interfacial Stages of the ZnTe/GaAs Strained Heterostructures Grown by Temperature-Gradient Vapor Transport Deposition at Low-Temperature.' *Applied Physics Letters*, 64(19):2526–2528, 1994.
- [Kishino71] S. Kishino und K. Kohra. 'Theoretical Considerations on Bragg-Case Diffraction of X-Rays at a Small Glancing Angle.' *Japanese Journal of Applied Physics*, 10(5):551, 1971.
- [Kishino72] S. Kishino, K. Kohra und A. Noda. 'Anomalous Enhancement of Transmitted Intensity in Asymmetric Diffraction of X-Rays from a Single-Crystal.' *Journal of the Physical Society of Japan*, 33(1):158, 1972.
- [Kleiman87] J. Kleiman, R. M. Park und S. B. Qadri. 'Determination of the Onset of Plastic-Deformation in ZnSe Layers Grown on (100) GaAs by Molecular-Beam Epitaxy.' *Journal of Applied Physics*, 61(5):2067–2069, 1987.

- [Kleiman88] J. Kleiman, R. M. Park und H. A. Mar. 'On Epilayer Tilt in Zn-Se/Ge Heterostructures Prepared by Molecular-Beam Epitaxy.' *Journal of Applied Physics*, 64(3):1201–1205, 1988.
- [Kohn65] W. Kohn und L. J. Sham. 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.' *Physical Review*, 140(4A):1133, 1965.
- [Koller03] G. Koller, R. I. R. Blyth, S. A. Sardar, F. P. Netzer und M. G. Ramsey. 'Growth of ordered bithiophene layers on the p(2x1)O reconstructed Cu(110) surface.' *Surface Science*, 536(1-3):155–165, 2003.
- [Krüger90a] P. Krüger und J. Pollmann. '1st-Principles Theory of Sulfur Adsorption on Semi-Infinite Ge(001).' *Physical Review Letters*, 64(15):1808–1811, 1990.
- [Krüger90b] P. Krüger und J. Pollmann. 'Adsorption of Sulfur on Ge(001) - 1st-Principles Calculation of Structural and Electronic-Properties.' *Vacuum*, 41(1-3):638–639, 1990.
- [Krüger93] P. Krüger und J. Pollmann. 'Abinitio Calculations of Si, As, S, Se, and Cl Adsorption on Si(001) Surfaces.' *Physical Review B*, 47(4):1898–1910, 1993.
- [Kumpf01a] C. Kumpf, L. D. Marks, D. Ellis, D. Smilgies, E. Landemark, M. Nielsen, R. Feidenhans, J. Zegenhagen, O. Bunk, J. H. Zeysing, Y. Su und R. L. Johnson. 'Subsurface dimerization in III-V semiconductor (001) surfaces.' *Physical Review Letters*, 86(16):3586–3589, 2001.
- [Kumpf01b] C. Kumpf, D. Smilgies, E. Landemark, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, O. Bunk, J. H. Zeysing, Y. Su, R. L. Johnson, L. Cao, J. Zegenhagen, B. O. Fimland, L. D. Marks und D. Ellis. 'Structure of metal-rich (001) surfaces of III-V compound semiconductors.' *Physical Review B*, 64(7):art. no. 075307, 2001.
- [Kumpf03] C. Kumpf, A. Müller, W. Weigand, J. Wagner, S. Gundel, L. Hansen, O. Bunk, V. Wagner, R. L. Johnson, J. Geurts und E. Umbach. 'Analysis of structure and vibrational dynamics of the BeTe(001) surface using X-ray diffraction, Raman spectroscopy and density functional theory.' *Physical Review B*, 68(3):art. no. 035339, 2003.

