

Die zwei wichtigsten Techniken zur Analyse der Oberflächenstruktur mittels Elektronen sind:

- a) **LEED** (low energy electron diffraction)
- b) **RHEED** (reflection high-energy electron diffraction)

Beide Methoden können zur **Bestimmung periodischer zweidimensionaler Atomanordnungen** an der Oberfläche – der so genannten Einheitsmasche verwendet werden.

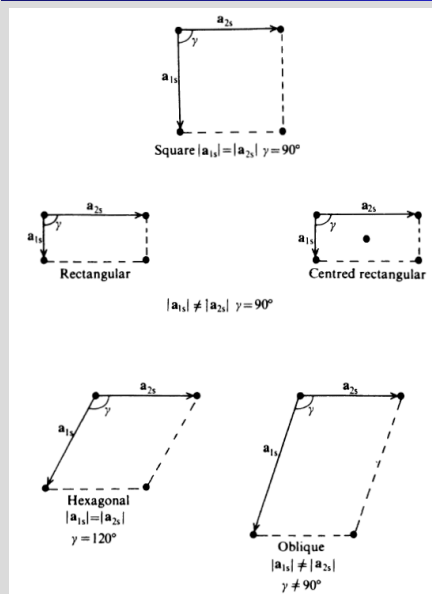
Eine Anzahl verschiedener Anordnungen sind an der Oberfläche möglich. Diese können zu Einheitsmaschen zusammengefasst werden, deshalb ist es notwendig die Notation die diese Einheitsmaschen beschreiben zu diskutieren.

Es gibt im wesentlichen zwei Notationen für die Oberflächen die sich durchgesetzt haben:

- a) **Matrix-Notation**
- b) **Wood'sche Notation**

Ähnlich wie es im **3-dimensionalen** Raum **14** verschiedene Gruppen, die den verschiedenen Bravais-Gittern entsprechen, gibt es auch im **2-dimensionalen** Gruppen, die das Oberflächennetz beschreiben. Wegen der geringeren Dimensionalität können sämtliche zweidimensionale Oberflächenstrukturen durch nur **5 verschiedene Netze** beschrieben werden.

apl.Prof. Dr. D.J. As



5 Einheitsmaschen:

- a) quadratisch
- b) rechteckig
- c) zentriert rechteckig
- d) hexagonal
- e) schräg, schief

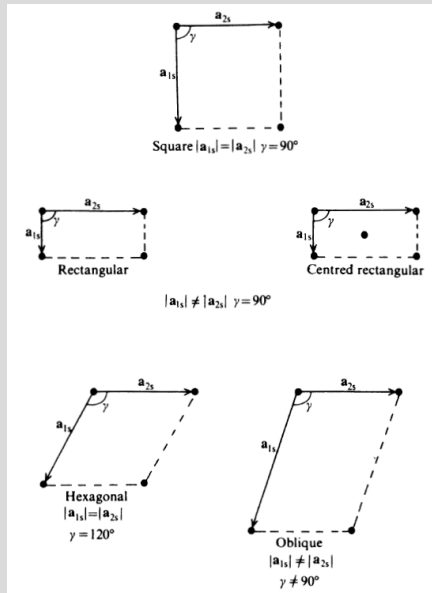
Fläche der Einheitsmasche:

$$A = \left| \vec{a}_{1s} \times \vec{a}_{2s} \right|$$

Das komplette Netz kann durch Translation der Einheitsmasche an den Vektoren \vec{a}_{1s} und \vec{a}_{2s} um ein ganzzahliges Vielfaches erzeugt werden (Der Index s steht für Oberfläche = surface).

$$\vec{a}_{1s} \quad \vec{a}_{2s}$$

apl.Prof. Dr. D.J. As



5 Einheitsmaschen:

- a) quadratisch
- b) rechteckig
- c) zentriert rechteckig
- d) hexagonal
- e) schräg, schief

Fläche der Einheitsmasche:

$$A = \left| \vec{a}_{1s} \times \vec{a}_{2s} \right|$$

Das komplette Netz kann durch Translation der Einheitsmasche an den Vektoren \vec{a}_{1s} und \vec{a}_{2s} um ein ganzzahliges Vielfaches erzeugt werden (Der Index s steht für Oberfläche = surface).

Es ist nützlich diese Translationsvektoren \vec{a}_{1s} bzw. \vec{a}_{2s} der Oberflächen des Netzes durch die Volumentranslationsvektoren der exponierten Kristalloberfläche zu beschreiben und in Beziehung zu setzen. Dies gilt auch für Monolagen einer Oberflächenschicht die eine unterschiedliche Einheitsmasche zur Festkörperoberfläche hat.

Der Zusammenhang zwischen Oberflächen- \vec{a}_s und Volumensoberflächenbasisvektoren \vec{a}_b wird beschrieben durch

$$\vec{a}_s = \vec{M} \cdot \vec{a}_b \quad \text{bzw.} \quad a_{si} = m_{ik} \cdot a_{bk}$$

wobei

$$\vec{M} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{21} \\ m_{12} & m_{22} \end{bmatrix}$$

sodass

$$\begin{aligned} a_{1s} &= m_{11} \cdot a_{1b} + m_{12} \cdot a_{2b} \\ a_{2s} &= m_{21} \cdot a_{1b} + m_{22} \cdot a_{2b} \end{aligned} \quad \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}_s = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{21} \\ m_{12} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}_b$$

