

# Modifikation von Halbleiter– und Isolatoroberflächen durch Adsorbate und Defekte

Vom Fachbereich Physik  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
**Doktor der Naturwissenschaften**  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation

von

**Dipl.–Phys. Winfried Ernst**  
geboren am 6. Januar 1972  
in Aschendorf

2002

Referent: Prof. Dr. H. Pfnür  
Korreferent: Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen  
Tag der Promotion: 16. Dezember 2002

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die kontrollierte Erzeugung und Charakterisierung von Defekten bei der Epitaxie ultradünner, isolierender Filme auf halbleitenden bzw. metallischen Substraten. Der erste Teil widmet sich der Elektronenstrahl-induzierten Generation von unkorrelierten Punktdefekten, sog. Farbzentren. Mittels thermischer Desorption wurde nachgewiesen, dass Chlorfehlstellen auf NaCl(100) für Edelgase und kleine Moleküle bevorzugte Adsorptionsplätze mit einer um bis zu 30 % gegenüber der defektfreien Oberfläche erhöhten Bindungsenergie darstellen. Die Desorptionsenergie ist eine kontinuierliche Funktion der Bedeckung. Simulationen zur Desorptionskinetik, die auf einem Gleichgewichtsmodell basieren, erklären dieses Verhalten.

An der Oberfläche dünner, epitaktisch auf Ag(100) gewachsener MgO-Filme führt der Beschuss mit langsamen Elektronen vorwiegend zur Bildung von Sauerstofffehlstellen. Die Bildungskinetik dieser Oberflächenfarbzentren ist mit Hilfe einer einfachen Ratengleichung zu beschreiben. Die Kinetik der Vernichtung von Farbzentren durch dissoziative Adsorption molekularen Sauerstoffs ermöglicht die Abschätzung einer Obergrenze ihrer Sättigungskonzentration zu 9 %.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit hat die Erzeugung geordneter Defektstrukturen epitaktischer NaCl-Filme auf verschiedenen Ge(100)-Substraten zum Thema. Im Anfangsstadium des zweidimensionalen NaCl-Wachstums auf Ge(100) werden doppellagige Inseln gebildet, die mit der Tunnelmikroskopie atomar aufgelöst werden konnten.

Bei der NaCl-Epitaxie auf Ge(100)-Proben, die in [011]-Richtung fehlorientiert sind, werden elastisch verspannte und regelmäßig vertikal modulierte Inseln gebildet. Ab einer Fehlorientierung von mehr als etwa  $2^\circ$  rastet der NaCl-Film nur auf der Majoritätsdomäne der Ge-Oberfläche ein. Dies hat zur Folge, dass sich zu den Substratterassen parallele Bereiche der Adsicht, die durch elastisch verspannte Abschnitte miteinander verbunden sind, vertikal um die Höhe einer Ge-Doppelstufe unterscheiden, auch wenn die Oberfläche praktisch ausschließlich Einzelstufen aufweist. Eine Erklärung gelingt mit Hilfe eines kontinuumsmechanischen Modells.

Voradsorption einer definierten Konzentration von Natrium modifiziert die Morphologie nachträglich aufgedampfter NaCl-Schichten. Daher erfolgte eine strukturelle Charakterisierung des Systems Na/Ge(100) mit STM und LEED, wobei mehrere Überstrukturen beobachtet wurden: Adsorption bei Raumtemperatur führt bei  $\Theta = \frac{1}{4}$  zu einer metastabilen  $p(4 \times 1)$ - und bei  $\Theta = \frac{1}{2}$  zu einer  $p(2 \times 1)$ -Überstruktur. Tempern der Na-belegten Oberfläche bewirkt das Durchlaufen einer inkommensurablen Phase, die nach weiterem Heizen auf über 600 K in eine kommensurable  $p(3 \times 2)$ -Struktur übergeht ( $\Theta = \frac{1}{6}$ ). Die Bildung dieser Phase bedingt die Umordnung von Substratatomten und führt damit zu einer Verringerung der mittleren Terrassenbreite sowie zur Stabilisierung von Stufenkanten in [011]-Richtung. Mit fortschreitender Verringerung der Na-Konzentration entstehen geordnete Ketten von Adsorbatatomen mit einem bedeckungsabhängigen Abstand von vier, sechs oder acht Gitterkonstanten.

Diese Ketten bedingen die periodische, vertikale Modulation einer nachträglich aufgedampften NaCl-Schicht mit einer  $p(6 \times 1)$ -Einheitszelle. Durch Anpassen numerisch, in kinematischer Näherung bestimmter Reflexintensitäten an LEED-Daten ergibt sich für einen 10 ML dicken Film eine Modulationsamplitude von 0.29 Å.

## Abstract

The aim of the work presented here is the controlled generation and characterisation of defect structures during epitaxy of ultrathin insulating films on semiconducting and metallic substrates. The first part deals with the creation of non-correlated point defects, so called colour centres, induced by electron irradiation. Using thermal desorption methods evidence was found, that chlorine vacancies act as preferred adsorption sites for noble gas atoms and small molecules, at which the binding energy is increased by up to 30 % compared to the defect-free surface. The energy of desorption is a continuous function of coverage. Simulations of the desorption kinetics, based on a model surface in thermal equilibrium, can explain this behaviour.

Low energy electron bombardment of thin MgO films grown epitaxially on Ag(100) results in the formation of oxygen vacancies. The kinetics of colour centre creation can be described using a simple rate equation and the kinetics of their destruction due to dissociative adsorption of molecular oxygen allows one to estimate an upper limit of their maximum concentration of about 9 %.

The topic of the second part is the generation of ordered defect structures of epitaxial NaCl films grown on various Ge(100) substrates. During the initial stage of NaCl growth on Ge(100) islands of double layer height are formed. Using STM atomic resolution on top of these island was achieved.

During growth of NaCl on substrates which are misoriented along the [011] direction elastically strained islands are formed and exhibit a regular vertical modulation. For miscut angles of more than about  $2^\circ$  the NaCl layer is oriented parallel to the substrate terraces only on top of the majority reconstruction domain of the underlying surface. These areas parallel to the substrate terraces are connected by elastically distorted areas and show a difference of height of one Ge double step, even if the surface mainly exhibits steps of single atomic height. This phenomenon can be understood within the framework of a model based on classical elasticity theory.

Preadsorption of a well defined concentration of sodium modifies the morphology of subsequently grown NaCl layers. Therefore the system Na/Ge(100) was characterized using STM and LEED. Adsorption at room temperature results in the formation of a metastable  $p(4 \times 1)$  and a  $p(2 \times 1)$  superstructure for coverages of  $\Theta = \frac{1}{4}$  and  $\Theta = \frac{1}{2}$ , respectively. Annealing of these surfaces leads to an incommensurate  $(3 \times 2)$  phase which transforms into a commensurate  $(3 \times 2)$  structure ( $\Theta = \frac{1}{6}$ ) upon further heating to temperatures above 600 K. The formation of this phase is accompanied by a rearrangement of substrate atoms, which results in a decrease of the average terrace width and the stabilization of step edges along the [011] direction. Upon further reduction of the sodium concentration chains of adsorbate atoms are created, separated by four, six or eight lattice constants depending on coverage.

These chains are responsible for the periodic and vertical modulation of a subsequently grown NaCl film which shows a  $p(6 \times 1)$  unit mesh. The fit of numerically calculated diffraction spot intensities to LEED data leads to an amplitude of this modulation of 0.29 Å for a 10 ML thick layer.

**Schlagworte:**

Halbleiteroberflächen, Isolatorepitaxie, Nanostrukturen

**Keywords:**

Semiconductor Surfaces, Epitaxy of Insulators, Nanostructures



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Messmethoden</b>	<b>5</b>
2.1	Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .	5
2.1.1	Adsorbatsysteme . . . . .	5
2.1.2	Kinetik der Desorption . . . . .	6
2.1.3	Auswertung von Desorptionsspektren . . . . .	8
2.2	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	10
2.2.1	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	13
2.2.2	Analyse des Kristallwachstums mit XPS . . . . .	14
2.2.3	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	16
2.3	Elektronenenergieverlustspektroskopie . . . . .	17
2.4	Beugung niederenergetischer Elektronen . . . . .	18
2.4.1	Regelmäßig gestufte Oberflächen . . . . .	21
2.4.2	Mosaik . . . . .	22
2.5	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	22
2.5.1	Messprinzip des STM . . . . .	23
2.5.2	Betriebsarten . . . . .	23
2.5.3	Theorie des Tunnelprozesses . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Experimenteller Rahmen</b>	<b>27</b>
3.1	Die TDS-Kammer . . . . .	27
3.2	VG ESCALAB 5 . . . . .	28
3.3	Tiefemperatur-STM . . . . .	30
3.4	Die Apparatur LH 3DARES . . . . .	31
<b>I</b>	<b>Untersuchungen zu unkorrelierten Defekten</b>	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>Farbzentren auf NaCl(100)</b>	<b>35</b>
4.1	Einleitung . . . . .	35
4.2	Durchführung der Messungen . . . . .	36
4.3	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	37
4.3.1	LEED-Messungen . . . . .	37
4.3.2	Thermische Desorption . . . . .	38

4.3.3	Diskussion der Desorptionsdaten . . . . .	42
4.4	Thermodynamisches Modell . . . . .	46
4.5	Diskussion . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Defekte am System MgO/Ag(100)</b>	<b>53</b>
5.1	Einleitung . . . . .	53
5.2	Stöchiometrie reaktiv gewachsener MgO-Filme . . . . .	54
5.3	Oberflächenfarbzentren . . . . .	58
5.3.1	Kinetik der Farbzentrenerzeugung . . . . .	59
5.3.2	Farbzentrenvernichtung durch Sauerstoff . . . . .	61
5.3.3	Lebensdauer von F-Zentren . . . . .	63
5.4	Diskussion – Farbzentren . . . . .	65
<b>II</b>	<b>Geordnete Defektstrukturen</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>NaCl-Wachstum auf reinen Ge(100)-Substraten</b>	<b>73</b>
6.1	Einleitung . . . . .	73
6.2	NaCl-Wachstum auf Ge(100) . . . . .	74
6.2.1	Charakterisierung des Substrats . . . . .	74
6.2.2	NaCl/Ge(100) . . . . .	82
6.2.3	Diskussion . . . . .	85
6.3	Wachstum auf gestuften Substraten . . . . .	94
6.3.1	Fehlgeneigte Germanium-Oberflächen . . . . .	94
6.3.2	Morphologie ultradünner NaCl-Filme . . . . .	102
6.3.3	Diskussion . . . . .	110
6.4	Wachstum auf Ge(100)-[001] 5.4° . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Chemisorption von Natrium auf Ge(100)</b>	<b>121</b>
7.1	Einleitung . . . . .	121
7.2	Das System Na/Ge(100) . . . . .	123
7.3	Adsorption bei Raumtemperatur . . . . .	123
7.4	Strukturen nach Tempern . . . . .	130
7.4.1	Inkommensurable Phase . . . . .	130
7.4.2	(3×2)Na/Ge(100) . . . . .	135
7.4.3	Na-Kettenstrukturen . . . . .	141
7.5	Diskussion . . . . .	146
7.6	Einfluss von Natrium auf gestufte Ge-Oberflächen . . . . .	153
7.6.1	Na-induzierte Bildung von Doppelstufen . . . . .	153
7.6.2	Diskussion . . . . .	160
<b>8</b>	<b>Epitaxie auf Na-modifizierten Substraten</b>	<b>163</b>
8.1	Wachstum von NaCl auf (3×2)Na/Ge(100) . . . . .	163
8.1.1	Diskussion . . . . .	166
8.2	Modulierte NaCl-Schichten . . . . .	169
8.3	Diskussion . . . . .	172

<b>9 Abschließende Diskussion und Ausblick</b>	<b>177</b>
9.1 Farbzentren . . . . .	177
9.2 Na/Ge(100) . . . . .	179
9.3 NaCl/Ge(100) . . . . .	180
9.4 NaCl/Na/Ge(100) . . . . .	181
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>183</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ARUPS	<i>Angle Resolved UPS</i>
ASF	<i>Atomic Sensitivity Factor</i>
BZ	Brillouin-Zone
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CMA	<i>Cylindrical Mirror Analyser</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	<i>Density of States</i> , Zustandsdichte
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
$E_F$	Fermi-Energie
ESD	<i>Electron Stimulated Desorption</i>
$E_{\text{Vak}}$	Vakuum-Energie
fcc	<i>face centered cubic</i> , kubisch flächenzentriert
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , Gesamt-Halbwertsbreite
IV	<i>Intensity versus Voltage</i>
$k_B$	Boltzmann-Konstante
LDOS	<i>Local Density of States</i> , lokale Zustandsdichte
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
lHe	<i>Liquid Helium</i> , flüssiges Helium
lN <sub>2</sub>	<i>Liquid Nitrogen</i> , flüssiger Stickstoff
ML	<i>Monolayer</i> , Monolage
QMA	<i>Quadrupole Mass Analyser</i>
$R_P$	Pendry-R-Faktor
SBZ	<i>Surface BZ</i>
SPA-LEED	<i>Spot Profile Analysis LEED</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
STS	<i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>
SXRD	<i>Surface X-ray Diffraction</i>
$\Theta$	Bedeckung
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Erzeugung regelmäßiger Strukturen auf Nanometerskala ist ein zentrales Thema in der modernen Oberflächenphysik. Das Interesse an diesen kleinsten Objekten kondensierter Materie ist dabei nicht nur technologisch motiviert. Auch aus Sicht der Grundlagenforschung stellen sie ein attraktives Gebiet dar, da mit der Verkleinerung von Strukturen bis hinunter auf atomare Skala Quanteneffekte einhergehen, die in makroskopischen Festkörpern nicht zu Tage treten. Diese Effekte sind – betrachtet aus der Perspektive der Halbleitertechnologie – zunächst unerwünscht, da sie die Verkleinerung konventioneller Bauelemente limitieren. Ein gutes Beispiel hierfür stellen Feldeffekttransistoren dar. Um diese verlässlich schalten zu können, darf eine Mindestkapazität zwischen dem leitenden Kanal und der Gate-Elektrode nicht unterschritten werden. Dies wiederum erfordert die Verringerung der Dimensionen des Gate-Oxids, für das zur Zeit noch Siliziumdioxid mit einer Dicke von nur wenigen nm eingesetzt wird. Einer weiteren Verkleinerung dieser Systeme sind natürliche Grenzen gesetzt, da bei Verwendung zu dünner Oxidschichten Leckströme z.B. auf Grund des quantenmechanischen Tunneleffekts die zuverlässige Funktion eines Bauelements verhindern. Eine Vergrößerung der Integrationsdichte erfordert demzufolge das Design neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften, was Naturwissenschaftler und Ingenieure gleichermaßen herausfordert.

Neben den physikalischen Eigenschaften ist eine weitere Strukturverkleinerung auch durch die Grenzen optischer Litografie limitiert, die durch die Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle gesetzt sind. An dieser Stelle könnten alternative Mechanismen der Strukturierung wie z.B. selbstorganisierte Prozesse zum Einsatz kommen, um litografische Schritte bei der Halbleiterprozessierung teilweise zu ersetzen.

Darüber hinaus ist selbstorganisierte Nanostrukturierung auch aus der Perspektive der Grundlagenforschung von großem Interesse. Dabei stehen zwei Gesichtspunkte im Vordergrund: zum einen stellt sich die Frage nach den Mechanismen der durch physikalische Prozesse induzierten Ordnung, da die Natur gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ( $\Delta S \geq 0$ ) generell bestrebt ist, einen Grad maximaler Unordnung zu erreichen. Auf der anderen Seite steht natürlich die physikalische Anwendung von Nanostrukturen im Fokus des Interesses. Beispiele hierfür werden im folgenden erläutert.

Messungen des elektronischen Transports erfolgen häufig bei tiefer Temperatur, um

die thermisch aktivierte Besetzung angeregter elektronischer Zustände zu verhindern. Unter diesen Bedingungen treten bei Halbleiterstrukturen auf Grund der im Vergleich zu Metallen geringen Ladungsträgerkonzentration und der damit verbundenen großen Fermiwellenlänge Finite-Size-Effekte wie z.B. quantisierte Leitfähigkeit bereits bei Strukturgrößen von wenigen 10 nm auf. Sollen dagegen Quanteneffekte an Metallen studiert werden, so müssen die Dimensionen des Systems auf den Bereich weniger nm reduziert werden. Damit Quanteneffekte auch bei höheren Temperaturen noch wahrnehmbar sind, muss der energetische Abstand quantisierter elektronischer Zustände in einem mikroskopischen Festkörper groß gegen  $k_B T$  sein. Dies erfordert die Kontrolle der Strukturen auf atomarer Skala. Aus mehreren Gründen ist dabei die Herstellung regelmäßiger Strukturen erstrebenswert. Eine Vielzahl von Standardmethoden der Oberflächenphysik wie z.B. die Elektronenspektroskopie eignen sich prinzipiell zur Charakterisierung von Nanostrukturen wie beispielsweise Clustern oder Quantendrähten. Sie integrieren jedoch über makroskopische Bereiche einer Probe. Die Aussagekraft solcher Messungen wächst dabei mit der Schärfe der Größenverteilung der untersuchten Objekte an. Um die Wechselwirkung zwischen diesen Festkörpern geringster Größe kontrollieren und studieren zu können, ist darüberhinaus eine scharfe Abstandsverteilung erforderlich. Umgekehrt können durch das Messen der Abstandsverteilung kleiner Objekte Schlüsse bzgl. lokaler Wechselwirkungen gezogen werden.

Diese ehrgeizigen Ziele moderner Festkörper- und Oberflächenphysik bedingen die Herstellung geeigneter strukturierter Template. Um eine evtl. störende Wechselwirkung mit einer leitenden Unterlage gering zu halten, bietet sich die Verwendung isolierender Strukturen an. Da die Oberflächen vieler isolierender Kristalle, meist Ionenkristalle, inert sind, ist ihre Reaktivität durch die Art und die Konzentration von Defekten bestimmt. Aus den zuvor genannten Gründen ist es wünschenswert, solche Kristallfehler kontrolliert und mit regelmäßiger Verteilung zu präparieren. Die selbstorganisierte Erzeugung derartiger Template, die die eben erwähnten Anforderungen bzgl. Periodizität und Kontrolle der Defektkonzentration erfüllen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Bevor ein kurzer Überblick über deren Inhalte gegeben wird, werden bisher untersuchte Mechanismen der Selbstorganisation, die im weiteren Verlauf noch von Interesse sind, anhand von Beispielen aus der aktuellen Literatur kurz vorgestellt.

Die selbstorganisierte Bildung von Strukturen auf der Nanometerskala kann vielfältige Ursachen haben. Beispielsweise kommt es bei der Surfactant-modifizierten Heteroepitaxie von Ge auf Si(111) auf Grund der Gitterfehlpassung beider Materialien zu einer Verspannung der zunächst pseudomorph wachsenden Adsicht. Diese nimmt mit der Schichtdicke zu, was zu dreidimensionalem Wachstum und ab einer kritischen Ge-Bedeckung zur Ausbildung eines regelmäßigen Versetzungsnetzwerks führt [53]. Auch bei der GeSi-Epitaxie auf Si(100) haben sich Teichert et al. diese Verspannung des Kristallgitters zunutze gemacht, um geordnete zweidimensionale Felder von Quantendots zu erzeugen [140, 144].

Darüber hinaus ist ebenso an metallischen Heterostrukturen die Bildung regelmäßiger

Versetzungsnetzwerke mehrfach beobachtet worden (siehe z.B. [13]). Ursache hierfür ist wiederum die Gitterfehlانpassung zwischen dem Substrat und der Adsicht. Die Strukturgröße des Netzwerks, das zum Abbau von Verspannungsenergie aufgebaut wird, verhält sich invers zur Größe dieses Misfits. Sieht man von den physikalischen Grenzen des Kristallwachstums ab, so läßt sich durch die Wahl von Materialien entsprechender Gitterkonstanten die Raumwellenlänge des Übergitters nach Bedarf einstellen.

Obwohl sich natürlich derartig strukturierte Metalloberflächen nicht für elektronische Transportmessungen an Clustern oder Drähten eignen, erlauben sie doch das Studium der Eigenschaften magnetischer Nanostrukturen [14].

Ein anderer Prozess selbstorganisierter Strukturierung bedient sich vicinaler, d.h. regelmäßig gestufter Oberflächen. Atomare Stufenkanten üben einen entscheidenden Einfluss auf das Kristallwachstum aus, da dort die energetischen Verhältnisse nicht zuletzt auf Grund der veränderten Koordination eines Adsorbateilchens anders sind als auf niedrig indizierten Terrassen. Beispielsweise ist es unter geeigneten Bedingungen gelungen, Silberdrähte von wenigen Atomen Breite auf einer fehlgeneigten Pt(111)-Oberfläche zu züchten [39].

Ebenso ist es möglich, die Morphologie vicinaler Halbleiteroberflächen zu manipulieren, z.B. durch Gleichstrom-induzierte Bildung von Stufenbündeln (Step Bunching) [61, 133]. Dies gelingt auch durch Adsorption von Metallen. Beispielsweise führt die Adsorption von Gold auf einer gestuften Si(100)-Oberfläche zu einer Facettierung auf mesoskopischer Skala [55]. Der dabei zugrunde liegende Prozess ist die adsorbatinduzierte Facettierung, die durch die Veränderung der orientierungsabhängigen Oberflächenspannung bedingt ist. Die Größe der dadurch entstehenden Facetten scheint zunächst thermodynamisch nicht begrenzt zu sein. Da ein reales Experiment häufig kinetisch limitiert ist, entstehen meist unregelmäßig verteilte Facetten. Ist ihre Größe dagegen energetisch bestimmt, z.B. durch Oberflächenstress, so kann es zu einer effektiven repulsiven Wechselwirkung zwischen Facetten oder Pyramiden kommen, so dass geordnete Strukturen entstehen.

Die selbstorganisierte Strukturierung von Isolatoroberflächen, d.h. von Ionenkristalloberflächen, wurde in der Vergangenheit weit weniger intensiv untersucht als bei Halbleitern und Metallen. Einige Beispiele werden an dieser Stelle kurz erläutert.

Tegenkamp konnte am Beispiel des Systems NaCl/Ge(100) zeigen, dass die Bildung gestufter Isolatoroberflächen durch Aufdampfen dünner Filme auf ein regelmäßig gestuftes Substrat möglich ist [136, 137].

Eindimensionale Nanostrukturen wurden auch beim Wachstum von Kalziumfluorid auf vicinalen Si(111)-Kristallen beobachtet. Bei ausreichend hoher Substrattemperatur wird im Anfangsstadium des Wachstums die Si-Oberfläche mit  $\text{CaF}_1$  im Step-Flow-Modus benetzt, woran sich das Wachstum dünner Stege aus  $\text{CaF}_2$  an Stufenkanten anschließt, die eine Breite von nur wenigen nm aufweisen [150].

Ein weiteres Beispiel für eine stukturierte Isolatoroberfläche stellt das Wachstum einer dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht durch Oxidation eines NiAl-Legierungskristalls dar [111, 112]. Dabei entsteht ein Übergitter, das durch die Periodizität der metallischen Unterlage bestimmt ist. Ebenso wurde gezeigt, dass beim Aufdampfen von Metallen auf die-

se Oxidoberfläche Nukleation und Clusterbildung bevorzugt an den Punkten dieses Übergitters stattfindet [8].

Dies sind Beispiele für das Beeinflussen von Isolatoroberflächen durch ein Substrat. Auch der umgekehrte Prozess, nämlich die Modifikation des Substrats durch Wachstum einer isolierenden Schicht wurde am System NaCl/Cu(211) demonstriert [37]. Dabei wurde die vollständige und regelmäßige Umstrukturierung des Kupfersubstrats in (111)- und (311)-Facetten beobachtet.

Die vorliegende Arbeit stellt verschiedene Mechanismen vor, die zur Strukturierung dünner isolierender Filme führen. Sie gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 gibt eine kurze Einführung in die Theorie der verwendeten Messmethoden. Physikalische Konzepte zur Erklärung der in den nachfolgenden Kapiteln erläuterten Beobachtungen werden an Ort und Stelle vorgestellt. Es folgt die Erläuterung der verwendeten Apparaturen in Kapitel 3, dem auch Details der Probenpräparation zu entnehmen sind.

Der weitere Verlauf ist in zwei Teile gegliedert, von denen sich der erste mit der Präparation und Charakterisierung von Punktdefekten auf dünnen isolierenden Filmen beschäftigt. Farbzentren in Form von Anionenfehlstellen wurden auf der NaCl(100)-Oberfläche durch Beschuss mit niederenergetischen Elektronen erzeugt und mit Hilfe Thermischer Desorptionsspektroskopie charakterisiert (Kapitel 4). Liegt eine Sättigungskonzentration der reaktiven Farbzentren vor, so beträgt der mittlere Abstand zwischen ihnen 1–2 nm, allerdings ist ihre räumliche Anordnung unkorreliert.

Ebenso verhält es sich mit Farbzentren auf MgO(100), die das Thema von Kapitel 5 sind. Auch an dieser Oberfläche entstehen durch Beschuss mit Elektronen zufällig angeordnete Farbzentren.

Der zweite Teil befasst sich mit der Erzeugung regelmäßiger Strukturen isolierender Filme am Beispiel des Systems NaCl/Ge(100), das eine Gitterfehlpassung von nur 0.4 % bei Raumtemperatur aufweist. Periodische Strukturen können durch die Kontrolle der Interface-Eigenschaften generiert werden. Deshalb wurde neben der Epitaxie auf der nominell glatten Ge(100)-Oberfläche das Anfangsstadium des Wachstum auf regelmäßig gestuften Substraten studiert, bei dem zweidimensionale, regelmäßig elastisch verspannte Inseln entstehen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 6 vorgestellt.

Die Strukturierung dünner isolierender Schichten gelingt auch durch gezielte Modifikation der Substratoberfläche mit Hilfe von Adsorbaten, was am Beispiel von Natrium demonstriert wird. Daher erfolgt eine ausführliche Untersuchung des Chemisorptionsystems Na/Ge(100) in Kapitel 7. Die Analyse der Struktur von Kochsalzfilmen, die auf Na-modifizierten Proben abgeschieden wurden, bildet das letzte experimentelle Kapitel dieser Arbeit.

## Kapitel 2

# Grundlagen der Messmethoden

Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden. Dazu werden zunächst die in Teil 1 dieser Arbeit zur Charakterisierung von Punktdefekten verwendeten Methoden, nämlich die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), die Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) sowie die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), besprochen, woran sich Erläuterungen zu den in Teil 2 zur Bestimmung morphologischer Parameter benutzten Messmethoden, der Beugung langsamer Elektronen (LEED) und der Rastertunnelmikroskopie (STM), anschließen.

### 2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie

Die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), die in der Literatur häufig auch als Temperature Programmed Desorption (TPD) bezeichnet wird, ist die wichtigste Methode zur Bestimmung von Bindungszuständen adsorbierter Teilchen [52]. Daneben ist in einigen Fällen auch die Bestimmung absoluter Teilchenkonzentrationen möglich. Zur Durchführung der Desorptionmessungen wird i.a. eine definierte Dosis des Adsorbats auf eine Oberfläche abgeschieden und anschließend die Temperatur der Probe linear mit der Zeit erhöht. Simultan wird zur Bestimmung der Desorptionsrate die Bedeckung zeitabhängig z.B. durch Messung der Austrittsarbeit oder mit XPS gemessen oder – wie in den meisten Fällen – der Partialdruck des desorbierenden Materials z.B. mit einem Massenspektrometer aufgezeichnet. Unter UHV-Bedingungen und bei ausreichend hoher Pumpleistung ist der mit einem QMA gemessene Ionenstrom in guter Näherung zur Desorptionsrate proportional. Da diese Rate der zeitlichen Änderung der Bedeckung entspricht und die Temperatur linear mit der Zeit ansteigt, ist das Integral der Desorptionskurven, d.h. die Fläche unter ihnen, proportional zur Anfangsbedeckung.

#### 2.1.1 Adsorbatsysteme

Die Adsorptions- und Desorptionskinetik von Atomen und Molekülen ist bestimmt durch das Verhältnis der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat und der lateralen Wechselwirkung der Adteilchen untereinander. Adsorbatsysteme können

nach der Adsorbat–Substrat–Wechselwirkung klassifiziert werden: Im Fall der Physisorption findet man typische Bindungsenergien von einigen hundert meV/Molekül (einige zehn kJ/mol). Davon zu unterscheiden sind Chemisorptionssysteme mit Bindungsenergien von mehr als 1 eV/Molekül (100 kJ/mol). Chemisorption zeichnet sich also durch eine starke Bindung aus, die kovalenter, metallischer oder ionischer Natur sein kann. Dagegen ist im Fall der Physisorption die schwache van der Waals–Bindung dominant, die auf der Wechselwirkung zeitlich fluktuierender Dipolmomente von Atomen und Molekülen beruht. Physisorption beobachtet man – wie auch bei den im Rahmen dieser Arbeit mit TDS untersuchten Systemen – bei der Adsorption von Edelgasen oder inerten Molekülen.

Der attraktive Teil des Paarpotenzials der van der Waals–Wechselwirkung ist für große Abstände  $r$  proportional zu  $r^{-6}$  [126]. Für kleine Abstände dominiert die Pauli–Repulsion. Im Lennard–Jones–Potential wird dieser Beitrag proportional zu  $r^{-12}$  angenommen:

$$V(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (2.1)$$

Die Bindung eines Teilchens an die Oberfläche eines halbinendlichen Kristalls kann durch Integration der Paarwechselwirkung zwischen einem Adsorbatteilchen und allen Atomen des Kristalls berechnet werden. Als Abstandsabhängigkeit ergibt sich für die attraktive Wechselwirkung zwischen Teilchen und Oberfläche für große Abstände  $z$

$$V(z) = -\frac{\text{const.}}{z^3} \quad (2.2)$$

### 2.1.2 Kinetik der Desorption

Die thermische Desorption von Atomen und Molekülen wird häufig durch einen einfachen, phänomenologischen Ansatz, die Polanyi–Wigner–Gleichung, beschrieben [75]:

$$r := -\frac{dN}{dt} = \frac{N^m}{\tau} \quad (2.3)$$

$r$  bezeichnet hierbei die Desorptionsrate,  $N$  die Konzentration der adsorbierten Teilchen und  $m$  die Reaktions– oder Desorptionsordnung. Die mittlere Verweilzeit eines Adteilchens  $\tau$  wird meist in der Frenkel–Arrhenius–Parametrisierung angegeben [75],

$$\tau = \frac{1}{k_0} \cdot e^{\frac{E_{\text{eff}}}{k_B T}} \quad (2.4)$$

wobei  $k_0$  den sogenannten Frequenzfaktor und  $E_{\text{eff}}$  eine Aktivierungsenergie der Desorption darstellt. Der Polanyi–Wigner–Ansatz ist zur Beschreibung der Desorption unter Nichtgleichgewichtsbedingungen nur bedingt brauchbar, da z.B. bei Existenz von Precursor–Zuständen nicht unbedingt die Desorption selbst der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Eine adäquate Beschreibung der Desorptionskinetik erfordert daher i.a. die Betrachtung mehrerer Zeitkonstanten, die den Teilchenaustausch zwischen allen vorkommenden Zuständen beschreiben.  $E_{\text{eff}}$  entspricht deshalb grundsätzlich nicht der Bindungsenergie adsorbierter Teilchen.

Bei einer Messung im Gleichgewicht entfallen diese Probleme. In diesem Fall müssen die chemischen Potentiale von Gasphase und Adsorbat gleich sein, d.h.  $\mu_g = \mu_{ad}$ . Ebenso nehmen die Adsorptions- und Desorptionsrate unter diesen Bedingungen gleiche Werte an. Die Rate der Adsorption ist proportional zur Stoßrate der Gasteilchen mit der Oberfläche, d.h. zur Dichte des Gases  $N_g$  und zur mittleren thermischen Geschwindigkeit  $v_t$ . Der Proportionalitätsfaktor ist der sogenannte Haftfaktor  $s$  und es gilt

$$r_{ad} = s(\Theta, T) \cdot N_g \cdot v_t \quad (2.5)$$

Für die Desorptionsrate kann ein Arrhenius-Verhalten angesetzt werden.

$$r_d = N_{ad} \cdot k_o \cdot e^{-\frac{E_{eff}}{k_B T}} \quad (2.6)$$

Ferner folgt aus der Forderung des Gleichgewichts, dass das Verhältnis der Teilchendichten von Gas- und Adsorbatphase dem Verhältnis der Zustandssummen pro Teilchen und Volumen- bzw. Flächeneinheit entspricht.

$$\frac{N_g}{N_{ad}} = \frac{F_g}{F_{ad}} \cdot e^{-\frac{E_B}{k_B T}} \quad (2.7)$$

Durch den Boltzmannfaktor, der die Bindungsenergie der Adsorbatmoleküle enthält, wird der unterschiedliche Energienullpunkt von Gas- und Adsorbatphase berücksichtigt. Umstellen der Beziehung  $r_{ad} = r_d$  mittels der Gleichungen 2.5 und 2.6 führt zu

$$\frac{N_g}{N_{ad}} = \frac{k_o}{s \cdot v_T} \cdot e^{-\frac{E_{eff}}{k_B T}} \quad (2.8)$$

Enthalten  $s$  und  $k_o$  keine exponentiellen Abhängigkeiten, so ergibt der Koeffizientenvergleich mit Gleichung 2.7

$$\begin{aligned} E_{eff} &= E_B \\ k_o &= s \cdot v_T \cdot \frac{F_g}{F_{ad}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Durch Ersetzen von  $F_g$  durch die einzelnen Zustandssummen der Translation, Rotation und Vibration gelangt man zu folgendem Zusammenhang:

$$\begin{aligned} F_g &= f_{tr}^3 \cdot f_{rot} \cdot f_{vib} \\ v_T \cdot F_g &= \frac{k_B T}{h} \cdot f_{tr}^2 \cdot f_{rot} \cdot f_{vib} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Damit ergibt sich für  $k_o$  das Resultat

$$k_o = s(\Theta, T) \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f_{tr}^2 \cdot f_{rot} \cdot f_{vib}}{F_{ad}} \quad (2.11)$$

Der Haftfaktor  $s$  enthält dabei sämtliche Informationen über die an der Oberfläche stattfindenden mikroskopischen Prozesse.

Dasselbe Ergebnis für den Frequenzfaktor  $k_o$  ergibt sich auch im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes (Transition State Theory) [42].

Unter der Annahme, dass Adsorption und Desorption zwei voneinander unabhängige Kanäle des Teilchenaustausches zwischen Gas und Oberfläche darstellen, können die zuvor dargelegten Zusammenhänge zur Beschreibung der thermischen Desorption verwendet werden, obwohl diese natürlich ein Nichtgleichgewichtsprozess ist.

Findet Desorption aus einem eindimensionalen Potenzial heraus statt, so liegt das Adsorbat in Form eines idealen 2D-Gases vor. In diesem Fall sind die beiden zweidimensionalen Zustandssummen gleich, und man erhält

$$k_0 = s \cdot \frac{k_B T}{h} = s(\Theta, T) \cdot 6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \frac{T}{300 \text{ K}} \quad (2.12)$$

Unter der Annahme  $s=1$  ergibt dies für typische Chemisorptionssysteme einen Wert von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Dieser wird in der Literatur häufig fälschlicherweise als Standardwert angenommen [57], obwohl experimentell bereits deutlich höhere Vorfaktoren bestimmt wurden [102].

### Reaktionsordnung

Die im Polanyi–Wigner–Ansatz auftretende Reaktions- oder Desorptionsordnung  $m$  gibt Auskunft über die Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsrate. Sie erlaubt Rückschlüsse auf die bei der Desorption ablaufenden elementaren Prozesse und Wechselwirkungen. Im Folgenden sollen einige Spezialfälle erläutert werden.

Eine Reaktionsordnung  $m=0$ , d.h. bedeckungsunabhängige Desorption beobachtet man i.a. beim Verdampfen von Multilagen, da in diesem Fall ein großes Teilchenreservoir bei konstant bleibender Oberfläche zur Verfügung steht. Bei einigen Systemen, wie auch im Fall von auf NaCl adsorbierten Edelgasen und kleinen Molekülen, beobachtet man  $m=0$  auch im Submonolagenbereich. Dies ist auf das Gleichgewicht zwischen einer zweidimensionalen Gasphase und einer 2D-kondensierten Phase zurückzuführen [29].

Findet Desorption vom Rand zweidimensionaler Inseln direkt in die Gasphase statt, so ist die Rate proportional zum Umfang der Inseln und daher zur Wurzel aus der Bedeckung, so dass  $m = \frac{1}{2}$  gilt.

Für  $m=1$  hängt die Desorptionsrate linear mit der Bedeckung zusammen. Dieser Fall tritt bei Fehlen lateraler Wechselwirkungen, d.h. im Allgemeinen bei kleiner Teilchenkonzentration auf.

Findet vor der Desorption Rekombination zweier Adsorbatteilchen zu einem Molekül statt, so liegt eine Reaktion zweiter Ordnung vor ( $m=2$ ).

### 2.1.3 Auswertung von Desorptionsspektren

In diesem Abschnitt sollen die Methoden vorgestellt werden, mit deren Hilfe Desorptionsspektren in dieser Arbeit ausgewertet wurden, um die kinetischen Parameter der Desorption als Funktion der Bedeckung zu extrahieren.

### Ordnungsplots

Ordnungsplots dienen der Bestimmung der Reaktionsordnung. Durch Logarithmieren der Polanyi–Wigner–Gleichung ergibt sich

$$\ln(r_x) = m \cdot \ln(\Theta_x) + \ln(k_0) - \frac{E_{eff}}{k_B T_x} \quad (2.13)$$

Für eine konstante Temperatur  $T_x$  bestimmt man für jede Kurve aus einem Satz von Desorptionsspektren ein Wertepaar bestehend aus der Desorptionsrate  $r_x$  und der dazugehörigen Restbedeckung  $\Theta_x$ , die sich durch Integration des jeweiligen Spektrums zwischen  $T_x$  und dem oberen Ende des Spektrums ergibt. Sind Frequenzfaktor und Desorptionsenergie im untersuchten Bedeckungsbereich konstant, dann liegen die ermittelten Punkte bei doppelt–logarithmischer Darstellung auf einer Geraden mit Steigung  $m$ .

### Leading–Edge–Analyse

Die Leading–Edge–Methode zur Auswertung von Desorptionskurven dient der Bestimmung der Desorptionsenergie und des Vorfaktors  $C = \Theta^m k_0$ . Bei Kenntnis der Desorptionsordnung ist auch der Frequenzfaktor der Auswertung zugänglich. Ausgangspunkt ist auch hier die logarithmierte Polanyi–Wigner–Gleichung

$$\ln(r) = \ln(C) - \frac{E_{eff}}{k_B T} \quad (2.14)$$

Da am anfänglichen Teil des Spektrums die Änderungen der Bedeckung nur klein sind, kann der präexponentielle Faktor  $C$  als konstant angesehen werden, so dass das Spektrum hier durch die Funktion  $r = C \cdot e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$  angepasst werden kann (s. Abbildung 2.1 a). Folglich ergibt sich bei Auftragung von  $\ln(r)$  gegen die inverse Temperatur eine Gerade, deren Steigung der Desorptionsenergie entspricht. Der Vorfaktor ergibt sich durch Extrapolation nach  $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ , also aus dem Achsenabschnitt der Geraden. Diese Auswertung sollte nicht für zu kleine Desorptionsraten durchgeführt werden, da man in diesem Fall an die Grenzen der Empfindlichkeit des Instruments stößt und zudem ein Hintergrundsignal eine Fehlerquelle darstellt.

### Isosteren–Analyse

Bei der Isosteren–Analyse wird ein Satz von Desorptionsspektren bei konstanter Bedeckung untersucht. Zu diesem Zweck integriert man jedes Spektrum des gemessenen Datensatzes bei großen Temperaturen beginnend in Richtung kleinerer Temperaturen, bis der Wert dieses Integrals einer festen Restbedeckung entspricht. An diesem Punkt ergibt sich ein Wertepaar von Desorptionsrate und Temperatur. Diese Integration wird nun für alle Desorptionskurven durchgeführt, vorausgesetzt, dass das Spektrum eine Anfangsbedeckung aufweist, die größer ist als die Restbedeckung, bis zu der integriert werden soll. Dies ist schematisch in Abbildung 2.1 b dargestellt. Wenn man für die so erhaltene Punkteschar  $\ln(r)$  gegen  $1/T$  aufträgt, dann ergibt sich wiederum eine Gerade, aus deren Steigung die Desorptionsenergie und aus deren Achsenabschnitt der präexponentielle Faktor  $C$  (und daraus evtl. der Frequenzfaktor

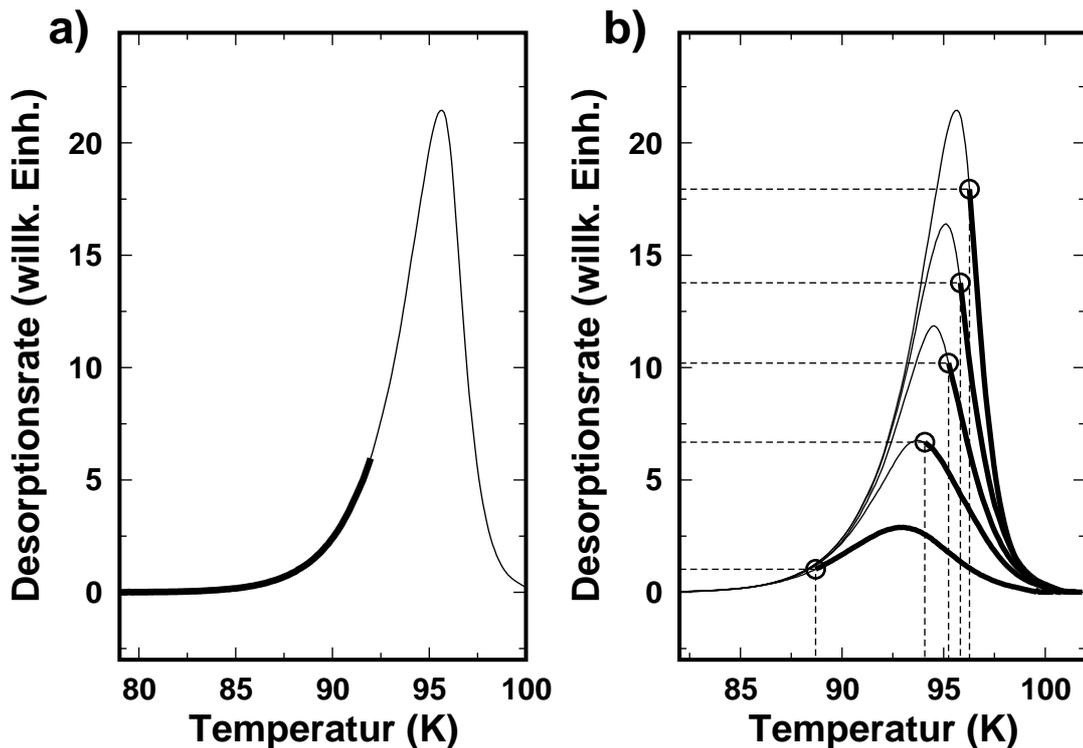


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zur Auswertung von Desorptionskurven: a) Leading-Edge-Methode, b) Isotheren-Analyse.

$k_0$ ) bestimmt werden können. Diese Vorgehensweise kann für weitere Restbedeckungen wiederholt werden, um die Bedeckungsabhängigkeit von Bindungsenergie und Vorfaktor zu bestimmen. Dieses Verfahren erfordert keine Annahmen bzgl. der Bedeckungsabhängigkeit des Vorfaktors, da alle zur Auswertung herangezogenen Punkte für eine feste Restbedeckung ermittelt wurden.

## 2.2 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird Licht definierter Energie in einen Festkörper eingestrahlt und das Energiespektrum der dabei erzeugten Photoelektronen aufgenommen. Zur Untersuchung der Valenzbandstruktur eignet sich die Verwendung von UV-Licht mit einer Energie von wenigen 10 eV. Benutzt man dagegen zur Anregung eine Röntgenlichtquelle (Lichtenergie im keV-Bereich), so ist das Spektrum der kernnahen Rumpfelektronen zugänglich.

In einem einfachen Ein-Teilchen-Bild lässt sich die Emission des im Volumen generierten Photoelektrons in drei Stufen beschreiben [33]: Anregung des Photoelektrons, Diffusion des Elektrons an die Oberfläche und Verlassen des Festkörpers durch Ankoppeln an eine ebene Welle im Vakuum.

### Der Anregungsprozess

Der Anregungsprozess kann in der Ein-Teilchen-Näherung beschrieben werden. Vielteilchenprozesse wie Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- oder Elektron-Plasmon-Wechselwirkungen führen zur Erzeugung von Sekundärelektronen, die man als Untergrundsignal in Photoelektronenspektren findet. Für die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ergibt sich in Dipol-Näherung folgender Hamilton-Operator:

$$H = H_0 + H_1 := \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(\vec{r}) + \frac{e}{m_e}(\vec{A}(\vec{r})\vec{p} + \vec{p}\vec{A}(\vec{r})) \quad (2.15)$$

$\vec{p}$  bezeichnet den Impulsoperator,  $V(\vec{r})$  das periodische Kristallpotenzial und  $\vec{A}(\vec{r})$  das Vektorpotenzial der elektromagnetischen Welle. In der Coulomb-Eichung verschwindet der zweite Summand des Störoperators,  $\vec{p}\vec{A}(\vec{r})$ . Damit erhält man in erster Näherung zeitabhängiger Störungstheorie für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit Fermis Goldene Regel [126]:

$$\Gamma_{fi} \sim | \langle f | H_1 | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.16)$$

$|i\rangle$  und  $|f\rangle$  stellen jeweils den Anfangs- und den Endzustand dar,  $E_i$  und  $E_f$  die entsprechenden Energieniveaus. Das Matricelement beinhaltet die Übergangswahrscheinlichkeit, die  $\delta$ -Funktion gewährleistet Energieerhaltung.

Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  der Photoelektronen hängt von der Anregungsenergie  $h\nu$ , der energetischen Lage des besetzten Zustandes  $E_B$  und von der Austrittsarbeit des Spektrometers ( $\phi_{\text{sp}}$ ) ab. Die Abhängigkeit von  $\phi_{\text{sp}}$  ergibt sich dadurch, dass sich i.a. die Vakuumniveaus von Probe und Spektrometer unterscheiden (siehe Abbildung 2.2). Folglich gilt

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - e\phi_{\text{sp}} \quad (2.17)$$

wobei  $\nu$  die Frequenz des verwendeten Lichts bezeichnet.

### Diffusion des Photoelektrons

Der zweite an der Photoemission beteiligte Prozess ist die Diffusion durch den Festkörper. Die Dämpfung der Elektronenwelle im Festkörper wird durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  erfasst, die sich invers zum Wirkungsquerschnitt inelastischer Streuprozesse verhält. Diese ist als Funktion der kinetischen Energie in Abbildung 2.3 dargestellt und hängt für Metalle nur wenig vom Material ab. Da sich bei organischen und isolierenden Materialien die Mechanismen inelastischer Streuung von denen in Metallen unterscheiden, weicht  $\lambda(E_{\text{kin}})$  für diese Stoffe von der gezeigten Kurve nach oben ab [7, 11, 52]. Bei typischen Energien zwischen 5 und 1000 eV beträgt die freie Weglänge nur wenige Atomlagen, so dass Photoelektronen aus tieferen Schichten kaum zu Emissionslinien, sondern nur in Form von Sekundärelektronen zu einem Untergrundsignal beitragen. Dieses kann durch den sog. Shirley-Untergrund beschrieben werden [12]. Die freie Weglänge  $\lambda$  liegt um einige Größenordnungen unter der Eindringtiefe von Photonen typischer Lichtenergien, so dass die Dämpfung der Lichtintensität beim Eintritt in den Festkörper zur quantitativen Auswertung nicht berücksichtigt werden muss.

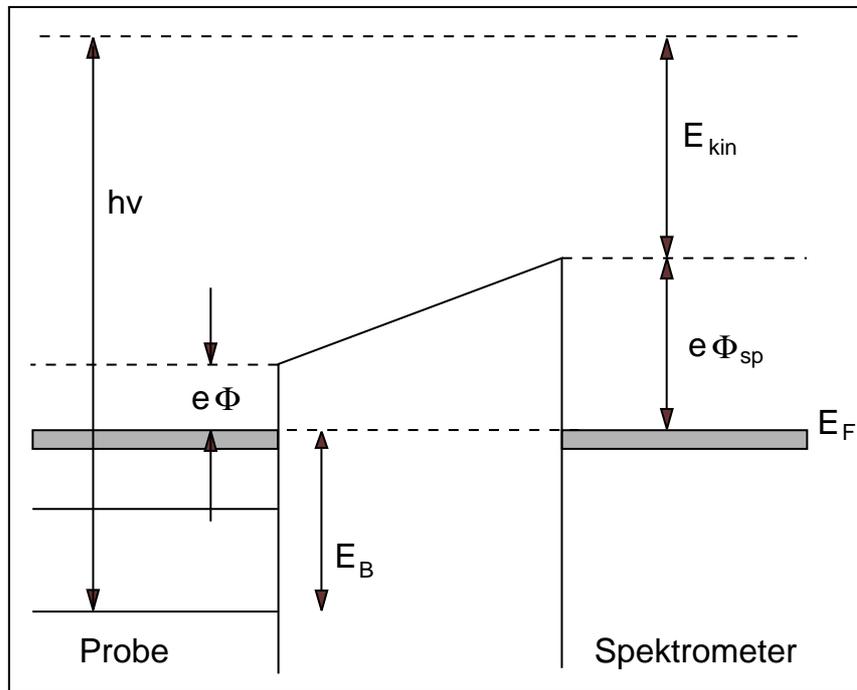


Abbildung 2.2: Energieschema für den Photoemissionsprozess. Zeichnung aus [124].

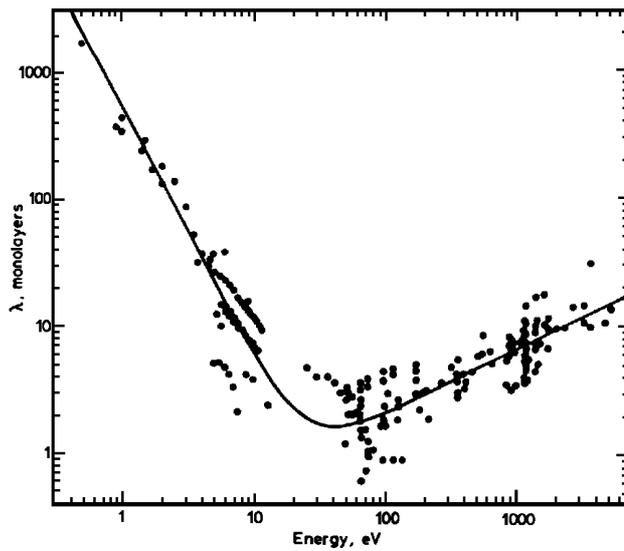


Abbildung 2.3: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Metallen als Funktion ihrer kinetischen Energie [31].

### Ankoppeln ans Vakuum

Um an einen Endzustand im Vakuum ankoppeln zu können, muss ein Photoelektron die Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum überwinden. Auf Grund des Kristallpotenzials erfährt das Elektron dabei eine Impulsänderung, wobei die Komponente parallel zur Oberfläche wegen des geringen Photonenimpulses bis auf einen Vektor des zweidimensionalen reziproken Gitters der Oberfläche erhalten bleibt.

#### 2.2.1 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die Spektroskopie von Röntgen-Photoelektronen (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ermöglicht die chemische Analyse des oberflächennahen Bereiches eines Festkörpers, da die Bindungsenergien der Rumpfelektronen und die kinetischen Energien von Augerelektronen in charakteristischer Weise von der Atomsorte abhängen [12, 152].

Auf Grund der bei XPS verwendeten hohen Anregungsenergien, liegt der Endzustand  $|f\rangle$  i.a. weit über dem Vakuumniveau und kann deshalb als ebene Welle beschrieben werden. Das Photoelektronen-Spektrum enthält damit Informationen über die Anfangszustandsdichte. Diese ist mit der Anregungswahrscheinlichkeit der jeweiligen Zustände gewichtet. Zur Berechnung der energetischen Lage der Anfangszustände, d.h. der Energieeigenwerte  $\epsilon_i$  eines  $N$ -Elektronensystems, das ein Atom darstellt, kann die selbstkonsistente Hartree-Fock-Näherung verwendet werden [126]. Verschiedene Mechanismen können zu Abweichungen gemessener Bindungsenergien von theoretisch bestimmten Werten führen.

#### Anfangszustands-Effekte

Siegbahn et al. entdeckten, dass eine Änderung der elektronischen Umgebung von Atomen energetische Verschiebungen von Photoemissionslinien zur Folge hat [130, 152], was wiederum die Analyse der lokalen Bindungsverhältnisse erlaubt. Kommt es z.B. durch Adsorption zu einem Ladungstransfer, so bedingt dies Coulomb-Wechselwirkungen der am Ladungsaustausch beteiligten Atome. Infolge dessen ändert sich die Abschirmung auch der kernnahen Elektronen. Neben der Änderung der Austrittsarbeit führt dies i.a. zu einer chemischen Verschiebung  $\Delta E_{\text{chem}}$  der Rumpfniveaus aller beteiligten Spezies. Der Elektronen-Transfer zu einem Atom hin bedingt beispielsweise die Verschiebung seiner kernnahen Zustände zu einer geringeren Bindungsenergie.

#### Endzustands-Effekte

Bei der Photoionisation geht das atomare  $N$ -Elektronensystem in ein  $(N-1)$ -Elektronensystem über. Verläuft der Emissionsprozess schnell verglichen mit der Zeitskala der Relaxation des Systems, so spricht man von der *Sudden Approximation*. Ist er dagegen langsam (adiabatischer Fall), so kann das  $(N-1)$ -Elektronensystem in seinen Grundzustand relaxieren. Die dadurch gewonnene Energie  $\Delta E_{\text{Rel,int}}$  kann dem Photoelektron mitgegeben werden, was sich in einer verringerten effektiven Bindungsenergie äußert. Man spricht in diesem Fall von intra-atomarer Relaxation. Ein zweiter Mechanismus des Energieübertrags an ein Photoelektron liegt bei der sog.

extra-atomaren Relaxation vor. Dabei polarisiert das Rumpfloch das umgebende Medium (Dielektrikum) und das Loch wird stärker abgeschirmt. Dies führt zu einem Energieübertrag  $\Delta E_{Rel,ext}$ . Damit erhält man für die dem Experiment zugängliche effektive Bindungsenergie eines Rumpfelektrons

$$E_{B,eff} = -\epsilon_i + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Rel,int} + \Delta E_{Rel,ext} \quad (2.18)$$

### Zwei-Elektronen-Prozesse

Im Photoelektronenspektrum können sog. Shake-up- und Shake-off-Linien auftreten, die sich in Form von Satellitenpeaks mit einer um einige eV geringeren kinetischen Energie neben dem Primärpeak äußern. Sie sind das Resultat eines Zwei-Elektronen-Prozesses, bei dem das primär erzeugte Photoelektron ein zweites, gebundenes Elektron anregt. Mit entsprechend verringerter kinetischer Energie wird das Photoelektron emittiert. Verbleibt das angeregte, zweite Elektron in einem gebundenen Zustand, so kommt es zu diskreten Shake-up-Satelliten. Eine Anregung ins Kontinuum führt dagegen zu breiten Shake-off-Linien.

Für weitere Erläuterungen zur Röntgen-Photoemission sei auf [12] verwiesen.

### 2.2.2 Analyse des Kristallwachstums mit XPS

Die Röntgen-Photoemission eignet sich anhand der Auswertung der integralen Intensitäten von Emissions- oder Auger-Linien zur Analyse des Wachstums eines Materials A auf einem Substrat S. Dabei macht man sich die Tatsache zunutze, dass der Intensitätsbeitrag aus einer bestimmten Tiefe im Kristall durch die darüberliegenden Schichten auf Grund der endlichen freien Weglänge der Photoelektronen verringert wird. Eine geschlossene Lage eines Adsorbats dämpft das Signal der darunterliegenden Schichten bzw. des Substrats um den Faktor

$$\alpha := e^{-\frac{d}{\lambda_{Ad}(E_{kin})}}, \quad (2.19)$$

wobei  $d$  die Dicke einer atomaren Schicht bezeichnet. Die bedeckungsabhängige Entwicklung von Linienintensitäten soll nun für drei verschiedene Wachstumsmodi untersucht werden:

Im Fall des lagenweisen Wachstums (Frank-van der Merwe-Wachstum) ergibt sich für das Signal des Adsorbats

$$\begin{aligned} I_{Ad} &= I_{ML} \left( \left( \sum_{j=0}^{n-1} \alpha^j \right) + (\Theta - n)\alpha^n \right) \\ &= I_{ML} \left( \frac{1 - \alpha^n}{1 - \alpha} + (\Theta - n)\alpha^n \right) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dabei bezeichnet  $I_{ML}$  den ungedämpften Intensitätsbeitrag einer freien Monoschicht. Dieser beinhaltet den Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation, die Lichtintensität sowie die Abhängigkeit von der Messgeometrie. Die Anzahl geschlossener Schichten ist durch  $n$  wiedergegeben,  $\Theta$  steht für die Gesamtbedeckung. Jedesmal bei Erreichen

einer ganzzahligen Bedeckung beobachtet man ein Abknicken des Intensitätsverlaufs (s. Abbildung 2.4), wodurch die Kalibrierung der Bedeckung möglich wird. Dieses Abknicken wird mit sinkender freier Weglänge stärker ausgeprägt. Daher eignen sich Linien hoher kinetischer Energie, d.h. Linien mit großem  $\lambda$ , weniger zur Bedeckungseichung.

Ein zum Adsorbatsignal analoges Verhalten beobachtet man für die Intensität einer Substrat-spezifischen Linie.

$$I_S = I_{S,0} \alpha^n (1 - (\Theta - n)(1 - \alpha)) \quad (2.21)$$

Dabei ist  $I_{S,0}$  die Intensität der Substratemission ohne Dämpfung durch ein Adsorbat. Der andere Extremfall des Kristallwachstums, das sog. statistische Wachstum, tritt auf, wenn die Diffusion adsorbierter Teilchen vernachlässigbar ist. In diesem Fall genügt die sichtbare Fläche der  $h$ -ten Schicht einer Poissonverteilung, wobei  $h=0$  der ersten Adsorbatschicht entspricht.

$$p_h = e^{-\Theta} \frac{\Theta^h}{h!} \quad (2.22)$$

Daraus ergibt für die Linienintensität der Adsorbatschicht

$$\begin{aligned} I_{Ad} &= I_{ML} \sum_{h=1}^{\infty} p_h \sum_{j=0}^{h-1} \alpha^j \\ &= \frac{I_{ML}}{1 - \alpha} \left(1 - e^{-\Theta(1-\alpha)}\right) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Beim statistischen Wachstum ist die Intensität eine überall stetig differenzierbare Funktion der Bedeckung. Die Eichung der Bedeckung ist prinzipiell möglich, setzt aber die Messung der Sättigungsintensität  $I_{Ad,sat} = I_{ML}/(1 - \alpha)$  und die Kenntnis von  $\lambda$  voraus. Entsprechend erhält man für das Substratsignal

$$I_S = I_{S,0} e^{-\Theta(1-\alpha)} \quad (2.24)$$

Eine Zwischenstellung zwischen lagenweisem und statistischem Wachstum tritt auf, wenn eine oder mehrere Lagen des Adsorbats geschlossen aufwachsen und ab einer kritischen Bedeckung statistisches Wachstum einsetzt (Stranski-Krastanov-Modus). Durch Kombination der zuvor erhaltenen Ausdrücke ergibt sich für die Adsicht

$$I_{Ad} = \frac{I_{ML}}{1 - \alpha} \left(1 - \alpha^n e^{-(\Theta-n)(1-\alpha)}\right) \quad (2.25)$$

und für die Substrat-induzierte Intensität

$$I_S = I_{S,0} \alpha^n e^{-(\Theta-n)(1-\alpha)} \quad (2.26)$$

Dabei bezeichnen  $n$  die Anzahl geschlossener Schichten und  $\Theta$  die Gesamtbedeckung. Für  $\Theta < n$  gelten die entsprechenden Gleichungen für Frank-van der Merwe-Wachstum. Alle zuvor besprochenen Ausdrücke sind in Abbildung 2.4 für eine freie Weglänge von  $\lambda = 2$  ML einander gegenübergestellt.

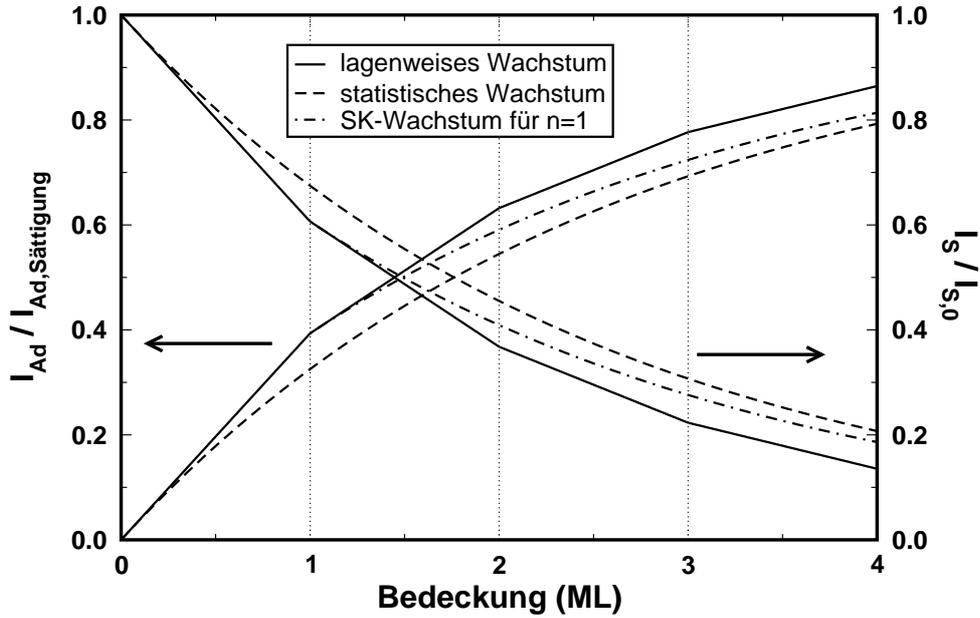


Abbildung 2.4: Normierte integrale Intensitäten von Photoemissions- oder Auger-Linien bei der Heteroepitaxie für verschiedene Wachstumsmodi

Die eben erläuterten Zusammenhänge können ohne Einschränkungen auf die Analyse des Kristallwachstums mit der Augerelektronenspektroskopie übertragen werden. Da die kinetische Energie von Augerelektronen allerdings von der Anregungsenergie unabhängig ist, kann man die Energie einer Emissionslinie nicht beeinflussen, wie es bei XPS durch Variation der Lichtwellenlänge möglich ist. Eine detaillierte Einführung in die Augerelektronenspektroskopie ist in [12] zu finden.

### 2.2.3 Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie

Bei der UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) wird Licht mit typischen Photonenenergien von 10–50 eV verwendet. Dies führt hauptsächlich zur Photoionisation im Valenzbandbereich. Auf Grund der Dispersion der Valenzzustände ist die Summe in Gleichung 2.16 durch ein Integral zu ersetzen. Zudem kann im Gegensatz zu XPS für den Endzustand i.a. keine ebene Welle angenommen werden. Die Einführung der Zustandsdichte  $DOS_f$  führt für die Übergangswahrscheinlichkeit zu folgendem Ausdruck

$$\Gamma_{fi} \sim \int |\langle f | H_1 | i \rangle|^2 DOS_{fi} dE_i \quad (2.27)$$

Für die Zustandsdichte gilt

$$DOS_{fi} \sim \int_S \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}}(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}))|} \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.28)$$

Zu ihrer Berechnung wird im  $k$ -Raum über eine Fläche konstanter Energie  $E_f - E_i = h\nu$  integriert. In erster Näherung ist demnach auch das UV-Photoelektronenspektrum

durch die Anfangszustandsdichte gegeben, die sich aus der Krümmung der Bandstruktur ergibt.

UPS wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Messung der Austrittsarbeit verwendet. Nach Gleichung 2.17 und Abbildung 2.2 gilt für  $\phi > \phi_{sp}$

$$E_{kin,min} = e\phi - e\phi_{sp} \quad (2.29)$$

$$E_{kin,max} = h\nu - e\phi_{sp} \quad (2.30)$$

Für die Differenz aus minimaler und maximaler kinetischer Energie des Spektrums gilt folglich

$$\Delta E = E_{kin,max} - E_{kin,min} = h\nu - e\phi \quad (2.31)$$

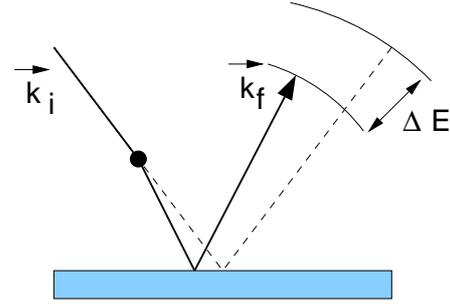
Nach dieser Gleichung ist die Bestimmung der Austrittsarbeit prinzipiell unabhängig von der Photonenenergie möglich, allerdings liegt die Linienbreite des verwendeten Lichts für nichtmonochromatisierte Labor-Röntgenquellen bei ca. 0.8 eV, bei UV-Gasentladungslampen beträgt sie dagegen nur wenige 10 meV. Die Messung der Austrittsarbeit mittels UPS ist also bei Berücksichtigung der Auflösung der verwendeten Spektrometer um etwa eine Größenordnung empfindlicher als im Fall von XPS.

## 2.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die Spektroskopie langsamer, inelastisch gestreuter Elektronen (engl. Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) wird häufig zur Schwingungsspektroskopie adsorbierter Moleküle eingesetzt [58]. Sie kann aber auch – wie im Rahmen dieser Arbeit – als zu XPS und UPS komplementäre Methode eingesetzt werden. Durch Bestrahlung einer Oberfläche mit monoenergetischen Elektronen kommt es neben Anregungen von Adsorbatschwingungen und Oberflächen-Phononen auch zu anderen elementaren Anregungen an der Oberfläche eines Festkörpers, z.B. elektronischen Inter-Band-Übergängen. Durch die Energie-Analyse der gestreuten Elektronen können unbesetzte Zustände und Vielteilchenanregungen wie beispielsweise Plasmonen studiert werden (siehe z.B. [90]).

Bei der inelastischen Streuung von Elektronen an einer Oberfläche sind grundsätzlich zwei Prozesse zu unterscheiden [58]: Die Impactstreuung wird durch zeitliche Fluktuationen des Kristallpotenzials verursacht. Diese Wechselwirkung findet direkt an der Kristalloberfläche statt und führt zu einer breiten Winkelverteilung bei geringer Intensität. Im Gegensatz dazu bedingen zeitliche Änderungen des elektrischen Potenzials an der Oberfläche die Dipolstreuung, die weit oberhalb der Oberfläche stattfindet. Die inelastische Dipolstreuung erfolgt in Vorwärtsrichtung, da sie vor allem auf eine Wechselwirkung mit langwelligen Feldkomponenten zurückzuführen ist. Dabei kommt es zu charakteristischen Energie- und Impulsänderungen  $\Delta E$  bzw.  $\hbar\Delta\vec{k}$  (s. Abbildung 2.5). Da die zur Oberfläche parallele Komponente von  $\Delta\vec{k}$  i.a. klein ist, beschreibt die Winkelverteilung bei Dipolstreuung die Form einer engen Keule um den Spekularstrahl. Die im Experiment meist in einem kleinen Winkelbereich um diesen Spiegelreflex gemessenen Energiespektren inelastisch gestreuter Elektronen sind daher

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung zur Dipolstreuung (Punkt), bei der neben charakteristischen Energieverlusten auch ein geringer Impulsübertrag parallel zur Oberfläche stattfindet. Die gestrichelte Linie entspricht einem elastisch reflektierten Elektron. Zeichnung aus [136].



vor allem auf Dipolstreuung zurückzuführen. Die Reflexion an der Kristalloberfläche ist dagegen einem elastischen Impact-Streuereignis zuzuordnen.

Ein einfaches Modell zur Erklärung der Dipolstreuung beruht auf dem Bildladungsmodell. Nähert sich ein Elektron einem dielektrischen Medium mit einer realen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$ , wird eine Bildladung des entgegengesetzten Vorzeichens induziert. Das resultierende elektrische Feld wechselwirkt mit fluktuierenden Dipolen auf der Oberfläche. Für das Feld eines Dipols  $\vec{p}$  am Ort  $\vec{r}_0$  der Oberfläche ergibt sich damit am Ort  $\vec{r}$  im Vakuum

$$\phi(\vec{r}) = \frac{2\epsilon_r}{1 + \epsilon_r} \cdot \frac{\vec{p}_\perp \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|^3} + \frac{2}{1 + \epsilon_r} \cdot \frac{\vec{p}_\parallel \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|^3} \quad (2.32)$$

Der Beitrag der zur Oberfläche parallelen Komponente des Dipolmoments kann vernachlässigt werden, wenn  $\epsilon_r \gg 1$  gilt. Deshalb bedeutet die Dipolwahlregel, dass für Metalloberflächen nur Oszillationen von Dipolmomenten mit einer Komponente senkrecht zur Oberfläche angeregt werden können. Für Nichtmetalle sind die Anteile der parallelen und senkrechten Komponente entsprechend Gleichung 2.32 gewichtet. Eine ausführliche Einführung in die Energieverlustspektroskopie ist in [58] gegeben.

## 2.4 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung langsamer Elektronen (engl. Low Energy Electron Diffraction, LEED) ist eine Standardmethode zur morphologischen Charakterisierung von Oberflächen auf einer maximalen Längenskala, die durch die Transferweite des Instruments, typischerweise 200 – 1500 Å, bestimmt ist. Dazu eignen sich besonders Elektronen im Energiebereich zwischen 20 und 300 eV, da in diesem Fall eine hohe Oberflächensensitivität vorliegt und sich die de Broglie-Wellenlänge im Å-Bereich befindet. LEED ist vor allem empfindlich auf periodisch angeordnete Zellen von streuenden Atomen. Die Analyse der rückgestreuten Intensitäten erlaubt die Bestimmung der Geometrie dieser Einheitszelle [149]. Dabei darf – im Gegensatz zur Oberflächen-Röntgenbeugung – auf Grund des hohen Streuquerschnitts der Elektronen Vielfachstreuung nicht vernachlässigt werden. Deshalb erfordert die Bestimmung der lokalen Geometrie eine rechenintensive, voll-dynamische IV-Strukturanalyse (Intensity versus Voltage), bei der eine Strukturgeometrie angenommen wird und IV-Spektren mehrerer Reflexe berechnet werden. Anschließend wird die gerechnete mit der gemessenen IV-Charakteristik verglichen und die angenommene Geometrie modifiziert. Diese

Prozedur wird solange wiederholt, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht ist. In dieser Arbeit wurden zwar energieabhängige LEED-Messungen, allerdings keine Struktur-Analysen durchgeführt. Stattdessen wurden IV-Spektren als Fingerabdruck einer Oberfläche herangezogen, um Strukturen, die ähnliche Reflexpositionen zeigen, jedoch unter unterschiedlichen Bedingungen präpariert wurden, miteinander zu vergleichen. Der Schwerpunkt der LEED-Untersuchungen lag auf der Analyse von Reflex-Positionen und -Profilen. Dabei reicht es meist aus, sich der kinematischen Streutheorie zu bedienen, die nur elastische Einfachstreuung berücksichtigt.

Ein unter senkrechtem Einfall auf eine Oberfläche treffender Elektronenstrahl kann als ebene Welle  $\psi_i \sim e^{i\vec{k}_i \vec{r}}$  angenommen werden. Dabei bezeichnet  $\vec{k}_i$  den Wellenvektor des Elektrons, der über  $E = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_i|^2}{2m_e}$  mit dessen Energie verknüpft ist. Im Rahmen der Fraunhofer-Näherung gilt für die am beliebig auf der Oberfläche festgelegten Ursprung  $\vec{r}_0 = 0$  gestreute und bei  $\vec{r}$  detektierte Welle  $\psi_0 = f_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) e^{i\vec{k}_f \vec{r}}$  mit  $\vec{k}_f$  als Wellenvektor der gestreuten Welle und  $f_0$  als Streuamplitude. Da nur elastische Streuung in Betracht gezogen wird, gilt  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ , so dass sich die am Ort  $\vec{r}_n$  gestreute Welle von  $\psi_0$  nur um eine Phasendifferenz unterscheidet, die vom Streuvektor  $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  abhängt.

$$\psi_n = \psi_0 e^{i\vec{K} \vec{r}_n} \quad (2.33)$$

Befindet sich mehr als ein Atom in der Einheitszelle (EZ) der Oberfläche am Ort  $\vec{r}_n$ , so muss die Streuamplitude aller Atome mit Ort  $\vec{\rho}_\nu$  relativ zu einem festem Punkt innerhalb der Einheitsmasche aufsummiert werden

$$\begin{aligned} \Psi_n(\vec{k}_i, \vec{K}) &= \sum_{\nu \in EZ} f_\nu(\vec{k}_i, \vec{K}) e^{i\vec{K} \vec{\rho}_\nu} e^{i\vec{K} \vec{r}_n} \\ &= \xi(\vec{k}_i, \vec{K}) e^{i\vec{K} \vec{r}_n} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Die dem Experiment zugängliche Intensität berechnet sich durch Summation über alle Elementarzellen des betrachteten Gitters. Sie läßt sich separieren in einen Formfaktor F und den Gitterfaktor G:

$$\begin{aligned} I(\vec{k}_i, \vec{K}) &= \left| \sum_{n \in \text{Gitter}} \Psi_n(\vec{k}_i, \vec{K}) \right|^2 \\ &= \xi \xi^* \cdot \sum_{n, m \in \text{Gitter}} e^{i\vec{K}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \\ &=: F(\vec{K}_i, \vec{k}) \cdot G(\vec{K}) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Der Formfaktor enthält sämtliche Informationen über dynamische Effekte und hängt deshalb stark von der Elektronenenergie ab, allerdings nur schwach von der zur Oberfläche parallelen Komponente von  $\vec{K}$ , so dass die Reflexprofile in guter Näherung nur durch den Gitterfaktor bestimmt sind [52].

Im einfachsten Fall einer idealen Oberfläche können die Orte aller Einheitszellen linear aus den Basisvektoren des Oberflächengitters,  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ , kombiniert werden. Nimmt

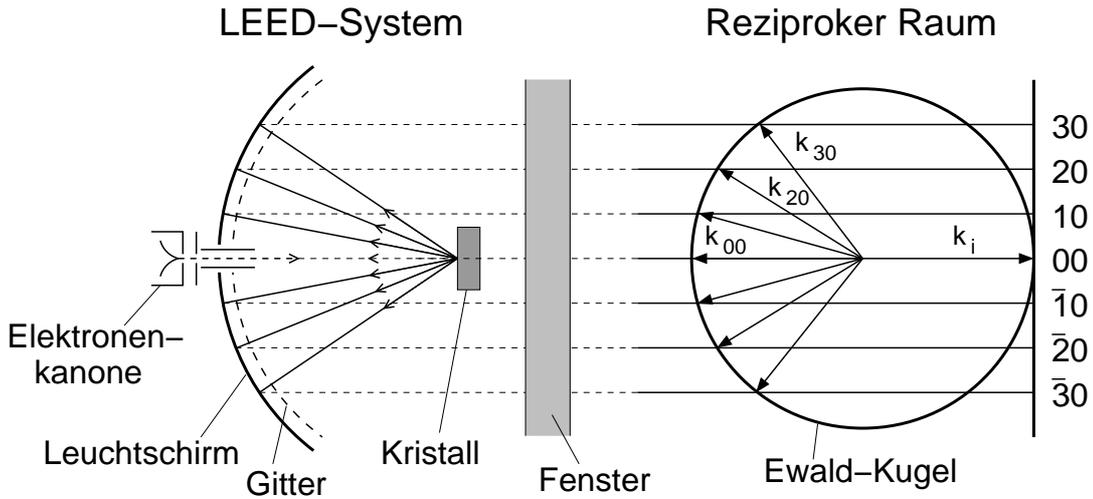


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung zur Beziehung zwischen einem LEED-Bild und dem  $k$ -Raum. Das Beugungsbild entspricht einem Schnitt entlang einer Kugelfläche durch den reziproken Raum.

man  $N_1$  bzw.  $N_2$  Streuer in den Richtungen der Basisvektoren an, so ergibt sich für den Gitterfaktor

$$G = \left| \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i\vec{K}(n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2)} \right|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{N_1\vec{K}\vec{a}_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\vec{K}\vec{a}_1}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{N_2\vec{K}\vec{a}_2}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\vec{K}\vec{a}_2}{2}\right)} \quad (2.36)$$

Maxima des Gitterfaktors und damit Beugungsreflexe treten bei den Nullstellen des Nenners auf, was zu den von der Röntgenbeugung bekannten Laue-Bedingungen führt,

$$\vec{K}\vec{a}_1 = 2\pi h_1, \quad \vec{K}\vec{a}_2 = 2\pi h_2 \quad (2.37)$$

wobei  $h_1$  und  $h_2$  ganze Zahlen sind. Entsprechend der Beugungstheorie des Volumengitters [66] lässt sich auch für eine Oberfläche ein reziprokes Gitter konstruieren, für dessen Basisvektoren  $\vec{a}_i^*$  die Relation  $\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$  erfüllt sein muss. Da für eine ideale Oberfläche der Gitterfaktor unabhängig von der Komponente des Streuvektors senkrecht zur Oberfläche ist, stellt das reziproke Gitter der Oberfläche im dreidimensionalen Streuvektorraum Stangen durch die Braggpunkte des Volumengitters dar. Die Reflexpositionen werden mit Hilfe der Ewald-Konstruktion bestimmt, die schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Das auf dem Leuchtschirm des dort gezeigten Instruments zu beobachtende Muster entspricht einem Querschnitt durch den reziproken Raum. Da sich die Verzerrungen durch die Krümmung der Ewald-Kugel und die des Leuchtschirms kompensieren, gibt das LEED-Bild die Periodizität im  $k$ -Raum unverzerrt wieder.

Abweichungen von der idealen Oberfläche führen zu einer messbaren Intensität an Punkten im  $k$ -Raum jenseits der idealen Reflexpositionen. Solche Fehler können Punktdefekte, nicht oder nur schwach korrelierte Stufenkanten, Mosaik oder Facetten

sein. Auch unregelmäßig angeordnete Antiphasen-Domänen führen zu Reflexverbreiterungen. Zwei der in dieser Arbeit untersuchten Defekte sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

### 2.4.1 Regelmäßig gestufte Oberflächen

Zur Bestimmung des Gitterfaktors einer regelmäßig gestuften Oberfläche wird an dieser Stelle von einer eindimensionalen, regelmäßig gestuften Oberfläche mit einer Terrassenbreite von  $L$  Atomen ausgegangen. Dabei wird vereinfachend für Terrassen- und Stufenkantenatome dieselbe Streuamplitude angenommen. Für die Amplitude der gestreuten Welle gilt

$$A(K_{\parallel}, K_{\perp}) \propto \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{L-1} e^{i(K_{\parallel}a(nL+m)+K_{\perp}dn)} \quad (2.38)$$

Es wird über  $N$  Terrassen summiert, die aus  $L$  Atomen im Abstand  $a$  zusammengesetzt und durch Stufen der Höhe  $d$  voneinander getrennt sind.  $K_{\parallel}$  und  $K_{\perp}$  bezeichnen jeweils die parallele und die senkrechte Komponente des Streuvektors. Für den Gitterfaktor ergibt sich demzufolge

$$\begin{aligned} G(K_{\parallel}, K_{\perp}) &= |A(K_{\parallel}, K_{\perp})|^2 = \sum_{n_1, n_2=0}^{N-1} \sum_{m_1, m_2=0}^{L-1} e^{i(K_{\parallel}a((n_1-n_2)L+m_1-m_2)+K_{\perp}d(n_1-n_2))} \\ &= \frac{\sin^2\left(\frac{LK_{\parallel}a}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{K_{\parallel}a}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{N(LK_{\parallel}a+K_{\perp}d)}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{LK_{\parallel}a+K_{\perp}d}{2}\right)} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Beim Vergleich dieses Ausdrucks mit Gleichung 2.36 stellt man fest, dass sich der Gitterfaktor einer regelmäßig gestuften Oberfläche multiplikativ aus dem Gitterfaktor einer einzelnen Terasse aus  $N$  Atomen und dem des Stufenkanten-Übergitters zusammensetzt mit der Folge, dass die Reflexe energieabhängig aufspalten, wie es schematisch in Abbildung 2.7 a dargestellt ist. Das Reflexprofil ist nicht mehr unabhängig von  $K_{\perp}$ , sondern ist eine Funktion der Streuphase  $S$ . Für den (00)-Reflex gilt  $S_{00} = \frac{K_{\perp}d}{2\pi}$ . Bei ganzzahligen Werten von  $S$  (In-Phase-Bedingung) interferieren die Streubeiträge zu einem Reflex von benachbarten und durch eine monoatomare Stufe getrennten Terrassen konstruktiv, bei halbzahligen Werten (Gegenphase-Bedingung) destruktiv. Für alle Reflexe liegt an den Braggpunkten, also den Punkten des reziproken Volumengitters eine In-Phase-Bedingung vor.

Bei Abweichungen von der unendlich scharfen Terrassenbreitenverteilung bleiben die Reflexpositionen unverändert, die Reflexbreiten in der Richtung senkrecht zu den Stufenkanten sind dann allerdings eine Funktion der Streuphase, aus deren Analyse sich die Varianz, also die Unschärfe der Terrassenbreitenverteilung ergibt [136, 139]. Im Extremfall unkorrelierter Stufen, der sich in einer geometrischen Verteilungsfunktion für die Terrassenbreite äußert, sind die Beugungsreflexe nicht mehr aufgespalten, sondern nur noch asymmetrisch verbreitert.

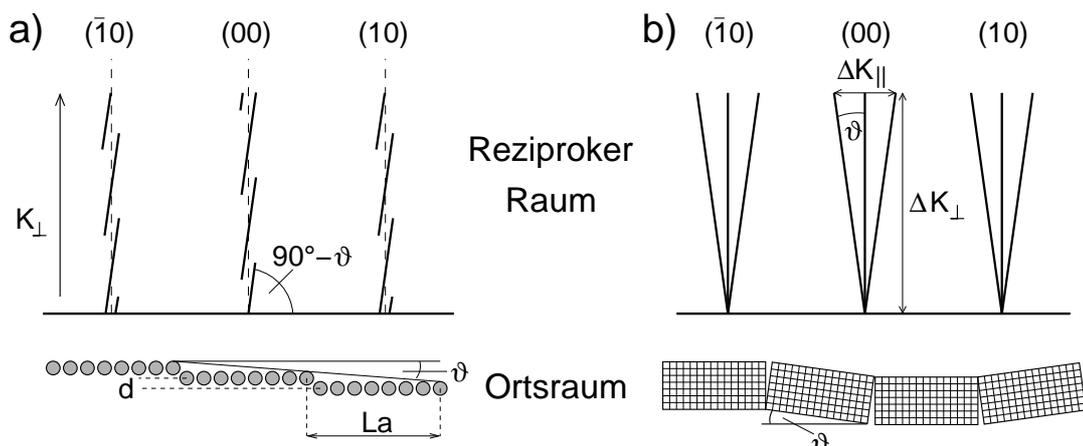


Abbildung 2.7: Zusammenhang zwischen Ortsraum und k-Raum a) für eine regelmäßig gestufte Oberfläche und b) beim Auftreten von Kippmosaik.

### 2.4.2 Mosaik

Bei einigen heteroepitaktischen Systemen kommt es zur Bildung von Kippmosaik [128, 159]. Dabei handelt es sich um kleine Kristallite, die um meist kleine Winkel gegen die mittlere Orientierung der Oberfläche verkippt sind (siehe Abbildung 2.7 b). Dies führt zu einer Reflexverbreiterung, die monoton mit der Streuphase ansteigt. Treten nur diskrete Kippwinkel auf oder liegt zumindest eine scharfe Verteilung vor, so spalten die LEED-Spots als Funktion der Streuphase auf. Aus dem Abstand der Reflexaufspaltung kann der mittlere Winkel der Neigung bestimmt werden:

$$\tan(\vartheta) = \frac{\Delta K_{\parallel}}{2\Delta K_{\perp}} \quad (2.40)$$

Für die Messung des Kippwinkels eignen sich vor allem die In-Phase-Streubedingungen, da in diesem Fall keine Verbreiterung des Reflexprofils durch Stufen auftritt.

Das im Rahmen dieser Arbeit beobachtete elastische Überwachsen von Stufenkanten eines Substrats durch eine dünne Adschicht führt zu Bereichen auf der Oberfläche, die gegen die mittlere Orientierung der Unterlage geneigt sind. Auch für diese gilt obige Gleichung zur Bestimmung des Kippwinkels.

## 2.5 Rastertunnelmikroskopie

Vor der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (engl. Scanning Tunneling Microscope, STM) durch Binnig und Rohrer [9, 10] war die Oberflächenanalytik auf atomarer Skala fast ausschließlich auf Beugungsmethoden, d.h. auf Elektronen- und Röntgenbeugung sowie Atom- und Ionenstreuung, angewiesen. Da diese Methoden jedoch i.a. über makroskopische Bereiche einer Oberfläche integrieren, ist es ohne Modellannahmen nicht möglich, Informationen über die lokale Anordnung nicht periodisch

angeordneter Strukturen aus einem Beugungsexperiment zu extrahieren. Zudem ist die Transformation vom reziproken in den Ortsraum nicht eindeutig.

