

Strukturcharakterisierung Gold-induzierter Germanium- und Siliziumoberflächenrekonstruktionen mit Raman-Spektroskopie

vorgelegt von
Dipl.-Ing.
Jochen Räthel
geb. in Halle an der Saale

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. M. Lehmann (TU Berlin)
Gutachter/ Bericht:	Prof. Dr. N. Esser (TU Berlin)
Gutachter/ Bericht:	Prof. Dr. J. Geurts (Universität Würzburg)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.06.2015

Berlin 2015

D 83

Gewidmet meiner Mutter

Christine Räthel

Kurzfassung

Atomare Ketten formiert durch Metallatome auf Halbleiteroberflächen sind dafür bekannt exotische elektronische Grundzustände wie zum Beispiel die Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeit oder Ladungsdichtewellen aufzuweisen. Dabei ist das detaillierte Verständnis der Ausbildung dieser Zustände stark von der Kenntnis der unterliegenden Strukturen abhängig. Diese Arbeit untersucht die atomare Struktur verschiedener reiner und Au-Atom-induzierter Rekonstruktionen auf Halbleiteroberflächen mithilfe der vibronischen Eigenschaften. Die vibronischen Eigenschaften werden analysiert mit Raman-Spektroskopie (RS) in Kombination mit theoretisch berechneten Phononeneigenvektoren und Phononeneigenwerten. Mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) werden die präparierten Oberflächenstrukturen überprüft.

Durch RS-Experimente an der $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -rekonstruierten $\text{Ge}(001)$ -Oberfläche wurden mehrere Oberflächenphononen in guter Übereinstimmung zu experimentellen und theoretischen Ergebnisse aus der Literatur nachgewiesen. Zusätzlich konnten Oberflächenphononen durch Experimente bei 45 K ermittelt werden, mit neuen nicht in der Literatur bekannter Moden. Die unterschiedlichen Oberflächenrekonstruktionen und den damit verbundenen atomaren Strukturen der $\text{Ge}(001)$ -Oberfläche sind gut verstanden und bekannt. Allerdings wird die atomare Struktur der $\text{Au}/\text{Ge}(001)$ -Oberflächenrekonstruktion kontrovers diskutiert, zusammen mit der exakten Au-Menge um die Nanodrähte auszubilden. Für die $\text{Au}/\text{Ge}(001)$ -Oberfläche konnten vier Oberflächenphononenmoden durch polarisationsabhängige RS-Experimente bei Raumtemperatur und 45 K, im Bereich von 25 bis 55 cm^{-1} bestimmt werden. Dieses Ergebnis könnte als wertvoller Beitrag bei der Strukturmodellierung verwendet werden.

Die $\text{Si}(111)$ -Oberfläche mit ihrer bekannten (7×7) -Rekonstruktion war ebenso von Interesse in dieser Arbeit. Mit polarisationsabhängigen RS-Experimenten bei 120 K konnten an der (7×7) -rekonstruierten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche acht Oberflächenphononen identifiziert werden. Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung zu theoretischen und experimentellen Ergebnissen aus der Literatur. Danach wurden zwei unterschiedliche Mengen von Au-Atomen auf die saubere $\text{Si}(111)$ -Oberfläche abgeschieden, um die $\text{Au}/\text{Si}(111)$ - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - und die $\text{Au}/\text{Si}(111)$ - (5×2) -Phase auszubilden. Durch RS-Experimente an diesen beiden Au-induzierten Oberflächenrekonstruktionen wurden sieben Oberflächenphononen für die $\text{Au}/\text{Si}(111)$ - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase und acht für $\text{Au}/\text{Si}(111)$ - (5×2) -Phase

ermittelt. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass vier Phononenmoden der beiden Phasen gleiche Frequenzen besitzen, aufgrund von ähnlichen Au-Atom-Adsorptionsstellen beider Strukturen. Diese experimentellen Ergebnisse können in Kombination mit theoretisch berechneten Phononenmoden verwendet werden, um die atomare Struktur der Au-indizierten Oberflächenrekonstruktionen nachzuweisen.

Gestufte Halbleiteroberflächen, wie zum Beispiel die Si(5 5 3)-Oberfläche, werden als Templates für das Ausbilden von Metallatom-induzierten 1-dimensionalen Nanostrukturen verwendet. Das Abscheiden von weniger als einer Monolage Au-Atome auf der Si(5 5 3)-Oberfläche führt zur Ausbildung von unterschiedlichen Arten von Ketten: einer Si-Honigwabenkette an den Stufenkanten und einer Doppel-Au-Kette auf den Terrassen. Es konnten durch die Charakterisierung der rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche mit polarisierter RS bei 45 K 27 Phononenmoden identifiziert werden. Diese zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu theoretisch bestimmten Phononeneigenwerten und Phononeneigenvektoren. Durch den Vergleich der gemessenen Raman-Spektren bei Raumtemperatur und 45 K konnte zusätzlich ein Strukturphasenübergang nachgewiesen werden.

Abstract

Atomic chains formed by metal atoms on semiconductor surfaces are known to exhibit exotic electronic ground states such as the Tomonaga-Luttinger liquids or charge-density-waves. Detailed understanding of the formation of such states strongly depends on the knowledge of the underlying structure. This thesis investigates the atomic structure of several clean and Au induced reconstructed semiconductor surfaces by means of vibrational properties. The vibrational properties are analyzed by polarized Raman-Spectroscopy (RS) and theoretical calculations of phonon eigenmodes and phonon eigenvalues. Low energy electron spectroscopy (LEED) was used for verifying the surface structures of the prepared samples.

RS experiments of the $p(2\times 1)/c(4\times 2)$ reconstructed Ge(001) surface showed several surface phonons in good agreement with experimental and theoretical results known from literature. Also, low temperature measurements at 45 K revealed several phonon modes for the low temperature $c(4\times 2)$ phase of the Ge(001) surface including new modes not measured before. The different surface reconstructions and related atomic structures of the clean Ge(001) surface are therefore well known and understood. However the atomic structure of the Au/Ge(001) surface is still controversially discussed, along with the exact amount of Au needed to form the nanowires. For the Au/Ge(001) surface, four phonon modes were determined by polarized RS at 45 K and at room temperature in the range of 25 to 55 cm^{-1} . These results could serve as useful input for structural modeling.

The Si(111) surface, with its well known (7×7) reconstruction, was also of interest in this thesis. Polarized RS experiments at 120 K revealed eight surface phonon modes for the (7×7) reconstruction on the Si(111) surface. These results showed good agreement with theoretical und experimental works known from literature. Two different amounts of Au were then deposited on the clean Si(111) surface to form the Au/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ and the Au/Si(111)- (5×2) phase. RS experiments on these two different Au induced surface reconstructions identified nine phonon modes for the Au/Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ phase and seven phonon modes for the Au/Si(111)- (5×2) phase. A comparison of these results showed that four phonon modes from both phases exhibited equal frequencies, due to similar adsorption sites of Au atoms on both structures. These experimental findings, in combination with theoretically calculated vibrational modes, could be used to verify the atomic structure of the Au induced surface reconstructions.

Vicinal semiconductor surfaces such as Si(553) are used as templates to form one-dimensional nanostructures by metal atom adsorption. Deposition of submonolayer of gold on the Si(553) surface forms two kinds of chains: a chain of Si honeycombs at the stepedge and a double Au chain on the terrace. The characterization of the Au/Si(553) surface with polarized RS at 45 K reveals 27 phonon modes. They show very good agreement with theoretically calculated phonon eigenvectors and eigenvalues. A structural phase transition was also identified by comparing Raman spectra measured at room temperature and at 45 K.

Im Rahmen dieser Promotion veröffentlichte Arbeiten

- [1] (Editor's Choice) J. Räthel, E. Speiser, N. Esser, U. Bass, S. Meyer, J. Schäfer, and J. Geurts, "*Surface phonons of Ge(0 0 1) and their correlation with the $p(2 \times 1)$ and $c(4 \times 2)$ reconstructions as shown by Raman spectroscopy*," Physical Review B **86**, 035312 (2012)
- [2] M. Liebhaber, U. Bass, P. Bayersdorfer, J. Geurts, E. Speiser, J. Räthel, A. Baumann, S. Chandola, and N. Esser, "*Surface phonons of the Si(1 1 1)-(7 $\times$ 7) reconstruction observed by Raman spectroscopy*," Physical Review B **89**, 045313 (2014)
- [3] M. Himmerlich, A. Eisenhardt, S. Shokhovets, S. Krischok, J. Räthel, E. Speiser, M. D. Neumann, A. Navarro-Quezada, and N. Esser, "*Confirmation of intrinsic electron gap states at nonpolar GaN(1 $\bar{1}$ 0 0) surfaces combining photoelectron and surface optical spectroscopy*," Applied Physics Letters **104**, 171602 (2014)

Ausgewählte Konferenzbeiträge

- [6] J. Räthel, E. Speiser, C. Cobet, K. Hinrichs, U. Bass, J. Geurts, and N. Esser, *Temperature dependence of optical and vibrational properties of self organized quasi 1-dimensional Au nanowires on Ge(0 0 1)*, Vortrag beim „E-MRS (European Materials Research Society) Fall Meeting 2011 Warsaw“ (September 2011)
- [7] J. Räthel, E. Speiser, S. Chandola, S. Meyer, J. Aulbach, L. Dudy, J. Schäfer, M. Liebhaber, U. Bass, J. Geurts, and N. Esser, *Vibrational properties of Au nanostructures on Si(1 1 1) and Ge(0 0 1)*, Vortrag auf der „The 14th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI)“ (Juli 2013)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
Abstract	vii
1 Einleitung	1
2 Theoretische und experimentelle Grundlagen	7
2.1 Oberflächenphononen	7
2.2 Elektronische Oberflächenbandstruktur	9
2.3 Theoretische Methoden zur Berechnung von Oberflächenphononen	10
2.3.1 Oberflächengesamtenergieberechnungen mit Dichtefunktionaltheorie	11
2.3.2 Theoretische Modelle zur Berechnungen von Phononenmoden	12
2.4 Experimenteller Aufbau	16
2.4.1 Quarzmikrowaage	17
2.5 Raman-Spektroskopie	18
2.5.1 Der Raman-Versuchsaufbau	21
2.5.2 Raman-Spektroskopie an Oberflächen	22
2.6 Niederenergetische Elektronenbeugung	23
2.6.1 Aufbau der LEED-Apparatur	24
3 Oberflächenrekonstruktionen auf Germanium (001)	27
3.1 Struktur der Ge(001)-Oberfläche	27
3.1.1 Oberflächensymmetrie und Raman-Tensoren	29
3.2 Präparation der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche	31
3.2.1 Charakterisierung der Ge(001)-Oberfläche mit LEED	32
3.3 Vibronische Eigenschaften der Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur	33
3.3.1 Anpassung der Differenzspektren von Ge(001)	35
3.3.2 Zuordnung der Phononenmoden	37
3.4 RS-Untersuchungen an gestuften Ge(001)-Oberflächen	43
3.5 Vibronische Eigenschaften der Ge(001)-Oberfläche bei 45 K	46
3.5.1 Zuordnung zu Oberflächenphononen der $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion	48

3.6	Temperaturabhängige RS-Untersuchungen der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche	50
3.6.1	Diskussion der temperaturabhängigen RS-Untersuchungen der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche	53
3.7	Goldinduzierte Oberflächenrekonstruktionen auf Germanium (001)	56
3.7.1	Stand der Literatur für die Au/Ge(001)-Oberfläche	56
3.7.2	Strukturmodelle der Au/Ge(001)-Oberfläche	58
3.7.3	Präparation der Au/Ge(001)-Oberfläche	61
3.7.4	Vibronische Eigenschaften der Au/Ge(001)-Rekonstruktion	62
3.7.5	Vibronische Eigenschaften der Au/Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion	68
4	Oberflächenrekonstruktionen auf flachem und gestuftem Silizium (111)	71
4.1	Die Si(111)-Oberfläche	71
4.1.1	Oberflächenformation und Stand der Literatur	71
4.1.2	Präparation der Si(111)-Oberfläche	74
4.1.3	Vibronische Eigenschaften der Si(111)-Oberfläche	75
4.2	Die Si(553)-Oberfläche	84
4.2.1	Präparation der Si(553)-Oberfläche	84
4.3	Gold-induzierte Nanostrukturen auf Si(111)	86
4.3.1	Präparation der Au-Nanostrukturen auf Si(111)	86
4.3.2	Strukturmodell der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion	87
4.3.3	Vibronische Eigenschaften der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion	89
4.3.4	Strukturmodelle der (5×2)-Rekonstruktion	92
4.3.5	Vibronische Eigenschaften der Au/Si(111)-(5×2)-Rekonstruktion	96
4.3.6	Vergleich der Au/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- und der Au/Si(111)-(5×2)-Phase	101
4.4	Gold-induzierte Nanodrähte auf der Si(553)-Oberfläche	102
4.4.1	Strukturmodelle der Au/Si(553)-Oberfläche	103
4.4.2	Präparation der Au-Nanostrukturen auf Si(553)	105
4.4.3	Vibronische Eigenschaften der Au/Si(553)-Rekonstruktion	106
4.4.4	Theoretisch berechnete Phononenmoden nach dem Krawiec-Modell	109
4.4.5	Strukturphasenübergang zwischen Raumtemperatur und 45 K	113
5	Zusammenfassung und Ausblick	117
	Anhang	123
A.1	Anpassung der Au/Ge(001)-RS-Daten	123
A.2	Anpassung der Si(111)-RS-Daten	126

A.3 Anpassung der Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-RS-Daten	127
A.4 Anpassung der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-RS-Daten	128
A.5 Anpassungsparameter der Au/Si(5 5 3)-RS-Daten	130
A.6 Phononenauslenkungsmuster der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche	131
Danksagung	151

Abkürzungsverzeichnis

1D	1-dimensional
2D	2-dimensional
3D	3-dimensional
AFM	Rasterkraftmikroskopie
ARPES	winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie
BZ	Brillouin-Zone
DAS	<i>dimer-adatom-stacking-fault</i> -Strukturmodell
DFT	Dichtefunktionaltheorie
GGA	generalisierte Gradientennäherung
HAS	Heliumatomstreuung
HREELS	hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie
LCT	Lokaler-Kopplungstransfer
LDA	Lokale-Dichtenäherung
LEED	niederenergetische Elektronenbeugung
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MD	Molekulardynamik
ML	Monolagen
RAS	Reflektionsanisotropiespektroskopie
RS	Raman-Spektroskopie
SBZ	Oberflächen-Brillouin-Zone

Abkürzungsverzeichnis

STM	Rastertunnelmikroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung

Abbildungsverzeichnis

2.1	Brillouinzoneprojektion und berechnete Phononendispersion der Ge(001)-p(2×1)-Oberflächenrekonstruktion	8
2.2	Oberflächendimer und berechnete elektronische Bandstruktur der Ge(001)-p(2×1)-Oberflächenrekonstruktion	9
2.3	Schematischer Aufbau der Ultrahochvakuumkammer.	16
2.4	Schematische Darstellung des Raman-Streuprozesses.	18
2.5	Raman-Versuchsaufbau an der UHV-Kammer.	21
2.6	Schematische Darstellung und Spektrum der Raman-Streuung an einer Halbleiteroberfläche.	22
2.7	Schematischer Aufbau der LEED-Apparatur und die Konstruktion der Ewald-Kugel.	24
3.1	Rekonstruktionen und Brillouinzone der Ge(001)-Oberfläche	28
3.2	LEED-Aufnahme der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche	33
3.3	Raman-Spektren der p(2×1)/c(4×2)-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur	34
3.4	Anpassung der Differenzspektren aus p(2×1)/c(4×2)-rekonstruierter und oxidierte Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur	36
3.5	Phononendispersion und Phononenauslenkungsmuster der p(2×1)-Rekonstruktion	38
3.6	Raman-Spektren der p(2×1)/c(4×2)-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur mit unterschiedlicher Eingangspolarisation	44
3.7	Raman-Spektren der c(4×2)-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche bei Tieftemperatur mit unterschiedlicher Eingangspolarisation	47
3.8	Raman-Spektren der temperaturabhängigen Untersuchungen der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche, Eingangspolarisation parallel zu den Stufenkanten	51
3.9	Raman-Spektren der temperaturabhängigen Untersuchungen der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche, Eingangspolarisation senkrecht zu den Stufenkanten	52
3.10	Temperaturabhängigkeit des S ₁ -, S ₂ -, S ₄ -, und S ₆ -Oberflächenphonons	54

3.11	Temperaturabhängigkeit des S_1 -, S_2 -, S_4 -, und S_5 -Oberflächenphonons . . .	55
3.12	Schematisches Phasendiagramm zur Präparation von Au-induzierten Nano- drähten auf der Ge(001)-Oberfläche	57
3.13	Oberflächenstrukturmodelle der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche .	59
3.14	LEED-Aufnahmen einer rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche	62
3.15	Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche bei Raumtem- peratur, aufgenommen mit verschiedenen Anregungsenergien	63
3.16	Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche bei 45 K, Ein- gangspolarisation parallel zu den Stufenkanten	65
3.17	Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche bei 45 K, Ein- gangspolarisation senkrecht zu den Stufenkanten	66
3.18	Raman-Spektren der Au/Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion bei Raum- temperatur	69
4.1	Oberflächenstruktur und Symmetrie der rekonstruierten Si(111)-(7×7)-Ober- fläche	72
4.2	LEED-Aufnahme der rekonstruierten Si(111)-(7×7)-Oberfläche	75
4.3	Raman-Spektren der rekonstruierten Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei 120 K . .	76
4.4	Raman-Spektren der rekonstruierten Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei Raum- temperatur	78
4.5	Phononenauslenkungsmuster der Si(111)-(7×7)-Oberfläche	81
4.6	Struktur der rekonstruierten Si(553)-Oberfläche	84
4.7	LEED-Aufnahme der rekonstruierten Si(553)-Oberfläche	85
4.8	Phasendiagramm zur Präparation von Au-Nanostrukturen auf Si(111) . . .	86
4.9	Oberflächenstruktur der rekonstruierten Au/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase	87
4.10	LEED-Aufnahme der rekonstruierten Au/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberflä- che	89
4.11	Raman-Spektrum der Au/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-rekonstruierten Oberflä- che bei Raumtemperatur	90
4.12	Oberflächenstruktur der rekonstruierten Au/Si(111)-(5×2)-Phase (Erwin- Modell)	92
4.13	Oberflächenstruktur der rekonstruierten Au/Si(111)-(5×2)-Phase (Kwon- Modell)	94
4.14	LEED-Aufnahme der rekonstruierten Au/Si(111)-(5×2)-Oberfläche	95
4.15	Raman-Spektren der Au/Si(111)-(5×2)-rekonstruierten Oberfläche bei Raum- temperatur, Eingangspolarisation senkrecht zu den Ketten	97
4.16	Raman-Spektren der Au/Si(111)-(5×2)-rekonstruierten Oberfläche bei Raum- temperatur, Eingangspolarisation parallel zu den Ketten	98

4.17	Adsorptionsstellen auf der Si(1 1 1)-Oberfläche	101
4.18	Oberflächenstrukturmodelle der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche	104
4.19	LEED-Aufnahmen einer rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche	106
4.20	Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche bei 45 K	107
4.21	Anpassung der Differenzspektren aus rekonstruierter Au/Si(5 5 3)- und oxidiert er Si(5 5 3)-Oberfläche bei 45 K	108
4.22	Phononenauslenkungsmuster der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche berechnet aus dem Krawiec-Modell	110
4.23	Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche bei Raumtem- peratur im Vergleich zu 45 K	114
A.1	Anpassung der Differenzspektren aus rekonstruierter Au/Ge(0 0 1)- und oxid-freier Ge(0 0 1)-Oberfläche bei 45 K, Eingangspolarisation parallel zu den Stufenkanten	124
A.2	Anpassung der Differenzspektren aus rekonstruierter Au/Ge(0 0 1)- und oxid-freier Ge(0 0 1)-Oberfläche bei 45 K, Eingangspolarisation senkrecht zu den Stufenkanten	125
A.3	Anpassung der Differenzspektren aus (7×7)-rekonstruierter Si(1 1 1)- und oxidiert Si(1 1 1)-Oberfläche bei 120 K	126
A.4	Anpassung der Differenzspektren aus Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-rekon- struierter und oxidiert Si(1 1 1)-Oberfläche bei Raumtemperatur	127
A.5	Anpassung der Differenzspektren aus Au/Si(1 1 1)-(5×2)-rekonstruierter und oxidiert Si(1 1 1)-Oberfläche bei Raumtemperatur, Eingangspolarisa- tion senkrecht zu den Ketten	128
A.6	Anpassung der Differenzspektren aus Au/Si(1 1 1)-(5×2)-rekonstruierter und oxidiert Si(1 1 1)-Oberfläche bei Raumtemperatur, Eingangspolarisa- tion parallel zu den Ketten	129
A.7	Phononenauslenkungsmuster der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche berechnet aus dem Krawiec-Modell (I)	131
A.8	Phononenauslenkungsmuster der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche berechnet aus dem Krawiec Modell (II)	132

Tabellenverzeichnis

3.1	Auflistung der identifizierten Ge(001)-Oberflächenphononen bei Raumtemperatur	37
3.2	Vergleich der experimentellen und theoretischen ermittelten Ge(001)-Oberflächenphononen bei Raumtemperatur	39
3.3	Auflistung der identifizierten Ge(001)-Oberflächenphononen bei 45 K . . .	46
3.4	Auflistung der identifizierten Au/Ge(001)-Oberflächenphononen bei 45 K .	67
4.1	Auflistung der identifizierten Si(111)-(7×7)-Oberflächenphononen bei 120 K	77
4.2	Vergleich der theoretischen und experimentellen ermittelten Si(111)-Oberflächenphononen bei 120 K	81
4.3	Auflistung der identifizierten Au/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberflächenphononen bei Raumtemperatur	91
4.4	Auflistung der identifizierten Au/Si(111)-(5×2)-Oberflächenphononen bei Raumtemperatur	99
4.5	Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Au/Si(553)-Oberflächenphononen bei 45 K	111
A.1	Auflistung der identifizierten Au/Ge(001)-Oberflächenphononen bei 45 K	123
A.2	Auflistung der 27 identifizierten Au/Si(553)-Oberflächenphononen bei 45 K	130

1 Einleitung

Die ständige Weiterentwicklung elektronischer Bauelemente, speziell einhergehend mit deren Verkleinerung, verlangt nach der Erforschung und Charakterisierung von Systemen, deren physikalische und elektronische Eigenschaften durch eine Einschränkung der Dimensionalität beeinflusst sind. Einen einfachen und vielversprechenden Zugang zu diesen Eigenschaften liefern niederdimensionale Modellsysteme auf Halbleiteroberflächen, da die Präparation und Charakterisierung durch etablierte Oberflächenmethoden durchführbar ist. Diese Modellsysteme zeichnen sich durch selbstorganisierende Nanostrukturen aus, welche bei der gezielten und gesteuerten Metallatomadsorption auf atomar reinen Halbleiteroberflächen entstehen. Dabei kann es zur Ausbildung von Strukturen auf der atomaren Skala kommen. Der Einfluss von kleinsten Änderungen in der atomaren Struktur auf die elektronischen Eigenschaften des Systems können an diesen Modellsystemen untersucht werden. Ein zusätzliches Einsatzgebiet dieser atomarstrukturierten Oberflächen ist die selektive Anbindung von Molekülen [1, 2], um die Oberfläche zu funktionalisieren oder die elektronischen Eigenschaften der Moleküle zu manipulieren. Die Anordnung der Moleküle in bestimmten Orientierungen kann eine Voraussetzung sein, um elektronische Baugruppen aus Molekülen zu erstellen. Moleküle mit einem starken Dipolmoment können eine 1-dimensionale (1D) Reihe formen, durch geordnete Adsorption [3]. Zusätzlich können die elektronischen Eigenschaften der atomar strukturierten Oberfläche einen Einfluss auf die Anbindung der Moleküle besitzen [4].

Als Substrat werden für eine Vielzahl der Modellsysteme die Elementhalbleiter Silizium und Germanium verwendet. Die Substratoberfläche für die Präparation der Nanostrukturen kann dabei unterschiedliche Orientierungen aufweisen, zum Beispiel (001) und (111) sowie die (553) und (557) mit einem starkem Verkippungswinkel. Durch eine Fehlorientierung der Oberflächen bilden sich verschieden große bzw. breite Terrassen und Stufenkantenorientierungen aus, welche die Eigenschaften der Oberfläche bestimmen. Bevorzugte Orientierungen der Nanostrukturen auf den Terrassen sind die Folge, welche unterschiedliche Monodomänenstrukturen bedingen. Unterschiedliche Metallatome werden bei der Bedampfung dieser Substratoberflächen verwendet, wie zum Beispiel Au [5, 6], Pb [7], Pt [8] und In [9]. Zusätzlich ist es vereinzelt möglich die selbstorganisierten Systeme durch eine Bedampfung mit Alkalimetallen mit Elektronen zu dotieren [10].

Die Vielzahl der möglichen Modellsysteme ermöglicht die Charakterisierung von neuar-

tigen elektronischen Eigenschaften, welche aufgrund der niedrigen Dimensionalität von atomaren Strukturen an Grenzflächen bzw. Oberfläche auftreten. In niedrigdimensionalen Systemen bestimmen die Wechselwirkungen der Teilchen, im Gegensatz zu makroskopischen Systemen, stärker deren Eigenschaften. Ein Beispiel für einen Zustand eines korreliertes Elektronensystem im 1D ist die von Tomonaga und Luttinger beschriebene Elektronenflüssigkeit [11, 12], welche stark von der üblichen Beschreibung der Fermi-Flüssigkeit abweicht. Die Luttinger-Flüssigkeit zeichnet sich dadurch aus, dass sich bei einer kollektiven Anregung des Systems in einer Dimension Ladung und Spin voneinander entkoppelt mit unterschiedlicher Gruppengeschwindigkeit in der Kette bewegen können, diese Quasiteilchen werden als Holon und Spinon bezeichnet [13]. Zwei Systeme an denen die Luttinger-Flüssigkeit experimentell nachgewiesen wurde sind Bechgaard-Salze wie $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [14] und Au induzierte Nanodrähte auf Ge(0 0 1) [15]. Ein weiterer Effekt in einer Dimension ist die Peierls-Instabilität, welche zu einer Umwandlung eines metallischen System mit einem freien Elektron pro Atom beim Abkühlen unter eine kritische Temperatur in ein isolierendes System führt [16, 17]. Der Energiegewinn durch das Ausbilden einer Energielücke und der damit verbundenen Entstehung eines halbleitenden Systems ist größer als der Energieeintrag zum Ausbilden der doppelten Periodizität. Theoretisch ist dieser Effekt nur stabil für 1D Systeme, konnte aber für 1D Systeme mit einer vorhandenen Kopplung zum Substrat nachgewiesen werden und ist somit nicht mehr vollständig 1D. Beispiele für die Ausbildung eines Peierls-Überganges sind In-Nanodrähte auf Si(1 1 1) [9] und Pb auf Si(5 5 7) [7]. Ein weiteres erst kürzlich theoretisch beschriebenes Verhalten ist die Ausbildung von intrinsischem Magnetismus durch eine antiferromagnetische Spin-Ordnung welcher bei selbstorganisierten Au-Nanodrähten auf der Si(5 5 3)- und Si(5 5 7)-Oberfläche entsteht [5].

Der wichtigste Punkt bei der Charakterisierung dieser Modellsysteme ist die Bestimmung der atomaren Struktur, da alle Eigenschaften des Systems von deren Struktur abhängig sind und auf diese zurückzuführen sind. Die genaue Analyse und Interpretation von experimentell ermittelten elektronischen Eigenschaften ist weitestgehend nur durch Vergleich mit den theoretisch bestimmten elektronischen Eigenschaften aus den exakten Strukturmodellen dieser atomaren Nanostrukturen möglich. Dabei ist die Bestimmung der atomaren Struktur die Schlüsselstelle zur Verknüpfung zwischen Experiment und Theorie und ist gleichzeitig selbst ein Zusammenspiel aus unterschiedlichen experimentellen und theoretischen Methoden. Die experimentellen Methoden unterteilen sich in Methoden mit direktem Zugang zu Struktureigenschaften, wie zum Beispiel der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED), der Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Röntgenbeugung (XRD), der Rasterkraftmikroskopie (AFM) sowie in Methoden mit indirektem Zugang, wie der Raman-Spektroskopie (RS), der Reflektionsanisotropiespektroskopie (RAS), der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie (ARPES), der hochauflösenden Elektronenenergieverlust-

spektroskopie (HREELS) und der Heliumatomstreuung (HAS). Theoretische Berechnungen von Bandstrukturen, dielektrischen Funktionen, Phononeneigenvektoren, Phononeneigenwerten und Phononendispersionen ausgehend von einem Strukturmodell liefern in Verbindung mit den experimentellen Methoden, mit einem indirekten Zugang zur Struktur wichtige Resultate bei der Strukturcharakterisierung.

Ein Beispiel für das Analysieren und Weiterentwickeln der Strukturmodelle durch theoretische und experimentelle Resultate hin zur tatsächlichen atomaren Struktur, zeigt das am besten bekannte Modellsystem von In-Nanodrähten auf der Si(1 1 1)-Oberfläche. Erste Ideen für die Struktur konnten durch RHEED- und STM-Experimente gesammelt werden [9]. Der Durchbruch in der Strukturcharakterisierung gelang durch RAS-Messungen sowie Infrarotspektroskopie in Kombination mit der Berechnung der Bandstruktur mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) und den daraus folgenden theoretischen RAS-Spektren für die metallische und halbleitende Phase [18]. Durch dieses Vorgehen konnte die Hexagon-Anordnung der In-Atome bei Tieftemperaturen favorisiert werden. Der Nachweis der beiden Strukturmodelle für die Raumtemperatur- und Tieftemperaturphase wurde durch die Bestimmung von Schwingungsenergien mittels polarisationsabhängiger RS erbracht, in Kombination mit theoretisch bestimmten Phononeneigenwerten und Phononeneigenvektoren der Hexagon-Struktur [19, 20]. RS besitzt eine hohe Genauigkeit bei der Analyse von sehr kleinen Strukturänderungen, wie zum Beispiel bei Phasenübergängen ausgelöst durch eine Peierls-Instabilität.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Analyse und Charakterisierung der Struktureigenschaften unterschiedlicher Modellsysteme mit experimentellen Resultaten über die vibronischen Eigenschaften, identifiziert durch polarisationsabhängige RS, zu unterstützen. Dabei steht bei der Probenpräparation die genaue Kenntnis über abgeschiedene Menge und Fluss der Au-Atome auf die saubere Halbleiteroberfläche im Vordergrund. Diese wird erreicht durch die Implementierung einer Quarzmikrowaage in den Versuchsaufbau und der damit verbundenen Kalibrierung der Effusionszellen. Bei der nachfolgenden polarisationsabhängigen RS an den präparierten Oberflächen erfordern Signalintensitäten nahe der Nachweisgrenze spezielle experimentelle Voraussetzungen. Die anisotropen Nanostrukturen müssen unabhängig von der Polarisation des einfallenden Laserlichts und vom polarisationsempfindlichen Gitter des Analysespektrometers ausgerichtet werden können. Die polarisationsunabhängige Ausrichtung der Probenoberfläche wird durch eine zusätzliche Rotation um die Oberflächennormale der Probe im Manipulator gewährleistet. Dies führt zu einer Ausrichtung der anisotropen Nanodrahtstrukturen bezüglich der Striche auf den Gittern des Spektrometers. Für die resonante Anregung bei der RS werden verschiedene Laser verwendet, welche ein breites Spektrum an Anregungsenergien ermöglichen. Die Charakterisierung der Modellsysteme im Grundzustand ist essentiell, die Kühlung der Proben auf 45 K wird durch einen geschlossenen He-Kryostaten realisiert. Zusätzlich ermöglicht eine

Heizung in Kombination mit der Kühlung die Untersuchung von Phasenübergängen, um die möglichen mit dem Phasenübergang einhergehenden minimalen Strukturänderungen mit RS zu analysieren. Die aus den RS-Experimenten identifizierten polarisationsabhängigen Schwingungsenergien werden verglichen mit theoretisch berechneten Werten für die jeweiligen Strukturmodelle der Systeme, um die atomare Strukturen zu identifizieren. Die Untersuchungen der Nanostrukturen durch ein LEED-Experiment gewährleistet eine vergleichbare Probenqualität zu anderen Gruppen und zwischen unterschiedlichen Präparationen.

Diese Dissertation ist unterteilt in fünf Kapitel, beginnend mit der Einleitung in Kapitel 1. Das 2. Kapitel dieser Arbeit behandelt die theoretischen und experimentellen Grundlagen, startend mit einer Erläuterung über Oberflächenphononen, gefolgt von der Beschreibung theoretischer Methoden zur Bestimmung der Oberflächenstruktur mit unterschiedlichen Ansätzen sowie zur Bestimmung von Phononeneigenwerten und Phononeneigenvektoren. Danach wird der experimentelle Aufbau für die Ultrahochvakuumkammer, für die hier präsentierten Untersuchungen vorgestellt und die verwendeten Untersuchungsmethoden LEED und RS beschrieben.

Im 3. Kapitel steht die experimentelle Untersuchung der Ge(001)-Oberfläche im Mittelpunkt. Diese wird zunächst frei von Adsorbaten und mit einer $p(2 \times 1)/c(2 \times 4)$ rekonstruierten Oberfläche charakterisiert. Dabei werden Raman-Spektren analysiert, welche bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Bereich von 45 bis 350 K gemessen wurden. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit den durch Au-Adsorption und selbstorganisierten Wachstum entstehenden Nanodrähten auf der Ge(001)-Oberfläche. Zunächst wird die in der Literatur geführte Diskussion der unterschiedlichen Strukturmodelle des Au-/Ge(001)-Systems zusammengefasst, bevor die mit polarisationsabhängiger RS erzielten experimentellen Ergebnisse bei 45 K und Raumtemperatur präsentiert werden. Zusätzlich wird gezeigt, dass durch einen kleinen Verkipfungswinkel von 3° in $[110]$ -Richtung der Ge-Substrate eine rekonstruierte Au/Ge(001)-Oberfläche präpariert werden kann, die ein Domänenungleichgewicht aufweist.

Das 4. Kapitel präsentiert die Untersuchungen der rekonstruierten Si(111)- und Si(553)-Oberfläche sowie die Au-induzierten Rekonstruktionen auf diesen Oberflächen. Am Anfang wird die (7×7) -Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche anhand der mit RS ermittelten Schwingungsenergien bei 120 K und den theoretischen Berechnungen für diese aus der Literatur charakterisiert. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit Au-induzierten Nanostrukturen auf der Si(111)- und Si(553)-Oberfläche. Zuerst wird durch eine unterschiedliche Bedeckung der Si(111)-Oberfläche mit Au, die Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - und (5×2) -Phase realisiert. Diese beiden Au/Si(111)-Phasen werden mit RS bei Raumtemperatur untersucht und diese Ergebnisse miteinander verglichen. Der letzte Teil dieses Kapitels analysiert die experimentellen mit RS erzielten Ergebnisse für Schwingungsenergien der

rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche bei 45 K und Raumtemperatur hinsichtlich einer Zuordnung zu einem Strukturmodell und eines Strukturphasenübergangs, mit der Unterstützung von theoretisch berechneten Phononeneigenvektoren und Phononeneigenwerten. Diese theoretischen Rechnungen sind mittels DFT und der Frozen-Phonon-Methode eigens als Vergleich für diese experimentellen Ergebnisse angefertigt worden.

Am Ende wird diese Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick gegeben, der sich mit möglichen nachfolgenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen befasst. Im Anhang sind weitere Ergebnisse dieser Arbeit aufgetragen, welche bestimmte Aspekte der Dissertation unterstützen oder vervollständigen.

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird zuerst auf die Oberflächenphononen und die elektronische Bandstruktur der Oberfläche sowie deren Eigenschaften eingegangen. Folgend werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der theoretischen Bestimmung von Oberflächenphononen, mit denen die erzielten experimentellen Ergebnisse interpretiert und diskutiert werden, zusammengefasst. Abschließend werden die experimentellen Untersuchungsmethoden RS sowie LEED erläutert, welche zur Charakterisierung der präparierten Oberflächen verwendet werden.

2.1 Oberflächenphononen

Oberflächenphononen repräsentieren die Vibrationsmoden einer periodisch geordneten Oberfläche mit Translationssymmetrie. Im Allgemeinen ist zu erwarten, dass Oberflächen ein vibronisches Spektrum aufweisen, welches sich von dem des Volumenkristalls unterscheidet, aufgrund der freien Bindungen an der Oberfläche und der damit einhergehenden veränderten Struktur sowie den stark veränderten Bindungsgeometrien in den oberflächennahen Schichten. Die Unterschiede in den vibronischen Eigenschaften sind dabei empfindlich von der detaillierten atomaren Struktur abhängig, die in den wenigen Schichten der Oberfläche vorliegt [21].

Das Aufheben der Translationsinvarianz des Volumenkristalls an Ober- oder Grenzfläche führt im Allgemeinen zur Entstehung von Oberflächenphononen. Die Oberflächenphononen sind an der Oberfläche lokalisiert und klingen exponentiell im Volumenkristall ab. Im Gegensatz zu Volumenkristallphononen mit 3-dimensionaler-Dispersion $\omega(\vec{q})$, abhängig von der Frequenz ω oder der Energie $\hbar\omega$ als Funktion des Impulses $\vec{q}$, sind Oberflächenphononen nicht vom Impuls senkrecht zur Oberfläche $\vec{q}_\perp$, abhängig. Die Oberflächenphononmoden können eindeutig mit der Dispersionsrelation $\omega(\vec{q}_\parallel)$ identifiziert werden, falls diese in den Bereichen ohne Volumenkristallbänder erscheinen. Dennoch ist es möglich Oberflächenphononmoden, welche in der Dispersionsrelation von Volumenkristallphononen überlagert sind, experimentell nachzuweisen. Die projizierten Volumenkristallbänder von Volumenkristallphononen sind in Abb. 2.1 b als grau schraffierter Bereich dargestellt. Für

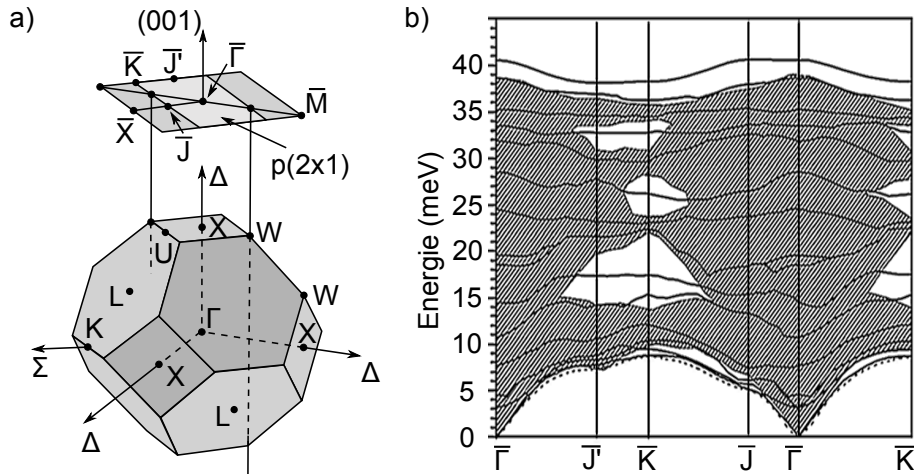


Abbildung 2.1: Brillouin-Zonenprojektion und berechnete Phononendispersion der Ge(001)- $p(2 \times 1)$ -Oberflächenrekonstruktion. a) zeigt die Projektion der Volumenkristall BZ (dunkles grau) auf die SBZ für einen kubischen Volumenkristall. Die SBZ der $p(2 \times 1)$ -Oberfläche (helles Grau) ist in der SBZ der rekonstruierten (001)-Oberfläche eingezeichnet. In b) stellen die durchgezogenen Linien die Phononendispersionskurven der Oberflächenrekonstruktion dar, berechnet mit dem adiabatischen Bindungsladungs-Modell von Tütüncü *et al.* [22], entnommen aus Ref. [23]. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die projizierte Phononendispersion des Festkörperkristalls.

den Fall des Volumenkristalls, existieren drei akustische Phononenbänder und $3(N - 1)$ optische Phononenbänder, wobei N die Anzahl der Atome in der primitiven Einheitszelle des Volumenkristalls ist. Entlang der Hochsymmetrierichtungen im Volumenkristall, wie zum Beispiel die $\langle 100 \rangle$ (Δ in Abb. 2.1 a) oder $\langle 111 \rangle$ im kubischen Kristall, werden die Phononen entweder als transversal oder longitudinal klassifiziert, abhängig von ihrer Auslenkung senkrecht oder parallel zum 3-dimensionalen (3D) Wellenvektor.

Bei der Betrachtung der Oberflächenphononenmoden in der Dispersionsrelation abhängig von der Oberflächen-Brillouin-Zone (SBZ) muss zusätzlich die Volumenkristallphononendispersion der Brillouin-Zone (BZ) auf die Oberflächenphononendispersion der SBZ projiziert werden. Wie der 3D reziproke Raum auf das 2-dimensionale (2D) reziproke Gitter abbildet, ist in Abb. 2.1 a für eine nicht rekonstruierte (001)-Oberfläche eines kubischen Volumenkristalls gezeigt. Die Volumenkristallrichtung Δ eines kubischen Kristalls, welche den Γ - und den X -Punkt verbindet, wird auf einen einzigen Punkt, den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der SBZ projiziert. Ein Hochsymmetriepunkt der SBZ ist gekennzeichnet durch einen Querstrich über dem Buchstaben.

Die experimentelle Bestimmung der Oberflächenphononendispersionsrelation wird mit den oberflächensensitiven Methoden HAS oder HREELS durchgeführt. Es wird ein auf die

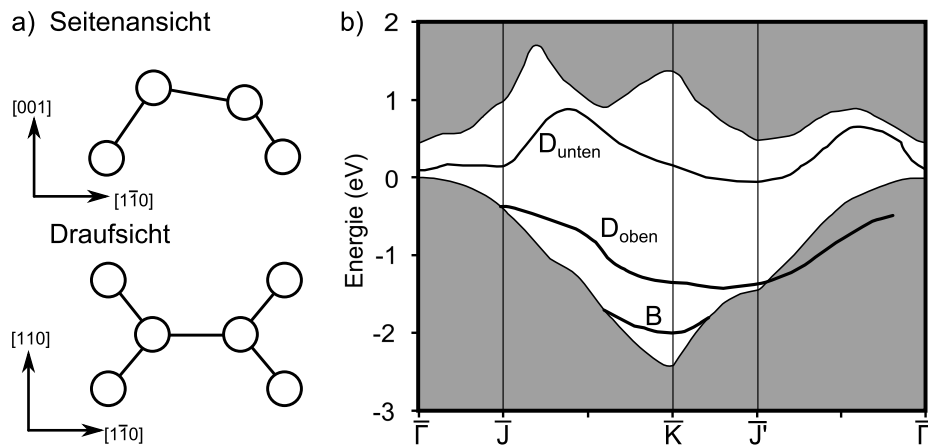


Abbildung 2.2: Oberflächenendimer und berechnete elektronische Bandstruktur der Ge(001)-p(2×1)-Oberflächenrekonstruktion. a) zeigt ein Oberflächenendimer der p(2×1)-Rekonstruktion der Ge(001)-Oberfläche. b) zeigt die elektronische Bandstruktur der Ge(001)-Oberfläche berechnet von Tütüncü *et al.* nach Ref. [22]. Der graue Bereich kennzeichnet die projizierte elektronische Bandstruktur des Festkörperkristalls und die schwarzen Linien kennzeichnen die elektronischen Oberflächenbänder.

Oberfläche gerichteter monochromatischer Elektron- oder He-Atomstrahl von der Oberfläche gestreut. Durch Flugzeitmessungen als Funktion des Rückstreuwinkels bei HAS, kann die Oberflächenphononendispersion bestimmt werden [24]. HREELS auf der anderen Seite ist selektiv für die Untersuchung von polaren und optisch aktiven Oberflächenphononen [25].

Das nach Lord Rayleigh benannte Oberflächenphonon ist die Rayleigh-Welle. Diese an der Oberfläche lokalisierte Mode wurde 1885 vorhergesagt, als eine elastische Welle erzeugt von Beben entlang der Oberfläche [26]. Dessen Frequenz liegt unterhalb der Frequenz der akustischen Volumenkristallmode der selben Atomspezies.

2.2 Elektronische Oberflächenbandstruktur

Die elektronische Oberflächenbandstruktur unterscheidet sich im Allgemeinen stark von der elektronischen Bandstruktur des Volumenkristalls. Die Zweidimensionalität der Oberfläche und die damit einhergehende veränderte atomare Struktur sowie chemischen Bindungen resultieren in einer Umverteilung der elektronischen Ladungen und einer veränderten Bandstruktur [27]. Die atomare Struktur einer geordneten Oberfläche zeichnet sich durch ihre Periodizität aus und besitzt Translationssymmetrie. Die Ausbildung von elektronischen Zuständen in der Oberfläche kann nicht vernachlässigt werden, wenn diese energetisch in der fundamentalen Bandlücke des Volumenkristalls auftreten und sich somit von den

Volumenzuständen unterscheiden. Diese Oberflächenzustände können nicht resonant an Volumenzustände koppeln und deren räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit nimmt exponentiell in Richtung Volumenkristall ab [27].

Abb. 2.2 a zeigt die Dimere, welche sich auf der Ge(001)-Oberfläche ausbilden und die $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion bilden. In Abb. 2.2 b ist ein Ausschnitt der elektronische Bandstruktur der $p(2 \times 1)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche dargestellt, berechnet von Tütüncü *et al.* [22]. Dabei markiert der graue Bereich die Projektion der elektronischen Bänder und weiß die projizierte fundamentale Bandlücke der BZ des Volumenkristalls auf die SBZ der $p(2 \times 1)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche (siehe Abb. 2.1). Das Band D_{unten} wird dem unterem Dimeratom zugeordnet und ist der niedrigste unbesetzte Zustand der $p(2 \times 1)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche, wobei D_{oben} dem oberen Dimeratom zugeordnet wird und der höchste besetzte Zustand ist [22]. Das unterste Oberflächenband (B) entsteht durch eine Umverteilung der Ladungen in der zweiten und dritten Ge-Schicht und dem damit verbundenen Ausbilden von lokalisierten Oberflächenzuständen.

2.3 Theoretische Methoden zur Berechnung von Oberflächenphononen

Die Berechnung der Schwingungseigenschaften einer Oberfläche ist ein aufwändiger Prozess, welcher in drei Schritte aufgeteilt werden kann. Im ersten Schritt (i) werden ein oder mehrere Oberflächenstrukturmodelle mit Hilfe von experimentellen Methoden bestimmt, welche einen direkten Zugang zur Struktur der Oberfläche auf der atomaren Skala besitzen. Mikroskopie mit atomarer Auflösung (STM oder AFM) zum Beispiel liefert Informationen über die Oberflächenmorphologie, mit Elektronenbeugung (LEED, RHEED) ist die Oberflächenperiodizität zugänglich und mit Massenspektrometrie und Ionenstreu-spektroskopie (ISS) die Stöchiometrie der Oberflächenterminierung.

Im nächsten Schritt (ii) werden die vorgeschlagenen Oberflächenstrukturmodelle mit Computersimulationen auf Stabilität überprüft. Dabei werden die Oberflächenenergien der unterschiedlichen Modelle mit atomistischen, parameterfreien Methoden (typischerweise im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie) berechnet und miteinander verglichen.

Der letzte Schritt (iii) besteht darin, die Schwingungseigenschaften der energetisch stabilen Oberflächenmodelle zu berechnen. Dies kann mit verschiedenen Rechenverfahren erfolgen, welche die Schwingungsfrequenzen (Phononeneigenwerte) und die Auslenkungsmuster (Phononeneigenvektoren) liefern. Anhand deren Frequenzen und Symmetrien können die Phononenmoden mit dem Experiment verglichen werden. Im folgenden Abschnitt werden die oben genannten Schritte (ii) und (iii) kurz erläutert. Hierbei wird zunächst auf die Grundzüge der DFT eingegangen. Anschließend werden einige Methoden zur numeri-

schen Berechnung von Phononenmoden in Festkörpern eingeführt. Das meist verbreitete von diesen Verfahren, namentlich die Frozen-Phonon-Methode, welche ebenfalls durch unsere Projektpartner aus Paderborn für die vorliegenden Arbeitsergebnisse lieferte, wird etwas ausführlicher vorgestellt.

2.3.1 Oberflächengesamtenergieberechnungen mit Dichtefunktionaltheorie

Die Berechnung eines Festkörpers entspricht einem hoch komplexen Vielteilchenproblem und stellt somit eine beträchtliche rechentechnische Herausforderung dar [28]. Eine Reduzierung der Komplexität des Systems kann erzielt werden, indem im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [29] das Elektronensystem von den Kernen entkoppelt betrachtet wird [30]. Die Berechnung des Elektronensystems in der Born-Oppenheimer-Näherung ist jedoch weiterhin komplex, da die elektronische Wechselwirkung keine Separation der Gleichungen in N_e Einelektronen-Gleichungen zulässt. Verantwortlich dafür ist der Term in der Vielteilchen-Schrödingergleichung, welcher die Kopplung aller Elektronen miteinander beschreibt [28].

Ein sehr erfolgreicher Ansatz zur Behandlung des Problems ist die DFT. Die Formulierung der DFT nahm 1964 seinen Anfang durch die Veröffentlichung der Hohenberg-Kohn-Theoreme. Ziel war es die Grundzustandsenergie eines Vielelektronensystems als Funktional der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ bestimmen zu können. Das Funktional der Gesamtenergie lautet:

$$E_e[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle}_{F[\rho]} + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}. \quad (2.1)$$

Das elektronische Potential wird durch ein universelles Funktional der Elektronendichte $F[\rho]$ ausgedrückt [31]. Dieses ist unabhängig vom betrachteten Elektronensystem sowie dem externen Potential und ist unbekannt. Der Kohn-Sham-Formalismus wurde 1965 veröffentlicht und ist ein praktikabler Algorithmus zur Berechnung der elektronischen Grundzustandsenergie des Vielelektronensystems, welche durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme formuliert wurde [31].

Im Rahmen der Lokale-Dichtenäherung (LDA) wird der Austausch-Korrelations-Term mit dem bekannten Austausch- und Korrelations-Term des homogenen Elektronengases angenähert [32, 33]. Somit hängt der Term nur von der elektronischen Ladung im betrachteten Punkt ab (lokale Näherung). Bei stark inhomogener Verteilung der Elektronen ist die LDA-Näherung nicht ausreichend gut. Eine Verbesserung des Modells ist möglich, indem die Abhängigkeit des Austausch-Korrelations-Terms von der Ladung im betrachteten Punkt und ihres Gradienten betrachtet wird (generalisierte Gradientennäherung, GGA) [34]. Eine weitere Näherung des Austausch-Korrelations-Terms wird mit der Pseudo-Potential-Methode durchgeführt. In der praktischen Realisierung der DFT werden atomare

Orbitale als Überlagerung von ebenen Wellen, Gausschen Orbitalen oder anderen Funktionen (Basisfunktionen) dargestellt. Die Elektronen des Vielteilchensystems werden in zwei Gruppen unterteilt. Den kernnahen Elektronen, die stark gebunden sind, und keinen maßgeblichen Beitrag zur chemischen Bindung liefern, sowie den Bindungselektronen, welche in Metallen und Halbleitern den Valenzelektronen entsprechen. In vielen Fällen vereinfacht sich der Rechenaufwand, da die inneren Elektronen mit dem Kern zusammen als effektives Potential beschrieben werden können (Pseudopotentiale) [35].

2.3.2 Theoretische Modelle zur Berechnungen von Phononenmoden

Aus den ermittelten Strukturen der Grundzustandsenergie durch DFT-Rechnungen werden im nächsten Schritt die Phononenmoden, Auslenkungsmuster und Symmetrien mit unterschiedlichen theoretischen Modellen berechnet. Hierfür existieren eine Vielzahl von unterschiedlichen Methoden, für die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse werden im Folgenden kurz die Berechnungsmethoden beschrieben.

Frozen-Phonon-Methode

Die Frozen-Phonon-Methode ist ein direktes Verfahren zur Berechnung der Phononeneigenwerte (Frequenzen) und Phononeneigenvektoren (Auslenkungsmuster) eines gegebenen Systems am Γ -Punkt, d.h. im Zentrum der Brillouin-Zone [28]. Das Verfahren basiert darauf, die sogenannte Kraftkonstantenmatrix des Systems direkt aus der Veränderung der Gesamtenergie des Systems unter Verschiebung der Ionenrümpfe in der Elementarzelle zu errechnen. Die Kraftkonstantenmatrix wird im Rahmen der harmonischen Näherung berechnet, sodass die Methode die Schwingungseigenschaften eines Systems im Grenzfall tiefer Temperaturen voraussagt. In der harmonischen Näherung wird das Potential, in welchem sich die Ionenrümpfe in einem Kristallgitter bewegen, in einer Taylorreihe um die Gleichgewichtsposition in Potenzen der Auslenkung entwickelt. Dabei werden nur die Terme bis zur zweiten Ordnung betrachtet.

Die Elementarzelle eines Systems (wie die Primitivzelle eines Volumenkristalls oder die Oberflächeneinheit zelle), welche N Atomrümpfe enthält wird betrachtet. Die Gleichgewichtsposition des Atoms b wird mit $\vec{R}^{b0}$ bezeichnet, während eine Auslenkung aus dieser Position mit $\vec{u}^b = \vec{R}^{b0} - \vec{R}^b$ angegeben wird. Folglich kann das interatomare Potential $V(\{\vec{u}^b\})$ zu:

$$V(\{\vec{u}^b\}) = \underbrace{V(\{\vec{R}^{b0}\})}_{:=0} + \sum_{b,\alpha} \underbrace{\frac{\partial V}{\partial u_\alpha^b}}_{=0} \bigg|_{\vec{R}_\alpha^{b0}} \cdot u_\alpha^b + \frac{1}{2} \sum_{b,\alpha} \sum_{b',\beta} \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha^b \partial u_\beta^{b'}}}_{\Phi_{\alpha\beta}^{bb'}} \bigg|_{\vec{R}_\alpha^{b0}, \vec{R}_\beta^{b'0}} \cdot u_\alpha^b u_\beta^{b'} + \dots \quad (2.2)$$

entwickelt werden. Der erste Term entspricht einem konstanten Beitrag im Potential und kann gleich Null gesetzt werden. Die erste Ableitung des Potentials nach der Auslenkung u_α^b ist die Kraftwirkung auf das Atom b in Richtung α und beträgt am Ort der Ruhelage des Atoms 0. Der Faktor $\Phi_{\alpha\beta}^{bb'}$ entspricht der Kraftkonstantenmatrix und beschreibt die Kraftwirkung Φ_α^b auf das Atom b in Richtung α , falls das Atom b' in Richtung β ausgelenkt wird, nach der allgemeinen, newtonschen Bewegungsgleichung:

$$F_\alpha^b = m_b \ddot{u}_\alpha^b = - \sum_{b',\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{bb'} u_\beta^{b'}. \quad (2.3)$$

Die Masse des b-ten Atoms wird mit m_b angegeben. Wird für die zeitabhängige Auslenkung ein harmonischer Ansatz der Form:

$$u_\beta^{b'} = U_\beta^{b'} \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.4)$$

gewählt, kann die Bewegungsgleichung folgendermaßen geschrieben werden:

$$m_b \omega^2 U_\alpha^b = \sum_{b',\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{bb'} U_\beta^{b'}. \quad (2.5)$$

Dies entspricht einer verallgemeinerten Eigenwertgleichung mit Eigenwerten ω^2 , welche umgeschrieben werden kann wie folgt:

$$\sum_{b',\beta} \left(\Phi_{\alpha\beta}^{bb'} - \omega^2 m_b \delta_{\alpha,\beta} \delta_{b,b'} \right) U_\beta^{b'} = 0. \quad (2.6)$$

Die Lösung dieser Gleichung liefert 3N Eigenwerte ω^2 , welche gerade den vibrationellen Schwingungseigenmoden des Kristalls entsprechen. Die zugehörigen Eigenvektoren $\vec{U}^b$ geben hierbei die Richtung der Auslenkung des b-ten Atoms in der jeweiligen Mode an. Da im Ansatz Gl. (2.4) der reziproke Wellenvektor $\vec{q}$ nicht explizit berücksichtigt wurde, entsprechen die Eigenwerte ω^2 den Phononenfrequenzen lediglich am Γ -Punkt, d.h. dem Zentrum der Brillouin-Zone des Kristalls mit $\vec{q} = 0$. Bei bekannter Massenmatrix $m_b \delta_{\alpha,\beta} \delta_{b,b'}$ erfordert die Berechnung der Phononenfrequenzen eines Kristalls, nach Gl. (2.6), lediglich genaue Kenntnis über die Kraftkonstantenmatrix $\Phi_{\alpha\beta}^{bb'}$. Mit der Frozen-Phonon-Methode können die Einträge der Matrix laut Gl. (2.3) berechnet werden. Wird ein Atom b' einer relaxierten Kristallstruktur entlang einer Richtung β ausgelenkt, entspricht F_α^b der Kraftwirkung

auf das Atom b in Richtung α nach:

$$\begin{aligned} F_{\alpha}^b &= \Phi_{\alpha\beta}^{bb'} u_{\beta}^{b'} \\ \Leftrightarrow \Phi_{\alpha\beta}^{bb'} &= \frac{F_{\alpha}^b}{u_{\beta}^{b'}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die Kraftwirkung F_{α}^b wird als Gradient der Gesamtenergie (siehe Gl. (2.1)) nach dem Hellmann-Feynman Theorem bestimmt. Dadurch ist der zugehörige Wert in der Kraftkonstantenmatrix bei vorgegebenem Betrag der Auslenkung $u_{\beta}^{b'}$ bekannt. Hierfür ist es erforderlich, die Grundzustandsdichte des Systems unter Auslenkung des Atoms nach dem Kohn-Sham-Formalismus zu berechnen. Durch Auslenkung sämtlicher Atome der Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen können somit alle Einträge der Kraftkonstantenmatrix bestimmt werden [28].

Adiabatisches Bindungsladung-Modell

Das adiabatische Bindungsladung-Modell (englisch: *adiabtic bond-charge model*) wurde von Weber [36] für die Untersuchung von Phononen in Halbleitern mit Diamantstruktur unter Verwendung von Pseudopotentialen entwickelt. Das Modell basiert auf einer Darstellung der Valenzelektronenladungsdichte mithilfe von masselosen Punktladungen, welchen gestattet ist, sich adiabatisch mit der ionischen Verschiebung zu bewegen. Diese Ladungen sind bei unpolaren Volumenkristallen mittig zwischen Nachbaratomen angeordnet, da die Valenzladungsdichte ein starkes Maximum in der Mitte der Bindung zeigt. Bei polaren Materialien hingegen sind die Punktladungen leicht in Richtung der stärker elektronegativen Atomspezies verschoben [22]. Die Wechselwirkungen, die dieses Modell berücksichtigt, sind die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zwischen allen Teilchen, eine kurzreichweitige Zentrumwechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn und eine Bindungskrümmungwechselwirkung, die den Winkel zwischen Punkt-Bindungs-Ladung und Ion beinhaltet [37].

Für die Berechnung der Phononen wird ein Ausschnitt aus dem Kristall verwendet (Slab), bei dem die Positionen der Atome der oberen drei Schichten mit dem Bindungsladungs-Modell bestimmt werden. Die fünf unteren Schichten entsprechen dem Volumenkristall. Insgesamt befinden sich in der Schicht 16 Atomlagen Ge und 8 Schichten Vakuum, keine der beiden Seiten ist mit Wasserstoff passiviert. Aus diesem Schicht-Modell werden die für jede Wechselwirkung stehenden Kraft-Konstanten-Matrix ermittelt und die Eigenlösungen daraus bestimmt [37].

Lokaler-Kopplungstransfer

Bei der Methode des Lokalen-Kopplungstransfers (LCT) (englisch: *local-coupling transfer*) zur Berechnung von Phononendispersionskurven wird die LDA-DFT-Methode verwendet, um die Grundzustandsstruktur zu ermitteln [38, 39]. Es wird dabei ein Ansatz mit Pseudopotentialen mit einem konstanten Betrag für den Austausch-Korrelations-Beitrag gewählt. Die Dynamikmatrix wird konstruiert durch das Übernehmen von Kopplungskonstanten anderer Strukturen [38]. In diesem Fall wurde die Kopplungskonstanten der Ge(001)-(2×1)-Rekonstruktion auch für die Matrizen der Oberflächen höherer Ordnung verwendet, der p(2×2)- und c(2×4)-Rekonstruktion. Die strukturellen Unterschiede zwischen den Oberflächenrekonstruktionen verlangt die Übersetzung der Kraftkonstanten auf die neue Struktur in Hinsicht auf Richtung und Abstand. Diese Methode basiert hauptsächlich auf Struktur- und Symmetrieüberlegungen und ist für Si- und Ge-Oberflächen zulässig, da bei Elementhalbleitern hauptsächlich die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung die Vibrationseigenschaften bestimmt [39].

Molekulardynamik

Die nicht *ab initio* Methode der Molekulardynamik (MD) ist eine Computersimulation und wurde für große Vielteilchensysteme entwickelt, um die dynamischen Eigenschaften der Systeme numerisch zu lösen, in den meisten Fällen anhand der Trajektorien der einzelnen Atome [40]. Dabei interagieren die Atome für einen bestimmten Zeitausschnitt (wenige Pikosekunden), um eine Sicht auf die Bewegung zu erhalten.

Zu Beginn der Simulation wird eine geeignete Zelle für die Struktur erstellt, mit allen Positionen der Atome, sowie die Zeitperiode der Bewegung gewählt. Danach startet der iterative Teil der Simulation mit alternierenden Berechnungen, indem die berechneten Kräfte und die sich daraus ergebenden Bewegungsgleichungen für einen Zeitschritt berechnet werden. Zwischen den Alternationen werden verschiedene Zwischenberechnungen durchgeführt, zum Voraussagen und Korrigieren der Simulation. Dabei werden viele Parameter zur Kontrolle berechnet, z. B. Druck und Temperatur. Diese Simulation kann beliebig kompliziert und umfangreich sein.