- [Kuo97] L. H. Kuo, K. Kimura, A. Ohtake, S. Miwa, T. Yasuda und T. Yao. 'Nature and origins of stacking faults from a ZnSe/GaAs interface.' *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15(4):1241–1253, 1997.
- [Kushwaha81] M. S. Kushwaha. 'Compressibilities, Debye-Waller Factors, and Melting Criteria for II-VI and III-V Compound Semiconductors.' *Physical Review B*, 24(4):2115–2120, 1981.
- [Lab03] Lawrence Berkley National Lab. 'Center for X-ray Optics.', 2003.
- [LaFemina92] J. P. LaFemina. 'Total-Energy Calculations of Semiconductor Surface Reconstructions.' *Surface Science Reports*, 16(4-5):133–260, 1992.
- [Leem97] J. Y. Leem, J. S. Son, C. R. Lee, C. S. Kim, Y. K. Cho, I. J. Lee, S. K. Noh, und I. H. Bae. 'Annealing effects in ZnSe/GaAs heterostructure grown by molecular beam epitaxy.' *Applied Physics Letters*, 71(22):3257–3259, 1997.
- [Lent84a] C. S. Lent und P. I. Cohen. 'Diffraction from Stepped Surfaces.' *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 2(2):861–862, 1984.
- [Lent84b] C. S. Lent und P. I. Cohen. 'Diffraction from Stepped Surfaces .1. Reversible Surfaces.' *Surface Science*, 139(1):121–154, 1984.
- [Lide94] R. D. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC PRESS, London, 74 Auflage, 1994.
- [Lu82] T. M. Lu und M. G. Lagally. 'Diffraction from Surfaces with Randomly Distributed Steps.' *Surface Science*, 120(1):47–66, 1982.
- [Lu87] P. Lu und D. J. Smith. 'Direct Imaging of Surface Reconstructions on CdTe by High- Resolution Electron-Microscopy.' *Physical Review Letters*, 59(19):2177–2179, 1987.
- [Lu91] P. Lu und D. J. Smith. 'Direct Imaging of CdTe(001) Surface Reconstructions by High- Resolution Electron-Microscopy.' *Surface Science*, 254(1-3):119–124, 1991.
- [Lyman99] P. F. Lyman, D. L. Marasco, D. A. Walko und M. J. Bedzyk. 'Multiple bonding configurations for Te adsorbed on the Ge(001) surface.' *Physical Review B*, 60(12):8704–8712, 1999.

- [Marangolo01] M. Marangolo, G. M. Guichar, M. Eddrief und V. H. Etgens. 'Iron-induced superstructure on the ZnSe (001) surface.' *Physical Review B*, 6315(15):153302, 2001.
- [Marangolo02] M. Marangolo, F. Gustavsson, M. Eddrief, P. Saintavit, V. H. Etgens, V. Cross, F. Petroff, J.M. George, P. Bencok und N.B. Brookes. 'Magnetism of the Fe/ZnSe(001) interface.' *Physical Review Letters*, 88(21):217202, 2002.
- [Martrou98] D. Martrou, J. Eymery, P. Gentile und N. Magnea. 'Epitaxial growth of CdTe(001) studied by scanning tunnelling microscopy.' *Journal of Crystal Growth*, 185:203–207, 1998.
- [Martrou99a] D. Martrou, J. Eymery und N. Magnea. 'Equilibrium shape of steps and islands on polar II-VI semiconductors surfaces.' *Physical Review Letters*, 83(12):2366–2369, 1999.
- [Martrou99b] D. Martrou, P. Gentile und N. Magnea. 'Self-organized vicinal surfaces: a template for the growth of nanostructures.' *Journal of Crystal Growth*, 202:101–105, 1999.
- [Matsumura92] N. Matsumura, K. Senga, J. Kakuta und J. Saraie. 'Reflection High-Energy Electron-Diffraction Study on Adatom Desorption from ZnSe Surface under Electron-Beam Irradiation and Light Irradiation.' *Journal of Crystal Growth*, 117(1-4):129–133, 1992.
- [McGibbon95] A. J. McGibbon, S. J. Pennycook und J. E. Angelo. 'Direct Observation of Dislocation Core Structures in CdTe/GaAs(001).' *Science*, 269(5223):519–521, 1995.
- [Meade89] R. D. Meade und D. Vanderbilt. 'Origins of Stress on Elemental and Chemisorbed Semiconductor Surfaces.' *Physical Review Letters*, 63(13):1404–1407, 1989.
- [Men88] F. K. Men, W. E. Packard und M. B. Webb. 'Si(100) Surface under an Externally Applied Stress.' *Physical Review Letters*, 61(21):2469–2471, 1988.
- [Miceli91] P. F. Miceli, C. J. Palmstrom und K. W. Moyers. 'X-Ray-Scattering Study of Lattice-Relaxation in ErAs Epitaxial Layers on GaAs.' *Applied Physics Letters*, 58(15):1602–1604, 1991.
- [Middel02] M. T. Middel, H. J. W. Zandvliet und B. Poelsema. 'Surface stress anisotropy of Ge(001).' *Physical Review Letters*, 88(19):art. no.–196105, 2002.