Zwar war es vor der Entwicklung des STM gelungen, die atomare Struktur eines Festkörpers bzw. einer Oberfläche z.B. mit der Feldionenmikroskopie (FIM) oder Elektronenmikroskopie (REM, TEM) abzubilden, allerdings ist bei diesen Methoden die Probenpräparation aufwendig und in einigen Fällen (TEM) auch destruktiv. Das STM ermöglicht dagegen eine hohe Auflösung bei gleichzeitig nichtdestruktiver Probenpräparation unter verschiedensten Bedingungen. Da es sich bei der Tunnelmikroskopie um eine rasternde Methode handelt, ist sie prinzipiell langsam und weniger zum zeitaufgelösten Studium kinetischer Prozesse geeignet als moderne Arten der Elektronenmikroskopie wie z.B. LEEM.

### 2.5.1 Messprinzip des STM

Ein STM besteht neben der Probenhalterung und der Schwingungsdämpfung aus einer leitfähigen Spitze, die mechanisch mit einem oder mehreren piezoelektrischen Kristallen verbunden ist. Diese ermöglichen die Positionierung der Spitze mit einer Präzision im sub-Å-Bereich. Zur Messung muss die Spitze bis auf einen Abstand von ca. 0.1–5 nm an die Probe angenähert werden. Liegt zwischen ihr und der ebenfalls leitfähigen Probe eine Potenzialdifferenz an, so kommt es auf Grund der dünnen Energiebarriere, die das Vakuum darstellt, zu einem effektiven Tunnelstrom von typisch 10 pA bis 10 nA, der exponentiell mit dem Abstand zwischen Probe und Spitze, d.h. mit der Breite der Tunnelbarriere, zusammenhängt, wie es nach der Theorie des Tunneleffektes zu erwarten ist [126].

### 2.5.2 Betriebsarten

Zur Messung der Topografie einer Oberfläche kann das Tunnelmikroskop in zwei verschiedenen Betriebsmodi benutzt werden: im sog. *constant current mode* wird beim Rastern über die Oberfläche der Abstand zwischen Probe und Spitze so geregelt, dass der Tunnelstrom konstant auf einem definierten Wert bleibt. Die mit der vertikalen Position der Spitze verknüpfte Piezospaltung wird dabei gemessen und repräsentiert in erster Näherung die Topografie der Oberfläche.

Das zweite Verfahren ist der sog. *constant height mode*. Dabei wird nach dem Annähern der Spitze die Tunnelstromregelung ausgeschaltet. Beim Abrastern der Oberfläche wird der Tunnelstrom als Funktion der lateralen Spitzenposition erfasst. Auf Grund fehlender Regelung ist dieser Modus schnell verglichen mit dem *constant current mode*, verlangt aber extrem glatte Oberflächen sowie eine geringe thermische Drift, da ansonsten eine große Wahrscheinlichkeit für einen mechanischen Kontakt zwischen Probe und Spitze besteht, was i.a. zur Zerstörung der Spitze führt.

Da bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen keine extremen Anforderungen an die Messgeschwindigkeit gestellt waren und die verwendeten Proben meist nicht ideal glatt waren, wurden alle Bilder im *constant current mode* aufgenommen.

Zwei weitere Betriebsarten zur Messung der lokalen Austrittsarbeit und der lokalen Zustandsdichte werden im Folgenden erläutert.

### 2.5.3 Theorie des Tunnelprozesses

Trifft ein klassisches Teilchen der Energie  $E$  auf eine Potenzialbarriere der Höhe  $V(z) > E$ , so wird es mit der Wahrscheinlichkeit eins reflektiert. Reduziert man die Dimension des Problems auf die atomare Skala, so ist das Teilchen quantenmechanisch mit Hilfe der Schrödingergleichung zu beschreiben, und man findet eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im klassisch verbotenen Gebiet. Im Bereich  $E > V(z)$  ist die Lösung eine ebene Welle  $\psi(z) = \psi(0)e^{\pm ikz}$  mit dem Wellenvektor  $k = \hbar^{-1}\sqrt{2m(E - V)}$ . Für  $V(z) > E$  löst die Exponentialfunktion  $\psi(z) = \psi(0)e^{\mp \kappa z}$  mit der Zerfallskonstanten  $\kappa = \hbar^{-1}\sqrt{2m(V - E)}$  die Schrödingergleichung.

Diese Ergebnisse kann man auf den Tunnelübergang zwischen zwei Metallelektroden, die durch ein Vakuum voneinander getrennt sind, übertragen. Für beide wird dabei vereinfachend dieselbe Austrittsarbeit  $\phi$  angenommen. Infolge thermischer Aktivierung kann ein Ladungsaustausch zwischen beiden Elektroden stattfinden. Bei verschwindender Potenzialdifferenz zwischen ihnen fließt jedoch kein Netto-Strom. Legt man dagegen bei geerdeter Spitze ein negatives Potenzial an die Probe an, so können auch bei  $T=0$  Elektronen aus besetzten Zuständen  $\psi_n$  der Probe im Energiebereich  $E_F < E_n < E_F - eU$  in unbesetzte Zustände der Spitze tunneln. Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $w$  eines Elektrons der Probe im Zustand  $\psi_n$  auf der Oberfläche der Spitze gilt

$$w \sim |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa s} \quad (2.41)$$

Dabei wird die Breite der Barriere durch  $s$  erfasst. Der Tunnelstrom ergibt sich durch Summation über alle  $\psi_n$ , aus denen heraus getunnelt werden kann:

$$I \sim \sum_{E_n=E_F}^{E_F-eU} |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa s} \quad (2.42)$$

Die lokale Zustandsdichte der Probe ist für einen hinreichend kleinen Energiebereich  $\epsilon$  wie folgt definiert:

$$\rho_P(z, E) = \frac{1}{\epsilon} \sum_{E_n=E-\epsilon}^{E_n=E} |\psi_n(z)|^2 \quad (2.43)$$

Bei metallischen Proben wird typischerweise mit kleinen Probenspannungen getunnelt, so dass  $|eU| \ll \phi$  und folglich

$$\kappa = \hbar^{-1}\sqrt{2m\phi} \quad (2.44)$$

gilt. Gleichung 2.44 zeigt, dass die Messung von  $\kappa$  die Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit ermöglicht. Aus der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms lässt sich  $\kappa$  bestimmen. Für hinreichend kleine Tunnelspannungen kann zwischen  $E$  und  $E-eU$  die lokale Zustandsdichte der Probe als nahezu konstant angenommen werden. In diesem

Regime kann dieselbe Näherung für die Zustandsdichte der Spitze gemacht werden. Damit folgt für den Tunnelstrom

$$I \propto \rho_P(0, E_F) e^{-2\kappa s} = \rho_P(s, E_F) \quad (2.45)$$

Folglich bewegt sich die Tunnelspitze beim Rastern im constant current mode auf einer Fläche konstanter lokaler Zustandsdichte (engl. Local Density of States, LDOS) nahe der Fermienergie. Berechnet man  $\kappa$  für typische Austrittsarbeiten von Metallen, so zeigt sich, dass eine Abstandsänderung von nur 1 Å den Tunnelstrom um eine Größenordnung ändert. Dies ist der Grund für die hohe Auflösung eines Tunnelmikroskops.

Das zuvor diskutierte Modell beschreibt den 1D-Tunnelprozess und geht von zahlreichen Näherungen aus. Ein komplexeres Modell zum elastischen Tunnelprozess geht von Fermis Goldener Regel aus. Eine Beschreibung des Übergangsmatrixelementes  $M$  für den Tunnelprozess zwischen zwei Elektroden unter der Annahme einer schwachen Kopplung beider elektronischer Systeme geht auf Bardeen zurück [6]:

$$M = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_S d\vec{S} (\psi^* \vec{\nabla} \chi - \chi^* \vec{\nabla} \psi) \quad (2.46)$$

Dabei wird über die Trennfläche beider Elektroden integriert.  $\psi$  und  $\chi$  repräsentieren die elektronischen Zustände der Elektroden mit den jeweiligen Energieeigenwerten  $E_\psi$  und  $E_\chi$ . Für die Übergangsrate erhält man

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_\psi - E_\chi) \quad (2.47)$$

Überträgt man dies auf den Tunnelprozess zwischen einer Spitze und einer Probe, so ergibt sich der Strom durch Intergration aller am Tunneltransport beteiligten Niveaus gewichtet mit den Zustandsdichten von Spitze ( $\rho_S$ ) und Probe ( $\rho_P$ ) und den jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeiten, die durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion gegeben sind [143]. Schematisch ist das Energiediagramm des Tunnelprozesses zwischen zwei Metallen in Abbildung 2.8 dargestellt.

Für hinreichend kleine Temperaturen kann die Fermi-Dirac-Funktion durch eine Stufenfunktion approximiert werden und der Tunnelstrom vereinfacht sich zu

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{-eU} d\epsilon \rho_P(E_F + eU + \epsilon) \rho_S(E_F + \epsilon) |M|^2 \quad (2.48)$$

Geht man näherungsweise davon aus, dass die Zustandsdichte der Spitze konstant und auch  $M$  nicht energieabhängig ist, so erhält man durch Differenzieren von Gleichung 2.48 folgenden Ausdruck

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_P(E_F + eU) \quad (2.49)$$

Durch Messung der IV-Charakteristik des Tunnelübergangs sind demzufolge Aussagen über die lokale Zustandsdichte möglich.

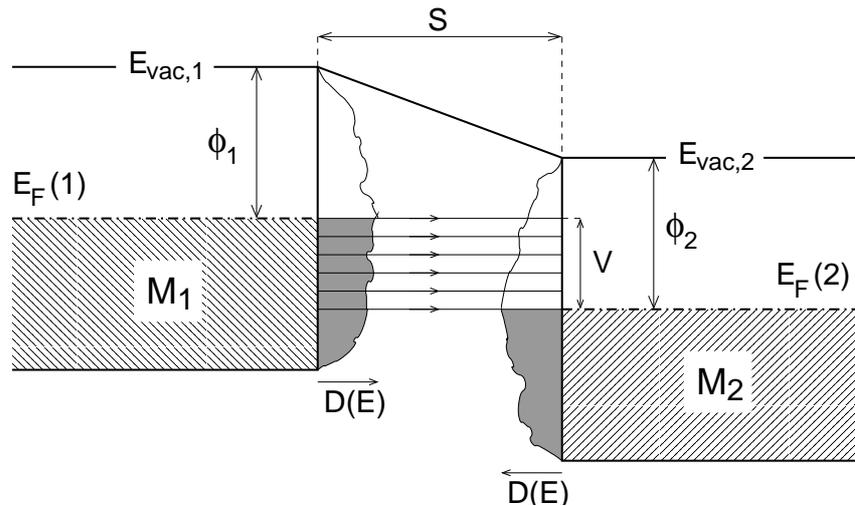


Abbildung 2.8: Schematisches Energiediagramm für den Tunnelprozess zwischen zwei Metallen, die durch eine Energiebarriere (Vakuum) der Breite  $S$  voneinander getrennt sind.  $M_2$  liegt relativ zu  $M_1$  auf positivem Potenzial  $V$ , so dass Elektronen aus besetzten Zuständen von  $M_1$  in unbesetzte Niveaus von  $M_2$  tunneln können.

Tersoff und Hamann haben unter Annahme kugelsymmetrischer s-Zustände für die Tunnelspitze die bei der Messung zu erwartende Korrugationsamplitude als Funktion der Gitterkonstanten und des Abstands zwischen Spitze und Probe berechnet [142, 143]. Nimmt man eine vertikale Auflösung des Instruments von  $0.05 \text{ \AA}$  an, so zeigt sich, dass zur Messung dieser Korrugation an der Oberfläche ein so geringer Tunnelabstand nötig ist, dass die Kopplung zwischen den Zuständen von Spitze und Probe keinesfalls mehr vernachlässigbar ist und folglich die beim Ansatz von Bardeen gemachten Annahmen keine Gültigkeit mehr besitzen. Diese Diskrepanz wurde von Chen mit dem *Modified Bardeen Approach* (MBA) beseitigt, und zwar durch explizite Berücksichtigung der Kopplung von Spitze und Probe im Fall dünner Tunnelbarrieren [19]. Da für große Abstände der Tunnelstrom nach dem MBA in das Ergebnis des Ansatzes von Bardeen übergeht, behalten die Resultate von Tersoff und Hamann in diesem Regime ihre Gültigkeit.

Die bislang diskutierten, theoretischen Ansätze gelten streng nur für Metalle. Die Untersuchung von Nichtmetallen mit kleiner Bandlücke ist allerdings möglich, jedoch muss die Bandlücke bei der Integrierung zur Berechnung des Tunnelstroms berücksichtigt werden. Bei Fehlen von Oberflächenzuständen ist deshalb das Tunneln bei kleinen Spannungen und folglich auch die Bestimmung der Austrittsarbeit nicht mehr so einfach wie bei Metallen möglich.

Auch zum Ende dieser kurzen Einführung, die sich einiger Annahmen und Näherungen bedient, sei für weitere Ausführungen auf die Literatur verwiesen. Eine systematische Einführung in die Theorie der Tunnelmikroskopie findet sich beispielsweise in [19].

## Kapitel 3

# Experimenteller Rahmen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden an vier verschiedenen UHV-Apparaturen durchgeführt, die im Verlauf dieses Kapitels erläutert werden. Darüber hinaus wird die Präparation der jeweils verwendeten Einkristalle sowie die Erzeugung dünner Schichten beschrieben.

### 3.1 Die TDS-Kammer

TDS- und SPA-LEED-Messungen aus Kapitel 4 wurden in einer mit  $\mu$ -Metall ausgekleideten Edelstahlkammer durchgeführt. Sie besteht aus der Hauptkammer und einer kleinen Gaseinlasskammer, die über ein elektrisch steuerbares, pneumatisches Ventil verbunden sind. Zur Vakuumerzeugung dient für die Hauptkammer eine Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers, Saugleistung 180 l/s) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Fa. Balzers) und ein Titansublimator. Das Gaseinlasssystem wird ebenfalls mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers, Saugleistung 60 l/s) evakuiert. Nach zweitägigem Ausheizen der Apparatur bei etwa 200 °C und anschließendem Ausgasen aller Filamente wird ein Basisdruck von  $4 \cdot 10^{-9}$  Pa erreicht.

Die UHV-Kammer ist mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMA), einem Cylindrical Mirror Analyser (CMA) zur Augerelektronenspektroskopie (AES), einem hochauflösenden LEED (SPA-LEED) sowie einem Verdampfer zur Herstellung von NaCl-Schichten ausgestattet. Der QMA dient zur Durchführung von TDS-Messungen, zur Restgasanalyse bzw. Lecksuche sowie zur Kontrolle der Reinheit verwendeter Gase. Der CMA wird zur chemischen Kontrolle der Probenpräparation eingesetzt, während das SPA-LEED der strukturellen Charakterisierung dient. Die Ge(100)-Probe wurde auf einem mit lHe kühlbaren Manipulator (Fa. Oxford) potenzialfrei montiert, der eine Endtemperatur von ca. 25 K ermöglicht. Mit Hilfe eines auf der Rückseite des Kristalls angebrachten Filaments kann der Kristall durch Strahlung oder Elektronenstoß geheizt werden. Mittels einer rechnergesteuerten Temperaturregelung wird die Proben­temperatur mit einer relativen Genauigkeit von 0.01 K geregelt. Der absolute Fehler wurde für tiefe Temperaturen zu  $\pm 3$  K abgeschätzt. Darüberhinaus ermöglicht diese Regelung die Steuerung von zeitlich linearen Temperaturrampen mit typischen Raten von 0.01 bis 10 K/s. Zur Präparation von Salz-Schichten dient ein Verdampfer, in dem durch Heizen eines mit NaCl-Pulver

gefüllten Keramikröhrchens auf ca. 730 K das Verdampfergut molekular sublimiert wird.

### Probenpräparation

Die Ge(100)-Proben wurden im UHV mit 5–10 Sputter-/Heizzyklen präpariert. Ein Zyklus setzte sich dabei zusammen aus Sputtern mit Ar-Ionen für 15 min (Ionenenergie 600 eV,  $T=300$  K, Stromdichte  $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $p_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{-3}$  Pa) und anschließendem Heizen mit Elektronenstoß auf maximal 1050 K. Eine Kontamination mit Kohlenstoff, der die hauptsächliche Verunreinigung darstellte, war zum Ende dieser Prozedur mit AES nicht mehr nachweisbar.

Bei einer Substrattemperatur von 180 K wurden NaCl-Filme einer Dicke von 20 ML hergestellt und bei bis zu 500 K für wenige Minuten ausgeheilt. Anschließend aufgenommene LEED-Bilder zeigten eine brillante  $(1 \times 1)$ -Struktur und keine substrat-typischen Reflexe mehr. Die hohe Schichtqualität dokumentierte sich zum einen in scharfen Reflexen, zum anderen in einem Verhältnis der Spitzenintensität zum Untergrundniveau von bis zu drei Größenordnungen bei  $T=40$  K. Detailliert wird auf das NaCl-Wachstum in Kapitel 6 eingegangen.

## 3.2 VG ESCALAB 5

Für die Messungen zum System MgO/Ag(100) diente eine kommerzielle, stellenweise modifizierte UHV-Anlage (VG ESCALAB 5), die sich aus drei voneinander trennbaren Edelstahlkammern zusammensetzt. Die Analysechamber ist eine Kugel, auf deren Mittelpunkt alle Messgeräte ausgerichtet sind. Abgetrennt durch ein Sperrschieberventil schließt sich seitlich die horizontal ausgerichtete, zylindrische Präparationschamber an, die mit einer Kaltkathoden-Sputterquelle zur Kristallreinigung, einem Feindosierventil zum Einlass von Argon und Sauerstoff, sowie einem mit Magnesium befüllten Elektronenstrahlverdampfer ausgestattet ist. An der Präparationschamber ist eine abtrennbare Schleusenchamber montiert, die ein Austauschen von Proben ermöglicht, ohne das UHV zu brechen. Die beiden Hauptkammern werden jeweils von einer Öldiffusionspumpe (Saugleistung 600 l/s) mit nachgeschalteter  $\text{LN}_2$ -Kühlfalle und die Schleusenchamber mittels einer Turbomolekularpumpe (60 l/s) evakuiert. Nach einer Ausheizdauer von zwei bis drei Tagen und Ausgasen aller Komponenten wird in den Hauptkammern ein Basisdruck von  $4 \cdot 10^{-9}$  Pa erreicht.

Die Bewegung der Probe erfolgt auf einem Manipulator mit einem Hub von 600 mm, dessen Innenleben über eine zweistufig differentiell gepumpte Drehdurchführung an den Manipulatorkopf gekoppelt ist. Neben einem SPA-LEED zur Analyse der Oberflächenmorphologie ist ein  $150^\circ$ -Kugelanalysator (Kugelradius 100 mm) das zentrale Messinstrument, das für XPS-, UPS- und EELS-Messungen eingesetzt wird. Als Röntgenlichtquelle steht eine nicht monochromatisierte Laborquelle mit Zwillingsanode zur Verfügung, die wahlweise Al  $K_\alpha$ - oder Mg  $K_\alpha$ -Licht abstrahlt. Zur Erzeugung von UV-Licht dient eine zweifach differentiell gepumpte und mit Helium betriebene Gasentladungsquelle und als Elektronenquelle für EELS-Messungen die nicht monochromatisierte SPA-LEED-Elektronenkanone.

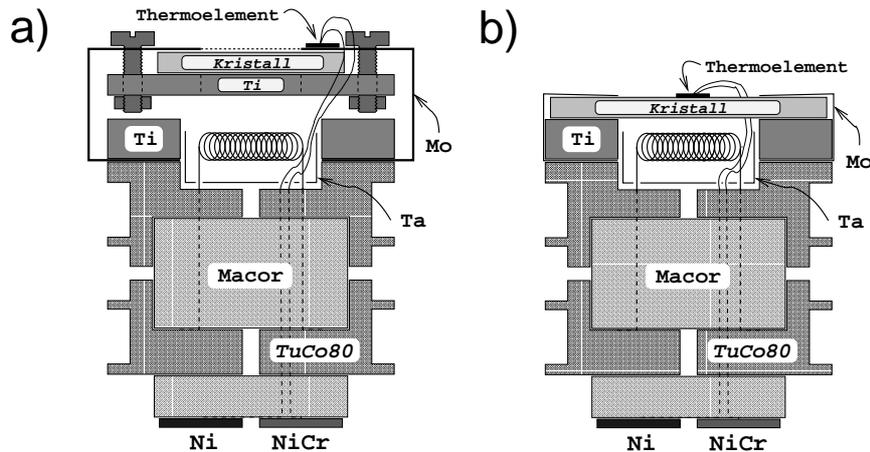


Abbildung 3.1: Schemazeichnung des Ag-Probenhalters (a) und des für Germanium- und Siliziumproben in der Leybold-Anlage (siehe Abschnitt 3.4) verwendeten Probenhalters (b). Zeichnung aus [136].

An den schleusbaren Probenhalter, der in Abbildung 3.1 skizziert ist, werden vom Manipulator sechs elektrische Kontakte übergeben: zwei für die Temperaturmessung mittels eines Ni-NiCr-Thermoelements, zwei für die potenzialfreie Filamentheizung sowie zwei Kontakte zum externen Anlegen eines Probenpotenzials (Abbildung 3.1 a) bzw. zur Direktstromheizung von Halbleiterproben (Abbildung 3.1 b).

### Probenpräparation

Mittels Funkenerosion wurden in [100]-Richtung orientierte Scheiben aus einem Ag-Einkristallstab geschnitten. Durch Anätzen dieser 2 mm dicken Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 12 mm in 60%-iger Salpetersäure wurden zunächst grobe Defekte entfernt, woran sich eine Vororientierung nach dem Laue-Verfahren anschloss. Im nächsten Schritt erfolgte die Orientierung mit Hilfe eines Präzisions-Röntgen-Diffraktometers mit einer Genauigkeit von weniger als  $0.1^\circ$ . Die Politur erfolgte chemo-mechanisch nach dem in [5] beschriebenen Verfahren. Anschließend wurde der Kristall auf dem Probenhalter montiert und ins UHV transferiert. Hier musste die Probe wenigen Sputter-Heiz-Zyklen unterworfen werden, bis die Restkontamination unterhalb der Nachweisgrenze von XPS, d.h. etwa 1 % lag. Dazu wurde die Oberfläche bei Raumtemperatur einem  $\text{Ar}^+$ -Ionenstrahl mit 2 keV und ca.  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei einem Ar-Partialdruck von  $10^{-4}$  Pa ausgesetzt, woran sich ein Ausheilschritt auf bis zu 700 K anschloss. Eine anschließende Charakterisierung mittels SPA-LEED zeigte eine mittlere Terrassenbreite von ca. 500 Å.

Dünne MgO-Schichten wurden reaktiv gewachsen, d.h. Mg wurde bei einer Substrattemperatur von 350–450 K mit einer Rate von typisch 0.2 ML/min in einer Sauerstoffatmosphäre von  $2 \cdot 10^{-5}$  Pa aufgedampft, gefolgt von einem Ausheilschritt auf 700 K. Danach zeigte sich in SPA-LEED-Messungen die von Erdös et al. beobachtete charakteristische Mosaikstruktur [159].

### 3.3 Tieftemperatur–STM

Sämtliche Daten zur Tunnelmikroskopie und –spektroskopie wurden an einem Tieftemperatur–STM (Fa. Omicron) an der Universität Rostock aufgenommen. Die dazugehörige UHV–Anlage ist zur Entkopplung von Gebäudeschwingungen auf einem separierten Fundament aufgebaut. Sie besteht aus drei Kammern: an die STM–Kammer schließt sich eine Präparationskammer an, an der wiederum eine kleine Schleusenkammer montiert ist. Diese Bereiche können mit Hilfe von Sperrschieberventilen voneinander abgetrennt werden. Zum Transfer von Proben und Tunnelspitzen werden ein mit lHe kühler Manipulator (Modell Omniax, Fa. Fisons) sowie ein Wobblestick zum Transfer ins STM und ein Transferstab zum Schleusen benutzt. Zur Vakuumerzeugung sind die STM– und die Präparationskammer mit jeweils einer Ionengetter– und einer Titansublimationspumpe ausgestattet. Die Schleuse wird mittels einer Turbomolekularpumpe evakuiert, die über ein elektrisch steuerbares, pneumatisches Ventil auch mit den beiden Hauptkammern in Verbindung gebracht werden kann. Dies ist zum Sputtern mit Edelgasen sowie während des Ausheizens erforderlich. Nach 24–stündigem Heizen der Anlage auf 140 °C und Ausgasen sämtlicher Filamente liegt der Basisdruck der Präparationskammer bei ca.  $10^{-8}$  Pa und in der Mikroskopkammer bei  $2 \cdot 10^{-9}$  Pa.

Die STM–Kammer beherbergt neben dem Tunnelmikroskop eine mit  $\text{IN}_2$  kühlabare Probengarage, in der bis zu sechs Proben– bzw. Spitzenwechselhalter untergebracht werden können. Ein Wobblestick für den Probentransfer kann durch Anklemmen an die Probengarage ebenfalls abgekühlt werden, wenn thermisch empfindliche Proben transferiert werden müssen.

Zur Schwingungsdämpfung des STM dient eine Wirbelstrombremse. Die grobe Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche erfolgt mittels eines vollautomatisch gesteuerten Slider–Antriebs, im Messbetrieb wird die Spitze dagegen nur mit einem Röhrenpiezo bewegt. Zur Kühlung wird das STM über eine Lineardurchführung mit dem inneren von zwei ineinandergesetzten Badkryostaten in Kontakt gebracht. Dieser kann entweder mit lHe oder  $\text{IN}_2$  befüllt werden, was zu einer Probenendtemperatur von 6 K bzw. 78 K führt, die mit Hilfe einer Si–Diode gemessen wird. Der äußere Kryostat wird stets mit  $\text{IN}_2$  gekühlt und dient zur Abschirmung von Strahlung. Nach Erreichen der Gleichgewichtstemperatur, d.h. ca. 30 min nach dem Ankoppeln an den Kryostaten kann das STM zur Messung abgesenkt werden, so dass die mechanische und thermische Kopplung an die Kammer sehr schwach ist. Aus diesem Grund erwärmt sich das STM während der Messung extrem langsam. Alle im Folgenden aufgeführten STM–Bilder wurden bei  $T=78$  K gemessen.

Die Präparationskammer ist mit einem Dreifach–Elektronenstrahlverdampfer zur Abscheidung von Metallen, einer NaCl–Quelle des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Typs sowie Natriumdispensern (Fa. SAES Getters) ausgestattet. Daneben stehen eine Ionenkanone zum Sputtern mit Edelgasen in Verbindung mit einem Feindosierventil zum Gaseinlass sowie eine Vorrichtung zum Elektronenstossheizen der Proben zur Verfügung. Bei einem Teil der Messungen war ein optisches LEED (Fa. Omicron) in Verbindung mit einer Slow–Scan–CCD–Camera (Fa. Photometrics) an die Kammer

montiert. Der ebenfalls an der Präparationskammer befestigte Manipulator ist mit einem Verdampfungskryostaten ausgestattet, der im  $\text{LN}_2$ -Betrieb Proben Temperaturen unter 100 K ermöglicht. Die Drehdurchführung am Manipulatorkopf wird mit einer Turbomolekularpumpe (60 l/s, Fa. Balzers) einfach differentiell gepumpt. Die Probenheizung erfolgt über Wärmeleitung und Strahlung mit einem Heißeiter-Heizelement, zur Temperaturmessung dient ein Ni-NiCr-Thermoelement, das in einem Abstand von etwa 1 cm vom Probenhalter am Manipulator befestigt ist.

### Probenpräparation

Die in der STM-Anlage verwendeten Ge-Proben wurden bei der Firma Crystec, Berlin, hergestellt und waren mechanisch und chemo-mechanisch poliert worden, so dass sie bereits vor dem Einbau ins UHV eine Rauigkeit im Bereich weniger nm aufwiesen. Mittels angeschweißter Laschen aus Tantal wurden die Kristalle auf einem Probenhalter, einer ca. 1 mm dicken, viereckigen Platte aus Wolfram oder Tantal, befestigt. Damit der Probenhalter mit einem Wobblestick gegriffen werden kann, weist er an einer Längsseite eine Öse auf. Auf eine nasschemische Behandlung der Probenoberfläche [56, 136] wurde verzichtet.

Nach dem Einschleusen ins UHV wurde der Kristall ca. fünf Sputter/Ausheil-Zyklen unterzogen. Ionenbeschuss erfolgte dabei für 15 min bei einer Energie von 950 eV und einer Stromdichte von ca.  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei einem Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa. Da Kohlenstoff die Hauptverunreinigung darstellt, wurde als Sputtergas Neon gewählt. Angesichts der Tatsache, dass die Masse von Neon (20 amu) sich weniger von der Masse von Kohlenstoff (12 amu) unterscheidet als die von Argon (40 amu), ist zu erwarten, dass der Zerstäubungsprozess infolge des Ionenstoßes selektiv zugunsten von Kohlenstoff ist. Zum Ausheilen wurde die Probe mit Elektronenbeschuss auf ca. 1000 K erwärmt und anschließend langsam (ca. 3 K/s) abgekühlt.

Präparation von NaCl-Inseln erfolgte durch Aufdampfen bei einer Substrattemperatur von 150 K und anschließendes Tempern der Probe auf etwa 400 K für wenige Minuten. Dagegen wurde Natrium stets bei Raumtemperatur aufgedampft.

Tunnelspitzen wurden aus 0.2 mm dickem Wolframdraht durch Ätzen in 5%-iger NaOH-Lösung hergestellt. Diese wurden anschließend in einem Spitzenwechselhalter montiert und ins Vakuum transferiert. Nach dem Einsetzen ins STM wurde die Spitze mit einer Probe in Tunnelkontakt gebracht. Mehrfaches Durchlaufen von Tunnelspannungsrampen auf bis zu  $\pm 10$  V reinigte die Spitze mittels Felddesorption.

## 3.4 Die Apparatur LH 3DARES

Zu Photoemissions- sowie LEED-Messungen zur Na-Adsorption auf Ge(100) sowie zur NaCl-Heteroepitaxie auf Na-modifizierten Substraten diente eine von der Fa. Leybold-Heraeus konzipierte und gebaute Edelstahl-UHV-Kammer. Das hier verwendete Vakuumsystem besteht aus vier separaten Pumpzweigen: die Hauptkammer wird mit einer Turbomolekularpumpe (Saugleistung 360 l/s) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe evakuiert (Zweig A). Zusätzlich steht eine Ionengetterpumpe (Saugleistung 270 l/s) sowie eine mit  $\text{LN}_2$  kühlbare Titansublimationspumpe (Saug-

leistung 1200 l/s) zur Verfügung. Eine zweite Kombination aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe (150 l/s) dient als zweite differentielle Pumpstufe einer UV-Gasentladungslampe sowie zum differentiellen Pumpen einer Ionenkanone (Zweig B). Eine zusätzliche Drehschieberpumpe stellt die erste Pumpstufe der UV-Lampe dar (Zweig C). Die Schleusenkammer, die ein schnelles Wechseln von Proben ermöglicht, bildet die vierte Komponente des Vakuumsystems (Zweig D) und wird wiederum mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (60 l/s) evakuiert. Nach dreitägigem Ausheizen der Kammer bei 170 °C und Ausgasen aller Filamente beträgt der Basisdruck  $5 \cdot 10^{-9}$  Pa in der Hauptkammer sowie  $10^{-8}$  Pa bzw.  $10^{-7}$  Pa in den Pumpzweigen B und D. Die beschriebene Vakuumkammer ist mit zahlreichen Messmethoden ausgestattet. Zur morphologischen Analyse dient das zuvor erwähnte optische LEED zusammen mit einer CCD-Kamera. Zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie steht eine Laborquelle zur Verfügung, die mit einer Zwillingsanode zur Erzeugung von Al K $\alpha$ - und Mg K $\alpha$ -Strahlung ausgestattet ist. Die Aufnahme von Photoelektronenspektren erfolgt über einen rechnergesteuerten Halbkugelanalysator (Radius 100 mm). Darüberhinaus ist die Kammer mit einer zweifach differentiell gepumpten UV-Gasentladungslampe sowie einer nicht monochromatisierten Elektronenkanone für Energien zwischen 50 eV und 5 keV ausgestattet.

UP- und EEL-Spektren werden wiederum mit einem rechnergesteuerten Halbkugelanalysator vermessen, der sowohl bzgl. des Polarwinkels als auch des Azimuths relativ zur Probenoberfläche gedreht werden kann und somit winkelaufgelöste Elektronenspektroskopie ermöglicht. Ein Quadrupolmassenfilter zur Restgasanalyse bzw. Lecksuche rundet das Spektrum der Analysemethoden ab.

Der zur Probenbewegung verwendete Manipulator kann mit lN<sub>2</sub> auf ca. 100 K gekühlt werden. Die Heizung der Ge-Probe erfolgt durch Strahlung mittels eines Filaments oder mit direktem Stromdurchgang. Darüber hinaus steht eine NaCl-Quelle zur Verfügung, zur Deposition von Na und Cs werden Dispenser (SAES Getters) verwendet.

### Probenpräparation

Ge(100)-Proben von  $10 \times 16$  mm<sup>2</sup> Fläche und 0.3 mm Dicke (Fa. Crystec) wurden in einem Probenhalter montiert, der schematisch in Abbildung 3.1 b gezeigt ist. Dieser wurde anschließend ins UHV transferiert, wo der Kristall nach mehrstündigem Ausgasen bei 600 K einige Male für 15 min mit Ar<sup>+</sup>-Ionen (900 eV, 1.5  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>) bei Raumtemperatur gesputtert wurde. Zwischen diesen Schritten erfolgte entsprechend der in [63] angegebenen Prozedur ein Annealing mit direktem Stromdurchgang bei bis zu 870 K für 30 min. Dabei wurde die chemische Reinheit mit XPS und die morphologische Qualität mit LEED kontrolliert. Diese Art der Präparation (langes Ausheilen bei relativ geringer Temperatur) erwies sich als vorteilhaft gegenüber der bei vorherigen Experimenten durchgeführten Behandlung (kurzes Ausheilen auf bis zu 1000 K), denn sie führte bei LEED-Messungen neben scharfen, nur instrumentell verbreiterten Reflexen zu einem exzellenten Intensitätsverhältnis zwischen Reflex und Untergrund von mehr als zwei Größenordnungen bei Raumtemperatur. Dies kann als qualitatives Maß für die morphologische Qualität herangezogen werden.

## Teil I

# Untersuchungen zu unkorrelierten Defekten



# Kapitel 4

## Farbzentren auf NaCl(100)

### 4.1 Einleitung

Die stabilen Oberflächen von Alkalihalogeniden und zahlreichen Metalloxiden sind auf Grund ihrer geringen Oberflächenspannung chemisch inert. Daher ist für diese Systeme die schwache van der Waals-Bindung der dominante Wechselwirkungsmechanismus bei der Adsorption. Folglich wird bei einer nicht perfekten Oberfläche die Reaktivität durch strukturelle und elektronische Defekte bestimmt. Typische Oberflächendefekte sind Stufen und Kinken, die an späterer Stelle diskutiert werden, sowie Fehlstellen und Fremdatome. Seit langem als Volumendefekte bekannte Kristallfehler sind Farbzentren [105]. Darunter versteht man generell Defekte, die die optischen Eigenschaften eines Kristalls im sichtbaren Wellenlängenbereich verändern. Die einfachsten Farbzentren sind einzelne Anionen- und Kationen-Fehlstellen und werden als F- bzw. V-Zentren bezeichnet. Ihre Erzeugung gelingt durch Bestrahlung mit Röntgenlicht oder Elektronen [34].

Derartige Imperfektionen als Beispiel für Punktdefekte lassen sich auch an der Oberfläche generieren, z.B. durch Beschuss mit Edelgasionen [99] oder langsamen Elektronen [169]. Während Edelgassputtern ein wenig selektiver Prozess ist, werden bei Beschuss mit niederenergetischen Elektronen überwiegend Anionenfehlstellen erzeugt [169]. Zur Erhaltung der Ladungsneutralität werden diese mit einem Elektron besetzt. Oberflächenfarbzentren – im Folgenden als F-Zentren bezeichnet – sind sehr reaktiv und vermögen z.B. Wassermoleküle zu dissoziieren [87].

In diesem Abschnitt werden Messungen zur Adsorption und Desorption von Edelgasen und kleinen Molekülen am Beispiel von CO<sub>2</sub> an sowohl defektarmen als auch an mit F-Zentren belegten NaCl-Oberflächen vorgestellt. Dabei wurden zwei Ziele verfolgt: zum einen sollte der Einfluss von Defekten auf den bei Adsorption von Edelgasen beobachteten Phasenübergang vom 2D-Gas zum 2D-Festkörper und der damit verbundene Einfluss auf die Adsorptions- und Desorptionkinetik erfasst werden, zum anderen sollte es durch Bestimmung der bedeckungsabhängigen Desorptionsenergien möglich sein, absolute Konzentrationen von F-Zentren zu bestimmen. Zur Charakterisierung von Farbzentren wurden bewusst Physisorptionssysteme gewählt, da in diesem Fall auf Grund der schwachen Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung Desorption bereits bei Temperaturen unter 100 K stattfindet, so dass ein Einfluss der ther-

mischen Behandlung auf Struktur und Verteilung von Oberflächendefekten nicht zu erwarten ist.

Auf der defektarmen Oberfläche beobachtet man mit TDS für alle untersuchten Adsorbate (Ar, Kr, Xe, CO<sub>2</sub>), dass die Desorptionsrate fast über den gesamten Bereich bis zu einer Monoschicht bedeckungsunabhängig ist, d.h. es wird Desorption nullter Ordnung gefunden [29]. In einem Gleichgewichtsexperiment findet man einen Phasenübergang erster Art von einem zweidimensionalen Gittergas zur kondensierten Monolage [16, 129], wie man es für ein ideales van der Waals-System erwartet. Übersteigt der Gasdruck den temperaturabhängigen Gleichgewichtsdampfdruck des 2D-Festkörpers, so beginnt Kondensation von Inseln. Da sich die zweite sowie die höheren Lagen bzgl. der Adsorptionsenergie von der Monoschicht unterscheiden, stoppt die Kondensation nach Schließen der ersten Schicht. Dies bedeutet, dass in einem Gleichgewichtsexperiment die Bedeckung im Submonolagenbereich nicht kontinuierlich eingestellt werden kann, sondern als Funktion von Druck und Temperatur sprunghaft von der geringen Konzentration eines Gittergases bis zur gesättigten Monolage ansteigt. Bei konstanter Temperatur kann dieser scharfe Anstieg der Bedeckung durch eine infinitesimale Erhöhung des Drucks erreicht werden. Da dieser die Adsorptionsrate nur wenig ändert, kann im Umkehrschluss die Desorptionsrate keine Funktion der Bedeckung sein, da ansonsten jede Bedeckung  $0 < \Theta < 1$  durch entsprechende Wahl von Druck und Temperatur kontinuierlich einstellbar wäre (Langmuir-Verhalten). Am Phasenübergang koexistieren auf der Oberfläche 2D-Inseln und ein zweidimensionales Gittergas. Das 3D-Gas über der Oberfläche ermöglicht die permanente Angleichung der chemischen Potentiale aller beteiligten Phasen. Die Desorptionsrate ist über den Bedeckungsbereich, in dem Koexistenz zweier Phasen auf der Oberfläche vorliegt, unabhängig von der Bedeckung.

Reaktive Oberflächendefekte führen dazu, dass das System inhomogen wird. Es findet keine homogene Nukleation mehr statt wie im Fall des idealen Systems. Stattdessen ist die Dichte von Kondensationskeimen durch die Defektkonzentration bestimmt. Da Defekte i.a. Bindungsplätze erhöhter Adsorptionswärme darstellen, wird die Diffusion, die zum Teilchenaustausch zwischen 2D-Gas und -Festkörper erforderlich ist, erheblich verlangsamt. Deshalb ist das homogene Zweiphasengleichgewicht durch die Inhomogenität der Oberfläche effektiv zerstört, so dass mit Abweichungen von einem kritischen Verhalten erster Ordnung zu rechnen ist. Entsprechend sollte auch im TDS-Experiment die Desorptionsrate eine Funktion der Bedeckung sein. Die im Folgenden vorgestellten Experimente bestätigen diese Erwartungen.

## 4.2 Durchführung der Messungen

Die in diesem Kapitel erläuterten Messungen erfolgten in der 'TDS-Kammer', die in Abschnitt 3.1 vorgestellt wurde. Die durch Heteroepitaxie auf Ge(100) erzeugten 20 ML dicken NaCl-Filme waren von hoher morphologischer Qualität, die sich in SPA-LEED-Messungen durch scharfe Reflexe einer brillanten (1 × 1)-Struktur äußerte. Nach Präparation der NaCl-Schicht wurde die Probe eingekühlt bis zu einer bestimmten Temperatur, bei der das jeweilige Gas angeboten wurde. Diese lag,

um den Gleichgewichtszustand der Adsorbatschicht erreichen zu können, nur knapp unter der Temperatur, bei der eine messbare Desorptionsrate auftritt. Anschließend wurde ein konstanter Druck des Adsorbates im Dosiersystem eingestellt und das Druckluftventil zur Hauptkammer geöffnet. Dabei ist die Gasdosis im Limes großer Dosierzeiten proportional zum Produkt von Dosierdruck und -zeit. Anschließend wurde die Probe vor das Massenspektrometer bewegt und eine Heizrampe mit typisch 0.2 K/s gestartet. Ein mit dem QMA verbundener Messrechner nahm zeitgleich den Partialdruck des jeweiligen Gases als Maß für die Desorptionsrate auf. Nach Messung weniger Desorptionsspektren wurde die Probe regelmäßig auf 200 K geheizt, um Verunreinigen, vor allem adsorbiertes Wasser, zu entfernen.

### 4.3 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Resultate bzgl. des Einflusses von Defekten auf die Desorptionskinetik dargestellt. Die bereits in [28] vorgestellten Messdaten wurden an vier verschiedenen Adsorbatsystemen gewonnen, nämlich an den Edelgasen Argon, Krypton und Xenon sowie an Kohlendioxid als Beispiel für kleine, wenig reaktive Moleküle. Da das Hauptaugenmerk dieses Kapitels auf dem in Abschnitt 4.4 erläuterten thermodynamischen Modell liegt, werden die Ergebnisse hier überwiegend am Beispiel der Systeme Kr/NaCl und CO<sub>2</sub> diskutiert. Sieht man von unterschiedlichen absoluten Zahlenwerten ab, sind die Resultate für die übrigen verwendeten Adsorbate dieselben [28, 29].

#### 4.3.1 LEED-Messungen

Um Erfahrungswerte für die Empfindlichkeit der NaCl-Oberfläche gegen Beschuss mit niederenergetischen Elektronen zu erhalten, wurde zunächst mit Hilfe hochauflösender Elektronenbeugung (SPA-LEED) versucht, morphologische Informationen über Defektstrukturen zu gewinnen. Die Substrattemperatur lag während des Elektronenbeschusses bei 100 K, um Diffusion der erzeugten F-Zentren zu verhindern und somit die Bildung von Na-Clustern und Ausheilprozesse an der Oberfläche zu unterbinden. Die Stromdichte ( $1.5 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ) wurde groß gegenüber der des SPA-LEED-Messstrahls ( $< 50 \text{ nA}/\text{mm}^2$ ) gewählt.

Profile durch den (00)-Reflex zeigt Abbildung 4.1. Man erkennt, dass sowohl die Profilform als auch -breite durch den Elektronenbeschuss unverändert bleiben. Die Spitzenintensität nimmt dagegen kontinuierlich ab, während das Untergrundniveau schnell auf den doppelten ursprünglichen Wert ansteigt. Die wesentliche Aussage an dieser Stelle besteht darin, dass der Untergrund auch in der Mitte der Oberflächen-Brillouin-Zone flach bleibt. Dieses Ergebnis stimmt mit Messungen von Zielasek [168] überein und ist typisch für unkorreliert angeordnete Punktdefekte. Es muss erwähnt werden, dass die hier verwendete Stromdichte um den Faktor 300 über dem in [168] typischen Wert liegt. Es ist deshalb zu erwarten, dass der Untergrund schnell einen Sättigungswert erreicht. Die Tatsache, dass die Spitzenintensität auch nach der Sättigung des Untergrundes abfällt, deutet darauf hin, dass Farbzentren nicht die einzigen Defekte sind, die in diesem Experiment erzeugt wurden. Wahrscheinlicher ist es, dass

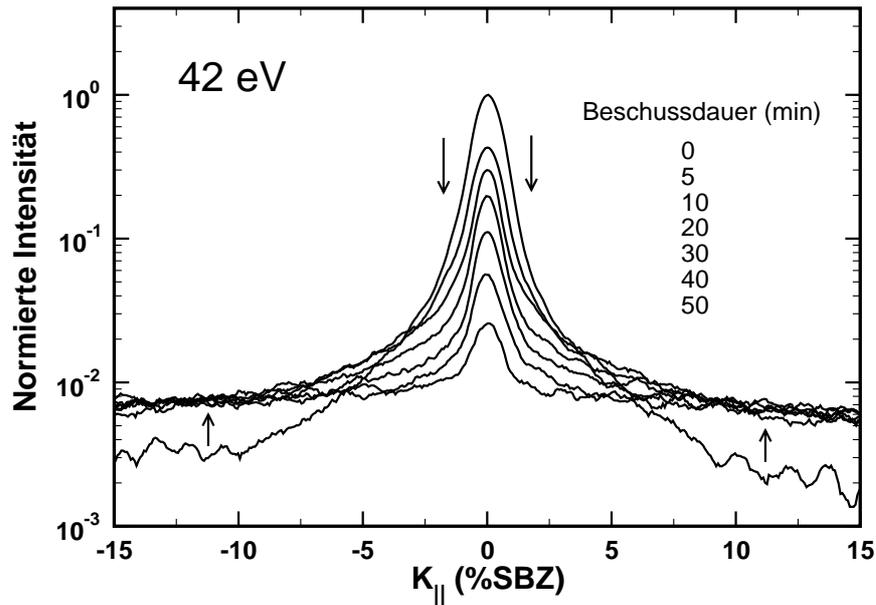


Abbildung 4.1: Profile durch den Spiegelreflex in [011]-Richtung als Funktion der Elektronendosis.  $T=100$  K.

bei einer hohen Konzentration von Anionen-Fehlstellen die elektronstoß-induzierte Desorption benachbarter Na-Ionen nicht mehr vernachlässigbar ist [45, 108]. Dies führt zwangsläufig zu molekularen Fehlstellen und damit zum Aufräumen der Oberfläche. Die Tatsache, dass nach Beschusszeiten von mehr als 60 min keine Veränderungen am Beugungsprofil mehr festzustellen sind, belegt, dass die Rauigkeit der Oberfläche sättigt. Um eine geringe Konzentration molekularer Fehlstellen zu gewährleisten, wurden für die nachfolgenden TDS-Experimente eine Stromdichte von nur etwa  $20 \text{ nA/mm}^2$  verwendet.

#### 4.3.2 Thermische Desorption

Abbildung 4.2 a zeigt einen Satz von Desorptionsspektren des Systems Kr/NaCl(100) mit Anfangsbedeckungen zwischen 0.04 und 1.22 ML, der direkt nach Präparation einer neuen Salzschrift, also auf einer defektarmen Oberfläche gemessen wurde. Bei den beiden Spektren mit Anfangsbedeckungen oberhalb einer Lage tritt bei  $T \approx 43$  K ein zweiter Desorptionspeak auf. Unter der Annahme, dass die erste Kr-Lage geschlossen aufwächst, kann die Anfangsbedeckung, ab deren Überschreiten ein zweites Maximum der Desorptionsrate bei tieferer Temperatur erscheint, zur Eichung einer Monoschicht herangezogen werden. Dabei liegt die Annahme zu Grunde, dass die Bindung zwischen dem Substrat und der adsorbierten Monolage stärker ist als die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung. Für Physisorptionssysteme ist dies i.a. erfüllt [75]. Zwei weitere Gründe sprechen für diese Kalibrierung: zum einen sättigt die Höhe des rechten Desorptionspeaks mit wachsender Anfangsbedeckung im Multilagen-Bereich, zum anderen stimmt die für den linken Peak bestimmte Desorptionsenergie von  $11 \text{ kJ/mol}$  gut mit der aus Dampfdruckkurven bestimmten Kondensationswärme überein [27].

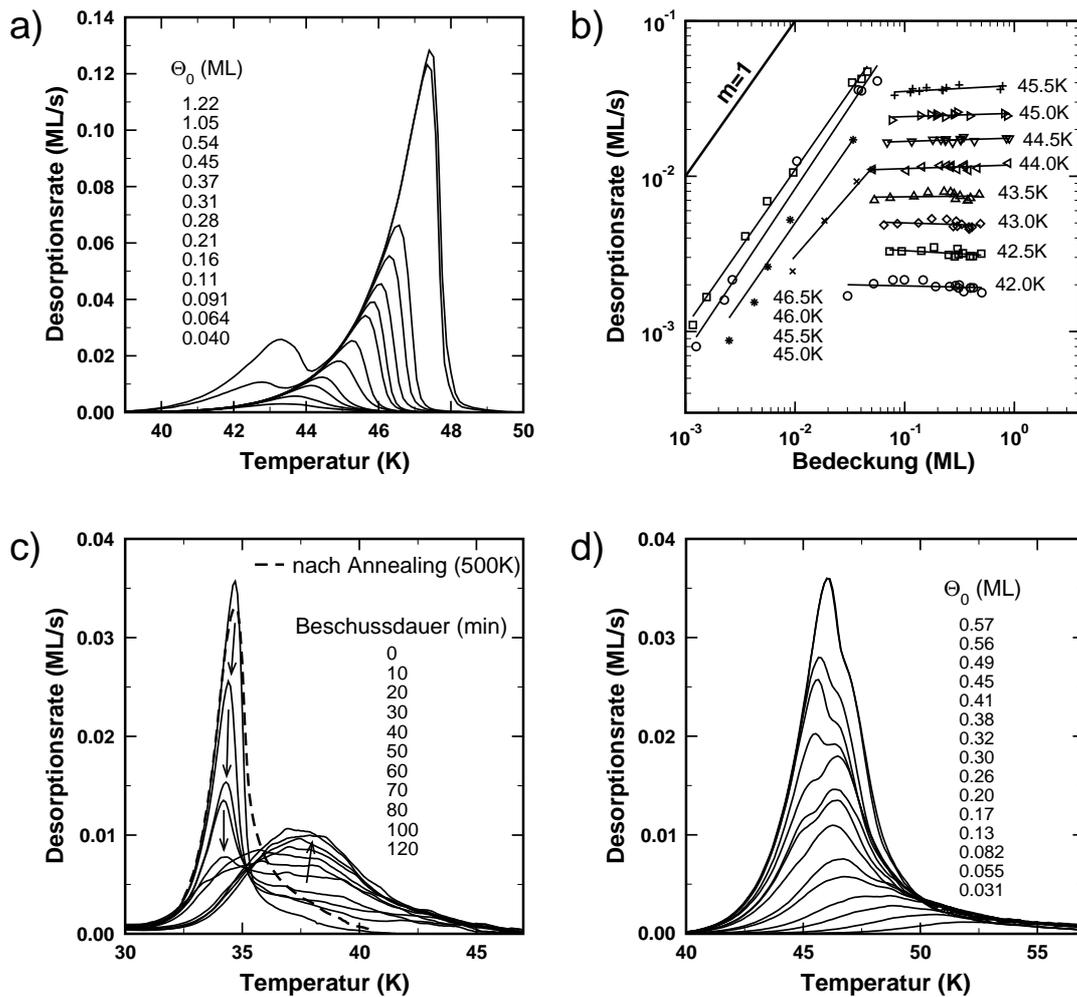


Abbildung 4.2: Desorptionsmessungen von Edelgasen auf NaCl(100): a) Desorptionskurven von Krypton auf einer defektarmen Oberfläche, b) Ordnungsplots für Kr/NaCl, c) Desorptionsspektren für 0.2 ML Ar/NaCl bei ansteigender Defektkonzentration, d) Satz von Spektren für Kr/NaCl bei Sättigungskonzentration von F-Zentren. Heizrate 0.25 K/s.

Im Submonolagenbereich stellt man fest, dass alle Desorptionskurven eine gemeinsame ansteigende Flanke aufweisen, woraus folgt, dass bei Annahme einer bedeckungsunabhängigen Desorptionsenergie die Desorptionsrate nur von der Temperatur, nicht aber von der Bedeckung abhängt. Dies äußert sich auch in dem sogenannten Ordnungsplot (siehe Abbildung 4.2 b) für  $\Theta > 0.03$  ML. Bei Bedeckungsgraden unter 0.03 ändert sich das Verhalten in Richtung eines Prozesses erster Ordnung.

Abbildung 4.2 c zeigt einen Satz von Ar-Desorptionskurven mit konstanter Anfangsbedeckung, zwischen deren Messung die Oberfläche sukzessiv mit niederenergetischen Elektronen ( $E_{\text{kin}} = 65$  eV) beschossen wurde. Dies hat zur Folge, dass die Spitzenintensität der Desorptionsspektren kontinuierlich absinkt, der Peak breiter wird und sein Schwerpunkt zu höheren Temperaturen wandert, während die integrale Inten-

sität erhalten bleibt. Ab einer Beschusszeit von 90 min ändert sich die Form der Desorptionskurven nicht mehr. Schon hier kann man ohne quantitative Analyse folgende Schlüsse ziehen: die Verbreiterung der Kurven zeigt zum einen an, dass mit zunehmender Defektkonzentration die Desorptionsrate eine Funktion der Bedeckung wird, so dass kein Prozess nullter, sondern eher erster Ordnung vorliegt. Das Schieben des Desorptionspeaks zu höherer Temperatur deutet auf eine verstärkte Bindung des Adsorbats an Defektplätze. Das Sättigungsverhalten der Kurvenform beweist, dass entweder die Konzentration von F-Zentren einen Maximalwert erreicht oder aber die Oberflächenrauigkeit sättigt.

Da die Bindung an F-Zentren und an molekulare Fehlstellen nicht klar voneinander getrennt werden können, wurden in folgenden Experimenten Elektronendosen gewählt, bei denen nach [168] eine Farbzentren-Sättigung vorliegt, die Dichte molekularer Fehlstellen allerdings gering sein sollte.

In Abbildung 4.2 d ist ein Satz von Kr-Desorptionsspektren mit Anfangsbedeckungen im Submonolagenbereich dargestellt, der nach Elektronenbeschuss gemessen wurde. Die Kurven mit Bedeckungen unter 0.2 weisen eine starke Abhängigkeit der Peakposition von der Anfangsbedeckung auf, woraus man auf die Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsparameter schließen muss. Bei anfänglichen Adsorbatdichten von mehr als 0.2 erscheint eine Schulter bei niedrigen Temperaturen und der Anfangsbereich der Kurven nähert sich mit wachsender Bedeckung wieder einer gemeinsamen Anstiegsflanke. Qualitativ dasselbe Verhalten zeigte sich bei analogen Experimenten mit den Adsorbatgasen Ar, Xe und CO<sub>2</sub>, so dass auf diese Systeme nicht gesondert eingegangen wird.

Die quantitative Analyse dieser Desorptionsspektren stellte sich auf Grund der Verschiebung zu höheren Temperaturen als problematisch heraus: während beim ungestörten System das Desorptionssignal der Probenoberfläche und des Kristallalters wegen der höheren Desorptionsbarriere in der metallischen Umgebung des Kristalls gut voneinander getrennt werden konnte, kam es beim durch Elektronenbeschuss gestörten System zu einem Überlapp der beiden Signale, so dass die Untergrundkorrektur hier stark fehlerbehaftet ist. Die Rückintegration der Spektren bis zu einer bestimmten momentanen Bedeckung zum Zweck der Isothermen-Analyse führte daher nicht zu sinnvollen Ergebnissen. Dieser Fehler tritt bei der Leading-Edge-Analyse nicht auf, da die Auswertung in einem Temperaturbereich erfolgt, in dem Desorption vom Probenalter vernachlässigbar ist. Allerdings steht die Leading-Edge-Methode vor dem Problem, dass beim gestörten System ein Prozess erster Ordnung vorliegt. Daher hängt die Rate linear mit der Bedeckung zusammenhang, so dass zur Auswertung lediglich ein kleiner Teil der Spektren zur Verfügung steht, und sowohl Desorptionsenergie als auch Vorfaktor systematisch unterschätzt werden.

Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse der Spektren-Analyse für die Systeme Kr/NaCl und CO<sub>2</sub>/NaCl. Für Krypton ergeben sich beim ungestörten System für  $0 < \Theta < 1$  konstante Parameter,  $E_D = 12.5$  kJ/mol und  $k_0 = 10^{13}$  s<sup>-1</sup>. Auch bei den Adsorbaten Ar und Xe sind Bindungsenergie und Vorfaktor keine Funktion der Bedeckung [28]. Dagegen zeigt sich für CO<sub>2</sub> ein kontinuierlicher Anstieg beider Parameter bis zu einem Sättigungswert von  $E_D = 31$  kJ/mol bzw.  $k_0 = 10^{15}$  s<sup>-1</sup> für  $\Theta \geq 0.1$ .

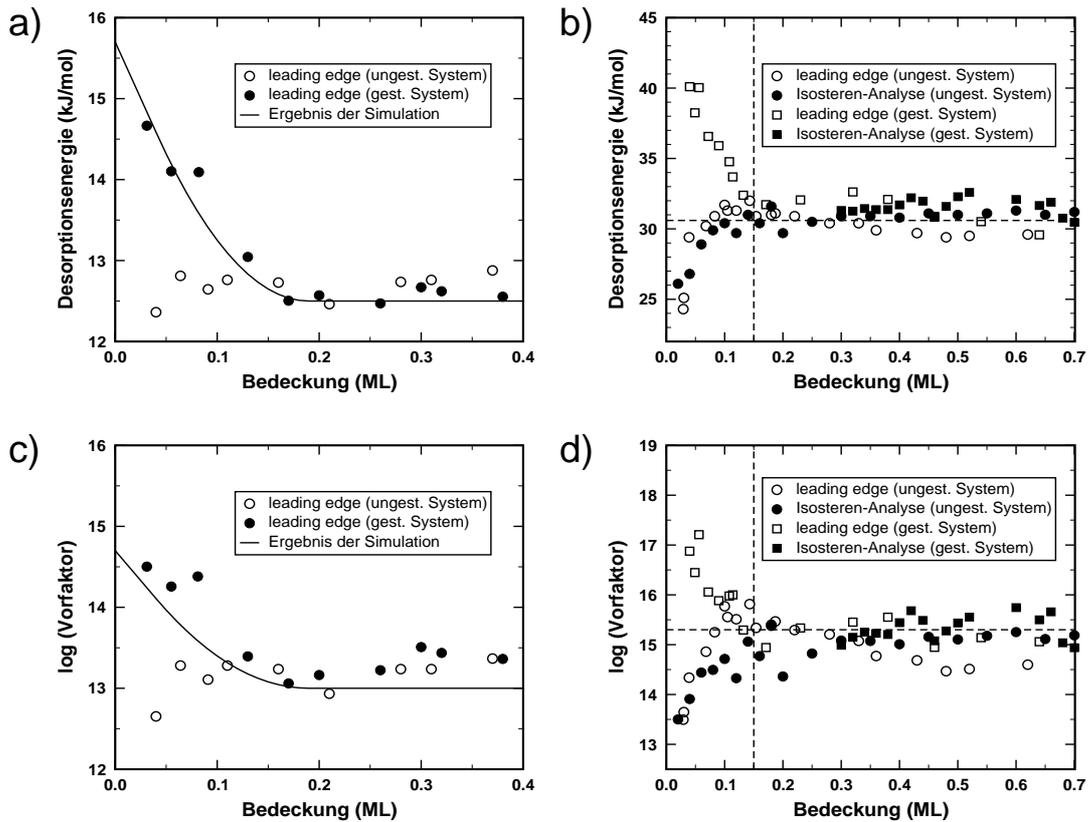


Abbildung 4.3: Desorptionsparameter für Kr/NaCl (a, c) und CO<sub>2</sub>/NaCl (b, d) für die defektarme Oberfläche und bei Sättigungskonzentration von F-Zentren. Für Kr sind ebenso die Ergebnisse der Spektrenanpassung dargestellt.

Für die Desorption von der mit F-Zentren belegten Oberfläche ergeben sich für alle untersuchten Adsorbate signifikante Änderungen: während für  $\Theta > 0.15$  die Zahlenwerte mit denen des defektarmen Systems übereinstimmen, steigen sowohl Vorfaktor als auch Bindungsenergie für  $\Theta < 0.15$  mit sinkender Bedeckung kontinuierlich an, und zwar für Kr auf bis zu  $E_D \approx 15$  kJ/mol,  $k_0 \approx 10^{15}$  s<sup>-1</sup> bzw.  $E_D \approx 40$  kJ/mol,  $k_0 \approx 10^{17}$  s<sup>-1</sup> bei CO<sub>2</sub>.

Wie oben erwähnt, ist die Datenauswertung für die gestörten Oberflächen (systematisch) fehlerbehaftet. Daher wurde am Beispiel von Kr/NaCl zur Kontrolle der Ergebnisse ein bedeckungsabhängiger Verlauf der Desorptionsparameter angenommen und basierend auf diesen Funktionen die Polanyi-Wigner-Gleichung numerisch gelöst. Der funktionale Zusammenhang zwischen Bedeckung und  $E_D$  bzw.  $k_0$  wurde wie folgt modelliert: bei einem Startwert für  $\Theta = 0$  beginnend fällt der Parameter ( $E_D, k_0$ ) mit konstanter Steigung monoton ab, oberhalb einer bestimmten Bedeckung wird er als konstant angenommen. Dazwischen gibt es einen parabolischen Übergangsbereich einer festzulegenden Breite, so dass die beiden Geraden stetig differenzierbar verbunden werden, um Knickstellen in den resultierenden Spektren zu vermeiden. Die Funktion ist also durch vier Unbekannte definiert. Die Ergebnisse dieser Rechnung

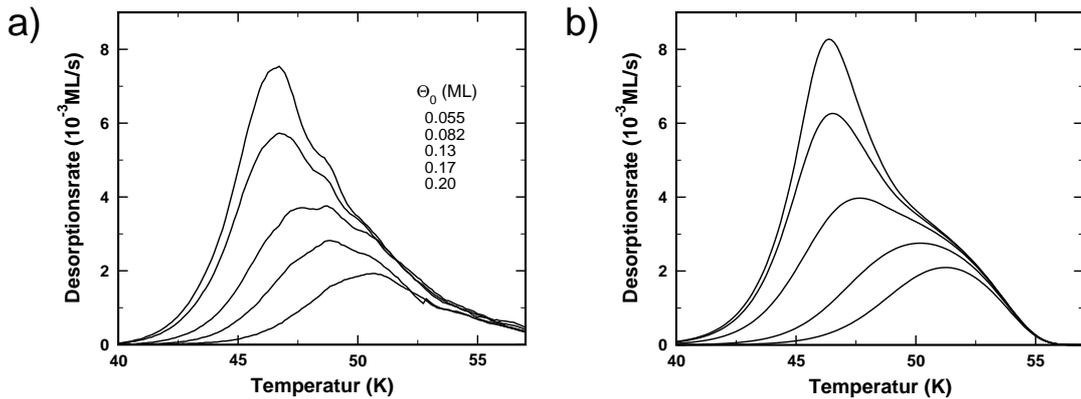


Abbildung 4.4: Vergleich gemessener (a) und numerisch bestimmter Desorptionskurven (b) für Kr/NaCl. Heizrate 0.25 K/s.

wurden nun mit den experimentellen Daten verglichen, die Parameter variiert und eine erneute Berechnung von Spektren vorgenommen, bis eine gute Übereinstimmung erreicht war. Das Ergebnis dieser Prozedur stellt Abbildung 4.4 dar. Die Peakhöhen und -breiten werden sehr gut reproduziert, und auch das kontinuierliche Schieben zu höheren Temperaturen für  $\Theta < 0.17$  entspricht dem des Experiments. Unterschiede ergeben sich lediglich auf der Hochtemperaturseite der Spektren, wo allerdings die experimentellen Daten wenig zuverlässig sind. Die den gerechneten Spektren zugrunde liegenden Desorptionsparameter sind Abbildung 4.3 zu entnehmen. Bei deren Betrachtung zeigt sich, dass die Ergebnisse von Simulation und Leading-Edge-Analyse gut übereinstimmen.

### 4.3.3 Diskussion der Desorptionsdaten

Eine Erklärung für bedeckungsabhängige Desorptionsparameter und eine Kinetik nullter Ordnung im Submonolagenbereich wurde bereits in Abschnitt 4.1 gegeben. Diese Überlegungen gründeten auf der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts. Deshalb ist es erstaunlich, dass auch bei einem vernachlässigbarem Hintergrunddruck eine Desorptionskinetik nullter Ordnung beobachtet wird. Unter typischen Desorptionsbedingungen sind demnach die Störungen des Gleichgewichts klein. Ergänzend soll hier die Frage geklärt werden, weshalb bei den Edelgasen im Fall der defektarmen Oberfläche für  $\Theta < 0.03$  ein Desorptionsverhalten erster Ordnung vorliegt. An dieser Stelle befindet sich unter den typischen experimentellen Bedingungen die untere Bedeckungsgrenze des Koexistenzbereichs von zweidimensionalen Inseln und einem 2D-Gas. Unterhalb dieser Bedeckung liegt nur noch eine mobile Gasphase mit einem mittleren Teilchenabstand von weniger als sechs Gitterplätzen vor. Attraktive laterale Wechselwirkungen werden damit vernachlässigbar und die Desorptionsrate muss folglich proportional zur Bedeckung sein.

Ordnungsplots des Systems  $\text{CO}_2/\text{NaCl}$  zeigen, dass hier erst für Bedeckungen oberhalb von 0.1 eine Desorption nullter Ordnung vorliegt [28]. Daraus kann man schließen, dass unter typischen Bedingungen die Dichte des 2D-Gases kurz vor der Kon-

densation von Inseln größer ist als bei den Edelgasen. Dies ist verträglich mit der Beobachtung, dass die Desorptionsenergie für das ungestörte  $\text{CO}_2/\text{NaCl}$ -System im Bedeckungsbereich  $0 < \Theta < 0.1$  kontinuierlich ansteigt. Dieses Verhalten ist mit der Zunahme attraktiver Wechselwirkungen zu erklären, die offensichtlich auch in der 2D-Gasphase nicht vernachlässigbar sind. Darüberhinaus kommt es bei Kondensation zu einem zusätzlichen Gewinn an Bindungsenergie durch Umorientierung der ursprünglich flach liegenden  $\text{CO}_2$ -Moleküle [49]. Dies kann eine Ursache für den verglichen mit den Edelgasen großen Bedeckungsbereich sein, in dem ein zweidimensionales Gas vorliegt.

Die mit Hilfe der thermischen Desorption bestimmten Bindungsenergien liegen mit 12.5 kJ/mol für Kr und 31 kJ/mol für  $\text{CO}_2$  deutlich unter den Werten, die typischerweise auf metallischen Substraten gemessen werden [75]. Dies ist anschaulich leicht einzusehen, wenn man bedenkt, dass eine Metalloberfläche schwach gebundene, delokalisierte Valenzelektronen aufweist, während auf der Oberfläche eines Ionenkristalls die Valenzladungen stark lokalisiert sind. Folglich ist die Polarisierbarkeit an der Oberfläche eines Metallkristalls größer als die der Alkalimetall- und Halogenionen des NaCl, was sich durch unterschiedlich starke van der Waals-Bindungen äußert.

Der Frequenzfaktor beim ungestörten System Kr/NaCl liegt mit  $k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  um eine Größenordnung über dem für ein mobiles 2D-Gas erwarteten Wert von  $\frac{s k_B T}{h} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$  bei  $T=45 \text{ K}$  und einer Haftwahrscheinlichkeit von  $s=1$ . Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der Tatsache, dass kein ideales, sondern ein Gittergas mit ausgezeichneten Adsorptionsplätzen vorliegt [120]. Also vergrößert sich der Entropiegewinn durch Desorption, was zu einem gesteigerten Vorfaktor führt [78].

Für  $\text{CO}_2$  auf der defektarmen Oberfläche beträgt der Vorfaktor  $10^{13} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Auf Grund der Zustandssummen von Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden, die bei der Berechnung des Vorfaktors berücksichtigt werden müssen, entspricht dieser Wert den Erwartungen [103].

Wie bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt wurde, ist anschaulich klar, dass bei Anwesenheit von stark bindenden Defekten in ausreichend hoher Konzentration kein homogenes Zweiphasen-Gleichgewicht mehr zustande kommt. Die Desorptionsordnung muss also von null verschieden sein. Eine genaue Bestimmung der Desorptionsordnung ist in diesem Fall allerdings schwierig und wurde nicht durchgeführt, da die Bindungsenergie und der Vorfaktor im entsprechenden Bedeckungsbereich nicht konstant sind. Die Verbreiterung der Desorptionspeaks und die konstante Position der Peakmaxima für  $\Theta > 0.2$  zeigen an, dass es sich in diesem Bedeckungsbereich um einen Prozess erster Ordnung handelt.

Der Anstieg des präexponentiellen Faktors bei kleiner Bedeckung deutet darauf hin, dass an Defekten gebundene Teilchen wesentlich stärker lokalisiert sind als auf ungestörten Adsorptionsplätzen. Folglich ist der Entropiegewinn infolge Desorption größer. Ibach et al. konnten für ein starres und lokalisiertes Adsorbat folgenden Ausdruck für den Frequenzfaktor herleiten [57].

$$k_0 = w(\Theta, T) \frac{1}{1 - \Theta} \frac{1}{N_S} \frac{k_B T}{h} \frac{2\pi m k_B T}{h^2} f_{Vib} f_{Rot} \quad (4.1)$$

$N_S$  bezeichnet dabei die Dichte möglicher Adsorptionsplätze,  $f_{Vib}$  und  $f_{Rot}$  sind die

molekularen Zustandssummen von Vibration und Rotation. Bei der Herleitung von Gleichung 4.1 wurden laterale Wechselwirkungen vernachlässigt, was im vorliegenden Fall gerechtfertigt ist, da die Defektplätze im Mittel einige Gitterkonstanten voneinander entfernt sind.

Zunächst soll  $k_0$  nach Gleichung 4.1 für das gestörte System Kr/NaCl bestimmt werden. Für den Haftfaktor, der in einem Nichtgleichgewichtsexperiment gemessen wurde, gilt in guter Näherung  $s(\Theta) = 1$ . Ein Einfluss von Defekten auf die Haftwahrscheinlichkeit wurde nicht beobachtet. Im Limes kleiner Bedeckung und bei Einbeziehung aller Plätze des NaCl-Gitters erhält man für  $T=50$  K einen Wert von  $k_0 = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Berücksichtigt man, dass für  $\Theta \ll 1$  überwiegend Defektplätze besetzt werden und deren Konzentration in der Größenordnung 0.1 liegt, so kann ein maximaler Frequenzfaktor von  $k_0 \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  auftreten.

Beim Adsorbatsystem  $\text{CO}_2/\text{NaCl}$  sind zusätzlich die Freiheitsgrade von Rotation und Vibration zu berücksichtigen. Für die Normalschwingungen des freien  $\text{CO}_2$ -Moleküls gilt  $\hbar\omega \gg k_B T$  [77] und folglich  $f_{\text{Vib}} \approx 1$ . Für den Rotationsbeitrag der Zustandssumme gilt [79]

$$f_{\text{Rot}} = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \quad (4.2)$$

mit  $I$  als Trägheitsmoment des Moleküls. Mit einem Kernabstand der C–O-Bindung von  $1.162 \text{ \AA}$  [77] ergibt sich für  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  bei  $T = 130$  K ein Wert von  $f_{\text{Rot}} = 230$  und folglich für den Frequenzfaktor ein Maximalwert von  $k_0 \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$ .

Die für die gestörten Adsorbatsysteme Kr/NaCl und  $\text{CO}_2/\text{NaCl}$  aus Desorptionskurven ermittelten, großen Frequenzfaktoren können damit im Rahmen der Gleichung 4.1 zu Grunde liegenden Modells eines starren Adsorbats ohne laterale Wechselwirkungen verstanden werden.

Ebenso ist die große Bindungsenergie eines Adteilchens an ein Farbzentrum schon anschaulich einzusehen. Das Anwachsen um ca. 20 % bei Kr und 30 % bei  $\text{CO}_2$  legt es nahe, dass es sich nicht ausschließlich um einen Koordinationseffekt handelt. Der Einfluss von NaCl-Stufen auf die Bindungsstärke ist deutlich kleiner als der hier beobachtete [136, 137]. Es kann stattdessen genauso argumentiert werden wie beim Vergleich zwischen Metall- und Ionenkristall. Die Wellenfunktion eines in einer Fehlstelle gebundenen Elektrons ist vermutlich stärker ausgeschmiert als die Zustände der Valenzelektronen, da der Grundzustand des F-Zentrums s-Wellen-Charakter besitzt, während die Valenzzustände von Cl3p-Elektronen gebildet werden. Außerdem liegt der Grundzustand des F-Zentrums in der Bandlücke des Kristalls [136] und ist somit schwach gebunden. Die geringe Anregungsenergie von 2.1 eV [169] zeugt von einem flachen Potenzial, indem sich das Elektron des F-Zentrums befindet. Damit ist klar, dass an einem F-Zentrum eine hohe Polarisierbarkeit vorliegt, wodurch die Bindung des Adsorbats an einen solchen Defekt stärker ist als bei ungestörten Gitterplätzen.

Es bleibt die Frage zu klären, warum der Anstieg von Desorptionsenergie und Vorfaktor bei kleiner Bedeckung kontinuierlich stattfindet. In einem einfachen Bild wäre zu erwarten gewesen, dass bei der Desorption zunächst bei tiefer Temperatur nur die ungestörten, mit einem Molekül belegten Gitterplätze entvölkert werden, bis schließlich

nur noch die stärker bindenden Defektplätze besetzt sind, von denen Desorption erst bei einer höheren Temperatur stattfindet. Demzufolge müsste sich bei Auftragung der Desorptionsenergie gegen die Bedeckung eine Stufenfunktion ergeben, aus deren Sprungstelle sich direkt die Defektkonzentration ablesen ließe.

Ein Desorptionsprozess zweiter Ordnung würde die kontinuierliche Verschiebung der Peakpositionen zu höheren Temperaturen bei sinkender Anfangsbedeckung erklären. Diesen findet man bei molekularer Desorptionen eines atomaren Adsorbats, d.h. wenn die Desorption die Bindung zweier Adatome aneinander voraussetzt. Ein solcher Mechanismus kann im vorliegenden Fall allerdings ausgeschlossen werden. Ein zweiter möglicher Ansatz geht von der repulsiven Wechselwirkung der Adteilchen untereinander aus. Damit wäre verständlich, daß die effektive Desorptionsenergie für  $\Theta \rightarrow 0$  maximal wird. Eine solche langreichweitige Repulsion tritt jedoch bei van der Waals-Systemen nicht auf. Sie würde im Submonolagenbereich zu Überstrukturen mit großen Einheitszellen führen, die bei Chemisorptions-Systemen häufig beobachtet werden. Damit ist auch diese Erklärung für die hier untersuchten Physisorptions-Systeme wenig wahrscheinlich.

Mit Hilfe eines einfachen thermodynamischen Modells, das von zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen ausgeht und laterale Wechselwirkungen vernachlässigt, sollen im nächsten Abschnitt die experimentellen Ergebnisse erklärt werden.

## 4.4 Thermodynamisches Modell

Die Desorptionsexperimente mit einer defektarmen Oberfläche haben gezeigt, dass die Annahme des momentanen thermodynamischen Gleichgewichts gerechtfertigt ist. Geht man davon aus, dass alle Diffusionsschritte, die für den Teilchenaustausch zwischen allen vorkommenden Oberflächenphasen auch auf der defektbehafteten Fläche schnell gegenüber der Zeitkonstanten der Desorption ablaufen, kann man thermodynamisches Gleichgewicht fordern. Das System ist dann durch ein Minimum der freien Energie bestimmt. Für ihre Berechnung nehmen wir eine Modelloberfläche an, die zwei verschiedene Adsorptionsplätze zur Verfügung stellt, Nichtdefekt- und Defektplätze, an denen Adsorbate mit einem Energiegewinn  $E_1$  bzw.  $E_2$  gebunden werden können (s. Abbildung 4.5). Für die freie Energie dieses Systems, die sich aus einem Beitrag innerer Energie und einem entropischen Anteil zusammensetzt, gilt

$$F(N_{ad}, T) = -\alpha N_{ad} E_1 - (1 - \alpha) N_{ad} E_2 - T(S_{conf,1} + S_{conf,2} + S_{vib}) \quad (4.3)$$

$N_{ad}$  bezeichnet dabei die Anzahl adsorbierter Teilchen, während  $\alpha$  den Anteil von  $N_{ad}$  festlegt, der auf ungestörten Gitterplätzen adsorbiert ist.  $N$  ist die gesamte Anzahl von Adsorptionsplätzen, und es gilt stets  $N_{ad} \leq N$ , so daß ein Zweiniveausystem in zwei Dimensionen vorliegt. Wegen der Vernachlässigung lateraler Wechselwirkungen können beide Gitterplätze unabhängig voneinander behandelt werden.

Die Terme für die Konfigurationsentropie beider Teilsysteme ergeben sich zu

$$\begin{aligned} S_{conf,1} &= k_B \ln \binom{(1 - \beta)N}{\alpha N_{ad}} \\ S_{conf,2} &= k_B \ln \binom{\beta N}{(1 - \alpha)N_{ad}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

wobei die Defektkonzentration durch  $\beta$  gegeben ist. Es gehen zwei Beiträge ein, zum einen die Anzahl an Möglichkeiten, die an Nichtdefektplätzen adsorbierten Teilchen  $\alpha N_{ad}$  auf die Anzahl möglicher Plätze  $(1 - \beta)N$  zu verteilen, zum anderen die analoge Anzahl verschiedener Konfigurationen für die Defektplätze.

Zur Vervollständigung des Modells soll auch der Beitrag der Adsorbatschwingung zur Gesamtentropie berücksichtigt werden. Dazu kann man sich das oszillatorische Potenzial, das die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat beschreibt, lokal näherungsweise als harmonisch vorstellen (siehe Abbildung 4.5). In diesem Schema sieht man, dass auf Grund der tieferen Potenzialmulde an einem Defekt bei vermutlich gleicher lateraler Breite, also wegen der stärkeren Krümmung des Potenzials am Minimum die Schwingungsenergien größer sind als an einem Nichtdefektplatz. Folglich sind thermische Anregungen, die durch die Boltzmann-Statistik beschrieben werden, auf einem ungestörten Gitterplatz wahrscheinlicher als auf einem gestörten. Daher wird ein Schwingungsbeitrag der an Defekten adsorbierten Teilchen vernachlässigt.

Zur Bestimmung der Schwingungsentropie gilt es zunächst, die Anzahl thermisch erzeugter Schwingungsquanten  $\hbar\omega$  der oszillierenden Atome auf Nichtdefektplätzen zu bestimmen. Bezeichnet man mit  $n_j$  die Anzahl der Oszillatoren mit Besetzungszahl  $j$ ,

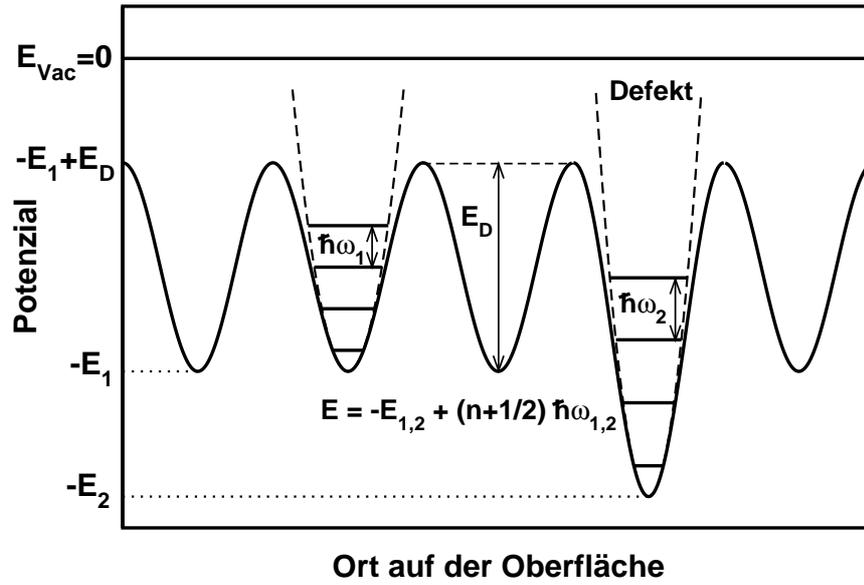


Abbildung 4.5: 1D-Modell des Adatompotenzials für Defekte und ungestörte Adsorptionsplätze.

so muss zum Zweck der Normierung

$$\sum_{j=0}^{\infty} n_j = \alpha N_{ad} \quad (4.5)$$

gelten. Dann berechnen sich die  $n_j$  nach der Boltzmann-Statistik zu

$$n_j = \frac{\alpha N_{ad}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \cdot e^{-\frac{j\hbar\omega}{k_B T}} \quad (4.6)$$

Für die Gesamtzahl an Schwingungsquanten  $q$  gilt demzufolge

$$q = \sum_{j=1}^{\infty} j n_j = \frac{\alpha N_{ad}}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (4.7)$$

Nun stellt sich die Frage, wieviele Möglichkeiten es gibt,  $N_1$  Schwingungsquanten auf  $N_2$  Oszillatoren zu verteilen. Nach [66] ergibt sich hierfür

$$g(N_1, N_2) = \frac{(N_1 + N_2 - 1)!}{N_1!(N_2 - 1)!} \quad (4.8)$$

Überträgt man dieses Ergebnis auf das in Abbildung 4.5 dargestellte Modell, so erhält man für den Schwingungsbeitrag zur Entropie

$$S_{vib} = k_B \ln \left( \frac{\left( \alpha N_{ad} + \frac{\alpha N_{ad}}{A} - 1 \right)!}{\left( \frac{\alpha N_{ad}}{A} \right)! (\alpha N_{ad} - 1)!} \right), \quad A := e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \quad (4.9)$$

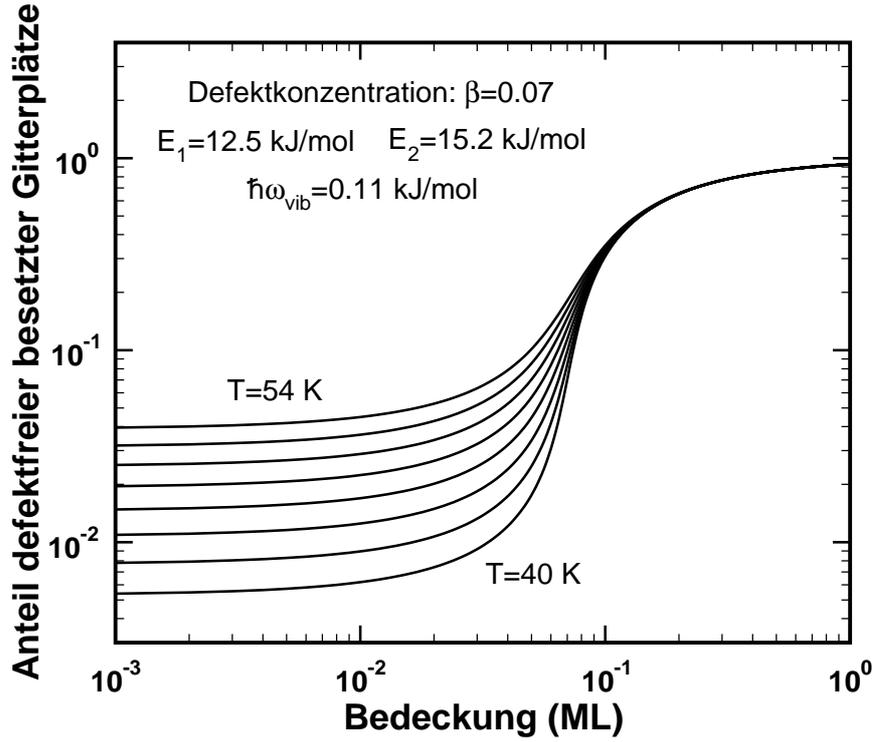


Abbildung 4.6: Verteilung der Adsorbatatome auf Defekt- und Nichtdefektplätze im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion von Bedeckung und Temperatur.

Damit ergibt sich für die freie Energie des Systems ein komplexer Ausdruck, der unter der Annahme großer Teilchenzahlen mit Hilfe der Stirling-Formel,  $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$ , und bei Vernachlässigung einiger nicht von den Teilchenzahlen abhängender Terme genähert werden kann. Dies führt für die freie Energie pro Gitterplatz zu folgendem Resultat,

$$\begin{aligned}
 \frac{F}{N} = & -\alpha N_{ad} E_1 - (1 - \alpha) N_{ad} E_2 \\
 & - k_B T \left[ (1 - \beta) \ln(1 - \beta) + \beta \ln(\beta) - (1 - \beta - \alpha\Theta) \ln(1 - \beta - \alpha\Theta) \right. \\
 & \quad - (\beta - \Theta + \alpha\Theta) \ln(\beta - \Theta + \alpha\Theta) - 2\alpha\Theta \ln(\alpha\Theta) \\
 & \quad - (1 - \alpha)\Theta \ln((1 - \alpha)\Theta) + \alpha\Theta \left( 1 + \frac{1}{A} \right) \ln \left( \alpha\Theta \left( 1 + \frac{1}{A} \right) \right) \\
 & \quad \left. - \frac{\alpha\Theta}{A} \ln \left( \frac{\alpha\Theta}{A} \right) \right] \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

wobei  $\Theta = \frac{N_{ad}}{N}$  die Gesamtbedeckung angibt. Um nun die geforderte Gleichgewichtsbedingung zu erfüllen, muss das Minimum von  $F/N$  bestimmt werden, d.h. Gleichung 4.10 ist nach  $\alpha$  zu differenzieren. Dies führt zu einer Temperatur- und Bedeckungsabhängigkeit von  $\alpha$  im thermodynamischen Gleichgewicht, die in Abbildung 4.6 für den dort angegebenen Parametersatz dargestellt ist. Erwartungsgemäß nimmt der Anteil  $\alpha$  der besetzten, ungestörten Gitterplätze mit sinkender Bedeckung bzw. Temperatur ab.

