

Defektstrukturen auf dünnen isolierenden Filmen

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

von

Dipl.–Phys. Judith Kramer
geboren am 21. August 1973
in Brighton

2003

Referent: Prof. Dr. H. Pfnür
Korreferent: Prof. Dr. M. Sokolowski
Tag der Promotion: 17. Juli 2003

Zusammenfassung

Die Physik von Nanostrukturen ist zu einem Schwerpunkt aktueller Forschung geworden, da diese einerseits das Studium von Quanteneffekten erlaubt und andererseits ein technologisches Interesse im Rahmen der zunehmenden Miniaturisierung von integrierten Schaltungen besteht. Obwohl Untersuchungen auf metallischen und halbleitenden Oberflächen gezeigt haben, dass auf Defekten basierende selbstorganisierende Prozesse zur Herstellung von Nanostrukturen geeignet sind, sind die Kenntnisse über Defekte auf isolierenden Filmen gering. Am Beispiel von MgO- und NaCl-Schichten wurde das Wachstum auf vicinalen Substratoberflächen und die Entstehung von Punktdefekten mit elektronenbeugenden und elektronenspektroskopischen Methoden untersucht.

Die MgO-Epitaxie auf einer Ag(1,1,19)-Oberfläche unterscheidet sich erheblich von der auf einem ungestuften Substrat. Bei einer Schichtdicke von 2 ML kommt es zur Bildung von pyramidalen Inseln, die mehrere Terrassen überspannen. Ab einer Bedeckung von 5 ML entstehen geschlossene Filme, die sich aus Mosaiken und gestuften Bereichen zusammensetzen, wobei es zur Bildung von Einfachstufen mit sowohl polaren als auch unpolaren Stufenkanten kommt.

Die Orientierung von NaCl-Inseln auf einer Ag(100)-Oberfläche wird durch die Richtung der lokal zufällig vorhandenen Stufen bestimmt, und es bilden sich Rotationsmosaiken in der (100)-Ebene. Mit steigender Bedeckung kommt es zu einem Überwachsen der Stufen durch elastisch verspannte Bereiche (carpets), was die Morphologie von auf der vicinalen Silberoberfläche aufgewachsenen NaCl-Filmen signifikant prägt. Diese NaCl-Filme sind aus ebenen und geneigten Bereichen zusammengesetzt, wobei die Länge der Carpets mit der Schichtdicke zunimmt. Ab einer kritischen Bedeckung von ungefähr 10 ML folgt der Film nicht mehr der Stufenmodulation, sondern wächst um den Fehlneigungswinkel geneigt auf.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Erzeugung von F-Zentren durch Elektronenstimulierte Desorption auf glatten und gestuften MgO-Filmen studiert. Mit Hilfe der Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS) konnten charakteristische Übergänge für M-Zentren und für F-Zentren an der Oberfläche (F_s) und im Volumen (F_b) nachgewiesen werden. Durch die Verwendung von glatten und gestuften MgO-Filmen gelang der Nachweis, dass F_s -Zentren sowohl auf Terrassenplätzen als auch an Stufenkanten gebildet werden und sich in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden. Die Desorption eines Sauerstoffatoms, und damit verbunden die Erzeugung eines F-Zentrums, wird durch einen interatomaren Auger-Zerfall eingeleitet, in dessen Verlauf ein Sauerstoff-Ion mehrfach umgeladen wird. Die F-Zentrenbildung lässt sich dabei unabhängig von der Koordinierung durch eine Kinetik 1. Ordnung mit leicht variierenden Parametern beschreiben. Durch die Adsorption von Sauerstoffmolekülen ist eine vollständige Vernichtung der an der Oberfläche befindlichen F-Zentren möglich. Die Konzentration von F_b -Zentren bleibt dahingegen unverändert, nachdem alle F_s -Zentren abgesättigt sind. Dies lässt auf eine notwendige Dissoziation von O_2 -Molekülen an F_s -Zentren schließen.

Am Beispiel der Pd-Adsorption auf gestörten MgO-Filmen konnte gezeigt werden, dass F_s -Zentren bevorzugte Nukleationszentren darstellen. Weiterhin entsteht in EEL-Spektren eine breite Verlustbande, die sich aus einzelnen elektronischen Übergängen von Pd-Atomen und kleinen Clustern zusammensetzt.

Abstract

The physics of nanostructures has become more and more important in recent years. On the one hand this is due to the possibility of studying quanten effects and on the other hand nanostructures will play an important roll in decreasing further the size of integrated circuits. While many investigations of metallic and semiconducting surfaces have shown that selforganized processes based on defects are capable of producing nanostructures, little is known about defects on insulating films. Therefore, the growth of thin films of MgO and NaCl on a vicinal substrate and the generation of point defects has been studied as a representative system by means of LEED, XPS, UPS and EELS.

The morphology of MgO-films on an Ag(1,1,19) surface differs significantly from those grown on a flat Ag(100) surface. The 2 ML thick MgO film forms pyramidal clusters which extend over several terraces. Starting at a coverage of 5 ML the film covers the substrate completely and the coexistence of areas with a stepped MgO and with a mosaic structure is oberseved. The steps are mostly one atom high, with edges pointing both in polar and in non-polar directions.

The orientation of NaCl islands on the Ag(100) surface is determined by the local direction of the step edges and rotational mosaics in the (100) plane are formed. With increasing coverage, the Ag steps are mostly overgrown by an NaCl layer that is elastically strained over many lattice constants forming an elastic carpet across the Ag steps. Close to the step edges the NaCl films on the Ag(1,1,19) surface consist of tilted sections and far away from the step edges of flat parts. With increasing coverage, the modulation of the NaCl films by the step structure gets more and more washed out. At around 10 ML, the whole film is just tilted by the nominal miscut of the sample.

The topic of the second part is the generation of color centers by electron stimulated desorption on flat and vicinal MgO films. Electronic transitions associated with M and F centers located at the surface (F_s centers) and bulk F centers (F_b) were observed by electron energy loss spectroscopy (EELS). By examining flat and stepped MgO films it becomes clear that F_s centers are generated both at step edges and at terrace sites and that their electronic properties differ from each other. The neutralization and even positive charging of oxygen due to an Auger decay of an Mg core hole is an effective mechanism for the color center formation. The generation of defects can be described by a first order rate equation. The kinetic parameters depend slightly on the coordination of the F center. By exposure to O_2 gas at room temperature it is possible to annihilate all F_s centers, whereas the concentration of F_b centers remains unaltered, after all F_s centers have been destroyed. This indicates that O_2 molecules are dissociated at F_s centers prior to the annihilation.

Considering the adsorption of Pd on a defective MgO surface as representative system, it becomes clear, that F_s centers are preferred nucleation sites. Due to the adsorption of Pd atoms a broad loss band can be observed in EELS measurement. It consists of several electronic transitions in isolated Pd atoms and in atoms in small clusters.

Schlagworte:

Isolatorepitaxie, vicinale Oberflächen, F-Zentren

Keywords:

Epitaxy of Insulators, Vicinal Surfaces, F-centers

Vorbemerkung

Aus urheberrechtlichen Gründen sind die relevanten Originalarbeiten nicht in dieser Ausgabe der Dissertation enthalten. Zitate verweisen auf die entsprechenden Stellen in der Literatur, wo diese gefunden werden können.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen der Messmethoden | 7 |
| 2.1 | Photoelektronen-Spektroskopie | 9 |
| 2.1.1 | XPS | 10 |
| 2.1.2 | UPS | 16 |
| 2.2 | Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie | 17 |
| 2.3 | Beugung langsamer Elektronen | 20 |
| 3 | Experimenteller Aufbau | 27 |
| 3.1 | VG ESCALAB 5 | 27 |
| 3.2 | Durchführung der Messungen | 28 |
| 3.3 | Probenhalterung | 30 |
| 3.4 | Probenpräparation | 31 |
| 4 | Isolatorepitaxie auf vicinalen Oberflächen | 37 |
| 4.1 | Morphologie von MgO/Ag(1,1,19) | 38 |
| 4.2 | Morphologie von NaCl auf Ag(100) und (1,1,19) | 42 |
| 5 | Farbzentren auf MgO | 47 |
| 5.1 | Mechanismus und Kinetik der Farbzentrenerzeugung | 48 |
| 5.2 | Farbzentren in Abhängigkeit ihrer Koordinierung | 55 |
| 6 | Pd-Adsorption | 59 |
| 6.1 | Einleitung | 60 |
| 6.2 | Kalibrierung des Pd-Verdampfers | 61 |
| 6.3 | Adsorption von Pd auf MgO | 63 |
| 6.4 | Adsorption von Pd auf MgO und NaCl | 69 |
| 6.5 | Diskussion der Ergebnisse zur Pd-Adsorption | 71 |
| 7 | Diskussion und Ausblick | 75 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Metallen | 7 |
| 2.2 | Schematischer Querschnitt durch einen hemisphärischen Elektronenenergie-Analysator | 8 |
| 2.3 | Energieschema für den Photoelektronenprozess | 11 |
| 2.4 | Relative Änderung der Peakposition der Mg 1s-Emissionslinie durch Aufladung des Films. | 12 |
| 2.5 | XP-Spektrum der reinen Ag(100)-Oberfläche | 13 |
| 2.6 | Verhältnis der integralen Intensität des Mg 1s zum Ag 3d mit steigender MgO-Bedeckung | 16 |
| 2.7 | Schematische Darstellung des Streuprozesses bei Dipolstreuung | 18 |
| 2.8 | Winkelverteilung eines Dipolverlustes | 20 |
| 2.9 | Experimentelle Anordnung für LEED-Messungen und der Zusammen- hang zwischen dem beobachtetem LEED-Bild und dem reziproken Raum | 21 |
| 2.10 | Zusammenhang zwischen dem Ortsraum und dem reziproken Raum für verschiedene Defekte | 23 |
| 2.11 | Eindimensionale Darstellung eines Carpets | 25 |
| 3.1 | Schematischer Aufbau der ESCA | 28 |
| 3.2 | Schemazeichnung des verwendeten Probenhalters | 31 |
| 3.3 | O 1s- Photoemissionslinie von 1 ML MgO | 33 |
| 3.4 | Wachstum der integralen Intensität der Na 1s und der Cl 2p Photoelektronen-Emission | 35 |
| 4.1 | Die ideale Ag(1,1,19)-Oberfläche | 39 |
| 4.2 | Die (100)-Oberflächen eines Silber- und eines Natriumchloridkristalls . | 44 |
| 5.1 | Schematische Darstellung des Knotek-Feibelman-Prozesses | 49 |
| 5.2 | Darstellung der Niveaus von unterschiedlich koordinierten F-Zentren . | 51 |
| 6.1 | XP-Spektrum von Pd/MgO | 62 |
| 6.2 | EEL-Spektren von Pd/MgO für kleine Bedeckungen | 63 |
| 6.3 | EEL-Spektren von Pd/MgO für höhere Bedeckungen | 66 |
| 6.4 | UP-Spektren von Pd/MgO | 68 |
| 6.5 | EEL-Spektren von Pd auf NaCl und MgO | 70 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------------|--|
| AES | <i>Auger Electron Spectroscopy</i> |
| AFM | <i>Atomic Force Microscope</i> |
| ASF | <i>Atomic Sensitivity Factor</i> |
| BZ | Brillouinzone |
| CAE | <i>Constant Analyzer Energy</i> |
| CHA | <i>Concentric Hemispherical Analyser</i> |
| DF | dielektrische Funktion |
| DOS | <i>Density of States</i> , Zustandsdichte |
| EELS | <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> |
| E_F | Fermi-Energie |
| ESCA | <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> |
| ESD | Elektronenstimulierte Desorption |
| E_{Vak} | Vakuum-Energie |
| fcc | <i>face-centered cubic</i> , kubisch flächenzentriert |
| FWHM | <i>Full Width at Half Maximum</i> , Gesamt-Halbwertsbreite |
| KF-Prozeß | Knotek-Feibelman-Prozeß |
| L | Langmuir, $1 \text{ L} = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar s}$ |
| LB | Leitungs-Band |
| LEED | <i>Low Energy Electron Diffraction</i> |
| IN_2 | <i>liquid Nitrogen</i> , flüssiger Stickstoff |
| $\text{MgO}_{Ag,fla}$ | MgO/Ag(100) |
| $\text{MgO}_{Ag,vic}$ | MgO/Ag(1,1,19) |
| ML | Monolage |
| PES | Photoelektronen-Spektroskopie |
| SBZ | <i>Surface Brillouinzone</i> |
| SPA-LEED | <i>Spot Profile Analysis LEED</i> |
| STM | <i>Scanning tunneling microscopy</i> |
| $S_{x,y/z}$ | Übergang $1s \rightarrow 2p_{x,y/z}$ eines F_s -Zentrums an einer Stufenkante. |
| $T_{x,y/z}$ | Übergang $1s \rightarrow 2p_{x,y/z}$ eines F_s -Zentrums auf einer Terrasse. |
| UHV | Ultrahochvakuum |
| UPS | <i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> |
| VB | Valenz-Band |
| XPS | <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> |

Kapitel 1

Einleitung

Nachdem sich die Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten intensiv mit der Epitaxie von möglichst fehlerfreien Isolatoroberflächen beschäftigt hat, findet momentan eine Fokussierung auf die gezielte Erzeugung von Defekten statt. Ursächlich dafür ist die Tatsache, dass Defekte auf Oberflächen die chemische Aktivität von isolierenden Filmen sehr stark prägen [1, 2]. Untersuchungen der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Defekten können in allen auf Defekten basierenden Gebieten zu neuen Erkenntnissen führen. Besonders zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang einerseits die Katalysatorforschung und andererseits die Herstellung von Nanostrukturen. Anhand dieser beiden Bereiche soll im folgenden begründet werden, warum eine intensive Auseinandersetzung mit der Erzeugung von Defekten gerechtfertigt ist und welche neuen Erkenntnisse sich ergeben können.

Katalysatoren werden heute in vielen Gebieten eingesetzt. Zum einen durchlaufen mehr als 80% der Herstellungsverfahren der chemischen Industrie katalytische Zwischenschritte, zum anderen basieren große Bereiche unserer heutigen Umwelttechnologie auf ihr. Das theoretische Verständnis der meisten katalytischen Reaktionen ist dabei ungenügend, wodurch eine Optimierung und eine Neuentwicklung von Katalysatoren behindert wird. Ein Grund für die auftretenden Schwierigkeiten könnte der Einfluss von Defekten sein, der bisher nur in Ansätzen untersucht wurde. Ein Beispiel, das die Bedeutung von Punktdefekten in der Katalysatorforschung verdeutlicht, ist die Cyclotrimerisierung von Ethin in Gegenwart einer mit Pd-Clustern bedeckten MgO-Oberfläche als Modellkatalysator. Abbet et.al. [3, 4] konnten zeigen, dass die Bildung von Benzol nur dann stattfindet, wenn ein Pd-Cluster über einer Anionenleerstelle (F-Zentrum) gebunden ist. Pd-Cluster, die sich auf ungestörten Terrassenplätzen befinden, zeigen keine katalytische Wirkung. Dies wird durch die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse von Pd-Clustern auf ungestörten Plätzen und auf F-Zentren verständlich. Das F-Zentrum fungiert als Elektronendonator und erhöht damit die Elektronendichte im Pd-Cluster [5]. Die zusätzliche Ladung aktiviert die für die Katalyse notwendige Bindung zu drei Ethin-Molekülen und ermöglicht damit die Bildung von Benzol.

Dieses Beispiel verdeutlicht die Bedeutung von Defekten und macht bewußt, dass ein genaues Studium der Möglichkeiten zur Defekterzeugung und die Charakterisierung

ihrer elektronischen und strukturellen Eigenschaften eine Grundlage der moderne Katalysforschung darstellen muss.

Bei der Bewältigung dieser Aufgabe ist die moderne Oberflächenphysik in der Lage, ihren Beitrag zu leisten. Darüber hinaus kann sie mit der Untersuchung von Modellkatalysatoren erheblich zum Verständnis der für die Katalyse relevanten Faktoren beitragen und damit bei der Optimierung und Neuentwicklung Impulse geben.

Erste Erfolge in dieser Hinsicht sind bei der heterogenen Katalyse bereits erzielt worden. Industriell werden häufig Übergangsmetallcluster auf feinen oxidischen Pulvern als Katalysatoren eingesetzt. Die Effektivität der Katalysatoren hängt dabei stark von der sich ergebenden Größenverteilung der Cluster ab [6], die wiederum eng mit der vorhandenen Defektdichte verbunden ist, da Defekte typischerweise bevorzugte Nukleationszentren darstellen [7]. Eine Erforschung der Einflüsse von Defekten usw. an realen Systemen ist auf Grund ihrer hohen Komplexität nur eingeschränkt realisierbar. Eine Möglichkeit besteht in der Deposition einheitlicher Cluster auf einer wohldefinierten Oberfläche. Epitaktisch auf metallischen Substraten aufgewachsene Isolatorfilme sind in diesem Zusammenhang aus mehreren Gründen besonders geeignet. In Untersuchungen konnten einerseits keine Anzeichen dafür gefunden werden, dass die Eigenschaften von epitaktischen Isolatoroberflächen sich von denen von Spaltflächen unterscheiden. Es zeigt sich ein elektronisch äquivalentes Verhalten. Andererseits ist eine in-situ Präparation und damit verbunden eine Erneuerbarkeit der Filme möglich. Defekte können gezielt eingebracht werden, um ihren Einfluss anschliessend zu studieren. Weiterhin sind Standardtechniken der Oberflächenphysik einsetzbar, da evtl. Aufladungen der Isolatoren durch Tunnelströme vermieden werden.

Defektstrukturen haben neben ihrer Bedeutung zum Verständnis katalytischer Prozesse auch bei der Erzeugung von Systemen mit Abmessungen im Nanometerbereich in den letzten Jahren ein wichtiges Anwendungsgebiet gefunden. Neben einem hohen wissenschaftlichen Interesse an den in Nanostrukturen auftretenden Quanteneffekten gewinnen Nanostrukturen im Rahmen der zunehmenden Miniaturisierung von integrierten Schaltungen zusätzlich an Bedeutung. So ist ein Einsatz von Nanoclustern als Speicherbauelemente oder von Nanodrähten als Leiterbahnen in der Nanotechnologie vorstellbar.

Die bis jetzt auf Halbleitern beruhende Mikro- und Nanotechnologie stößt durch zu geringe Dotierungsdichten und zu kleine Barrieren an ihre physikalischen Entwicklungsgrenzen. Einen Ausweg stellt der Übergang zu Metall-Isolator-Systemen dar. Mit der höheren Ladungsträgerdichte in Metallen ist eine Verkleinerung der Fermiwellenlänge der Elektronen verbunden, und die zur Beobachtung von Quanteneffekten notwendigen Abmessungen sinken in den Bereich weniger Nanometer [8]. Damit verknüpft ist ein Anstieg des Niveauabstandes in der metallischen Nanostruktur. Dies ermöglicht eine Untersuchung von Quanteneffekten auch bei höheren Temperaturen, da eine thermische Aktivierung angeregter Zustände erschwert wird, wenn der energetische Abstand zwischen quantisierten elektronischen Zuständen

groß gegen k_bT ist. Allerdings setzen derartige Untersuchungen eine Kontrolle der Strukturen im atomaren Bereich voraus, da jede Abweichung von einer idealen Kristallstruktur z.B. die Streuung von Leitungselektronen zur Folge haben kann. Für technologische Strukturierungsprozesse wird heute hauptsächlich optische Lithografie verwendet. Die Wellenlänge des verwendeten Lichts limitiert dabei die Auflösung und verhindert die Erzeugung von Strukturen im Nanometerbereich. Eine mögliche Alternative zur optischen Lithografie stellt die Elektronenstrahl-lithografie dar. Ihre Auflösung wird hauptsächlich durch die Breite des verwendeten Elektronenstrahles begrenzt und genügt damit den Anforderungen zur Erzeugung von Strukturen im Nanometerbereich. Nachteilig wirkt sich aus, dass eine Strukturierung in einem seriellen Prozess erfolgt und damit der notwendige Zeitaufwand sehr hoch ist. Dieses Problem kann durch eine Ausnutzung selbstorganisierter Prozesse umgangen werden. In der Vergangenheit wurden hauptsächlich an metallischen und halbleitenden Systemen verschiedene Möglichkeiten einer selbstorganisierenden Strukturierung gefunden. Viele Beispiele basieren auf der Existenz von Defekten, wie regelmäßige Stufenabfolgen, Versetzungsnetzwerken und Verspannungsfeldern und einige sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

Bromann et.al. [9] konnten die Entstehung eines trigonalen Versetzungsnetzwerks bei der Heteroepitaxie von Silber auf Pt(111) ab einer Schichtdicke von 2 ML beobachten. Es resultiert aus dem Abbau der Verspannungen durch den Gittermisfit von 4.3% und weist eine Periodizität von 25 Atomen auf. Durch eine Steigerung der Silberbedeckung werden Cluster in den einzelnen Bereichen des Netzwerks gebildet. Die Versetzungen stellen Barrieren für diffundierende Silberatome dar und begünstigen die Bildung eines Supergitters aus Ag-Inseln. Die Strukturgröße des Netzwerkes und damit die durchschnittliche Größe der Inseln wird durch das Inverse des Gittermisfits bestimmt. Dies ermöglicht in gewissen Grenzen die Periodizität durch die Wahl verschiedener Materialkombinationen zu beeinflussen. Regelmäßige Versetzungsnetzwerke können auch bei der Halbleiter-Heteroepitaxie entstehen und sind nicht auf metallische Systeme beschränkt. [10]

Die Epitaxie von GeSi auf Si(100) oder vicinalen Siliziumoberflächen kann ebenfalls zur Bildung regelmäßig angeordneter Strukturen genutzt werden. So konnte auf vicinalen Oberflächen die Ausbildung einer Wellenstruktur durch das Bündeln von Substratstufen oder die Erzeugung von geordneten zweidimensionalen Feldern aus Quantendots beobachtet werden [11]. Die Ordnung dieser Felder kann erheblich durch Vielschichtsysteme aus Si und GeSi verbessert werden. Die verspannten GeSi-Inseln modulieren die Gitterkonstanten der Si-Deckschicht so, dass mit der Anzahl der Schichten die Inselgrößenverteilung und der Abstand gleichmäßiger wird [12].

Unter Verwendung von vicinalen Metall- und Halbleiteroberflächen konnte die Bildung metallischer Nanodrähte aus Pb, Ag und Cu entlang von Stufenkanten beobachtet werden [13, 14]. Die Qualität der entstehenden Inseln wird maßgeblich durch die Fehlneigung der Oberfläche und die Aufdampftemperatur bestimmt. Die Bildung von Drähten kann nur dann beobachtet werden, wenn die Diffusionslänge der Metallatome größer ist als die mittlere Terrassenlänge und darüber hinaus

eine Diffusion entlang der Stufenkanten energetisch möglich ist. Die Länge der Drähte scheint dabei primär durch Defekte entlang der Stufe, beispielsweise Kinken, bestimmt zu sein.

Eine Änderung der Morphologie von Oberflächen und die Ausbildung von regelmäßigen Strukturen kann auch durch Adsorbatsysteme induziert werden. Beispielsweise führt die Adsorption einer kritischen Bedeckung von Gold auf einer gestuften Si(100)-Oberfläche zu einer Facettierung auf mesoskopischer Skala [15, 16]. Ein ähnliches Verhalten konnte auch auf vicinalen Si(111)-Oberflächen beobachtet werden [17]. Der zugrunde liegende Prozess ist dabei die adsorbatinduzierte Facettierung durch Veränderungen der orientierungsabhängigen Oberflächenspannungen. Die Gesamtenergie des Systems wird erniedrigt, obwohl sich die Oberfläche ausdehnt. Fölsch et.al. [18, 19, 20] konnten zeigen, dass auch durch isolierende Schichten eine Umstrukturierung von metallischen Substraten möglich ist. Eine Cu(211) Oberfläche formt sich in eine regelmäßige Anordnung von (311) und (111) Facetten durch Adsorption von NaCl um, wobei nur die (111) Facetten mit NaCl bedeckt sind. Es entsteht eine Berg-und-Tal-Struktur aus periodisch angeordneten Cu und NaCl-Bereichen. Durch die Adsorption von NaCl auf einer Cu(532)-Oberfläche konnte sogar die Bildung einer regelmäßigen Anordnung von Pyramiden beobachtet werden [21].

Obwohl in der Vergangenheit große Fortschritte in der Strukturierung von Metall und Halbleiteroberflächen erzielt worden sind, ist wenig in diesem Zusammenhang über Isolatoroberflächen bekannt. Die Schwierigkeiten bei der Erzeugung einer lateralen und vertikalen Strukturierung von Isolatoren durch selbstorganisierte Wachstumsprozesse kommt zum größten Teil durch die geringe Wechselwirkung von Isolatoren mit dem Substrat zustande. Dadurch wird oft eine Induzierung der Substratstruktur in den Isolator verhindert. Trotz dieser Probleme ist es gelungen, gestufte NaCl-Filme auf einer mit Silizium vorbedeckten vicinalen Ge(100)-Oberfläche herzustellen [22]. Ein anderes Beispiel für die Induzierung der Substratstruktur in den Isolator ist das Wachstum von NaCl/Na/Ge(100) [23]. Unter geeigneten Bedingungen kommt es durch die Adsorption von Na/Ge(100) zur Ausbildung einer Kettenstruktur mit einer sechsfachen Periodizität. Auf diesem Templat gewachsene NaCl-Filme zeigen eine deutliche Höhenmodulation senkrecht zu den gebildeten Ketten.

Am Beispiel der Metalladsorption am System $Al_2O_3/Ni_3Al(111)$ ist es erstmals gelungen regelmäßig angeordnete Cluster auf isolierenden Filmen zu erzeugen [24].

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Nanostrukturen ist mit Hilfe von Punktdefekten, insbesondere F-Zentren denkbar, da diese für die meisten Metalladsorbate bevorzugte Adsorptionplätze darstellen [25, 26]. Zu einer Selbstorganisation von F-Zentren kommt es, wenn eine stark repulsive Wechselwirkung eine periodische Anordnung mit maximalem Abstand energetisch favorisiert. Allerdings konnte dies bis jetzt experimentell noch an keinem System beobachtet werden, obwohl im allgemeinen eine Wechselwirkung zwischen F-Zentren vorliegen muss. Finocchi et.al. [27] haben diese Wechselwirkung in Abhängigkeit der Farbzentren-Konzentration mit Hilfe der Dichtefunktional Theorie berechnet. Für Konzentrationen kleiner als 50%

ist die Wechselwirkung von F-Zentren auf MgO repulsiv und in der Größenordnung einiger Zehntel eV. Die Entstehung eines regelmäßigen F-Zentren-Arrays wird wahrscheinlich einerseits durch die geringe experimentell erzeugbare Konzentration von F-Zentren auf der MgO-Oberfläche [28] und andererseits durch hohe Diffusionsbarrieren verhindert [27, 29].

Eine alternative Möglichkeit der Erzeugung von geordneten F_s -Zentren Arrays besteht in einer Vergrößerung der repulsiven Wechselwirkung zwischen einzelnen F-Zentren durch die Adsorption von Atomen oder Molekülen. Bei der Adsorption von elektronisch ähnlichen, aber größeren Atomen an F_s -Zentren bilden sich oberflächennahe Spannungsfelder im Kristall, wodurch eine Abstoßung der F-Zentren untereinander begünstigt würde. Bisherige Experimente haben gezeigt, dass Gase sich bevorzugt an F-Zentren anlagern [30, 31] und diese damit füllen. Allerdings konnte noch keine Umordnung in diesem Zusammenhang beobachtet werden. Vielversprechend ist ebenfalls die Adsorption von Molekülen mit einem großen Dipolmoment. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen einzelnen Dipolen könnte eine Ordnung begünstigen.

Neben der Möglichkeit, regelmäßige Cluster-Arrays auf einer mit Farbzentren vorstrukturierten Isolatoroberfläche zu erzeugen, ist auch die Bildung von Nanodrähten in diesem Zusammenhang vorstellbar. F_s -Zentren können sowohl an Terrassenplätzen als auch an Stufenkanten gebildet werden. Mit der Erzeugung einer hohen Defektdichte entlang einer Stufenkante, wird deren Reaktivität erheblich gesteigert und Metallatome adsorbieren bevorzugt an Stufenkanten. Bei einer hinreichend großen Anzahl von Nukleationszentren ist die Bildung eines Nanodrahtes vorstellbar.

Die Bedeutung von Defekten auf dünnen isolierenden Filmen sowohl in der Katalyse als auch in der Erzeugung von kleinsten Strukturen waren Anlass für weitere Untersuchungen von Defektstrukturen, die im folgenden präsentiert werden.

Die ersten Experimente dieser Arbeit befassen sich mit dem Einfluss einer erhöhten Konzentration von Substratstufen auf die Morphologie dünner isolierender Filme. Besonders wichtig war in diesem Zusammenhang die Frage, in wieweit eine Induzierung der Substratstruktur auf die Isolatorschicht möglich ist und ob auf diese Weise eine Änderung der elektronischen Eigenschaften erzielt werden kann. Beispielsweise wurde das Wachstum von dünnen MgO- und NaCl-Filmen auf einer Ag(1,1,19)-Oberfläche untersucht.