- [Miwa96] S. Miwa, K. Kimura, T. Yasuda, L. H. Kuo, S. Jin, K. Tanaka und T. Yao. 'ZnSe epitaxial growth on zinc- and selenium-treated GaAs(001) surfaces observed by STM.' *Applied Surface Science*, 107:184–188, 1996.
- [Miwa97] S. Miwa, K. Kimura, L. H. Kuo, T. Yasuda und T. Yao. 'Surface structure of Zn- or Se-treated GaAs(001) and its influence for Zn-Se heteroepitaxy.' *Applied Surface Science*, 117:472–476, 1997.
- [Miwa99] R. H. Miwa und A. C. Ferraz. 'Theoretical study of Si(001)/Te-(1x1), -(2x1) and -(3x1) surfaces.' *Brazilian Journal of Physics*, 29(4):814–816, 1999.
- [Mo89] Y. W. Mo, B. S. Swartzentruber, R. Kariotis, M. B. Webb und M. G. Lagally. 'Growth and Equilibrium Structures in the Epitaxy of Si on Si(001).' *Physical Review Letters*, 63(21):2393–2396, 1989.
- [Mohammed87] K. Mohammed, D. A. Cammack, R. Dalby, P. Newbury, B. L. Greenberg, J. Petruzello und R. N. Bhargava. 'Effect of Lattice Mismatch in ZnSe Epilayers Grown on GaAs by Molecular-Beam Epitaxy.' *Applied Physics Letters*, 50(1):37–39, 1987.
- [Moritz78] W. Moritz, H. Jagodzinski und D. Wolf. 'Diffuse Leed Intensities of Disordered Crystal-Surfaces .2. Multiple-Scattering on Disordered Overlayers.' *Surface Science*, 77(2):249–264, 1978.
- [Nagai74] H. Nagai. 'Structure of Vapor-Deposited $Ga_xIn_{1-x}As$ Crystals.' *Journal of Applied Physics*, 45(9):3789–3794, 1974.
- [Neureiter98] H. Neureiter. *Struktur und Kinetik polarer II-VI Halbleiteroberflächen*. Promotion, Würzburg, 1998.
- [Neureiter00a] H. Neureiter, S. Schinzer, W. Kinzel, S. Tatarenko und M. Sokolowski. 'Simultaneous layer-by-layer and step-flow sublimation on the CdTe(001) surface derived from a diffraction analysis.' *Physical Review B*, 61(8):5408–5415, 2000.
- [Neureiter00b] H. Neureiter, S. Tatarenko, S. Spranger und M. Sokolowski. 'Domain wall formation at the c(2x2)-(2x1) phase transition of the CdTe(001) surface.' *Physical Review B*, 62(4):2542–2545, 2000.
- [Oehling98] S. Oehling, M. Ehinger, T. Gerhard, C. R. Becker, G. Landwehr, M. Schneider, D. Eich, H. Neureiter, R. Fink, M. Sokolowski und E. Umbach. 'Termination, surface structure and morphology of the molecular beam epitaxially grown HgTe(001) surface.' *Applied Physics Letters*, 73(22):3205–3207, 1998.

- [Ohishi91] M. Ohishi, H. Saito, H. Torihara, Y. Fujisaki und K. Ohmori. 'Molecular-Beam Epitaxially Grown ZnSe(001) Surface Studied by the Insitu Observation of RHEED Intensity.' *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 30(8):1647–1652, 1991.
- [Ohki88] A. Ohki, N. Shibata und S. Zembutsu. 'Lattice-Relaxation Mechanism of ZnSe Layer Grown on a (100) GaAs Substrate Tilted toward (011).' *Journal of Applied Physics*, 64(2):694–698, 1988.
- [Ohtake99a] A. Ohtake, T. Hanada, K. Arai, T. Komura, S. Miwa, K. Kimura, T. Yasuda, C. G. Jin und T. F. Yao. 'Atomic layer epitaxy processes of ZnSe on GaAs(001) as observed by beam-rocking reflection high-energy electron diffraction (RHEED) and total-reflection-angle X-ray spectroscopy (TRAXS).' *Journal of Crystal Growth*, 202:490–493, 1999.
- [Ohtake99b] A. Ohtake, T. Hanada, T. Yasuda, K. Arai und T. Yao. 'Structure and composition of the ZnSe(001) surface during atomic-layer epitaxy.' *Physical Review B*, 60(11):8326–8332, 1999.
- [Olego87] D. J. Olego, K. Shahzad, J. Petruzzello und D. Cammack. 'Depth Profiling of Elastic Strains in Lattice-Mismatched Semiconductor Heterostructures and Strained-Layer Superlattices.' *Physical Review B*, 36(14):7674–7677, 1987.
- [Olsen75] G. H. Olsen und R. T. Smith. 'Misorientation and Tetragonal Distortion in Heteroepitaxial Vapor-Grown III-V Structures.' *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 31(2):739–747, 1975.
- [Olshanetsky81] B. Z. Olshanetsky, V. I. Mashanov und A. I. Nikiforov. 'Leed Studies of Clean High Miller Index Surfaces of Germanium.' *Surface Science*, 111(3):429–440, 1981.
- [Omicron93] Omicron. *Instruction Manual SPALEED*, Band Version 1.5. Omicron GmbH, Taunusstein, 1993.
- [Over97] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf und W. Moritz. 'Surface atomic geometry of Si(001)-(2x1): A low-energy electron-diffraction structure analysis.' *Physical Review B*, 55(7):4731–4736, 1997.
- [Packard90] W. E. Packard, N. Dai, J. D. Dow, R. C. Jaklevic, W. J. Kaiser und S. L. Tang. 'Externally Strained Si(100) Observed with Scanning Tunneling Microscopy.' *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 8(4):3512–3515, 1990.