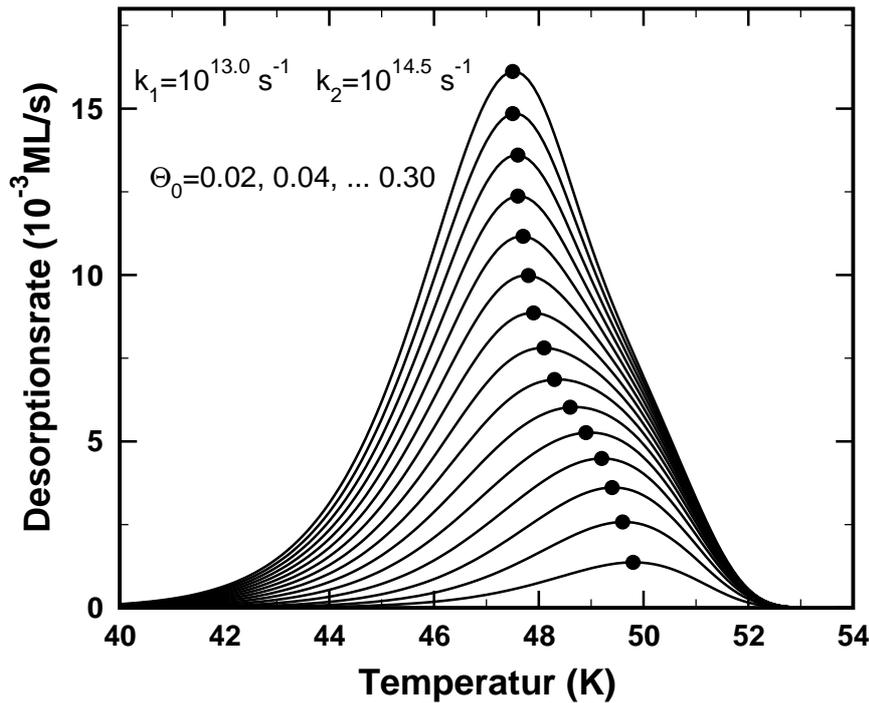


Abbildung 4.7: Numerisch bestimmter Satz von Desorptionsspektren für Kr/NaCl. Die Modellparameter sind Abbildung 4.6 zu entnehmen. Heizrate 0.25 K/s.

Im Folgenden werden die Frequenzfaktoren für Desorption aus beiden Energieniveaus  $k_1$  und  $k_2$  als voneinander unterschiedlich, aber konstant angenommen. Die beiden Desorptionskanäle werden als entkoppelt betrachtet. Damit kann der Polanyi–Wigner–Ansatz numerisch gelöst werden. Bei Berechnung der Desorptionskurven wird auf Grund vernachlässigter lateraler Wechselwirkungen ein Prozess erster Ordnung zu Grunde gelegt. Folglich muss nach jeder berechneten Desorptionsrate  $\alpha$  neu bestimmt werden, um die relativen Bedeckungen zu aktualisieren. Wie bei der numerischen Reproduktion der gemessenen Desorptionsspektren in Abschnitt 4.3 wurden bei dieser Simulation die Parameter  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  und  $\hbar\omega_{vib}$  variiert, bis eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht war. Die so angepassten Spektren stellt Abbildung 4.7 dar. Der Vergleich dieser Kurvenschar mit den experimentellen Daten (siehe Abbildung 4.4 a) zeigt, dass Peakhöhen und –breiten gut reproduziert worden sind. Auch die kontinuierliche Verschiebung der Peaks zu höherer Temperatur im Bereich kleiner Anfangsbedeckungen ist qualitativ korrekt wiedergegeben, allerdings nicht so stark ausgeprägt wie in den gemessenen Daten.

Um die aus dem Experiment bestimmten Desorptionsparameter mit den Ergebnissen des thermodynamischen Modells vergleichen zu können, wurden auch die simulierten Spektren der Leading–Edge–Analyse unterzogen. Die Abbildung 4.8 zu entnehmenden Resultate dieser Analyse stehen in Übereinstimmung mit den Daten des Experiments (vgl. Abbildung 4.3). Das Abfallen der Desorptionsparameter verläuft kontinuierlich, allerdings nicht linear sondern bedeckungsabhängig gekrümmt. Auch die Grenzwerte der Desorptionsparameter bei  $\Theta = 0$  und  $\Theta > 0.2$  stimmen mit den experimentellen

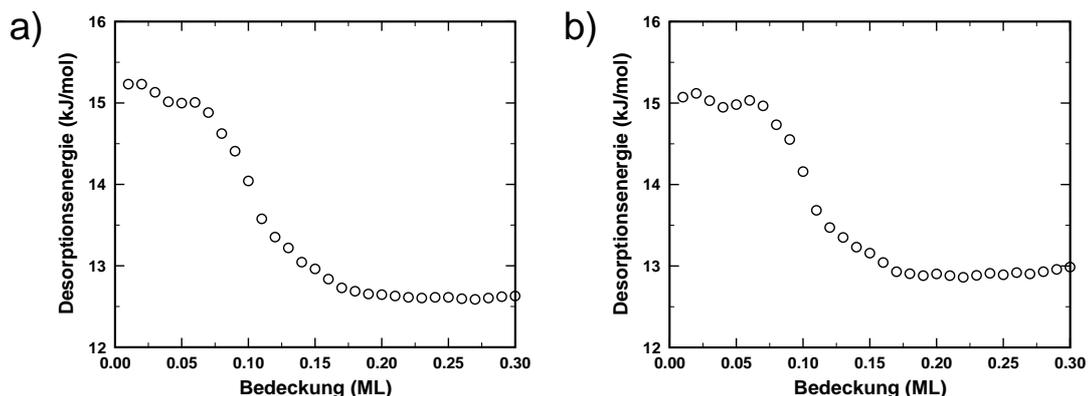


Abbildung 4.8: Effektive Desorptionsparameter für Kr/NaCl bei einer Defektkonzentration von 0.07. Die Daten wurden mit Hilfe der Leading-Edge-Methode aus den simulierten (Abbildung 4.7) Spektren gewonnen.

Ergebnissen überein.

Die Vernachlässigung der Schwingungsentropie ( $\hbar\omega_{vib} \rightarrow \infty$ ) verschlechtert die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment, da in diesem Fall die Desorptionsraten beider Zustände als zwei separate Peaks wahrzunehmen sind und somit keine weiche Variation der Parameter vorliegt. Generell verbreitert die Hinzunahme von  $S_{vib}$  die Desorptionskurven, so dass – wie in den experimentellen Daten – keine Trennung der Bindungszustände vorgenommen werden kann.

## 4.5 Diskussion

Zum Ende des Kapitels sollen hier die dem thermodynamischen Modell zu Grunde liegenden Annahmen diskutiert werden. Zuvor werden die zentralen Beobachtungen der TDS-Experimente zusammengefasst.

Beschuss der NaCl-Oberfläche mit langsamen Elektronen führt zur Bildung von Oberflächendefekten, an denen Edelgasatome und kleine Moleküle stärker gebunden sind als auf einer defektarmen Oberfläche. Infolge der Zerstörung des homogenen Zweiphasengleichgewichts wird bei einer hohen Konzentration an F-Zentren keine Desorption nullter Ordnung mehr beobachtet, d.h. die Desorptionsrate ist eine Funktion der Bedeckung.

Die Abhängigkeit der Desorptionsenergie sowie des Frequenzfaktors von der Bedeckung ist kontinuierlich und entspricht nicht – wie zunächst erwartet – einer Stufenfunktion, deren Sprungstelle die Defektkonzentration wiedergibt. Das zuvor erläuterte thermodynamische Gleichgewichtsmodell ist in der Lage, die experimentellen Ergebnisse zu reproduzieren und damit die weiche Bedeckungsabhängigkeit der effektiven Desorptionsparameter zu erklären.

Die Vernachlässigung lateraler Wechselwirkungen bei einem Physisorptionssystem, in dem laterale und vertikale Bindungskräfte in derselben Größenordnung liegen, ist prinzipiell nicht sinnvoll. Da der hier physikalisch interessante Bedeckungsbereich jedoch bei einer Adsorbatdichte von ca. 0.1 liegt, d.h. bei einem mittleren Teilchenabstand von mehr als drei Gitterplätzen, erscheint diese Annahme gerechtfertigt. Der mit der Desorption von Defektplätzen verknüpfte Temperaturbereich ist oberhalb der beim ungestörten System beobachteten Desorptionstemperaturen. Folglich muss das Modell die Existenz zweidimensionaler Inseln nicht berücksichtigen. Die Annahme eines 2D-Gittergases auf den ungestörten Gitterplätzen ist somit realistisch.

Weil die Differenz der Bindungsenergien zwischen beiden Adsorptionsplätzen für Kr/NaCl nur etwa 20 % der Desorptionsenergie beträgt, verläuft auch der Teilchenaustausch zwischen Defekt- und Nichtdefektplätzen schnell verglichen mit der Zeitkonstanten der Desorption ab. Da also der Fall eines metastabilen Zustandes auf Grund langsamer Diffusionskinetik unwahrscheinlich ist, muss die Forderung des Gleichgewichtszustandes gerechtfertigt sein. Die Richtigkeit der Annahme, dass beide Desorptionskanäle voneinander entkoppelt sind, und vor allem, dass die Desorption eines Teilchens unabhängig von benachbarten Adsorbatatomen abläuft, folgt aus obigen Überlegungen. Deshalb ist es legitim, für beide Kanäle bedeckungsunabhängige Desorptionsenergien und Vorfaktoren anzunehmen.

Abbildung 4.6 ist zu entnehmen, dass der Anteil  $\alpha$  des Adsorbats auf ungestörten Plätzen im hier betrachteten Bedeckungsbereich bei 0.2 und darunter liegt. Da allerdings die Desorptionsgeschwindigkeit für die ungestörten Plätze um etwa den Faktor 30 größer ist als bei Defektplätzen, ist der Beitrag von ungestörten Anteilen der Oberfläche zur Desorptionsrate bis hin zu kleinsten Bedeckungen nicht vernachlässigbar. Dies erklärt, warum die effektiven Desorptionsparameter aus Simulation und Messung nur für den Grenzfall  $\Theta = 0$  mit den in der Simulation angenommenen Werten für Defektplätze übereinstimmen und bei  $\Theta > 0$  ein entsprechend gewichteter Mittelwert gemessen wird.

Nach Abbildung 4.8 erreichen die aus der Simulation extrahierten ebenso wie die experimentell bestimmten Desorptionsparameter erst bei  $\Theta \approx 0.15$  die der Desorption von ungestörten Gitterplätzen zugeordneten Grenzwerte  $E_1$  bzw.  $k_1$ , obwohl nur eine Defektkonzentration von 0.07 angenommen wurde. Betrachtet man also – wie dies zunächst intuitiv angenommen wurde – diese Abknickstelle als Maß für die Defektkonzentration, so wird der tatsächliche Wert um etwa 100 % überschätzt.

Eine weitere Unsicherheit bei der Bestimmung der Defektkonzentration stellt die Bindung an M-Zentren dar, d.h. an Farbzentrenaggregate bestehend aus zwei (oder mehr) benachbarten F-Zentren. Das neutrale M-Zentrum ist mit zwei Elektronen besetzt. Da dies Auswirkungen auf die elektronische Struktur hat, was sich in gegenüber dem F-Zentrum veränderten Anregungsenergien äußert [169], findet man hier i.a. auch eine veränderte Polarisierbarkeit und damit eine andere Bindungsenergie vor. Bei einer Fehlstellenkonzentration von 0.07 beträgt für unkorreliert auftretende Defekte die Wahrscheinlichkeit für zwei Farbzentren auf benachbarten Gitterplätzen  $4 \cdot 10^{-3}$ . Es handelt sich also nur bei 5 % aller Farbzentren um Aggregate, so dass im Nachhinein die Annahme eines Zweiniveausystems gerechtfertigt ist.

Bei der Simulation der Desorptionskurven wurde der Beitrag der Adsorbatschwingung auf ungestörten Gitterplätzen berücksichtigt. Durch Anpassung an die experimentellen Desorptionskurven konnte ein Wert von  $\hbar\omega_{\text{vib}}=0.11$  kJ/mol ermittelt werden. Um diesen Wert zu verifizieren, erfolgte eine Abschätzung der Schwingungsenergie. Dazu wurde eine Diffusionsbarriere  $E_D = \frac{1}{2}E_1$  angenommen. Anschließend wurde das als sinusförmig angenommene Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungspotenzial um eine Mulde herum als Parabel genähert (s. Abbildung 4.5). Dies führte mit einer Oberflächen-gitterkonstanten von 4 Å und der Kr-Masse von 0.084 kg/mol zu  $\hbar\omega_{\text{vib}} = 0.17$  kJ/mol und damit qualitativ zu einer guten Übereinstimmung mit dem aus der Simulation von Desorptionsspektren ermittelten Wert. Die Einbeziehung dieses Entropiebeitrages ist also physikalisch sinnvoll.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass es mit Hilfe des vorgestellten thermodynamischen Modells gelungen ist, die nach Analyse der experimentellen Daten ungeklärten Fragen nach der absoluten Defektkonzentration und der Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsparameter zu klären.

## Kapitel 5

# Defekte am System MgO/Ag(100)

### 5.1 Einleitung

Neben der NaCl-Oberfläche wurde auch die (100)-Fläche von MgO als ein Beispiel für Metalloxide bzgl. ihrer Defektstrukturen untersucht. Dazu wurden dünne, epitaktisch auf Ag(100) gewachsene Filme verwendet, motiviert neben dem prinzipiellen und technologischen Interesse an ultradünnen Isolatorfilmen durch die Möglichkeit, die so erzeugten Oberflächen mit Hilfe von Standardmethoden der Oberflächenphysik wie Elektronenspektroskopie und -beugung oder der Tunnelmikroskopie untersuchen zu können. Die Morphologie dünner MgO-Filme auf Ag(100) wurde in der Vergangenheit intensiv mit LEED [158, 159, 160] und STM [122, 148] untersucht. Es zeigte sich, dass MgO bei einer Substrattemperatur von 350 K in einem nicht perfekten Lage-für-Lage-Modus wächst [159]. Auf Grund des Gittermisfits zwischen MgO und Ag von +3.0 % wachsen unter geeigneten Präparationsbedingungen die ersten zwei Lagen pseudomorph verspannt, während bei dickeren Filmen die Kompressionsspannung durch Mosaik abgebaut wird, die in [010]-Richtung verkippt sind [158].

Bei den beiden Defekttypen, die das Thema dieses Kapitels sind, handelt es sich zum einen um stöchiometrische Imperfektionen, zum anderen um wiederum mit Hilfe Elektronenstoß-stimulierter Desorption erzeugte Oberflächenfarbzentren. Das reaktive Wachstum der MgO-Filme ist dabei vermutlich die Ursache für stöchiometrische Defekte, die sich auf Grund eines von der Bulkstruktur verschiedenen Bindungszustandes mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie nachweisen lassen. Es handelt sich hierbei also um einen präparativ bedingten Defekt. Eine ausführliche Analyse der Stöchiometrie reaktiv auf Ag(100) gewachsener MgO-Filme ist in [100, 124] zu finden. Die hier zu diesem Thema vorgestellte Messreihe ergänzt diese Arbeiten.

Mit EELS-Experimenten wird nachgewiesen, dass durch Beschuss mit langsamen Elektronen ( $E_{\text{kin}} = 200 \text{ eV}$ ) hauptsächlich Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche oder zumindest im oberflächennahen Bereich erzeugt werden. Der Mechanismus der Elektronen-stimulierten Desorption (ESD) ist dabei grundsätzlich anders als der für NaCl. Kramer konnte durch Variation der Elektronenenergie zeigen, dass hier ein

Knotek-Feibelman-Prozess vorliegt [74]. Bei Vernachlässigung des kovalenten Anteils der Mg–O–Bindung liegen beide Komponenten zweiwertig vor. Folglich bilden zwei in einer Sauerstofffehlstelle gebundene Elektronen ein neutrales F–Zentrum. Es handelt sich hier also anstatt eines Wasserstoff-artigen F-Zentrums wie bei den Alkalihalogeniden um ein Helium-ähnliches Elektronensystem. Daneben gibt es auch ein- und zweifach positive F–Zentren, die auf Grund ihrer starken Elektronenaffinität sehr instabil sind [97], also eine Minorität darstellen.

Zur Durchführung der Experimente am System MgO/Ag(100) diente die in Abschnitt 3.2 erläuterte UHV–Kammer. Dort können auch Details zur Präparation des Ag–Einkristalls nachgelesen werden.

Wie zuvor erwähnt, wurden MgO–Filme reaktiv gewachsen, d.h. Mg wurde in einer Sauerstoffatmosphäre aufgedampft, gefolgt von einem Ausheilschritt auf 700 K. Diese zeigten in SPA–LEED–Messungen die von Erdös et al. beobachtete Mosaikstruktur, d.h. eine  $(1 \times 1)$ –Struktur mit energieabhängig aufgespaltenen Reflexen [159]. Diese morphologischen Defekte sind spektroskopisch inaktiv bzw. ihr Einfluss kann nicht aufgelöst werden. Sie beeinträchtigen also das isolierende Verhalten des Films nicht oder nur wenig, was sich in der Verlustspektroskopie in einer nahezu perfekten Bandlücke äußert.

## 5.2 Stöchiometrie reaktiv gewachsener MgO–Filme

Beim Wachstum eines Verbindungskristalls stellt sich grundsätzlich die Frage nach der Stöchiometrie. Diese kann mit Hilfe quantitativer Photoelektronenspektroskopie untersucht werden. Abbildung 5.1 zeigt das mit einer Anregungsenergie von 1486.6 eV (Al K $\alpha$ ) gemessene Photoelektronenspektrum eines 20 ML dicken MgO–Films. Die relativen Peakhöhenverhältnisse stimmen mit den von Schröder gemessenen überein [124]. Eine genaue Bestimmung der Stöchiometrie aus den relativen integralen Verhältnissen zu ermitteln, ist allerdings schwierig, denn dies erfordert die Kenntnis der Ionisationsquerschnitte, der mittleren freien Weglängen sowie der energieabhängigen Transmission des Spektrometers. Dazu kommt, dass die Winkelverteilung der Photoelektronen bei kristallinen Materialien durch Beugungseffekte dominiert ist, also eine Funktion der Schichtmorphologie ist. Eine grobe Abschätzung anhand der sogenannten *Atomic Sensitivity Factors* (ASF) aus [152] ergibt ein Stoffmengenverhältnis von Magnesium und Sauerstoff von 2:1. Berücksichtigt man allerdings die Ergebnisse von SPA–LEED–Strukturanalysen und STM–Messungen sowie die quasi perfekte Bandlücke [100], so wird klar, dass die Abweichungen von der perfekten Stöchiometrie klein sind.

Schröder beobachtete beim reaktiven Wachstum von MgO auf Ag(100) die Aufspaltung der O1s–Linie in einen intensiven Peak und eine um 2.4 eV zu höherer Bindungsenergie verschobene Schulter [124], die im Folgenden als LBE– bzw. HBE–Peak bezeichnet werden. Derselbe Effekt zeigte sich bei reaktiv auf Mo(100) gewachsenen MgO–Schichten [21]. Das an der Oberfläche reduzierte Madelungpotenzial kann nicht die Ursache für das Auftreten des HBE–Peaks sein, da dies zur Verringerung der Bindungsenergie führt [96]. Die Bildung einer überstöchiometrischen Spezies MgO<sub>1+x</sub>

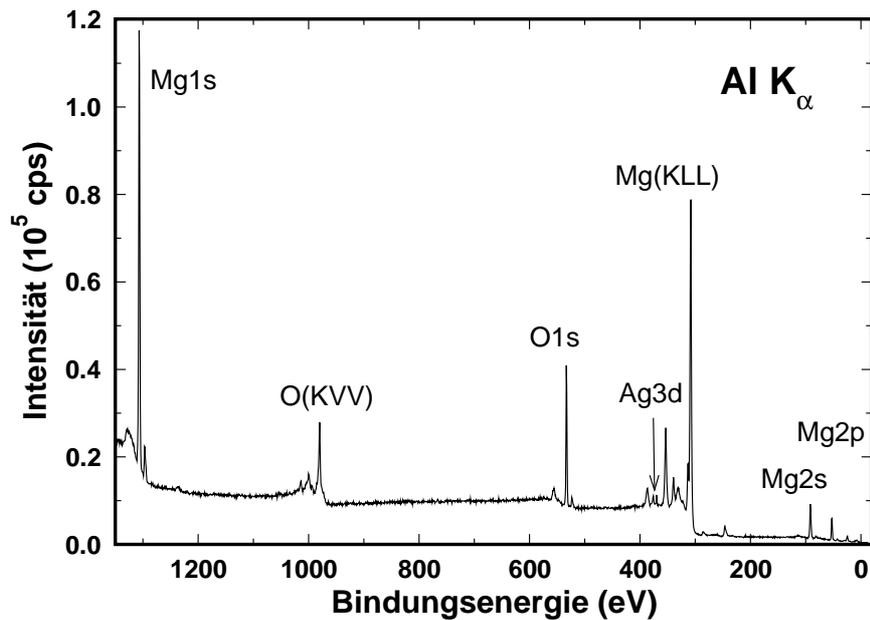


Abbildung 5.1: Übersichts-XP-Spektrum eines 20 ML dicken MgO-Films auf Ag(100). Passenergie 50 eV.

kann den Effekt jedoch erklären. Wegen der erhöhten Abschirmung durch Valenzelektronen sinkt die Bindungsenergie des O1s-Zustandes mit wachsender Ionizität der Mg-O-Bindung [96]. Dies wurde in Experimenten zur Oxidation von Alkalimetallen bestätigt, in denen ein Unterschied der O1s-Bindungsenergie zwischen Oxid und Peroxid von 2.5 eV beobachtet wurde [62].

Kramer konnte zeigen, dass das Aufdampfen von Mg in einer Wasseratmosphäre zu derselben Aufspaltung des O1s-Peaks führt wie sie zuvor beim reaktiven Wachstum von MgO beobachtet wurde [73]. Es ist daher nicht auszuschließen, dass auf Grund des Wasseranteils im Restgas oder einer Verunreinigung des verwendeten Sauerstoffs mit Wasser die an MgO gemessene Struktur der O1s-Linie auf die Bildung von Magnesiumhydroxid zurückzuführen ist.

Schröder konnte nachweisen, dass es sich bei den stöchiometrischen Fehlern um einen Oberflächeneffekt handelt, d.h. dass die unstöchiometrische Spezies beim Wachstum wie ein Surfactant auf der Oberfläche schwimmt.

Die Linienaufspaltung konnte in eigenen Messungen qualitativ reproduziert werden. Ein O1s-Spektrum dieser Messreihe ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Dazu wurde eine MgO-Schicht nach oben beschriebener Prozedur erzeugt und bis 650 K ausgeheilt. Als Schichtdicke wurden zwei Monolagen gewählt, um zum einen ein Schließen des Films zu ermöglichen, zum anderen, um das Signal der nichtstöchiometrischen Spezies nicht stark mit der O1s-Emission zu überlagern, die dem MgO-Volumen zuzuordnen ist (LBE-Peak). Unter diesen Bedingungen beträgt der Anteil der HBE-Schulter an der gesamten Intensität ca. 7 %. Berücksichtigt man die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen und die Tatsache, dass es sich um einen Oberflächendefekt handelt, so liegt die tatsächliche Konzentration bei etwa 12 % der oberen Lage.

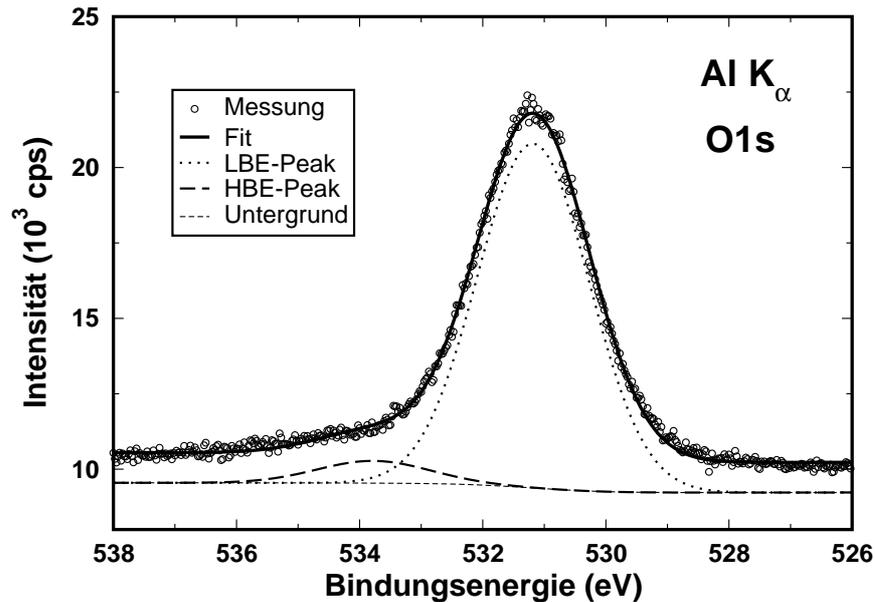


Abbildung 5.2: O1s-Photoemissionslinie eines zweilagigen MgO-Films auf Ag(100) und Anpassung durch zwei Peaks (HBE und LBE). Passenergie 30 eV.

Um nun herauszufinden, ob es sich bei den stöchiometrischen Defekten um reaktive Zentren bzgl. der Nukleation eines Adsorbats handelt, wurde die Adsorption von Mg anhand der Entwicklung der O1s-Linie studiert. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.3, in der die Intensität des HBE-Peaks relativ zum gesamten O1s-Signal als Funktion der Mg-Bedeckung aufgetragen ist. Dieser Anteil nimmt monoton ab, was darauf hindeutet, dass es sich tatsächlich um einen Oberflächen- und keinen Interface-Defekt handelt, denn in diesem Fall wären die relativen Intensitäten unbeeinflusst. Die Abnahme der relativen Intensität des HBE-Peaks kann folglich nicht nur durch die Dämpfung infolge der Mg-Adsorption erklärt werden, da dies die Intensität der HBE- und LBE-Linie gleichermaßen reduzieren, die auf die gesamte integrale O1s-Intensität normierten Linien aber nicht verändern würde.

Ein exponentieller Verlauf passt die experimentelle Kurve gut an, was darauf hinweist, dass Defektplätze zufällig besetzt werden und demnach keine Adsorptionsplätze erhöhter Bindungsenergie darstellen wie z.B. Farbzentren auf NaCl. Eine kinetische Limitierung, d.h. eingeschränkte Diffusion von Mg-Atomen, ist für das System Mg/MgO(100) bei  $T=300$  K nicht anzunehmen. Selbst bei statistischem Wachstum müsste die Schulterintensität mit  $e^{-\Theta}$  abnehmen, sie wäre also bei  $\Theta_{\text{Mg}} = 1$  auf einen Anteil von 0.025 an der gesamten O1s-Intensität abgefallen. Dass dies nicht der Fall ist – der im Experiment gefundene Wert beträgt 0.044 – kann mehrere Ursachen haben. Die Defektplätze weisen möglicherweise eine dem ungestörten Gitterplatz gegenüber verringerte Bindungsenergie auf. Eine andere mögliche Erklärung ist eine von eins abweichende Haftwahrscheinlichkeit für Mg auf MgO(100). Wahrscheinlich ist der Grund für das beobachtete Verhalten jedoch eine dominante Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, die zur Bildung von Mg-Clustern führt. Ob im letztgenannten Fall

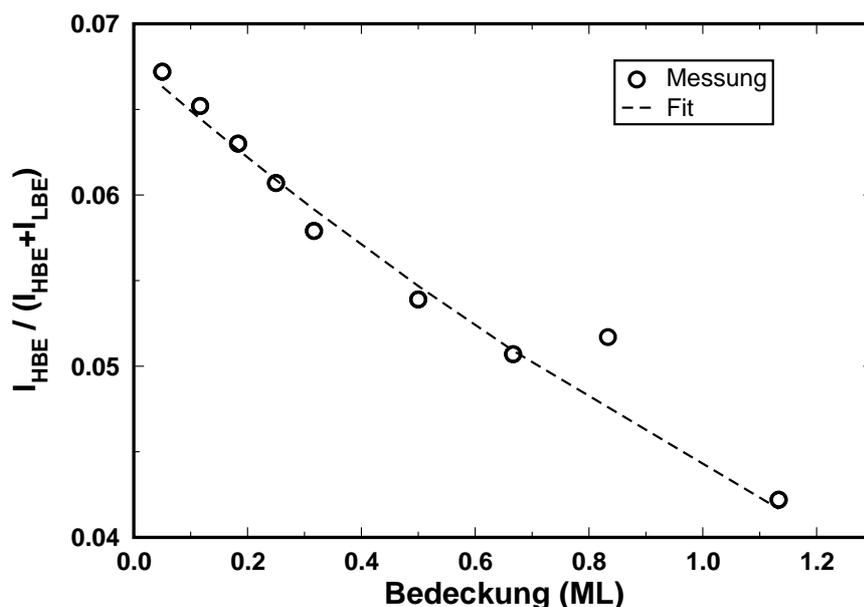


Abbildung 5.3: Anteil des HBE-Peaks an der Gesamtintensität für einen 2 ML dicken MgO-Film als Funktion der deponierten Mg-Menge.

eine Clusterbildung bevorzugt an Defektplätzen stattfindet, kann anhand der Daten nicht entschieden werden.

Abbildung 5.4 zeigt, daß sich die gesamte O1s-Photoemissionslinie mit der aufgetragenen Mg-Menge zu höherer Bindungsenergie verschiebt. Der Abstand der Aufspaltung bleibt dabei konstant. Es handelt sich daher vermutlich um einen Aufladungseffekt, der wie folgt erklärt werden kann. Wie zuvor gezeigt, wird ein Teil der fehlerhaften Stöchiometrie durch Mg-Angebot beseitigt. Im Falle des Peroxids an der Oberfläche wird also ein Teil des Überschussauerstoffs an Mg gebunden, was die effektive Dicke des isolierenden Films steigert. Obwohl der Kammerdruck während dieser Messreihe besser als  $10^{-8}$  Pa war, kann das aufgetragene Magnesium mit Bestandteilen des Restgases, z.B. CO oder H<sub>2</sub>O, (dissoziativ) reagieren, da das gesamte Experiment etwa acht Stunden gedauert hat. Auch dadurch würde sich die effektive Schichtdicke erhöhen, wodurch eine verstärkte Aufladung der Oberfläche und damit höhere effektive Bindungsenergien erklärt werden können. Die Größe der Verschiebung von 0.6 eV stimmt gut mit dem von Schröder durch Variation der Schichtdicke bestimmten Peak-Shift überein [100].

Ob die Aufspaltung der O1s-Linie auf die Bildung von Peroxid oder Hydroxid zurückzuführen ist, kann anhand der eigenen Daten nicht abschließend beurteilt werden. Die in [124] gefundene Abhängigkeit der Stöchiometrie vom Sauerstoffpartialdruck beim Wachstum läßt ein Peroxid zunächst plausibel erscheinen, kann allerdings auch durch eine unzureichende Gasreinheit und eine damit mögliche Reaktion zu Magnesiumhydroxid erklärt werden. In [85] wurde von einer extremen Empfindlichkeit der Stöchiometrie gegenüber Verunreinigungen berichtet. Auch die zuvor erwähnte Messung von Kramer, bei der Mg in einer Wasseratmosphäre auf Ag(100) aufgedampft und ebenso

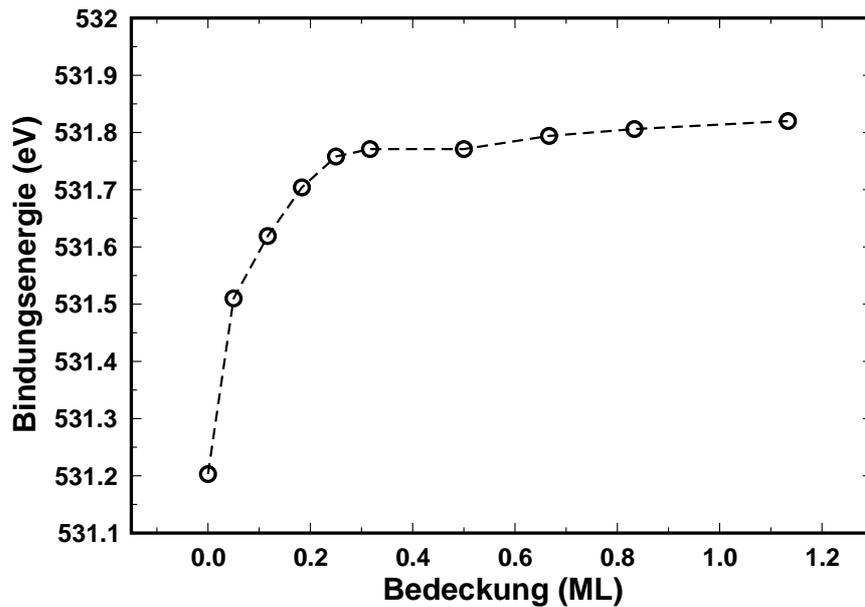


Abbildung 5.4: Bindungsenergie des LBE-Peaks an einem 2 ML dicken MgO-Film in Abhängigkeit von der nachträglich aufgedampften Mg-Menge.

eine Aufspaltung des O1s-Niveaus beobachtet wurde, spricht für die Bildung eines Hydroxids beim reaktiven Wachstum von MgO [73]. Des Weiteren deutet die Tatsache, dass die in eigenen Messungen festgestellte Defektkonzentration um ca. den Faktor drei geringer war als bei Messungen von Schröder, auf einen Verunreinigungseffekt hin, da zwischen seinen Experimenten und den eigenen Messungen das Vakuum der verwendeten Apparatur um eine Größenordnung verbessert werden konnte.

### 5.3 Oberflächenfarbzentren

Als zweites Beispiel für einen Punktdefekt wurde auch auf MgO(100) die Bildung von Farbzentren durch Elektronenbeschuss studiert. Auf Grund der an Alkalihalogenidfilmen beobachteten kleinen Erzeugungswahrscheinlichkeit bei Schichtdicken weniger Monolagen [134, 168] wurden zu diesem Zweck 20 ML dicke MgO-Filme präpariert, die in EELS-Messungen eine quasi perfekte Bandlücke von ca. 6 eV zeigen (siehe Abbildung 5.5, untere Kurve). Anschließend wurde die Probe bis auf ca. 2 cm Entfernung vor ein spiralförmiges Wolfram-Filament bewegt, wo sie bei  $T=300$  K mit Elektronen einer kinetischen Energie von 200 eV bei einer Stromdichte von  $3 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  beschossen wurde. Die hier gezeigten EEL-Spektren wurden mit einer Primärenergie von 30 eV aufgenommen.

Zwischen den einzelnen Beschusschritten wurden Energieverlustspektren gemessen, von denen einige exemplarisch in Abbildung 5.5 dargestellt sind. Mit fortschreitendem Elektronenbeschuss zeigt sich ein monoton ansteigender, asymmetrischer und breiter Verlustpeak in der Bandlücke mit einem Maximum bei ca. 2 eV Verlustenergie. Als Ursache für diese Verluststruktur kann die Bildung von metallischem Magnesium,

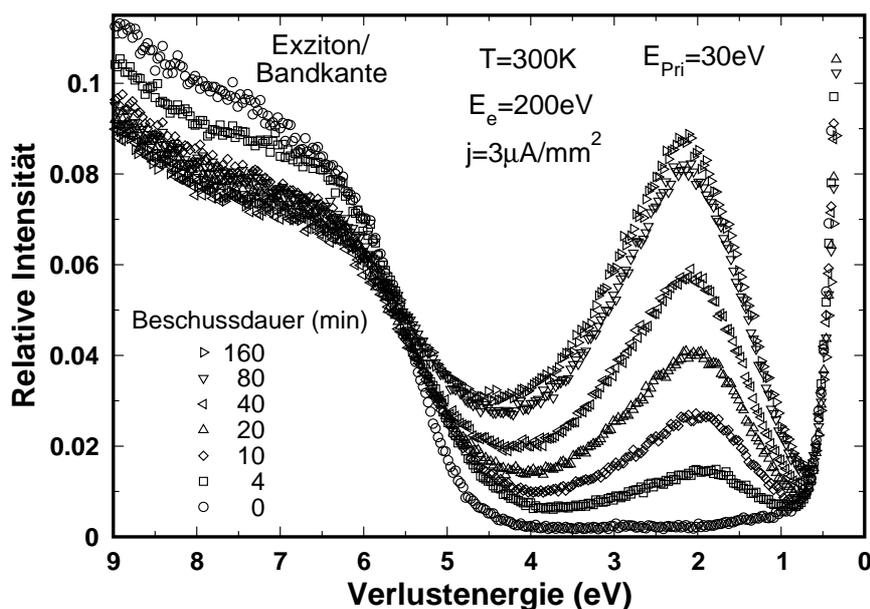


Abbildung 5.5: Energieverlustspektren einer 20 ML dicken MgO-Schicht als Funktion der Elektronenstrahldosis. Die Spektren wurden jeweils auf den elastischen Peak normiert.

d.h. von Mg-Clustern infolge Elektronenstoß-stimulierter Desorption von Sauerstoff, ausgeschlossen werden, da die Anregung von Mg-Plasmonen im Volumen oder in kleinen Clustern mit entsprechenden Verlustenergien von 10.6 eV [66] bzw. 6.1 eV nicht beobachtet wurde. Folglich liegt es nahe, dass oberflächennahe Fehlstellen einer oder beider Ionensorten erzeugt wurden. Zudem liegen die typischen Verlustenergien von 1 bis 4 eV unterhalb der Anregungsenergie für Volumenfarbzentren von 5.3 eV [161], wie es für Oberflächenfarbzentren zu erwarten ist.

### 5.3.1 Kinetik der Farbzentrenenerzeugung

Informationen über die Natur der Defekte und ihre Entstehung lassen sich aus der Bildungskinetik erhalten. Dazu muss die Intensität der Verlustbanden als Funktion der Elektronenstrahldosis untersucht werden. Da sich anhand der Verlustspektren keine Aussage darüber treffen lässt, wieviele verschiedene Anregungslinien zum Verlustspektrum beitragen, andererseits die Peakform mit wachsender Bestrahlungsdosis praktisch unverändert bleibt, wurden bei Auswertungen zur Defektkinetik stets die Intensitäten in einem festen Energiebereich integriert und dieser Wert nach Abzug eines Untergrundes, der an der nicht beschossenen Oberfläche bestimmt wurde, als relatives Maß für die Farbzentrenkonzentration herangezogen. Bei den folgenden Berechnungen wird zu Grunde gelegt, dass bei Bombardierung mit langsamen Elektronen ausschließlich Oberflächenfarbzentren erzeugt werden. Betrachtet man die Eindringtiefe von ca. 10 Å, so erscheint dies zunächst nicht gerechtfertigt, jedoch konnten keine Volumenfarbzentren nachgewiesen oder zumindest nicht separiert von Oberflächendefekten aufgelöst werden.

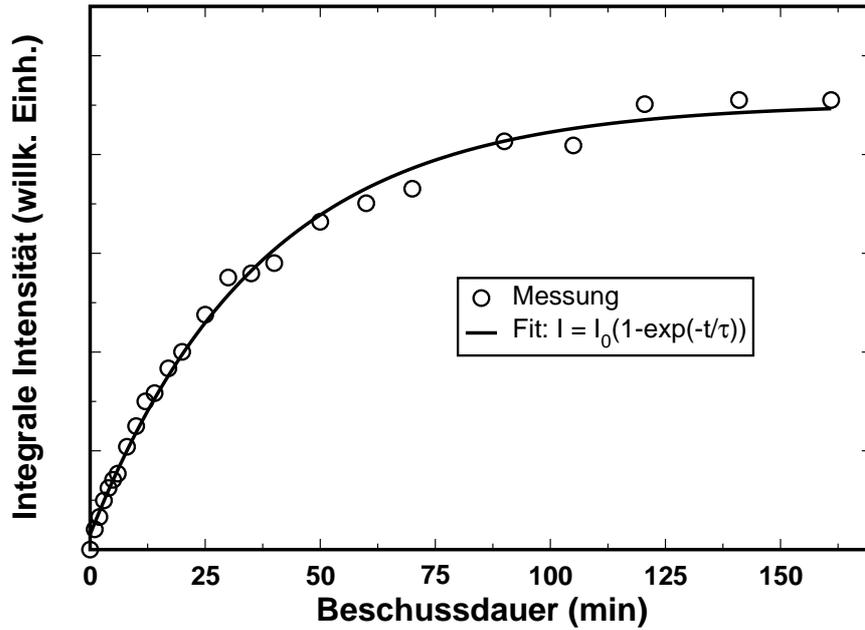


Abbildung 5.6: Integrale Intensität der F-Zentren-Verluste in der Bandlücke bei Beschuss mit 200 eV-Elektronen.

Abbildung 5.6 zeigt die integrale Verlustbandenintensität als Funktion der Beschussdauer. Diese steigt instantan nach Einsetzen des Beschusses an bis zu einem Sättigungswert. Die Farbzentrenerzeugung kann mit einer Ratengleichung erster Ordnung beschrieben werden. Unter der Annahme, dass lediglich Fehlstellen in der ersten Lage erzeugt werden, ergibt sich für ihre Konzentration  $n$  als Funktion der Elektronendosis  $D$

$$\frac{dn}{dD} = \alpha(1 - n) - \beta n, \quad n(D = 0) = 0 \quad (5.1)$$

Dabei beschreibt der erste Summand die Generationsrate von Oberflächenfarbzentren, die proportional zur Dichte ungestörter Gitterplätze angenommen wird. Der zweite Term erfasst alle Mechanismen der Farbzentrenzerstörung und muss bei vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen Defekten linear mit  $n$  ansteigen.

Die Ratengleichung wird durch die Funktion

$$n(D) = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \left( 1 - e^{-(\alpha + \beta)D} \right) \quad (5.2)$$

gelöst. Diese Funktion beschreibt die experimentellen Daten (Abbildung 5.6) sehr gut. Der Parameter  $\alpha = \left. \frac{dn}{dD} \right|_{D=0}$  enthält den Wirkungsquerschnitt für die Defekterzeugung. Dessen Bestimmung ist anhand der bislang gezeigten Daten noch nicht möglich, da hierzu die Kalibrierung der absoluten Konzentration erforderlich ist, die weiter unten erfolgt. Ein wesentlicher Punkt ist bereits jetzt festzuhalten: aus der schwachen Änderung der Peakform der Verlustbande mit der Elektronendosis folgt, dass alle beitragenden Defekttypen eine Kinetik erster Ordnung zeigen, und zwar mit denselben oder sehr ähnlichen Zeitkonstanten. Folglich sind die Mechanismen, die zu

ihrer Erzeugung oder Vernichtung führen, für alle Defekte ähnlich. Kramer zeigte dies anhand von Messungen, bei denen in der Bandlücke fünf Peaks separiert werden konnten [74].

### 5.3.2 Farbzentrenvernichtung durch Sauerstoff

Die Reaktivität der durch ESD erzeugten Farbzentren wurde wie zuvor an der NaCl-Oberfläche mit Hilfe der Adsorption eines Gases untersucht. Die Möglichkeit der Kühlung bestand nicht, so dass die Farbzentren nicht mit Hilfe thermischer Desorption physisorbierter Gase untersucht werden konnten. Daher wurde die Chemisorption molekularen Sauerstoffs studiert. Nach Präparation der Sättigungskonzentration von Defekten wurde in einem ersten Experiment eine Dosis von ca. 10 Langmuir O<sub>2</sub> angeboten mit dem Resultat, dass die durch Fehlstellen verursachte Verlustbande komplett gelöscht und folglich alle Defekte, die elektronische Zustände in der Bandlücke aufweisen, vernichtet wurden. Dies beweist direkt, dass praktisch alle Defekte auf Sauerstofffehlstellen (F-Zentren) zurückzuführen sind, denn eine Reaktion von (molekularem) Sauerstoff mit einer evtl. entstandenen Mg-Leerstelle ist nicht wahrscheinlich.

Motiviert durch die Möglichkeit, aus der Adsorptionskinetik von Sauerstoff auf die absolute Defektkonzentration schließen zu können, wurde das Löschen der F-Zentren-Verluststruktur zeitabhängig gemessen. Um zwecks guter Zeitauflösung sicherzustellen, dass die Messgeschwindigkeit groß gegen die Adsorptionsgeschwindigkeit ist, musste ein kleiner Partialdruck gewählt werden. Um auf der anderen Seite den Einfluss des Restgases gering zu halten, wurde ein Druck von  $6 \cdot 10^{-8} Pa$  gewählt, was um den Faktor 15 bis 20 über dem Hintergrunddruck lag. Das Ergebnis dieses Experiments stellt Abbildung 5.7 dar. Die Intensität fällt – abgesehen vom Anfangsbereich – über zwei Größenordnungen exponentiell mit der Sauerstoffdosis ab. Folglich gilt

$$n(D) = n_0 e^{-\gamma D} \quad (5.3)$$

Damit erhält man für die anfängliche Vernichtungsrate

$$-\left. \frac{dn}{dD} \right|_{D=0} = \gamma n_0 \quad (5.4)$$

Aus der Annahme, dass ein O<sub>2</sub>-Molekül bei einer Reaktionswahrscheinlichkeit eins maximal ein Farbzentrum löschen kann, folgt  $\gamma n_0 \leq 1$ . Blicke die Reaktionsrate konstant bei eins, so ergäbe sich ein linearer Zusammenhang der F-Zentren-Konzentration mit der O<sub>2</sub>-Dosis, der in Abbildung 5.8 eingezeichnet ist.

$$n^* := -\gamma n_0 D + n_0 \quad (5.5)$$

Setzt man  $\gamma n_0 = 1$ , so ergibt sich aus der Nullstelle dieser Geraden eine obere Schranke für die Farbzentrensättigungskonzentration (siehe Abbildung 5.8) mit dem Ergebnis  $n_0 \leq 0.088$ .

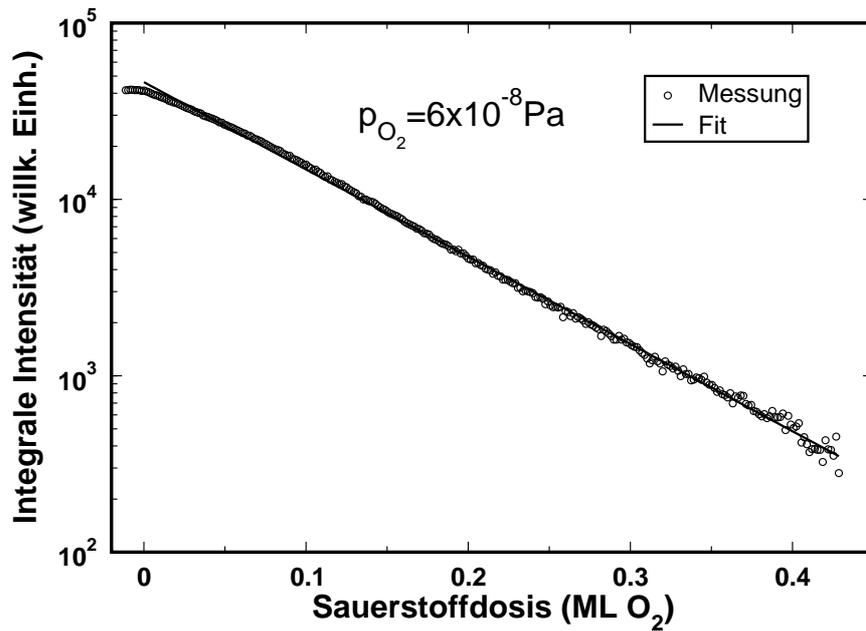


Abbildung 5.7: Integrale Intensität der F-Zentren-Verluste bei Vernichtung durch molekularen Sauerstoff.

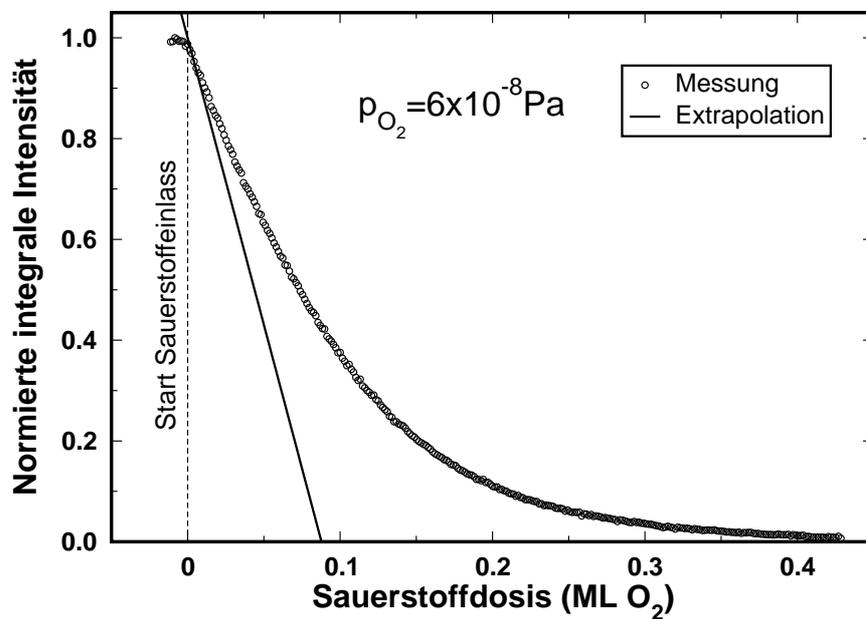


Abbildung 5.8: Integrale Intensität der Verluste in der Bandlücke bei Adsorption von Sauerstoff. Um die Abschätzung der Defektkonzentration zu veranschaulichen, ist hier dieselbe Kurve wie in Abbildung 5.7 linear dargestellt.

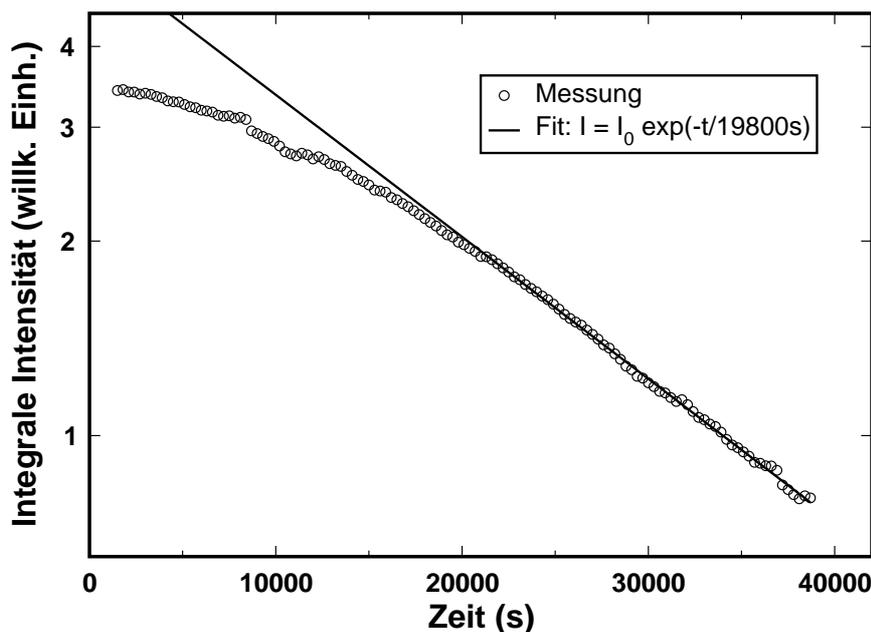


Abbildung 5.9: Zeitabhängige integrale Intensität der F-Zentren-Verluste bei einem Hintergrunddruck von ca.  $4 \cdot 10^{-9}$  Pa.  $T=300$  K.

### 5.3.3 Lebensdauer von F-Zentren

In den im Folgenden vorgestellten Experimenten wurde die Lebensdauer von Oberflächenfarbzentren untersucht. Es stellt sich zunächst die Frage, welche Mechanismen die Lebensdauer der Defekte limitieren können. Die wesentlichen Prozesse sind dabei die Adsorption aus dem Restgas sowie die Desorption von Mg-Ionen vom Rand eines F-Zentrums. Um diese Effekte voneinander trennen zu können, wurde die Vernichtung von Farbzentren durch zeitabhängige Messung von Energieverlustspektren verfolgt mit der Temperatur als Parameter. Das Ergebnis für  $T=300$  K zeigt Abbildung 5.9. Im Langzeit-Limes fällt die Defektkonzentration exponentiell mit einer Zeitkonstanten von 19800 s ab, was mit der Vernichtung durch Adsorption aus dem Restgas verträglich ist, allerdings wird der Prozess erst nach einer Verzögerungszeit von ca. 20000 s gut durch den exponentiellen Zerfall beschrieben. Die anfängliche Zeitkonstante ist ca. um den Faktor drei größer (ca. 60000 s). Schwankungen des Hintergrunddrucks sind als Ursache dafür auszuschließen.

Für noch zwei weitere Temperaturen, 400 und 550 K, wurde die Vernichtung von Defekten untersucht. Wie Abbildung 5.10 zu entnehmen ist, fällt auch bei zusätzlicher thermischer Aktivierung die Verlustbandenintensität exponentiell mit der Zeit ab, allerdings mit verringerten Zeitkonstanten. Daraus ist zu schliessen, dass tatsächlich mindestens zwei Prozesse, Restgasadsorption und ein thermisch aktivierter Prozess, vermutlich die Desorption von Mg, zum Löschen der Defekte beitragen.

Prinzipiell sollte es nun möglich sein, die Zeitkonstanten von Adsorption aus dem Restgas und thermischer Desorption von Mg zu separieren und aus der letztgenannten die Aktivierungsenergie zu bestimmen. Die Zerfallszeit der Restgasadsorption ( $\tau_R$ ) ist

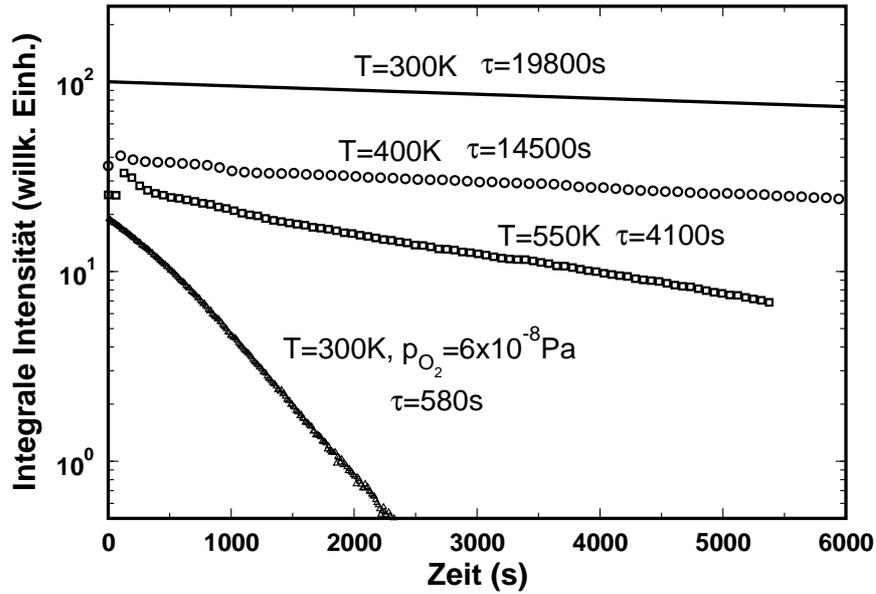


Abbildung 5.10: Vergleich der Vernichtung von Oberflächen-F-Zentren durch Restgas, molekularen Sauerstoff und thermische Aktivierung.

bei vernachlässigbarer Diffusion von Teilchen, die auf ungestörten Gitterplätzen adsorbiert sind, nur durch den Hintergrunddruck und die Restgaszusammensetzung bestimmt und daher von der Temperatur der Oberfläche unabhängig, vorausgesetzt. Dies setzt voraus, dass die Adsorption in diesem Fall kein aktivierter Prozess ist. Dagegen gilt für die Zeitkonstante der Desorption

$$\frac{1}{\tau_{th}} = k_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (5.6)$$

Die Zeitkonstanten beider Prozesse addieren sich reziprok zu einem effektiven, der Messung zugänglichen Wert  $\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{th}}$ , so dass

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = const. + k_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (5.7)$$

folgt. Obwohl diese Gleichung mathematisch betrachtet durch die vorhandenen drei Messpunkte eindeutig definiert ist, wird die Bestimmung der Parameter extrem fehlerbehaftet sein. Der Versuch der Anpassung von Gleichung 5.7 an die gemessenen Zeitkonstanten ist in Abbildung 5.11 gezeigt. In dieser Grafik sind auch die beiden Grenzfälle, in denen nur Restgasadsorption bzw. nur ein thermisch aktivierter Prozess zur Farbzentrenvernichtung führt, in Form von gestrichelten Geraden dokumentiert. Die kinetischen Parameter bestimmen sich zu  $E_D = 0.29$  eV für die Aktivierungsenergie und zu  $k_0 \approx 0.1$  s<sup>-1</sup> für den Frequenzfaktor. Hier erkennt man bereits, dass die Ergebnisse von den Erwartungen abweichen.

Zusätzlich wurde der Verlauf der Zeitkonstanten bei Annahme eines typischen Vorfaktors für atomare Desorption von  $k_0 = 10^{13}$  s<sup>-1</sup> eingezeichnet (Strich-Punkt-Linie). Dies ändert den Wert der Aktivierungsenergie, der mit 1.8 eV für thermische Desorption von Mg in einer sinnvollen Größenordnung liegt.

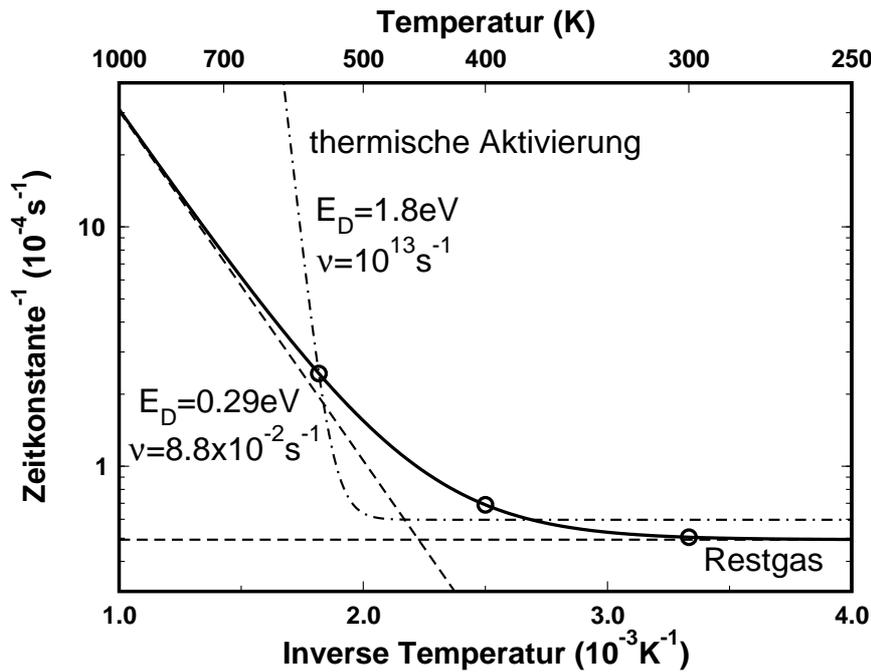


Abbildung 5.11: Zeitkonstanten der F-Zentren-Vernichtung als Funktion der Temperatur.

Abgesehen von der geringen Zahl an Messpunkten ist anzumerken, dass die Messung in einem weiteren Temperaturbereich nicht möglich war, da die Probe nicht gekühlt werden konnte. Weil eine Temperaturregelung ebenfalls nicht zur Verfügung stand, musste das Einstellen der Temperatur manuell erfolgen. Dies gestaltete sich bei hohen Temperaturen schwierig. Prinzipiell zeigt die Messung allerdings, dass Adsorption des Hintergrundgases sowie ein thermisch aktivierter Prozess zur Farbzentrenvernichtung beitragen, der letztgenannte jedoch bei Raumtemperatur vernachlässigbar ist.

## 5.4 Diskussion – Farbzentren

Anhand von EELS-Experimenten wurde eindeutig belegt, dass der Beschuss der MgO(100)-Oberfläche mit langsamen Elektronen nahezu ausschließlich F-Zentren, also Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche erzeugt. Anhand der Zerfallskinetik dieser Defekte bei Angebot von Sauerstoff konnte eine obere Schranke ihrer Sättigungskonzentration von 0.088 ermittelt werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass verschiedene Kanäle (Restgasadsorption, thermisch aktivierter Zerfall) die Stabilität von F-Zentren limitieren. Die experimentellen Beobachtungen werden im Folgenden diskutiert.

Volumenfarbzentren an MgO wurden in der Vergangenheit intensiv untersucht, wohingegen Oberflächenfarbzentren kaum Gegenstand der Forschung waren. Bei der ESD-induzierten Erzeugung von Oberflächenfarbzentren wurde eine ähnliche Bildungskinetik beobachtet wie zuvor von Zielasek bei Elektronenbeschuss von NaCl [169]. Die Annahme, dass die Bildung von F-Zentren ausschließlich in der ersten La-

ge geschieht, rechtfertigt sich durch die Beobachtung, dass der Elektronenbeschuss bei MgO nicht zu separierbaren Verlusten bei der Anregungsenergie von F-Zentren im Volumen von 5.3 eV [161] führt. Zielasek beobachtete auf einer durch Farbzentren gestörten NaCl-Oberfläche eine Verlustbande, die nicht durch die Adsorption von Wasser vernichtet wurde. Diese wurde folglich Volumenfarbzentren zugeordnet [168]. Unter der Annahme, dass O<sub>2</sub>-Moleküle nach Adsorption auf MgO nicht ins Volumen diffundieren können, wäre auch im vorliegenden Fall bei Existenz einer hohen Konzentration von Farbzentren im Volumen zu erwarten gewesen, dass die Adsorption von Sauerstoff Oberflächenfarbzentren vernichtet, nicht aber Volumendefekte. Stattdessen ergab sich, dass nach der Erzeugung von Farbzentren die ursprüngliche Verluststruktur der 'perfekten' MgO-Fläche durch Adsorption von Sauerstoff wiederhergestellt wurde. Die Konzentration von Volumendefekten ist demzufolge gering.

Mit Hilfe einer einfachen Ratengleichung erster Ordnung konnte die Bildungskinetik beschrieben werden. Aus der Anpassung der Funktion, die diese Differenzialgleichung löst, an die experimentellen Daten lässt sich bei Berücksichtigung der in Abschnitt 5.3.2 abgeschätzten oberen Schranke der Farbzentrensättigungsdichte der Wirkungsquerschnitt des Erzeugungsprozesses zu  $2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  bestimmen. Dieser Wert liegt um etwa drei Größenordnungen unter dem von NaCl und ist damit so klein, dass ein Einfluss des Messstrahls der SPA-LEED-Kanone auf den Zustand der Oberfläche vernachlässigt werden kann. Der Grund hierfür ist in den unterschiedlichen Entstehungsprozessen von Farbzentren auf NaCl und MgO zu suchen. Während die F-Zentren-Erzeugung für NaCl das Resultat einer kollektiven Schichtanregung ist [169], handelt es sich bei MgO um den Auger-artigen Knotek-Feibelman-Prozess [67]. Da es sich hierbei um einen Mehrelektronenprozess handelt, ist der entsprechende Wirkungsquerschnitt gering. Dieser Mechanismus wird im Hinblick auf die MgO-Oberfläche in [74] ausführlich diskutiert.

Elektronenbeschuss führt unter den typischen experimentellen Bedingungen nicht zu einer Sättigungskonzentration von eins, sondern zu einem Maximalwert  $n(\infty) = 0.088$ . Dieser wird im Folgenden als tatsächliche Sättigungskonzentration angenommen. Aus dem Koeffizientenvergleich mit Gleichung 5.2 folgt, dass die Wahrscheinlichkeit für die Vernichtung während des Beschusses um den Faktor zehn höher ist als für die Erzeugung, d.h.  $\beta \approx 10\alpha$ . Nachdem die Vernichtung von Farbzentren infolge Restgasadsorption und thermischer Aktivierung experimentell beobachtet wurde, kann festgestellt werden, ob der Elektronenstrahl selbst zur Vernichtung von Farbzentren beiträgt. Dies wird im Folgenden kurz erläutert.

Um den Einfluss des Elektronenstrahls auf die Vernichtung von Farbzentren abzuschätzen, muss dieser Beitrag von den beiden zuvor erwähnten (Restgas, thermische Aktivierung) separiert werden. Daher ist es zweckmäßig, die Kinetik der Farbzentrenbildung bzw. -vernichtung zeitabhängig zu beschreiben und nicht wie zuvor in Gleichung 5.1 als Funktion der Elektronendosis. Dies führt zu

$$\frac{dn}{dt} = \alpha^* j (1 - n) - \beta_1^* j n - \beta_2^* n \quad (5.8)$$

mit  $j$  als Stromdichte des Elektronenstrahls. Die Größe  $\alpha^*$  ergibt sich aus der Bil-

dungskinetik im Limes  $n \rightarrow 0$ , also aus dem Anstieg der Farbzentrenkonzentration zu Beginn der Erzeugung,  $\beta_2^*$  ist aus der Messung zur Farbzentrenvernichtung ohne Elektronenstrahl bekannt (s. Abbildung 5.9). Wird der Beitrag des Elektronenbeschusses zur Defektvernichtung vernachlässigt ( $\beta_1^* = 0$ ), ergibt sich wegen  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dn}{dt} = 0$  aus Gleichung 5.8 eine Sättigungskonzentration von  $n(\infty) = 0.45$ . Selbst bei einem Anstieg des Restgasdrucks um den Faktor drei auf ca.  $10^{-8}$  Pa, der während der Bombardierung mit Elektronen gemessen wurde, erhält man einen Maximalwert von 0.21.

Wird der Einfluss des Elektronenstrahls dagegen berücksichtigt ( $\beta_1^* \neq 0$ ), so erlaubt die Anpassung von Gleichung 5.8 an den experimentellen Wert der Sättigungskonzentration,  $n(\infty) = 0.088$ , die Bestimmung von  $\beta_1^*$  mit dem Ergebnis  $\beta_1^* \approx 6\alpha^*$ . Der Elektronenstrahl führt folglich nicht nur zur Erzeugung, sondern auch zur Vernichtung vorhandener F-Zentren. Dies geschieht vermutlich durch Elektronenstoß-stimulierte Mg-Desorption vom Rand einer Sauerstofffehlstelle. Dieses Ergebnis stimmt mit Messungen an Alkalihalogeniden von Golek et al. überein [45], in denen eine mit der Dichte von Halogenfehlstellen erhöhte Desorptionswahrscheinlichkeit für Metallionen beobachtet wurde. Puchin et al. stellten mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen an NaCl fest, dass die Desorptionsbarriere eines Na-Ions an einer Chlorfehlstelle von 1.94 eV im Grundzustand des F-Zentrum auf wenige zehntel eV infolge einer Anregung des Zentrums fällt [108]. Vor diesem Hintergrund ist auch im Fall von MgO die Desorption der Metallionen als Folge des Beschusses mit Elektronen zu verstehen.

Den vorherigen Überlegungen zufolge bewirkt Elektronenbeschuss neben der Erzeugung von F-Zentren vermutlich auch eine hohe Konzentration molekularer Fehlstellen. Ein durch diese beiden Punktdefekte verursachtes Anwachsen des Untergrundes in der Elektronenbeugung wurde im Gegensatz zur NaCl-Oberfläche auf MgO nicht beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auf eine hohe Anfangsrauhigkeit des 20 ML dicken MgO-Films vor dem Elektronenbeschuss zurückzuführen, so dass Farbzentren den Untergrund nicht signifikant anheben. Auch eine regelmäßige Anordnung der Punktdefekte findet nicht statt. Ein geordnetes Defektgitter setzt thermische Diffusion von F-Zentren und eine starke Wechselwirkung zwischen ihnen voraus. Diffusion ist aber bei Raumtemperatur zu vernachlässigen [97], so dass bzgl. der Wechselwirkung zwischen Defekten keine Aussagen möglich sind.

Die anfängliche Rauigkeit der Oberfläche bedingt eine hohe Konzentration von Stufen und Kinkpositionen, die sich bzgl. der Koordination von Terrassenplätzen unterscheiden, so dass an diesen Plätzen veränderte Anregungs- und Bildungsenergien für Farbzentren vorliegen. Dies wurde anhand von DFT-Rechnungen von Sousa et al. nachgewiesen [131]. Vermutlich ist ein hoher Anteil von F-Zentren an Stufen und Kinken die Ursache dafür, dass einzelne Verlustlinien in den eigenen Experimenten nicht aufgelöst werden konnten, während dies in Experimenten von Kramer bei Verwendung optimierter Parameter für die Schichtherstellung gelungen ist. Eine hohe Rauigkeit führt offensichtlich zur Verbreiterung von Verlustbanden, da die morpho-

logische und folglich die elektronische Umgebung der Defekte nicht scharf definiert ist.

Die in eigenen Experimenten gefundene Struktur der Verlustspektren mit einem Maximum bei ca. 2 eV stimmt überein mit EELS-Messungen an MgO-Einkristallen von Henrich et al. [50, 51] sowie Underhill et al. [147]. In diesen Arbeiten wurde eine breite, asymmetrische Verlustbande bei 2.3 eV festgestellt, die von Underhill et al. der Bildung von V-Zentren, also Mg-Fehlstellen, zugeschrieben wurde. Dagegen konnte in [50] gezeigt werden, dass die Adsorption von Sauerstoff die Verlustbande vernichtet, woraus die Autoren die Existenz von F-Zentren an der Oberfläche folgerten. Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen sind ebenso mit Ergebnissen von Kramer verträglich, die mit EELS-Messungen nach Elektronenbeschuss fünf Peaks mit Verlustenergien zwischen 1.0 und 3.4 eV auflösen konnte [74]. Diese Werte konnten mit theoretisch bestimmten Anregungsenergien von F-Zentren auf Terrassen sowie an Stufenkanten und Kinkplätzen [131] in Einklang gebracht werden.

Wie zuvor erwähnt wurde, konnte anhand von Experimenten zur Sauerstoffadsorption eindeutig nachgewiesen werden, dass fast ausschließlich F-Zentren, also Sauerstofffehlstellen vorliegen. Aus der exponentiell mit der O<sub>2</sub>-Dosis abfallenden Defektkonzentration kann man nun folgern, dass diese Defekte statistisch besetzt werden. Es darf allerdings nicht der Schluss gezogen werden, dass ein F-Zentrum nur dann gelöscht wird, wenn es von einem Molekül aus der Gasphase direkt getroffen wird, denn dies würde für die inverse Zerfallskonstante  $\gamma \leq 1$  voraussetzen (s. Gleichung 5.3). Stattdessen findet man beim Farbzentrenzerfall durch Sauerstoffadsorption einen Zahlenwert von  $\gamma = 11$ , der sich durch Anpassung von Gleichung 5.3 an den in Abbildung 5.8 dargestellten Verlauf der Verlustbandenintensität ergibt. Dies bedeutet, dass ein O<sub>2</sub>-Molekül auch auf einem ungestörten Gitterplatz adsorbieren kann und im Mittel über elf Gitterplätze diffundiert, bevor es zur Desorption oder Reaktion mit einem F-Zentrum kommt. Das Überlappen der so abgetasteten Bereiche würde zu Abweichungen vom exponentiellen Verhalten führen. In diesem Fall würde die Zerfallskurve anfänglich oberhalb der exponentiellen liegen, was experimentell jedoch nicht beobachtet wird.

Über den Verbleib eines bei der Reaktion mit einem F-Zentrum evtl. entstehenden freien Sauerstoffatoms kann nur spekuliert werden, da nicht festgestellt werden konnte, ob es atomar desorbiert, nach Rekombination molekular desorbiert oder zur Vernichtung eines zweiten Defekts führt. Der letztgenannte Prozess ist allerdings nicht sehr wahrscheinlich, da auch in diesem Fall nicht mit einem exponentiellen Verhalten zu rechnen ist. Farbzentren-Aggregate (z.B. M-Zentren) wurden bei diesen Betrachtungen nicht berücksichtigt, da sie bei statistischer Erzeugung, wie sie an NaCl beobachtet wurde, nur einen Anteil von maximal 6 % aller Defekte ausmachen.

Das Löschen von Farbzentren durch Adsorption aus dem Restgas führt wie die Adsorption von Sauerstoff zu einem exponentiellen Abfall der Verlustbandenintensität, allerdings mit einer Verzögerungszeit von etwa fünf Stunden. Druckschwankungen können als Ursache hierfür ausgeschlossen werden. Diffusionslängen von Adteilchen, die größer als der mittlere Defektabstand sind, können diese Verzögerung ebenfalls nicht erklären. Qualitativ dasselbe Verhalten beobachtete Zielasek an NaCl-Filmen

[168] und führte es auf eine Anregung der Schicht, z.B. von Exzitonen zurück, die auch nach Abschalten des Elektronenstrahls noch zur verzögerten Erzeugung von F-Zentren führt. Sollte dies auch im Fall von MgO zutreffen, so wäre neben dem Knotek-Feibelman-Prozess ein weiterer Mechanismus der Defekterzeugung zu berücksichtigen, dessen Ursprung mit den vorhandenen Daten nicht geklärt werden kann. Die Energie, die zur zeitverzögerten Erzeugung von F-Zentren erforderlich ist, müsste bei einem solchen Mechanismus über den Zeitraum mehrerer Stunden im MgO-Film gespeichert werden, um die experimentelle Beobachtung erklären zu können. Es ist fraglich, ob dies mit einer elektronischen Anregung in der Schicht zu erklären ist.

Die temperaturabhängigen Messungen zur Farbzentrenvernichtung haben gezeigt, dass zumindest für  $T > 300$  K die thermische Vernichtung von F-Zentren nicht zu vernachlässigen ist. Dabei wurde die Bildung von Mg-Clustern, die über die Anregung eines Plasmons nachweisbar ist, nicht beobachtet. Es ist wahrscheinlich, dass die thermische Desorption von Magnesiumatomen vom Rand eines F-Zentrums zu dessen Vernichtung führt. Dies ist mit dem exponentiellen Abfallen der Verlustbandenintensität vereinbar. Der Wert des experimentell ermittelten Frequenzfaktors der Desorption ist mit  $0.1 \text{ s}^{-1}$  erstaunlich gering. Dies ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass vor der Desorption Diffusion eines Farbzenters stattfindet z.B. bis zu einer Stufenkante, wo die Desorptionswahrscheinlichkeit wegen der geringen Koordination groß ist gegenüber einem Platz auf der Terasse. In diesem Fall wäre die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und könnte zu einer entsprechend kleinen Desorptiongeschwindigkeit führen.

Bei der Datenanalyse ist zu bedenken, dass die Zahlenwerte für die Bindungsenergie und den Frequenzfaktor sehr empfindlich von der Unsicherheit der gemessenen Zeitkonstanten abhängen. Beispielsweise kann die Abhängigkeit des Restgasdrucks von der Proben temperatur nicht eliminiert werden. Berücksichtigt man vor diesem Hintergrund, dass sich die beiden bei 300 und 400 K gemessenen Zerfallskonstanten nur um 40 % unterscheiden, so sind die experimentellen Daten selbst mit der Temperaturabhängigkeit in Einklang zu bringen, die unter der Annahme eines 'typischen' Frequenzfaktors von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  ermittelt wurde (vgl. Abbildung 5.11).

Trotz der nötigen kritischen Betrachtung seiner quantitativen Aussagekraft belegt das eben diskutierte Experiment, dass die thermisch aktivierte Zerstörung von F-Zentren von allen übrigen Zerfallskanälen separiert werden kann. Es zeigt ferner, dass dieser Einfluss bei Raumtemperatur nur eine untergeordnete Rolle spielt, so dass auch bei tiefer Temperatur keine gegenüber Raumtemperatur veränderte Stabilität von Oberflächenfarbzentren zu erwarten ist.



## **Teil II**

# **Geordnete Defektstrukturen**



## Kapitel 6

# NaCl–Wachstum auf reinen Ge(100)–Substraten

### 6.1 Einleitung

Das System NaCl/Ge(100) bietet sich zum Studium der Eigenschaften dünner isolierender Schichten sowie Adsorption an diesen trotz seiner vernachlässigbaren technologischen Bedeutung als Modellsystem an auf Grund des geringen Gitter–Misfits beider Materialien (0.4 % bei 300 K). Das Wachstum dünner NaCl–Filme auf Ge(100) ist seit langem intensiv unter Verwendung zahlreicher Methoden in Bezug auf Morphologie und elektronische Struktur untersucht worden [35, 36, 84, 128]. Diese Arbeiten sowie Untersuchungen zur Adsorption und Desorption physisorbierender Gase (Edelgase [15, 16, 104], CO [120], CO<sub>2</sub> [121], H<sub>2</sub>O [38, 168]) zeigen die Äquivalenz von Oberflächen atomar dünner Filme und Spaltkristallen. Seit einigen Jahren werden derartige Filme auch mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie erforscht [43, 48, 89]. Dies erweist sich am System NaCl/Ge(100) als problematisch, zum einen wegen der isolierenden Eigenschaften der Filme, zum anderen setzen hochauflösende STM–Messungen extrem saubere und wohldefinierte Substrate voraus. Dies ist gerade im Fall von Ge(100) schwierig, da einerseits Germanium nicht in so hoher Reinheit wie Silizium hergestellt wird und andererseits die Ge(100)–Fläche sehr reaktiv ist. Bei der Kristallpräparation ist daher auf hohe Reinheit des Sputtergases und bestmögliche Vakuumbedingungen zu achten. Deshalb wird zunächst die Charakterisierung des Substrats im Vordergrund stehen.

Die hier vorgestellten STM–Experimente wurden an der in Abschnitt 3.3 erläuterten UHV–Anlage durchgeführt, an der ebenfalls ein großer Teil der LEED–Daten entstanden ist. Beugungsmessungen an einem gestuften Ge(100)–Kristall erfolgten an der 'TDS–Kammer' (s. Abschnitt 3.1), allerdings nicht mit Hilfe eines SPA–LEED, sondern eines optischen LEED–Instruments.

Einzelheiten der Probenpräparation können ebenfalls oben genannten Abschnitten entnommen werden. Nach Reinigung der Ge–Substrate wurde NaCl standardmäßig bei einer Substrattemperatur von 150 K aufgedampft. Im Gegensatz zu dicken NaCl–

Schichten, die bis zu 500 K ausgeheilt werden können, war bei atomar dünnen Filmen bei Annealingtemperaturen von 450 K bereits Desorption von NaCl zu beobachten. Die hier untersuchten Proben wurden daher nur bis 400 K für wenige Minuten ausgeheilt.

## 6.2 NaCl-Wachstum auf Ge(100)

### 6.2.1 Charakterisierung des Substrats

Germanium kristallisiert wie Silizium in der Diamantstruktur. Ein Schnitt durch einen solchen Kristall führt bei Vernachlässigung von Relaxationen der oberflächennahen Atome zur sog. *Truncated-Bulk-Struktur*. Diese zeichnet sich im Fall der (100)-Fläche durch zwei unangesättigte Bindungen pro Oberflächenatom, sog. *Dangling Bonds*, aus. Die dadurch bedingte hohe Oberflächenspannung wird durch Dimerisierung, d.h. gegenseitige Bindung benachbarter Oberflächenatome, abgesenkt [123], wodurch die Dichte der Dangling Bonds auf eins pro Atom reduziert wird. Dies erniedrigt die Oberflächenenergie um 2 eV/Atom im Fall von Si(100) [109]. Auf Grund der zweizähligen Symmetrie der idealen Oberfläche werden lange, parallele Dimerreihen gebildet. Diese Rekonstruktion führt entlang der Dimerbindung zu einer Zugspannung, während in der dazu senkrechten Richtung eine Druckspannung aufgebaut wird. Dieser anisotrope Oberflächenstress kann durch Domänenwände in Form von Stufenkanten reduziert werden. Auf Grund der Natur des Diamantgitters sind die Dimerreihen auf benachbarten, durch eine Einfachstufe voneinander getrennten Terrassen um 90° gegeneinander gedreht, wie man es in Abbildung 6.3 sehen kann. Die Superposition von Stufenbildungsenergie und Stressenergie führt auch bei einer perfekt orientierten Oberfläche stets zu einer endlichen Terrassenlänge einer Domänenstruktur [3].

Erste STM-Untersuchungen von Kubby et al. [76] zeigten, dass die Dimere asymmetrisch sind. Durch unterschiedliche Konfigurationen asymmetrischer Dimere läßt sich das Auftreten verschiedener Oberflächenrekonstruktionen, nämlich  $p(2 \times 1)$ ,  $p(2 \times 2)$  und  $c(4 \times 2)$  erklären. Diese sind in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

Seit Mitte der 80er Jahre sind diese Rekonstruktionen Gegenstand intensiver theoretischer und experimenteller Forschung. Die verschiedenen Strukturen unterscheiden sich energetisch, was dazu führt, dass temperaturgetriebene Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge beobachtet werden. In der Literatur besteht ein breiter Konsens darüber, dass die Ausbildung symmetrischer Dimere nicht stattfindet [23, 141], obwohl in zahlreichen STM-Untersuchungen bei Raumtemperatur symmetrisch erscheinende Dimere beobachtet wurden. Dies wird durch eine thermisch aktivierte Flip-Flop-Bewegung mit einer Zeitkonstanten, die klein ist verglichen mit der Zeitskala der Messung, erklärt [156].

Frühe theoretische Studien weisen die  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion als Struktur des Grundzustandes aus [94, 162, 165]. Spätere Arbeiten zeigten jedoch, dass die Berücksichtigung von langreichweitigen Relaxationen ins Kristallvolumen hinein die  $c(4 \times 2)$ -Struktur begünstigt in Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten. Der energetische Unterschied zum ersten angeregten Zustand, der  $p(2 \times 2)$ -Struktur, beträgt allerdings nur ca. 25 meV/Dimer [141].

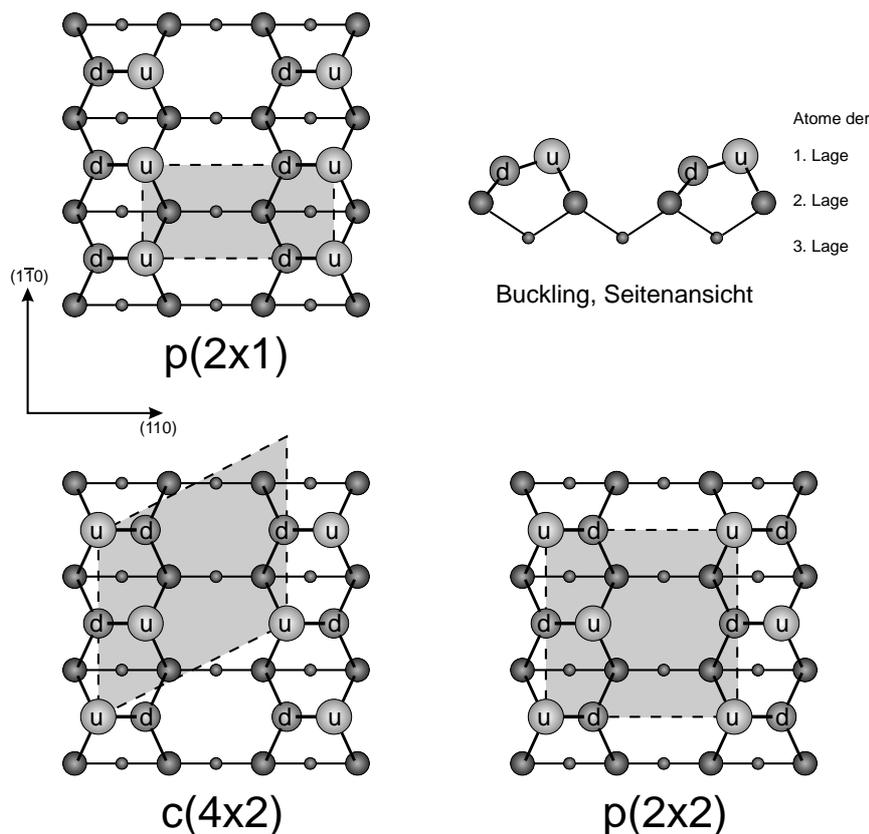


Abbildung 6.1: Rekonstruktionen der (100)-Flächen von Silizium und Germanium. Zeichnung aus [168].

Die  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zeigt sich in STM- und LEED-Messungen bei tiefer Temperatur. Abbildung 6.2 stellt ein STM-Bild besetzter Zustände dar, das bei  $T=78$  K gemessen wurde. Der gemessene Ausschnitt der Oberfläche ist komplett  $c(4 \times 2)$ -rekonstruiert. Diese sowie die dazugehörige primitive Einheitszelle sind ins Bild eingezeichnet. Ebenso sind einige typische Defekte sichtbar: rechts unten in diesem Bild zeigen sich mehrere fehlende Dimere. Die übrigen Defekte sind auf Verunreinigungen – vermutlich Kohlenstoff – zurückzuführen. Dimerfehlstellen sind grundsätzlich auf den (100)-Flächen von Ge und Si zu finden. Die Ursache dafür ist zum einen eine thermisch angeregte Defektkonzentration, wie sie auch im Volumen aller realen Kristalle vorkommt, zum anderen kann durch die *Missing Dimers* der Oberflächenstress reduziert werden. Im Gegensatz dazu hängt die Dichte von Kohlenstoff-Kontaminationen stark von der Probenpräparation ab. Sie lag bei den eigenen Messungen bei ca. 0.5–1 %. Das zu Abbildung 6.2 korrespondierende LEED-Bild ist in Bild 6.4 a zu sehen und zeigt scharfe, intensive Reflexe der  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion, während sich die Intensität an den  $p(2 \times 2)$ -Positionen nicht vom Untergrund abhebt.