Den Schwerpunkt der Arbeit stellen Ergebnisse zur Erzeugung von F-Zentren auf dünnen MgO-Filmen dar. Sowohl die Identifizierung von F-Zentren an unterschiedlich koordinierten Plätzen als auch die Untersuchung der Kinetik und des Entstehungsmechanismus stehen hierbei im Mittelpunkt und geben Aufschluss über wichtige Eigenschaften von F-Zentren auf der MgO-Oberfläche.

Der dann folgende Abschnitt behandelt die Adsorption von Pd-Atomen auf isolierenden Filmen. Es kommt zu einer Clusterbildung des Pd auf der Oberfläche, wobei F_s -Zentren bevorzugte Nukleationszentren darstellen. Mit Hilfe von EELS-Messungen gelang die Untersuchung der elektronischen Struktur der Pd-Cluster. Dabei konnten nur geringe durch Defekte induzierte Unterschiede festgestellt werden.

Kapitel 2

Grundlagen der Messmethoden

Alle in dieser Arbeit verwendeten Methoden basieren auf der Detektion von Elektronen in einem Energiebereich von 0-300 eV, die an einer Oberfläche gestreut bzw. von einer Oberfläche emittiert werden (XPS, UPS, EELS und LEED). Die Oberflächenempfindlichkeit dieser Methoden wird durch die geringe mittlere freie Weglänge λ der emittierten bzw. gestreuten Elektronen von nur wenigen atomaren Lagen gewährleistet. Da Untersuchungen gezeigt haben, dass λ im wesentlichen von der Elektronenenergie und nur in sehr geringem Maße von dem speziellen Material abhängt, kann diese Aussage auf die verschiedenen untersuchten Systeme verallgemeinert werden.

Die freie Weglänge ist durch die exponentielle Dämpfung der Elektronen mit der Schichtdicke bestimmt und in Abhängigkeit von der Energie für Metalle in Abb. 2.1 gezeigt. Die wesentlichen Mechanismen, die zu Energieverlusten von Elektronen

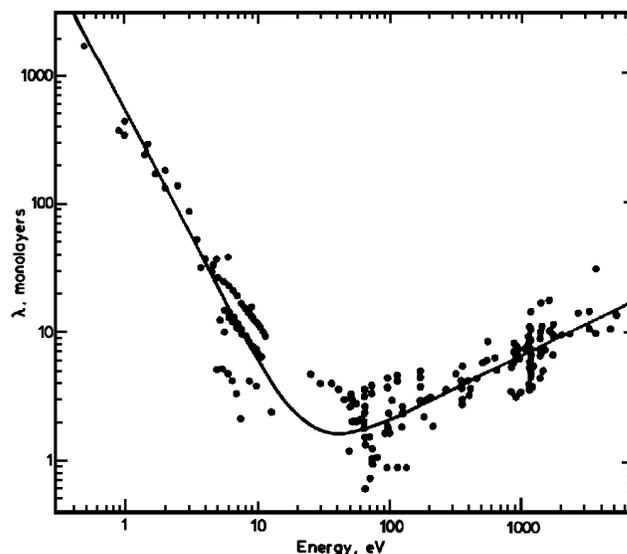


Abbildung 2.1: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Metallen als Funktion ihrer Energie [32]. Der Verlauf ist dabei in erster Näherung unabhängig vom verwendeten Material.

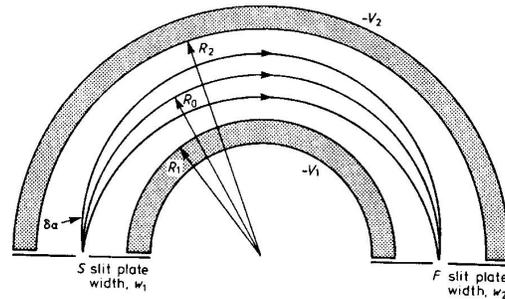


Abbildung 2.2: Schematischer Querschnitt durch einen hemisphärischen Elektronenenergie-Analysator (CHA) [32].

im Festkörper führen, sind die Streuung an Plasmonen und Eielektronenanregungen [33]. Für kleiner werdende Elektronenenergien wird die Streuung an Plasmonen unwahrscheinlich und schließlich energetisch unmöglich, und es bleiben nur noch wenige Eielektronenanregungen als mögliche Verlustmechanismen übrig. Für größere Energien sinkt ebenfalls der Anregungsquerschnitt für Plasmonen, was erneut zu einer Erhöhung der mittleren freien Weglänge führt.

Für Isolatoren erwartet man im Vergleich zu Metallen einen stärkeren Anstieg zu kleinen Energien hin, da wegen der großen Bandlücke Anregungsmöglichkeiten fehlen [34].

Im Bereich von 5-100 eV haben Elektronen folglich eine sehr geringe Reichweite, so dass nur Elektronen aus den obersten Schichten im Experiment detektiert werden [35].

Bei LEED-Messungen sind die für das System relevanten Informationen in der Richtung der gestreuten Elektronen enthalten, bei EELS und PES-Messungen ist dahingegen das Elektronen-Energie-Spektrum wichtig. Die Bestimmung des Energie-Spektrums der emittierten Elektronen erfolgt mit einem hemisphärischen Kugelanalysator (CHA:Concentric Hemispherical Analyzer). Er besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln und ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Das elektrostatische Feld zwischen der inneren und der äußeren Hemisphäre (V_1 , V_2) sorgt dafür, dass Elektronen, deren Bahn von der mittleren Bahn R_0 abweichen, entsprechend beschleunigt oder abgebremst werden, so dass alle Elektronen mit einer bestimmten vorgewählten kinetischen Energie die Austrittsblende F erreichen. Dabei findet eine Fokussierung der Elektronen in zwei Dimensionen statt.

Für eine quantitative Auswertung ist eine konstante absolute Auflösung ΔE unabhängig von der kinetischen Energie der untersuchten Elektronen wichtig. Da die relative Halbwertsbreite $\Delta E/E$ durch die Kenndaten des Kugelanalysators festgelegt ist, erreicht man dies durch eine Verzögerung der Elektronen auf eine konstante kinetische Energie im Analysator (CAE:Constant Analyzer Energy), die sogenannte Pass-Energie. Die Pass-Energie bestimmt dann die absolute Auflösung ΔE , die Halbwertsbreite (FWHM) eines gemessenen Peaks.

2.1 Photoelektronen-Spektroskopie

Bei der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) wird Licht einer bestimmten Energie in einen Festkörper eingestrahlt, und die dabei erzeugten Photoelektronen werden hinsichtlich ihrer Energie analysiert. Photonen besitzen im Vergleich zu Elektronen eine erheblich höhere Eindringtiefe, so dass die Oberflächenempfindlichkeit durch die Ausdringtiefe der Photoelektronen bestimmt wird. Verwendet man das Licht von Gasentladungslampen, das im Bereich von wenigen 10 eV liegt, so ist im wesentlichen eine Untersuchung der Valenzbandstruktur möglich. Die Niveaus von kernnahen Rumpfelektronen können mit Hilfe von Röntgenstrahlung untersucht werden. Entsprechend der verwendeten Lichtquelle spricht man von UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) oder XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). XPS wird alternativ auch ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) genannt, da die energetische Lage der Kernniveaus elementenspezifisch ist.

Der Emission eines Photoelektrons schließt sich die Diffusion des Elektrons zur Oberfläche und das Verlassen des Festkörpers durch Ankopplung an eine ebene Welle im Vakuum an. Bevor näher auf die Besonderheiten von XPS- und UPS-Messungen eingegangen wird (siehe Abschnitt 2.1.1 und 2.1.2, soll zuvor der Photoemissionsprozess, der allgemein gültig ist, näher erläutert werden.

Eine Beschreibung des Anregungsprozesses eines Photoelektrons kann prinzipiell wegen der hohen inelastischen Streuwahrscheinlichkeit von Elektronen im Festkörper nicht in einem Einteilchen-Modell erfolgen, sondern muss Vielteilcheneffekte, wie zum Beispiel Elektronen-Plasmonen-Wechselwirkungen, berücksichtigen. Allerdings werden hauptsächlich Sekundärelektronen durch die Wechselwirkung mit anderen Teilchen erzeugt, die einen strukturlosen Untergrund im Spektrum hervorrufen, so dass eine Trennung von den elastischen Elektronen möglich ist. Folglich kann näherungsweise doch eine Interpretation von Spektren in einem Einteilchen-Modell erfolgen [36]. Verschiedene Fälle, bei denen es durch Vielteilcheneffekte z.B. zu Änderungen der Positionen von Emissionslinien oder zum Auftreten zusätzlicher Strukturen im Spektrum kommt, werden in Abschnitt 2.1.1 ausführlich behandelt.

Der Hamilton-Operator im Einteilchen-System lautet:

$$\mathbf{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

\mathbf{p} bezeichnet dabei den Impulsoperator und $V(\mathbf{r})$ das periodische Kristallpotential. Für die Wechselwirkung mit Licht ergibt sich dann in der Dipolnäherung der folgende Störoperator \mathbf{H}_s :

$$\mathbf{H}_s = \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

wobei $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ das mikroskopische Vektorpotential der elektromagnetischen Welle in der Probe ist. Der zweite Term des Störoperators verschwindet in der Coulombbeziehung,

und damit erhält man in erster Näherung zeitabhängiger Störungsrechnung für die Übergangswahrscheinlichkeiten Γ_{fi} Fermis Goldene Regel [37]:

$$\Gamma_{fi} \sim \sum_i |\langle f | \mathbf{H}_s | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.3)$$

Dabei sind $|i\rangle$ und $|f\rangle$ die Anfangs- und Endzustände mit den entsprechenden Energien E_i und E_f , die sich als Lösungen des ungestörten Hamilton-Operators ergeben. Die Summation erfolgt über alle besetzten Eigenzustände und die δ -Funktion gewährleistet die Energieerhaltung des Systems. Die Tatsache, dass über alle besetzten Zustände summiert wird, läßt vermuten, dass die Anfangszustandsdichte das Aussehen der Photoelektronen-Spektren bestimmt. Dies gilt aber nur dann, wenn man das Matrixelement $|\langle f | \mathbf{H}_s | i \rangle|$ als konstant betrachten kann und es genügend freie Endzustände gibt. Dies ist besonders gut bei hohen Anregungsenergien und lokalisierten Anfangszuständen gewährleistet, wie es bei XPS-Messungen der Fall ist. Der Zusammenhang der im Experiment gemessenen kinetischen Energie E_{kin} mit den Anfangs- und Endzustandsenergien aus (2.3) ist durch die folgende Beziehung gegeben:

$$h\nu = E_f - E_i = E_{kin} + e\Phi_{sp} + E_{b,eff} \quad (2.4)$$

$E_{b,eff}$ bezeichnet die effektive Bindungsenergie, die sich z.B. durch Relaxationseffekte während des Emissionsprozesses von der tatsächlichen Bindungsenergie $E_b = -E_i$ erheblich unterscheiden kann. Eine ausführliche Diskussion verschiedener Faktoren, die die effektive Bindungsenergie beeinflussen, erfolgt in Abschnitt 2.1.1.

Φ_{sp} steht für die Austrittsarbeit des Spektrometers. Die Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Spektrometers ergibt sich durch die unterschiedliche Lage des Vakuumniveaus von Probe und Spektrometer, wie aus Abb. 2.3 deutlich wird.

2.1.1 XPS

Die effektive Bindungsenergie für Primäranregungen

Im Experiment kommt es durch sogenannte Anfangs- und Endzustandseffekte dazu, dass die gemessene Bindungsenergie ($E_{b,eff}$) nicht mit E_b übereinstimmt.

Endzustandseffekte treten dadurch auf, dass die elektronische Struktur nicht wie bisher angenommen während des Anregungsprozesses unverändert bleibt, sondern es zur Relaxation kommen kann. Die dabei frei werdende Energie kann, wenn die Primäranregung langsam im Vergleich zu der Relaxationszeit des Systems verläuft (adiabatischer Fall), auf das Photoelektron übertragen werden und vergrößert damit seine kinetische Energie. Eine schnelle Anregung (*Sudden Approximation*) stellt den entgegengesetzten Grenzfall dar. In diesem Fall verläuft der Anregungsprozess so schnell, dass die Relaxation des Systems keine Auswirkung auf die beobachtete Bindungsenergie hat. Im realen Experiment beschreibt häufig keiner der beiden Grenzfälle das Verhalten korrekt. Es treten relaxationsbedingt Shake-up und Shake-off Satelliten neben der Primäranregung auf, deren Entstehung im nächsten Abschnitt genauer erklärt wird.

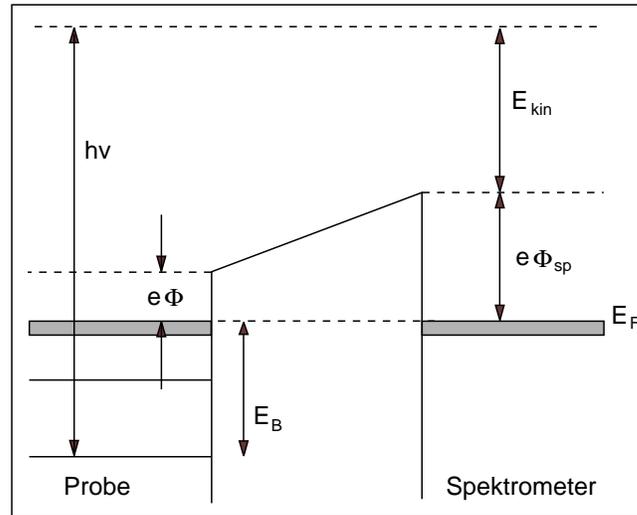


Abbildung 2.3: Energieschema für den Photoionisationsprozess aus [38]. Es wird deutlich, dass die Austrittsarbeit des Spektrometers entscheidend für die kinetische Energie ist und nicht die Austrittsarbeit der Probe.

Prinzipiell unterscheidet man im Festkörper die intra-atomare und die inter-(oder extra-)atomare Relaxation. Die intra-atomare Relaxation berücksichtigt den Energiegewinn $E_{rel,intra}$, wenn das $(N-1)$ -Elektronensystem in den Grundzustand übergeht. Dazu wird das entstandene Loch durch ein Elektron aus höheren Schalen aufgefüllt und die Energieniveaus der Elektronen senken sich leicht ab, da sie eine höhere effektive Bindungsenergie haben.

Die inter-atomare Relaxation kommt dadurch zustande, dass das am Photoemissionsprozess beteiligte Atom in einem polarisierbaren Medium eingebettet ist. Das erzeugte Loch wird von den Elektronen des Gitters abgeschirmt, was zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie des Systems führt. Die dabei freiwerdende Energiedifferenz $E_{rel,inter}$ kann wiederum an das Photoelektron übertragen werden und verkleinert damit scheinbar dessen Bindungsenergie.

Neben einer Verschiebung der beobachteten Peakposition durch Relaxationseffekte, kann es durch Anfangszustandseffekte zu einer Abweichung der effektiven Bindungsenergie von E_b kommen. Die chemische Verschiebung berücksichtigt die effektive Ladung eines Atoms, die durch den Einfluss der nächsten Nachbarn bestimmt ist. Durch Änderungen der elektronischen und chemischen Umgebung von Atomen kommt es zu energetischen Verschiebungen, die eine Analyse der lokalen Bindungsverhältnisse erlauben. Für die Kohlenstoffemissions-Linie findet man z.B. Bindungsenergien, die sich um mehrere eV unterscheiden, in Abhängigkeit davon, ob es durch die Umgebung zu einem Elektronentransfer in Richtung Kohlenstoff kommt oder umgekehrt [34]. Dabei ist die chemische Verschiebung E_{chem} um so größer, je mehr Außenelektronen von dem betreffenden Atom abgezogen werden. Die Bindungsenergie der tiefliegenden Rumpfelektronen verschiebt sich zu höheren Werten, da durch den Verlust von Elektronen im Valenzbereich die effektive Kernladungszahl für

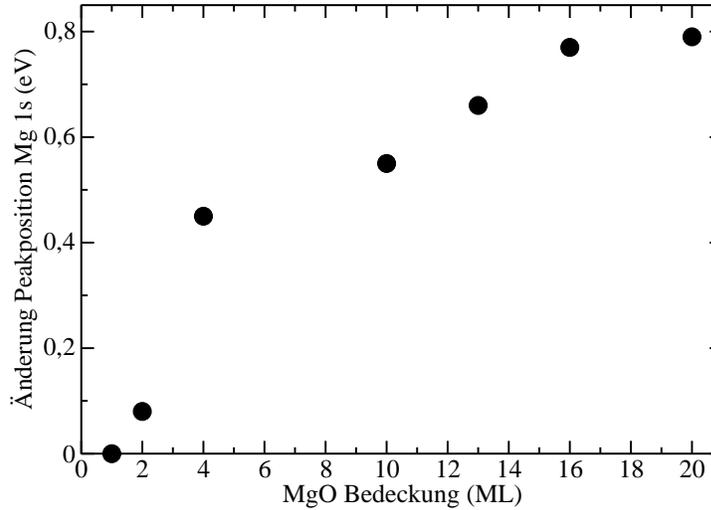


Abbildung 2.4: Relative Änderung der Peakposition der Mg 1s-Emissionslinie durch Aufladung des Films. Mit steigender Bedeckung findet eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien statt.

die Rumpfniveaus erhöht wird. Ein Beispiel für eine chemische Verschiebung wird in Kapitel 3.4 bei der Oxidierung von Mg mit Wasser beschrieben.

Bei isolierenden Schichten kann es durch einen weiteren Mechanismus zu einer Abweichung der effektiven Bindungsenergie von der tatsächlichen kommen, da es durch die Emission von Photoelektronen zu einer positiven Aufladung des Films kommen kann. Dies resultiert in einer erhöhten Abschirmung der Kerne, und die Emissionslinien verschieben sich mit steigender Aufladung zu höheren Bindungsenergien E_{Aufl} .

Dieses Verhalten konnte sehr gut am Beispiel des MgO studiert werden (Abb. 2.4). Mit wachsender Schichtdicke verschiebt sich die Mg 1s-Linie aufgrund einer stärkeren Aufladung der Oberfläche zu höheren Bindungsenergien. Schon bei Schichtdicken von wenigen Monolagen kommt es zu einer Peakverschiebung von 0.5 eV. Durch das Aufbringen einer metallischen Schicht konnte im Experiment explizit nachgewiesen werden, dass es sich um einen Aufladungseffekt handelt, da es zu einer Kompensation der Verschiebung durch den metallischen Film kommt und die Emissionslinien anschliessend wieder bei der ursprünglichen Energie zu finden sind.

Durch Einbeziehung aller gerade erläuterten Effekte bestimmt sich letztendlich die Bindungsenergie zu:

$$E_{b,eff} = E_b + E_{rel,intra} + E_{rel,inter} - E_{Aufl} \pm E_{chem}. \quad (2.5)$$

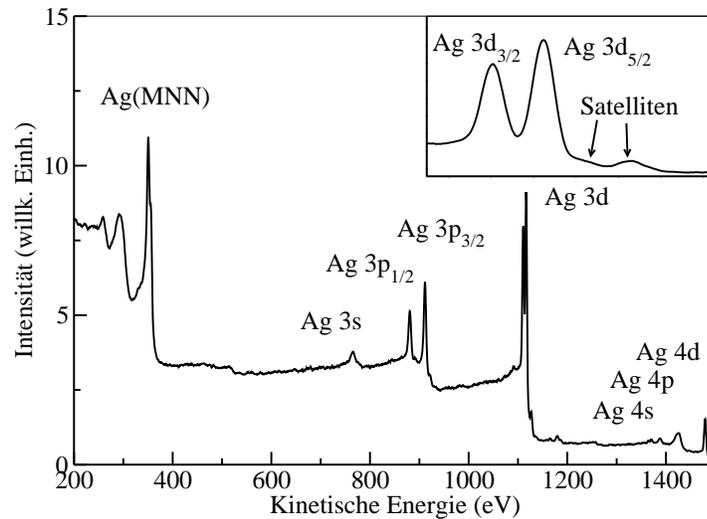


Abbildung 2.5: XP-Spektrum der reinen Ag(100)-Oberfläche, aufgenommen mit Al K_{α} -Strahlung. Neben den typischen Rumpfniveau-Emissionslinien treten auch Auger-Übergänge auf. Der Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung der Ag 3d-Emission.

Anzahl der Linien einer Anregung

In den XP-Spektren können über die bisher diskutierten Rumpfniveauübergänge noch verschiedene andere Peaks beobachtet werden, deren Zustandekommen im folgenden erläutert wird.

Multipllett-Aufspaltung: In dem in Abb. 2.5 gezeigten XP-Spektrum einer Ag(100)-Oberfläche ist zu sehen, dass für die Anregung von Ag 3p- und 3d-Rumpfniveaus charakteristischer Weise zwei Emissionslinien auftreten, wohingegen für s-Niveaus nur ein einzelner Übergang beobachtet werden kann. Die Aufspaltung der Emissionslinien der Ag 3p und Ag 3d Anregung in zwei Linien liegt in der Spin-Bahn-Kopplung begründet und wird als *Multipllett-Aufspaltung* bezeichnet. Sie ist für alle Zustände mit einem Bahndrehimpuls $l \geq 1$ charakteristisch und resultiert aus dem Energieunterschied zwischen einer parallelen und einer antiparallelen Kopplung des Spins mit dem Bahndrehimpuls zu einem Gesamtdrehimpuls j . Die Größe der Aufspaltung wird durch die Spin-Bahn-Kopplungskonstante bestimmt und die Intensität der Peaks ist mit dem Entartungsgrad $(2j+1)$ des Kopplungszustandes gewichtet. Beispielsweise besitzen die 3d-Elektronen des Silbers einen Bahndrehimpuls $l=2$. Daraus ergeben sich durch Kopplung mit dem Spin $s=1/2$ zwei mögliche Gesamtdrehimpulse: $j=l-s=3/2$ und $j=l+s=5/2$. Das Intensitätsverhältnis ergibt sich entsprechend dem Experiment zu 2:3, wie der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 2.5 zeigt.

Eine andere mögliche Ursache für eine Multipllett-Aufspaltung stellt die Spin-Spin-Kopplung dar. Sie tritt auf, wenn das System ein ungepaartes Elektron im

Valenzbandbereich besitzt. Nach der Emission eines Photoelektrons entsteht ein weiteres ungepaartes Elektron, das parallel oder antiparallel mit dem ersten koppeln kann. Die zusätzliche Wechselwirkungsenergie führt zu einer Verschiebung und damit zu einer Aufspaltung der Emissionslinie.

Shake-up und Shake-off Satelliten: Bei Abweichungen vom adiabatischen Fall, bei dem die gesamte Relaxationsenergie des Systems auf das emittierte Photoelektron übertragen wird, können zusätzliche Satelliten im Spektrum bei kleineren kinetischen Energien auftreten, durch sogenannte *Shake-up* und *Shake-off-Prozesse*. Shake-up Satelliten entstehen, wenn während des Relaxationsprozesses zusätzlich zur Emission eines Photoelektrons ein weiteres Elektron in ein höheres, unbesetztes Niveau angeregt wird. Diese Energie fehlt folglich dem Photoelektron im Vergleich zum adiabatischen Fall und führt bei einem freien Atom zu diskreten Strukturen bei kleineren kinetischen Energien. In einem Festkörper sind die höheren Zustände nicht länger diskret, sondern es bilden sich Bänder aus. Daraus resultiert eine asymmetrische Verbreiterung der elektronischen Rumpfniveau-Emissionen zu kleineren kinetischen Energien hin.

Neben diesen Shake-up Satelliten werden auch Shake-off Satelliten bei kleineren kinetischen Energien beobachtet. Sie entstehen ähnlich wie die Shake-up Satelliten, nur dass neben dem emittierten Photoelektron ein weiteres Elektron emittiert wird. Wegen der Anregung ins Kontinuum beobachtet man auch für isolierte Atome keine diskreten Strukturen, sondern eine breite Schulter. Die Shake-off Satelliten befinden sich auf Grund der höheren Anregungsenergie bei kleineren kinetischen Energien als die Shake-up Satelliten.

Auger-Übergänge: Die durch den Ionisationsprozess erzeugten Löcher werden durch Elektronen von höheren Schalen aufgefüllt, wobei die dabei freiwerdende Energie entweder zur Erzeugung eines Fluoreszenz-Photons oder zur Emission eines weiteren Elektrons (Auger Prozess) genutzt wird. Der jeweilige Wirkungsquerschnitt dieser beiden Prozesse hängt von der Kernladungszahl des untersuchten Elementes ab, so dass gerade Atome mit einer kleinen Kernladungszahl vermehrt durch Auger-Übergänge nachgewiesen werden können. In Abb. 2.5 ist bei kleinen kinetischen Energien der Ag(MNN)-Auger-Übergang zu sehen. Die genaue Bezeichnung der Auger-Linien erfolgt nach den beteiligten Energieniveaus und ist in [32] näher erläutert.

Satelliten: Die Vergrößerung in Abb. 2.5 zeigt, dass neben den Ag 3d-Linien noch zwei weitere kleine Satelliten zu erkennen sind (markiert durch Pfeile). Diese Satelliten resultieren daraus, dass neben der K_α -Strahlung (Übergang $2p \rightarrow 1s$) neutraler Targetatome auch K_α -Strahlung ionisierter Atome mit einer leicht anderen Energie auftritt. Weitere Satelliten bei höheren Energien entstehen durch K_β -Strahlung (Übergang von Elektronen aus dem Valenzband $\rightarrow 1s$)[39].

Inelastische Prozesse: Während der Diffusion des Photoelektrons zur Oberfläche kann es zu inelastischen Streuprozessen kommen. Besonders wahrscheinlich ist dabei die Anregung von Plasmonen. Im XP-Spektrum beobachtet man bei kleineren kinetischen Energien in konstanten Abständen kleine Satelliten, die durch ein- oder mehrfach inelastisch gestreute Photoelektronen entstehen.

XPS zur quantitativen Analyse

Aus der Position der Emissionslinien und der Satelliten kann man Einblick in die Bindungsverhältnisse und Relaxationseffekte der Atome gewinnen. Die Intensität der Photoemissions-Linien ermöglicht dahingegen eine weitere quantitative Analyse des Systems. So können aus dem Verhältnis integraler Intensitäten Informationen über Schichtdicken oder über die Zusammensetzung eines Films gewonnen werden.

Eine geschlossene Lage eines Adsorbats dämpft das Substratsignal um den Faktor $e^{-d_A/\lambda_A(E_{kin})}$, wobei d die Dicke der Adsorbatschicht bezeichnet. Durch aufsummieren der Intensitäten erhält man folgende Intensitätsverläufe I_S und I_A für das Substrat und das Adsorbat [32]:

$$I_S = I_S^\infty e^{-d_A/\lambda_A(E_S)}$$

$$I_A = I_A^\infty (1 - e^{-d_A/\lambda_A(E_A)}) \quad (2.6)$$

E_S und E_A bezeichnen dabei die kinetischen Energien der Photoelektronen und I_S^∞ und I_A^∞ die Intensitäten der reinen Materialien. Für das Verhältnis Adsorbatintensität zu Substratintensität erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{I_A^\infty}{I_S^\infty} (e^{d_A/\lambda_A(E_S)} - e^{d_A/\lambda^*}) \quad (2.7)$$

wobei λ^* eine kombinierte freie Weglänge ist, die durch

$$\lambda^* = \frac{\lambda_A(E_S) \cdot \lambda_A(E_A)}{\lambda_A(E_A) - \lambda_A(E_S)}$$

definiert ist.

In Abb. 2.6 ist das Verhältnis der integralen Intensität der Mg 1s-Linie zu der Ag 3d-Linie für steigende MgO-Bedeckungen aufgetragen. Wie erwartet, steigt das Verhältnis als Funktion der Bedeckung. Weiterhin ist der nach Gl. 2.7 berechnete theoretische Verlauf eingezeichnet. Die freien Weglängen wurden mit Hilfe der Abb. 2.1 für die entsprechenden kinetischen Energien bestimmt, und das Verhältnis I_A^∞/I_S^∞ ist bei gleicher Atomdichte durch die *Atomic Sensitivity Factors* (ASF) gegeben. Die ASF setzen sich aus mehreren Anteilen zusammen, die für die verwendete experimentelle Anordnung charakteristisch sind und den Wirkungsquerschnitt des Anregungsprozesses berücksichtigen. Nähere Einzelheiten sind in [40] zu finden. Die Betrachtung von Intensitätsverhältnissen hat den Vorteil, dass das absolute Ansprechverhalten der Apparatur keine Rolle spielt .