- [Park94] C.H. Park und D.J. Chadi. 'First-Principles study of the atomic reconstructions of ZnSe(100) surfaces.' *Phys. Rev. B*, 49:16467, 1994.
- [Pashley88] M. D. Pashley, K. W. Haberern, W. Friday, J. M. Woodall und P. D. Kirchner. 'Structure of GaAs(001) (2x4)-c(2x8) Determined by Scanning Tunneling Microscopy.' *Physical Review Letters*, 60(21):2176–2179, 1988.
- [Pashley89] M. D. Pashley. 'Electron Counting Model and Its Application to Island Structures on Molecular-Beam Epitaxy Grown GaAs(001) and ZnSe(001).' *Physical Review B*, 40(15):10481–10487, 1989.
- [Pashley91] M. D. Pashley, K. W. Haberern und J. M. Gaines. 'Scanning Tunneling Microscopy Comparison of GaAs(001) Vicinal Surfaces Grown by Molecular-Beam Epitaxy.' *Applied Physics Letters*, 58(4):406–408, 1991.
- [Pashley95] M. D. Pashley und D. Li. 'Scanning-Tunneling-Microscopy Studies of the GaAs(001) Surface and the Nucleation of ZnSe on GaAs(001).' *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 30(2-3):73–80, 1995.
- [Patterson34] A. L. Patterson. 'A Fourier Series Method for Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals.' *Physical Review*, 46:372–376, 1934.
- [Patterson49] A. L. Patterson. 'An Alternative Interpretation for Vector Maps.' *Acta Crystallographica*, 2(5):339–340, 1949.
- [Pearton99] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul und F. Ren. 'GaN: Processing, defects, and devices.' *Journal of Applied Physics*, 86(1):1–78, 1999.
- [Pflanz94] S. Pflanz. *Ein- und zweidimensionale Fehlordnung an Oberflächen: Analyse von O/Cu(110), Mn/Ni(100), H/W(100), Ag(110) und Pt(110)-(1x2)/(1x3)/CO(1x1) aus Reflexprofilen*. Promotion, Ludwig-Maximilians-Universität, 1994.
- [Pimbley84] J. M. Pimbley und T. M. Lu. 'Atomic Correlations of Stepped Surfaces and Interfaces.' *Journal of Applied Physics*, 55(1):182–187, 1984.
- [Pimbley85] J. M. Pimbley und T. M. Lu. 'Diffraction from Surfaces with Interacting Steps.' *Surface Science*, 159(1):169–183, 1985.
- [Pimpinelli99] A. Pimpinelli und J. Villain. *Physics of Crystal Growth*. Cambridge University Press, 1999.

- [Pinardi98] K. Pinardi, U. Jain, S. C. Jain, H. E. Maes, R. Van Overstraeten und M. Willander. 'Critical thickness and strain relaxation in lattice mismatched II-VI semiconductor layers.' *Journal of Applied Physics*, 83(9):4724–4733, 1998.
- [Plucinski02] L. Plucinski. *Bulk and Surface Electronic Structure of Gallium Nitride and Zinc Selenide*. Promotion, Universität Hamburg, 2002.
- [Plucinski03] L. Plucinski. 'Im Rahmen einer Kooperation wurde die Oberflächenbandstruktur der ZnSe(001)-c(2 × 2)Oberfläche vermessen und theoretisch mit Hilfe von DFT berechnet.', 2003.
- [Plucinski04] L. Plucinski, W. Weigand, T. Schallenberg, C. Kumpf, C. Hesse, L. W. Molenkamp, R. L. Johnson, A. Fleszar, A. Hanke und E. Umbach. 'Valence band electronic structure of ZnSe(001): Theory and Experiment.' *Physical Review B*, Seite in Druck, 2004.
- [Priester95] C. Priester und M. Lannoo. 'Origin of Self-Assembled Quantum Dots in Highly Mismatched Heteroepitaxy.' *Physical Review Letters*, 75(1):93–96, 1995.
- [Pukite85] P. R. Pukite, C. S. Lent und P. I. Cohen. 'Diffraction from Stepped Surfaces .2. Arbitrary Terrace Distributions.' *Surface Science*, 161(1):39–68, 1985.
- [Raisanen95] A. D. Raisanen, L. J. Brillson, L. Vanzetti, A. Bonanni und A. Franciosi. 'Deep-Level Formation at ZnSe/GaAs(100) Interfaces.' *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 13(4):1705–1710, 1995.
- [Renaud94] G. Renaud. 'Characterization of Interfaces by Grazing-Incidence X-Ray-Scattering.' *Journal De Physique Iii*, 4(10):1795–1810, 1994.
- [Ress98] H. R. Ress, W. Spahn, R. Ebel, J. Nurnberger, M. Keller, H. Schaffer, M. Korn, M. Ehinger, W. Faschinger und G. Landwehr. 'Start of misfit relaxation in GaAs-ZnSe heterostructures.' *Journal of Crystal Growth*, 185:90–94, 1998.
- [Reuss00] Frank Reuss. *Heteroepitaxie von II-VI-Verbindungshalbleitern auf Silizium und Germanium*. Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2000.
- [Robinson83] I. K. Robinson. 'Direct Determination of the Au(110) Reconstructed Surface by X-Ray-Diffraction.' *Physical Review Letters*, 50(15):1145–1148, 1983.