Die STM-Aufnahme einer einatomaren Stufe stellt Abbildung 6.3 dar. Wie oben erwähnt, bedingt die Einführung atomarer Stufen, dass die Dimerreihen benachbarter Terrassen senkrecht zueinander stehen. Während die untere Terasse nahezu de-

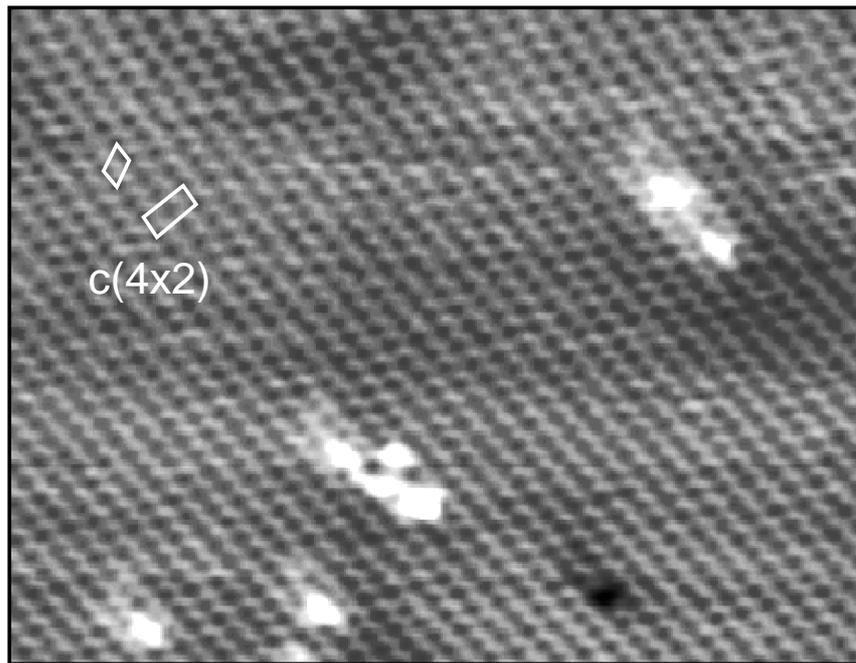


Abbildung 6.2: STM-Bild einer  $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Ge(100)-Terasse mit typischen Defekten. Neben der  $c(4 \times 2)$ - ist auch die primitive Einheitszelle dieser Rekonstruktion eingezeichnet.  $V_S = -1.55$  V, Scanbereich  $270 \times 200 \text{ \AA}^2$ .

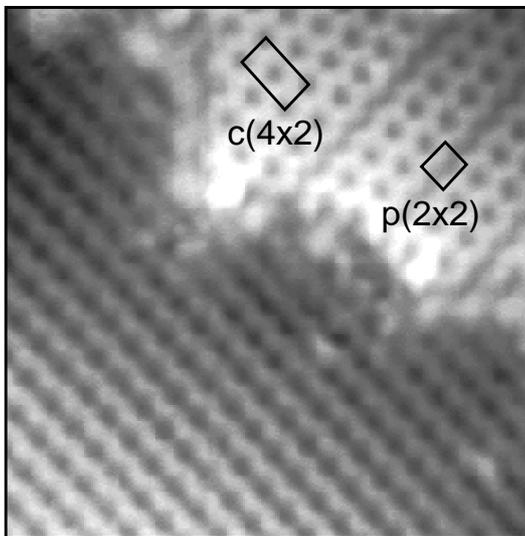


Abbildung 6.3: STM-Bild einer Stufenkante des Typs  $S_B$  auf Ge(100). Die unscharfe Stufenstruktur ist vermutlich auf die Faltung der Morphologie mit einer STM-’Doppelspitze’ zurückzuführen. Auf der oberen Terasse sind neben der  $c(4 \times 2)$ -Struktur zwei Domänenwände mit  $p(2 \times 2)$ -Symmetrie zu erkennen. Tunnelspannung  $V_S = -1.2$  V, Bildausschnitt  $120 \times 120 \text{ \AA}^2$ .

fektfrei und ausschließlich  $c(4 \times 2)$ -rekonstruiert ist, erkennt man auf dem oberen Niveau zwei Domänenwände mit  $p(2 \times 2)$ -Symmetrie. Da diese Domänenwände einen Energieaufwand bedeuten, muss die Frage nach ihrer Ursache gestellt werden: sie können defektinduziert sein, thermisch angeregt, oder einen metastabilen Zustand infolge eines schnellen Einkühlens der Probe darstellen. Zandvliet et al. beobachteten bei Raumtemperatur auf Ge(100) die Bildung regelmäßiger Domänenwände zwischen  $(2 \times 1)$ - und  $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Bereichen und konnten dies auf die Reduzie-

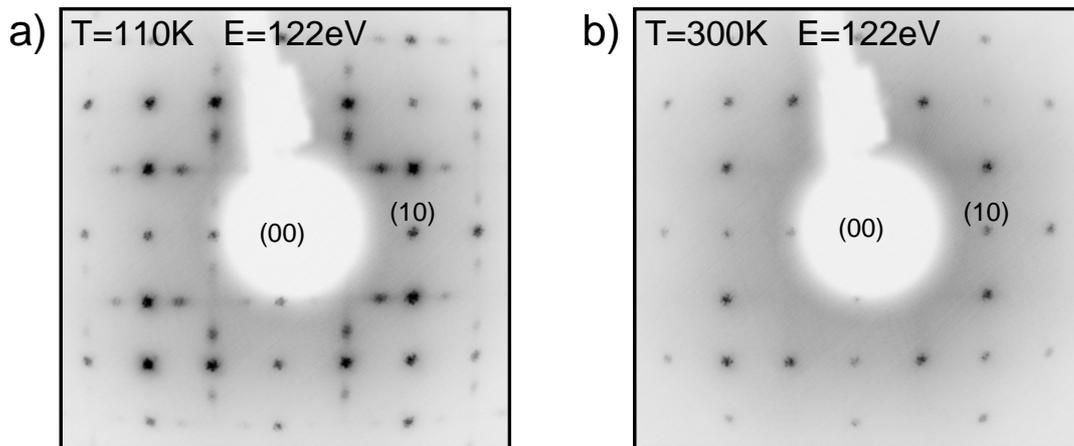


Abbildung 6.4: LEED-Bilder der Ge(100)-Oberfläche: a)  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion bei  $T=110$  K, b)  $(2 \times 1)$ -Struktur bei  $T=300$  K.

rung der Stressenergie zurückführen [163, 164]. Dies kann ebenso die Ursache für die Bildung von Domänenwänden mit  $p(2 \times 2)$ -Symmetrie sein.

Um das Substrat weiter bzgl. seiner Defektstruktur zu charakterisieren, wurde die Oberfläche in dem für die NaCl-Heteroepitaxie interessanten Temperaturbereich von 100–300 K mit LEED vermessen. Informationen über Defekte sind an dieser Stelle von Bedeutung, da sie den Wachstumsmodus entscheidend beeinflussen können [159]. Die Probe wurde zu diesem Zweck auf 110 K eingekühlt und während der Messung mit ca. 0.5 K/s geheizt. LEED-Bilder von Anfangs- und Endzustand dieser Messung sind Abbildung 6.4 zu entnehmen. Beide Bilder sind auf dasselbe Intensitätsintervall logarithmisch skaliert worden. Die anfänglich scharfen  $c(4 \times 2)$ -Reflexe sind bei  $T=300$  K praktisch verschwunden. Im dazwischenliegenden Temperaturbereich wurde ein struktureller Phasenübergang von  $c(4 \times 2)$  nach  $p(2 \times 1)$  beobachtet, der bereits Gegenstand mehrerer experimenteller Arbeiten war [4, 64, 83].

Das Resultat der quantitativen Auswertung dieser Messreihe ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Der obere Graph zeigt temperaturabhängig das Untergrundsignal, sowie die integralen Intensitäten des (10)-Hauptstrukturspots und des für die  $c(4 \times 2)$ -Struktur charakteristischen  $(\frac{3}{4}\frac{1}{2})$ -Reflexes. Die beiden letztgenannten Kurven sind bzgl. des Untergrundniveaus korrigiert, nicht jedoch bzgl. des Debye-Waller-Faktors. Der Untergrund steigt entsprechend diesem Faktor mit der Temperatur an [52]. Da auch bei tiefen Temperaturen strukturelle Veränderungen auftreten, gestaltet sich eine Debye-Waller-Korrektur schwierig. Ohne morphologische Veränderungen würden die Reflexintensitäten exponentiell mit der Temperatur abfallen [52]. Dies ist allerdings für die (10)-, (11)- und  $(1\frac{1}{2})$ -Reflexe nicht streng erfüllt. Um trotzdem diesen Einfluss auf die Übergangstemperatur eliminieren zu können, wurde anhand der (10)- und (11)-Reflexe ein mittlerer Debye-Waller-Faktor ermittelt und anhand dessen die nachfolgend dargestellten Kurven korrigiert. Die Abhängigkeit des Dämpfungsfaktors von  $K_{\parallel}$  wurde – eine isotrope Oberfläche vorausgesetzt – berücksichtigt.

Der zweite Graph zeigt den Verlauf der integralen Intensitäten der  $(\frac{3}{4}\frac{1}{2})$ - und  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -

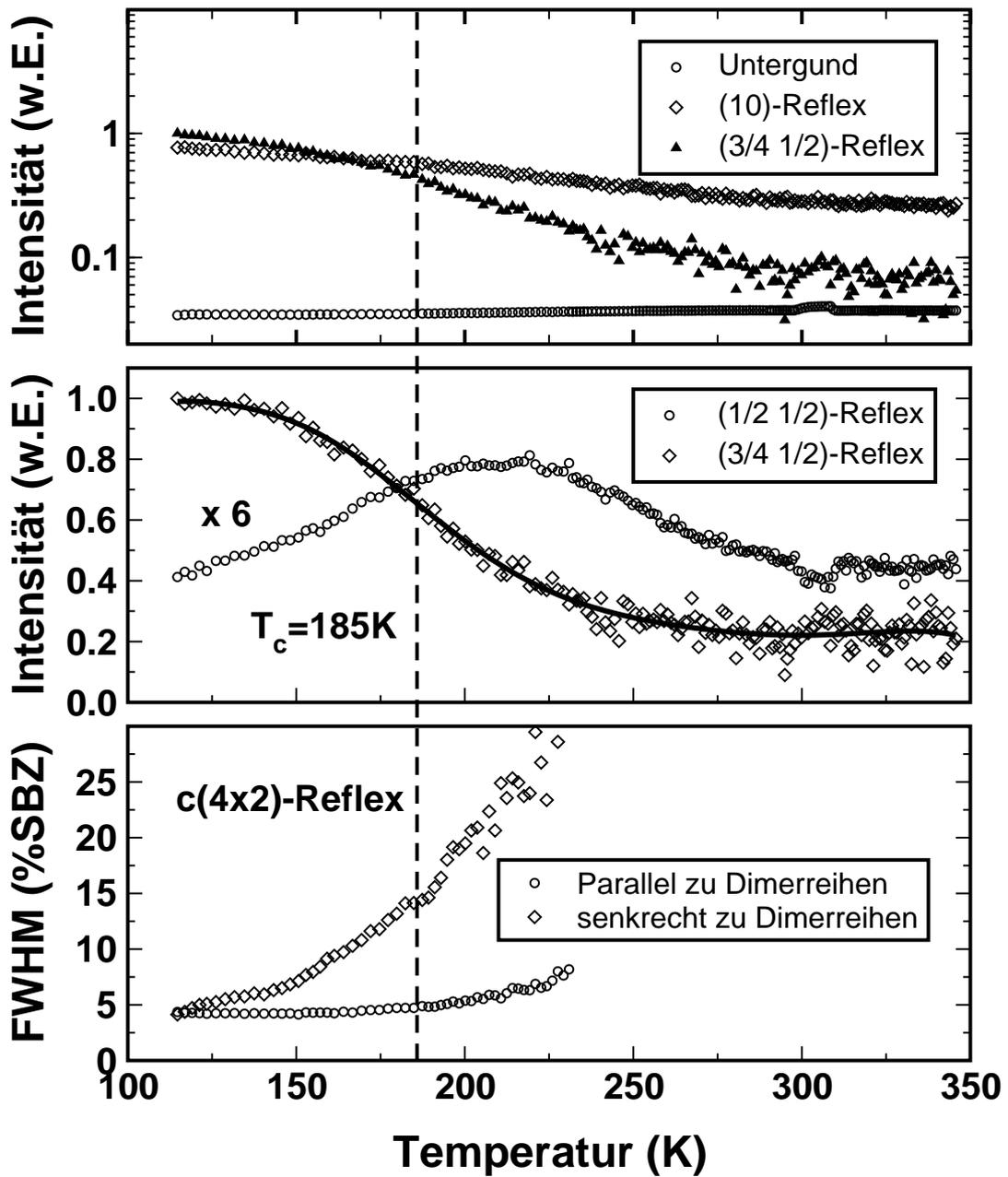


Abbildung 6.5: Ergebnisse der temperaturabhängigen LEED-Messung zum strukturellen Phasenübergang von  $c(4 \times 2)$  nach  $(2 \times 1)$ .

Reflexe. Da die Intensität an der  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ -Position sehr diffus ist, konnte hier nicht die gesamte integrale Intensität erfasst werden. Um ein Überlappen mit den  $c(4 \times 2)$ -Spots zu vermeiden, wurde in einem Quadrat mit einer Kantenlänge von 10 %SBZ um die  $p(2 \times 2)$ -Position integriert. Als Maß für die Übergangstemperatur der strukturellen Transformation wurde der Wendepunkt der  $(\frac{3}{4} \frac{1}{2})$ -Reflexintensität herangezogen. Um den Einfluss des Rauschens der Daten zu unterdrücken, wurde der Intensitätsverlauf mit einem Polynom zehnten Grades angepasst und anschließend der Wendepunkt zu

185 K bestimmt.

Im Folgenden wurden durch die  $c(4 \times 2)$ -Reflexe eindimensionale Schnitte parallel und senkrecht zu den Dimerreihen gelegt. Diese Profile wurden mit einem linearen Term zur Erfassung des winkelabhängigen Untergrundes und einem Lorentzprofil angepasst. Die anhand dessen bestimmten Reflexbreiten sind im dritten Graphen von Bild 6.5 dargestellt. Man erkennt hier deutlich, dass der Reflex temperaturabhängig anisotrop verbreitert wird. Bei  $T > 230$  K ist die Spitzenintensität so gering, dass der Fitalgorithmus nicht mehr zu stabilen Ergebnissen führte.

Die bisher gezeigten Daten weisen die  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion als die Struktur des Grundzustandes aus. Die temperaturabhängig beobachteten Phänomene lassen sich wie folgt erklären: mit steigender Temperatur werden in die  $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Bereiche Domänenwände mit  $p(2 \times 2)$ -Symmetrie eingebaut. Dies erklärt zum einen die Abnahme der Intensität des  $(\frac{3}{4}\frac{1}{2})$ -Reflexes und zum anderen das Anwachsen auf der Position  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ . Da diese Domänenwände parallel zu den Dimerreihen verlaufen und es kaum zur Ausbildung von zweidimensionalen Bereichen mit  $p(2 \times 2)$ -Symmetrie kommt, ist die dieser Struktur zugeordnete Intensität diffus verteilt. Die Ausbildung von eindimensionalen Domänenwänden ist auch für die anisotrope Verbreiterung der  $c(4 \times 2)$ -Reflexe verantwortlich. Die Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden ist bei nicht zu großer Konzentration vernachlässigbar, so dass für die Domänengröße senkrecht zu den Dimerreihen eine geometrische Verteilung zu erwarten ist. Folglich beobachtet man mit LEED eine Verbreiterung des Reflexes senkrecht zu den Dimerreihen und keine Reflexaufspaltung, wie man es im Fall einer starken Domänenwandkopplung erwarten würde [52]. Bei weiter ansteigender Temperatur wird allmählich auch die Korrelation entlang der Reihen durch thermische Anregung einer Flip-Flop-Bewegung der Dimere vernichtet.

Diese Erklärungen der experimentellen Beobachtungen sind konsistent mit zahlreichen theoretischen Studien. In einigen dieser Arbeiten wird die aus asymmetrischen Dimeren zusammengesetzte (100)-Fläche auf ein Feld von Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen abgebildet und durch den folgenden Spin-Hamiltonian beschrieben [170].

$$H = v \sum_{i,j} s_{i,j} s_{i,j\pm 1} + h \sum_{i,j} s_{i,j} s_{i\pm 1,j} + d \sum_{i,j} s_{i,j} s_{i\pm 1,j\pm 1} + const. \quad (6.1)$$

Dabei bezeichnet  $s_{i,j}$  den Zustand des Spins (Dimers)  $j$  in der Spalte (Dimerreihe)  $i$  des Feldes. Folglich bezeichnen  $v$ ,  $h$  und  $d$  jeweils die Kopplungskonstanten in vertikaler, horizontaler und diagonaler Richtung. Gleichung 6.1 berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn. Kopplungen zwischen Dimeren, deren Positionen sich um zwei Spalten bzw. zwei Zeilen des Gitters unterscheiden, sowie Vierkörperwechselwirkungen tragen in allen betrachteten Konfigurationen der  $(2 \times 1)$ -Familie, der asymmetrischen  $p(2 \times 1)$ ,  $p(2 \times 2)$ ,  $c(4 \times 2)$  und  $p(4 \times 1)$  gleichermaßen bei, so dass sie als Konstante einbezogen werden [94]. Die Berechnung der Energien eben genannter Konfigurationen ermöglicht durch Einsetzen in Gleichung 6.1 die Bestimmung der Kopplungskonstanten mit dem Ergebnis, dass die Wechselwirkung entlang der Dimerreihen um etwa eine Größenordnung stärker ist als senkrecht dazu [141]. Die Größe der Wechselwirkung senkrecht zu den Reihen ist dabei quantitativ nicht verlässlich, da sie stark vom energetischen Unterschied zwischen der  $c(4 \times 2)$ -

und der  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion abhängt und diese beiden Zustände nahezu entartet sind. Die Kenntnis der Kopplungsparameter ermöglicht nun die Berechnung des Phasenübergangs mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen und damit die Bestimmung der kritischen Temperatur.

Bezüglich der eigenen Messung sind Arbeiten interessant, die den Einfluss von Defekten auf die Oberflächenrekonstruktion und den Phasenübergang berücksichtigen. In der Vergangenheit wurde belegt, dass es infolge von Defekten zum sog. *Pinning* von  $c(4 \times 2)$ - und  $p(2 \times 2)$ -Bereichen kommen kann [92]. Dies setzt voraus, dass die Kopplungskonstanten lokal stark verändert sind verglichen mit der idealen Oberfläche. Der Mechanismus des Pinnings ist allerdings unklar. Wie Bild 6.2 zu entnehmen ist, treten andererseits auch Defekte auf, die die Oberflächenrekonstruktion nicht beeinflussen und auch nicht den Einbau von Domänenwänden verursachen.

Ein anderer Defekteinfluss ergibt sich bei Betrachtung von Abbildung 6.6. Hier wurde ein kleiner Ausschnitt der Oberfläche zeitabhängig und mit verschiedenen Tunnelspannungen vermessen. Die spannungsabhängigen Kontrastunterschiede sind eine Konsequenz der elektronischen Oberflächenstruktur, die an einer späteren Stelle im Zusammenhang mit Ergebnissen zur Tunnelspektroskopie aufgegriffen wird. Der defektfreie und ursprünglich  $c(4 \times 2)$ -rekonstruierte Bereich (Abb. 6.6 a) zeigt in Bild d  $p(2 \times 2)$ -Symmetrie. Da der untersuchte Bereich im Vergleich zu Bild a nur einen mit einem Pfeil markierten Punktdefekt aufweist, muss die Veränderung der Symmetrie der Einheitszelle durch eine Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Tunnelspitze verursacht worden sein, wie es auch von Röttger et al. beobachtet wurde [113].

In Abbildung 6.6 f sind im Vergleich zu Bild d zusätzliche Defekte zu erkennen, die vermutlich auf Felddesorption von der Tunnelspitze zurückzuführen sind. Diese bewirken ein eindimensional langreichweitiges Umklappen der Dimerkonfiguration von  $p(2 \times 2)$  zurück nach  $c(4 \times 2)$ . Der umgekehrte Defekteinfluss zeigte sich in einer Arbeit von Ranke et al. [110], die die Transformation der ganzen Oberfläche von  $c(4 \times 2)$  nach  $p(2 \times 2)$  nach Adsorption von  $\text{NH}_3$  schon bei Bedeckungen im Prozentbereich beobachteten.

Inoue et al. studierten anhand von Monte-Carlo-Simulationen den temperaturgetriebenen Phasenübergang von  $c(4 \times 2)$  nach  $(2 \times 1)$  zunächst an der idealen und anschließend an einer mit einem Anteil von 1 % Defekten belegten Oberfläche [59]. Dabei wurden vier verschiedene gepinnte Konfigurationen mit gleicher Häufigkeit angenommen. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass Defekte den Phasenübergang stark ausschmieren, d.h. auf einen weiten Bereich der Temperaturachse ausdehnen, und die Übergangstemperatur nach oben verschieben. Vergleicht man die dort festgestellte Abhängigkeit des Übergangs von Defekten mit den eigenen Messungen, so zeigt sich, dass die zuvor mit STM abgeschätzte Defektkonzentration von 0.5–1 % realistisch ist. Die Übergangstemperatur von 185 K steht in guter Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten [4, 64, 141].

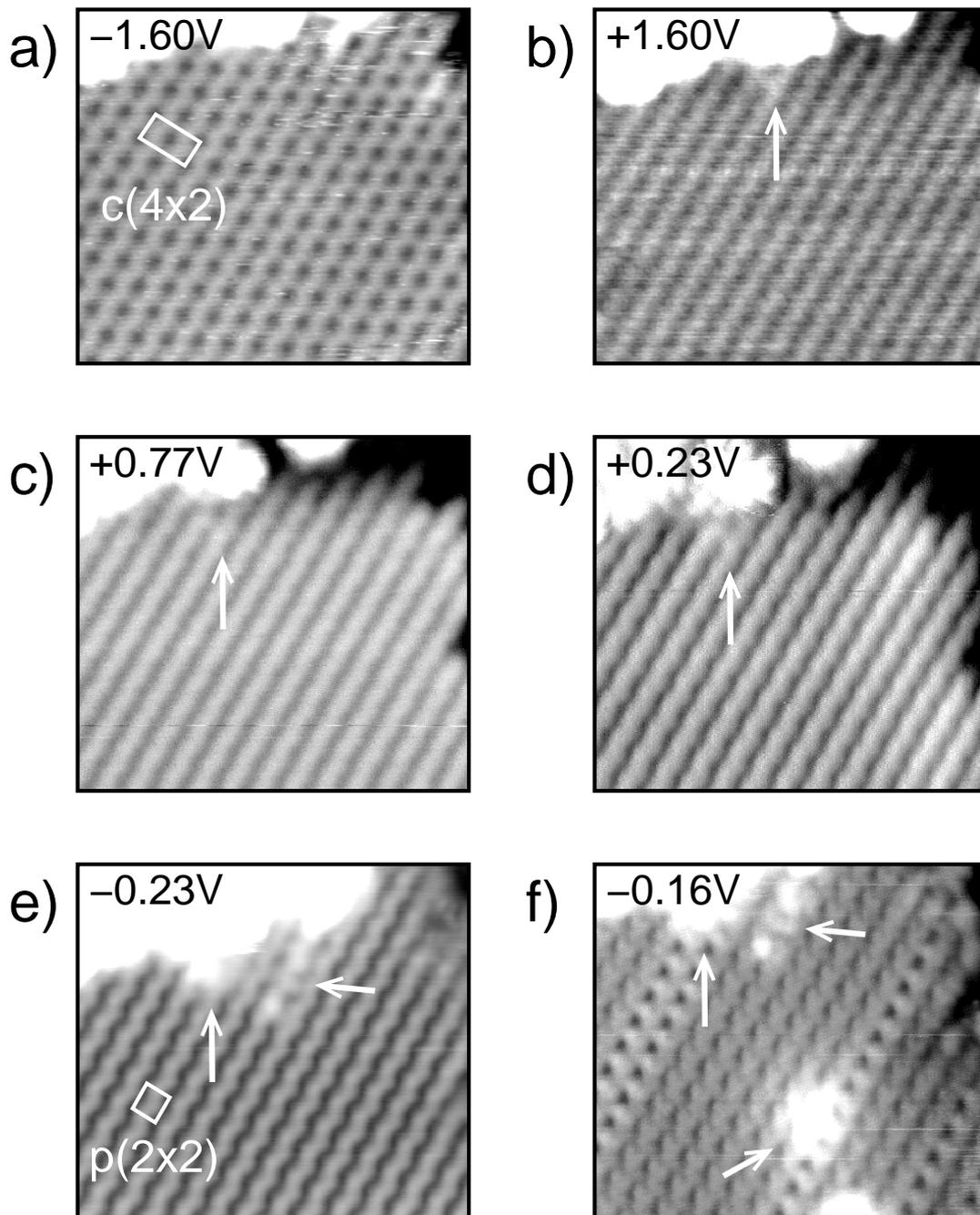


Abbildung 6.6: Zeitabhängige Folge von STM-Bildern einer Ge(100)-Terasse mit einem Kohlenstoff-Cluster bei variabler Tunnelspannung. Defekte in Form von Adsorbaten sind mit Pfeilen markiert. Zwischen den Messungen der Bilder a und d fand eine Umwandlung der Oberflächenrekonstruktion von  $c(4 \times 2)$  nach  $p(2 \times 2)$  statt. Scanbereich  $115 \times 115 \text{ \AA}^2$ .

### 6.2.2 NaCl/Ge(100)

Zunächst wurde das Wachstum von NaCl auf nominell nicht fehlgeneigten Kristallen studiert. Das Aufdampfen erfolgte bei einer Substrattemperatur von  $T \approx 150$  K. Daran schloss sich ein Tempersschritt auf 400 K an. Anschließend wurde die Probe in die STM-Kammer bewegt und bei  $T=78$  K vermessen. Abbildung 6.7 zeigt ein Übersichtsbild einer mit NaCl bedampften Probe. Sie ist zu einem Flächenanteil von ca. 15 % bedeckt. Neben einigen großen Inseln mit einem Durchmesser von 600–800 Å sind zahlreiche kleine Objekte mit einem Durchmesser von bis zu 100 Å abgebildet. Bei diesen handelt es sich sehr wahrscheinlich um präparationsbedingte Cluster aus Kohlenstoff, die auf Grund ihrer Höhe und der Graustufenskalierung des Bildes weiss erscheinen. Die meisten NaCl-Inseln lassen keine kristallografische Vorzugsrichtung erkennen. Nur die Insel im rechten oberen Teil des Bildes, die zusätzlich vergrößert dargestellt ist, weist Kanten entlang der [001]- und [011]-Richtungen auf, was durch Vergleich mit atomar aufgelösten Bildern derselben Probe vor der NaCl-Bedampfung festgestellt wurde.

Für eine freie zweidimensionale NaCl(100)-Insel ist wegen des ionischen Charakters der Bindung und der dadurch bedingten Stabilität der (100)-Flächen auch eine seitliche Terminierung der Insel entlang der [001]-Richtung zu erwarten. Daher stellt sich die Frage, weshalb sich nach der oben beschriebenen Probenpräparation auch andere kristallografische Richtungen als stabil erweisen. Eine mögliche Erklärung ist wie im Fall von Substratstufen das Pinning durch Kontaminationen. Andererseits ist es denkbar, dass die Form der Insel kinetisch bestimmt ist. Es bleibt also zunächst die

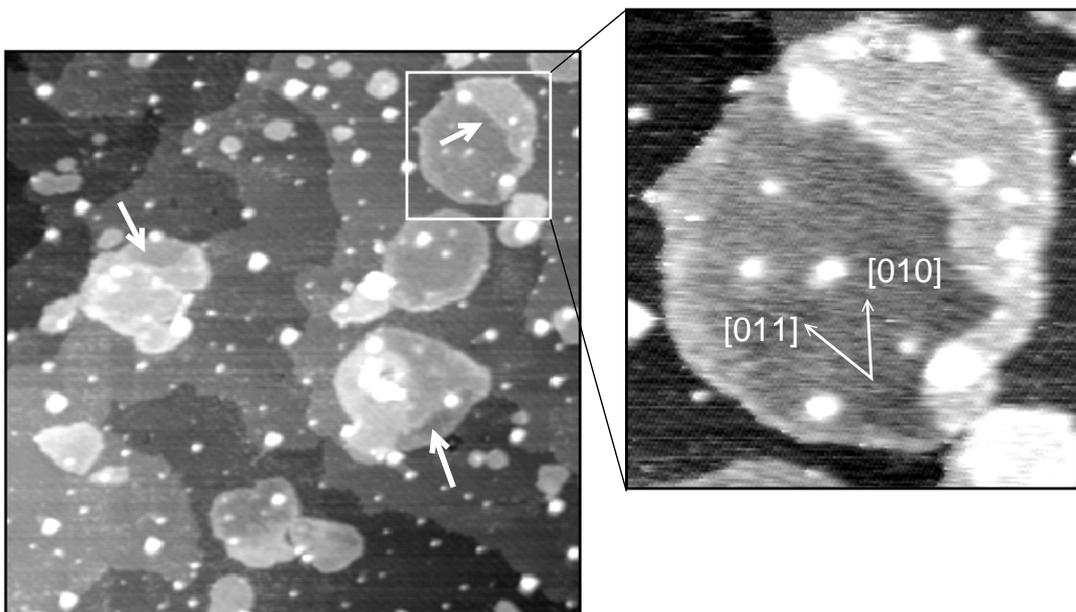


Abbildung 6.7: STM-Aufnahme einer zu 15 % mit NaCl bedeckten Ge(100). Die Pfeile im linken Bild markieren elastisch überwachsene Ge-Einzelstufen.  $V_S = -1.55$  V, Bildausschnitt  $3000 \times 3000$  Å<sup>2</sup>, vergrößerter Bereich  $720 \times 780$  Å<sup>2</sup>.

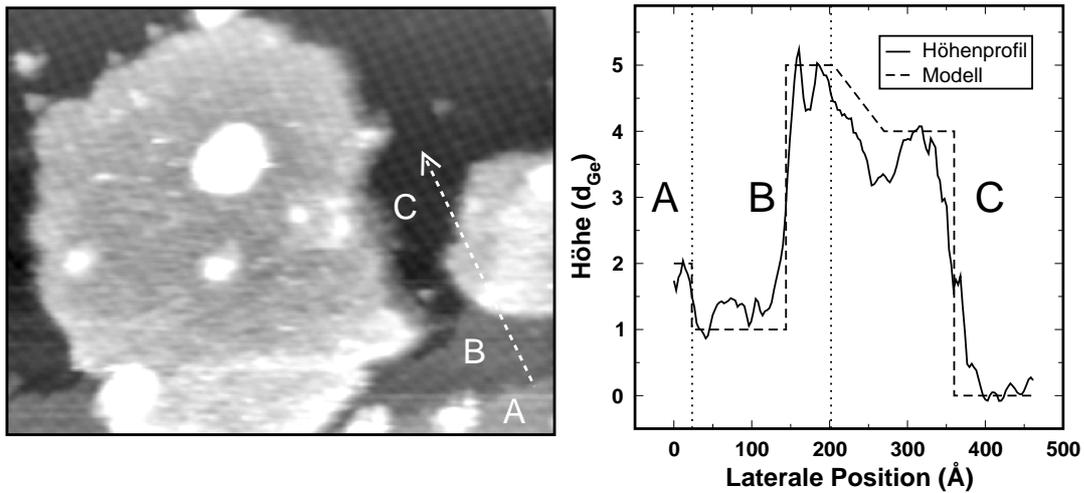


Abbildung 6.8: STM-Bild zweier NaCl-Inseln, die eine Ge-Einzelstufe elastisch überwachsen haben. Die Bereiche A, B und C sind jeweils durch eine Einfachstufe des Substrats voneinander getrennt.  $V_S = -1.55$  V, Bildausschnitt  $940 \times 750 \text{ \AA}^2$ .

Frage offen, wodurch die [011]-Richtung ausgezeichnet ist.

An den mit Pfeilen markierten Stellen in Bild 6.7 erkennt man auf der Inseloberfläche den Verlauf von Substratstufen. Bei diesen handelt es sich um Einfach-Stufen der Höhe  $d_{\text{Ge}} = 1.4 \text{ \AA}$ , während die kleinste Stufenhöhe auf der NaCl(100)-Fläche  $2.8 \text{ \AA}$  beträgt. Es fällt auf, dass anders als bei vielen anderen heteroepitaktischen Systemen die Nukleation an den Kanten von Einfachstufen nicht begünstigt zu sein scheint. Wie in Abschnitt 6.3.2 noch näher erläutert wird, muss es auf Grund der Diamant-Struktur des Substrats beim Überwachsen einer Stufe zu lateralen Verzerrungen des NaCl-Films kommen, sofern man auf beiden Seiten einer Einfach-Stufe und in einem großen Abstand von dieser dieselbe Position des NaCl-Gitters relativ zu dem der Unterlage annimmt. Zudem würde der Einbau einer NaCl-Stufe der Höhe  $d_{\text{Ge}} = \frac{1}{2}d_{\text{NaCl}}$  einen großen Aufwand an Coulomb-Energie mit sich führen. Aus diesen Gründen können an den markierten Stellen keine monoatomaren Stufen der Adsicht vorliegen. Stattdessen werden die Substratstufen elastisch überwachsen, wie es schon in früheren Arbeiten gezeigt wurde [43, 128, 169].

Abbildung 6.8 belegt ebenfalls das elastische Überwachsen von Ge-Stufen. Generell erscheint der Übergang zwischen zwei Höhenniveaus des Substrats bei einer reinen Stufe schärfer als im Fall einer mit Salz überwachsenen. Auch im 1D-Profil in Abbildung 6.8 erkennt man deutlich, dass die bedeckte Stufe, die die Bereiche B und C voneinander trennt, weniger scharf abgebildet wird als die Domänengrenze zwischen A und B. Das lokale Minimum des Höhenprofils auf der Oberfläche der NaCl-Insel ist angesichts der Überlagerung des STM-Bildes mit einer Schwingung vermutlich ein Artefakt dieser Messung. Die ausgeschmierte Abbildung einer Substratstufe unter einer Insel ist nicht durch die Faltung der Topografie mit dem Profil der Tunnelspitze zu erklären. Die Beobachtung erhärtet also das Modell eines elastischen Teppichs. Da Filme einer Dicke von mehr als einer Doppellage nicht stabil abgebildet werden kann-

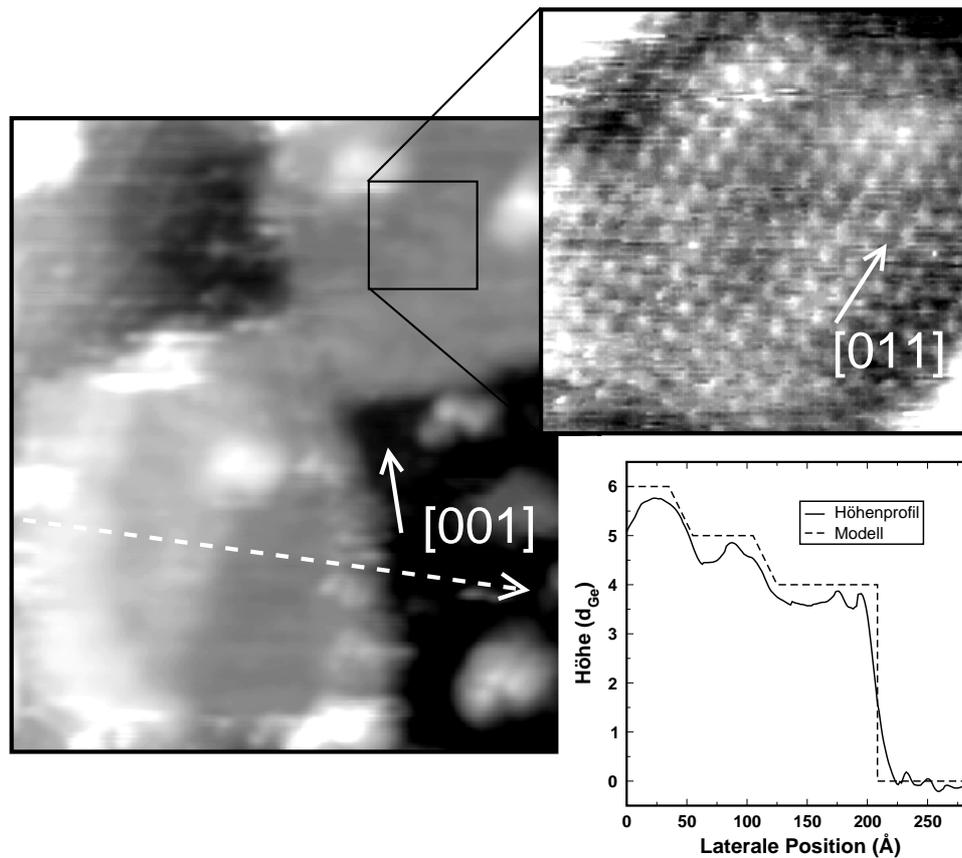


Abbildung 6.9: STM-Bild zweier zusammengewachsener NaCl-Inseln, auf denen das NaCl-Gitter atomar aufgelöst werden konnte. Das Höhenprofil belegt erneut das elastische Überwachsen von Substratstufen.  $V_S = -1.55$  V, Bildausschnitt  $330 \times 360$  Å<sup>2</sup>.

ten, war es nicht möglich, dieses Phänomen schichtdickenabhängig mit dem STM zu untersuchen.

Abbildung 6.8 beinhaltet noch eine weitere Information: der Höhenunterschied zwischen der NaCl-Oberfläche und dem darunterliegenden Substrat beträgt  $5.6$  Å ( $4d_{\text{Ge}}$ ), was der Höhe der Volumeneinheit zelle entspricht. Demnach erfolgt das anfängliche NaCl-Wachstum auf Ge(100) doppelagig in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [36, 43, 151, 168].

Ein weiteres STM-Bild zweier koaleszierter NaCl-Inseln, die seitlich entlang der unpolaren Richtungen begrenzt sind, stellt Abbildung 6.9 dar. Dem Linienprofil ist zu entnehmen, dass die Insel im linken unteren Bereich des Bildes zwei Substratstufen überwachsen hat. Auch hier erkennt man, dass die Inselhöhe einer doppelagigen Schicht entspricht. Wie der vergrößerte Ausschnitt belegt, ist es gelungen, das NaCl-Gitter einer solchen Schicht atomar aufzulösen. Die Basisvektoren dieses Gitters liegen entlang der [011]-Richtungen und weisen eine Gitterkonstante von  $4$  Å auf. Dieser Wert entspricht dem Abstand nächster Nachbarn bezogen auf nur eine Ionensorte. Folglich wird nur eine Ionensorte in Form von Erhöhungen abgebildet wie es auch für das Wachstum von NaCl auf Al(111) beobachtet wurde [48].

Das atomar aufgelöste STM-Bild deutet auf eine Höhenmodulation der NaCl-Oberfläche hin. Linienprofilen ist eine Amplitude dieser Modulation von etwa 0.5 Å zu entnehmen. Es ist unklar, ob an dieser Stelle z.B. Defekte am Interface eine Rolle spielen, oder ob es sich um ein Artefakt handelt. Eine ähnlich modulierte Oberfläche einer NaCl-Insel auf Ge(100) wurde bereits von Glöckler et al. [43] beobachtet, konnte jedoch auch in dieser Arbeit nicht erklärt werden.

### 6.2.3 Diskussion

Die zuvor erläuterten Beobachtungen zur NaCl-Epitaxie auf Ge(100) stimmen weitgehend mit den Ergebnissen vorheriger Arbeiten an diesem System überein. Nach Fölsch et al. [36] wächst NaCl zweidimensional bei  $T < 200$  K, während es zum 3D-Wachstum bei  $T \geq 300$  K kommt [137]. Daher wurde in den eigenen Experimenten  $T \approx 150$  K als Substrattemperatur gewählt. In [24] wurde gezeigt, dass die Schichtqualität durch den auch hier angewendeten Tempersschritt gesteigert werden kann. Dies äußerte sich in eigenen Messungen in einem gegenüber der ungetemperten Probe drastischen Anwachsens der mittleren Inselgröße.

Verglichen mit Si-Oberflächen, die praktisch frei von chemischen Verunreinigungen präpariert werden können, ist die Dichte von Kontaminationen, bei denen es sich nach XPS-Messungen um Kohlenstoff handelt, auf Ge(100) groß. Untersuchungen zum Übergang von homogener zu heterogener Nukleation wie sie z.B. am System  $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  durchgeführt wurden [157], erfolgten nicht, da vermutlich auch bei tiefer Temperatur die Nukleation an Defekten dominiert. An dieser Stelle ergibt sich die Frage, warum es trotz der geringen Substrattemperatur und deshalb kleinen Rate thermischer Diffusion zum 2D-Wachstum kommt. Das lagenweise Wachstum bei tiefer Temperatur wird in der Literatur als *Reentrant Oscillation* bezeichnet. Ein möglicher Erklärungsansatz ist die sogenannte *Transient Mobility* [25]. Nach diesem Modell führt die thermische Energie der Moleküle in der Gasphase – etwa 80 meV/Molekül bei einer Verdampfungstemperatur von 730 K – zuzüglich der Differenz zwischen Desorptions- und Diffusionsbarriere zu einer endlichen Diffusionslänge, wenn diese Energie durch Ankopplung an Phononen des Substrats langsam verglichen mit der Zeitkonstanten der Diffusion dissipiert wird.

Es wurde mehrfach beobachtet, dass das Anfangsstadium des Wachstums in Doppellagen erfolgt [36, 43, 151, 168], allerdings bislang nicht erklärt. Ein isoliertes, adsorbiertes NaCl-Molekül liegt sehr wahrscheinlich nicht flach auf der Ge-Oberfläche. Wegen der großen Elektronenaffinität des  $\text{Na}^+$ -Ions (5.14 eV beim freien Ion [66]) ist ein Ladungstransfer von einem Dangling Bond zu einem  $\text{Na}^+$ -Ion zu erwarten. Auf Grund der repulsiven Wechselwirkung des  $\text{Cl}^-$ -Ions mit benachbarten Dangling Bonds steht ein NaCl-Molekül daher vermutlich nahezu senkrecht auf einem on-top-Platz über einem Ge-Atom. Bei endlicher Bedeckung müsste es im Fall einer starken Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung auf Grund repulsiver Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Ausbildung von Überstrukturen kommen. Der Ladungstransfer

zwischen adsorbierten Molekülen und der Oberfläche ist jedoch gering [35] und die Wechselwirkung zum Substrat folglich schwach verglichen mit der intermolekularen Bindung. Die Energiebarriere des mit der Bindung zweier senkrecht auf der Oberfläche stehenden Moleküle verbundenen Flip-Prozesses limitiert das Wachstum daher nicht. Ein mit dem  $\text{Cl}^-$ -Ion an die Oberfläche gebundenes Molekül sitzt nun nicht on-top, sondern kann bei der Inselbildung auf Grund der Gitterstrukturen von Ge und NaCl – ausgehend vom unrekonstruierten Substrat – einen vierfach koordinierten Platz einnehmen. Dieses anschauliche Modell ist in Einklang mit Experimenten zum Wachstum von RbF auf Ge(100) von Konrad et al. [71], die aus Photoemissionsmessungen geschlossen haben, dass sich das Alkalimetallion oberhalb eines Ge-Atoms befindet.

Die Frage bleibt bestehen, was das Wachstum in Doppellagen gegenüber dem in Einfachlagen begünstigt, das bei der Epitaxie von Alkalihalogeniden auf Metallen [48] und III-V-Halbleitern [69] gefunden wird. Die Ursache hierfür ist die höhere Koordination von Ionen in einer Doppelschicht, die angesichts einer schwachen Wechselwirkung zur Unterlage den wesentlichen Energiebeitrag darstellt. An Metalloberflächen dagegen führt die Wechselwirkung eines NaCl-Dipols mit seinem Bilddipol zu einer starken Bindung an die Oberfläche und begünstigt dadurch das Wachstum in Einzellagen. Auch im Fall von III-V-Substraten existiert eine vergleichsweise starke Bindung an die Unterlage. Diese ist die Folge des teilweise ionischen Charakters der Bindung zwischen Oberflächenatomen, die eine Adsorptionsgeometrie des Alkalihalogenidmoleküls parallel zur Oberfläche favorisiert.

Die topografischen STM-Messungen lassen keine Aussagen zur Struktur des Interface zu. Da die Oberfläche doppellagiger Inseln allerdings der Bulk-Struktur entspricht, muss das NaCl am Interface stöchiometrisch vorliegen. Nach eigenem Kenntnisstand existiert momentan nur eine experimentelle Arbeit zur Struktur des NaCl/Ge-Interface, das von Lucas et al. mit Oberflächenröntgenbeugung vermessen wurde [84]. Die dort durchgeführte Interpretation der Ergebnisse weicht allerdings teilweise stark von den eigenen Beobachtungen ab. Die bei tiefer Temperatur vorliegende  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion verschwindet sofort nach Beginn der NaCl-Deposition, eine auf Dimerisierung zurückzuführende  $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion bleibt jedoch auch bei geschlossener Adsicht erhalten [84]. Dies steht in Einklang mit LEED-Messungen von Zielasek [168]. Eigene, atomar aufgelöste STM-Bilder der NaCl-Oberfläche lassen nicht auf eine Modulation infolge der Rekonstruktion des Substrats schließen. Nach Lucas et al. kommt es im Anfangsstadium des NaCl-Wachstums zu dissoziativer Adsorption mit der Konsequenz, dass am Interface ein Überschuss an Na zu finden ist. Da die intramolekulare Bindungsenergie bei NaCl 6.4 eV bezogen auf freie Atome bzw. 7.9 eV verglichen mit freien Ionen beträgt [66], und die Adsorptionswärme von Na bei nur ca. 1.6 eV/Atom liegt [93], ist dieser Prozess angesichts der niedrigen Substrattemperatur beim Wachstum auszuschließen. Auch das in [84] beobachtete anfängliche NaCl-Wachstum in Form von Dreifachlagen widerspricht allen übrigen experimentellen Arbeiten.

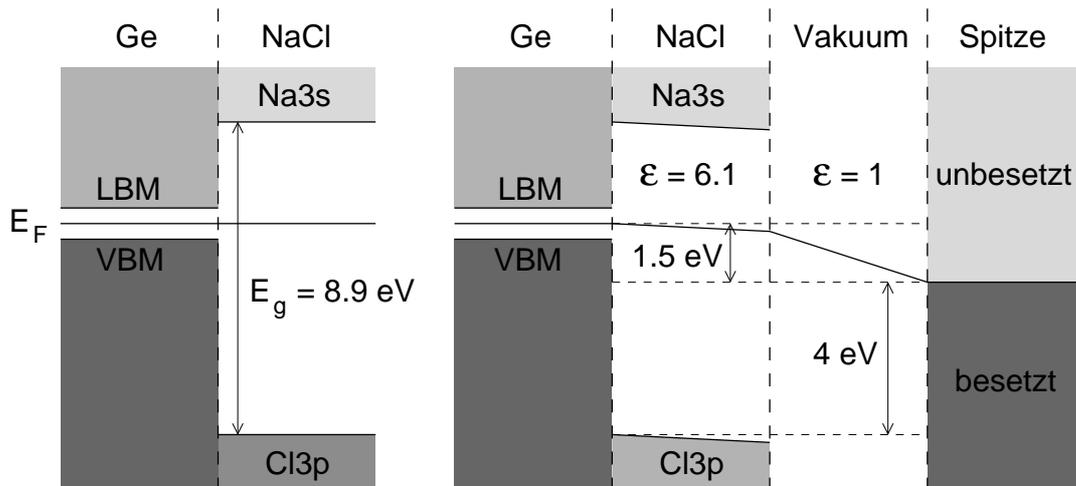


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur des Systems NaCl/Ge(100). Links: System im Gleichgewicht, rechts: im Tunnelkontakt mit einer metallischen Spitze, Probenpotenzial -1.5 V.

Einhergehend mit der Struktur des Interface stellt sich die Frage nach dem Abbildungsmechanismus, der die atomare Auflösung des NaCl-Gitters ermöglicht. Auch am System MgO/Ag(100) wurde in STM-Messungen beim Tunneln durch eine Monoschicht ein atomar aufgelöstes Gitter beobachtet [122]. Dies wird von den Autoren nicht mit der Struktur der Adsicht in Verbindung gebracht, sondern durch die Abbildung von Ag-Atomen am Interface erklärt. Da beim System NaCl/Ge(100) jedoch die Dimerisierung der Substratome am Interface erhalten bleibt [84, 168], kann das mit STM beobachtete  $(1 \times 1)$ -Gitter nicht die Positionen der Ge-Atome wiedergeben. Zunächst stellt sich die Frage, ob bei typischen Messbedingungen (Probenpotenzial -1.5 V) besetzte Zustände von NaCl am elektronischen Transport beteiligt sind. Photoemissionsmessungen zufolge ist die elektronische Struktur einer doppellagigen Schicht bereits der Volumenstruktur sehr ähnlich. Gemäß EELS-Messungen von Malaske wird schon bei diesen ultradünnen Schichten eine Bandlücke von 8.9 eV beobachtet [86]. Die NaCl-Bänder sind dabei derart an die Zustände des Substrats gepinnt, dass sich das NaCl-Valenzbandmaximum 5 eV unterhalb der Ge-Valenzbandkante befindet [86]. Dies führt zu dem in Abbildung 6.10 skizzierten Energiediagramm des heteroepitaktischen Systems. In dieser Grafik erkennt man, dass die höchsten besetzten Valenzzustände des NaCl, die hauptsächlich den Cl3p-Elektronen zuzuschreiben sind, energetisch etwa 4 eV von den unbesetzten Zuständen der Spitze entfernt sind. In diesem Modell wurde für die Besetzung der Zustände der Spitze die Fermi-Dirac-Verteilung als Stufenfunktion approximiert. Ebenso wurde vereinfachend die Bandverbiegung des halbleitenden Ge-Substrats vernachlässigt. Für die Dielektrizitätszahl von NaCl wurde der Volumenwert von NaCl benutzt ( $\epsilon_{\text{NaCl}} = 6.1$  [153]). Obwohl der Vergleich zwischen elektronenspektroskopischen Messungen und Transportmessungen an einem Tunnelkontakt z.B. wegen der nicht bekannten Wechselwirkung zwischen Tunnelspitze und Probe kritisch zu betrachten ist, muss nach obigem Modell auf

Grund der großen Energiebarriere von 4 eV das Tunneln aus besetzten Zuständen des NaCl unter typischen Messbedingungen ausgeschlossen werden.

Die zuvor aufgestellte Behauptung ist konsistent mit Ergebnissen der Tunnelspektroskopie. Zwei vergleichende Messungen an einer reinen sowie an einer mit NaCl bedeckten Ge(100)-Probe im Energiebereich zwischen  $-2$  und  $+2$  eV stellt Abbildung 6.12 dar. Zu diesen Spektren ist anzumerken, dass sie nicht quantitativ miteinander vergleichbar sind, da der Abstand zwischen der Tunnelspitze und der Ge-Oberfläche bzw. zwischen Spitze und Interface nicht in beiden Fällen derselbe war. Daher werden an dieser Stelle primär nur Peakpositionen diskutiert.

Betrachtet man zunächst nur das NaCl-Spektrum, so zeigt sich eine Bandlücke von nur 0.3 eV. Dies ist mit den zuvor erwähnten EELS-Experimenten nicht in Einklang zu bringen. Die zum Tunneltransport beitragenden Zustände sind folglich Zustände des Substrats bzw. Hybridzustände, die am Interface lokalisiert sind. Die Abbildung dieser Zustände ist jedoch gefaltet mit dem Gitter der Epischicht, da i.a. eine ortsabhängig modulierte Tunnelbarriere für den Transport durch die Schicht angenommen werden muss. Zudem ist die Streuung von Elektronen an den Ionen des Films zu berücksichtigen, weil diese der effektiven Transmissionswahrscheinlichkeit eine Ortsabhängigkeit entsprechend dem NaCl-Gitter aufprägt.

Es bleibt die Frage zu klären, welche der beiden Ionensorten als Erhöhung mit dem STM abgebildet wird. Hebenstreit et al. führten Ab-Initio-Rechnungen basierend auf der *Local Density Approximation* an NaCl-Schichten von 1–3 ML Dicke auf Aluminium(100) durch [48]. Danach ist die lokale Zustandsdichte an den Positionen der Chlorionen über einen weiten Energiebereich größer als über den Stellen der Na-Ionen. Demzufolge wurden die in oben genannter Arbeit mit STM beobachteten Erhöhungen des quadratischen Gitters der Adsicht als Chlor identifiziert. Trotz des im vorliegenden Fall anderen Substratmaterials ist vermutlich dieselbe Zuordnung auch am System NaCl/Ge(100) zutreffend, die oben gestellte Frage kann jedoch nicht mit letzter Sicherheit beantwortet werden.

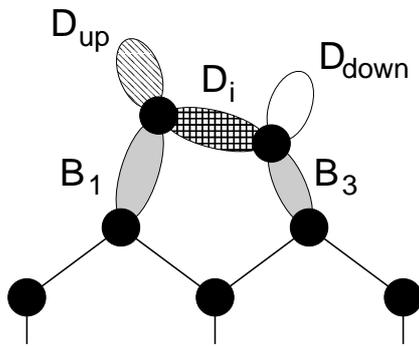


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung eines asymmetrischen Dimers. Die Nomenklatur der elektronischen Zustände wurde aus [76] übernommen.

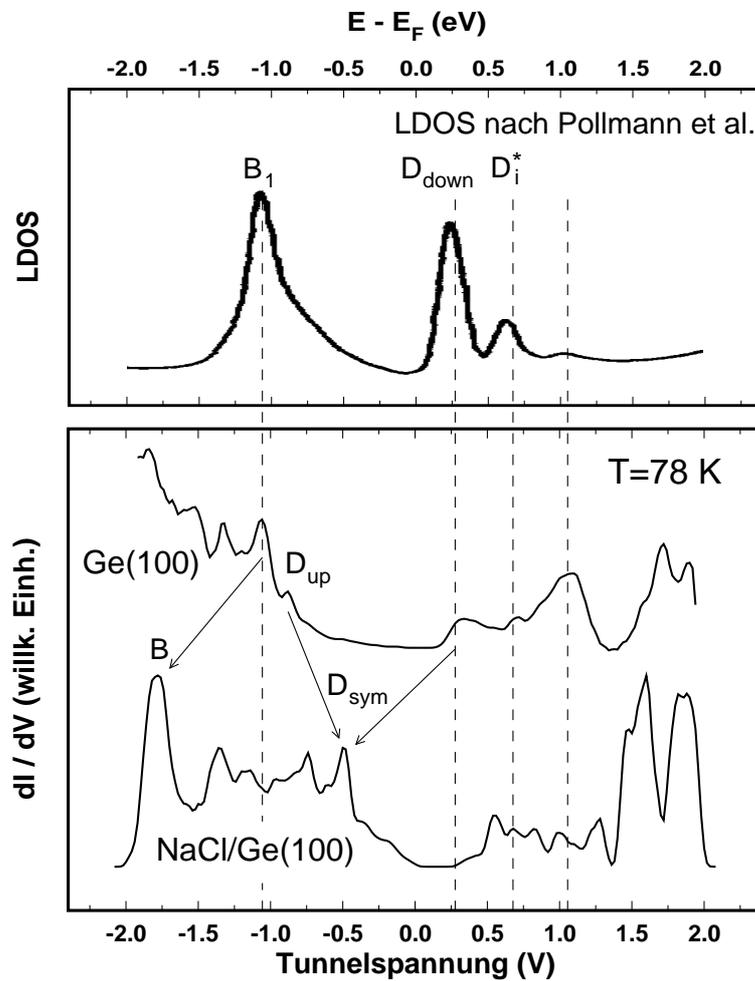


Abbildung 6.12: Tunnelspektren auf Ge(100) sowie auf einer 2 ML dicken NaCl-Insul. Vergleichend ist oben die von Pollmann et al. berechnete lokale Zustandsdichte der Ge(100)-Oberfläche dargestellt [106].

Anhand der Tunnelspektren soll nun die Diskussion der Interfacestruktur wieder aufgegriffen werden, wobei zunächst die reine, aus asymmetrischen Dimeren zusammengesetzte Ge(100)-Oberfläche betrachtet werden soll. Die Nomenklatur der Zustände, die für die weiteren Betrachtungen von Bedeutung sind, kann Abbildung 6.11 entnommen werden. Drei Peaks des Ge-Tunnelspektrums können durch Vergleich mit Berechnungen der lokalen Zustandsdichte von Pollmann et al. [106] identifiziert werden:  $B_1$  entspricht dem sog. *Backbonding Band* des vollbesetzten, bindenden Zustands zwischen dem oberen Atom des Dimers und den darunterliegenden Atomen der zweiten Lage. Der Zustand  $B_3$  weist eine Bindungsenergie von 3 eV auf [106], ist also nicht spektroskopiert worden.  $D_{\text{down}}$  ist auf den Dangling Bond-Zustand des tieferen Dimeratoms zurückzuführen. Der Peak im Tunnelspektrum bei -0.9 eV entspricht bzgl. seiner energetischen Lage dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand. Gemäß den oben erwähnten Zustandsdichterechnungen sollte dieser allerdings vom Zustand  $B_1$  sowie von Bulkzuständen überlagert sein. Es ist daher nicht klar, ob an dieser Stelle tatsächlich das  $D_{\text{up}}$ -Orbital spektroskopiert wurde. Zu guter Letzt handelt es sich bei dem mit  $D_i^*$  bezeichneten Zustand um das erste antibindende Orbital der Dimerbindung. Der entsprechende zweifach besetzte, bindende Zustand liegt mit einer Bindungsenergie von 2.0–2.5 eV außerhalb des gemessenen Bereichs.

Keiner der zuvor erläuterten Zustände kann im Tunnelspektrum, das auf einer doppel-lagigen NaCl-Insel gemessen wurde, identifiziert werden. Dies kann mit Hilfe der zuvor diskutierten Beobachtungen erklärt werden. Die für folgende Überlegungen grundlegende Annahme besteht darin, dass die Dimerisierung der Substratome nach Deposition von NaCl erhalten bleibt. In [84] wird davon ausgegangen, dass in diesem Fall symmetrische Dimere vorliegen. Auch in Strukturanalysen der Natrium-bedeckten Si(100)-Oberfläche zeigt sich die Dimersymmetrisierung durch Adsorption [155]. Eine solche Veränderung der Morphologie am Interface hat starken Einfluss auf dessen elektronische Struktur: die Aufspaltung des Backbonding-Bands in die Zustände  $B_1$  und  $B_3$  wird durch eine Symmetrisierung aufgehoben, so dass die resultierenden Orbitale entartet sind. Angesichts der Bindungsenergien der aufgespaltenen Zustände (-1.1 bzw. -3 eV) entspricht der im NaCl-Tunnelspektrum mit B bezeichnete Peak bei -1.8 eV möglicherweise dem entarteten Niveau. Dieselbe Argumentation kann auf die Dangling Bonds angewendet werden. Auch hier ist mit der Bildung eines entarteten Zustandes zu rechnen, der evtl. zu dem mit  $D_{\text{sym}}$  bezeichneten Peak bei -0.5 eV führt. Da die Ladungsverteilung auf die Zustände  $B_1$  und  $B_3$  bzw.  $D_{\text{up}}$  und  $D_{\text{down}}$  nicht zu gleichen Anteilen erfolgt, ist verständlich, dass die anfängliche Aufspaltung nicht symmetrisch in Bezug auf die entarteten Zustände ist.

Die Symmetrisierung der Dimere am Interface hat zumindest im Fall der Si(100)-Oberfläche noch eine weitere Konsequenz: während die Oberfläche im Grundzustand wegen des Dimerbucklings halbleitend ist, überlappen die mit  $D_i$  und  $D_i^*$  bezeichneten Bänder im Fall symmetrischer Dimere, so dass die resultierende Oberfläche metallischen Charakter aufweist [17]. Dies ist tendenziell auch im NaCl-Tunnelspektrum zu erkennen, in dem es Anzeichen für eine geringe Zustandsdichte am Fermi-niveau oder in dessen Nähe gibt.

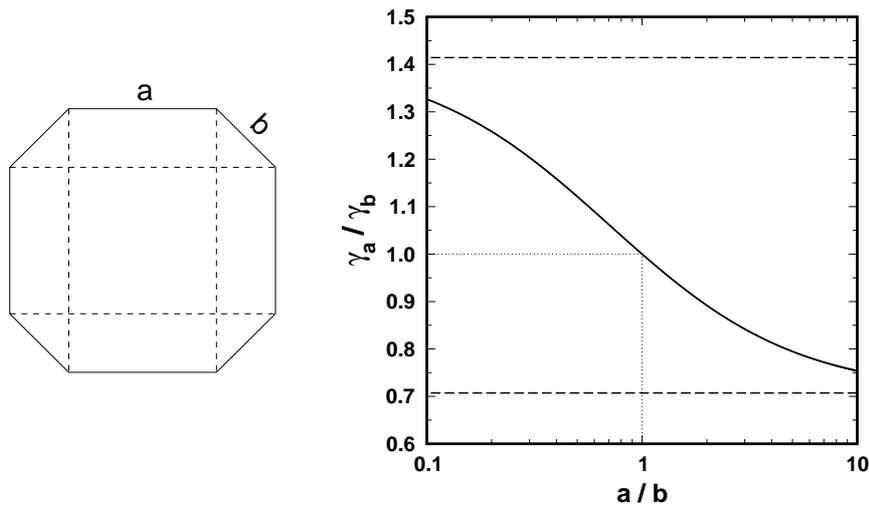


Abbildung 6.13: Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Kantenspannungen,  $\gamma_a/\gamma_b$ , und dem Verhältnis der Kantenlängen,  $a/b$ , für eine Insel der auf der linken Seite dargestellten Form.

Zum Ende dieses Abschnitts wird die Form zweidimensionaler, doppelagiger NaCl-Inseln diskutiert. In eigenen Messungen, aber auch in der Arbeit von Glöckler et al. [43] wurde eine Terminierung von Inseln bevorzugt entlang der [010]- und [011]-Richtungen beobachtet. Durch die spezifische Bildungsenergie von Inselkanten als Funktion der kristallografischen Orientierung ist entsprechend der Wulff-Konstruktion für 3D-Kristalle [166] die Gleichgewichtsform zweidimensionaler Inseln bestimmt.

Geht man davon aus, dass die achteckige Form der in Abbildung 6.7 oben rechts dargestellten NaCl-Insel der Gleichgewichtsstruktur unter den Bedingungen der Messung ( $T=78$  K) entspricht, liegt für die beiden auftretenden kristallografischen Richtungen ein Minimum der Kantenspannung vor. Durch das experimentell zugängliche Längenverhältnis zwischen den [010]- und [011]-terminierten Kanten ist umgekehrt das Verhältnis beider Kantenspannungen messbar. Zu diesem Zweck wurden beide Verhältnisse zueinander in Beziehung gesetzt, ausgehend von Inseln vierzähliger Symmetrie mit Kanten der Längen  $a$  und  $b$  entlang zweier Richtungen, die sich um  $45^\circ$  unterscheiden. Aus geometrischen Überlegungen folgt für die Kantenspannungen

$$\frac{\gamma_a}{\gamma_b} = \frac{\frac{a}{b} + \sqrt{2}}{\sqrt{2}\frac{a}{b} + 1} \quad (6.2)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Da das beobachtete Längenverhältnis bei ungefähr 1:1 liegt, sind folglich auch die Kantenspannungen ungefähr gleich, wenn man davon ausgeht, dass die in Abbildung 6.7 gezeigte Insel tatsächlich der Gleichgewichtsform bei  $T=78$  K entspricht.

Um dies zu überprüfen, wurde anhand eines einfachen Modells, das nur die Coulomb-Energie des NaCl-Gitters berücksichtigt, das Verhältnis der Kantenspannungen für freie doppelagige Inseln numerisch berechnet. Da unter den experimentellen Bedin-

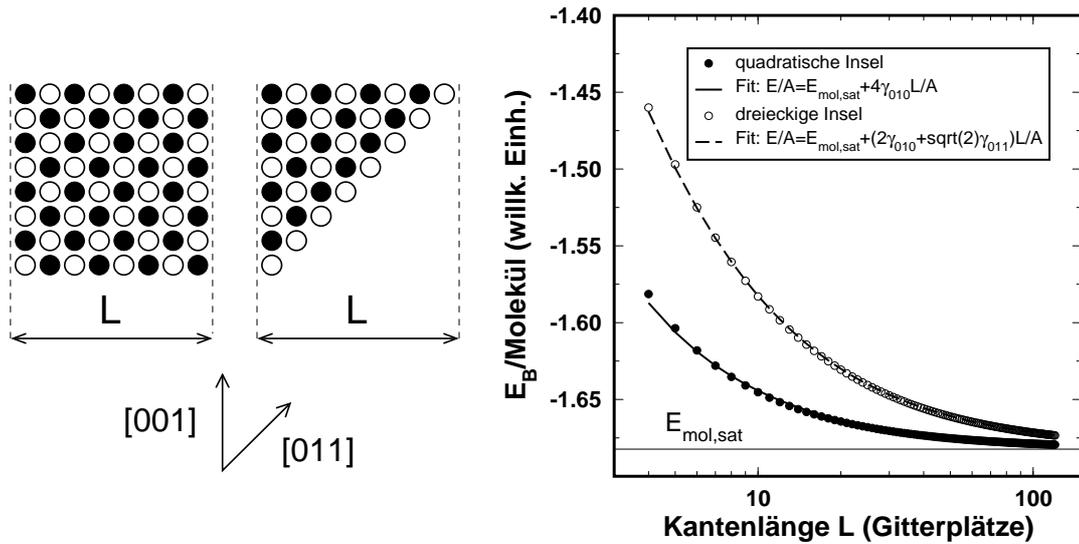


Abbildung 6.14: Bindungsenergie pro Molekül für eine doppellagige NaCl-Insel als Funktion ihrer Größe für die beiden links dargestellten Inselformen. Dieser Zusammenhang ermöglicht die Bestimmung der richtungsabhängigen Kantenspannung.

gungen  $k_B T$  klein gegen die intermolekulare Bindungsenergie ist, genügt es an dieser Stelle, nur die innere Energie des Systems und nicht seine freie Energie zu betrachten. Anschaulich ist klar, dass die Gesamtenergie sich additiv aus einem zur Fläche  $A$  und einem zum Umfang  $U$  proportionalen Anteil zusammensetzt. Für die Energie pro Flächeneinheit einer Insel, die nur entlang der  $[010]$ - und  $[011]$ -Richtungen begrenzt ist, gilt

$$\frac{E}{A} = E_{mol,sat} + \frac{U}{A}(\alpha\gamma_{010} + (1 - \alpha)\gamma_{011}) \quad (6.3)$$

wobei  $\alpha$  den Anteil der Kanten in  $[010]$ -Richtung angibt. Zunächst wurde  $E_{mol,sat}$ , die Bindungsenergie pro Molekül, bei Vernachlässigung von Kanteneffekten, d.h. im Limes großer Inseln, durch Aufsummieren der Coulomb-Energie berechnet. Danach wurde die Gitter-Energie einer quadratischen,  $[010]$ -terminierten Insel als Funktion ihrer Länge  $L$  bzw. Fläche  $A$  ermittelt (s. Abbildung 6.14). Die Anpassung dieses Zusammenhangs ermöglicht die Bestimmung von  $\gamma_{010}$ . Anschließend wurde diese Prozedur wiederholt mit Inseln in der Form rechtwinkliger Dreiecke, deren Hypotenuse in  $[011]$ -Richtung verläuft. Durch erneute Anpassung der simulierten Daten an Gleichung 6.3 kann damit auch  $\gamma_{011}$  bestimmt werden. Das Resultat der Simulation und ihrer Anpassung an obige Gleichung ist in Abbildung 6.14 dokumentiert, quantitativ ergibt sich die Relation  $\gamma_{011} \approx 2.4 \gamma_{010}$ . Nach Abbildung 6.13 bedeutet dieses Verhältnis, dass bei der Gleichgewichtsform freitragender, doppellagiger Inseln keine  $[011]$ -Terminierung auftreten darf.

Damit bleibt die Frage bestehen, warum eine Terminierung in  $[011]$ -Richtung beobachtet wird. Eine potentielle Ursache ist die Modifikation der Kantenspannungen durch die Bindung an ein Substrat. Da diese Bindung nach Fölsch nicht mit einem

Ladungstransfer verknüpft ist [36], bleibt der Mechanismus unklar. Möglicherweise findet im Gegensatz zum Interface einer geschlossenen Schicht an polaren Inselkanten eine Ladungsverschiebung statt. Ebenso kann eine Kinkbildung mit alternierender Ladung benachbarter Eckatome zu einer Stabilisierung der [011]-Richtung führen. Ein ähnlicher Mechanismus wurde von Tegenkamp zur Erklärung der Bildung von alternierend mit Na oder Cl terminierten, in [011]-Richtung laufenden NaCl-Stufen auf vicinalen Ge-Substraten herangezogen [137].

Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass die experimentelle Beobachtung einem Nichtgleichgewichtseffekt zuzuschreiben ist. Bedenkt man, dass auf der Ge(100)-Fläche die Richtung parallel zu den Dimerreihen bzw. die dazu senkrechte Richtung bzgl. der Diffusionsgeschwindigkeit ausgezeichnet ist, so ist die Bildung von [011]-Kanten als Resultat einer kinetisch bestimmten Inselform erklärbar. Dieses Modell stimmt mit Beobachtungen beim Wachstum von KBr auf InSb(100) überein [69]. An diesem System wurden bei Bedeckungen im Submonolagenbereich Inseln beobachtet, die anisotrop und hauptsächlich entlang der durch das Substrat vorgegebenen [011]-Richtung terminiert sind. Sobald die erste Lage jedoch geschlossen ist, werden Inselkanten ausschließlich entlang der unpolaren [010]-Richtung gebildet.

### 6.3 Wachstum auf gestuften Substraten

Eine Methode, die zur Strukturierung dünner isolierender Filme führen kann, ist die Verwendung regelmäßig gestufter Substrate. Atomare Stufen können die Wachstumskinetik maßgeblich beeinflussen, da sie häufig als Nukleationskeime dienen, was bei hoher Temperatur zum Wachstum im sog. *Step Flow Mode* führen kann [157]. Bei Experimenten zum Wachstum auf vicinalen Flächen muss generell berücksichtigt werden, dass die Wechselwirkung mit einem Adsorbat die Stufenmorphologie modifizieren kann. Bei den Präparationsbedingungen, unter denen die unten beschriebenen Experimente erfolgten (Wachstum bei 150 K, Annealing auf 400 K), ist dieser Einfluss allerdings zu vernachlässigen.

Bei der Epitaxie von NaCl auf vicinalen Ge(100)-Oberflächen ist der zuvor bereits angesprochene Unterschied der Stufenhöhen zwischen Ge (Diamantgitter,  $d = 1.4 \text{ \AA}$ ) und NaCl (fcc-Gitter,  $d = 2.8 \text{ \AA}$ ) zu berücksichtigen. Auf gestuften Ge(100)- und Si(100)-Kristallen wird allerdings ein vom Fehlneigungswinkel abhängiger Anteil an Doppelstufen beobachtet, weshalb ein Einfluss der Fehlorientierung auf das NaCl-Wachstum zu erwarten ist. Daher wurden zunächst fehlgeneigte Oberflächen verschiedener Stufendichten mit STM und LEED charakterisiert.

#### 6.3.1 Fehlgeneigte Germanium-Oberflächen

Obwohl es auch auf fehlgeneigten Ge(100)-Flächen zur Ausbildung der  $c(4 \times 2)$ - und  $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktionen kommt, wird im Folgenden bei der Diskussion der Terrassenbreitenverteilung nur zwischen  $(2 \times 1)$ - und  $(1 \times 2)$ -Domänen unterschieden, die durch senkrecht zueinander verlaufende Dimerreihen gekennzeichnet sind. Natürlich sind die Oberflächenspannungen beider Domänen dieselben. Aus der Schemazeichnung, die Abbildung 6.15 zeigt, ist allerdings ersichtlich, dass zwei strukturell verschiedene Stufentypen in  $[011]$ -Richtung vorkommen,  $S_A$ - und  $S_B$ -Stufen, die sich bzgl. ihrer Bildungsenergie stark unterscheiden. Entsprechend gibt es auch zwei verschiedene Formen von Doppelstufen ( $D_A$ - und  $D_B$ -Typ).

Abbildung 6.16 zeigt ein STM-Bild einer um  $2.7^\circ$  in  $[011]$ -Richtung fehlgeneigten Ge(100)-Oberfläche, bei dem sich folgende Beobachtungen ergeben: die Oberfläche weist fast ausschließlich Einfachstufen auf. Deutlich sind  $S_A$ - und  $S_B$ -Kanten voneinander zu unterscheiden. Es zeigen sich in Übereinstimmung mit zahlreichen Veröffentlichungen (siehe z.B. [113]) rauhe  $S_B$ -Stufen, während der  $S_A$ -Typ weniger zur Kinkbildung neigt. Darüberhinaus zeigt die Abbildung, dass die Flächenanteile von  $(2 \times 1)$ - und  $(1 \times 2)$ -Domänen unterschiedlich sind.

Chadi berechnete die in Tabelle 6.1 gezeigten Bildungsenergien der vier oben genannten Stufentypen für Si(100) [18]. Die entsprechenden Werte für Ge(100) sind nach [139] um etwa den Faktor fünf niedriger, die energetische Abfolge ist also dieselbe. Anhand dieser Daten kann zunächst die bei beiden Stufentypen unterschiedliche Rauigkeit erklärt werden. Der Einbau von Kinken in eine  $S_A$ -Stufe bedeutet die Bildung eines kurzen Abschnitts mit  $S_B$ -Geometrie, also einen großen Energieaufwand. Dagegen ist die Kinkbildung an einer  $S_B$ -Stufe mit der Einführung einer  $S_A$ -Strecke verbunden. Demzufolge ist die Kinkbildungsenergie an beiden Typen stark unterschiedlich, was

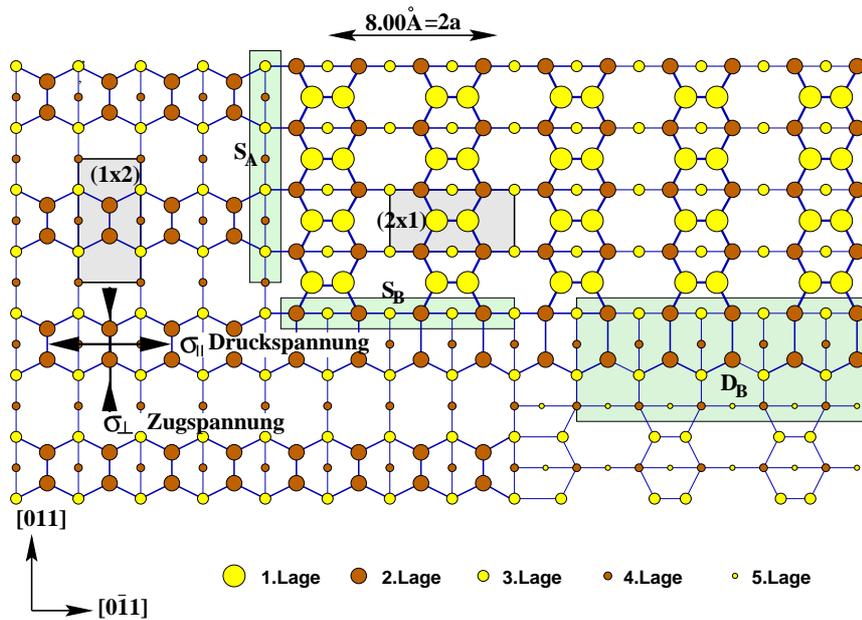


Abbildung 6.15: Schematische Darstellung der Ge(100)–Oberfläche mit allen drei auf dieser vorkommenden Stufentypen,  $S_A$ ,  $S_B$  und  $D_B$ . Auf Grund der Dimerisierung entsteht parallel zur Dimerbindung eine Zugspannung, senkrecht dazu eine Druckspannung.

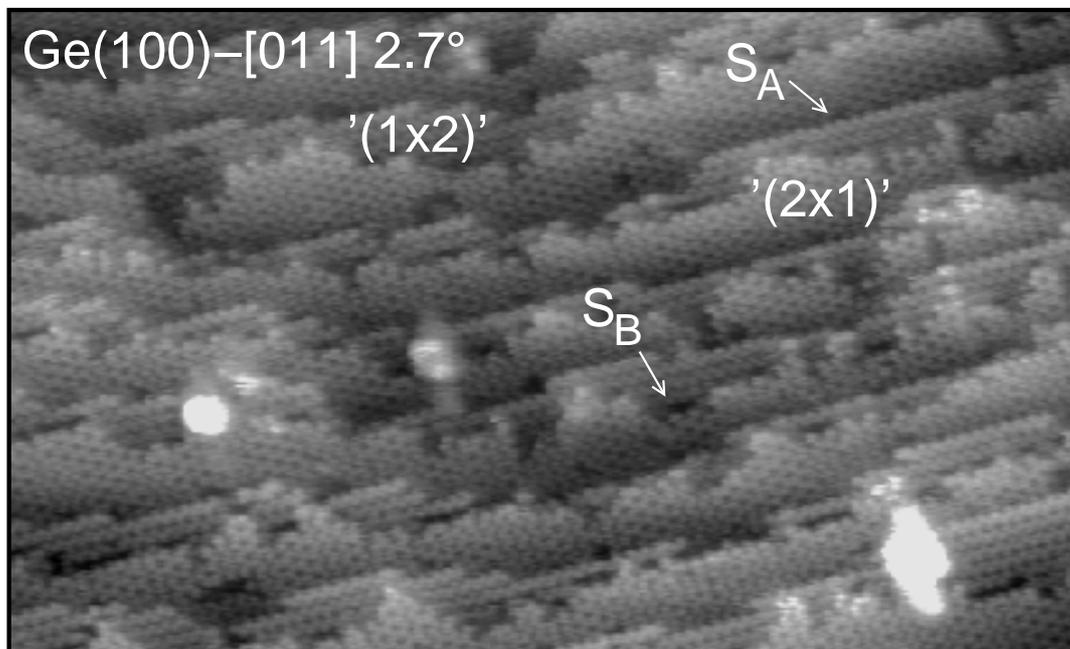


Abbildung 6.16: STM–Bild einer um  $2.7^\circ$  gegen die Flächennormale in  $[011]$ –Richtung fehlgeigneten Ge(100)–Oberfläche. Die beiden Domänen sowie beide Stufentypen,  $S_A$  und  $S_B$ , sind gekennzeichnet.  $V_S = -1.55$  V, Scanbereich  $680 \times 420 \text{ \AA}^2$ .

Stufentyp	Stufenenergie $\lambda_{DW}$ (eV/a)
S <sub>A</sub>	0.01 ± 0.01
S <sub>B</sub>	0.15 ± 0.03
D <sub>A</sub>	0.54 ± 0.10
D <sub>B</sub>	0.05 ± 0.02

Tabelle 6.1: Berechnete Bildungsenergie für verschiedene Stufentypen auf Si(100) [18].

erklärt, dass die S<sub>A</sub>- im Gegensatz zur S<sub>B</sub>-Stufe stabil gegen das mit Kinkbildung verknüpfte Aufrauen ist.

Nach Betrachtung der in Tabelle 6.1 aufgeführten Werte ist anzunehmen, dass selbst bei Vernachlässigung der Stufen-Stufen-Wechselwirkung, also bei kleinen Fehlneigungswinkeln, die Bildung von Doppelstufen gegenüber dem paarweisen Auftreten von Einfachstufen bevorzugt stattfindet. Dies widerspricht jedoch der experimentellen Beobachtung. Die Ursache hierfür ist der durch die (2 × 1)-Rekonstruktion bedingte anisotrope Oberflächenstress. Wie bereits in Abschnitt 6.2.1 argumentiert wurde, steht die Oberfläche entlang der Dimerbindung unter Zugspannung und entsprechend senkrecht dazu unter Druckspannung. Für die elastische Verspannungsenergie, die in der Literatur als Monopol-Wechselwirkung bezeichnet wird, konnten Alerhand et al. basierend auf einem Kontinuumsmodell folgenden Ausdruck bestimmen [3]

$$E_{el}(L) = \frac{\lambda_{\sigma}}{L} \ln \left( \frac{L}{\pi a} \right) \quad (6.4)$$

mit L als mittlere Terrassenbreite.  $\lambda_{\sigma}$  ist neben den elastischen Konstanten durch die Stressanisotropie  $(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2$  gegeben, für a wird typischerweise die Gitterkonstante angenommen [3]. Bei Berücksichtigung der Stufenbildungsenergien ergibt sich für die Energiedifferenz zwischen Oberflächen mit Einzel- und Doppelstufen

$$\Delta E(L) = \frac{\lambda_{SA} + \lambda_{SB} - \lambda_{DB}}{2L} - \lambda_{\sigma} \ln \left( \frac{L}{\pi a} \right) \quad (6.5)$$

Im Limes großer Terrassenbreite dominiert der logarithmische Term, so dass die Bildung von Einfachstufen favorisiert wird. In Übereinstimmung mit zahlreichen Experimenten auf Si(100) liefert bei großen Fehlneigungswinkeln die Stufenbildung den wesentlichen Beitrag zur Gesamtenergie, so dass in diesem Regime hauptsächlich Doppelstufen auftreten.

Das bisher diskutierte Modell bedingt einen Übergang erster Art zwischen Einfach- und Doppelstufen und widerspricht damit der experimentellen Beobachtung eines kontinuierlichen Übergangs [154]. Zudem ist es nicht in der Lage, die ungleichen Flächenanteile von (2 × 1)- und (1 × 2)-rekonstruierten Terrassen zu erklären, die bereits bei kleinen Fehlneigungswinkeln beobachtet werden [63, 125, 146]. Mathematisch wird dies durch die Einführung des Asymmetrieparameters p beschrieben:

$$L_{(2 \times 1)} = (1 + p)L, \quad L_{(1 \times 2)} = (1 - p)L, \quad (6.6)$$

wobei L wie zuvor die durch den Fehlneigungswinkel gegebene, mittlere Terrassenbreite bezeichnet.

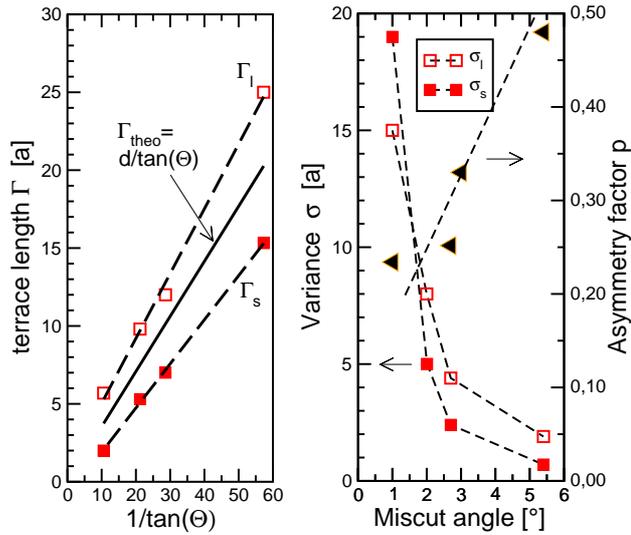


Abbildung 6.17: Mit STM [63] und SPA-LEED bestimmte Parameter der Terrassenbreitenverteilung in Abhängigkeit von der Fehlneigung [139]. Die Terrassenbreiten der  $(2 \times 1)$ - und  $(1 \times 2)$ -Domänen sind hier jeweils mit  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_s$  bezeichnet,  $\sigma_1$  und  $\sigma_s$  sind die entsprechenden Varianzen. Der Asymmetriefaktor  $p$  steigt monoton mit der Fehlneigung an. Grafik aus [139].

Die Wechselwirkung zwischen Stufenkanten wurde bislang vernachlässigt. Eine adäquate Beschreibung erfordert es, die Relaxation von Atomen an Stufenkanten zu berücksichtigen, die auf Grund verringerter Koordination stärker ausfällt als auf der Terasse. Die damit verbundenen Kräftedipole erzeugen ein Spannungsfeld, das tief ins Kristallvolumen reicht und zu einer repulsiven Stufen-Stufen-Wechselwirkung führt. Auf Grund der Stufengeometrie sind diese Dipole an  $S_B$ - und  $D_B$ -Stufen größer als im Fall einer  $S_A$ -Kante [98]. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wurde zuerst von Poon et al. anhand von Rechnungen basierend auf dem Stillinger-Weber-Potenzial bestimmt [107] und ermöglichte eine quantitative Bestimmung des kritischen Winkels beim Übergang von Einfach- zu Doppelstufen. Die Erklärung der Asymmetrie gelang allerdings erst durch Pehlke et al. [98], die mit Hilfe eines elastischen Kontinuumsmodells folgenden Ausdruck für die Energie der gestuften  $(100)$ -Fläche mit Einzelstufen ermittelten und erfolgreich an Simulationen anpassen.

$$E = \lambda_{S_A+S_B} - 2\lambda_\sigma \ln \left( \frac{L}{\pi a} \cos \left( \frac{p\pi}{2} \right) \right) + \lambda_d \left( \frac{a}{2L} \right)^2 - \sqrt{3\lambda_\sigma \lambda_d} \frac{a}{L} \tan \left( \frac{p\pi}{2} \right) \quad (6.7)$$

Dabei bezeichnet  $\lambda_d$  die Amplitude der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Erst der letzte Term in Gleichung 6.7, der die Wechselwirkung zwischen dem Kraftmonopol- und dem Dipolfeld erfasst, bedingt die im Experiment beobachtete Asymmetrie, die mit dem Winkel der Fehlneigung kontinuierlich ansteigt. Abbildung 6.17 gibt Aufschluss über die auf vicinalen Ge(100)-Oberflächen gemessenen Terrassenbreitenverteilungen der  $(2 \times 1)$ - und  $(1 \times 2)$ -Domänen [139]. Darüberhinaus sind die Standardabweichungen der mit LEED und STM [63] bestimmten Verteilungen sowie der Asymmetriefaktor  $p$  dargestellt, dessen Zusammenhang mit der Fehlneigung im Hinblick auf die Messungen zum NaCl-Wachstum noch von Interesse sein wird.