Wobei die Fläche der zwei Einheitsmaschen gegeben sind durch

$$A = \left| \vec{a}_{1s} \times \vec{a}_{2s} \right|$$

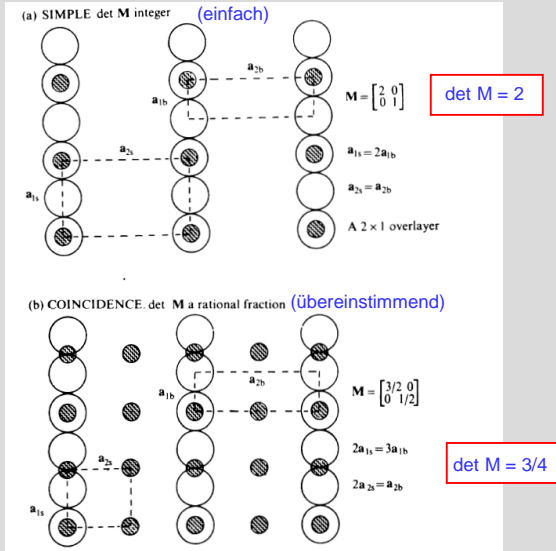
$$B = \left| \vec{a}_{1b} \times \vec{a}_{2b} \right|$$

sodass gilt:

$$A = B \cdot \det \vec{M}$$

Der Wert der **det M** kann zur Definition der Art der Überlagerung verwendet werden, die zwischen der Oberflächenmasche \vec{a}_s und der Volumensmasche \vec{a}_b besteht.

Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Volumsmaschen



apl.Prof. Dr. D.J. As

Obwohl die Matrixnotation sehr allgemein und nützlich ist, hat sich oft eine andere Notation, die 1964 von Wood eingeführt wurde, durchgesetzt.

Hier werden die Maschen \vec{a}_s der Oberfläche und \vec{a}_b des Volumens durch das Verhältnis der Längen der Translationsvektoren und durch eine Rotation R, die in Grad ausgedrückt wird, beschrieben.

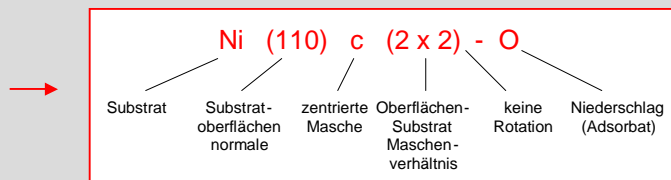
Die Maschen stehen damit durch einen Ausdruck der Form

$$\left(\frac{a_{1s}}{a_{1b}} \times \frac{a_{2s}}{a_{2b}} \right) R$$

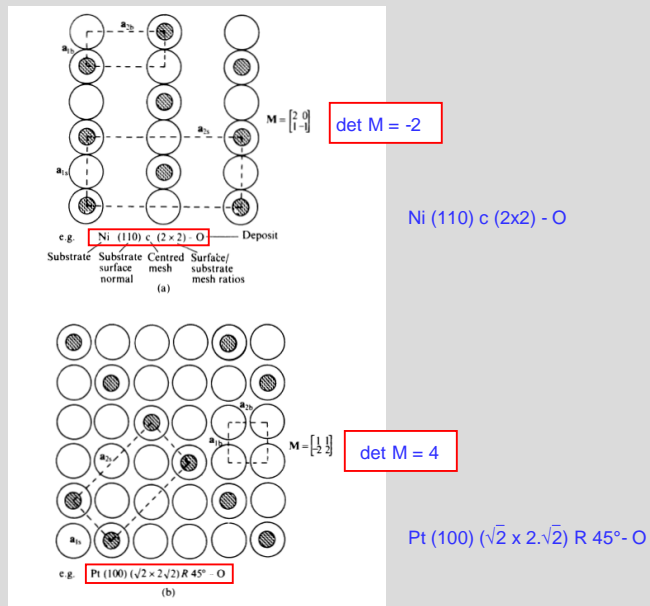
in Beziehung.

Ist die deponierte Masche gegenüber dem Substrat nicht gedreht so wird R einfach weggelassen.

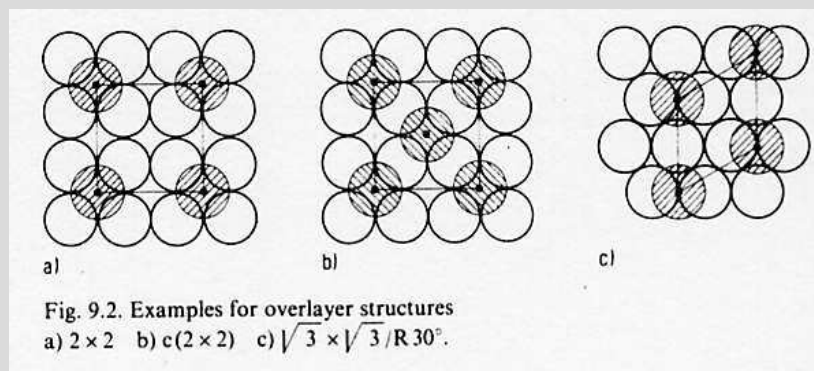
Weiters wird zur Identifizierung eines primitiven oder flächenzentrierten Masche einfach ein c davorgeschrieben



apl.Prof. Dr. D.J. As



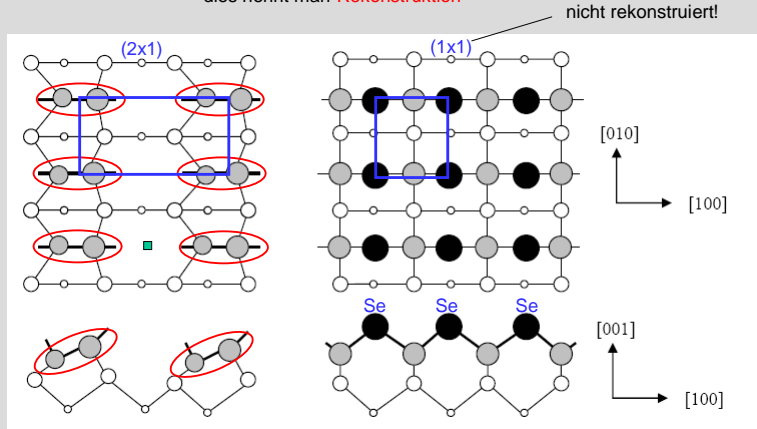
apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As