Eine spezielle Methode der MD mit der die Energiespektren für einzelne Atome oder in Bezug auf Nachbaratome berechnet werden, ist die Fiktive-Car-Parrinello-Lagrange-Methode [41]. Um die Beständigkeit bei der Simulation mit fiktiven Freiheitsgraden bezogen auf die elektronischen Wellenfunktionen zu erlangen, ist eine wohldefinierte Bandlücke ein entscheidender Parameter. Um die Thermozustände, welche die Temperatur des Ionensystems und des elektronischen Systems fixieren zu umgehen, wird durch die Integration einer kleinen fiktiven Masse und einem sehr kleinen Zeitschritt die Energievermischung zwischen dem Ionensystem und dem elektronischen System vernachlässigbar [41, 42].

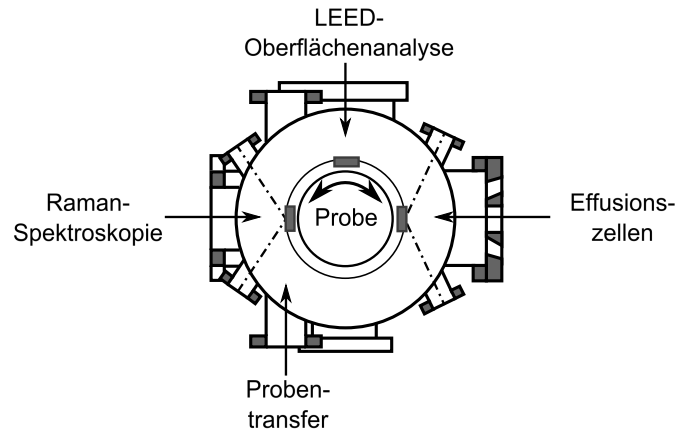


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau der Ultrahochvakuumkammer. Die Probenpositionen für RS- und LEED-Experimente, die Position für das Wachstum der Nanostrukturen sowie der Zugang über die Schleusenkammer sind gezeigt. Die Probe ist auf dem Manipulator in die jeweiligen Positionen bewegbar.

2.4 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchung von Oberflächenrekonstruktionen und Nanostrukturen mit einer sehr hohen Reaktivität mit Restgasatomen müssen zwingend in einer UHV-Kammer unter inerten Bedingungen stattfinden, damit die präparierten Oberflächen über einen langen Zeitraum stabil und restgasatomfrei sind. Die hohe Reaktivität entsteht teilweise durch ungesättigte Bindungen dieser Oberflächen. In Abb. 2.3 ist schematisch die UHV-Kammer dargestellt, in welcher die Präparation der rekonstruierten Halbleiteroberflächen stattfindet. Die unterschiedlichen Probenpositionen für das Aufdampfen von Au, die Untersuchungen mit LEED und RS sowie dem Zugang der Proben über die Schleusenkammer sind gezeigt.

Der Basisdruck der UHV-Kammer liegt bei 1×10^{-10} mbar. Die Probenheizung ist durch eine Filamentheizung direkt hinter dem Probenhalter und über das Direktstromheizverfahren, bei dem ein genügend hoher Strom durch die Probe geleitet wird, realisiert. Die Deposition der Au-Atome wird mittels MBE aus einer Knudsen-Zelle durchgeführt. Die Bestimmung und Kalibrierung der Abscheideraten für die Bedampfung der Halbleiteroberfläche mit Au-Atomen gewährleistet eine Quarzmikrowaage. Für die Kontrolle der Präparation kommt die oberflächensensitive LEED-Analyse zum Einsatz. Diese Standardmethode dient dem Vergleich von Oberflächenpräparation zwischen den experimentellen Aufbauten verschiedener wissenschaftlicher Gruppen, um die gleiche Probenqualität gewährleisten zu können. Die Schwingungseigenschaften der rekonstruierten Oberflächen werden mit RS untersucht.

Ein Kryostat mit einem geschlossenen Heliumkreislauf, welcher thermisch mit der Probenaufnahme des Manipulators verbunden ist, ermöglicht ein Abkühlen der Proben auf bis

zu 45 K. Für die Charakterisierung von Systemen im Grundzustand sind Tieftemperaturexperimente essentiell. In Verbindung mit der Filamentheizung ist es möglich die Temperatur der Probe im Bereich von 45 bis 800 K einzustellen. Das stufenlose Einstellen von Proben-temperaturen ermöglicht den Nachweis und die Charakterisierung von Phasenübergängen, durch temperaturabhängige Experimente im Bereich des Phasenüberganges.

2.4.1 Quarzmikrowaage

Die Depositionsratenbestimmung bei der Präparation von Au-Nanostrukturen auf Halbleiteroberflächen ist, bei einer Au-Bedeckung im Bereich von Submonolagen bis wenige Monolagen (ML), essentiell [43]. Für die Präparation der Au-Nanostrukturen auf Halbleiteroberflächen muss bereits während der Präparation die exakte Menge Au aufgebracht werden. Die Bestimmung der Depositionsrate bzw. -menge wird mit einer Quarzmikrowaage durchgeführt. Das Prinzip der Schichtdickenmessung mit Hilfe einer Quarzmikrowaage zur Bestimmung von Abscheideraten wurde von Sauerbrey [44] entwickelt. Dabei ist die relative Änderung der Eigenfrequenz des Quarzes mit der relativen Schichtdickenänderung über folgende Gleichung verknüpft [43]:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m_Q}{\rho_Q F d} = -\frac{\Delta m}{\rho_Q F d}. \quad (2.8)$$

Für dünne Schichten gilt die Annahme, dass das Aufbringen einer homogenen Schicht mit der Dicke Δd der Fremdmasse Δm auf den Quarz mit der Dichte ρ_Q , der Dicke d und der Fläche F die gleiche Frequenzänderung Δf verursacht, wie eine Quarzschicht mit der gleichen Masse Δm_Q . Bei der Bestimmung von Schichtdicken oder Flussraten, ist die Frequenzänderung pro Atomlage durch die Frequenzkonstante N , die Dichte des Quarzes ρ_Q , die Avogadro-Zahl N_A , die substratspezifische Oberflächenatomdichte κ und die molare Masse M des abgeschiedenen Materials gegeben durch:

$$\frac{\Delta f}{\Delta d_{ML}} = -\frac{f^2 \kappa M}{N_A \rho_Q N}. \quad (2.9)$$

Mit der Bestimmung der Flussrate kann die Bedampfungszeit ermittelt werden. Dazu wird der Schwingquarz an die Stelle der Probe während der Bedampfung platziert und die Veränderung der Frequenz computergestützt aufgezeichnet und ausgewertet. Befindet sich die Bedampfungszelle in ihrem thermischen Gleichgewicht kann die Flussrate als konstant angenommen werden.

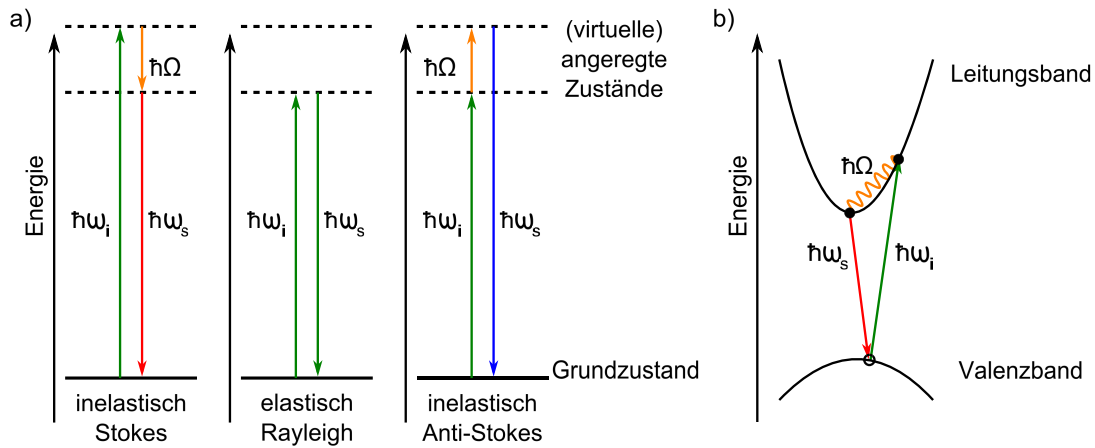


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Raman-Streuprozesses. In a) Energieniveaudagramm für die inelastische Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuung mit Hilfe von virtuellen Zuständen, sowie die elastische Rayleigh-Streuung. b) zeigt die Raman-Streuung im Festkörper, welche durch die Bildung eines Elektron-Loch-Paares stattfindet [45].

2.5 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt wurde 1928 unabhängig von Raman und Krishnan [46, 47] an Flüssigkeiten sowie von Landsberg und Mandelstam [48] an Kristallen beobachtet. Beide Gruppen zeigten, dass es neben der bekannten elastischen Streuung (Rayleigh-Streuung) auch zum Auftreten von inelastischer Streuung kommt. Der indische Physiker C.V. Raman erhielt 1930 für die Entdeckung des Raman-Effektes den Nobelpreis.

Bei der RS handelt es sich um eine optische Spektroskopiemethode zur Analyse des inelastisch gestreuten Lichtes an Gasen, Flüssigkeiten, Festkörpern und Molekülen. Der inelastische Raman-Streuprozess, welcher der RS zugrunde liegt, erzeugt (Stokes) oder vernichtet (Anti-Stokes) elementare Anregungen. Diese elementaren Anregungen, auch Quasiteilchen genannt, sind im Festkörper, z. B. kollektive Gitterschwingungen (Phononen) oder Ladungsdichteschwingungen (Plasmonen).

Bei diesem inelastischen Streuprozess wechselwirkt das einfallende Licht mit dem Medium und es kann eine Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand in ein virtuelles Energieniveau stattfinden, wie in Abb. 2.4 a dargestellt. Aus diesem Zustand relaxiert das Medium im nächsten Schritt nicht direkt in den Grundzustand, sondern in einen angeregten Schwingungszustand und erzeugt ein Phonon (Stokes). Bei der Anti-Stokes-Streuung verläuft der Prozess aus einem angeregten Zustand über ein virtuelles Niveau in den Grundzustand, siehe Abb. 2.4 a.

Der Raman-Streuprozess kann auf drei Arten veranschaulicht werden [21]: (i) in einer halbklassischen Weise, hervorgerufen durch die periodische Modulation der elektrischen

Suszeptibilität (Polarisierbarkeitstheorie), (ii) in einem quantenmechanischem Bild der Suszeptibilität, bei der Oszillatorstärken oder Übergangsenergien verknüpft mit elektronischen Interbandübergängen durch die Gitterdeformation in einer quasistatischen Weise modifiziert werden, oder (iii) mit einem Störungsansatz, der die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zusätzlich zur Elektron-Photon-Wechselwirkung der einfallenden und gestreuten Felder beinhaltet [49].

Im Speziellen sind bei der Raman-Streuung im Festkörper besonders die elektronischen Zustände zu berücksichtigen, gezeigt in Abb. 2.4 b. Bei diesem Zwei-Band-Streuprozess erfolgt die Anregung eines Elektrons aus einem gefüllten Valenzband in ein leeres Leitungsband und es entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Im darauffolgenden Schritt findet die Erzeugung eines Phonons statt, bevor das Elektron zurück ins Valenzband relaxiert. Hieraus leitet sich ab, dass die Bandstruktur des Festkörper einen entscheidenden Einfluss auf den Streuprozess besitzt.

Im Gegensatz zum Rayleigh-gestreuten Licht, ist die Frequenz des gestreuten Lichtes beim Raman-Streuprozess gegenüber der Frequenz des eingestrahnten Lichtes verändert [43]. Bei diesem Raman-Streuprozess gelten sowohl die Energieerhaltung:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega, \quad (2.10)$$

als auch die Quasiimpulserhaltung:

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{q}. \quad (2.11)$$

Dabei unterscheidet sich die Energie $\hbar\omega_i$ des eingestrahnten Lichtes von der Energie $\hbar\omega_s$ des gestreuten Lichtes um die Energie $\hbar\omega_p$ des erzeugten oder vernichteten Phonons [50]. Aus der Quasiimpulserhaltung lässt sich darüber hinaus ableiten, dass an der Raman-Streuung erster Ordnung nur Phononen am Γ -Punkt der BZ teilnehmen, aufgrund der um Größenordnungen größeren reziproken Gittervektoren im Verhältnis zum Betrag der Differenz des eingestrahnten und gestreuten Lichtes. Der Zugang zu Streuprozessen in der gesamten BZ wird durch Raman-Streuung höherer Ordnung, an der mehrere Phononen beteiligt sind, ermöglicht. Dabei muss der Quasigesamtimpuls $\sum \hbar\vec{q}$ der beteiligten Phononen im Bereich der Differenz der Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Lichtes liegen.

Mit Hilfe von polarisationsabhängiger RS ist nicht nur der Zugang zur Energie der Phononen möglich, sondern auch zur Symmetrie der Schwingungen. Folgende Gleichung beschreibt den proportionalen Zusammenhang zwischen der Intensität des gestreuten Lichtes I_s und dem Raman-Tensor $\tilde{R}$ multipliziert mit der Polarisation des einfallenden $\vec{e}_i$ und gestreuten $\vec{e}_s$ Lichtes [50]:

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot \tilde{R} \cdot \vec{e}_s|^2. \quad (2.12)$$

Die Raman-Aktivität der einzelnen Schwingungen liegt vor, wenn sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit durch die Atomauslenkung ändert. Auch lassen sich aus den Raman-Tensoren Informationen zur Symmetrie des Kristalls oder der Schwingungsmoden ableiten. Ein einfaches Beispiel sind die Raman-Tensoren für Phononen des kubischen Kristalls (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) [45, 50, 51]:

$$\begin{aligned} A_1 &= \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{pmatrix}, E = \begin{pmatrix} b & & \\ & b & \\ & & -2b \end{pmatrix}, E = \sqrt{3} \begin{pmatrix} b & & \\ & -b & \\ & & b \end{pmatrix}, \\ T_{2g}(x) &= \begin{pmatrix} & & \\ & d & \\ & & d \end{pmatrix}, T_{2g}(y) = \begin{pmatrix} & & d \\ & d & \\ d & & \end{pmatrix} \text{ und } T_{2g}(z) = \begin{pmatrix} & & \\ d & & \\ & d & \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Durch Einsetzen der Raman-Tensoren aus Gl. (2.13) in Gl. (2.12) ergeben sich die folgenden Polarisationskonfigurationen: Für die A_1 - und die E -Symmetrie ist das einfallende und gestreute Licht parallel polarisiert und für die T_{2g} -Symmetrie senkrecht zueinander polarisiert. Die T_{2g} -Tensoren sind für kubisches Silizium und Germanium die Komponenten der entarteten longitudinal-transversal optischen Mode am Γ -Punkt [51].

Die hieraus resultierenden Auswahlregeln werden üblicherweise in Form der Porto-Notation angegeben [45, 50]:

$$\vec{k}_i (\vec{e}_i, \vec{e}_s) \vec{k}_s, \quad (2.14)$$

mit den Wellenvektoren des einfallenden $\vec{k}_i$ und gestreuten $\vec{k}_s$ Lichtes sowie den Polarisationsrichtungen der elektrischen Felder $\vec{e}_i$ und $\vec{e}_s$. Im Probensystem ist die Orientierung der Vektoren angegeben durch x, y und z. In der Rückstreugeometrie sind die Wellenvektoren $\vec{k}$ des einfallenden und gestreuten Lichts antiparallel.

Mit der resonanten Raman-Streuung ist es möglich die Signalintensität der Phononenmoden stark zu erhöhen [52]. Dies lässt sich erreichen in dem die virtuellen Zustände, also keine Eigenzustände des Systems (Abb. 2.4 a), ersetzt werden durch einen realen Zustand (Abb. 2.4 b). Die Energie des einfallenden Lichtes (einfallende Resonanz) wird so gewählt, dass sie nahe der Energie eines elektronischen (realen) Überganges liegt, analog gilt die Resonanzbedingung auch für das gestreute Licht. Die resonante Raman-Spektroskopie besitzt eine hohe Bedeutung bei der Analyse von Oberflächen, da dadurch die Intensität der Oberflächenphononenmoden in Relation zum dominanten Beitrag der Volumenkristallphononen erhöht werden kann [53].

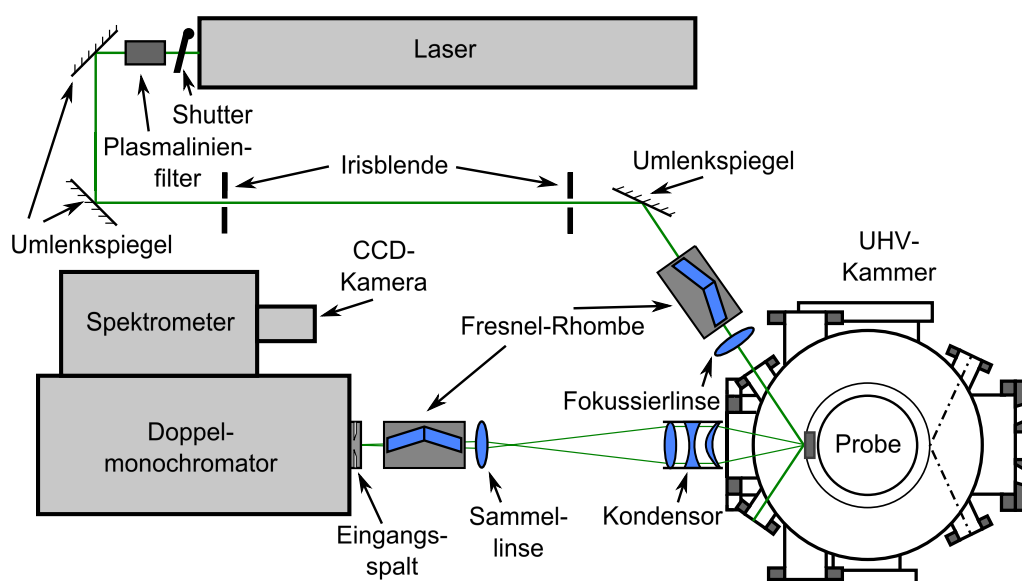


Abbildung 2.5: Raman-Versuchsaufbau an der UHV-Kammer. Das monochromatische und linear polarisierte Laserlicht wird auf die Probe in der UHV-Kammer unter einem Winkel von 60° mit einer Linse fokussiert. Das Streulicht wird von einem Kondensor gesammelt und nach einer Sammellinse auf den Eingangsspalt des Vormonochromators abgebildet. Danach gelangt das gestreute Licht nach dem Spektrometer auf den Detektor, hier eine CCD Kamera.

2.5.1 Der Raman-Versuchsaufbau

Der Raman-Versuchsaufbau ist in Abb. 2.5 gezeigt. Verschiedene Laser liefern monochromatisches und linear polarisiertes Licht zur Anregung der Ramanstreuung. Um den Vorteil der resonanten Anregung nutzen zu können stehen fünf Laser zur Verfügung, die eine Vielzahl von Anregungsenergien bereitstellen: zwei Gas-Laser, Ar^+ und Kr^+ , sowie drei verschiedene DPSS-Laser (Dioden gepumpte Festkörper-Laser). Mit diesen Lasern wird ein Spektrum von 1.8 bis 3.5 eV oder 676 bis 350 nm punktuell abgedeckt.

Das Laserlicht wird unter einem Winkel von circa 60° bezogen auf die Probenoberfläche auf die Selbige fokussiert. Das gestreute Licht gelangt danach senkrecht zur Probenoberfläche, gesammelt von einem Kondensor über eine abbildende Sammellinse auf den Eingangsspalt des Doppelvormonochromators. Dieser wird im subtraktiven Modus betrieben und sorgt so für eine Unterdrückung des elastischen Streulichts. Danach folgt das Spektrometer mit einer Kamera mit CCD-Sensor (*charge coupled device* - ladungsgekoppeltes Bauteil). Mit zwei Fresnel-Rhomben, einer vor der Probe und einer nach der Probe, ist es möglich die Polarisation des Lichtes unabhängig von der Photonenenergie zu drehen und bestimmte Polarisationskonfigurationen einzustellen. Die Gitter erfüllen somit die Funktion eines Polarisationsfilters.

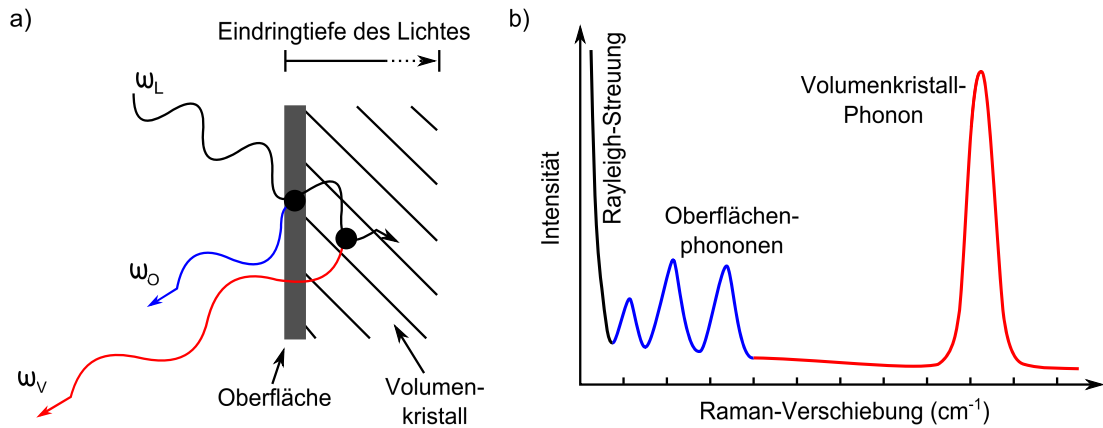


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung und Spektrum der Raman-Streuung an einer Halbleiteroberfläche. a) zeigt die schematische Darstellung der Lichtstreuung an einer Halbleiteroberfläche, aufgrund der hohen Eindringtiefe des Lichtes in den Volumenkristall im Gegensatz zur Dicke der Oberfläche, überwiegt die Intensität der Raman-Streuung vom Volumenkristall [54]. In b) ist das dazugehörige schematische Spektrum abgebildet, neben dem Rayleigh-gestreuten Licht, sind im niederenergetischen Bereich Oberflächenphononen und im Hochenergiebereich ein Volumenkristallphonon dargestellt.

2.5.2 Raman-Spektroskopie an Oberflächen

Für oberflächensensitive RS sind zwei Faktoren von besonderer Bedeutung: Die Unterdrückung von Streulicht sowie Resonanzbedingungen bei der Anregung. Die Unterdrückung von Streulicht wird beeinflusst durch den Aufbau des Raman-Spektrometers, die Qualität des Strahlprofils des Lasers, die Rauigkeit der Probenoberfläche sowie die Strahlgeometrie und die Streulichtfilter. Für die resonante RS ist die Auswahl der Anregungsenergie des Lasers bedeutend, diese wird entweder auf die Bandstruktur der Oberfläche oder auf die Bandstruktur des Volumenkristalls angepasst. Diese Beiden unterscheiden sich für gewöhnlich und somit wird durch die Wahl der Anregungsenergie das System in Resonanz mit elektronischen Interbandübergängen der Oberflächenbandstruktur gebracht [21, 54].

In Abb. 2.6 ist schematisch die Lichtstreuung an einer Halbleiteroberfläche und dem darunter liegenden Volumenkristall gezeigt. Das eingestrahlte Licht ω_L besitzt eine hohe Eindringtiefe in den Volumenkristall von mehreren Hundert Angström, abhängig von der Absorption des Volumenkristalls bei der jeweiligen Laserenergie. Das gestreute Licht von der Probe setzt sich zusammen aus einem kleinen Anteil von Streulicht der Oberfläche ω_O und einem größeren Anteil vom Volumenkristall ω_V . Der geringe Volumenstreuquerschnitt des Oberflächenbereiches lässt sich durch die oben beschriebenen Resonanzbedingungen vergrößern und die Intensität der Oberflächenmoden wird erhöht [51]. Das dazugehörige

schematische Spektrum ist in Abb. 2.6 b mit dem nicht Raman-verschobenen Rayleigh-Streulichtbeitrag gezeigt. Dominant ist die Phononenmode aus dem Volumenkristall, mit einer sehr hohen Intensität. Die Oberflächenphononen sind hier beispielhaft bei niedriger Energie mit einer sehr viel kleineren Intensität angezeichnet.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der RS an anisotropen Oberflächen ist die Ausrichtung der anisotropen Oberfläche bezogen auf den elektrischen Feldvektor des einfallenden Laserlichts. Diese Möglichkeit der Ausrichtung konnte durch eine Modifikation der Probenaufnahme des Manipulators im UHV erzielt werden. Hierzu wurde eine Probenaufnahme realisiert, welche eine Rotation der Probe um die Achse der Probenoberflächennormalen ermöglicht. Die Auswahlregeln bei der RS können durch die Rotation der Probenoberfläche und einer Fresnel-Rhombe zwischen Probe und Monochromator immer bei der maximalen Reflektivität der Strichgitter durchgeführt werden.

2.6 Niederenergetische Elektronenbeugung

Die niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) ist eine weit verbreitete Methode zur Charakterisierung von Kristalloberflächen in Bezug auf die Ordnung, Formierung und die Periodizität [55]. Die typische Energie der Elektronen, welche auf die Kristalloberfläche beschleunigt werden, beträgt 10 bis 200 eV. Die daraus resultierende de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen liegt mit wenigen Angström im Bereich der Atomabstände des Festkörpers. Aus diesem Grund werden die Elektronen am Kristallgitter gebeugt. Zusätzlich beträgt die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen, in diesem für LEED-Experimente verwendeten Energiebereich, für den Großteil der Elemente wenige Angström, dies entspricht 1 bis 5 Atomlagen [56].

Nach der Laue-Bedingung ist bei geringer Eindringtiefe konstruktive Interferenz zwischen reflektierten und gebeugten Elektronenstrahlen gegeben, wenn für den parallelen Anteil der Wellenvektoren des einfallenden Elektronenstrahls $\vec{k}_i$ und des gebeugten Strahls $\vec{k}_s$ sowie für einen der ganzzahligen Indizes h, k, l bezüglich der Basisvektoren $\vec{g}_j$ des Kristallgitters definierten Gittervektor $\vec{G}$ gilt [57, 58]:

$$\vec{k}_{s,||} - \vec{k}_{i,||} = \Delta\vec{K}_{||} = \vec{G}_{hkl,||} \quad (2.15)$$

Der anschauliche Zugang zu dieser Bedingung ist die Ewald-Konstruktion, dargestellt in Abb. 2.7 a. Der Radius der Ewald-Kugel beträgt $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s|$ für elastische Streuung und kann durch eine Änderung der Elektronenenergie variiert werden. Da keine Periodizität senkrecht zur Oberfläche vorliegt ($|\vec{a}_3| \rightarrow \infty$), wird der Abstand zwischen den reziproken Gittervektoren unendlich klein und es ergeben sich die sogenannten vertikalen Gitterstangen. Die Impulserhaltung ist daher nur noch für die Wellenvektorkomponenten in Gl. (2.15)

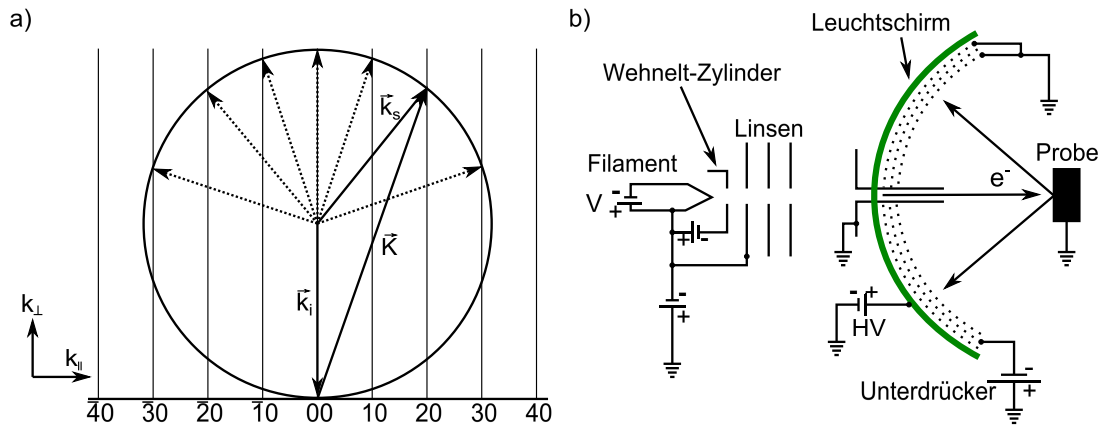


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau der LEED-Apparatur und die Konstruktion der Ewald-Kugel. a) zeigt die Ewald-Kugelkonstruktion mit einfallendem ($|\vec{k}_i|$) und gestreutem (k_s) Wellenvektor sowie einen reziproken Gittervektor $\vec{K}$ [59]. In b) werden die Elektronen aus einem geheizten Filament herausgelöst, vom Wehnelt-Zylinder fokussiert und von drei Linsen in Richtung der Probe beschleunigt. Die gebeugten und rückgestreuten Elektronen gelangen über drei Gitternetze auf den Leuchtschirm. Das zweite Gitternetz besitzt ein leicht negatives Potential gegenüber dem Betrag der Primärelektronenenergie zum Filtern inelastisch gestreuter Elektronen und zwischen Gitternetz und Schirm ist eine Hochspannung angelegt, um die Elektronen auf den Leuchtschirm zu beschleunigen [51, 61].

parallel zur Oberfläche relevant [59]. Jeder Schnittpunkt der Ewald-Kugel mit einer solchen Gitterstange erfüllt die Laue-Bedingung und erzeugt einen Beugungsreflex. Das Beugungsmuster des LEED-Bildes entspricht dem reziproken Gitter der Probenoberfläche.

Eine wohlgeordnete Oberfläche zeigt im LEED-Experiment scharfe Reflexe bei einer niedrigen Hintergrundintensität [51]. Wohin gegen strukturelle Defekte oder Fehlstellen in der Oberflächenstruktur zu einem geringeren Kontrast zwischen Reflexen und Hintergrundintensität führen. Zeigt das LEED-Bild keine Reflexe lässt das auf eine amorphe oder polykristalline Oberfläche schließen, da LEED-Reflexe erst bei einer Ordnung entstehen, die der Kohärenzlänge des Elektronenstrahles entspricht [59]. Die Intensität der Reflexe dagegen ist abhängig von der Morphologie der Oberfläche, der Anordnung der Einheitszelle, vom Strukturfaktor und der Anordnung der Atome in der Einheitszelle [60].

2.6.1 Aufbau der LEED-Apparatur

Der Aufbau der LEED-Apparatur ist in Abb. 2.7 b dargestellt. Die aus einem geheizten Filament emittierten Elektronen werden von einem Wehnelt-Zylinder gebündelt. Danach beschleunigt ein Linsensystem die Elektronen auf die senkrecht ausgerichtete Probenoberfläche durch einen feldfreien und gegen magnetische Störfelder abgeschirmten Kanal.

Die Probenhalterung ist geerdet. Die von der Oberfläche gebeugten und rückgestreuten Elektronen gelangen durch eine Anordnung aus drei konzentrischen Gitternetzen auf den Leuchtschirm. Das erste Gitternetz ist dabei wie auch die Probe geerdet. Das zweite Gitternetz dient als Unterdrücker der inelastisch gestreuten Elektronen, in dem dieses ein leicht negatives Potential gegenüber dem Betrag der Primärelektronenenergie aufweist. Zwischen dem geerdeten dritten Gitternetz und dem Leuchtschirm liegt eine Hochspannung an, um die elastisch gestreuten Elektronen auf den Leuchtschirm zu beschleunigen und das Beugungsbild zu erzeugen.

3 Oberflächenrekonstruktionen auf Germanium (0 0 1)

Die Germanium (0 0 1)-Oberfläche ist neben der Silizium (0 0 1)-Oberfläche eine der meist untersuchten Oberflächen der letzten Jahrzehnte, aufgrund der gleichzeitigen Existenz von starken kurzreichweitigen und schwachen langreichweitigen Wechselwirkungen. Diese Eigenschaft verleiht der Oberfläche interessante temperaturabhängige Eigenschaften für unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen [62]. Zusätzlich ist die saubere Ge(0 0 1)-Oberfläche geeignet als Substrat für geordnete metallatominduzierte (Gold [6], Platin [8]) und selbstorganisierte Oberflächenstrukturen auf der Nanometerskala.

3.1 Struktur der Ge(0 0 1)-Oberfläche

Der Ausgangspunkt für die Rekonstruktion der sauberen Ge(0 0 1)-Oberfläche ist die Ausbildung von in $[1\ 1\ 0]$ -Richtung orientierten asymmetrischen Dimeren, die sich entlang der $[1\ \bar{1}\ 0]$ -Richtung aufreihen [63]. Die langreichweitige Struktur der Oberfläche wird durch die Asymmetrie der Dimere in der Reihe und durch die unterschiedliche Anordnung von Reihe zu Reihe erzeugt. Die Ge(0 0 1)-Oberfläche bildet lokal drei unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen aus, die $p(2\times 1)$, $p(2\times 2)$ und $c(4\times 2)$, dargestellt in der Draufsicht in Abb. 3.1 a. Mit STM wurde der Nachweis aller drei Oberflächenrekonstruktionen experimentell erbracht [62–65]. Untersuchungen mit LEED [66, 67] und HAS [38] zeigen nur die Existenz der $p(2\times 1)$ - und $c(4\times 2)$ -Rekonstruktionen. Die $p(2\times 1)$ - und $c(4\times 2)$ -Rekonstruktionen bilden sich bei Raumtemperatur in separaten Domänen als Streifen nebeneinander aus, wie mit STM-Messungen zu sehen ist [62, 64, 65].

Weitere systematische Untersuchungen wurden mit XRD [68–72] und elastischer Neutronenstreuung [73, 74] durchgeführt. Das Modell für die Interpretation der XRD-Messungen enthält die Annahme, dass für die $p(2\times 1)$ -Rekonstruktion mit einer 50 % Wahrscheinlichkeit eine der beiden asymmetrischen Dimerorientierungen in jeder Einheitszelle vorhanden ist [72]. Die dynamische Änderung der Oberflächenstruktur verschleiert die Grundstruktur durch Fehlordnung, welche in der Reihe als auch von Reihe zu Reihe der Dimere vorkommt. Daraus resultieren die unterschiedlichen Rekonstruktionsdomänen. Aufgrund der schwachen Reihe-zu-Reihe-Wechselwirkung, ist die langreichweitige Ordnung sehr

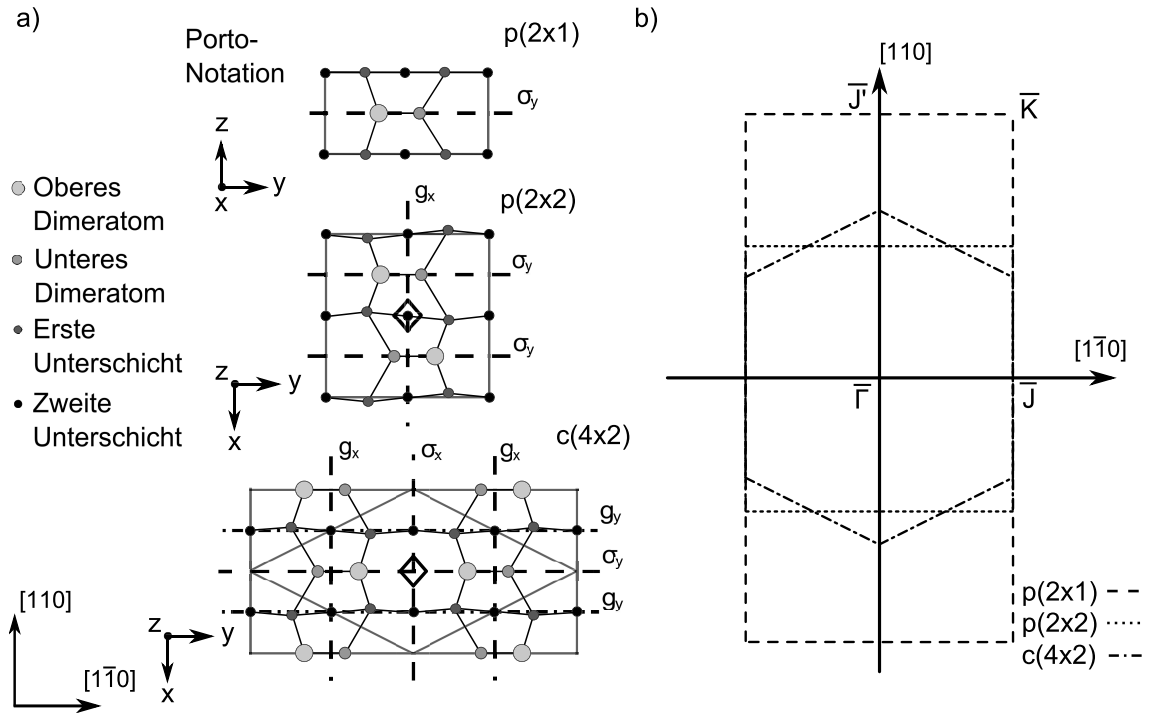


Abbildung 3.1: Rekonstruktionen und Brillouinzonen der Ge(001)-Oberfläche. a) zeigt die Draufsicht auf die p(2x1)-, p(2x2)- und c(4x2)-Ge(001)-Oberflächenrekonstruktionen. Die großen Kreise repräsentieren die oberen Atome des schiefgestellten eingeknickten Dimers, die mittleren Kreise das untere Atom des Dimers und die kleinen Kreise stellen die erste (grau) und zweite (schwarz) Unterschicht dar. Die Einheitszellen sind als Rechteck, Quadrat bzw. Rhombus gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien markieren die Spiegelsymmetrieebenen, die Punkt-Strich-Linie die Gleitspiegelebenen und die kleinen Rhomben die zweizähligen Drehachsen. Die x-, y- und z-Richtungen sind die Kristallrichtungen in Porto-Notation. b) zeigt die Oberflächen-Brillouin-Zonen der drei möglichen Oberflächenrekonstruktionen p(2x1), p(2x2) und c(4x2). Die Hochsymmetriepunkte sind durch $\bar{\Gamma}$, $\bar{J}$, $\bar{J}'$ und $\bar{K}$ gekennzeichnet. Der $\bar{J}'$ -Punkt in der p(2x1)-Rekonstruktion wird auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt in der p(2x2)-Rekonstruktion zurück gefaltet und analog der $\bar{K}$ -Punkt der p(2x1)-Rekonstruktion auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der c(4x2)-Rekonstruktion.

stark temperaturabhängig, was eine Fehlordnung bei Raumtemperatur zwischen den Reihen für die untersuchte p(2x1)-Rekonstruktion zur Folge haben kann [73]. Die Differenz in der kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Dimeren und der langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Dimerreihen führt zu einer asymmetrischen Verspannung, welche kompressiv in Richtung der Dimerreihen und tensil senkrecht zu den Dimerreihen in der Oberfläche ist [75]. Die gleichzeitige Existenz der p(2x1)- und c(4x2)-Rekonstruktionen wurde als einer der essentiellen Mechanismen für die Relaxation

der Oberflächenverspannung identifiziert [65].

Bei niedriger Temperatur ist die thermische Energie reduziert und die Dimerreihen bilden eine gut geordnete $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion aus. Die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion wurde aufgrund der niedrigsten Gesamtenergie der drei möglichen Rekonstruktionen durch alle bis hierher aufgeführten Untersuchungsmethoden, einschließlich XRD, als Grundzustand identifiziert [76]. Der Energiegewinn ist durch die antiferromagnetische Ordnung der Dimere im Grundzustand und der damit stark reduzierten Dipolwechselwirkungsenergie zu erklären [62]. Die Übergangstemperatur von der ungeordneten Phase, bestehend aus $p(2 \times 1)$ - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen, bei Raumtemperatur zur geordneten $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion bei niedriger Temperatur, liegt im Bereich von 100 bis 250 K [73, 76, 77].

Der Einfluss von Defekten auf die Oberflächenrekonstruktion ist mit STM nachweisbar. Untersuchungen bei Raumtemperatur zeigen, dass ab einer Defektdichte von mehr als 0.2 % alle drei möglichen Rekonstruktionen auf der Oberfläche existieren und bei einer geringeren Defektdichte nur die $p(2 \times 1)$ - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion auftritt [62, 64, 65]. Begründet wird dieser Effekt durch das lokale Verankern der Dimere an den Defekten und der damit verbundenen Unterdrückung des Dimerumklappprozesses. An den Stellen der Defekte bildet die Ge(001)-Oberfläche die $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion aus.

Zusätzlich offenbaren die experimentellen Ergebnisse aus STM, LEED, XRD und HAS eine Doppeldomänenstruktur, bestehend aus zwei Bereichen, welche durch die einatomigen Stufen der Oberfläche getrennt sind. An jeder Stufe wird eine Rotation der Dimerreihen ausrichtung um 90° induziert. Dieses Verhalten zeigen verkippte Ge(001)-Oberflächen mit Fehlschnittwinkel in $[1\ 1\ 0]$ -Richtung von 0 bis 5.4° [67].

Die SBZ zu jeder der drei möglichen Rekonstruktionen, $p(2 \times 1)$, $p(2 \times 2)$ und $c(4 \times 2)$, sind in Abb. 3.1 b dargestellt. Hochsymmetriepunkte sind durch $\bar{\Gamma}$, $\bar{J}$, $\bar{J}'$ und $\bar{K}$ gekennzeichnet. Der $\bar{J}'$ -Punkt in der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion wird auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt in der $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion zurück gefaltet und analog der $\bar{K}$ -Punkt der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion.

3.1.1 Oberflächensymmetrie und Raman-Tensoren

Die $p(2 \times 1)$ -Oberflächenrekonstruktion besitzt eine rechtwinklige Einheitszelle und eine Spiegelebene σ_y wie in Abb. 3.1 a dargestellt. Die $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion wird der Punktgruppe m und der ebenen kristallographischen Gruppe Pm (monoklinisch) zugeordnet. Die Deformationpotential-Raman-Tensoren für die Punktgruppe m sind [50]:

$$A' = \begin{pmatrix} a & d \\ e & b \\ & & c \end{pmatrix} \text{ und } A'' = \begin{pmatrix} & j \\ & h \\ g & i \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Die Beachtung der konventionellen Notation der optischen Spektroskopie führt zu den Bezeichnungen der Oberflächennormalen als x-Achse und der in der Oberflächenebene liegenden Richtungen als y- und z-Achse. Das hierfür entscheidende Symmetrieelement der $p(2 \times 1)$ -Oberflächenrekonstruktion ist die Spiegelebene σ_y in Abb. 3.1 a, denn die ausgezeichnete z-Achse muss auf dieser Spiegelebene senkrecht stehen und liegt somit in der Oberflächenebene [78]. Es ergeben sich daraus die relevanten Tensorelemente yy , zz , yz und zy , aufgrund des transversalen Charakters der Lichtwellen. Diese relevanten Tensorelemente für (001)-Oberflächenphononenmoden sind für A' -Symmetrie b und c und für A'' -Symmetrie i und h . Die Tensorelemente repräsentieren die möglichen Polarisationskonfigurationen und geben die Auswahlregeln für jede Phononenmode vor. Der A' -Tensor impliziert Raman-Intensitäten proportional zu b^2 und c^2 für parallele Polarisationsrichtungen von eingestrahlttem und gestreutem Licht entlang einer der Hauptachsen des Oberflächenkoordinatensystems, z. B. entlang der $[1\ 1\ 0]$ - oder $[1\ \bar{1}\ 0]$ -Richtung des kubischen Volumenkristallgitters. Für den A'' -Tensor folgt analog, dass die Intensität proportional zu i^2 und h^2 für senkrechte Polarisierung entlang der Kristallachsen ist.

Die $p(2 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion besitzt eine rechtwinklige Einheitszelle mit einer zweifachen Drehachse, einer Gleitspiegelachse g_x und zwei Spiegelebenen σ_y wie in Abb. 3.1 a dargestellt. Diese Symmetrieeigenschaften ordnen die $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der Punktgruppe $2mm$ und der ebenen kristallographischen Gruppe $P2mg$ (orthorhombisch) zu. Die dazu gehörigen Deformationspotential-Raman-Tensoren sind [50]:

$$A_1 = \begin{pmatrix} \mathbf{a} & & \\ & \mathbf{b} & \\ & & \mathbf{c} \end{pmatrix}, A_2 = \begin{pmatrix} & \mathbf{d} & \\ \mathbf{e} & & \\ & & \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

$$B_1 = \begin{pmatrix} & & \mathbf{f} \\ & & \\ \mathbf{g} & & \end{pmatrix} \text{ und } B_2 = \begin{pmatrix} & & \\ & \mathbf{h} & \\ & \mathbf{i} & \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Die $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion enthält eine rhombische Einheitszelle mit einer zweizähligen Drehachse, zwei Spiegelebenen σ_x und σ_y , zwei Gleitspiegelebenen g_x und zwei Gleitspiegelebenen g_y . Sie wird der Punktgruppe $2mm$ und der ebenen kristallographischen Gruppe $c2mm$ zugeordnet. Die zugehörigen Raman-Tensoren und damit verbundenen Auswahlregeln sind identisch zu denen für die $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion.

Bei der Betrachtung der konventionellen Notation der optischen Spektroskopie resultiert für die $p(2 \times 2)$ - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion die z-Achse als Oberflächennormale. Diese Zuordnung ergibt sich aus den beiden Spiegelebenen σ_x und σ_y in Abb. 3.1 a. Die beiden Symmetrieelemente stehen senkrecht zueinander und somit ist die ausgezeichnete z-Achse senkrecht auf der Oberfläche orientiert [78]. Aus den beiden unterschiedlichen Porto-

Notationen für die $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion sowie den $p(2 \times 2)$ - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche und der gleichzeitigen Existenz aller drei Rekonstruktionen in verschiedenen Domänen ergeben sich bei der Zuordnung der Polarisationskonfigurationen während der RS bei den Temperaturen mit einer Koexistenz von Rekonstruktionen keine eindeutigen Angaben der Porto-Notation bzw. Polarisationskonfigurationen.

3.2 Präparation der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche

Aus der Literatur sind zwei komplementäre Präparationsmethoden für saubere Ge(001)-Oberflächen bekannt, die Kathodenzerstäubung (Sputtern) und das nasschemische Ätzen. Die Kathodenzerstäubung ist ein Verfahren aus mehreren Zyklen mit einer Dauer von circa 60 min, bestehend aus einem Bombardement mit Argonionen und anschließendem thermischen Ausheilen [66]. Die bei der Kathodenzerstäubung entstehende hohe Rauigkeit der Oberfläche wird teilweise durch den thermischen Ausheilschritt kompensiert. Ein weiterer Nachteil neben dem hohen Zeitaufwand und den Dotierungseffekten ist eine Kontamination der Oberfläche durch Kohlenstoffverbindungen, die bei Selbstorganisation der Oberfläche nach dem Bedampfen mit Metallatomen als Nukleationskeime fungieren und somit die geordnete Struktur und die Kettenlänge der Nanodrähte stören [79, 80]. Durch das Abscheiden einer Ge-Pufferschicht durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) lässt sich eine hochqualitative Glättung der Oberfläche erzielen [79, 81].

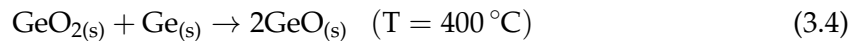
Die Präparationsmethoden des nasschemischen Ätzens besteht aus mehreren Zyklen von Oxidation der Oberfläche mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Ablösen des Oxids durch Ätzen, am häufigsten mit Salzsäure (HCl) oder Fluorwasserstoff (HF) [82–84]. Die zuletzt gewachsene Oxidschicht dient bei diesem Verfahren als Passivierung der Oberfläche vor dem Probentransfer in das UHV und dem Abheizen. Die Oberflächenrauigkeit ist vergleichbar zur Kathodenzerstäubung und es existiert eine Kohlenstoffkontamination auf der Oberfläche [79]. Zusätzlich bestehen Nachteile bei der Oxidation von Ge in wässriger Lösung, da die hexagonale Phase von GeO_2 wasserlöslich ist und somit ein konstanter Ätzprozess stattfindet [83, 84].

Deshalb wird die Probenpräparation in dieser Arbeit nach einem Rezept der Arbeitsgruppe Schäfer aus Würzburg durchgeführt und besteht aus zwei Teilen: Zuerst wird die Probe *ex situ* nasschemisch geätzt und die Oxidschicht danach *in situ* durch Erhitzen in weniger als 1 s über ein Direktstromheizverfahren entfernt [85]. Die verwendeten n-dotierten Substrate sind kommerziell erhältlich und weisen eine Fehlorientierung in Bezug auf die $[1\bar{1}0]$ -Richtung von 0° bzw. 3° auf.

Der nasschemische Ätzprozess beginnt mit der Reinigung des Substrates in ultrareinem Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad. Dabei wird hauptsächlich der schützende Fotoresist entfernt. Nach dem Spülen der Proben mit ultrareinem Aceton, Isopropanol

und Methanol werden die Substrate mit reinem Stickstoff abgeblasen und von Chemikalienresten befreit. Der nächste Schritt besteht aus dem Ätzen der Proben mit einer Dauer von 5 s in einer Piranhalösung, diese enthält in einem Verhältnis von 7:2:1 Schwefelsäure (H_2SO_4), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Wasser (H_2O). Durch die Zugabe des Wassers im letzten Schritt, erhitzt sich die Piranhalösung auf 80 °C, aufgrund der Hydratation der Schwefelsäure. Bei einer Piranhalösung handelt es sich um ein starkes Oxidationsmittel, welches effektiv bei der Entfernung von Organik- und Metallkontaminationen ist [86, 87]. Ein zusätzliches Abtragen der Oxidschicht und der obersten Lagen des Ge sind notwendig, um nach einem Abspülen mit Reinstwasser in einem Ofen ein neues natürliches Schutzoxid auf dem Substrat zu erzeugen. Im Ofen herrscht dabei eine Temperatur von 380 °C, die das Oxidwachstum aktiviert [88].

Der Transfer des Substrates mit dem sauberen Oxid in die Probenaufnahme-UHV-Kammer ist nötig, um eine Kontamination zu vermeiden. In der Hauptkammer des UHV-Systems mit einem Basisdruck von 1×10^{-10} mbar wird die Probe über Nacht oder mindestens 8 h bei 300 °C entgast. Bevor sie im nächsten Schritt durch mehrmaliges Erhitzen in weniger als 1 s bis zu einer Temperatur von circa 700 °C vollständig von Oxid und anderen Kontaminationen wie Kohlenstoff befreit wird. Die höchste Temperatur wird weniger als 5 s gehalten und der Druck in der UHV-Kammer übersteigt zu keiner Zeit einen Wert von 1×10^{-9} mbar, um eine Kondensation von Kontaminanten auf der Oberfläche des Substrates zu verhindern. Das *ex situ* gewachsene Germaniumdioxid wandelt sich dabei über folgende chemische Gleichung vollständig in Germaniumoxid um [89]:



Der Aggregatzustand von GeO verändert sich bei einer Temperatur von 700 °C von fest in gasförmig [89], eine vollständige Desorption des GeO von der Ge(001)-Oberfläche ist möglich.

Die Charakterisierung der über diesen Reinigungsprozess präparierten Oberfläche mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und STM (durch unsere Projektpartner aus Würzburg) zeigt eine sauerstoff- und kohlenstofffreie, glatte und defektarme Oberfläche. Die Terrassen sind regelmäßig gestuft mit einer Breite von 50 bis 100 nm, bei den Substraten mit einem Verkipfungswinkel von 0° [85].

3.2.1 Charakterisierung der Ge(001)-Oberfläche mit LEED

Das Ergebnis des LEED-Experimentes nach der Präparation mit der oben beschriebenen Prozedur, an einer rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche mit einem maximalen Fehlschnittwinkel von 0.5°, ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die verwendeten Parameter für das LEED-Experiment sind Raumtemperatur und eine Elektronenenergie von 34 eV. Die Reflexe

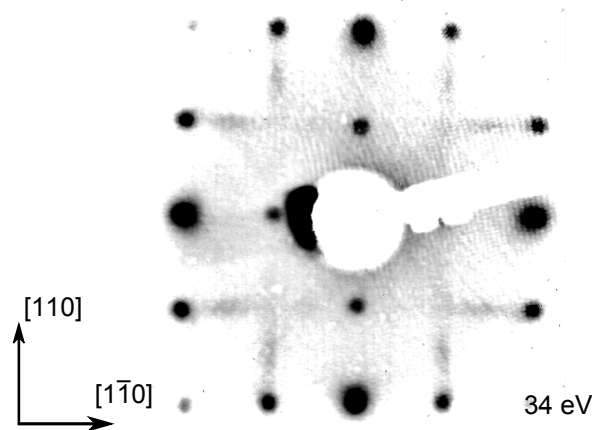


Abbildung 3.2: LEED-Aufnahme der sauberen und rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche. Bei einer Energie von 34 eV und Raumtemperatur zeigt das LEED-Experiment eine zwei domänige Superstruktur aus $p(2 \times 1)$ - und $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktionen. Die Streifen entstehen an den Positionen der $c(4 \times 2)$ -Reflexe.

lassen sich einer $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion mit zwei senkrecht zueinander ausgebildeten Domänen zuordnen. Die Streifen zwischen den Reflexen der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion repräsentieren eine erhöhte Intensität an den Positionen der Reflexe der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion. Diese Streifen entstehen durch regelmäßige „flip flop“-Bewegungen der asymmetrischen Dimere [66]. Das LEED-Experiment zeigt die für eine gute Oberflächenqualität bekannte Zwei-Domänen- $(p(2 \times 1)/c(4 \times 2))$ -Oberflächenrekonstruktion bei Raumtemperatur [62].

3.3 Vibronische Eigenschaften der Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur

Nach der Präparation der Ge(001)-Oberfläche und der Überprüfung der Oberflächenqualität mit LEED, durch den Nachweis der $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion, wurde die Probe im nächsten Schritt *in situ* mit Raman-Spektroskopie untersucht und charakterisiert. Die Anregungsenergie durch den DPSS-Laser beträgt 2.33 eV (532 nm) und ist elektronisch nahe dem E_1 -Übergang von Ge. Die Bedingungen für resonante Raman-Spektroskopie liegen vor, wie in Kap. 2.5 beschrieben.

In Abb. 3.3 sind die polarisationsabhängigen Raman-Spektren bei Raumtemperatur gezeigt. Die Polarisation des einfallenden und gestreuten Lichtes, im oberen Diagramm von Abb. 3.3, ist parallel ausgerichtet zur z-Richtung in der Oberfläche, siehe Abb. 3.1. Folgend den Konventionen für optische Spektroskopie ist die Oberflächennormale die x-Richtung. Daraus ergibt sich die Streukonfiguration $x(zz)x$ gemäß der Porto-Notation [50]. Für das

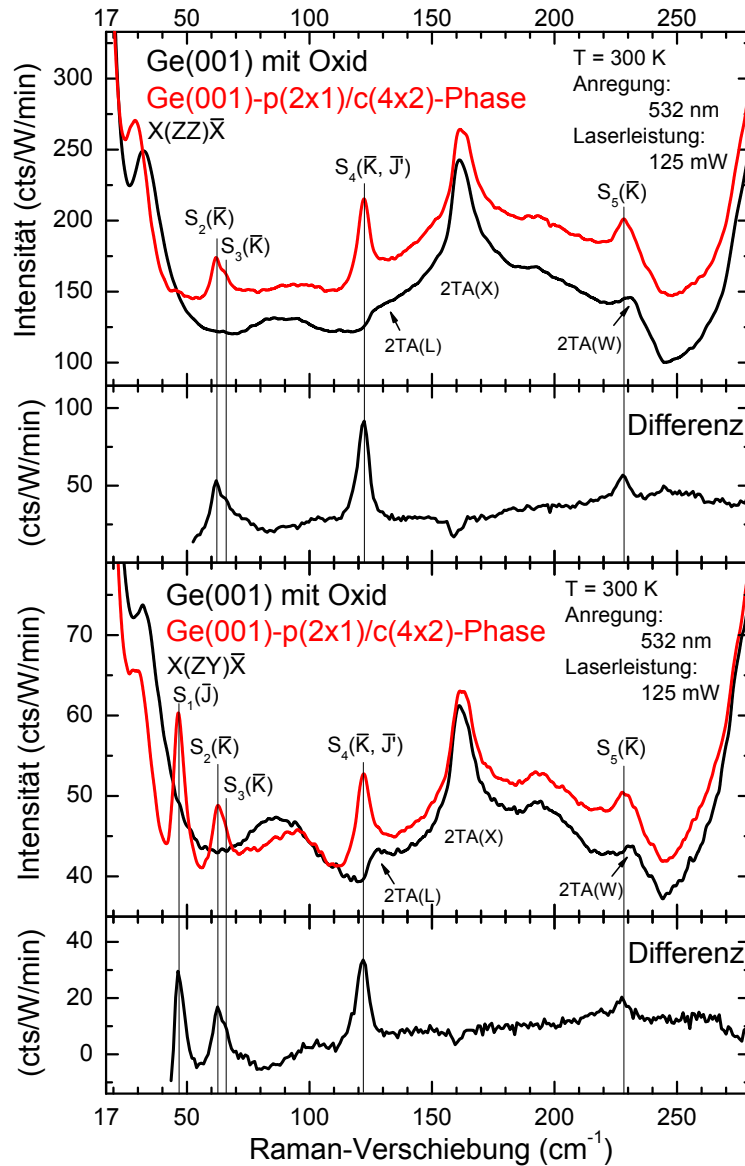


Abbildung 3.3: Raman-Spektren der $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur. In den Polarisationskonfigurationen $x(zz)\bar{x}$ (oben) und $x(zy)\bar{x}$ (unten) sind vergleichend die saubere rekonstruierte (rot) und die oxidierte Oberfläche (schwarz) gezeigt. Die Differenz der Intensitäten ist darunter abgebildet und die identifizierten Raman-Linien lassen sich den Phononenmoden der $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zuordnen: vier Moden in der $x(zz)\bar{x}$ - und fünf Moden in der $x(zy)\bar{x}$ -Polarisationskonfiguration.

untere Diagramm in Abb. 3.3 ergibt sich die Streukonfiguration $x(zy)\bar{x}$. Vergleichend dargestellt sind die Raman-Spektren der Oberflächen mit der $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion (rote Kurve) und mit natürlichem Oxid (schwarze Kurve). Das Differenzspektrum der

beiden Oberflächenzustände ist separat darunter abgebildet. Auf diese Weise lässt sich das Raman-Signal und damit die Eigenschaften der rekonstruierten Oberfläche von den Eigenschaften des Volumenkristalls trennen.

Die Raman-Spektren an der Probe mit natürlichem Oxid (schwarze Kurven in Abb. 3.3) zeigen die typische Signatur des zwei Phononenprozess 2TA des Volumenkristalls im Bereich von 125 bis 230 cm^{-1} : eine deutliche Raman-Linie bei 162 cm^{-1} vom 2TA am $\bar{X}$ -Punkt der BZ und eine kantenähnliche Struktur bei 228 cm^{-1} vom 2TA am $\bar{W}$ -Punkt [90, 91]. Der starke Anstieg der Intensität bei hohen Raman-Verschiebungen gehört zum optischen Volumenkristallphonon der Raman-Streuung erster Ordnung bei 302 cm^{-1} und überschreitet die Intensität der 2TA-Struktur um den Faktor 20. Zusätzlich existiert im Niederenergiebereich um 30 cm^{-1} ein Beitrag, welcher der elektronischen Raman-Streuung entstammt, bedingt durch Dotierung und freie Ladungsträger des Substrates [92, 93].

Zusätzlich zu der 2TA-Struktur und der elektronischen Raman-Streuung zeigen die Raman-Spektren, abgebildet in Abb. 3.3 der Ge(001)-Oberfläche mit einer $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion in den beiden Polarisationskonfigurationen $x(\text{zz})\bar{x}$ und $x(\text{zy})\bar{x}$ Beiträge im Vergleich zum Spektrum mit natürlichem Oxid. Die genaue energetische Lage der Raman-Linien wird im nächsten Abschnitt mit einer Anpassung der Differenzspektren analysiert. Aus einfachen geometrischen Überlegungen ist ersichtlich, dass aufgrund der Zwei-Domänen-Struktur die Tensorelemente b und c nicht getrennt analysiert werden können, da $x(\text{zz})\bar{x}$ gleich $x(\text{yy})\bar{x}$ gilt (siehe Gl. (3.1)).

3.3.1 Anpassung der Differenzspektren von Ge(001)

Die Differenzspektren aus Abb. 3.3 wurden mit einer Multikomponenten-Analyse aus Voigt-Profilen angepasst. Ein Voigt-Profil ist eine Faltung aus Gauss- und Lorentz-Funktionen. Die Gauss-Verbreiterung der Linienprofile beschreibt die instrumentelle Auflösung des Systems, auch Apparatefunktion genannt. Die wellenlängenabhängige Gauss-Verbreiterung bei der Anpassung der Linien wird durch die Ermittlung der Breite von Plasmalinien eines Ionenlasers durchgeführt und für den Messbereich als konstant angenommen. Die Auflösung für die Messung mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm beträgt 2.5 cm^{-1} , ermittelt mit einem Ar^+ -Ionenlaser.