In Abbildung 6.18 ist ein STM-Bild einer um  $5.4^\circ$  in  $[011]$ -Richtung fehlorientierten Oberfläche zu sehen. Obwohl die mittlere Terrassenbreite dieser Oberfläche bei Einfachstufen  $15 \text{ \AA}$  beträgt, liegt die im Bild sichtbare Raumwellenlänge bei ca.  $30 \text{ \AA}$ . Dies ist auf die im Vergleich zur Ge(100) -  $[011]$   $2.7^\circ$ -Fläche stärker ausgeprägte Asymmetrie zurückzuführen. STM-Messungen zufolge beträgt der Flächenanteil der

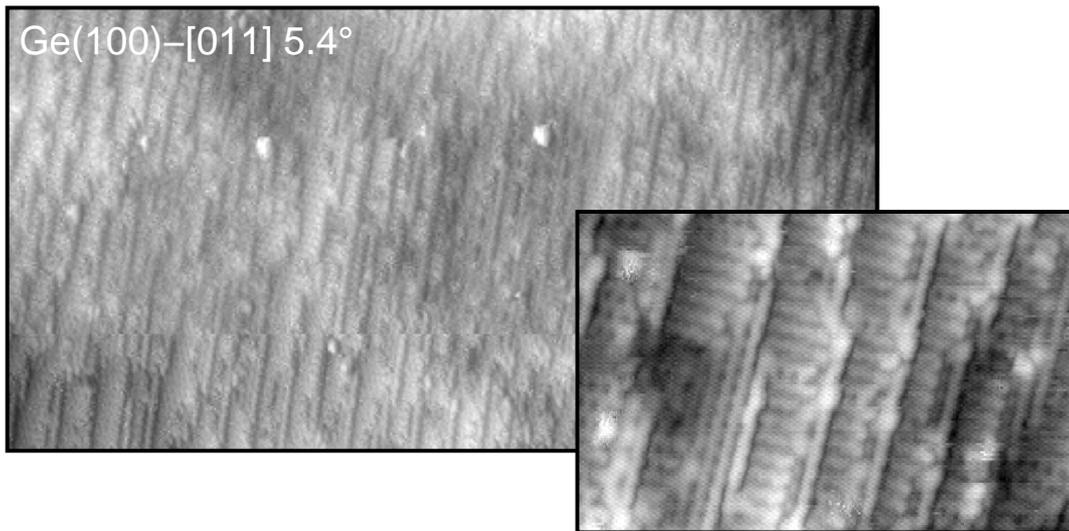


Abbildung 6.18: STM-Bild einer Ge(100) – [011] 5.4°-Oberfläche ( $V_S = -1.55$  V, Bildausschnitt  $1000 \times 520 \text{ \AA}^2$ ). Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Stufenstruktur atomar aufgelöst ( $V_S = -0.66$  V, Scanbereich  $250 \times 160 \text{ \AA}^2$ ).

(1 × 2)-Domäne ungefähr 20 %, was einem Wert  $p=0.6$  entspricht. Dieser stimmt qualitativ mit dem von Tegenkamp mit SPA-LEED bestimmten Wert von  $p=0.48$  überein [139]. Wegen des integrierenden Charakters der Elektronenbeugung ist die mit LEED gemessene Asymmetrie wesentlich genauer als die anhand eigener STM-Bilder vorgenommene Abschätzung.

Der geringe Anteil der (1 × 2)-Domäne bedingt die vermehrte Ausbildung von Doppelstufen. Während auf Si(100) ab einem Fehlneigungswinkel von etwa 3° bei tiefer Temperatur fast ausschließlich Doppelstufen beobachtet werden, findet der Übergang bei Ge(100) wegen der im Vergleich zu Si(100) schwächeren Stufen-Stufen-Wechselwirkung erst bei größerer Fehlneigung statt. Eine ausführliche Analyse ist in [139] zu finden.

Es sei noch kurz der Einfluss von Defekten in Form von Kontaminationen erwähnt, der für die nominell glatte Oberfläche schon diskutiert wurde. Die Adsorbat-induzierte Facettierung ist das Resultat des starken Einflusses eines Adsorbates auf die orientierungsabhängige Oberflächenspannung und damit ein energetischer Effekt, sie wurde allerdings im Fall von Kohlenstoff-Kontaminationen auf nominell glatten Ge(100)-Proben nicht beobachtet. Ein starker Einfluss derartiger Defekte ist gerade bei regelmäßig gestuften Oberflächen zu erwarten, da sie das durch Diffusion bedingte Wandern von Stufen bei hoher Temperatur lokal unterbinden und damit zu einer Abweichung vom regelmäßigen Stufengitter führen können. Dies führt zum Pinning von Stufenkanten. Obwohl die gestuften Ge-Proben mit einer geringen Defektkonzentration präpariert werden konnten, wurde das Stufen-Pinning des Öfteren beobachtet. Ein schönes Beispiel zeigt Abbildung 6.19. Oberhalb des dort abgebildeten ca. 200 Å großen Kohlenstoff-Clusters befindet sich eine Mulde, die in der Tiefe durch eine ausgedehnte (100)-Terasse und zu den Seiten durch Stufenbündel begrenzt ist.

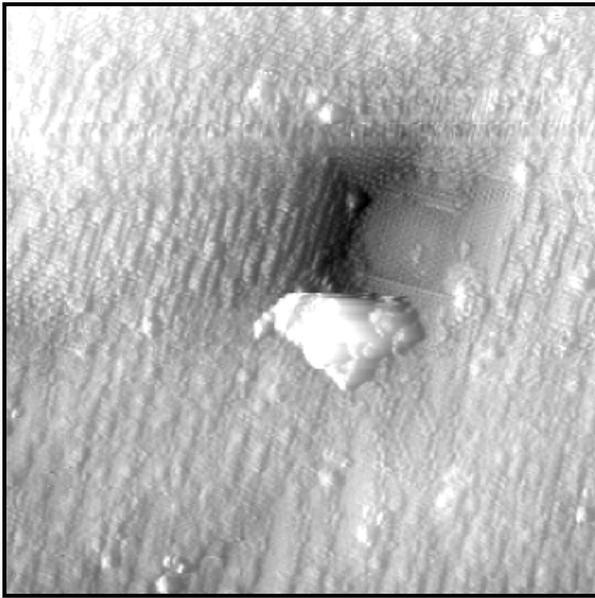


Abbildung 6.19: STM-Bild der Ge(100) – [011] 5.4°-Oberfläche. Ein ca. 200 Å großer Kohlenstoffcluster führt zum Pinning von Stufenkanten.  $V_S = -1.55$  V, Bildausschnitt  $800 \times 800$  Å<sup>2</sup>.

Neben diesen Defekten wird auf den gestuften Proben eine langreichweitige Rauigkeit, d.h. eine ortsabhängige Variation der mittleren Terrassenbreite, mit einer Wellenlänge von ca. 500 – 1000 Å beobachtet. Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass für geringe Fehlneigungen, die im vorliegenden Fall einer (15 1 1)- bzw. einer (30 1 1)-Orientierung entsprechen, kein ausgeprägtes Minimum der Oberflächenspannung vorliegt. Daher ist ein Aufrauen, also eine Steigerung der effektiven Oberfläche, nur mit einem geringen Energieaufwand verbunden.

Die beiden in [011]-Richtung gestuften Proben wurden ebenso mit LEED untersucht. Die prinzipiellen Beobachtungen stimmen mit den hochauflösenden Beugungsuntersuchungen von Tegenkamp überein. Abbildung 6.20 zeigt LEED-Bilder beider Oberflächen. Die Fehlwinkel von 5.4° und 2.7° entsprechen bei Einfachstufen mittleren Terrassenlängen von 15 bzw. 30 Å, wonach Reflexaufspaltungen von 26.7 und 13.3 %SBZ zu erwarten sind. Stattdessen werden die halben Werte, 13.3 und 6.7 %SBZ beobachtet. Der endliche Asymmetriefaktor ist die Ursache dafür, dass die Einheitszelle sich über zwei Terrassen erstreckt. Demnach entsprechen die Reflexpositionen denen einer Oberfläche mit Doppelstufen.

Energieabhängig spalten neben den Hauptstrukturreflexen auch die  $(2 \times 1)$ -Überstrukturspots auf, wie beiden LEED-Aufnahmen in Bild 6.20 zu entnehmen ist. Die Ursache hierfür ist die Tatsache, dass benachbarte  $(2 \times 1)$ -Terrassen in wohldefinierter Weise gegeneinander um eine halbe Gitterkonstante (2 Å) parallel zur Stufenkante verschoben sind. Auf Grund der Dimerisierung, die zu einer Periodizität von 8 Å führt, kommt es zu zwei möglichen relativen Positionen benachbarter  $(2 \times 1)$ -Terrassen, die sich parallel zur Stufenkante um  $\pm 2$  Å unterscheiden. Diese Konfigurationen sind zwar strukturell nicht äquivalent, sollten jedoch bei großen Terrassenbreiten energetisch entartet sein. Wäre beim Abschreiten der Oberfläche senkrecht zu den Stufenkanten die Abfolge des Vorzeichens dieser Verschiebung unkorreliert, so wären die  $(2 \times 1)$ -Reflexe

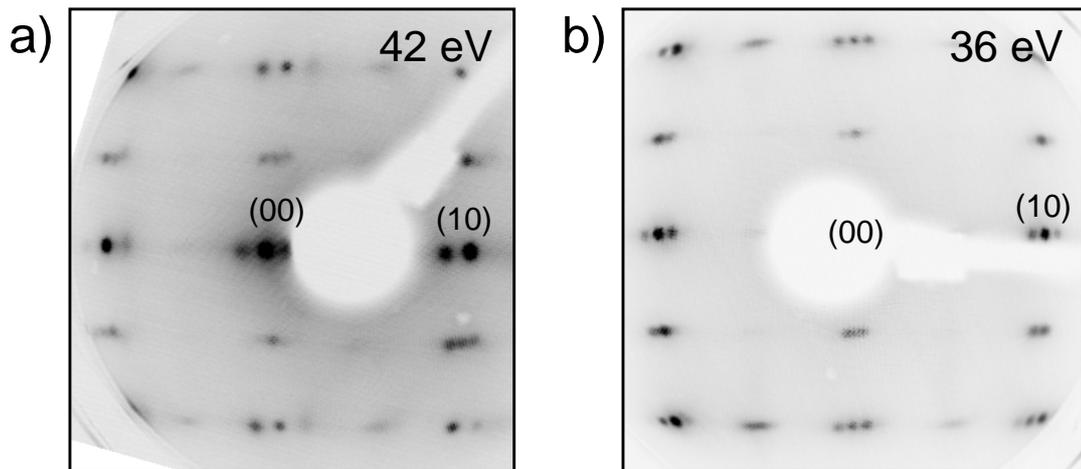


Abbildung 6.20: LEED-Bilder zweier fehlgeneigter Ge-Oberflächen, a) Ge(100) – [011]  $5.4^\circ$  und b) Ge(100) – [011]  $2.7^\circ$ . Neben den Hauptstrukturreflexen sind ebenso die halbzahligen Reflexe der  $(2 \times 1)$ -Domänen teilweise aufgespalten.

in der Richtung senkrecht zu den Stufenkanten zwar diffus, jedoch nicht aufgespalten. Der Einfluss von Korrelationen der Vorzeichenabfolge wurde daher für eine Oberfläche mit Doppelstufen und sieben Atomen pro Terasse (entsprechend einer Fehlorientierung von  $5.4^\circ$ ) mit Hilfe von Simulationen energieabhängiger Profile des  $(0\frac{1}{2})$ -Reflexes untersucht, deren Ergebnisse in Abbildung 6.21 dargestellt sind. Während das Reflexprofil für den Fall langreichweitiger Korrelationen leicht analytisch zu berechnen ist, wurden Profile beim Fehlen der Fernordnung, das mit einer zufälligen Vorzeichenfolge simuliert wurde, numerisch bestimmt. Wie zuvor erwähnt, kommt es in diesem Fall zu keiner Reflexaufspaltung, wie man Abbildung 6.21 a entnehmen kann. Nimmt man dagegen an, dass benachbarte  $(2 \times 1)$ -Terrassen immer in derselben Richtung gegeneinander verschoben sind, ergibt sich der in Bild b gezeigte Stangenwald. Die Reflexe zeigen eine Aufspaltung mit einem Abstand von 13.3 %SBZ, was von dem beobachteten Abstand von ca. 6–7 % (vgl. Bild 6.20 a, unten rechts) um den Faktor zwei abweicht. Da die ideale Oberfläche unter dieser Bedingung keine Spiegelsymmetrie bzgl. der Ebene senkrecht zu den Stufenkanten aufweist, sind die Stangen der  $(0\frac{1}{2})$ - und  $(0\frac{1}{2})$ -Reflexe gegeneinander in Richtung von  $K_z$  verschoben. Daher ergibt sich bei inkohärenter Überlagerung der Bilder für Verschiebungen von  $+2 \text{ \AA}$  und  $-2 \text{ \AA}$  der Stangenwald in Bild c. Hier zeigt sich die beobachtete Aufspaltung von 6.7 %.

Dieselbe Reflexaufspaltung ergibt sich unter Annahme einer alternierenden Vorzeichenfolge für die Verschiebung benachbarter Terrassen (Bild d). Im Vergleich mit Bild c erkennt man, dass die reziproken Räume beider Oberflächen in Richtung von  $K_z$  gegeneinander verschoben sind. Dies sollte beide Fälle experimentell unterscheidbar machen, was jedoch eine präzise Kenntnis der Position  $K_x = 0$  voraussetzt. Dies erwies sich als problematisch, da die LEED-Bilder auf Grund experimenteller Unzulänglichkeiten (Abstand Leuchtschirm–Probe) vor allem bei kleinen Elektronenenergien stark verzerrt sind.

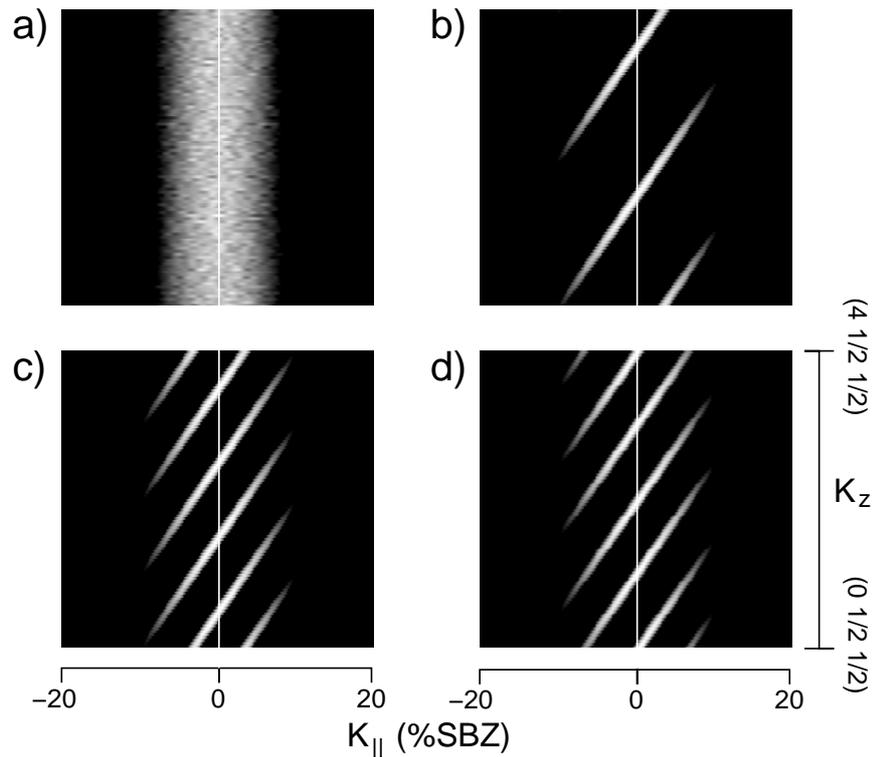


Abbildung 6.21: Simulierter Stangenwald um den  $(0\frac{1}{2})$ -Reflex einer vicinalen Ge(100)-Oberfläche mit Doppelstufen bei verschiedenen Korrelationen bzgl. der relativen Verschiebung benachbarter Terrassen parallel zu den Stufenkanten. Erläuterungen im Text.

Trotzdem sind den LEED-Bildern Aussagen bzgl. der Struktur zu entnehmen, die der Reflexaufspaltung zu Grunde liegt. Vor der Messung beider in Abbildung 6.20 aufgeführten Beugungsbilder wurden die Kristalle derart ausgerichtet, dass in Bezug auf die Richtung der idealen Stufenkanten nahezu senkrechter Einfall vorlag. Demnach müssten die Bilder spiegelsymmetrisch sein. Dies ist jedoch nicht der Fall: zunächst fallen Unterschiede zwischen idealerweise äquivalenten, halbzahligen Reflexen auf, die nicht symmetrisch bzgl. der Ebene senkrecht zu den Stufenkanten sind. Daraus ist zu schließen, dass die Oberfläche keine tatsächliche Spiegelsymmetrie aufweist. Die beobachtete Aufspaltung halbzahliger Reflexe ist demzufolge nicht mit einer alternierenden Vorzeichenfolge für die Verschiebung benachbarter Terrassen gegeneinander zu erklären. Folglich ist das alternativ vorgestellte Modell zu bevorzugen, in dem benachbarte  $(2 \times 1)$ -Domänen langreichweitig in dieselbe Richtung gegeneinander verschoben sind.

Des Weiteren zeigen die LEED-Bilder, dass die Verbindungslinie zwischen den einzelnen aufgespaltenen Reflexen einer Ordnung nicht exakt parallel zu den horizontal verlaufenden Verbindungslinien zwischen Hauptstruktureflexen sind. Die Reflexe sind also gegen die Horizontale verkippt, was belegt, dass die Kristalle in Bezug auf die mittlere Orientierung der Stufenkanten um wenige Grad von der  $[011]$ -Richtung ab-

weichen. Dies führt zu einer asymmetrischen Kinkverteilung. Ein durch Relaxationen der Kinkatome induziertes Spannungsfeld ist demnach ebenfalls nicht symmetrisch und begünstigt wahrscheinlich eine korrelierte Anordnung von Substratterassen. Nachdem nun auch in  $[011]$ -Richtung fehlgeneigte Ge(100)-Substrate eingehend morphologisch charakterisiert wurden, widmet sich der folgende Abschnitt dem Wachstum von NaCl auf diesen Kristalloberflächen.

### 6.3.2 Morphologie ultradünner NaCl-Filme

Die Bildung polar orientierter Stufenkanten bei der NaCl-Epitaxie auf in  $[011]$ -Richtung gestuften Kristallen konnte von Tegenkamp mit Hilfe hochauflösender Elektronenbeugung für Schichtdicken von mehr als 8 ML nachgewiesen werden [137]. Eine genaue Untersuchung atomar dünner Schichten mit LEED ist schwierig, da zur Analyse der Oberfläche die Streubeiträge von Substrat und Epischicht separiert werden müssen. Deshalb wurde die Struktur zweidimensionaler Inseln mit STM studiert. Ein energetisches Modell, das auf klassischer Elastizitätstheorie beruht, wird zur Erklärung der beobachteten Phänomene herangezogen.

Abbildung 6.22 stellt ein STM-Bild von ca. 0.2 DL NaCl auf Ge(100) –  $[011]$   $5.4^\circ$  dar. Wie im Fall des nicht vicinalen Substrats weisen alle Inseln die Höhe einer Doppellage auf. Bemerkenswert ist auch die Beobachtung, dass die im Mittel ca. 100 Å breiten Inseln hauptsächlich entlang der stabilen  $[001]$ -Richtung terminiert sind. Nur an ihrem linken Rand sind zahlreiche Inseln entlang einer ansteigenden Stufenkante des

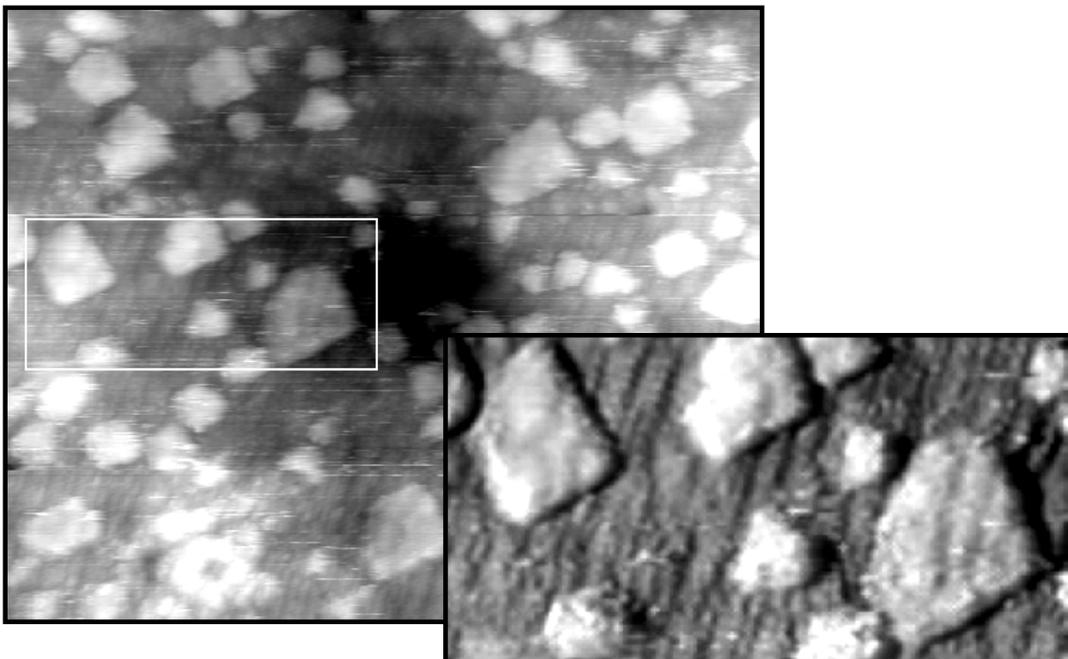


Abbildung 6.22: STM-Messung an ca. 0.2 DL NaCl auf Ge(100) –  $[011]$   $5.4^\circ$ . Der vergrößerte Ausschnitt zeigt, dass die NaCl-Inseln infolge der Stufenstruktur der Unterlage vertikal moduliert sind.  $V_S = -1.67$  V, Scanbereich  $1000 \times 750$  Å<sup>2</sup>.

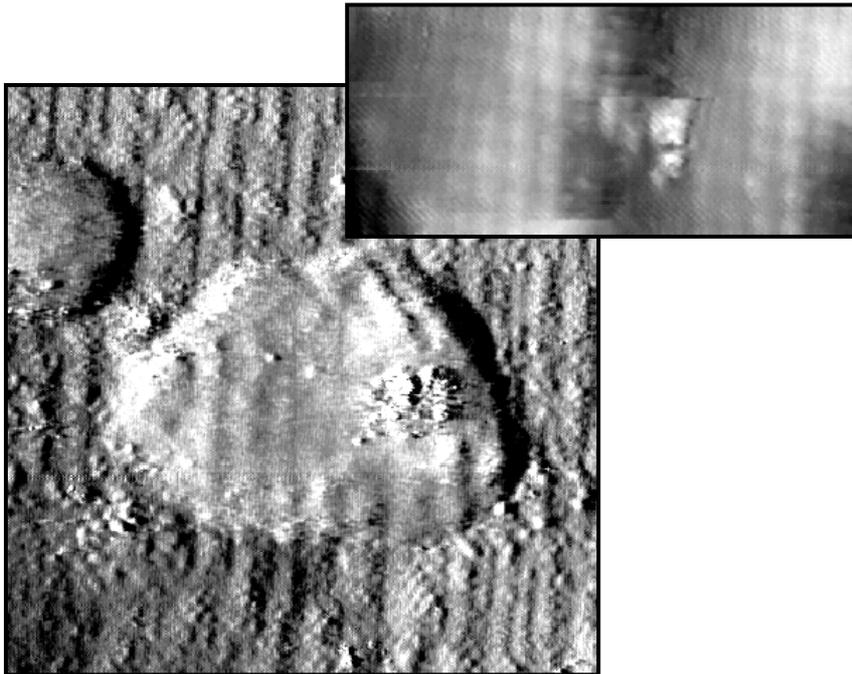


Abbildung 6.23: STM-Bild einer einzelnen vertikal modulierten NaCl-Insel. Der vergrößerte Bereich zeigt, dass das NaCl-Gitter nur lokal atomar aufgelöst werden kann.  $V_S = -1.50\text{V}$ , Bildausschnitt  $430 \times 430 \text{ \AA}^2$  bzw.  $60 \times 60 \text{ \AA}^2$ .

Substrats, also in  $[011]$ -Richtung, begrenzt. Da dies nur in Stufenrichtung aufwärts beobachtet wird, liegt der Schluss nahe, dass eine asymmetrische Ehrlich-Schwöbel-Barriere vorliegt, und demzufolge die Bindungsenergie eines NaCl-Moleküls an der Unterseite einer Stufenkante größer ist als auf der Terasse. Dies widerspricht zunächst dem Ergebnis aus Abschnitt 6.2.2, dass Stufenkanten keine bevorzugten Nukleationsplätze darstellen. Allerdings liegt auf der hier betrachteten, vicinalen Ge-Oberfläche ein hoher Anteil an Doppelstufen vor, die die Keimbildung offensichtlich in anderer Weise beeinflussen als Einzelstufen.

Die zweite wichtige Beobachtung besteht darin, dass die Oberfläche der NaCl-Inseln ein Muster aufweist, das der Periodizität des Substrats entspricht und durch eine vertikale Modulation bedingt ist. Scharfe Kanten, die für NaCl-Stufen zu erwarten sind, werden nicht beobachtet. Demnach werden die regelmäßigen Ge-Stufen elastisch entsprechend dem Teppichmodell [128] überwachsen. Die Wellenlänge dieser Modulation entspricht mit einem Wert von  $30 \text{ \AA}$  der mittleren Terrassenbreite bezogen auf Doppelstufen. Dieselbe Beobachtung, nämlich eine vertikal mit einer Wellenlänge von  $30 \text{ \AA}$  modulierte NaCl-Insel, ist Bild 6.23 zu entnehmen. Zur Kontrastverstärkung wurde dieses Bild entlang der horizontalen Richtung differenziert. Angesichts der stark asymmetrischen Terrassenbreitenverteilung und des daraus resultierenden Doppelstufenanteils der Oberfläche entspricht die beobachtete Periode der Modulation den Erwartungen.

Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 6.23 wurde auf der NaCl-Insel gemessen.

Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass auf Bereichen oberhalb von Ge-Terrassen das Gitter der Adschicht atomar aufgelöst werden kann, allerdings nicht in der Nähe von Ge-Stufenkanten. Dieselbe Beobachtung ergab sich auch bei NaCl-Inseln auf der schwächer fehlorientierten Probe und ist vereinbar mit einem elastisch verspannten Teppich, da nach diesem Modell unterhalb geneigter Bereiche einer Salz-Insel der Abstand zwischen Adschicht und Substrat größer ist als auf Terrassen.

In Abbildung 6.24 ist ein STM-Bild von 0.25 DL NaCl auf der Ge(100) – [011] 2.7°-Probe dargestellt. Wie bei der zuvor gezeigten Messung, werden auch auf diesem Substrat doppellagige Inseln von einigen hundert Å Kantenlänge gebildet, die seitlich überwiegend in [001]-Richtung terminiert sind. Ebenso sind einige Inseln an aufwärts verlaufenden Stufenkanten begrenzt. Dies tritt auf der um 2.7° fehlorientierten seltener als auf der stark gestuften Oberfläche auf. Wie zuvor erwähnt wurde, hängt dies mit dem im Vergleich zur Ge(100) – [011] 5.4°-Oberfläche geringen Anteil an Doppelstufen zusammen.

Die Oberfläche der NaCl-Inseln bildet die Stufenstruktur der Unterlage ab, was vor allem in der Vergrößerung in Bild 6.24 zu erkennen ist. Obwohl in diesem Bild (2 × 1)- und (1 × 2)-Terrassen der Unterlage stellenweise voneinander zu unterscheiden sind, beträgt die Periodenlänge der vertikal modulierten Inseln ca. 60 Å was der Summe von  $L_{(2 \times 1)}$  und  $L_{(1 \times 2)}$  entspricht. Demnach sind die flachen Bereiche des NaCl-Films generell nur parallel zu einer von beiden Domänen angeordnet, während das NaCl-Gitter auf der anderen Domäne nicht einrastet. Dies belegen auch die Höhenprofile, die Abbildung 6.25 zu entnehmen sind. Während benachbarte Domänen auf der unbedeckten Fläche durch die Höhe einer Einzelstufe getrennt sind, beträgt die Höhendifferenz benachbarter flacher Abschnitte einer NaCl-Insel grundsätzlich zwei Stufenhöhen. Zudem belegt der Vergleich der topografischen Steigungen beim Übergang zwischen zwei Höhenniveaus von Ge bzw. NaCl (gestrichelt eingezeichnet), dass sich die Inseln wie beim zuvor untersuchten System aus flachen und elastisch verspannten Bereichen zusammensetzen. Wiederum konnte auf den parallel zum Substrat orientierten flachen Abschnitten atomare Auflösung erzielt werden, auf den geneigten Bereich jedoch nicht.

Selbstverständlich müssen im Limes geringer Fehlorientierung die Einfachstufen des Substrats separat überwachsen werden, die Höhenniveaus benachbarter flacher NaCl-Bereiche unterscheiden sich in diesem Fall um  $d_{\text{Ge}}$ . Deshalb stellt sich die Frage, weshalb bei einer höheren Stufenkonzentration nur Höhenunterschiede von  $2d_{\text{Ge}}$  gemessen werden. Ein Modell, das diese Beobachtung erklärt, muss als Ergebnis einen kritischen Winkel ergeben, bei dem ein Übergang zwischen beiden Formen des Überwachsens stattfindet. Zu diesem Zweck wurde die Energie eines NaCl-Films für die drei in Abbildung 6.26 schematisch dargestellten Situationen als Funktion der Stufenkonzentration und des Asymmetrieparameters der Unterlage berechnet.

Voraussetzung für die folgenden Ausführungen ist entsprechend den Beobachtungen der STM-Messungen, dass unabhängig vom Anteil an Doppelstufen im Anfangsstadium des Wachstums die Bildung elastisch verzerrter Bereiche gegenüber der Erzeugung von (polaren) NaCl-Stufen begünstigt ist.

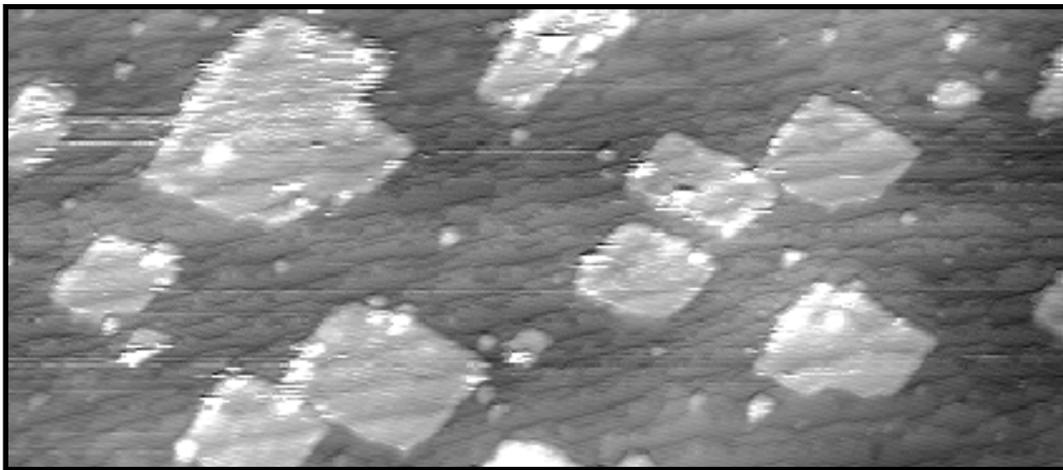
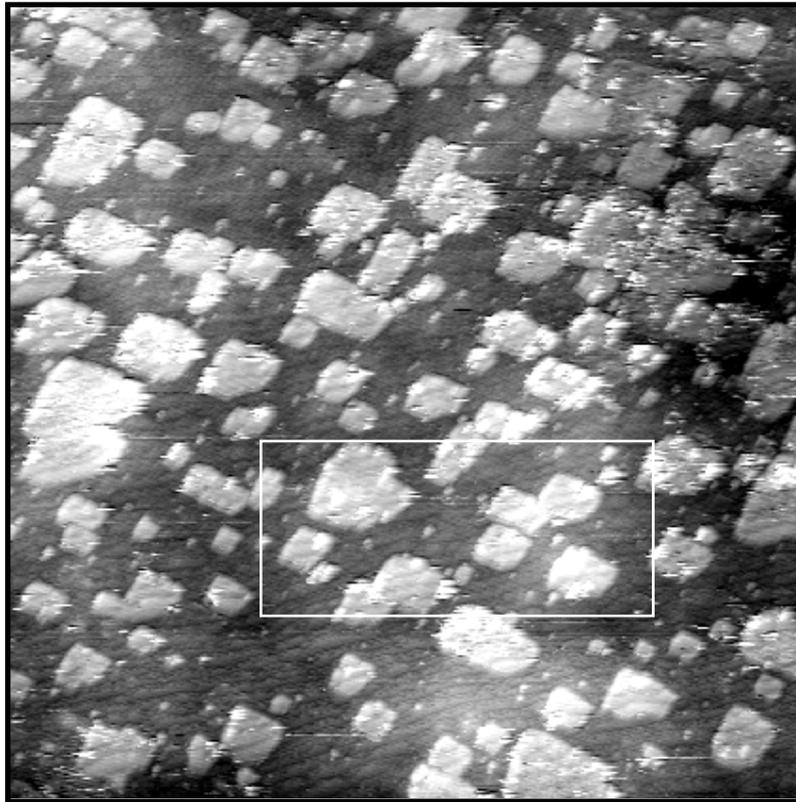


Abbildung 6.24: Übersichtsbild von NaCl/Ge(100) – [011]  $2.7^\circ$  bei einer Bedeckung von ca. 0.25 Doppellagen.  $V_S = -2.54$  V, Messbereich  $4000 \times 4000 \text{ \AA}^2$ . Auch hier zeigt sich in der Vergrößerung (Scanbereich  $2000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ ), dass die Ge-Stufen zu einer vertikalen Modulation der NaCl-Inseln führen.

Abbildung 6.26 a zeigt die Situation beim Überwachsen von Doppelstufen des Substrats, d.h. bei hohen Werten des Asymmetriefaktors. Die Länge der geneigten Bereiche,  $\Gamma_D$ , wird definiert durch zwei gegenläufige Größen, nämlich die Energie, die zur Verbiegung des NaCl-Gitters erforderlich ist, und die attraktive Wechselwirkung zwischen Film und Substrat. Bei einer charakteristischen Länge ( $\Gamma_D$ ) liegt ein Minimum

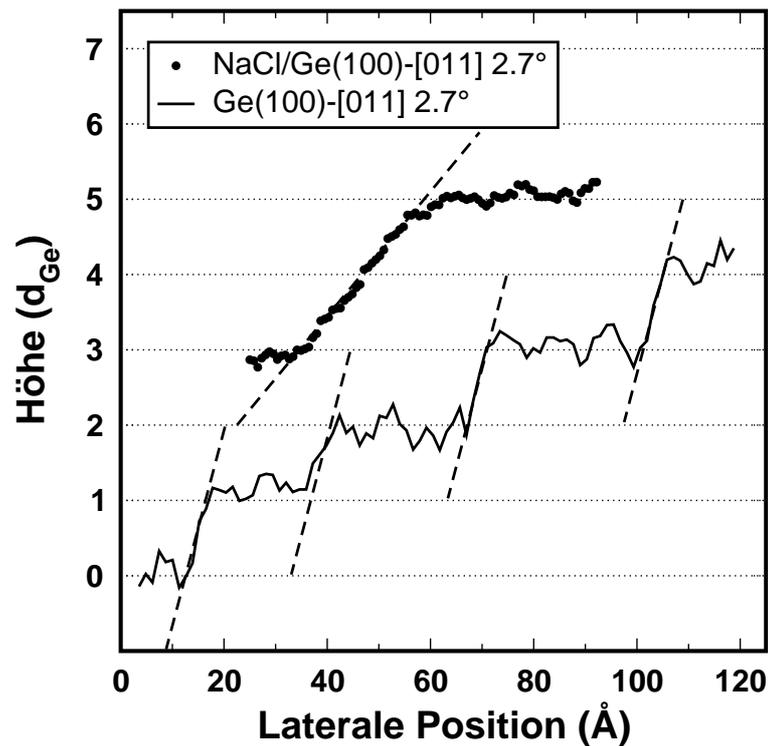


Abbildung 6.25: Vergleich zwischen 1D-Höhenprofilen auf dem Ge(100)-Substrat (Fehlneigung  $2.7^\circ$ ) und einer darauf gewachsenen NaCl-Insel. Separates Überwachsen einzelner Ge-Stufen findet nicht statt.

der Gesamtenergie vor.

Wird die Stufenkonzentration und damit der Asymmetriefaktor  $p$  verringert, so ergibt sich die in Teilbild b gezeigte Situation, in der die  $(1 \times 2)$ -Terrassen den geneigten Film nur berühren. Wächst  $L_{(1 \times 2)}$  weiter an, so könnte der Film beginnen, auch diese Domäne zu benetzen, d.h. sich parallel zu ihrer Oberfläche anzuordnen. Es wird sich jedoch zeigen, dass möglicherweise zunächst der Fehlwinkel der geneigten Bereiche kleiner wird, der Film also nicht auf der  $(1 \times 2)$ -Terasse einrastet. Wird die Fehlorientierung weiter verringert, so tritt der triviale Fall ein, der in Bild c dargestellt ist, nämlich das separate Überwachsen von Einzelstufen.

Nun stellt sich die Frage, warum ab dem Fehlwinkel, bei dem die  $S_A$ -Stufen den geneigten Film berühren, nicht sofort Situation c eintritt und sich die Dichte geneigter Bereiche instantan verdoppelt. Die Ursache läßt sich verstehen, wenn man das Problem zweidimensional betrachtet. Dabei ergeben sich strukturelle Unterschiede zwischen den verzerrten Gittern, die beim Überwachsen von  $S_A$ - und  $S_B$ -Stufen entstehen, wie es der Schemazeichnung 6.27 zu entnehmen ist. Dort ist die Struktur eines einlagigen NaCl-Films in Anwesenheit von Substratstufen abgebildet. Zur Vereinfachung wurde nur eine Ionensorte (kleine Kreise) eingezeichnet. Nimmt man an, dass die Orientierung des Films relativ zum Substrat auf glatten Bereichen stets dieselbe

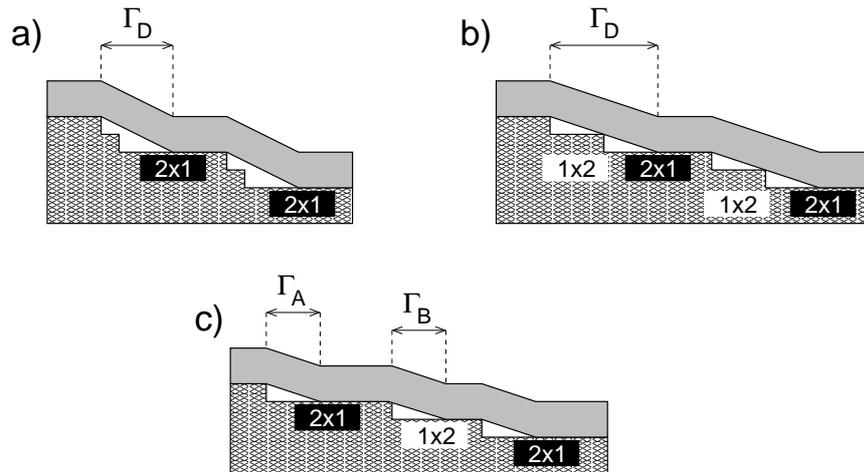


Abbildung 6.26: Schematische Darstellung dreier Regime, für die die elastische Energie des NaCl-Gitters bestimmt wurde: a) Elastisches Überwachsen von  $D_B$ -Stufen, b) Überwachsen zweier Einzelstufen mit nur einem 'Teppich', c) Separates Überwachsen von  $S_A$ - und  $S_B$ -Stufenkanten.

ist, gelangt man zu folgender Beschreibung: bei der  $S_B$ -Stufe kommt es auf Grund des Diamant-Gitters der Unterlage neben der Höhendifferenz zu einer Stauchung oder Dehnung des Films um eine halbe Gitterkonstante in lateraler Richtung senkrecht zur Stufenkante. Wegen des asymmetrischen Wechselwirkungspotenzials zwischen den Ionen der Adsicht ist eine Dehnung wahrscheinlicher. Diese Dehnung tritt beim Überwachsen einer  $S_A$ -Stufe nicht auf. Stattdessen kommt es hier zu einer Scherung des Gitters um eine halbe Gitterkonstante parallel zur Stufenkante. Diese Unterschiede beim Überwachsen beider Stufentypen zeigen sich deutlich, wenn man bei Betrachtung von Abbildung 6.27 dem NaCl-Gitter entlang der dort eingezeichneten horizontalen und vertikalen Geraden folgt.

Zum Verständnis der Beobachtungen werden im Folgenden die Energiedichten elastisch verzerrter Gitter für alle in Abbildung 6.26 gezeigten Situationen berechnet. Dabei wird nicht das von Schwennicke et al. verwendete Biegebalken-Modell [128], sondern eine gleichförmige Verzerrung des Gitters zu Grunde gelegt. Die verwendeten Größen werden in Abbildung 6.28 definiert. Demnach ist  $s_1$  die Höhendifferenz zwischen zwei zur Substratoberfläche parallelen Abschnitten, während  $s_2$  die Scherung des Gitters beschreibt. Die laterale Dehnung des Films gibt  $\Delta l$  an,  $l$  ist die Länge des geneigten Volumens bei Fehlen einer Dehnung. Mit diesen Größen gilt nach [65] für die Energiedichte eines gleichförmig elastisch deformierten, kubischen Festkörpers

$$U = \frac{1}{2} \left[ C_{11} \frac{(\Delta l)^2 + s_2^2}{2 l^2} + C_{44} \frac{(\Delta l)^2 + s_1^2}{l^2} + C_{12} \frac{(\Delta l)^2 - s_2^2}{4 l^2} \right] \quad (6.8)$$

Dabei bezeichnen die  $C_{ij}$  die elastischen Konstanten eines Volumenkristalls. Zahlenwerte für NaCl sind in [65] gegeben.

Gegenüber einer parallel zum Substrat angeordneten NaCl-Schicht, erhöht sich die Energie eines geneigten Bereiches über die Verformungsenergie hinaus um einen Bei-



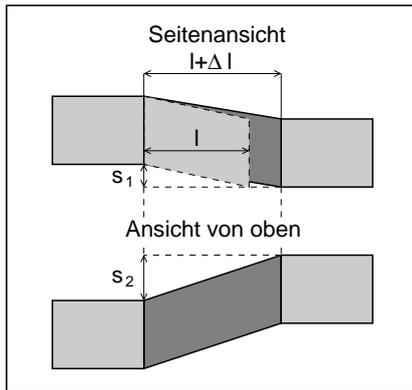


Abbildung 6.28: Schemazeichnung zur Definition der Größen, die bei der Bestimmung der elastischen Gitterenergie einfließen.

heiten der Oberflächengitterkonstante  $a \approx 4 \text{ \AA}$  gemessen. Da die vorherigen Gleichungen jeweils einen Beitrag enthalten, der mit  $l$  ansteigt, sowie einen, der monoton mit  $l$  fällt, ergeben sich, abhängig vom überwachsenen Stufentyp, charakteristische Längen des deformierten Volumens, die zu einer minimalen Energiedichte führen.

Im nächsten Schritt werden die Energiedichten der beiden Fälle überwachsener Einfach- und Doppelstufen miteinander verglichen. Dazu werden die charakteristischen Längen,  $\Gamma_A$ ,  $\Gamma_B$  und  $\Gamma_D$ , in die zuvor aufgestellten Gleichungen eingesetzt. In beiden Fällen ist die Energiedichte des Gesamtsystems proportional zur Stufenkonzentration, also zu  $\tan(\alpha)$  mit  $\alpha$  als Winkel der Fehlorientierung. Damit ergeben sich folgende Ausdrücke.

$$E_{ges, DB} = \tan(\alpha) \sqrt{\gamma_1} \cdot 5.85 \text{ eV} \quad (6.12)$$

$$E_{ges, SA+S_B} = \tan(\alpha) (\sqrt{\gamma_2} \cdot 3.29 \text{ eV} + \sqrt{\gamma_3} \cdot 4.42 \text{ eV}) \quad (6.13)$$

Beide Zusammenhänge sind in Abbildung 6.29 grafisch veranschaulicht. Dabei wurde für die  $\gamma_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) derselbe Wert angenommen, so dass sich das Überwachsen einer Doppelstufe als günstiger erweist verglichen mit dem separaten Überwachsen von Einzelstufen.

Was geschieht nun, beginnend bei großen Stufenkonzentrationen, wenn auf Grund des mit der Fehlneigung fallenden Asymmetrieparameters die  $(1 \times 2)$ -Domänen größer werden und die  $S_A$ -Stufen mit dem geneigten Film in Kontakt kommen (vgl. Abbildung 6.26 b)? Würde der Film auf der  $(1 \times 2)$ -Terrassen einrasten, so käme es zu einem sprunghaften Anstieg der Energiebeiträge von Scherung und Dehnung, denn das betrachtete Modell fordert, dass flache Bereiche des NaCl-Films grundsätzlich gleich relativ zum Substratgitter positioniert sind. Alternativ dazu wird eine energetisch günstigere strukturelle Konfiguration betrachtet, die vom gleichzeitigen Überwachsen von zwei Stufenhöhen des Substrats ausgeht, wobei unabhängig von der Fehlorientierung am Ort der  $S_A$ -Stufe nur ein Punktkontakt zum geneigten Film angenommen wird (s. Abbildung 6.26 b). In diesem Regime ist die Länge des geneigten Bereichs folglich durch Länge der  $(1 \times 2)$ -Domänen bestimmt und beträgt das doppelte dieses Wertes. Für eine analytische Beschreibung muss der Asymmetriefaktor  $p$  als Funktion der Fehlorientierung parametrisiert werden. Obwohl sich nach Gleichung 6.7 für  $p(\alpha)$  ein nichtlinearer Zusammenhang ergibt, wurden die in Abbildung 6.17 gezeigten

Daten aus [139] proportional zur Stufenkonzentration angepasst unter der Annahme, dass im Limes kleiner Fehlneigung keine Asymmetrie der Terrassenbreitenverteilung vorliegt ( $p=0$ ). Demnach gilt  $p(\alpha) = 6.35 \tan(\alpha)$ , was zu folgendem Ausdruck für  $L_{(1 \times 2)}$  (in Einheiten der Gitterkonstanten) führt:

$$L_{(1 \times 2)} = (1 - p(\alpha))L = \frac{1 - 6.35 \tan(\alpha)}{2\sqrt{2} \tan(\alpha)} \quad (6.14)$$

Setzt man diese Länge in Gleichung 6.9 ein so erhält man für die Energiedichte beim Überwachsen zweier Stufenkanten

$$E_{ges, 2d_{Ge}} = \tan(\alpha) \left( \frac{6.12 \text{ eV} \cdot \tan(\alpha) \cdot \sqrt{2}}{1 - 6.35 \tan(\alpha)} + \frac{\gamma_1 \cdot 1.4 \text{ eV}}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1 - 6.35 \tan(\alpha)}{\tan(\alpha)} \right) \quad (6.15)$$

Auch diese Gleichung ist in Abbildung 6.29 grafisch dargestellt. Die absoluten Energiedichten sowie die Schnittpunkte der drei Kurven hängen von den  $\gamma_i$  ab. Um die Berechnungen mit den experimentellen Daten in Einklang zu bringen, wurde  $\gamma_i = 0.1$  gewählt. Nach diesem Zahlenwert beträgt der mittlere Verlust an Bindungsenergie nur 10 %, was einem langreichweitigen Wechselwirkungspotenzial zwischen Substrat und Adsicht entspricht. Trotz dieses geringen Energieaufwands, die das teilweise Ablösen des NaCl-Films von seiner Unterlage erfordert, belegt der Wert der Desorptionsenergie von 1.4 eV/Molekül [20], dass die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung nicht nur auf eine van der Waals-Bindung zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist auf Grund des verwendeten, einfachen Modells zur Beschreibung der elastischen Verspannung die quantitative Aussagekraft des Absolutwertes der  $\gamma_i$  sehr begrenzt.

Entsprechend Abbildung 6.29 ergibt sich bei einem kritischen Winkel von etwa  $2^\circ$  ein Übergang vom gleichzeitigen Überwachsen zweier Substratstufen zum elastischen Teppich an Einzelstufen. Das zuvor erläuterte kontinuumsmechanische Modell erklärt damit die experimentellen Beobachtungen.

### 6.3.3 Diskussion

Beim Wachstum ultradünner Natriumchloridschichten auf fehlgeneigten Ge(100)-Oberflächen bilden sich regelmäßig elastisch verspannte Inseln. Für eine Fehlneigung von  $5.4^\circ$  ergibt sich erwartungsgemäß eine Modulation mit einer Wellenlänge von 30 Å, was der Terrassenlänge eines Substrats mit Doppelstufen entspricht. Ebenso auf der um  $2.7^\circ$  fehlorientierten Ge-Fläche wird grundsätzlich die Höhendifferenz einer Doppelstufe mit nur einem elastischen Teppich überwachsen, obwohl die Unterlage fast ausschließlich Einzelstufen aufweist. Diese unerwartete Beobachtung konnte mit Hilfe des zuvor erläuterten Modells erklärt werden.

In den Grenzfällen geringer bzw. großer Stufendichten wurden zur Berechnung der Energiedichten die charakteristischen Längen des deformierten Volumens beim Überwachsen von Einzel- bzw. Doppelstufen verwendet. Da diese im Fall kleiner Fehlneigung (Regime I in Abbildung 6.29) deutlich kleiner als die Terrassenbreiten sind, kann kein simultanes Überwachsen zweier Höhenniveaus stattfinden, da ein Energiegewinn infolge schwächerer Deformation des Gitters durch den Verlust an Bindungsenergie zum Substrat überkompensiert würde.

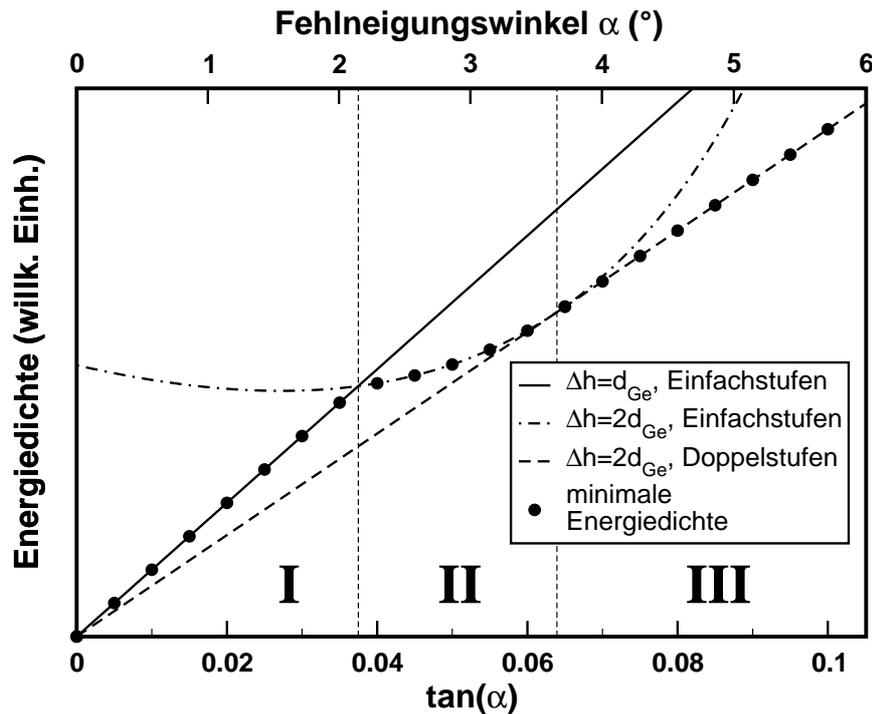


Abbildung 6.29: Ergebnisse des energetischen Modells zum Überwachen eines 2 ML dicken NaCl-Films von Substratstufen auf einer vicinalen Ge-Oberfläche. Die Bereiche III, II und I korrespondieren zu den in Abbildung 6.26 a–c aufgeführten Konfigurationen. Erläuterungen im Text.

Bei der kritischen Fehlorientierung, die die Bereiche I und II voneinander trennt, kann die Energiedichte durch Überwachen zweier Höhenniveaus des Substrats gegenüber dem separaten Überwachen von  $S_A$ - und  $S_B$ -Stufen abgesenkt werden und die Energiedichte ist durch Gleichung 6.15 bestimmt.

Am Übergang zwischen den Bereichen II und III entspricht die Terrassenlänge  $L_{(1 \times 2)}$  gerade der Hälfte der charakteristischen Länge eines NaCl-Teppichs im Fall von Doppelstufen. Bei stärkerer Fehlorientierung wächst die Energie linear mit der Stufendichte an. Aus diesen Überlegungen ergibt sich der in der Abbildung 6.29 eingezeichnete Verlauf minimaler Energiedichte.

Nach eigenem Kenntnisstand existieren keine vergleichbaren Untersuchungen zum elastisch verspannten Schichtwachstum auf vicinalen Ausgangsflächen. Eine Diskussion der Ergebnisse unter Einbeziehung der Literatur kann daher nicht erfolgen.

Prinzipiell ist die Anwendung eines kontinuumsmechanischen Modells auf Systeme atomarer Dimension kritisch zu betrachten, erscheint jedoch berechtigt, wenn man bedenkt, dass die makroskopischen elastischen Konstanten durch die bekannten Wechselwirkungen auf atomarer Skala bestimmt sind. Dem ist entgegenzuhalten, dass bei verringerter Größe des untersuchten Systems der Einfluss von Rand- und Ober-

flächeneffekten zunimmt, was zuvor schon bei der Berechnung von Kantenenergien zweidimensionaler Inseln ausgenutzt wurde. Hier zeigt sich jedoch, dass für Inseln mit einem typischen Durchmesser von einigen 100 Å die Madelung-Konstante von ca. 1.65 nur um 6 % vom Volumenwert 1.748 abweicht.

Ein Schwachpunkt des Modells ist die Tatsache, dass die elastische Theorie für kleine Störungen des Gitters konzipiert ist, so dass das Hooksche Gesetz gilt. Im Experiment werden dagegen Kippwinkel der verzerrten Schicht von etwas 5° beobachtet (s. Abbildung 6.25), so dass prinzipiell Nichtlinearitäten nicht mehr vernachlässigt werden dürfen.

Des Weiteren stellt sich die Frage, inwieweit die Annahme eines gleichförmig deformierten Gitters realistisch ist. Eine Alternative zu diesem Modell ist das von Schwenicke et al. verwendete Biegebalken-Modell [128], das von geneigten Bereichen mit endlicher Krümmung ausgeht, die sich stetig differenzierbar an flache Abschnitte anschließen. In diesem Fall geht die Verzerrungsenergie eines Kristalls der Dicke  $d$  und Länge  $L$  anstelle von  $(d/L)$  mit  $(d/L)^3$ . Dies führt bei Bestimmung der charakteristischen Länge eines NaCl-Teppichs zu größeren Werten, qualitativ sind die Ergebnisse beider Modelle jedoch dieselben. Letztendlich ist die Form verkippter Bereiche neben den elastischen Eigenschaften durch das Wechselwirkungspotenzial zwischen Substrat und Adsicht definiert. Da dies jedoch nicht bekannt ist, kann nicht entschieden werden, welches der beiden Modelle zu einer realistischeren Beschreibung des Systems führt. Zumindest erscheint es nicht sinnvoll, die laterale Scherung des Gitters als Biegebalken zu beschreiben, da dies zum Divergieren der Energiedichte mit der Inselbreite parallel zur Stufenkante führt.

Im Regime II der Abbildung 6.29 besteht nach den Annahmen des Modells immer ein Punktkontakt zwischen einer  $S_A$ -Stufenkante und der Adsicht, wobei die Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen beiden Materialien vernachlässigt wurde. Während die vertikale Komponente der Bindung durch  $\gamma_1$  erfasst werden kann, bleibt die laterale Komponente unberücksichtigt, was zu einem systematischen Fehler des Modells führt.

Bezüglich des Verspannungsmodells bleibt die Frage zu klären, wie die prinzipiellen Aussagen von der Wahl der  $\gamma_i$  abhängen. Da  $\gamma_2$  und  $\gamma_3$  den Verlust an Bindungsenergie beim Überwachsen von Einzelstufen beschreiben, ist es sinnvoll,  $\gamma_2 = \gamma_3$  anzunehmen. Die Wahl eines großen Wertes für  $\gamma_1$  kann dazu führen, dass die Gerade, die die Energiedichte für das Überwachsen von Einfachstufen beschreibt (I), unterhalb derer für überwachsene Doppelstufen verläuft. Der Bereich II in Abbildung 6.29 würde dadurch entfallen, so dass nur ein Übergang zwischen den Bereichen I und III zu erwarten wäre. Da der mittlere Abstand zwischen verkippten Abschnitten der NaCl-Schicht und Substrat in Bereichen I und II derselbe ist, sollte die Differenz zwischen  $\gamma_1$  und  $\gamma_{2,3}$  jedoch gering sein.

Obwohl die Präparationsbedingungen bei nominell glatten und vicinalen Proben dieselben waren, hängt die mittlere Inselgröße trotz vergleichbarer NaCl-Bedeckungen von der Fehlneigung ab. Auf Ge(100) ist keine erhöhte Nukleationswahrscheinlichkeit an Stufenkanten zu beobachten. Dagegen sind NaCl-Inseln auf Ge(100) – [011] 2.7°

in der Aufwärtsrichtung der Stufen teilweise parallel zu den Stufenkanten terminiert. Demnach ist auf dieser Oberfläche die Nukleationswahrscheinlichkeit an Stufenkanten größer als auf Terrassen. Da dies mit Nukleation an Einfachstufen nicht zu erklären ist, ist der Grund dafür wahrscheinlich der nicht verschwindende Anteil an Doppelstufen. Wegen des dagegen hohen Doppelstufenanteils auf  $\text{Ge}(100) - [011] 5.4^\circ$  ist die Nukleationswahrscheinlichkeit an Stufenkanten auf dieser Oberfläche vergleichsweise groß. Das Resultat ist eine mittlere Inselgröße, die deutlich geringer ist als auf den zuvor genannten Oberflächen.

Abgesehen von der Begrenzung parallel zu aufwärts gerichteten Stufenkanten sind die Inseln auf den vicinalen Oberflächen grundsätzlich entlang der stabilen  $[010]$ -Richtung begrenzt. Bedenkt man, dass die mittlere Bindungsenergie einer Insel auf Grund des großen Flächenanteils geneigter Abschnitte geringer ist als im Fall eines glatten Substrats, so wird klar, dass die Inselnform auf vicinalen Substraten eher der Gleichgewichtsform einer freien Insel entspricht als auf dem atomar glatten Substrat.

Wegen der eingeschränkten Anwendbarkeit der Tunnelmikroskopie an isolierenden Filmen konnte das  $\text{NaCl}$ -Wachstum nicht schichtdickenabhängig studiert werden. Während in den eigenen STM-Messungen das elastische Überwachsen von Stufenkanten beobachtet wurde, entdeckte Tegenkamp Stufen und Facetten auf  $\text{NaCl}$ -Schichten einer Dicke von mehr als 8 ML auf einem  $\text{Ge}(100) - [011] 5.4^\circ$ -Substrat [136]. Diese unterschiedlichen Resultate sind nicht die Folge einer andersartigen Probenpräparation. Sie können jedoch mit Hilfe einer einfachen Energiebilanz verstanden werden. Zur Verdeutlichung der verschiedenen Situationen sind in Abbildung 6.30 schematische Modelle einer elastisch verspannten Schicht und eines gestuften  $\text{NaCl}$ -Films gegenübergestellt. Die Energie des verspannten Films setzt sich aus der Interfaceenergie und der Verformungsenergie des  $\text{NaCl}$ -Gitters zusammen. Da die charakteristische Länge verkippter Bereiche von der Schichtdicke abhängt, sind beide Größen eine Funktion der  $\text{NaCl}$ -Bedeckung. Dagegen sind die energetischen Beiträge im Fall der gestuften Fläche, nämlich die Stufenbildungsenergie von  $\text{NaCl}$ , die Stufen-Stufen-Wechselwirkung und die Interfaceenergie, als konstant anzusehen. Die Beobachtungen der STM-Messungen sprechen dafür, dass bei kleiner Schichtdicke die Gesamtenergie des verspannten Systems geringer ist als im Fall der gestuften Fläche. Da jedoch die Energie des elastisch deformierten Systems monoton mit der Schichtdicke wächst, kann ab einer kritischen  $\text{NaCl}$ -Bedeckung die Gesamtenergie durch Bildung einer gestuften Schicht abgesenkt werden.

Die Interfaceenergie hängt in beiden erläuterten Systemen von der Morphologie des Substrats ab. Es ist einzusehen, dass ein hoher Anteil an Doppelstufen die Interfaceenergie des gestuften Salzfilms reduziert. Die Bildung von  $\text{NaCl}$ -Stufen wird demzufolge durch Doppelstufen des Substrats begünstigt. Die oben erwähnte kritische Bedeckung, oberhalb derer gestufte Filme wachsen können, ist also eine Funktion des Doppelstufenanteils und damit abhängig vom Fehlneigungswinkel bzw. der Probenbehandlung vor der  $\text{NaCl}$ -Epitaxie.

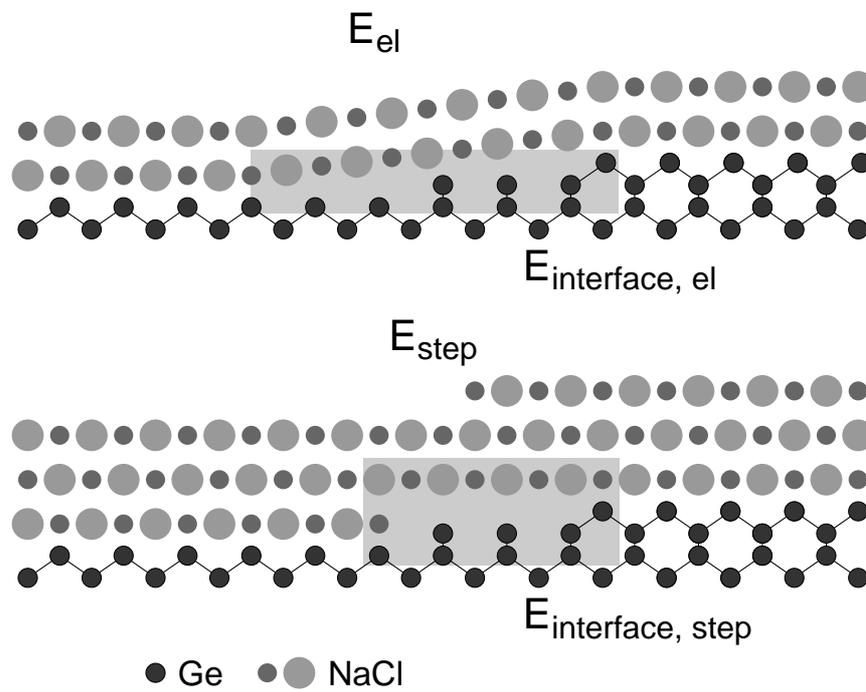


Abbildung 6.30: Schemazeichnung zum Vergleich eines elastisch verspannten und eines gestuften NaCl-Films.

## 6.4 Wachstum auf $Ge(100)$ – $[001]$ $5.4^\circ$

Am Rande der bisher vorgestellten Messungen zum NaCl–Wachstum auf  $Ge(100)$  erfolgten einige Experimente auf einem um  $5.4^\circ$  gegen die  $[001]$ –Richtung fehlorientierten  $Ge$ –Substrat. Bei einer idealen, gegen die  $[001]$ –Richtung fehlgeneigten Oberfläche verlaufen die Stufenkanten in einem Winkel von  $45^\circ$  zu den idealen  $S_A$ – und  $S_B$ –Stufenkanten einer  $Ge(n11)$ –Oberfläche. Bei den Experimenten stand die Frage im Vordergrund, ob derartige Stufenkanten stabil gegenüber spontaner 'zweidimensionaler Facettierung' in  $S_A$ – und  $S_B$ –Stufen sind, was zu einer Zick–Zack–Struktur der Stufen führen würde. Bei Vernachlässigung entropischer Effekte sowie der Stufen–Stufen–Wechselwirkung ist dies gleichbedeutend mit der Frage, ob die Ungleichung  $\gamma_{010} < \sqrt{2}(\gamma_{S_A} + \gamma_{S_B})$  erfüllt ist. Falls es zur Bildung einer Zick–Zack–Struktur kommt, so ist bei der NaCl–Epitaxie mit dem elastischen Überwachsen der Substratstufen zu rechnen mit dem Resultat einer vertikal modulierten Schicht. Diese Modulation wäre allerdings nicht eindimensionaler Art, sondern ein 2D–Gitter topografischer Maxima und Minima. Erweisen sich dagegen  $[001]$ –Stufen als stabil, so ist mit der Bildung einer gestuften NaCl–Oberfläche zu rechnen, da die Erzeugung von Stufen entlang der  $[010]$ –Richtung mit vergleichsweise geringem Energieaufwand verbunden ist. Gegen eine solche Struktur spricht die Stufenhöhe des Substrats. Aus Symmetriebetrachtungen wird klar, dass keine Domäne,  $(1 \times 2)$  oder  $(2 \times 1)$ , gegenüber der anderen energetisch bevorzugt sein kann. Daher ist nicht klar, ob und wie eine regelmäßige Anordnung von Doppelstufen, die das Wachstum einer gestuften NaCl–Fläche begünstigen würde, erreicht werden kann.

Abbildung 6.31 stellt zwei STM–Bilder einer  $Ge(100) - [001]$   $5.4^\circ$ –Oberfläche dar. Die Vergrößerung auf der rechten Seite zeigt atomar aufgelöste Domänen von kurzen Dimerreihen, die überwiegend durch Stufen in  $[001]$ –Richtung voneinander getrennt sind. Die offensichtliche große Varianz der Terrassenbreitenverteilung führt zu einer nicht verschwindenden Konzentration an Doppelstufen. Im Übersichtsbild zeigt sich stellenweise die Tendenz der Stufenkanten, in  $S_A$ – und  $S_B$ –Abschnitte zu zerfallen. Weitere Messungen zeigten jedoch, dass es sich dabei um eine Minorität handelt, so dass obige Ungleichung offenbar erfüllt ist.

Zwei mögliche Modelle der Oberfläche zeigt Abbildung 6.32. Verglichen mit Modell a sind in Bild b die Dimerreihen der unteren Terasse um eine Gitterkonstante horizontal, d.h. in  $[011]$ –Richtung, verschoben. Das links dargestellte Modell ähnelt der Truncated–Bulk–Struktur und weist daher ein ungepaartes  $Ge$ –Atom pro Dimerreihe auf. Da die Dichte von Dangling Bonds den Hauptbeitrag zur Oberflächenenergie darstellt, ist es wahrscheinlich, dass diese Einzelatome auf der realen Oberfläche nicht vorkommen. Die laterale Auflösung der STM–Bilder war an Stufenkanten nicht ausreichend, um zwischen beiden Modellen unterscheiden zu können.

Die bisherigen Beobachtungen stehen im Einklang mit LEED–Messungen, von denen eine Aufnahme in Abbildung 6.33 dargestellt ist. Eine Reflexaufspaltung ist nur in  $[010]$ –Richtung zu beobachten und zeigt einen Abstand von ca. 13 %SBZ, was dem auf  $Ge(100) - [011]$   $5.4^\circ$  gemessenen Abstand und damit der doppelten mittleren

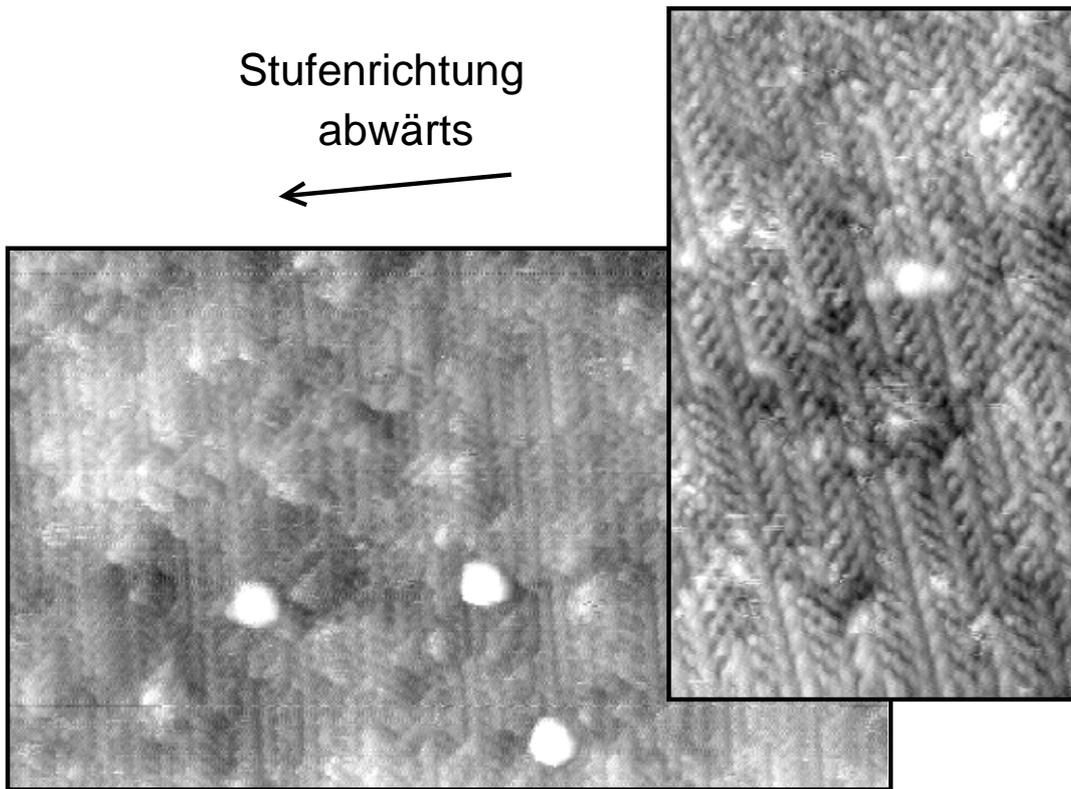


Abbildung 6.31: STM-Bild einer Ge(100) – [001] 5.4°-Oberfläche ( $V_S = -0.54$  V, Bildausschnitt  $630 \times 390 \text{ \AA}^2$ ). In der Vergrößerung (Scanbereich  $220 \times 380 \text{ \AA}^2$ ) ist zu erkennen, dass die Stufenkanten in [010]-Richtung die Dimerreihen unter einem Winkel von  $45^\circ$  schneiden.

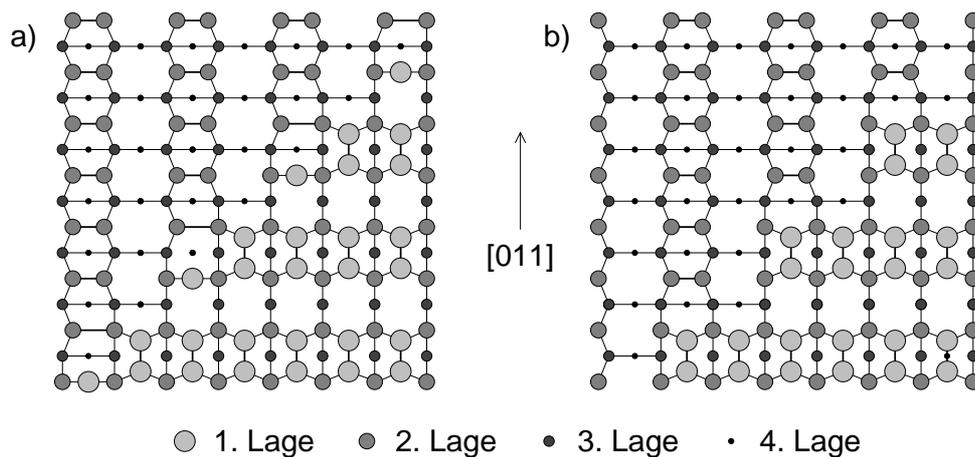


Abbildung 6.32: Zwei Modelle der Geometrie an Stufenkanten in [010]-Richtung, die sich bzgl. der Position der oberen Terasse relativ zur tieferliegenden unterscheiden.

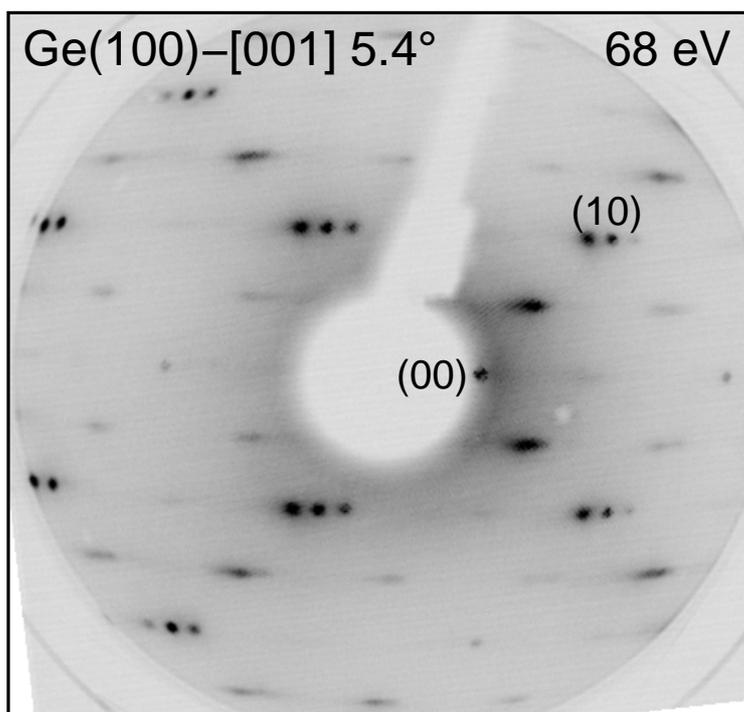


Abbildung 6.33: LEED-Bild der  $Ge(100)-[001]$   $5.4^\circ$ -Oberfläche. Die Aufspaltung der Reflexe belegt, dass der überwiegende Anteil der Stufen in  $[010]$ -Richtung verlaufen.

Terassenbreite entspricht. Die halbzahligen ( $\frac{1}{2}0$ )-Reflexe beider Rotationsdomänen weisen gleiche Intensitäten auf, so dass auch die Flächenanteile beider Domänen erwartungsgemäß gleich sind. Mit einem von null verschiedenen Asymmetriefaktor ist demnach der Reflexabstand nicht zu erklären. Für die Elektronenbeugung sind benachbarte Stufenkanten nicht äquivalent, da sie nicht durch Translation ineinander überführt werden können. Die energetische Äquivalenz ist jedoch offensichtlich, da beide Stufentypen durch Spiegelung an der Ebene senkrecht zu den Stufenkanten aufeinander abzubilden sind. Eine der mittleren Terassenlänge von  $15 \text{ \AA}$  entsprechende Aufspaltung von ca. 26 % ist daher aus Symmetriegründen nur für den Spiegelreflex bei senkrechtem Einfall zu erwarten, was einer Messung mit dem optischen LEED nicht zugänglich ist.

Abbildung 6.34 zeigt eine STM-Messung nach Deposition von ca. 0.2 DL NaCl. Ein Tempersschritt vor der Messung erfolgte nicht. Neben zahlreichen bzgl. der Höheninformation übersteuert dargestellten Verunreinigungen ist eine hohe Dichte von NaCl-Inseln mit einer mittleren Größe von ca.  $20 \text{ \AA}$  zu erkennen. Eindimensionale Schnitte zeigten, dass diese die Höhe einer Doppellage aufweisen. Der vergrößerte Ausschnitt in der Abbildung zeigt, dass die Inseln dreieckig sind und einer scharfen Größenverteilung gehorchen, was den Schluss nahelegt, dass die geringe Terassenbreite des Substrats die Inselgröße bestimmt.

Die Inselränder auf der linken Seite verlaufen entlang der stabilen  $[010]$ -Richtung und

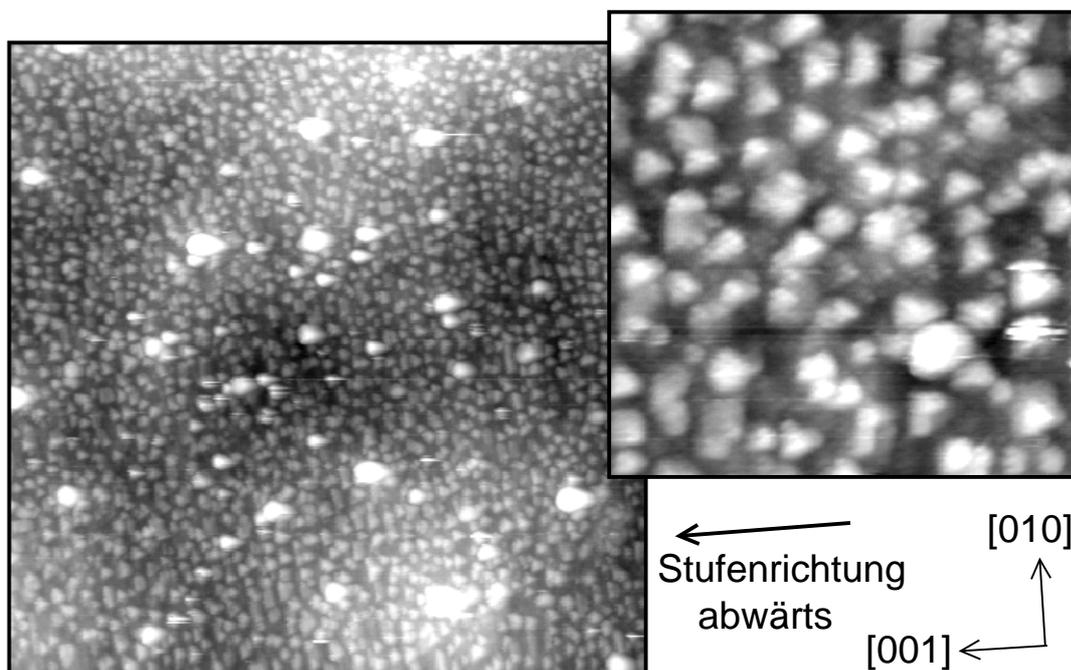


Abbildung 6.34: STM-Bilder an Ge(100)  $- [001]$   $5.4^\circ$  nach Deposition von 0.2 DL NaCl ohne Tempern.  $V_S = -2.59$  V, Scanbereich  $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$  bzw.  $360 \times 360 \text{ \AA}^2$ .

damit parallel zur Stufenkante, während die beiden anderen Kanten parallel bzw. senkrecht zu Dimerreihen, also entlang einer polaren Richtung verlaufen und daher vermutlich durch die Wachstumskinetik bestimmt sind. In der Vergrößerung erkennt man vor allem im oberen Teil des Bildes die Koaleszenz von Inseln in der Richtung parallel zu den Stufenkanten. Dass dies in der dazu senkrechten Richtung kaum zu beobachten ist, deutet auf eine repulsive Wechselwirkung zwischen Inseln auf benachbarten Terrassen hin. Diese ist angesichts der unterschiedlichen Stufenhöhen von Substrat und Adsicht zu verstehen und kann nur wie bei den zuvor untersuchten Systemen durch das elastische Überwachen von Stufenkanten überwunden werden. Nach Tempern der Probe zeigten sich erwartungsgemäß vertikal modulierte, quadratische Inseln. Auf Grund der dabei verwendeten schlechten Tunnelspitze wurde diese Messung allerdings keiner weiteren Auswertung unterzogen.

Höhere NaCl-Bedeckungen wurden mit LEED untersucht. Abbildung 6.35 zeigt das Beugungsbild einer 5 ML dicken NaCl-Schicht, die bis 400 K getempert wurde. Es zeigen sich Reflexe, die von einem diffusen anisotropen Untergrund in der Richtung des Stufengitters begleitet sind. Daraus kann gefolgert werden, dass die Adsorption von NaCl nicht zu einer Veränderung der Stufenmorphologie des Substrats führt. Würde das Aufdampfen von NaCl die Aufspaltung der Stufen in  $S_A$ - und  $S_B$ -Stufen bewirken, so müsste ein signifikanter Reflexuntergrund entlang der  $[011]$ -Richtung auftreten. Der Eindruck eines Untergrundes entlang dieser Richtung wird zwar durch die beiden rechten  $(10)$ -Reflexe in Abbildung 6.35 suggeriert, jedoch ist dies durch die Verzerrung des Beugungsbildes bedingt.

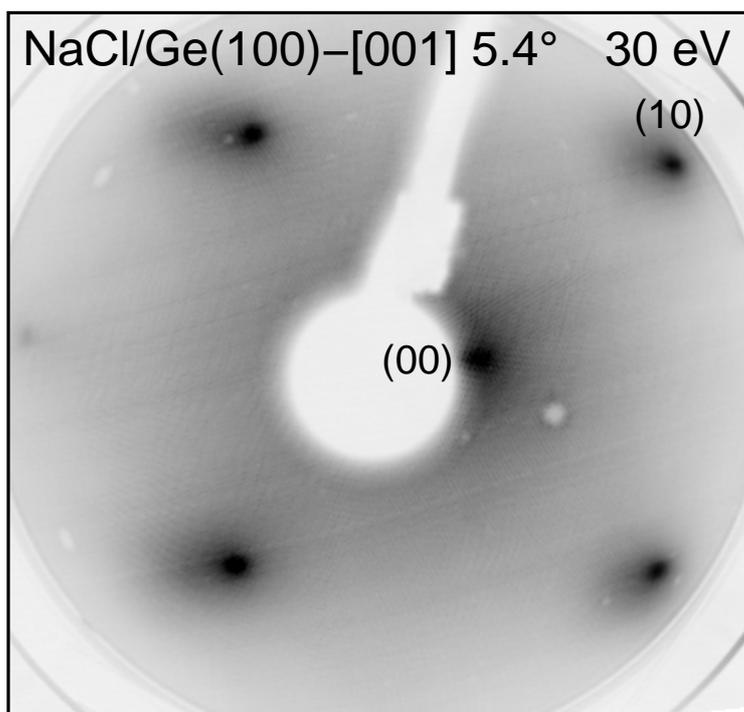


Abbildung 6.35: Beugungsbild eines bis 400 K ausgeheilten, 5ML dicken NaCl–Films.

Eine zum eben genannten LEED–Bild vergleichbare 'Tränenstruktur' beobachtete Tenenkamp beim NaCl–Wachstum auf  $Ge(100)$  –  $[011]$   $5.4^\circ$  und deutete sie mit Bildung von Facetten [137]. Im vorliegenden Fall ist die Struktur des LEED–Bildes ebenso konsistent mit der Koexistenz flacher und elastisch verformter Bereiche. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann mit Hilfe einer energieabhängigen LEED–Analyse unterschieden werden. Dies war jedoch nicht möglich, da für Energien über 40 eV das Intensitätsverhältnis zwischen Reflex und Untergrund sehr gering war.

Eine genaue Kenntnis der beim Wachstum von NaCl entstehenden Strukturen auf Substraten, die gegen die  $[001]$ –Richtung fehlgeneigt sind, erfordert weitere Messungen mit systematischer Variation der Wachstumsparameter.

Folgende zentrale Ergebnisse dieses Abschnitts sind allerdings festzuhalten: Substratstufen in  $[001]$ –Richtung sind stabil gegenüber dem Zerfall in  $S_A$ – und  $S_B$ –Stufen, so dass diese eine Minorität darstellen. Darüber hinaus ergaben die LEED–Experimente, dass auch die Adsorption von NaCl nicht zu signifikanten Veränderungen der Morphologie der Substratstufen führt.



## Kapitel 7

# Chemisorption von Natrium auf Ge(100)

### 7.1 Einleitung

Neben der gezielten Veränderung der Reaktivität einer isolierenden Oberfläche durch Generation von Punktdefekten und der Erzeugung modulierter bzw. gestufter Isolatoroberflächen durch Verwendung vicinaler Substrate wurde ein dritter Weg zur Strukturierung beschrrieben, nämlich die Beeinflussung des Substrats und des Wachstums durch vor der NaCl-Epitaxie aufgebraachte Adsorbate.