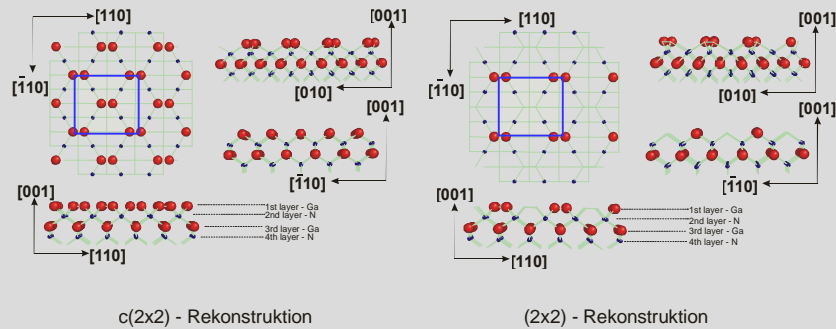
Bis jetzt hatten wir nur Maschen mit einatomigen Anlagerungen betrachtet, sodass sich dabei eine Basis aus einem Atom bildete. Aus energetischen Gründen kann es aber für die Oberfläche oft günstiger sein, wenn einzelne Adsorbatatome auch gegenseitig Bindungen eingehen und z.B. Dimere oder Trimere bilden.

→ dies nennt man **Rekonstruktion**



Restaurierung der Si(001)-Oberfläche, links die rekonstruierte Oberfläche, rechts die durch eine ML Selen restaurierte Oberfläche.

apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As

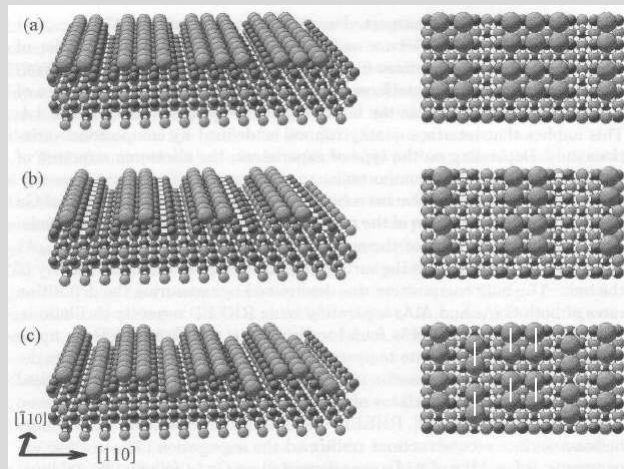


Fig. 1.3. Three structural models for the (001) GaAs (2x4) surface reconstruction. Shown are (a) a three-dimer model, (b) a two-dimer model with a second layer of Ga in the missing dimer rows, and (c) a two-dimer model with a dimerized third layer of As [56].

Drei Strukturmodelle für eine (001) GaAs (2x4) Oberflächenrekonstruktion

- a) Ein drei-Dimer-Modell
- b) Ein zwei-Dimer-Modell mit einer zweiten Schicht Ga in der fehlenden Dimer-Reihe
- c) Ein zwei-Dimer-Modell mit dimerisierter dritte Schicht As

apl.Prof. Dr. D.J. As

Zur Bestimmung der Oberflächenrekonstruktion gibt es zwei physikalische Verfahren:

a) Messungen über periodische Beugungsphänomene (ϵ - Beugung):

- LEED
- RHEED

a) Abtastung der Oberfläche:

- STM
- AFM
-

apl.Prof. Dr. D.J. As

Da im 2-dimensionalen die Periodizität entlang der Oberflächennormalen verloren geht, kann in dieser Richtung für eine gestreute Welle keine konstruktive Interferenz erfolgen. Diese Relaxation der Beugungsbedingung führt zu der Möglichkeit, dass der gebeugte Elektronenstrahl bei allen Energien auftreten kann und damit zu der Tatsache, dass ein Beugungsmuster bei allen Energien und in allen Geometrien beobachtet werden kann. Dies kann wiederum mit der Konstruktion einer Ewaldkugel im reziproken Gitterdiagramm für ein zwei-dimensionales Netz von Atomen verstanden werden.

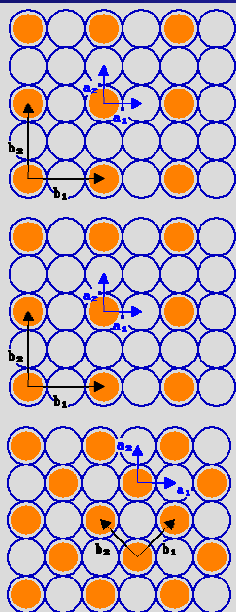
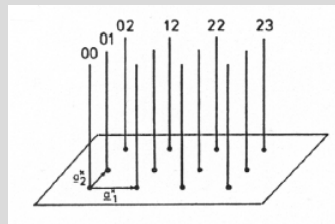
Eine ziemlich freie Veranschaulichung des reziproken Raumdiagramms kann erhalten werden, wenn man bedenkt, dass die entfernungen im reziproken Raum umgekehrt proportional zu der Entfernung im realen Raum ist. Wandern im 3-dim. Gitter die Gitterebenen in einer Dimension immer weiter auseinander, so nähern sie sich im reziproken Raum immer mehr an. Im Grenzfall, dass nur noch eine Ebene übrigbleibt ergibt sich damit im reziproken Raum **unendlich lange Stäbe** normal zur Ebene der Atome.

→ **Gitterstäbe** im 2-dim.