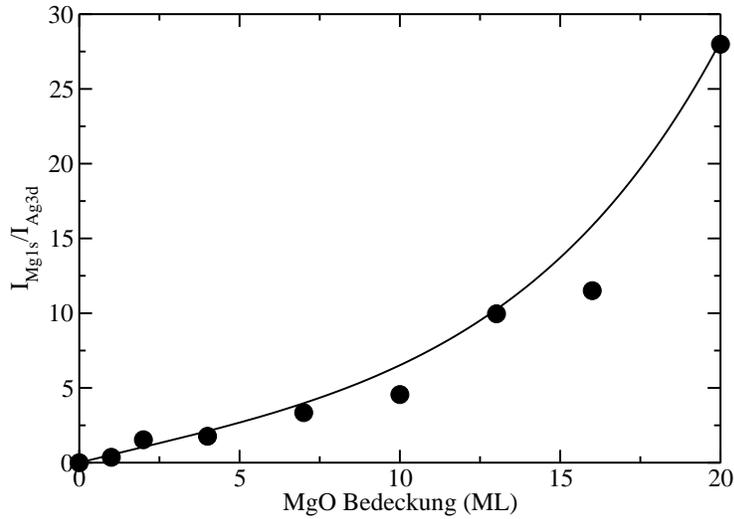


Abbildung 2.6: Verhältnis der integralen Intensität des Mg 1s zum Ag 3d mit steigender MgO-Bedeckung. Die Linie gibt den theoretischen Verlauf nach Gl.2.7 an.

Man erkennt in Abb. 2.6 eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Verlauf und den experimentellen Daten. Dies bestätigt die Monolagenkalibrierung des verwendeten Verdampfers und ermöglicht darüber hinaus eine Schichtdickenkalibrierung bei beliebigen experimentellen Bedingungen.

2.1.2 UPS

Aufgrund der vergleichsweise geringen Energie der bei UPS-Experimenten verwendeten Photonen (HeI: 21.2 eV, HeII: 40.8 eV), eignet sich UPS hauptsächlich zur Spektroskopie im Bereich der Valenzelektronen.

Eine Folge der geringeren Anregungsenergien ist, dass es sich bei den Anfangszuständen nicht mehr um diskrete elektronische Rumpfniveaus handelt, sondern um Bänder. Weiterhin kann der Endzustand nicht mehr als ebene Welle angenommen werden, und die Anzahl der möglichen Endzustände sinkt. Daraus ergibt sich, dass nicht mehr alleine die Anfangszustandsdichte das Aussehen der Spektren bestimmt, sondern auch die Zustandsdichte (DOS) der unbesetzten Zustände berücksichtigt werden muss.

Die Anzahl der Photoelektronen kann dann näherungsweise als

$$N(E_f, h\nu) \sim \int D_i(E_i) D_f(E_i + h\nu) | \langle f | \mathbf{H}_s | i \rangle |^2 dE_i \quad (2.8)$$

beschrieben werden [34]. D_i und D_f sind die lokalen Zustandsdichten des Anfangs- und des Endzustandes.

Durch den Einfluss der Endzustandsdichte spielt die Impulserhaltung ($\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f$) eine Rolle bei möglichen Anregungsprozessen. Da der Impuls des Photons klein im

Vergleich zu dem Elektronenimpuls ist, können Übergänge bei $T=0$ K nur senkrecht (*direkte Übergänge*) im reduzierten Zonenschema stattfinden. Folglich besteht das Spektrum aus mehreren diskreten Peaks, wenn die Energie- und die Impulserhaltung gewährleistet sind. Abweichungen können durch Wechselwirkungen mit Phononen bei höheren Temperaturen auftreten.

Erfolgt die Anregung aus Oberflächenzuständen, so ist der Impuls des Endzustands wegen der gebrochenen Symmetrie senkrecht zur Oberfläche nicht mehr scharf definiert. Die Impulserhaltung gilt nicht mehr streng und es können Übergänge entlang des gesamten Anfangszustandsbandes erfolgen. Das Aussehen der Spektren wird wieder maßgeblich durch die Anfangszustandsdichte bestimmt.

2.2 Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie

Bei der Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS) wird die zu untersuchende Probe mit monoenergetischen Elektronen bestrahlt. An der Oberfläche kommt es neben elastischer Streuung auch teilweise zu inelastischer Streuung, die durch die damit verbundene Änderung des Impulses und der Energie der Elektronen nachgewiesen werden kann. Es entstehen charakteristische Energieverluste durch Anregungen im Volumen oder an der Oberfläche. Man unterscheidet dabei verschiedene Gruppen. Neben einer Anregung von Phononen und Plasmonen können auch Intra- bzw. Interbandübergänge angeregt werden. Bei einer entsprechend hohen Primärenergie ist auch die Anregung von elektronischen Rumpfniveaus möglich.

Um zu einer quantitativen Beschreibung der inelastischen Streuung zu gelangen, ist die Kenntnis der genauen Art der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der Oberfläche notwendig. Innerhalb der inelastischen Elektronenbeugung wird aus praktischen Gründen zwischen zwei Grenzfällen unterschieden. Die *Impactstreuung* entsteht durch eine Wechselwirkung der Elektronen mit der Elektronenverteilung bzw. den Ionenrümpfen der Oberfläche, wohingegen man bei der Wechselwirkung von Elektronen mit dem langreichweitigen elektrischen Feld elementarer Anregungen von *Dipolstreuung* redet.

Die Impactstreuung führt zu einer sehr breiten Winkelverteilung der gestreuten Elektronen bei einer verhältnismäßig geringen Intensität. Der Streuprozess kommt durch zeitliche Fluktuationen des Kristallpotentials zustande und findet direkt an der Kristalloberfläche statt. Die elastische Impactstreuung führt zur Elektronenbeugung und sorgt bei EELS-Messungen für eine Reflexion der Elektronen an der Oberfläche (siehe Abb. 2.7). Inelastische Impactstreuung tritt durch eine Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen des Gitters auf [41]. Bei einer Beschreibung ist eine Berücksichtigung der mikroskopischen Eigenschaften der Oberfläche unablässlich, da sich das Streupotential nur über wenige Atome erstreckt.

Im Gegensatz dazu beschreibt die *Dipolstreuung* die Wechselwirkung des elektrischen Feldes der Elektronen mit den langreichweitigen Dipolfeldern von elementaren Anregungen des Festkörpers. Das Feld des ankommenden Elektrons gleicht dem einer Punktladung, was in Metallen zur Ausbildung einer Bildladung der gleichen

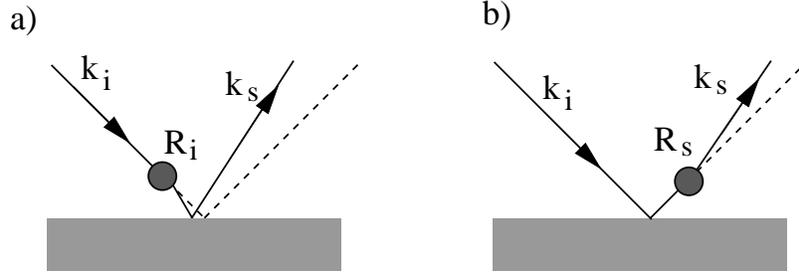


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Streuprozesses bei Dipolstreuung. a) inelastische Streuung und anschließend elastische Streuung am Kristall, b) elastische Streuung am Kristall und anschließende inelastische Streuung.

Größe aber entgegengesetztem Vorzeichen führt. Damit ist die resultierende elektrische Feldstärke senkrecht zur Oberfläche orientiert und es können folglich nur Übergänge angeregt werden, die auch über eine senkrechte Komponente des Dipolmomentes verfügen. Bei Isolatoroberflächen besitzt diese Auswahlregel nur eingeschränkte Gültigkeit, da es wegen der geringeren Dielektrizitätskonstante zu einer Veränderung des Verlaufs der Feldlinien kommt und somit auch parallele Feldkomponenten zur Anregung beitragen können [42].

Da der in dieser Arbeit relevante Streuprozess die Dipolstreuung ist, soll im folgenden näher auf die theoretischen Grundlagen eingegangen werden. Die Dipolstreuung findet wegen der langreichweitigen Wechselwirkung hauptsächlich weit vor der eigentlichen Oberfläche statt. Dabei kommt es zu einer Änderung der Energie ΔE und des Impulses $\Delta \mathbf{k}$ des gestreuten Elektrons. Der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche ist gering, weshalb die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen durch eine enge Keule um die Richtung der elastisch reflektierten Elektronen beschrieben werden kann [43]. Diese qualitative Begründung der Vorwärtsstreuung kann durch einfache quantitative Rechnungen unterstützt werden.

Dipolstreuung entsteht an Störungen der Ladungsdichteverteilung $\rho^*(\mathbf{r}, t)$ der Oberfläche, wobei elektrische Neutralität im Mittel über die Oberfläche vorausgesetzt wird. Auf ein ankommendes Elektron wirkt dann das folgende elektrostatische Potential [41]:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = e \int_{r'_{\perp} \leq 0} \frac{\rho^*(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = 2\pi e f \frac{e^{-Q_{\parallel} r_{\perp}} e^{i\mathbf{Q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}}{Q_{\parallel}} d^2 Q_{\parallel} \int_{r'_{\perp} \leq 0} \rho^*(\mathbf{Q}_{\parallel}, r'_{\perp}, t) e^{Q_{\parallel} r'_{\perp}} dr'_{\perp} \quad (2.9)$$

wobei eingeführt wurde:

$$\rho^*(\mathbf{Q}_{\parallel}, r'_{\perp}, t) = \int e^{-i\mathbf{Q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \rho^*(\mathbf{r}', t) d^2 \mathbf{r}'_{\parallel},$$

dabei ist \mathbf{r}_{\perp} die Ortskomponente senkrecht zur Oberfläche und $\mathbf{Q}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}^i - \mathbf{k}_{\parallel}^s$ die Änderung des Wellenvektors parallel zur Oberfläche.

Aus dem Faktor $e^{-Q_{\parallel} r_{\perp}}$ aus Gl. 2.9 wird deutlich, dass die Reichweite einer Oberflächenwelle proportional zu $1/Q_{\parallel}$ ist. Da die Streuung bevorzugt an langreichweitigen Komponenten erfolgt, ist damit ein kleiner paralleler Impulsübertrag verbunden, der

zu einer hauptsächlich Vorwärtsstreuung der Elektronen führt. Weiterhin ist aus dem zweiten Integral in Gl. 2.9 ersichtlich, dass Ladungsfluktuationen bis zu einer Tiefe proportional zu $1/Q_{\parallel}$ zum elektrischen Feld beitragen. Es können also auch im Volumen Anregungen erfolgen, die Oberflächenempfindlichkeit nimmt mit dem Betrag des Streuvektors zu.

Die eigentliche Rückstreuung des Elektrons erfolgt erst durch einen zusätzlichen Impact-Streuprozess (siehe Abb. 2.7), der sowohl vor als auch nach der Dipolstreuung stattfinden kann. Die Wahrscheinlichkeiten für eine elastische Reflexion der einfallenden und der schon gestreuten Elektronen R_i und R_s können sich dabei voneinander unterscheiden. Bei den meisten Experimenten ist die Verlustenergie $\hbar\nu$ klein im Vergleich zu der primären Energie und es kann davon ausgegangen werden, dass $R_i \approx R_s$ gilt.

Der Streuquerschnitt läßt sich durch Einsetzen des Potentials der Ladungsfluktuation in die Schrödinger Gleichung und durch Lösung in erster Ordnung Störungstheorie bestimmen. Durch kohärente Überlagerung der beiden Prozesse aus Abb. 2.7 erhält man für die Streueffizienz S pro Raumwinkel $d\Omega(\mathbf{k}_s)$ und pro Energieintervall $d\hbar\omega$ [44]:

$$\frac{d^2 S}{d\Omega(\mathbf{k}_s) d\hbar\omega} \sim \frac{v_{\perp}^4}{\cos \theta_i} \cdot \frac{k_s}{k_i} \cdot \frac{|R_i|^2 P(\mathbf{Q}_{\parallel}, \omega)}{[v_{\perp}^2 Q_{\parallel}^2 + (\omega - \mathbf{v}_{\parallel} \cdot \mathbf{Q}_{\parallel})^2]^2} \quad (2.10)$$

wobei θ_i den Einfallswinkel des Elektronenstrahls zur Oberflächennormale und $(\mathbf{v}_{\parallel}, v_{\perp})$ die parallele und senkrechte Geschwindigkeitskomponente des einfallenden Elektrons bezeichnen. $P(\mathbf{Q}_{\parallel}, \omega)$ ist die Responsefunktion und enthält Informationen über die physikalischen Eigenschaften des Kristalls. Die restlichen Terme im Wirkungsquerschnitt beschreiben die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen. Bei bekannter Messgeometrie und primärer Energie kann man folglich die zu erwartende Winkelverteilung für verschiedene Verlustenergien $\hbar\omega$ berechnen, wobei $|R_i|^2$ durch das Verhältnis der elastisch gestreuten Elektronen zu den einfallenden Elektronen bestimmt ist. In Abb. 2.8 ist die Winkelverteilung für einen senkrechten Einfall des Elektronenstrahls a) und für einen Einfallswinkel von 60° b) zur Oberflächennormalen, wie er an der ESCA-Apparatur vorliegt, für eine Verlustenergie von 1.7 eV bei einer primären Elektronenenergie von 50 eV berechnet.

Bei dem senkrechten Einfall ergibt sich eine symmetrische Dipolkeule. Die Lage der Maxima und die Breite der Dipolkeulen hängt von der betrachteten Verlustenergie ab. Mit steigender Verlustenergie verschieben sich die Maxima zu höheren Streuvektoren und die Dipolkeulen werden breiter. Bei einem Einfallswinkel von 60° ist durch den unterschiedlichen parallelen Impulsübertrag nur noch eine Hälfte der Dipolkeule ausgeprägt. Streuung in Richtung zu kleineren Ausfallswinkeln bedingt einen größeren parallelen Impulsübertrag und damit eine geringere Reichweite. Da eine Streuung bevorzugt an langreichweitigen Komponenten erfolgt, wird die Dipolkeule asymmetrisch. Der Akzeptanzwinkel des Spektrometers bestimmt, über welchen Anteil der Dipolkeule beim Messen integriert wird und damit die Intensität der gemessenen Verluste. Bei einem Akzeptanzwinkel von 3° wird über inelastisch gestreute Elektronen aus einem Bereich von $\pm 2.4\%$ SBZ (basierend auf der Gitterkonstante von MgO) um die spekulare Richtung integriert. Folglich wird bei nicht zu hohen Verlustenergien über die gesamte Dipolkeule integriert. Mit steigender Verlustenergie wird die Keule

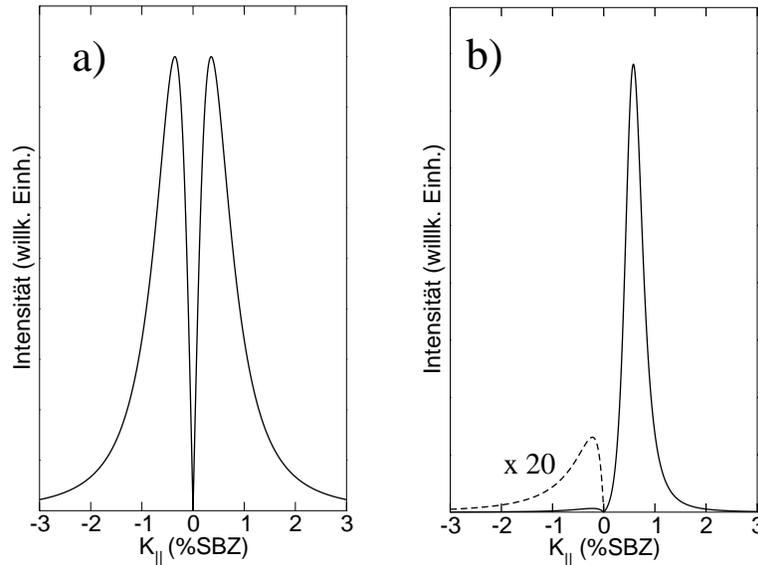


Abbildung 2.8: Winkelverteilung eines Dipolverlustes von 1.7 eV berechnet für eine Energie von $E_{prim} = 50$ eV. a) senkrechter Einfall auf der Oberfläche, b) mit einem Einfallswinkel von 60° entsprechend der experimentellen Anordnung an der ESCA-Apparatur.

immer breiter und es werden nicht mehr alle inelastisch gestreuten Elektronen nachgewiesen. Dies führt zu einer Verminderung der gemessenen Intensität bei hohen Verlustenergien.

Die Responsefunktion aus Gl. 2.10 ist proportional zu $\mathbf{Q}_{||}$, einem Bose-Einstein-Faktor und der Verlustfunktion. Sie enthält Informationen über die physikalischen Eigenschaften der Oberflächenregion des Kristalls. Im Energieverlustspektrum treten Maxima auf, wenn die Verlustfunktion $\mathbf{Im}\{1/\epsilon(\omega)\}$ für das Volumen oder $\mathbf{Im}\{1/(\epsilon(\omega) + 1)\}$ für die Oberfläche Maxima aufweist [43, 45]. $\epsilon(\omega)$ ist die komplexe dielektrische Funktion (DF). Eine genaue Analyse der Verlustfunktion für ein freies Elektronengas und sich ergebende Änderungen bei Berücksichtigung von Interbandübergängen ist zum Beispiel in [41] zu finden und soll hier nicht weiter behandelt werden.

2.3 Beugung langsamer Elektronen

Eine wichtige Methode, um Informationen über die geometrische Struktur von Oberflächen zu erhalten, ist die Beugung langsamer Elektronen (LEED). Besonders eignen sich Elektronen im Energiebereich von 20-200 eV, da in diesem Fall eine hohe Oberflächenempfindlichkeit vorliegt und die de-Broglie-Wellenlänge im Å-Bereich liegt. Es können Informationen über Periodizitäten und Symmetrien auf der Oberfläche aus dem Beugungsbild gewonnen werden. Für eine direkte Bestimmung der Anordnung

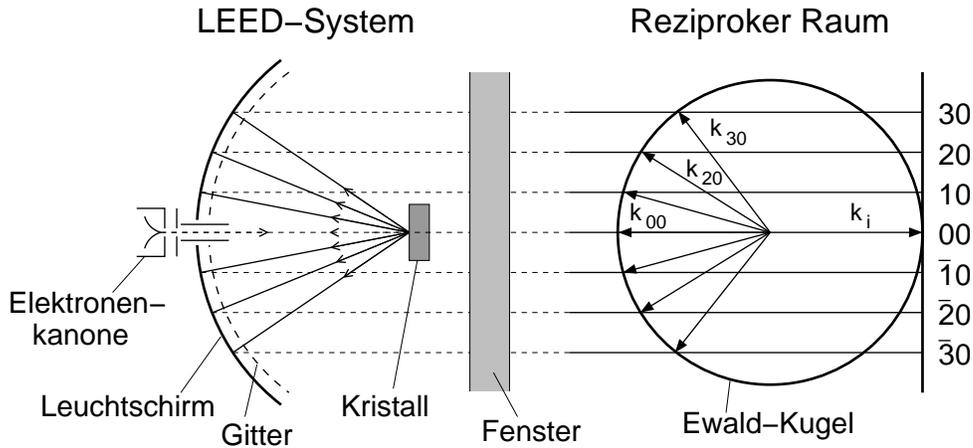


Abbildung 2.9: Experimentelle Anordnung für LEED-Messungen und der Zusammenhang zwischen dem beobachteten LEED-Bild und dem reziproken Raum (aus [48]).

von Atomen in der Einheitszelle muss allerdings eine quantitative Streutheorie angewendet werden. Besondere Bedeutung gewinnt die Elektronenbeugung bei der Untersuchung von isolierenden Schichten, da ab einer bestimmten Schichtdicke eine direkte Abbildung der Oberfläche z. B. mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) nicht mehr möglich ist.

Eine schematische Anordnung eines Beugungsexperimentes mit langsamen Elektronen ist auf der linken Seite von Abb. 2.9 zu sehen. Elektronen werden auf eine Probe fokussiert und die gebeugten Elektronen mit Hilfe eines Leuchtschirms nachgewiesen. Eine Verbesserung dieser experimentellen Anordnung stellt das in dieser Arbeit verwendete Spot Profile Analysis LEED (SPA-LEED) dar. Zum einen ergibt sich eine deutlich höhere Transferweite und zum anderen können die genauen Intensitätsprofile von Beugungsreflexen mit einer hohen Auflösung vermessen werden.

Ein SPA-LEED besteht hauptsächlich aus der Elektronenkanone, einer elektrostatischen Ablenkeinheit und einem Channeltron zum Nachweis der gebeugten Elektronen. Die besondere Anordnung der Ablenkeinheiten in Form von zwei Oktopolen mit unterschiedlicher Polarisierung gewährleistet sowohl geringe Feldinhomogenitäten als auch einen konstanten Auftreffpunkt des Strahles auf der Oberfläche. (Einzelheiten sind in [46, 47] zu finden.)

Zu einer quantitativen Beschreibung von Beugungsbildern gelangt man durch Aufsummieren der von allen Atomen gestreuten Intensitäten. Betrachtet man nur die elastische Streuung, so sind die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle, \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_s betragsmäßig identisch. Im großen Abstand von der Oberfläche (Fraunhofer-Beugung) kann die gestreute Welle des 0-ten Atoms als eben angenommen werden. Sie hat dann die Form $\Psi_0 = f_0(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s, \mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}_s \mathbf{r}}$, dabei wird $f_0(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s, \mathbf{r})$ als Atomformfaktor bezeichnet. Er hängt sowohl vom Wellenvektor des einfallenden als auch des gestreuten Elektrons ab. Der Atomformfaktor beinhaltet nicht nur die Atome an der Oberfläche, sondern letztendlich auch die Atome, die sich senkrecht in

tiefere Schichten befinden und ebenfalls zur Beugung beitragen.

Die ausgehende Welle vom j -ten Atom Ψ_j unterscheidet sich bei elastischer Streuung von Ψ_0 nur durch einen Phasenfaktor, der durch die unterschiedlichen Weglängen zustande kommt und sich wie folgt schreiben läßt:

$$\Psi_j = \Psi_0 e^{i(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_j} = \Psi_0 e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (2.11)$$

\mathbf{R}_j bezeichnet den Ortsvektor des j -ten Atoms und \mathbf{Q} den Streuvektor $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$. Die gemessene Beugungsintensität erhält man durch Aufsummieren der Wellen aller Atome, wobei unterschiedliche Atome innerhalb einer Einheitszelle durch verschiedene Ψ_{0k} berücksichtigt werden.

$$I = |\Psi|^2 = \left| \sum_{k=1}^K \Psi_{0k} \right|^2 \cdot \left| \sum_{k=1}^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \right|^2 = |F|^2 \cdot |G|^2 \quad (2.12)$$

Entsprechend Gl. 2.12, läßt die Intensität sich demnach formal in zwei Anteile aufspalten. $|F|^2$ bezeichnet den Strukturfaktor und wird aus der Summe über die Basis gebildet. Der Strukturfaktor enthält sämtliche Informationen über dynamische Effekte, wie zum Beispiel das Streuverhalten einzelner Atome, Mehrfachstreuung und inelastische Prozesse. Er hängt stark von der Energie ab, wohingegen er mit \mathbf{Q}_{\parallel} nur schwach variiert. Die Profilform der Reflexe kann folglich in guter Näherung durch den Gitterfaktor $|G|^2$ beschrieben werden [34].

Der Gitterfaktor wird durch Summation über identische Einheiten gebildet. Er beeinflusst nicht die integrale Intensität der beobachteten Reflexe, sondern nur die Intensitätsverteilung im reziproken Raum. Bei einer perfekt symmetrischen Oberfläche und einer als unendlich angenommenen Kohärenzlänge ergeben sich δ -förmige Reflexe. Jede Abweichung von einer perfekten Symmetrie führt zu einer Umverteilung der Intensität. Die Existenz von Inseln auf der Oberfläche resultiert in einer Verbreiterung der Reflexe. Durch regelmäßige Stufen kommt es zu einer Aufspaltung der Reflexe [46], wie später noch ausführlich gezeigt wird.

Bei einer perfekten periodischen Anordnung läßt sich \mathbf{R}_j als Linearkombination der Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 ausdrücken: $\mathbf{R}_j = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2$. Der Gitterfaktor für einen Bereich aus $M_1 \times M_2$ regelmäßige angeordneten Streuern lautet dann:

$$|G|^2 = \left| \sum_{m_1=1}^{M_1} \sum_{m_2=1}^{M_2} e^{i\mathbf{Q}(m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2)} \right|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{M_1 \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_1}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{M_2 \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_2}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_2}{2}\right)} \quad (2.13)$$

Diese Funktion ist von der Beugung am Strichgitter bekannt. Bei einer großen Anzahl von Streuern ergeben sich scharfe Reflexe für Streuvektoren, bei denen der Gitterfaktor maximal wird. Die Halbwertsbreite der Reflexe ist proportional zu der inversen Anzahl der beteiligten Streuatome. Der Gitterfaktor nimmt seinen Maximalwert von $|G|^2 = M_1^2 \cdot M_2^2$ bei den Nullstellen des Nenners an und man erhält die bekannten Laue-Bedingungen,

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h_1 \quad \text{und} \quad \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi h_2 \quad (2.14)$$

wobei h_1 und h_2 ganze Zahlen sind.

Analog zum Volumen kann man an der Oberfläche ein reziprokes Gitter definieren,

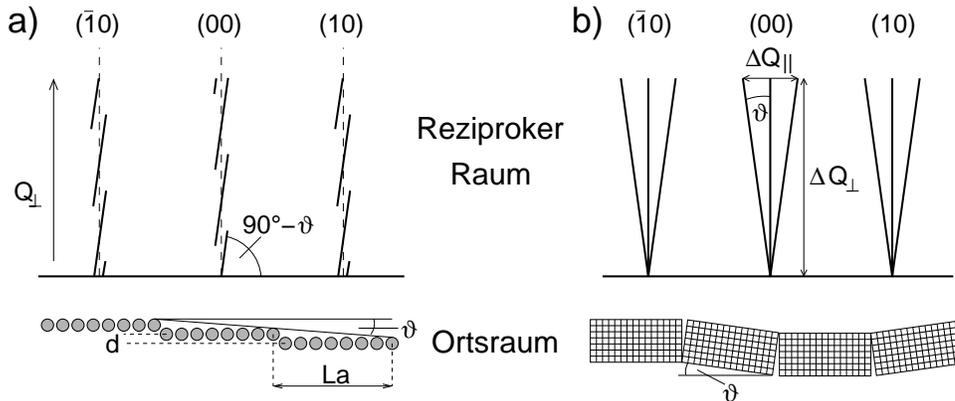


Abbildung 2.10: Zusammenhang zwischen dem Ortsraum und dem reziproken Raum für a) eine gestufte Oberfläche und b) eine Oberfläche mit Mosaiken unterschiedlicher Orientierung (aus [48]).

so dass $\mathbf{Q} = h_1 \mathbf{a}_1 + h_2 \mathbf{a}_2$ mit $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{i,j}$ gilt. Dabei ist $\delta_{i,j}$ das Kronecker-Symbol. Parallel zur Oberfläche ist der Streuvektor auf diskrete Werte, die durch h_1 und h_2 bestimmt sind, festgelegt. Senkrecht zur Oberfläche liegt keine Periodizität vor, so dass der reziproke Gittervektor verschwindet und Q_{\perp} jeden beliebigen Wert annehmen kann. Anstelle von einzelnen Punkten erhält man als reziprokes Gitter einer perfekten Oberfläche Stangen, die durch die Bragg-Punkte des Volumens gehen.

Die Konstruktion des Beugungsbildes ist schematisch auf der rechten Seite von Abb. 2.9 zu sehen. Anders als bei einer dreidimensionalen Periodizität ergeben sich für beliebige Wellenlängen Reflexe an bestimmten Positionen, die durch die Indizes (h_1, h_2) eindeutig bestimmt sind.

Im realen Experiment treten immer wieder Abweichungen von der idealen Oberfläche auf, die zu einer Verbreiterung von Reflexen oder zur Entstehung von zusätzlichen Reflexen führen. Entscheidend waren dabei für diese Arbeit zum einen die sich ergebenden Unterschiede durch eine statistische Verteilung von Defekten auf der Oberfläche und zum anderen Änderungen, die durch eine regelmäßige Stufenabfolge und die Entstehung von Mosaiken hervorgerufen werden. Während bei einer statistischen Verteilung von Defekten keine Änderungen der Reflexprofile auftreten, sondern sich ein homogener Untergrund bildet [34], kommt es durch die Existenz von Stufen und Mosaiken zu zusätzlichen Reflexen im Beugungsbild. Eine schematische Darstellung der durch Stufen und Mosaiken induzierten Änderungen im reziproken Raum ist in Abb. 2.10 dargestellt, wobei die Einzelheiten in den folgenden beiden Abschnitten diskutiert werden.