- [Robinson84] I. K. Robinson, Y. Kuk und L. C. Feldman. 'Domain-Structure of the Clean Reconstructed Au(110) Surface.' *Physical Review B*, 29(8):4762–4764, 1984.
- [Robinson86] I. K. Robinson. 'Crystal Truncation Rods and Surface-Roughness.' *Physical Review B*, 33(6):3830–3836, 1986.
- [Robinson88] I. K. Robinson, R. T. Tung und R. Feidenhansl. 'X-Ray Interference Method for Studying Interface Structures.' *Physical Review B*, 38(5):3632–3635, 1988.
- [Robinson89] I. K. Robinson, E. Vlieg und K. Kern. 'Non-Ising Behavior of the Pt(110) Surface Phase-Transition.' *Physical Review Letters*, 63(23):2578–2581, 1989.
- [Robinson92] I. K. Robinson und D. J. Tweet. 'Surface X-Ray-Diffraction.' *Reports on Progress in Physics*, 55(5):599–651, 1992.
- [Romano94a] L. T. Romano, R. D. Bringans, J. Knall, D. K. Biegelsen, A. Garcia, J. E. Northrup und M. A. Okeefe. 'Atomic Rearrangement at the Interface of Annealed ZnSe Films Grown on Vicinal Si(001) Substrates.' *Physical Review B*, 50(7):4416–4423, 1994.
- [Romano94b] L. T. Romano, J. Knall, R. D. Bringans und D. K. Biegelsen. 'Misfit Dislocations in ZnSe Grown on Vicinal Si(001) Substrates.' *Applied Physics Letters*, 65(7):869–871, 1994.
- [Romano95] L. T. Romano, R. D. Bringans, X. Zhou und W. P. Kirk. 'Interface Structure of ZnS/Si(001) and Comparison with ZnSe/Si(001) and GaAs/Si(001).' *Physical Review B*, 52(15):11201–11205, 1995.
- [Rossmann92] R. Rossmann, H. L. Meyerheim, V. Jahns, J. Wever, W. Moritz, D. Wolf, D. Dornisch und H. Schulz. 'The Ge(001) (2x1) Reconstruction - Asymmetric Dimers and Multilayer Relaxation Observed by Grazing-Incidence X-Ray- Diffraction.' *Surface Science*, 279(1-2):199–209, 1992.
- [Sakata00] O. Sakata, P. F. Lyman, B. P. Tinkham, D. A. Walko, D. L. Marasco, T. L. Lee, und M. J. Bedzyk. 'X-ray scattering study of the Ge(001): Te(1x1) surface structure.' *Physical Review B*, 61(24):16692–16696, 2000.
- [Scheithauer86] U. Scheithauer, G. Meyer und M. Henzler. 'A New Leed Instrument for Quantitative Spot Profile Analysis.' *Surface Science*, 178(1-3):441–451, 1986.

- [Schinzer98] S. Schinzer und W. Kinzel. 'Modelling sublimation by computer simulation: morphology- dependent effective energies.' *Surface Science*, 401(1):96–104, 1998.
- [Schmidt90] T. Schmidt. *Entwicklung einer verbesserten Elektronenbeugungsapparatur*. Diplomarbeit, Universität Hannover, 1990.
- [Schreiner94] J. Schreiner, K. Jacobi und W. Selke. 'Experimental-Evidence for Chiral Melting of the Ge(113) and Si(113) 3x1 Surface Phases.' *Physical Review B*, 49(4):2706–2714, 1994.
- [Schulz98] T.M. Schulz. *2 und 3 dimensionale systems studied using x-ray crystallography techniques*. Promtion, Aarhus, 1998.
- [Schwartzman91] A. F. Schwartzman und R. Sinclair. 'Metastable and Equilibrium Defect Structure of II-VI/GaAs Interfaces.' *Journal of Electronic Materials*, 20(10):805–814, 1991.
- [Seehofer95] L. Seehofer, G. Falkenberg, R. L. Johnson, V. H. Etgens, S. Tarenko, D. Brun, und B. Daudin. 'Scanning-Tunneling-Microscopy Study of CdTe(001).' *Applied Physics Letters*, 67(12):1680–1682, 1995.
- [Seehofer96a] L. Seehofer, V. H. Etgens, G. Falkenberg, M. B. Veron, D. Brun, B. Daudin, S. Tarenko und R. L. Johnson. 'Atomic motion on the CdTe(001) surface observed with scanning tunneling microscopy.' *Surface Science*, 347(1-2):L55–L60, 1996.
- [Seehofer96b] L. Seehofer, G. Falkenberg und R. L. Johnson. 'Structure and phases of In on Ge(001).' *Surface Science*, 352:425–429, 1996.
- [Sen01] P. Sen, S. Ciraci, I. P. Batra und C. H. Grein. 'Te covered Si(001): A variable surface reconstruction.' *Physical Review B*, 64(19):art. no.–193310, 2001.
- [Software99] Golden Software. 'surfer.', 1999.
- [Spahn96] W. Spahn, H. R. Ress, K. Schull, M. Ehinger, D. Hommel und G. Landwehr. 'The growth start on the heterovalent GaAs-ZnSe interface under Te, Se and Zn termination.' *Journal of Crystal Growth*, 159(1-4):761–765, 1996.
- [Spahn97] W. Spahn, H. R. Ress, C. Fischer, M. Ehinger und G. Landwehr. 'The initial growth of ZnSe on Te-, Se- and Zn-terminated GaAs(100).' *Semiconductor Science and Technology*, 12(2):234–239, 1997.