Die Abb. 3.4 zeigt die Differenzspektren aus $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -rekonstruierter und oxidierte Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur (schwarze Vierecke), deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Komponenten (blaue Kurven) und das Residuum von Anpassung und experimentellen Daten (schwarz), für die A' sowie die A'' -Symmetrie der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion. Das Ergebnis der Anpassung sind vier Phononenmoden ($S_2 - S_5$) für die $x(\text{zz})\bar{x}$ -Polarisationskonfiguration bei 62.1, 67.5, 121.9 und 227.5 cm^{-1} sowie fünf Phononenmoden ($S_1 - S_5$) für die $x(\text{zy})\bar{x}$ -Polarisationskonfiguration 47.1, 62.1, 67.5, 121.9 und

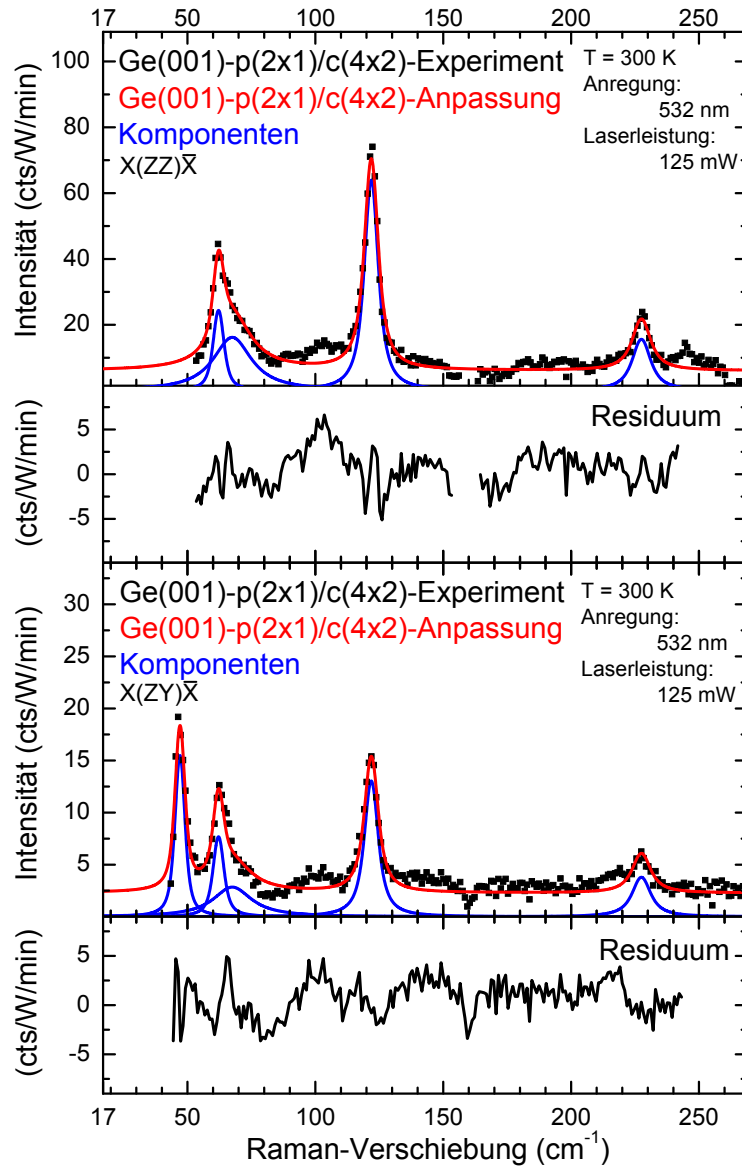


Abbildung 3.4: Anpassung der Differenzspektren aus $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -rekonstruierter und oxidiert Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur. In den beiden Polarisationskonfigurationen $x(zz)\bar{x}$ (oben) und $x(zy)\bar{x}$ (unten) sind die experimentellen Daten der Differenzspektren (schwarze Vierecke) aus Abb. 3.3, deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Komponenten (blaue Kurven) abgebildet. Darunter ist das Residuum der Anpassung dargestellt. Es wurden vier Phononenmoden in $x(zz)\bar{x}$ und fünf in $x(zy)\bar{x}$ identifiziert. Die zugehörigen Parameter sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

227.5 cm^{-1} . In Tab. 3.1 ist die Raman-Verschiebung, die Lorentz-Breite (L-FWHM) und die Intensität der Moden aufgeführt. Nur die Voigt-Profile, welche in beiden Polarisationskon-

figurationen auftreten, besitzen gekoppelte Parameter in Energie und L-FWHM, mit dem ungekoppelten Parameter Intensität. Ein Konfidenzniveau von 95 % liegt der Bestimmung der Fehler in Frequenz, L-HFWHM und Intensität zugrunde.

3.3.2 Zuordnung der Phononenmoden

Die gemessenen und der rekonstruierten $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -Ge(001)-Oberfläche zugeordneten Raman-Linien aus Abb. 3.4 und Tab. 3.1 werden im nächsten Schritt mit den theoretisch berechneten Werten von Tütüncü *et al.* [22] und Stigler *et al.* [38, 39] verglichen und interpretiert. Den theoretischen Phononendispersionskurven liegen zwei unterschiedliche Berechnungsmethoden zugrunde, das adiabatisches Bindungsladung-Modell (*adiabtic-bond-charge-model*, siehe Kap. 2.3.2) und die Dichtefunktional-Störungstheorie (*density-functional-perturbation-theory*). Die in Abb. 3.5 gezeigte Dispersionskurve für die $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion und die dazugehörigen Vibrationsauslenkungsmuster, werden für die folgende Charakterisierung der experimentellen Resultate verwendet.

Die Identifikation der gemessenen Oberflächenphononenmoden in Form von charakteristischen Vibrationsauslenkungsmustern wurde durchgeführt unter Verwendung der berechneten Dispersionskurven von Tütüncü *et al.*, abgebildet in Abb. 3.5 a [22]. Die durchgezogen Linien in Abb. 3.5 a stellen die Zweige der Oberflächenphonondispersion der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion entlang der Hochsymmetriepunkte der SBZ dar. Die Wellenvektoren vom $\bar{\Gamma}$ - zum $\bar{J}$ -Punkt der SBZ breiten sich entlang der Dimerreihen aus, das bedeutet in

Experiment				Beschreibung
Energie (cm^{-1})	Polarisations- konfiguration	L-FWHM (cm^{-1})	Intensität (cts/W/min)	
47.1 ± 0.3	$x(zy)\bar{x}$	2.0 ± 0.7	18 ± 2	S_1
62.1 ± 0.2	$x(zz)\bar{x}$ $x(zy)\bar{x}$	2 ± 1	28 ± 5 9 ± 2	S_2
68 ± 2	$x(zz)\bar{x}$ $x(zy)\bar{x}$	12 ± 2	18 ± 4 3 ± 2	S_3
121.9 ± 0.1	$x(zz)\bar{x}$ $x(zy)\bar{x}$	3.7 ± 0.2	71 ± 2 15 ± 2	S_4
227.5 ± 0.5	$x(zz)\bar{x}$ $x(zy)\bar{x}$	5.5 ± 0.9	17 ± 2 4 ± 1	S_5

Tabelle 3.1: Auflistung der identifizierten Ge(001)-Oberflächenphononen bei Raumtemperatur. Die Prozedur der Anpassung ist im Text beschrieben (Kap. 3.3.1) und in Abb. 3.4 abgebildet. Die L-FWHM der Moden ist die Lorentz-Breite. Das Konfidenzniveau beträgt 95 %.

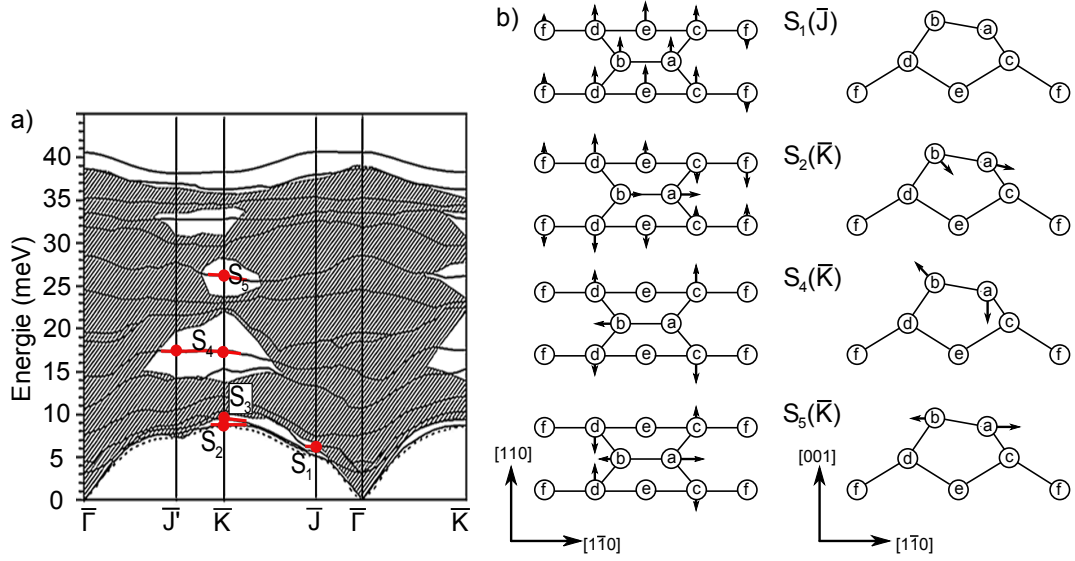


Abbildung 3.5: Phononendispersion und Phononenauslenkungsmuster der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion. Abb. a) zeigt die Phononendispersionskurven (durchgezogene Linien) der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion berechnet mit dem *adiabtic-bond-charge*-Modell von Tütüncü *et al.* [22] aus Ref. [23]. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die projizierte Phononendispersion des Festkörperkristalls. Die mit RS gemessenen Vibrationsmoden S_1 bis S_5 werden den rot markierten Linien in der Nähe der Wellenvektoren $\bar{q}$ (rote Punkte) zugeordnet. b) zeigt in Draufsicht (links) und in Seitenansicht (rechts) die berechneten Vibrationsauslenkungsmuster der mit RS identifizierten Vibrationsmoden [22]. Aus den Auslenkungsmustern folgt, dass drei Vibrationsmoden $S_2(\bar{K})$, $S_4(\bar{K})$ und $S_5(\bar{K})$ optische Phononen sind und die Vibrationsmode $S_1(\bar{J})$ ein akustisches Phonon.

$[1 \bar{1} 0]$ -Richtung, wohingegen $\bar{\Gamma}$ - zum $\bar{J}$ -Punkt von Reihe zu Reihe und in $[1 1 0]$ -Richtung bedeutet. Die flache Dispersion spiegelt die schwache Dimer-zu-Dimer-Wechselwirkung wieder sowie die noch schwächere von Reihe-zu-Reihe-Wechselwirkung bezogen auf die Vibrationsenergie innerhalb der dimerbasierten Einheit.

Die eindeutige Zuordnung zu den Oberflächenphononen ist nur möglich für Moden deren Frequenz ω und Oberflächenwellenvektor $\bar{q}_{\parallel}$ mit denen der $(\omega, \bar{q}_{\parallel})$ -Paare des Volumenkrystals nicht übereinstimmen. Das Ensemble der $(\omega, \bar{q}_{\parallel})$ -Paare des Volumenkrystals, dargestellt als schraffierter Bereich in Abb. 3.5, koinzidiert mit dem größten Teil der berechneten Oberflächenphononenzweige und nur wenige Oberflächenphononen zerfallen nicht in Volumenkrystalphononen. In einem diamantartigen Ge-Gitter berührt der longitudinal akustische (LA) Phononenzweig des Volumenkrystals in der $[001]$ -Richtung den longitudinal optischen (LO) Zweig am Rand der BZ am $\bar{X}$ -Punkt, welcher auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der SBZ projiziert wird. Deswegen ist zu erwarten, dass für die $p(2 \times 1)$ -rekonstruierte

Oberfläche alle Oberflächenphononen mit verschwindenden transversalen Wellenvektor in Volumenkristallmoden zerfallen. Daraus resultiert eine sehr kurze Lebensdauer der Oberflächenphononenmoden, gleichbedeutend einer starken Dämpfung, was wiederum die Detektion mit RS hindert oder erschwert. In den nicht schraffierten Bereichen der Phonondispersion existiert dieser Zerfallskanal nicht, bei dem ein Oberflächenphonon in zwei Phononen, eines der Oberfläche und eines des Volumenkristalls, unter der Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung zerfallen kann. Aus diesem Grund ist die Beobachtung der Oberflächenphononen in den Lücken der projizierten Phonondispersion des Volumenkristalls wahrscheinlicher.

Ein weiteres Argument gegen eine Zuordnung der vier Raman-Linien bei 62.1, 67.5, 121.9 und 227.5 cm⁻¹ als $\bar{\Gamma}$ -Punkt-Phononen ist das Auftreten in beiden Polarisationskonfigurationen. Die berechneten Vibrationsmuster der $\bar{\Gamma}$ -Punkt-Phononen weisen einen symmetrierhaltenden Charakter auf, welcher dem A'-Tensor angehört. Die experimentell identifizierten Phononen hingegen enthalten Komponenten von beiden Tensoren, A' und A''.

Die Berücksichtigung der Lücken in der Phonondispersion des Volumenkristalls zusammen mit dem charakteristischen Frequenzbereich jedes einzelnen Phononenzweiges, führt zu fünf Oberflächenphononenzweigen und eine Zuordnung zu den experimentell ermittelten Raman-Linien. Diese sind in Abb. 3.5 mit S₁ bis S₅ markiert. Daraus folgt, dass die Raman-Linie bei 47.1 cm⁻¹ dem $\bar{J}$ -Punkt und dem energetisch niedrigsten Dispersionsband S₁ zugeordnet wird. Die vollständige Beschriftung lautet somit S₁($\bar{J}$). Analog folgt für die Raman-Linie bei 62.1 cm⁻¹ am $\bar{K}$ -Punkt S₂($\bar{K}$), für die Raman-Linie bei 68 cm⁻¹ am $\bar{K}$ -Punkt S₃($\bar{K}$), für die Raman-Linie bei 121.9 cm⁻¹ am $\bar{K}$ - und $\bar{J}'$ -Punkt S₄($\bar{K}$, $\bar{J}'$) und für die Raman-Linie bei 227.5 cm⁻¹ am $\bar{K}$ -Punkt S₅($\bar{K}$). Der Unterschied zwischen den theoretisch und experimentell ermittelten Energien der Oberflächenmoden liegt im Bereich von 1 bis 2 meV. Dies ist vergleichbar zum Unterschied zwischen dem theoretisch bestimmten Wert für die

Experiment			Theorie		Beschreibung
Energie (cm ⁻¹)	Energie (meV)	Polarisations- konfiguration	Energie (meV)	SBZ	
47.1	5.84	A''	5.64	$\bar{J}$	S ₁ ($\bar{J}$), akustisch
62.1	7.70	A' + A''	8.73	$\bar{K}$	S ₂ ($\bar{K}$), optisch
68	8.4	A' + A''	9.44	$\bar{K}$	S ₃ ($\bar{K}$)
121.9	15.1	A' + A''	17.30	$\bar{K}$, $\bar{J}'$	S ₄ ($\bar{K}$, $\bar{J}'$), optisch
227.5	28.2	A' + A''	26.17	$\bar{K}$	S ₅ ($\bar{K}$), optisch

Tabelle 3.2: Vergleich der experimentellen und theoretischen ermittelten Ge(001)-Oberflächenphononen bei Raumtemperatur. Die theoretisch berechneten Werte sind entnommen von Tütüncü *et al.* [22].

Volumenkristallmode im Zentrum der BZ, experimenteller Wert 37.2 meV (301.7 cm^{-1}) und theoretischer Wert 38.6 meV (311 cm^{-1}) [22].

In Abb. 3.5 b sind die Vibrationsauslenkungsmuster der zugeordneten Oberflächenphononmoden $S_1(\bar{J})$, $S_2(\bar{K})$, $S_4(\bar{K}, \bar{J})$ und $S_5(\bar{K})$ am $\bar{K}$ - und $\bar{J}$ -Punkt abgebildet, für $S_3(\bar{K})$ ist keines bekannt [22]. Das Vibrationsmuster von $S_5(\bar{K})$ besteht aus einer Dimer-Streckung sowie einer gegensätzlichen Bewegung der Dimerbindungsatome senkrecht dazu. Bei der $S_4(\bar{K}, \bar{J})$ -Vibration handelt es sich um eine Schaukelbewegung (*wagging mode*). Die $S_2(\bar{K})$ -Mode wird einer Vibration zugeordnet, bei der sich die Atome des Dimers mit Komponenten sowohl in Dimerrichtung als auch in Richtung der Oberflächennormalen bewegen und die Atome der zweiten Schicht in Richtung der Dimerreihen schwingen. Im Kontrast zu diesen drei Vibrationen mit optischen Charakter ist die $S_1(\bar{J})$, ein transversale akustische Mode. Eine von null verschiedene Frequenz der Mode existiert aufgrund ihres endlichen Wellenvektors in Richtung von Dimerreihe zu Dimerreihe. Die Symmetrie der Vibrationsmuster steht in Übereinstimmung mit der Polarisationsabhängigkeit der Raman-Linie. $S_1(\bar{J})$ ist eine rein asymmetrisch schwingende Mode bezogen auf die Spiegelebene senkrecht zu den Dimerreihen bzw. eine horizontal scherende Polarisationsmode [39]. Dieser Symmetrietyp gibt nur Zugang zu den Nichtdiagonalelemente des Raman-Tensors. Bei den Vibrationen $S_2(\bar{K})$, $S_4(\bar{K}, \bar{J})$ und $S_5(\bar{K})$ ist eine horizontal scherende Polarisationskomponente überlagert von einer sagittalen ebenen Polarisationskomponente, sprich einer Polarisationskomponente in der Ebene des Wellenvektors und der Oberflächennormalen. Diese Komponente ist symmetrisch, bezogen auf die Spiegelebene und ermöglicht Diagonalstreuung. Deswegen werden diese drei Phononenmoden in beiden Polarisationskonfigurationen detektiert.

Betrachtung des Phononenwellenvektors

Die Raman-Streuung erster Ordnung der Oberflächenphononenmoden an den Randpunkten $\bar{K}$, $\bar{J}$ und $\bar{J}'$ der BZ, mit sehr großen $\vec{q}_{\parallel}$ -Vektor, widerspricht scheinbar dem fundamentalen Gesetz der Quasiimpulserhaltung. Die Auflösung dieses Scheinwiderspruchs ist eine der Kernaussagen der Untersuchung von Oberflächenphononenmoden von Ge(001).

Für die Klärung dieser Unstimmigkeit wird der dynamische Charakter der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion betrachtet, die „flip-flop“-Bewegung der gestauchten Dimere. Die Interpretation der STM-Ergebnisse geschieht mit einem Modell des kollektiven dynamischen Wackelns der Oberflächendimere unter Berücksichtigung von Verspannungsrelaxation und der Energiedifferenz bei Domänenwandausbildung. Basierend auf Entropie-Argumenten wird geschätzt, dass in einer Dimerreihe im Mittel 30 antiferromagnetisch angeordnete gestauchte Dimere kollektiv umklappen, was eine Erhaltung der antiferromagnetischen gestauchten Ordnung in der Reihe auf kurzer Längenskala impliziert. Diese kurzreichweitige Ordnung scheint plausibel, da die antiferromagnetische Konfiguration in der Dimerreihe

energetisch um 86.7 meV pro Dimer günstiger ist [94]. Innerhalb eines solchen antiferromagnetischen Bereiches besteht die Periodizität in der Reihe aus zwei Dimeren, welche dem $\bar{J}$ -Punkt am Zonenrand der p(2×1)-Rekonstruktion im reziproken Raum zugeordnet wird, siehe Abb. 3.1 b.

Für die Beurteilung der benötigten räumlichen Längenkorrelation von Raman-Streuung ist in diesem Szenario sicherzustellen, dass die optischen Phononenmoden hauptsächlich kurzreichweitig Ordnung untersuchen, wegen der dominanten Wechselwirkungskräfte von nächsten und übernächsten Nachbarn bei Gitterdynamik. Ein Beispiel von systematischen Raman-Untersuchungen an nano kristallinem Si zeigt, dass schon für Korrelationslängen kleiner als 3.5 nm die Linienbreite der Phononen ähnlich schmal ist wie für Einkristalle [95]. Deswegen ist die Beeinflussung durch reduzierte Kohärenz bei Raman-Streuung im Wesentlichen geringer, als bei Beugungsexperimenten wie LEED oder XRD. Das könnte auch der mögliche Grund sein für das experimentelle Ergebnis, dass die Beschreibung von XRD-Messungen der p(2×1)-Rekonstruktion am besten gelingt für ein Modell mit ungeordnetem Dimerumklappen [72]. Zusätzlich sind die Oberflächenvibrationen beider antiferromagnetisch gestauchter Dimerkonfigurationen äquivalent. Auf der anderen Seite führen für STM typische lange Integrationszeiten der komplementären Signaturen der gestauchten Dimerzustände zu anscheinend symmetrischen Dimeren. Die zeitliche Integration der Raman-Streuung hingegen sollte als integrierte Serie von äquivalenten Momentaufnahmen auf der Phononenzeitskala (3×10^{-11} bis 1×10^{-13} s) betrachtet werden. Um die Phononenzeitskala mit der des Dimerumklappprozesses zu vergleichen, existieren Werte von zeitlich aufgelösten STM-Messungen [96, 97]. Diese Daten belegen, dass das Hin- und Herklappen der Dimere auf der Zeitskala im Bereich von Millisekunden bis zu einigen 10 μ s liegt. Eine Periode der Phononenschwingung liegt dagegen im Bereich von wenigen Pikosekunden und die Lebensdauer beträgt weniger als Nanosekunden. Demnach wird die Oberflächenvibration im Raman-Spektrum als quasi-statische Konfiguration kleiner Gruppen bestehend aus antiferromagnetischen verkippten Dimeren detektiert.

In der Tat ist die antiferromagnetische Ordnung der verkippten Dimere kompatibel mit der (2×2)-Rekonstruktion. Bei der Überprüfung der LEED-Aufnahmen nach einem unabhängigen experimentellen Nachweis der (2×2)-Phase wird deutlich, dass in den Bereichen der (2×2)-Beugungsreflexe in der LEED-Aufnahme Streifen und Restintensität existieren. Sehr ähnliche Beobachtungen sind in der Literatur für die Si(001)-Oberfläche, oberhalb der Übergangstemperatur von c(4×2)- zur p(2×1)-Rekonstruktion beschrieben [98]. Der schwache und streifige Charakter der zur (2×2)-Rekonstruktion zugehörigen Signatur in der LEED-Aufnahme in Abb. 3.2 weist sehr stark darauf hin, dass die Domänengröße nicht ausreichend zum Bilden von scharfen (2×2)-Beugungsreflexen ist. Dies lässt aber Phononenmoden des noch mehr lokalisierten Raman-Prozesses von dieser Rekonstruktion zu. Die Möglichkeit von thermisch aktivierten kollektiven Fluktuationen solch kleiner

Pakete, bestehend aus Gruppen von ungefähr 30 Dimeren [65], ist aus der Literatur bekannt und vollständig kompatibel zu den hier präsentierten Raman-Ergebnissen. Wegen der sehr schnellen Zeitskala von phononischen Vibrationen, ist deren Vorkommen vereinbar mit dem verhältnismäßig langsameren Umlappen von Gruppen aus antiferromagnetisch verkippten Dimeren sowie der statischen (2×2) -Anordnungen. Allerdings zeigen STM-Messungen, dass diese statischen Anordnungen sehr selten auf qualitativ hochwertigen Oberflächen auftreten [62, 64, 65]. Diese quasi-statischen $p(2 \times 2)$ -Regionen, welche an Defekten verankert sind, können als Ursprung von Raman-Signal nicht vollständig ausgeschlossen werden. Dies scheint aber unwahrscheinlich, da die Streuintensität solch sporadisch auftretender Bereiche erwartungsgemäß unterhalb des Detektionslimits liegt. Im Allgemeinen existieren in der Literatur Raman-Ergebnisse von Halbleiteroberflächenvibrationsmoden, welche ganz oder nur teilweise bedeckte Oberflächen betreffen [54].

Die Übertragbarkeit auf die $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion

Es stellt sich die Frage nach der Relevanz, der auf der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion basierenden berechneten Dispersionskurven für die Interpretation der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion. Ein Vergleich der in Abb. 3.1 a gezeigten Strukturen der $p(2 \times 1)$ - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion offenbart gleiche lokale Strukturen. Bezüglich der Vibrationsfrequenzen sind deswegen nur geringe Effekte durch eine lokale Verdopplung der Periodizität entlang der Reihe bei der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion zu erwarten. Eine direkte Berechnung von Oberflächenphononen der Rekonstruktionen höherer Ordnung ist erschwert durch die größere Anzahl der Atome in deren Einheitszellen und den damit erheblich größeren Rechenkosten. Dieses Problem umgehen Stigler *et al.* durch eine symmetrische Annäherung, bezeichnet als LCT (local-coupling transfer), siehe Kap. 2.3.2 [38, 39]. Für eine Verdopplung der Periodizität in der Reihe ergibt sich eine markante Mode bei 7 meV, Wackelmoden im Bereich von 12.7 und 15.2 meV sowie zusätzlich eine Streck-Twist-Mode bei 28 meV. Diese Werte gelten auch für die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion.

Um den Einfluss des Wellenvektors auf die erhöhte Periodizität in der Reihe zu überprüfen, zeigt Abb. 3.1 b die SBZ der $p(2 \times 1)$ -, $p(2 \times 2)$ - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen. Aus dieser grafischen Darstellung ist eindeutig zu entnehmen, dass der $\bar{J}'$ -Punkt der $p(2 \times 1)$ -SBZ auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der $p(2 \times 2)$ -SBZ zurückgefaltet wird. Durch diese Rückfaltung ist für die Raman-Streuung am $S_4(\bar{J}')$ -Phonon Impulserhaltung gegeben und die zugehörige Mode mit A' - und A'' -Symmetrie (siehe Abb. 3.5) wird im Raman-Spektrum beobachtet.

Das Dimerumklappen, welches sich in Gruppen von ungefähr 30 Dimeren in einer Reihe zusammen vollzieht [65], stört die Reihe-zu-Reihe-Kohärenz der gestauchten Dimere. Dabei relaxiert die Erhaltung der k -Vektorkomponente senkrecht zur Reihe, es handelt sich dabei um die Richtung vom $\bar{J}'$ - zum $\bar{K}$ - und vom $\bar{\Gamma}$ - zum $\bar{J}$ -Punkt. Eine Konsequenz daraus ist

der Zugang zu den Bereichen um den $\bar{K}$ - und den $\bar{J}$ -Punkt der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion. Der Bereich des $\bar{K}$ -Punktes legitimiert die Streuintensitäten von $S_2(\bar{K})$, $S_3(\bar{K})$, $S_4(\bar{K})$ und $S_5(\bar{K})$, deren Vibrationsmuster Komponenten in A' - und in A'' -Symmetrie enthalten. Die flach verlaufenden Dispersionszweige der Oberflächenphononen im relevanten Bereich führen zu einer vernachlässigbaren Verbreiterung der Linienform, stattdessen ist eine signifikante Verstärkung der Peakintensität das Resultat.

Das Nichtvorhandensein von berechneten Dispersionszweigen höherer Energie im Bereich von 38 bis 40 meV in den gemessenen Raman-Spektren liegt höchst wahrscheinlich an der Lage nahe zum Phonon des Volumenkristalls, aufgrund der viel größeren Streuintensität. In der Nähe des $\bar{J}$ - und $\bar{K}$ -Punktes stimmen die Frequenzen völlig mit dem Volumenkristall Γ -Punkt Phonon überein. Zusätzlich beherrscht die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung für jede durch Symmetrie erlaubte Mode deren Intensität, auch bekannt als Raman-Aktivität [50]. Dies variiert sehr stark von Mode zu Mode, weil die gesamte Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung die Nettoänderung der elektronischen Suszeptibilität von schwingungsinduzierter Gitterdeformation wiedergibt. Abhängig von den Vibrationsmustern können die Beiträge der involvierten elektronischen Bindungen sich gegenseitig Verstärken, aber auch gegenseitig Kompensieren. Ein Beispiel für eine starke Änderung des Deformationspotential ist Sb auf der GaAs(110)-Oberfläche, gezeigt von Santos *et al.* [99].

Dies wiederum ist eine mögliche Erklärung, warum keine der berechneten Phononmoden oberhalb von 30 meV (240 cm^{-1}) in den experimentellen Daten identifiziert werden kann. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass beim Zurückfalten des q -Vektors in den Rekonstruktionen höherer Periodizität als $p(2 \times 1)$, die Relevanz der Dämpfung von Oberflächenphononenmoden aufgrund der Überlappung mit projizierten Volumenkristallphononmoden deutlich ansteigt. Der Einfluss ist erwartungsgemäß abhängig von der Schwingung, da die Ermittlung durch die Oberflächenvibrationsmuster und der Volumenzustandsdichte der relevanten Frequenzen stattfindet.

3.4 RS-Untersuchungen an gestuften Ge(001)-Oberflächen

Darüber hinaus wurde die $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche von um 3° in $[110]$ -Richtung verkippten Oberflächen bei Raumtemperatur untersucht. Die Fehlorientierung der (001)-Oberfläche führt beim Wachstum von Au-induzierten Nanodrähten auf der Oberfläche zu einem Domänenungleichgewicht und eine bevorzugte Orientierung der Nanodrähte entsteht, siehe Kap. 3.7.3. Die in der Abb. 3.6 gezeigten Raman-Spektren wurden mit einer Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm) bei Raumtemperatur in den Polarisationskonfigurationen $x(yy)\bar{x}$ und $x(zz)\bar{x}$ (oben) sowie $x(yz)\bar{x}$ und $x(zy)\bar{x}$ (unten) aufgenommen. Um die Polarisation des einfallendes Lichtes senkrecht oder parallel zu

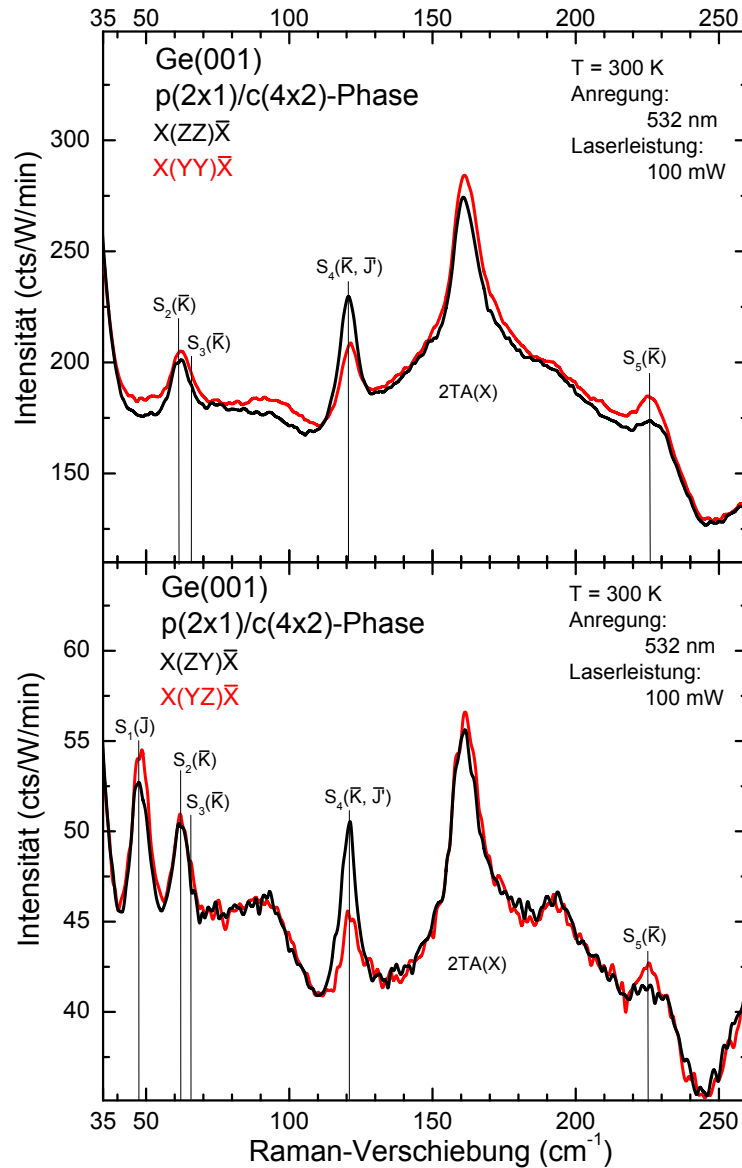


Abbildung 3.6: Raman-Spektren der p(2×1)/c(4×2)-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur mit unterschiedlicher Eingangspolarisation. Das Substrat besitzt einen Verkippungswinkel der (001)-Oberfläche um 3° in [110]-Richtung. In den Polarisationskonfigurationen x(yy)x̄ und x(zz)x̄ (oben) sowie x(yz)x̄ und x(zy)x̄ (unten) sind vergleichend die Messungen mit einer Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm) gezeigt. Die fünf Raman-Linien können der p(2×1)-Rekonstruktion zugeordnet werden.

den Stufenkanten, sprich entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung auszurichten, fand eine Drehung der Probe um 90° um die Oberflächennormale der Ge(001)-Oberfläche statt. Die Orientierung des Volumenkristalls ist aufgrund seiner Symmetrie bezüglich dieser Drehung invariant.

Durch die Drehung wird erreicht, dass der Feldvektor des einfallenden Lichtes bei den polarisationsabhängigen RS-Experimenten stets entlang der gleichen Anisotropieachse ausgerichtet ist.

Die Intensitäten der Streuung zweiter Ordnung der Volumenkristallphononen, sowie der Untergrund im Bereich von 35 bis 120 cm⁻¹ zeigen ein identisches Intensitätsniveau in den vergleichend dargestellten Polarisationskonfigurationen. Zusätzlich sind die Intensitäten des S₁($\bar{J}$)-, des S₂($\bar{K}$)- und des S₃($\bar{K}$)-Oberflächenphonons jeweils kaum verändert. Im Gegensatz dazu besitzen das S₄($\bar{K}, \bar{J}'$)- und das S₅($\bar{K}$)-Oberflächenphonon je nach Polarisation des einfallenden Lichts eine unterschiedliche Intensität. Für das S₄($\bar{K}, \bar{J}'$)-Oberflächenphonon ist das Intensitätsverhältnis bei unterschiedlicher Eingangspolarisation circa 2:1. Eine Aussage für das S₅($\bar{K}$)-Oberflächenphonon gestaltet sich ohne ein Differenzspektrum schwierig und wird an dieser Stelle nicht getroffen.

Ge(001)-Oberflächen mit einem Verkipfungswinkel in Richtung [110] von $\leq 2^\circ$ zeichnen sich durch atomare Stufen aus und bestehen aus zwei senkrecht zueinander ausgerichteten Domänen [62]. Bei einem Verkipfungswinkel $\geq 5^\circ$ existieren ausschließlich Stufen mit einer Höhe von zwei Atomen und die Oberfläche zeigt eine Domänenorientierung [62]. Im Bereich von 2 bis 5° liegt eine Koexistenz der beiden Stufenkantenhöhen vor. Die mittlere Terrassenbreite für ein um 2.7° verkipptes Ge(001)-Substrat beträgt 3 nm [100]. Dass die S₁-, S₂- und S₃-Oberflächenmoden unabhängig von der Eingangspolarisation die gleiche Linienintensität zeigen, führt zu der Annahme, dass ein sehr geringes bis kein Domänenungleichgewicht auf der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche mit einem Verkipfungswinkel von 3° vorliegt.

Die Oberflächenmoden S₄ und S₅ an den Rändern der Signatur des 2TA-Beitrages des Volumenkristalls im Bereich von 120 bis 230 cm⁻¹ zeigen eine starke Abhängigkeit von der Ausrichtung der Eingangspolarisation des Laserlichts bezüglich der Stufenkanten der Ge(001)-Oberfläche. Diese anisotrope Oberflächenkonfiguration induziert mit hoher Wahrscheinlichkeit eine anisotrope Oberflächenverspannung. Eine Verstärkung der Oberflächenschwingungen S₄ und S₅ durch 2TA-Volumenkristallphononen mit einer entgegengesetzten Ausbreitungsrichtung ist sehr wahrscheinlich, bei Betrachtung der Vibrationsmuster dieser Schwingungen in Abb. 3.5 b. Eine Dämpfung oder der Zerfall der sich senkrecht zu den Stufenkanten ausbreitenden 2TA-Volumenkristallphononen könnte demnach zu einer Unterdrückung der Kopplung von Volumenkristallphononen zu Oberflächenmoden führen. Es wäre auch möglich, dass sich durch eine anisotrope Verspannung auf den Terrassen der Ge(001)-Oberfläche bevorzugt eine Oberflächendomäne ausbildet. Zusammenfassend könnte es durch die Ausrichtung des einfallenden Laserlichtes senkrecht und parallel zu den Stufenkanten zur Ausbildung von Oberflächenvibrationen kommen und somit zu unterschiedlichen Intensitäten der Banden in den Raman-Spektren der Abb. 3.6.

3.5 Vibronische Eigenschaften der Ge(001)-Oberfläche bei 45 K

Für die Charakterisierung der $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche bei 45 K wurden Raman-Spektren mit einer Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm) an um 3° in [110]-Richtung verkippten Oberflächen aufgenommen. Abb. 3.7 zeigt die Raman-Spektren bei 45 K der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche in den Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ sowie $z(yy)\bar{z}$ (oben) und $z(xy)\bar{z}$ sowie $z(yx)\bar{z}$ (unten). Die Streuung zweiter Ordnung der Volumenkristallphononen $2TA(X)$ (162 cm^{-1}) und $2TA(W)$ (228 cm^{-1}), welche sehr prominent bei Raumtemperatur Messungen auftreten, ist in Abb. 3.3 nahezu verschwunden. Das resultiert aus dem verringerten Bose-Einstein-Faktor $n(\omega, T)$ bei geringeren Temperaturen. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität für Streuung zweiter Ordnung ist viel stärker

Experiment				Beschreibung
Energie (cm^{-1})	Polarisations- konfiguration	L-FWHM (cm^{-1})	Intensität (cts/W/min)	
49.1 ± 0.4	$z(yx)\bar{z}$	4 ± 1	8 ± 1	$S_1(\bar{\Gamma})$, akustisch
	$z(xy)\bar{z}$		9 ± 1	
63.1 ± 0.3	$z(yy)\bar{z}$	9 ± 1	25 ± 2	$S_2(\bar{\Gamma})$
	$z(xx)\bar{z}$		26 ± 2	
	$z(yx)\bar{z}$		8 ± 1	
	$z(xy)\bar{z}$		9 ± 1	
76.3 ± 0.6	$z(yy)\bar{z}$	6 ± 2	19 ± 2	$S_6(\bar{\Gamma})$
	$z(xx)\bar{z}$		8 ± 4	
85.7 ± 0.8	$z(xx)\bar{z}$	9 ± 3	20 ± 2	$S_7(\bar{\Gamma})$
98.0 ± 0.5	$z(xx)\bar{z}$	8 ± 1	25 ± 3	$S_8(\bar{\Gamma})$
124.8 ± 0.1	$z(yy)\bar{z}$	3.0 ± 0.1	90 ± 3	$S_4(\bar{\Gamma})$
	$z(xx)\bar{z}$		59 ± 2	
	$z(yx)\bar{z}$		15 ± 1	
	$z(xy)\bar{z}$		11 ± 1	
227.9 ± 0.1	$z(yy)\bar{z}$	6.7 ± 0.3	13 ± 2	$S_5(\bar{\Gamma})$
	$z(xx)\bar{z}$		77 ± 2	
	$z(yx)\bar{z}$		4 ± 1	
	$z(xy)\bar{z}$		9 ± 1	

Tabelle 3.3: Auflistung der identifizierten Ge(001)-Oberflächenphononen bei 45 K, aus Abb. 3.7. Die Prozedur der Anpassung ist im Text beschrieben (Kap. 3.3.1), mit einem Konfidenzniveau von 95 %. Die L-FWHM der Moden ist die Lorentz-Breite.

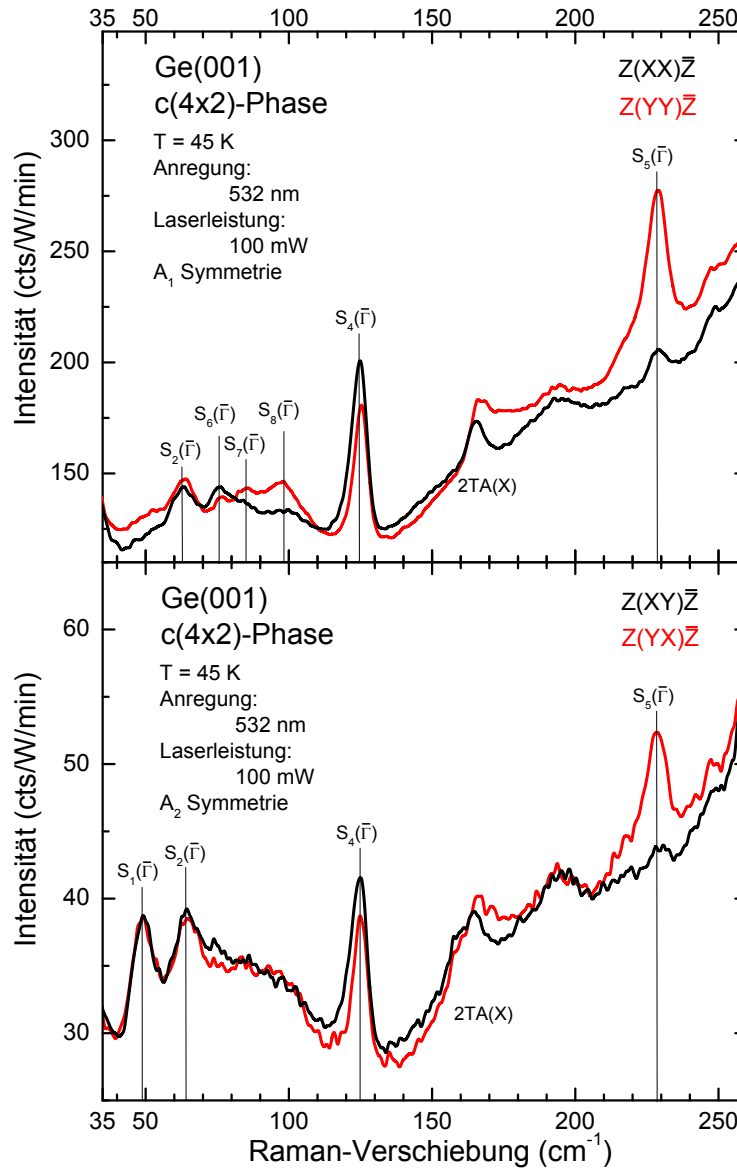


Abbildung 3.7: Raman-Spektren der $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche bei Tieftemperatur mit unterschiedlicher Eingangspolarisation. Das Substrat besitzt einen Verkipfungswinkel der (001)-Oberfläche von 3° in $[110]$ -Richtung. Die Messungen in der Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(yy)\bar{z}$ (oben) sowie $z(xy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend mit einer Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm) gezeigt. Die sechs identifizierten Raman-Linien können der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zugeordnet werden.

ausgeprägt als für erste Ordnung. Denn die Intensität der ersten Ordnung bei der Frequenz ω ist proportional zu $[n(\omega, T) + 1]$, wobei für die Streuung zweiter Ordnung bei der gleichen Frequenz das Quadrat von $[n(\omega, T) + 1]$ gilt [50, 101]. Für die Streuung zweiter

Ordnung bei 162 cm^{-1} induziert die Temperaturabsenkung von 300 auf 50 K eine Reduzierung von 88 %. Die Intensität der elektronischen Raman-Streuung am niederenergetischen Ende des Spektrums bleibt erhalten, verschiebt jedoch zu niedrigeren Energien. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die elektronische Raman-Streuung keinen phononischen Charakter besitzt.

Im nächsten Schritt wurden die Raman-Spektren der $c(4\times 2)$ -rekonstruierten $\text{Ge}(001)$ -Oberfläche, gemessen bei 45 K, mit einer genauen Anpassung der Differenzspektren durch eine Multikomponenten-Analyse aus Voigt-Profilen, welche in Kap. 3.3.1 beschrieben ist, analysiert. Das Ergebnis ist in Tab. 3.3 zusammengefasst. Die verwendete Gaussbreite beträgt 2.3 cm^{-1} . Ein Vergleich zum Spektrum bei Raumtemperatur (Abb. 3.3) zeigt für die Oberflächenphononenmoden, dass die Moden der Dispersionszweige S_1 , S_2 , S_4 und S_5 mit den Frequenzen 49.1 , 63.1 , 124.8 und 227.9 cm^{-1} erhalten bleiben. S_3 ist nicht eindeutig in der Phononenzustandsdichte identifizierbar. Zusätzlich sind drei weitere Raman-Linien in den Spektren identifizierbar und lassen sich Oberflächenmoden zuordnen: S_6 , S_7 und S_8 mit den Frequenzen 76.3 , 85.7 und 98.0 cm^{-1} .

Die unterschiedlichen Intensitäten der S_4 - und S_5 -Oberflächenmoden an den Rändern der Signatur des 2TA Phononenprozesses des Volumenkristalls im Bereich von 120 bis 230 cm^{-1} , lassen sich wie in Kap. 3.4 beschrieben auf die anisotrope Oberflächenstruktur aufgrund der Stufenkanten zurückführen. Die stärker verringerte Intensität der S_5 -Oberflächenschwingung bei einer senkrechten Polarisierung des einfallenden Laserlichtes, könnte dabei auf eine höhere Ordnung der Oberfläche, da ausschließlich die $c(4\times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion auftritt, zurückzuführen sein.

3.5.1 Zuordnung zu Oberflächenphononen der $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion

Die $\text{Ge}(001)$ -Oberfläche zeichnet sich bei 45 K durch eine statische und gut geordnete $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion aus [73, 76, 77]. Wie in Abb. 3.1 a dargestellt handelt es sich um eine Struktur höherer Ordnung basierend auf der $p(2\times 1)$ -Einheitszelle. Deswegen können für diese Symmetrie die erwarteten Phononeneigenschaften von den Berechnungen für die $p(2\times 1)$ -Rekonstruktion, dargestellt in Abb. 3.5, abgeleitet werden. Erwartungsgemäß sind die Frequenzen der Vibrationsmoden im Wesentlichen unverändert, da die Dimere für die $p(2\times 1)$ - und für die $c(4\times 2)$ -Einheitszelle nahezu identisch sind und die Periodizität der Dimere keine Auswirkungen besitzt. Diese Erwartung bestätigen die Resultate der LCT-Berechnungen von Stigler *et al.* [39].

Bei der Bestimmung der q -Vektor-Bereiche welche zum Raman-Streuprozess beitragen, muss die größere Einheitszelle der Tieftemperatur- $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion und die erheblich vergrößerte Ordnung in Reihe-zu-Reihe-Richtung, aufgrund der fehlenden $p(2\times 1)$ -Domänen, berücksichtigt werden. Die Abmessung und Symmetrie der vergrößerten $c(4\times 2)$ -

Einheitszelle bestimmen die Kriterien des endlichen q -Vektors der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion, um zum SBZ Zentrum $\bar{\Gamma}$ der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zu gelangen. Die Ordnung impliziert, dass die Streuung hauptsächlich auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt beschränkt ist, entgegengesetzt zum Fall der gemischten Rekonstruktionsdomänen bei Raumtemperatur. Die q -Vektor Auswahl ist dargestellt in Abb. 3.1 b und zeigt die SBZ erster Ordnung der $p(2 \times 1)$ -, $p(2 \times 2)$ - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen. Der Abstand vom $\bar{\Gamma}$ - zum $\bar{K}$ -Punkt der $p(2 \times 1)$ -SBZ ist exakt zweimal so lang wie für die $c(4 \times 2)$ -SBZ in dieser Richtung. Deswegen faltet der $\bar{K}$ -Punkt der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion auf das SBZ-Zentrum dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zurück. Bei Betrachtung der $\bar{J}$ -Richtung kann festgestellt werden, dass die Ausdehnung der $c(4 \times 2)$ -BZ, bezogen auf die $p(2 \times 1)$ -BZ, 62.5 % beträgt. Das ist der Grund, warum sich der $\bar{J}$ -Randpunkt der $p(2 \times 1)$ -SBZ nicht auf einen Punkt der $c(4 \times 2)$ -SBZ zurückfalten lässt. Somit repräsentiert nur der $\bar{K}$ -Punkt die volle Symmetrie der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion. Dasselbe Resultat ist gegeben beim Vergleich der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion durch Vorzeichenwechsel des Tiltwinkels des schiefen Dimers, welcher in-Reihe- und Reihe-zu-Reihe-Richtung auftritt. Wie in Abb. 3.5 b dargestellt, ist diese Vorzeichenwechselsymmetrie entlang beider Richtungen nur erfüllt für Moden am $\bar{K}$ -Punkt der $p(2 \times 1)$ -SBZ.

Wegen dieser Symmetriebetrachtungen werden die Raman-Linien der Oberflächenphononenzweige S_2 , S_4 und S_5 in Abb. 3.7, die bei Raumtemperatur dem $\bar{K}$ -Punkt der SBZ zugeordnet wurden, jetzt als $\bar{\Gamma}$ -Punkt Phononen bezeichnet. Die Betrachtung erklärt nicht, warum die $S_1(\bar{J})$ -Raman-Linie, dessen $p(2 \times 1)$ - q -Vektor sich nicht dem $c(4 \times 2)$ -SBZ- $\bar{\Gamma}$ -Punkt zuordnen lässt, im 45 K Spektrum auftritt. Die experimentellen Resultate unterstreichen die viel striktere Anforderung an die q -Vektorerhaltung des Lichtstreuprozesses in Hinsicht auf die starke Verbesserung der langreichweitigen Ordnung der $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion im Vergleich zur $p(2 \times 1)$ -Oberflächenrekonstruktion. Die Frequenzen der $S_2(\bar{\Gamma})$ -, $S_4(\bar{\Gamma})$ - und $S_5(\bar{\Gamma})$ -Phononen, mit den Werten 63.1, 124.8 und 227.9 cm^{-1} , unterscheiden sich nur sehr wenig von den Frequenzen bei Raumtemperatur. Diese Daten bestätigen die Resultate des LCT-Modells von Stigler *et al.*, welches eine sehr gute Übereinstimmung für die Vibrationsfrequenzen der $p(2 \times 2)$ - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion ergibt [39].

Die drei Oberflächenmoden S_6 , S_7 und S_8 mit den Frequenzen 76.3, 85.7 und 98.0 cm^{-1} treten nur bei tiefen Temperaturen auf und können somit der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zugeordnet werden. Die experimentellen und theoretischen Daten sind für eine genaue Zuordnung und Analyse für diese drei Moden in der Literatur nicht ausreichend vorhanden. In den theoretischen und experimentellen Arbeiten von Stigler *et al.* tritt eine Wackelmode auf, bei Raumtemperatur für die $p(2 \times 1)$ - und die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion, welche eine schwache Bande in der elastischen He-Streuung im Energiebereich von 104 bis 116 cm^{-1} hervorruft [38]. Zusätzlich gibt es in der Oberflächenphononendispersion von Stigler *et al.* für die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion einen flachen Phononenzweig am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der SBZ mit einer Energie von 9.8 meV (79 cm^{-1}), eine genaue Beschreibung ist nicht vorhanden [39].

3.6 Temperaturabhängige RS-Untersuchungen der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche

Die temperaturabhängigen Untersuchungen der $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche wurden an Substraten durchgeführt, die einen Fehlschnittwinkel von 3° in $[110]$ -Richtung bezüglich der (001)-Oberfläche besitzen. Nach der Präparation der $p(2 \times 1)/c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion sowie einer Kontrolle durch LEED und Raman-Spektroskopie findet das Abkühlen der Probe auf 45 K statt. Danach wird die Probe mittels der direkt hinter dem Probenträger befindlichen Filamentheizung auf Temperaturen in einem Bereich von 45 bis circa 350 K erwärmt. Nach der Einstellung einer konstanten Temperatur wurden die Raman-Spektren mit einer Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm) aufgenommen.

Die temperaturabhängige Messreihe mit den Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(xy)\bar{z}$ ist in Abb. 3.8 gezeigt. Die Stufenkanten der Oberfläche sind dabei parallel zur Polarisationsrichtung des Lasers ausgerichtet, in Porto-Notation die x-Richtung. Der Temperaturbereich von 45 bis 311 K wurde mit 12 Messungen in der Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und 11 Messungen in $z(xy)\bar{z}$ -Konfiguration abgedeckt. Der Temperaturverlauf ist im Diagramm durch einen Farbverlauf von schwarz (45 K) bis blau (311 K) gekennzeichnet.

Abb. 3.9 zeigt die temperaturabhängige Messreihe mit den Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$. Die Stufenkanten wurden senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lasers ausgerichtet, in Porto-Notation die y-Richtung. Es wurde ein Temperaturbereich von 45 bis 346 K mit 11 Raman-Spektren abgedeckt. Der Temperaturverlauf ist farblich von schwarz (45 K) bis blau (346 K) gekennzeichnet.

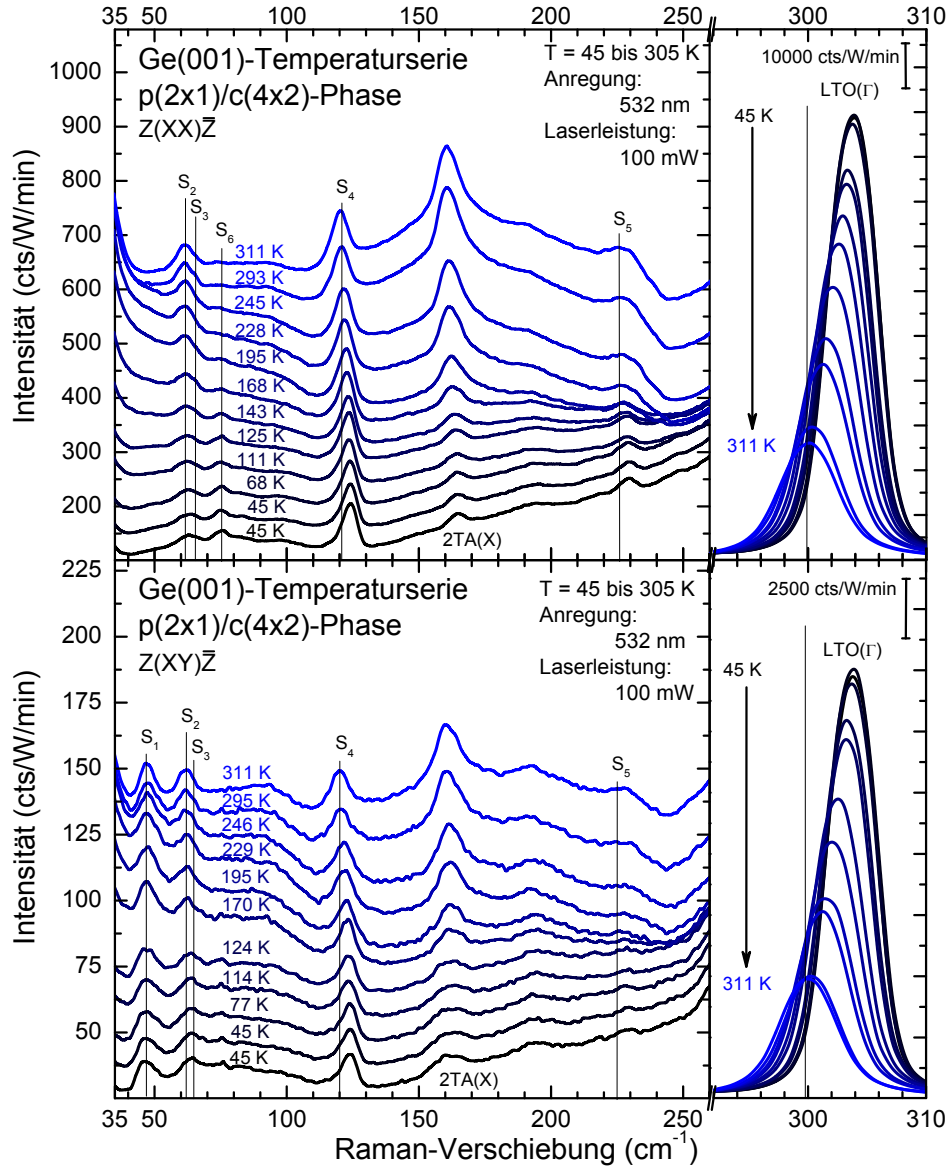
Die Bestimmung der Proben temperatur der einzelnen Messungen erfolgte durch die energetische Position des LTO(Γ) des Volumenkristalls. Zwei Raman-Spektren wurden dabei festen Temperaturen zugeordnet, Raumtemperatur (300 K) und 45 K. Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz des LTO(Γ) kann theoretisch beschrieben werden. Eine Blauverschiebung zu tiefen Temperaturen wird durch die temperaturabhängige Volumen kristallausdehnung (Δ_1) und die anharmonische Kopplung (Δ_2) verursacht [102]. Der Zusammenhang kann als:

$$\Omega(T) = \omega_0 + \Delta_1(T) + \Delta_2(T), \quad (3.5)$$

dargestellt werden, wobei $\omega_0 + \Delta_2(0)$ die Raman-Verschiebung für $T \rightarrow 0$ K ist. $\Delta_1(T)$ kann bestimmt werden durch:

$$\Delta_1(T) = \omega_0 \left[\exp \left(-3\gamma_{\vec{k}=0} \int_T^0 \alpha(T') dT' \right) - 1 \right], \quad (3.6)$$

dabei ist γ der Grüneisen Parameter für optische Raman-Moden und $\alpha(T)$ der Koeffizient



Abbildungung 3.8: Raman-Spektren der temperaturabhängigen Untersuchungen der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche. Das Substrat besitzt ein Verkipfungswinkel der (001)-Oberfläche um 3° in $[1\ 1\ 0]$ -Richtung. In den Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ (oben) sowie $z(xy)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die Messungen in einem Temperaturbereich von 45 bis 311 K gezeigt, gemessen mit einer Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm).

der linearen thermischen Ausdehnung [102]. Die Korrektur der Eigenenergie aufgrund der anharmonischen Kopplung wird modelliert als:

$$\Delta_2(T) = C \left(1 + \frac{1}{e^{x_1} - 1} + \frac{1}{e^{x_2} - 1} \right). \quad (3.7)$$

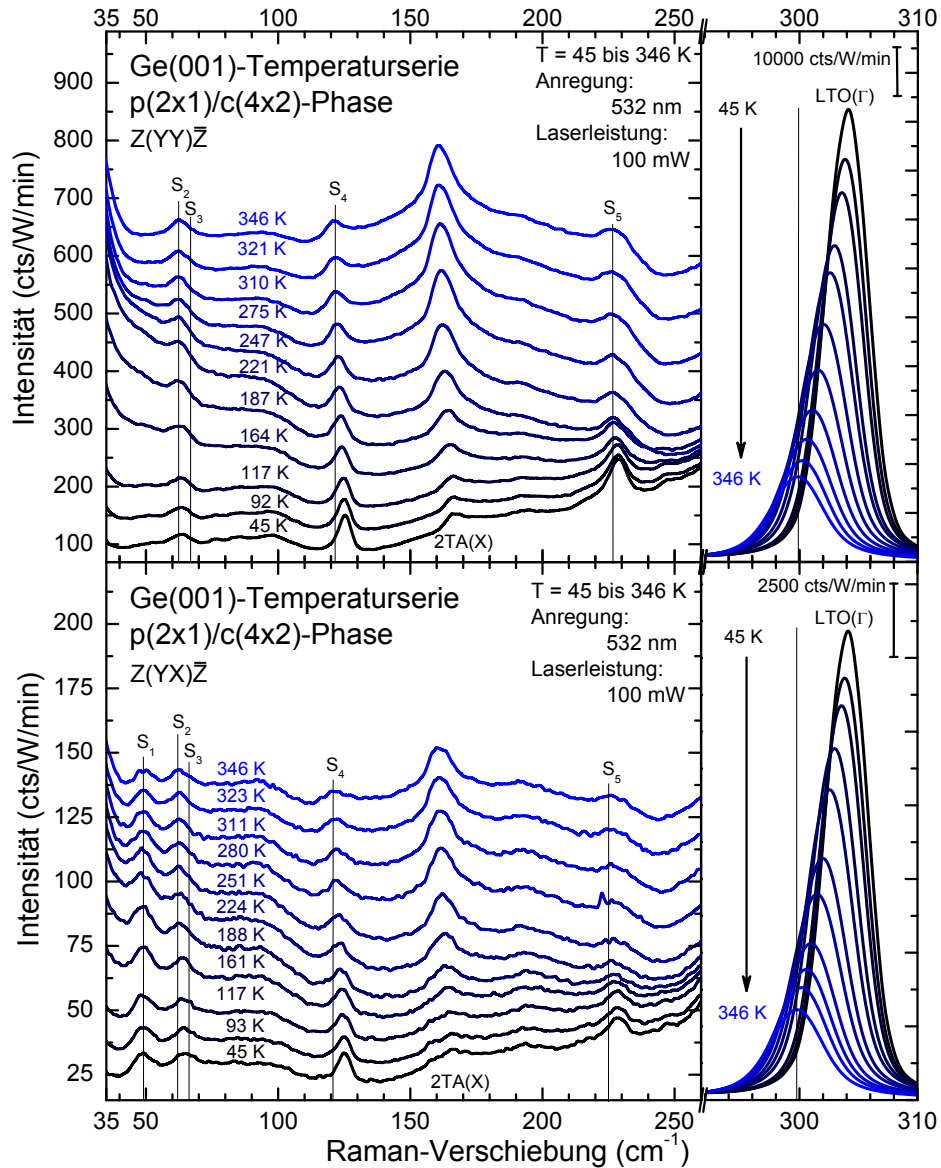


Abbildung 3.9: Raman-Spektren der temperaturabhängigen Untersuchungen der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche. Das Substrat besitzt ein Verkipfungswinkel der (001)-Oberfläche um 3° in [110]-Richtung. In der Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ (oben) sowie $z(yx)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die Messungen in einem Temperaturbereich von 45 bis 346 K gezeigt, gemessen mit einer Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm).

Dieser Anteil wird der Kopplung der optischen Phononen zweier unterschiedlicher ($x_1 \neq x_2$) Phononen zugeordnet [102]. Phononen von unterschiedlichen Zweigen (LO und LA)

für Ge führen zu [102, 103]:

$$x_1 = 0.35 \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \quad \text{und} \quad x_2 = 0.65 \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}. \quad (3.8)$$

Die Lage der theoretisch berechnete Kurve (Gl. (3.5)) des temperaturabhängigen Verlaufes vom Ge-Volumenkristall-LTO(Γ)-Phonon wird durch die Messung bei Raumtemperatur (300 K) und 45 K bestimmt. Anhand der Frequenz des LTO(Γ)-Phonons aller anderen Messungen ist es möglich die Temperatur der Probe bei den Raman-Messungen zu bestimmen.

Im nächsten Schritt werden die temperaturabhängigen energetischen Verläufe des S_1 -, S_2 -, S_4 -, S_5 -, S_6 -, LTO(Γ)- und 2TA(X)-Phonons untersucht. Dafür sind die genauen Frequenzen der einzelnen Spektren bezogen auf die Frequenz bei 45 K, für die einzelnen Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$, $z(yy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ in Abb. 3.10 und Abb. 3.11, aufgetragen. Aufgrund von Überlagerungen von Volumenkristall- und Oberflächenphononen oder durch Doppelkomponentenstrukturen der zu untersuchenden Raman-Linien, kann es zu einer nicht eindeutigen Identifizierung oder Zuordnung der Linien oder zu erhöhten Werten für den Fehler der Energieposition mit einem Konfidenzniveau von 95 % kommen. Folgende Tendenzen und Verläufe der Oberflächen- und Volumenkristallphononen sind aus den Abb. 3.10 und Abb. 3.11 zu entnehmen: Die Phononenmoden S_2 , S_4 und S_5 zeigen ein normales temperaturabhängiges Verhalten mit einer Verschiebung zu niedrigeren Energien bei steigender Temperatur. Die S_1 - und S_6 -Phononenmode zeigen eine Verschiebung zu höheren Energien bei steigender Temperatur und das 2TA(X)-Phonon zeigt eine größere Verschiebung zu niedrigeren Energien.