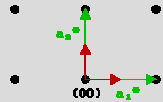
Die reziproken Gittervektoren einer Einheitsmasche sind zu den Gittervektoren des realen Gitters durch folgende Beziehung gegeben:

$$\vec{a}_i^* = 2\pi \frac{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^2 - \vec{a}_j \cdot (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)}{\vec{a}_i^2 \cdot \vec{a}_j^2 - (\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)^2}$$

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \cdot \delta_{ij} \quad \begin{matrix} \delta_{ij} = 1 & \text{für } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{für } i \neq j \end{matrix}$$

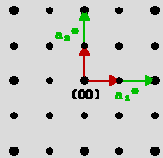


Diffraction Pattern



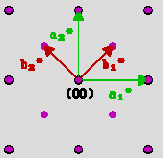
Beugungsgitter der blauen Atome

Diffraction Pattern

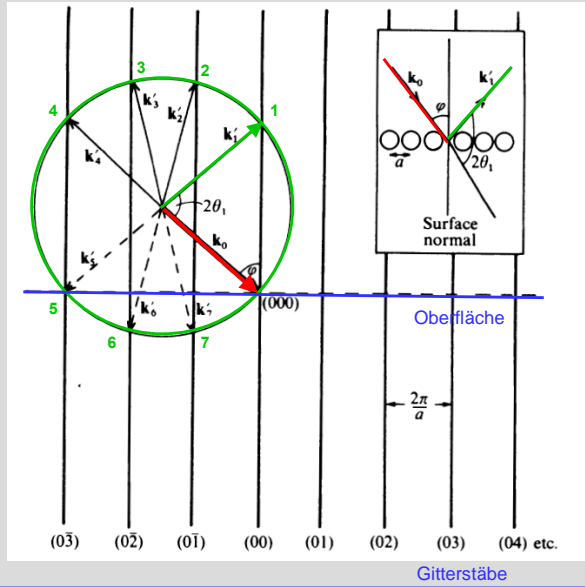


Beugungsgitter der adsorbierten orangenen Atome

Diffraction Pattern



Beugungsgitter der adsorbierten orangenen Atome 45° gedreht



Energie des einfallenden Strahls:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0} \cdot \vec{k}^2$$

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Reziproker Gittervektor \vec{g}_{hk} :

$$\vec{g}_{hk} = h \cdot \vec{a}_1^{-1} + k \cdot \vec{a}_2^{-1}$$

Impulserhaltung:

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_0 + \vec{g}_{hk}$$

Energieerhaltung:

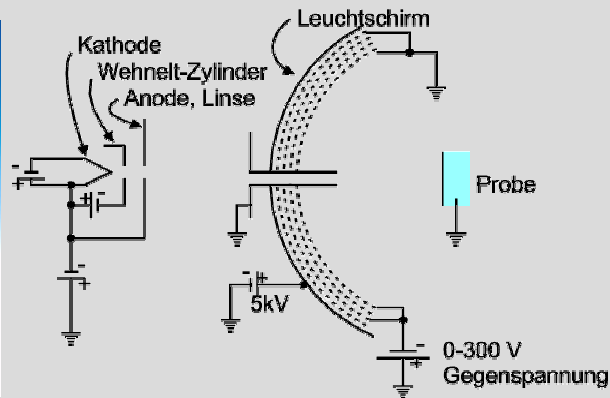
$$|\vec{k}'| = |\vec{k}_0|$$

apl.Prof. Dr. D.J. As

LEED System von Omnicron



LEED System schematisch



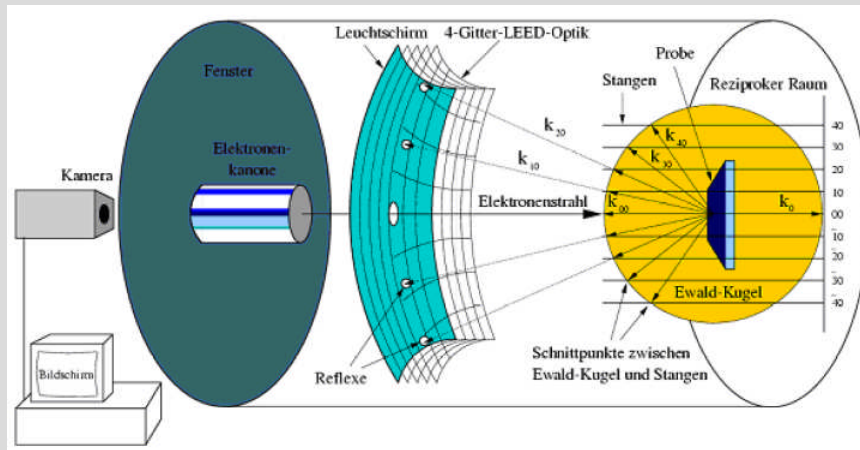
Beschleunigungsenergien ~ 10 1000 eV

→ Streuung vor allem an Valenzelektronen

De Brolie-Wellenlänge:

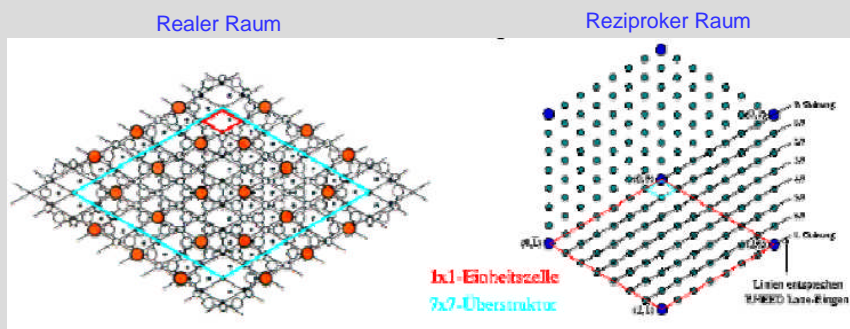
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \sqrt{\frac{150,5}{U}} \text{ \AA} = 0,4 \dots 4 \text{ \AA}$$

apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As

Schematische Darstellung einer (7x7)-rekonstruierten Si (111)-Oberfläche

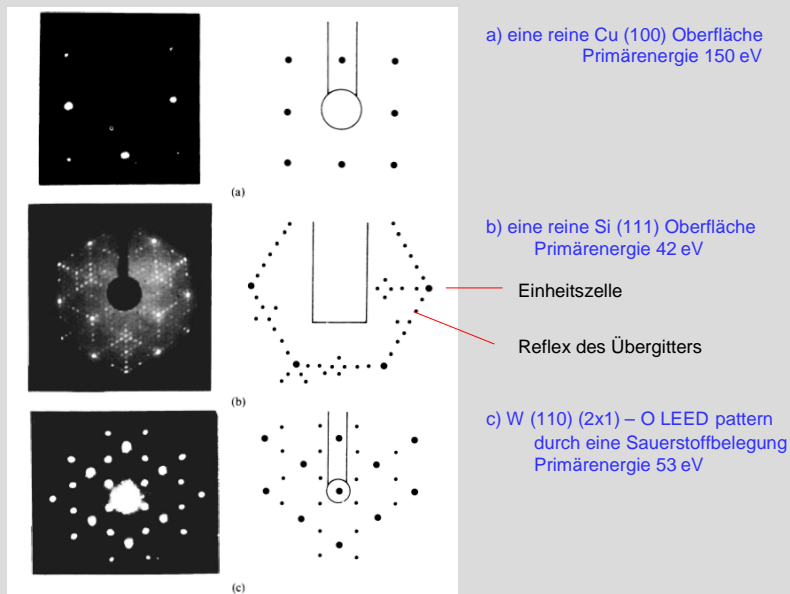


In beiden Abbildungen sind die (1x1)- und (7x7)-Einheitszellen eingezeichnet.

Links: Die (7x7)-Einheitszelle hat die siebenfache Länge gegenüber der (1x1)-Einheitszelle.

Rechts: Im reziproken Raum ist die Länge der (7x7)-Einheitszelle ein siebtel der (1x1)-Einheitszelle.

apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As

Der große Atomstreuquerschnitt für Elektronen mit Energie kleiner als 1000 eV bedeutet, dass Leed sehr empfindlich auf Oberflächenanordnung ist.

Zusätzlich ist der Radius der Ewaldkugel vergleichbar mit den Atomabständen, sodass LEED Bild ein punktförmiges Beugungsmuster erzeugt.

Aus den Winkel 2Θ zwischen dem gestreuten Strahl und dem einfallenden Strahl kann die Oberflächeneinheitsmasche bestimmt werden.

Aus geometrischen Überlegungen gilt:

$$a = \frac{(h^2 + k^2)^{1/2}}{2 \cdot \sin \Theta \cdot \cos(\Theta + \Phi)}$$

Für einen speziellen reziproken Gitterstab (hk) mit $\Phi = 0$ bei normalen Einfall

$$a = \frac{(h^2 + k^2)^{1/2}}{\sin(2\Theta)}$$

Und die Steigung einer Darstellung von $\sin(2\Theta)$ versus λ , wobei $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \sqrt{\frac{150,5}{U}} \text{ \AA} = 0,4 \dots 4 \text{ \AA}$ kann zur Bestimmung der Maschenseite a verwendet werden.

Die Symmetrie der atomaren Anordnung an der Oberfläche und die Plätze innerhalb der Einheitsmasche können mit LEED unmittelbar erhalten werden, ohne die Beugungsgeometrie zu verändern, wie es z.B. bei RHEED der Fall ist (unterschiedliche Intensitätsverhältnisse).

(je kürzer desto größer ist der reale Abstand)

apl.Prof. Dr. D.J. As

Fällt ein hochenergetischer Elektronenstrahl mit streifendem Einfall auf eine flache Oberfläche, so werden oberflächencharakteristische Beugungsmuster, die für die jeweilige Anordnung der Oberflächenatome spezifisch ist, beobachtet.

Da der Elektronenimpuls normal zur Oberfläche sehr klein ist (wegen dem streifenden Einfall) ist auch die Eindringtiefe sehr gering.

Für Oberflächenstreuung müssen jedoch 3 Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die Auflösung der Abbildung muß im Bereich der Atomabstände liegen, d.h. die Materiewellenlänge $\lambda_{\text{de Broglie}}$ muss mindestens in der Größenordnung der zu messenden Abstände sein

LEED	$\lambda \sim 1.22 \text{ \AA}$	$E \sim 100 \text{ eV}$
RHEED	$\lambda \sim 0.09 \text{ \AA}$	$E \sim 20 \text{ keV}$
2. Damit die RHEED-Methode oberflächenempfindlich ist, muss der Elektronenstrahl streifend auf die Probe treffen ($\alpha < 5^\circ$). Daraus ergibt sich eine geringe Eindringtiefe
3. Die Oberfläche darf während der Messung nicht irreversibel verändert werden, d.h. die Dosis des Elektronenstrahls muß hinreichend klein gehalten werden (hängt vom jeweiligen Material ab)

Der einfallende Elektronenstrahl kann eine Energie haben, die im Bereich von 3 - 100 keV liegt. Bei den MBE-Anlagen verwendet man meistens Elektronenkanonen mit maximaler Betriebsspannung von 12-35 kV.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \sqrt{\frac{150,5}{U}} \text{ \AA} = 0,4 \dots 4 \text{ \AA}$$

Für Beschleunigungsspannungen von ca. 5-40 kV entspricht dies 0.17-0.06 \AA

$$\text{Mit } U_0 = 100 \text{ kV} \rightarrow \lambda = 0,0037 \text{ nm} \rightarrow |k_0| = 1700 \text{ nm}^{-1}$$