Ein Einfluss chemisorbierter Atome und Moleküle auf die mikroskopische und mesoskopische Morphologie von Halbleiter- und Metalloberflächen ist ein häufig beobachtetes Phänomen (siehe z.B. [55, 70]). In Experimenten zur thermischen Desorption von NaCl auf nominell glatten sowie vicinalen Ge(100)-Kristallen ergab sich, dass Heizen der Probe bei gleichzeitiger Bestrahlung der Oberfläche mit Elektronen die Morphologie verändert. Weitere Messungen zeigten, dass NaCl-Epitaxie auf einem derartig vorbehandelten Ge(100)-Kristall zu einer periodisch modulierten Oberfläche führen kann (s. Abschnitt 8.2). Daher wurden XPS- und SPA-LEED-Experimente zur Klärung der Wirkung eines Elektronenstrahls bei der thermischen Desorption durchgeführt. Das Ergebnis von drei Photoemissionsmessungen – jeweils ausgehend von einem 10 ML dicken NaCl-Film – ist Abbildung 7.1 zu entnehmen, in der XP-Spektren der Na1s- und Cl2p-Linien in Abhängigkeit von der Probenpräparation dargestellt sind. Diese Daten belegen, dass der Beschuss mit Elektronen (Energie 300 eV, Stromdichte  $20 \mu A/cm^2$ ) während des Erwärmens der Probe die NaCl-Desorptionsrate steigert. Ursache hierfür ist die Elektronenstoß-induzierte Dissoziation von NaCl. Bombardierung mit niederenergetischen Elektronen führt bereits bei  $T=300$  K zur Bildung von Na-Clustern [138], während Chlor vermutlich desorbiert. Da der Gleichgewichtsdampfdruck des Natrium-Festkörpers bei den im Desorptions-Experiment erreichten Temperaturen etwa 10 Pa beträgt [52], ist ebenso eine hohe Desorptionsrate von metallischem Na verständlich.

Bei Verringerung der Adsorbatbedeckung bis in den Submonolagenbereich wurden mit Elektronenbeugung Überstrukturen und bei Messungen auf vicinalen Substraten Veränderungen der Stufen-Morphologie beobachtet. Diese treten nur nach Heizen

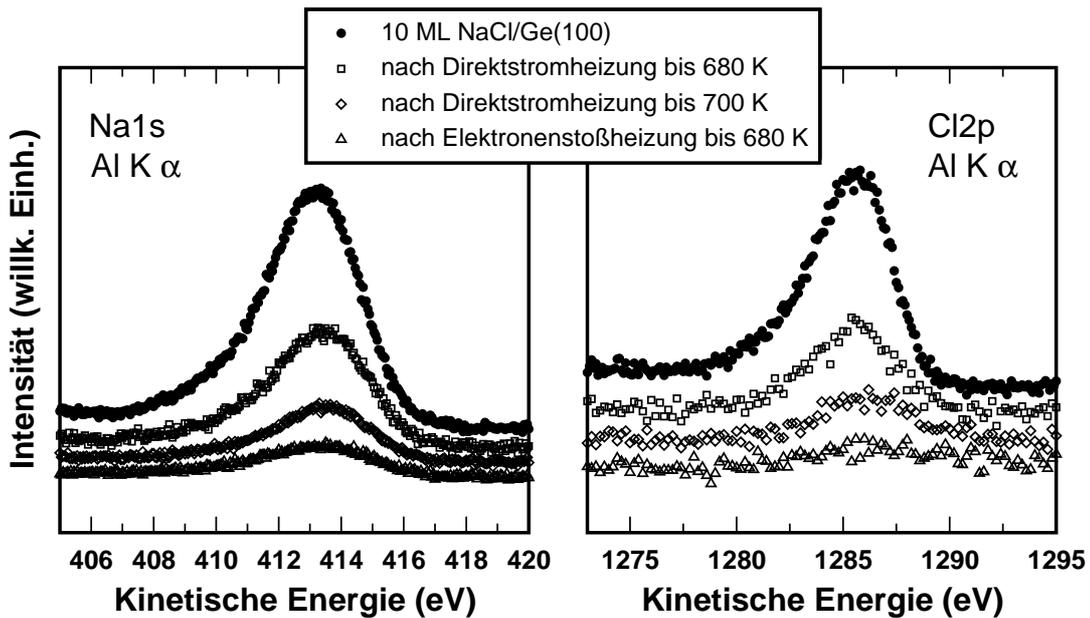


Abbildung 7.1: Photoemissionsspektren von Na1s- und Cl2p-Linien, die nach thermischer Desorption einer 10 ML dicken NaCl-Schicht mit und ohne Einfluss eines Elektronenstrahls gemessen wurden.

der Probe bei gleichzeitigem Beschuss mit Elektronen auf, was belegt, dass die Dissoziation von NaCl nicht thermisch bedingt ist. Der Vergleich mit späteren LEED-Messungen ergab, dass die beobachteten Strukturen Na-induziert sind. Ebenso wurde nachgewiesen, dass die zuvor erwähnte Modulationsstruktur eines NaCl-Films auf eine geringe Konzentration von Na am Interface zurückzuführen ist. Dadurch motiviert wurde das Chemisorptionssystem Na/Ge(100) detailliert anhand von STM-, LEED- sowie Photoemissionsmessungen charakterisiert, die das Thema dieses Kapitels sind. Bei den Experimenten kristallisierte sich heraus, dass es sich bei der untersuchten Materialkombination um ein interessantes und komplexes Adsorbatsystem handelt, so dass auch einige Ergebnisse diskutiert werden, die in keinem direkten Zusammenhang mit der Strukturierung isolierender Adsichten stehen. Resultate zum NaCl-Wachstum auf Na-modifizierten Ge(100)-Oberflächen schließen sich in Kapitel 8 an.

Experimente, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, sind an drei verschiedenen UHV-Apparaturen durchgeführt worden. Messdaten zur NaCl-Dissoziation auf gestuften Ge-Oberflächen wurden in der 'TDS-Kammer' aufgenommen (s. Abschnitt 3.1), STM- und LEED-Experimente erfolgten in der zuvor erläuterten STM-Anlage. Zusätzlich wurde die in Abschnitt 3.4 beschriebene UHV-Kammer für Photoemissions- und LEED-Messungen benutzt. Die an der letztgenannten Anlage durchgeführte Präparation von Ge-Einkristallen wurde gegenüber früheren Experimenten modifiziert. Details dazu finden sich ebenfalls in Abschnitt 3.4.

## 7.2 Das System Na/Ge(100)

Die Adsorption von Alkali- und Erdalkalimetallen auf Halbleiteroberflächen wird schon seit langem nicht zuletzt wegen ihrer technologischen Relevanz erforscht [95]. Neben der Anwendung als Photokathoden und Infrarot-Detektoren steht die durch Alkalimetalle unterstützte Oxidation von Silizium und Germanium im Fokus des Interesses [22, 32, 95, 145]. Darüber hinaus wurde auch ein Einfluss von Alkalimetallen auf die Bindung organischer Filme an Halbleiteroberflächen beobachtet [82].

Verglichen mit Arbeiten zur Na-Adsorption auf Silizium gibt es zum System Na/Ge(100) nur wenige experimentelle und theoretische Untersuchungen [93, 132]. Diese belegen, dass beide Systeme zumindest strukturell sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen: nach Adsorption bei Raumtemperatur zeigt sich im Submonolagenbereich eine metastabile  $p(4 \times 1)$ - und mit wachsender Bedeckung eine  $p(2 \times 1)$ -Überstruktur, die einer geschlossenen 2D-Schicht zugeschrieben wird [40, 93]. Das weitere Wachstum verläuft dreidimensional, also im Stranski-Krastanov-Modus [40, 41, 93].

Die atomare Struktur und damit die Frage nach der Anzahl an Na-Atomen in den Einheitsmaschen der  $(4 \times 1)$ - und  $(2 \times 1)$ -Überstrukturen wird in der Literatur äußerst kontrovers diskutiert. Anhand der eigenen XPS-, STM- und LEED-Daten sowie durch Vergleich mit Photoemissionsmessungen zur NaCl/Ge-Heteroepitaxie konnte dieses strukturelle Problem geklärt werden.

Abbildung 7.2 zeigt Beugungsbilder aller in dieser Arbeit gefundenen Na-induzierten Überstrukturen. Die jeweils zu Grunde liegende Oberflächengeometrie ist das Thema der nächsten Abschnitte. Es sei noch erwähnt, dass im Folgenden der Begriff Monolage eine Konzentration von einem Adsorbatatom pro Ge-Oberflächenatom bezeichnet. Die in Abbildung 7.2 angegebenen Na-Bedeckungen werden in den nächsten Abschnitten begründet.

## 7.3 Adsorption bei Raumtemperatur

Adsorption von Natrium auf Ge(100) bei Raumtemperatur führt zunächst zur Ausbildung einer  $p(4 \times 1)$ - (Abb. 7.2 b) und bei weiterem Aufdampfen zu einer  $p(2 \times 1)$ -Überstruktur (Abb. 7.2 a).

In Abbildung 7.3 werden die Ergebnisse von LEED- und XPS-Messungen zur Adsorption bei Raumtemperatur einander gegenübergestellt. Ziel der ersten Experimente war eine Kalibrierung der Bedeckung mit Hilfe von XPS. Dabei stellte sich heraus, dass die erzeugten Schichten sehr reaktiv sind. Nach einer Messzeit von drei Stunden konnte aus dem Intensitätsverhältnis der Na1s- und O1s-Photoemissionslinien gefolgert werden, dass die aufgebrachte Na-Menge von ca. einer atomaren Lage trotz des guten Vakuums von  $10^{-8}$  Pa fast vollständig vermutlich zu NaOH reagiert hatte. LEED-Messungen zeigten, dass die  $(4 \times 1)$ -Struktur bereits nach ca. 20 min verschwunden ist. Thermische Desorption ist als Ursache dafür ebenso wie ein Einfluss des LEED-Elektronenstrahls auszuschließen.

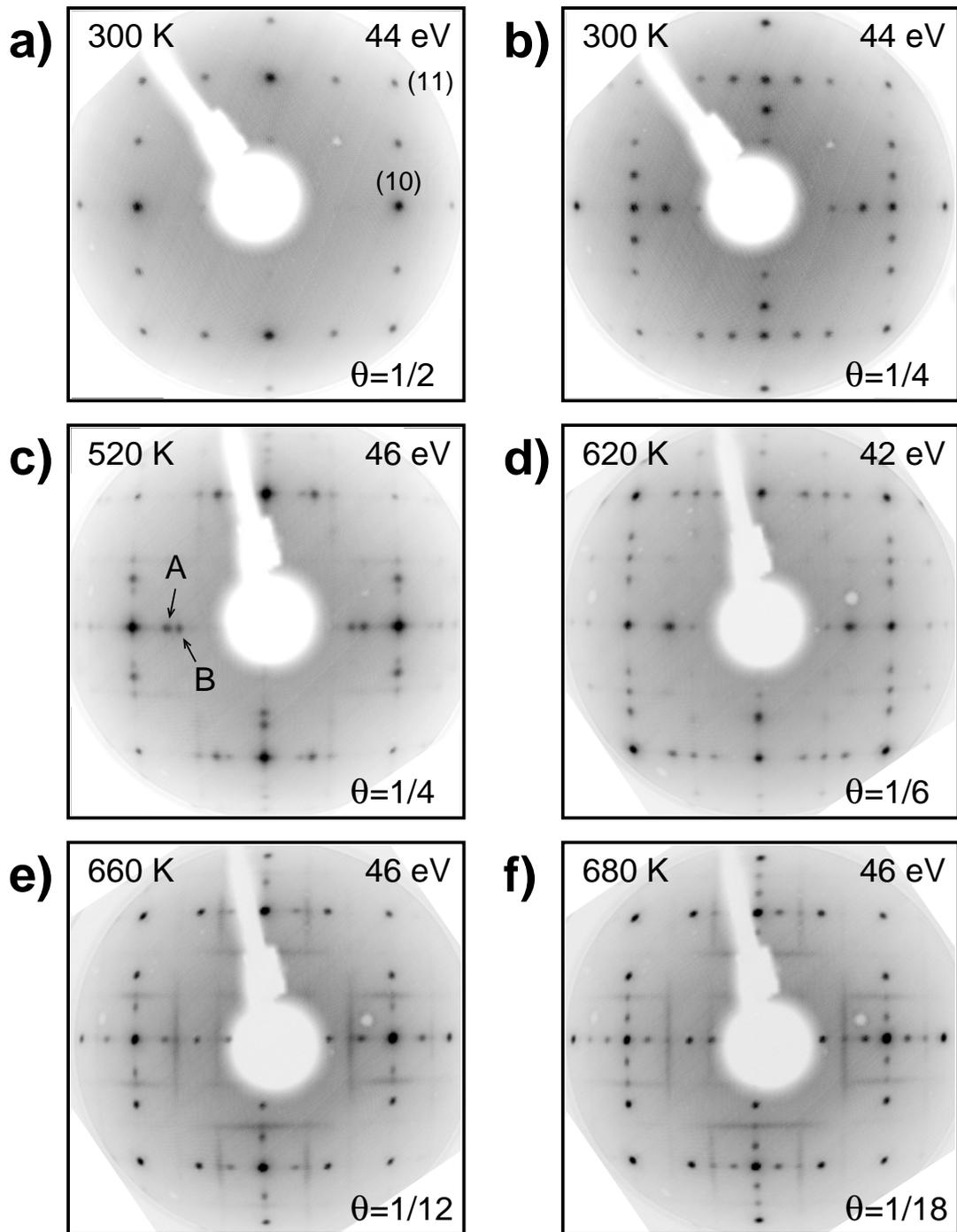


Abbildung 7.2: LEED-Bilder aller im Submonolagenbereich gefundenen Überstrukturen von Na auf Ge(100). Die  $p(2 \times 1)$ - und  $p(4 \times 1)$ -Strukturen (a und b) werden nach Adsorption bei Raumtemperatur beobachtet. Die weiteren Überstrukturen bilden sich durch Tempern dieser Phasen bis zu den angegebenen Temperaturen.

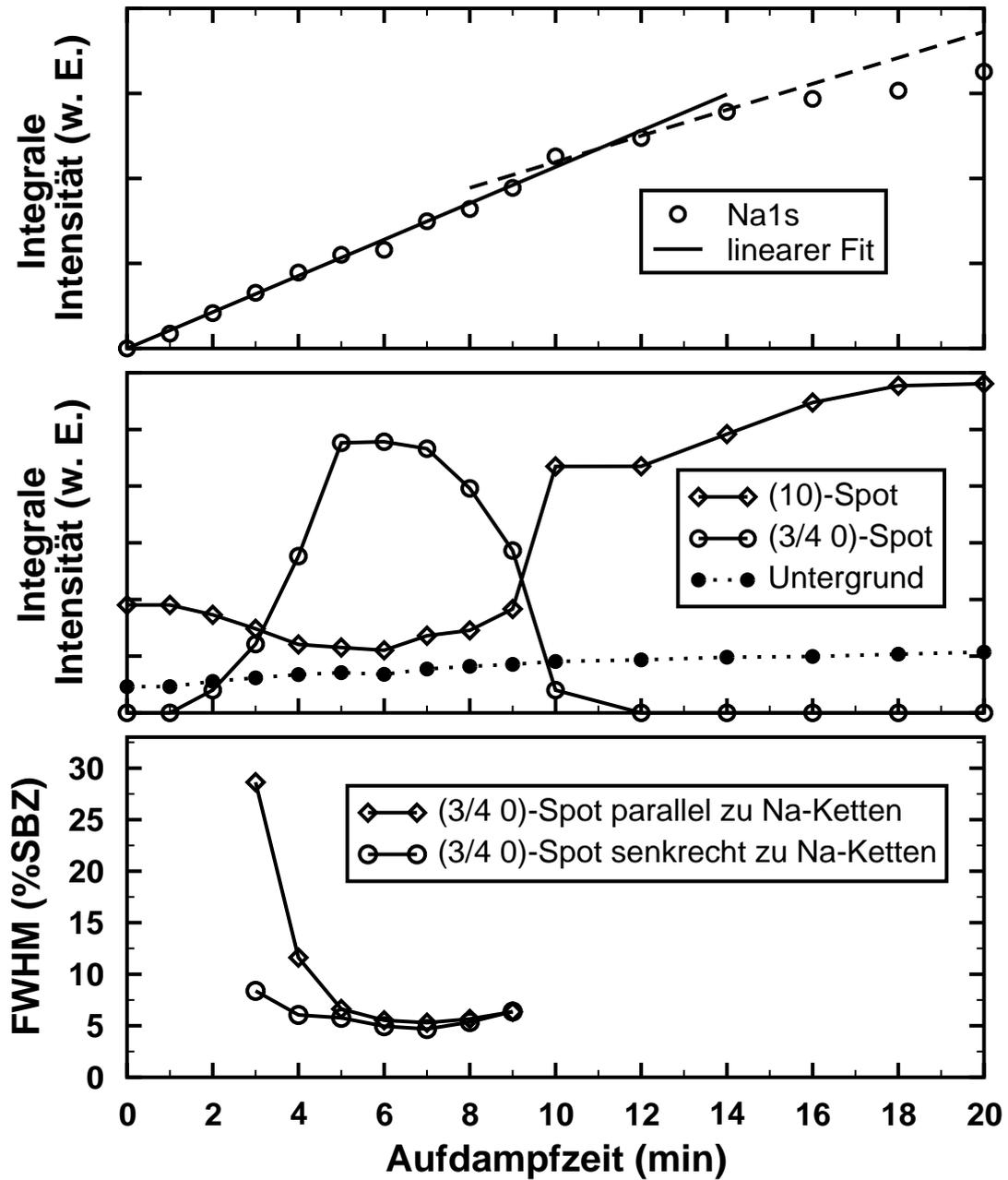


Abbildung 7.3: Messungen zur Adsorption von Na auf Ge(100) bei  $T=300$  K. Oben: Integrale Intensität der Na1s-Photoemissionslinie. Mitte: Integrale Intensitäten charakteristischer Beugungsreflexe, Elektronenenergie 44 eV. Unten: Reflexbreiten des für die  $p(4 \times 1)$ -Überstruktur charakteristischen  $(\frac{3}{4}0)$ -Reflexes.

Aus diesen Gründen und wegen der guten Reproduzierbarkeit der Na-Dosierung wurde für das in Bild 7.3 dokumentierte Experiment nach jeder einzelnen Messung die Ge-Probe durch thermisches Desorbieren gereinigt.

Der obere Graph zeigt ein lineares Anwachsen der Na1s-Intensität, bis nach einer Aufdampfzeit von ca. 11 min ein Abknicken zu beobachten ist. Dies ist dem Schließen einer zweidimensionalen Schicht zuzuschreiben. Die gestrichelte Linie in dieser Grafik ist keine Anpassung von Messwerten, sondern stellt das bei Annahme einer typischen freien Weglänge der Na1s-Photoelektronen ( $E_{\text{kin}} = 413 \text{ eV}$ ) von 4 ML erwartete Abknicken dar. Dass ab einer Aufdampfzeit von 15 min die gemessenen Intensitäten systematisch unterhalb dieser Kurve liegen, ist konsistent mit der Annahme eines 3D-Wachstums in höheren Lagen (Stranski-Krastanov-Modus).

Nach ca. 6 min, d.h. bei ungefähr der halben Bedeckung der aufgefüllten zweidimensionalen Schicht, erreicht der  $(\frac{3}{4}0)$ -Reflex seine maximale Intensität (s. mittlerer Graph). Unter der Annahme eines homogenen Systems ist zu diesem Zeitpunkt die gesamte Oberfläche mit der  $p(4 \times 1)$ -Struktur belegt, was sich auch in der Schärfe der Beugungsreflexe manifestiert. Bei weiterem Aufdampfen verschwindet diese Überstruktur, bis zum Zeitpunkt des Abknickens der Na1s-Intensität nur noch ein  $(2 \times 1)$ -Gitter mit LEED zu beobachten ist. Mit fortgesetzter Na-Dosierung ändert sich das Beugungsbild qualitativ nicht mehr.

Vor der Erläuterung weiterer Beobachtungen soll die Frage geklärt werden, entlang welcher Richtung die vierfache Periodizität der  $(4 \times 1)$ -Phase verläuft, also parallel oder senkrecht zu den Dimerreihen der Unterlage. Ein Aufbrechen der Dimerbindung ist a priori zwar nicht auszuschließen, nach theoretischen Arbeiten von Wei et al. [155] sowie von Ko et al. [68], die die Na-Adsorption auf Si(100) untersucht haben, allerdings unwahrscheinlich. Ebenso ist eine langreichweitige Umordnung von Ge-Atomen bei Raumtemperatur nicht anzunehmen. Da auf der Ge(100)-Fläche zwei senkrechte Domänen zu gleichen Flächenanteilen vorliegen, kann anhand von Messungen auf dieser Fläche keine Aussage bzgl. der Orientierung des  $(4 \times 1)$ -Gitters zum Substrat getroffen werden. Zur Lösung dieses Problems wurde eine der perfekten  $(4 \times 1)$ -Struktur entsprechende Menge Na auf die beiden vicinalen Flächen, Ge(100) – [011]  $2.7^\circ$  und Ge(100) – [011]  $5.4^\circ$ , aufgedampft, bei denen das Flächenverhältnis der beiden Substratdomänen von eins abweicht. Anschließend gemessene LEED-Bilder sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Auf der um  $5.4^\circ$  fehlorientierten Fläche sind sehr schwache Reflexe zu erkennen, die eine vierfache Periodizität parallel zu den Stufenkanten belegen. Senkrecht zu den Stufenkanten ist auf den entsprechenden Positionen keine Intensität zu beobachten, die sich signifikant vom Untergrund abhebt. Dasselbe Ergebnis zeigt sich deutlicher auf dem um  $2.7^\circ$  fehlgeneigten Kristall. Unter Berücksichtigung der Struktur der vicinalen Flächen (vgl. Abschnitt 6.3.1) belegen diese Beobachtungen, dass die vierfache Periodizität der  $(4 \times 1)$ -Struktur senkrecht zu den Dimerreihen, also parallel zur Dimerbindung auftritt. Diese Zuordnung von Substrat- und Adsorbatdomänen der  $(4 \times 1)$ -Struktur wurde in einigen Veröffentlichungen zwar als plausibel angenommen [40, 80], allerdings nicht explizit nachgewiesen.

Die Kantenlängen der Einheitszelle setzen voraus, dass das Buckling von Dimeren entlang einer Reihe nicht alternierend auftritt, andernfalls wäre eine  $p(4 \times 2)$ -

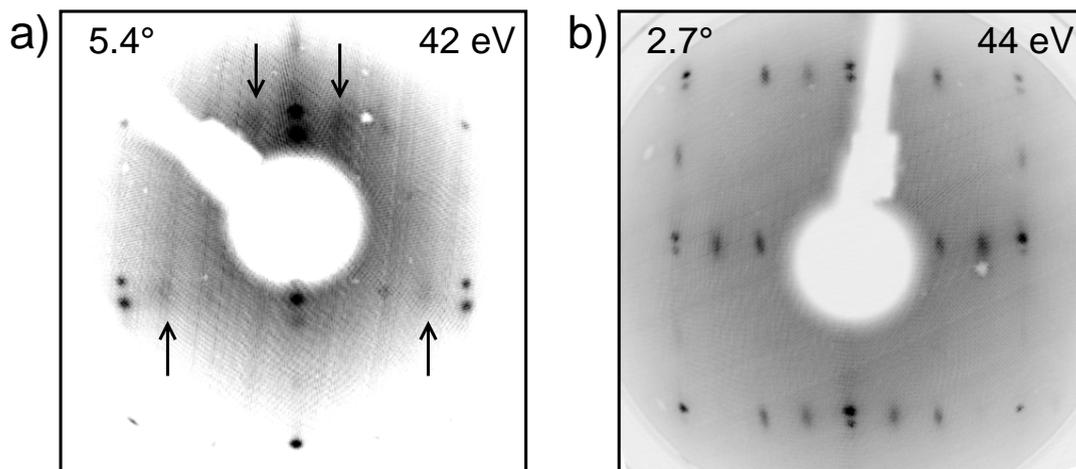


Abbildung 7.4: LEED-Bilder der  $p(4 \times 1)$ -Struktur bei  $T=300$  K auf vicinalen Oberflächen: a) Ge(100) – [011]  $5.4^\circ$ , b) Ge(100) – [011]  $2.7^\circ$ .

Einheitsmasche zu beobachten. Dies steht in Übereinstimmung mit Rechnungen von Ko et al. [68], nach denen bei  $\Theta_{\text{Na}} = \frac{1}{4}$  eine  $(4 \times 1)$ -Struktur die stabilste Konfiguration darstellt, bei der das Buckling der Oberflächenatome entlang einer Dimerreihe nur in einer Richtung auftritt.

Dem mittleren Graphen in Abbildung 7.3 zufolge sind zu Beginn der Adsorption die  $(4 \times 1)$ -Reflexe anisotrop parallel zu den Dimerreihen verbreitert, was auf eine langreichweitige Ordnung senkrecht zu den Reihen und nur eine Nahordnung parallel zu den Dimerreihen des Substrats hindeutet. Diese Beobachtung wurde auch von Glander und Webb für Na/Si(100) gefunden [40]. Darüber hinaus beobachteten sie nach Überschreiten der Bedeckung der 'perfekten'  $(4 \times 1)$ -Struktur eine Verbreiterung senkrecht zu den Ge-Dimerreihen, was mit dem Einbauen schwerer Domänenwände mit  $p(2 \times 1)$ -Symmetrie zu erklären ist. Diese anisotrope Reflexverbreiterung für  $\Theta > \Theta_{(4 \times 1)}$  ist in den eigenen LEED-Daten nur sehr schwach ausgeprägt. Es ist allerdings plausibel, dass auf diese Weise die  $(4 \times 1)$ - zugunsten der  $(2 \times 1)$ -Struktur verschwindet.

Auf Grund der Dimerisierung der Ge-Oberfläche konnte die Orientierung des Adsorbatgitters relativ zu dem des Substrates für die  $(2 \times 1)$ -Phase nicht mit Hilfe vicinaler Kristalle nachgewiesen werden. Der Literatur ist allerdings einheitlich zu entnehmen, dass die Dimerisierung erhalten bleibt und die Gitter von Adsorbat und Substrat durch dieselben Basisvektoren zu beschreiben sind.

Nach einer Aufdampfzeit von 11 min zeigt sich das Schliessen einer 2D-Schicht. Dies ist verbunden mit der eben erwähnten  $(2 \times 1)$ -Überstruktur. Bei weiterer Adsorption von Na steigt der Untergrund im Beugungsbild an, allerdings auch die integrale Intensität des (10)-Hauptstruktureflexes. Dies ist ein Hinweis darauf, dass möglicherweise zwei unterschiedliche  $(2 \times 1)$ -Phasen vorkommen. In der Literatur werden für die Na-induzierte  $p(2 \times 1)$ -Struktur zwei Modelle diskutiert, eins mit einem [81], das andere mit zwei Adatomen pro Dimer [1, 2]. Um zu überprüfen, ob evtl. beide

Modelle zutreffend sind, es also zwei verschiedene  $(2 \times 1)$ -Strukturen z.B. bei  $\Theta = 0.5$  und  $\Theta = 1$  gibt, wurden IV-Spektren nach Bedampfungszeiten von 11 und 20 min bestimmt, die in Abbildung 7.5 den IV-Kurven der reinen Fläche gegenübergestellt sind.

Zu den IV-Messungen sei angemerkt, dass vor ihrer Aufnahme nicht exakt auf senkrechten Einfall des Elektronenstrahls optimiert wurde. Ebenso wurden die Intensitäten nicht auf den energieabhängigen Strahlstrom normiert. Da diese Charakteristik allerdings kaum zeitlichen Schwankungen unterliegt, ist sie gut reproduzierbar. Um die Fehljustierung der Probe teilweise zu kompensieren, wurden die Spektren durch Mittelung mindestens dreier bei senkrechtem Einfall äquivalenter Reflexe bestimmt. Obwohl die IV-Kurven damit keiner quantitativen Auswertung zugänglich sind, können sie doch beim Vergleich zweier Überstrukturen als Fingerabdruck herangezogen werden.

Offensichtlich weichen für die Hauptstrukturreflexe, vor allem aber für den  $(1\frac{1}{2})$ -Spot die Spektren der Na-belegten signifikant von denen der reinen Oberfläche ab. Dagegen stimmen alle Kurven für die beiden unterschiedlichen Na-Bedeckungen gut überein. Exemplarisch wurde für den  $(1\frac{1}{2})$ -Spot, der sehr empfindlich von der Struktur der oberen Lage des Kristalls abhängt, der Pendry-R-Faktor ( $R_P$ ) bestimmt, der ein Maß für die Übereinstimmung von IV-Kurven darstellt. Dieser nimmt für identische IV-Spektren den Wert null und im schlechtesten Fall eins an. Zur Berechnung dieses Faktors sei auf [149] verwiesen. Der Vergleich der Kurven bei  $\Theta = 0$  und  $\Theta = \frac{1}{2}$  ergab den Wert  $R_P = 0.71$ . Die beiden Spektrensätze, die nach Na-Adsorption gemessen wurden, führen dagegen zu  $R_P = 0.10$ , stimmen also in Anbetracht der unzulänglichen Probenjustierung überein. Dies lässt folgenden Schluss zu: unter der Annahme, dass die Zuordnung von IV-Spektren zur Struktur einer Einheitszelle bijektiv ist, muss die geordnete Struktur, die zur Intensität in den beobachteten Reflexen beiträgt, bei beiden Na-Bedeckungen dieselbe sein. Demnach erfolgt nach Schließen der 2D-Schicht das weitere Wachstum dreidimensional und ungeordnet in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XPS-Messung und den in der Literatur dokumentierten Beobachtungen [40, 41, 93]. Warum die  $(10)$ -Reflexintensität nach Schließen der Monoschicht bei weiterem Aufdampfen von Na ansteigt, kann nicht geklärt werden (vgl. Abbildung 7.4).

Die Frage nach der Zahl der Atome in den Einheitszellen der beiden untersuchten Strukturen, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht beantwortet werden. Alle bisherigen Bedeckungsangaben basieren also auf Annahmen, die noch zu begründen sind. Es ist jedoch festzuhalten, dass sich die beiden Phasen,  $(4 \times 1)$  und  $(2 \times 1)$ , bzgl. der Na-Bedeckung um den Faktor zwei unterscheiden.

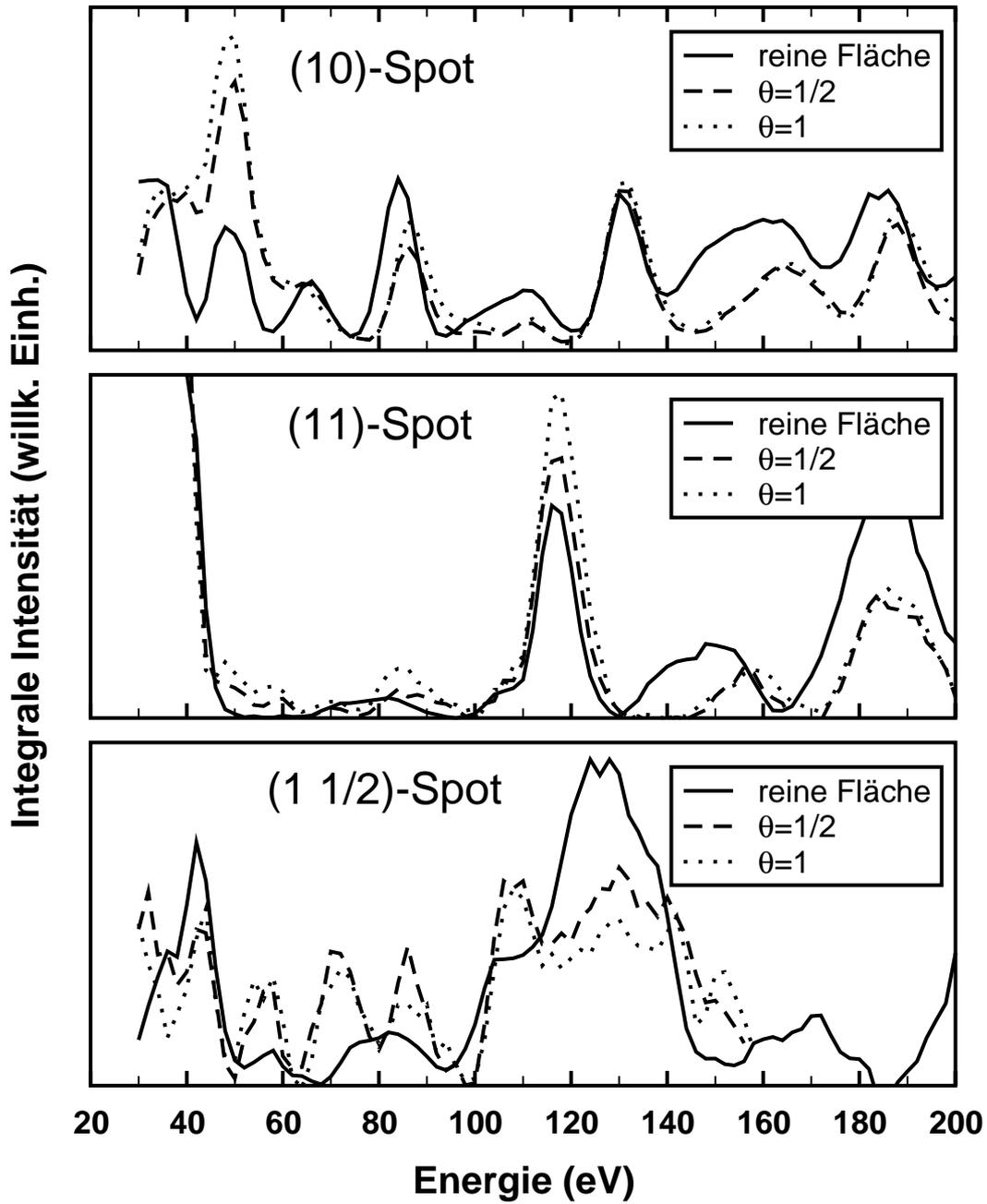


Abbildung 7.5: IV-Spektren verschiedener Reflexe der reinen Ge(100)-Fläche sowie Kurven nach Na-Bedampfung für 11 ( $\Theta = \frac{1}{2}$ ) und 20 min ( $\Theta = 1$ ).  $T=300$  K.

## 7.4 Strukturen nach Tempern

Überstrukturen, deren Beugungsmuster in Abbildung 7.2 c–f aufgeführt sind, wurden durch Aufdampfen von Na bei Raumtemperatur ( $\Theta \geq \Theta_{(4 \times 1)}$ ) und anschließendes Erwärmen der Probe mit typisch 0.5–1.0 K/s bis zu den im LEED-Bild angegebenen Temperaturen präpariert. Die dabei auftretenden strukturellen Änderungen wurden mit LEED verfolgt. Eine  $(3 \times 2)$ -Phase (s. Abbildung 7.2 d) sowie eine  $(n \times 3)$ -Kettenstruktur (Abbildung 7.2 e und f) wurden zudem mit STM charakterisiert.

Bezüglich der beiden zuvor diskutierten Geometrien fiel während der LEED-Experimente auf, dass bei einer Anfangsbedeckung, die der  $p(2 \times 1)$ -Phase entspricht, die bei Raumtemperatur beobachtete  $p(4 \times 1)$ -Überstruktur durch thermisches Desorbieren von Na nicht präpariert werden konnte. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich um eine metastabile Phase handelt in Übereinstimmung mit [40, 93]. Auch in Gleichgewichtsexperimenten von Glander und Webb [41] wurde die  $(4 \times 1)$ -Überstruktur nicht beobachtet.

### 7.4.1 Inkommensurable Phase

Abbildung 7.6 dokumentiert die temperaturabhängige, irreversible Entwicklung von integralen Reflexintensitäten der  $(4 \times 1)$ -Überstruktur. Die  $(\frac{3}{4}0)$ - und  $(\frac{1}{2}0)$ -Reflexe nehmen monoton mit der Temperatur an Intensität ab, bis beide bei  $T=470$  K vollständig verschwunden sind. Ab ungefähr dieser Temperatur gewinnen neue Beugungsreflexe, die mit A und B bezeichnet werden, an Intensität, und es entsteht das

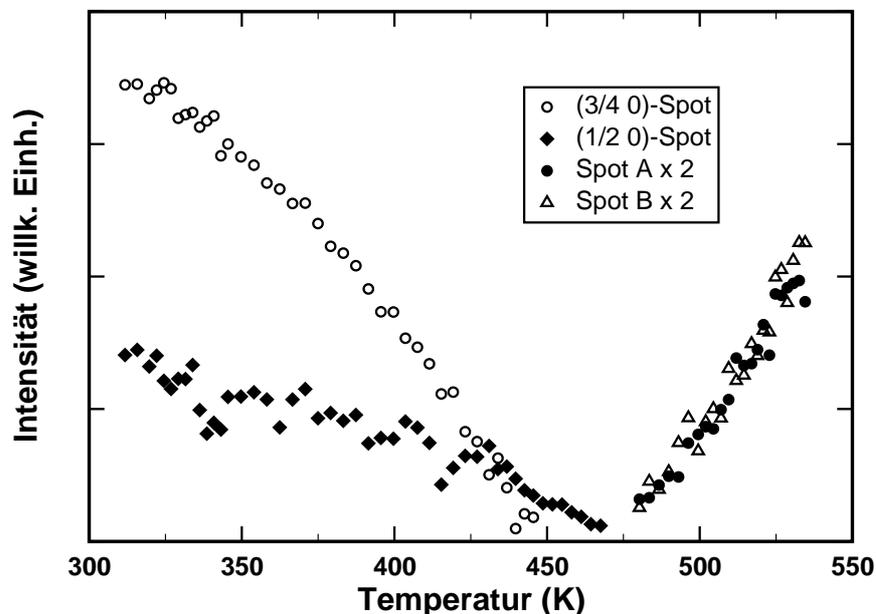


Abbildung 7.6: Integrale Reflexintensitäten als Funktion der Temperatur. Ausgangspunkt ist die  $p(4 \times 1)$ -Struktur (Bild 7.2 b), den Endzustand zeigt Abbildung 7.2 c. Heizrate ca. 0.7 K/s, Elektronenenergie 46 eV.

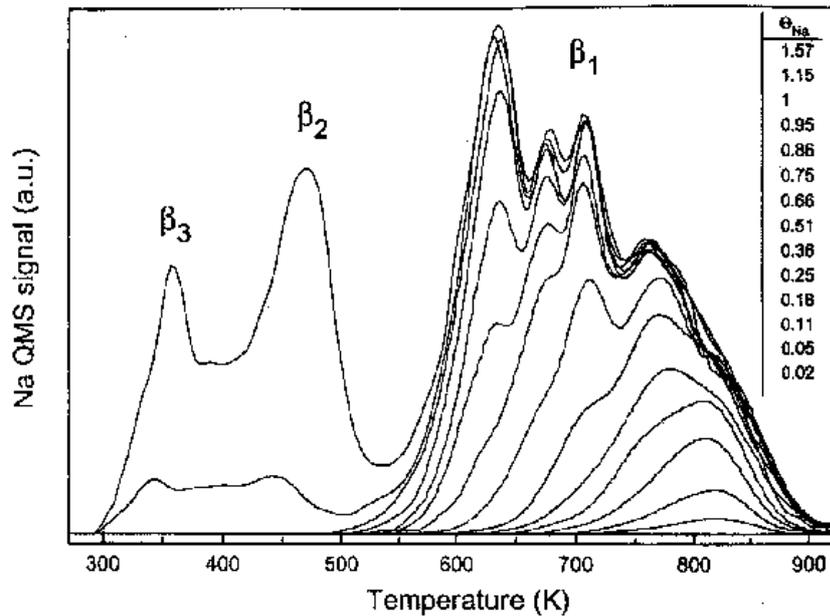


Abbildung 7.7: Desorptionsspektren des Systems Na/Ge(100) aus [93]. Na wurde bei  $T=300$  K aufgedampft, Heizrate 6 K/s.

in Abbildung 7.2 c aufgeführte LEED-Bild. Wie später gezeigt wird, liegt eine inkommensurable Überstruktur vor.

Abbildung 7.7 zeigt einen Satz von Desorptionsspektren des Systems Na/Ge(100) aus [93]. Für die dort angegebenen Anfangsbedeckungen wurde die Na-Konzentration der  $(2 \times 1)$ -Struktur als eine Monolage definiert. Die  $(4 \times 1)$ -Phase entspricht in dieser Arbeit folglich einer Bedeckung von 0.5. Betrachtet man das Spektrum mit einer Anfangskonzentration von 0.51, so zeigt sich, dass die Desorptionsrate erst ab ca. 570 K messbar wird. Vergleicht man dies mit der Temperaturskala der in Abbildung 7.6 gezeigten Messung, so folgt auch bei Einbeziehung der möglichen Fehler der Temperaturmessung in [93] und in den eigenen Experimenten, dass der Einfluss thermischer Desorption auf die beobachtete strukturelle Transformation vernachlässigbar ist. Eigene XPS-Messungen bestätigen dies. Die Na-Konzentration der inkommensurablen Phase entspricht demnach der Bedeckung der  $(4 \times 1)$ -Struktur.

Bei weiterem Tempern der inkommensurablen Struktur bewegen sich die beiden Reflexe temperatur- bzw. bedeckungsabhängig irreversibel aufeinander zu. XPS-Messungen zufolge ist die damit verknüpfte Veränderung der Morphologie mit der Desorption von Na verbunden. Zur quantitativen Erfassung wurden LEED-Bilder als Funktion der Temperatur gemessen und anschließend eindimensionale Profile entlang der Verbindungslinie zwischen Spot A und B mit zwei Gausskurven angepasst. Das Resultat ist in Abbildung 7.8 gezeigt. Ab ca. 530 K nimmt der Abstand zwischen den Reflexen signifikant ab, bis sie ab 600 K nicht mehr voneinander separiert werden können. Der Endzustand ist eine kommensurable Überstruktur mit dreifacher Periodizität (vgl. Abbildung 7.2 d). Diesem Beugungsbild ist ebenso eine zweifache

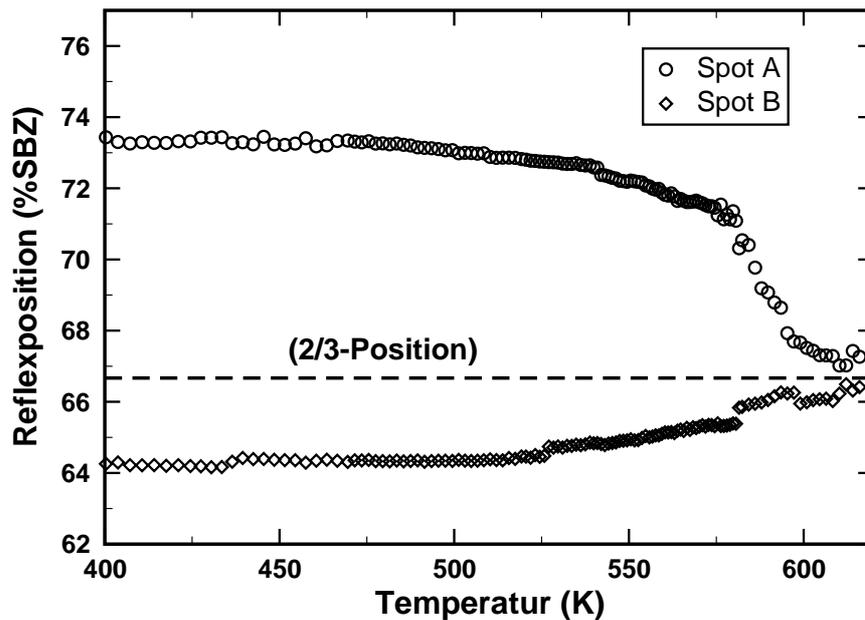


Abbildung 7.8: Temperaturgetriebene Umwandlung von der inkommensurablen Phase zur kommensurablen  $p(3 \times 2)$ -Struktur. Dargestellt sind die Positionen der Reflexe A und B relativ zum (00)-Spot (vgl. Abbildung 7.2 c). Heizrate ca. 0.5 K/s, Elektronenenergie 46 eV.

Periodizität zu entnehmen, so dass, wie sich später noch zeigen wird, eine  $(3 \times 2)$ -Überstruktur vorliegt. Bevor diese im Detail besprochen wird, soll die Ursache für die Aufspaltung der Drittelspots in die Reflexe A und B ergründet werden.

Die erste Idee zur Erklärung der Reflexaufspaltung ging von einer  $(3 \times 2)$ -Struktur mit einem regelmäßigen Gitter schwerer Domänenwände aus. Der Gitterfaktor einer solchen Domänenwandstruktur setzt sich – ähnlich wie der einer regelmäßig gestuften Oberfläche – aus zwei Faktoren zusammen, nämlich aus dem Gitterfaktor einer einzelnen Domäne und dem des Domänenwandgitters [52]. Würde man in diesem Fall die Konzentration von Domänenwänden reduzieren, z.B. durch thermische Desorption, so müssten beide Reflexe in Richtung des Spiegelreflexes wandern. Da dies nicht der Beobachtung entspricht, scheidet das Modell regelmäßiger Domänenwände zur Erklärung aus.

Ein zweiter Ansatz geht vom Entmischen zweier Phasen aus, wie es aus der Thermodynamik binärer Legierungen [72], aber auch aus zweidimensionalen Mischsystemen [16] bekannt ist. Übertragen auf die Struktur der Oberfläche ist das Entmischen in zwei zunächst kommensurable Phasen vorstellbar, die durch das Einbauen von Domänenwänden inkommensurabel werden. In diesem Fall muss die freie Energie des Systems als Funktion der Domänenwandkonzentration bei konstanter Temperatur zwei Wendepunkte aufweisen, so dass entsprechend der Doppeltangentenkonstruktion durch Entmischen die freie Energie gegenüber nur einer homogenen Phase abgesenkt werden kann. Dies ist schematisch in Abbildung 7.9 dargestellt.

Da Reflex A fast auf einer Viertel- und sich Reflex B nahe einer Drittelsposition

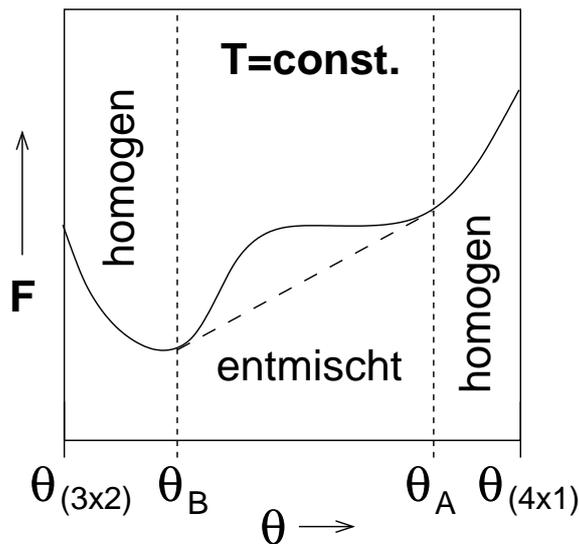


Abbildung 7.9: Schemazeichnung zur Erklärung der Doppeltangentenkonstruktion.  $\Theta_A$  und  $\Theta_B$  bezeichnen die Bedeckungen der Phasen, die zu den Beugungreflexen A und B führen.

befindet, liegt als erste Vermutung die Koexistenz einer  $(4 \times 1)$ - und einer  $(3 \times 2)$ -Struktur nahe. Unregelmäßig angeordnete Domänenwände wären in diesem Fall für die Abweichung von kommensurablen Positionen verantwortlich, denn diese bewirken neben einer Reflexverbreiterung auch das kontinuierliche Verschieben von Beugungsreflexen [16].

Um die Koexistenz von  $(3 \times 2)$ - und  $(4 \times 1)$ -Inseln zu verifizieren, wurden IV-Kurven des  $(\frac{3}{4}0)$ -Reflexes der  $(4 \times 1)$ -Phase sowie die Spektren des  $(\frac{2}{3}0)$ -Reflexes der  $(3 \times 2)$ -Struktur den entsprechenden Kurven der Reflexe A und B der inkommensurablen Struktur gegenübergestellt (s. Abbildung 7.10). Als Ergebnis ist festzuhalten, dass die in Bild a gezeigten Spektren signifikant voneinander abweichen ( $R_P=0.57$ ), die aus Bild b allerdings über einen weiten Energiebereich übereinstimmen ( $R_P=0.09$ ). Folglich sind die Einheitsmaschen der  $(4 \times 1)$ -Struktur und der zur Intensität in Reflex A beitragenden Phase nicht identisch. Die Spot B zu Grunde liegende Geometrie entspricht dagegen der kommensurablen  $(3 \times 2)$ -Phase. Da die Reflexe während des Experiments zu einem Spot zusammenlaufen, liegt es nahe, dass beide Reflexe (A und B) von derselben Rotations-Domäne der Ge-Unterlage stammen.

Um entscheiden zu können, ob überhaupt ein Entmischen stattfindet, wurde das zuvor erläuterte Temper-Experiment wiederholt. Diesmal wurde die Heizrate kurz vor Beginn der strukturellen Umwandlung auf  $0.1 - 0.2$  K/s abgesenkt. Dadurch wurde die durch thermische Desorption bedingte Transformation bei quasi konstanter Temperatur durchlaufen. Im Falle eines Entmischens blieben für  $T=\text{const.}$  beide separierten Phasen strukturell unverändert und damit die Reflexpositionen ortsfest, nur ihre Flächanteile würden als Funktion der Bedeckung variieren. Stattdessen wurde bei der zweiten Messung wie zuvor das kontinuierliche Wandern der Spots A und B festgestellt, so dass auch das Modell der Phasenseparation auszuschließen ist.

Die Ursache für die beobachtete Reflexaufspaltung kann auch das Resultat von Vielfachstreuung sein. Dieses dritte Modell geht von  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Bereichen aus, die durch zufällig angeordnete, schwere Domänenwände in der Richtung der Dreier-

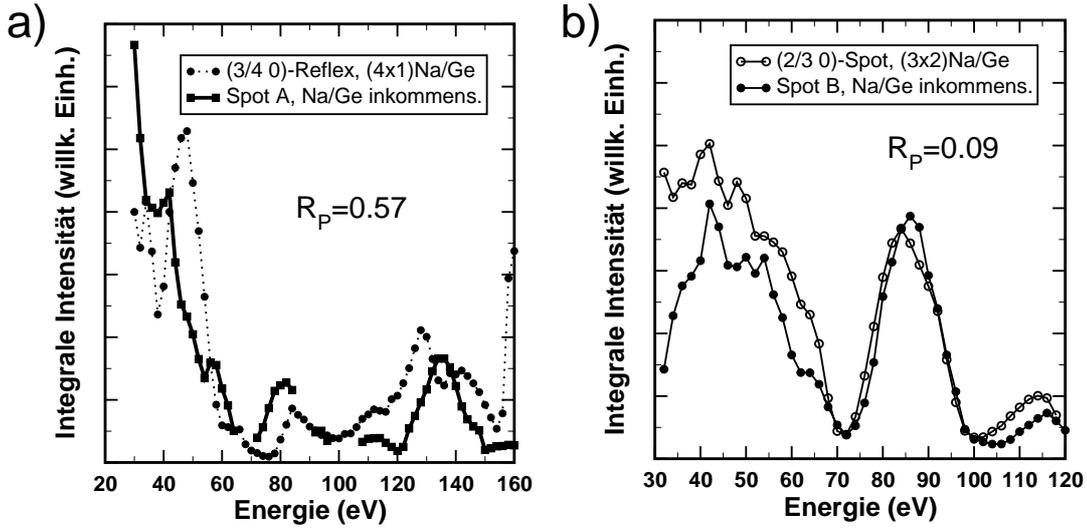


Abbildung 7.10: Vergleich von IV-Spektren der inkommensurablen Phase mit Kurven der  $(4 \times 1)$ - (a) und  $(3 \times 2)$ -Strukturen (b).  $T=300$  K.

periodizität getrennt sind. Dadurch ist die mittlere Länge der Einheitszelle ( $\bar{d}_{\text{Ads}}$ ) entlang dieser Richtung etwas kleiner als drei Gitterkonstanten ( $d_{(3 \times 2)}$ ). Dies äußert sich im Beugungsbild durch ein Abweichen von der Reflexposition der kommensurablen Phase, der im Experiment bestimmte Basisvektor des reziproken Gitters ist gegenüber diesem vergrößert. Elastische Streuung von Elektronen sowohl am Adsorbat- als auch am Substratgitter kann dazu führen, dass Intensität auch an Punkten im  $k$ -Raum beobachtet wird, die weder zum reziproken Gitter des Substrats noch zu dem des Adsorbats gehören, sich allerdings linear aus den Basisvektoren beider Gitter kombinieren lassen. Dies wurde beispielsweise in LEED-Experimenten an einer Xe-Monoschicht auf NaCl(100) beobachtet [127, 129]. Ein schematisches Modell des eindimensionalen reziproken Raums ist in Abbildung 7.11 gegeben. Für die dort definierten Streuvektoren gilt

$$\begin{aligned} k_A &= 2g_{\text{Ads}} & k_B &= g_{\text{Sub}} - g_{\text{Ads}} \\ k_{A'} &= g_{\text{Ads}} & k_{B'} &= g_{\text{Sub}} - 2g_{\text{Ads}} \end{aligned} \quad (7.1)$$

Dabei gilt  $g_{\text{Ads}} = g_{(3 \times 2)} + \epsilon$ , wobei  $\epsilon$  von der Domänenwandkonzentration abhängt und bei Kenntnis der Bedeckung der kommensurablen  $(3 \times 2)$ -Phase die Berechnung der Na-Belegung der inkommensurablen Struktur als Funktion von  $\epsilon$  erlaubt:

$$\Theta = \Theta_{(3 \times 2)} \cdot \frac{d_{(3 \times 2)}}{\bar{d}_{\text{Ads}}} = \Theta_{(3 \times 2)} \cdot \frac{g_{\text{Ads}}}{g_{(3 \times 2)}} = \Theta_{(3 \times 2)} \cdot \frac{g_{(3 \times 2)} + \epsilon}{g_{(3 \times 2)}} \quad (7.2)$$

Den Gleichungen 7.1 zufolge teilt der Reflex der kommensurablen Überstruktur die Strecke zwischen A und B im Verhältnis 2:1. Dies ist vereinbar mit den in Abbildung 7.8 dargestellten Reflexpositionen. Die Abweichungen von dem rechnerischen Verhältnis können zum einen in der endlichen Winkelauflösung des Instruments begründet sein, aber auch in der Tatsache, dass es bei den Messungen nicht möglich

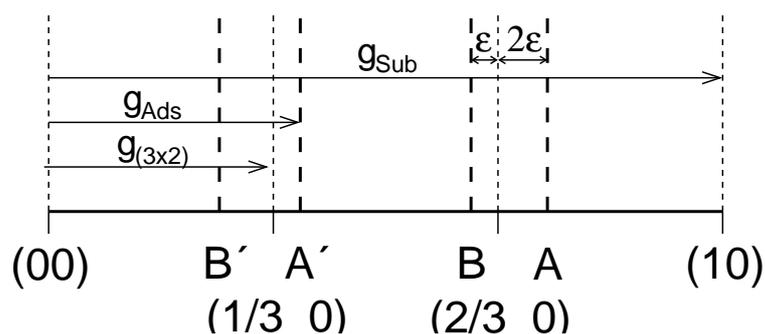


Abbildung 7.11: Schematische Darstellung des 1D-reziproken Raums der inkommensurablen Na/Ge(100)-Phase.

war, die Probe im Zentrum des kugelförmigen Leuchtschirms des Messgerätes zu positionieren und die Beugungsbilder infolge dessen leicht verzerrt sind.

Bei Richtigkeit dieses Modells sind auch Reflexe höherer Ordnung des inkommensurablen Adsorbatgitters zu erwarten, z.B. sollten Überstrukturspots dritter Ordnung zu Satelliten um die Hauptstruktureflexe führen. Diese wurden jedoch im Experiment nicht registriert. Die Beobachtung, dass aufgespaltene Drittelreflexe stets symmetrisch um die Positionen halbzahlgiger Reflexe angeordnet sind, ist allerdings verträglich mit dem erläuterten Modell.

Von den drei vorgestellten Modellen zur Erklärung der temperatur- und bedeckungsabhängigen Reflexaufspaltung ist das letztgenannte, das von der Mehrfachstreuung an den Gittern von Adsorbat und Substrat ausgeht, am plausibelsten.

#### 7.4.2 $(3 \times 2)$ Na/Ge(100)

Da im Rahmen dieser Arbeit Messungen zur NaCl-Epitaxie auf einer  $(3 \times 2)$ Na/Ge-Unterlage erfolgten (s. Abschnitt 8.1), wurde diese Oberfläche neben Elektronenbeugung auch mit der Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Dabei wurden neben der mikroskopischen Struktur der Einheitszelle auch Transformationen der Substratstruktur auf mesoskopischer Skala beobachtet.

In Abbildung 7.12 a ist ein Übersichtsbild der  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche dargestellt. Man erkennt eine zungenartige Struktur, d.h. langgezogene Terrassen mit Stufenkanten entlang der kristallografisch ausgezeichneten  $[011]$ - und  $[01\bar{1}]$ -Richtungen. Die Stufenkanten an den langen Seiten dieser Terrassen zeichnen sich durch eine geringe Rauigkeit aus, während die dazu senkrecht verlaufenden Stufenkanten derselben Domäne stark ausgefranst sind (s. Abbildung 7.12 b). Dies deutet auf eine stark anisotrope Stufenbildungsenergie hin, wie sie auch auf den unbedeckten (100)-Flächen von Si und Ge vorliegen.

Darüber hinaus ist die Konzentration an Stufenkanten nach Präparation der  $(3 \times 2)$ -Phase gegenüber der reinen Fläche erhöht. Auf den sauberen Substraten wurden Terrassenbreiten von bis zu 1000 Å gemessen, was zur Folge hat, dass ein großer Anteil der Stufenkanten nicht frei, sondern durch Defekt-Cluster gepinnt ist. Das Resultat sind gekrümmte Stufenkanten, die keine kristallografisch ausgezeichnete Richtung er-

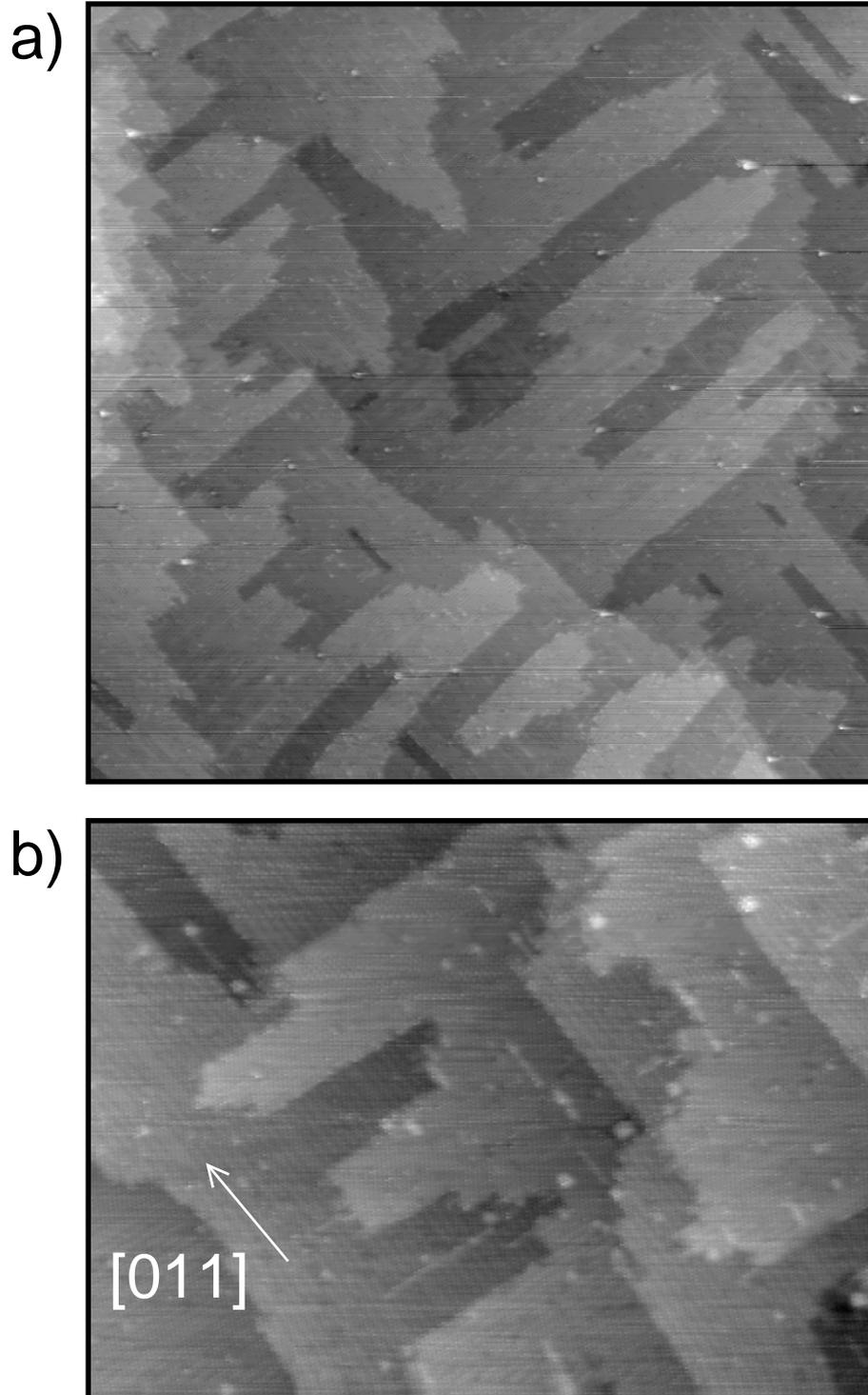


Abbildung 7.12: STM-Aufnahmen der  $(3 \times 2)$ Na/Ge(100)-Phase von derselben Probe mit unterschiedlicher Vergrößerung. Bild b zeigt, dass lange, atomar glatte Stufenkanten entlang der  $[011]$ - und  $[01\bar{1}]$ -Richtungen erzeugt wurden. a)  $V_S = +1.20$  V, Scanbereich  $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ , b)  $V_S = -2.49$  V, Bildmaße  $1000 \times 750 \text{ \AA}^2$ .

kennen lassen (siehe z.B. Abbildung 6.7). Die langen Stufen der Na-belegten Fläche weisen dagegen große Krümmungsradien und nur geringe Kinkdichten auf. Die verringerte Terrassenbreite der Oberfläche kann zweierlei bedeuten: einerseits kann infolge Na-Adsorption eine relativ zum sauberen Substrat abgesenkte Stufenbildungsenergie vorliegen. Auf der anderen Seite kann der Einbau zusätzlicher Substratome in die rekonstruierte Einheitszelle eine ursprünglich atomar glatte Oberfläche in ein Zweiniveausystem umwandeln. Das letztgenannte wurde beim System  $(3 \times 2)\text{Na}/\text{Si}(100)$  gefunden [114]. Die Autoren dieser Arbeit stellten des Weiteren fest, dass die laterale Rauigkeit der Oberfläche durch Aufdampfen von Si vor der Deposition von Na beeinflusst werden kann. Durch systematische Variation der voradsorbierten Si-Menge bestimmten sie die Si-Konzentration, die in die Adsicht eingebaut wird, zu  $\frac{1}{3}$  ML. Derselbe Wert wurde von Sarasin et al. mit Hilfe von STM-Messungen bestimmt [117]. Unter der Annahme einer Na-Bedeckung der  $(3 \times 2)$ -Struktur von  $\frac{1}{3}$  ML nach [41] schlugen sie das in Abbildung 7.15 a gezeigte Modell für die  $(3 \times 2)\text{Na}/\text{Si}(100)$ -Phase vor, das zusätzliche Substratome mit einer Konzentration von  $\frac{1}{3}$  ML berücksichtigt [117].

Abbildung 7.13 stellt ein atomar aufgelöstes STM-Bild der  $(3 \times 2)$ -Struktur auf Ge(100) dar. Neben einer hohen Konzentration an Punktdefekten sind auf einem regelmäßigen  $(3 \times 2)$ -Gitter angeordnete Erhöhungen festzustellen.

Mit dem STM wird eine hohe Auflösung bei der Mikroskopie unbesetzter Zustände erreicht, wohingegen die Abbildung besetzter Zustände kaum eine Feinstruktur innerhalb der Einheitszelle erkennen lässt. Dies wird deutlich beim Vergleich der Abbildungen 7.13 und 7.14. Bei der spannungsabhängigen Abbildung der Ge(100)-Oberfläche ergab sich die beste laterale Auflösung beim Tunneln aus besetzten Zuständen. Bezüglich des Kontrastes verhält sich die Na-modifizierte Oberfläche also der reinen Fläche entgegengesetzt. Zusammen mit den LEED-Beobachtungen legt dies den Schluss nahe, dass die scharfen, hell dargestellten Punkte in Bild 7.13 auf Na-Atome zurückzuführen sind.

Neben der Periodizität des Adsorbatgitters sind in diesem STM-Bild Domänengrenzen in Form von Stapelfehlern zu erkennen, die entlang der Richtung der Zweifachperiodizität auftreten. Verfolgt man die Anordnung der Einheitszellen entlang der mit A bezeichneten Strecke, so zeigt sich, dass die Maschen, die sich zwischen den Strecken B und C befinden, um eine Gitterkonstante parallel zu diesen verschoben sind. Dagegen werden in der dazu senkrechten Richtung, d.h. entlang der Dreifachperiodizität, keine Stapelfehler beobachtet. Wie im Fall der Dimere auf den reinen (100)-Flächen ist die laterale Kopplung zwischen den Einheitszellen also stark anisotrop.

Parallel zu den Ketten punktförmig erscheinender Adsorbatatome zeigt die STM-Aufnahme topografisch tiefer abgebildete Reihen, die vermutlich auf Substratome zurückzuführen sind. In Abbildung 7.13 zeigt sich dies am deutlichsten auf der oberen Terasse (unten links im Bild). Dabei handelt es sich um Reihen entlang der Richtung der Zweifachperiodizität, die möglicherweise den Addimeren von Substratomen im Modell von Sarasin et al. entsprechen. Diese befinden sich nicht symmetrisch zwischen benachbarten Na-Ketten, d.h. die  $(3 \times 2)$ -Einheitszelle weist entlang der Dreierperiode keine Spiegelsymmetrie auf, was ebenfalls mit dem Modell in Einklang steht.

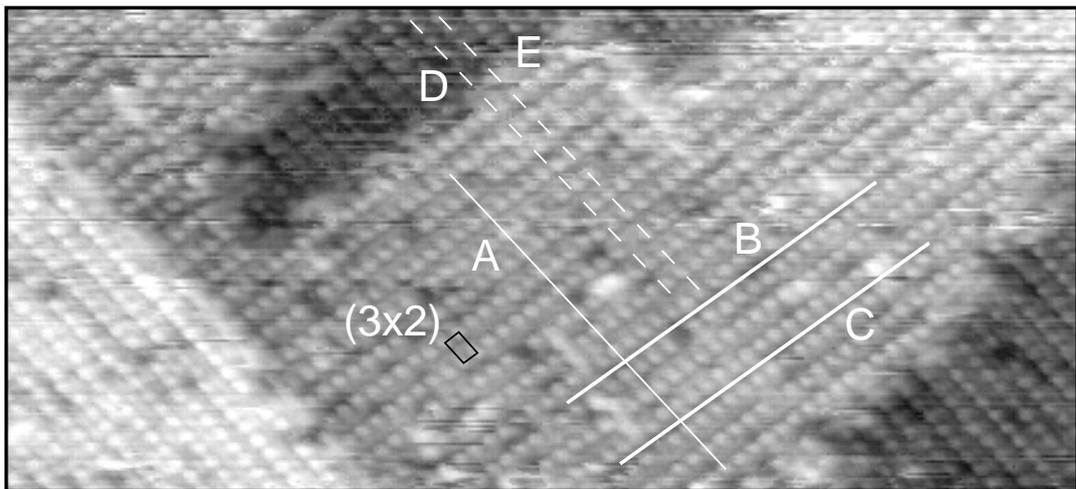


Abbildung 7.13: Atomar aufgelöste STM-Aufnahme der  $(3 \times 2)$ -Überstruktur.  $V_S = +0.98$  V, Scanbereich  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ .

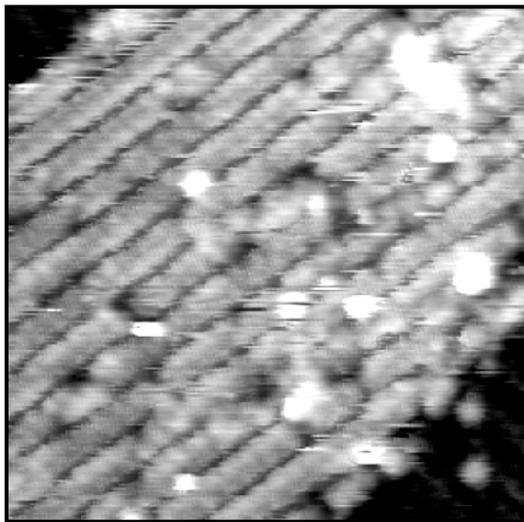


Abbildung 7.14: STM-Bild der  $(3 \times 2)$ -Struktur bei negativer Tunnelspannung.  $V_S = -1.08$  V, Bildmaße  $170 \times 170 \text{ \AA}^2$ .

Betrachtet man nur das Adsorbatgitter des in Abbildung 7.15 a aufgeführten Strukturvorschlags, so weist dies eine  $(3 \times 1)$ -Überstruktur auf. Eine zweifache Periodizität entsteht durch die Dimerisierung der Adatome des Substratmaterials. Befänden sich tatsächlich zwei Na-Atome in der  $(3 \times 2)$ -Zelle, so wäre damit zu rechnen, dass die durch die Dimerisierung induzierte Verspannung an der Oberfläche auch die Positionen der Na-Atome beeinflusst. Ist dieser Einfluss jedoch gering, so müsste die Störung der  $(3 \times 1)$ -Symmetrie klein sein. Die in der STM-Messung beobachteten Na-induzierten topografischen Erhöhungen liegen eindeutig auf einem  $(3 \times 2)$ -Gitter und werden beim Tunneln in unbesetzte Zustände näherungsweise kreissymmetrisch abgebildet. Es gibt also keine Hinweise auf ein zweites Atom in der Einheitsmasche, so dass die Na-Bedeckung dieser Phase vermutlich  $\frac{1}{6}$  ML beträgt.

Mit dieser Information kann das Modell von Saranin et al. modifiziert werden. Zwei Strukturvorschläge, die sich bzgl. der Koordination der Adsorbatatome unterschei-

den, sind Abbildung 7.15 b und c zu entnehmen. Wie man durch Vergleich beider Modelle erkennt, bestimmt der Adsorptionsplatz die relative Lage der  $(3 \times 2)$ - und  $(2 \times 3)$ -Gitter benachbarter Terrassen. Gemäß Vorschlag b sind beide Gitter entlang der Stufenkante alternierend fast in Phase bzw. nahezu gegenphasig angeordnet. Dagegen sind in Modell c horizontale Reihen von Adsorbatatomen stets um eine halbe Gitterkonstante gegeneinander verschoben. Die relative Lage beider Gitter ist der STM-Messung prinzipiell zugänglich. Dies bedingt allerdings die i.a. falsche Annahme, dass die als Na-Atome identifizierten Punkte im STM-Bild die Kernpositionen repräsentieren. Vergleicht man den Verlauf der mit D und E gekennzeichneten Linien in Bild 7.13 mit den beiden neuen Strukturvorschlägen, so ist das in Teilbild b dargestellte Modell des zweifach koordinierten Adsorptionsplatzes zu favorisieren. Wie in Abschnitt 8.1 erläutert wird, hat die relative Lage der Adsorbatgitter auf benachbarten Terrassen Konsequenzen für das NaCl-Wachstum auf dieser Unterlage.

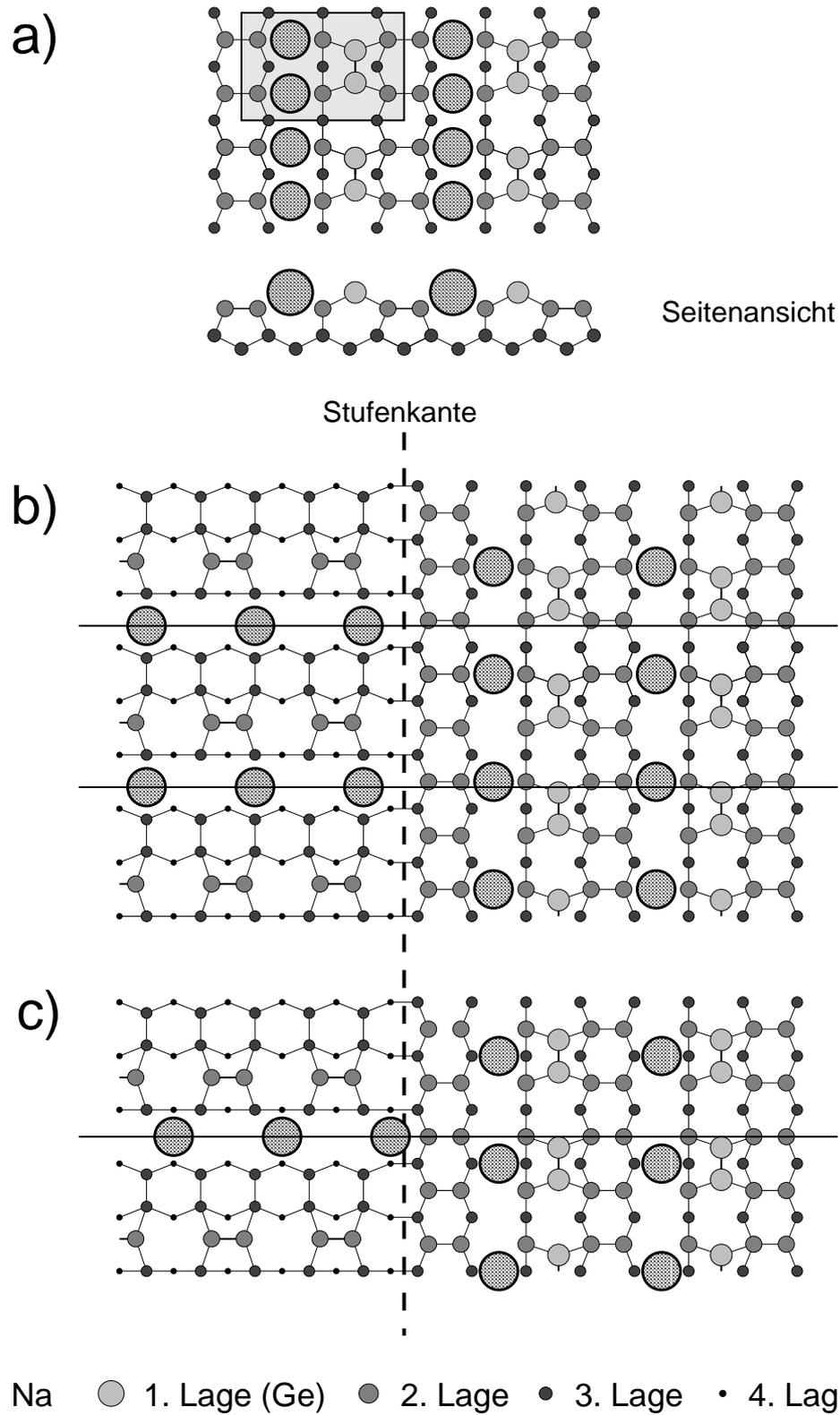


Abbildung 7.15: Modelle der Na-induzierten  $(3 \times 2)$ -Struktur: a) Vorschlag von Saranin et al. mit  $\Theta_{Na} = \frac{1}{3}$  [117], für die Modelle b und c, die sich bzgl. der Koordination des Adsorptionsplatzes unterscheiden, wurde  $\Theta_{Na} = \frac{1}{6}$  angenommen.

### 7.4.3 Na-Kettenstrukturen

Beim Tempern der  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche auf mehr als 550 K wird die Adsorbatstruktur zunächst ungeordnet, bis Na bei ca. 700 K vollständig desorbiert ist. Bricht man den Heizvorgang dagegen zwischen 600 und 700 K ab und kühlt die Probe langsam wieder ein, so bildet die verbliebene geringe Na-Konzentration neue geordnete Strukturen, die mit LEED und STM charakterisiert wurden.

Beugungsbilder dieser Strukturen sind in Abbildung 7.2 e und f zu finden und zeigen folgende Charakteristika: die ursprünglich scharfen Drittelreflexe werden in einer Richtung stark verbreitert. Des Weiteren weisen alle Hauptstrukturreflexe vier Satelliten auf. Diese befinden sich anfangs auf Viertel- und können durch sukzessives Heizen kontinuierlich auf Sechstelpositionen verschoben werden. Bei fortgesetzter Desorption verschieben sich die Reflexschwerpunkte weiter in Richtung der Hauptstrukturreflexe und werden simultan breiter.

Das in Abbildung 7.16 dargestellte, zum Beugungsbild 7.2 f korrespondierende STM-Bild zeigt, dass die Stufenmorphologie gegenüber der zuvor diskutierten  $(3 \times 2)$ -Rekonstruktion modifiziert ist. Dies weist darauf hin, dass auch in die Einheitszelle dieser Phase zusätzliche Ge-Atome eingebaut sind, und zwar in anderer Konzentration als bei der  $(3 \times 2)$ -Struktur. Ebenso erkennt man in diesem Bild eine gegenüber der  $(3 \times 2)$ -Oberfläche veränderte Stufenmorphologie. Wie auf den reinen Flächen ist keine Vorzugsrichtung der Stufenkanten zu erkennen. Dies hat wiederum zwei mögliche Ursachen: ein zu schnelles Abkühlen kann zu einer metastabilen Stufenmorphologie führen. Zum anderen ist es möglich, dass auf Grund einer Modifikation der Energetik durch Adsorbatatome die Stufenbildungsenergie nur schwach von ihrer Orientierung abhängt.

Trotz der geringen Auflösung, mit der Bild 7.16 gemessen wurde, ist eine Streifenstruktur mit zwei Rotationsdomänen zu erkennen, die im Folgenden näher untersucht wird. Die Existenz zweier zueinander senkrechter Domänen ist wie im Fall der reinen Ge(100)-Oberfläche und bei den anderen bisher untersuchten Strukturen mit dem Diamantgitter des Substrats zu begründen.

Abbildung 7.17 zeigt atomar aufgelöste Bilder der 'Streifenstruktur'. In Bild a (besetzte Zustände) erkennt man dunkel abgebildete Reihen, die z.T.  $24 \text{ \AA}$  (sechs Gitterkonstanten), teilweise auch  $16 \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Entlang einer Reihe sind regelmäßig angeordnete Erhöhungen im Abstand von  $12 \text{ \AA}$  zu sehen. Zwischen diesen dunkel abgebildeten Reihen befinden sich heller dargestellte Einfach- und Doppelreihen, die eine Zickzackstruktur mit einer Raumwellenlänge von  $8 \text{ \AA}$  aufweisen. In Bild b (unbesetzte Zustände) zeigen sich ebenfalls Einfach- und Doppelreihen, die allerdings keinerlei innere Feinstruktur erkennen lassen. Dazwischen findet man, wie in Bild a, Reihen punktförmiger Erhöhungen in einem Abstand von  $12 \text{ \AA}$ . Vergleicht man die spannungsabhängigen Kontrastunterschiede mit den entsprechenden Tunnelbildern der reinen Ge(100)-Fläche (vgl. Abbildung 6.6) und berücksichtigt zusätzlich die geringe Adsorbatbedeckung, so erscheint es plausibel, dass es sich bei den Einfach- und Doppelreihen um unbedeckte Ge-Dimerreihen mit  $p(2 \times 2)$ - bzw.  $c(4 \times 2)$ -Symmetrie handelt. Zwischen ihnen befinden sich Ketten aus Na-Atomen in einem Abstand von drei Oberflächengitterkonstanten zueinander, die symmetrisch

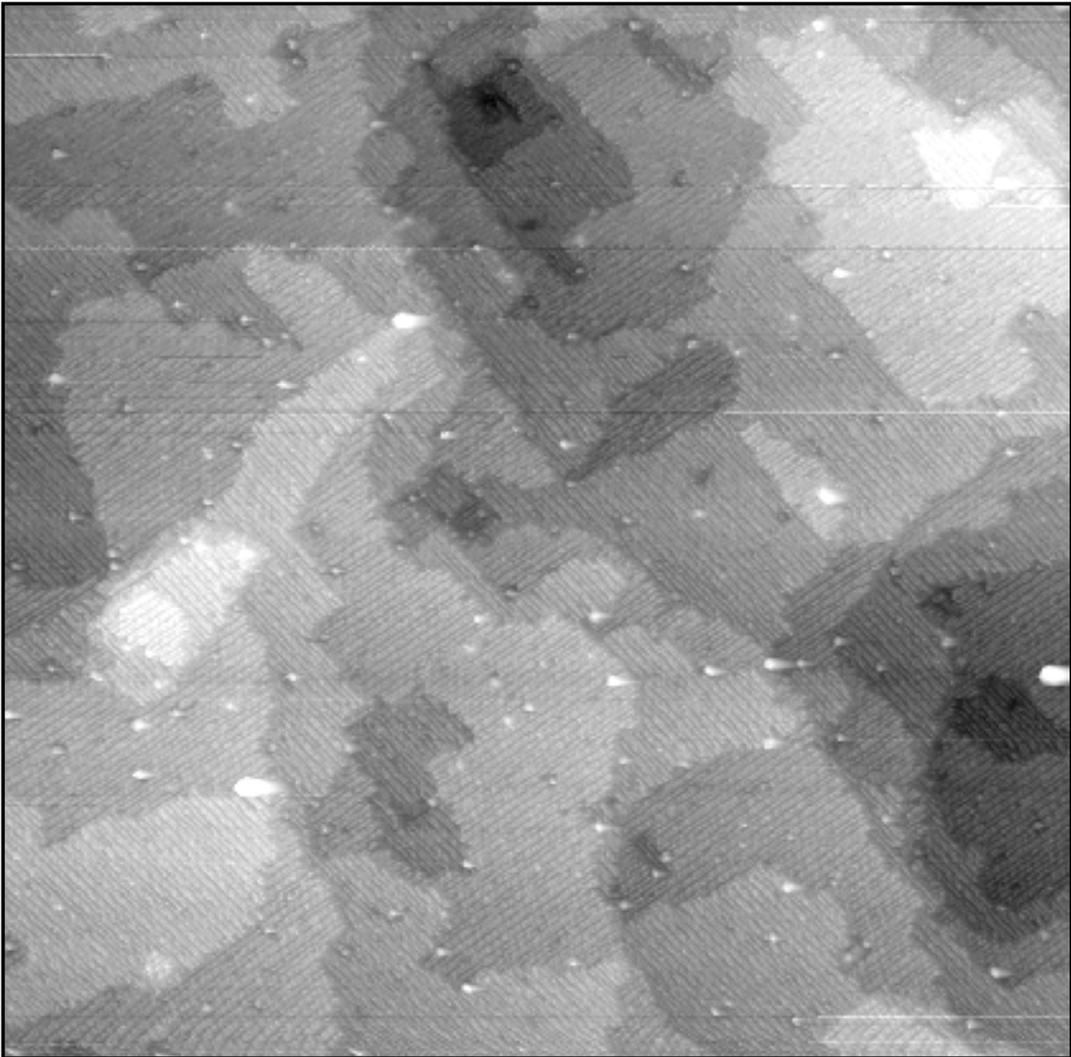


Abbildung 7.16: STM-Übersichtsbild der Na-induzierten Kettenstruktur.  $V_S = +1.20$  V, Scanbereich  $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ .

zwischen den benachbarten Dimerreihen liegen. Die rotationssymmetrische Struktur, die bei der Abbildung von Na-Atomen zumindest im Fall unbesetzter Zustände beobachtet wird, legt es nahe, dass wiederum einzelne Atome zu den Punkten im STM-Bild führen.

Die Adsorbatketten werden bzgl. ihrer vertikalen Position beim Tunneln aus besetzten Zuständen tiefer als die Dimere, im anderen Fall auf gleicher Höhe abgebildet. Demnach ist es wahrscheinlich, dass an den Orten der Na-Ketten die Ge-Reihen des Substrats fehlen. Dies bestärkt die zuvor aufgestellte Vermutung, dass auch bei dieser Kettenstruktur Ge-Atome in die rekonstruierte Einheitszelle eingebaut sind und damit die Konzentration von Substratatomem in der oberen Lage von einer Monolage abweicht.

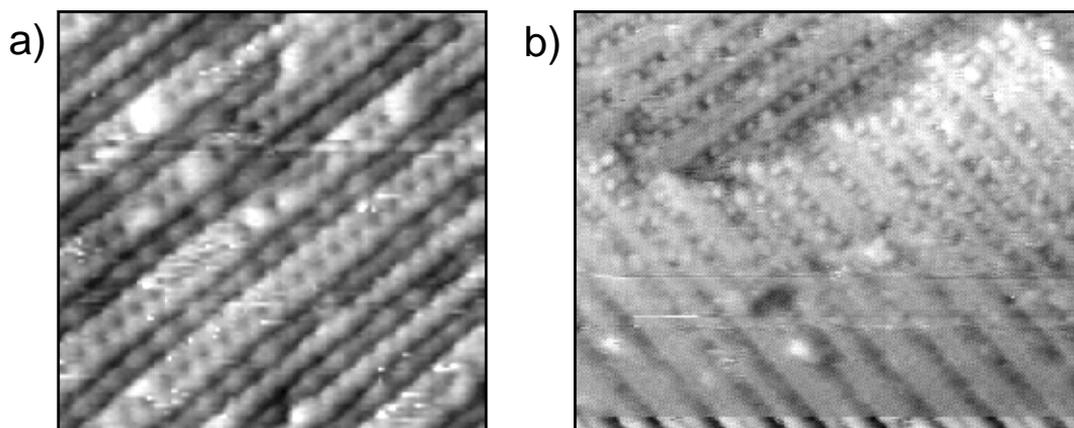


Abbildung 7.17: STM-Bilder der  $(6 \times 3)$ -Kettenstruktur bei verschiedenen Tunnelspannungen: a)  $V_S = -0.44$  V, Scanbereich  $135 \times 135 \text{ \AA}^2$ , b)  $V_S = +1.20$  V, Scanbereich  $280 \times 230 \text{ \AA}^2$ .