3.6.1 Diskussion der temperaturabhängigen RS-Untersuchungen der rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche

Für die Ge(001)-Oberfläche sind vier Phasen mit unterschiedlichen Rekonstruktionen bekannt: $c(4 \times 2)$, $c(4 \times 2)/p(2 \times 1)$, $p(2 \times 1)$ und $p(1 \times 1)$. Die Phase mit der größten Ordnung und der niedrigsten Oberflächengesamtenergie, die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion mit einer antiferromagnetischen Ordnung der Dimere, bildet sich laut Lambert *et al.* [74] unterhalb von 150 K oder unterhalb von 220 K nach Kevan *et al.* [77] aus. Der Übergang von der $p(2 \times 1)$ - zur $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion wurde von Kevan *et al.* untersucht. Diese stellen einen zweistufigen Übergang fest, bei dem bis zu einer Temperatur höher als 250 K die Dimere in einer Reihe zwar antiferromagnetisch angeordnet sind, aber bis zu einer Temperatur von 220 K von Reihe zu Reihe zufällig orientiert [77]. Die Mischphase aus einer $c(4 \times 2)$ - und $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion bildet sich aufgrund der Reduzierung der Verspannung der Oberfläche bis oberhalb von Raumtemperatur aus [64]. Bis zu einer Temperatur von 955 K bildet sich

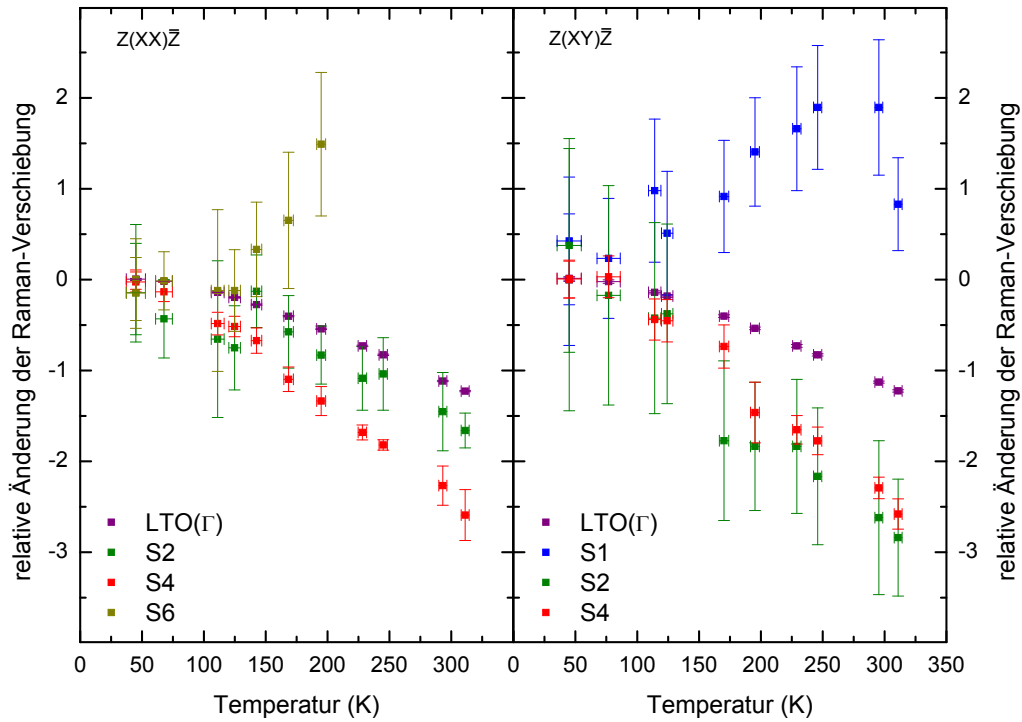


Abbildung 3.10: Temperaturabhängigkeit des S_1 -, S_2 -, S_4 - und S_6 -Oberflächenphonons, im Vergleich zum $LTO(\Gamma)$ -Phonon. Die Oberflächenphononen S_2 sowie S_4 zeigen eine Blauverschiebung bei sinkender Proben­temperatur und S_1 sowie S_6 eine Rotverschiebung. Die Frequenzen wurden der Abb. 3.8 entnommen.

eine vollständig $p(2 \times 1)$ -rekonstruierte Oberfläche aus, danach die $p(1 \times 1)$ -Rekonstruktion [104–106].

Da alle Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht nach einer minimalen freien Energie streben, findet ein Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang statt, beim Übergang von der $c(4 \times 2)$ -Tieftemperaturphase zur $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion [62]. Die Oberflächengesamtenergie ist bei Raumtemperatur mit der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion höher als bei Tieftemperatur mit der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion und somit ist die Entropie bei Raumtemperatur größer. Bei Raumtemperatur liegt die ungeordnetere $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion mit einer antiferromagnetischen Anordnung der Dimere in der Kette vor. Diese Dimere zeichnen sich durch Dimerumklappprozesse in Paketen von circa 30 Stück aus. Die Orientierung der Dimerreihen zueinander ist dabei willkürlich. Die Anordnung der Dimere ist anisotrop und die Ordnung in Kettenrichtung ist viel größer als senkrecht zu den Ketten. Zusätzlich hat der Ordnungsgrad an der Oberfläche Einfluss auf den k -Wert der Phononen.

Die Oberflächenphononen S_1 und S_2 zeigen ab circa 100 bis 150 K bei steigender Tempera-

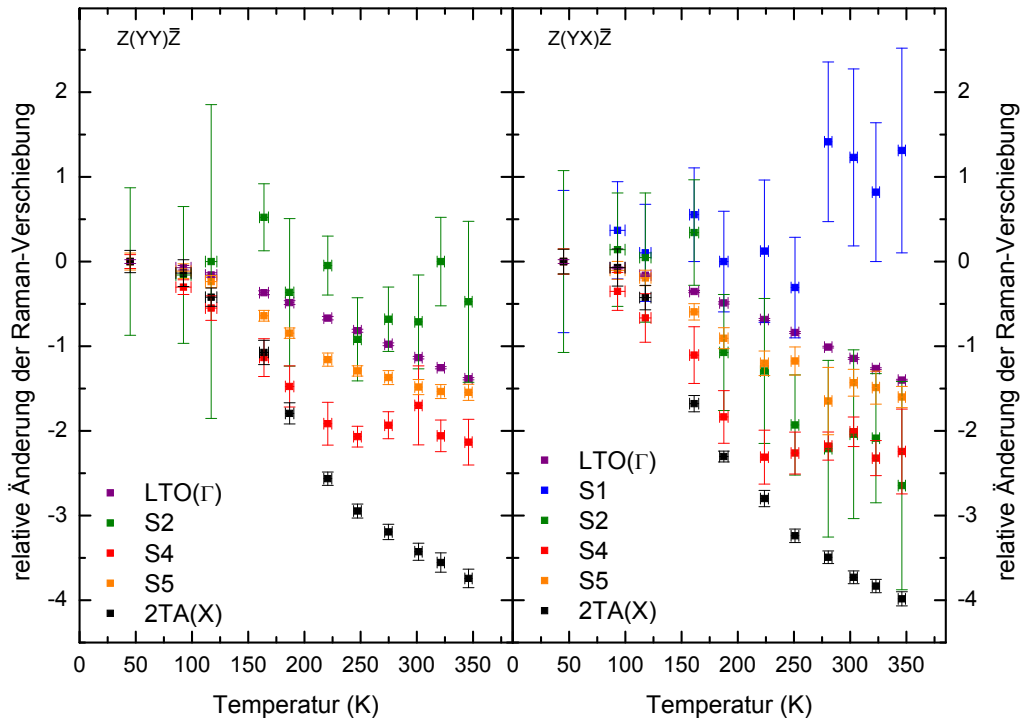


Abbildung 3.11: Temperaturabhängigkeit des S_1 -, S_2 -, S_4 - und S_5 -Oberflächenphonons, im Vergleich zum $2TA(X)$ - und $LTO(\Gamma)$ -Phonon. Die Oberflächenphononen S_2 , S_4 , sowie S_5 zeigen eine Blauverschiebung bei sinkender Proben temperatur und S_1 eine zusätzliche Rotverschiebung. Die Frequenzen wurden der Abb. 3.9 entnommen.

tur eine Verschiebung zu höheren Energien. Dies könnte ein Anzeichen für den Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang sein. Dieses Argument könnte verstärkt werden für den Fall, dass diese Oberflächenphononen nach dem Phasenübergang ein temperaturabhängige Verhalten zeigen, mit einer Verschiebung zu niedrigeren Energien bei steigender Temperatur. Die Auslenkung der Dimere während der Schwingung kann in unterschiedliche Richtung stattfinden, siehe Abb. 3.5. Ein Phonon mit einer Auslenkung der Dimeratome senkrecht zur Kettenrichtung sollte den Phasenübergang bei höheren Temperaturen zeigen und Phononen mit einer parallelen Auslenkung der Dimeratome bei niedrigen Temperaturen, aufgrund der unterschiedlich starken Ordnung. Die beiden Oberflächenphononen S_4 und S_5 könnten eine Temperaturabhängigkeit zeigen, infolge der Verspannung auf den Terrassen. Durch die Ausbildung von zwei Domänen wäre es möglich, dass die Dimere in einer Domäne als Indikator für die Verspannung dienen. In Abb. 3.11 mit den Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ zeigt die S_4 -Mode eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit, als in der Abb. 3.10 mit den Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(zy)\bar{z}$.

Die Interpretation des Unordnungs-Ordnungs-Phasenüberganges von der reinen $c(4\times 2)$ -Rekonstruktion zur Mischphase mit der $p(2\times 1)/c(4\times 2)$ -Rekonstruktion benötigt zusätzlich eine temperaturabhängige Messreihe von der Mischphase mit der $p(2\times 1)/c(4\times 2)$ -Rekonstruktion zur reinen $p(2\times 1)$ -Rekonstruktion der Ge(001)-Oberfläche bei Temperaturen oberhalb von 350 K. Eine Aufnahme von Raman-Spektren einer nicht rekonstruierten und nicht oxidierten Ge(001)-Oberfläche über den hier gezeigten Temperaturbereich, sollte verwendet werden um Differenzspektren zu bilden. Mithilfe dieser Differenzspektren ist eine eindeutigere Interpretation der Energieverschiebung der einzelnen Oberflächenphononen ohne Störung von Volumenkristsignal möglich.

3.7 Goldinduzierte Oberflächenrekonstruktionen auf Germanium (001)

Das Interesse an Au-induzierten Nanodrähten auf der Ge(001)-Oberfläche beruht auf 1D physikalischen Effekten [6, 107]. Die Struktur dieser Nanodrähte [6, 108–110] und die elektronischen Eigenschaften [15, 111–113] sind jedoch noch nicht vollständig charakterisiert. Dieses Kapitel befasst sich mit der Strukturcharakterisierung von Au-induzierten Nanodrähten auf der Ge(001)-Oberfläche.

3.7.1 Stand der Literatur für die Au/Ge(001)-Oberfläche

Von Au-induzierten Nanodrähten auf der Ge(001)-Oberfläche wurde zuerst 2004 von Wang *et al.* [110, 114] berichtet. Bei diesen fand eine Bedampfung der Substrate mit 0.5 bis 1.5 ML Au statt. Wohingegen eine Bedampfung mit 0.1 ML Au zur Ausbildung von Fehlstellen behafteter Terrassen auf der Ge(001)-Oberfläche führt. Dabei lagern sich keine Au-Atome auf den Terrassen ab, denn alle Au-Atome diffundieren ins Substrat [8, 107, 110, 114, 115]. Ab 0.4 ML Au bilden sich Au-induzierte Nanodrähte in Form von Inselwachstum auf der Ge(001)-Oberfläche aus [114]. Spätere Untersuchungen von Melnik und Gallagher [115, 116] sowie Safaei *et al.* [107] zeigen die Ausbildung kleiner Oberflächenbereiche mit Nanodrähten ab einer Bedeckung mit 0.1 ML Au. Die Größe dieser Oberflächenbereiche befindet sich unterhalb der Nachweisgrenze von LEED-Experimenten [107, 115, 116]. Wang *et al.* konnte bei einer Bedeckung von 0.5 ML Au bei 675 K Substrattemperatur während der Bedampfung im LEED-Experiment eine (4×2) -Rekonstruktion der Oberfläche nachweisen. Diese Rekonstruktion wird aus der alternierenden Nanodrähten aus Au-Ge Heterodimeren und der Zickzack-Anordnung der obersten Atome der Nanodrähte gebildet [110]. Die vollständige Bedeckung mit Au-induzierten Nanodrähten auf der Ge(001)-Oberfläche ist laut Gallagher *et al.* [115] erreicht ab einer Bedeckung mit 0.75 ML, danach bilden sich 3D Au-Agglomerate auf den Nanodrähten bzw. der Ge(001)-Oberfläche aus.

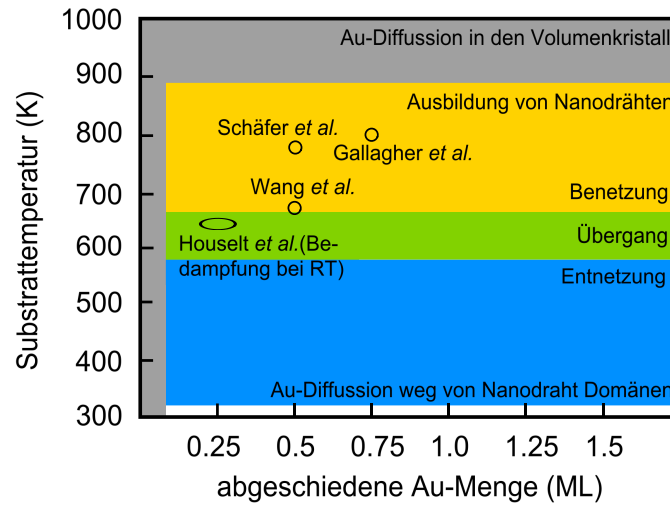


Abbildung 3.12: Schematisches Phasendiagramm zur Präparation von Au-induzierten Nanodrähten auf der Ge(001)-Oberfläche. Grau zeigt den Bereich der Wachstumsparameter, in dem Au in den Ge-Volumenkristall diffundiert [8, 107, 110, 114, 115]. Der Benetzungs-Entnetzungs-Phasenübergang ist farblich dargestellt [107]. Zusätzlich sind die Wachstumsparameter nach Wang *et al* [110], Schäfer *et al.* [6], Gallagher *et al.* [115] und Houselt *et al.* [109] markiert.

In Abb. 3.12 ist das Wachstumsverhalten der Au-induzierten Nanodrähte auf Ge(001) in Abhängigkeit von aufgebrauchten Au in Monolagen und Substrattemperatur während der Bedampfung schematisch dargestellt. Dabei wird die Ausbildung der Au-induzierten Nanodrähte durch einen Benetzung-Entnetzungs-Übergang bei 665 K gesteuert [107]. Bei Temperaturen zwischen 320 und 585 K diffundieren die Au-Atome von den Nanodraht-Domänen weg und oberhalb von 665 K starten die Au-Atome der Nanodrähte 3D Inseln auszubilden [107]. Ab einer Substrattemperatur von 890 K diffundiert das gesamte Au in den Volumenkristall [107, 110, 114, 115]. Desweiteren wurde von Gallagher *et al.* [115] nachgewiesen, dass bei einer geringeren Bedeckung ein großer Massentransport stattfindet, bei dem sich die Nanodrähte selbstorganisiert flach ausbilden und sich die Ge(001)-Terrassen vergrößern. Das Au/Ge(001)-System ist ein Beispiel für eine vom Substrat gesteuerte Selbstorganisation [117].

2008 wurden durch Schäfer *et al.* [6] und van Houselt *et al.* [109] gleichzeitig neue Ergebnisse veröffentlicht, welche sich auf den ersten Blick von den Ergebnissen von Wang *et al.* [110, 114] unterscheiden. Schäfer *et al.* [6] bedampften die Ge(001)-Oberfläche mit 0.5 ML Au bei einer Substrattemperatur von 773 K und beobachteten eine Ausbildung der Nanodrähte mit einer (8×2) -Periodizität. Schäfer *et al.* [6] stellten die These auf, dass eine niedrigere Substrattemperatur der früheren Experimente eine erhöhte atomare Au-Bedeckung benötige, um eine vergleichbare Nanodrahtdichte zu erzielen. Zusätzlich wurde

beobachtet, dass ein Nanodraht nur ein Au-Atom breit ist und ein 1D metallischen Zustand existiert, welcher vom Substrat entkoppelt ist [6].

Eine davon unterschiedliche Methode der Präparation wurde von van Houselt *et al.* [109] benutzt: Sie bedampften Ge(001)-Substrate mit 0.2 bis 0.3 ML Au bei Raumtemperatur und erhitzten die Substrate danach auf 650 K. Das Resultat sind Nanodrähte, die einen Abstand von 1.6 nm zueinander besitzen. Der gleiche Abstand wurde von Wang *et al.* [110, 114] und Schäfer *et al.* [6] ermittelt. Die Höhe der Nanodrähte beträgt bei van Houselt *et al.* [109] 6 Å, dies entspricht 4 Atomlagen des Ge-Volumenkristalls. Die Seiten der Nanodrähte sind mit Ge(111)-Mikrofacetten versehen, welche mit Au-Trimeren besetzt sind. Die benötigte Au-Menge für ihre vollständige Ausbildung auf dem ganzen Substrat beträgt 1.5 ML Au [109]. Zusätzlich werden für STM-Untersuchung der Furchen zwischen den Wällen sehr dünne STM-Spitzen benötigt.

Zusammenfassend liegt an diesen Punkt die Vermutung nahe, dass es sich um unterschiedliche Au-Strukturen induzierter Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche handelt, präpariert durch unterschiedliche Wachstumsparameter [118]. Die Arbeiten von Kockmann *et al.* [108] und später von Niikura *et al.* [119] widerlegen diese These. Dabei zeigen Experimente mit unterschiedlichen Spitzen eindeutig die Reproduzierbarkeit der STM-Ergebnisse von Schäfer *et al.* [6] und Wang *et al.* [110], mit einer vergleichbaren Breite der Nanodrähte zu den Dimerreihenabständen des Ge(001)-Substrates.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse zeigt, dass die Raumtemperaturmessungen mit STM und LEED zu keiner eindeutigen Interpretation der Struktur der Au-induzierten Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche führen. Die Beobachtung der (4×2)-Rekonstruktion von Wang *et al.* [110, 114], später die (8×2)-Rekonstruktion von Schäfer *et al.* [6] und die Nanodrahthöhe von mehreren Atomlagen des Ge-Substrates von van Houselt *et al.* [109] widersprechen sich. STM-Messungen bei 77 K zeigen zusätzlich eine vierfache Periodizität entlang der Nanodrähte, mit einer Periodenlänge von 32 Å [108, 119, 120]. Die Ergebnisse aus den STM-Messungen der unterschiedlichen Gruppen zeigen zum jetzigen Zeitpunkt vergleichbare Ergebnisse in Bezug auf den Nanodrahtabstand und der Zickzack-Anordnung der obersten Atome der Nanodrähte [118]. Die Interpretation und die daraus zu ziehenden Schlüsse für die Erstellung und Überprüfungen von Modellstrukturen, lassen einen weiten und großen Spielraum für die unterschiedlichsten Modelle zu.

3.7.2 Strukturmodelle der Au/Ge(001)-Oberfläche

Im Gegensatz zu der Vielzahl an veröffentlichten experimentellen Studien zur rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche, gibt es nur wenige theoretische Studien zur Modellstrukturanalyse [121–123]. In diesen wenigen Arbeiten wurden Modelle veröffentlicht, die in einen Bereich von 0.25 bis 1.0 ML Au-Bedeckung viele unterschiedliche Strukturen präsentieren

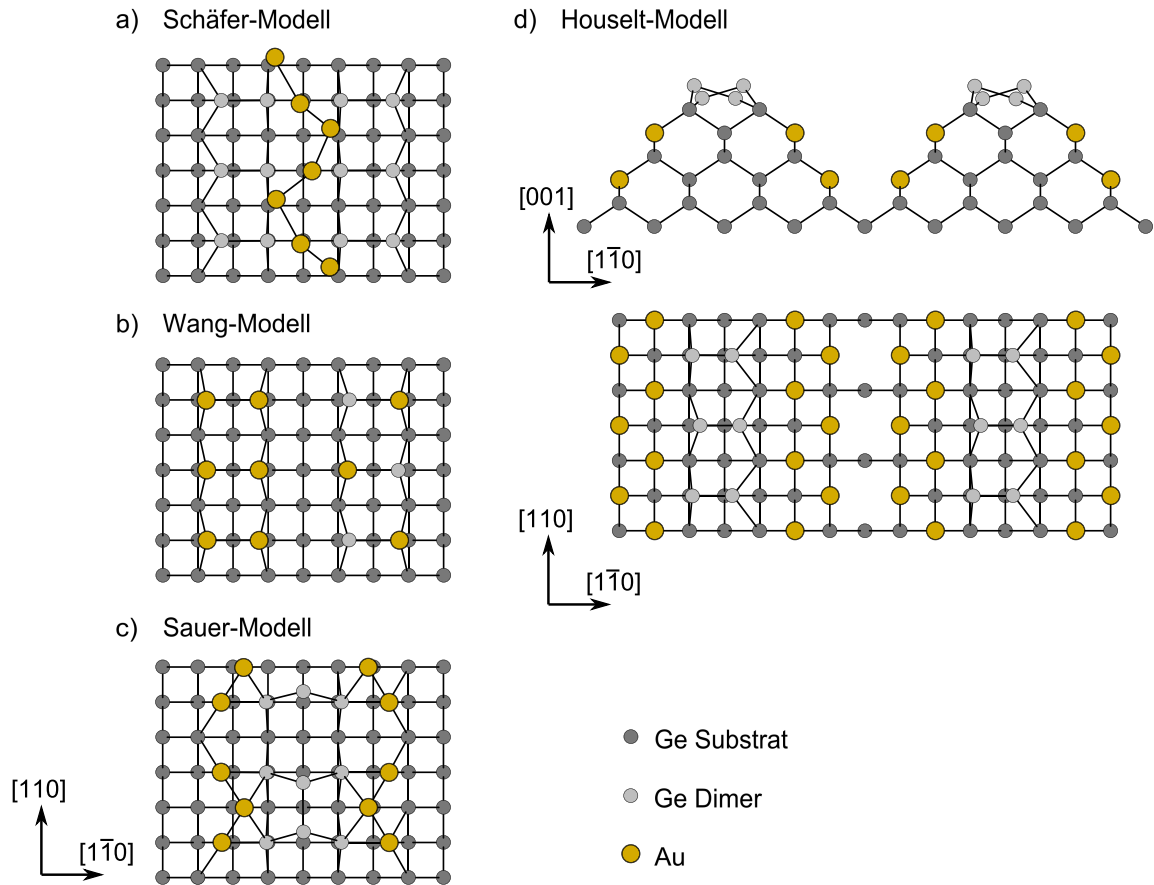


Abbildung 3.13: Oberflächenstrukturmodelle der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche. Schematische Darstellung einfacher Modellstrukturen aus den vier unterschiedlichen Modellklassen. a) Modell nach Schäfer *et al.* [6], eine Zickzack-Reihe aus Au-Atomen befindet sich zwischen den Ge-Dimerreihen (Modell nach dem GC3-Strukturmodell von Sauer *et al.* [121]). b) Modelle nach Wang *et al.* [110], mit alternierenden Au-Dimeren oder gemischten Ge-Au-Heterodimeren, nach Ref. [118]. c) Modell nach Sauer *et al.* [121], eingebettet in einer gemischt rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche bilden Ge-Dimere die Nanodrähte. Die Struktur wird stabilisiert durch Au-Atome auf den Dimerreihen. d) *giant-missing-row*-Modell nach van Houselt *et al.* [109], abgeleitet aus einem Modell nach Sauer *et al.* [121]. Die Wälle mit Ge-Dimeren auf den Spitzen sind flankiert durch Ge(111)-Facetten mit adsorbierten Au-Atomen, die Höhe der Furchen zwischen den Dimerreihen beträgt 6 Å.

und diskutieren, teilweise mit den vorgeschlagenen Modellen der Experimentatoren. Die Au-induzierten Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche lassen sich in vier Modell-Klassen einordnen [118]: (i) Modell nach Schäfer *et al.* [6], bestehend aus einer Ge(001)-Oberfläche mit einer $p(2 \times 1)$ - oder $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion, auf der Au Atome adsorbiert sind, siehe

Abb. 3.13 a. Die adsorbierten Au-Atome bilden eine 1-Atom breite Kette, die zwischen den Dimeren platziert ist. Die Nanodrähte bestehen aus Au-Atomen und sind in einer Zickzack-Linie angeordnet. (ii) Modell nach Wang *et al.* [110], die Dimere der Ge(001)-Oberfläche werden ganz oder nur teilweise durch Au-Atome ersetzt, siehe Abb. 3.13 b. Zu dieser Kategorie zählen nur Modelle, bei denen sich die adsorbierten Au-Atome in der obersten Schicht befinden. (iii) Modelle nach Sauer *et al.* [121], bei dem eine Ge(001)-Oberfläche mit einer Bedeckung mit 0.5 ML Au erweitert durch Au- und Ge-Dimeren wird, siehe Abb. 3.13 c. Zwei alternierende Au-Ge-Heterodimerreihen sind getrennt durch eine Reihe aus Ge-Dimeren. In dieser Modellklasse kommen auch isolierte Au-Atome vor. (iv) Modelle nach van Houselt *et al.* [109] (*giant-missing-row*-Rekonstruktion), diese bestehen aus komplexen Rekonstruktionen, die sich sehr in der Höhe und somit in der Anzahl der Atomschichten unterscheiden. Die restlichen Dimerreihen sind flankiert durch Ge(111)-Facetten, welche mit adsorbierten Au-Atomen versehen sind, siehe Abb. 3.13 d. Zwischen den einzelnen Reihen befinden sich Furchen mit einer Tiefe von bis zu 6 Å. Auf den Spitzen eines Walles des *giant-missing-row*-Modells, bildet sich eine antiferromagnetische Anordnung der Ge-Dimere aus. Die Rekonstruktionen dieser Modelle unterscheiden sich sehr von Modell zu Modell.

Die vier genannten Klassen von Strukturmodellen wurden mit DFT-Oberflächengesamtenergierechnungen untersucht. Ein Ergebnis daraus ist, dass Strukturen mit der Au-Atom Adsorption zwischen den Ge-Dimerreihen auf der Ge(001)-Oberfläche besonders stabil sind [123, 124]. Dies kann dazu führen, dass diese Strukturen energetisch stabiler sind, als die reine Ge(001)-Oberflächenrekonstruktion [121]. Die Strukturmodelle mit einer Au-Bedeckung von 0.25 ML und der Ausbildung von Heterodimeren auf der Ge(001)-Oberfläche bestätigen durch deren berechnete Bandstrukturen [121, 123, 125], die ARPES Messungen von Schäfer *et al.* [6, 126]. Auf der anderen Seite zeigen theoretische Rechnungen, dass die Strukturen mit eingebetteten reinen Au-Dimeren in der obersten Schicht stabiler sind, als die Strukturen mit Heterodimeren [121, 125]. Die Au-Bedeckung bei diesen Strukturen beträgt 1.0 ML und das 3D Au-Inselwachstum bildet sich erst bei höheren Au-Bedeckungen der Ge(001)-Oberfläche aus [121].

Bei den Untersuchungen zu den Strukturmodellen mit 0.75 ML Au-Bedeckung, eingebaut in die oberste Schicht, wurden die Strukturmodelle von Wang *et al.* bestehend aus Au-Dimer und Au-Ge-Heterodimeren neu betrachtet [110]. Das Strukturmodell besteht aus zwei Reihen von Ketten. Die erste besteht nur aus Au-Dimeren und die zweite aus Ge-Au-Heterodimeren. Die simulierten STM-Aufnahmen dieses Modells können aber nicht die Eigenschaften der experimentellen STM-Aufnahmen bei 77 K erklären oder die großen Furchen und deren Tiefe zwischen den Nanodrähte, der Untersuchungen von van Houselt *et al.* [107–109, 119, 120, 127].

Meyer *et al.* [122] veröffentlichte 2012 ein sehr ähnliches Modell, gestützt durch STM-

sowie XRD-Messungen und DFT-Rechnungen. Die Modellstruktur besteht aus zwei Reihen von Dimeren, reiner Au-Dimere und Ge-Au-Heterodimere, wobei sich bei den Heterodimeren die Ge-Atome auf den Au-Atomen befinden. Zwischen den Reihen entstehen kleine Furchen und die simulierten STM-Bilder zeigen, dass die hellen Stellen von den Ge-Atomen auf den Spitzen der Heterodimerreihen stammen [128]. Dieses Modell ähnelt sehr dem ursprünglichen Modell von Wang *et al.* [110]. Die Auswertung der XRD-Messungen im Verbindung mit dem Erstellen von Patterson-Abbildungen ([129, 130]) sowie Strukturrelaxation mittels DFT, zeigt eine gekrümmte Anordnung der Heterodimere [122].

Theoretische Untersuchungen zu Modellstrukturen mit Furchen zwischen den Nanodraht-Wällen, siehe Abb. 3.13 d nach van Houselt *et al.* [109] und Sauer *et al.* [121], zeigen einen ungünstigen Oberflächengesamtenergiewert [118]. Ein Vergleich der *giant-missing-row*-Strukturmodellen zu den Strukturmodellen mit Au-Dimeren und Au-Ge-Heterodimeren ergeben Unterschiede in den Gesamtenergierechnungen von bis zu 150 meV pro (1×1) -Zelle [118, 121]. Eine Strukturveränderung des *giant-missing-row*-Modells im Bereich der Ge(1 1 1)-Mikrofacetten, bei welcher die Au-Atome nicht als Trimer sondern als Reihe angeordnet sind sowie eine leichte Verschiebung der Ge-Atome auftritt, führt zu einem Oberflächengesamtenergiegewinn von 55 meV / (1×1) -Einheitszelle [121]. Die simulierten STM-Bilder dieser Struktur mit veränderten Mikrofacetten stehen im Einklang mit STM-Messungen bei Raumtemperatur [118]. Zusätzlich zeigt die berechnete elektronische Bandstruktur dieses Strukturmodells eine 1D Leitfähigkeit entlang der Nanodrähte, deren detaillierten elektronischen Eigenschaften stehen aber im Widerspruch zu ARPES-Messungen [6]. Diese *giant-missing-row*-Strukturmodelle zeichnen sich durch eine Au-Bedeckung von bis zu 1.0 ML aus, im Gegensatz zu den experimentellen Werten von Gallagher *et al.* für eine maximale Bedeckung von 0.75 ML [115]. Neuste detaillierte LEED-Untersuchungen von Lichtenstein *et al.* [131] favorisieren die Klasse der *giant-missing-row*-Strukturmodelle.

3.7.3 Präparation der Au/Ge(001)-Oberfläche

Für die Präparation der Au-induzierten Nanodrähte auf Ge(001) wurden kommerziell erhältliche hoch Sb-dotierte n-typ Substrate verwendet, die einen spezifischen Widerstand von 0.1 bis $1 \Omega \text{ cm}$ aufweisen. Diese werden nasschemisch geätzt und mittels Direktstromheizverfahren vom Oxid befreit, siehe der Reinigungsprozedur in Kap. 3.2, bevor die Oberflächenqualität mit LEED überprüft wird. Danach findet die Bedampfung mit 1.5 ML Au (Reinheit $> 99.995 \%$) aus einer Knudsen-Zelle statt, bei geheiztem Substrat mit einer Temperatur von 710 K. Die Kalibrierung des Au-Flusses wurde durchgeführt mit einer Quarzmikrowaage und beträgt circa 0.75 ML/10min.

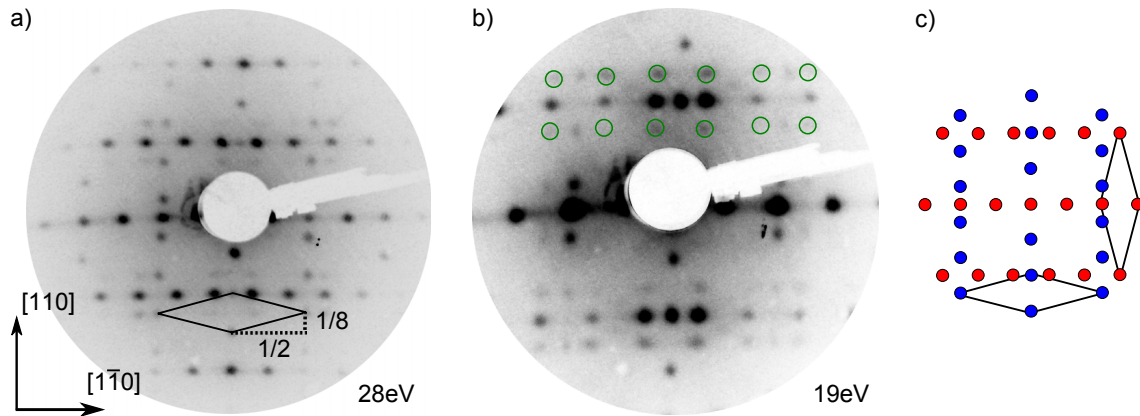


Abbildung 3.14: LEED-Aufnahmen einer rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche. a) LEED-Aufnahme einer rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche mit einem Domänenungleichgewicht von circa 70 : 30, aufgenommen bei Raumtemperatur mit 27 eV. b) LEED-Aufnahme einer rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche, aufgenommen bei Raumtemperatur mit 18 eV für eine bessere Sichtbarkeit der $p(4 \times 1)$ -Überstruktur, markiert durch grüne Kreise. c) Schematische LEED-Darstellung einer zwei-Domänen- $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion, die individuellen Domänen sind in rot und blau dargestellt.

Charakterisierung der Au/Ge(001)-Rekonstruktion mit LEED

Die Abb. 3.14 zeigt zwei LEED-Aufnahmen der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche, aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Energie von 28 eV in a und 19 eV in b. In Abb. 3.14 c ist schematisch eine zwei-Domänen- $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion als LEED-Aufnahme dargestellt, die individuellen Domänen sind rot oder blau. Diese schematische LEED-Aufnahme ist in Abb. 3.14 a mit einem Ungleichgewicht zwischen beiden Domänen von 30 : 70 zu erkennen, bestimmt durch eine Intensitätsanalyse der LEED-Beugungsreflexe der beiden Domänen. Die $c(8 \times 2)$ -Einheitszelle ist schwarz markiert. Die $p(4 \times 1)$ -Überstruktur, welche sich auf der $c(8 \times 2)$ -Struktur ausbildet, ist in Abb. 3.14 b bei 28 eV sehr schwach sichtbar und in b bei 19 eV sehr viel deutlicher. Die Überstruktur ist markiert durch grüne Kreise. Diese Überstruktur entsteht durch das Ausbilden von Zickzack-Strukturen der Nanodrähte. Eine Periode besteht aus einem langen Zickzack gefolgt von einem kurzen doppelten Zickzack [107, 120, 122, 128].

3.7.4 Vibronische Eigenschaften der Au/Ge(001)-Rekonstruktion

Für die Charakterisierung der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur sind unterschiedliche Anregungsenergien von 1.91 (647), 1.88 (660) und 1.83 eV (676 nm) bei der Aufnahme der Raman-Spektren verwendet worden. Die Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(yy)\bar{z}$ sind in Abb. 3.15 oben sowie die $z(xy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ in Abb. 3.15

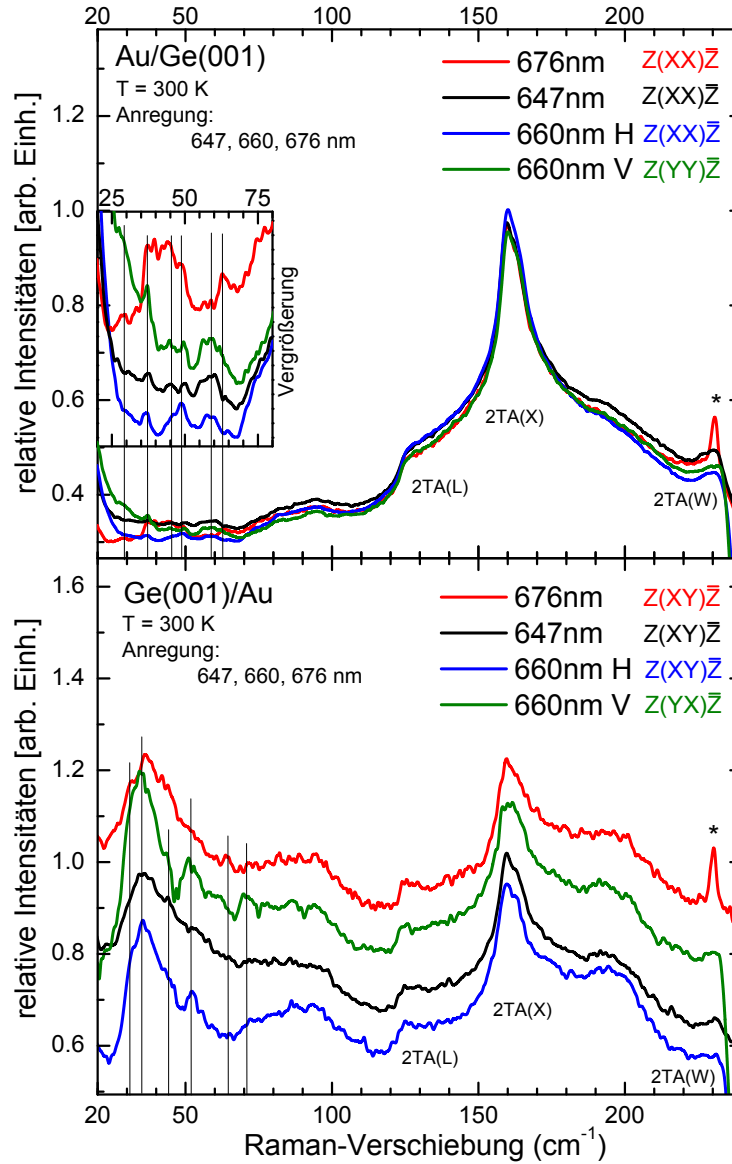


Abbildung 3.15: Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur, aufgenommen mit verschiedenen Anregungsenergien. In der Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(yy)\bar{z}$ (oben) sowie $z(xy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die Messungen mit 1.91 (647), 1.88 (660) und 1.83 eV (676 nm) gezeigt. Sechs Raman-Linien können in den Spektren der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche identifiziert werden.

unten dargestellt. Das Hauptmerkmal der Raman-Spektren im Bereich von 125 bis 235 cm^{-1} ist die Raman-Signatur der akustischen Phononen des Volumenkristalls, aufgrund der Superposition von Oberflächen- und Volumenkristallsignal bei der RS. Da die hier gezeigten Raman-Spektren mit unterschiedlichen Laser-Leistungen gemessen wurden, sind diese

für ein besseres Verständnis an der Stelle des 2TA-Phonons vom X-Punkt der BZ in ihrer Intensität normiert. Die Linie, welche in den beiden roten Raman-Spektren mit einem Stern markiert wurde ist eine Plasmalinie des Kr^+ -Ionenlasers.

In den Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(yy)\bar{z}$ können sechs Banden identifiziert werden: bei 30, 37, 45, 49, 58 und 63 cm^{-1} . Abhängig von der Anregungsenergie kommt es zu einer Änderung der Intensitätsverhältnisse der Banden innerhalb eines Spektrums. Besonders groß ist diese Veränderung bei einer Anregungsenergie von 1.83 eV (676 nm). Hierbei zeigt sich eine stark erhöhte Intensität der einzelnen Banden. Die Bande bei 30 cm^{-1} ist nur in diesem Raman-Spektrum eindeutig zu identifizieren. Dies ist ein erstes Anzeichen für einen resonanten Raman-Effekt, wie zum Beispiel für Indium Nanodrähte auf der Si(111)-Oberfläche beobachtet und nachgewiesen [19]. Der Nachweis für den resonanten Raman-Effekt ist durch die Literatur nicht gegeben, da die genaue Struktur der Au/Ge(001)-Oberfläche zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt ist und theoretisch bestimmte Bandstrukturen sowie mit ARPES experimentell bestimmte Valenzbandstrukturen keinen hinreichend großen energetischen Ausschnitt präsentieren. Die einzelnen Raman-Spektren lassen auf eine Probenoberfläche schließen, welche sich durch Domänen ohne Fehlstellen und Domänen mit Fehlstellen auszeichnet. Dies wird mit den LEED-Aufnahmen in Abb. 3.14 bestätigt. Bei der RS werden im Gegensatz zu STM-Messungen viel größere Bereiche detektiert, wobei die Bereiche welche durch Fehlstellen eine ungeordnete, amorphe Oberflächenstruktur besitzen keinen Beitrag zum Raman-Signal liefern. Die gemittelte Intensität der Raman-Linien wird durch diesen Effekt verringert.

In den Polarisationskonfigurationen $z(xy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ sind ebenfalls sechs Banden zu identifizieren: bei 30, 37, 45, 49, 58 und 63 cm^{-1} . In den Raman-Spektren gemessen mit einer Anregungsenergie von 1.88 meV (660 nm), in den Polarisationskonfigurationen $z(xy)\bar{z}$ (blaue Kurve) und $z(yx)\bar{z}$ (grüne Kurve) ist die Bande bei 51 cm^{-1} deutlicher ausgeprägt und eindeutig identifizierbar. Zusätzlich sind zwei Raman-Spektren gemessen mit einer Anregungsenergie von 1.83 (676) und 1.91 eV (647 nm) gezeigt.

Zusätzlich wurde die Charakterisierung der Au-induzierten Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche mit RS bei 45 K mit der Anregungswellenlänge von 1.83 eV (676 nm) durchgeführt. Diese Anregungswellenlänge zeigte bei Raumtemperatur die größten Intensitäten für einzelne Raman-Linien. Die gemessenen Raman-Spektren (rote Linien) sind in Abb. 3.16 und Abb. 3.17 dargestellt, vergleichend zu Raman-Spektren einer oxid-freien Ge(001)-Oberfläche ohne Oberflächenrekonstruktion (schwarze Linien). Durch die Superposition des Oberflächen- und Volumenkristallsignales bei der RS ist das Hauptmerkmal dieser Raman-Spektren die Raman-Signatur der akustische Phononen des Volumenkristalls im Bereich von 125 bis 235 cm^{-1} . Die Raman-Spektren wurden in vier Polarisationskonfigurationen aufgenommen: $z(xx)\bar{z}$, $z(xy)\bar{z}$, $z(yy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$. Die mit einem Stern markierte Linie in den Spektren bei 305 cm^{-1} ist eine Plasmalinie des Kr^+ -Ionenlasers, im dargestellten

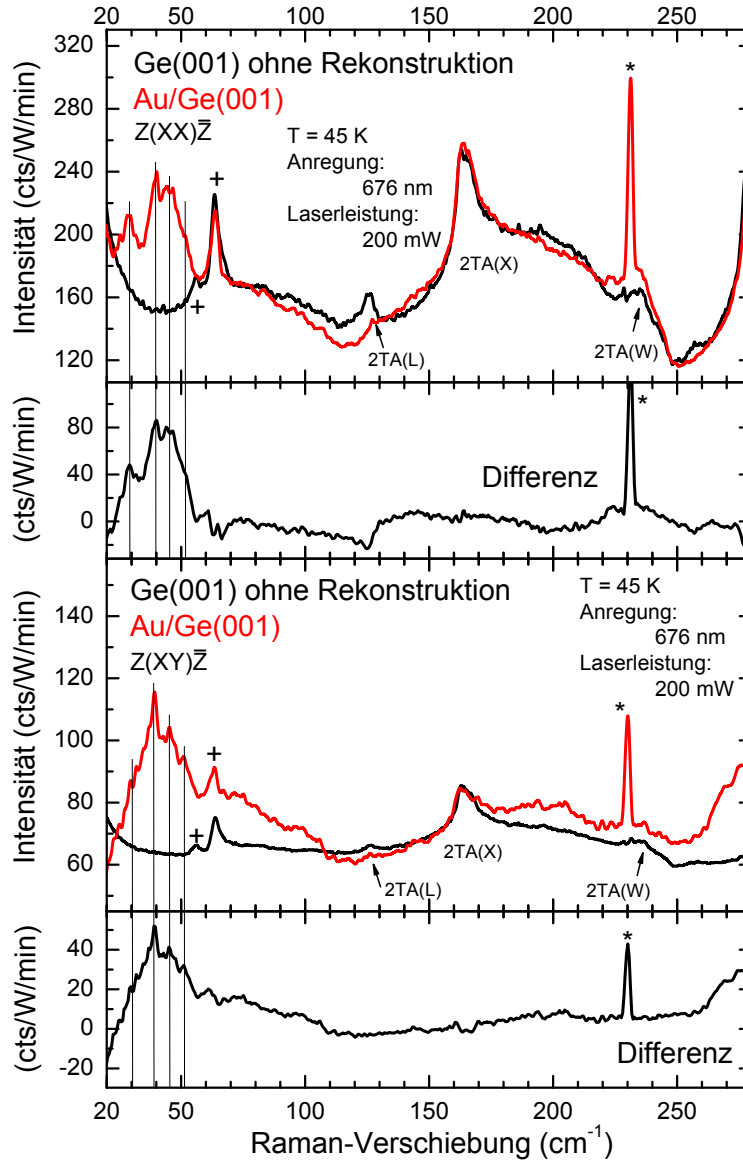


Abbildung 3.16: Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche bei 45 K. In der Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ (oben) und $z(xy)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die rekonstruierte Au/Ge(001)- (rot) und die oxid-freie Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion (schwarz) gezeigt. Die Differenzen der Intensitäten sind darunter abgebildet und die vier identifizierten Raman-Linien in $z(xx)\bar{z}$ und $z(xy)\bar{z}$ lassen sich den Phononenmoden der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche zuordnen. Das Pluszeichen kennzeichnet Ladungsträgeranregungen des Volumenkristalls.

Energiebereich. Das Pluszeichen markiert zwei Artefakte einer Ladungsträgeranregung des Volumenkristalls im Raman-Spektrum der Au-induzierten Nanodrähte auf der Ge(001)-

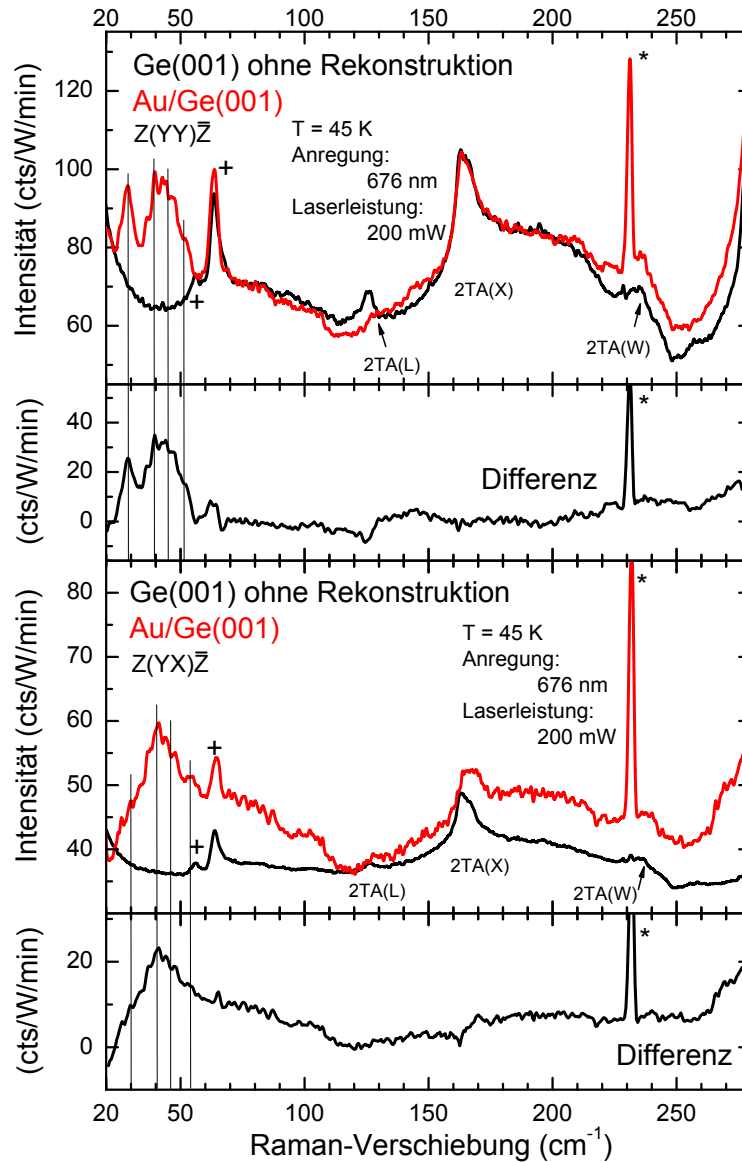


Abbildung 3.17: Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche bei 45 K. In der Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ (oben) und $z(yx)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die rekonstruierte Au/Ge(001)- (rot) und die oxidfreie Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion (schwarz) gezeigt. Die Differenzen der Intensitäten sind darunter abgebildet und die vier identifizierten Raman-Linien in $z(yy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ lassen sich den Phononenmoden der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche zuordnen. Das Pluszeichen kennzeichnet Ladungsträgeranregungen des Volumenkristalls.

Oberfläche und im Raman-Spektrum der oxidfreien Ge(001)-Oberfläche bei 64 cm^{-1} , die aufgrund der gewählten Temperatur von 45 K und der hohen Dotierung des Ge Substra-

tes auftreten [92, 93]. Diese Artefakte sind bereits bei den Raumtemperaturmessungen in Abb. 3.15 zu erkennen.

In den gemessenen Raman-Spektren sind in jeder Polarisationskonfiguration vier bisher unbekannte Banden in den dazugehörigen Differenzspektren zu identifizieren, in Abb. 3.16 und Abb. 3.17 markiert mit einer schwarzen Linie. Die vier Banden sind der Au-induzierten Nanodrahtstruktur auf der Ge(001)-Oberfläche zuzuordnen und befinden sich bei 29.1, 39.0, 46.0 und 51.6 cm⁻¹. Die Anpassung der Differenzspektren wurde mit einer Analyse aus Voigt-Profilen durchgeführt, welche in Kap. 3.3.1 beschrieben ist und alle Ergebnisse daraus sind im Anhang A.1 aufgeführt. Diese vier Raman-Linien werden durch die RS-Messungen bei Raumtemperatur bestätigt. Die geringe energetische Abweichung lässt sich hier auf Messunsicherheiten und eine Temperaturabhängigkeit der Phononenmoden zurückführen. Ein Vergleich der vier Raman-Spektren der einzelnen Polarisationskonfigurationen zeigt, dass die Linie bei 29.1 cm⁻¹ eine größere Intensität in den Polarisationskonfigurationen z(xx)z̄ und z(yy)z̄ besitzt als in z(xy)z̄ und z(yx)z̄. Auf der anderen Seite, zeigt der aus den drei Linien 39.0, 46.0 und 51.6 cm⁻¹ zusammengesetzte Peak in allen gemessenen Polarisationskonfigurationen ein vergleichbares Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien zueinander.

Die in Abb. 3.16 und Abb. 3.17 präsentierten Raman-Messungen aufgenommen bei 45 K zeigen zum ersten Mal Phononenmoden, die der Struktur der Au-induzierten Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche zugeordnet werden können. Ein Vergleich zu den Ergebnissen anderer Messmethoden für die Analyse von vibronischen Eigenschaften und zu theoretisch berechneten Phononenmoden ist nicht möglich, da aus der Literatur keine theoretischen

Experiment		Beschreibung
Energie (cm ⁻¹)	Polarisations- konfiguration	
29.1 ± 0.3 {	z(xx)z̄, z(yy)z̄	hohe Intensität
	z(xy)z̄, z(yx)z̄	niedrige Intensität
39.0 ± 0.7 {	z(xx)z̄, z(yy)z̄	
	z(xy)z̄, z(yx)z̄	
46.0 ± 0.6 {	z(xx)z̄, z(yy)z̄	
	z(xy)z̄, z(yx)z̄	
51.6 ± 0.9 {	z(xx)z̄, z(yy)z̄	
	z(xy)z̄, z(yx)z̄	

Tabelle 3.4: Auflistung der identifizierten Au/Ge(001)-Oberflächenphononen bei 45 K aus Abb. 3.16 und Abb. 3.17. Die Prozedur der Anpassung ist in Kap. 3.3.1 beschrieben. Das Konfidenzniveau beträgt 95 %.

Berechnungen bekannt sind.

Aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung und Etablierung eines Strukturmodells für die Au-induzierten Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche, siehe Kap. 3.7.2, könnte folgendes weiteres experimentelles Vorgehen neue Erkenntnisse liefern: Die Existenz der Au-adsorbierenden Ge(111)-Mikrofacetten an den Seiten der Nanodrähte des *giant-missing-row*-Strukturmodells von van Houselt *et al.* [109] (siehe Abb. 3.13 d), könnte durch ein zusätzliches Experiment überprüft werden. Dabei wird ein Ge(111)-Substrat entsprechend der von van Houselt *et al.* [109] bestimmten Au-Menge auf den Facetten bedampft und eine Charakterisierung mit LEED und RS durchgeführt. Das Auftreten gleicher Linien in den RS-Spektren wäre ein starkes Argument für die Ausbildung von Mikrofacetten.

3.7.5 Vibronische Eigenschaften der Au/Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion

Für eine eindeutige Zuordnung der in Tab. 3.4 aufgeführten Oberflächenschwingungen zur rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche wurden Raman-Spektren mit 1.91 eV (647 nm) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche und der Au/Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion sind in Abb. 3.18 vergleichend dargestellt. Aufgrund der Superposition von Oberflächen- und Volumenkristallsignal bei der RS ist im Bereich der Spektren von 125 bis 235 cm^{-1} die Raman-Signatur der akustischen Phononen des Volumenkristalls sichtbar. Die Raman-Spektren wurden in den Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(xy)\bar{z}$ aufgenommen.

Um eine Au/Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion zu präparieren, wurde die Probe mit einer rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche für 1 h im Loadlock der UHV-Apparatur platziert. Dabei wird die Rekonstruktion der Probenoberfläche bei einem Druck von 1×10^{-7} mbar zerstört, denn die Restgasatome sättigen alle freien Bindungen an der Oberfläche ab und platzieren sich zu einer willkürlichen Oberflächenstruktur. Die Raman-Spektren einer durch Restgasatome zerstörten Oberfläche zeigen keine Raman-Linien, die der sauberen und rekonstruierten Oberfläche zugeordnet werden können, da die bekannte Oberflächenstruktur verändert wurde. Lokale Schwingungen in oberflächennahen Schichten sind durch die Zerstörung der rekonstruierten Oberfläche nicht beeinflusst und ihre Raman-aktiven Schwingungen sind in den Raman-Spektren identifizierbar.

Vergleichend sind in Abb. 3.18 die Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche und der Au/Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion als Differenz dargestellt. Im Bereich der Raman-Spektren von 25 bis 52 cm^{-1} in dem die der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche zugeordneten Schwingungen identifiziert wurden, siehe Tab. 3.4, sind sehr starke Änderungen zwischen den beiden Zuständen der Au/Ge(001)-Oberfläche sichtbar. In den Raman-Spektren gemessen an der Au/Ge(001)-Oberfläche ohne Rekon-

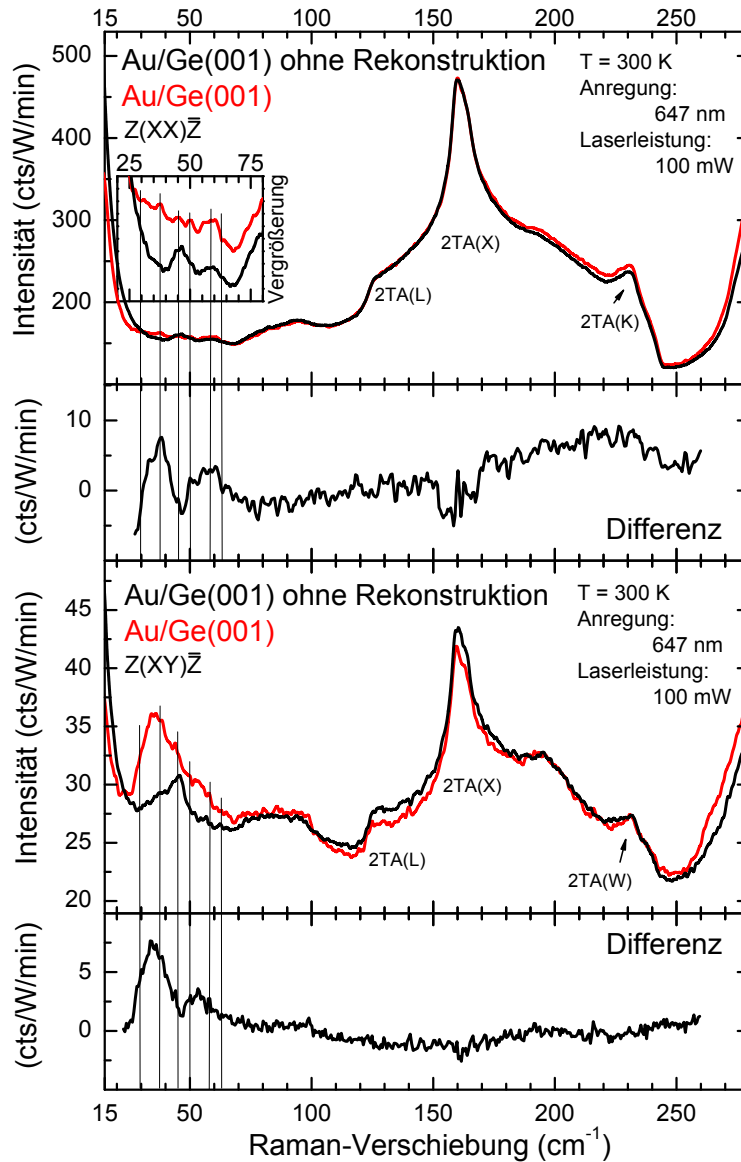


Abbildung 3.18: Raman-Spektren der Au/Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion bei Raumtemperatur. In der Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ (oben) und $z(xy)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die rekonstruierte Au/Ge(001)- (rot) und die Au/Ge(001)-Oberfläche ohne Rekonstruktion (schwarz) gezeigt. Die Differenzen der Intensitäten sind darunter abgebildet.

struktion ist bei 46 cm^{-1} eine breiter Peak in beiden Polarisationskonfigurationen identifizierbar. Dieser zeigt andere Eigenschaften, als die vier Raman-Linien der Oberflächenschwingungen der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche. Die Raman-Linien, die aufgrund von Ladungsträgeranregungen im Volumenkristall auftreten, im Bereich von 58 bis 65 cm^{-1} zeigen nur sehr geringe Veränderungen zwischen beiden Oberflächenzuständen.

Die vier Oberflächenphononen aus Tab. 3.4 sind der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche zuzuordnen und das während der Präparation der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche in den Ge-Volumenkristall diffundierte Au kann als Ursache hierfür ausgeschlossen werden.

4 Oberflächenrekonstruktionen auf flachem und gestuftem Silizium (1 1 1)

Im zweiten experimentellen Kapitel dieser Arbeit werden die vibronischen Eigenschaften der sauberen rekonstruierten Si(1 1 1)-(7×7)-Oberfläche und von durch Au-Atomadsorption selbst organisierten Nanostrukturen sowie Nanodrahtsysteme auf unverkippten und verkippten Si(1 1 1)-Oberflächen präsentiert und analysiert. Die Untersuchungen an den sauberen und rekonstruierten Oberflächen werden dabei an den Anfang gestellt, bevor im zweiten Teil die Unterschiede zu den mit Au-bedampften Oberflächen dargestellt werden.

4.1 Die Si(1 1 1)-Oberfläche

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur und ist ein Elementhalbleiter. Die saubere und rekonstruierte Si(1 1 1)-Oberfläche kann vier unterschiedliche Rekonstruktionen abhängig von der Präparationsmethode ausbilden: (2×1), (3×3), (5×5) und (7×7). Die metastabile (2×1)-Rekonstruktion wird durch das Spalten des Volumenkristalls entlang der (1 1 1)-Ebene präpariert. Durch das Erwärmen über eine Temperatur von circa 700 K wird diese irreversibel in eine (7×7)-Rekonstruktion umgewandelt. Für eine defektarme (7×7)-Rekonstruktion sind Temperaturen von über 1200 K nötig.