Wohingegen ein reziproker Gittervektor $2\pi/a$ typischerweise bei 20 nm^{-1} liegt.

apl.Prof. Dr. D.J. As

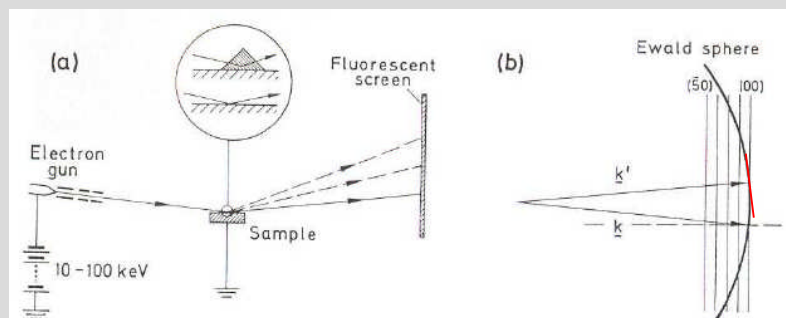
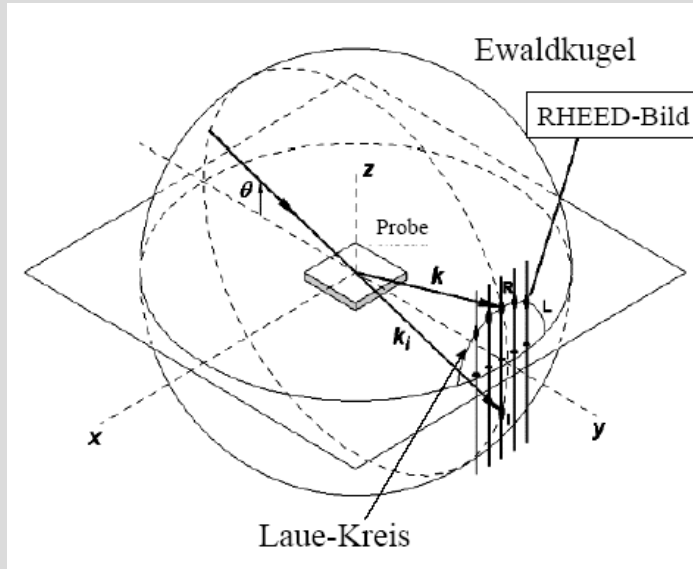


Fig. VIII.4. (a) Schematic of the experimental set-up for RHEED. The inset shows two different scattering situations on a highly enlarged surface area: surface scattering on a flat surface (below) and bulk scattering by a three-dimensional crystalline island on top of the surface (above). (b) The Ewald sphere construction for RHEED. k and k' are primary and scattered wavevectors, respectively. The sphere radius $k = k'$ is much larger than the distance between the reciprocal lattice rods (hk). For more details, see Sect.4.2 and Figs.4.2,3

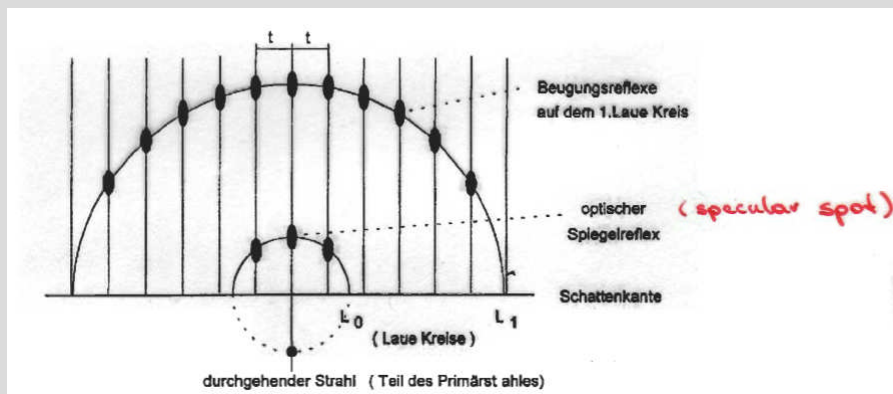
Im Vergleich zum reziproken Gitter ist die Ewaldkugel sehr groß und schneidet den (0,0) Stab fast bei der ganzen Länge, d.h. das RHEED-Muster wird deshalb relativ lange Streifen bilden.

apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As

Schematisch und in einem hochsymmetrischen Azimuth

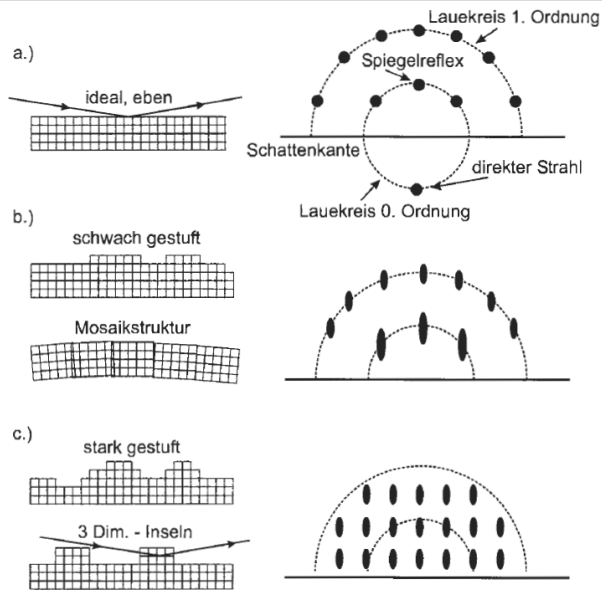


Der Abstand zweier Streifen am Fluoreszenzschirm t ergibt sich aus dem Abstand des Schirms und dem Beugungswinkel ε zu