Die dreifache Periodizität innerhalb der Adatomketten ist in dem hochaufgelösten STM-Bild, das in Abbildung 7.18 a dargestellt ist, deutlich zu erkennen. Das obere eindimensionale Höhenprofil (I) zeigt eine Na-Kette ohne Stapelfehler über eine Strecke von 17 Atomen. Dagegen ist die Korrelation der Adsorbat-Ketten untereinander schwach, so dass es sich nicht um eine Überstruktur mit scharf definierten Gittervektoren in beiden Richtungen handelt. Trotzdem wird die Kettenstruktur im Folgenden als  $(n \times 3)$ -Struktur bezeichnet mit  $n$  als mittlerem Abstand der Ketten untereinander. Im Gegensatz zu Profil I wird auf den unbedeckten Dimerreihen (III) entsprechend der  $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle des reinen Germaniums eine Periodenlänge von zwei Gitterkonstanten ( $8 \text{ \AA}$ ) gemessen. Profil II verläuft in der Mitte einer Doppelreihe von Dimeren. Auch diese ist mit Na-Atomen im Abstand von drei Gitterkonstanten besetzt. Es ist offensichtlich, dass hier ein anderer Adsorptionsplatz besetzt ist als bei den zuvor erläuterten Adsorbatketten (Profil I). Dieser stellt allerdings eine Minorität dar und ist vermutlich energetisch nicht bevorzugt, so dass die andere Kettenstruktur (I) bei dieser Bedeckung den Zustand geringster Oberflächenenergie repräsentiert.

Das eben aufgestellte Modell bedeutet für die  $(4 \times 3)$ -Struktur eine minimale Bedeckung von  $\frac{1}{12}$  und analog für die  $(6 \times 3)$ -Phase von  $\frac{1}{18}$ , d.h. wie im Fall der  $(3 \times 2)$ -Rekonstruktion befindet sich auch in den Adsorbatketten sehr wahrscheinlich nur ein Na-Atom in der Einheitszelle. Betrachtet man die Abstandsverteilung der Ketten untereinander in Bild 7.18 a, so gilt hier für die integrale Bedeckung  $\frac{1}{18} < \Theta < \frac{1}{12}$ . Abbildung 7.18 b stellt ein STM-Bild der  $(n \times 3)$ -Struktur dar, allerdings bei etwas geringerer Bedeckung als zuvor. Hier gilt  $n \approx 6$  und demzufolge  $\Theta \approx \frac{1}{18}$ . Die geringe Auflösung des Bildes ist auf eine im Vergleich zu vorherigen Messungen schlechtere Tunnelspitze zurückzuführen.

Die Beobachtungen der STM-Messungen erlauben nun Strukturvorschläge, von denen drei in Abbildung 7.19 gegeben sind. Das Buckling von Dimeren wird an dieser

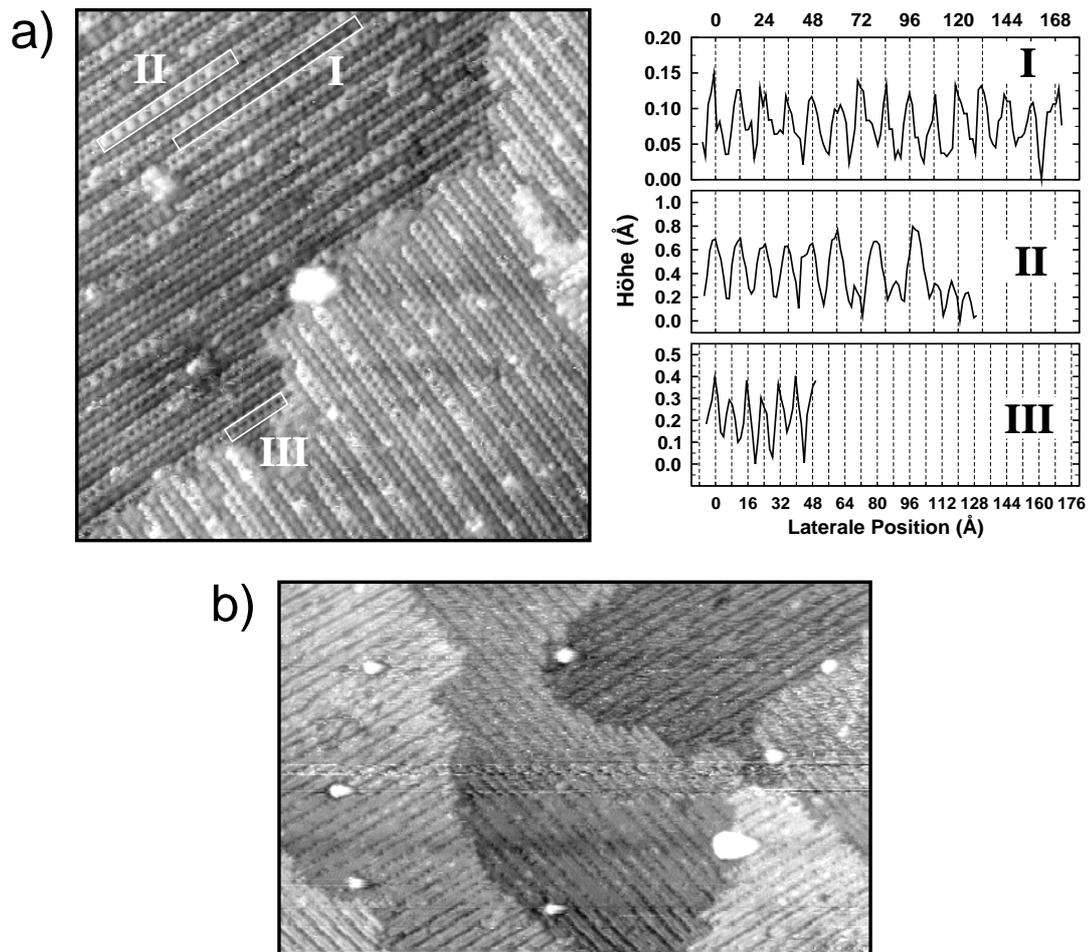


Abbildung 7.18: Vergleich von zwei nacheinander präparierten  $(n \times 3)$ -Kettenstrukturen: a)  $n \approx 5$ ,  $V_S = -1.32$  V, Scanbereich  $440 \times 460 \text{ \AA}^2$ , b)  $n \approx 6$ ,  $V_S = +1.20$  V, Bildausschnitt  $1000 \times 640 \text{ \AA}^2$ .

Stelle vernachlässigt. Alle hier vorgestellten Modelle weisen eine  $(6 \times 3)$ -Einheitszelle auf, unterscheiden sich aber in der Zahl der Ge-Dimere pro Zelle. Nach den zuvor erläuterten Messungen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Dimerreihen des Substrats unterhalb der Na-Ketten zumindest teilweise fehlen. Die lokale Adsorptionsgeometrie ist den STM-Bildern allerdings nicht zu entnehmen, da im Fall besetzter Zustände die Dimerreihen zwar eine große Korrugation zeigen, die Adsorbatatome jedoch mit einer großen Unschärfe abgebildet werden. Das Umgekehrte gilt für das Tunneln in unbesetzte Zustände.

Das linke und das rechte Modell in Abbildung 7.19 besitzen eine Spiegelebene senkrecht zur Na-Kette, die im mittleren Modell nicht auftritt. Da die STM-Bilder keine Hinweise auf eine Asymmetrie bzgl. einer solchen Ebene geben, ist der mittlere Strukturvorschlag nicht wahrscheinlich. Ebenso existiert kein Hinweis auf Dimere in der oberen Schicht zwischen den Adsorbatatomen, was dem rechten Modell entsprechen würde. In Bezug auf die Dichte von Dimeren in der oberen Lage wird

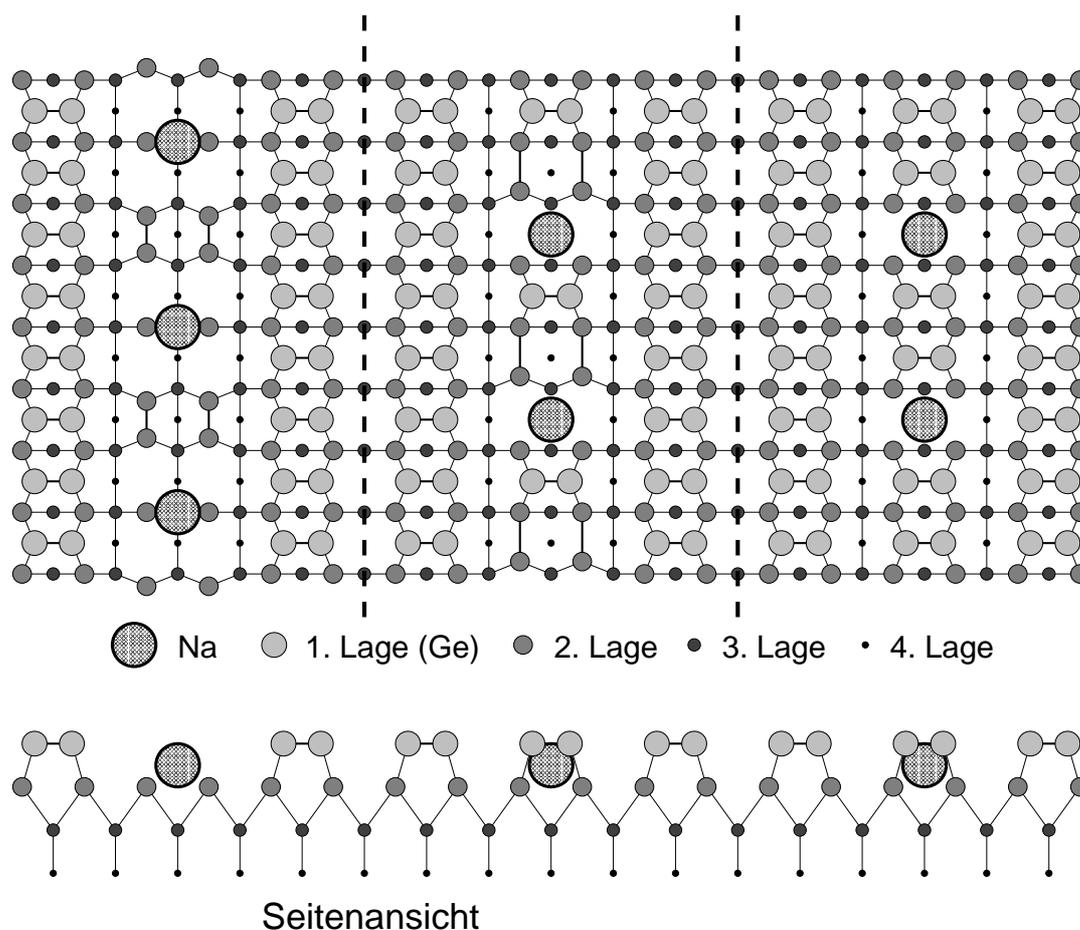


Abbildung 7.19: Strukturvorschläge für die  $(6 \times 3)$ -Kettenstruktur, die sich neben der Symmetrie der Einheitszelle durch die Dimerdichte in der oberen Lage unterscheiden.

daher der links abgebildete Strukturvorschlag favorisiert. Die Konzentration von Substratomen in der oberen Schicht beträgt in diesem Fall  $\frac{2}{3}$  ML.

Die mit Hilfe der Tunnelmikroskopie gewonnenen Erkenntnisse finden sich auch in der Elektronenbeugung wieder (Abbildung 7.2 e und f). Die Spots auf Drittelpositionen sind auf den Dreierabstand der Na-Atome innerhalb einer Reihe zurückzuführen. Die schwache Korrelation der Ketten untereinander ist für die anisotrope Verbreiterung dieser Reflexe verantwortlich. Der Abstand der Satelliten- von den Hauptstrukturreflexen repräsentiert den mittleren Abstand der Adsorbatketten untereinander. Infolge sukzessiver thermischer Desorption von Na bewegen sich die Satelliten kontinuierlich auf die Hauptstrukturreflexe zu, was beweist, dass die  $(n \times 3)$ -Struktur für  $n \neq 4, 6, 8$  inkommensurabel ist und ein Entmischen in große Inseln mit gradzahligem  $n$  nicht auftritt.

## 7.5 Diskussion

### Eichung der Natrium-Bedeckung

Eine genaue Bestimmung des Adsorptionsplatzes ist anhand von STM-Messungen i.a. nicht möglich, sondern erfordert eine dynamische LEED- oder SXRD-Analyse. Als Ausgangspunkt solcher Untersuchungen ist die Kenntnis der absoluten Adsorbatkonzentration, bei Umordnung von Substratatomen auch deren Konzentration in der oberen Lage unerlässlich. Wie zuvor erwähnt, wird die Frage nach der absoluten Bedeckung der auf Si(100) und Ge(100) gefundenen Na-Überstrukturen kontrovers diskutiert. Es ist also die Frage zu klären, wieviele Atome sich in den Einheitsmaschen der beobachteten Phasen befinden.

Die Autoren experimenteller Arbeiten zur Na-Adsorption auf Si(100) [40] und Ge(100) [93] sind sich einig, dass sich die  $(2 \times 1)$ - und  $(4 \times 1)$ -Phasen bzgl. der Bedeckung um den Faktor zwei unterscheiden, was mit den eigenen Messungen übereinstimmt. Während einige theoretische Arbeiten für eine  $(2 \times 1)$ -Struktur mit zwei Atomen pro Zelle die größte Adsorptionsenergie erhalten ( $\Theta = 1$ ) [91, 167], wird in einer LEED-Strukturanalyse  $\Theta = \frac{1}{2}$  gefunden [155], in Übereinstimmung mit früheren Experimenten von Glander und Webb [40, 41]. Diese Autoren konnten die von ihnen verwendete Na-Quelle absolut kalibrieren, indem sie die Sprungtemperatur des Substrats bestimmten, unterhalb derer der dreidimensionale Natrium-Festkörper kondensiert. Der Vergleich mit Dampfdruckkurven ermöglichte eine Quantifizierung der Adsorptionsrate.

Auch für die  $(4 \times 1)$ -Struktur existieren Veröffentlichungen, die von einem [40] bzw. zwei Atomen [80] in der Einheitsmasche ausgehen. Bezüglich der  $(3 \times 2)$ -Phase gibt es nach eigenem Kenntnisstand nur Untersuchungen auf Si(100), die alle von der Bedeckung  $\frac{1}{3}$  ausgehen, basierend auf Messungen von Glander und Webb [41]. Na-induzierte eindimensionale Kettenstrukturen wurden in dieser Arbeit erstmalig beobachtet, so dass kein Vergleich mit Literaturdaten möglich ist.

Die eigenen Experimente weisen darauf hin, dass alle gefundenen Phasen nur ein Atom in der Einheitszelle besitzen. Sie wurden neben STM und LEED auch mit XPS und UPS untersucht. Die Ergebnisse der XPS-Messungen sind Abbildung 7.20 zu entnehmen. Hier ist die Intensität der Na1s-Photoemission gegen die zur Erzeugung der jeweiligen Struktur erreichten maximalen Proben temperatur aufgetragen. Da die Dämpfung des Ge2p-Signals nach Adsorption bis zur  $(2 \times 1)$ -Überstruktur nur 10 % beträgt, wurde die Na1s-Intensität auf diese Ge-Linie normiert.

Wie bereits Abbildung 7.3 zu entnehmen war, unterscheiden sich die Na1s-Intensitäten der  $(2 \times 1)$ - und  $(4 \times 1)$ -Struktur um den Faktor zwei. Nach den Erläuterungen in Abschnitt 7.4.1 ist die Transformation von der  $(4 \times 1)$ - zur inkommensurablen Domänenwandstruktur (DWS) nicht mit thermischer Desorption von Na verknüpft, was sich auch in den Photoemissionsintensitäten manifestiert. Die DWS kann allerdings auch ausgehend von Bedeckungen  $\Theta > \frac{1}{4}$  durch thermisches Desorbieren der überschüssigen Na-Menge präpariert werden.

Für die  $(3 \times 2)$ -Phase gilt  $\Theta_{(3 \times 2)} \approx \frac{2}{3}\Theta_{(4 \times 1)}$ , was im Widerspruch zu einem Teil der Resultate zur Na-Adsorption auf Si(100) von Glander und Webb steht. Sie konnten –

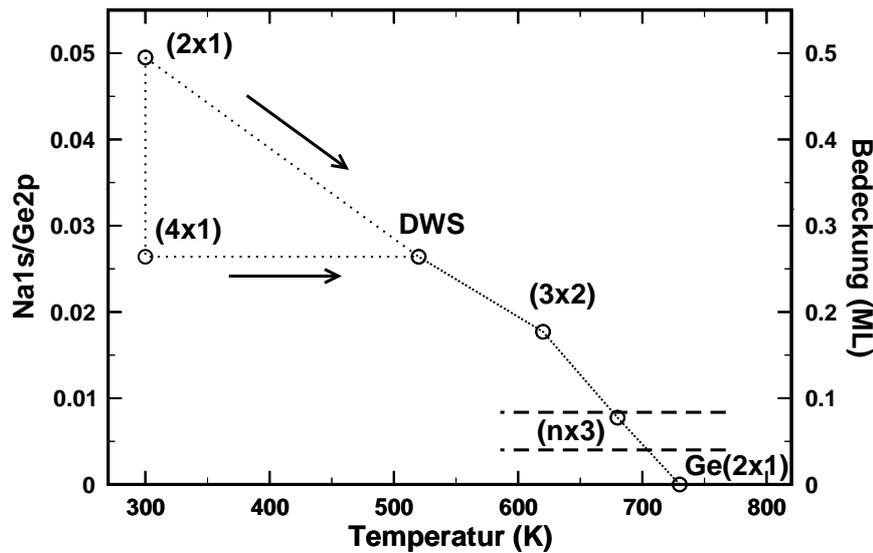


Abbildung 7.20: Strukturdiagramm des Systems Na/Ge(100). Die Abszisse gibt die beim Tempern erreichte Maximaltemperatur an.

wie bei den eigenen Messungen auf Ge(100) – durch Erwärmen der (4 × 1)–Oberfläche eine kommensurable (3 × 2)–Struktur erzeugen [40], d.h.  $\Theta_{(3 \times 2)} \leq \Theta_{(4 \times 1)}$ . In ihren Gleichgewichtsexperimenten ergaben sich dagegen maximal intensive Beugungsreflexe der (3 × 2)–Phase für  $\Theta = \frac{4}{3}\Theta_{(4 \times 1)}$ , während sie bei  $\Theta = \frac{2}{3}\Theta_{(4 \times 1)}$  nur eine sehr geringe Intensität entsprechender Reflexe beobachteten [41]. Gleichgewichts- und Dosierexperimente auf Si(100) gelangten also zu unterschiedlichen Ergebnissen. Auf Ge(100) wird eine (3 × 2)–Überstruktur bei  $\Theta > \Theta_{(3 \times 2)}$  nicht beobachtet. Da die STM–Messungen an der (3 × 2)–rekonstruierten Oberfläche nur auf ein Atom in der Basis deuten, ergibt sich ein konsistentes Bild, wenn auch für die (4 × 1)– und (2 × 1)–Phasen ein Atom pro Einheitszelle angenommen wird.

Von den Na–induzierten (n × 3)–Kettenstrukturen wurde nur der Fall n=6 mit XPS vermessen, für die die Intensität der Na1s–Linie ca. 40 % relativ zur (3 × 2)–Struktur beträgt. Die STM–Messungen lassen es plausibel erscheinen, dass sich auch bei dieser Struktur nur ein Atom in der Elementarzelle befindet. In Abbildung 7.20 sind die danach für n=4 und n=8 erwarteten Bedeckungen in Form von gestrichelten, horizontalen Linien markiert. Dass die für n=6 gemessene Intensität nicht exakt zwischen diesen beiden Werten liegt, kann durch Temperaturgradienten während der Präparation und eine demzufolge inhomogene Bedeckung bedingt sein.

Zur Kontrolle der relativen Bedeckungen wurde die Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der Na–Konzentration mit UPS bestimmt. Die dazu gemessenen UPSpektren zeigt Abbildung 7.21. Die Bindungsenergie wird bezogen auf das Valenzbandmaximum angegeben. Während sich die Struktur der Spektren im Bereich der Valenzbandkante nur geringfügig mit der Na–Bedeckung ändert (siehe rechte Grafik), hängt die Position der niederenergetischen Flanke der Kurven (linke Seite in Abbildung 7.21), anhand derer die Austrittsarbeit nach Gleichung 2.31 bestimmt werden kann, erwartungsgemäß von der Adsorbatkonzentration ab. Um instrumen-

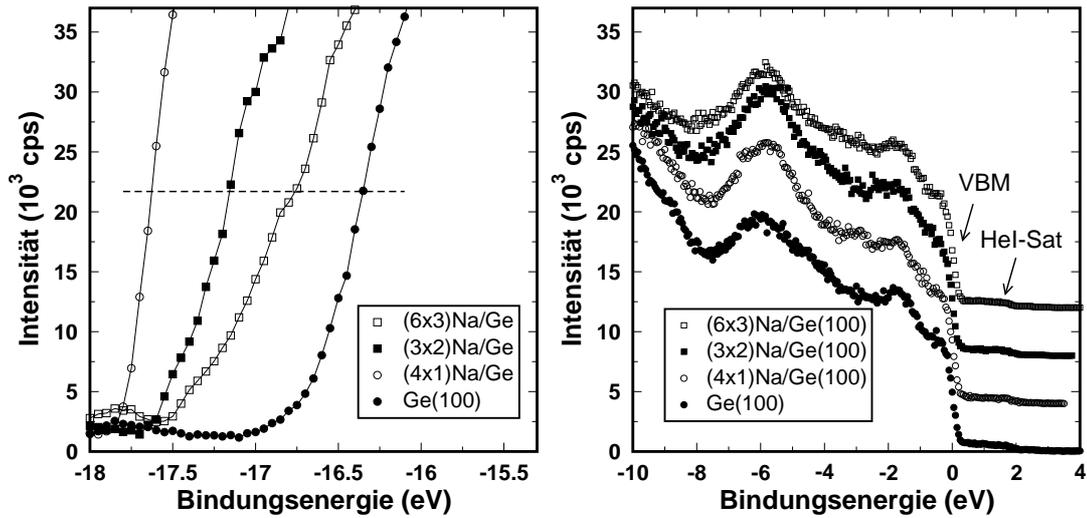


Abbildung 7.21: UPS-HeI-Messungen am System Na/Ge(100) an der niederenergetischen Flanke der Spektren (links) und im Bereich der Valenzbandkante (rechts). Die Bindungsenergie ist relativ zum Valenzbandmaximum angegeben.

telle Einflüsse bei der Auswertung zu eliminieren, wurde eine horizontale Gerade ungefähr durch die Wendepunkte der ansteigenden Flanken aller Kurven gelegt und der Schnittpunkt als Einsatzkante der Spektren angenommen.

Die bedeckungsabhängigen Werte der Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\phi$  sind in Tabelle 7.1 im Vergleich mit Messungen von Naydenov et al. [93] aufgeführt. Die Bedeckung wird an dieser Stelle relativ zu  $\Theta_{(2 \times 1)}$  angegeben. Die Zahlenwerte zeigen eine qualitative Übereinstimmung. Die relativen Abweichungen von bis zu 30 % können durch Fehler der eigenen Messungen begründet sein, da vor der Aufnahme von Spektren z.B. die Position der Probe nicht exakt justiert wurde. Die ansteigenden Flanken der UPS-Spektren in Abbildung 7.21 sind nicht alle nur durch die begrenzte Auflösung des Instruments bestimmt, denn sie verlaufen mit unterschiedlichen Steigungen. Daher ist es schwierig, ein sinnvolles Intensitätsniveau zu finden, auf dem die Austrittsarbeit abzulesen ist. Trotzdem zeigt sich, dass innerhalb dieser Ungenauigkeit dieselben Bedeckungen vorliegen wie in [93].

Nach Vergleich von LEED-, STM, XPS- und UPS-Messungen ergibt sich die in Tabelle 7.2 vorgenommene Zuordnung von Struktur und Na-Bedeckung. Diese wird

Überstruktur	$\Theta/\Theta_{(2 \times 1)}$	$\Delta\phi/eV$ (diese Arbeit)	$\Delta\phi/eV$ (Naydenov et al.)
$(4 \times 1)$	1/2	-1.28	-1.62
$(3 \times 2)$	1/3	-0.81	-1.11
$(6 \times 3)$	1/9	-0.42	-0.47

Tabelle 7.1: Vergleich von eigenen Messungen der Na-induzierten Austrittsarbeitsänderung mit Werten aus [93].

Überstruktur	$\Theta_{\text{Na}}$ (ML)
$(2 \times 1)$	1/2
$(4 \times 1)$	1/4
DWS	1/4
$(3 \times 2)$	1/6
$(4 \times 3)$	1/12
$(6 \times 3)$	1/18
$(8 \times 3)$	1/24

Tabelle 7.2: Zuordnung von Na-induzierter Überstruktur der Oberfläche und absoluter Konzentration von Adsorbatatomen.

noch erhärtet durch eine unabhängige Kalibrierung der Photoemissionsintensitäten, nämlich durch Vergleich der auf Na/Ge(100) gemessenen Werte mit Intensitäten, die bei der NaCl-Heteroepitaxie aufgenommen wurden. Zur Verdeutlichung der Vorgehensweise wird kurz die Kalibrierung der NaCl-Quelle erläutert.

In mehreren Schritten wurde NaCl bei einer konstanten Substrattemperatur von 180 K auf Ge(100) gedampft. In Abbildung 7.22 sind die dabei registrierten integralen Intensitäten der Na1s- und Ge2p-Emissionslinien gegen die Eigenfrequenzänderung der am NaCl-Verdampfer montierten Quarzwaage aufgetragen. Da näherungsweise lagenweises Wachstum stattfindet und die erste Schicht in Form einer Doppellage auftritt, ist das erste Abknicken der Na1s-Intensität, das bei ca. 180 Hz zu finden ist, einer geschlossenen Doppellage zuzuordnen. Dieser Wert ist auf Grund der geringen Dichte an Messpunkten stark fehlerbehaftet.

Zur Kontrolle dieser Eichung kann auch die Dämpfung des Substratsignals herangezogen werden. Nach Abbildung 2.3 liegt die mittlere freie Weglänge für Ge2p-Photoelektronen ( $E_{\text{kin}} = 268$  eV) bei ca. 3 ML. Bei einer NaCl-Schicht dieser Dicke muss das Substratsignal auf den Anteil  $1/e$  vom ursprünglichen Wert abgefallen sein, was bei ca. 220 Hz erreicht ist. Demnach wäre eine Doppellage bei einer Frequenzänderung von etwa 150 Hz abgeschlossen. Berücksichtigt man, dass die freie Weglänge von Elektronen in nichtleitenden Materialien signifikant von der in Metallen (vgl. Abbildung 2.3) nach oben abweichen kann [7, 11, 52], so wird klar, dass eine Kalibrierung der Quelle mit Hilfe der Dämpfung des Substratsignals die tatsächliche Bedeckung unterschätzt. Es ist also davon auszugehen, dass eine Doppellage bereits bei einer Frequenzänderung von weniger als 150 Hz vorliegt.

Nach einer früheren Eichung des Verdampfers von Tegenkamp [136] entspricht eine Doppellage einer Frequenzänderung von 125 Hz. An dieser Stelle liegt ein Verhältnis von Na1s- zur ursprünglichen, ungedämpften Ge2p-Intensität der reinen Ge-Oberfläche von etwa 0.18 vor. Für das einer einzelnen Monoschicht entsprechende Verhältnis ergibt sich unter Berücksichtigung einer mittleren freien Weglänge von 5 ML ein Wert von 0.10. Dies entspricht sehr genau dem doppelten Wert des Intensitätsverhältnisses für  $(2 \times 1)$ Na/Ge(100) (vgl. Abbildung 7.20). Da die Na-Konzentration einer Monoschicht NaCl exakt einer physikalischen Monolage ent-

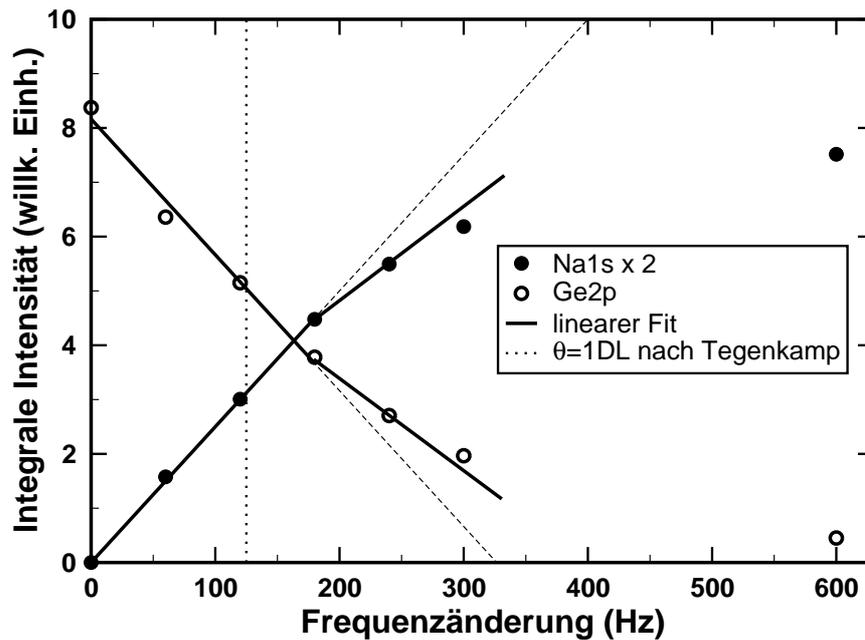


Abbildung 7.22: Integrale Intensitäten der Na1s- und Ge2p-Photoemissionslinien als Funktion der auf Ge(100) aufgedampften NaCl-Menge.  $T=180$  K.

spricht, bedeutet dies  $\Theta_{(2 \times 1)} = \frac{1}{2}$ . Ordnet man einer NaCl-Doppelschicht eine größere Frequenzänderung an der Quarzwaage zu, so verschiebt sich der berechnete Wert von  $\Theta_{(2 \times 1)}$  nach unten und ist damit physikalisch nicht sinnvoll.

Die Kalibrierung der Na-Konzentration durch Vergleich mit der NaCl-Epitaxie durchzuführen, ist prinzipiell sinnvoll, da die Wirkungsquerschnitte der Photoionisation kernnaher Zustände in erster Näherung nicht von der elektronischen Umgebung eines Atoms abhängen [152]. Damit besteht die einzige Fehlerquelle darin, dass die Winkelverteilung von Photoelektronen auf Grund von Beugungseffekten von der morphologischen Beschaffenheit der Oberfläche abhängt [12]. Da allerdings stets in Normalemission gemessen wurde und der Akzeptanzwinkel des Spektrometers ca.  $5^\circ$  beträgt und damit groß gegen die typische Breite eines Beugungsreflexes ist, sollte die Abhängigkeit von der Morphologie der Oberfläche schwach sein.

### Die Domänenwandstruktur (DWS)

Da zur Domänenwandstruktur nur LEED-, aber keine STM-Messungen vorliegen, kann man trotz bekannter Na-Bedeckung über die lokale Geometrie nur Spekulationen anstellen. Ausgehend davon, dass die Aufspaltung der Drittelreflexe dieser Phase durch die Mehrfachstreuung am Substrat- und am Adsorbatgitter bedingt ist, gilt nach Gleichung 7.2

$$\Theta = \Theta_{(3 \times 2)} \cdot \frac{g_{(3 \times 2)} + \epsilon}{g_{(3 \times 2)}}$$

Abbildung 7.8 ist für  $\epsilon$ , also die Abweichung von Spot B von der kommensurablen

Position, ein Maximalwert von etwa 3 %SBZ zu entnehmen. Damit ergibt sich eine Maximalbedeckung von  $\Theta_{\text{DWS}} \approx 1.1 \cdot \Theta_{(3 \times 2)} \approx 0.18$ . Dieser Wert weicht signifikant von der zuvor experimentell ermittelten Bedeckung  $\Theta_{\text{DWS}} = \frac{1}{4}$  ab und stellt damit die Richtigkeit des Modells in Frage.

Bei der bisherigen Diskussion der Domänenwandphase ist die Umordnung von Substratatomten völlig außer Acht gelassen worden. Ohne Informationen zur lokalen Geometrie z.B. anhand von STM-Messungen wären Aussagen über diesen Einfluss allerdings rein spekulativ, so dass das Ableiten eines Strukturmodells mittels vorhandener Daten nicht möglich ist. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass nur vor dem Hintergrund eines thermisch bedingten Transports von Substratatomten zu verstehen ist, warum die bei Raumtemperatur beobachtete  $(4 \times 1)$ -Phase, deren große Einheitszelle von einer langreichweitigen lateralen Wechselwirkung zeugt, metastabil ist, und stattdessen die inkommensurable Phase den Zustand minimaler Gesamtenergie repräsentiert.

### Die $(3 \times 2)$ -Phase

Bei den LEED-Messungen zur  $(3 \times 2)\text{Na/Ge}(100)$ -Struktur fiel auf, dass unabhängig von der Elektronenenergie die Intensität der Reflexe innerhalb der Quadranten, die die Hauptstrukturreflexe bilden, um mehr als eine Größenordnung geringer ist als die Intensität der Überstrukturreflexe auf den Verbindungslinien zwischen benachbarten Spots integraler Ordnung. Ähnliche Beobachtungen ergaben sich bei LEED-Messungen an Erdalkalimetall-induzierten  $(3 \times 2)$ -Strukturen auf Si(111) [115, 119]. Auch bei diesen Systemen wurden sehr schwache Reflexe gefunden, die gemäß der Geometrie der Einheitszelle vorhanden sein müssten. Mittels Simulationen von Beugungsbildern konnte gezeigt werden, dass eine hohe Konzentration von Domänenwänden in Form von Stapelfehlern für die fast völlige Auslöschung dieser Spots verantwortlich ist [119]. Dieselbe Ursache ist vermutlich auch für die Auslöschung von Reflexen bei der  $\text{Na}(3 \times 2)$ -Phase auf Ge(100) anzunehmen, denn STM-Untersuchungen zeigten auch hier eine hohe Konzentration von Stapelfehlern des Typs, der in Abbildung 7.13 gezeigt ist.

### Transport von Substratatomten

Die Bildung von Metall-induzierten Überstrukturen, die den Einbau zusätzlicher Substratatomte in die obere Lage erfordern, wurde bereits bei der Adsorption mehrerer Metalle (Na, Ag, Ca, Mg) auf Si(111) beobachtet [116, 118]. Die äußere Schicht der Truncated-Bulk-Struktur auf Si(111) enthält zwei Monolagen Si, eine sogenannte Bilage, während die obere Schicht der  $(7 \times 7)$  rekonstruierten Oberfläche eine Konzentration von  $\frac{102}{49}$  ML  $\approx 2.08$  ML aufweist. Die Metall-induzierten Rekonstruktionen zeigen dagegen eine Oberflächenkonzentration von Si-Atomen von  $\frac{4}{3}$  ML. Die Ausbildung dieser Strukturen erfordert, dass entweder Atome von Stufenkanten oder Terrassenplätzen entfernt werden und zu Inseln der stabilen Adsorbatstruktur zusammenlaufen bzw. sich an Stufenkanten bereits vorhandener Adsorbat-modifizierter Terrassen anla-

gern. Eine anfangs ideale, stufenfreie Oberfläche wird demzufolge zu einem Zweiniveausystem. Vermeidet man den Einfluss von Stufenkanten als Materialreservoir durch Verwendung gut orientierter Kristalle, so kann aus den Flächenanteilen von Inseln und Terrassen die Konzentration von Substratatomten in der oberen Schicht bestimmt werden [116].

Ein ähnliches Verhalten wurde beim System Na/Si(100) nachgewiesen. Bereits Glander und Webb forderten auf Grund von Beobachtungen in LEED-Experimenten, dass sich die Konzentration von Si-Atomen in der ersten Lage der  $(3 \times 2)$ -Struktur von eins unterscheidet [40]. Sie schlugen ein intuitives Modell der Einheitszelle vor mit einer Si-Konzentration von  $\frac{5}{3}$  in der oberen Schicht. Dieser Wert wurde in einer späteren Arbeit von Saranin et al. anhand einer Analyse der Flächenanteile von Inseln und Terrassen auf  $\frac{4}{3}$  korrigiert [117].

Diese Art der Auswertung war anhand der eigenen STM-Daten für das System Na/Ge(100) nicht möglich. Zwar wurde ein Anwachsen der lateralen Rauigkeit und eine Veränderung der Stufenmorphologie beobachtet, jedoch zeigten sich keine von großflächigen Terrassen separierbaren Inseln. Unter den angewendeten Präparationsbedingungen war die Ausbildung der  $(3 \times 2)$ -Struktur eher mit dem Transport von Atomen an Stufenkanten als mit dem von Terrassenatomen verbunden.

Eine starke Abhängigkeit der Morphologie von den Präparationsbedingungen wurde auch am System Ca/Si(111) festgestellt [115]. Aufdampfen auf eine heiße Oberfläche bewirkt eine Stufenbündelung (Step Bunching). Die Stufenkanten dienen hier also als Materialquelle bzw. -senke. Dagegen kommt es infolge von Ca-Abscheidung bei Raumtemperatur und anschließendem Tempern zur Bildung von Inseln. An diesem Mechanismus sind hauptsächlich Terrassenatome des Substrats beteiligt.

## 7.6 Einfluss von Natrium auf gestufte Ge-Oberflächen

In Abschnitt 6.2.3 wurde festgestellt, dass ein hoher Anteil an Doppelstufen eines Ge-Substrats das Wachstum einer gestuften NaCl-Schicht begünstigt. Die Herstellung vicinaler Ge(100)-Substrate mit ausschließlich Doppelstufen ist daher im Hinblick auf die NaCl-Heteroepitaxie von Bedeutung.

Verschiedene Mechanismen können zur Erzeugung von Doppelstufen oder i.a. von Stufenbündeln führen. Neben Elektromigration infolge von Direktstromheizung mit Gleichstrom [133] wird in der Literatur vielfach von Adsorbat-induzierter Stufenbündelung auf Halbleiteroberflächen berichtet (siehe z.B. [55]). Zur Erzeugung von Doppelstufen auf vicinalen Ge(100)-Kristallen machte sich Tegenkamp die stark anisotrope Diffusion beim Aufdampfen von Si zunutze [136]. Diese führt dazu, dass bei geeigneten Präparationsbedingungen  $(1 \times 2)$ -Terrassen bevölkert werden, während auf  $(2 \times 1)$ -Terrassen adsorbierte Adatome auf eine benachbarte Terrassen diffundieren können, wo weitere Diffusion praktisch nur entlang der Stufenkante ablaufen kann.

### 7.6.1 Na-induzierte Bildung von Doppelstufen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bildung von Doppelstufen auf vicinalen Ge(100)-Oberflächen als Folge der Adsorption von Na beobachtet. Dieser Effekt erschien erstmals bei Experimenten zur Desorption von NaCl unter dem Einfluss von Elektronenbeschuss. Wie zuvor an nicht fehlgeneigten Kristallen, zeigte sich auch hier, dass Natrium, das durch Elektronenstoß-induzierte Dissoziation von NaCl freigesetzt wurde, für morphologische Veränderungen verantwortlich ist, denn die bei diesem Experiment beobachteten Strukturen konnten durch Adsorption von reinem Na und Tempern reproduziert werden.

Die Kinetik der NaCl-Desorption während des Heizens mit Elektronenstoß wurde mit LEED verfolgt. Eine Serie von Bildern zeigt Abbildung 7.23. Ausgehend von einem ca. 10 ML dicken NaCl-Film wurde die Probe, Ge(100) – [011]  $5.4^\circ$ , vor jeder Messung schrittweise bis zu den angegebenen Temperaturen geheizt und wieder eingekühlt. Schon nach Heizen bis 550 K sind halbzahlige, Substrat-bedingte Reflexe sichtbar, d.h. der überwiegende Teil der Schicht ist bereits desorbiert. Die Hauptstrukturreflexe sind auf Grund regelmäßig angeordneter Substratstufen aufgespalten. Heizen bis 590 bzw. 610 K führt zu Streifen im Beugungsbild. Die Oberfläche ist folglich senkrecht zu den Stufenkanten ungeordnet. Dies ist ein erster Hinweis auf Veränderungen der Stufenmorphologie. Ein geordneter Zustand ist nach Annealing bis 630 K erreicht. Wie sich im Folgenden zeigen wird, liegt eine Oberfläche mit Doppelstufen und  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Terrassen vor, wobei die Dreifachperiodizität senkrecht zu den Stufenkanten verläuft. Nach einem weiteren Tempersschritt auf 670 K zeigt sich geringe Intensität auf Drittelpositionen parallel zu den Stufenkanten. Dies bedeutet, dass die zuvor erzeugte Single-Domain-Oberfläche wieder zerfällt, da die  $(3 \times 2)$ -Rekonstruktion nun auf zwei Rotationsdomänen beobachtet wird.

Weiteres Heizen führt zu einem Anwachsen der Intensität, die der Minoritätsdomäne zuzuordnen ist, und schließlich zur vollständigen Desorption von Na. Danach entsprechen die Beugungsbilder wieder denen der reinen, vicinalen Oberfläche.

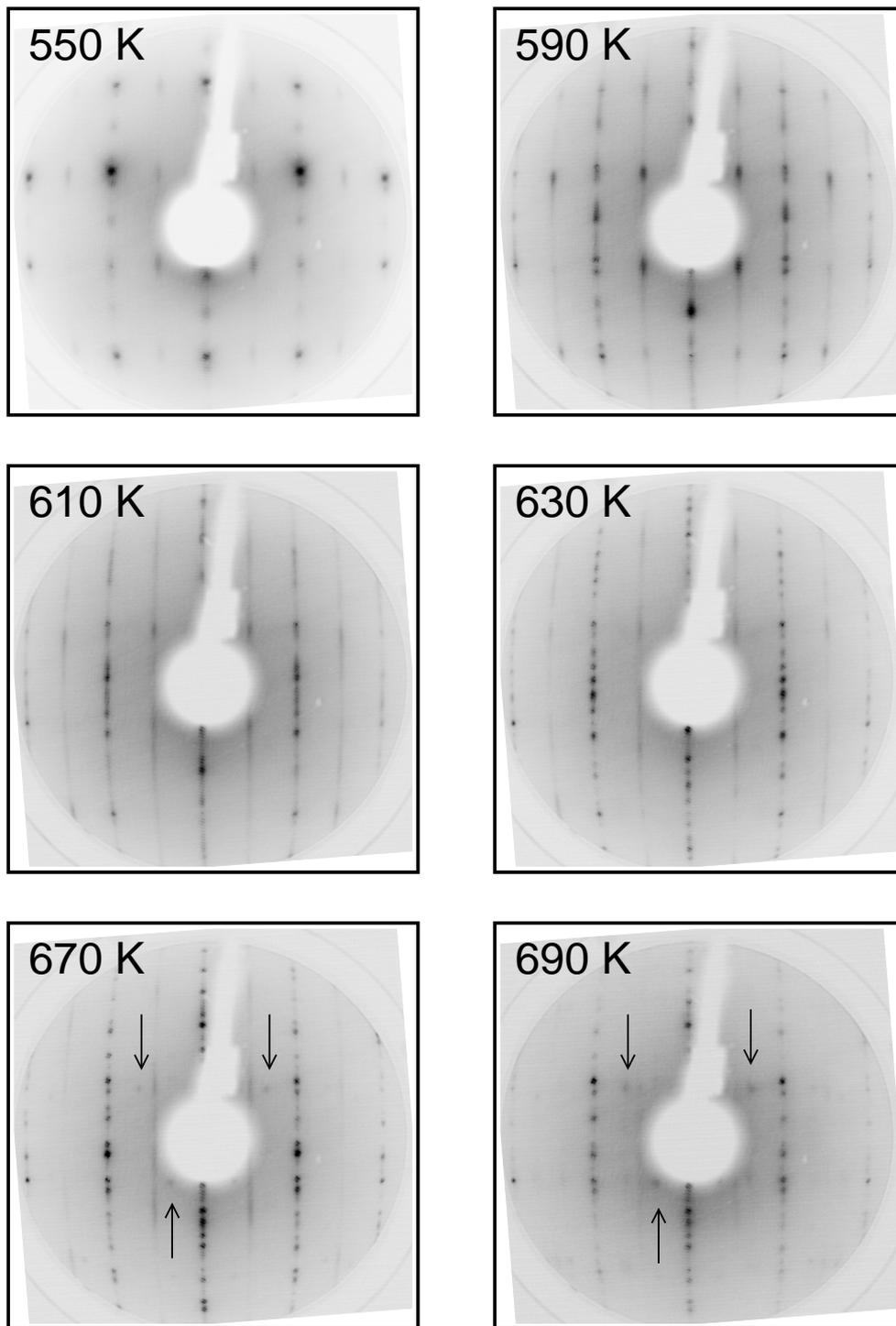


Abbildung 7.23: LEED-Messungen zur Desorption einer 10 ML dicken NaCl-Schicht auf  $\text{Ge}(100) - [011]$   $5.4^\circ$ . Vor jeder Messung wurde der Kristall auf die im Bild angegebene Temperatur bei gleichzeitigem Elektronenbeschuss geheizt. Elektronenenergie 84 eV.

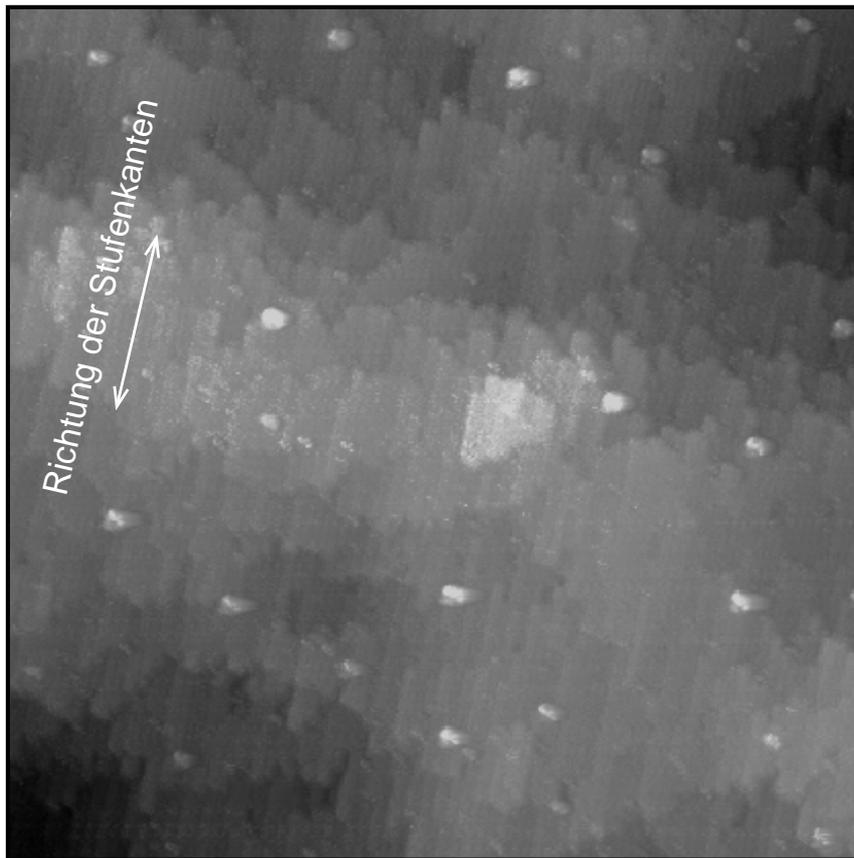


Abbildung 7.24: Übersichts-STM-Bild der Na-modifizierten Ge(100) – [011] 5.4°-Oberfläche.  $V_S = -1.20$  V, Scanbereich  $3000 \times 3000$  Å<sup>2</sup>.

In einem weiteren Experiment wurde die zuvor durch Heizen bis 630 K erzeugte, gut geordnete Oberfläche durch Adsorption von Na bei Raumtemperatur und Tempern auf über 600 K präpariert und mit dem STM vermessen. Das Resultat dieser Behandlung ist eine homogene Oberfläche, deren Morphologie gegenüber der reinen Fläche stark modifiziert ist. Ein STM-Übersichtsbild ist in Abbildung 7.24 gegeben. Parallel zu den Stufenkanten weist die Oberfläche eine langwellige Rauigkeit auf, die dazu führt, dass im gemessenen Ausschnitt der Oberfläche etwa zehn Terrassenniveaus separiert werden können. In der dazu senkrechten Richtung ist die Höhenvariation wesentlich geringer. Die bei der Präparation der Oberfläche erreichte Temperatur belegt, dass die Na-Bedeckung ungefähr der  $(3 \times 2)$ -Phase auf Ge(100) entspricht. Es ist daher anzunehmen, dass auch im vorliegenden Fall ein Materialtransport von Substratatomten stattgefunden hat. Geräte zur chemischen Analyse (XPS, AES) standen bei dieser Messung nicht zur Verfügung, so dass die Na-Konzentration nicht genau angegeben werden kann.

Zwei hochauflösende STM-Bilder stellt Abbildung 7.25 dar. Hier zeigt sich eine Reihenstruktur bestehend aus Terrassen mit einer sehr scharfen Breitenverteilung. Der mittlere Abstand dieser Terrassen beträgt 30 Å und entspricht angesichts des Fehlnigungswinkels von 5.4° dem einer Single-Domain-Oberfläche. Der vergrößerte Aus-

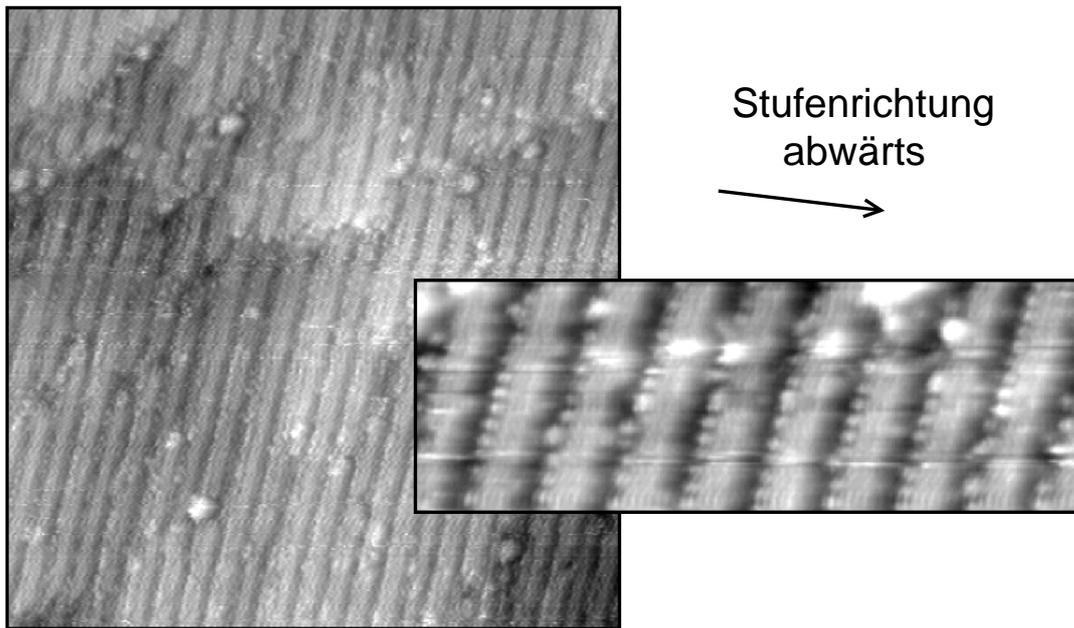


Abbildung 7.25: STM-Aufnahmen an Na/Ge(100) – [011]  $5.4^\circ$ . Der vergrößerte Ausschnitt zeigt mehrere z.T. atomar aufgelöste Terrassen.  $V_S = -1.22$  V, Scanbereich  $750 \times 750 \text{ \AA}^2$  bzw.  $310 \times 110 \text{ \AA}^2$ .

schnitt zeigt einen bzgl. der Terrassenbreite perfekt geordneten Teil der Oberfläche. Parallel zu den Stufenkanten erkennt man Ketten von Punkten mit einem Abstand nächster Nachbarn von  $8 \text{ \AA}$ . Diese weisen folglich parallel zu den Stufenkanten eine zweifache Periodizität auf. Die hohe Konzentration von Defekten in diesen Ketten macht es wahrscheinlich, dass es sich hierbei um Na-Atome handelt. Benachbarte Ketten weisen zwar einen scharf definierten Abstand voneinander auf, sind aber bzgl. ihrer relativen Lage parallel zu den Stufenkanten unkorreliert. Demzufolge sind diese Na-Ketten die Ursache für Streifen im Beugungsbild auf halbzahligen Positionen (vgl. Abbildung 7.23).

Die Streifenstruktur rechts von den Na-Ketten in den STM-Bildern läßt eine schwach ausgeprägte Feinstruktur erkennen. Die lokale Geometrie ist der Abbildung jedoch nicht zu entnehmen. Die Struktur der Einheitszelle auf den Terrassen kann also mit Hilfe dieser Messungen nicht geklärt werden. Ein wichtiges Ergebnis bleibt jedoch festzuhalten: eine zu der in Abbildung 7.25 dargestellten Streifenstruktur senkrecht verlaufende Domäne wurde nicht beobachtet. Es wurde also durch Adsorption von Na eine Single-Domain-Oberfläche erzeugt.

Im Folgenden wird versucht, aus den LEED-Messungen Aussagen über die lokale Struktur der Oberfläche zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurden aus energieabhängig gemessenen LEED-Bildern Reflexprofile durch einen (10)-Reflex senkrecht zu den Stufenkanten extrahiert und gegen die vertikale Position im reziproken Raum aufgetragen. Diese Karte des k-Raums zeigt Abbildung 7.26 a. Die Neigung der hier

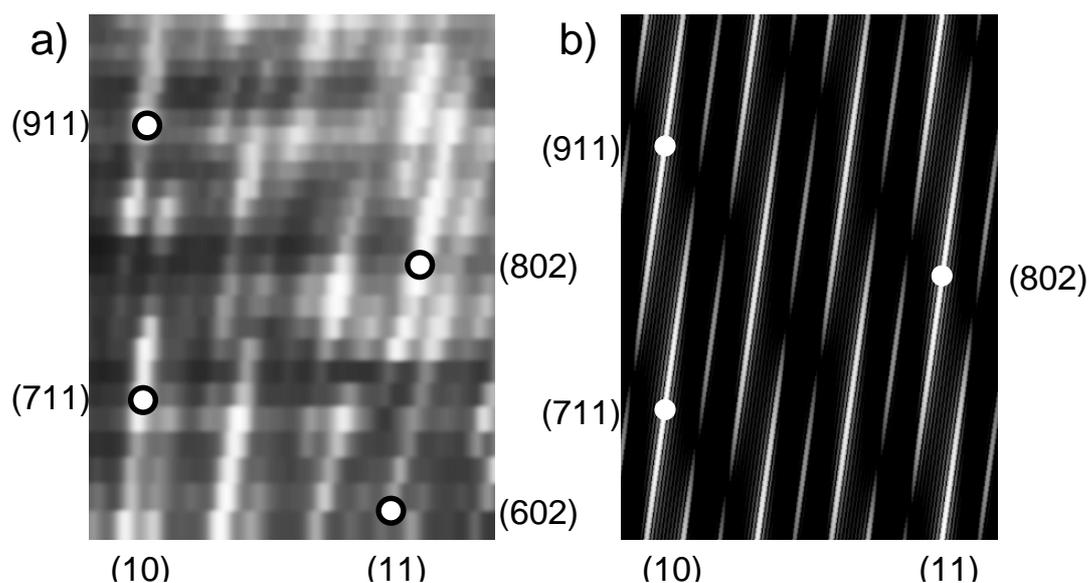


Abbildung 7.26: Aus energieabhängigen LEED-Messungen bestimmter (a) und in kinematischer Näherung berechneter (b) Ausschnitt des reziproken Raums der Na-modifizierten Ge(100) – [011]  $5.4^\circ$ -Oberfläche. Die Braggpunkte des reziproken Volumengitters sind markiert.

sichtbaren Stangen repräsentiert den Fehlneigungswinkel der Probe. Da die Probe nicht optimal vor dem Leuchtschirm positioniert werden konnte, sind die LEED-Bilder verzerrt. Dies führt dazu, dass die Stangen nicht exakt parallel zueinander verlaufen.

Neben den aufgespaltenen Hauptstruktureflexen weisen die Profile vor allem bei kleinen Energien (unten im Bild) zwei separierbare, aufgespaltene Reflexe auf. Es ist also naheliegend, dass die zusätzlichen Reflexe zwischen denen integraler Ordnung durch eine Dreifachperiodizität auf den Terrassen verursacht werden. Wären die zusätzlichen Spots entsprechend der anfänglichen Vermutung nur durch eine Dekoration der Stufenkanten mit Natrium bedingt, so wäre die Intensität von Reflexen des Stufengitters zwischen den Hauptreflexen in kinematischer Näherung stets dieselbe. Die Separierbarkeit von Drittelreflexen spricht gegen diese Vermutung.

Die Aufspaltung der Überstruktur-Reflexe beweist eine langreichweitige Korrelation zwischen den Terrassen. Mit Hilfe kinematischer Simulationen von Reflexprofilen wurde der zum Experiment analoge Stangenwald des reziproken Gitters berechnet (Abbildung 7.26 b). Ausgangspunkt der Simulation war eine aus zehn Terrassen bestehende Oberfläche mit einem Abstand zwischen Doppelstufen von 7.5 Atomen (7 Atome pro Terasse plus Verschiebung um eine halbe Gitterkonstante wegen der fcc-Struktur der Oberfläche). Pro Terasse wurden drei Adsorbatriehen auf den Plätzen 1, 4 und 7 angenommen. Zur Unterscheidung von Adsorbat- und Substratatom wurden unterschiedliche Streuamplituden gewählt. Beim Vergleich zwischen dem gemessenen und dem berechneten Stangenwald ist festzustellen, dass die Positionen der gemessenen Überstruktur-Stangen korrekt reproduziert werden.

Die STM-Messungen zeigten bereits, dass die Varianz der Terrassenbreitenverteilung klein ist. Dies sollte mit Hilfe der Elektronenbeugung überprüft werden können, die wegen ihres integralen Charakters eine gute Statistik ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde in der Simulation von Beugungsprofilen die Terrassenbreitenverteilung derart gestört, dass statt der idealen Terrassenlänge von sieben Atomen zu gleichen, aber variablen Anteilen Sechser- und Achterabstände zwischen Stufenkanten zufällig in die Oberfläche eingebaut wurden. Für das Na-Gitter auf einer Terasse wurde ein fester Abstand von drei Gitterkonstanten angenommen und auch die Position des Na-Gitters relativ zur nächsten Aufwärtsstufenkante war stets dieselbe. Entsprechend war jede Terasse mit zwei oder drei Adsorbatreihen belegt. Profile mit geringem Rauschen ergaben sich nach Mittelung über zehntausend Kurven, die nach den zuvor beschriebenen Parametern berechnet wurden.

Das Ergebnis der Simulation für Anteile der Sechser- und Achterabstände von zusammen 0–70 % ist in Abbildung 7.27 dokumentiert. Die hier dargestellten Reflexprofile wurden zwischen den Punkten (611) und (602) im  $k$ -Raum, also zwischen dem (10)- und dem (11)-Reflex berechnet. Als Streuphase wurde demnach eine Gegen-Phase-Bedingung für den (10)-Reflex gewählt. Parallel zu den Stufenkanten wurde eine perfekte Korrelation zwischen den Adsorbatgittern benachbarter Terrassen angenommen. Die Zahl der Nebenmaxima in den Reflexprofilen ist durch das aus zehn Terrassen bestehende geometrische Modell der Oberfläche gegeben.

Während der (10)-Spot sich kaum mit der Varianz der Terrassenbreitenverteilung ändert, reagieren die Überstruktureflexe dramatisch auf Störungen der lateralen Korrelation. Schon bei einer Varianz von nur etwa einer Gitterkonstanten, wenn also z.B. zu gleichen Anteilen Terrassenbreiten von sechs, sieben und acht Atomen angenommen werden, ist eine Reflexaufspaltung nicht mehr festzustellen. Qualitativ dasselbe Resultat lieferten Simulationen, bei denen für die Terrassenbreitenverteilung eine  $\delta$ -Funktion angenommen und die Lage des Na-Gitters auf einer Terasse relativ zu den benachbarten Stufenkanten gestört wurde. Die im Experiment beobachtete deutliche Aufspaltung der Überstruktureflexe beweist also eine scharfe Abstandsverteilung der Adsorbatgitter benachbarter Terrassen bzgl. der Richtung senkrecht zu den Stufenkanten. Nimmt man an, dass die Lage des Überstrukturgitters auf einer Terasse mit der Position angrenzender Stufenkanten korreliert ist, so spricht dies für eine ebenso schmalbandige Terrassenbreitenverteilung.

Der Vergleich von Simulationen, Beugungs- und STM-Messungen beweist, dass durch Adsorption von Na eine sehr gut geordnete Single-Domain-Oberfläche mit Doppelstufen erzeugt werden kann, bei der die Varianz der Terrassenbreitenverteilung nicht mehr als eine Gitterkonstante beträgt.

Zwar ist es durch Vergleich von LEED-Daten mit kinematischen Simulationen gelungen, die Periodizität des Adsorbatgitters auf einer Terasse zu bestimmen, jedoch kann über die Ursache der Doppelstufenbildung ohne genaue Kenntnis der Geometrie der Einheitszelle nur spekuliert werden.

Ein weiteres Experiment zum Einfluss von Na auf vicinale Oberflächen erfolgte auf einem Ge(100) – [011] 2.7°-Substrat. Zu diesem Zweck wurden ca. 0.3 ML Na bei

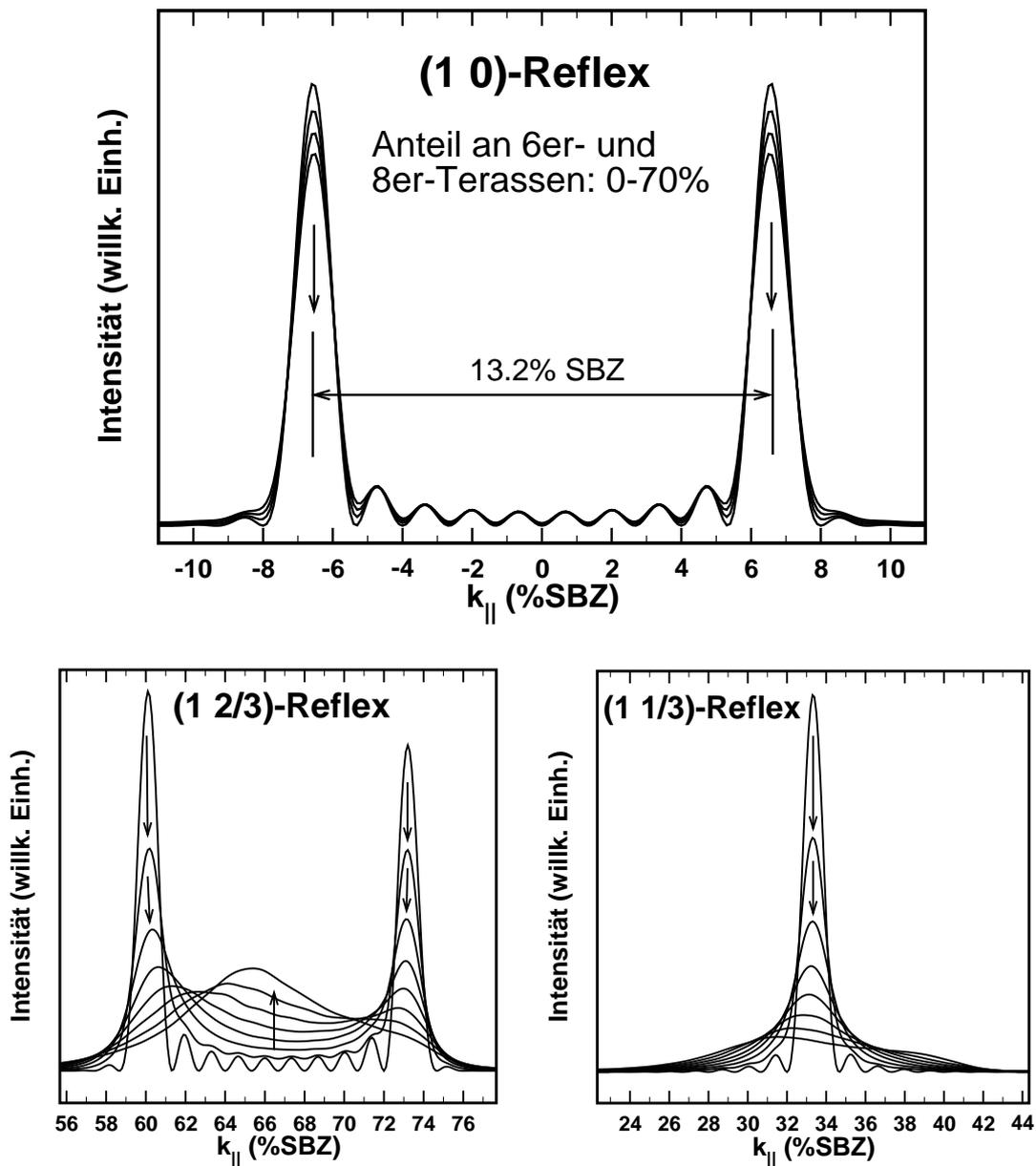


Abbildung 7.27: Berechnete Reflexprofile der  $\text{Na}(3 \times 2)$ -Struktur auf einer vicinalen  $\text{Ge}(100)$ -Oberfläche mit Doppelstufen als Funktion der Terrassenbreitenverteilung bei konstanter Fehlneigung.

Raumtemperatur aufgedampft, woran sich langsames Heizen des Kristalls bis auf 620 K anschloss. Die LEED-Beobachtungen entsprechen, abgesehen von einem geringeren Abstand aufgespaltener Reflexe, denen auf dem um  $5.4^\circ$  fehlgeneigten Kristall. Im Anschluss daran aufgenommene STM-Bilder sind in Abbildung 7.28 dargestellt. Hier zeigt sich im Übersichtsbild eine Streifenstruktur mit einer charakteristischen Raumwellenlänge von  $60 \text{ \AA}$  entsprechend einer Kristalloberfläche mit Doppelstufen. Die Stufenkanten weisen eine größere Rauhhigkeit auf als im Fall der stark gestuften

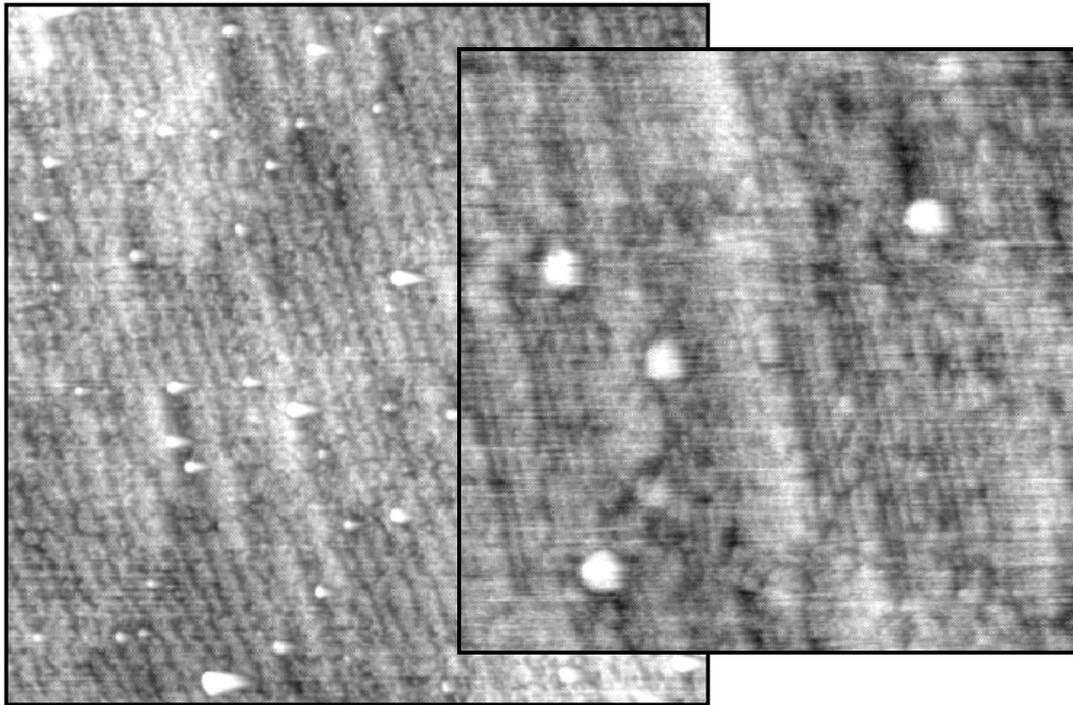


Abbildung 7.28: STM-Bilder der Na-modifizierten Ge(100) – [011]  $2.7^\circ$ -Oberfläche. Auch in diesem Fall ergibt sich eine mittlerer Terrassenbreite, die einer Doppelstufenfolge entspricht.  $V_S = +1.14$  V, Bildmaße  $2000 \times 1750 \text{ \AA}^2$ . Im vergrößerten Ausschnitt ( $V_S = +0.75$  V,  $580 \times 580 \text{ \AA}^2$ ) sind wenige Terrassen abgebildet, auf denen eine Reihenstruktur parallel zu Stufenkanten vorliegt.

Oberfläche. Auf Grund der großen mittleren Terrassenlänge dieser Probe und der daraus folgenden schwachen Stufen–Stufen–Wechselwirkung ist dies allerdings zu erwarten. Der vergrößerte Ausschnitt in Bild 7.28 erstreckt sich über etwa zehn Terrassen. Auf diesen findet man parallel zu den Stufenkanten ausgerichtete Reihen, deren Abbildung mit atomarer Auflösung nicht möglich war. Benachbarte Reihen weisen einen Abstand von  $3a = 12 \text{ \AA}$  voneinander auf. Dies bestätigt das Ergebnis der LEED-Messungen bzw. der Simulationen zum stark gestuften Kristall, dass auf den Terrassen eine Dreifachperiodizität senkrecht zu den Stufenkanten auftritt. Auch auf der schwach fehlgeneigten Probe wurde eine zweite, um  $90^\circ$  rotierte Domäne nicht beobachtet, so dass auch in diesem Experiment eine Single–Domain–Oberfläche präpariert wurde.

### 7.6.2 Diskussion

Messungen zur  $(3 \times 2)$ -Struktur auf dem nominell flachen Ge(100)-Kristall haben belegt, dass die Orientierungsabhängigkeit der Stufenbildungsenergie durch Adsorption von Na gegenüber dem reinen Substrat stärker wird. Dies führt dazu, dass die Bildung von Stufenkanten parallel zur Richtung der Dreifachperiodizität einen hohen Energieaufwand erfordert. Entsprechend rauh ist die kurze Seite der in Abschnitt

7.4.2 gezeigten zungenförmigen Terrassen, da die entsprechende Stufenkante instabil gegenüber Kinkbildung ist. Qualitativ verhält sich die Na-belegte Ge(100)-Oberfläche also wie das reine Substrat, auf dem bzgl. der Stufenbildungsenergie nicht äquivalente  $S_A$ - und  $S_B$ -Stufen gefunden werden. Im Fall einer vicinalen Probe mit ausschließlich Doppelstufen liegt dagegen ein dramatischer Unterschied zwischen der reinen und der Na-belegten Oberfläche vor, der im Folgenden erläutert wird.

Auf Ge(100) und Si(100) trennt eine glatte  $S_A$ -Stufe eine  $(2 \times 1)$ -Domäne von der nächsten, höher liegenden  $(1 \times 2)$ -Terasse. Nach dieser Nomenklatur trennt eine glatte Stufenkante auf  $(3 \times 2)$ Na/Ge(100) eine  $(3 \times 2)$ - von einer benachbarten, höheren  $(2 \times 3)$ -Domäne (vgl. Abbildung 7.13). Diese Stufenkante ist also in Bezug auf ihre Rauigkeit mit der  $S_A$ -Stufe auf der reinen Oberfläche vergleichbar. Entsprechen die Na-induzierten Doppelstufen dem  $D_B$ -Typen auf dem reinen Kristall, so wäre die Single-Domain-Oberfläche  $(3 \times 2)$ -rekonstruiert. Im Experiment beobachtet man dagegen nur  $(2 \times 3)$ -Domänen. Die nach Na-Adsorption gefundenen Doppelstufen sind folglich mit dem  $D_A$ -Typen auf der reinen Ge(100)-Oberfläche vergleichbar, der nach Tabelle 6.1 eine sehr hohe Bildungsenergie erfordert.

Da die Anisotropie der Bildungsenergie von Einzelstufen auf  $(3 \times 2)$ Na/Ge(100) qualitativ dieselbe ist wie auf Ge(100), muss der Grund für die Beobachtung von  $D_A$ -äquivalenten Doppelstufen auf der Na-belegten, gestuften Oberfläche eine modifizierte Stufen-Stufen-Wechselwirkung sein. Der entropische Beitrag ist dabei vernachlässigbar, die Schärfe der Terrassenbreitenverteilung zeigt an, dass energetische Beiträge dominant sind.

Auf den reinen, fehlgeneigten (100)-Oberflächen von Ge und Si ist die Relaxation von Kantenatomen der die Stufen-Stufen-Wechselwirkung bestimmende Faktor. Über eine Modifikation dieser Relaxationen durch Na-Adsorption ist ohne Kenntnis der lokalen Geometrie vor allem an der Stufenkante keine Aussage möglich.

Während ein elektrostatischer Beitrag zur Stufen-Stufen-Wechselwirkung auf dem reinen Substrat vernachlässigbar ist [166], kann dieser Einfluss auf der Metall-bedeckten Oberfläche von erheblicher Bedeutung sein. Die Ausschmierung der Lagungsverteilung an Stufenkanten führt auf Metallen zu einer repulsiven Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Diesbezüglich unterscheiden sich die  $D_A$ - und  $D_B$ -äquivalenten Stufenkanten auf der  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche, da die Konzentration von Na-Atomen an der Stufenkante bei beiden Typen nicht dieselbe ist.

Die in diesem Kapitel erfolgte, detaillierte Untersuchung des Systems Na/Ge(100) bietet nun die Grundlage zum Verständnis der bei der NaCl-Epitaxie auf Na-modifizierten Ge-Substraten beobachteten Phänome. Deren Erläuterung findet im nachfolgenden Kapitel statt.



## Kapitel 8

# Epitaxie auf Na-modifizierten Substraten

Nachdem die Adsorption von Natrium auf Ge(100)-Oberflächen detailliert untersucht wurde, beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Strukturierung epitaktischer NaCl-Schichten durch Voradsorption dieses Metalls. Die Charakterisierung der dadurch bedingten morphologischen Veränderungen erfolgt anhand von LEED-Analysen. An dieser Stelle vorgestellte Experimente erfolgten in zwei UHV-Kammern, die in den Abschnitten 3.1 und 3.4 erläutert sind.

Das Kapitel ist wie folgt strukturiert: Messungen zum NaCl-Wachstum auf einer  $(3 \times 2)$ Na/Ge(100)-Unterlage sind das Thema des ersten Abschnitts. Die dabei festgestellten Beobachtungen werden – wie zuvor NaCl-Filme auf vicinalen Substraten – im Rahmen eines kontinuumsmechanischen Modells diskutiert. Erläuterungen zu ein-dimensional modulierten, Waschbrett-artigen NaCl-Schichten folgen im Anschluss. Eine Erklärung für dieses Phänomen wird anhand der Ergebnisse zur Na-Adsorption aus Kapitel 7 gegeben.

### 8.1 Wachstum von NaCl auf $(3 \times 2)$ Na/Ge(100)

Zur Klärung des Einflusses von Natrium an der Oberfläche eines Ge(100)-Kristalls auf die nachfolgende NaCl-Epitaxie wurden Wachstumsexperimente bei verschiedenen voradsorbierten Na-Bedeckungen durchgeführt. In diesem Zusammenhang erfolgten auch Messungen auf einem  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Substrat. Nach Wachstum auf dieser Unterlage bei  $T=180$  K zeigten sich in LEED-Bildern Satelliten um die Hauptstrukturreflexe in  $[011]$ -Richtung (s. Abbildung 8.1), deren Ursache im folgenden erläutert werden soll. Zunächst lag die Vermutung nahe, dass auf dem  $(3 \times 2)$ -Substrat eine periodisch modulierte NaCl-Schicht wächst. Eine detaillierte Analyse von Reflexprofilen ergab jedoch, dass Peakpositionen und relative Intensitäten von Satelliten und integralen Reflexen nicht mit dem Modell einer periodischen, vertikalen Modulation in Einklang zu bringen sind.

Um die Ursache der Satelliten zu ergründen, wurde der Effekt an einer 13 ML dicken NaCl-Schicht energieabhängig gemessen und Reflexprofile durch einen  $(10)$ -Reflex entlang der  $[011]$ -Richtung angepasst. Mit einem Gauss-Profil für den Hauptstruktur-

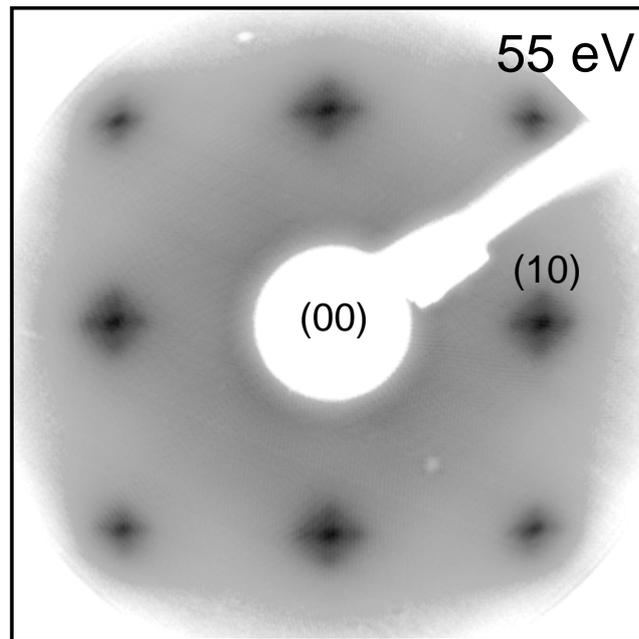


Abbildung 8.1: LEED-Bild einer 13 ML dicken NaCl-Schicht auf  $(3 \times 2)\text{Na}/\text{Ge}(100)$ . Alle Hauptstruktureflexe sind von Satelliten-Spots in  $[011]$ -Richtung umgeben.

reflex und zwei weiteren, symmetrisch um diesen angeordneten Gauss-Kurven konnte eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Profil erreicht werden. Das Ergebnis dieser Auswertung ist Abbildung 8.2 zu entnehmen. In Teilbild a ist der Abstand zwischen dem  $(10)$ -Reflex und seinen Satelliten gegen die Position  $n$  entlang der  $(11n)$ -Stange im reziproken Raum aufgetragen. Dieser Abstand steigt entsprechend einer Ursprungsgeraden mit der Streuphase an. Da mit wachsender Energie keine zusätzlichen Satelliten zu beobachten sind, können Facetten als Ursache ausgeschlossen werden. Abbildung 8.2 b zeigt die Anteile der Satelliten- und Hauptstrukturspots an der gesamten integralen Intensität als Funktion der Streuphase. Im Rahmen der Ungenauigkeit der Auswertung und in Anbetracht dynamischer Einflüsse ist dieser Verlauf als konstant anzusehen.

Anhand dieser beiden Beobachtungen ist eine vertikal modulierte Oberfläche auszuschließen, sie sind aber mit dem Modell elastisch überwachsener Stufenkanten verträglich. Dasselbe zuerst von Schwennicke et al. [128] beobachtete Phänomen wurde bereits im Zusammenhang mit der NaCl-Epitaxie auf vicinalen Substraten diskutiert (vgl. Abschnitt 6.3.2).

In Einklang mit den STM-Messungen an der  $(3 \times 2)\text{Na}/\text{Ge}(100)$ -Unterlage verlaufen die elastisch überwachsenen Stufen zum überwiegenden Teil entlang der  $[011]$ -Richtung. Dies ist aus der Tatsache zu folgern, dass die Intensität der Satelliten entlang dieser Richtungen konzentriert ist. In der Arbeit von Schwennicke et al. wird in Übereinstimmung mit Daten von Zielasek [168] nicht von diskreten Satelliten berichtet, sondern es wurde eine ringförmig um die Hauptstruktureflexe verteilte Intensität beobachtet. Dies lässt den Schluss zu, dass die Stufenorientierungen der bei

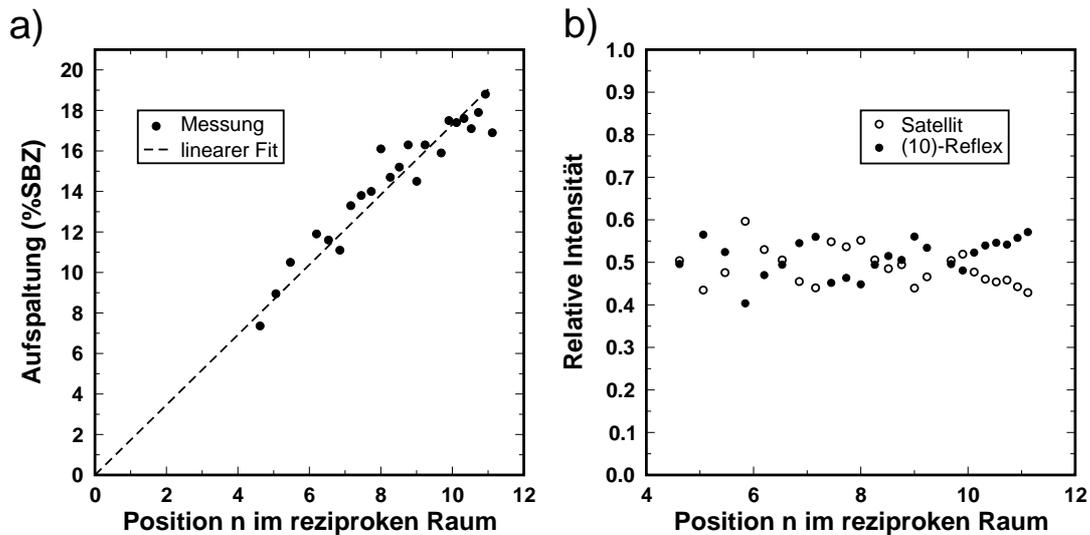


Abbildung 8.2: Energieabhängige Analyse von Profilen durch einen (10)-Reflex in [011]-Richtung: Der Abstand zwischen Satelliten- und Hauptstruktur-Reflex (a) und der Anteil beider Reflexe an der gesamten integralen Intensität (b) sind als Funktion von  $K_z$  aufgetragen.

diesen Messungen verwendeten Substrate isotrop verteilt waren, obwohl die Stufenbildungsenergie keinesfalls als isotrop anzusehen ist [18]. Auch in eigenen Messungen an reinen und NaCl bedeckten Ge(100)-Oberflächen zeigten sich quasi isotrop verteilte Stufenorientierungen (vgl. Abbildung 6.7).

Um die bisherige Interpretation der experimentellen Daten zu verifizieren, wurde das System als Funktion der Schichtdicke mit LEED vermessen. Bei diesem Experiment ist zu erwarten, dass sich mit dicker werdender Schicht ihr Neigungswinkel verringert, da die Verformungsenergie mit der NaCl-Bedeckung ansteigt, während die Wechselwirkung zwischen Film und Substrat keine Funktion der Schichtdicke ist. Diese Vermutung wird durch Profile des (10)-Reflexes bestätigt, von denen einige exemplarisch in Abbildung 8.3 aufgeführt sind. Bei konstanter Streuphase und mit wachsender Schichtdicke bewegen sich die Satelliten auf den Hauptstrukturreflex zu und gewinnen gleichzeitig an Intensität. Wie erwartet nimmt also der Fehlwinkel geneigter Bereiche ab und folglich ihr Flächenanteil mit der Schichtdicke zu.

Das Resultat der schichtdickenabhängigen Profilauswertung gibt Abbildung 8.4 wieder. Hier zeigt sich der monotone Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Länge geneigter Bereiche bzw. ihres Flächenanteils.