Regelmäßig gestufte Oberflächen

Eine regelmäßig gestufte Oberfläche besteht aus einzelnen Terrassen der Länge $L \cdot \mathbf{a}$, die von Stufen der Höhe \mathbf{d} getrennt sind. Die Stufenabfolge stellt ein periodisches Gitter mit einem Abstand $\mathbf{g} = L \cdot \mathbf{a} + \mathbf{d}$ dar. Analog zu Gl. 2.12 kann man durch Aufsummieren der Phasenfaktoren den Gitterfaktor erhalten und Informationen über

die zu erwartenden Beugungsreflexe gewinnen.

$$|G|^2 = \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L e^{i\mathbf{Q}(l\mathbf{a}+n(L\mathbf{a}+\mathbf{d}))} = \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^L e^{i(Q_{\parallel}a(l+nL)+Q_{\perp}nd)} \quad (2.15)$$

Es wird über N Terrassen summiert, die jeweils aus L Atomen bestehen (siehe Abb. 2.10). Zur Vereinfachung wird nur eine eindimensional gestufte Oberfläche betrachtet. Q_{\parallel} und Q_{\perp} bezeichnen die parallele und die senkrechte Komponente des Streuvektors. Nach Durchführung der Summation ergibt sich für eine streng periodische Anordnung von Terrassen:

$$|G|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{LQ_{\parallel}a}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{Q_{\parallel}a}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{N(LQ_{\parallel}a+Q_{\perp}d)}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{LQ_{\parallel}a+Q_{\perp}d}{2}\right)} \quad (2.16)$$

Der Gitterfaktor setzt sich multiplikativ aus dem Gitterfaktor einer einzelnen Terrasse mit L Atomen und dem des Stufenkantenübergitters mit der Periodizität g zusammen. Die Reflexform ist jetzt nicht mehr von der einfallenden Energie unabhängig, sondern variiert mit Q_{\perp} . Als weitere Bedingung für das Auftreten von Maxima ergibt sich $Q_{\perp}d = 2\pi n$, wobei n eine beliebige ganze Zahl ist.

Mit Hilfe dieses Zusammenhangs kann man die Streuphase

$$S := \frac{Q_{\perp} \cdot d}{2\pi} \quad (2.17)$$

eingeführen. Bei ganzzahligem S (*In-Phase Bedingung*) interferieren die Beiträge verschiedener Terrassen konstruktiv und man erhält maximale Intensität an den 3D-Braggpunkten. Für halbzahlige Phasen (*Gegenphasen*) kommt es zu einer Auslöschung der von verschiedenen Terrassen gestreuten Intensitäten und der spekulare Reflex verschwindet. Mit steigender Elektronenenergie werden abwechselnd Einzel- und Doppelreflexe beobachtet, wie aus Abb. 2.10 ersichtlich wird [49]. Die Größe der Aufspaltung in einer Gegenphase ist direkt proportional zum Inversen der Terrassenlänge.

Die Bedingung einer regelmäßig gestuften Oberfläche läßt sich experimentell nur selten realisieren. Statt dessen findet man eine Verteilung von unterschiedlichen Terrassenlängen. Mit steigender Varianz der Terrassenlängenverteilung vergrößern sich die Halbwertsbreiten, der durch die Stufen generierten Reflexe und es kann eine Reduktion der Aufspaltung beobachtet werden [50, 51]. Die Variation der beobachteten Halbwertsbreiten (FWHM) mit der Phase läßt unter geeigneten Bedingungen Rückschlüsse auf die vorliegende Terrassenlängenverteilung zu.

Unter Umständen kann es dazu kommen, dass auch für eine Gegenphase ein spekularer Reflex beobachtet werden kann, wenn es z.B. durch Stufen-Stufen-Wechselwirkungen oder die Existenz von unterschiedlichen Terrassen nicht zu einer vollständig destruktiven Interferenz in einer Gegenphase kommt.

Häufig wird die Ausbildung von Facetten auf einer Oberfläche beobachtet. Dies sind Bereiche einer Oberfläche mit einer von der mittleren Fläche abweichenden Orientierung. Die Beschreibung kann wie bei einer regelmäßigen Stufenfolge erfolgen,

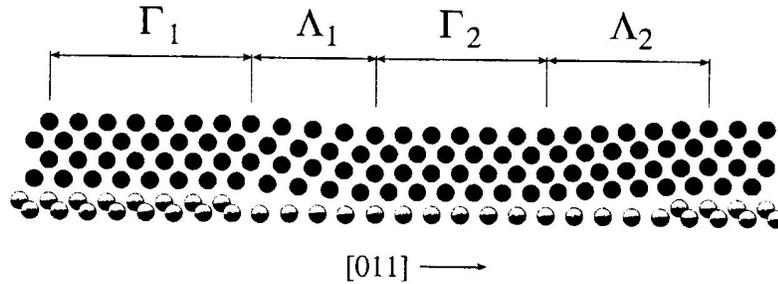


Abbildung 2.11: Eindimensionale Darstellung eines Carpets. Die hellen Atome präsentieren das gestufte Substrat, die dunklen Atome zeigen den, um die Stufen herum verspannten, Film des Adsorbates (aus [52]).

allerdings ist die mittlere Terrassenlänge so gering, dass die Intensität der Facettenstangen nicht mehr auf den Bereich um die Reflexe des regulären Gitters beschränkt ist, sondern über die gesamte BZ beobachtet werden kann. Da alle Bereiche eine identische einkristalline Unterlage besitzen, müssen sich alle Stangensätze in den Braggpunkten schneiden.

Mosaik und Carpets

Mosaik sind kleine Kristallite, die geringfügig gegenüber der mittleren Orientierung der Oberfläche verkippt sind (siehe Abb. 2.10). Einzelne Kristallite sind in sich fehlerfrei und durch Kleinwinkel-Korngrenzen voneinander getrennt. Das Beugungsbild ergibt sich aus einer inkohärenten Überlagerung der Intensitäten der einzelnen Bereiche. Da die einzelnen Bereiche gegeneinander verkippt sind, weichen auch die Stangen im reziproken Raum von der Normalrichtung ab.

Wenn eine breite Verteilung von auftretenden Winkeln vorliegt, beobachtet man eine Verbreiterung des Beugungsreflexes, die monoton mit Q_{\perp} steigt.

Wenn andererseits die Mosaik um einen bevorzugten Winkel verkippt sind oder zumindestens eine scharfe Verteilung vorliegt, kann es zu einer Aufspaltung der Reflexe kommen, die sich mit steigender Energie vergrößert. Aus der Größe der Aufspaltung kann der Mosaikwinkel zu $\tan(\theta) = \Delta Q_{\parallel} / 2\Delta Q_{\perp}$ bestimmt werden (siehe Abb. 2.10). Mosaik treten zum Beispiel beim Wachstum von MgO auf verschiedenen metallischen Substraten auf. Mit steigender Bedeckung vergrößern sich die durch den Gittermisfit induzierten elastischen Verspannungen des Films. Ab einer kritischen Bedeckung ist der Einbau von Versetzungen energetisch günstiger und Mosaik werden ausgebildet. Eine andere Möglichkeit zur Entstehung von Mosaiken stellen Stufenkanten dar. Wenn die Stufenhöhen des Substrats und des adsorbierten Filmes stark voneinander abweichen, kann es zu einem elastischen Überwachsen einer Stufenkante und der Ausbildung eines Carpets kommen. Dies ist schematisch in Abb. 2.11 dargestellt. Um die Stufenkante herum bilden sich verspannte und leicht geneigte Bereiche aus. Diese haben

eine wohldefinierte mittlere Länge und einen mittleren Neigungswinkel und können folglich als Mosaik bezeichnet werden. Es treten zusätzliche Reflexe im Beugungsbild auf, deren Position sich linear im reziproken Raum mit der Phase ändert. Die Fehlneigungswinkel lassen sich analog durch die Aufspaltung der Reflexe bestimmen.

Eine weitere Art von Mosaiken, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind Rotationsmosaik. Hierbei handelt es sich nicht um zur Oberflächennormale verkippte Bereiche, sondern um azimuthal in der Oberflächenebene gegeneinander rotierte Bereiche. Im Beugungsbild sind alle höheren Reflexordnungen unabhängig von der Primärenergie azimuthal verbreitert. Aus der Größe der Verbreiterung können Rückschlüsse auf die Rotationswinkel gezogen werden.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden an einer modifizierten UHV-Apparatur 'ESCALAB 5' der Firma VG Scientific durchgeführt. Im folgenden wird die Apparatur kurz beschrieben und auf die Messsysteme sowie die Probenpräparation eingegangen.

3.1 VG ESCALAB 5

Der prinzipielle Aufbau der verwendeten UHV-Kammer ist in Abb. 3.1 zu sehen. Die Kammer besteht aus drei, durch Sperrschieberventile voneinander abtrennbaren Teilen. Den Mittelpunkt stellen die Analyse (A)- und die Präparationskammer (P) dar. Die beiden Hauptkammern werden jeweils von Öldiffusionspumpen evakuiert (Saugleistung 600 l/s), denen Flüssigstickstofffallen vorgeschaltet sind, um ein Eindringen von Pumpenöl in die Hauptkammern zu verhindern. Das Vorvakuum wird von zwei Drehschieberpumpen erzeugt, die eine Saugleistung von 108 bzw. 342 l/min besitzen. Zur Verbesserung des Endvakuums befindet sich zusätzlich in jeder der beiden Kammern noch eine Titansublimationspumpe. An der linken Seite der Analysekamer schließt sich der Manipulator mit einem Hub von 600 mm an. Mit dem Manipulatorkopf ist über eine zweistufig differentiell gepumpte Drehdurchführung eine 1.2 m lange Edelstahlstange verbunden, an deren Ende der Probenhalter montiert ist. Auf der rechten Seite der Präparationskammer befindet sich eine Schleusenkammer, die von einer Turbomolekularpumpe (60 l/s) evakuiert wird und einen Probenaustausch ohne Unterbrechung des UHV ermöglicht. Der Vordruck kann mit Hilfe von vier Pirani-Manometern, die an verschiedenen Stellen des Vorvakuumsystems montiert sind, ermittelt werden. Den Druck in den beiden Hauptkammern messen zwei Ionisationsmanometer. Der Enddruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar wird nach einer Ausheizdauer von zwei Tagen bei über 160°C und sorgfältigem Ausgasen aller Komponenten erreicht.

Die zylindrische Präparationskammer enthält die wesentlichen Elemente zur Probenpräparation, wie eine Kaltkathoden-Sputterquelle zur Kristallreinigung, ein Feindosierventil zum kontrollierten Einlass verschiedener Gase und mehrere Verdampfer. Die Analysekamer ist eine Kugel, auf deren Mittelpunkt alle Geräte ausgerichtet sind. Das zentrale Messinstrument stellt neben einem SPA-LEED ein 150°-

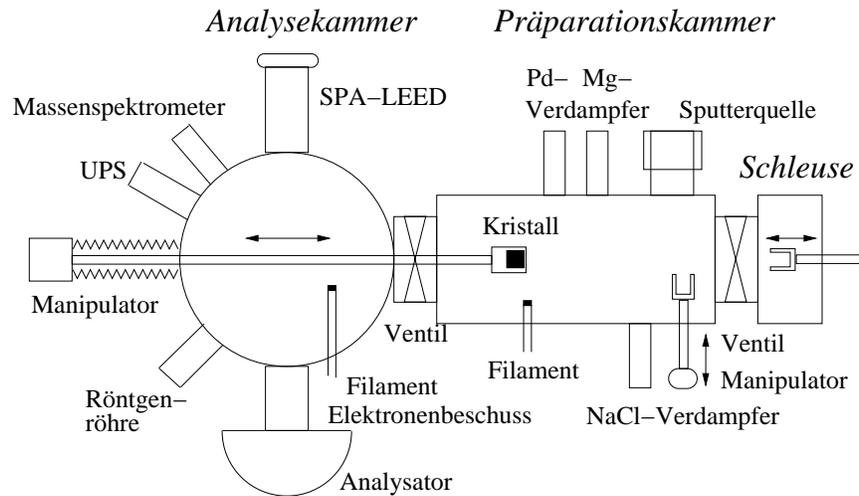


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der ESCA-Apparatur mit den einzelnen Komponenten zur Probenpräparation und den Messvorrichtungen. Die verschiedenen Pumpen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Kugelanalysator dar, der zur Bestimmung der kinetischen Energieverteilung von Photoelektronen und gestreuten Elektronen während XPS, UPS und EELS Messungen benutzt wird. Sein Aufbau wurde bereits in Kap. 2 erläutert. Zur Durchführung von Photoemissionsmessungen steht eine Röntgenquelle mit Zwillinganode zur Erzeugung von Al K_{α} -Strahlung mit 1486.6 eV und Mg K_{α} -Strahlung mit 1253.6 eV zur Verfügung. Eine mit Helium betriebene, zweifach differentiell gepumpte Gasentladungslampe erzeugt in Abhängigkeit des eingestellten Gasdruckes Anregungsenergien von 21.2 eV (HeI) und 40.8 eV (HeII). Für EELS Messungen fand die Elektronenkanone des SPA-LEED Verwendung. Weiterhin befinden sich noch mehrere Filamente in der Kammer. Diese werden einerseits zum Beschuss von MgO-Filmen mit Elektronen zur Defekterzeugung benötigt und andererseits verbessern sie die Ausleuchtung der Kammer. Die Zusammensetzung des Restgases und die Reinheit der eingelassenen Gase konnte jeder Zeit mit Hilfe eines Massenspektrometers überprüft werden.

3.2 Durchführung der Messungen

EELS

Die EELS-Messungen wurden mit Hilfe der Elektronenkanone des SPA-LEED durchgeführt. Da diese Kanone ein Elektronenspektrum mit einer thermischen Breite von 0.3 bis 0.4 eV aufweist, konnten keine höchstauflösenden Messungen durchgeführt werden. Die Energie der einfallenden Elektronen ließ sich in weiten Bereichen variieren; es wurden aber hauptsächlich Elektronen mit einer Energie von 50 eV für Messungen verwendet. Bei dieser Primärenergie ist neben einer hohen Intensität von elastisch gestreuten Elektronen eine sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit gewähr-

leistet. Der Einfalls- und Ausfallswinkel betrug jeweils ungefähr 60° in bezug auf die Oberflächennormale. Eine Optimierung des verwendeten Winkels erfolgte anhand der Verlustenergie des Ag-MgO-Plasmons von 3.5 eV. Wie in Kapitel 2.2 gezeigt wurde, hängt die Richtung des Maximums der zurückgestreuten Intensität von der Verlustenergie ab. Die hauptsächlich in dieser Arbeit untersuchten F-Zentren weisen Übergangsenergien im Bereich des Plasmons auf. Bei einer Optimierung auf die Verlustenergie des Plasmons erhält man folglich eine höhere F-Zentren-Intensität, als wenn man auf den elastisch gestreuten Peak normiert. Die Spektren der gestreuten Elektronen wurden im CAE-Modus (Constant Analyzer Energy) des Analysators aufgenommen, d.h. bei einer konstanten Pass-Energie (siehe Kap. 2).

Obwohl das Auflösungsvermögen des Analysators mit sinkender Passenergie und kleinerem Eintrittswinkel steigt, wurden die meisten Messungen bei einer Passenergie von 10 eV und einer Spaltbreite von 4 mm (Spalt C1) durchgeführt, was eine erhebliche Steigerung der beobachteten Zählraten zur Folge hatte und zu einer Verkürzung der Messzeit führte. Dies hat sich gerade bei der Untersuchung von Farbzentren bewährt, da diese nur eine endliche Lebensdauer besitzen. Ernst et.al. [48] fand für die Vernichtung von F_s -Zentren bei Raumtemperatur eine mittlere Lebensdauer von 5.5 h. Dies bedeutet eine Abnahme der F_s -Zentrenkonzentration von 3% während einer 10-minütigen Messung. Darüber hinaus kann es bei nicht optimalen Vakuumbedingungen zu einer erheblichen Reduktion der Lebensdauer kommen. So war bei einem Druck von mehr als $2 \cdot 10^{-10}$ mbar ein Nachweis von F_s -Zentren nicht mehr möglich.

XPS

Zur Durchführung von XPS-Messungen stand sowohl eine Mg- als auch eine Al-Anode zur Verfügung. Da eine Untersuchung des Mg 1s-Photopeaks mit Mg $K\alpha$ -Strahlung nicht möglich ist, wurde ausschließlich die Al-Anode benutzt. Typischerweise wurden Leistungen von 200 W bei einer Anodenspannung von 10 kV verwendet.

Der Röntgenstrahl leuchtet einen ungefähr 8 mm durchmessenden Bereich unter einem Winkel von 50° aus. Die Photoelektronenspektren wurden unter Normalemission ebenfalls im CAE-Modus aufgenommen. Die verwendete Passenergie variierte im Bereich zwischen 30 eV und 100 eV, wodurch sich Halbwertsbreiten (FWHM) von 1.5 eV bis 2.8 eV ergeben. Eine untere Begrenzung der Auflösung stellt dabei die Linienbreite der Al- $K\alpha$ -Strahlung von 0.85 eV dar [32], da die Röntgenstrahlung nicht monochromatisiert werden konnte.

UPS

Zum Durchführen von UPS-Messungen wurde eine He-Gasentladung in einem dünnen Quarzröhrchen gezündet. Um eine hohe Reinheit des verwendeten Gases zu gewährleisten, war eine mit Stickstoff gekühlte Sorptionsfalle dem Gaseinlass vorgeschaltet. Da kein Transmissionsfenster zur Verfügung stand, fand die Entladung direkt im UHV statt. Damit der Druck in der Analysekommer während der Durchführung von UPS-Messungen nicht den Wert von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar überschreitet, standen zwei differentielle

Pumpstufen zur Verfügung. In Abhängigkeit des verwendeten Gasdruckes kommt es zu einer Emission von HeI-Strahlung oder bei einer Reduktion des Druckes zusätzlich von HeII-Strahlung.

Die Quelle leuchtete einen Bereich von 5 mm aus, und die Spektren wurden in Normal-emission aufgenommen. Für HeI wurde eine Passenergie von 3 eV verwendet, bei Messungen mit HeII-Strahlung musste diese, wegen der sehr geringen Quantenausbeute, auf 40 eV erhöht werden. Zusätzlich wurde noch eine Vorspannung in der Größenordnung von 3 V an die Probe angelegt, damit sichergestellt wurde, dass die Austrittsarbeit der Probe oberhalb der des Spektrometers liegt und alle emittierten Elektronen nachgewiesen werden.

SPA-LEED

Die SPA-LEED-Messungen zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie wurden mit einer internen Elektronenkanone durchgeführt. Zur Detektion der gebeugten Elektronen stand sowohl ein Leuchtschirm als auch ein Channeltron zur Verfügung. Mit Hilfe des Leuchtschirms konnte die Probe grob vorjustiert werden; eine genaue Analyse der Reflexprofile erfolgte dann unter Verwendung des Channeltrons. Für viele Messungen hat es sich als sinnvoll erwiesen, die Reflexpositionen über zwei Streuphasen ΔS zu untersuchen, so dass hauptsächlich Elektronenenergien zwischen 30 eV und 150 eV Verwendung fanden. ($S_{MgO}=2.0$: 34.1 eV, $S_{MgO}=4.0$: 136.3 eV). Die In-Phase-Bedingungen der Ag(100)-Oberfläche weichen wegen der vergleichbaren Stufenhöhen nur minimal von den Werten der MgO-Oberfläche ab.

Die Entfernung der Probe von der äußersten Linse (Kristall-Linse) des SPA-LEED lag im Bereich von 1-2 cm. Der Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf der Oberfläche betrug 4° zur Oberflächennormalen.

3.3 Probenhalterung

Eine schematische Zeichnung des für die Messungen verwendeten schleubaren Probenhalters mit insgesamt sechs elektrischen Kontakten ist in Abb. 3.2 zu sehen. Die verwendeten Silberkristalle, die mindestens einen Durchmesser von 10 mm und eine Höhe von 2 mm besaßen, werden zwischen zwei Blechen leicht befestigt, die eine Art Käfig oberhalb des eigentlichen Probenklötzchens bilden.

Auf diese Weise soll die Gefahr der Versetzungsbildung während des Einbaus des Silberkristalls minimiert werden. Weiterhin ist die Silberprobe durch eine dünne Silberfolie gegen das Material des Käfig abgeschirmt, um eine evtl. Reaktion der verschiedenen Materialien beim Tempern oder Sputtern des Silberkristalles zu vermeiden.

Zwischen dem Silberkristall und dem Käfig befindet sich ein NiCr/Ni-Thermoelement für Temperaturmessungen. Die Kontakte werden durch Macor isoliert an das untere Ende des Probenhalters geführt, von wo aus sie nach außen weitergeleitet werden. Seitlich am Probenhalter befinden sich zwei weitere Kontaktpaare. Das obere Kontaktpaar ermöglicht das Anlegen eines externen Probenpotentials und die unteren beiden

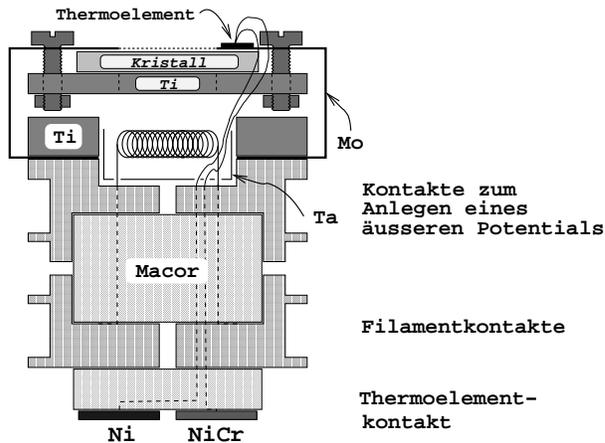


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung des in der ESCA-Apparatur verwendeten Probenhalters für die Silberkristalle. Die gestrichelten Linien geben den Verlauf der elektrischen Leitungen im Inneren an. Zeichnung aus [48]

sind mit dem Filament unterhalb der Probe verbunden und ermöglichen ein Heizen des Silberkristalls durch Strahlung.

3.4 Probenpräparation

Substrate

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an zwei verschiedenen Silbereinkristallen mit unterschiedlichen Oberflächenorientierungen durchgeführt. Es handelt sich dabei um Ag-Kristalle mit einer (100) bzw. (1,1,19)-Oberfläche. Die (1,1,19)-Oberfläche besteht aus (001)-Terrassen mit dicht-gepackten Stufen in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Die mittlere Terrassenlänge beträgt 9.5 Atomabstände, d.h. 28.3 Å. Eine schematische Zeichnung der idealen (1,1,19)-Oberfläche befindet sich in Kap. 4.1.

Beide Kristalle wurden bei der Firma MaTecK gekauft. Im Gegensatz zu dem vicinalen Kristall war der (100)-orientierte Kristall noch nicht präzisionsorientiert und poliert. Dazu wurde er zur Entfernung von groben Defekten, die beim Schneiden durch Funkenerosion entstanden sind, in verdünnter Salpetersäure geätzt und anschließend mit Hilfe von Laue-Aufnahmen auf 0.3° vororientiert (Einzelheiten sind aus [53] zu entnehmen). Die Präzisionsorientierung fand mit einem Präzisions-Röntgen-Diffraktometer statt, wobei eine Genauigkeit besser als 0.1° erreicht wurde [54]. Das abschließende Polieren der Oberfläche erfolgte nicht rein mechanisch, sondern chemomechanisch mit Hilfe eines Gemisches aus Chromoxidlösung und verdünnter Salzsäure [55].

Der Ag(1,1,19)-Kristall besaß nach Herstellerspezifikationen eine Rauhtiefe kleiner als $0.03 \mu\text{m}$ und eine Orientierungsgenauigkeit besser als 0.4° .

Nach Montieren des Kristalls auf den Probenhalter und Einschleusen ins UHV fanden weitere Reinigungsschritte durch mehrmaliges Sputtern der Probe statt. Dazu wurde die Oberfläche bei Raumtemperatur mit einem Ar^+ -Ionenstrahl mit 2 kV und $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei einem Argon-Partialdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar beschossen. Abhängig von der Oberflächenzusammensetzung kommt es zu einem Abtrag der oberen Schichten und eine Reinigung der Oberfläche wird erzielt. Nach Beendigung des Sputterprozesses wurde die Probe auf 700 K erwärmt, um Störungen des Oberflächengitters

auszuheilen und während des Sputterprozesses implantiertes Edelgas zu verdampfen. Ein dreifaches Sputtern des Silberkristalles für jeweils 20 min mit anschließendem Tempern für 30 min bei 700 K hat sich als ausreichend erwiesen, um auch dickere MgO-Schichten abzutragen. Die Restkontamination der Oberfläche befindet sich anschließend unterhalb der Nachweisempfindlichkeit von XPS von ca. 1%. Um eine möglichst effektive Reinigung der Oberfläche zu erreichen, hat es sich als günstig erwiesen, zum einen den Winkel zwischen Probe und Ionenstrahl nach jedem Sputterzyklus zu variieren und zum anderen unter einen flachen Winkel die Oberfläche zu treffen. Dies erleichtert das Wegsputtern von Atomen und Abschattungseffekte durch hervorstehende Teile des Probenhalters werden minimiert.

Um ein deutliches Aufspalten der LEED-Reflexe auf der vicinalen Silberoberfläche zu beobachten, war ein langsames Abkühlen der Probe nach Beendigung des letzten Temperschlittes notwendig. Abkühlungsraten von 2 K/min haben sich als ausreichend klein erwiesen.

Adsorbate

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der Eigenschaften von dünnen MgO-Filmen. MgO kristallisiert in Kochsalz-Struktur mit einer Gitterkonstante von 4.21 Å und besitzt damit nur einen sehr geringen Gittermisfit von 2.9% zum Silberkristall (4.09 Å) [56]. Für die Erzeugung von MgO-Schichten hat es sich als günstig erwiesen, Mg in einer Sauerstoffatmosphäre zu verdampfen, da Mg einen viel geringeren Schmelzpunkt als MgO besitzt. Der Mg-Verdampfer besteht im wesentlichen aus einem Mg-Stab, der in einem elektrisch isolierten Tiegel aus hochdichten Graphit befestigt ist. Um den Tiegel befindet sich in einem Abstand von 1 mm ein Wolframfilament (Einzelheiten zu dem verwendeten Verdampfer sind zum Beispiel in [57] zu finden). Während des Betriebs liegt eine Spannung von 300 V am Tiegel an, um den Verdampfer im Elektronen-Stoß-Modus zu betreiben. Bei einem Emissionsstrom von ca. 6 mA stellt sich eine Verdampferrate von ungefähr 0.3 ML/min ein. Am Rand des Verdampferkegels befindet sich ein Schwingquarz, dessen Frequenzänderung während des Aufdampfprozesses ein Maß für die aufgedampfte Mg-Menge darstellt und so eine möglichst gute Reproduzierbarkeit der verwendeten Schichtdicken gewährleistet. Die Kalibrierung der Frequenzänderung wurde dabei in vorherigen Arbeiten durch das Wachsen des Mg 1s Signals mit steigender Mg-Bedeckung durchgeführt [58]. Die Untersuchung des Intensitätsverhältnisses der Mg 1s zur Ag 3d- Emissionslinie aus Abschnitt 2.1.1 bestätigt diese Kalibrierung.

Zwei verschiedene Möglichkeiten, MgO-Schichten herzustellen, sind in der Vergangenheit untersucht worden [38, 58]. Zum einen wurden dünne metallische Mg-Schichten nachträglich mit Sauerstoff oxidiert. Hierbei hat sich allerdings gezeigt, dass bei Schichtdicken grösser als 4 ML immer noch ein metallischer Magnesium-Anteil am Interface zum Silber vorhanden ist. Als günstiger hat es sich erwiesen, Mg bei einem Sauerstoffpartialdruck von $2 - 3 \cdot 10^{-7}$ mbar zu verdampfen. Bei so hergestellten MgO-Filmen ist im Auger KLL-Spektrum von Magnesium kein Hinweis mehr auf metallisches Mg zu finden.

Die Untersuchung der O 1s-Emission im XPS ergab dahingegen eine Aufspaltung

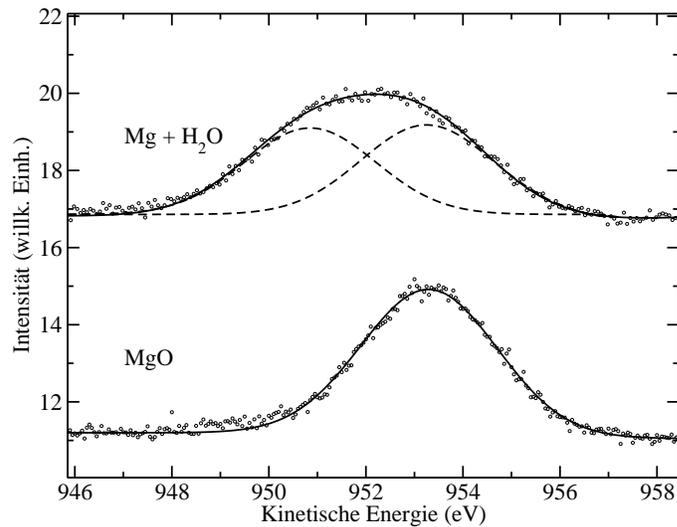


Abbildung 3.3: O 1s- Photoemissionslinie von 1 ML MgO. Unterer Teil: Mg wurde in einer Sauerstoffatmosphäre aufgedampft. Oberer Teil: Mg wurde in Wasseratmosphäre aufgedampft. Die O 1s-Linie läßt sich im unteren Teil durch eine einzelne Gaußfunktion fitten, wohingegen beim Angebot von Wasser ein zweiter Peak bei einer um 2.4 eV kleineren kinetischen Energie entsteht, was in der Einzelpeakdarstellung des Fits deutlich wird.

in einen intensiven Peak und eine um ca. 2.4 eV zu kleineren kinetischen Energien verschobene Schulter bei in-situ oxidierten Schichten [58, 61]. Die Intensität der Schulter sättigt nach Erreichen 1 ML und kann durch Tempern des MgO-Films reduziert werden. Daraus wurde gefolgert, dass die auftretende Schulter charakteristisch für die MgO-Oberfläche ist und mit stöchiometrischen Inhomogenitäten, der Bildung einer MgO_2 -Spezies, an der Oberfläche erklärt werden kann. Ein ähnliches Verhalten wurde am System MgO/Mo(100) beobachtet [59].