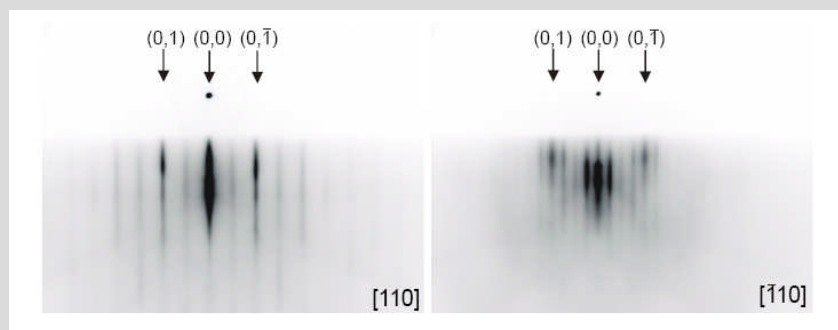
$$t = L \cdot \tan \varepsilon \quad \rightarrow \quad \tan \varepsilon = t/L \sim \varepsilon$$

$$|q_{\perp}| = \lambda \frac{L}{t}$$

apl.Prof. Dr. D.J. As

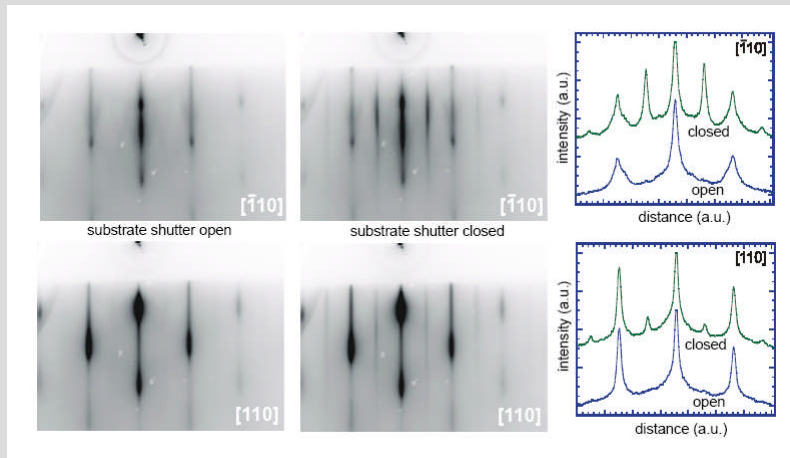


apl.Prof. Dr. D.J. As



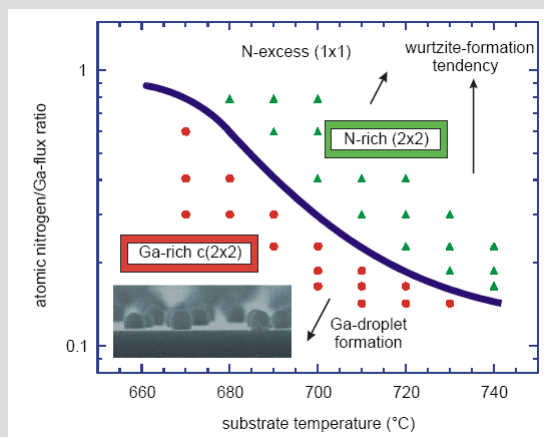
RHEED-pattern of a (001) GaAs surface in the [110] and [-110] azimuth under a grazing incident angle of the electron beam of 1.68°. The RHEED-pattern corresponds to a $\beta 2(2 \times 4)$ reconstruction

apl.Prof. Dr. D.J. As

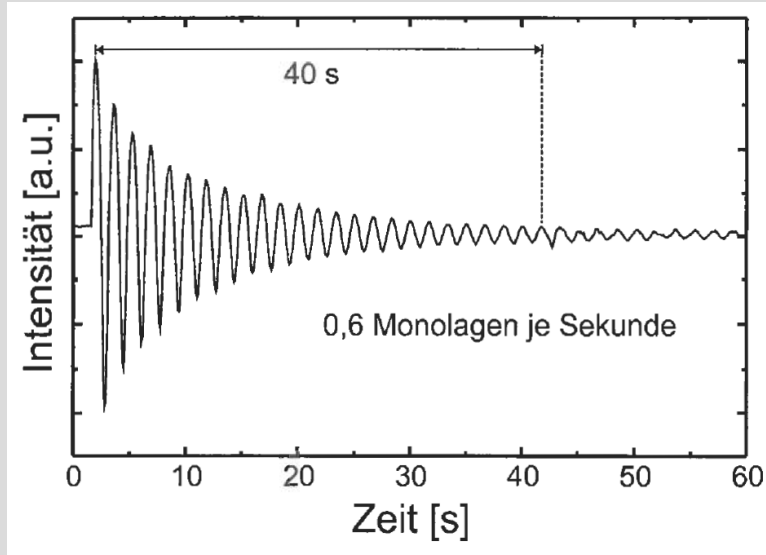


RHEED-pattern of the $[-110]$ - and $[110]$ azimuth of a (001) c-GaN surface under dynamic (substrate shutter open) and static (substrate shutter closed) growth conditions. The dynamic (Ga-rich) growth conditions correspond to a $c(2 \times 2)$ reconstruction and the static surface corresponds to a (2×2) reconstruction. The linescans, which are taken at the same positions in the RHEED-pattern, show the intensity profile of the streaks.