- [Stanzel04] J. Stanzel, W. Weigand, C. Kumpf, H. L. Meyerheim, M. Sokolowski und E. Umbach. 'Chemisorption of NTCDA on Ag(111): A NIXSW study including non-dipolar and electron-stimulated effects.' *in Druck*, 2004.
- [Swartzentruber90] B. S. Swartzentruber, Y. W. Mo, M. B. Webb und M. G. Lagally. 'Observations of Strain Effects on the Si(001) Surface Using Scanning Tunneling Microscopy.' *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 8(1):210–213, 1990.
- [Takeuchi99] N. Takeuchi. 'Tellurium on Ge(001): a perfect restoration of the (1x1) symmetry?' *Surface Science*, 426(2):L433–L439, 1999.
- [Talwar74] D. N. Talwar und B. K. Agrawal. 'Debye-Waller Factors and Melting Criteria of II-VI and III-V Compound Semiconductors.' *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 7(17):2981–2988, 1974.
- [Tatarenko94a] S. Tatarenko, F. Bassani, J. C. Klein, K. Saminadayar, J. Cibert und V. H. Etgens. 'Surface Reconstructions of (001) CdTe and Their Role in the Dynamics of Evaporation and Molecular-Beam Epitaxy Growth.' *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 12(1):140–147, 1994.
- [Tatarenko94b] S. Tatarenko, B. Daudin und D. Brun. 'Sublimation Mechanisms of (100) and (111) CdTe.' *Applied Physics Letters*, 65(6):734–736, 1994.
- [Tatarenko94c] S. Tatarenko, B. Daudin, D. Brun, V. H. Etgens und M. B. Veron. 'Cd and Te Desorption from (001), (111)B, and (110) CdTe Surfaces.' *Physical Review B*, 50(24):18479–18488, 1994.
- [Tatarenko95] S. Tatarenko, B. Daudin und D. Brunleccunff. 'Zn and Te Desorption from the (100) ZnTe Surface.' *Applied Physics Letters*, 66(14):1773–1775, 1995.
- [Tersoff93] J. Tersoff und R. M. Tromp. 'Shape Transition in Growth of Strained Islands - Spontaneous Formation of Quantum Wires.' *Physical Review Letters*, 70(18):2782–2785, 1993.
- [Tsang75] Y. W. Tsang und L. M. Falicov. 'Calculation of Lattice Structure on Stepped Surfaces of Ar and NaCl.' *Physical Review B*, 12(6):2441–2447, 1975.
- [Ulyanenkov99] A. Ulyanenkov, A. Takase, M. Kuribayashi, K. Ishida, A. Ohtake, K. Arai, T. Hanada, T. Yasuda und T. Yao. 'X-ray reflectivity from ZnSe/GaAs heterostructures.' *Journal of Applied Physics*, 85(3):1520–1523, 1999.