Eine Aufspaltung der O 1s-Linie konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Im unteren Teil der Abb. 3.3 ist das O 1s-Spektrum von 1 ML MgO zu sehen, die unter parallelem Angebot von Sauerstoff hergestellt wurde. Die O 1s-Emission läßt sich gut mit einer Gaußfunktion beschreiben, wie man anhand der Linie sehr gut erkennt. Auch bei Experimenten, wo Mg nachträglich oxidiert wurde, konnte nicht die in [58] beschriebene Aufspaltung beobachtet werden.

In dem oberen Teil der Abb. 3.3 ist das Spektrum des O 1s-Peaks nach Aufdampfen von Mg in einer Wasseratmosphäre zu erkennen. Die O 1s-Emission kann mit zwei identischen Gaußfunktionen in einem Abstand von 2.4 eV angepaßt werden.

Diese Beobachtung läßt vermuten, dass es sich bei der zusätzlichen Schulter eher um eine OH-Gruppe handelt als um eine überstöchiometrische MgO-Spezies. Es ist dabei auszuschließen, dass es sich um molekular adsorbiertes Wasser handelt, da dies eine Aufspaltung um ca. 4 eV in bezug auf die O 1s-Emission des MgO bedingen würde [79]. Das evtl. Auftreten einer OH-Gruppe bei den Messungen von Peterka

et.al. [58] könnte durch eine Verunreinigung des angebotenen Sauerstoffs mit Wasser oder durch einen signifikanten Wasseranteil im Restgas verursacht worden sein. Sowohl Chen et.al. [78] als auch Peng et.al. [79] konnten eine Aufspaltung der O 1s-Linie um 2.2 bzw. 2.1 eV durch die Reaktion mit Wasser als Sauerstoffverunreinigung oder als Bestandteil des Restgases beobachten.

Das Wachstum von MgO-Filmen auf der Ag(100)-Oberfläche wurde in der Vergangenheit intensiv mit SPA-LEED untersucht [60, 61, 62]. Es hat sich dabei gezeigt, dass MgO bei 350 K lagenweise wächst. Ab einer kritischen Schichtdicke von ungefähr 1 ML treten zusätzliche Satellitenreflexe auf, die durch die Bildung von Mosaiken auf der Oberfläche erklärt werden können [60]. Erdös et.al. [62] konnte zeigen, dass die Satellitenintensität und damit verbunden der Anteil der verkippten Bereiche auf der Oberfläche bei einer Aufdampftemperatur von 500 K deutlich reduziert ist. Folglich wurden die in dieser Arbeit verwendeten MgO-Filme bei vergleichbaren Temperaturen hergestellt. Nach Beendigung der Präparation schloss sich jeweils ein mindestens 30 minütiger Temperschritt bei 700 K an, um die Morphologie der verwendeten Schichten weiter zu verbessern. Danach zeigte sich die von Erdös et.al. [62] beobachtete charakteristische Mosaikstruktur.

MgO-Filme auf dem vicinalen Substrat wurden bei Temperaturen zwischen 300-600 K hergestellt. Dabei hat sich gezeigt, dass die für flache MgO-Filme gefundenen optimalen Herstellungsbedingungen nur begrenzt übertragbar sind. Die Rauigkeit der vicinalen Filme steigt erheblich mit der Temperatur, so dass sich eine Präparation bei Raumtemperatur als günstiger erwiesen hat. Einzelheiten über die Morphologie der Schichten in Abhängigkeit der Bedeckung und die optimalen Herstellungsbedingungen sind in der Veröffentlichung *‘Growth and surface morphology: epitaxial MgO films and the Ag(1,1,19) substrate‘*, die ein Teil dieser Arbeit ist, zu finden.

Neben der Morphologie von MgO-Filmen war auch das Wachstum dünner NaCl-Schichten, sowohl auf der glatten als auch auf der vicinalen Silberoberfläche, im Rahmen dieser Arbeit von Interesse. NaCl wurde dabei molekular aus einem Al₂O₃-Röhrchen, um das ein Wolframfilament gewickelt war, verdampft. Eine reine Strahlungsheizung war dabei ausreichend. NaCl verdampft molekular ab einer Einsatztemperatur von 760 K [63].

Die Kalibrierung des NaCl-Verdampfers erfolgte über die Intensitätsänderung der Na 1s und der Cl 2p Photoelektronen-Emissionen. Unter Annahme eines Lage-für-Lage-Wachstums ist nach Gl. 2.6 eine Bestimmung der Bedeckung bei bekannter freier Weglänge möglich. Die gemessenen Intensitätsverläufe mit den entsprechend angepassten $(1 - \exp(-d/\lambda))$ -Funktionen sind in Abb. 3.4 dargestellt. Die freie Weglänge wurde aus Abb. 2.1 entnommen und damit ergibt sich, dass eine Frequenzänderung des Schwingquarzes von ca. 200 Hz einer Schichtdicke von ungefähr einer Monolage entspricht.

Der Fehler dieser Kalibrierung ergibt sich aus der Tatsache, dass die Annahme eines lagenweisen Wachstums nur begrenzte Gültigkeit besitzt. EELS-Messungen, die in Kapitel 4.2 vorgestellt werden, haben ergeben, dass eine Bedeckung von mehreren Lagen notwendig ist, um geschlossene NaCl-Filme zu erzeugen [64]. Dies

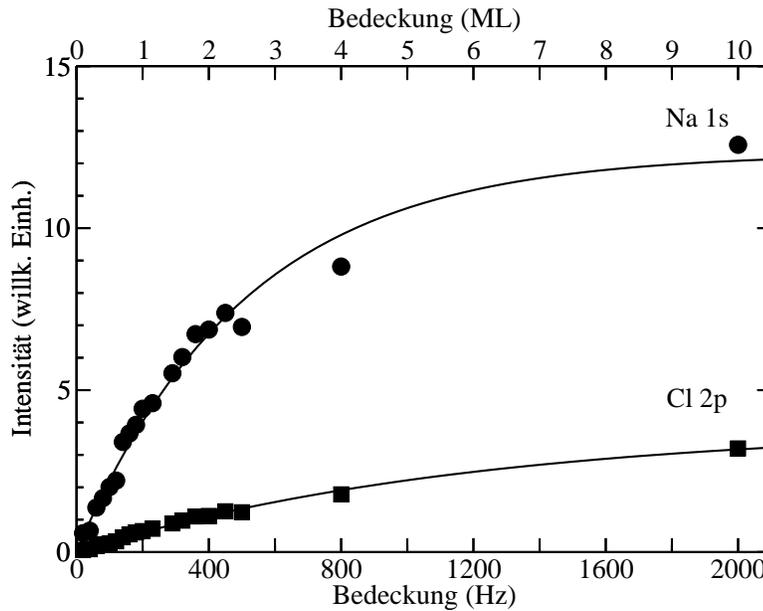


Abbildung 3.4: Wachstum der integralen Intensität der Na 1s (○) und der Cl 2p (□) Photoelektronen-Emission mit steigender NaCl Bedeckung bei Raumtemperatur. Die Linien stellen Fits $\sim (1 - \exp(-d/\lambda))$ dar.

hat wiederum zur Folge, dass die Intensität der Cl- und Na-Emissionslinien zu gering ausfällt und damit die tatsächliche Bedeckung unterschätzt wird. Da der exakte Wachstumsmodus nicht bekannt ist, kann der sich ergebende Fehler nicht abgeschätzt werden.

Unter anderen geometrischen Bedingungen wurde der verwendete Verdampfer für das System NaCl/Ge(100) kalibriert. Durch eine Abschätzung der Änderung des Abstandes der Probe von dem Verdampfer ergibt sich, dass 150 Hz zur Erzeugung einer Monolage notwendig sind. Wie erwartet, fällt dieser Wert geringer aus, da es durch die Abweichungen von einem Lage-für-Lage-Wachstum zu einer Unterschätzung der Bedeckung kommt. Ein Vergleich dieser beiden Werte ist allerdings nur dann sinnvoll, wenn sichergestellt ist, dass sich die Haftkoeffizienten von NaCl auf einer Germanium- und einer Silberoberfläche nicht unterscheiden.

Eine weitere Reihe von Experimenten beschäftigt sich mit der Metalladsorption auf dünnen isolierenden Filmen. Im Rahmen dieser Untersuchungen fand ein Palladium-Verdampfer Verwendung. Das Verdampfen von Pd erfolgte analog zu dem von Mg mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers. Aufgrund des höheren Schmelzpunktes und des niedrigeren Dampfdruckes von Palladium waren erheblich höhere Leistungen zum Betrieb des Verdampfers notwendig ($U_{Tiegel} = 0.5 \text{ kV}$, $I_{Emission} = 40 \text{ mA}$).

Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Punktdefekten (F-Zentren) auf isolierenden Schichten, stellt ein Beschuss der Oberfläche mit Elektronen dar. Dazu wurde die

auf positivem Potential liegende Probe bis auf wenige Millimeter an ein geerdetes Filament angenähert. Um die dabei auftretende Erwärmung der Probe zu minimieren, fand ein mit Thoriumoxid beschichtetes Wolframfilament Verwendung. Die Beschichtung reduziert die Austrittsarbeit und damit die notwendige Leistung während des Beschusses. Bei einem einstündigen Beschuss eines MgO-Films mit einem Strom von 4 mA zwischen Filament und Probe konnte durch die Benutzung eines mit Thoriumoxid beschichteten Filaments die Erwärmung von 70 K auf 15 K reduziert werden.

Eine Reduktion der Temperatur hat eine höhere Stabilität der erzeugten F_s -Zentren zur Folge. Der Zerfall von F_s -Zentren wird einerseits durch die Adsorption von Atomen aus dem Restgas und andererseits durch die thermische Desorption von an F_s -Zentren benachbarten Mg-Ionen bestimmt. Durch eine Erhöhung der Temperatur kommt es zu einer Begünstigung beider Zerfallsprozesse und die Zerfallskonstante steigt signifikant. So fand Ernst [48] eine um 70% reduzierte mittlere Lebensdauer bei 550 K im Vergleich zu Raumtemperaturmessungen.

Die Bestimmung der Beschussdosis erfolgte durch die Messung des Stromes zwischen Probe und Filament mit Hilfe eines Multimeters.

Kapitel 4

Isolatorepitaxie auf einer vicinalen Silberoberfläche

Dieses Kapitel untersucht den Einfluss einer regelmäßigen Stufenabfolge eines Substrates auf die Morphologie von dünnen isolierenden Filmen. Im Vordergrund stand dabei das Ziel einer Induzierung der Substratstruktur auf die isolierende Schicht. Mit der Erzeugung von regelmäßig gestuften Isolatoroberflächen erhält man einerseits evtl. ein geeignetes Template für die Bildung von metallischen Nanodrähten auf isolierenden Unterlagen. Andererseits ließe sich durch die geeignete Wahl eines Substrates die Stufendichte des Isolators variieren und es eröffnet sich die Möglichkeit, die Erzeugung von Defekten, z.B. F_s -Zentren, in Abhängigkeit ihrer Koordinierung zu untersuchen. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind im Kapitel 5 vorgestellt.

Verschiedene Untersuchungen in der Vergangenheit haben gezeigt, dass häufig die Induzierung der Substratstruktur in das adsorbierte System schwer zu realisieren ist. In der Heteroepitaxie von Metall und Halbleitersystemen konnten in diesem Zusammenhang verschiedene Effekte beobachtet werden. Bei einer vicinalen Si(100)-Oberfläche kommt es ab einer kritischen Au Schichtdicke zu einer adsorbatinduzierten Facettierung [15]. Eine Bündelung von Stufen tritt bei der GeSi-Heteroepitaxie auf [11], und Pb-Filme wachsen leicht geneigt auf vicinalem Si(111) auf [13].

Die sich ergebenden Änderungen durch regelmäßige Stufenabfolgen in der Isolatorepitaxie sind hingegen nur sehr wenig untersucht worden, obwohl strukturierte isolierende Filme gerade für die Erzeugung von elektronischen Nanobauteilen eine hohe Bedeutung besitzen (siehe Kap. 1). Dieses Gebiet bietet damit die Möglichkeit, grundlegende Erkenntnisse über die Wechselwirkung von isolierenden Filmen mit vicinalen Substraten zu gewinnen. Bisher ist es lediglich Tegenkamp et.al. [22] gelungen, gestufte NaCl-Filme auf einer mit Si vorbedeckten vicinalen Ge(100)-Oberfläche herzustellen.

In den folgenden beiden Abschnitten 4.1 und 4.2 werden die Ergebnisse über das Wachstum von MgO- und NaCl-Filmen auf einer Ag(1,1,19)-Oberfläche vorgestellt. Die Morphologie wurde ausführlich für verschiedene Bedeckungen und Aufdampftemperaturen mit SPA-LEED studiert. Erkenntnisse über die elektronische Struktur konnten durch EELS und PES-Messungen gewonnen werden. Da in der Literatur we-

nig über vicinale Silberoberflächen bekannt ist, war zu Beginn eine Charakterisierung der Ag(1,1,19)-Oberfläche notwendig, bevor das Wachstum von isolierenden Filmen genauer untersucht werden konnte.

Im Vorfeld der Untersuchung der Morphologie von NaCl-Filmen auf einer Ag(1,1,19)-Oberfläche wurde ebenfalls das Wachstum von NaCl auf einer Ag(100)-Oberfläche analysiert (siehe Abschnitt 4.2), da das System NaCl/Ag bis jetzt noch nicht behandelt wurde. In der Vergangenheit konnte bei der Epitaxie von NaCl auf metallischen Substraten eine Vielzahl verschiedener Ergebnisse erzielt werden, die im Abschnitt 4.2 vorgestellt werden.

Abweichend von den bisherigen Promotionsarbeiten wurde bei der Vorstellung der Ergebnisse auf die während der Promotion geschriebenen Veröffentlichungen zurückgegriffen. Vor jeder Veröffentlichung befindet sich eine Einleitung, die dem Leser den Einstieg erleichtern soll und den Zusammenhang der einzelnen Arbeiten verdeutlicht. Die Einleitung endet jeweils mit einem kurzen Überblick über die wesentlichen Inhalte der Veröffentlichung, bevor sich dann die eigentliche Veröffentlichung anschließt.

4.1 Morphologie von MgO/Ag(1,1,19)

MgO ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 7.8 eV, der in Kochsalzstruktur kristallisiert. Die (100)-Oberflächen besitzen eine vierfache Symmetrie und eine unpolare Terminierung. Folglich stellen die (100)-Oberflächen von fcc-Metallen geeignete Substrate für die Epitaxie von MgO dar [67]. Damit es zu einer Bildung von möglichst defektfreien Filmen kommt, ist unter anderem ein geringer Unterschied der Gitterkonstanten notwendig. Die (100)-Oberflächen von Mo und Ag sind hier besonders geeignet, da der Gittermisfit nur 5.8% bzw. 2.9% beträgt. Neben der besseren Gitteranpassung am System MgO/Ag(100), zeichnet sich die Silberoberfläche noch durch eine geringere Reaktion mit Sauerstoff aus. Der Kontakt mit Sauerstoff ist beim Wachstum von MgO-Filmen nicht zu vermeiden, da sich ein reaktives Wachsen, bei dem Metall in einer Sauerstoff-Atmosphäre verdampft wird, bewährt hat (siehe hierzu auch Kap. 3.4).

Das Wachstum von MgO(100) sowohl auf Mo(100) als auch auf Ag(100) wurde ausführlich mit LEED und STM von verschiedenen Gruppen in der Vergangenheit untersucht [65, 66]. SPA-LEED-Messungen haben dabei ergeben, dass bei Raumtemperatur ein nicht perfektes Lage-für-Lage-Wachstum stattfindet [60, 67]. Die ersten beiden Lagen wachsen pseudomorph verspannt auf. Danach kommt es zu einem Abbau, der aus der Gitterfehlpassung resultierenden Verspannungen, durch den Einbau von Versetzungen. Es bilden sich Mosaike auf der Oberfläche, deren Neigungswinkel mit der Schichtdicke abnimmt und bei 7 ML einen Sättigungswert von 1.8° erreicht hat. Damit verbunden ist eine größere Ausdehnung der verkippten Bereiche über die Oberfläche. Während bei einer Schichtdicke von 3.5 ML noch 22% ebene Bereiche vorhanden sind, sinkt dieser Anteil auf 1.4% bei einer Bedeckung von 9.5 ML. Die Ausbildung von Mosaiken ab einer kritischen Schichtdicke zur Relaxation der MgO-Filme wurde auch bei dem System MgO/Fe(100) von Dynna

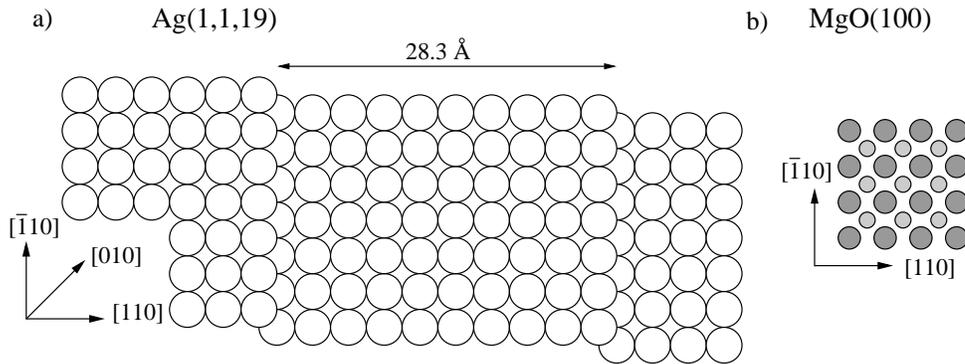


Abbildung 4.1: a) Die ideale Ag(1,1,19)-Oberfläche, b) Anordnung des MgO bei identischer Orientierung der Einheitszellen.

et.al. [68] beobachtet.

Aus STM-Messungen ist erkennbar, dass sich bei kleinen Bedeckungen rechteckige Inseln bilden, die zum Teil in die Stufenkanten des Substrates eingebettet sind [69]. Bei einer Schichtdicke von 2 ML und einer Aufdampftemperatur von 500 K ist die Silberoberfläche komplett mit MgO bedeckt.

In der Vergangenheit wurden noch keine Versuche unternommen, gestufte MgO-Filme zu erzeugen. Eine Ag(1,1,19)-Oberfläche scheint geeignet zu sein, diese Untersuchungen durchzuführen, da einerseits die mittlere Terrassenlänge klein genug ist, so dass man eine deutliche Erhöhung der Stufendichte von aufgewachsenen MgO-Filmen erwartet. Andererseits ist die mittlere Terrassenlänge so gross, dass eine Relaxation des MgO-Films auf einzelnen Terrassen möglich sein müsste und es nicht zu einer Akkumulation von Stufen kommt.

Eine Darstellung einer idealen fcc(1,1,19)-Oberfläche findet sich auf der linken Seite der Abb. 4.1. Sie besteht aus (001) Terrassen, die durch dichtgepackte Stufen in $[\bar{1}10]$ -Richtung getrennt sind. Die mittlere Terrassenlänge beträgt 9.5 Atomabstände, bzw. 28.3 \AA bei monoatomaren Stufen mit einer Höhe von 2.05 \AA [70, 71].

In der Literatur ist wenig über vicinale Silberoberflächen zu finden. Verschiedene theoretische Arbeiten beschäftigen sich mit der Stabilität ausgezeichneter Stufenrichtungen [73, 74] oder mit der Kinkbildung und Diffusion auf vicinalen Oberflächen [75, 76]. Die einzigen experimentellen Untersuchungen zu vicinalen Silberoberflächen stammen von Chang et.al. [70]. Sie fanden, in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen, eine sehr hohe Kinkenmobilität auf einer Ag(113)-Oberfläche bei Raumtemperatur. STM-Bilder zeigen stark verschwommene Stufenkanten, die durch die Diffusion von Silberatomen während einzelner Scandurchläufe erklärt werden können. Leider wurden keine sich einstellenden Terrassenlängenverteilungen ermittelt oder Aussagen über Stufen-Stufen-Wechselwirkungen getroffen.

Die Terrassenlängenverteilung einer Cu(1,1,19)-Oberfläche bestimmten Frohn et.al. [77] mit Hilfe von STM-Bildern. Die sich ergebende Verteilung ist sehr breit und besitzt zwei Maxima bei 4 und 9.5 Atomen. Nur 6% der beobachteten Terrassenlängen

stimmen mit der mittleren überein. Das Auftreten des zweiten Maximums bei einer Länge von vier Atomabständen begründen die Autoren mit einer attraktiven Stufen-Stufen-Wechselwirkung, wobei die genaue Ursache hierfür noch unbekannt ist. Untersuchungen, ob ein vergleichbares Verhalten auch für vicinale Silberflächen zu erwarten ist, sind bis jetzt nicht durchgeführt worden.

Bei dem Wachstum von MgO auf einer Ag(1,1,19)-Oberfläche fallen die polaren Stufenrichtungen des MgO mit den dichtgepackten Silberstufenkanten zusammen. Dies wird aus der rechten Seite von Abb. 4.1 deutlich, wo die Anordnung der Ionen der MgO-Oberfläche in bezug auf das Substrat gezeigt ist. Die dichtgepackten stabilen Silberstufen in $[\bar{1}10]$ -Richtung begünstigen die Ausbildung von polaren Stufenkanten. Selbst bei einer wechselnden Terminierung der Stufenkanten des MgO bildet sich ein Dipolmoment entlang der Stufenkanten aus, wodurch die Bindungsenergie erheblich erhöht wird. Analog zu polaren Oberflächen, bei denen es zu einer Facettierung und der Bildung von nicht polaren Facetten mit einer geringeren Oberflächenenergie kommen kann [72], ist die Entstehung einer Zick-Zack-Struktur mit unpolaren Kanten in $[100]$ - und $[010]$ -Richtung denkbar. Dies ist mit einer Erhöhung der Stufenkantlänge verbunden, aber gleichzeitig sinkt die Bildungsenergie pro Längeneinheit. Es können momentan keine Vorhersagen getroffen werden, welche der beiden Konfigurationen energetisch günstiger ist, da die einzelnen Energiebeiträge unbekannt sind.

Aus diesem Zusammenhang heraus wurde sowohl die Struktur der Ag(1,1,19)-Oberfläche als auch die Morphologie von vicinalen MgO-Oberflächen in Abhängigkeit der Schichtdicke genauer analysiert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei bei der hochauflösenden Elektronenbeugung, dazu ergänzend wurden noch XPS, UPS und EELS-Messungen durchgeführt.

Profilanalysen des (00)-Reflexes der Ag(1,1,19)-Oberfläche zeigen deutlich, dass die Oberfläche aus monoatomaren Stufen in $[\bar{1}10]$ -Richtung besteht. Die mittlere Terrassenlänge ergab sich zu $\bar{\Gamma} = 27.9 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt gut mit der nominellen Terrassenlänge von 28.3 \AA überein. Auf eine verhältnismäßig große Varianz σ der Terrassenlängenverteilung kann geschlossen werden, da auch in einer Gegen-Phase der Spiegelreflex noch deutlich zu erkennen ist. Die mittlere Terrassenlängenverteilung fluktuiert wahrscheinlich auf sehr kurzen Zeitskalen in Übereinstimmung mit STM-Daten von vicinalen Silberoberflächen, da die Kinkenvernichtungs- und Erzeugungsfrequenz bei Raumtemperatur sehr hoch ist. Eine Analyse der Halbwertsbreite der Satellitenreflexe ergibt, dass die Terrassenlängenverteilung exzellent durch eine geometrische Verteilung beschrieben wird. Das Verhältnis der Varianz zur mittleren Terrassenlänge liegt bei $\sigma/\bar{\Gamma} = 0.29$. Für die Ag(1,1,19)-Oberfläche konnten keine Hinweise auf eine attraktive Stufen-Stufen-Wechselwirkung wie im Fall der Cu(1,1,19)-Oberfläche gefunden werden.

Als nächstes wurde die Morphologie einer 2 ML dicken MgO-Schicht genauer untersucht. Durch die zusätzlichen Silberstufen scheint es zu einer Einschränkung der Diffusion der Mg-Atome zu kommen und es konnte kein Lage-für-Lage-Wachstum, wie auf dem flachen Substrat, beobachtet werden. Die Oberfläche ist nicht vollständig

mit MgO bedeckt und es treten noch die Facettenpeaks der vicinalen Silberoberfläche auf. Darüber hinaus wurden noch weitere Satelliten beobachtet, die auf eine Bildung von pyramidalen MgO-Clustern auf der Oberfläche schließen lassen. Die Cluster sind durch unpolare Stufenkanten begrenzt und dehnen sich über mehrere Terrassen des Silbersubstrates aus.

Bei einer Schichtdicke von 5 ML ist der MgO-Film bereits geschlossen. Eine Hälfte des MgO-Films besteht aus (1,1,19)-Facetten. Die Stufen sind monoatomar hoch und ihre Kanten sind aus polaren und unpolaren Anteilen zusammengesetzt. Darüber hinaus kommt es zur Bildung von Mosaiken. Im Vergleich zum Wachstum von MgO/Ag(100) erstrecken sich die verkippten Bereiche über einen geringeren Anteil der Oberfläche und die Mosaikwinkel sind um ungefähr ein Grad reduziert. Die mittlere Terrassenlänge senkrecht zur Stufenrichtung ist im Vergleich zu der Richtung parallel zu den Stufen um 30% verringert.

Durch eine Erhöhung der Schichtdicke oder der Aufdampftemperatur treten keine prinzipiellen Änderungen der beobachteten Morphologie auf. Die Schichten werden allerdings rauher, wodurch eine Analyse der Reflexprofile erschwert wird.

Die vollständigen Ergebnisse über die Morphologie von MgO-Filmen auf einer vicinalen Silberoberfläche sind in der Veröffentlichung *Growth and surface morphology: epitaxial MgO films and the Ag(1,1,19) substrate* zu finden, die bei Surface Science **517** (2002) 87-97 erschienen ist.

4.2 Morphologie von NaCl auf Ag(100) und (1,1,19)

In der Vergangenheit haben sich viele Untersuchungen mit den Eigenschaften dünner NaCl-Filme beschäftigt [90, 91]. Obwohl die technologische Bedeutung von NaCl gering sein dürfte, dient gerade das System NaCl/Ge(100) als Modellsystem zum Studium der Eigenschaften dünner isolierender Schichten. Wie MgO kristallisiert NaCl in Kochsalzstruktur mit einer Gitterkonstanten von 5.63 Å. Die Gitterfehl-anpassung zum Germanium beträgt nur 0.5%, was die Herstellung defektfreier epitaktischer Schichten ermöglicht. Im Anfangsstadium erfolgt das Wachstum einer Doppellage, wobei die NaCl-Moleküle senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Danach schließt sich bei Temperaturen von 150 K ein Lage-für-Lage-Wachstum an [30, 92]. Die Qualität der Schichten kann durch einen Tempersschritt erheblich verbessert werden. Die Breite der LEED-Reflexe, die ein Maß für die Ausdehnung der geordneten Kristallite darstellt, reduziert sich während des Tempern und es ergeben sich mittlere Terrassenlängen von 20 nm.

Die Erzeugung von gestuften NaCl-Filmen auf einer Germanium-Oberfläche ist nicht ohne weiteres möglich, da die NaCl-Stufen ungefähr doppelt so hoch wie die Substratstufen sind. Schwennicke et.al. [52] konnten zeigen, dass Ge-Stufen durch elastisch verspannte NaCl-Filme überwachsen werden. Es bildet sich eine Carpet-Struktur, deren Länge durch die Schichtdicke bestimmt ist. In späteren Untersuchungen konnte dieser Wachstumsmodus durch STM-Messungen unterstützt werden [48, 93].

Tegenkamp et.al. [94] versuchten durch die Verwendung von Ge(100)-Oberflächen mit einem hohen Fehlneigungswinkel, vergleichbar zum Silizium, einen hohen Anteil von Doppelstufen zu generieren und damit ein geeignetes Substrat für das Wachstum von gestuften NaCl-Filmen zu erzeugen. Durch vom Si abweichende Stufen-Energien ließ sich dieser Ansatz nicht realisieren. Die Ge-Oberfläche weist selbst bei einem Fehlneigungswinkel von 5.4° noch einen sehr hohen Einfachstufenanteil auf. Durch die zusätzliche Adsorption von kleinen Siliziumbedeckungen auf der Ge-Oberfläche gelingt es dahingegen, die Anzahl der Doppelstufen erheblich zu steigern und unter geeigneten Bedingungen wachsen gestufte NaCl-Filme [22].