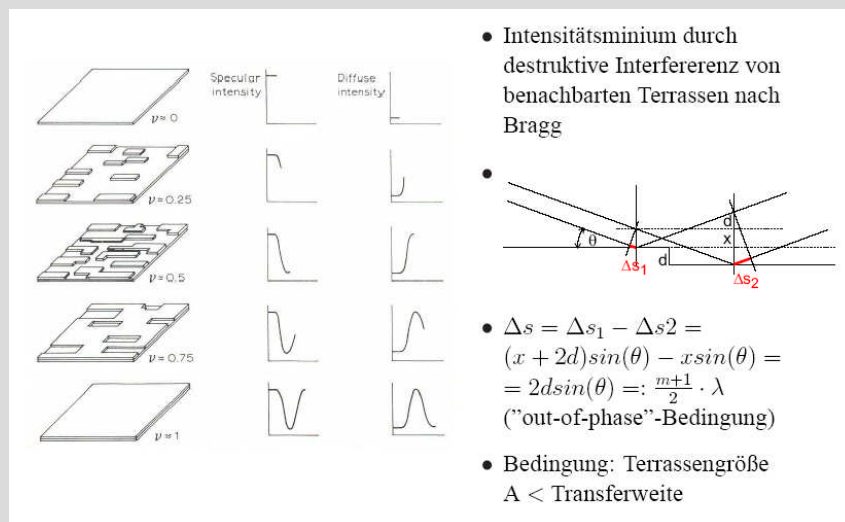
apl.Prof. Dr. D.J. As



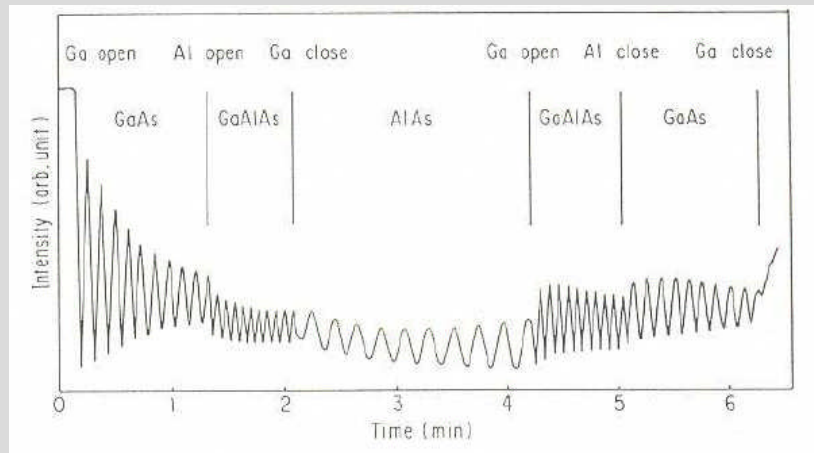
apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As

LEED

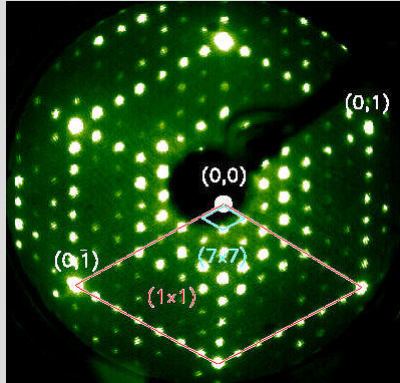
- Elektronenenergien 50-500 eV
- Zeigt das reziproke Gitter direkt an
- Informationen praktisch nur von der obersten Atomlage
- Keine Schädigung (niedrige Elektronenenergie)

RHEED

- Elektronenenergien 10-100 (oder mehr) keV
- Streifender Einfall
- Reziprokes Gitter nur teilweise sichtbar/ableitbar
- Informationen über einige Atomlagen
- Zu hohe Elektronenenergie kann Schädigung verursachen
- Epitaktischer Wachstumsprozess *in situ* überwachbar
 - Anordnung, Schärfe, Intensität der Reflexe
 - Hinweis auf Qualität / Rekonstruktion der Oberfläche

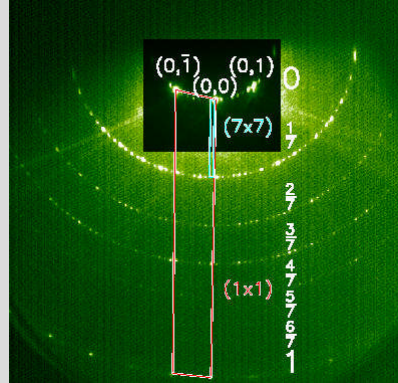
apl.Prof. Dr. D.J. As

LEED-Bild: Si(111)(7x7)



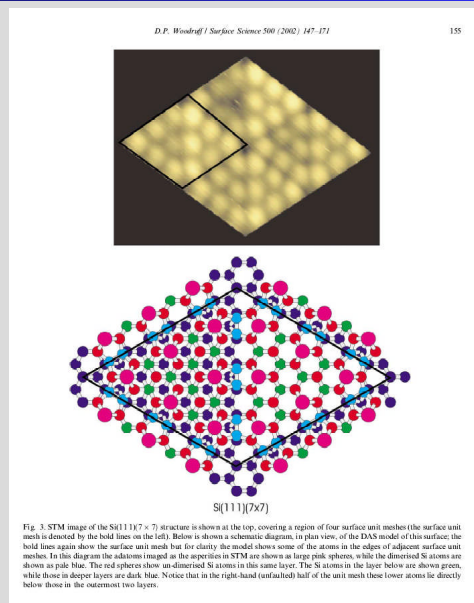
Im LEED-Bild befinden sich jeweils sechs Reflexe zwischen den starken, mit (0,1), (0,0) und (0,1) bezeichneten Reflexen ganzzahliger Ordnung

RHEED-Bild: Si(111)(7x7)



Analog befinden sich im RHEED-Bild sechs Laue-Ringe gebrochener Ordnung zwischen den Laue-Ringen nullter und erster Ordnung. Weiterhin werden sechs Reflexe zwischen den Reflexen ganzzahliger Ordnung auf dem nullten Laue-Ring abgebildet, die mit (0,1), (0,0) und (0,1) bezeichnet sind. (1x1)- und (7x7)-Einheitszellen sind eingezeichnet.

apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As