- [Vanvecht69] J.A. Vanvecht. 'Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems .2. Ionization Potentials and Interband Transition Energies.' *Physical Review*, 187(3):1007, 1969.
- [Vanvecht71] J.A. Vanvecht. 'Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems .2. Ionization Potentials and Interband Transition Energies.' *Physical Review*, 3(2):562, 1971.
- [Veron95] M. B. Veron, M. SauvageSimkin, V. H. Etgens, S. Tatarenko, H. A. VanDerVegt, und S. Ferrer. 'Atomic structure of the CdTe(001) c(2x2) reconstructed surface: A grazing incidence x-ray diffraction study.' *Applied Physics Letters*, 67(26):3957–3959, 1995.
- [Veron96] M. B. Veron, V. H. Etgens, M. SauvageSimkin, S. Tatarenko, B. Daudin und D. BrunLeCunff. 'Reconstruction and stoichiometry of CdTe(001) surfaces. A grazing incidence X-ray diffraction and reflection high energy electron diffraction study.' *Journal of Crystal Growth*, 159(1-4):694–702, 1996.
- [Vetelino72] J. F. Vetelino, S. P. Gaur und S. S. Mitra. 'Debye-Waller Factor for Zinc-Blende-Type Crystals.' *Physical Review B*, 5(6):2360, 1972.
- [Vineyard82] G. H. Vineyard. 'Grazing-Incidence Diffraction and the Distorted-Wave Approximation for the Study of Surfaces.' *Physical Review B*, 26(8):4146–4159, 1982.
- [Vlieg89] E. Vlieg, J. F. Vanderveen, S. J. Gurman, C. Norris und J. E. Macdonald. 'X-Ray-Diffraction from Rough, Relaxed and Reconstructed Surfaces.' *Surface Science*, 210(3):301–321, 1989.
- [Vlieg97] E. Vlieg. 'Integrated intensities using a six-circle surface X-ray diffractometer.' *Journal of Applied Crystallography*, 30(1):532–543, 1997.
- [vonLaue36] Max von Laue. 'Die äußere Form der Kristalle in ihrem Einfluß auf die Interferenzerscheinungen an Raumgittern.' *Annalen der Physik*, 26:55, 1936.
- [Vos89] M. Vos, F. Xu, S. G. Anderson, J. H. Weaver und H. Cheng. 'Photoemission-Studies of Interface Chemistry and Schottky Barriers for ZnSe(100) with Ti, Co, Cu, Pd, Ag, Au, Ce, and Al.' *Physical Review B*, 39(15):10744–10752, 1989.
- [Waag93] A. Waag, T. Behr, T. Litz, B. Kuhnheinrich, D. Hommel und G. Landwehr. 'Rheed Studies of Mbe Growth Mechanisms of CdTe and Cdmnte.' *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 16(1-3):103–107, 1993.

- [Wagner03] V. Wagner, J. Wagner, L. Hansen, S. Gundel, G. Schmidt und J. Geurts. 'Surface and overgrowth analysis of the II-VI compound BeTe.' *Applied Surface Science*, 212:901–906, 2003.
- [Warren69] B.E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, New York, 1969.
- [web03] web. *www.webelements.com*. 2003.
- [Weigand02] W. Weigand, C. Kumpf, M. Sokolowski, A. Bader, C. Schumacher, A. Moginer, W. Faschinger, L. W. Molenkamp und E. Umbach. 'Discrete mosaic spread at the surface of ZnSe layers on GaAs(001).' *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 229(1):117–121, 2002.
- [Weigand03] W. Weigand, A. Muller, L. Kilian, T. Schallenberg, P. Bach, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, O. Bunk, R. L. Johnson, C. Kumpf und E. Umbach. 'Structural investigation of the ZnSe(001)-c(2x2) surface.' *Physical Review B*, 68(24):241314(R), 2003.
- [Wolf78a] D. Wolf, H. Jagodzinski und W. Moritz. 'Diffuse Leed Intensities of Disordered Crystal-Surfaces .3. Leed Investigation of Disordered (110) Surface of Gold.' *Surface Science*, 77(2):265–282, 1978.
- [Wolf78b] D. Wolf, H. Jagodzinski und W. Moritz. 'Diffuse Leed Intensities of Disordered Crystal-Surfaces .4. Application of Disorder Theory.' *Surface Science*, 77(2):283–300, 1978.
- [Wolfframm00] D. Wolfframm, D. A. Evans, D. I. Westwood und J. Riley. 'A detailed surface phase diagram for ZnSe MBE growth and ZnSe/GaAs(001) interface studies.' *Journal of Crystal Growth*, 216(1-4):119–126, 2000.
- [Wolkow92] R. A. Wolkow. 'Direct Observation of an Increase in Buckled Dimers on Si(001) at Low-Temperature.' *Physical Review Letters*, 68(17):2636–2639, 1992.
- [Wollschlager98] J. Wollschlager, E. Z. Luo und M. Henzler. 'Diffraction characterization of rough films formed under stable and unstable growth conditions.' *Physical Review B*, 57(24):15541–15552, 1998.
- [Woodruff98] D. P. Woodruff. 'Normal incidence X-ray standing wave determination of adsorbate structures.' *Progress in Surface Science*, 57(1):1–60, 1998.