4.1.1 Oberflächenformation und Stand der Literatur

Die (7×7)-Rekonstruktion auf der Silizium-(1 1 1)-Oberfläche ist vermutlich eine der komplexesten und meist untersuchten Festkörperoberflächen [132]. Seit der ersten Beobachtung der (7×7)-Rekonstruktion auf der Si(1 1 1)-Oberfläche mit LEED [133], wurde erheblicher experimenteller und theoretischer Forschungsaufwand betrieben, um die atomare Struktur dieser Oberfläche zu bestimmen [134, 135]. Die Entwicklung der STM ermöglichte die erste Realraum-Abbildung der (7×7)-Oberflächenrekonstruktion [136]. Das *dimer-adatom-stacking-fault*-Strukturmodell (DAS), wurde von Takayanagi *et al.* [137] unter Berücksichtigung der ausgewerteten Spotintensitätsverteilung bei Experimenten mit Transmissionselektronenbeugung etabliert. Das DAS-Modell ist allgemein akzeptiert als die korrekte Beschreibung der Oberflächenatomstruktur. Es steht in nahezu perfekter Übereinstimmung zu allen verfügbaren experimentellen Ergebnissen, wie z. B. dynamischen LEED-Analysen

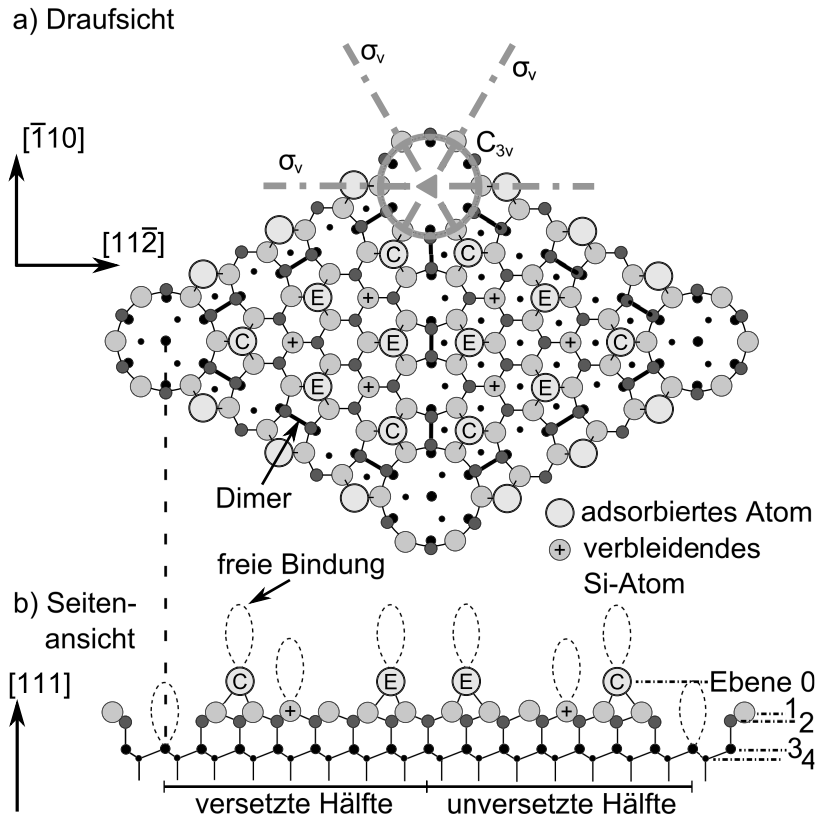


Abbildung 4.1: Oberflächenstruktur und Symmetrie der rekonstruierten Si(1 1 1)-(7×7)-Oberfläche. a) zeigt die Draufsicht auf die DAS-Atomstruktur der (7×7)-Oberflächenrekonstruktion nach Takayanagi *et al.* [137]. Die rhomboedrische Oberflächeneinheit besteht aus einer versetzten und unversetzten Halbzelle, getrennt von Reihen aus Dimeren (volle schwarze Linien zwischen zwei Atomen). Jede Halbzelle besitzt sechs adsorbierte Atome (Ebene 0), in einem Dreieck angeordnet, drei davon an den Ecken (gekennzeichnet mit C) und drei an den Seiten (E) [132]. Die Si-Atome mit einer freien Bindung in Ebene 1 sind mit einem + gekennzeichnet. Die graue Strichpunktlinie und der Kreis an der oberen Ecke der Einheitszelle kennzeichnet die C_{3v} -Symmetrie. b) zeigt die Seitenansicht mit der Darstellung der freien Bindungen und Kennzeichnung der Oberflächenebenen.

[138], STM [137, 139], hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie [140], ARPES [141–143] und XRD [144]. Zusätzlich gibt es verschiedene theoretische Berechnungen der Si(1 1 1)-(7×7)-Oberflächenrekonstruktion, welche die DAS-Atomstruktur bestätigen und als die energetisch bevorzugte Si(1 1 1)-Rekonstruktion benennen [145–147]. Das DAS-Strukturmodell wird in Kap. 4.1.1 beschrieben und ist in Abb. 4.1 gezeigt.

Struktur und Symmetrie der (7×7) -Oberflächenrekonstruktion

Die umfassende Interpretation der Oberflächenphononenmoden setzt die detaillierte Betrachtung der atomaren Anordnung der rekonstruierten Si(1 1 1)- (7×7) Oberfläche voraus. Wie im DAS-Model beschrieben, wird die Reduzierung der freien Bindungen durch eine komplexe atomare Umordnung erreicht [132, 137]. Die Abb. 4.1 veranschaulicht die rhomboedrische Oberflächeneinheitszelle des DAS-Strukturmodells, welche aus einem Paar dreieckiger Unterzellen mit unterschiedlichen Schichtfolgen besteht sowie eine Dimerisierung an den Zellengrenzen aufweist. In den Zellen existieren drei unterschiedliche Arten von Atomen mit freien Bindungen. Die erste Art sind die 12 adsorbierten Atome in der obersten Si-Schicht, in Abb. 4.1 die gekennzeichnete Ebene 0. Diese sind in Dreiecken angeordnet. Sechs dieser Atomen besetzen die Ecken (gekennzeichnet mit C) und sechs die Seiten (E) der Dreiecke in den Unterzellen. Die zweite Art liegt in der Ebene 1, der ersten (halb) abgeschlossenen Si-Lage und beinhaltet sechs Atome mit freier Bindung (gekennzeichnet mit +) in der Einheitszelle. Die letzten Atome mit freier Bindung, die dritte Art, liegen an den Ecken der Einheitszelle in den Löchern in der Ebene 3. Dadurch ist in Summe die Anzahl der freien Bindungen von 49 für die nicht rekonstruierte Si(1 1 1)-Oberfläche auf 19 in der rekonstruierten (7×7) -Einheitszelle reduziert. Die Atomlage in der Ebene 1 beinhaltet außerdem Tripletts aus abgesättigten, kovalent gebundenen und regelmäßig angeordneten Atomen, die als Bindungen zu den adsorbierten Atomen fungieren. Desweiteren, wird von dieser komplexen Struktur erwartet, den Zugang zu einer großen Vielfalt an Oberflächenvibrationsmoden mit einer spezifischer Beteiligung der unterschiedlich positionierten Atome und den dazugehörigen Bindungsorbitalen der Vibrationsmoden zu geben.

RS-Experimente mit definierten Polarisationsrichtungen des einfallenden (e_i) und gestreuten (e_s) Lichtes zeigen von der Frequenz und der Symmetrie abhängige Vibrationsmoden. Die kristallographische Punktgruppe bestimmt die durch Symmetrie induzierten Auswahlregeln, die als Raman-Tensoren in der Literatur aufgeführt sind [50, 148]. Der in der Diamantstruktur kristallisierende Si-Volumenkristall gehört zur Punktgruppe O_h ($m\bar{3}m$). Für RS in Rückstreugeometrie von der (1 1 1)-Oberfläche sind die Hauptachsen in der Ebene die $[1\ 1\ \bar{2}]$ - und $[\bar{1}\ 1\ 0]$ -Kristallrichtung.

Die rhomboedrische (7×7) -Oberflächeneinheitszelle besitzt aufgrund der durch die Rekonstruktion auferlegten Symmetriereduzierung eine dreizählige Drehachse (C_3) und drei vertikale Spiegelebenen (σ_v), wie in Abb. 4.1 dargestellt. Dadurch ist die (7×7) -Oberflächeneinheitszelle der Punktgruppe C_{3v} ($3m$) zu zuordnen [149]. Für die C_{3v} -Punktgruppe besitzen die Raman-aktiven Phononenmoden A_1 - und E-Symmetrie. Die Raman-Tensoren

lauten [50, 149]:

$$A_1 = \begin{pmatrix} \mathbf{a} & & \\ & \mathbf{a} & \\ & & \mathbf{b} \end{pmatrix} \text{ und } E = \begin{pmatrix} & \mathbf{d} & \\ \mathbf{d} & & \mathbf{e} \\ & \mathbf{f} & \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Der A_1 -Tensor steht für polarisierte Streuung, bei der die Polarisation des einfallenden und gestreuten Lichtes parallel zueinander orientiert sind. Der E-Tensor beschreibt die Streuung des Lichtes, bei der das einfallende und gestreute Licht senkrecht zueinander polarisiert ist [50, 149]. Die Zuordnung der Normalen der Oberfläche zur z-Achse und die Richtungen in der Ebene als x- und y-Achse, sind bei Deformationpotential-Raman-Streuung in Rückstreuengeometrie die Tensorelemente xx und yy relevant für A_1 -Moden und die Nebendiagonalelemente xy sowie yx für E-Moden [50, 149]. Die Verbindung zwischen den Richtungen x, y und z des Oberflächenkoordinatensystems und den Si-Volumenkristallachsen ist: $x = [1\ 1\ \bar{2}]$, $y = [\bar{1}\ 1\ 0]$ und $z = [1\ 1\ 1]$. In der Porto-Notation ist die Rückstreuung von einer z-orientierten Oberfläche mit den einfallenden und gestreuten Polarisationsrichtungen e_i und e_s definiert als $z(e_i e_s)\bar{z}$ [50, 150]. A_1 -Moden treten in den Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(yy)\bar{z}$ auf, mit parallel zueinander polarisiertem einfallenden und gestreuten Licht, während die E-Moden in den Polarisationskonfigurationen $z(xy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ mit senkrecht zueinander polarisiertem einfallenden und gestreuten Licht auftreten. Für jedes System beherrscht die Anzahl der Atome in der Einheitszelle die Anzahl der Moden. Deshalb kann für die (7×7) -Rekonstruktion eine große Anzahl an Vibrationsmoden erwartet werden.

4.1.2 Präparation der Si(1 1 1)-Oberfläche

Die für die folgenden Experimente verwendeten Si(1 1 1)-Substrate sind kommerziell erhältlich und weisen einen Fehlschnittwinkel von maximal 0.5° auf. Die Proben besitzen eine unterschiedliche Dotierung: n-Typ (Sb-dotiert) und einem spezifischen Widerstand $\rho < 0.001\ \Omega\text{ cm}$ sowie p-Typ (B-dotiert) und einem spezifischen Widerstand von 0.1 bis $1\ \Omega\text{ cm}$. Die Proben wurden *ex situ* mit einem nasschemischen Reinigungsprozess und *in situ* mit einem Direktstromheizverfahren behandelt, um eine saubere Si(1 1 1)-Oberfläche mit einer (7×7) -Rekonstruktion zu präparieren. Der *ex situ*-Reinigungsprozess besteht aus einem Ultraschallbad in hochreinem Aceton und Isopropanol, mit einem anschließenden Transfer in die UHV-Kammer, die einen Basisdruck kleiner als 1×10^{-10} mbar aufweist. Der nachfolgende erste *in situ*-Reinigungsschritt besteht aus einem Entgasen der Proben von mindestens 8 h bei 700°C . Die Desorption des Oxids wird realisiert durch mehrmaliges Erhitzen der Probe innerhalb 1 s mit Direktstrom. Dabei wird die Probe für wenige Sekunden auf einer Temperatur von 1200°C bei einem maximalen Druck von 1×10^{-9} mbar gehalten,

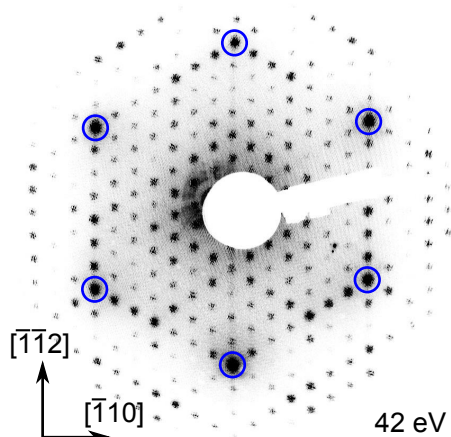


Abbildung 4.2: LEED-Aufnahme von der sauberen und rekonstruierten Si(1 1 1)-(7×7)-Oberfläche. Das LEED-Experiment zeigt bei 42 eV und 45 K eine dreizählige Symmetrie einer Rekonstruktion vom Typ C_{3v} . Die (1×1)-Reflexe sind blau markiert.

bevor sie innerhalb von 1 s auf 900 °C abgekühlt wird, gefolgt von einem Abkühlen in 4 bis 5 min auf Raumtemperatur. Nach Bedarf wird dieses Verfahren so oft wiederholt, bis sich eine saubere (7×7)-Rekonstruktion auf der Oberfläche ausbildet.

Charakterisierung der Si(1 1 1)-Oberfläche mit LEED

Die Abb. 4.2 zeigt die LEED-Aufnahme der sauberen Si(1 1 1)-Oberfläche mit einer (7×7)-Rekonstruktion bei einer Temperatur von 45 K mit einer Energie von 42 eV. Die hochqualitative (7×7)-Oberflächenstruktur im Realraum spiegelt sich in den sechs scharfen Reflexen zwischen den (1×1)-Hauptreflexen, an den Ecken des Sechsecks (blau) wider. Außerdem zeigt das Beugungsbild die dreizählige Symmetrie einer Rekonstruktion vom Typ C_{3v} .

4.1.3 Vibronische Eigenschaften der Si(1 1 1)-Oberfläche

Um eine Charakterisierung der rekonstruierten Si(1 1 1)-(7×7)-Oberfläche durchzuführen, wurden Raman-Spektren von sehr schwach dotierten Si-Substraten bei einer Temperatur von 120 K mit der Anregungsenergie von 1.91 eV (647 nm) eines Kr^{+} -Ionenlasers aufgenommen. Die Raman-Spektren in Abb. 4.3 oben wurden mit paralleler Polarisationskonfiguration des eingestrahnten und gestreuten Lichtes aufgenommen, ausgerichtet in $[\bar{1} 1 0]$ -Richtung bezüglich des Lasers, wie in Abb. 4.1 dargestellt, dies entspricht in Porto Notation $z(yy)\bar{z}$. In Abb. 4.4 unten ist die senkrechte Polarisationskonfiguration $z(yx)\bar{z}$ des eingestrahnten und gestreuten Lichtes gezeigt. Die roten Kurven gehören zur sauberen (7×7)-rekonstruierten Oberfläche und die schwarzen zu der oxidierten Oberfläche. Während der Messung war es

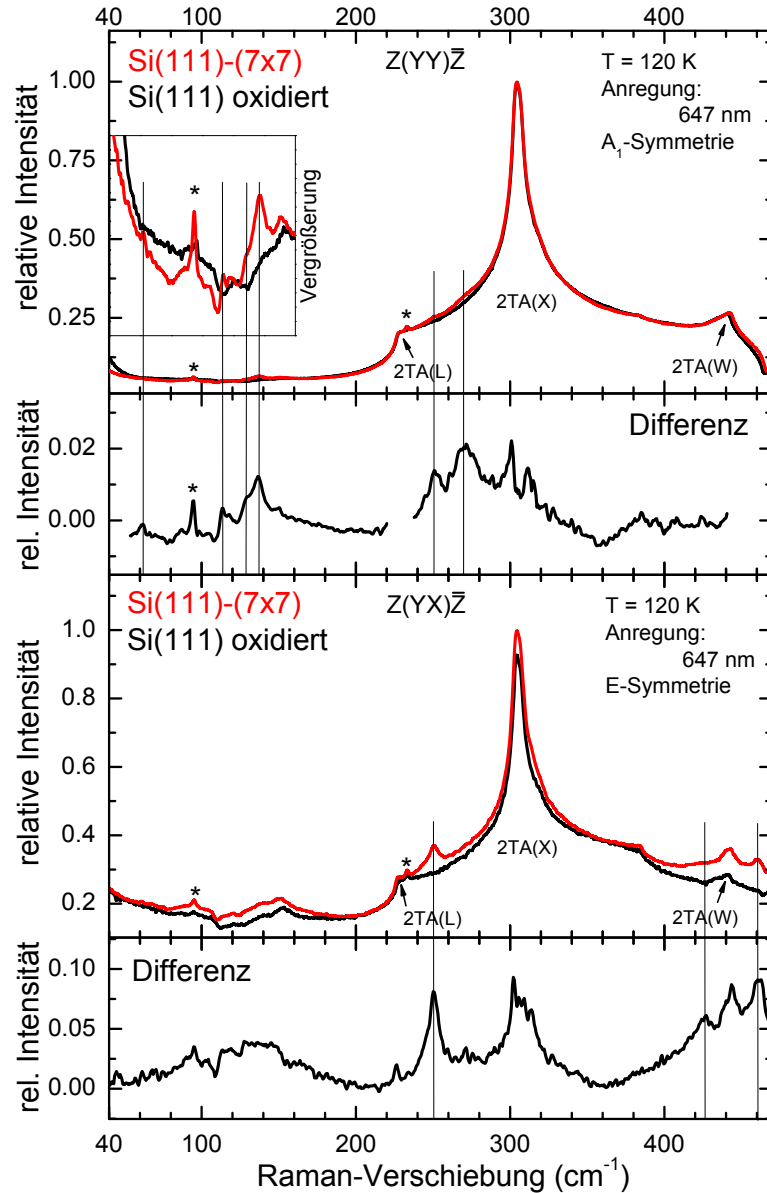


Abbildung 4.3: Raman-Spektren der rekonstruierten Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei 120 K. In den Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ (oben) und $z(yx)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die saubere rekonstruierte (rot) und die oxidierte (schwarz) Oberfläche gezeigt. Die Differenz der Intensitäten ist darunter abgebildet und die identifizierten Peaks lassen sich den Phononenmoden der (7×7)-Oberflächenrekonstruktion zuordnen: sechs Moden in der $z(yy)\bar{z}$ - und zwei Moden in $z(yx)\bar{z}$ -Polarisationskonfiguration. Die mit einem Stern markierten Peaks bei 94 und 233 cm^{-1} sind Plasmalinien des Kr^+ -Ionenlasers.

nicht möglich die Leistung des Laserstrahles zu bestimmen, deshalb sind die Intensitäten in den einzelnen Spektren auf das $2\text{TA}(X)$ -Signal bei 304 cm^{-1} normiert.

Da RS keine reine oberflächensensitive Untersuchungsmethode ist, sind Raman-Spektren von Oberflächen immer eine Superposition aus den um ein vielfaches schwächeren Signal der Oberflächenphononen und den intensiveren Beiträgen des Volumenkristalls, siehe Kap. 2.5.2. Die Hauptbande der Struktur bei 304 cm^{-1} entstammt dem 2TA am X-Punkt der BZ und die beiden Stufen ähnlichen Strukturen bei 230 sowie 435 cm^{-1} entstammen dem 2TA am L- und W-Punkt [151–153].

In den Differenzspektren der rekonstruierten (7×7) -Oberfläche und der oxidierten Si(1 1 1)-Oberfläche in Abb. 4.3 erscheinen, neben den Linien des Volumenkristalls, zusätzliche Linien von geringer Intensität, energetisch gelegen bei 61.1 , 114.9 , 129.1 , 136.5 , 250.9 , 270.4 , 424.7 und 460.6 cm^{-1} , markiert mit schwarzen Linien, aufgelistet in Tab. 4.1. Die Differenzspektren wurden mit einer Multikomponenten-Analyse aus Voigt-Profilen angepasst, die Methode ist in Kap. 3.3.1 beschrieben und die Ergebnisse sind in Tab. 4.1 und Abb. A.3 aufgeführt. In den Differenzspektren ist eine deutliche Polarisationsabhängigkeit bei sieben von acht identifizierten Moden zu erkennen. Die Moden mit einer Energie von 61.1 , 114.9 , 129.1 , 136.5 und 270.4 cm^{-1} sind in der $z(yy)\bar{z}$ Polarisationskonfiguration stärker ausgeprägt, als die Moden bei 424.7 und 460.6 cm^{-1} in $z(yx)\bar{z}$ sowie die Mode bei 250.9 cm^{-1} in beiden Polarisationskonfigurationen.

Für eine zusätzliche Identifizierung der Vibrationsmoden bei Raumtemperatur wurden Raman-Spektren mit einer Anregungswellenlänge von 2.41 eV (514 nm) eines Ar^+ Ionenlasers an einer rekonstruierten (7×7) -Si(1 1 1)-Oberflächen aufgenommen. Ein Vergleich

Experiment			Beschreibung
Energie (cm^{-1})	Polarisations- konfiguration	Symmetrie	
61.1 ± 0.9	$z(yy)\bar{z}$	A_1	
114.9 ± 0.4	$z(yy)\bar{z}$	A_1	
129.1 ± 0.8	$z(yy)\bar{z}$	A_1	
136.5 ± 0.5	$z(yy)\bar{z}$	A_1	
250.9 ± 0.3	$z(yy)\bar{z}$	A_1	} gleiche Mode
250.5 ± 0.2	$z(yx)\bar{z}$	E	
270.4 ± 0.3	$z(yy)\bar{z}$	A_1	
424.7 ± 1.0	$z(yx)\bar{z}$	E	
460.6 ± 0.4	$z(yx)\bar{z}$	E	

Tabelle 4.1: Auflistung der identifizierten Si(1 1 1)- (7×7) -Oberflächenphononen bei 120 K aus Abb. 4.3. Die Prozedur der Anpassung ist in Kap. 3.3.1 beschrieben. Das Konfidenzniveau beträgt 95% .

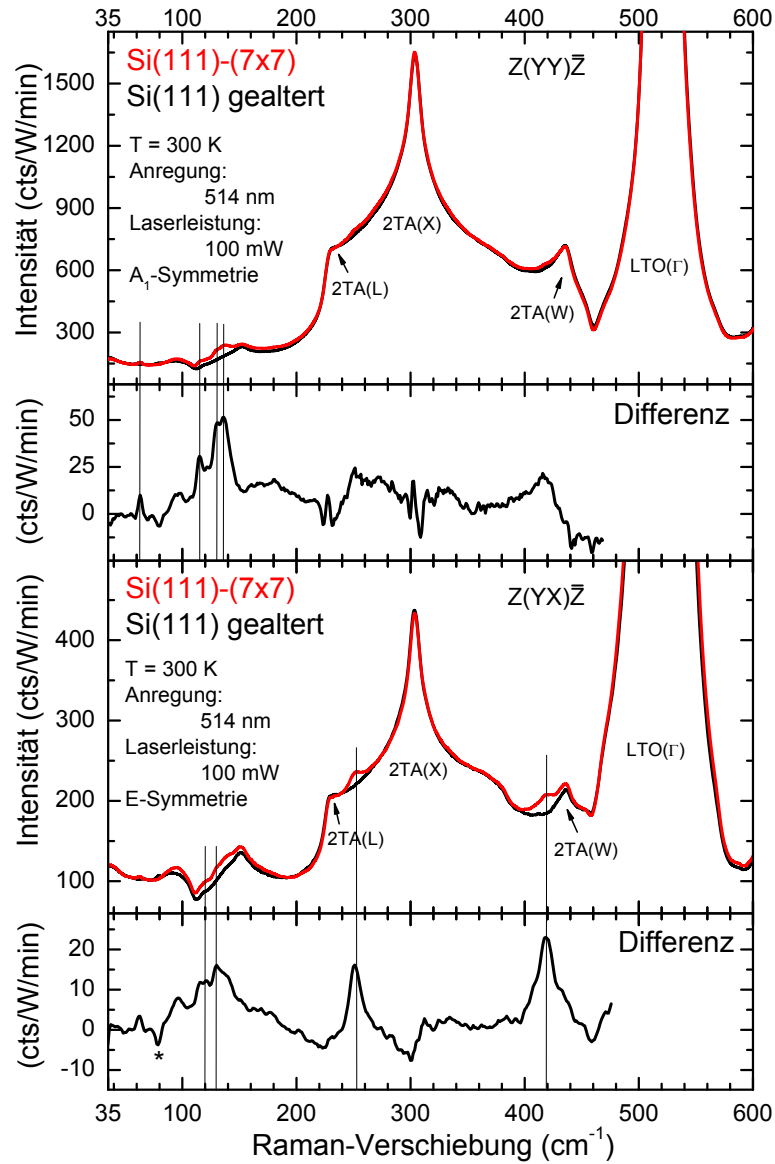


Abbildung 4.4: Raman-Spektren der rekonstruierten Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei Raumtemperatur. In den Polarisationskonfigurationen z(yy)z (oben) und z(yx)z (unten) sind vergleichend die saubere rekonstruierte (rot) und die nicht rekonstruierte (schwarz) Oberfläche gezeigt. Die Differenz der Intensitäten ist darunter abgebildet und die identifizierten Peaks lassen sich den Phononenmoden der (7×7)-Oberflächenrekonstruktion zuordnen: vier Moden in der z(yy)z- und vier Moden in z(yx)z-Polarisationskonfiguration. Der mit einem Stern markierte Peak bei 78 cm⁻¹ ist eine Plasmalinie des Ar⁺-Ionenlasers.

findet statt zu Oberflächen von n-typ Substraten, die in einer Restgasatmosphäre von 1×10^{-8} mbar länger als 10 min alterten und somit keine (7×7)-Oberflächenrekonstruktion

mehr aufweisen. In den Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ in Abb. 4.4 sind die roten Spektren der sauberen (7×7) -rekonstruierten Oberfläche zu zuordnen und die schwarzen Spektren der gealterten Oberfläche in Restgasatmosphäre nach dem Auslöschen der (7×7) -Rekonstruktion. Eine Polarisationsabhängigkeit ist zu beobachten für vier der sechs gemessenen Oberflächenphononenmoden bei Raumtemperatur. Die dominante Polarisationskonfiguration für die Moden bei 62.5 und 136.1 cm^{-1} ist $z(yy)\bar{z}$ sowie für 250.9 und 420.0 cm^{-1} $z(yx)\bar{z}$.

Weitere hier nicht gezeigte RS-Messungen an der Si(1 1 1)- (7×7) -Oberfläche wurde von Liebhaber *et al.* [51, 132] durchgeführt, mit einer weiteren Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm) bei einer Temperatur von 50 K an p-dotierten Substraten. Diese Messung bestätigt die hier gezeigten Ergebnisse in Form der identifizierten Moden und der Intensitätsverhältnisse zwischen Oberflächen- und Volumenkristallsignal. Der Einsatz von unterschiedlichen Anregungsenergien des Lasers erlaubt die Überprüfung von Resonanzeffekten in der Raman-Streueffizienz, hier konnte kein Hinweis auf eine resonante Anregung gefunden werden. Die Verwendung von unterschiedlichen Substraten, in Bezug auf Menge der Dotieratome und der Dotieratomspezies dient der Überprüfung von Effekten hervorgerufen durch Dotieratome bei der RS. Durch Tieftemperaturmessungen können die Raman-Linien in den Spektren besser identifiziert werden, wenn sich diese mit Strukturen, die durch einen zwei Phononenprozess entstehen überlagern, da dieser 2-Phononenprozess bei niedrigen Temperaturen eine niedrigere Intensität aufweist, was ein bekanntes Resultat des reduzierten Bose-Einstein-Faktors $n(\omega, T)$ ist [50, 101].

Zusätzlich ist zu erwähnen, dass durch eine temperaturabhängige Verschiebung der detektierten Phononen zwischen 45 K und Raumtemperatur eine eindeutige Zuordnung zu inelastisch gestreutem Licht stattfindet. Darüber hinaus folgt aus der Übereinstimmung der Raman-Spektren von verschiedenen dotierten Substraten, dass die Dotieratome nicht zur Oberfläche diffundieren. Ein weiterer Beweis für die Zuordnung der Oberflächenphononenmoden zur Si(1 1 1)- (7×7) -Oberfläche wird in Kap. 4.3 gegeben, wenn die Eigenschaften von Si(1 1 1)-Oberflächen mit weniger als einer ML Au gezeigt und diskutiert werden. Auch in diesem Fall sind die Vibrationsmoden der (7×7) -Rekonstruktion unterdrückt und ersetzt durch Au-induzierte Vibrationsmoden der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - oder (5×2) -Rekonstruktionen.

Interpretation der Oberflächenphononenmoden

Die Grundlage für die Zuordnung der experimentell bestimmten Raman-Oberflächenlinien zu den Oberflächenvibrationseigenmoden der Si(1 1 1)- (7×7) -Rekonstruktion wird durch verschiedenartige theoretische Studien bereitgestellt, diese werden im folgenden kurz erläutert. Es ist wichtig zu betonen, dass die sehr große Abmessung der rekonstruierten

(7×7)-Oberflächeneinheit zelle eine bedeutende Herausforderung darstellt und somit einen großen rechenintensiven Aufwand für alle Modellstudien erfordert. Kim *et al.* [41] und Štich *et al.* [154, 155] führten MD-Simulationen durch, basierend auf der gleichen Superzelle. Die Methode der MD ist in Kap. 2.3.2 kurz beschrieben. Die verwendete Superzelle besteht aus einem Slab und erlaubt eine Relaxation von 151 Einheitszellenatomen, welche sich in den Ebenen 0 bis 3 befinden, siehe Abb. 4.1. In den MD-Simulationen von Liu *et al.* sind zusätzlich die nächsten drei Atomlagen des Volumenkristalls berücksichtigt [156]. Die MD-Berechnungen von Kim *et al.* basieren auf der Car-Parrinello-Methode [41], kurz beschrieben in Kap. 2.3.2. Štich *et al.* verwendet die Wellen-Pseudopotential-Methode und LDA für die Oberflächengesamtenergieberechnung [154, 155], wohingegen Lui *et al.* einen nicht orthogonales *tight-binding*-Hamiltonian benutzt [156]. Das Frequenzspektrum der Schwingungen im Slab ergibt sich aus der zeitlichen Entwicklung der Atomauslenkungsmuster durch Fouriertransformation. Die sehr hohe Anzahl der Atome führt zu einer extrem reichhaltigen Serie von Eigenfrequenzen, dabei induzieren 151 bewegliche Atome 453 Vibrationseigenfrequenzen, ein quasi-kontinuierliches Spektrum. Dennoch ergeben sich bei allen Rechnungen eine Reihe von Maxima der einhüllenden Funktion, zentriert um einige gut definierte Frequenzwerte. Diese Maxima sind ausgeprägten Auslenkungsmustern zugeordnet mit bestimmter Beteiligung von adsorbierten Atomen, Grundgerüstatomen oder Restatomen. Die verschiedenen theoretischen Ansätze von Kim *et al.* [41], Štich *et al.* [154, 155], und Lui *et al.* [156] ergeben im Wesentlichen übereinstimmende Ergebnisse, wenn gleich im Detail einige Unstimmigkeiten auftreten. Daraus resultieren zusammenfassend sechs bis acht Frequenzwerte für Oberflächenphononen im Bereich von 0 bis 600 cm⁻¹. In der Veröffentlichung von Kim *et al.* sind die berechneten Energiespektren der Oberflächenatomvibrationen präsentiert [41]. Diese zeigen die Auslenkungsbeiträge unterteilt nach den individuellen Atompositionen: adsorbierte Atome, Restatome, Grundgerüstatome und Dimere. Zusätzlich wird in Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche und in der Oberflächenebene unterschieden. Eine energetische Zuordnung der theoretisch bestimmten Schwingungen zu den Linien in den Raman-Spektren von Abb. 4.3 und Abb. 4.4 wurde in der Tab. 4.2 durchgeführt.

Die spektralen Positionen der experimentell beobachteten Raman-Linien stimmen mit den berechneten Frequenzen, bei einer Berücksichtigung von Abweichungen der unterschiedlichen Berechnungsmethoden überein. Dies ist in Tab. 4.2 durch die Frequenzintervalle gekennzeichnet. Bei der Zuordnung zu bestimmten Eigenfrequenzen muss erwähnt werden, dass in den unterschiedlichen Berechnungen die Bewegungsmusterinterpretation für einige Eigenfrequenzen wenige Unstimmigkeiten zeigen. Im Folgenden werden die einzelnen Phononenmoden in gekennzeichneten Bereichen der Tab. 4.2 diskutiert.

Die intuitivste Eigenmode der DAS-rekonstruierten Oberfläche stammt von der lokalisierten und senkrecht zur Oberfläche orientierten Vibration an den Positionen der adsorbierten Atome. Die Abb. 4.5 a zeigt das Schwingungsmuster, welches von einer Schwingung in

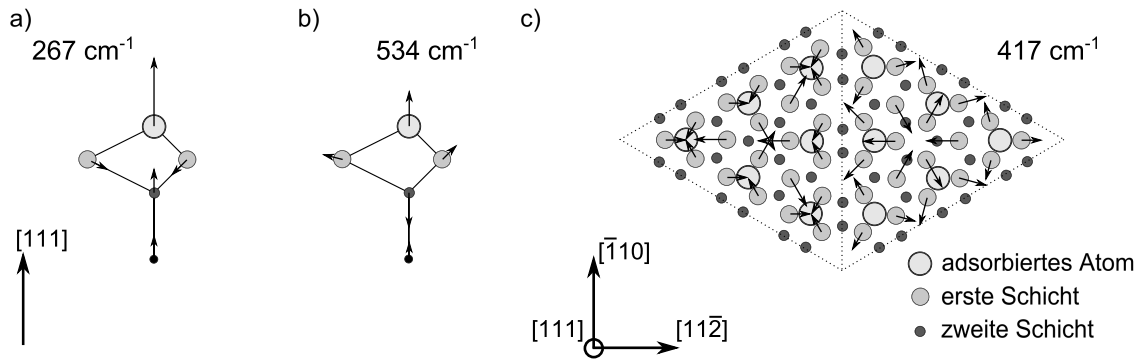


Abbildung 4.5: Phononenauslenkungsmuster der rekonstruierten Si(1 1 1)-(7×7)-Oberfläche. a) zeigt eine lokale Schwingung eines adsorbierten Atoms, b) eine kollektive Schwingung in der Oberfläche und c) eine hochfrequente Abspaltungsschwingung [41].

Phase eines adsorbierten Atoms und den Atomen darunter entlang der [1 1 1]-Richtung dominiert wird [132]. Die Frequenz dieser Mode wurde in einem energetischen Bereich von 220 bis 280 cm^{-1} abhängig davon, ob sich das adsorbierte Atom an den Löchern der Ecken oder in der Mitte der Ränder befindet, berechnet [41]. Die experimentell bestimmten Raman-Linien werden aufgrund ihrer Frequenz von 250.9 und 270.4 cm^{-1} diesen Eigenmoden zugeordnet. Diese Zuordnung wird zusätzlich unterstützt durch eine theoretisch bestimmte Mode bei circa 240 cm^{-1} von Štich *et al.*, welche als vorwiegendes Merkmal ein adsorbiertes Atom [155] aufweist, wobei die berechneten Vibrationsspektren auch Unterschiede für die Position der adsorbierten Atome zeigen. Darüber hinaus zeigen HREELS-Untersuchungen

Experiment		Theorie	Beschreibung	
Energie (cm^{-1})	Symmetrie	Energiebereich (cm^{-1})	Vibrations- charakter	andere Experimente
61.1 ± 0.9	A ₁	60 bis 100	Rayleigh Welle	HAS [157]
114.9 ± 0.4	A ₁	110 bis 140	<i>wagging mode</i> in der Ebene der adsorbierten Atome	
136.5 ± 0.5	A ₁			
129.1 ± 0.8	A ₁			
250.9 ± 0.3	E + A ₁	220 bis 280	lokal. Schwingung adsorbierter Atome	HREELS [158]
270.4 ± 0.3	E			
424 ± 1	E	400 bis 460	kollektive Mode	
460.6 ± 0.4	E			

Tabelle 4.2: Vergleich der theoretischen und experimentellen ermittelten Si(1 1 1)-Oberflächenphononen bei 120 K. Die theoretischen Werte stammen aus den Referenzen [41, 154, 155].

eine breite Struktur (mehr als 50 cm^{-1}) zentriert bei rund 240 cm^{-1} . Diese breite Struktur aus HREELS wird einer lokalisierten Vibrationsmode der adsorbierten Atome zugeordnet [158]. Eines der Schlüsselergebnisse bei der Untersuchung der rekonstruierten Si(1 1 1)-(7×7)-Oberfläche ist die Zuordnung dieser beiden Raman-Linien in den Spektren bei 250.9 und 270.4 cm^{-1} zu den Schwingungen der adsorbierten Atome.

Die experimentell bestimmte Mode bei 425.0 cm^{-1} kommt übereinstimmend in allen Berechnungen vor. Es handelt sich dabei um eine Schwingung des Kollektivs, an der die adsorbierten Atome sowie Atome aus der ersten und zweiten Lage beteiligt sind. Die Abb. 4.5 b stellt die Anteile der atomaren Verschiebungsvektoren in der Oberflächenebene dar, wie diese von Kim *et al.* mit einer Frequenz von 417.0 cm^{-1} bestimmt wurden [41]. Offensichtlich sind die Schwingungen der versetzten und unversetzten Hälfte nicht in Phase und ein dominanter Beitrag wird von den Restatomen in der ersten Lage erzeugt. Dies wird auch von Štich *et al.* hervorgehoben [154]. Diese Schwingung enthält auch Verschiebungsvektoren, die senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind, beispielsweise für die adsorbierten Atome und die Dimeratome. Diese Schwingungsmode mit einer großen Beteiligung verschiedener Atomspezies, die typisch sind für die (7×7)-Rekonstruktion, konnte bisher noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Genau wie die Vibrationsmoden der lokalisierten, adsorbierten Atome bei 250.9 und 270.4 cm^{-1} , ist die Eigenfrequenz außerhalb des energetischen Bereiches, welcher mit HAS-Experimenten abgedeckt wird.

Eine sehr ähnliche theoretische Zuordnung der experimentell mit RS bestimmten Mode bei 460.6 cm^{-1} wird durch Liu *et al.* vorgenommen [156]. Dabei handelt es sich um eine Schwingung die in der unversetzten Hälfte der (7×7)-Rekonstruktion auftritt, der Atome in der zweiten Schicht, welche sich direkt unterhalb der zentralen Adatome befinden, mit keinem nennenswerten Beitrag in Schicht 3 und tiefer. Das Atom schwingt dabei senkrecht zur Oberfläche und ist an die Nachbaratome in der ersten Schicht gekoppelt. Die theoretisch bestimmte Frequenz der Schwingung beträgt 460 cm^{-1} [156].

Neben diesen zwei scharfen und deutlichen Raman-Linien erscheint eine Gruppe von drei eng beieinander liegenden Linien im Frequenzbereich von 110 bis 140 cm^{-1} . Diese besitzen relativ schwache Intensitäten im Raman-Spektrum und sind nur in den Differenzspektren gut sichtbar: bei 120 K siehe Abb. 4.3 und bei Raumtemperatur siehe Abb. 4.4. Die Berechnungen von Liu *et al.* und Štich *et al.* in diesem Frequenzbereich weisen auf eine massive Wackelschwingung (*wagging mode*) in der Oberflächenebene der adsorbierten Atome und der Atome direkt darunter hin, mit wenig Beteiligung von Atome aus der ersten und dritten Schicht [155, 156]. Die berechneten Eigenfrequenzen sind 120 cm^{-1} [155], 113 und 137 cm^{-1} [156]. In der Berechnung von Kim *et al.* zeigt sich in diesem Bereich ein starker Beitrag der Restatome [41].

Alle bis jetzt diskutierten Schwingungen im Frequenzbereich oberhalb von 100 cm^{-1} betreffen spezifische dynamische Deformationsmuster der rekonstruierten (7×7)-Einheitszelle.

Zusätzlich existieren aber auch niederfrequente akustische Schwingungen bei denen die (7×7) -Zelle sich als Ganzes bewegt, bezeichnet als Rayleigh-Wellen. In den Schwingungsinterpretationen von Štich *et al.* wird die Frequenz von 60 cm^{-1} einer Starrkörpertranslationsoszillation in der Oberflächenebene zugeordnet und eine zweite mit 80 cm^{-1} einer Starrkörperrotationsvibration der adsorbierten Atome und den Atomen in den ersten beiden Schichten [155]. Liu *et al.* beschreibt und identifiziert auch charakteristische Rayleigh-Wellen im Niederfrequenzbereich ungefähr zwischen 60 und 100 cm^{-1} [156]. Diese theoretischen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit HAS-Messungen, welche mehrere zurückgefaltete Rayleigh-Schwingungen zeigen, die Erste zentriert um 61 cm^{-1} [157]. Deshalb wird die bestimmte Phononmode bei 63 cm^{-1} in den Raman-Spektren dieser Rayleigh-Schwingung zugeordnet, die von den Zonenrändern auf den Γ -Punkt der SBZ zurückfaltet.

Der Vollständigkeit halber muss noch erwähnt werden, dass alle Berechnungen konsistent eine zusätzliche Schwingmode im Bereich von 533 bis 600 cm^{-1} vorhersagen, abhängig von der Berechnungsmethode. Diese Schwingung wird als hochfrequente Abspaltungsschwingung bezeichnet, das Schwingungsmuster ist in Abb. 4.5 gezeigt und ist von der Schwingung bei 240 cm^{-1} abgeleitet (Abb. 4.5) durch Invertierung der Vibrationsphase der beiden Atome in der ersten Ebene und dem der zweiten Ebene. Dadurch wird die Bindung zum Grundgerüstatom zwischen dem Atom der zweiten Ebene und dem der dritten Ebene komprimiert. Dies hat eine große Verstärkung der Steifheit der Vibrationsmode zur Folge. Diese Schwingung wurde mit HREELS experimentell mit einer Frequenz von 570 cm^{-1} bestimmt [158]. In den hier präsentierten Raman-Messungen konnte sie nicht detektiert werden. Zwei Gründe können dafür aufgeführt werden: zum einen kann es an einem sehr geringen Raman-Streuquerschnitt liegen, zum anderen kann die Raman-Linie in der steilen Flanke des intensiven LTO(Γ)-Volumenkristallphonons liegen und dadurch nicht identifizierbar sein, siehe Abb. 4.4.

Die Erörterung der Polarisationsabhängigkeit der Raman-Peaks wird anhand der Symmetrie und der verschiedenen Ausdehnungsmustern durchgeführt. Die Si(1 1 1)- (7×7) -Oberfläche mit ihrer C_{3v} -Symmetrie, betrachtet in einem Slab mit 151 beweglichen Atomen, besitzt eine Anzahl von 41 Eigenschwingungen die entsprechend zu A_1 -Symmetrie transformieren, 110 entsprechend A_2 und 151 entsprechend zu E [155]. Es wird von Štich *et al.* daraufhingewiesen, dass die spektralen Hauptmerkmale aus einer Überlagerung der Beiträge mit unterschiedlicher Symmetrie bestehen [155]. Das Hauptmerkmal bei 240 cm^{-1} ist mit Moden aller drei möglichen Symmetrien der C_{3v} -Punktgruppe (A_1 , A_2 und E) verknüpft. Wohingegen, die Linienform der Abspaltungsschwingung nur aus drei Moden der A_1 - und E-Symmetrie zusammengesetzt ist.

Wie in Tab. 4.2 dargestellt, erscheinen die Kollektivschwingungen bei 425 und 460.6 cm^{-1} und die lokale Schwingung adsorbierter Atome bei 270.4 cm^{-1} hauptsächlich in der $z(yx)\bar{z}$

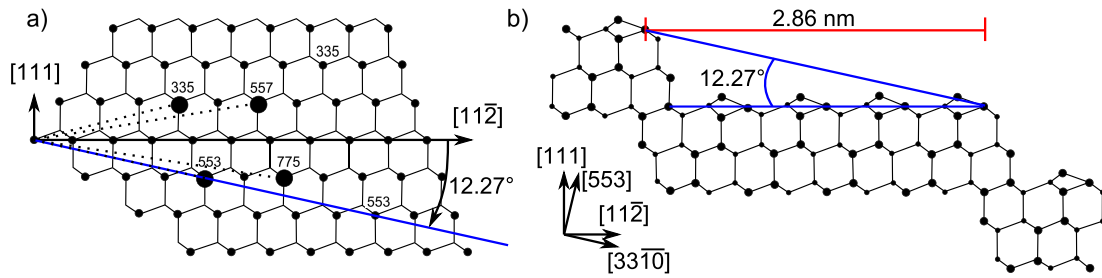


Abbildung 4.6: Struktur der rekonstruierten Si(5 5 3)-Oberfläche. a) zeigt einen Si-Volumenkristall mit verschiedenen Anschnittwinkeln, ausgehend von der Si(1 1 1)-Oberfläche für Oberflächen mit hohen Miller-Indizes, z. B. (3 3 5), (7 7 5), (5 5 7) und (5 5 3) [160]. Der Anschnittwinkel für die Si(5 5 3)-Oberfläche ist 12.27°. In b) ist eine doppelstufige Si(5 5 3)-Facette dargestellt. Diese besitzt die Si(1 1 1)-Oberfläche auf den Terrassen mit einer Breite von 2.86 nm [58, 159].

Polarisationskonfiguration, welche vorwiegend auf dem Raman-Streuprozess beruht der E-Symmetriekomponenten anzeigt. Im Gegensatz dazu weisen die Rayleigh-Schwingung bei 61.1 cm^{-1} und die Wackelschwingung bei $114.9, 129.1, 136.5 \text{ cm}^{-1}$ hauptsächlich die $z(yy)\bar{z}$ Polarisationskonfiguration auf, weshalb deren Streuung primär dem A_1 -Symmetriebeitrag zu zuordnen ist. Der verbleibende Raman-Peak bei 250.9 cm^{-1} , hervorgerufen durch die lokale Schwingung der adsorbierten Atome, erscheint in beiden Polarisationskonfigurationen, diese besitzt Anteile von A_1 - und E-Symmetriekomponenten.

4.2 Die Si(5 5 3)-Oberfläche

Der Zugang zur Si-Oberfläche mit einem hohen Miller-Indizes, sprich der Si(5 5 3)-Oberfläche, wird ermöglicht, in dem der Si-Volumenkristall, ausgehend von der (1 1 1)-Oberfläche, um einen Anschnittwinkel von 12.27° entgegen der $[1\bar{1}2]$ -Richtung geschnitten wird [58, 159]. Eine zweite Verkipfungsmöglichkeit der (1 1 1)-Oberfläche bezüglich der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung und oder die Änderung des Verkipfungswinkels führt zu unterschiedlich orientierten Oberflächen, dargestellt in Abb. 4.6 a [160]. Die saubere Si(5 5 3)-Oberfläche bildet die in Abb. 4.6 b dargestellten Doppelstufen aus. Die Terrassenbreite zwischen diesen Doppelstufen beträgt 2.86 nm [159].

4.2.1 Präparation der Si(5 5 3)-Oberfläche

Die hier verwendeten Si-Substrate wurden von der Firma CrysTec GmbH bezogen und weisen eine n-Dotierung durch Phosphor auf, mit einem spezifischen Widerstand von 0.01 bis $0.1 \Omega \text{ cm}$. Die Präparation der sauberen Si(5 5 3)-Oberfläche unterscheidet sich

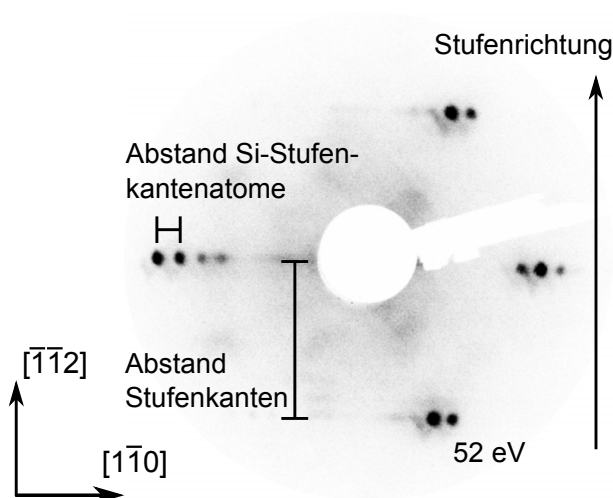


Abbildung 4.7: LEED-Aufnahme von der sauberen und rekonstruierten Si(5 5 3)-Oberfläche. Bei einer Energie von 52 eV und Raumtemperatur zeigt das LEED-Experiment vier Bereiche mit Reflexen. Die 2 bis 4 Reflexe in einem Bereich entsprechen den einzelnen Si-Stufenkantenatomen und der Abstand senkrecht zwischen den Bereichen entspricht dem Abstand der Doppelstufen auf der Si(5 5 3)-Oberfläche in der $[\bar{1} \bar{1} 2]$ -Richtung [58].

nur geringfügig von der für die Si(1 1 1)-Oberfläche. Der erste Schritt besteht aus einer Reinigung der Probe *ex situ* mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad. Danach wird die Probe mit den Stufen parallel zur Stromflussrichtung des Direktstromheizverfahrens in den Probenhalter eingebaut, um während des Heizens das Bündeln der Stufenkanten zu unterdrücken [160–162]. Der nächste Schritt besteht aus dem Einschleusen in die UHV-Kammer und dem Ausheizen bzw. dem Entgasen der Probe bei 600° über eine Zeitspanne von 8 h. Danach wird das Erhitzen innerhalb von 1 s der Probe mit Direktstrom auf eine maximale Temperatur von 1250 °C durchgeführt, gefolgt von einem Abkühlen in 1 s auf 900 °C und einem anschließenden Abkühlen in 2 bis 3 min der Probe auf Raumtemperatur. Der Druck in der UHV-Kammer überschreitet dabei nicht den Wert von 10^{-9} mbar. Dieser Heizschritt wird 5 bis 10 mal wiederholt, um eine saubere, oxidfreie und gut geordnete Si(5 5 3)-Oberfläche zu erhalten.

Charakterisierung der Si(5 5 3)-Oberfläche mit LEED

Die Charakterisierung mit LEED zeigt eine gut geordnete und saubere Si(5 5 3)-Oberfläche mit langreichweitigen Doppelstufen, Abb. 4.7. Das bei 52 eV aufgenommene LEED-Bild zeigt vier Bereiche mit Reflexen. Die Reflexe in den Bereichen entsprechen den Si-Stufenkantenatomen und geben eine qualitative Aussage über die langreichweitige Ordnung der Si-Stufenkantenatome. Der parallele Abstand zwischen den Bereichen entspricht dem

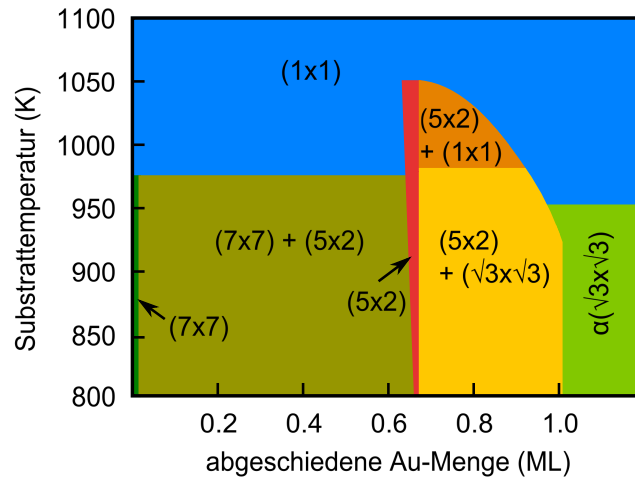


Abbildung 4.8: Phasendiagramm zur Präparation von Au-Nanostrukturen auf Si(1 1 1). Das Phasendiagramm zeigt die Au-Bedeckung der unterschiedlichen Strukturen auf der Si(1 1 1)-Oberfläche als Funktion der Temperatur, nach Kautz *et al.* [163]. Die Übergänge zwischen den einzelnen Phasen zeichnen sich durch unscharfe Grenze aus.

Abstand der Doppelstufen und beträgt 2.86 nm [58, 159].

4.3 Gold-induzierte Nanostrukturen auf Si(1 1 1)

Ein flaches Si(1 1 1)-Substrat, welches mit Submonolagen Au bedampft wird, bildet selbstorganisierend unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen aus. Beispielsweise eine (5×2) - oder $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion, abhängig von Substrattemperatur und Au-Menge [163, 164]. Die elektronischen Leitungseigenschaften bedingt durch die Struktur der beiden Systeme sind dabei sehr verschieden, während die Au/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenrekonstruktion als ein Kandidat für eine 2D Leitfähigkeit gilt [165, 166], besitzt die Au/Si(1 1 1)- (5×2) -Oberflächenrekonstruktion eine metallische 1D Leitfähigkeit [160, 167, 168].

4.3.1 Präparation der Au-Nanostrukturen auf Si(1 1 1)

Die Präparation der selbstorganisierenden Submonolagen aus Au-Atomen auf der Si(1 1 1)-Oberfläche wird nach der Präparation einer Si(1 1 1)- (7×7) -rekonstruierten Oberfläche durchgeführt, siehe Kap. 4.1.2. Die aus der Literatur bekannte Methode des Direktstromheizverfahrens, zum Heizen der Probe während der Au-Atombedampfung wurde verwendet, um die nötige thermische Energie für die Mobilität der Au-Atome zur Selbstorganisation zu liefern [169–172]. Ein nachträgliches Erwärmen der Probe nach dem Beenden der Bedampfung wird angewendet, um eine bestimmte Phase oder Rekonstruktion einzustellen

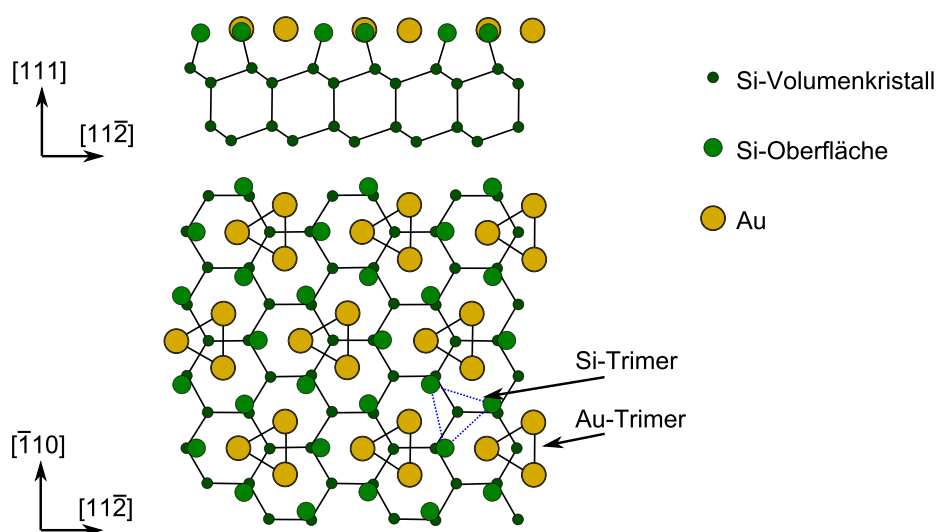


Abbildung 4.9: Oberflächenstruktur der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase. Die Struktur besteht aus zwei Trimeren, einem aus Si- (grüne Kreise) und einem aus Au-Atomen (gelbe Kreise), nach Ding *et al.* [173]. Das Au-Trimer ist um 30° in Bezug auf das Si-Substrat gedreht.

[169]. Dieser Tempersschritt kann zu einer Desorption von überflüssigem Au oder einer Umverteilung der Oberflächenatome führen. Bei der Bedampfung werden kommerzielle MBE-Verdampfungszellen benutzt in Kombination mit einer Quarzmikrowaage, für eine Kalibrierung der Bedampfungsraten.

Durch eine bestimmte Kombination aus Heiztemperatur des Substrates während der Bedampfung und aufgedampfter Au-Menge auf die saubere Si(1 1 1)-(7×7)-Oberfläche lassen sich unterschiedliche Rekonstruktionen präparieren, dargestellt in Abb. 4.8 nach Kautz *et al.* [163]. Das Phasendiagramm zeigt den Einfluss von Au-Bedeckung und Substrattemperatur auf die Struktur. Die einzelnen Phasen wurden dabei durch LEED-Experimente und niederenergetische Elektronenmikroskopie ermittelt. Die Übergänge zwischen den einzelnen Phasen zeichnen sich durch unscharfe Grenzen aus.

Da in der Literatur für die Au-Bedeckung der (5×2)- und der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion auf der Si(1 1 1)-Oberfläche unterschiedliche Werte und Strukturmodelle existieren, wird dieser Sachverhalt in den folgenden Abschnitten für diese spezifischen Strukturen erläutert.

4.3.2 Strukturmodell der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion

Das Strukturmodell bestehend aus einem Si- und einem Au-Trimer in der obersten Schicht, ist in Abb. 4.9 abgebildet. Das Au-Trimer (gelbe Kreise in Abb. 4.9) ist dabei um 30° gegenüber dem Si-Substrat gedreht. Bei dieser Struktur handelt es sich um eine Weiterentwicklung

der Struktur von Chester *et al.* [174, 175], bei welcher die Au- und Si-Trimere nicht in der gleichen Ebene angeordnet sind. Diese Anordnung der Si- und Au-Atome in einer Ebene wurde erstmals von Ding *et al.* [173] präsentiert und durch Oberflächengesamtenergierechnungen als Grundzustandsstruktur für Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase etabliert. Experimentelle Nachweise der Struktur wurden zum Beispiel mit LEED [163, 170], XRD [176] und STM [170] erbracht.

Die Variation der Substrattemperatur im Bereich von 650 bis 950 K und der Bedeckung mit Au im Bereich 0.65 bis 1.2 ML führen zu unterschiedlichen Strukturen der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase (Abb. 4.8) [163, 166, 170, 173–175, 177–179]. Bei einer Substrattemperatur unterhalb von circa 600 K führt eine Au-Bedeckung im Bereich von 0.65 bis 0.96 ML zur Ausbildung einer $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase sowie bei einer Au Bedeckung von mehr als 0.96 ML hingegen zu einer $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase [170]. Die α -Phase zeichnet sich dadurch aus, dass sich Domänenwände zwischen nicht gleichphasigen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Domänen ausbilden. Aufgrund der drei-zähligen Drehsymmetrie der Si(1 1 1)-Oberfläche können sich die Au-Trimere in drei unterschiedlichen Positionen auf dem Si-Volumenkristall anordnen und es kommt zu einer Ausbildung dreier unterschiedlicher Domänen die zueinander um 60° gedreht sind. Die drei unterschiedlichen Positionen der Au-Trimere befinden sich oberhalb der Si-Volumenkristallatome der hexagonalen Grundstruktur des Si-Volumenkristalls der (1 1 1)-Oberfläche wohingegen die β -Phase mit einer Au-Bedeckung oberhalb von 0.96 ML metastabil ist und entsteht durch ein zu schnelles Abkühlen des Substrates nach der Bedampfung, die stabile Phase für diese Bedeckung ist die (6×6)-Rekonstruktion [170]. Bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 800 K kommt es zur Ausbildung der $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase. Bei einer niedrigeren Bedeckung ist diese koexistent mit einer (5×2)-Phase. Oberhalb einer Substrattemperatur von 800 K und bei einer Au Bedeckung > 0.76 ML beobachtete Nagao *et al.* [170] eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Phase mit scharfen LEED-Reflexen. Nach Kautz *et al.* [163] führt eine Substrattemperaturen kleiner als 800 K und eine Bedeckung von Au-Atome mit mehr als 1.0 ML zur Ausbildung der $\alpha(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase, siehe Abb. 4.8.

Charakterisierung der Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion mit LEED

In Abb. 4.10 ist die LEED-Aufnahme einer rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberfläche gezeigt, aufgenommen bei 45 eV und Raumtemperatur. Die (1×1)-Einheitszelle ist blau und die drei Domänen der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Einheitszelle in grün markiert, beide Rekonstruktionen sind zueinander um 30° verdreht. Die Parameter für die Präparation der Probe waren eine Substrattemperatur von 900 K und eine Au-Bedeckung der Probe mit circa 1.5 ML mit einer Bedampfungszeit von 8 min, gefolgt von mehrmaligen Erhitzen der Probe für 10 min bei circa 960 K für eine Desorption von überschüssigen Au-Atomen.

Die hier gezeigte LEED-Aufnahme in Abb. 4.10 kann einer Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-

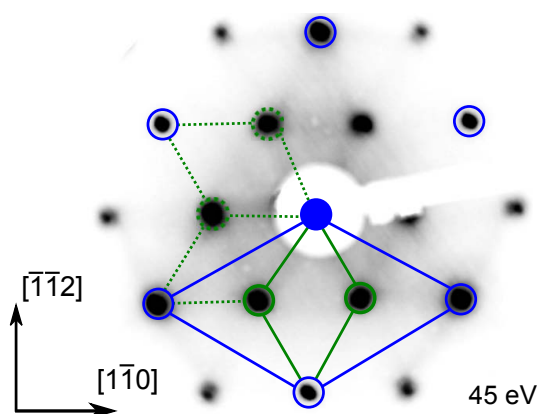


Abbildung 4.10: LEED-Aufnahme der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberfläche. Die LEED-Aufnahme wurde bei 45 eV und Raumtemperatur aufgenommen. Die (1×1)- (blau) und die um 30° gedrehte ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Einheitszelle (grün) sind markiert.

Rekonstruktion mit einer Au-Bedeckung nahe 0.9 ML und drei ausgebildeten Domänen, welche ungleichmäßig verteilt sind, zugeordnet werden. Die Merkmale für eine ausgeprägte α -($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Phase sind nicht vorhanden, dabei würden stark ausgeprägte Streifen zwischen den LEED-Reflexen sowie diffuse LEED-Reflexe sichtbar sein [170]. Zusätzlich ist aufgrund des Verhältnisses zwischen dem Durchmesser der LEED-Reflexe und dem Abstand der einzelnen LEED-Reflexe zueinander auf eine erhöhte Anzahl von Domängengrenzen zu schließen [163, 170].

4.3.3 Vibronische Eigenschaften der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion

Um die vibronischen Eigenschaften der Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-rekonstruierten Oberfläche zu ermitteln wurden Raman-Spektren bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von 1.88 eV (660 nm) aufgenommen. In Abb. 4.11 sind die Raman-Spektren der Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-rekonstruierten Oberfläche (rote Linien) und der oxidierten Si(1 1 1)-Oberfläche (schwarze Linie) vergleichend gezeigt. Da bei der RS eine Superposition aus Volumenkristall- und Oberflächensignal vorliegt, ist die Raman-Signatur der akustischen Phononen zweiter Ordnung des Si-Volumenkristalls im Bereich von 230 bis 435 cm^{-1} das Hauptmerkmal der Raman-Spektren. Die Raman-Spektren in Abb. 4.11 wurden gleichzeitig in den Polarisationskonfiguration $z(xx)\bar{z}$ und $z(xy)\bar{z}$ aufgenommen, in Porto-Notation entspricht x der $[\bar{1} 1 0]$ -Richtung, siehe Abb. 4.9.

Neben den bereits bekannten Raman-Linien des Volumenkristalls, erscheinen im Spektrum der Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion (rote Linie in Abb. 4.11) sieben zusätzliche Linien mit unterschiedlicher Intensität. Diese Raman-Linien sind mit schwarzen Strichen markiert und liegen energetisch bei 28.2, 33.4, 72.8, 76.1, 106.9, 116.3 und 127.3 cm^{-1} .