Die sich ergebenden Schwierigkeiten bei der Herstellung von gestuften NaCl-Filmen auf einer Ge(100)-Oberfläche lassen es günstig erscheinen, auch andere Substrate in diesem Zusammenhang zu untersuchen.

In letzter Zeit ist vermehrt das Wachstum von NaCl auf verschiedenen metallischen Substraten studiert worden und hat sich als ein sehr interessantes Forschungsgebiet herauskristallisiert. Kleine Unterschiede in der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat beeinflussen massiv die sich einstellende Morphologie, ohne das eine quantitative Erklärung der verschiedenen Beobachtungen bis jetzt gelungen ist.

Hebenstreit et.al. [95, 96] untersuchten dünne NaCl-Schichten auf der Al(100) und der Al(111)-Oberfläche mit Hilfe der Tunnelmikroskopie. Die Bildung von NaCl(100)-Inseln an den Stufenkanten des Substrates konnte bei Raumtemperatur beobachtet werden. Überraschenderweise beeinflusst die kristallographische Orientierung des Substrates nicht die Inselorientierung. Der Wachstumsmodus unterscheidet sich

erheblich von dem auf Germanium. Zum einen wächst im Anfangsstadium keine Doppellage auf und zum anderen kommt es auch bei höheren Schichtdicken nicht zu einem Lage-für-Lage-Wachstum. Schon bei einer Bedeckung von nur 0.4 ML beginnt die Bildung der zweiten und dritten Schichten. Vergleichbar zum Germanium werden auch in diesem Fall die Substratstufen durch elastisch verspannte Bereiche überwachsen.

Bennewitz et.al. [98, 99] ließen NaCl-Filme auf eine Cu(111)-Oberfläche aufwachsen. Aus STM-Messungen ergab sich, dass ein Teil des NaCl an Stufenkanten des Substrates nukleiert. Die Orientierung dieser Inseln ist zufällig und nicht mit dem Substrat korreliert. Weitere Inseln werden auf den Terrassen gebildet, und diese überwachsen Stufenkanten im Carpet-Mode. Die Inseln dehnen sich über weite Bereiche (20-50 nm) aus und lassen auf eine hohe Mobilität der NaCl-Moleküle auf der Cu-Oberfläche schließen. Beugungsbilder zeigen, dass die Orientierung der Inseln in bezug auf das Substrat wohldefiniert ist. Es treten symmetriebedingt drei äquivalente Rotationsdomänen auf. Die Autoren vermuten, dass es zu einem Einrasten des NaCl-Films auf der Cu(111)-Oberfläche kommt, da die Länge von vier NaCl-Einheitszellen mit der Ausdehnung von fünf Cu(110)-Reihen bis auf einen Unterschied von 2.1% übereinstimmt. Es konnten allerdings keine für eine solche zusätzliche Periodizität charakteristischen LEED-Reflexe gefunden werden.

Das Wachstum von NaCl auf Cu(100) wurde ebenfalls mit LEED und STM untersucht. Bei sehr kleinen Bedeckungen fanden Mauch et.al. [97] mit NaCl dekorierte Cu-Inseln auf der Oberfläche. Die Bildung von schmalen NaCl-Inseln in den [110]-Richtungen konnte für höhere Schichtdicken (0.7 ML) beobachtet werden. Im STM ist eine regelmäßige Anordnung von Streifen zu erkennen, die sich im LEED als fünffache Überstruktur bemerkbar machen. Die Entstehung dieser Struktur erklären die Autoren mit dem Abbau von Verspannungen an den Kanten der Inseln.

Das Wachstum von NaCl auf einer Cu(211)-Oberfläche zeigt deutlich, zu welchen massiven Änderungen der Morphologie es durch die Anwesenheit von Stufen kommen kann [18, 20]. Die Kupferoberfläche bildet (311) und (111) Facetten aus, wobei nur die (311) Facetten mit NaCl bedeckt sind.

Das Wachstum von NaCl auf dichtgepackten Metalloberflächen wirft eine Vielzahl von Fragen auf. Dies macht die Untersuchung der NaCl-Heteroepitaxie auf weiteren Ebenen und vicinalen metallischen Oberflächen zu einem interessanten Gebiet.

Das System NaCl/Ag(100) scheint für weitere Studien in dieser Richtung besonders geeignet zu sein, da die Gitterkonstante der Ag(100)-Oberfläche fast mit dem nächsten Nachbarabstand des NaCl-Gitters übereinstimmt, wie aus Abb. 4.2 deutlich wird. Es könnte zu einem epitaktischen Wachstum von NaCl auf der Ag(100)-Oberfläche kommen, wenn die Einheitszelle des NaCl um 45° rotiert zur Silbereinheitszelle aufwächst. Der Gittermisfit beträgt in diesem Fall lediglich 2.7%. Andererseits wäre bei einer parallelen Orientierung ein Einrasten nach drei Einheitszellen Natriumchlorid möglich, da nur ein Unterschied von 3.2% zu der vierfachen Einheitszellenlänge des Silbers besteht.

Aus diesen verschiedenen möglichen Orientierungen der NaCl-Inseln auf der Silberoberfläche resultieren unterschiedliche Erwartungen für die Wechselwirkung des Films

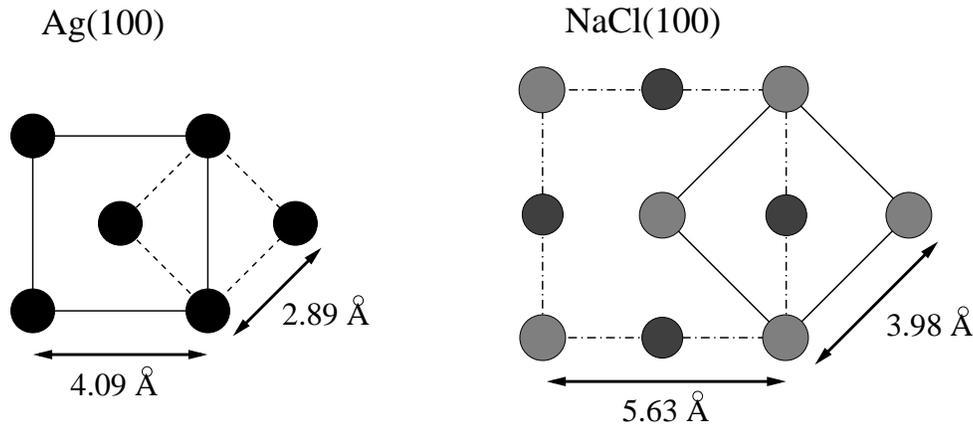


Abbildung 4.2: Die (100)-Oberflächen eines Silber- und eines Natriumchloridkristalls. Die Gitterkonstante des Silbers von 4.09 \AA ist fast mit dem nächsten Nachbarabstand des NaCl von 3.98 \AA identisch.

mit den Substratstufen. Bei einer um 45° gedreht Orientierung fallen die unpolaren Stufenkanten des NaCl mit den dichtgepackten Stufen der Ag(1,1,19)-Oberfläche zusammen. Dies müßte zur Bildung sehr stabiler NaCl-Stufen führen, da die geometrisch günstigste Anordnung mit der energetisch bevorzugten zusammenfällt. Problematisch könnten sich in diesem Zusammenhang allerdings die voneinander abweichenden Stufenhöhen auswirken. Die Stufenhöhe der Silberoberfläche beträgt mit $h_{Ag} = 2.05 \text{ \AA}$ nur 73% der Stufenhöhe des NaCl von $h_{NaCl} = 2.82 \text{ \AA}$. Diese Tatsache könnte dazu führen, dass es zu einem Überwachsen der Substratstufen im Carpet-Modus kommt.

Bei einer parallelen Orientierung der Einheitszellen begünstigt das Substrat die Bildung von polaren Stufenkanten. Kombiniert mit den voneinander abweichenden Stufenhöhen ist damit zu rechnen, dass es nicht gelingt, einen gestuften Film bei dieser Anordnung zu erzeugen und dass die Stufen durch elastisch verspannte Bereiche überwachsen werden.

Die Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, dass es nicht zu einer ausgezeichneten Orientierung der NaCl-Inseln mit dem Substrat kommt und das Stufenkanten mit Carpets überwachsen werden. Im folgenden wird zuerst kurz die Morphologie der NaCl-Filme auf dem ungestuften Substrat vorgestellt, bevor dann auf durch Stufen induzierte Änderungen eingegangen wird.

Aus SPA-LEED-Messungen resultiert, dass es bei dem Wachstum von NaCl auf einer Ag(100)-Oberfläche für Schichtdicken im Bereich von wenigen Prozenten einer Monolage bis zu 10 ML zu einer parallelen Orientierung der Einheitszellen kommt. Es konnten weder um 45° verdrehte Inseln gefunden werden, noch gab es Anhaltspunkte für ein Einrasten der Filme bei der vierfachen Gitterkonstante des Silbers. Aus der Position der NaCl-Reflexe in bezug auf die Silberreflexe, ergibt sich eine um 2% kontrahierte Gitterkonstante. Für freie NaCl-Filme wurden Kontraktionen der Gitterkonstante in der selben Größenordnung berechnet, so dass die beobachtete

Veränderung wahrscheinlich nicht durch das Silbersubstrat induziert ist. Die höheren Beugungsreflexe des NaCl weisen eine azimuthale Verbreiterung auf, was mit der Entstehung von Rotationsmosaiken in der (001)-Ebene erklärt werden kann. NaCl-Kristallite sind um $\pm 9^\circ$ um die mittlere Orientierung in $\langle 100 \rangle$ rotiert.

NaCl-Inseln beginnen auf Grund der im Vergleich zu Terrassenplätzen erhöhten van-der-Waals Wechselwirkung an den Stufenkanten zu wachsen. Da die Diffusion von Silberatomen bei Raumtemperatur sehr hoch ist, fluktuiert die Stufenorientierung leicht um ihre mittlere Richtung. Dies hat die Bildung von NaCl-Inseln mit leicht unterschiedlichen Orientierungen in Übereinstimmung mit der im SPA-LEED beobachteten azimuthalen Verbreiterung zur Folge. Unter der Annahme, dass sich die lokale Orientierung der Silberstufen nicht durch die Adsorption von NaCl verändert, läßt dies den Schluß zu, dass die Silberstufenorientierung ebenfalls um $\pm 9^\circ$ um ihrer mittleren Ausrichtung fluktuiert.

Die Stufen der vicinalen Silberoberfläche werden von elastisch verspannten NaCl-Carpets überwachsen. Für Schichtdicken von 2.5 ML besteht der Film aus um 7.5° geneigten Bereichen, die ungefähr die Hälfte der Terrassenlänge einnehmen. In angemessener Entfernung von den Stufenkanten bilden sich flache NaCl-Bereiche. Aus der Ausdehnung der geneigten Bereiche läßt sich die reduzierte Bindungsenergie zwischen dem NaCl-Film und dem Silbersubstrat in der Umgebung der Stufen zu 0.2 eV abschätzen. Für eine Schichtdicke von 5 ML ist eine Relaxation auf den Terrassen nur noch bedingt möglich. Auch auf den Terrassen liegt der NaCl-Film nicht mehr flach auf, der Verkippungswinkel ist allerdings im Vergleich zum Stufenbereich reduziert. Bei Bedeckungen von 10 ML kann der Film der Modulation durch die Substratstufen nicht mehr folgen und ist als Ganzes um den Fehlneigungswinkel der Ag(1,1,19)-Oberfläche verkippt.

Aus EELS-Messungen wird deutlich, dass kein Lage-für Lage-Wachstum beobachtet wird. Erst ab einer Schichtdicke von ungefähr 4 ML werden geschlossene NaCl-Filme gefunden. Die elektronische Struktur scheint nicht wesentlich durch die elastisch verspannten Bereiche beeinflusst zu werden.

Die Ergebnisse über die Morphologie dünner NaCl-Filme auf der Ag(100) und der Ag(1,1,19)-Oberfläche sind im einzelnen ausführlich in der Veröffentlichung *The growth of NaCl on flat and stepped silver surfaces* diskutiert. Sie wurde am 2.Mai.2003 beim *Journal of Physics:Condensed Matter* eingereicht.

Kapitel 5

Farbzentren auf MgO

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Erzeugung und Charakterisierung von Farbzentren. In der Einleitung wurde bereits die Bedeutung von F-Zentren sowohl in der Katalysatorforschung als auch bei der Erzeugung von Nanostrukturen aufgezeigt. Am Beispiel der Cyclotrimerisierung von Ethin in Anwesenheit einer mit Pd-Clustern bedeckten MgO-Oberfläche wurde deutlich, dass F-Zentren maßgeblich an der katalytischen Reaktion beteiligt sind [3]. Eine gezielte Nutzung der Eigenschaften von F-Zentren ist aber nur dann denkbar, wenn ihr Entstehungsmechanismus bekannt ist und Möglichkeiten gefunden wurden, sie zu charakterisieren.

Die Erzeugung von F-Zentren ist auf verschiedenen Isolatoroberflächen intensiv in der Vergangenheit untersucht worden [80, 81]. Beispielsweise konnte bei NaCl die Entstehung von F- und M-Zentren beobachtet werden.

Für MgO existieren überraschenderweise sehr wenige experimentelle Arbeiten über F-Zentren, obwohl theoretische Berechnungen ein klares Bild der zu erwartenden Eigenschaften vermitteln. So wurde die elektronische Struktur von verschiedenen Gruppen bestimmt [82, 83]. Darüber hinaus existieren zum Beispiel Arbeiten sowohl über die Wechselwirkungen von F-Zentren untereinander [27] als auch mit Gasen [84]. Ojamäe et.al. [85] charakterisierten mögliche Konfigurationen von Doppelleerstellen. Besonderes Interesse zeigten Pacchioni et.al. [29] an F-Zentren an unterschiedlich koordinierten Plätzen, wie zum Beispiel im Volumen, auf Terrassen oder an Stufenkanten. Sie konnten zeigen, dass die Stabilität mit abnehmender Koordinierung steigt und sich die Bildungsenergie verringert. Eine weitere Veröffentlichung klärt die elektronische Struktur in Abhängigkeit der Koordinierung [86].

Epitaktisch gewachsene MgO-Filme besitzen eine endliche Rauigkeit und damit verbunden eine gewisse Anzahl von Stufen auf der Oberfläche. Dies hat zur Folge, dass es bei der Erzeugung von F-Zentren auf diesen Flächen nicht gelingt, ausschließlich F_s -Zentren an Terrassenplätzen zu generieren. Abhängig von der Stufendichte ergibt sich ein gewisser Anteil geringer koordinierter F_s -Zentren. Gezielten Zugang zu einer experimentellen Untersuchung der Unterschiede von F_s -Zentren an Terrassenplätzen und an Stufenkanten ist nur durch eine Variation der Stufendichte möglich. Epitaktische MgO-Filme auf einer Ag(100)- und einer Ag(1,1,19)-Oberfläche stellen geeignete Substrate dar, mit deren Hilfe eine Variation der Stufendichte von MgO-

Filmen möglich ist. In Kapitel 4.1 konnte gezeigt werden, dass die Stufendichte durch die Verwendung einer Ag(1,1,19)-Oberfläche als Substrat um 30% gesteigert werden kann. Dies müßte einen Anstieg der an Stufen koordinierten F_s -Zentren in der selben Größenordnung zur Folge haben und sich damit experimentell nachweisen lassen.

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Ergebnisse der F-Zentren-Erzeugung auf der glatten und der gestuften MgO-Oberfläche vorgestellt. Besondere Bedeutung kam dabei der Identifizierung von F-Zentren in verschiedenen Koordinierungen zu. Darüber hinaus wurde die Kinetik der F-Zentren-Erzeugung genauer analysiert und der Entstehungsmechanismus konnte erklärt werden.

Der Darstellung der Ergebnisse ist ein Abschnitt über wesentliche Grundlagen, sowohl der F-Zentrenbildung als auch ihrer elektronischen Eigenschaften vorangestellt.

5.1 Mechanismus und Kinetik der Farbzentrenezeugung auf dünnen epitaktischen MgO-Filmen

Punktdefekte in Ionenkristallen, die aufgrund ihrer effektiven Ladung Elektronen oder Löcher binden, bezeichnet man als Farbzentren, wenn die Anregung der Elektronen bzw. Löcher Anlass zur optischen Absorption im sichtbaren Spektralbereich gibt [87]. Es wurden zahlreiche verschiedene Absorptionsbänder gefunden, die durch unterschiedliche Konfigurationen von einzelnen Punktdefekten entstehen. Das einfachste Farbzentrum ist ein F-Zentrum, das aus einer Anionfehlstelle besteht, in der Elektronen gebunden sind. Die Anzahl der Elektronen wird dabei durch die Ionizität des Kristalls bestimmt. Parallel dazu redet man von einem V-Zentrum, wenn Löcher in Kationleerstellen gebunden sind. Neben einzeln auftretenden Leerstellen können Farbzentren auch aus Aggregaten von einzelnen F-Zentren bestehen. So bezeichnet ein M- bzw. R-Zentrum ein Aggregat aus zwei bzw. drei F-Zentren auf benachbarten Gitterplätzen. Die Anzahl der im M oder R-Zentrum enthaltenen Elektronen kann dabei variieren.

Neben optischen Messungen stellt die paramagnetische Elektronenresonanz eine geeignete Methode bei der Charakterisierung von Farbzentren dar, da viele Farbzentren ungepaarte Elektronen besitzen, die mit ihrem Spin zum Paramagnetismus beitragen. Zur Erzeugung von Farbzentren kommen hauptsächlich drei verschiedene Methoden zum Einsatz. Durch Erhitzen eines Ionenkristalls in einer Gasatmosphäre einer seiner Komponenten (*Additive Verfärbung*) diffundieren Atome aus der Gasphase in den Kristall und werden als Ionen im Gitter eingebaut. Die überschüssigen Elektronen oder Löcher werden an im Gitter vorhandenen Leerstellen gebunden. Bei der *elektrolytischen Verfärbung* werden Elektronen oder Löcher durch eine geeignete Elektrodenanordnung in den Kristall injiziert, die dann ebenfalls von den vorhandenen Leerstellen eingefangen werden können. Eine weitere Möglichkeit, Farbzentren zu erzeugen, ist die Behandlung mit elektromagnetischer- oder Teilchenstrahlung hinreichender Energie. Im Rahmen dieser Arbeit lag ein Schwerpunkt auf der Erzeugung von F-Zentren durch *Elektronenstimulierte Desorption* (ESD), wobei eine Oberfläche mit Elektronen im Energiebereich von 40 bis 300 eV beschossen wurde. Aufgrund der geringen freien Weglänge der verwendeten Elektronen werden dabei hauptsächlich

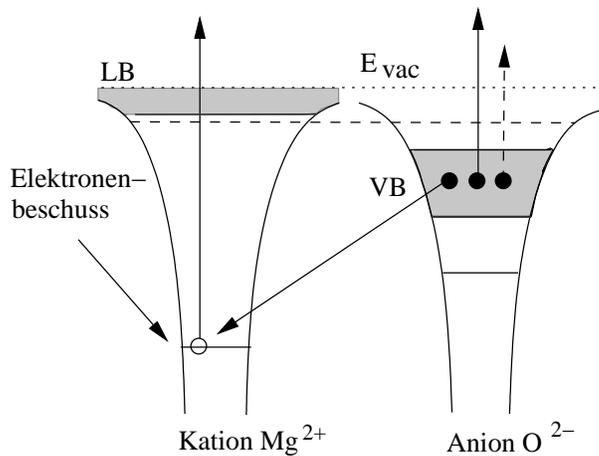


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines interatomaren Auger-Zerfalls, wie er im Rahmen des Knotek-Feibelman-Prozesses statt findet.

F-Zentren in den obersten Schichten, insbesondere an der Oberfläche (F_s -Zentren), erzeugt.

Abhängig vom untersuchten Material gibt es verschiedene Anregungsmechanismen die zur Desorption von Anionen durch den Elektronenbeschuss führen können. Bei Alkalihalogeniden kann es durch die Wechselwirkung eines Exzitons mit Phononen des Kristalls zur Bildung eines Chlormolekül-Ions im Kristallgitter kommen [88, 89]. Das Ion zerfällt anschliessend in ein F- und ein H-Zentrum, wobei ein H-Zentrum ein Chlormolekül-Ion auf einem Zwischengitterplatz bezeichnet.

Ein weiterer wichtiger Mechanismus zur Erzeugung von F-Zentren durch Elektronenbeschuss sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche ist der Knotek-Feibelman-Prozess (KF-Prozess) [100, 101]. Er beruht auf einem interatomaren Auger-Übergang und ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt.

Durch den Elektronenbeschuss wird ein Elektron aus einem Rumpfniveau des Kations angeregt. Ein intraatomarer Zerfall des entstandenen Lochs ist ausgeschlossen, wenn die Valenzelektronen hauptsächlich am Anion lokalisiert sind. Folglich kommt es zu einem interatomaren Übergang, wobei die dabei frei werdende Energie zu einer weiteren Ionisierung des Anions verwendet werden kann. Dies führt zu einer Umladung des Anions; das Madelung Potential wird repulsiv und das Anion kann desorbieren. Im Fall des MgO müssen zwei weitere Elektronen aus dem Valenzband entfernt werden, damit es zu einer Umladung des Sauerstoffs kommt.

Der prinzipielle Mechanismus sollte unabhängig von der Koordinierung des F-Zentrums sein, da keine signifikanten Änderungen der elektronischen Rumpfniveaus an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen zu erwarten sind. Allerdings dürfte eine geringere Koordinierung die zur Stabilisierung des F-Zentrums notwendige Desorption des Sauerstoffanions erleichtern, und damit sinkt die Wahrscheinlichkeit für eine erneute Adsorption des Sauerstoffs.

Systeme, bei denen eine F-Zentren-Erzeugung durch einen KF-Prozess möglich ist, müssen eine Reihe von Bedingungen erfüllen. Einerseits darf das Valenzband ausschließlich durch Anionenzustände gebildet werden, andererseits muss die Bindung eine hohe Ionizität besitzen, damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenz-

elektronen an den Kationen vernachlässigbar klein ist und damit eine Umladung des Anions ermöglicht wird.

Theoretisch ist häufig auch eine Umladung des Anions, beginnend mit der Entfernung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Rumpfniveaus des Anions, denkbar. Dieser Zustand kann intraatomar zerfallen, was ein viel schnellerer Prozess im Vergleich zu einem interatomaren Zerfall ist. Die dabei frei werdende Energie ist allerdings viel geringer und reicht bei vielen Systemen nicht für die Entfernung von zwei weiteren Elektronen aus dem Valenzband aus. Durch eine Neutralisierung des Anions wird die Bindung auf der Oberfläche zwar ebenfalls erheblich reduziert, die Desorptionswahrscheinlichkeit ist allerdings viel geringer als bei der Erzeugung eines positiven Sauerstoffions, wodurch sich wiederum der Wirkungsquerschnitt dieses Prozesses verringert.

Knotek und Feibelman [100, 101] konnten für eine grosse Anzahl von Oxiden (TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 und Al_2O_3) nachweisen, dass F-Zentren durch einen interatomaren Auger-Übergang erzeugt werden. In allen Fällen war die Differenz der Elektronegativitäten, die ein Maß für die Ionizität der Verbindung darstellt, größer als 1.7. Ein weiteres Oxid, das sowohl die notwendigen Anforderungen an die Positionierung und Eigenschaften der Niveaus und Bänder erfüllt als auch eine Elektronegativitätsdifferenz von 2.3 besitzt, ist Magnesiumoxid (MgO). Obwohl in der Folge bei verschiedenen weiteren Isolatoren eine F-Zentren-Erzeugung durch einen KF-Prozess nachgewiesen werden konnte (ZrO_2 [102], CaF_2 [103], SiO_2 [104]), war bei MgO bis jetzt nicht klar, ob eine F-Zentren-Erzeugung durch ESD möglich ist.

Bei einem MgO -Kristall besitzt das Sauerstoffatom nahezu zwei zusätzliche Elektronen, und das Magnesium ist doppelt positiv geladen. Folglich entsteht, wenn man ein Sauerstoffatom von der Oberfläche entfernt, eine Leerstelle mit zwei Elektronen (F_s -Zentrum). Weitere Ladungszustände der Anionleerstelle sind denkbar. So entsteht durch das Entfernen eines O^+ -Ions ein F_s^+ -Zentrum, in dem nur noch ein Elektron gebunden ist. Eine Anionleerstelle ohne Elektronen wird in der Literatur als F_s^{2+} -Zentrum bezeichnet, obwohl es sich im eigentlichen Sinne nicht mehr um ein Farbzentrum handelt.

Der Grundzustand der beiden Elektronen des F_b -Zentrums liegt in der Bandlücke des MgO . Er ist total symmetrisch und kann als $1s$ Orbital klassifiziert werden [105]. Eine Anregung der Elektronen kann von dort unter Beachtung der Spin-Auswahlregel, wie in Abb. 5.2 gezeigt, in das dreifach entartete $2p$ -Orbital erfolgen. An der Oberfläche kommt es durch den Symmetriebruch zu einer Aufhebung der Entartung und das $2p$ -Niveau spaltet in ein doppelt entartetes $2p_{x,y}$ - und ein $2p_z$ -Niveau auf, wenn z die Richtung senkrecht zur Oberfläche ist. Da sich die Elektronenzustände im Vergleich zum Volumen an der Oberfläche besser ausdehnen können und eine geringere Repulsion durch die umgebenden Kationen spüren, kommt es an der Oberfläche zu einer energetischen Absenkung der Niveaus. Dieser Effekt wird bei dem $2p_z$ -Orbital noch verstärkt, da es senkrecht zur Oberfläche steht. Folglich ergeben sich für F_s -Zentren zwei mögliche Anregungen in das $2p$ -Niveau, $T_{x,y}$ ($1s \rightarrow 2p_{x,y}$)

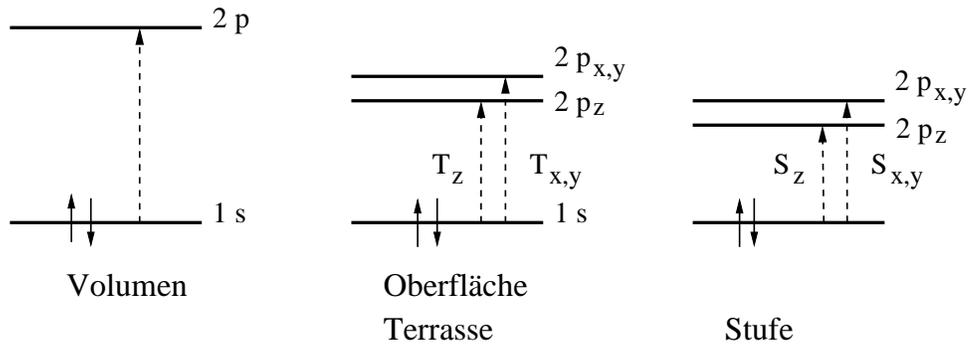


Abbildung 5.2: Darstellung der Niveaus eines F-Zentrums im Volumen, an der Oberfläche auf einer Terrasse und an einer Stufenkante. Mögliche elektronische Übergänge sind eingezeichnet und mit T (Terrasse) bzw. S (Stufe) bezeichnet.

und T_z ($1s \rightarrow 2p_z$) mit einer verringerten Übergangsenergie im Vergleich zu der entsprechenden Anregung von F_b -Zentren. (Die Bezeichnung der Übergänge wird aus Abb. 5.2 deutlich.)

Im Falle des F_s^+ -Zentrums ist das $1s$ -Orbital nur einfach besetzt und man erhält ähnliche Übergangsenergien wie für ein F_s -Zentrum [105, 106]. Während Rechnungen eine Lokalisierung des $1s$ -Niveaus des F_s -Zentrums in der Mitte der Bandlücke vorhersagen, kommt es für das F_s^+ -Zentrum zu einer energetischen Absenkung des $1s$ -Niveaus in Richtung der Valenzbandkante [83].

Aufgrund der endlichen Rauigkeit eines epitaktischen MgO-Films ist auch eine Erzeugung von F_s -Zentren an Stufenkanten möglich. Diese besitzen eine hohe Stabilität [29] und aufgrund der geringeren Koordinierung kleinere Übergangsenergien $S_{x,y}$ und S_z als F_s -Zentren, die sich auf einem Terrassenplatz befinden [86]. Bei einem an einer Stufenkante platzierten F_s -Zentrum kommt es zu einer Aufhebung der Entartung des p_x - und des p_y -Niveaus. Dafür sind jetzt das p_y und das p_z -Niveau entartet, wenn y die Richtung senkrecht zu den Stufenkanten darstellt, da sie zur selben irreduziblen Darstellung der C_s -Punktgruppe gehören. Demzufolge ist die Bezeichnung der Übergänge in Abb. 5.2 falsch und es müßte richtig lauten: $S_{y,z}$ und S_x . Der besseren Übersicht wegen, wurde die Bezeichnung von Sousa et.al. [86] beibehalten und damit eine Drehung des Koordinatensystems im Vergleich zur Terrasse angenommen.