Bei kleinen Schichtdicken weisen die Beugungsbilder keine deutlich vom Hauptstrukturreflex separierten Satelliten auf. Diese Beobachtung kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Ein Einfluss des Interface auf das Reflexprofil ist bei dünnen Filmen nicht zu vernachlässigen, eine nicht geschlossene Schicht kann die Beobachtung allerdings nicht erklären, denn scharfe Beugungsreflexe einer  $(1 \times 1)$ -Struktur sowie ein geringer Untergrund auch im Anfangsstadium der Epitaxie deuten auf zweidimensionales Wachstum hin. Der geringe Flächenanteil geneigter Bereiche bei kleiner

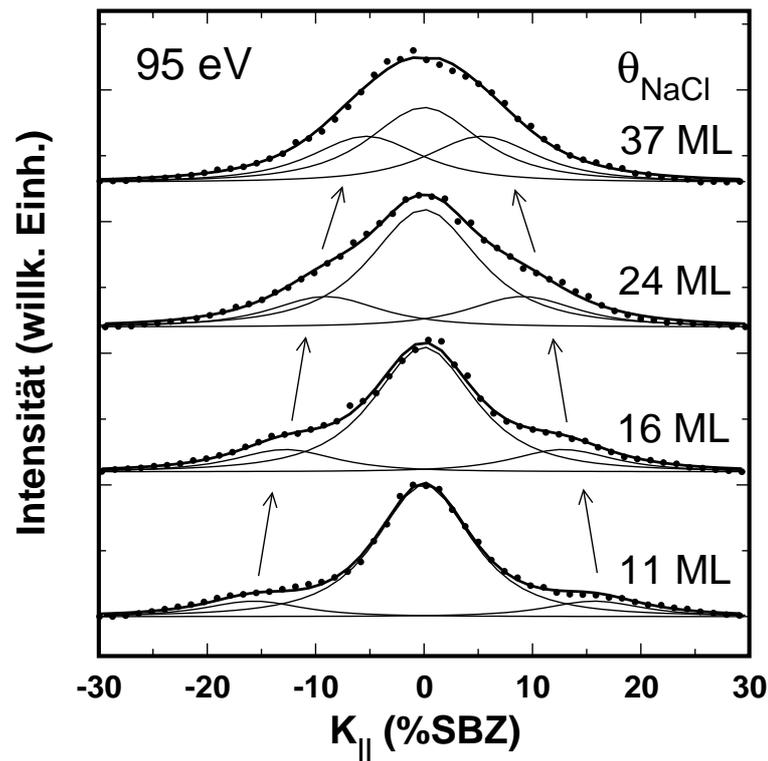


Abbildung 8.3: Profile durch den (10)-Reflex in [011]-Richtung als Funktion der Schichtdicke bei konstanter Elektronenenergie.

NaCl-Bedeckung ist vermutlich die Hauptursache dafür, dass bei dünnen Filmen keine Satelliten beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden in die Auswertung nur LEED-Bilder für  $\Theta \geq 8$  ML einbezogen.

### 8.1.1 Diskussion

Im folgenden werden die experimentellen Beobachtungen im Rahmen klassischer Elastizitätstheorie diskutiert. Der Ausgangspunkt ist folgendes Modell: bei STM-Messungen zeigte sich nach Adsorption von Na auf Ge(100) eine zungenartige Struktur ( $3 \times 2$ )-rekonstruierter Terrassen (s. Abbildung 7.12), die ein Indiz für eine stark anisotrope Stufenbildungsenergie darstellt. Wegen des großen Verhältnisses von Länge und Breite dieser Zungen können ihre kurzen Seiten vernachlässigt werden, so dass nur ein Typ von Stufenkanten zu betrachten ist, nämlich Stufen, die senkrecht zur Richtung der Dreifachperiodizität der Na-induzierten Überstruktur verlaufen (vgl. Abbildung 7.13).

Wie zuvor beim NaCl-Wachstum auf vicinalen Substraten kann basierend auf dem Modell eines gleichmäßig verzerrten Gitters die Verspannungsenergie geneigter Bereiche bestimmt werden. Neben der Neigung des Films ist dabei eine laterale Dehnung bzw. Scherung des Films zu berücksichtigen. Welche dieser beiden Verformungen einbezogen werden muss, hängt von der relativen Lage der Überstrukturgitter benachbarter ( $3 \times 2$ )- und ( $2 \times 3$ )-Domänen der Unterlage ab (s. Abbildung 7.15). Unabhängig

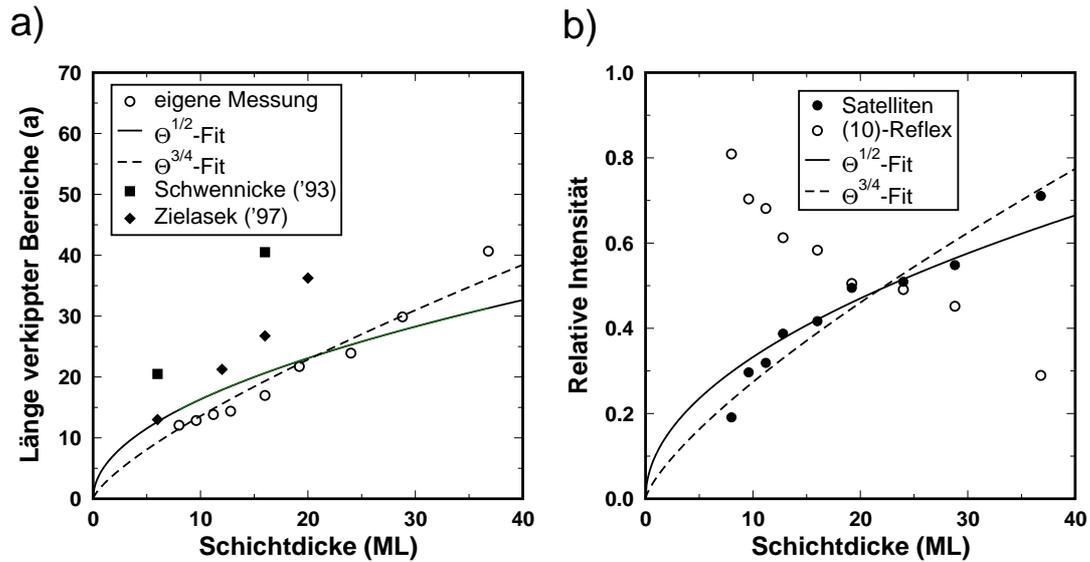


Abbildung 8.4: Resultate der schichtdickenabhängigen Profilanalyse: Bild a stellt die mittlere Länge geneigter Bereiche des NaCl-Films dar, Teilbild b gibt die relative Intensität der Satelliten und damit den Flächenanteil verkippter Abschnitte der Oberfläche wieder.

davon ergibt sich für die Länge  $l$  geneigter Bereiche folgende Abhängigkeit von der Schichtdicke:

$$l \propto \sqrt{\frac{\Theta_{NaCl}}{E_B}} \quad (8.1)$$

$E_B$  ist dabei ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adschicht. Das Resultat der Anpassung dieses Zusammenhangs an die experimentellen Daten ist in Abbildung 8.4 a eingezeichnet. Hier zeigt sich nur eine qualitative Übereinstimmung, die auf die Unzulänglichkeit des einfachen Modells eines gleichmäßig deformierten Gitters hinweist. Legt man stattdessen das von Schwennicke verwendete Biegebalkenmodell zu Grunde [128], das in Abschnitt 8.3 noch genauer erläutert wird, so ergibt sich eine  $\Theta^{3/4}$ -Abhängigkeit der Länge geneigter Bereiche von der Schichtdicke. Diese beschreibt die experimentellen Daten besser, was darauf hinweist, dass ein kontinuierlich gekrümmter Balken eine realistischere Beschreibung eines NaCl-Teppichs darstellt als ein gleichmäßig deformiertes Gitter. Neben den elastischen Konstanten ist das Höhenprofil geneigter Abschnitte der NaCl-Schicht durch das nicht bekannte Potenzial der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und der Adschicht definiert.

Ein quantitativer Vergleich der vorgestellten Daten mit Ergebnissen zur NaCl-Epitaxie auf gestuften Ge(100)-Proben ist nicht sinnvoll, da bei diesen Messungen das Kristallwachstum nicht schichtdickenabhängig untersucht werden konnte. Stattdessen bietet sich die Diskussion in Verbindung mit Messungen von Schwennicke [128] und Zielasek [168] an, deren Ergebnisse ebenfalls in Abbildung zu sehen sind. Die aus eigenen Messungen bestimmten Teppichlängen liegen um etwa den Faktor zwei

unterhalb der Werte, die an NaCl-Schichten auf reinen Substraten bestimmt wurden. Diese Abweichung ist mit einer mangelhaften Kalibrierung der NaCl-Quellen nicht zu erklären. Folglich sind unterschiedliche Bindungsverhältnisse am Interface für die Diskrepanz verantwortlich. Aus den Daten ist zu folgern, dass die Wechselwirkung mit der Adsicht im Fall der Na-terminierten Oberfläche größer ist als bei der reinen, so dass bei gleicher Schichtdicke eine stärkere elastische Verbiegung des Films erreicht wird. Die Ursache hierfür muss eine gegenüber der Bindung zwischen NaCl und Ge stärkere Wechselwirkung zwischen den Na-Atomen am Interface und den  $\text{Cl}^-$ -Ionen des Films sein.

Wie zuvor erwähnt wurde, ist zur Erklärung der Satelliten-Reflexe auf Grund der zungenartigen Morphologie der Oberfläche nur ein Stufentyp zu berücksichtigen. Wegen dieser quasi eindimensionalen Zungenstruktur ist die Oberfläche bei der Bestimmung von Flächenanteilen geneigter und ebener Bereiche mit einem 1D-Modell zu beschreiben. Dies ermöglicht eine weitere Überprüfung des Teppich-Modells. Ausgangspunkt sei eine gestufte, eindimensionale Oberfläche mit einer mittleren Terrassenlänge  $L$ , die groß gegen die Länge verkippter Bereiche ist. Geht man ferner davon aus, dass im Mittel jede Terasse mit einem geneigten und einem flachen Bereich belegt ist, so ergibt sich der Flächenanteil  $\alpha$  geneigter Abschnitte der Länge  $l$  zu  $\frac{1}{L}$ . Folglich muss der Teppich-Anteil der Oberfläche und damit die relative Intensität der Satellitenspots dieselbe Schichtdickenabhängigkeit aufweisen wie die Länge verkippter Abschnitte des Films,  $l(\Theta)$ . Die Anpassung der experimentellen Daten (s. Abbildung 8.4 b) erfolgte basierend auf den beiden zuvor diskutierten Modellen (gleichmäßige Verformung, Biegebalken). Erneut beschreibt die  $\Theta^{\frac{3}{4}}$ -Abhängigkeit des Biegebalkenmodells die Messdaten besser.

Auf Grund der Relation  $L = \frac{1}{\alpha}$  kann nun die mittlere Terrassenbreite entlang der Richtung senkrecht zu den Zungen der Unterlage bestimmt werden. Das Ergebnis ist  $L = 50 \text{ a } \approx 200 \text{ \AA}$  und erweist sich bei Betrachtung der STM-Aufnahmen der  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche in Abbildung 7.12 als sinnvolle Abschätzung.

Zusammenfassend bleibt folgendes festzuhalten: Das Auftreten von Satellitenreflexen kann mit der Bildung von NaCl-Teppichen zur Anpassung der unterschiedlichen Stufenhöhen von NaCl(100) und Ge(100) erklärt werden. Die Konzentration der von geneigten Bereichen gestreuten Intensität auf die kristallografisch ausgezeichnete [011]-Richtung belegt eindeutig die Modifikation der Stufenmorphologie durch Na-Adsorption.

## 8.2 Modulierte NaCl-Schichten

Nachdem ein NaCl-Film mit Hilfe von Elektronenstoßheizung von einer Ge(100)-Probe weitgehend entfernt worden war, zeigte sich bei Messungen von Eichmann nach erneutem Aufdampfen einer 10 ML dicken Salzschrift das in Abbildung 8.5 dargestellte LEED-Bild. Alle integralen Reflexe sind von jeweils vier Satelliten-Spots in [011]- bzw. [01 $\bar{1}$ ]-Richtung umgeben. Neben diesen Satelliten erster Ordnung findet man geringe Intensität an den Positionen zweiter Ordnung. Das in der Abbildung dargestellte 1D-Profil durch einen (10)-Beugungsreflex kann durch eine Gauss-Kurve für den integralen Reflex und zwei weitere auf Sechstel-Positionen für die Satelliten angepasst werden. Die Lage der Satelliten ist unabhängig von der Elektronenenergie. Folglich sind weder verkippte Abschnitte eines NaCl-Films noch Facetten für die zusätzlichen Spots verantwortlich. Es liegt also eine p(6 × 1)-Überstruktur vor. Da eine solche Struktur eine maximal zweizählige, das Beugungsbild jedoch eine vierzählige Symmetrie aufweist, müssen zwei zueinander senkrechte Rotationsdomänen existieren. Im Gegensatz zum vierzähligen NaCl-Gitter ist die Symmetrie der idealen Ge(100)-Oberfläche zweizählig. Das Auftreten von Rotationsdomänen auf der NaCl-Oberfläche ist deshalb ein erster Hinweis darauf, dass ein Interface-Effekt für die Satelliten im Beugungsbild verantwortlich ist. In weiteren Experimenten stellte sich heraus, dass vor dem Aufdampfen der 10 ML dicken NaCl-Schicht eine Substratoberfläche mit der in Abschnitt 7.4.3 erläuterten (6 × 3)-Kettenstruktur vorlag [26]. Da diese bei nachträglicher NaCl-Epitaxie bei T=180 K sehr wahrscheinlich, abgesehen von Relaxationen, erhalten bleibt, ist die Struktur des Interface die Ursache für zusätzliche Reflexe im LEED-Bild. Das Auftreten von Satelliten ist allerdings angesichts einer Schichtdicke 10 ML nicht auf Beugung am Interface zurückzuführen, sondern zeugt von einer Überstruktur an der Oberfläche.

Anders als die Reflexpositionen sind die relativen Intensitäten von Grundgitter- und Satellitenreflexen eine Funktion der Elektronenenergie und damit der senkrechten Komponente  $K_z$  des Streuvektors. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8.5 rechts unten dargestellt. LEED-Bilder wurden durch Integration auf einer Kreisfläche um den Hauptstrukturefflex bzw. eines Rings durch die Satellitenspots erster Ordnung ausgewertet [30]. Die Energieabhängigkeit der relativen Intensitäten bedeutet, dass die (6 × 1)-Struktur hauptsächlich auf eine vertikale Modulation der Oberfläche zurückzuführen ist. Da die Vielfachstreuung auf einen Bereich weniger Gitterkonstanten begrenzt ist, kann auf Grund der großen Einheitszelle zur weiteren Analyse die kinematische Näherung herangezogen werden. Dafür spricht ebenso die weiche, kontinuierliche Energieabhängigkeit der relativen Intensitäten.

Zur quantitativen Bestimmung der Geometrie wurden numerische Simulationen von Reflexprofilen durchgeführt. Da die Oberfläche einer Domäne wie ein Waschbrett entlang nur einer lateralen Richtung vertikal moduliert ist, kann das Problem eindimensional beschrieben werden. Reflexprofile wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$I(K_{\parallel}, K_z) = \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(K_{\parallel} a n + K_z h(n))} \right|^2 \quad (8.2)$$

Dabei wird über N Gitterplätze summiert, die laterale Periodizität ist durch das

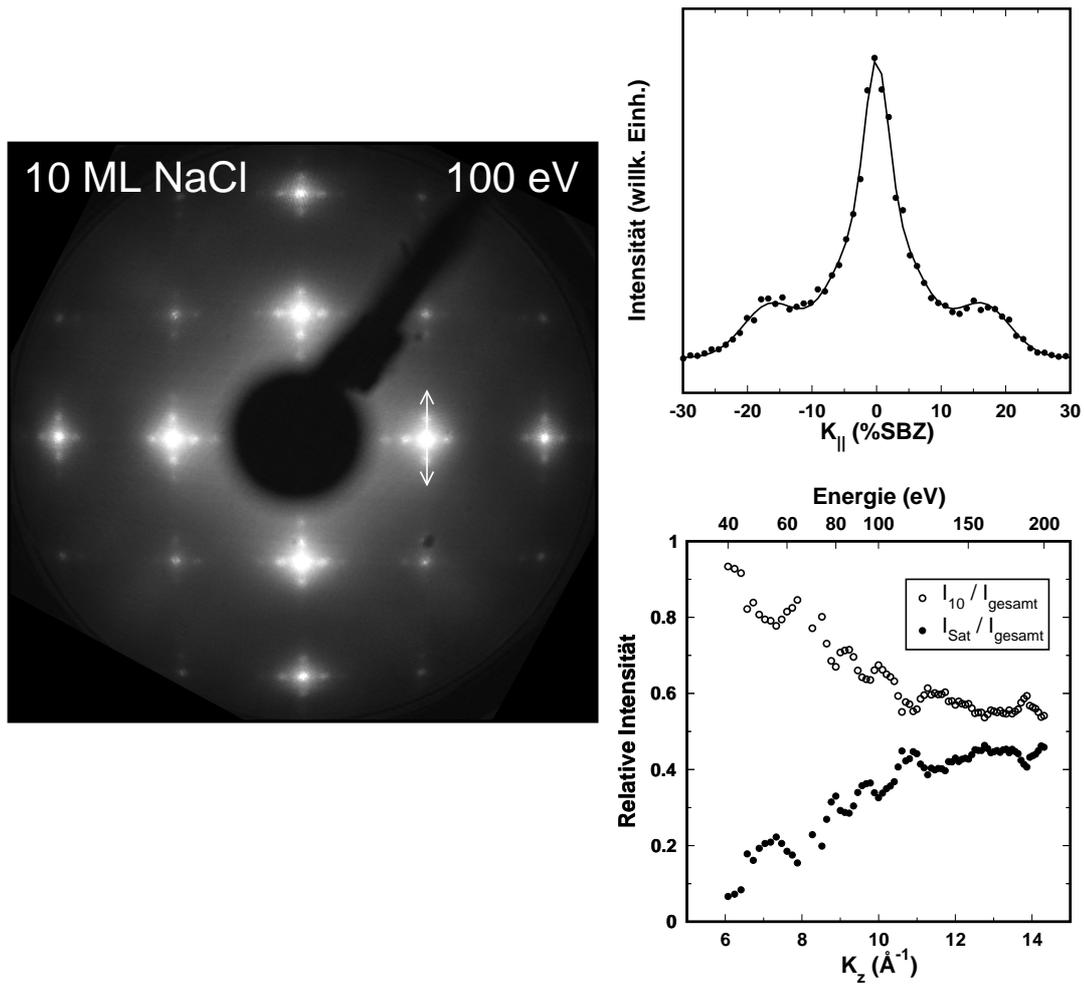


Abbildung 8.5: LEED-Messungen an einer 10 ML dicken, modulierten NaCl-Schicht. Das Profil durch einen (10)-Reflex (oben rechts) zeigt eine  $p(6 \times 1)$ -Überstruktur. Unten rechts ist der Anteil von Überstruktur- und Hauptstruktureflex an der gesamten integralen Intensität als Funktion der Elektronenenergie dargestellt.  $T=90$  K.

Höhenprofil der Oberfläche,  $h(n)$ , gegeben. Integrale Intensitäten wurden durch Integration des Profils in einem kleinen  $K_{\parallel}$ -Bereich um die entsprechenden Reflexe ermittelt.

Da die Oberfläche periodisch vertikal moduliert ist, liegt es nahe, das Höhenprofil als Fourierreihe mit wenigen, nicht verschwindenden Koeffizienten und nur symmetrischen oder antisymmetrischen Komponenten anzusetzen. Die Grundwellenlänge beträgt gemäß der Größe der Einheitszelle sechs Gitterkonstanten. Damit ergibt sich für das Höhenprofil der Oberfläche

$$h(n) = \sum_{i=1} a_i \cos\left(\frac{2\pi in}{6}\right) \quad (8.3)$$

Erste Ergebnisse der Simulationen mit nur einem von null verschiedenen Koeffizienten zeigt Abbildung 8.6. Die Modulationsamplitude wurde von 0 bis  $0.14 \text{ \AA}$  variiert.

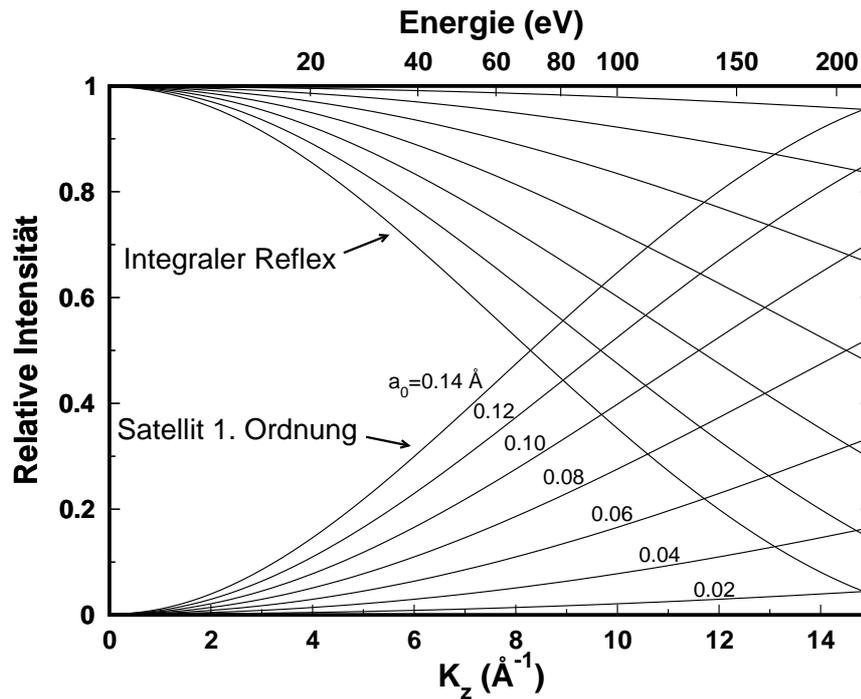


Abbildung 8.6: Numerisch bestimmter Anteil von Satelliten- und Hauptstrukturreflexen an der gesamten integralen Intensität als Funktion von  $K_z$  für eine Kosinus-artige Modulation der Oberfläche. Mit ansteigender Modulationsamplitude wächst Energieabhängigkeit der relativen Intensitäten.

Erwartungsgemäß wird die Energieabhängigkeit mit wachsender Amplitude stärker.

Anhand des bisherigen Modells mit nur einer Fourierkomponente werden die Messdaten im Bereich kleiner  $K_z$  gut wiedergegeben. Die Krümmung der aus dem Experiment ermittelten Kurven für  $K_z \geq 9 \text{\AA}^{-1}$  wird jedoch nicht reproduziert (vgl. Abbildung 8.5). Schon durch die Hinzunahme einer zweiten Komponente konnte jedoch eine gute Übereinstimmung von Messung und Simulation erreicht werden. Die Anpassung mit zwei freien Parametern führte zu Werten von  $a_1 = 0.095 \text{\AA}$  und  $a_2 = 0.090 \text{\AA}$ . Den Vergleich von Messung und Simulation zeigt die linke Grafik von Abbildung 8.7, auf der rechten Seite ist die entsprechende Höhenfunktion dargestellt, nach der sich eine Gesamthöhe der Modulation von  $0.29 \text{\AA}$  ergibt.

Die mit Hilfe der Simulationen ermittelten Werte für die ersten beiden Fourier-Koeffizienten sind nahezu gleich groß. Deshalb wäre zu erwarten gewesen, dass die Satellitenspots erster und zweiter Ordnung für nicht zu große Energien ähnlich intensiv sind [54]. Dies zeigte sich zwar in den Simulationen, im Experiment war jedoch die Intensität an Positionen zweiter Ordnung im  $k$ -Raum stets klein gegenüber der ersten Ordnung. Die Ursache hierfür ist vermutlich das Versagen der kinematischen Näherung für große Abstände von den Hauptstruktur-Reflexen. Aus diesem Grund wurden Satelliten zweiter Ordnung nicht in die Auswertung einbezogen.

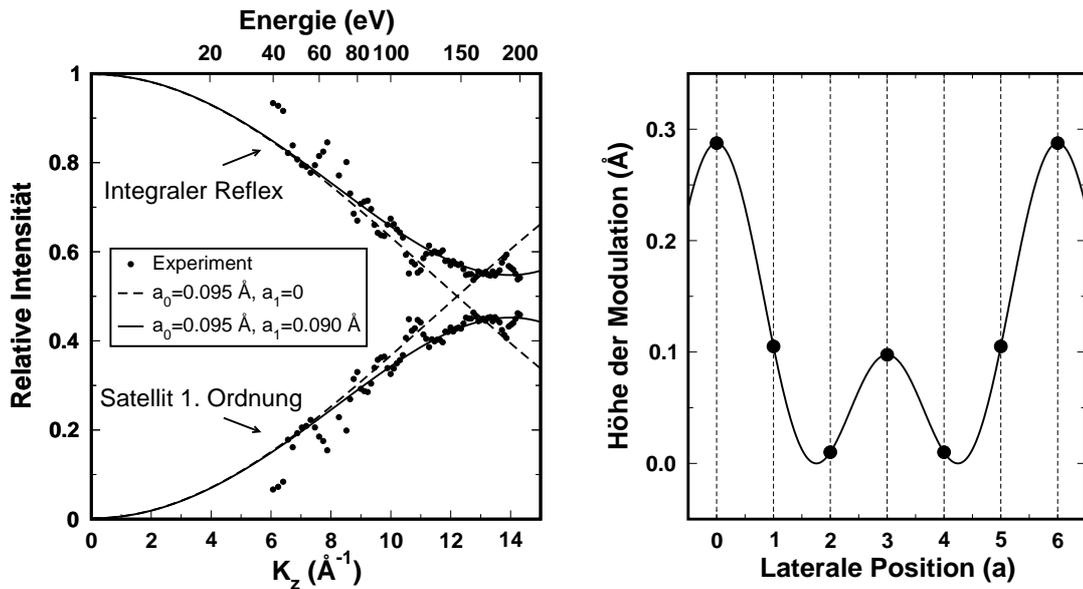


Abbildung 8.7: Linke Seite: berechneter Anteil von Satelliten- und Hauptstrukturreflexen an der Gesamtintensität. Rechts: aus der Anpassung an das Experiment resultierende Modulationsfunktion der Oberfläche für  $a_1 = 0.095 \text{ \AA}$  und  $a_2 = 0.090 \text{ \AA}$ .

### 8.3 Diskussion

Eine Diskussion des NaCl-Wachstums auf der  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Unterlage erfolgte bereits in Abschnitt 8.1.1. Von den dort erläuterten Beobachtungen ist für eine Diskussion modulierter NaCl-Filme die Erkenntnis von Bedeutung, dass Na-Atome am Interface die Wechselwirkung zwischen Substrat und Epischicht modifizieren.

Modulierte NaCl-Filme wurden von Eichmann reproduziert, nachdem er zunächst die Kettenstruktur durch Adsorption von reinem Natrium präpariert hatte. Diese waren bzgl. ihrer morphologischen Ordnung deutlich schlechter als die zuvor mit Elektronenstoß-stimulierter Dissoziation von NaCl präparierte Oberfläche.

Auch in eigenen Experimenten wurde versucht, regelmäßig modulierte Filme auf einem  $(6 \times 3)$ Na/Ge(100)-Substrat zu züchten. Damit war das Ziel verbunden, die Amplitude der Modulation als Funktion der Schichtdicke zu messen. Die dabei erhaltenen LEED-Bilder waren allerdings bzgl. des Intensitätsverhältnisses zwischen Reflex und Untergrund von geringer Qualität, so dass sie keiner Auswertung zugänglich waren. Nur bei extrem dünnen NaCl-Schichten bis 3 ML ergab sich deutliche Intensität auf Sechstelpositionen, d.h. auf den Positionen der Satellitenreflexe. Diese sind allerdings wegen der Eindringtiefe der Elektronen von ca.  $10 \text{ \AA}$  vermutlich auf Beugung am Interface, also am Gitter der Na-Kettenstruktur zurückzuführen. Die IV-Charakteristik der Satelliten-Spots vor und nach Abscheidung von NaCl bekräftigt diese Vermutung. Daher war eine Auswertung dieser Satelliten in kinematischer Näherung nicht sinnvoll.

Bei Experimenten mit dickeren Salzsichten auf der  $(6 \times 3)$ -Unterlage wurden die Präparationsparameter NaCl-Fluss, Substrattemperatur sowie Annealing-Temperatur und -Dauer systematisch variiert, ohne dass modulierte Filme von der zuvor erreichten Qualität erzeugt wurden. Die Modulationsstruktur hängt folglich sehr empfindlich von der Präparation ab. Dabei sind mehrere Faktoren von Bedeutung.

Die morphologisch besten Filme wurden auf durch Elektronstoß-Desorption von NaCl präparierten Unterlagen hergestellt. Obwohl die bei diesem Prozessschritt erzeugte Überstruktur eindeutig Na-induziert ist, trägt evtl. eine geringe auf der Oberfläche verbliebene Konzentration von Chlor zu einer Stabilisierung und langreichweitiger Ordnung der Kettenstruktur bei, die möglicherweise für die Ausbildung einer periodischen Modulation notwendig ist. Ein vergleichbarer Einfluss von Verunreinigungen wurde bereits an Kettensystem auf anisotropen Metall-Oberflächen beobachtet [44]. STM-Bilder der Kettenstrukturen zeigten eine hohe Konzentration von Defekten, die evtl. präparationsbedingt, also z.B. das Resultat einer zu großen Kühlrate nach dem Annealing sind. Durch Verwendung einer rechnergesteuerten Temperaturregelung, die bei den eigenen Messungen nicht zur Verfügung stand, konnte Eichmann die thermische Behandlung langsam durchführen und gut reproduzieren. Damit war er neben der Präparation einer hochwertigen Unterlage auch in der Lage, die Substrattemperatur beim Aufdampfen von NaCl konstant zu halten und auch das anschließende Annealing langsam und reproduzierbar durchzuführen. Diese Unterschiede bzgl. der experimentellen Bedingungen können für die geringe Qualität der selbst präparierten Schichten verantwortlich sein.

Im Folgenden wird ein Strukturmodell modulierter NaCl-Filme diskutiert. Natriumketten der  $(n \times 3)$ -Struktur führen auch in Abwesenheit atomarer Stufen zu einer zusätzlichen Korrugation des Substrats, die nach dem in Abschnitt 7.4.3 diskutierten Strukturmodell der  $(n \times 3)$ -Phase einen Bruchteil der Stufenhöhe des Substrats betragen muss.

STM-Bilder der Kettenstrukturen zeigten, dass neben Na-Ketten zwischen Doppel-Dimer-Reihen auch Adsorbat-Ketten oben auf diesen Doppelreihen entstehen können (vgl. Abbildung 7.18 a). Diese Adsorptionsplätze sind energetisch nicht bevorzugt und bilden folglich eine Minorität. In dem eben erwähnten STM-Bild ist die Bedeckung größer als die der idealen  $(6 \times 3)$ -Oberfläche, d.h. größer als  $\frac{1}{18}$ . Wählt man die Bedeckung etwas geringer, werden Adsorptionsplätze auf Doppel-Dimer-Reihen wahrscheinlich nur zu sehr geringen Anteilen besetzt. In einem Strukturmodell müssen sie daher nicht berücksichtigt werden.

Nach obigen Überlegungen beträgt die topografische Korrugation auf einer Terasse der Oberfläche weniger als 1 Å. Ein darauf liegender NaCl-Film ist vermutlich derart relativ zur Unterlage orientiert, dass sich Cl-Ionen oberhalb der Kettenatome befinden. Vergleicht man die für das System NaCl/Ge(100) gemessene Bindungsenergie von 1.4 eV/Molekül mit der Na-Cl-Paarbindung von 7.9 eV [66], so ist es wahrscheinlich, dass der NaCl-Film an diesen Tiefpunkten der Na-modifizierten Oberfläche stärker an das Substrat gebunden ist als am NaCl-Ge-Interface. Dadurch entsteht am Interface

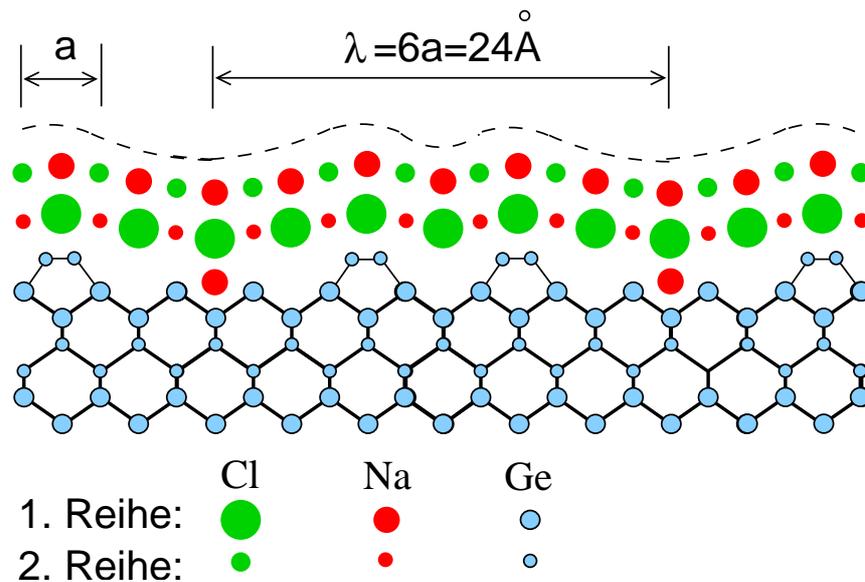


Abbildung 8.8: Strukturvorschlag für eine modulierte NaCl-Schicht auf einer Na-modifizierten Unterlage. Am Interface befinden sich eindimensionale Ketten von Na-Atomen.

des modulierten Systems evtl. eine stärkere Verbiegung als es die Korrugation der Na/Ge-Oberfläche erwarten lässt. Die intramolekulare Bindungsenergie des NaCl-Moleküls ist natürlich ein schlechtes Maß für die Wechselwirkung zwischen den Na-Kettenatomen und den Cl-Ionen der Adsicht. Dies gilt vor allem, weil Natrium am Interface nicht ionisch vorliegt. Wie Mangat et al. anhand von PEXAFS-Messungen in Verbindung mit Ab-Initio-Rechnungen am System Na/Si(100) feststellten, besitzt die Na-Bindung ans Substrat stark kovalenten Charakter [88]. Trotzdem ist entsprechend der in Abschnitt 8.1 vorgestellten Ergebnisse die mittlere Bindung eines NaCl-Films an die Na-terminierte Unterlage stärker als an die reine Ge(100)-Oberfläche.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich das in Abbildung 8.8 dargestellte Strukturmodell. Die hier gezeigte Vertiefung der Schicht zwischen benachbarten Dimerreihen ist durch den Wert der zweiten Fourierkomponente der Modulationsfunktion bestimmt. Sie ist wahrscheinlich nicht so stark ausgeprägt wie es dieses Modell vermuten lässt. Andernfalls wäre für einen dünnen NaCl-Film auf der reinen Ge(100)-Oberfläche entsprechend der Dimerisierung des Substrats eine  $(2 \times 1)$ -Modulation zu erwarten. Die STM-Messungen (vgl. Kapitel 6) gaben hierauf allerdings keinen Hinweis.

Die kinematische Auswertung der Intensität von Satelliten-Spots wurde schon mehrfach erfolgreich zur Charakterisierung von vertikal modulierten Oberflächen verwendet [53, 54]. Ursache der in diesen Arbeiten beobachteten Modulation sind regelmäßige Versetzungsnetzwerke. Bei der Heteroepitaxie von Ge auf Si(111) ergab sich eine exzellente Übereinstimmung von LEED-Daten und einem elastischen Kontinuumsmodell [53]. Ebenso die am System Ag/Si(100) mit LEED bestimmte Modulationsamplitude entsprach der mit STM gemessenen Korrugation der Oberfläche [54]. Die Analyse

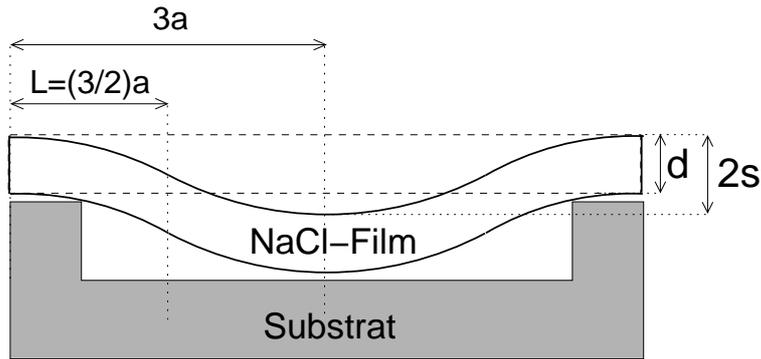


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung des Biegebalken-Modells zur Bestimmung der elastischen Energie modulierter NaCl-Schichten.

relativer Reflexintensitäten besitzt demnach quantitative Aussagekraft.

Beim Vergleich des Strukturmodells mit der durch Simulationen bestimmten Modulationsfunktion erkennt man, dass die im Modell gezeigte Höhenvariation an der NaCl-Oberfläche derselben Funktion, allerdings mit negativem Vorzeichen entspricht. Dazu ist anzumerken, dass aus einem LEED-Experiment nicht grundsätzlich auf das Vorzeichen einer vertikalen Verschiebung von Streuern geschlossen werden kann. Der in Gleichung 8.2 angegebene Ausdruck für das Reflexprofil ist invariant gegenüber der Transformation  $\vec{K} \rightarrow -\vec{K}$ . Wegen der Spiegelsymmetrie der für die Simulation angenommenen  $(6 \times 1)$ -Einheitszelle ist  $I(\vec{K})$  ebenso invariant gegenüber einer Vorzeichenänderung von  $K_{\parallel}$ . Aus der Verknüpfung beider Aussagen folgt die Invarianz für  $K_z \rightarrow -K_z$ . Damit kann auch das Vorzeichen der vertikalen Position aller Streuer ohne Einfluss auf das Reflexprofil geändert werden.

Die Amplitude der Modulation ist durch zwei Energiebeiträge bestimmt, nämlich die Bindung des NaCl-Films ans Interface und die elastische Energie des verzerrten Gitters. Im folgenden wird die Verformungsenergie bei gegebener Modulationsamplitude und Schichtdicke mit Hilfe eines kontinuumsmechanischen Modells abgeschätzt. Wegen der kontinuierlichen Verbiegung des NaCl-Gitters wird zur Bestimmung der elastischen Energie kein gleichmäßig deformiertes Gitter zu Grunde gelegt, sondern stattdessen das Modell eines Biegebalkens angenommen. Für die Verformungsenergie eines Balkens der Stärke  $d$ , Breite  $b$  und Länge  $L$ , der an einem Ende um  $s$  ausgelenkt wird und am anderen Ende fest eingespannt ist, gilt

$$U = \frac{Ebd^3 s^2}{8L^3} \quad (8.4)$$

Für  $E$  ist an dieser Stelle das Elastizitätsmodul in  $[011]$ -Richtung,  $C_{44}$ , einzusetzen ( $C_{44, \text{NaCl}} \approx 1.26 \cdot 10^{10} \text{ J/m}^3$  [65]). Zur Beschreibung der elastischen Energie des modulierten Salz-Films genügt es aus Symmetriegründen, eine halbe  $(6 \times 1)$ -Einheitszelle zu betrachten. Diese setzt sich aus zwei um dieselbe Strecke  $s$  ausgelenkten Balken der Länge  $\frac{3}{2}a$  zusammen (s. Abbildung 8.9). Für eine Amplitude von  $0.29 \text{ \AA}$  erhält man bei einer Schichtdicke von 10 ML eine Verformungsenergie von  $0.34 \text{ eV}$  pro  $(6 \times 1)$ -Einheitszelle. Dieser Wert entspricht der erwarteten Größenordnung.

Über den zweiten Energiebeitrag, die Bindung ans Substrat, sind keine quantitativen Aussagen möglich, da die Wechselwirkung zwischen dem NaCl-Film und dem Substrat entlang der Na-Reihen als Funktion der Bindungslänge nicht bekannt ist. Das Auftreten von Modulationen bedeutet jedoch, dass der Beitrag der Verformungsenergie durch eine gegenüber einem nicht gekrümmten Film verstärkte Bindung ans Interface kompensiert werden kann. In diesem Zusammenhang kann auch die Frage beantwortet werden, warum eine periodisch modulierte NaCl-Oberfläche auf einem  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Substrat nicht beobachtet wird. Um auf dieser Unterlage dieselbe Modulationsamplitude wie auf der Na $(6 \times 3)$ -Oberfläche bei gleicher NaCl-Schichtdicke zu erreichen, wäre nach Gleichung 8.4 ein um den Faktor acht höherer Energieaufwand erforderlich, da sich die Längen der beiden betrachteten Einheitszellen um den Faktor zwei unterscheiden. Folglich ist die auf der  $(3 \times 2)$ -Unterlage zu erwartende Amplitude einer Modulation klein gegen die de Broglie-Wellenlänge langsamer Elektronen, so dass sie mit LEED nicht erfasst werden kann.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass durch Voradsorption von Natrium auf Ge(100) die Herstellung eines Substrats gelungen ist, auf dem die Stärke der Bindung an einen anschließend aufgedampften NaCl-Film ortsabhängig variiert, und dessen Höhenprofil infolgedessen ebenso regelmäßig moduliert ist.

## Kapitel 9

# Abschließende Diskussion und Ausblick

In den vorherigen Kapiteln wurden verschiedene Mechanismen zur Modifikation und zur Strukturierung isolierender dünner Schichten vorgestellt. Neben den zuvor diskutierten Aspekten stellt sich zum Ende dieser Arbeit vor allem die Frage nach dem Potenzial erzeugter Strukturen in Bezug auf weitere Experimente. Vor dieser Diskussion werden die zentralen Ergebnisse der einzelnen Abschnitte jeweils kurz zusammengefasst.

### 9.1 Farbzentren

Beschuss mit langsamen Elektronen führt an der Oberfläche dünner NaCl-Schichten zur Bildung von F-Zentren, d.h. von Chlorfehlstellen [135, 169]. Auch an der Oberfläche dünner MgO-Filme entstehen infolge von Elektronenbeschuss Anionenfehlstellen, was anhand von Experimenten zur Sauerstoffadsorption nachgewiesen wurde. Diese Punktdefekte, die SPA-LEED-Messungen zufolge unkorreliert auftreten, stellen für physisorbierte Gasteilchen Bindungsplätze dar, an denen die Adsorptionsenergie im Fall physisorbierter Gasteilchen auf der NaCl-Oberfläche um 20–30 % größer ist als auf der ungestörten Unterlage. Dies wurde mit Hilfe von TDS-Messungen mit Anfangsbedeckungen im Submonolagenbereich nachgewiesen [28]. Die effektiven Desorptionsparameter, d.h. die Desorptionsenergie und der Frequenzfaktor, sind kontinuierliche Funktionen der Bedeckung. Aus diesem Grund kann die Konzentration der Oberflächendefekte aus den experimentellen Daten nicht direkt abgelesen werden. Simulationen auf der Basis eines Modells mit zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen ermöglichten neben einer guten Anpassung an die gemessenen Spektren die Bestimmung der Sättigungskonzentration von F-Zentren auf NaCl zu 7 %. Eine Abschätzung der Konzentration von Anionenfehlstellen gelang im Fall der MgO-Oberfläche durch die Analyse der Farbzentrenkinetik bei Adsorption von Sauerstoff und ergab einen maximalen Sättigungswert von 9 %. Aggregate von Farbzentren sind bei diesen Konzentrationen zu vernachlässigen. Nimmt man ein quadratisches Gitter von Defekten an, so ergibt sich ein mittlerer Abstand zwischen ihnen von 3–4 Gitterkonstanten.

Nun stellt sich die Frage, warum sich Farbzentren nicht auf einem regelmäßigen Gitter anordnen, obwohl i.a. eine Wechselwirkung zwischen ihnen vorliegen muss. Das regelmäßige Anordnen von F-Zentren setzt ihre Diffusion voraus. Die damit verbundene Energiebarriere wurde für ein zweifach positiv geladenes F-Zentrum an der MgO-Oberfläche von Pacchioni et al. zu 2.9 eV bestimmt, für einfach geladene und neutrale Zentren sind noch größere Werte zu erwarten [97]. Ein nachträgliches Ordnen durch eine thermische Behandlung kann somit ausgeschlossen werden.

Damit eröffnet sich die Frage, auf welche Weise eine Ordnung von Defekten induziert werden kann. Ein vorstellbarer Mechanismus ist das Füllen von F-Zentren durch große Atome mit dem Ziel, eine oberflächennahe Verspannung des Kristallgitters zu erreichen. Das Resultat dieser Verspannung wäre vermutlich eine repulsive Wechselwirkung zwischen den 'Dotieratomen', die zu einer Ordnung führen kann. Da jedoch das Spannungsfeld in Ionenkristallen kurzreichweitig ist, z.B. im Vergleich zu Halbleitern, erscheint es vielversprechender, eine starke Wechselwirkung durch Adsorption von senkrecht zur Oberfläche stehenden Molekülen mit großem Dipolmoment herbeizuführen.

Abgesehen von der Frage nach der Ordnung von Farbzentrengittern sind diese Defekte in Bezug auf Nukleation und Wachstum von Interesse. Beispielsweise wurde am System Pd/MgO nachgewiesen, dass die Dichte von Kondensationskeimen über einen weiten Temperaturbereich nur durch Defekte bestimmt ist [47]. Ferrari et al. konnten anhand von Ab-Initio-Rechnungen zeigen, dass die Bindungsenergie eines Pd-Atoms von nur wenigen zehntel eV an der reinen MgO-Oberfläche auf etwa 1.5 eV an einem neutralen F-Zentrum ansteigt. Sind die F-Zentren geladen, so ergeben sich noch höhere Energiedifferenzen. Demzufolge muss an F-Zentren bei Wachstum von Metallen eine hohe Nukleationswahrscheinlichkeit vorliegen. Die Konzentration von Clustern und damit ihre mittlere Größe kann demzufolge durch eine gezielte Präparation von Defekten erreicht werden. Damit wiederum bietet sich die Möglichkeit, elektrisch isolierte Cluster bzgl. ihrer Transporteigenschaften und ihrer elektronischen Struktur mit Hilfe der Tunnelspektroskopie zu charakterisieren. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass bei einem solchen Experiment keine tatsächlich freien Cluster vorliegen würden, da diese an ein reaktives F-Zentrum gebunden wären.

Bevor zu den bei der NaCl-Epitaxie erzeugten geordneten Strukturen übergegangen wird, erfolgt die Diskussion der Na-Adsorption auf Ge(100), da diese Resultate im Anschluss von Bedeutung sind.

## 9.2 Na/Ge(100)

Neben den bei Raumtemperatur beobachteten, Natrium-induzierten  $(2 \times 1)$ - und  $(4 \times 1)$ -Überstrukturen, wurden nach Tempern Na-bedeckter Proben eine inkommensurable Phase sowie eine kommensurable  $(3 \times 2)$ -Phase entdeckt. Darüberhinaus wurden im Regime sehr kleiner Bedeckungen erstmalig stark eindimensionale Ketten von Adsorbatatomen gefunden, die sich in regelmäßigen, über die Bedeckung steuerbaren Abständen voneinander anordnen. Nach Vergleich von LEED-, STM- und XPS-Messungen steht mit großer Sicherheit fest, dass alle zuvor genannten Überstrukturen nur ein Na-Atom pro Einheitszelle aufweisen.

STM-Messungen der  $(3 \times 2)$ - und der Kettenstrukturen weisen darauf hin, dass für die Bildung dieser Phasen ein erheblicher Transport von Substratatomen erforderlich ist, wie es auch schon im Fall der Na $(3 \times 2)$ -Struktur auf Si(100) [114, 117] sowie nach Adsorption verschiedener Metalle auf Si(111) beobachtet wurde [116]. Dies wurde im Fall der  $(3 \times 2)$ -Phase auf Ge(100) aus einer gegenüber der reinen Ge-Oberfläche veränderten Stufenmorphologie gefolgert. STM-Bilder der Kettenstrukturen legen es nahe, dass unterhalb der Adsorbatreihen die Dimere des Substrats fehlen, so dass auch für diese Phase angenommen werden kann, dass die Konzentration von Substratatomen an der Oberfläche von der reinen Fläche differiert.

Na-Adsorption auf regelmäßig gestuften Ge(100)-Substraten und anschließendes Tempern bewirkt die Bildung einer Single-Domain-Oberfläche mit einer scharfen Terrassenbreitenverteilung. Der Vergleich von LEED-Daten mit Simulationen von Reflexprofilen belegt, dass auf den Terrassen dieser Oberflächen eine dreifache Periodizität des Adsorbatgitters senkrecht zu den Stufenkanten vorliegt.

Mit der Erkenntnis, dass die beobachteten Überstrukturen nur ein Adsorbatatom pro Zelle besitzen, ist eine wesentliche Basis für Strukturanalysen gelegt. Informationen bzgl. der Konzentration von Substratatomen an der Oberfläche sind zudem zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie der  $(3 \times 2)$ - sowie der Kettenstrukturen unerlässlich. Mit Hilfe von Strukturanalysen können aus geometrischen Parametern Schlüsse über die Natur chemischer Bindungen gezogen werden. Damit wiederum kann die Ursache für den Transport von Substratatomen verstanden werden. Diesbezüglich stellt sich die Frage, in welchem Maße ein Materialtransport bei der Adsorption von Erdalkalimetallen passiert. Ausgehend von einer ionischen Bindung ist grundsätzlich auf Grund der Zweiwertigkeit dieser Atome zu erwarten, dass andere Konzentrationen von Substratatomen zur Bildung stabiler Überstrukturen erforderlich sind als im Fall des einwertigen Natriums. In Bezug auf den Ge-Transport infolge Na-Adsorption sind Untersuchungen der Morphologie der  $(3 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche als Funktion der Präparationsbedingungen von Interesse, denn durch Variation der Substrattemperatur bei der Adsorption kann vermutlich gesteuert werden, ob die Rekonstruktion der Oberfläche ähnlich einem Step-Flow-Modus abläuft oder ob Nukleation des Adsorbats vorwiegend auf Terrassen stattfindet. In diesem Zusammenhang sind ebenso STM-Messungen der inkommensurablen  $(3 \times 2)$ -Phase wünschenswert, um die mit LEED beobachtete Reflexaufspaltung bei  $\Theta > \Theta_{(3 \times 2)}$  zu

verstehen.

Kettenstrukturen von Adsorbatatomen sind von sehr grundsätzlichem Interesse, weil sie möglicherweise ein eindimensionales Metall darstellen. Da diese Adsorbatphase in zwei orthogonalen Domänen auftritt, sind Messungen des elektronischen Transports zunächst nicht oder nur lokal möglich. Winkelaufgelöste Photoemission (ARUPS) kann zwar generell Aufschluss über die elektronische Struktur dieses Systems geben (siehe z.B. [101]), jedoch tragen auch bei dieser Methode beide Rotationsdomänen zum Messsignal bei.

Bezüglich der Kettenstrukturen stellt sich die Frage, ob diese auch auf der Si(100)-Oberfläche zu finden sind. Dies ist sehr wahrscheinlich, da alle sonstigen Überstrukturen auf den (100)-Oberflächen sowohl von Ge als auch von Si beobachtet wurden. Anhand weiterer Informationen zum zuvor diskutierten Materialtransport an der Oberfläche kann möglicherweise der Mechanismus der Doppelstufenbildung durch Adsorption von Na ergründet werden. Dazu können SPA-LEED-Experimente zur Wachstumskinetik beitragen.

### 9.3 NaCl/Ge(100)

Beim Wachstum von NaCl auf vicinalen Ge(100)-Kristallen wurden mit STM dem Stufengitter entsprechend periodisch gespannte NaCl-Inseln beobachtet. Ferner wurde festgestellt, dass benachbarte, zu den Substratterassen parallele Bereiche der Adsicht sich bzgl. ihrer vertikalen Position um die Höhe einer Ge-Doppelstufe unterscheiden. Dies wurde auch bei einem Fehlneigungswinkel von  $2.7^\circ$  beobachtet, bei dem die Oberfläche nahezu ausschließlich Einzelstufen aufweist. Die Aussage, dass im Limes geringer Fehlneigung Substratstufen separat überwachsen werden, wurde zwar nicht experimentell belegt, sie ist jedoch trivial. Mit Hilfe eines kontinuumsmechanischen Modells konnte der Übergang vom separaten Überwachsen einzelner zum gleichzeitigen Überwachsen zweier Stufenkanten plausibel gemacht werden.

Wie zuvor dargelegt wurde, ist bei der NaCl-Epitaxie ein schichtdickenabhängiger Übergang von einem elastisch gespannten zu einem gestuften Film zu erwarten. Auch die Resultate von SPA-LEED-Messungen von Tegenkamp geben Hinweise auf eine schichtdickenabhängige Veränderung des Wachstumsmodus [136]. Erst ab einer Dicke von mehr als 8 ML beobachtete er das Auftreten von NaCl-Stufen in hoher Konzentration. Diesen Übergang explizit nachzuweisen, stellt eine große experimentelle Herausforderung dar, die sicherlich nicht mit Hilfe der Tunnelmikroskopie zu bewältigen ist, sondern nahezu atomar aufgelöste AFM-Messungen erfordert.

Da der Übergang nicht zuletzt durch die Interfaceenergie bestimmt ist, sollte ein hoher Doppelstufenanteil des Substrats die Bildung einer gestuften Adsicht begünstigen. An dieser Stelle wird die Verwendung Na-modifizierter, vicinaler Substrate interessant, und zwar aus zweierlei Gründen: zum einen wegen des Single-Domain-Charakters dieser Oberflächen und zum anderen, da die mittlere Bindungsenergie des Films auf der Na-belegten Oberfläche größer ist als im Fall des

reinen Substrats. Beide Effekte führen zu einer Verringerung der Interfaceenergie, so dass möglicherweise selbst bei extrem dünnen Schichten kein elastisch verspanntes Wachstum, sondern sofort die Bildung von NaCl–Stufen einsetzt.

## 9.4 NaCl/Na/Ge(100)

Bei der NaCl–Epitaxie auf der nach Na–Adsorption ( $3 \times 2$ )–rekonstruierten Ge–Oberfläche wurden mit LEED Satelliten um die Hauptstruktureffexe beobachtet. Deren Ursache ist die Bildung gegen die Oberflächennormale geneigter Bereiche. Die zuvor mit STM beobachtete Stufenmorphologie des Substrats erklärt, warum diese Satelliten hauptsächlich entlang der [011]–Richtung auftreten. Die Beobachtungen stellen einen weiteren Beweis des 'Teppich–Modells' dar, also des elastisch verspannten Überwachsens von Stufenkanten. Eine schichtdickenabhängige Analyse der Neigungswinkel verkippter Bereiche belegte nach Vergleich mit entsprechenden Daten, die auf der reinen Ge(100)–Oberfläche gemessen wurden [128, 168], dass eine NaCl–Schicht stärker an die Na–modifizierte Oberfläche als an das reine Substrat gebunden ist.

Die Erzeugung einer regelmäßig strukturierten Isolatorschicht gelang durch NaCl–Epitaxie auf Ge(100) nach Voradsorption einer sehr geringen Na–Menge. Dabei wurde eine in einer Dimension periodisch vertikal modulierte Adsicht beobachtet, was sich im LEED–Bild in Form von Überstruktureffexen äußert. Die Ursache hierfür ist die zuvor besprochene und mit STM charakterisierte Na–Kettenstruktur, die am Interface vergraben ist und der NaCl–Schicht ihre Periodizität aufprägt. Anhand der Simulation von Reflexintensitäten in kinematischer Näherung und durch Anpassung an experimentelle LEED–Daten erfolgte die Bestimmung der Modulationsamplitude, für die sich im Fall eines 10 ML dicken Films ein Wert von 0.29 Å ergab.

Eindimensional modulierte NaCl–Oberflächen können ebenso wie mit Farbzentren belegte Proben als Template zum Studium kleinster Objekte, Cluster oder Quantendrähte, benutzt werden. Anders allerdings als bei Farbzentren oder Stufenkanten ist bei der Adsorption auf modulierten Oberflächen kein wesentlicher Gewinn an Adsorptionsenergie infolge eines Koordinationseffekts zu erwarten. Eine ortsabhängige Bindungsenergie ist trotzdem anzunehmen, da die Bindungslängen an der Oberfläche der isolierenden Schicht räumlich moduliert sind.

An epitaktischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –Schichten, die durch Oxidation eines  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ –Substrats erzeugt wurden, konnte mit STM eine zweidimensionale Modulation nachgewiesen werden [111, 112]. Da die Wellenlänge der Modulation eine Funktion der verwendeten Tunnelspannung ist, muss die Modulation allerdings eher einem elektronischen als einem morphologischen Effekt zugeschrieben werden [111, 112]. An diesen Oxidfilmen wurde gezeigt, dass bei der Adsorption von Ag und Mn die Nukleation von Clustern bevorzugt an den Punkten dieses Übergitters stattfindet [8].

Der Einfluss der Bindungslänge zwischen Oberflächenatomen auf die Adsorption wurde bei der Chemisorption von Sauerstoff auf  $\text{Ru}(0001)$  beobachtet [46, 60]. Elastisch deformierte Bereiche dieser Oberfläche wurden durch Implantation von Argon erzeugt,

das bei anschließendem Tempern des Kristalls zu kleinen Blasen unter der Oberfläche zusammenläuft und diese elastisch verzerrt. Nach Adsorption von Sauerstoff auf einem derartig präparierten Kristall wurde festgestellt, dass die lokale Bedeckung mit der Verspannung und daher mit der Bindungslänge zwischen Oberflächenatomen des Substrats variiert.

Im Fall einer isolierenden und inerten Oberfläche ist ein Einfluss der Verspannung auf die Adsorption sicherlich schwächer ausgeprägt als bei der Chemisorption auf einer Metalloberfläche. Bei nicht zu hoher Wachstumstemperatur während der Deposition von Metallatomen auf einer modulierten Isolatorschicht ist jedoch ebenso mit einer ortsabhängigen Nukleationswahrscheinlichkeit zu rechnen, so dass derartige Experimente vielversprechend erscheinen. Während im Fall der durch Voradsorption von Na modulierten Oberfläche die relativen Änderungen der Bindungslängen im Promillebereich liegen, ist der Verspannungseffekt im Fall von Inseln auf vicinalen Kristallen deutlich größer. Bei Betrachtung des in Abbildung 6.25 dargestellten Höhenprofils eines elastisch verspannten NaCl-Teppichs stellt man fest, dass eine Höhendifferenz von  $2d_{\text{Ge}} = 2.8 \text{ \AA}$  auf einer Längenskala von etwa  $30 \text{ \AA}$  überwunden wird. Berücksichtigt man ferner, dass der Film lateral sowohl gedehnt bzw. gestaucht und ebenso geschert ist, so ergibt sich eine Bindungslänge des NaCl-Gitters, die um etwa 7 % vom Volumengitter abweicht. Dieser Effekt ist so groß, dass sogar die optischen Eigenschaften der Schicht signifikant gegenüber einer glatten Schicht verändert sein sollten. Erzeugt man an der Oberfläche dieser modulierten Schichten Farbzentren, so ist bei diesen mit einer verringerten Anregungsenergie zu rechnen, was mit hochauflösenden EELS-Messungen nachgewiesen werden könnte.

Die Erzeugung modulierter Oberflächen ist mit einem Energieaufwand verbunden. Die dadurch bedingte Abweichung von der Struktur einer idealen Oberfläche ist grundsätzlich mit einer Steigerung der Oberflächenspannung verknüpft. Die Verspannung einer Oberfläche beeinflusst folglich ihre Reaktivität. Prinzipiell ist es also möglich, das Benetzungsverhalten eines solchen Substrats beim Schichtwachstum zumindest in einem kleinen Bereich zu steuern. Ob sich diese Tatsache für das Wachstum hochwertiger Heterostrukturen auf einer ursprünglich inerten Unterlage als hilfreich erweist, ist eine offene Frage.

Die Modifikation dünner Schichten wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich am Beispiel von NaCl/Ge(100) als Modellsystem für die Isolator-Halbleiter-Epitaxie studiert. Nun ergibt sich abschließend die Frage, inwieweit die Ergebnisse dieser Arbeit z.B. bzgl. der Einflussnahme auf die beim Wachstum entstehende Morphologie durch Adsorbate am Interface auf andere Materialsysteme übertragbar sind, evtl. auch auf Systeme von technologischer Bedeutung. Doch nicht nur die Materialien der Unterlage bzw. der dünnen Schicht können variiert werden. Auch die modifizierende Spezies, vorzugsweise Atome oder reaktive Moleküle mit großem Durchmesser, die darüber hinaus große Überstrukturen mit hoher Korrugation bilden sollten, bieten viel Spielraum für weitere interessante Experimente.

# Literaturverzeichnis

- [1] T. Abukawa und S. Kono, Phys. Rev. B **37** (1988), 9097.
- [2] T. Abukawa und S. Kono, Surf. Sci. **214** (1989), 141.
- [3] O.L. Alerhand, D. Vanderbilt, R.D. Meade und J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **61** (1988), 1973.
- [4] J. Alvarez, V.H. Etgens, X. Torrelles, H.A. van der Vegt, P. Fajardo und S. Ferrer, Phys. Rev. B **54** (1996), 5581.
- [5] C. Ammer, K. Meinel und M. Klaua, phys. stat. sol. (a) **150** (1995), 507.
- [6] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6** (1961), 57.
- [7] F.L. Battye, J. Liesegang, R.C.G. Leckey und J.G. Jenkin, Phys. Rev. B **13** (1976), 2646.
- [8] C. Becker, K. von Bergmann, A. Rosenhahn, J. Schneider und K. Wandelt, Surf. Sci. **486** (2001), L443.
- [9] G. Binnig und H. Rohrer, Phys. Rev. Lett. **49** (1982), 57.
- [10] G. Binnig und H. Rohrer, Helv. Phys. Acta **55** (1982), 726.
- [11] T. Boutboul, A. Akkerman, A. Breskin und R. Chechik, J. Appl. Phys. **79** (1996), 6714.
- [12] D. Briggs und M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 1983.
- [13] K. Bromann, M. Giovannini, H. Brune und K. Kern, Eur. Phys. J. D **9** (1999), 25.
- [14] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann und K. Kern, Nature **394** (1998), 451.
- [15] K. Budde, I. Lyuksyutov, H. Pfnür, G. Godzik und H.-U. Everts, Europhysics Letters **47** (1999), 575.
- [16] K. Budde, J. Schimmelpfennig, M. Eichmann, W. Ernst und H. Pfnür, Surf. Sci. **473** (2001), 71.
- [17] D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **43** (1979), 43.
- [18] D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **59** (1987), 1691.
- [19] C.J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, 1993.

- [20] A. Cobi, *Charakterisierung dünner NaCl-Schichten auf regelmäßig gestufen Ge(100)-Flächen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1992.
- [21] J.S. Corneille, J.W. He und D.W. Goodman, Surf. Sci. **306** (1994), 269.
- [22] S.Y. Davydov, Appl. Surf. Sci. **140** (1999), 58.
- [23] C.B. Duke, Chem. Rev. **96** (1996), 1237.
- [24] P. Duwe, *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von NaCl(100) auf Ge(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1991.
- [25] W.F. Egelhoff und I. Jakob, Phys. Rev. Lett. **62** (1989), 921.
- [26] M. Eichmann, private Mitteilung.
- [27] M. Eichmann, *Adsorption von Krypton und Krypton/Xenon auf NaCl(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996.
- [28] W. Ernst, *Adsorption von Edelgasen und Kohlendioxid auf NaCl(100) unter dem Einfluß von Defekten*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1997.
- [29] W. Ernst, M. Eichmann, K. Budde und H. Pfnür, Surf. Sci. **464** (2000), 35.
- [30] W. Ernst, M. Eichmann, H. Pfnür, K.-L. Jonas, V. von Oeynhausen und K.H. Meiwes-Broer, Appl. Phys. Lett. **80** (2002), 2595.
- [31] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [32] G. Faraci und A.R. Pennisi, Surf. Sci. **409** (1998), 46.
- [33] B. Feuerbacher und R.F. Willis, J. Phys. C. **9** (1976), 169.
- [34] F. Fischer, Z. Phys. **154** (1959), 534.
- [35] S. Fölsch, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur H<sub>2</sub>O-Adsorption auf der NaCl(100)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Hannover, 1991.
- [36] S. Fölsch, U. Barjenbruch und M. Henzler, Thin Solid Films **172** (1989), 123.
- [37] S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer und K.H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 123.
- [38] S. Fölsch, A. Stock und M. Henzler, Surf. Sci. **264** (1992), 65.
- [39] P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke und K. Kern, Phys. Rev. B **61** (2000), 2254.
- [40] G.S. Glander und M.B. Webb, Surf. Sci. **222** (1989), 64.
- [41] G.S. Glander und M.B. Webb, Surf. Sci. **224** (1989), 60.
- [42] S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, *The Theory of the Rate Process*, McGraw-Hill, New York, 1941.
- [43] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp und E. Umbach, Phys. Rev. B **54** (1996), 7705.
- [44] G. Godzik, H. Pfnür und I.F. Lyuksyutov, Europhys. Lett. **56** (2001), 67.
- [45] F. Golek und E. Bauer, Surface Science **365** (1996), 547-56.

- [46] M. Gsell, P. Jakob und D. Menzel, *Science* **280** (1998), 717.
- [47] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J.V. Barth, J.A. Venables und K. Kern, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 11105.
- [48] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podlucky und P. Varga, *Surf. Sci.* **424** (1999), L321.
- [49] J. Heidberg, E. Kampshoff, R. Kühnemuth und O. Schönekas, *Surf. Sci.* **272** (1992), 306.
- [50] V.E. Henrich, G. Dresselhaus und H.J. Zeiger, *Phys. Rev. B* **22** (1980), 4764.
- [51] V.E. Henrich und R.L. Kurtz, *J. Vac. Sci. Techn.* **18** (1981), 416.
- [52] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher, B.G. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [53] M. Horn-von Hoegen, A. Al-Falou, H. Pietsch, B.H. Müller und M. Henzler, *Surf. Sci.* **298** (1993), 29.
- [54] M. Horn-von Hoegen, T. Schmidt, M. Henzler, G. Meyer, D. Winau und K.H. Rieder, *Surf. Sci.* **331–333** (1995), 575.
- [55] M. Horn-von Hoegen, F.J. Meyer zu Heringdorf, R. Hild, P. Zahl, Th. Schmidt und E. Bauer, *Surf. Sci.* **433–435** (1999), 475.
- [56] J.S. Hovis, R.J. Hamers und C.M. Greenlief, *Surf. Sci.* **440** (1999), L815.
- [57] H. Ibach, W. Erley und H. Wagner, *Surf. Sci.* **92** (1980), 29.
- [58] H. Ibach und D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York, 1982.
- [59] K. Inoue, Y. Morikawa, K. Terakura und M. Nakayama, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 14774.
- [60] P. Jakob, M. Gsell und D. Menzel, *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 10075.
- [61] H.C. Jeong und E.D. Williams, *Surf. Sci. Rep.* **34** (1999), 171.
- [62] J. Jupille, P. Dolle und M. Beauchon, *Surf. Sci.* **260** (1992), 271.
- [63] B. Kersten, *Nanostructures on Stepped Semiconductor Surfaces*, Dissertation, University of Twente, 1995.
- [64] S.D. Kevan, *Phys. Rev. B* **32** (1985), 2344.
- [65] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 1968.
- [66] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 1991.
- [67] M.L. Knotek und P.J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978), 964.
- [68] Y.J. Ko und K.J. Chang, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 4329.
- [69] J.J. Kolodziej, B. Such, P. Czuba, F. Krok, P. Piatkowski und M. Szymanski, *Surf. Sci.* **506** (2002), 12.
- [70] D. Kolthoff, T. Dullweber und H. Pfnür, *Surf. Sci.* **447** (2000), 259.
- [71] B. Konrad, C.A. Schug und W. Steinmann, *Surf. Sci.* **213** (1989), 412.

- [72] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher, B.G. Teubner, Stuttgart, 1993.
- [73] J. Kramer, private Mitteilung.
- [74] J. Kramer, W. Ernst, C. Tegenkamp und H. Pfür, *Surf. Sci.* **517** (2002), 87.
- [75] H.J. Kreuzer und Z.W. Gortel, *Physisorption Kinetics*, Springer Series in Surface Science, Springer, Berlin, 1986.
- [76] J.A. Kubby, J.E. Griffith, R.S. Becker und J.S. Vickers, *Phys. Rev. B* **36** (1987), 6079.
- [77] R. Kühnemuth, *FTIR-Spektroskopische Untersuchungen zur Thermodynamik, Struktur und Dynamik des Adsorbats CO<sub>2</sub>/NaCl(100)*, Dissertation, Universität Hannover, 1992.
- [78] K.J. Laidler, *Theories of Chemical Reaction Rates*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [79] L.D. Landau und E.M. Lifshitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik V*, Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- [80] K.D. Lee, J.W. Chung, H.W. Joo, D. Jeon, T. Hashizume und T. Sakurai, *J. Kor. Phys. Soc.* **30** (1997), 248.
- [81] J. Levine, *Surf. Sci.* **34** (1973), 90.
- [82] A. Lopez, T. Heller, T. Bitzer und N.V. Richardson, *Chem. Phys.* **277** (2002), 1.
- [83] C.A. Lucas, C.S. Dower, D.F. McMorro, G.C.L. Wong, F.J. Lamelas und P.H. Fuoss, *Phys. Rev. B* **47** (1993), 10375.
- [84] C.A. Lucas, G.C.L Wong, C.S. Dower, F.J. Lamelas und P.H. Fuoss, *Surf. Sci.* **286** (1993), 46.
- [85] P. Luches, *European Conference on Surface Science, ECOSS-20*, Krakau, Polen, 2001, private Mitteilung.
- [86] U. Malaske, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure und Wasser an epitaktischen Alkalihalogenidflächen*, Dissertation, Universität Hannover, 1997.
- [87] U. Malaske, H. Pfnür, M. Bäfler, M. Weiß und E. Umbach, *Physical Review B* **53** (1996), 13115–20.
- [88] P.S. Mangat, P. Soukiassian, K.M. Schirm, L. Spiess, S.P. Tang, A.J. Freeman, Z. Hurych und B. Delley, *Phys. Rev. B* **47** (1993), 16311.
- [89] G. Meyer, private Mitteilung.
- [90] F. Moresco, M. Rocca, V. Zielasek, T. Hildebrandt und M. Henzler, *Surf. Sci.* **388** (1997), 1.
- [91] Y. Morikawa, K. Kobayashi und K. Terakura, *Surf. Sci.* **283** (1993), 377.
- [92] S.J. Murray, M. Mian, F.M. Leibsle und R. McGrath, *Surf. Sci.* **307-309** (1994), 741.

- [93] B. Naydenov und L. Surnev, Surf. Sci. **370** (1997), 155.
- [94] M. Needels, M.C. Payne und J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **38** (1988), 5543.
- [95] J.E. Ortega, E.M. Oellig, J. Ferron und R. Miranda, Phys. Rev. B **36** (1987), 6213.
- [96] G. Pacchioni und P.S. Bagus, Phys. Rev. B **50** (1994), 2576.
- [97] G. Pacchioni und P. Pescarmona, Surf. Sci. **412–413** (1998), 657.
- [98] E. Pehlke und J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **67** (1991), 465.
- [99] D. Peterka, *Vibronische und elektronische Struktur von MgO-Schichten – eine hochauflösende EELS-Analyse*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1998.
- [100] D. Peterka, C. Tegenkamp, K.M. Schröder, W. Ernst und H. Pfnür, Surf. Sci. **431** (1999), 146.
- [101] D.Y. Petrovykh, K.N. Altmann, J.L. Lin, F.J. Himpsel und F.M. Leibsle, Surf. Sci. **512** (2002), 269.
- [102] H. Pfnür, P. Feulner, H.A. Engelhardt und D. Menzel, Chem. Phys. Lett. **59** (1978), 481.
- [103] H. Pfnür und D. Menzel, J. Chem. Phys. **79** (1983), 2400.
- [104] H. Pfnür, C. Voges, K. Budde, I. Lyuksyutov und H.-U. Everts, J. Phys.: Condensed Matter **11** (1999), 9933.
- [105] R.W. Pohl, Z. Phys. **39** (1930), 36.
- [106] J. Pollmann, P. Krüger und A. Mazur, J. Vac. Sci. Technol. B **5** (1987), 945.
- [107] T.W. Poon, S. Yip, P.S. Ho und F.F. Abraham, Phys. Rev. Lett. **65** (1990), 2161.
- [108] V.E. Puchin, A.L. Shluger und N. Itoh, Physical Review B **47** (1993), 10760–8.
- [109] A. Ramstad, G. Brocks und P.J. Kelly, Phys. Rev. B **51** (1995), 14504.
- [110] W. Ranke und J. Platen, Surf. Sci. **349** (1996), L159.
- [111] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker und K. Wandelt, Appl. Surf. Sci. **142** (1999), 169.
- [112] A. Rosenhahn, J. Schneider, J. Kandler, C. Becker und K. Wandelt, Surf. Sci. **433–435** (1999), 705.
- [113] B. Röttger, T. Bertrams und H. Neddermeyer, J. Vac. Sci. Technol. B **14** (1995), 925.
- [114] S.V. Ryjkov, T. Nagao, V.G. Lifshits und S. Hasegawa, Surf. Sci. **493** (2001), 619.
- [115] A.A. Saranin, V.G. Lifshitz, K.V. Ignatovich, H. Bethge, R. Kayser, H. Goldbach, A. Klust, J. Wollschläger und M. Henzler, Surf. Sci. **448** (2000), 87.
- [116] A.A. Saranin, A.V. Zotov, V.G. Lifshits, M. Katayama und K. Oura, Surf. Sci. **426** (1999), 298.

- [117] A.A. Saranin, A.V. Zotov, S.V. Ryzhkov, D.A. Tsukanov, V.G. Lifshits, J.T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, T. Harada, M. Katayama und K. Oura, Phys. Rev. B **58** (1998), 4972.
- [118] A.A. Saranin, A.V. Zotov, S.V. Ryzhkov, D.A. Tsukanov, V.G. Lifshits, J.T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, T. Harada, M. Katayama und K. Oura, Phys. Rev. B **58** (1998), 7059.
- [119] J. Schäfer, *Statistische Korrelationen zwischen selbstorganisierten Ketten auf Si(111)*, Vortrag auf der DPG-Frühjahrstagung in Regensburg, Deutschland, 2002.
- [120] J. Schimmelpfennig, *Untersuchung strukturbildender Mechanismen bei der Adsorption von Edelgasen und kleinen Molekülen auf NaCl*, Dissertation, Universität Hannover, 1994.
- [121] J. Schimmelpfennig, S. Fölsch und M. Henzler, Surf. Sci. **250** (1991), 198.
- [122] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De-Vita und W.D. Schneider, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 276801.
- [123] R.E. Schlier und H.E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30** (1959), 917.
- [124] K.-M. Schröder, *Defektstrukturen in ultra-dünnen Magnesiumoxidfilmen auf Silber(100)*, Dissertation, Universität Hannover, 1998.
- [125] E. Schroeder-Bergen und W. Ranke, Surf. Sci. **259** (1991), 323.
- [126] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer, Berlin, 1993.
- [127] C. Schwennicke, *Adsorption von Xenon auf NaCl(100) und Ge(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1992.
- [128] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig und H. Pfnür, Surf. Sci. **293** (1993), 57.
- [129] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig und H. Pfnür, Phys. Rev. B **48** (1993), 8928.
- [130] K. Siegbahn, C.N. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bermark, S.E. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg, *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1967.
- [131] C. Sousa, G. Pacchioni und F. Illas, Surf. Sci. **429** (1999), 217.
- [132] L. Spiess, E. Wimmer und P. Soukiassian, Appl. Surf. Sci. **92** (1996), 501.
- [133] S. Stoyanov, Surf. Sci. **370** (1997), 345.
- [134] M. Szymonski, *European Conference on Surface Science, ECOSS-20*, Krakau, Polen, 2001, private Mitteilung.
- [135] M. Szymonski, J. Kolodziej, P. Czuba, P. Piatkowski und A. Proadzisz, Phys. Rev. Lett. **67** (1991), 1906.
- [136] C. Tegenkamp, *Niedrigdimensionale Defektstrukturen in der Isolatorepitaxie*, Dissertation, Universität Hannover, 2000.
- [137] C. Tegenkamp, W. Ernst, M. Eichmann und H. Pfnür, Surf. Sci. **466** (2000), 41.

- [138] C. Tegenkamp, H. Pfnür, W. Ernst, U. Malaske, J. Wollschläger, D. Peterka, K.M. Schröder, V. Zielasek und M. Henzler, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999), 9943.
- [139] C. Tegenkamp, J. Wollschläger, H. Pfnür, F.-J. Meyer zu Heringdorf und M. Horn von Hoegen, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 235316–1.
- [140] C. Teichert, J.C. Bean und M.G. Lagally, *Appl. Phys. A* **67** (1998), 675.
- [141] K. Terakura, T. Yamasaki und Y. Morikawa, *Phase Transitions* **B53** (1995), 143.
- [142] J. Tersoff und D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983), 1998.
- [143] J. Tersoff und D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31** (1985), 805.
- [144] J. Tersoff, C. Teichert und M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 1675.
- [145] M. Tikhov, G. Rangelov und L. Surnev, *Surf. Sci.* **231** (1990), 280.
- [146] X. Tong und P.A. Bennett, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 101.
- [147] P.R. Underhill und T.E. Gallon, *Solid State Communications* **43** (1982), 9.
- [148] S. Valeri, S. Altieri, A. di Bona, P. Luches, C. Giovanardi und T.S. Moia, *Surf. Sci.* **507–510** (2002), 311.
- [149] M.A. van Hove, W.H. Weinberg und C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Bd. 6, Springer Series in Surface Science, Springer, Berlin, 1986.
- [150] J. Viernow, D.Y. Petrovykh, A. Kirakosian, J.L. Lin, F.K. Men, M. Henzler und F.J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 10356.
- [151] T. Wach, *Helium-Atom-Streuung an Germanium(001)-Oberflächen und an epitaktischen NaCl-Schichten*, Diplomarbeit, MPI für Strömungsforschung, Göttingen, 1991.
- [152] C.D. Wagner, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Minnesota, 1987.
- [153] R.C. Weast (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 56. Aufl., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1975.
- [154] M.B. Webb, *Surf. Sci.* **299/300** (1994), 454.
- [155] C.M. Wei, H. Huang, S.Y. Tong, G.S. Glander und M.B. Webb, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 11284.
- [156] R.A. Wolkow, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992), 2636.
- [157] J. Wollschläger, M. Bierkandt und M.I. Larsson, submitted.
- [158] J. Wollschläger, D. Erdös, H. Goldbach, R. Höpken und K.M. Schröder, *Thin Solid Films* **400** (2001), 1.
- [159] J. Wollschläger, F. Schäfer und K.M. Schröder, *Surf. Sci.* **396** (98), 94.
- [160] J. Wollschläger, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdös, K.M. Schröder und H. Pfnür, *Appl. Surf. Sci.* **142** (1999), 129.
- [161] M.C. Wu, C.M. Truong und D.W. Goodman, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 12688.

- [162] H.J.W. Zandvliet, W.J. Caspers und A. van Silfhout, *Solid State Communications* **78** (1991), 455.
- [163] H.J.W. Zandvliet und B. Poelsma, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 7289.
- [164] H.J.W. Zandvliet, B.S. Swartzentruber, W. Wulfhekel, B.J. Hattink und B. Poelsma, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 6803.
- [165] H.J.W. Zandvliet, D. Terpstra und A. van Silfhout, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991), 409.
- [166] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [167] B.L. Zhang, C.T. Chan und K.M. Ho, *Phys. Rev. B* **44** (1991), 8210.
- [168] V. Zielasek, *Strukturelle Untersuchungen epitaktischer Natriumchloridschichten mit gleichzeitig hoch impuls- und energieaufgelöster Elektronenbeugung*, Dissertation, Universität Hannover, 1997.
- [169] V. Zielasek, T. Hildebrandt und M. Henzler, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 2912.
- [170] V.E. Zubkus, P.J. Kundrotas, S.N. Molotkov, V.V. Tatarskij und E.E. Tornau, *Surf. Sci.* **243** (1991), 295.

## Schlusswort

Herrn Prof. Dr. H. Pfnür danke ich für die Betreuung dieser Arbeit, sein reges Interesse und zahllose Diskussionen. Seine physikalischen Denkanstöße und sein experimentelles Wissen haben mir sehr geholfen.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. K.H. Meiwes-Broer danke ich für die Möglichkeit, an der Universität Rostock Messungen am Tieftemperatur-STM durchführen zu können.

Dankbar bin ich auch Herrn Prof. Dr. M. Henzler für zahlreiche Diskussionen auf der Alm und im Institut.

Die Mitglieder unserer Arbeitsgruppe haben den manchmal steinigen Weg durch eine kollegiale und humorvolle Atmosphäre wesentlich erleichtert. Allen voran danke ich Christoph Tegenkamp für zahllose Diskussionen, experimentelle Hilfe, sowie für ein *ausgezeichnetes* Klima im Labor, im Büro und darüberhinaus. Auch für das äußerst kritische Korrekturlesen meiner Arbeit bin ich ihm sehr dankbar. Herrn Michael W. Eichmann danke ich neben der Unterstützung bei LEED- und TDS-Messungen an seiner Apparatur für viel Spaß und Humor bei der Arbeit. Nicht zu vergessen sind die anderen Mitarbeiter der Pfnürschen Arbeitsgruppe, namentlich Knut Budde, Dietmar Kolthoff, Judith Kramer (die für mich und unter meiner Anleitung einen Ag(100)-Kristall poliert hat, vielen Dank!), Gabi Godzik, Albena Petkova (Mitglied ehrenhalber), Tammo Block, Jan Zachariae, Svend Vagd und Marcin Czubanowski. Ihnen allen sei für die Mittagspausen im Snob und Debatten auf dem Balkon gedankt. Unsere (Ex-) Diplomanden Jan und Tammo haben mir oft bei Problemen digitaler Natur zur Seite gestanden.

Auch alle anderen Mitglieder der Abteilung, aber natürlich auch die Kollegen von den 'Nanos' haben zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen.

Ebenso gilt mein Dank den Herren G. Neuhaus, A. Wittig, K. Hartmann, J. Wiegmann und G. Schaper aus der elektronischen bzw. mechanischen Werkstatt.

Neben den Hannoveranern sollen meine Kollegen von der Uni Rostock nicht unerwähnt bleiben. Für trotz Hausbau tatkräftige Unterstützung am LT-STM danke ich Karl-Ludwig Jonas, ebenso Viola von Oeynhausen, die vor allem durch ihren Einsatz bei der Bildbearbeitung geholfen hat. Herr Hans-Joost Hermann hat durch viele gemeinsame Mittagspausen und durch Lösung elektronischer Probleme die Rostock-Aufenthalte bereichert.

Nun wäre es ein Trugschluss zu glauben, dass es zum Ende dieser Arbeit nur Positives zu resümieren gibt, jedoch bietet sich grundsätzlich die Möglichkeit einer positiven Formulierung: unsere Labors wurden fast immer mit kaltem Wasser und Netzspannung versorgt. An dieser Stelle danke ich den Kollegen von 4440 (Technischer Störungsdienst) für eine meist prompte Reaktion immer dann, wenn wieder einmal ein Teil der Infrastruktur im Argen lag.

Am Ende gilt es, mich bei den Jungs und Mädels aus meinem privaten Umfeld zu bedanken, die oft Physik-induzierte Frustration mit mir teilen durften. Namentlich fallen mir Ed (Vielen Dank fürs Korrekturlesen!), Henni, Bjarne, Ralf, Judith, BECL, Markus, Tucky, Chrusty, Ilka, Anja, Doris, Ado und Anna ein sowie natürlich meine Eltern, die mir ein sorgenfreies Studium ermöglicht haben. Ihnen allen danke ich für Unterstützung und aufmunternde Worte.



## Lebenslauf

### *Persönliche Daten:*

Name: Winfried Josef Ernst  
Geburtsdatum: 06.01.1972  
Geburtsort: Aschendorf  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### *Schule:*

1978–1982 Grundschule Marienschule Meppen  
1982–1991 Gymnasium Marianum Meppen  
Juni 1991 Abitur

### *Wehrdienst:*

Juli 1991 – Juni 1992 Grundwehrdienst in Oldenburg und Coesfeld

### *Studium:*

Oktober 1992 – Februar 1998 Physik Studium an der Universität Hannover  
Oktober 1994 Vordiplom  
Okt.1996 – Oktober 1997 Diplomarbeit: 'Adsorption von Edelgasen und Kohlendioxid auf NaCl(100) unter dem Einfluß von Defekten'  
Diplom  
Februar 1998

### *Promotion:*

seit März 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover,  
Appelstr. 2, 30167 Hannover  
Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung  
von Prof. Dr. H. Pfnür



## Veröffentlichungen

1. D. Peterka, C. Tegenkamp, K.-M. Schröder, W. Ernst, H. Pfnür, *Oxygen surplus and oxygen vacancies on the surface of epitaxial MgO layers grown on Ag(100)*, Surface Science **431** (1999) 146–155.
2. C. Tegenkamp, H. Pfnür, W. Ernst, U. Malaske, J. Wollschläger, D. Peterka, K.M. Schröder, V. Zielasek, M. Henzler, *Defects in epitaxial thin insulating films*, Journal of Physics: Condensed Matter **11** (1999) 9943–9954.
3. W. Ernst, M. Eichmann, K. Budde, H. Pfnür, *Modifications in desorption kinetics of physisorbed species induced by colour centres on NaCl(100)*, Surface Science **464** (2000) 35–47.
4. C. Tegenkamp, W. Ernst, M. Eichmann, H. Pfnür, *Stepped NaCl films grown epitaxially on Si-precovered vicinal Ge(100)*, Surface Science **466** (2000) 41–53.
5. K. Budde, J. Schimmelpfennig, M. Eichmann, W. Ernst, H. Pfnür, *Kr and Xe on NaCl(100): Pure phases and their miscibility*, Surface Science **473** (2001) 71–85.
6. W. Ernst, M. Eichmann, H. Pfnür, K.-L. Jonas, V. von Oeynhausen, K.H. Meiwes-Broer, *Adsorbate induced one-dimensional long range modulation of an epitaxial insulator film*, Applied Physics Letters **80** (2002) 2595–2597.
7. J. Kramer, W. Ernst, C. Tegenkamp, H. Pfnür, *Mechanism and kinetics of color center formation on epitaxial thin films of MgO*, Surface Science **517** (2002) 87–97.