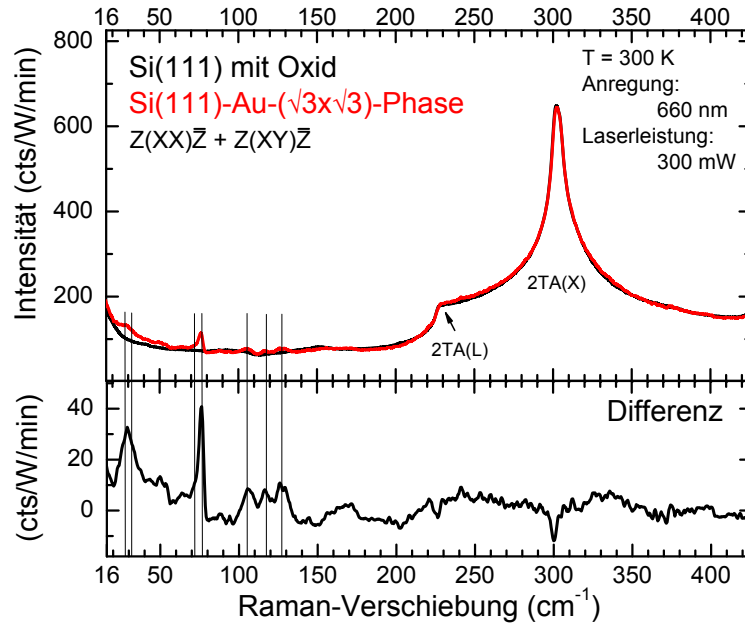


Abbildung 4.11: Raman-Spektrum der Au/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Oberfläche bei Raumtemperatur. In der Polarisationskonfiguration $z(x,x+y)\bar{z}$ sind vergleichend die Au/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierte (rot) und die oxidierte Si(1 1 1)-Oberfläche (schwarz) gezeigt. Die Differenz der Intensitäten ist darunter abgebildet und die sieben identifizierten Raman-Linien lassen sich den Phononenmoden der Au/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion zuordnen, die Anpassung ist in Abb. A.4 dargestellt.

Da diese Linien nicht in den Raman-Spektren der oxidierten Si(1 1 1)-Oberfläche sowie der (7×7) -rekonstruierten Oberfläche zu identifizieren sind, werden sie der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Au-Rekonstruktion der Oberfläche zugeordnet. Für eine bessere Sichtbarkeit und zur Verdeutlichung der Raman-Linien ist die Differenz der Spektren der Au/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Oberfläche und der oxidierten Si(1 1 1)-Oberfläche unterhalb in Abb. 4.11 dargestellt. Die Differenz zeigt das Raman-Signal, welches der Au-Atom induzierten und selbstorganisierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächenrekonstruktion auf der Si(1 1 1)-Oberfläche zugeordnet werden kann.

Das Differenzspektrum aus Abb. 4.11 wurde mit der in Kap. 3.3.1 beschriebenen Methode angepasst. Das Ergebnis der Anpassung ist im Anhang C in Abb. A.4 dargestellt. Die Parameter der einzelnen Komponenten aus der Anpassung sind in der Tab. 4.3 aufgeführt. Durch die Anpassung konnten neun Phononenmoden identifiziert werden.

Die sieben Raman-Linien bei 28.2, 33, 72.8, 76.1, 106.9, 116.3 und 127.3 cm^{-1} können eindeutig den Phononenmoden der Au/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -rekonstruierten Oberfläche zugeordnet werden. Ein starkes Argument sind die Parameter bei der Anpassung des Differenzspektrums der Au/Si(1 1 1)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Oberfläche. Bezüglich der beiden

Raman-Banden bei 50.5 und 65.1 cm⁻¹ ist keine eindeutige Aussage möglich.

Fünf Phononenmoden können als Fingerabdruck für das Raman-Spektrum der Au/-Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-rekonstruierten Oberfläche herangezogen werden. Die Phononenmode bei 76.1 cm⁻¹ besitzt die größte Intensität. Eine Intensität in der gleichen Größenordnung besitzt die Doppel-Raman-Linie der beiden niederenergetischen Phononenmoden bei 28.2 und 33 cm⁻¹, diese können durch ihre energetische Lage Au-Au-Schwingungen, aufgrund der großen Masse der Au-Atome im Vergleich zur Masse von Si-Atomen und der damit verbundenen kleinen Schwingungsfrequenz, zugeordnet werden. Zusätzlich sind die drei Phononenmoden bei 106.9, 116.3 und 127.3 cm⁻¹ zu nennen, welche im Vergleich zueinander die gleiche Intensität besitzen. Diese fünf Raman-Banden könnten bei zukünftigen RS-Experimenten als starkes Anzeichen der Au-induzierten ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion auf Si(1 1 1)-Oberfläche in Abgrenzung zu anderen Au-induzierten Si(1 1 1)-Oberflächenrekonstruktionen dienen.

Die hier erzielten Ergebnisse für Phononenmoden der Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion wurden erstmalig gemessen und können nicht mit experimentellen oder theoretischen Literaturwerten verglichen werden. Die Interpretation der Ergebnisse für die Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase wird im Anschluss an die Auswertung der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Phase unter Berücksichtigung der Au-Atomplatzierung auf der Si(1 1 1)-Oberfläche in Kap. 4.3.6 durchgeführt.

Experiment				Beschreibung
Energie (cm ⁻¹)	Polarisationskonfiguration	L-FWHM (cm ⁻¹)	Intensität (cts/W/min)	
28.2 ± 0.8	z(y,y+x)z̄	6.83 ± 2.13	21 ± 9	zu geringe Intensität zu geringe Intensität
33 ± 3	z(y,y+x)z̄	9.54 ± 5.75	10 ± 7	
50.5 ± 0.7	z(y,y+x)z̄	10.58 ± 3.10	10 ± 1	
65.1 ± 0.8	z(y,y+x)z̄	6.39 ± 3.19	8 ± 2	
72.8 ± 0.6	z(y,y+x)z̄	3.76 ± 2.22	15 ± 3	
76.1 ± 0.1	z(y,y+x)z̄	1.39 ± 0.41	48 ± 5	
106.9 ± 0.4	z(y,y+x)z̄	7.42 ± 1.37	15 ± 1	
116.3 ± 0.4	z(y,y+x)z̄	6.90 ± 2.02	14 ± 1	
127.3 ± 0.4	z(y,y+x)z̄	8.74 ± 1.37	17 ± 1	

Tabelle 4.3: Auflistung der identifizierten Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberflächenphononen bei Raumtemperatur. Die Prozedur der Anpassung ist in Kap. 3.3.1 beschrieben und das Ergebnis in Abb. A.4 abgebildet. Die L-FWHM der Moden ist die Lorentz-Breite. Das Konfidenzniveau beträgt 95 %.

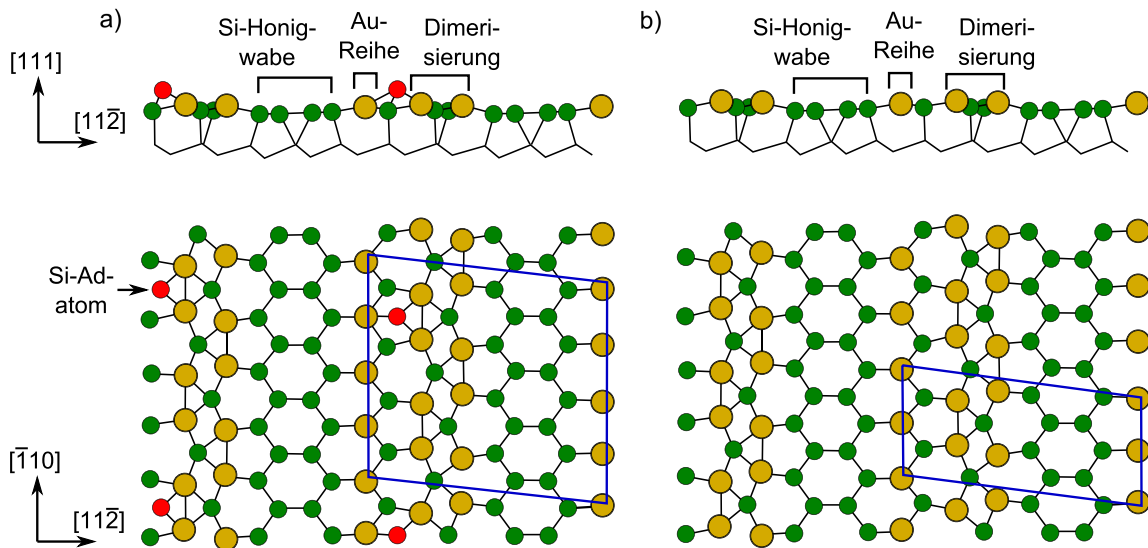


Abbildung 4.12: Oberflächenstruktur der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5x2)-Phase. Modell nach Erwin *et al.* [167] mit einer Au-Bedeckung von 0.6 ML. Das Strukturmodell ist aufgebaut aus Au- (gelbe Kreise) sowie Si-Atomen (grüne Kreise) und besteht aus einer dimerisierten Au-Doppelreihe, einer Reihe aus Si-Honigwaben sowie einer einzelnen Au-Reihe. a) zeigt eine (5x4)-Periodizität (blaue Umrandung) bei Anwesenheit eines Si-Adatoms. Durch das Adatom ändert sich die Periodizität des unterliegenden Substrates durch Ausbildung einer Dimerisierung der Au-Atome zu (5x2). b) zeigt das Strukturmodell ohne Anwesenheit eines Adatoms, aber mit einer Dimerisierung der Au-Atome und einer (5x2)-Periodizität.

4.3.4 Strukturmodelle der (5x2)-Rekonstruktion

Die Ermittlung und die Bestätigung der Struktur der selbstorganisierten Au/Si(1 1 1)-(5x2)-Rekonstruktion, durch Au-Atombedampfung der sauberen Si(1 1 1)-Oberfläche, ist seit langem Objekt intensiver experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Erste experimentelle Studien mit LEED und Auger-Spektroskopie wurde schon 1969 von Bishop *et al.* [180] durchgeführt und sind damit der erster Nachweis für die fünffach Periodizität. Die Entwicklung und die Verbesserung der einzelnen Strukturmodelle war bis 2009 davon geprägt, dass die im Fokus stehenden Rechnungen der elektronischen Struktur, Oberflächenengesamtenergie sowie STM-Simulationen der unterschiedlichen Strukturmodelle [181, 182] nicht durch die experimentell erzielten Ergebnisse mit LEED, ARPES oder STM bestätigt werden konnten [177, 180–184].

Strukturmodell nach Erwin *et al.*

Erst eine Korrektur der Au-Bedeckung von 0.4 ML auf 0.6 ML ermöglichte es Erwin *et al.* [167], sein in Abb. 4.12 a abgebildetes Modell durch theoretische ARPES- und STM-Simulationen und dem Vergleich zu experimentellen Daten dieser Methoden zu bestätigen. Das Strukturmodell besteht aus einer Doppelreihe aus dimerisierten Au-Atomen, einer Reihe aus Si-Honigwaben, einer Reihe aus Au-Atomen und einem Si-Adatom. Durch die Anwesenheit des Si-Adatoms hat die Einheitszelle der Oberfläche eine (5×4) -Periodizität. Die Periodizität der Oberflächenschicht unter dem Adatom ändert sich, aufgrund des Adatoms und der damit verbunden spontanen Dimerisierung der Au-Atome in der Doppelkette auf eine (5×2) -Periodizität.

Strukturmodell nach Yoon *et al.*

Ein weiteres Modell welches eine komplett andere Struktur vorhersagt, mit einer Y-artigen Anordnung der Au-Atome auf der Oberfläche und ohne Si-Honigwaben, wurde von Abukawa *et al.* [168] mithilfe von RHEED-Experimenten entwickelt. Dieses Modell kann für eine Erklärung der Y-artigen Strukturen in den STM Untersuchungen von Yoon *et al.* [185] herangezogen werden. Theoretisch berechnete RAS-Spektren in Kombination mit RAS-Messungen von McAlinden *et al.* [186, 187] zeigen, dass das Strukturmodell von Yoon *et al.* als Kandidat für das Au/Si(1 1 1)- (5×2) -Strukturmodell zu Gunsten des Strukturmodells von Erwin *et al.* ausgeschlossen werden kann. Unterstützt werden diese Aussagen durch die Oberflächengesamtenergierechnungen von Seino *et al.* [188], welche auch klar das Strukturmodell von Erwin *et al.* favorisieren.

Strukturmodell nach Kwon *et al.*

Ein Erhöhen der Au-Bedeckung von 0.6 auf 0.65 bis 0.67 ML durch Kautz *et al.* [163], gestützt durch experimentelle Resultate erzielt mit LEED und niederenergetische Elektronenmikroskopie, führte zur Einführung eines neuen Strukturmodells. Dieses neue Strukturmodell nach Kwon *et al.* [189] mit einer Au-Bedeckung von 0.7 ML entsteht durch das Erhöhen der Au-Atomanzahl um 1 in der (5×2) -Einheitszelle, siehe Abb. 4.13. Das Strukturmodell besteht aus einer Si-Honigwabenstruktur, einer dimerisierten Au-Doppelreihe, einer einzelnen Au-Reihe sowie einem zusätzlichen Au-Atom in jeder (5×2) -Einheitszelle über einem Hohlraum des Si-Hexagons des Volumenkristalls. Theoretische STM-Aufnahmen dieses Strukturmodells zeigen die (5×2) -Struktur [189], diese bestätigt die experimentellen STM-Ergebnisse der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)- (5×2) -Oberfläche [167]. Zusätzlich bestätigen oberflächensensitive Röntgenbeugungsexperimente mit den dazugehörigen berechneten Patterson-Abbildungen von Shirasawa *et al.* [190], die gemeinsame Grundstruktur der

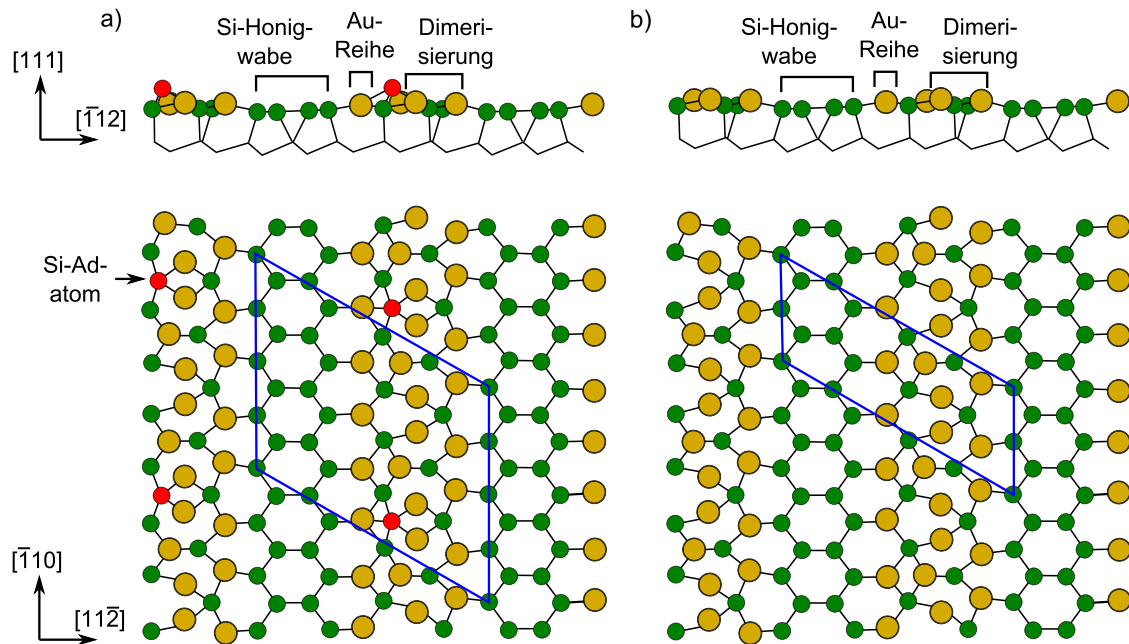


Abbildung 4.13: Oberflächenstruktur der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5x2)-Phase. Modell nach Kwon *et al.* [189] mit einer Au-Bedeckung von 0.7 ML. Das Strukturmodell ist aufgebaut aus Au- (gelbe Kreise) sowie Si-Atomen (grüne Kreise) und besteht aus einer dimerisierten Au-Doppelreihe, einer Reihe aus Si-Honigwaben, einer einzelnen Au-Reihe sowie einem zusätzlichen Au-Atom in jeder (5x2)-Einheitszelle über einem Hohlraum des Si-Hexagons vom Volumenkristalls. a) zeigt eine (5x4)-Periodizität (blaue Umrandung) bei Anwesenheit eines Si-Adatoms. b) zeigt das Strukturmodell ohne Anwesenheit eines Adatoms.

Modelle von Erwin *et al.* [167] und Kwon *et al.* [189].

Existenz von Si- oder Au-Adatomen

Untersuchungen an der Au/Si(1 1 1)-(5x2)-rekonstruierten Oberfläche mit STM und ARPES, zeigen eine mittlere Bedeckung mit Si-Adatomen von 0.025 ML [183, 184, 191]. Diese Bedeckung entspricht genau der Hälfte der Si-Adatome des Strukturmodells von Erwin *et al.* [167]. Eine Erklärung für diese verringerte Bedeckung mit Adatomen ist die Ausbildung von Mikrodomänen; genauer existieren auf der Oberfläche Domänen mit Si-Adatom (Abb. 4.12 a) und Domänen ohne Si-Adatom (Abb. 4.12 b), in den Adatom freien Regionen bleibt die Dimerisierung durch einen Ladungsübertrag in den Bereich der adatomfreien Domänen stabil [167, 184, 186, 192]. Das neueste Strukturmodell von Kwon *et al.* besitzt die (5x2)-Struktur aufgrund der erhöhten Au-Atombedeckung in der Einheitszelle [189], ein Ladungsübertrag zwischen Domänen ist nicht nötig.

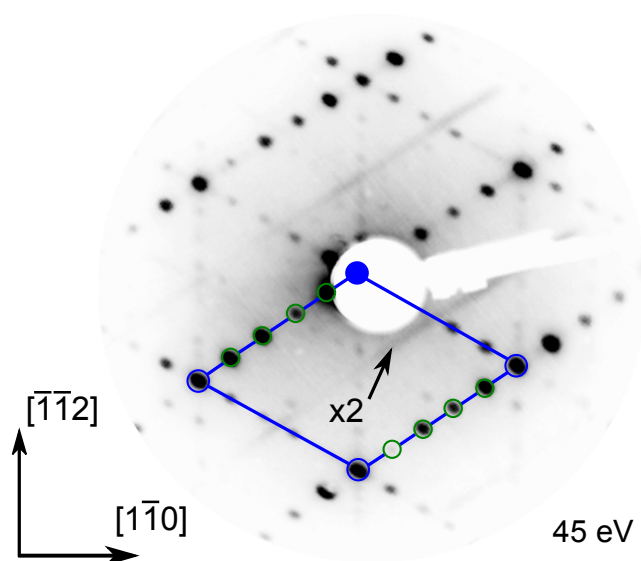


Abbildung 4.14: LEED-Aufnahme der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Oberfläche. Die LEED-Aufnahme wurde bei 45 eV und Raumtemperatur aufgenommen und zeigt drei Domänen, mit einer Drehung von 60° zueinander, das Domänenungleichgewicht ist zugunsten einer Domäne mit circa 75 % Anteil verschoben. Zwischen den Reihen mit den 1/5-Reflexen (grün) erscheinen schwache 1/2-Periodizitätsstreifen, dies markiert langreichweitige (5×2)-Domänen entlang der Ketten und eine kleine Korrelation senkrecht zu den Ketten [51].

Zusätzlich wird in der Literatur die Diskussion geführt, ob das Adatom statt Si ein Au-Atom ist [193–195]. Die Bedeckung mit Au würde sich von 0.6 auf 0.65 ML erhöhen [163]. Diese Option ist durch STM-Experimente von Baski *et al.* [169] und Kirakosian *et al.* [183] ausgeschlossen worden.

Charakterisierung der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Rekonstruktion mit LEED

Die LEED-Aufnahme einer rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Oberfläche ist in Abb. 4.14 gezeigt. Diese wurde bei 45 eV und Raumtemperatur aufgenommen und zeigt drei Domänen, die sich aufgrund der Si(1 1 1)-Oberfläche in einen Winkel von 60° zueinander ausgebildet haben. Auf das Si-Substrat mit einer (7×7)-Rekonstruktion wurden 1.5 ML Au abgeschieden, bei einer Substrattemperatur von 950 K über eine Zeitspanne von 8 min, gefolgt von mehrmaligem Erhitzen der Probe bei circa 1050 K um überschüssiges Au zu desorbieren.

Bei der Probe liegt ein Domänenungleichgewicht vor, welches mit dem Vergleich der Reflexeintensitäten der einzelnen Domäne analysiert wurde. 75 % der rekonstruierten Oberfläche liegen als die markierte Domäne in Abb. 4.14 vor. Die (1×1)-Einheitszelle der

Domäne ist blau markiert. Die fünffach Periodizität wird durch die Markierung der vier Zwischenreflexe mit grünen Kreisen hervorgehoben. Zwischen den Reihen mit den 1/5-Reflexen erscheinen schwache 1/2-Periodizitätsstreifen, dies markiert langreichweitige (5×2)-Domänen entlang der Ketten sowie eine kleine Korrelation senkrecht zu den Ketten [51]. Für die Au/Si(1 1 1)-(5×4)-Phase mit der Existenz eines Si-Adatoms in jeder Einheitszelle sind in den LEED-Aufnahmen keine Anzeichen zu identifizieren. Die Präparation der Au/Si(1 1 1)-(5×4)-Phase ist mit der Bedampfung von 1/40 ML Si möglich. Diese Oberfläche ist aber metastabil, denn durch ein Erhitzen der Probe über 300 °C ändert sich die Bedeckung auf den ursprünglichen Wert von 0.015 ML Adatomen [184].

4.3.5 Vibronische Eigenschaften der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Rekonstruktion

Die Charakterisierung der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Oberfläche mit RS wurde bei Raumtemperatur mit einer Anregungsenergie von 1.88 eV (660 nm) durchgeführt. Die Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Oberfläche (rote Linien) und der oxidierten Si(1 1 1)-Oberfläche (schwarze Linien) sind in Abb. 4.15 und Abb. 4.16 abgebildet. Aufgrund der Superposition aus Oberflächensignal und Si-Volumenkristallsignal ist das Hauptmerkmal der Raman-Spektren die Raman-Signatur der akustischen Phononen des Si-Volumenkristalls im Bereich von 230 bis 435 cm⁻¹ zu zuordnen. Vier Polarisationskonfigurationen fanden Anwendung bei der Aufnahme der Raman-Spektren: z(xx)z̄, z(xy)z̄, z(yy)z̄ und z(yx)z̄. Da die Probe ein Domänenungleichgewicht aufweist, mit einer Domäne die circa 75 % des Signals auf sich vereint, entspricht in Porto-Notation die x-Richtung einer Parallelen zu den Au-Ketten dieser dominanten Domäne und die y-Richtung der Senkrechten zu den Au-Ketten.

Im Strukturmodell der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Oberfläche aus Abb. 4.12 a lassen sich keine weiteren Symmetrioperationen außer der Translationssymmetrie identifizieren. Dadurch ist die Oberflächeneinheitszelle der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Rekonstruktion der Punktgruppe C₁ (p1) zu zuordnen. Der zugehörige Raman-Tensor lautet [50]:

$$A = \begin{pmatrix} a & d & f \\ e & b & h \\ g & i & c \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Die neuen und bisher unbekannten Raman-Linien, neben den bereits bekannten des Volumenkrystals, zeigen eine starke Polarisationsabhängigkeit in den einzelnen Spektren. Das Raman-Spektrum in der Abb. 4.15 unten, gemessen in der Polarisationskonfiguration z(xy)z̄ mit einer parallelen Eingangspolarisation bezogen auf die Au-Ketten, zeigt im dazugehörigen Differenzspektrum fünf neue Linien bei 25.0, 30.4, 50.8, 105.6 und 117.5 cm⁻¹. Das zugehörige Differenzspektrum von Abb. 4.16 oben, gemessen in der Polarisationskon-

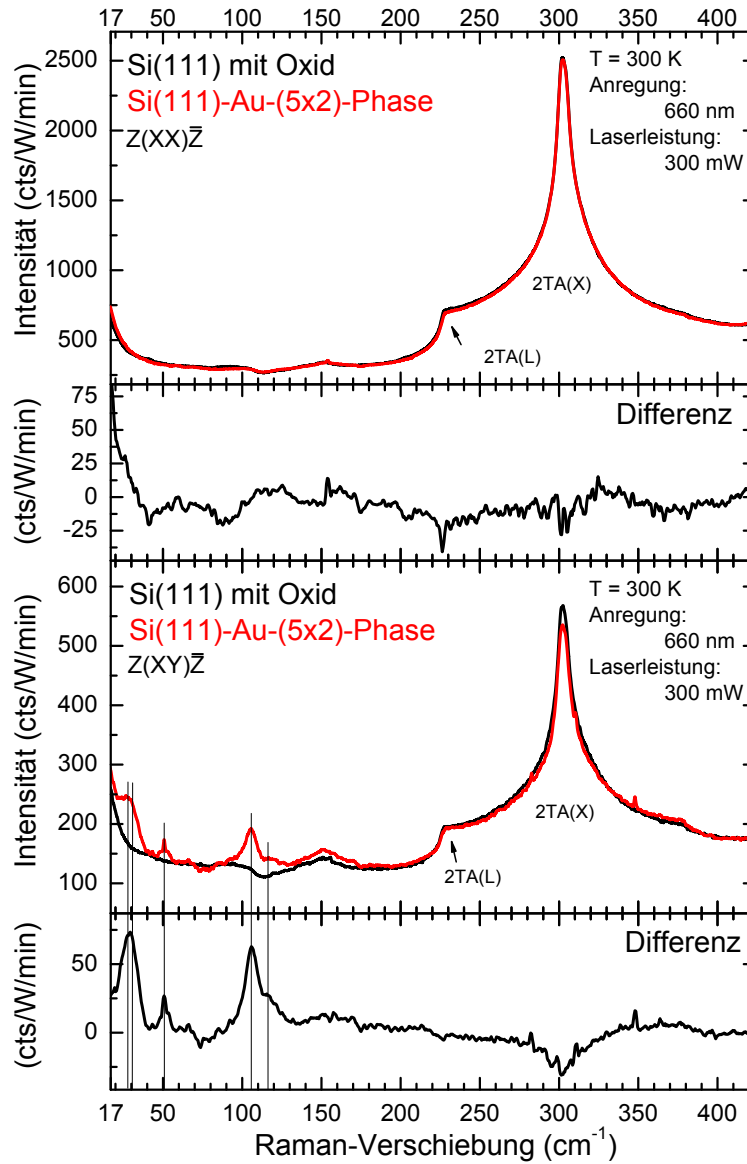


Abbildung 4.15: Raman-Spektren der Au/Si(111)-(5×2)-rekonstruierten Oberfläche bei Raumtemperatur. In der Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ (oben) und $z(xy)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die Au/Si(111)-(5×2)-rekonstruierte (rot) und die oxidierte Si(111)-Oberfläche (schwarz) gezeigt. Die Differenzen der Intensitäten sind darunter abgebildet und die fünf identifizierten Raman-Linien lassen sich den Phononenmoden der Au/Si(111)-(5×2)-Rekonstruktion zuordnen. Das Ergebnis der Anpassung ist in Tab. 4.4 aufgeführt.

figuration $z(yy)\bar{z}$ mit einer senkrechten Eingangspolarisation bezogen auf die Au-Ketten, offenbart fünf neue Raman-Linien bei 25.0, 30.4, 50.8, 61.2 und 70 cm^{-1} sowie eine breite

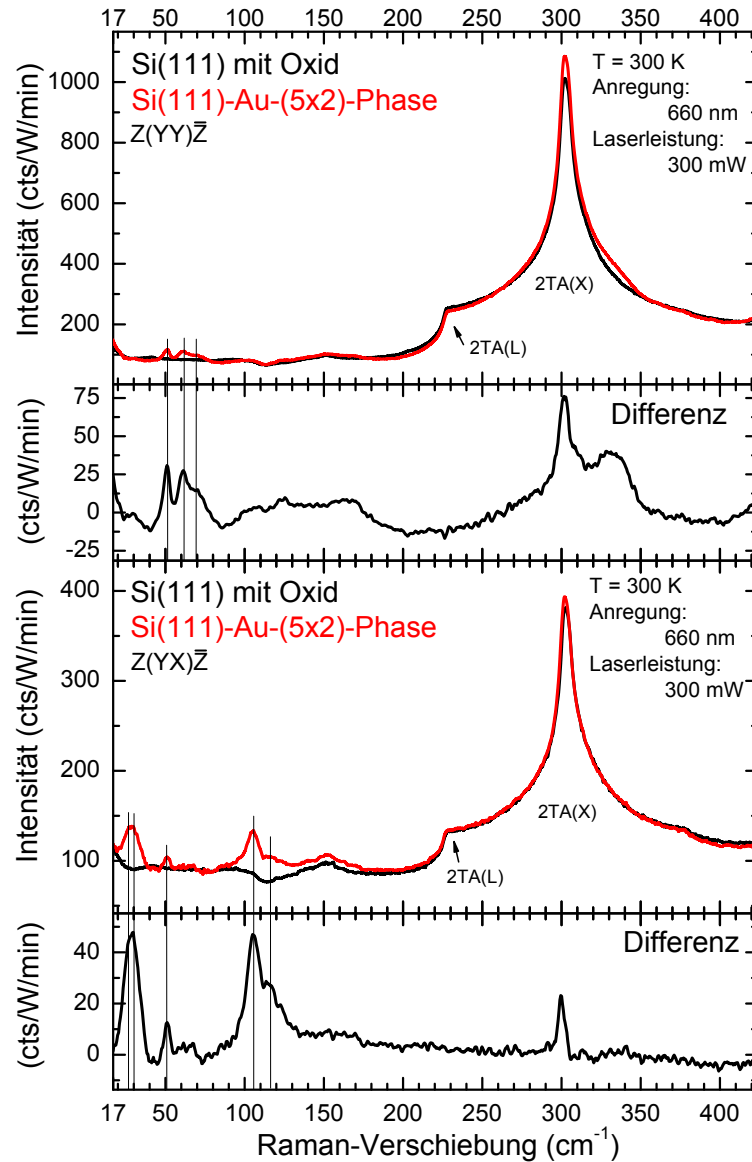


Abbildung 4.16: Raman-Spektren der Au/Si(111)-(5×2)-rekonstruierten Oberfläche bei Raumtemperatur. In der Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ (oben) und $z(yx)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die Au/Si(111)-(5×2)-rekonstruierte (rot) und die oxidierte Si(111)-Oberfläche (schwarz) gezeigt. Die Differenzen der Intensitäten sind darunter abgebildet und die fünf identifizierten Raman-Linien in $z(yy)\bar{z}$ und fünf in $z(yx)\bar{z}$ lassen sich den Phononenmoden der Au/Si(111)-(5×2)-Rekonstruktion zuordnen, das Ergebnis der Anpassung ist in Tab. 4.4 aufgeführt.

Struktur in der Flanke des akustischen Zweiges des Volumenkristalls bei 332 cm^{-1} . In der Polarisationskonfiguration $z(yx)\bar{z}$ mit einer senkrechten Eingangspolarisation bezogen auf

die Au-Ketten sind im Differenzspektrum fünf Raman-Linien identifizierbar bei 25.0, 30.4, 50.8, 105.6 und 118 cm^{-1} . Das Raman-Spektrum in der Abb. 4.15 oben zeigt in der Polarisationskonfiguration $z(xx)\bar{z}$ keine Oberflächenbeiträge. Dies bedeutet bei der Berücksichtigung des zugehörigen Raman-Tensors, dass $a=0$ gilt.

Im nächsten Schritt wurden die Differenzspektren mit den Polarisationskonfigurationen $z(xy)\bar{z}$ (Abb. 4.15 unten), $z(yy)\bar{z}$ (Abb. 4.16 oben) und $z(yx)\bar{z}$ (Abb. 4.16 unten) mit der in Kap. 3.3.1 beschriebenen Multikomponenten-Analyse aus Voigtprofilen angepasst. Die Ergebnisse der Anpassung der Differenzspektren der Au/Si(1 1 1)-(5 $\times$ 2)-Oberfläche sind in Abb. A.5 für die $z(xy)\bar{z}$ - und die $z(yy)\bar{z}$ - sowie die $z(yx)\bar{z}$ -Polarisation in Abb. A.6 im Anhang A.4 gezeigt. Eine Zusammenfassung der Parameter für die neun identifizierten Phononenmoden ist in der Tab. 4.4 aufgeführt.

Durch die Anpassung in Frequenz und Breite der einzelnen Raman-Linien in den drei Differenzspektren mit $z(xy)\bar{z}$, $z(yy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ kommt es zur Entstehung von sehr geringen

Experiment				Beschreibung
Energie (cm^{-1})	Polarisations- konfiguration	L-FWHM (cm^{-1})	Intensität (cts/W/min)	
25.0 ± 1.3	$z(yy)\bar{z}$	11 ± 2	10 ± 4	zu geringe Intensität
	$z(yx)\bar{z}$		23 ± 8	
	$z(xy)\bar{z}$		53 ± 15	
30.4 ± 0.5	$z(yy)\bar{z}$	8 ± 2	9 ± 4	zu geringe Intensität
	$z(yx)\bar{z}$		38 ± 9	
	$z(xy)\bar{z}$		59 ± 19	
50.8 ± 0.1	$z(yy)\bar{z}$	4.3 ± 0.5	40 ± 3	
	$z(yx)\bar{z}$		11 ± 2	
	$z(xy)\bar{z}$		29 ± 2	
61.2 ± 0.4	$z(yy)\bar{z}$	7 ± 2	29 ± 5	zu geringe Intensität zu geringe Intensität
	$z(yx)\bar{z}$		6 ± 2	
	$z(xy)\bar{z}$		8 ± 2	
70 ± 2	$z(yy)\bar{z}$	19 ± 3	26 ± 3	wahrscheinlich 2 Phononen
105.6 ± 0.2	$z(yx)\bar{z}$	9.0 ± 0.8	37 ± 3	
	$z(xy)\bar{z}$		59 ± 3	
118 ± 1	$z(yx)\bar{z}$	34 ± 2	25 ± 2	wahrscheinlich 2 Phononen
	$z(xy)\bar{z}$		28 ± 2	

Tabelle 4.4: Auflistung der identifizierten Au/Si(1 1 1)-(5 $\times$ 2)-Oberflächenphononen bei Raumtemperatur. Die Polarisationsdarstellung ist in Porto-Notation angegeben. Die Probe weist ein Domänen-Ungleichgewicht von 75 % auf und die Golddrähte sind parallel zu x ausgerichtet. Das Konfidenzniveau beträgt 95 %.

Intensitätswerten von Raman-Linien im Bereich des mittleren Rauschens. Die Entstehung dieser geringen Intensitäten ist durch zwei Fakten zu erklären: (i) eine Abweichung der Polarisationskonfiguration von wenigen Grad und somit zu einer kleinen Vermischung von Polarisationskonfigurationen sowie (ii) eine Übertragung der Raman-Streuintensitäten der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Oberfläche über das Substrat, bei gleichzeitiger Nichterhaltung der Polarisationsabhängigkeit. Dies führt bei den folgenden Phononenmoden in der angegebenen Polarisationskonfiguration zu einem Beitrag bei: 25.0 cm^{-1} in $z(yy)\bar{z}$, 30.4 cm^{-1} in $z(yy)\bar{z}$ und 61.2 cm^{-1} in $z(yx)\bar{z}$ und $z(xy)\bar{z}$.

Durch diese Interpretation der Ergebnisse der Anpassung lassen sich im nächsten Schritt eindeutige Aussagen über die Polarisationsabhängigkeit der einzelnen Phononenmoden treffen. Die beiden niederfrequenten Moden bei 25.0 und 30.4 cm^{-1} sowie die hochfrequenten Moden bei 105.6 und 118 cm^{-1} sind nur in den Polarisationskonfigurationen $z(yx)\bar{z}$ und $z(xy)\bar{z}$ vorhanden. Zusätzlich liegt hier der Verdacht nahe, dass es sich bei den Schwingungen mit 25.0 und 30.4 cm^{-1} um Moden mit der Beteiligung von Au-Atomen handelt, aufgrund der niedrigen Schwingungsfrequenzen hervorgerufen durch die sehr große Masse von der Au-Atomen gegenüber Si-Atomen. Die Raman-Linie bei 118 cm^{-1} kann aufgrund ihrer Breite aus zwei Phononen zusammengesetzt sein. Die Phononenmoden bei 61.2 und 70 cm^{-1} zeigen genau den anderen Fall, diese sind nur in der Polarisationskonfiguration $z(yy)\bar{z}$ zu beobachten. Zusätzlich kann die Raman-Linie bei 61.2 cm^{-1} aus zwei Phononen aufgrund der Breite bestehen. Bei allen drei angepassten polarisationsabhängigen Differenzspektren ist die Phononenmode bei 50.8 cm^{-1} vorhanden. Diese Mode ist einzig nicht in der $z(xx)\bar{z}$ Polarisationskonfiguration identifizierbar.

Die Raman-Linie in der Flanke des akustischen Zweiges des Volumenkristalls bei 332 cm^{-1} des Raman-Spektrums in der Polarisationskonfiguration $z(yy)\bar{z}$ (Abb. 4.16 oben) zeichnet sich durch eine große Linienbreite aus. Ein Vergleich zu den Raman-Spektren mit der (7×7)-rekonstruierten Si(1 1 1)-Oberfläche in Abb. 4.4 legt die Vermutung nahe, dass es sich um eine Phononenmode handeln könnte, welche eine Adatomschwingung darstellt.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse für Phononenmoden, ermittelt mit RS, zu Ergebnissen aus theoretischen Rechnungen oder experimentellen Ergebnissen anderer Messmethoden ist nicht möglich, da in der Literatur nach heutigem Stand, keine solchen Ergebnisse vorhanden sind. Eine Bestätigung der hier gezeigten Ergebnisse ist durch Messungen unserer Projektpartner aus Würzburg gegeben, welche erste Ergebnisse für Phononenfrequenzen der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Oberfläche mit RS gemessen haben [51].

Die ungeklärten sehr geringen Unterschiede in den einzelnen Strukturmodellen aus der Literatur könnten durch die gemessenen vibronischen Eigenschaften in Kombination mit theoretischen Rechnungen zur Bestimmung von Phononenmoden aus den unterschiedlichen Strukturmodellen diskutiert und analysiert werden.

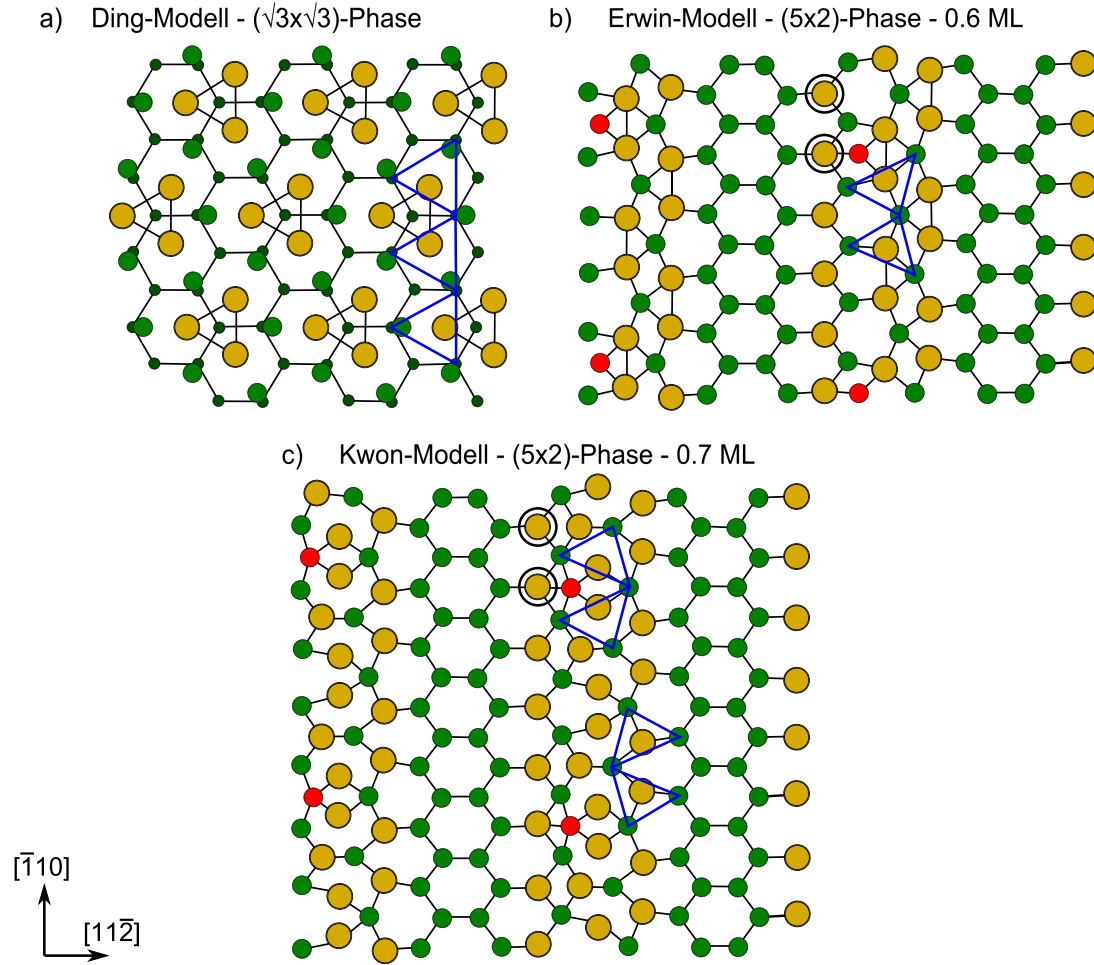


Abbildung 4.17: Adsorptionsstellen auf der Si(1 1 1)-Oberfläche. a) Strukturmodell der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberfläche aus Abb. 4.9 nach Ding *et al.* [173]. b) Strukturmodell der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5x2)-Oberfläche aus Abb. 4.12 nach Erwin *et al.* [167]. c) Strukturmodell der rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5x2)-Oberfläche aus Abb. 4.13 nach Kwon *et al.* [189]. Mit den markierten H₃- (blaue Dreiecke) und T₄- Adsorptionsstellen (schwarze Kreise) für Au-Adatome in den Strukturmodellen.

4.3.6 Vergleich der Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- und Au/Si(1 1 1)-(5x2)-Phase

Durch Messungen mit RS bei Raumtemperatur konnten sieben Phononenmoden für die rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion und sieben Phononenmoden für die rekonstruierten Au/Si(1 1 1)-(5x2)-Oberfläche identifiziert werden. Die Phononenmoden der beiden Oberflächen zeichnen sich durch teilweise leicht verschiedene Frequenzen aus: die beiden niederfrequenten Moden im Bereich von 25.0 und 33.4 cm⁻¹ sowie die zwei bzw. drei hochfrequenten Moden im Bereich von 106.9 und 127.3 cm⁻¹, vgl. Tab. 4.3 und Tab. 4.4. Eine mögliche Erklärung dafür liefern die Adsorptionsstellen der Au-Adatome

auf der Si(1 1 1)-Oberfläche. In der Abb. 4.17 sind die Strukturmodelle in der Draufsicht der Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-a und Au/Si(1 1 1)-(5×2)-rekonstruierten Oberfläche b abgebildet. Es existieren zwei hoch symmetrische Adsorptionsstellen für Au-Atome auf der Si(1 1 1)-Oberfläche: (i) oberhalb eines Si-Atoms der zweiten Si-Schicht (T_4) und (ii) über dem Hohlraum der Si-Atome in einem Hexagon (H_3).

Die gemeinsame H_3 -Adsorptionsstelle ist in beiden Strukturen vorhanden und mit einem blauen Dreieck markiert. Für die beiden Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Rekonstruktionen ist zusätzlich das Au-Adatom nahe einer der T_4 -Adsorptionsstellen durch einen schwarzer Kreis markiert [196]. Desweiteren gibt es den strukturellen Unterschied durch die Ausbildung der Si-Honigwabenstruktur auf der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Oberfläche. Durch eine sehr ähnliche strukturelle Formation um die H_3 -Position kann es zur Ausbildung gleicher Schwingungsmuster an diesen Positionen kommen. Aufgrund der Beteiligung gleicher Atomspezies und fast gleicher Positionen der Atome sind ähnliche Frequenzen für die lokalen Schwingungen die Konsequenz. Durch die Existenz der Adsorptionsstelle T_4 und die Ausbildung der Si-Honigwabenstruktur auf der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Oberfläche existieren weitere Phononmoden mit einer unterschiedlichen Frequenz bei beiden Oberflächenrekonstruktionen, siehe Vergleich Tab. 4.3 und Tab. 4.4.

4.4 Gold-induzierte Nanodrähte auf der Si(5 5 3)-Oberfläche

Um die 1D elektronischen Eigenschaften verschiedener Modellsysteme zu untersuchen, ist es zwingend notwendig, dass die zu charakterisierende 1D Nanostruktur in einer für die Messmethode ausreichend großen Domäne präpariert wird. Substrate mit großen Verkipfungswinkeln (hohe Miller-Indizes) sind prädestiniert für das Wachstum oder das Ausbilden von 1D Nanostrukturen durch die Adsorption von (Sub-) Monolagen verschiedener Metallatome, z. B. Au auf Si(5 5 3) [197–199], Au auf Si(5 5 7) [160, 200], Pb auf Si(5 5 7) [7, 201], Ag auf Si(5 5 7) [202] und weitere Kombinationen. Die hierfür verwendeten Substrate zeichnen sich durch eine Terrassenbreite von wenigen Nanometern aus. Dies führt zur Ausbildung einer einzigen Domäne während der Selbstorganisation durch die Adsorption von Metallatome. Zusätzlich lässt sich durch den Verkipfungswinkel der Abstand und somit die Kopplung sowie die Wechselwirkung zwischen den Terrassen variieren und kontrollieren.

Eine Submonolage von 0.48 ML Au auf Si(5 5 3) gilt als das Oberflächensystem mit der höchsten strukturellen Qualität aus der Gruppe der Au-stabilisierten Oberflächen auf Si-Substraten mit hohen Miller-Indizes. Die Qualität der Oberfläche ist limitiert durch die Adsorption von Restgasatomen [5, 199]. Erwin *et al.* [5] prognostiziert dem System die Ausbildung von vollständig spinpolarisierten Si-Stufenkantenatomen, gekoppelt an einer damit einhergehenden Strukturstabilisierung. Eine vollständige Strukturcharakterisierung

und somit die Bestätigung eines Strukturmodells wurde für die kontrovers diskutierte Au auf Si(5 5 3)-Oberfläche noch nicht vollzogen.

4.4.1 Strukturmodelle der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche

Die ersten Strukturmodelle für die Au-Nanodrähte auf der Si(5 5 3)-Oberfläche basieren auf der Annahme einer Bedeckung mit 0.24 ML Au [160, 182]. Beide Modelle zeichnen sich durch eine einfache Kette aus Au-Atomen und einer Kette aus Si-Honigwaben entlang der Terrasse des Si(5 5 3)-Substrates aus. Den Nachweis für eine tatsächliche Bedeckung der Oberfläche mit 0.48 ML Au erbrachte Ghose *et al.* mit XRD-Untersuchungen und präsentierte ein Modell mit einer Doppelkette aus Au-Atomen [203]. Die folgenden Strukturmodelle wurden erneut mit STM-Messungen [197, 204–206] und simulierten STM-Abbildungen charakterisiert [5, 207, 208]. Die Strukturmodelle bestehen aus einer Si-Honigwabenstruktur und einer Au-Atomdoppelkette und unterscheiden sich durch die Platzierung der Au-Kette an der Stufenkante [207] oder der Si-Honigwabenstruktur an der Stufenkante [5, 208]. Die beiden kontrovers diskutierten Strukturmodelle von Krawiec *et al.* [208] und Erwin *et al.* [5] werden im Detail erläutert.

Strukturmodell nach Krawiec *et al.*

Das Strukturmodell nach Krawiec *et al.* [208] für die rekonstruierte Au/Si(5 5 3)-Oberfläche ist in der Abb. 4.18 a gezeigt. Bei einer Bedeckung von 0.48 ML Au auf der Si(5 5 3)-Oberfläche bildet sich eine Au-Atomdoppelkette auf den (1 1 1)-orientierten Terrassen aus. Diese weist eine Dimerisierung auf. An den Stufenkanten kommt es zu einer Ausbildung der Si-Honigwabenstruktur. Die Si-Stufenkantenatome sind nicht gekrümmt oder gestaucht zueinander angeordnet. Durch die Au-Atomdimerisierung entsteht eine $\times 2$ -Einheitszelle (blau markiert), diese besitzt neben der Translationssymmetrie keine weiteren Symmetrien. Die berechnete Oberflächenbandstruktur enthält zwei 1D metallische Bänder, die durch eine Hybridisierung der Au-Atome mit ihren Si-Nachbaratomen entstehen [208]. Die simulierten STM-Aufnahmen des Strukturmodells nach Krawiec *et al.* [208] werden von STM-Messungen [197, 199] und die berechnete Bandstruktur durch Photoemissionsexperimente bestätigt [160, 197]. Die erzielten und in der Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnisse können noch nicht als eindeutiger Nachweis für das Strukturmodells nach Krawiec *et al.* [208] für die rekonstruierte Au/Si(5 5 3)-Oberfläche gewertet werden.

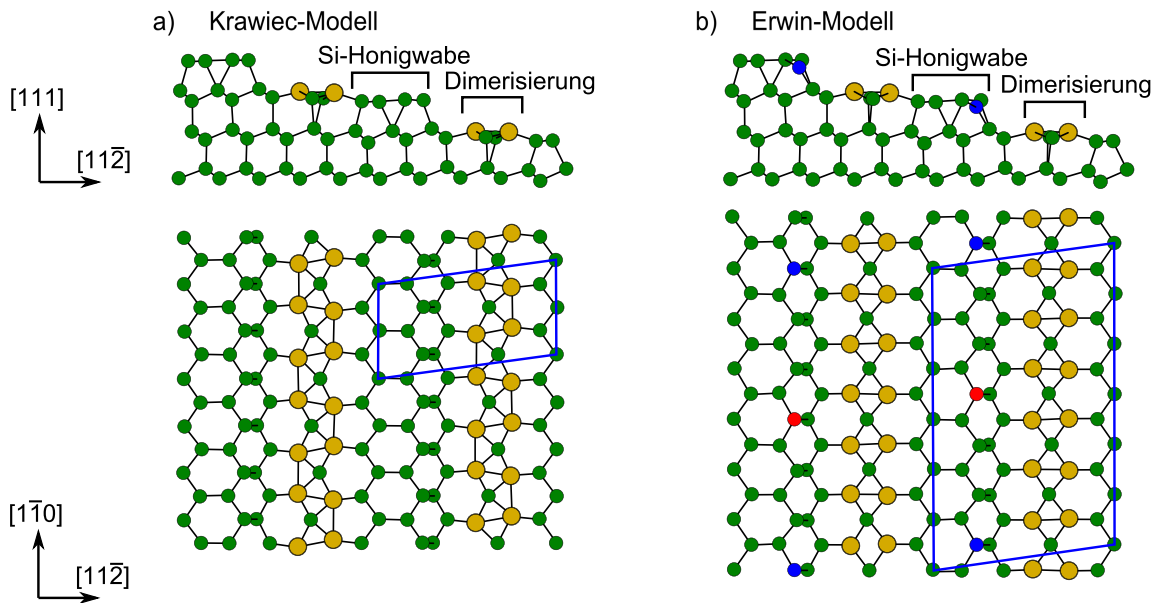


Abbildung 4.18: Oberflächenstrukturmodelle der Au/Si(553)-Oberfläche. Beide Strukturmodelle bestehen aus einer Kette von Si-Honigwaben an den Stufenkanten und einer Au-Atomdoppelkette (gelbe Kreise) auf den Stufen. a) zeigt das Strukturmodell nach Krawiec *et al.* [208] mit einer stärkeren Au-Atomdimerisierung und der daraus entstehenden $\times 2$ -Einheitszelle. b) zeigt das Strukturmodell nach Erwin *et al.* [5] mit einer schwächeren Au-Atomdimerisierung und vollständig spinpolarisierten Si-Stufenkantenatomen in Blau (Spin nach unten) sowie in Rot (Spin nach oben), die tiefer angeordnet sind als die nicht spinpolarisierten Si-Stufenkantenatome. Die $\times 6$ -Einheitszelle ist blau markiert.

Strukturmodell nach Erwin *et al.*

Für das in der Abb. 4.18 b gezeigte Strukturmodell nach Erwin *et al.* [5], verhält sich die Positionierung der Si-Honigwabenstruktur an den Stufenkanten sowie der Au-Doppelkette auf den (1 1 1)-Terrassen gleich, bis auf eine geringere Dimerisierung der Au-Atome in der Kette. Das Hauptmerkmal des Strukturmodells und der gravierende Unterschied zum Krawiec-Modell ist eine vollständige Spinpolarisierung jedes dritten Si-Stufenkantenatoms, in alternierender Reihenfolge, Spin nach oben (rot markiert) und Spin nach unten (blau markiert). Der Grundzustand mit den spinpolarisierten Si-Stufenkanten bildet sich weit unterhalb von Raumtemperatur aus. Durch die Spinpolarisation kommt es zu einer Verschiebung der betroffenen Si-Stufenkantenatome um $0.3 \text{ \AA}$ in $(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$ -Richtung [5] und zu einer Vergrößerung der Einheitszelle (blau markiert). Drei 1D metallische Bänder sind in der berechneten Oberflächenbandstruktur enthalten. Diese wurden durch Photoemission bestätigt [198]. Die Messungen zeigen zwei Bänder im Gegensatz zur berechneten Bandstruktur, die sich durch eine Aufspaltung der unteren beiden Bänder von $0.005 \text{ \AA}^{-1}$

auszeichnen [5]. Bestätigung erhalten die simulierten STM-Abbildungen durch die STM-Messungen von Crain *et al.* [209], Ahn *et al.* [197] und Aulbach *et al.* [204], die zusätzlich bei tiefen Temperaturen die drei-fache Periodizität der Si-Stufenkantenatome zeigen. Neuere STM-Messungen zeigen eine Abhängigkeit der zwei-, drei- und sechs-fach Periodizität an den Stellen der Stufenkantenatome vom Tunnelstrom und der Temperatur während der STM-Messung. Die unterschiedliche Periodizität wird auf ein Doping mit Elektronen durch die STM-Messung zurückgeführt [205, 206]. Die Modellstruktur von Erwin *et al.* für die rekonstruierte Au/Si(553)-Oberfläche ist ebenso wie die Modellstruktur von Krawiec *et al.* nicht eindeutig durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

4.4.2 Präparation der Au-Nanostrukturen auf Si(553)

Für die Präparation der Au-Nanostrukturen auf der Si(553)-Oberfläche werden saubere Si(553)-Oberflächen verwendet, deren Präparation in Kap. 4.2.1 beschrieben ist. Das n-dotierte Substrat wird mittels der Direktstromheizung auf 950 K erhitzt und danach mit ≥ 0.5 ML Au bedampft. Die Bestimmung der Au-Bedampfungsrate geschieht mithilfe einer Quarzmikrowaage. Die Probe erfährt im nächsten Schritt ein erneutes Erhitzen auf 1120 K für 3 s. Durch diese thermische Energie wird die Au-Atommobilität auf der Oberfläche erhöht, um eine höhere Oberflächenqualität mit einer langreichweitigen Ordnung der Au/Si(553)-Nanodrähte zu erzielen. Die Dauer des Abkühlvorganges von 3 min regelt ein langsames Verringern des Direktstromes. Während des Au-Aufdampfens und des Heizschritts danach kommt es zur Umstrukturierung der Oberfläche von Doppelstufen zu Einfachstufen und damit zu einer Verringerung der Terrassenbreite.

Charakterisierung der Au/Si(553)-Rekonstruktion mit LEED

In der Abb. 4.19 sind drei LEED-Aufnahmen der rekonstruierten Au/Si(553)-Oberfläche gezeigt: Aufnahme a wurde bei Raumtemperatur mit 52 eV, Aufnahme b bei 50 K mit 52 eV und Aufnahme c bei 50 K mit 71 eV aufgenommen. Die (1×1) -Einheitszelle des Substrates ist blau markiert. Bei Raum- und Tieftemperatur existieren schwache $1/2$ -Periodizitätsstreifen zwischen den Reihen der Reflexen für die Au-Ketten, diese entstehen durch (1×2) -Rekonstruktion der Au-Ketten [5, 197, 199, 210]. Die beiden Aufnahmen mit einer Elektronenenergie von 52 eV zeigen keine Unterschiede, welche auf eine Strukturänderung der Oberfläche schließen lassen. Zusätzlich sind bei 50 K und 71 eV $1/3$ -Periodizitätsstreifen sichtbar, dies ist ein möglicher Hinweis auf eine dreifach Periodizität der Si-Stufenkantenatome [5, 210]. Das Auftreten dieser $1/3$ -Periodizitätsstreifen nur bei tiefen Temperaturen könnte auf thermische Verschmierungen bei höheren Temperaturen zurückzuführen sein.

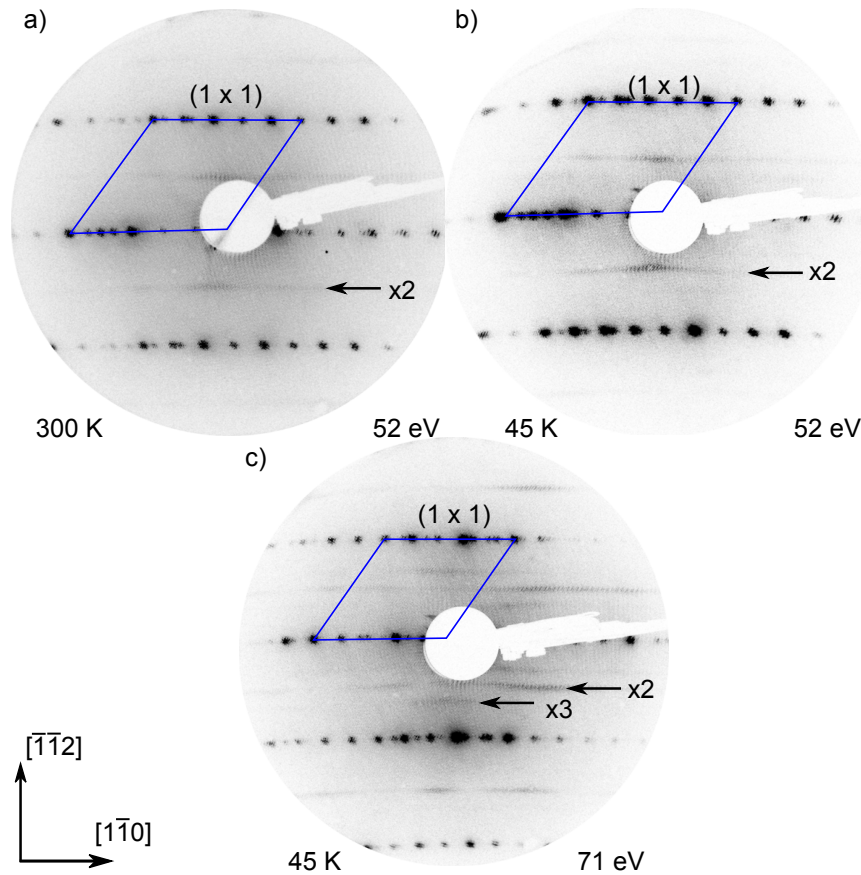


Abbildung 4.19: LEED-Aufnahmen einer rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche. Die (1×1) -Einheitszelle des Si-Substrates ist blau markiert. a) zeigt die rekonstruierte Au/Si(5 5 3)-Oberfläche aufgenommen bei 52 eV und Raumtemperatur, mit markierten $1/2$ -Periodizitätsstreifen, welche die zweifache Periodizität der Goldatome anzeigen $[210]$. b) zeigt die rekonstruierte Au/Si(5 5 3)-Oberfläche aufgenommen bei 52 eV und 50 K, ohne Veränderung zur Raumtemperatur-Aufnahme. c) zeigt die rekonstruierte Au/Si(5 5 3)-Oberfläche bei 71 eV und 50 K, zusätzlich zu den $1/2$ -, sind auch $1/3$ -Periodizitätsstreifen sichtbar. Diese könnten auf eine dreifache Periodizität der Si-Stufenkantenatome hinweisen $[5, 210]$.

4.4.3 Vibronische Eigenschaften der Au/Si(5 5 3)-Rekonstruktion

Zur Charakterisierung der vibronischen Eigenschaften der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche wurden Raman-Spektren bei 50 K mit einem Kr^+ -Ionenlaser bei einer Anregungsenergie von 1.91 eV (647 nm) aufgenommen. Die Abb. 4.20 zeigt Raman-Spektren der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche (rot) vergleichend zu einer Si(5 5 3)-Oberfläche (schwarz) mit natürlichem Oxid in den Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ (oben) und $z(yx)\bar{z}$ (unten). In Porto-Notation ist die x-Achse parallel und die y-Achse senkrecht zu den Au-Ketten ausgerichtet. Das Haupt-

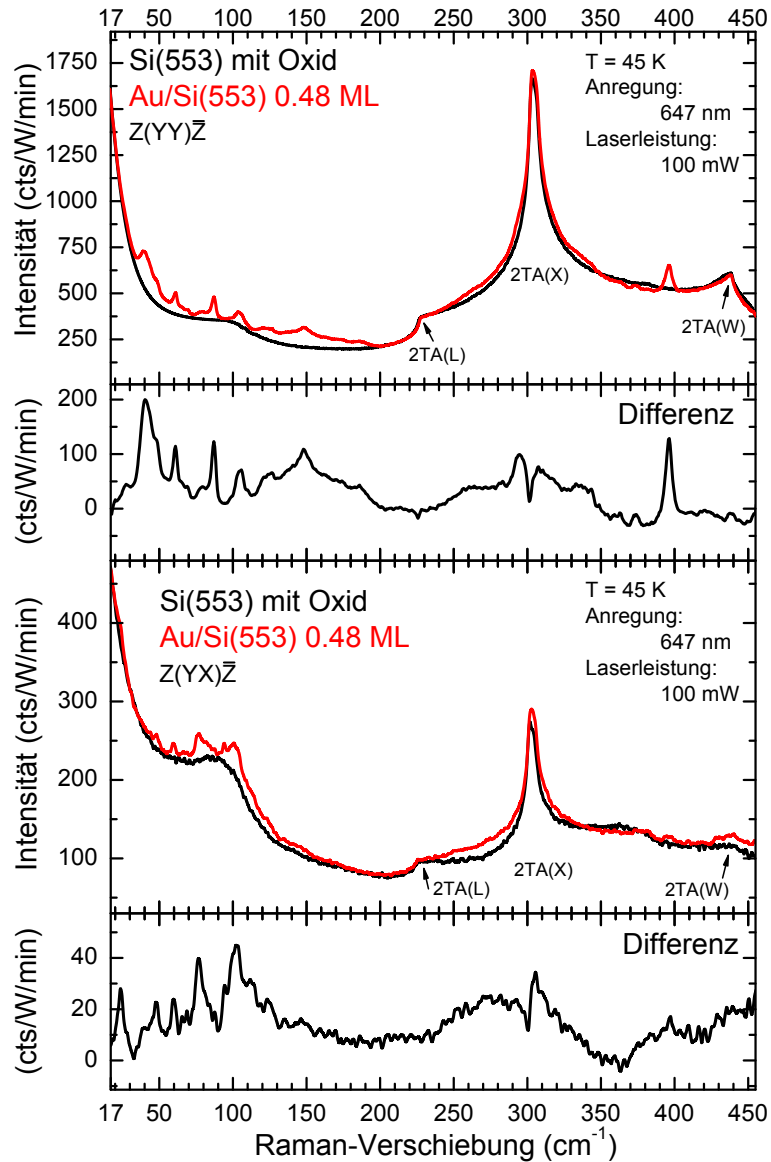


Abbildung 4.20: Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Si(553)-Oberfläche bei 45 K. In den Polarisationskonfigurationen $z(yy)z$ (oben) und $z(yx)z$ (unten) sind vergleichend die rekonstruierte Au/Si(553)- (rot) und die oxidierte Si(553)-Oberfläche (schwarz) gezeigt. Die Differenzen der Intensitäten sind darunter abgebildet und die Anpassung ist in Abb. 4.21 dargestellt.

merkmal der gezeigten Raman-Spektren ist die Raman-Signatur der akustische Phononen des Volumenkristalls im Bereich von 230 bis 435 cm^{-1} .