Abschließend läßt sich feststellen, dass sich eine grosse Anzahl von zu erwartenden Übergangsenergien für verschieden koordinierte F-Zentren ergibt. Bisherige experimentelle Arbeiten, die im folgenden vorgestellt werden, konnten noch nicht klären, inwieweit die theoretisch vorhergesagten Übergangsenergien mit der Realität übereinstimmen.

Die Übergangsenergien für F_b -Zentren sind schon vor vielen Jahren intensiv mit Hilfe optischer Absorptionsmessungen untersucht worden [107, 108, 109]. Sowohl F_b als auch F_b^+ -Zentren erzeugen eine breite Absorptionsbande um 5 eV. Chen et.al. [107] gelang es, diese Bande in zwei Anteile bei 4.96 eV und 5.03 eV, charakteristisch für

F_b^+ und F_b -Zentren, aufzulösen.

Zur Untersuchung der Anregungsenergien von F_s -Zentren sind optische Messungen wegen ihrer geringen Oberflächenempfindlichkeit nur eingeschränkt verwendbar. Eine geeignetere Methode stellt die Elektronen-Energie Verlustspektroskopie mit langsamen Elektronen da. Verschiedene Gruppen haben in der Vergangenheit Defekte auf MgO-Oberflächen erzeugt und mit EELS charakterisiert [58, 110, 111, 112]. Die sich dabei ergebenden charakteristischen Verlustenergien und ihre Interpretation sind bisher in großen Bereichen nicht in Übereinstimmung zu bringen.

Erste Experimente zur Erzeugung von F-Zentren durch Elektronenbeschuss wurden von Henrich et.al. [110] durchgeführt. Nach einer 30-minütigen Bombardierung eines MgO-Einkristalls mit Elektronen einer Energie von 1000 eV konnte eine breite Verlustlinie mit einem Maximum bei einer Energie von 2.3 eV in der Bandlücke des MgO mit EELS nachgewiesen werden. Aus der Abhängigkeit der Intensität von der Primärenergie der Elektronen und dem Verschwinden nach Sauerstoffangebot schlossen die Autoren, dass der beobachtete Verlustpeak durch F_s^+ -Zentren zustande kommt. Ein nahezu identischer Verlustpeak wurde von Underhill et.al. [111] durch Elektronenbeschuss eines MgO-Einkristalles erhalten. Sie schlossen eine Interpretation als F_s -Zentrum allerdings aus, da die beobachtete Verlustenergie eine zu starke Abweichung vom Volumenwert aufweist und die Erzeugung von F_b -Zentren nicht beobachtet werden konnte. Andere Gruppen dahingegen [58, 104] konnten keine Veränderungen nach längerem Elektronenbeschuss feststellen.

Wu et.al. [112] gelang die Erzeugung von Verlusten in der Bandlücke dünner MgO-Filmen auf Mo(100) durch Tempern der Probe. Oberhalb von 1400 K treten charakteristische Verluste bei 1.1, 3.6 und 5.3 eV auf. Der Verlust bei 5.3 eV kann dabei Volumenfarbzentren zugeordnet werden. Eine asymmetrische Verbreiterung zu kleineren Verlustenergien hin läßt vermuten, dass ebenfalls F_b^+ -Zentren entstanden sind. Der Peak bei 3.6 eV wird in Übereinstimmung mit optischen Messungen Aggregaten von F_b -Zentren zugeordnet und der Verlust bei 1.1 eV soll durch F_s -Zentren entstehen. Es konnten keine Verluste im Bereich um 2.3 eV detektiert werden.

In früheren Arbeiten unserer Gruppe [58] gelang die Erzeugung von Verlusten in der Bandlücke dünner MgO/Ag(100) durch Bombardierung der Filme mit Ar^+ -Ionen, durch zusätzliches Angebot von Mg oder durch die Herstellung von Sauerstoff defizienten MgO-Filmen. In allen drei Fällen konnten zwei breite Verlustbanden um 2.3 und 3.3 eV nachgewiesen werden. Aufgrund der verschiedenen Herstellungsmethoden konnte gefolgert werden, dass die Verluste durch ein Sauerstoffdefizit in der obersten Lage zustandekommen, sie also mit der Erzeugung von F_s -Zentren zusammenhängen.

Abschließend läßt sich feststellen, dass Verluste bei verschiedenen Energien im Zusammenhang mit Farbzentren in der Vergangenheit beobachtet worden sind. Dabei konnte keine klare Zuordnung von Verlustpeaks zu F-Zentren oder Aggregaten erfolgen. Weiterhin war eine Identifizierung verschiedener erwarteter Übergänge in Abhängigkeit der Koordination des F_s -Zentrums nicht möglich. Dies haben wir unter anderem zum Anlass genommen, die Erzeugung von F_s -Zentren durch

Elektronenbeschuss gezielt zu untersuchen.

Durch Beschuss dünner MgO-Filme auf einer Ag(100)-Oberfläche mit Elektronen entstehen fünf Verlustpeaks bei Energien von 1.0, 1.3, 2.4, 2.8 und 3.4 eV. Um weitere Erkenntnisse über die Ursache der einzelnen Verluste zu erlangen, wurde einerseits die Defekterzeugung in Abhängigkeit der Elektronendosis und andererseits die Vernichtung der Defekte durch Angebot von Sauerstoff untersucht. Dabei ergab sich für den Entstehungsprozeß eine Kinetik erster Ordnung für alle beobachteten Verluste. Daraus läßt sich schließen, dass es sich bei allen Defekten um einzelne Defekte handelt oder dass Aggregate in nur einem einzelnen Schritt entstehen. Ein Angebot von nur 0.6 L O₂ ist ausreichend für eine vollständige Vernichtung aller beobachteten Verluste. Dies bestätigt, dass es sich bei allen durch den Elektronenbeschuss generierten Defekten um Sauerstofffehlstellen handelt.

Sousa et.al. [86] haben mit Hilfe von *ab initio*-Rechnungen die Übergangsenergien von unterschiedlich koordinierten F_s-Zentren bestimmt. Obwohl Korrelationseffekte in den *post-Hartree-Fock*-Rechnungen berücksichtigt wurden, sind die Anregungsenergien um ungefähr 1 eV überschätzt. Die so korrigierten Übergangsenergien liegen im Bereich von 1.92 eV bis 3.72 eV für F-Zentren auf Terrassen- und Stufenplätzen und passen energetisch sehr gut zu den von uns beobachteten Werten. Bei einem genaueren Vergleich unserer Energien mit den berechneten, ist evtl. eine Zuordnung der Verlustpeaks bei 2.4, 2.8 und 3.4 eV mit den T_z-, S_{x,y}- und T_{x,y}-Übergängen von F_s-Zentren an Terrassen und Stufenkanten möglich. Ein der S_z-Anregung entsprechender Verlust bei 1.92 eV konnte allerdings nicht gefunden werden.

Wie schon erwähnt, ist eine Vernichtung aller F_s-Zentren durch Angebot von Sauerstoff möglich. Die Zerfallskonstanten der Verluste bei 2.4, 2.8 und 3.4 eV stimmen sehr gut miteinander überein. Im Gegensatz dazu beobachtet man eine zweifach so hohe Zerfallskonstante der Peaks bei 1.0 und 1.3 eV, was auf eine Vernichtung von korrelierten Defekten, z.B. M-Zentren hindeutet. Ein M-Zentrum kann sowohl durch die Zerstörung beider F-Zentren als auch durch das Ablöschen eines einzelnen Defektes vernichtet werden, wodurch sich die Zerfallskonstante erhöht. Weiterhin kann ausgeschlossen werden, dass die beobachteten Verlustlinien durch Volumendefekte entstehen, da diese auf Grund des zusätzlichen Diffusionsschrittes des Sauerstoffs ins Volumen langsamer als Oberflächendefekte zerfallen müssen.

Um Aufschluss über den Mechanismus der F-Zentrenerzeugung durch ESD zu erlangen, wurde die Entstehung von F-Zentren für Beschussenergien in einem Bereich von 40-200 eV untersucht. Die Anfangssteigung der Wachstumskurven stellt dabei ein Maß für den Wirkungsquerschnitt dar. Bei einer Erzeugung von F_s-Zentren durch einen KF-Mechanismus erwartet man einen signifikanten Anstieg des Wirkungsquerschnittes für Energien oberhalb des höchsten besetzten elektronischen Rumpfniveaus des Mg. Im Experiment konnte ein stufenweiser Anstieg des Wirkungsquerschnittes mit deutlichen Stufen bei 55±3 eV und 83±3 eV beobachtet werden. Die erste Stufe fällt energetisch mit der Lage des Mg 2p-Niveaus bei 51.2 eV zusammen. Die weitere Stufe bei 83 eV stimmt ungefähr mit der Lage des Mg 2s-Rumpfniveaus bei 89.8 eV überein. Ab dieser Energie ist ein weiterer Kanal der F-Zentrenerzeugung durch die

Anregung eines Elektrons aus dem Mg 2s-Niveau möglich. Durch die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Energie konnte gezeigt werden, dass der KF-Prozess maßgeblich an der Erzeugung von F_s -Zentren auf MgO beteiligt ist.

Eine genaue Darstellung der Ergebnisse der F-Zentren-Erzeugung auf MgO/Ag(100) und ihre ausführliche Diskussion ist der Veröffentlichung *Mechanism and kinetics of color center formation on epitaxial thin MgO films*, die bei Surface Science **537** (2003) 265-275 erschienen ist, zu entnehmen.

5.2 Untersuchungen zur Erzeugung von Farbzentren in Abhängigkeit ihrer Koordinierung: MgO/Ag(1,1,19)

Bei der Erzeugung von Farbzentren auf MgO/Ag(100) konnten mit EELS verschiedene Verluste mit Energien im Bereich zwischen 1.0 und 3.8 eV beobachtet werden. Ein Vergleich mit theoretischen Berechnungen ließ eine Übereinstimmung mit Übergängen von F_s -Zentren auf Terrassenplätzen und an Stufenkanten erkennen. Eine Verifizierung dieser Zuordnung ist durch eine Variation der Stufendichte möglich. Bei einer Erhöhung der Stufendichte steigt die Anzahl der an Stufenkanten gebildeten F_s -Zentren und folglich erwartet man einen Anstieg der Intensität der S -Übergänge in EELS-Messungen. Wie in Abschnitt 4.1 gezeigt, nimmt die Stufendichte eines MgO-Films um 30% im Vergleich zum System MgO/Ag(100) zu, wenn ein vicinales Silbersubstrat Verwendung findet. Folglich erwartet man einen Anstieg der an Stufen koordinierten F_s -Zentren-Konzentration in derselben Größenordnung und die Gewichtung der einzelnen Verlustlinien in den EEL-Spektren müßte sich zugunsten der Übergänge von niedrig koordinierten F_s -Zentren verschieben.

Weitere Bedingungen müssen erfüllt sein, damit man eine Erhöhung der Konzentration von an Stufen koordinierten F_s -Zentren erwarten kann, da die Anzahl, der an verschiedenen Oberflächenplätzen gebildeten F-Zentren maßgeblich von ihrer Stabilität und der Bildungsenergie abhängt. Pacchioni et al. [29] haben berechnet, dass die Stabilität mit sinkender Koordinierung steigt und sich die Bildungsenergie verringert. Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Bildung von geringer koordinierten F-Zentren energetisch begünstigt ist.

Eine weitere Möglichkeit, wie F_s -Zentren an Stufenkanten entstehen könnten, besteht in der Diffusion von Anionleerstellen. Leider ist bisher die Höhe der Diffusionsbarrieren für F_s -Zentren noch nicht berechnet worden. Die für F_b^{2+} -Zentren bestimmten Barrieren [29] stellen einen unteren Grenzwert dar. Ein F_b^{2+} -Zentrum benötigt eine Energie von 2.91 eV, um an die Oberfläche zu gelangen. Für die Diffusion eines F_s^{2+} -Zentrums auf einer Terrasse reduziert sich diese Energie zwar auf 1.58 eV, ist aber immer noch zu groß, als dass man eine nennenswerte Diffusion von F_s -Zentren bei Raumtemperatur erwarten würde. Folglich stellt die direkte Entstehung durch Elektronenbeschuss die einzige Möglichkeit dar, F_s -Zentren an Stufen zu bilden.

Die Erzeugung einer hohen Konzentration von niedrig koordinierten F_s -Zentren erlaubt eine genaue Studie ihrer Eigenschaften, und es können sich neue Erkenntnisse über den Entstehungsprozess ergeben. Darüber hinaus ist es bis jetzt bei keinem Isolatorsystem gelungen, F_s -Zentren in Abhängigkeit ihrer Koordinierung zu charakterisieren, so dass grundlegende Vorhersagen gezielt überprüft werden können.

Die auf dem vicinalen MgO-Film gefundenen Verlustenergien stimmen im wesentlichen mit den schon früher gefundenen überein. Zusätzlich konnte noch ein weiterer Verlust bei 2.0 eV identifiziert werden, der dem S_z -Übergang zugeordnet werden kann. Die relative Intensität der einzelnen Verluste untereinander hat sich dahingegen signifikant geändert, so ist das Verhältnis der $S_{x,y}/T_{x,y}$ -Übergänge um ungefähr 40%

| Übergang | | $E_{calc} - 1 \text{ eV}$ | E_{exp} |
|----------------|---------------------------|---------------------------|-----------|
| S_z | $1s \rightarrow 2p_z$ | 1.92 eV | 2.0 eV |
| T_z | $1s \rightarrow 2p_z$ | 2.39 eV | 2.4 eV |
| $S_{x,y}$ | $1s \rightarrow 2p_{x,y}$ | 2.82 eV | 2.8 eV |
| $T_{x,y}$ | $1s \rightarrow 2p_{x,y}$ | 3.72 eV | 3.4 eV |
| F_b -Zentrum | $1s \rightarrow 2p$ | 5.00 eV | 5.5 eV |
| M-Zentrum | – | – | 1.0 eV |
| M-Zentrum | – | – | 1.3 eV |

Tabelle 5.1: Vergleich der gemessenen Übergangsenergien mit denen von [86] berechneten.

gestiegen. Dieser Wert stimmt gut mit der abgeschätzten prozentualen Änderung der Stufendichte auf dem vicinalen MgO-Film überein. Im Zusammenhang mit dem zusätzlich beobachteten Verlustpeak bei 2.0 eV bestätigt dies die in Kapitel 4.1 vorgenommene Zuordnung von Verlustenergien zu Übergängen von F-Zentren an Terrassen- und Stufenplätzen. Die Verlustpeaks von M-Zentren bei 1.0 und 1.3 eV konnten wegen der Dominanz des S_z -Überganges in diesem Energiebereich auf der vicinalen Oberfläche nicht aufgelöst werden. Dafür trat bei einer Verlustenergie von 5.5 eV ein weiterer Peak im Spektrum auf, der F-Zentren im Volumen zugeordnet werden kann. Im Vergleich zu den flachen MgO-Filmen ist die Intensität der F_b -Zentren auf dem vicinalen Substrat erheblich ausgeprägter. Da der KF-Prozess sowohl von der Koordinierung des F-Zentrums als auch von der Stufenkonzentration unabhängig sein sollte, kann dieser Unterschied nur durch eine erleichterte Desorption des Volumen-Sauerstoffanions aufgrund einer erhöhten Stufendichte zustande kommen.

Ein Vergleich der experimentell gefundenen Verlustenergien mit den theoretisch berechneten Werten ist in der Tabelle 5.1 zu finden. Die theoretischen Werte sind, wie in Abschnitt 5.1 erläutert, um 1 eV korrigiert. Es kann eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Daten mit den berechneten festgestellt werden.

Unabhängig von der Koordinierung lässt sich die Bildung aller beobachteten F-Zentren durch eine Kinetik 1.Ordnung beschreiben, wobei lediglich die kinetischen Parameter leicht variieren. Aus den vergleichbaren Wirkungsquerschnitten und Sättigungskonzentrationen für verschieden koordinierte F_s -Zentren folgt, dass der generelle Entstehungsmechanismus nicht von der Koordinierung beeinflusst wird. Weiterhin ist auch keine Abhängigkeit der Zerfallskonstante von F_s -Zentren auf Terrassenplätzen und an Stufenkanten bei Angebot von Sauerstoff festzustellen. Lediglich die Vernichtung von F_b -Zentren weicht signifikant von diesem Verhalten ab, so war auch nach einem Sauerstoffangebot von 3 L keine vollständige Auslöschung möglich. Die Konzentration von F_b -Zentren bleibt von dem Moment an unverändert, wo alle F_s -Zentren durch Sauerstoff abgesättigt sind. Daraus lässt sich folgern, dass O_2 -Moleküle am F_s -Zentrum dissoziieren müssen. Das verbleibende Sauerstoffatom

kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Oberfläche durchdringen und zum F_b -Zentrum diffundieren, um es zu vernichten. Nach Abschluss der Vernichtung aller F_s -Zentren kommt es zu keiner weiteren Dissoziation von Sauerstoffmolekülen an der Oberfläche und die Konzentration der F_b -Zentren bleibt unverändert.

Die gesamten Ergebnisse über die Charakterisierung von F-Zentren auf der gestuften MgO-Oberfläche sind in der Veröffentlichung *Formation of surface color centers at differently coordinated sites: MgO/Ag(1,1,19)* dargestellt und ausführlich diskutiert. Sie ist bei Physical Review B **67** (2003) 235401 erschienen.

Kapitel 6

Pd-Adsorption an aktivierten Isolaturoberflächen

Die Ergebnisse dieses Kapitels behandeln die Adsorption von Palladium auf dünnen isolierenden Filmen. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Frage, inwieweit es zu einer Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des Palladiums durch eine erhöhte F_s -Zentren-Konzentration an der Oberfläche kommt.

In der Vergangenheit wurde die atomare Struktur und die elektronischen und chemischen Eigenschaften verschiedener Metall-Isolatoren intensiv untersucht [113, 114]. Ein Schwerpunkt lag dabei auf dem System Pd/MgO [115, 116]. Neben verschiedenen experimentellen Arbeiten behandeln eine Vielzahl von theoretischen Berechnungen die Palladium-Deposition auf MgO [5, 117].

Die an sich schwache Wechselwirkung des Pd mit der isolierenden Unterlage wird durch die Existenz von F_s -Zentren auf der Oberfläche erheblich gesteigert. Folglich sind F_s -Zentren bevorzugte Nukleationszentren, wenn eine Diffusion der Pd-Atome auf der Oberfläche energetisch möglich ist. Dies hat zur Folge, dass durch die an der Oberfläche des Isolators auftretenden Defektkonzentrationen eine direkte Beeinflussung der Clusterdichte möglich ist. In einem Bedeckungsbereich, wo es noch nicht zu einer nennenswerten Koaleszenz von Clustern kommt, konnten sowohl auf MgO-Einkristallen als auch auf epitaktischen dünnen MgO-Filmen Pd-Clusterdichten von ca. $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur beobachtet werden [118, 119].

Die Analyse der Zerfallsexperimente in Kapitel 5 ergab, dass durch Elektronenbeschuss eine maximale F-Zentrenkonzentration von 7% erreicht werden kann. Unter der Voraussetzung, dass jedes F_s -Zentrum als Nukleationszentrum dient, ergibt sich damit eine Dichte von $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Dies stellt eine Erhöhung der Clusterdichte um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zu den Werten einer F_s -Zentren freien Oberfläche dar. Daraus resultiert eine deutliche Reduktion der mittleren Clustergröße. In wieweit sich dadurch die Eigenschaften der Cluster ändern, soll im Rahmen dieser Untersuchungen geklärt werden.

6.1 Einleitung

In der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts kann das Wachstum eines Adsorbates auf einem Substrat in erster Näherung durch eine Bilanz der freien Grenz- und Oberflächenenergien beschrieben werden. Ein 3D-Wachstum ist dann zu erwarten, wenn die Summe der Oberflächenenergie des Adsorbates und der Grenzflächenenergie höher als die ursprüngliche Oberflächenenergie des Substrates ist. In diesem Fall ist es energetisch am günstigsten, die Grenzfläche zu minimieren, und es findet eine Clusterbildung statt. Diese Bedingung ist für das System Pd/MgO erfüllt, wodurch das Aufwachsen geschlossener Pd-Filme auf der Isolatoroberfläche verhindert wird [115].

Da reale Wachstumsprozesse nie im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, kann es zu einer kinetisch kontrollierten Änderung des Wachstumsprozesses kommen. Campbell [120] konnte zeigen, dass bei niedrigen Temperaturen flache quasi-2D-Inseln auf Isolatoren gebildet werden. Der Grund hierfür ist die hohe Adsorptionsenergie der Metallatome an den Peripherien der Inseln. Es beginnt erst dann eine zweite Lage zu wachsen, wenn die Inseln so ausgedehnt sind, dass es zur Nukleation eines stabilen Dimers auf der darunter liegenden Insel durch das Zusammentreffen zweier Atome kommt. Dieses temperaturabhängige Zusammenspiel von kinetischen und thermodynamischen Parametern wird sehr gut am Beispiel des Wachstums von Pd auf MgO sichtbar. Ab Temperatur von 670 K weisen Pd-Cluster ihre Gleichgewichtsstruktur auf. Sie bestehen aus abgeflachten Pyramiden, deren Seiten von (111)-Facetten begrenzt werden. Bei Raumtemperatur kommt es dahingegen zur Bildung von flachen und rauhen Pd-Inseln [121]. Zu Beginn findet ein 2D-Wachstum statt und erst ab einer kritischen Schichtdicke von 0.6 ML setzt ein 3D-Wachstum ein [122].

Die Anzahl der auf der Oberfläche entstehenden Pd-Cluster wird durch die Defektkonzentration auf der MgO-Oberfläche bestimmt. Haas et.al. [119] konnten zeigen, dass sich in einem Temperaturbereich von 200-600 K die Clusterdichte nicht ändert. Dies lässt sich mit einer durch Defekte bestimmten Nukleationskinetik erklären. Eine Identifizierung der als Nukleationszentren dienenden Defekte war nicht möglich. Die Autoren vermuten aber, dass es sich um Punktdefekte, wahrscheinlich F_s -Zentren, handelt. In theoretischen Studien von Giordano und Matveev et.al. [5, 117] wurde für die Adsorption eines Pd-Atoms auf einer Leerstelle eine um ca. 2 eV höhere Energie als bei der Adsorption on-top eines O^{2-} -Ions gefunden. Neben den Unterschieden in der Adsorptionsenergie ändert sich ebenfalls der Ladungszustand der Cluster, da ein Ladungstransfer vom F_s -Zentrum zum Cluster stattfindet. Auf der regulären Oberfläche ist dieser vernachlässigbar klein.

Neben diesen Untersuchungen zur Entstehungskinetik sind auch die elektronischen Eigenschaften von Pd-Clustern studiert worden. Aus XPS-Messungen ist eine Verschiebung der elektronischen Rumpfniveaus zu höheren Bindungsenergien bei einer Verkleinerung der Bedeckung bekannt, was durch Endzustands-Effekte erklärt werden kann. UP-Spektren zeigen ebenfalls eine Veränderung der Valenzbandposition und zusätzlich eine Verkleinerung der Ausdehnung der Bänder bei abnehmender Clustergröße [115]. Wenig ist hingegen über zu erwartenden Verlustspektren in EELS-

Messungen durch die Adsorption von Pd-Atomen bekannt. Henry et.al [123] beobachteten lediglich die Entstehung eines Verlustpeaks bei 7.4 eV, der durch kollektive Anregungen des Elektronengases hervorgerufen wird. Es konnten keine für Atome und kleine Cluster spezifischen elektronischen Übergänge gefunden werden.

Dies läßt es sinnvoll erscheinen, EELS-Messungen für sowohl variierende Bedeckungen als auch für unterschiedliche Defektkonzentrationen durchzuführen.

6.2 Kalibrierung des Pd-Verdampfers

Um zu einer Abschätzung der Pd-Bedeckung auf den MgO-Filmen zu gelangen, wurde die Dämpfung der Mg 1s-Photoemissionslinie verwendet. In Kapitel 2.1.1 ergab sich, dass eine geschlossene Lage eines Adsorbats das Substratsignal um den Faktor $e^{-d_A/\lambda_A(E_{kin})}$ dämpft, wobei d die Dicke der Adsorbatschicht bezeichnet. Die sich hieraus ergebenden Bedeckungen sind mit einem erheblichen Fehler versehen, da es nicht zu einem lageweisen Wachstum kommt, sondern sich Cluster auf der Oberfläche bilden. Diese bedecken einen geringeren Anteil der Oberfläche, die Dämpfung des Substratsignals fällt zu gering aus und die Pd-Bedeckung wird unterschätzt. Eine Abschätzung des sich ergebenden Fehlers ist dadurch erschwert, dass die genaue Verteilung des Palladiums auf der Oberfläche nicht bekannt ist. Es können keine exakten Angaben über die Clusterdichte, die Form und die Größenverteilung gemacht werden.

Einige andere Punkte sprechen dafür, dass die ermittelte Bedeckung als Abschätzung sinnvoll ist. Einerseits konnte Henry [115] zeigen, dass erst ab einer Schichtdicke von 0.6 ML ein 3D-Wachstum einsetzt und zu Beginn 2D-Inseln wachsen. Die meisten für die Kalibrierung verwendeten Messpunkte betreffen sehr kleine Bedeckungen und rechtfertigen damit die Annahme eines Lage-für-Lage-Wachstums. Andererseits zeigen die Ergebnisse des nächsten Abschnittes, dass mehr als 5% einer ML Pd für eine Absättigung der auf der Oberfläche vorhandenen F_s -Zentren-Konzentration notwendig sind. Dieser Wert passt sehr gut zu der in Kapitel 5.1 abgeschätzten F_s -Zentrenkonzentration von 7%. Da die Kalibrierung die tatsächliche Bedeckung unterschätzt, kann der maximale Fehler grob zu 40% abgeschätzt werden. Weiterhin sorgt die sehr hohe F_s -Zentren-Konzentration für eine hohe Pd-Cluster-Dichte. Dies hat zur Folge, dass sich verhältnismäßig viele kleine Cluster bilden, so dass auch bei höheren Schichtdicken ein Großteil der Oberfläche mit Pd bedeckt ist.

Mit Hilfe von XPS-Messungen am System Pd/MgO konnten weitere Informationen über den Bedeckungsgrad der MgO-Oberfläche mit Pd gewonnen werden. In Abb. 6.1 a) ist das Ausgangsspektrum von 10 ML MgO/Ag(1,1,19) zu sehen. Neben den Mg(KLL)-Augerlinien ist ebenso die Ag 3d-Emission zu sehen. Durch einen Anstieg der Pd-Bedeckung tritt eine Dämpfung dieser Emission auf, und die Pd 3d-Emission gewinnt an Intensität. Nach mehrstündigem Tempern der Probe bei 670 K kommt es zu einer deutlichen Änderung der Intensitätsverhältnisse. Zusätzlich zu der Pd 3d-Emission sind wieder die Linien des Silbers und des Magnesiums sichtbar. Desweiteren ist die Pd 3d-Emission auffällig zurückgegangen. Dies lässt sich mit einem Aufreißen der Pd-Schicht und der Bildung von höheren Inseln durch die

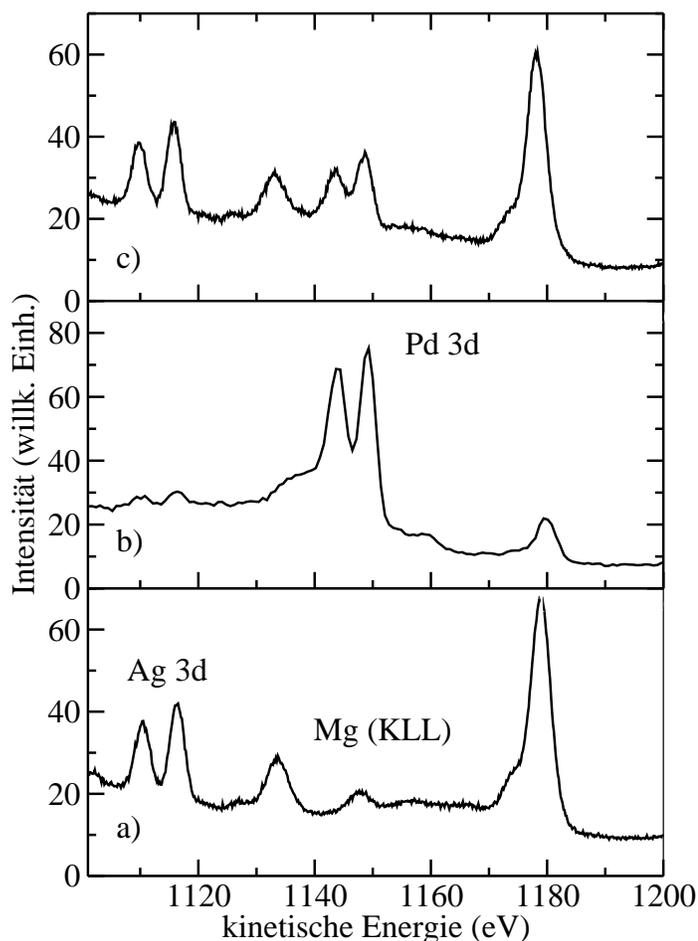


Abbildung 6.1:
 XP-Spektrum a) eines 10 ML dicken MgO-Films auf Ag(1,1,19), b) nach Adsorption von 30 ML Pd bei Raumtemperatur, c) nach Tempern der Probe bei 670 K für mehrere Stunden. Die Messungen wurden mit Al-K $_{\alpha}$ Strahlung bei einer Passenergie von 100 eV durchgeführt.