- [Xue98] J. Y. Xue, A. P. J. Stampfl, D. Wolfframm, D. A. Evans, M. Hollering, L. Ley, J. D. Riley und R. C. G. Leckey. 'The surface valence band structure of the two phases of ZnSe(100).' *Surface Science*, 401(1):L401–L405, 1998.
- [Yamaguchi87] E. Yamaguchi, I. Takayasu, T. Minato und M. Kawashima. 'Growth of ZnSe on Ge(100) Substrates by Molecular-Beam Epitaxy.' *Journal of Applied Physics*, 62(3):885–889, 1987.
- [Yang86] W. S. Yang und R. G. Zhao. 'Comment on Model-independent structure determination of the InSb(111)-(2 x 2) surface.' *Physical Review Letters*, 56:2877, 1986.
- [Yoshikawa94] S. A. Yoshikawa, J. Nogami, C. F. Quate und P. Pianetta. 'Behavior of Tellurium on Silicon(100).' *Surface Science*, 321(3):L183–L188, 1994.
- [Zeppenfeld94] P. Zeppenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk, G. Comsa und M. G. Lagally. 'Size Relation for Surface Systems with Long-Range Interactions.' *Physical Review Letters*, 72(17):2737–2740, 1994.
- [Zettler96] J. T. Zettler, K. Stahrenberg, W. Richter, H. Wensch, B. Jobst und D. Hommel. 'Molecular beam epitaxy grown ZnSe studied by reflectance anisotropy spectroscopy and reflection high-energy electron diffraction.' *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 14(4):2757–2760, 1996.
- [Zhang97] Y. Zhang, J. Y. Xue, J. A. C. Foo, A. P. J. Stampfl, D. Wolfframm, D. A. Evans, J. D. Riley, R. C. G. Leckey, A. Ziegler, B. Mattern, R. Graupner, M. Hollering, R. Denecke und L. Ley. 'The valence band structure of the ZnSe 001-(2x1) surface as determined by angle-resolved photoemission spectroscopy.' *Surface Science*, 377(1-3):288–293, 1997.
- [Zhu90] Z. Q. Zhu, M. Hagino, K. Uesugi, S. Kamiyama, M. Fujimoto und T. Yao. 'Surface Processes in ALE and MBE Growth of ZnSe - Adsorption and Sublimation Processes.' *Journal of Crystal Growth*, 99(1-4):441–445, 1990.

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich noch bei allen sehr herzlich bedanken, die beim Entstehen dieser Arbeit mitgeholfen haben:

- Prof. Dr. E. Umbach für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Stellung des Themas und die Begleitung der Arbeit
- Prof. Dr. M. Sokolowski und Dr. C. Kumpf für die Betreuung der Arbeit
- Prof. Dr. E. Batke für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens
- Dr. G. Schmidt, Dr. C.R. Becker, Prof. Dr. W. Faschinger und Prof. Dr. L.W. Molenkamp für die freundliche Aufnahme in die MBE der EP III.
- Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Umbach
- Dr. C. Schumacher, T. Schallenberg, P. Grabs, Dr. L. Hansen, P. Bach, Frank Reuss und allen weiteren Mitgliedern der MBE, die das Wachstum der benötigten Halbleiteroberflächen ermöglichten
- A. Bader für die durchgeführten HRXRD und in-situ Röntgenbeugungsmessungen und die zahlreichen Diskussionen
- Meinem Zimmerkollegen D. Hübner für viele Diskussionen und Anregungen
- Dr. L. Kilian und Ch. Stadler meinen Kollegen am SPALEED
- Prof. Dr. Johnson für die Unterstützung der PES- und SXRD-Messungen
- Dr. L. Plucinski und Prof. Dr. Johnson für die Durchführung der ARUPS-Messungen und den zugehörigen DFT-Rechnungen
- Dr. L. Kilian, Dr. O. Bunk, A. Müller und Dr. C. Kumpf für die SXRD-Messzeiten
- Den mechanischen und elektronischen Werkstätten für die präzise Arbeit
- Allen Sys-Ops der EPII für ihre dauerhafte Geduld
- Antje, Cara und Susanne für die Unterstützung während der Doktorarbeit
- meinen Eltern für ihre Geduld und Ausdauer
- Der Deutschen Forschungs Gemeinschaft für ihre großzügige Förderung des SFB 410 Teilprojekt B1

Lebenslauf

31. Juli 1971	geboren in Würzburg
1978 - 1982	Grundschule in Versbach bei Würzburg
1982 - 1991	Matthias Grünewald Gymnasium in Würzburg
Juni 1991	Abitur am Matthias Grünewald Gymnasium in Würzburg
August 1991 - Oktober 1992	Zivildienst beim Arbeiter-Samariter-Bund Würzburg
WS1992 - WS1998	Studium der Mathematik und Physik (LAG) an der Universität Würzburg Zulassungsarbeit: Entwicklung einer multimedialen Lernumgebung zur Beschreibung mehrdimensionaler Bewegungen
Herbst 1998	Erstes Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien
Januar 1999 - März 1999	Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl der Experimentellen Physik II, Universität Würzburg
seit April 1999	Anfertigung einer Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. E. Umbach, Universität Würzburg
seit 15. September 2003	Referendariat für das Lehramt an Gymnasien
Familienstand	ledig, eine Tochter (8)