Die Differenzspektren in den Polarisationskonfigurationen $z(yy)z$ (oben) und $z(yx)z$ (unten) in Abb. 4.20, bestimmt aus den Raman-Spektren der Au/Si(553)-Oberfläche und der oxidierten Si(553)-Oberfläche, zeigen neue Raman-Linien. Im Differenzspektrum für

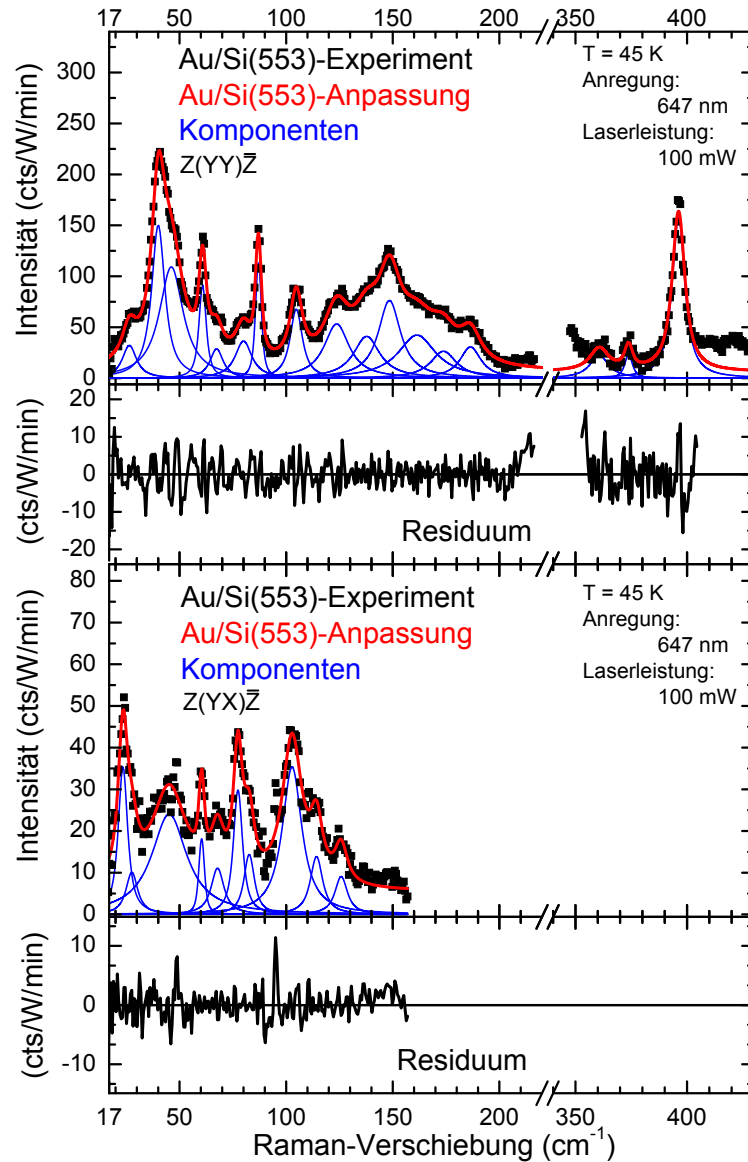


Abbildung 4.21: Anpassung der Differenzspektren aus rekonstruierten Au/Si(5 5 3)- und oxidierten Si(5 5 3)-Oberfläche bei 45 K. In der Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ (oben) und $z(yx)\bar{z}$ (unten) sind die experimentellen Daten des Differenzspektrums (schwarze Vierecke) aus Abb. 4.20, deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Voigt-Linien (blaue Kurven) abgebildet. Darunter ist das Residuum der Anpassung dargestellt. Es wurden 17 Phononenmoden in der Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ und 10 Phononenmoden $z(yx)\bar{z}$ identifiziert und deren Parameter in Tab. A.2 aufgeführt.

die $z(yy)\bar{z}$ -Polarisationskonfiguration sind neue Raman-Linien in zwei Bereichen, von 20 bis 220 cm^{-1} und von 360 bis 420 cm^{-1} und für das Differenzspektrum in der $z(yx)\bar{z}$ -

Polarisationskonfiguration im Bereich von 20 bis 140 cm^{-1} identifizierbar. Eine genaue Anpassung der Differenzspektren mit einer Multikomponenten-Analyse aus Voigt-Profilen wurde durchgeführt. Diese ist in Kap. 3.3.1 beschrieben. Die Ergebnisse der Anpassung der Differenzspektren der Au/Si(553)-Oberfläche sind in der Abb. 4.21 oben für die $z(yy)\bar{z}$ -Polarisation und unten für $z(yx)\bar{z}$ gezeigt, mit den Differenzspektren (schwarze Vierecke), deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Voigt-Linien (blaue Kurven) sowie dem Residuum aus Anpassung und Differenzspektrum (schwarze Kurve). Die Zusammenstellung aller Parameter der einzelnen Voigt-Profile ist nach der Energie sortiert in Tab. A.2 aufgeführt. Es konnten insgesamt 27 Moden für beide Polarisationskonfigurationen identifiziert werden. Eine Interpretation der 27 Moden findet unter dem Kriterium der energetischen Lage mithilfe der theoretisch berechneten Phononenmoden nach dem Krawiec-Modell aus Abb. 4.18 a statt.

4.4.4 Theoretisch berechnete Phononenmoden nach dem Krawiec-Modell

Für eine Interpretation der experimentell bestimmten Phononenmoden der Au/Si(553)-Oberfläche wurden durch die Kooperationspartner Prof. Wolf-Gero Schmidt und Dr. Simone Sanna von der Universität Paderborn theoretische Rechnungen durchgeführt, um für das Krawiec-Strukturmodell der Au/Si(553)-Oberfläche Phononenmoden am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der SBZ zu bestimmen. Im ersten Schritt wurden dazu für verschiedene Modellstrukturen von Krawiec *et al.*, ohne Dimerisierung der Au-Atome in der Kette ($\times 1$ -Struktur) und mit einer Dimerisierung ($\times 2$ -Struktur) die Oberflächengesamtenergie und somit der Grundzustand der Struktur unter Anwendung der DFT mit einer LDA oder GGA bestimmt, siehe Kap. 2.3.1. Diese Ergebnisse der Berechnungen für den Grundzustand der Struktur bestätigen die Rechnungen von Krawiec *et al.* aus Ref. [208].

Mit der Frozen-Phonon-Methode wurden im nächsten Schritt für die $\times 2$ -Struktur mit einer Dimerisierung, aus den mit DFT-GGA ermittelten Strukturmodellen die Schwingungsfrequenzen (Phononeneigenwerte) sowie die Auslenkungsmuster (Phononeneigenvektoren) berechnet. Die $\times 2$ -Struktur ist in der Abb. 4.22 abgebildet. Von den berechneten Phononeneigenvektoren werden nur jene betrachtet, welche in den ersten beiden atomaren Lagen zu 75 % lokalisiert sind. Dies ist eine willkürlich gewählte Schranke [211]. Für die Symmetrieeigenschaften wird folgende Festlegung getroffen: alle Schwingungen in der Ebene senkrecht zu den Au-Ketten werden mit A bezeichnet und alle Schwingungen senkrecht zu dieser Ebene, parallel zu den Au-Ketten, mit B. Die berechneten Phononeneigenvektoren und Phononeneigenwerte sind vollständig in Abb. A.7 und Abb. A.8 gezeigt.

In der Tab. 4.5 sind vergleichend die Ergebnisse der Anpassung aus den experimentell mit RS ermittelten Daten bei 45 K und den theoretisch berechneten Werten für das $\times 2$ -Modell der Au/Si(553)-Oberfläche nach Krawiec *et al.* dargestellt. Die Zuordnung der

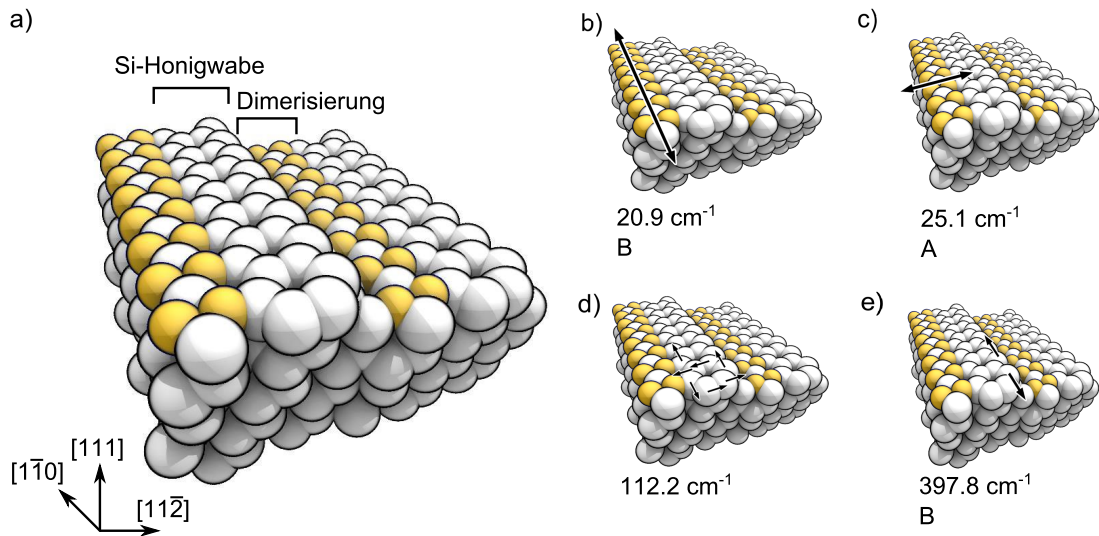


Abbildung 4.22: Phononenauslenkungsmuster der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche berechnet von Sanna *et al.* [211] aus dem Krawiec-Modell [208]. a) $\times 2$ -Struktur für die Berechnung der Phononeneigenvektoren und Phononeneigenwerte mit dem Frozen-Phonon-Methode. b) Translationsmode mit einer rigiden Verschiebung der gesamten Au-Kette bzgl. des Substrates in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. c) Translationsmode mit einer rigiden Verschiebung der gesamten Au-Kette bzgl. des Substrates in $[1\bar{1}\bar{2}]$ -Richtung. d) Rotationsmode der Si-Honigwabenatome. e) In-Phase-Schwingung des Si-Stufenkantenatompaars mit starker Substratverzerrung.

theoretischen und experimentellen Werte für Phononenfrequenzen wurden nur nach der Energie durchgeführt. Dabei liegt eine maximale Abweichung für einzelne Phononenmoden von 6.9 cm^{-1} zwischen Theorie und Experiment vor, bei einer mittleren Abweichung von 2.3 cm^{-1} . Daraus lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentell mit RS vermessenen Au/Si(5 5 3)-Oberfläche und dem Strukturmodell nach Krawiec *et al.* [208] ableiten. Eine exakte Auswertung der Phononeneigenvektoren bzgl. Schwingungsrichtungen sowie Symmetrieerhaltung und -brechung bei der Auslenkung der schwingenden Atome war bisher nicht möglich und könnte weitere Symmetrieeigenschaften bezüglich der Polarisationskonfigurationen klären.

Von den theoretisch berechneten Phononeneigenvektoren sind fünf keinen experimentellen Daten zugeordnet. Die Ursachen können unterschiedlicher Herkunft sein. Die Schwingung, die eine Dimerisierung und Verkipfung der Au-Atome beinhaltet, mit einer Energie von 4.9 cm^{-1} liegt energetisch unterhalb der Messgrenze von 20 cm^{-1} des RS-Messaufbaus und kann somit experimentell nicht nachgewiesen werden. Ein anderer Faktor für die experimentelle Nichtidentifizierung könnte eine zu geringe Intensität der Phononenmoden aufgrund von einem zu kleinen Raman-Streuquerschnitt der einzelnen Phononenmoden

Experiment		Theorie		
Energie (cm ⁻¹)	P.	Energie (cm ⁻¹)	S.	Beschreibung der Schwingung
-		4.9	-	Schwingung und Verkipfung der Au-Atome
23.5 ± 0.6	⊥	20.9	B	[1 $\bar{1}$ 0]-Verschieb. der Au-Kette, siehe Abb. 4.22 b
26.5 ± 0.6		25.1	A	[1 1 $\bar{2}$]-Verschieb. der Au-Kette, siehe Abb. 4.22 c
28 ± 3	⊥	32.8	B	Au-Atom Schw. in Richtung [1 $\bar{1}$ 0], in Antiphase
40.0 ± 0.3		38.2	A	[1 1 1]-Verschieb. der Au-Kette bzgl. des Substrats
45.2 ± 0.9	⊥	42.4	B	Au-Atom-Schw. in Richtung [1 $\bar{1}$ 0], in Phase
46 ± 1		49.7	B	[1 $\bar{1}$ 0]-Verschieb. der Au-Kette bzgl. des Substrats
60.4 ± 0.3	⊥	59.7	A	Buckling der Au-Atome in [1 1 1], in Phase
60.8 ± 0.2		61.3	A	Buckling der Au-Atome in [1 1 1], in Antiphase
67.4 ± 0.8		66.5	A	alternierende Buckling-Mode in [1 1 1]-Richtung
68 ± 1	⊥	69.9	A	[1 $\bar{1}$ 0] Verschieb. der Au-Kette bzgl. des Substrats
		71.1	A	Breathing-Mode, beide Ketten in Gegenphase
77.4 ± 0.4	⊥	74.0	B	[1 $\bar{1}$ 0]-Verschieb. der Si-Kette bzgl. des Substrats
		79.3	B	gegenphasige [1 1 1]-Scherbewegung beider Ketten
80.0 ± 0.7		80.7	A	senkrechte Scherbewegung zur Au-Kette
83 ± 1	⊥	85.5	A	Schw. senkrecht zur Au-Kette, in Antiphase
		85.9	A	Verkipfung der Ketten u. Unterschicht entl. [1 $\bar{1}$ 0]
87.0 ± 0.1		88.8	B	Bewegung in Gegenphase der zwei Si-Reihen
102.8 ± 0.4	⊥	97.4	A	Schw. in [1 1 $\bar{2}$], in Phase
		97.9	-	Kombination: Au-Kette u. Si-Kette
104.7 ± 0.2		104.0	B	Scherung/Translation unter Si-Kette
114.2 ± 0.8	⊥	112.2	-	Rotation Si-Atome, siehe Abb. 4.22 d
		113.0	B	Scherung der Si-Honigwabenatome
123.7 ± 0.9		121.9	A	Verkipfung der Si-Stufenkantenatome
126 ± 1	⊥	125.7	-	-
		127.0	-	-
138 ± 2		136.8	A	Schw. in [1 1 $\bar{2}$], in Phase
148.4 ± 0.8		149.4	-	-
-		226.0	A	Scher. des Si-Schicht unter Au, [1 1 $\bar{2}$] in Antiphase
-		233.7	A	Scher. des Si-Schicht unter Au, [1 1 $\bar{2}$] in Phase
-		316.0	B	Scher. des Si-Schicht unter Au, [1 $\bar{1}$ 0] in Phase
360.7 ± 0.9		367.6	B	Schw. Si-Atompaares unter Au
373.8 ± 0.5		377.6	B	Schw. Si-Atompaares unter Au, verzerrt
396.2 ± 0.1		394.9	B	Schw. zentrales Si-Atompaar der Si-Kette
		397.8	B	Schw., Si-Atompaares, siehe Abb. 4.22 e
		399.4	B	Schw., Si-Atompaares unter Si Kette
-		405.7	A	in-Phase-Scherung der Si-Kette in [1 1 $\bar{2}$]

Tabelle 4.5: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Au/Si(553)-Oberflächenphononen bei 45 K. Berechnete Schwingungen in der Ebene senkrecht zu den Au-Ketten werden mit A bezeichnet und senkrecht zu dieser Ebene, parallel zu den Au-Ketten, mit B. Experimentell ist || z(yy) $\bar{z}$ sowie ⊥ z(yx) $\bar{z}$.

sein. Auch besteht die Möglichkeit durch eine theoretische Berechnung bei 0 K und dem Experiment bei einer endlichen Temperatur von 45 K, dass diese Phononenmoden über eine Temperaturabhängigkeit verfügen, welche zu einer Verschiebung von wenigen Wellenzahlen führt. Bei energetischer Lage der Phononeneigenvektoren von 226.0, 233.7 und 316.0 cm^{-1} kommt es zur Überlagerung mit starken Signaturen von Phononenbeiträgen des Volumenkristalls, an der unteren Kante des akustischen Zweiphononenprozesses bei circa 230 cm^{-1} und in der Nähe des 2 TA(X) bei 301.7 cm^{-1} .

Drei experimentell mit RS bestimmte Phononenmoden bei 161.4, 173.8 und 186.4 cm^{-1} lassen sich nicht durch die berechneten Phononenmoden identifizieren bzw. interpretieren. Eine mögliche Erklärung ist der Ausschluss von theoretischen Phononeneigenvektoren nach der Berechnung mit der Frozen-Phonon-Methode, aufgrund der Lokalisierung in den Oberflächenschichten. Die Zuordnung zu Oberflächenphononmoden wird durch eine willkürliche Schranke getroffen, bei welcher nur Phononen berücksichtigt werden, die eine Zugehörigkeit von 75 % zu den obersten beiden Schichten besitzen. Daraus würde folgen, dass es sich hierbei um Phononenmoden der obersten Substratschichten unter den zwei Oberflächenschichten handelt.

Ein Vergleich zu den theoretisch berechneten Phononeneigenwerten und Phononeneigenvektoren nach dem Modell von Erwin *et al.* [5] würde wahrscheinlich zu vielen ähnlichen Ergebnissen führen, aufgrund der beiden sehr ähnlichen Strukturmodelle, siehe Abb. 4.18. Ein relevanter Unterschied besteht in der Position der spinpolarisierten Si-Stufenkantenatome. Diese sind um 0.3 Å in $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung verschoben. Die Phononenmoden die eine Beteiligung durch diese Si-Stufenkantenatome aufweisen, müssten veränderte Phononeneigenwerte und Phononeneigenvektoren besitzen. Dies betrifft: (i) die Mode mit der Verkipfung der Si-Stufenkantenatome bei 121.9 cm^{-1} , aufgrund einer stark veränderten Bindungslänge, (ii) die in Phase Schwingung des Si-Stufenkantenatom-Paares bei 397.8 cm^{-1} , aufgrund einer veränderten Bindungslänge und (iii) die Rotationsmode der Si-Hexagone bei 112.1 cm^{-1} (Abb. 4.22 d), aufgrund der Versteifung durch das Absenken jedes dritten Si-Stufenkantenatoms. Zusätzlich könnte es durch die Ausbildung der drei-fach Periodizität der Si-Stufenkantenatome zu einer Veränderung der Phononenmoden kommen, deren Phononeneigenvektoren Beteiligung dieser Si-Stufenkantenatome aufweisen. Die beiden Phononenmoden zwischen 390 und 410 cm^{-1} sind durch die Übersichtlichkeit im Raman-Spektrum (Abb. 4.20) als Kandidaten für eine Überprüfung der beiden Strukturmodelle geeignet.

Zwei Argumente deuten auf die Ausbildung der dreifach Periodizität der Si-Stufenkantenatome hin: (i) die STM-Experimente von Aulbach *et al.*, welche eine dreifach Periodizität an den Stellen der Si-Stufenkantenatome zeigen [204] und (ii) die in der Abb. 4.19 gezeigten LEED-Aufnahmen der Au/Si(553)-Oberfläche, welche bei Tieftemperatur eine dreifach Periodizität zeigen. Diese ist bei Raumtemperatur nicht zu identifizieren, was auf eine

thermische Verschmierung zurückzuführen sein kann.

Eine Berechnung der Phononenmoden für das Strukturmodell von Erwin *et al.* [5] ist notwendig, um den Einfluss der spininduzierten Geometrieänderung auf die Schwingungseigenschaften zu ermitteln. Der Vergleich der Frequenzänderung der angesprochenen Moden mit den gemessenen Werten kann dieses Modell bestätigen oder widerlegen.

4.4.5 Strukturphasenübergang zwischen Raumtemperatur und 45 K

Die Abb. 4.23 zeigt die Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche (rot) vergleichend zu einer oxidierten Si(5 5 3)-Oberfläche (schwarz), in den Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ (oben) und $z(yx)\bar{z}$ (unten), aufgenommen bei Raumtemperatur mit einem Kr^+ -Ionenlaser mit einer Anregungsenergie von 1.91 eV (647 nm). Die Differenzspektren der rekonstruierten Au/Si(5 5 3)- und der oxidierten Si(5 5 3)-Oberfläche sind darunter in schwarz dargestellt. Um die Raumtemperaturphase besser mit der Tieftemperaturphase bei 45 K aus der Abb. 4.20 vergleichen zu können, ist diese in blau gezeigt. Der Vergleich der Differenzspektren der jeweiligen Polarisationskonfiguration zeigt neben den gemeinsamen Linienformen auch starke Unterschiede, zum Beispiel die Existenz von Phononenmoden bei nur einer der beiden gemessenen Temperatur oder große Unterschiede in den Intensitäten bei Raumtemperaturen und 45 K, bei vergleichbarer Intensität anderer Moden bei beiden Messtemperaturen.

Das Differenzspektrum erfährt im Bereich von 350 bis 430 cm^{-1} in der Polarisationskonfiguration $z(yy)\bar{z}$ eine starke Veränderung. Die Phononenmode bei 396.2 cm^{-1} , welche mit einer großen Intensität bei 45 K aufgenommen wurde, ist bei Raumtemperatur zu leicht niedrigeren Energien verschoben, möglicherweise durch die Temperaturabhängigkeit. Gleichzeitig besitzt diese Phononenmode eine höhere Breite bei nur noch halber Intensität. Die Phononenmode ist durch die theoretischen Rechnungen der Struktur, der Si-Honigwabenkette an den Stufenkanten zugeordnet. In Verbindung mit dem Auftreten der Phononenmoden bei circa 420 cm^{-1} gemessen bei Raumtemperatur ist von einer unterschiedlichen Struktur bei Raum- und Tieftemperatur auszugehen.

Im niederenergetischen Bereich der Differenzspektren in der Polarisationskonfiguration $z(yy)\bar{z}$ ist neben gemeinsamen Linienformen mit vergleichbarer Intensität bei beiden Temperaturen zusätzlich ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Der Unterschied betrifft die Phononenmode bei 87.0 cm^{-1} und 45 K. Ein Phononeneigenvektor aus den theoretischen Rechnungen kann zugeordnet werden, welcher die Bewegung der beiden Si-Reihen in Gegenphase und deren Schichten unterhalb der Ketten entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung beschreibt [211]. Ein Vergleich der Differenzspektren bei Raumtemperatur und 45 K zeigt, dass diese Raman-Linie bei Raumtemperatur nicht auftritt. Eine Änderung der Struktur aufgrund der Ausbildung dieser Phononenmode nur bei 45 K ist ein Argument für eine

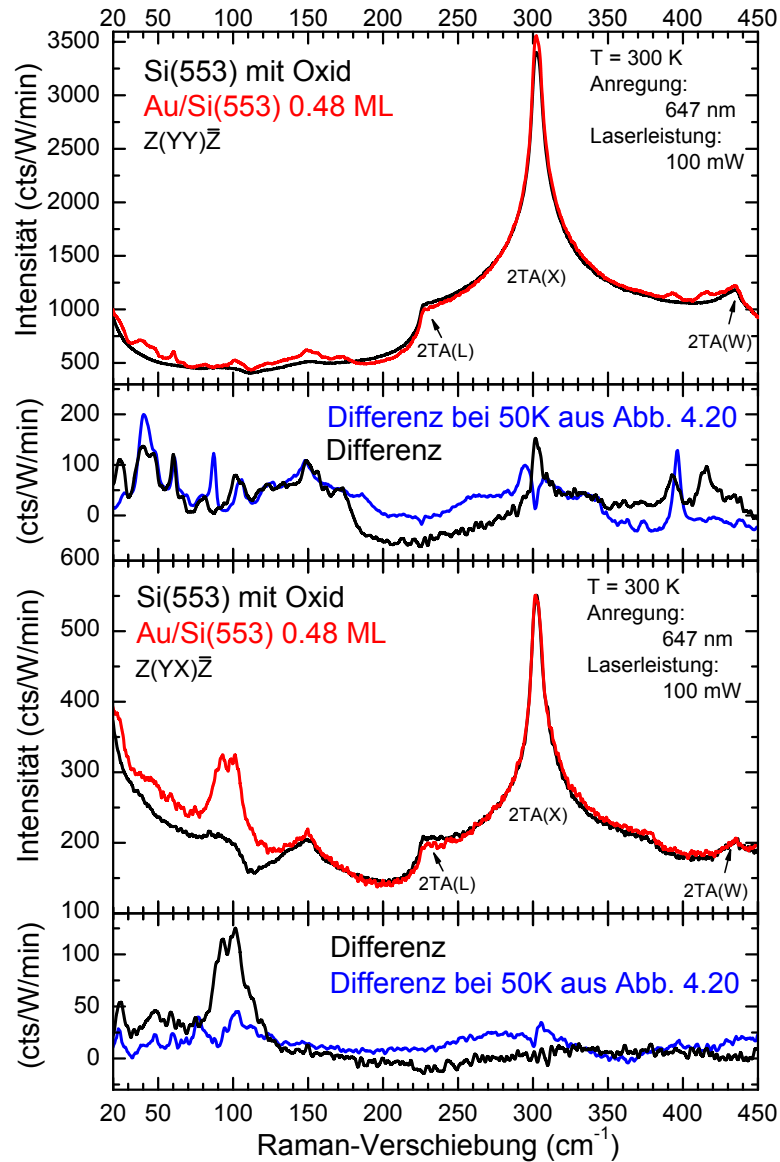


Abbildung 4.23: Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Si(553)-Oberfläche bei Raumtemperatur im Vergleich zu 45 K. In der Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ (oben) und $z(yx)\bar{z}$ (unten) sind vergleichend die rekonstruierte Au/Si(553)- (rot) und die oxidierte Si(553)-Oberfläche (schwarz) gezeigt. Die Differenzen der Intensitäten sind darunter für Raumtemperatur in schwarz und vergleichend 45 K aus Abb. 4.20 in blau abgebildet.

Strukturänderung.

In den beiden Differenzspektren in der Polarisationskonfiguration $z(yx)\bar{z}$ zeigen sich im Bereich von 75 bis 120 cm⁻¹ starke Unterschiede. Bei Raumtemperatur ist in diesem Bereich eine sehr breite Struktur zu erkennen, die höchstwahrscheinlich aus mehreren

Raman-Linien zusammengesetzt ist und eine drei- bis viermal größere Intensität besitzt, als die Struktur bei 45 K. In diesem energetischen Bereich besitzen die Phononeneigenvektoren hauptsächlich die Beteiligung der Si-Honigwabenatome und speziell der Si-Stufenkantenatome [211]. Ein Umordnen der Si-Stufenkantenatome ist in diesem Bereich der Struktur aufgrund der starken Ausprägung der Raman-Linien im Bereich von 75 bis 120 cm^{-1} bei Raumtemperatur und der im Vergleich sehr schwachen Ausprägung bei 45 K sehr wahrscheinlich. Dies ist ein eindeutiges Anzeichen für einen Strukturphasenübergang.

Theoretische Untersuchungen von Erwin *et al.* [212] befassen sich mit der temperaturabhängigen Stabilität der vollständig spinpolarisierten Si-Stufenkantenatomen. Das Hüpfen der Spins zwischen den benachbarten Si-Stufenkantenatomen und der Erhalt der dreifachen Periodizität wird mit MD-Simulationen untersucht. Erwin *et al.* [212] berechnet für eine defektfreie Au/Si(553)-Oberfläche bei einer Temperatur von 57 K eine statische Spinverteilung für einen Zeitraum kleiner als $4 \times 10^{-11}\text{ s}$. Durch das Verankern von Si-Stufenkantenatome an Fehlstellen kann dieser Zeitraum vergrößert werden. Mit der statischen Spinverteilung ändert sich auch die atomare Struktur an den Si-Stufenkanten nicht, da ein Hüpfen der Spins zu einer Strukturänderung bzw. der Positionsänderung des spinpolarisierten Si-Stufenkantenatom um 0.3 Å führen würde. Aulbach *et al.* stellen bei STM-Experimenten fest, dass für Messungen bei 77 K die Dreifachperiodizität an den Stufenkanten für die Dauer der STM-Messung (mehrere Sekunden) stabil ist und bei Raumtemperaturmessungen diese Dreifachperiodizität an den Stufenkanten nicht mehr detektierbar ist [204]. Die Phononenzeitskala für äquivalente Momentaufnahmen bei RS beträgt circa $3 \times 10^{-11}\text{ s}$. Daraus folgt für die RS-Messungen bei 45 K, dass für defektarme Proben eine statische Konfiguration der Oberfläche im Grenzbereich vorliegt. Bei Raumtemperatur wäre dies nicht der Fall, da eine Periode mit statischer Spinverteilung viel kleiner ist als $1 \times 10^{-14}\text{ s}$ [212]. Daraus würde für RS-Messungen bei Raumtemperatur folgen, dass auch für defektarme Au/Si(553)-Oberflächen die atomare Struktur im Bereich der Si-Stufenkanten nicht als statisch angesehen werden kann. Die Oberflächenphononeneigenvektoren mit Beteiligung der Si-Stufenkantenatome sollten demzufolge große Unterschiede bei den dazugehörigen Oberflächenphononeneigenwerten zwischen Raumtemperatur und 45 K zeigen. Dieses Verhalten lässt einen Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang vermuten.

Es ist schlussfolgernd davon auszugehen, dass ein Strukturphasenübergang für die rekonstruierte Au/Si(553)-Oberfläche zwischen Raumtemperatur und 45 K stattfindet. Gestützt wird diese Aussage durch die oben aufgeführten Argumente, die eine Veränderungen der Atompositionen an bestimmten Stellen der Struktur hervorrufen und in den damit verbundenen Änderungen der vibronischen Eigenschaften in diesem Bereich resultieren.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Charakterisierung der atomaren Struktur von selbstorganisierenden und durch Goldatomadsorption induzierten Nanostrukturen auf Halbleiteroberflächen mithilfe der RS. Hierfür wurden die vibronischen Eigenschaften dieser Modellsysteme mit polarisationsabhängiger RS untersucht, nachdem die präparierten Oberflächenrekonstruktionen durch LEED-Experimente analysiert wurden. Die untersuchten Modellsysteme waren Au-induzierte Nanodrähte auf der Ge(001)-Oberfläche, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -sowie die (5×2) -Phase von Au auf der Si(111)-Oberfläche und Au-Nanodrähte auf der Si(553)-Oberfläche. Im Anschluss wurden diese Resultate mit theoretisch berechneten Werten für Phononeneigenvektoren und Phononeneigenwerten geeigneter Strukturmodelle dieser Modellsysteme verglichen. Zusätzlich wurden auch die reinen und rekonstruierten Oberflächen von Ge(001) und Si(111) mit polarisierter RS charakterisiert, um diese Resultate mit denen der Au-induzierten Nanostrukturen auf der jeweiligen Oberfläche zu vergleichen. Der Vergleich identifiziert gleichzeitig Effekte und Beiträge aus dem Volumenkristall, die in den Raman-Spektren sichtbar wurden. Für die Systeme Au/Ge(001) und Au/Si(553) wurden in dieser Arbeit die ersten experimentellen Ergebnisse für die Charakterisierung der vibronischen Eigenschaften präsentiert.

Die reine Ge(001)-Oberfläche bildet temperaturabhängig unterschiedliche Rekonstruktionen aus, um die Verspannung auf der Oberfläche zu reduzieren. Mit polarisationsabhängiger RS konnten bei Raumtemperatur für die $c(4 \times 2)/(2 \times 1)$ -Mischphase fünf Oberflächenphononenmoden identifiziert werden, welche theoretisch berechneten Phononeneigenwerten und Phononeneigenvektoren zugeordnet wurden. Durch die polarisationsabhängige RS bei 45 K an um 3° verkippten Ge(001)-Oberflächen war es möglich sieben Oberflächenphononen zu identifizieren, wobei die drei Phononenmoden die einzig der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zugeordnet werden, bisher nicht in theoretischen oder experimentellen Studien in der Literatur aufgeführt sind. Eine temperaturabhängige Charakterisierung der vibronischen Eigenschaften der Ge(001)-Oberfläche im Bereich von 45 bis 346 K zeigt erste Temperaturabhängigkeiten der Oberflächenphononen im Bereich des Ordnungs-Unordnungs-Phasenüberganges in diesem Temperaturbereich. Für eine exakte Analyse müssen zwingend noch weitere RS-Experimente durchgeführt werden, um den vorhandenen Datensatz bis in den Temperaturbereich der reinen $c(2 \times 1)$ -Rekonstruktion zu vervollständigen.

Die Charakterisierung der atomaren Struktur der rekonstruierten Au/Ge(001)-Oberfläche befindet sich noch immer in einem sehr frühem Stadium, mit vielen Möglichen und sehr unterschiedlich diskutierten Strukturmodellen. Es zeigt sich eine zeitliche Entwicklung von der Grundstruktur einer flachen Ge(001)-Oberfläche mit unterschiedlich ausgeprägten Au-Dimeren hin zu einer Struktur mit Wällen aus Nanoketten, die mit Au-Atomen bedeckt sind. Der vielversprechendste Kandidat ist das *giant-missing-row*-Strukturmodell von van Houselt *et al.* [109].

Die hier präsentierten Resultate der polarisierten RS weisen vier Oberflächenphononen auf, welche der Au/Ge(001)-Oberfläche zugeordnet werden können. Experimente bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen Anregungsenergien bei der RS, zeigen Intensitätsunterschiede der einzelnen Raman-Linien abhängig von der Anregungsenergie. Dies weist auf eine Resonanzverstärkung bei der RS hin. Für eine Überprüfung müssen weitere RS-Experimente in feiner energetischer Abstufung ausgehend von 1.83 eV (676 nm) hin zu kleineren Energien durchgeführt werden. Für die genaue Analyse des *giant-missing-row*-Strukturmodells muss im nächsten Schritt folgendes Experimente durchgeführt werden: Eine Bedeckung der Ge(111)-Oberfläche mit einer bestimmten Goldatommenge, welche der Bedeckung der Mikrofacetten an den Seiten der Nanodrähte der Modellstruktur entspricht und einer anschließenden Charakterisierung mit LEED- und RS-Experimenten. Die Resultate der Experimente an der Au/Ge(111)-Oberfläche könnten im Vergleich zu den RS-Messungen an der Au/Ge(001)-Oberfläche gemeinsame Raman-Linien zeigen. Damit wäre ein weiterer experimenteller Nachweis des *giant-missing-row*-Strukturmodells für die Au/Ge(001)-Oberfläche gegeben.

Die Si(111)-Oberfläche mit der gut verstandenen (7×7)-Rekonstruktion und dem dazugehörigen DAS-Strukturmodell von Takayanagi *et al.* [137], ist eine der meist untersuchtesten Halbleiteroberflächen. Die hier gezeigten Resultate der polarisationsabhängigen RS, durchgeführt bei 120 K und Raumtemperatur bestätigen die aus der Literatur bekannten theoretischen sowie experimentellen Ergebnisse. Die verschiedenen theoretischen Ansätze von Kim *et al.* [41], Štich *et al.* [154, 155], und Lui *et al.* [156] führen zu vergleichbaren Ergebnissen und ergeben sechs bis acht zugehörigen Frequenzwerte für Oberflächenphononen. Anhand dieser Ergebnisse und den damit verbunden Schwingungsmustern können die acht mit RS identifizierten Oberflächenphononen der Si(111)-(7×7)-Oberfläche bestimmten lokalen Strukturen der Si-Atome zugeordnet werden. Die Resultate der experimentellen Untersuchungen mit HAS von Lange *et al.* [157] und HREELS von Daum *et al.* [158] können ebenfalls im Bereich unter 500 cm⁻¹ bestätigt werden.

Auf der Si(111)-Oberfläche wurden die vibronischen Eigenschaften zweier Au-induzierter Oberflächenrekonstruktionen ermittelt. Die Untersuchungen mit RS an der Au/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase führten zur Identifizierung von sieben Oberflächenphononen und für die Au/Si(111)-(5×2)-Phase zur Identifizierung von sieben Oberflächenphononen. Für

die Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase existiert in der Literatur ein etabliertes Strukturmodell mit Au- und Si-Trimeren, welches von Ding *et al.* entwickelt wurde [173]. Theoretisch berechnete Phononeneigenwerte und Phononeneigenvektoren sind für diese Struktur nach Ding *et al.* nicht in der Literatur vorhanden. Da auch keine experimentellen Resultate für vibronische Eigenschaften in der Literatur existieren, ist es nicht möglich die hier präsentierten Ergebnisse unter diesem Gesichtspunkt zu diskutieren. In der Literatur existieren für die Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Phase drei unterschiedliche Strukturmodelle. Die beiden möglichen Kandidaten für die atomare Struktur von Erwin *et al.* [167] und Kwon *et al.* [189] besitzen eine Si-Honigwabenstruktur, eine Au-Atomdoppelreihe und eine einzelne Au-Atomreihe. Zusätzlich ist die Existenz eines Si-Adatoms sehr wahrscheinlich. Beide Strukturmodelle unterscheiden sich in der Anzahl der Au-Atome in der (5×2)-Einheitszelle: sechs im Strukturmodell von Erwin *et al.* sowie sieben im Strukturmodell von Kwon *et al.* und entsprechen somit leicht unterschiedlichen Bedeckungen [167, 189]. Die Berechnung von Phononeneigenwerten und Phononeneigenvektoren aus beiden Strukturmodellen und der Vergleich zu den hier gezeigten Resultaten könnte zur Identifikation des richtigen Strukturmodells führen. Zusätzlich wäre es möglich die in der Literatur geführte Diskussion über Bedeckung mit Si-Adatomen gleichzeitig zu einem Ergebnis zu führen. Die hier gezeigten experimentellen Ergebnisse für die Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Phase können nicht mithilfe von Werten für vibronische Eigenschaften aus der Literatur diskutiert werden. In den unterschiedlichen Strukturmodellen für die Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°- und die Au/Si(1 1 1)-(5×2)-Phase existieren miteinander vergleichbare Positionen der Au-Atome auf der Si-Hexagonstruktur der Si(1 1 1)-Oberfläche. Diese sollten zu vergleichbaren lokalen Schwingungen führen. Daraus resultieren Raman-Linien bei gleichen Frequenzen in den Raman-Spektren der beiden Phasen. Fünf Raman-Linien konnten in den RS-Messungen identifiziert werden.

Für das Modellsystem der Au-induzierten Nanodrähte auf der stark verkippten Si(5 5 3)-Oberfläche existieren in der Literatur zwei konkurrierende Strukturmodelle. Das Erste von Krawiec *et al.* [208] bestehend aus einer Au-Doppelreihe und einer Si-Honigwabendstruktur an der Stufenkante und das Zweite von Erwin *et al.* [5], bei dem im Vergleich zum Modell nach Krawiec *et al.* zusätzlich jedes dritte Si-Stufenkantenatom völlig spinpolarisiert ist, alternierend $\uparrow$ -Spin und $\downarrow$ -Spin. Durch polarisationsabhängige RS bei 45 K konnten 27 Phononenmoden der rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche identifiziert werden. Ein Vergleich mit nach der Frozen-Phonon-Methode berechneten Phononeneigenwerten für die Modellstruktur von Krawiec *et al.* durch Sanna *et al.* [211] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die Zuordnung der theoretischen und experimentellen Werte für die Phononeneigenwerte erfolgte dabei energetisch. Für eine eindeutige Zuordnung der rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche mithilfe der erzielten experimentellen Resultate zu einem Modellsystem ist es zwingend notwendig theoretische Berechnungen für Phononeneigenwerte sowie Phononeneigenvektoren in diesen Auswahlprozess einzubeziehen. Die hier gezeigten

Ergebnisse könnten darauf hinweisen, dass die Grundstruktur mit einer Au-Doppelreihe und der Si-Honigwabenstruktur an den Stufenkanten richtig ist. Durch die vollständige Spinpolarisation der Si-Stufenkantenatome und der damit verbundenen veränderten Position um 0.3 Å dieser Si-Atome im Strukturmodell von Erwin *et al.* [5] ist es möglich Unterschiede in den berechneten Phononeneigenwerten und Phononeneigenvektoren bei der Modellstrukturen zu identifizieren. Ein Vergleich zu den hier gezeigten experimentell bestimmten Resultaten wird die Zuordnung zu einem Strukturmodell ermöglichen.

Zusätzlich konnte für die rekonstruierte Au/Si(5 5 3)-Oberfläche ein Strukturphasenübergang zwischen Raumtemperatur und 45 K nachgewiesen werden. Die Raman-Spektren der rekonstruierten Au/Si(5 5 3)-Oberfläche aufgenommen bei beiden Temperaturen weisen eindeutige Unterschiede auf. Bestimmte Raman-Linien sind im Raman-Spektrum nur bei einer der beiden Temperaturen identifizierbar und die Intensitäten anderer Raman-Linien zeigen große Unterschiede. Für eine genaue Analyse des Strukturphasenüberganges müssen zusätzlich temperaturabhängige RS-Messungen durchgeführt werden, welche einen Temperaturbereich von 45 bis 300 K abdecken. Damit wird die Übergangstemperatur und die Strukturänderungen genauer untersucht.

Zusammenfassend zeigt die experimentelle Untersuchungsmethode der polarisationsabhängigen RS bei der Strukturcharakterisierung atomarer Nanostrukturen auf Halbleiteroberflächen Vor- und Nachteile. Ein Nachteil der RS ist die Abhängigkeit von den Streuquerschnitten der einzelnen Phononen. Ein kleiner Streuquerschnitt kann zu einer geringen Intensität und somit zur Detektion der Raman-Linie im Spektrum führen oder zu einer Nichtdetektierbarkeit bei zu geringer Intensität. Für den Nachweis von Strukturmodellen kann es ausreichend sein, die energetische Position der Raman-Linien mit einem geringen Streuquerschnitt zu ermitteln. Weiterhin kommt es bei der Untersuchung von Halbleiteroberflächen mit RS aufgrund der Superposition zu einer Überlagerung des Raman-Signals der Oberfläche und des Volumenkristalls. Dies kann die Identifikation von Oberflächen relevanten Signal verhindern oder beeinflussen. Abhilfe kann hier durch die Bildung von Differenzspektren unterschiedlich präparierter Oberflächenstruktur geschaffen werden, durch den Vergleich der Raman-Spektren von oxidierte, rekonstruierte und durch Restgasatome zerstörte Oberfläche. Die Charakterisierung von atomaren Strukturen mit RS ist nur in Kombination mit berechneten Phononeneigenwerten und Phononeneigenvektoren aus Strukturmodellen möglich. Gleiches gilt für die Charakterisierungen von heteroatomaren Strukturen durch STM- und XRD-Experimente. Zu den Vorteilen oder positiven Eigenschaften zählen die Detektion von kleinsten Änderungen der atomaren Struktur, hervorgerufen durch temperaturabhängige Effekte, wie zum Beispiel Phasenübergänge. Kleine Unterschiede zwischen den Strukturmodellen, wie die Position und Spezies von Adatomen oder kleine Verschiebungen einzelner Atome können in Verbindung mit berechneten Phononeneigenvektoren und Phononeneigenwerten der Strukturmodelle gezeigt werden. Ein

weiterer Vorteil der RS gegenüber STM ist die viel kleinere Zeitskala (kleiner 3×10^{-11} s für RS und größer 5×10^{-2} s für STM [96, 97]) bei der Detektion von Phononen gegenüber der Detektion von elektronischen Zuständen. Dynamische Fluktuationen wie zum Beispiel Dimerumklappprozesse die auf der Zeitskala im Bereich von wenigen Millisekunden bis einigen 1×10^{-2} s liegen, beeinflussen die Detektion von Phononen nicht, da die Dimere als quasi-statische Konfiguration detektiert werden.

Anhang

A.1 Anpassung der Au/Ge(0 0 1)-RS-Daten

Experiment				Beschreibung
Energie (cm ⁻¹)	Polarisations- konfiguration	L-FWHM (cm ⁻¹)	Intensität (cts/W min)	
29.1 ± 0.2	z(xx)z̄	4.7 ± 0.8	48 ± 4	
	z(yy)z̄		18 ± 3	
	z(xy)z̄		10 ± 3	
	z(yx)z̄		6 ± 3	
39.0 ± 0.4	z(xx)z̄	7 ± 1	70 ± 10	
	z(yy)z̄		22 ± 5	
	z(xy)z̄		38 ± 4	
	z(yx)z̄		16 ± 3	
46.0 ± 0.4	z(xx)z̄	7 ± 3	70 ± 10	
	z(yy)z̄		24 ± 4	
	z(xy)z̄		18 ± 7	
	z(yx)z̄		10 ± 4	
51.6 ± 0.6	z(xx)z̄	4 ± 2	30 ± 10	
	z(yy)z̄		4 ± 6	
	z(xy)z̄		13 ± 4	
	z(yx)z̄		4 ± 4	

Tabelle A.1: Auflistung der identifizierten Au/Ge(0 0 1)-Oberflächenphononen bei 45 K. Die Polarisationsdarstellung ist in Porto-Notation angegeben. Das Konfidenzniveau beträgt 95 %.

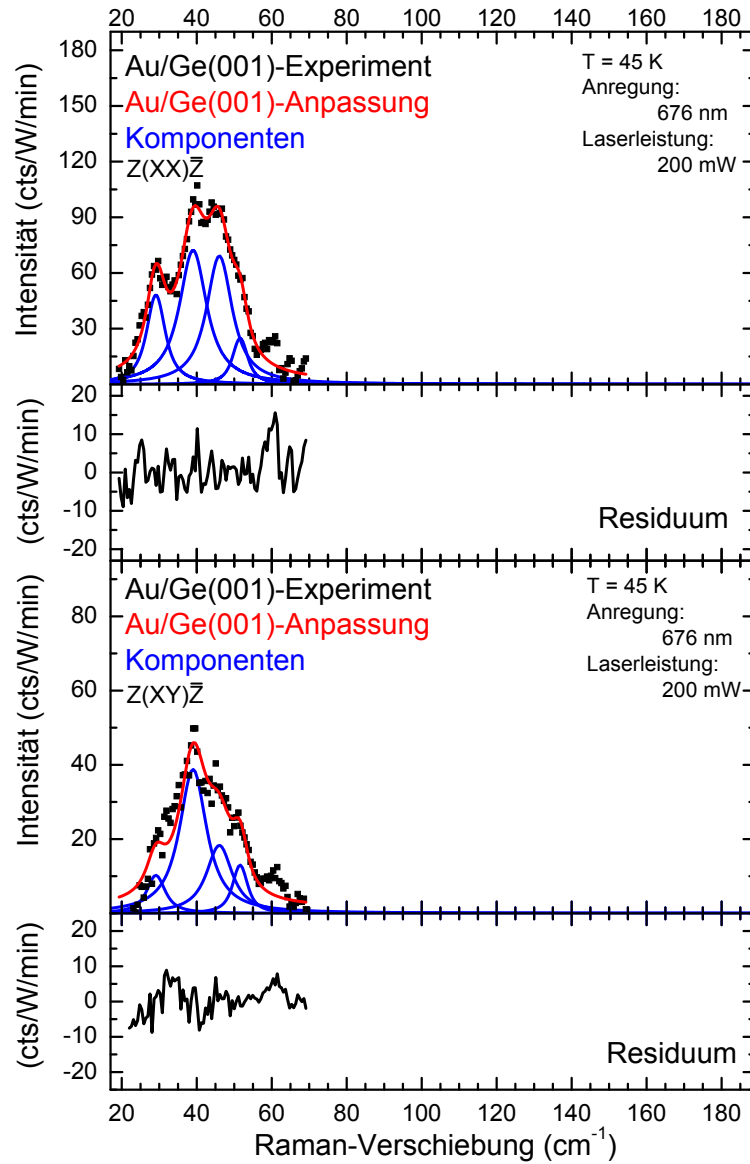


Abbildung A.1: Anpassung der Differenzspektren aus rekonstruierter Au/Ge(001)- und oxid-freier Ge(001)-Oberfläche bei 45 K. In den Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(xy)\bar{z}$ sind die experimentellen Daten des Differenzspektrums (schwarze Vierecke) aus Abb. 3.16, deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Komponenten (blaue Kurven) abgebildet. Darunter ist das Residuum der Anpassung dargestellt. Es wurden vier Phononenmoden identifiziert und deren Parameter sind in Tab. 3.4 aufgeführt.

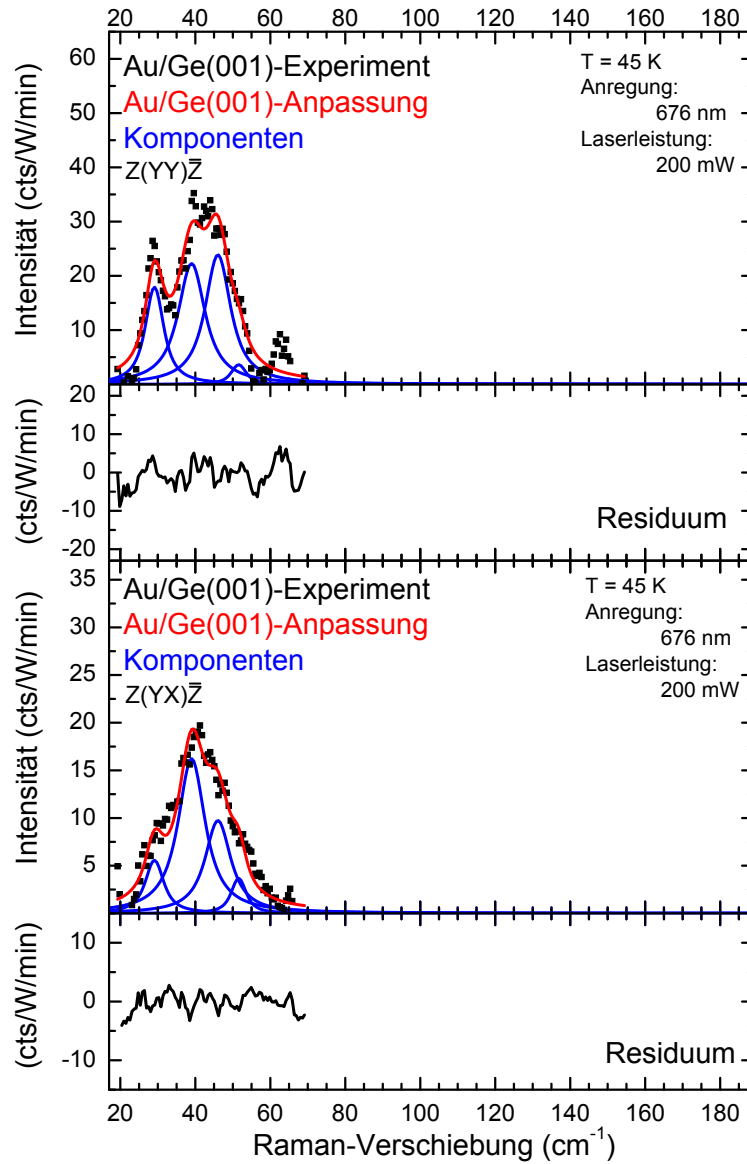


Abbildung A.2: Anpassung der Differenzspektren aus rekonstruierter Au/Ge(001)- und oxid-freier Ge(001)-Oberfläche bei 45 K. In den Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ sind die experimentellen Daten des Differenzspektrums (schwarze Vierecke) aus Abb. 3.17, deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Komponenten (blaue Kurven) abgebildet. Darunter ist das Residuum der Anpassung dargestellt. Es wurden vier Phononenmoden identifiziert und deren Parameter sind in Tab. 3.4 aufgeführt.

A.2 Anpassung der Si(1 1 1)-RS-Daten

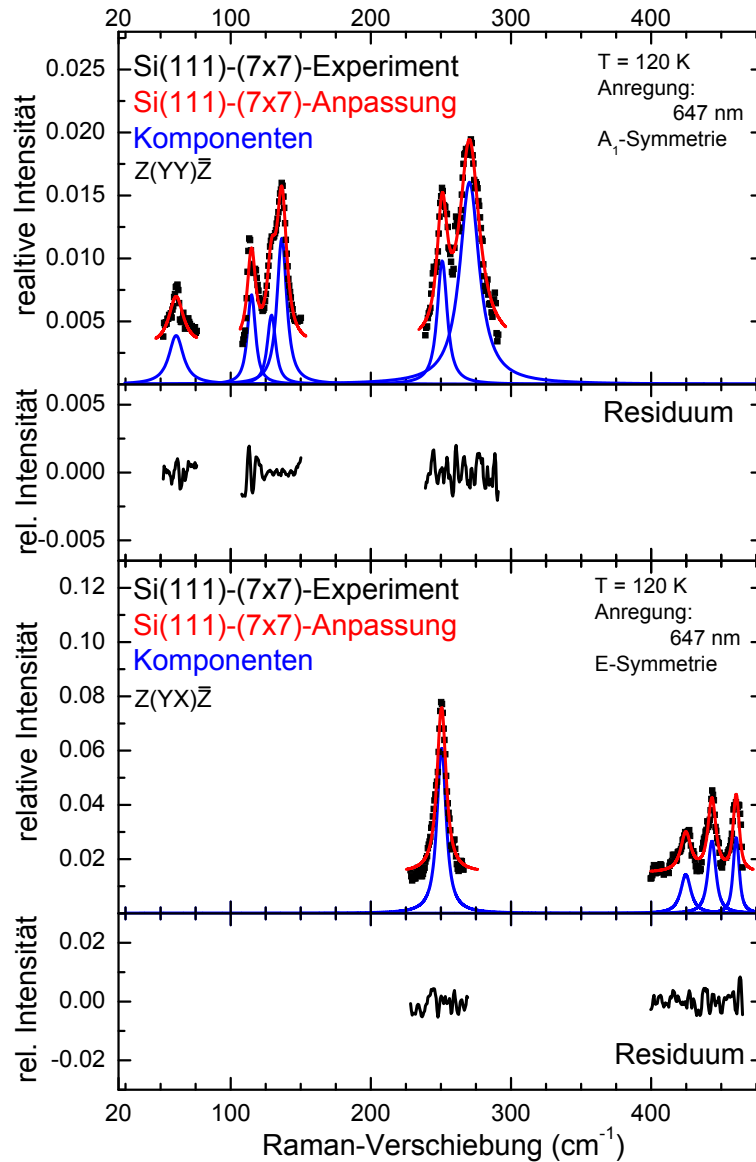


Abbildung A.3: Anpassung der Differenzspektren aus (7×7) -rekonstruierter Si(1 1 1)- und oxidierte Si(1 1 1)-Oberfläche bei 120 K. In den Polarisationskonfigurationen $z(yy)\bar{z}$ und $z(yx)\bar{z}$ sind die experimentellen Daten des Differenzspektrums (schwarze Vierecke) aus Abb. 4.3, deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Komponenten (blaue Kurven) abgebildet. Darunter ist das Residuum der Anpassung dargestellt. Es wurden acht Phononenmoden identifiziert und deren Parameter sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

A.3 Anpassung der Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-RS-Daten

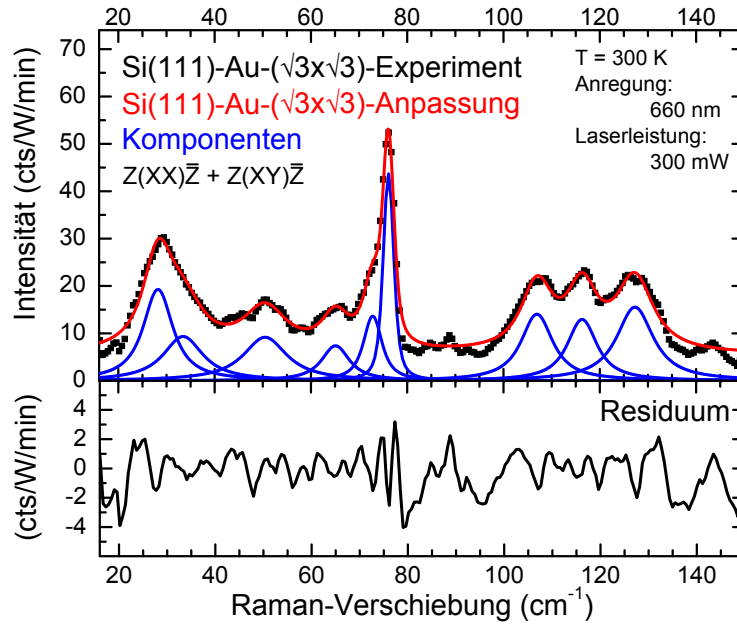


Abbildung A.4: Anpassung der Differenzspektren aus Au/Si(1 1 1)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-rekonstruierter und oxidierter Si(1 1 1)-Oberfläche bei Raumtemperatur. In den Polarisationskonfigurationen $z(xx)\bar{z}$ und $z(xy)\bar{z}$ sind die experimentellen Daten des Differenzspektrums (schwarze Vierecke) aus Abb. 4.11, deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Voigt-Linien (blaue Kurven) abgebildet. Darunter ist das Residuum der Anpassung dargestellt. Es wurden neun Raman-Linien identifiziert und deren Parameter sind in Tab. 4.3 aufgeführt.

A.4 Anpassung der Au/Si(1 1 1)-(5×2)-RS-Daten

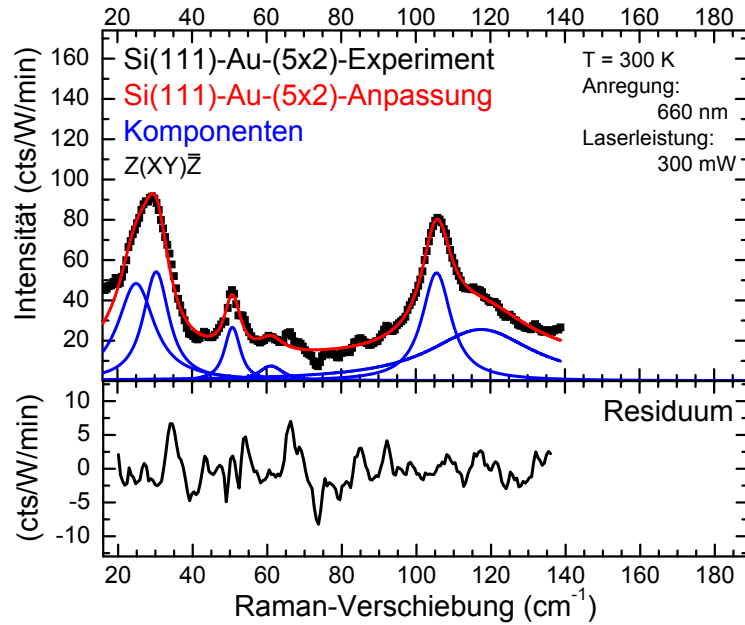


Abbildung A.5: Anpassung der Differenzspektrums aus Au/Si(1 1 1)-(5×2)-rekonstruierter und oxidierter Si(1 1 1)-Oberfläche bei Raumtemperatur. In der Polarisationskonfiguration $z(xy)\bar{z}$ sind die experimentellen Daten des Differenzspektrums (schwarze Vierecke) aus Abb. 4.15, deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Voigt-Linien (blaue Kurven) abgebildet. Darunter ist das Residuum der Anpassung dargestellt. Es wurden fünf Phononenmoden in der Polarisationskonfiguration $z(xy)\bar{z}$ identifiziert und deren Parameter sind in Tab. 4.4 aufgeführt.

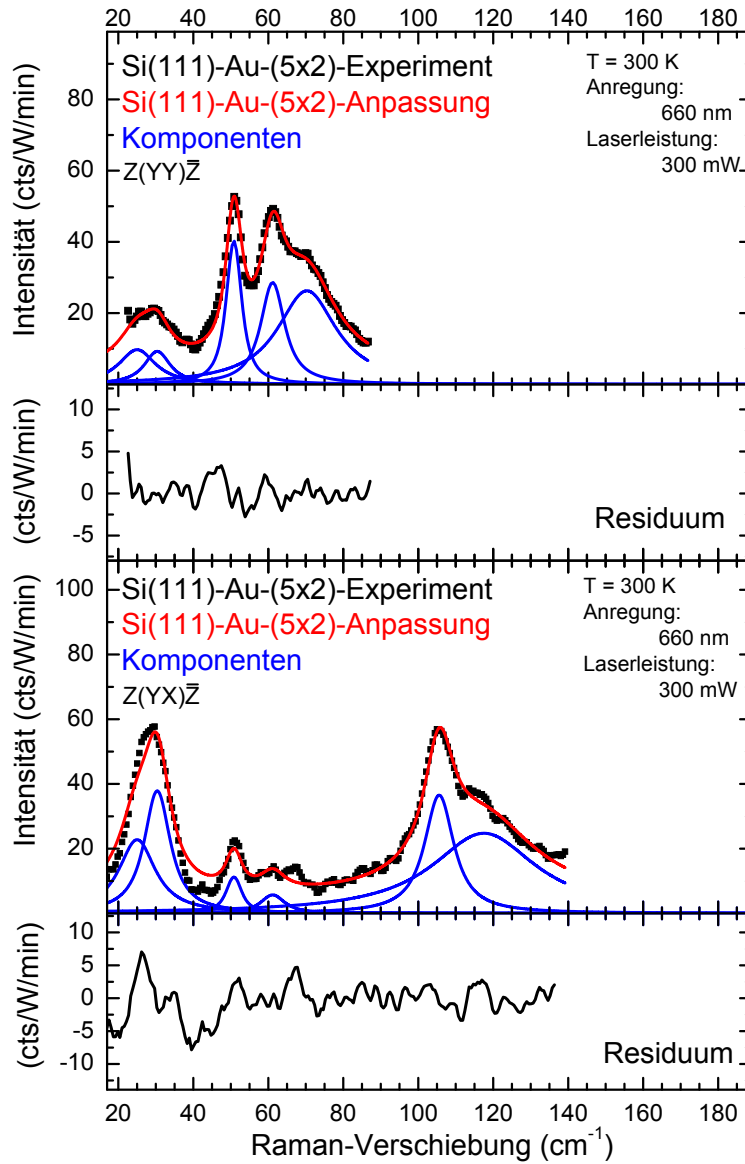


Abbildung A.6: Anpassung der Differenzspektren aus Au/Si(1 1 1)-(5×2)-rekonstruierter und oxidierte Si(1 1 1)-Oberfläche bei Raumtemperatur. In der Polarisationskonfigurationen z(yy)z̄ (oben) und z(yx)z̄ (unten) sind die experimentellen Daten des Differenzspektrums (schwarze Vierecke) aus Abb. 4.16, deren Anpassung (rote Kurve), die einzelnen Voigt-Linien (blaue Kurven) abgebildet. Darunter ist das Residuum der Anpassung dargestellt. Es wurden fünf Phononenmoden in der Polarisationskonfigurationen z(yy)z̄ und fünf Phononenmoden z(yx)z̄ identifiziert und deren Parameter sind in Tab. 4.4 aufgeführt.

A.5 Anpassungsparameter der Au/Si(5 5 3)-RS-Daten

Energie (cm ⁻¹)	Experiment			Beschreibung
	Polarisations- konfiguration	L-FWHM (cm ⁻¹)	Intensität (cts/W min)	
23.5 ± 0.6	z(yx) $\bar{z}$	5 ± 2	35 ± 10	
26.5 ± 0.6	z(yy) $\bar{z}$	7 ± 2	32 ± 5	
28 ± 3	z(yx) $\bar{z}$	6 ± 8	10 ± 10	
40.0 ± 0.3	z(yy) $\bar{z}$	7 ± 1	150 ± 30	
45.2 ± 0.9	z(yx) $\bar{z}$	20 ± 4	24 ± 2	
46 ± 1	z(yy) $\bar{z}$	13 ± 2	109 ± 20	
60.4 ± 0.3	z(yx) $\bar{z}$	2 ± 1	19 ± 4	
60.8 ± 0.2	z(yy) $\bar{z}$	3.2 ± 0.7	92 ± 7	
67.4 ± 0.8	z(yy) $\bar{z}$	7 ± 4	29 ± 5	
68 ± 1	z(yx) $\bar{z}$	7 ± 5	11 ± 3	
77.4 ± 0.4	z(yx) $\bar{z}$	4 ± 1	30 ± 5	
80.0 ± 0.7	z(yy) $\bar{z}$	9 ± 3	37 ± 4	
83 ± 1	z(yx) $\bar{z}$	5 ± 3	14 ± 5	
87.0 ± 0.1	z(yy) $\bar{z}$	2.1 ± 0.4	117 ± 7	
102.8 ± 0.4	z(yx) $\bar{z}$	11 ± 2	35 ± 2	
104.7 ± 0.2	z(yy) $\bar{z}$	6.3 ± 0.8	68 ± 5	
114.2 ± 0.8	z(yx) $\bar{z}$	6 ± 3	14 ± 3	
123.7 ± 0.9	z(yy) $\bar{z}$	14 ± 3	53 ± 9	
126 ± 1	z(yx) $\bar{z}$	6 ± 4	9 ± 3	
138 ± 2	z(yy) $\bar{z}$	15 ± 10	41 ± 20	
148.4 ± 0.8	z(yy) $\bar{z}$	12 ± 5	76 ± 30	
161 ± 4	z(yy) $\bar{z}$	21 ± 20	42 ± 30	
174 ± 3	z(yy) $\bar{z}$	14 ± 15	27 ± 30	
186 ± 1	z(yy) $\bar{z}$	12 ± 4	31 ± 8	
360.7 ± 0.9	z(yy) $\bar{z}$	10 ± 4	22 ± 4	
373.8 ± 0.5	z(yy) $\bar{z}$	3 ± 2	23 ± 5	
396.2 ± 0.1	z(yy) $\bar{z}$	6 ± 3	158 ± 4	

Tabelle A.2: Auflistung der identifizierten Au/Si(5 5 3)-Oberflächenphononen bei 45 K. Die Polarisationsdarstellung ist in Porto-Notation angegeben. Das Konfidenzniveau beträgt 95 %.

A.6 Phononenauslenkungsmuster der Au/Si(553)-Oberfläche

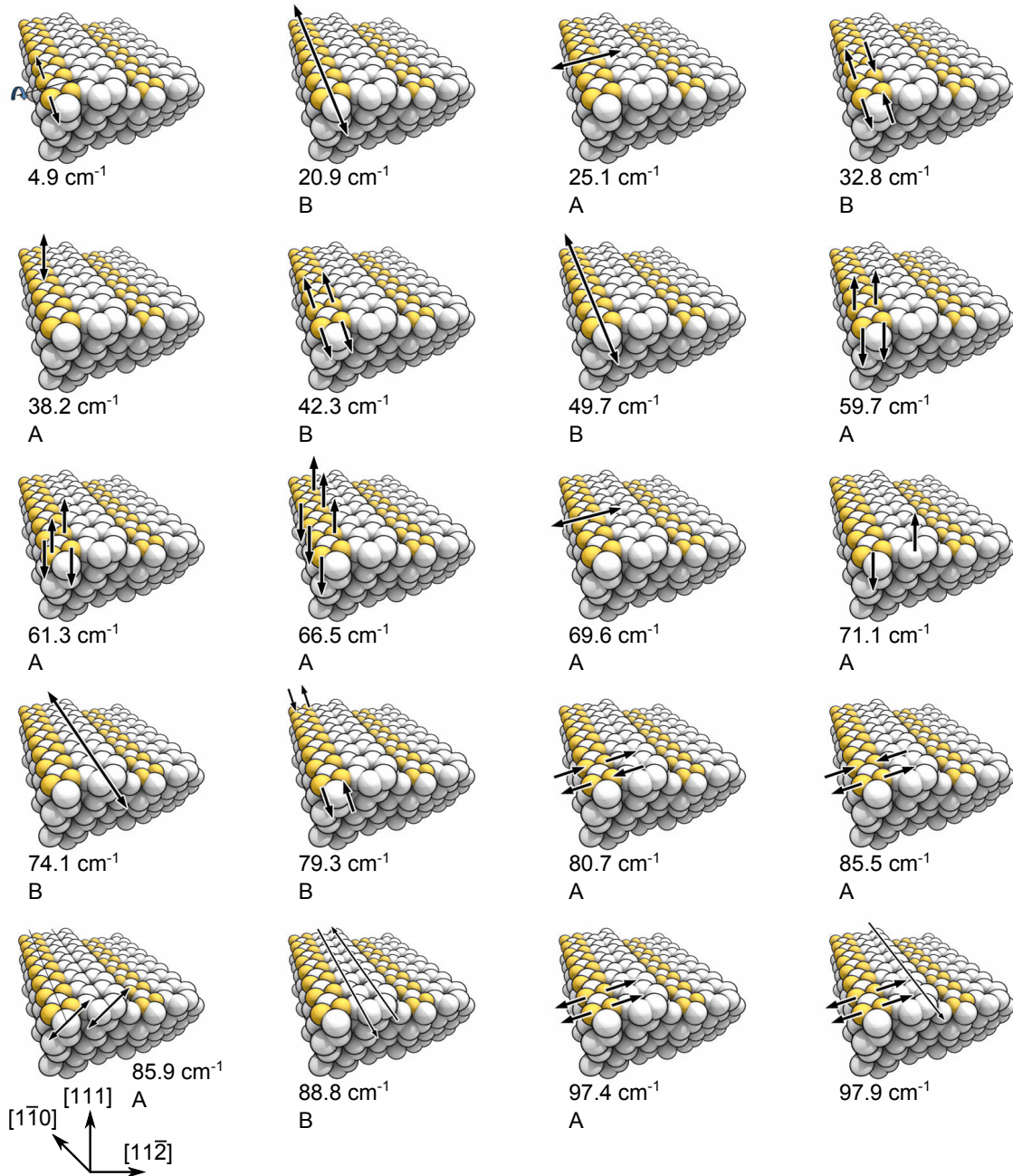


Abbildung A.7: Phononenauslenkungsmuster der Au/Si(553)-Oberfläche berechnet von Sanna *et al.* [211] aus dem Krawiec-Modell [208]. Berechnete Schwingungen in der Ebene senkrecht zu den Au-Kette werden mit A bezeichnet und senkrecht zu dieser Ebene, parallel zu den Au Ketten, mit B.

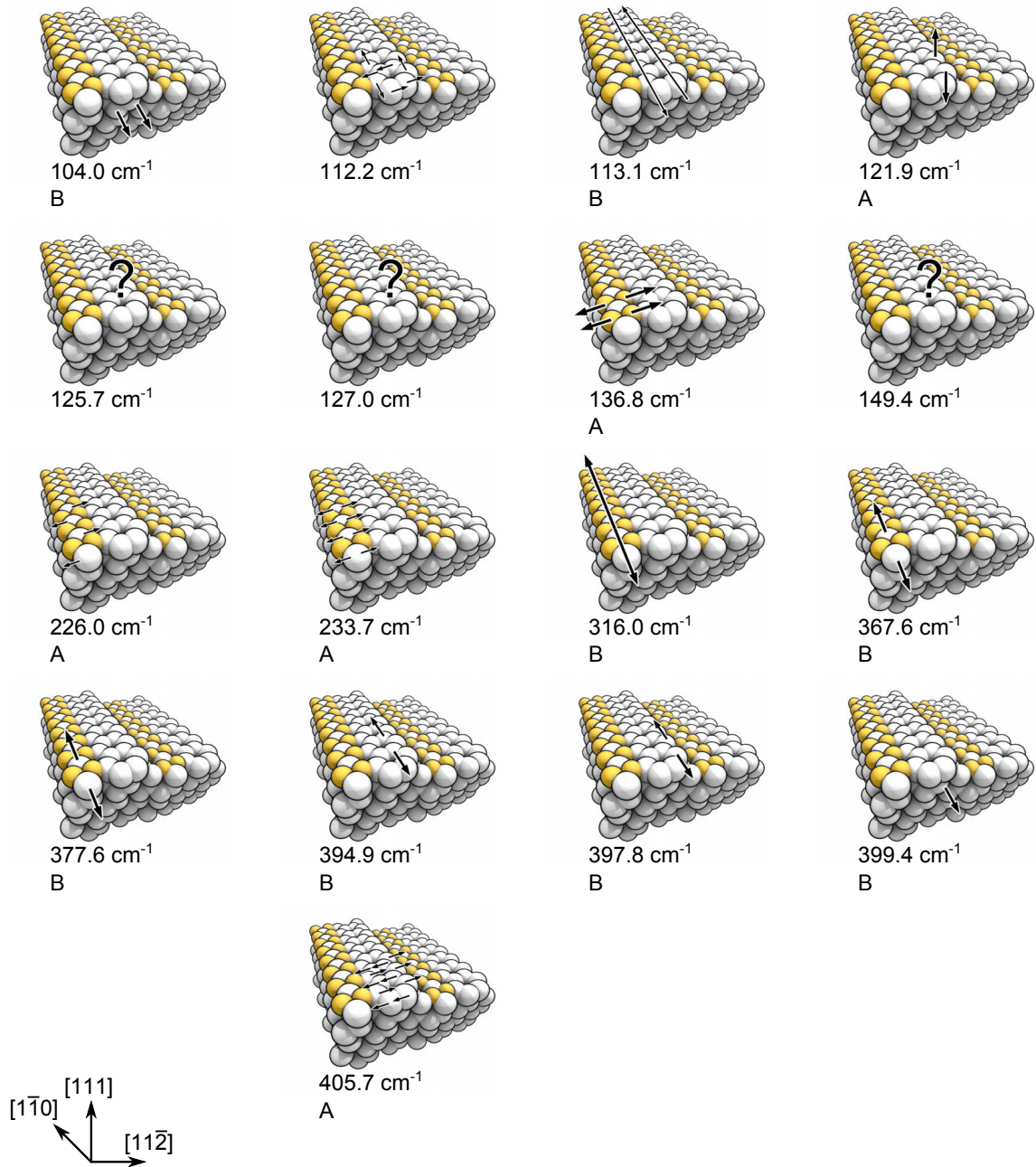


Abbildung A.8: Phononenauslenkungsmuster der Au/Si(5 5 3)-Oberfläche berechnet von Sanna *et al.* [211] aus dem Krawiec-Modell [208]. Berechnete Schwingungen in der Ebene senkrecht zu den Au-Kette werden mit A bezeichnet und senkrecht zu dieser Ebene, parallel zu den Au-Ketten, mit B.

Literaturverzeichnis

- [1] S. F. Bent, "Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: principles, examples, applications, and prospects," *Surface Science*, vol. 500, no. 1–3, pp. 879 – 903, 2002.
- [2] R. P. Berkelaar, H. Söde, T. F. Mocking, A. Kumar, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, "Molecular Bridges," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 5, pp. 2268–2272, 2011.
- [3] F. Zheng, I. Barke, X. Liu, and F. J. Himpsel, "Molecular nanostructures with strong dipole moments on the Si(111)-(5×2)-Au surface," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 44, p. 445303, 2008.
- [4] G. E. Thayer, J. T. Sadowski, F. Meyer zu Heringdorf, T. Sakurai, and R. M. Tromp, "Role of Surface Electronic Structure in Thin Film Molecular Ordering," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 256106, Dec 2005.
- [5] S. C. Erwin and F. Himpsel, "Intrinsic magnetism at silicon surfaces," *Nature Communications*, vol. 1, p. 1056, August 2010.
- [6] J. Schäfer, C. Blumenstein, S. Meyer, M. Wisniewski, and R. Claessen, "New Model System for a One-Dimensional Electron Liquid: Self-Organized Atomic Gold Chains on Ge(001)," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 236802, Dec 2008.
- [7] C. Tegenkamp, T. Ohta, J. L. McChesney, H. Dil, E. Rotenberg, H. Pfnür, and K. Horn, "Coupled Pb chains on Si(557): Origin of One-Dimensional Conductance," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 076802, Feb 2008.
- [8] O. Gurlu, O. A. O. Adam, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, "Self-organized, one-dimensional Pt nanowires on Ge(001)," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 22, pp. 4610–4612, 2003.
- [9] H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Instability and Charge Density Wave of Metallic Quantum Chains on a Silicon Surface," *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 4898–4901, Jun 1999.

- [10] H. Morikawa, C. Hwang, and H. Yeom, "Controlled electron doping into metallic atomic wires: Si(111)-(4×1)-In," *Physical Review B*, vol. 81, p. 075401, Feb 2010.
- [11] S. Tomonaga, "Elementary Theory of Quantum-Mechanical Collective Motion of Particles, I," *Progress of Theoretical Physics*, vol. 13, no. 5, pp. 467–481, 1955.
- [12] J. M. Luttinger, "Analytic Properties of Single-Particle Propagators for Many-Fermion Systems," *Physical Review*, vol. 121, pp. 942–949, Feb 1961.
- [13] J. Voit, "One-dimensional Fermi liquids," *Reports on Progress in Physics*, vol. 58, no. 9, p. 977, 1995.
- [14] A. Schwartz, M. Dressel, G. Grüner, V. Vescoli, L. Degiorgi, and T. Giamarchi, "On-chain electrodynamics of metallic TMTSF₂X salts: Observation of Tomonaga-Luttinger liquid response," *Physical Review B*, vol. 58, pp. 1261–1271, Jul 1998.
- [15] C. Blumenstein, J. Schäfer, S. Mietke, S. Meyer, A. Dollinger, M. Lochner, X. Y. Cui, L. Patthey, R. Matzdorf, and R. Claessen, "Atomically controlled quantum chains hosting a Tomonaga-Luttinger liquid," *Nature Physics*, vol. 7, p. 776, 2011.
- [16] R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, vol. 76. Clarendon Press, Oxford, 1964.
- [17] K. Rossnagel, "On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 21, p. 213001, 2011.
- [18] S. Chandola, K. Hinrichs, M. Gensch, N. Esser, S. Wippermann, W. G. Schmidt, F. Bechstedt, K. Fleischer, and J. F. McGilp, "Structure of Si(111)-In Nanowires Determined from the Midinfrared Optical Response," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226805, Jun 2009.
- [19] K. Fleischer, S. Chandola, N. Esser, W. Richter, and J. F. McGilp, "Surface phonons of the Si(111):In-(4×1) and (8×2) phases," *Physical Review B*, vol. 76, p. 205406, Nov 2007.
- [20] E. Speiser, S. Chandola, K. Hinrichs, M. Gensch, C. Cobet, S. Wippermann, W. Schmidt, F. Bechstedt, W. Richter, K. Fleischer, J. F. McGilp, and N. Esser, "Metal-insulator transition in Si(111)-(4×1)/(8×2)-In studied by optical spectroscopy," *physica status solidi (b)*, vol. 247, no. 8, pp. 2033–2039, 2010.
- [21] M. Cardona and G. Güntherodt, *Light Scattering in Solids VIII: Fullerenes, Semiconductor Surfaces, Coherent Phonons*, vol. 76 of *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, 2000.

- [22] H. M. Tütüncü, S. J. Jenkins, and G. P. Srivastava, "Atomic geometry, electronic structure, and vibrational properties of the Ge(001)-(2×1) surface," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 4649–4655, Feb 1998.
- [23] J. Räthel, E. Speiser, N. Esser, U. Bass, S. Meyer, J. Schäfer, and J. Geurts, "Surface phonons of Ge(001) and their correlation with the p(2×1) and c(4×2) reconstruction as shown by Raman spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 86, p. 035312, Jul 2012.
- [24] J. P. Toennies, "Helium atom scattering: A gentle and uniquely sensitive probe of surface structure and dynamics," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 5, no. 33A, p. A25, 1993.
- [25] H. Ibach and D. Mills, *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations*. Academic Press, 1982.
- [26] L. Rayleigh, "On Waves Propagated along the Plane Surface of an Elastic Solid," *Proceedings of the London Mathematical Society*, vol. s1-17, p. 4, Nov 1885.
- [27] M. Rohlfing, *Quasiteilchen-Bandstrukturen von Halbleitern und Halbleiter-Oberflächen*. Promotion, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1996.
- [28] S. Neufeld, "Schwingungseigenschaften von Lithiumniobat/-tantalat-Mischkristallen," Bachelorarbeit, Universität Paderborn, 2013.
- [29] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [30] G. Grosso and G. Parravicini, *Solid State Physics*. Elsevier Science, 2013.
- [31] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [32] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [33] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. Springer-Lehrbuch, Springer, 2007.
- [34] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671–6687, Sep 1992.

- [35] W. C. Topp and J. J. Hopfield, "Chemically Motivated Pseudopotential for Sodium," *Physical Review B*, vol. 7, pp. 1295–1303, Feb 1973.
- [36] W. Weber, "New Bond-Charge Model for the Lattice Dynamics of Diamond-Type Semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 33, pp. 371–374, Aug 1974.
- [37] H. M. Tütüncü, S. J. Jenkins, and G. P. Srivastava, "Theoretical studies of atomic vibrations on the Si(001)(2×1) surface," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 4656–4664, Aug 1997.
- [38] W. Stigler, P. Pavone, U. Schröder, J. Fritsch, G. Brusdeylins, T. Wach, and J. P. Toennies, "Manifestation of the Dimer Correlation in the Phonon Dispersion of Ge(001)," *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 1090–1093, Aug 1997.
- [39] W. Stigler, P. Pavone, and J. Fritsch, "Structural and dynamical properties of Ge(001) in comparison with Si(001) and C(001)," *Physical Review B*, vol. 58, pp. 13686–13697, Nov 1998.
- [40] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, 1959.
- [41] J. Kim, M.-L. Yeh, F. S. Khan, and J. W. Wilkins, "Surface phonons of the Si(111)-(7×7) reconstructed surface," *Physical Review B*, vol. 52, pp. 14709–14718, Nov 1995.
- [42] I. Štich, R. Car, and M. Parrinello, "Structural, bonding, dynamical, and electronic properties of liquid silicon: An ab initio molecular-dynamics study," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 4262–4274, Sep 1991.
- [43] A. Baumann, "Pb-Nanodrähte auf Si(557)-Oberflächen," Masterarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, 2013.
- [44] G. Z. Sauerbrey *Phys*, vol. 155, p. 206, 1959.
- [45] P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Graduate Texts in Physics, Springer, 2010.
- [46] C. Raman, "A new radiation," *Indian Journal of Physics*, vol. 2, p. 387, 1928.
- [47] C. Raman and U. Krishnan, "A New Type of Secondary Radiation," *Nature*, vol. 121, p. 501, 1928.
- [48] G. Landsberg and L. Mandelstam, "Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen," *Naturwissenschaften*, vol. 16, p. 557, 1928.

- [49] A. Pinczuk and E. Burstein, "Fundamentals of inelastic Light Scattering in semiconductors and insulators," in *Light Scattering in Solids I*, vol. 8 of *Topics in Applied Physics*, pp. 23–78, Springer Berlin Heidelberg, 1983.
- [50] M. Cardona and G. Güntherodt, *Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation*, vol. 50 of *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, 1982.
- [51] M. Liebhaber, "Präparation und Analyse der Struktur und Vibrationseigenschaften der Au/Si(111)-Oberfläche," Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2013.
- [52] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. Springer, 2009.
- [53] R. Dornhaus, G. Nimtz, and W. Richter, *Solid-State Physics*. Springer tracts in modern physics, Springer, 1976.
- [54] N. Esser, "Analysis of semiconductor surface phonons by Raman spectroscopy," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 69, pp. 507–518, 1999.
- [55] C. Davisson and L. Germer, "The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel," *Nature*, vol. 119, pp. 558–560, 1927.
- [56] M. P. Seah and W. A. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids," *Surface and Interface Analysis*, vol. 1, no. 1, pp. 2–11, 1979.
- [57] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2005.
- [58] J. Aulbach, "Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Gold-induzierten Nanodrähten auf gestuftem Silizium," Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2012.
- [59] K. Oura, *Surface Science: An Introduction*. Advanced Texts in Physics, Springer, 2003.
- [60] M. Horn-von Hoegen, "Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 214, no. 10, p. 591–629, 2009.
- [61] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. VCH, 1985.
- [62] H. J. W. Zandvliet, "The Ge(001) surface," *Physics Reports*, vol. 388, no. 1, pp. 1 – 40, 2003.
- [63] J. A. Kubby, J. E. Griffith, R. S. Becker, and J. S. Vickers, "Tunneling microscopy of Ge(001)," *Physical Review B*, vol. 36, pp. 6079–6093, Oct 1987.

- [64] H. J. W. Zandvliet, B. S. Swartzentruber, W. Wulfhekel, B. J. Hattink, and B. Poelsema, "Spontaneous formation of an ordered $c(4\times 2)-(2\times 1)$ domain pattern on Ge(001)," *Physical Review B*, vol. 57, pp. R6803–R6806, Mar 1998.
- [65] H. J. W. Zandvliet, R. van Gastel, O. Gurlu, and B. Poelsema, "Coexistence of (2×1) and $c(4\times 2)$ phases on Ge(001)," *Physics Letters A*, vol. 326, no. 5–6, pp. 457 – 461, 2004.
- [66] T. Shirasawa, S. Mizuno, and H. Tochihara, "Structural analysis of the $c(4\times 2)$ reconstruction in Si(0 0 1) and Ge(001) surfaces by low-energy electron diffraction," *Surface Science*, vol. 600, no. 4, pp. 815 – 819, 2006.
- [67] C. Tegenkamp, J. Wollschläger, H. Pfnür, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and M. Horn-von Hoegen, "Step and kink correlations on vicinal Ge(100) surfaces investigated by electron diffraction," *Physical Review B*, vol. 65, p. 235316, May 2002.
- [68] R. Rossmann, H. Meyerheim, V. Jahns, J. Wever, W. Moritz, D. Wolf, D. Dornisch, and H. Schulz, "The Ge(001) (2×1) reconstruction: asymmetric dimers and multilayer relaxation observed by grazing incidence X-ray diffraction," *Surface Science*, vol. 279, no. 1–2, pp. 199 – 209, 1992.
- [69] J. Alvarez, V. H. Etgens, X. Torrelles, H. A. van der Vegt, P. Fajardo, and S. Ferrer, "Disordering of the low-temperature $c(4\times 2)$ structure of Ge(001) to the (2×1) reconstruction: Evidence for a mean-field transition," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 5581–5585, Aug 1996.
- [70] K. Terakura, T. Yamasaki, and Y. Morikawa, "Structural phase transition on Si(001) and Ge(001) surfaces," *Phase Transitions*, vol. 53, no. 2-4, pp. 143–163, 1995.
- [71] C. A. Lucas, C. S. Dower, D. F. McMorro, G. C. L. Wong, F. J. Lamelas, and P. H. Fuoss, "Order-disorder $c(4\times 2)-(2\times 1)$ transition on Ge(001): An *in situ* X-ray scattering study," *Physical Review B*, vol. 47, pp. 10375–10382, Apr 1993.
- [72] X. Torrelles, H. van der Vegt, V. Etgens, P. Fajardo, J. Alvarez, and S. Ferrer, "The structure of the Ge(001)- (2×1) reconstruction investigated with X-ray diffraction," *Surface Science*, vol. 364, no. 3, pp. 242 – 252, 1996.
- [73] R. Culbertson, Y. Kuk, and L. Feldman, "Subsurface strain in the Ge(001) and Ge(111) surfaces and comparison to silicon," *Surface Science*, vol. 167, no. 1, pp. 127 – 140, 1986.
- [74] W. R. Lambert, P. L. Trevor, M. J. Cardillo, A. Sakai, and D. R. Hamann, "Surface structure of Ge(100) studied by He diffraction," *Physical Review B*, vol. 35, pp. 8055–8064, May 1987.

-
- [75] M. T. Middel, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, "Surface Stress Anisotropy of Ge(001)," *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 196105, Apr 2002.
- [76] S. Ferrer, X. Torrelles, V. H. Etgens, H. A. van der Vegt, and P. Fajardo, "Atomic Structure of the $c(4 \times 2)$ Surface Reconstruction of Ge(001) as determined by X-Ray Diffraction," *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 1771–1774, Aug 1995.
- [77] S. D. Kevan, "Surface states and reconstruction on Ge(001)," *Physical Review B*, vol. 32, pp. 2344–2350, Aug 1985.
- [78] F. Matossi, *Der Raman-Effekt*. 7, Vieweg, Braunschweig, 1959.
- [79] L. H. Chan, E. I. Altman, and Y. Liang, "Development of procedures for obtaining clean, low-defect-density Ge(100) surfaces," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 19, no. 3, pp. 976–981, 2001.
- [80] S. Gan, L. Li, T. Nguyen, H. Qi, R. Hicks, and M. Yang, "Scanning tunneling microscopy of chemically cleaned germanium (100) surfaces," *Surface Science*, vol. 395, no. 1, pp. 69 – 74, 1998.
- [81] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, M. A. Hasan, D. G. Cahill, and J. E. Greene, "Surface Morphology during Multilayer Epitaxial Growth of Ge(001)," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 1127–1130, Feb 1995.
- [82] H. Okumura, T. Akane, and S. Matsumoto, "Carbon contamination free Ge(100) surface cleaning for MBE," *Applied Surface Science*, vol. 125, no. 1, pp. 125 – 128, 1998.
- [83] K. Prabhakarana, T. Ogino, R. Hull, J. Bean, and L. Peticolas, "An efficient method for cleaning Ge(100) surface," *Surface Science*, vol. 316, no. 1–2, pp. L1031 – L1033, 1994.
- [84] J. S. Hovis, R. J. Hamers, and C. Greenlief, "Preparation of clean and atomically flat germanium (001) surfaces," *Surface Science*, vol. 440, no. 1–2, pp. L815 – L819, 1999.
- [85] C. Blumenstein, S. Meyer, A. Ruff, B. Schmid, J. Schäfer, and R. Claessen, "High purity chemical etching and thermal passivation process for Ge(001) as nanostructure template," *Journal of chemical Physics*, vol. 135, p. 064201, 2011.
- [86] K. Williams and R. Muller, "Etch rates for micromachining processing," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 5, no. 4, pp. 256–269, 1996.
- [87] K. Williams, K. Gupta, and M. Wasilik, "Etch rates for micromachining processing- Part II," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12, pp. 761–778, Dec 2003.

- [88] A. Delabie, F. Bellenger, M. Houssa, T. Conard, S. V. Elshocht, M. Caymax, M. Heyns, and M. Meuris, "Effective electrical passivation of Ge(100) for high-k gate dielectric layers using germanium oxide," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 8, p. 082904, 2007.
- [89] Yoshiki and Kamata, "High-k / Ge MOSFETs for future nanoelectronics," *Materials Today*, vol. 11, no. 1–2, pp. 30 – 38, 2008.
- [90] B. A. Weinstein and M. Cardona, "Second-Order Raman Spectrum of Germanium," *Physical Review B*, vol. 7, pp. 2545–2551, Mar 1973.
- [91] S. Wei and M. Y. Chou, "Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations," *Physical Review B*, vol. 50, pp. 2221–2226, Jul 1994.
- [92] J. Doehler, "Raman scattering from electronic excitations in Ge," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 2917–2931, Oct 1975.
- [93] C. H. Henry, J. J. Hopfield, and L. C. Luther, "Electronic Raman Scattering by Acceptors in GaP," *Physical Review Letters*, vol. 17, pp. 1178–1180, Dec 1966.
- [94] Y. Yoshimoto, Y. Nakamura, H. Kawai, M. Tsukada, and M. Nakayama, "Ge(001) surface reconstruction studied using a first-principles calculation and a Monte Carlo simulation," *Physical Review B*, vol. 61, pp. 1965–1970, Jan 2000.
- [95] H. Richter, Z. Wang, and L. Ley, "The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon," *Solid State Communications*, vol. 39, no. 5, pp. 625 – 629, 1981.
- [96] A. van Houselt, R. van Gastel, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, "Dynamics and Energetics of Ge(001) Dimers," *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 266104, Dec 2006.
- [97] T. Sato, M. Iwatsuki, and H. Tochiara, "Detection of the flip-flop motion of buckled dimers on a Ge(001) surface by STM," *Journal of Electron Microscopy*, vol. 48, no. 1, pp. 1–7, 1999.
- [98] M. Kubota and Y. Murata, "Streak patterns in low-energy electron diffraction on Si(001)," *Physical Review B*, vol. 49, pp. 4810–4814, Feb 1994.
- [99] P. V. Santos, N. Esser, M. Cardona, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, "Optical properties of Sb-terminated GaAs and InP (110) surfaces," *Physical Review B*, vol. 52, pp. 12158–12167, Oct 1995.
- [100] J. Wollschläger and C. Tegenkamp, "Diffraction from disordered vicinal surfaces with alternating terraces," *Physical Review B*, vol. 75, p. 245439, Jun 2007.

-
- [101] A. Compaan, M. C. Lee, and G. J. Trott, "Phonon populations by nanosecond-pulsed Raman scattering in Si," *Physical Review B*, vol. 32, pp. 6731–6741, Nov 1985.
- [102] H. Tang and I. P. Herman, "Raman microprobe scattering of solid silicon and germanium at the melting temperature," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 2299–2304, Jan 1991.
- [103] J. Menéndez and M. Cardona, "Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects," *Physical Review B*, vol. 29, pp. 2051–2059, Feb 1984.
- [104] E. van Vroonhoven, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, " (2×1) - (1×1) Phase Transition on Ge(001): Dimer Breakup and Surface Roughening," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 116102, Sep 2003.
- [105] G. Le Lay, J. Kanski, P. O. Nilsson, U. O. Karlsson, and K. Hricovini, "Surface core-level shifts on Ge(100): $c(4\times 2)$ to (2×1) and (1×1) phase transitions," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 6692–6699, Mar 1992.
- [106] A. D. Johnson, C. Norris, J. W. M. Frenken, H. S. Derbyshire, J. E. MacDonald, R. G. Van Silfhout, and J. F. Van Der Veen, "Combined $(1\times 2)\rightarrow(1\times 1)$ transition and atomic roughening of Ge(001) studied with surface X-ray diffraction," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 1134–1138, Jul 1991.
- [107] A. Safaei, A. van Houselt, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet, and R. van Gastel, "Dynamics of the wetting-induced nanowire reconstruction of Au/Ge(001)," *Physical Review B*, vol. 88, p. 085415, Aug 2013.
- [108] D. Kockmann, T. F. Mocking, A. v. Houselt, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, "Structural and Electronic Properties of Au Induced Nanowires on Ge(001)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 39, pp. 17156–17159, 2009.
- [109] A. van Houselt, M. Fischer, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, "Giant missing row reconstruction of Au on Ge(001)," *Physical Review B*, vol. 78, p. 233410, Dec 2008.
- [110] J. Wang, M. Li, and E. I. Altman, "Scanning tunneling microscopy study of self-organized Au atomic chain growth on Ge(001)," *Physical Review B*, vol. 70, p. 233312, Dec 2004.
- [111] R. Heimbuch, M. Kuzmin, and H. J. W. Zandvliet, "Origin of the Au/Ge(001) metallic state," *Nature Physics*, vol. 8, p. 697, 2012.

- [112] A. van Houselt, D. Kockmann, T. F. Mocking, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, "Comment on "New Model System for a One-Dimensional Electron Liquid: Self-Organized Atomic Gold Chains on Ge(001)"", *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 209701, Nov 2009.
- [113] K. Nakatsuji and F. Komori, "Debate over dispersion direction in a Tomonaga–Luttinger-liquid system," *Nature Physics*, vol. 8, p. 174, 2012.
- [114] J. Wang, M. Li, and E. Altman, "Scanning tunneling microscopy study of Au growth on Ge(001): Bulk migration, self-organization, and clustering," *Surface Science*, vol. 596, no. 1–3, pp. 126 – 143, 2005.
- [115] M. C. Gallagher, S. Melnik, and D. Mahler, "Temperature- and exposure-dependent study of the Ge(001)-c(8×2)-Au surface," *Physical Review B*, vol. 83, p. 033302, Jan 2011.
- [116] S. Melnik and M. Gallagher, "Growth of the Au-induced c(8×2) structure on vicinal Ge(001)," *Surface Science*, vol. 606, no. 1–2, pp. L10 – L12, 2012.
- [117] J. Schäfer, S. Meyer, C. Blumenstein, K. Roensch, R. Claessen, S. Mietke, M. Klinke, T. Podlich, R. Matzdorf, A. A. Stekolnikov, S. Sauer, and F. Bechstedt, "Self-organized atomic nanowires of noble metals on Ge(001): Atomic structure and electronic properties," *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 12, p. 125011, 2009.
- [118] D. E. P. Vanpoucke, "Modeling 1D structures on semiconductor surfaces: synergy of theory and experiment," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 13, p. 133001, 2014.
- [119] R. Niikura, K. Nakatsuji, and F. Komori, "Local atomic and electronic structure of Au-adsorbed Ge(001) surfaces: Scanning tunneling microscopy and X-ray photoemission spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 83, p. 035311, Jan 2011.
- [120] C. Blumenstein, J. Schäfer, M. Morresi, S. Mietke, R. Matzdorf, and R. Claessen, "Symmetry-Breaking Phase Transition without a Peierls Instability in Conducting Monoatomic Chains," *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 165702, Oct 2011.
- [121] S. Sauer, F. Fuchs, F. Bechstedt, C. Blumenstein, and J. Schäfer, "First-principles studies of Au-induced nanowires on Ge(001)," *Physical Review B*, vol. 81, p. 075412, Feb 2010.
- [122] S. Meyer, T. E. Umbach, C. Blumenstein, J. Schäfer, R. Claessen, S. Sauer, S. J. Leake, P. R. Willmott, M. Fiedler, and F. Bechstedt, "Structural examination of Au/Ge(001) by surface X-ray diffraction and scanning tunneling microscopy," *Physical Review B*, vol. 85, p. 235439, Jun 2012.

-
- [123] S. López-Moreno, A. H. Romero, A. Muñoz, and U. Schwingenschlögl, "First-principles description of atomic gold chains on Ge(001)," *Physical Review B*, vol. 81, p. 041415, Jan 2010.
- [124] C.-Y. Niu and J.-T. Wang, "Adsorption of Au and Pt dimers on Ge(001) and Si(001): A first-principles study," *Solid State Communications*, vol. 151, no. 9, pp. 655 – 658, 2011.
- [125] D. E. P. Vanpoucke and G. Brocks, "Density functional theory study of Pt-induced Ge(001) reconstructions," *Physical Review B*, vol. 81, p. 035333, Jan 2010.
- [126] S. Meyer, J. Schäfer, C. Blumenstein, P. Höpfner, A. Bostwick, J. L. McChesney, E. Rotenberg, and R. Claessen, "Strictly one-dimensional electron system in Au chains on Ge(001) revealed by photoelectron k -space mapping," *Physical Review B*, vol. 83, p. 121411, Mar 2011.
- [127] C. Blumenstein, S. Meyer, S. Mietke, J. Schäfer, A. Bostwick, E. Rotenberg, R. Matzdorf, and R. Claessen, "Au-induced quantum chains on Ge(001)—symmetries, long-range order and the conduction path," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 1, p. 014015, 2013.
- [128] S. Meyer, *Model System for Correlation Phenomena in Reduced Dimensions - Gold-induced Atomic Chains on Germanium*. Promotion, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2013.
- [129] A. L. Patterson, "A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 372–376, Sep 1934.
- [130] A. L. Patterson, "A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 90, p. 517, 1935.
- [131] T. Lichtenstein, H. Teiken, H. Pfnür, J. Wollschläger, and C. Tegenkamp, "Au-chains grown on Ge(100): A detailed SPA-LEED study," *Surface Science*, vol. 632, no. 0, pp. 64 – 70, 2015.
- [132] M. Liebhaber, U. Bass, P. Bayersdorfer, J. Geurts, E. Speiser, J. Räthel, A. Baumann, S. Chandola, and N. Esser, "Surface phonons of the Si(111)-(7×7) reconstruction observed by Raman spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 89, p. 045313, Jan 2014.
- [133] G. Rovida, E. Zanazzi, and E. Ferroni, "Measurements of oxygen adsorption on Si(111) surfaces by LEED," *Surface Science*, vol. 14, no. 1, pp. 93 – 102, 1969.
- [134] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, vol. 26 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer Verlag, 3 ed., 2001.

- [135] F. Bechstedt, *Principles of Surface Physics*, vol. 26 of *Advanced Texts in Physics*. Springer Verlag, 3 ed., 2003.
- [136] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “ 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space,” *Physical Review Letters*, vol. 50, pp. 120–123, Jan 1983.
- [137] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, “Structure analysis of Si(111)-(7×7) reconstructed surface by transmission electron diffraction,” *Surface Science*, vol. 164, no. 2–3, pp. 367 – 392, 1985.
- [138] H. Huang, S. Tong, W. Packard, and M. Webb, “Atomic geometry of Si(111)-(7×7) by dynamical low-energy electron diffraction,” *Physics Letters A*, vol. 130, no. 3, pp. 166 – 170, 1988.
- [139] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, “Atomic and electronic contributions to Si(111)-(7×7) scanning-tunneling-microscopy images,” *Physical Review B*, vol. 34, pp. 1388–1391, Jul 1986.
- [140] E. Bengu, R. Plass, L. D. Marks, T. Ichihashi, P. M. Ajayan, and S. Iijima, “Imaging the Dimers in Si(111)-(7×7),” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 4226–4228, Nov 1996.
- [141] P. Mårtensson, A. Cricenti, L. S. O. Johansson, and G. V. Hansson, “Si(111) 7×7 -Ge and Si(111)-(5×5)-Ge surfaces studied with angle-resolved photoemission,” *Physical Review B*, vol. 34, pp. 3015–3018, Aug 1986.
- [142] J. M. Nicholls and B. Reihl, “Adatom electronic structure of the Si(111)-(7×7) surface,” *Physical Review B*, vol. 36, pp. 8071–8074, Nov 1987.
- [143] R. I. G. Uhrberg, T. Kaurila, and Y.-C. Chao, “Low-temperature photoemission study of the surface electronic structure of Si(111)-(7×7),” *Physical Review B*, vol. 58, pp. R1730–R1733, Jul 1998.
- [144] I. K. Robinson, W. K. Waskiewicz, P. H. Fuoss, J. B. Stark, and P. A. Bennett, “X-ray diffraction evidence of adatoms in the Si(111)-(7×7) reconstructed surface,” *Physical Review B*, vol. 33, pp. 7013–7016, May 1986.
- [145] G.-X. Qian and D. J. Chadi, “Si(111)-(7×7) surface: Energy-minimization calculation for the dimer-adatom-stacking-fault model,” *Physical Review B*, vol. 35, pp. 1288–1293, Jan 1987.
- [146] K. D. Brommer, M. Needels, B. Larson, and J. D. Joannopoulos, “Ab initio theory of the Si(111)-(7×7) surface reconstruction: A challenge for massively parallel computation,” *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 1355–1358, Mar 1992.

-
- [147] I. Štich, M. C. Payne, R. D. King-Smith, J.-S. Lin, and L. J. Clarke, "Ab initio total-energy calculations for extremely large systems: Application to the Takayanagi reconstruction of Si(111)," *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 1351–1354, Mar 1992.
- [148] R. Loudon, "The Raman effect in crystals," *Advances in Physics*, vol. 13, no. 52, pp. 423–482, 1964.
- [149] M. Tinkham, *Group theory and quantum mechanics*. International series in pure and applied physics, McGraw-Hill, 1964.
- [150] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, "Raman Effect in Zinc Oxide," *Physical Review*, vol. 142, pp. 570–574, Feb 1966.
- [151] P. A. Temple and C. E. Hathaway, "Multiphonon Raman Spectrum of Silicon," *Physical Review B*, vol. 7, pp. 3685–3697, Apr 1973.
- [152] K. Uchinokura, T. Sekine, and E. Matsuura, "Critical-point analysis of the two-phonon Raman spectrum of silicon," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 35, no. 2, pp. 171 – 180, 1974.
- [153] A. Zwick and R. Carles, "Multiple-order Raman scattering in crystalline and amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 6024–6032, Sep 1993.
- [154] I. Štich, K. Terakura, and B. E. Larson, "First-Principles Finite-Temperature Characterization of Dynamics of the Si(111)-(7×7)," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 4491–4494, May 1995.
- [155] I. Štich, J. Kohanoff, and K. Terakura, "Low-temperature atomic dynamics of the Si(111)-(7×7)," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 2642–2653, Jul 1996.
- [156] L. Liu, C. S. Jayanthi, and S.-Y. Wu, "Complex dynamics of the Si(111)-(7×7) surface: Total-energy calculations," *Physical Review B*, vol. 68, p. 201301, Nov 2003.
- [157] G. Lange, J. P. Toennies, P. Ruggerone, and G. Benedek, "Lattice dynamics of the (7×7) reconstructed Si(111) surface from high-resolution helium atom scattering," *Europhysics Letters*, vol. 41, no. 6, p. 647, 1998.
- [158] W. Daum, H. Ibach, and J. E. Müller, "Adatom vibrations on Si(111) reconstructed surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 59, pp. 1593–1596, Oct 1987.
- [159] D. Bruns, S. Gevers, and J. Wollschläger, "Formation and morphology of step bunches during B-segregation on vicinal Si(111)," *Surface Science*, vol. 605, no. 9–10, pp. 861 – 867, 2011.

- [160] J. N. Crain, J. L. McChesney, F. Zheng, M. C. Gallagher, P. C. Snijders, M. Bissen, C. Gundelach, S. C. Erwin, and F. J. Himpsel, "Chains of gold atoms with tailored electronic states," *Physical Review B*, vol. 69, p. 125401, Mar 2004.
- [161] J. Viernow, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. M. Leibsle, F. K. Men, and F. J. Himpsel, "Regular step arrays on silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 8, pp. 948–950, 1998.
- [162] F. Himpsel, A. Kirakosian, J. Crain, J.-L. Lin, and D. Petrovykh, "Self-assembly of one-dimensional nanostructures at silicon surfaces," *Solid State Communications*, vol. 117, no. 3, pp. 149 – 157, 2001.
- [163] J. Kautz, M. W. Copel, M. S. Gordon, R. M. Tromp, and S. J. van der Molen, "Titration of submonolayer Au growth on Si(111)," *Physical Review B*, vol. 89, p. 035416, Jan 2014.
- [164] D. Grozea, E. Bengu, and L. Marks, "Surface phase diagrams for the Ag–Ge(111) and Au–Si(111) systems," *Surface Science*, vol. 461, no. 1–3, pp. 23 – 30, 2000.
- [165] H. M. Zhang, T. Balasubramanian, and R. I. G. Uhrberg, "Core-level photoelectron spectroscopy study of the Au/Si(111) (5×2), $\alpha - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, $\beta - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, and (6×6) surfaces," *Physical Review B*, vol. 65, p. 035314, Dec 2001.
- [166] J. K. Kim, K. S. Kim, J. L. McChesney, E. Rotenberg, H. N. Hwang, C. C. Hwang, and H. W. Yeom, "Two-dimensional electron gas formed on the indium-adsorbed ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Au surface," *Physical Review B*, vol. 80, p. 075312, Aug 2009.
- [167] S. C. Erwin, I. Barke, and F. J. Himpsel, "Structure and energetics of Si(111)-(5×2)-Au," *Physical Review B*, vol. 80, p. 155409, Oct 2009.
- [168] T. Abukawa and Y. Nishigaya, "Structure of the Si(111)-(5×2)-Au Surface," *Physical Review Letters*, vol. 110, p. 036102, Jan 2013.
- [169] A. A. Baski, J. Nogami, and C. F. Quate, "Si(111)-(5×1)-Au reconstruction as studied by scanning tunneling microscopy," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 10247–10249, May 1990.
- [170] T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfnür, and M. Henzler, "Structural phase transitions of Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Au: Phase transitions in domain-wall configurations," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 10100–10109, Apr 1998.
- [171] L. Zhang, Y. Kim, H. Shim, and G. Lee, "Influence of substrate temperature on submonolayer Au adsorption on an Si(111)-(7×7) surface studied by scanning tunneling microscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 48, p. 486004, 2007.

- [172] P. Sternativo and F. Dolcini, "Tunnel junction of helical edge states: Determining and controlling spin-preserving and spin-flipping processes through transconductance," *Physical Review B*, vol. 89, p. 035415, Jan 2014.
- [173] Y. Ding, C. Chan, and K. Ho, "Theoretical investigation of the structure of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Au/Si(111) surface," *Surface Science*, vol. 275, no. 3, pp. L691 – L696, 1992.
- [174] M. Chester and T. Gustafsson, "Structural study of the Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Au surface using medium-energy ion scattering," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 9233–9236, Nov 1990.
- [175] M. Chester and T. Gustafsson, "Geometric structure of the Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Au surface," *Surface Science*, vol. 256, no. 1–2, pp. 135 – 146, 1991.
- [176] Y. Kuwahara, S. Nakatani, M. Takahashi, M. Aono, and T. Takahashi, "X-ray diffraction study of Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Au," *Surface Science*, vol. 310, no. 1–3, pp. 226 – 230, 1994.
- [177] G. L. Lay and J. Faurie, "AES study of the very first stages of condensation of gold films on silicon (111) surfaces," *Surface Science*, vol. 69, no. 1, pp. 295 – 300, 1977.
- [178] K. Oura, M. Katayama, F. Shoji, and T. Hanawa, "Real-Space Determination of Atomic Structure of the Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Au Surface by Low-Energy Alkali-Ion Scattering," *Physical Review Letters*, vol. 55, pp. 1486–1489, Sep 1985.
- [179] I. H. Hong, D. K. Liao, Y. C. Chou, C. M. Wei, and S. Y. Tong, "Direct observation of ordered trimers on si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Au by scanned-energy glancing-angle Kikuchi electron wave-front reconstruction," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 4762–4765, Aug 1996.
- [180] H. E. Bishop and J. C. Rivière, "Segregation of gold to the silicon (111) surface observed by Auger emission spectroscopy and by LEED," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 2, no. 12, p. 1635, 1969.
- [181] S. C. Erwin, "Self-doping of gold chains on silicon: A new structural model for Si(111)- (5×2) -Au," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 206101, Nov 2003.
- [182] S. Riikonen and D. Sánchez-Portal, "First-principles study of the atomic and electronic structure of the Si(111)- (5×2) -Au surface reconstruction," *Physical Review B*, vol. 71, p. 235423, Jun 2005.
- [183] A. Kirakosian, J. Crain, J.-L. Lin, J. McChesney, D. Petrovykh, F. Himpsel, and R. Bennewitz, "Silicon adatoms on the Si(111)- (5×2) -Au surface," *Surface Science*,

- vol. 532–535, no. 0, pp. 928 – 933, 2003. Proceedings of the 7th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology and the 21st European Conference on Surface Science.
- [184] J. L. McChesney, J. N. Crain, V. Pérez-Dieste, F. Zheng, M. C. Gallagher, M. Bissen, C. Gundelach, and F. J. Himpsel, “Electronic stabilization of a (5×4) dopant superlattice on Si(111)- (5×2) -Au,” *Physical Review B*, vol. 70, p. 195430, Nov 2004.
 - [185] H. S. Yoon, J. E. Lee, S. J. Park, I.-W. Lyo, and M.-H. Kang, “Electronic and geometric structure of Si(111)- (5×2) -Au,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 155443, Oct 2005.
 - [186] C. Hogan, E. Ferraro, N. McAlinden, and J. F. McGilp, “Optical Fingerprints of Si Honeycomb Chains and Atomic Gold Wires on the Si(111)- (5×2) -Au Surface,” *Physical Review Letters*, vol. 111, p. 087401, Aug 2013.
 - [187] N. McAlinden and J. F. McGilp, “New evidence for the influence of step morphology on the formation of Au atomic chains on vicinal Si(111) surfaces,” *Europhysics Letters*, vol. 92, no. 6, p. 67008, 2010.
 - [188] K. Seino and F. Bechstedt, “First-principles calculations of energetics and electronic structure for reconstructed Au/Si(111)- $(5 \times n)$ surfaces,” *Physical Review B*, vol. 90, p. 165407, Oct 2014.
 - [189] S. G. Kwon and M. H. Kang, “Identification of the Au Coverage and Structure of the Au/Si(111)- (5×2) surface,” *Physical Review Letters*, vol. 113, p. 086101, Aug 2014.
 - [190] T. Shirasawa, W. Voegeli, T. Nojima, Y. Iwasawa, Y. Yamaguchi, and T. Takahashi, “Identification of the Structure Model of the Si(111)- (5×2) -Au surface,” *Physical Review Letters*, vol. 113, p. 165501, Oct 2014.
 - [191] W. H. Choi, P. G. Kang, K. D. Ryang, and H. W. Yeom, “Band-Structure Engineering of Gold Atomic Wires on Silicon by Controlled Doping,” *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 126801, Mar 2008.
 - [192] H. S. Yoon, S. J. Park, J. E. Lee, C. N. Whang, and I.-W. Lyo, “Novel Electronic Structure of Inhomogeneous Quantum Wires on a Si Surface,” *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 096801, Mar 2004.
 - [193] T. Hasegawa and S. Hosoki, “Intrarow diffusion of Au atoms in the Si(111)- (5×2) -Au structure,” *Physical Review B*, vol. 54, pp. 10300–10303, Oct 1996.
 - [194] I. G. Hill and A. B. McLean, “Role of Si adatoms in the Si(111)-Au (5×2) quasi-one-dimensional system,” *Physical Review B*, vol. 55, pp. 15664–15668, Jun 1997.

- [195] R. Plass and L. D. Marks, "Submonolayer Au on Si(111) phase diagram," *Surface Science*, vol. 380, no. 2–3, pp. 497 – 506, 1997.
- [196] K. Wandelt, *Surface and Interface Science, Volumes 1 and 2: Volume 1 - Concepts and Methods; Volume 2 - Properties of Elemental Surfaces*. Surface and Interface Science, Wiley, 2012.
- [197] J. R. Ahn, P. G. Kang, K. D. Ryang, and H. W. Yeom, "Coexistence of Two Different Peierls Distortions within an Atomic Scale Wire: Si(553)-Au," *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 196402, Oct 2005.
- [198] J. N. Crain, A. Kirakosian, K. N. Altmann, C. Bromberger, S. C. Erwin, J. L. McChesney, J.-L. Lin, and F. J. Himpsel, "Fractional Band Filling in an Atomic Chain Structure," *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 176805, May 2003.
- [199] J. N. Crain, M. D. Stiles, J. A. Stroscio, and D. T. Pierce, "Electronic Effects in the Length Distribution of Atom Chains," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 156801, Apr 2006.
- [200] M. Krawiec and M. Jałochowski, "Doping of the step-edge Si chain: Ag on a Si(557)-Au surface," *Physical Review B*, vol. 82, p. 195443, Nov 2010.
- [201] C. Tegenkamp and H. Pfnür, "Switching between one- and two-dimensional conductance: Coupled chains in the monolayer of Pb on Si(557)," *Surface Science*, vol. 601, no. 13, pp. 2641 – 2646, 2007. International Conference on NANO-Structures Self-Assembling International Conference on NANO-Structures Self-Assembling.
- [202] U. Krieg, C. Brand, C. Tegenkamp, and H. Pfnür, "One-dimensional collective excitations in Ag atomic wires grown on Si(557)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 1, p. 014013, 2013.
- [203] S. Ghose, I. Robinson, P. Bennett, and F. Himpsel, "Structure of double row quantum wires in Au/Si(553)," *Surface Science*, vol. 581, no. 2–3, pp. 199 – 206, 2005.
- [204] J. Aulbach, J. Schäfer, S. C. Erwin, S. Meyer, C. Loho, J. Settelein, and R. Claessen, "Evidence for Long-Range Spin Order Instead of a Peierls Transition in Si(553)-Au Chains," *Physical Review Letters*, vol. 111, p. 137203, Sep 2013.
- [205] S. Polei, P. C. Snijders, S. C. Erwin, F. J. Himpsel, K.-H. Meiwes-Broer, and I. Barke, "Structural Transition in Atomic Chains Driven by Transient Doping," *Physical Review Letters*, vol. 111, p. 156801, Oct 2013.
- [206] S. Polei, P. C. Snijders, K.-H. Meiwes-Broer, and I. Barke, "Current-dependent periodicities of Si(553)-Au," *Physical Review B*, vol. 89, p. 205420, May 2014.

- [207] S. Riikonen and D. Sánchez-Portal, “Ab initio study of the double row model of the Si(553)–Au reconstruction,” *Surface Science*, vol. 600, no. 6, pp. 1201 – 1206, 2006.
- [208] M. Krawiec, “Structural model of the Au-induced Si(553) surface: Double Au rows,” *Physical Review B*, vol. 81, p. 115436, Mar 2010.
- [209] J. N. Crain and D. T. Pierce, “End States in One-Dimensional Atom Chains,” *Science*, vol. 307, no. 5710, pp. 703–706, 2005.
- [210] K. Biedermann, S. Regensburger, T. Fauster, F. J. Himpsel, and S. C. Erwin, “Spin-split silicon states at step edges of Si(553)-Au,” *Physical Review B*, vol. 85, p. 245413, Jun 2012.
- [211] W. Schmidt and S. Sanna, “DFT-LDA- und -GGA-Rechnungen für das Krawiec-Modell,” *private Kommunikation*, 2014.
- [212] S. C. Erwin and P. C. Snijders, “Silicon spin chains at finite temperature: Dynamics of Si(553)-Au,” *Physical Review B*, vol. 87, p. 235316, Jun 2013.

Danksagung

Die Realisierung einer solchen Arbeit ist ohne die Zusammenarbeit mit vielen Personen nicht möglich. Deshalb möchte ich hier die Gelegenheit nutzen mich bei den Personen zu bedanken, die mich bei meinen Forschungen sowie bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Prof. Dr. Norbert Esser danke ich für die Aufnahme in seine Gruppe und für die Gelegenheit unter seiner Anleitung sowie Führung diese Arbeit anzufertigen und seinem Interesse am steten Fortgang der Arbeit. Er war stets dazu bereit ergiebige wissenschaftlichen Diskussionen zu führen, seine Erfahrungen zu teilen und neue Anregungen zu geben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Eugen Speiser, für Alles was ich von ihm gelernt habe oder er mich gelehrt hat, seine Unterstützung sowie die Hilfe zum Erstellen dieser Arbeit. Hervorheben möchte ich die stetigen und sehr fruchtbaren Diskussionen zum Interpretieren von Messergebnissen sowie Weiterentwickeln von Experimenten und Versuchsaufbauten. Auch danke ich ihm für das in mich gesetzte Vertrauen experimentelle und technische Lösungen sowie Arbeiten eigenverantwortlich umsetzen zu können.

Großer Dank gilt auch Prof. Dr. Jean Geurts für seine Unterstützung über die Jahre bei der wissenschaftlichen Diskussion sowie der guten Zusammenarbeit mit ihm und seiner Gruppe. Sehr hilfreich waren seine vielen Tipps und Anregung zur Verbesserungen von Präsentationen und Experimenten. Hervorzuheben ist auch seine sofortige Bereitschaft als 2. Gutachter dieser Promotion in Kraft zu treten.

Großer Dank geht an Maciej Neumann mit dem ich mit kleinen Unterbrechungen seit nunmehr 13 Jahren zusammenarbeite. Er hatte immer ein offenes Ohr für mich und war stets mit Rat und Tat zur Stelle, wenn es um die Lösung von großen und kleinen Problemen ging. Dr. Sandhya Chandola danke ich für den stetigen wissenschaftlichen Austausch sowie der stetigen Bereitschaft für Diskussionen. Ich konnte sehr viel von ihrem großen Wissenstand zum Thema Oberflächen, Oberflächenpräparation und Messtechnik profitieren. Ein Dankeschön geht auch an Arne Baumann, der mich in Sachen Labortechnik, Versuchsvorbereitung und Versuchsdurchführung sehr unterstützt hat. Den beiden Doktoranden und Leidensbrüdern im Geiste Sebastian Geisler und Andreas Furchner danke ich für die lehrreichen Diskussionen, auch wenn es dabei nicht immer um Physik ging.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe

Nanostrukturen, die mich bei den täglichen Dingen jeglicher Art sehr unterstützt haben. Ohne sie hätte diese Arbeit kein Abschluss gefunden. Besonderer Dank gilt hier in erster Linie Carsten Roland, der als Techniker alle Probleme mit einer sehr großen Genauigkeit und Ausdauer bewerkstelligt hat, auch wenn die Aufgaben noch so kompliziert und knifflig waren.

Großer Dank geht an alle Projektpartner nach Würzburg, die mich zu jeder Zeit bei meiner Arbeit tatkräftig unterstützt haben, besonders hervorzuheben sind hier Dr. Sebastian Meyer, Dr. Jörg Schäfer, Dr. Utz Bass, Julian Aulbach und Martin Liebhaber. Die Messaufenthalte in Würzburg und der wissenschaftliche Austausch über die Jahre haben großen Anteil an so manch einem Kapitel dieser Arbeit. Auch die Kooperation mit der Universität Paderborn war sehr erfolgreich. Ich bedanke mich für die angefertigten theoretischen Berechnungen für diese Arbeit und die sehr informativen Diskussionen sowie den regen Austausch von Informationen, bei Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt und Dr. Simone Sanna.

Ein Event welches mir immer in Erinnerung bleiben wird, ist die Almexkursion im Jahre 2013 im Zuge der DFG-Forschergruppe. Besonders positiv hervorzuheben ist hier das Miteinander aller Teilnehmer der einzelnen Arbeitsgruppen und der wissenschaftliche Austausch untereinander. Aber auch das Essen, die Unterkunft und die Anbindung an die Außenwelt muss hier erwähnt werden. Wobei die Anbindung an die Außenwelt fast zu einer Vermisstenanzeige meiner Person geführt hätte.

Die große Gemeinschaft und Familie des ISAS in Berlin war für mich ein Segen und hat stets für gute Laune und ein Lächeln gesorgt, egal wie die Voraussetzungen für das Arbeiten oder die Ergebnisse der Arbeit ausfielen. Heike Fischer, Jochen Skole und Reinhard "Table" Tischendorf sind hier besonders hervorzuheben, als die Initiatoren dieser Gemeinschaft. Die wichtigste Etage im ISAS Berlin ist das Kellergeschoss samt der Werkstatt und ihrer Mitarbeiter Annika Michalik, Ralf Herzlieb und Gerhard Hinte, ohne diese Personen wären viele technische Umsetzung nicht möglich gewesen.

Bedanken möchte ich mich auf diesem Wege auch bei Prof. Rüdiger Goldhahn für die Unterstützung bei der Suche und der Findung einer wissenschaftlichen Anstellung mit Gelegenheit zur Promotion. Die mir von ihm vermittelte Arbeitsweise hat mich stets auf dem Weg zur Promotion begleitet.

Meine Familie war mir während der gesamten Promotionszeit ein steter Begleiter, sie haben mich in dieser Zeit stets motiviert durch ihre Unterstützung, punktuelle Ablenkung und das Aufzeigen der wichtigen Dinge im Leben. Meine Mutti und mein Bruder haben das Alles erst ermöglicht. Der größte Dank gilt meiner Freundin Antje Kapust, die mir stetig und immer wieder positive Energie gegeben hat und so mein halbleeres Glas teilweise zum überlaufen brachte. Ihr Verständnis und ihre Rücksichtnahme in den letzten anderthalb Jahren waren beispiellos und gaben mir die Möglichkeit mich voll und ganz auf diese Arbeit zu konzentrieren.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die Dissertation mit dem Titel "Struktura-
rakterisierung Gold-induzierter Germanium- und Siliziumoberflächenrekonstruktionen
mit Raman-Spektroskopie" selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der ange-
gebenen Literatur und Hilfsmittel sowie fremde Hilfe verfasst habe.

Die Anmeldung einer Promotionsabsicht bei einer anderen Hochschule oder Fakultät
wurde nicht beantragt.

Berlin, April 2015

.....

Jochen Räthel