Temperung erklären. Eine mögliche Desorption von Pd als Ursache der beobachteten Änderungen läßt sich ausschließen, da der Dampfdruck von Pd bei 700 K kleiner als $1 \cdot 10^{-13}$ mbar ist [34], wodurch es erst nach ungefähr 100 Tage zum Abdampfen einer Monolage Pd kommt. Darüber hinaus konnten Haas et.al. [119] keine Änderung des Haftkoeffizienten von Pd auf MgO im Temperaturbereich von 200 bis 750 K feststellen.

Geht man davon aus, dass nur die unbedeckten Anteile der MgO-Oberfläche zum Ag 3d-Signal beitragen und dass die Intensität der Pd-Inseln nicht von der Schichtdicke abhängt und bereits ihren Sättigungswert erreicht hat, gelangt man zu einer Abschätzung der nicht mit Pd bedeckten Anteile der Oberfläche. Unter diesen Bedingungen ergibt sich, dass 30 ML Pd etwa 80% des MgO bedecken. Nach einer mehrstündigen Temperung der Probe reduziert sich dieser Anteil auf ca. 20%. Dies bedingt eine erhebliche Umverteilung der Pd-Atome während des Temperns. Die kinetisch limitierte Inselnform ändert sich in Richtung der thermodynamischen Gleichgewichtsstruktur durch Diffusion von Pd-Atomen.

Die Tatsache, dass bei höheren Schichtdicken der größte Teil der MgO-Oberfläche mit Pd bedeckt ist, kombiniert mit dem Wachstum von flachen Inseln für kleine Bedeckungen [122], rechtfertigt erneut die Abschätzung der Bedeckung über die

Dämpfung der Mg 1s-Emissionslinie.

6.3 Adsorption von Pd auf durch F_s -Zentren aktivierten MgO-Oberflächen

In den im folgenden vorgestellten Experimenten wurde das Wachstum von Pd auf einer F_s -Zentren enthaltenden MgO-Oberfläche mit Hilfe von EELS-Messungen untersucht. Das Ausgangsspektrum einer 12 ML dicken MgO-Oberfläche, die auf dem vicinalen Silbersubstrat gewachsen wurde, ist als gestrichelte Kurve in Abb. 6.2 zu sehen. Es ist eine nahezu perfekte Bandlücke zu erkennen, die nur durch das

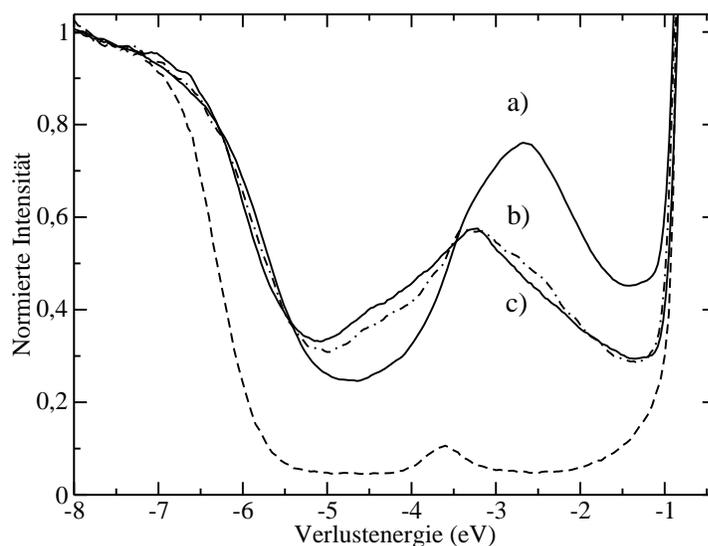


Abbildung 6.2: Die gestrichelte Kurve zeigt ein EEL-Spektrum eines 12 ML dicken MgO-Films auf Ag(1,1,19). In a) ist durch Elektronenbeschuss ($E=150$ eV) für eine Stunde eine breite Verlustbande entstanden. Diese wird durch Pd-Angebot b) 0.05 ML, c) 0.1 ML deutlich reduziert. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf die Bandkante normiert und sind mit einer Energie von 50 eV gemessen worden. Die Passenergie betrug 10 eV.

Ag-MgO-Interface-Plasmon bei 3.5 eV unterbrochen wird. Dies deutet auf die Erzeugung eines stöchiometrischen Films mit einer sehr geringen Anzahl von Defekten hin. Die Bandlücke wird zu höheren Energien hin durch die exzitonische Anregung bei 6.2 eV direkt unterhalb des Interband-Überganges des MgO begrenzt [124].

Als nächstes wurde die MgO-Oberfläche mit Elektronen einer Energie von 150 eV bis zu einer Gesamtdosis von 6300 Elektronen pro Oberflächen-Sauerstoffion beschossen. Es konnte die Bildung einer breiten Verlustbande durch elektronische Übergänge von unterschiedlich koordinierte F_s -Zentren beobachtet werden, die aus Einzelpeaks

bei 2.0, 2.4, 2.8 und 3.4 eV besteht. Die Auflösung der einzelnen Peaks sinkt mit steigender Elektronendosis. Da zur Erzeugung einer maximalen Konzentration von F_s -Zentren eine hohe Elektronendosis notwendig ist, können die einzelnen Verlustlinien nicht mehr aufgelöst werden und es ergibt sich eine breite Verlustbande im EEL-Spektrum. Neben der Entstehung von F_s -Zentren konnte auch die Bildung von F_b -Zentren mit einer Verlustenergie von 5.5 eV beobachtet werden (siehe Kap. 5.2).

Die Kurven b) und c) aus Abb. 6.2 zeigen EEL-Spektren nach einem Angebot von 0.05 und 0.1 ML Pd auf der beschossenen MgO-Oberfläche. Zwei signifikante Änderungen sind zu erkennen. Zum einen sinkt die durch F_s -Zentren hervorgerufene Verlustintensität und zum anderen beginnt sich eine neue Verlustbande bei einer Energie von 3.3 eV zu bilden. Aus dem Rückgang der F_s -Zentren-Intensität kann geschlossen werden, dass es zu einer Vernichtung von F_s -Zentren durch die Adsorption von Pd-Atomen kommt. Wie schon ausführlich in der Einleitung diskutiert, erhöht sich die Bindungsenergie eines Pd-Atoms um ca. 2 eV durch Adsorption an einem F_s -Zentrum im Vergleich zu der Position on-top eines Sauerstoffions [5, 117]. Die maximale F_s -Zentren Konzentration konnte in Kapitel 5.1 durch Zerfallsexperimente auf 7% abgeschätzt werden. Aus Abb. 6.2 wird deutlich, dass der größte Teil der F_s -Zentren durch eine Bedeckung von 5% einer Monolage vernichtet wird. Danach sind nur noch kleinere Änderungen registrierbar, wobei eine genaue Analyse durch das Entstehen der neuen Verlustbande erschwert wird. Trotzdem kann man davon ausgehen, dass zu Beginn der größte Anteil der Pd-Atome auf F_s -Zentren nukleiert und es erst im Anschluss zu einem Wachsen einzelner Pd-Teilchen kommt. Daraus ergibt sich die schon in der Einleitung erwähnte Pd-Keimdichte von mindestens $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Die vollständige Absättigung von F_s -Zentren zu Beginn der Pd-Adsorption setzt eine hohe Diffusion von Pd-Atomen auf der MgO-Oberfläche voraus, was theoretische und experimentelle Ergebnisse bestätigen. Haas et.al. [119] ermittelten aus dem temperaturabhängigen Verlauf der Pd-Inseldichte, dass die Diffusionsenergie kleiner als 0.3 eV sein muss. Aus quantenmechanischen Simulationen erhielten Abbet et.al. [3] einen Wert von 0.5 eV.

Neben der Vernichtung von F_s -Zentren kann die Bildung einer neuen Verlustbande um 3.3 eV in Abb. 6.2 durch die Adsorption von Pd beobachtet werden. Die Peakform läßt vermuten, dass es sich um mehrere einzelne Verlustlinien handelt, die bei Raumtemperatur nicht auflösbar sind. Da diese Verlustbande schon bei sehr geringen Pd-Bedeckungen auftritt, kann es sich nicht um kollektive Elektronenanregungen handeln, sondern viel mehr um spezifische elektronische Übergänge von einzelnen Pd-Atomen. Bis heute sind keine EEL-Spektren für Pd-Cluster in Abhängigkeit ihrer Größe veröffentlicht worden, die für eine Erklärung der in dieser Arbeit gemessenen Spektren herangezogen werden können. Eine Alternative stellt ein Vergleich sowohl mit den verschiedenen Übergangsenergien von einzelnen Pd-Atomen als auch mit den Interband-Übergängen von Pd-Kristallen dar.

Einige Übergangsenergien von Pd-Atomen sind in [125] zu finden. Für die möglichen Übergänge $\text{Pd}(4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s)$ ergeben sich Energien im Bereich von 0.8-1.5 eV. Aus

den Spektren in Abb. 6.2 ist erkennbar, dass der Schwerpunkt der Verlustbande bei höheren Energien zu finden ist und deshalb nicht mit Pd($4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$)-Übergängen erklärt werden kann. Aus den Spektren ist aber ebenfalls erkennbar, dass auch Verlustintensität im Bereich zwischen 0.8-1.5 eV zu finden ist. Übergangsenergien für höhere Anregungen, z.B. nach 5p, sind in [125] nicht zu finden und können deshalb nicht zur Erklärung der Spektren herangezogen werden.

Eine andere Möglichkeit stellt der Vergleich mit beobachteten Interband-Übergängen von Pd-Kristallen dar. Vehse et.al. [126] konnten in diesem Zusammenhang aus optischen Messungen Interband-Übergänge bei 1.3 eV und 3.6 eV finden. Die Verlustspektren einer Pd(110)-Oberfläche und von polykristallinem Pd wurden von Nishijima et.al. [127] und Hagelin et.al. [128] untersucht. Beide Gruppen fanden in Übereinstimmung Verlustpeaks bei 3.0 eV und 4.4 eV durch Übergänge von 4d-Zuständen in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus.

Aus dem Vergleich mit der Literatur läßt sich feststellen, dass die mit EELS gefundenen Werte für Interband-Übergänge im Bereich des neuen Verlustbandes bei 3.3 eV liegen und damit bestätigen, dass es sich um Übergänge zwischen einzelnen elektronischen Niveaus handelt.

Obwohl die energetische Lage der Verlustbande mit der des Silber-Interface-Plasmons sehr gut übereinstimmt, kann dies nicht die Ursache sein, da keine Änderungen der MgO-Morphologie erkennbar sind, die eine Intensitätssteigerung des Ag-Plasmons ermöglichen könnten. Weiterhin wäre es denkbar, dass es durch den im MgO enthaltenen Sauerstoff zu einer teilweisen Oxidation des Pd kommt und die Verlustbande eine oxidische Palladiumspezies repräsentiert. Dies kann jedoch durch die im nächsten Abschnitt beschriebenen Experimente ausgeschlossen werden.

Schaffner et.al. [113] untersuchten die Deposition von Cu auf MgO/Mo(100). Bei Raumtemperatur konnten sie ebenfalls eine breite Verlustbande in der Bandlücke finden. Durch eine Reduzierung der Temperatur gelang es für kleine Bedeckungen drei einzelne Verlustpeaks aufzulösen, deren Energien gut mit elektronischen Übergängen von neutralen und ionischen Cu übereinstimmen, wobei die Ursache für die Existenz von ionischem Cu nicht geklärt werden konnte. Ab einer Cu-Bedeckung von 0.12 ML können weitere Verlustpeaks beobachtet werden, die durch die Bildung von Cu-Dimeren und Trimeren auf der Oberfläche entstehen. Bis zu einer Bedeckung von 0.22 ML konnten keine kollektiven Elektronenanregungen beobachtet werden.

Für die Adsorption von Silber bei Raumtemperatur auf einer MgO-Oberfläche wurde ein sehr unterschiedliches Verhalten ebenfalls von Schaffner et.al. [130] gefunden. Beginnend mit einer Bedeckung von 2% einer ML sind die Verlustlinien des Oberflächen- und des Interfaceplasmons des Silbers zu sehen. Es treten keine elektronischen Übergänge wie im Fall des Cu auf. Die Autoren erklären dies mit einer sehr hohen Diffusion der Silberatome auf der Oberfläche, wodurch schon bei kleinen Bedeckungen sehr ausgedehnte Cluster entstehen. XPS-Messungen ergeben in Übereinstimmung ein 3D-Wachstum.

Mit steigender Pd-Bedeckung erwartet man einen Anstieg der mittleren Clustergröße,

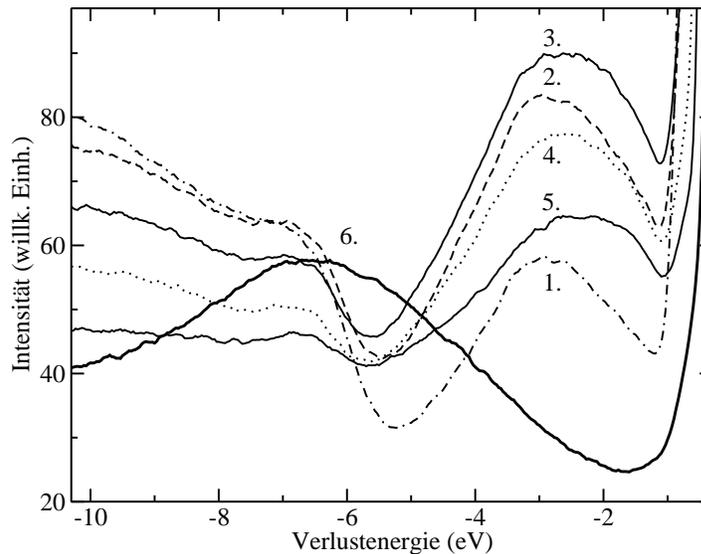


Abbildung 6.3: EEL-Spektren für höhere Pd-Bedeckungen auf 12 ML MgO/Ag(1,1,19) nach einstündigem Elektronenbeschuss: 1) 0.2 ML, 2) 0.4 ML, 3) 1.1 ML, 4) 1.7 ML, 5) 3.7 ML, 6) 9.4 ML.

wodurch es ab einer kritischen Bedeckung zu einer Koaleszenz einzelner Cluster kommt. Damit verbunden ist die Ausbildung metallischer Eigenschaften [131]. Parallel dazu erwartet man signifikante Änderungen in den EEL-Spektren und eine mögliche Anregung von Plasmonen. Um diesen Übergang weiter zu untersuchen, wurde die Pd-Schichtdicke schrittweise erhöht, was zu den in Abb. 6.3 gezeigten Spektren führt. Man sieht deutlich ein Maximum der Intensität der Verlustbande bei einer Bedeckung von 1.1 ML Pd. Verbunden mit der Änderung der integralen Intensität der Verlustbande ist eine Verbreiterung und eine Verschiebung zu kleineren Energien erkennbar. Zusätzlich entsteht eine neue Verlustlinie bei Energien von 6.6 eV. Für hohe Schichtdicken dominiert der Peak bei 6.6 eV das Spektrum, und es treten keine für elektronische Übergänge von Pd-Atomen charakteristischen Verlustbanden mehr auf.

Hagelin et.al. [128] fanden bei EELS-Messungen an Palladiumfolien einen vergleichbaren Verlust bei einer Energie von 6.5 eV, den sie durch die Anregung eines Oberflächenplasmons erklärten. Das EEL-Spektrum für eine hohe Pd-Bedeckung in Abb. 6.3 stimmt in wesentlichen Zügen mit den von Rocca et.al. [132] an Pd(110)-Kristallen gemessenen überein und bestätigt, dass sich in weiten Teilen ein geschlossener Film mit Volumeneigenschaften gebildet hat.

Für kleine Schichtdicken wird das EEL-Spektrum durch die elektronischen Übergänge einzelner Pd-Atome bestimmt und bei hohen Bedeckungen ergeben sich für das Volumen charakteristische Spektren. Dieser Übergang führt zu dem in Abb. 6.3

beobachteten Intensitätsverlauf und kann auch die Verschiebung und Verbreiterung der Verlustbande erklären.

Bei Schichtdicken bis zu einer Monolage steigt die Intensität der Verlustbande mit der Bedeckung, da sich die Anzahl der auf der Oberfläche befindlichen Pd-Atome erhöht.

Zu Beginn des Wachstums von Pd auf der MgO-Oberfläche kommt es zu einer Vernichtung aller F_s -Zentren, wie in Abschnitt 6.3 gezeigt werden konnte. Sobald alle F_s -Zentren abgesättigt sind, beginnen sich Pd-Dimere zu bilden. Die Übergangsenergien von Dimeren unterscheiden sich von denen isolierter Pd-Atome. Dies liegt in der Aufhebung der Entartung der elektronischen Niveaus durch ein Überlappen der Wellenfunktionen bei Annäherung der Pd-Atome begründet. Mit der Entstehung energetisch verschobener Niveaus können elektronische Übergänge mit von isolierten Pd-Atomen abweichenden Energien angeregt werden, wodurch zusätzliche Verlustlinien in den EEL-Spektren auftreten. Mit weiter steigender Pd-Bedeckung entstehen Trimere und größere Cluster. Es bilden sich dabei allerdings keine Cluster mit einem einheitlichen Durchmesser, sondern eine Verteilung verschiedener Größen tritt auf. Cluster verschiedener Größen unterscheiden sich in ihren elektronischen Übergangsenergien, und es kommt zu einer Verbreiterung der Verlustbande in Abb. 6.3 mit steigender Bedeckung. Parallel dazu ergibt sich eine Verschiebung des Maximums, da die mittlere Clustergröße kontinuierlich mit der Bedeckung steigt.

Für Bedeckung von ungefähr einer Monolage Pd ist der durchschnittliche Abstand zweier Cluster nur geringfügig größer als ihr mittlerer Durchmesser, wenn man eine Clusterdichte von ca. $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und einer hemisphärischen Form des Clusters annimmt. Dies bedeutet, dass es im steigenden Maße zu einer Koaleszenz von Clustern kommt. Damit verbunden ist ein schneller Anstieg der mittleren Clustergröße und die Ausbildung von Festkörpereigenschaften wird möglich. In den EEL-Spektren von Abb. 6.3 beobachtet man damit verbunden einen Rückgang der Verlustintensität von elektronischen Übergängen und parallel dazu kommt es zur Anregung von kollektiven Elektronenschwingungen. Ein dem Plasmon entsprechender Verlust beginnt sich zu bilden.

Neben der Erklärung, dass es durch die aufgehobene Entartung der Wellenfunktionen zu einer Verschiebung der Verlustbande kommt, sind weitere Gründe denkbar, aus denen ebenfalls eine Änderung der Position folgt. Diese sollen im folgenden kurz erläutert werden.

Ähnlich der Einwärtsrelaxation von Atomen auf metallischen Oberflächen kann sich auch die Gitterkonstante von Clustern größenabhängig ändern [115]. Bei den meisten Systemen findet man eine Kontraktion der Gitterkonstante mit abnehmender Clustergröße, die durch den hohen Oberflächenanteil verständlich wird. Bei einem hemisphärischen Cluster, das aus 100 Atomen besteht, sind 80% der Atome an der Oberfläche lokalisiert.

Für Pd-Cluster fanden Lamber et.al. [133] in Übereinstimmung mit den Erwartungen ebenfalls eine Verkleinerung der Gitterkonstante mit abnehmender Größe. Andere Gruppen [134, 135] hingegen beobachteten eine Dilatation. Mögliche Er-

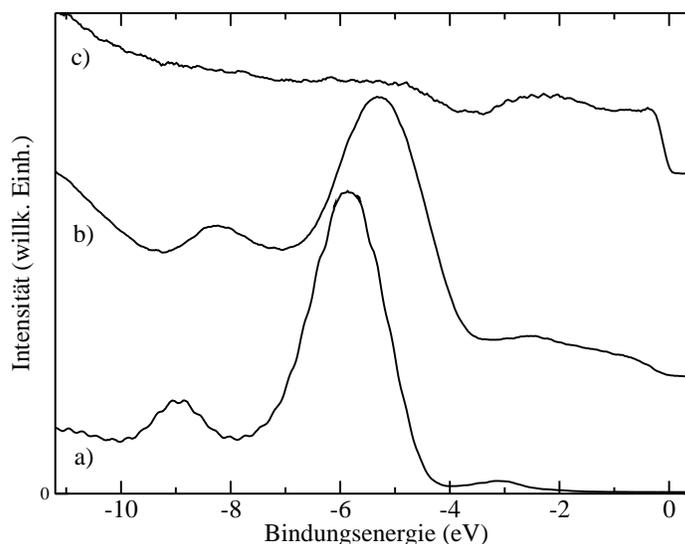


Abbildung 6.4: UP-Spektren (He I) von a) 12 ML MgO/Ag(1,1,19). b) und c) zeigen Spektren, bei denen nach einstündigem Elektronenbeschuss 1.7 und 7.0 ML Pd angeboten wurden. Die angegebenen Bindungsenergien beziehen sich auf E_F . Zur besseren Übersicht sind die oberen beiden Kurven vertikal verschoben dargestellt.

klärungen dieser unterschiedlichen Beobachtungen sind das Eindiffundieren von Verunreinigungen, eine Anpassung der Gitterkonstante bei epitaktischem Wachstum an das Substrat oder nichtkristalline Strukturen. Unabhängig davon, ob es zu einer Dilatation oder einer Kontraktion der Gitterkonstante mit der Clustergröße kommt, ändern sich die Wellenfunktionen der in den Clustern enthaltenen Pd-Atomen mit dem Kernabstand, woraus ebenfalls eine Verschiebung der Verlustbande bei 3.3 eV resultieren kann.

Ein weiterer Faktor, der die Position von besetzten Zuständen ändert und damit die Lage der Verlustbande beeinflusst, ist die im Cluster enthaltene Ladung. Aus theoretischen Berechnungen läßt sich schließen, dass es zu einem Ladungstransfer vom F_s -Zentrum zum Pd-Atom kommt [5, 117]. Mit steigender Clustergröße verteilt sich diese zusätzliche Ladung über eine größere Anzahl von Pd-Atomen, wodurch es zu einer Änderung der elektronischen Struktur kommt und die beobachteten Übergangsenergien variieren können.

Um weitere Information über die elektronische Struktur der Pd-Cluster auf der Oberfläche zu erhalten, bzw. die Interpretation der EELS-Daten zu unterstützen, wurden UPS-Messungen für verschiedene Pd-Schichtdicken durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.4 zu sehen. Die unterste Kurve zeigt das Ausgangsspektrum einer 12 ML dicken MgO-Schicht auf der vicinalen Silberoberfläche. Zwischen Bindungsenergien von 4 und 10 eV ist deutlich das Valenzband des MgO-Films zu

sehen, das durch die O 2p-Orbitale gebildet wird. Die Aufspaltung des O 2p-Bandes in zwei Maxima wird durch die unterschiedlichen Bindungsenergien im Volumen und an der Oberfläche verursacht [136]. Weiterhin ist bei kleineren Bindungsenergien noch eine Satellitenanregung des O 2p-Bandes zu sehen.

Für hohe Pd-Bedeckungen (siehe Kurve c) in Abb. 6.4) sind keine vom MgO resultierenden Anteile mehr im Spektrum erkennbar, und die hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau verdeutlicht das metallische Verhalten der Schicht. Das Aussehen des Spektrums entspricht dem dicker Pd-Filme, wie sie in [126, 137] veröffentlicht wurden. Bandberechnungen von Smith et.al. [138] stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Bei einer Pd-Schichtdicke von 1.7 ML sind noch deutlich die Emissionslinien des MgO zu sehen. Das Intensitätsverhältnis und die Halbwertsbreiten der Valenzband-Emission sind unverändert im Vergleich zur Ausgangsfläche. Darüber hinaus erkennt man deutlich zusätzliche Intensitätsbeiträge zwischen 0 und 4 eV durch die auf der Oberfläche adsorbierten Pd-Cluster. Der Intensitätsverlauf zeigt keine ausgeprägte Struktur und ist nicht mit dem einer dicken Pd-Schicht vergleichbar. Besonders deutlich ist dies direkt an der Fermikante zu erkennen, wo fast keine Zustandsdichte bei einer Schichtdicke von 1.7 ML vorhanden ist. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse der EELS-Messungen, dass sich bei Schichtdicken von wenigen Lagen noch keine metallischen Schichten gebildet haben.

Weiterhin fällt in Abb. 6.4 auf, dass sich die Position der beiden Emissionslinien des O 2p-Bandes um ungefähr 0.8 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben hat. In Kapitel 2.1.1 wurde gezeigt, dass sich mit steigender Schichtdicke die Photoemissionslinien des MgO um bis zu 0.8 eV zu größeren Bindungsenergien verschieben. Der Grund hierfür war die Entstehung eines positiven Potentials der Schicht in bezug auf das Spektrometer durch die Emission von Photoelektronen. Durch die Pd-Schicht kommt es zu einer Kompensation des positiven Potentials, und man erwartet eine Verringerung der Bindungsenergie in derselben Größenordnung. Ähnliche Veränderungen der Peakpositionen konnten ebenfalls in XPS-Messungen beobachtet werden.

6.4 Adsorption von Pd auf MgO und NaCl

Die Untersuchungen des letzten Abschnittes konnten bisher nicht klären, ob ein Zusammenhang zwischen der Verlustbande bei 3.3 eV und den Eigenschaften des Interface besteht. Weiterhin ist nicht klar, in wieweit das Aussehen der Spektren durch die Existenz von F_s -Zentren beeinflusst wird. Deshalb wurde in weiteren Experimenten Pd sowohl auf einer unbeschossenen MgO-Oberfläche als auch auf einem NaCl-Film adsorbiert.

Die experimentell auf MgO-Einkristallen und auf epitaktischen dünnen MgO-Filmen gefundenen Clusterdichten sind um mehr als eine Größenordnung kleiner als die sich ergebenden Dichten in Anwesenheit von F_s -Zentren [115]. Daraus folgt ein Anstieg der mittleren Clustergröße und man erwartet, dass es erst bei erheblich höheren Pd-

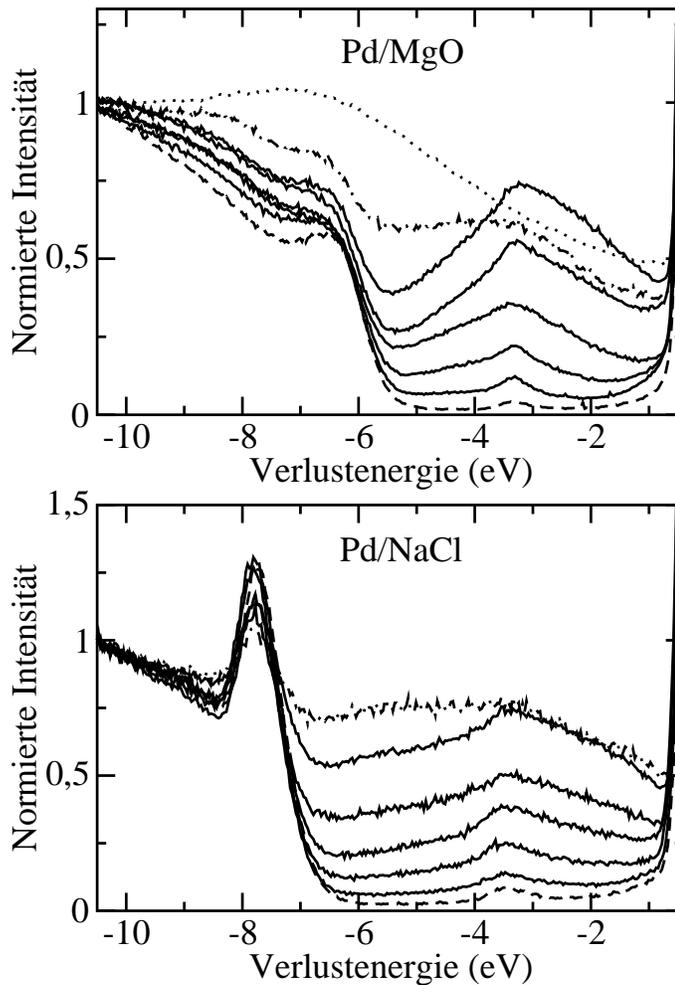


Abbildung 6.5: EEL-Spektren von Pd auf 20 ML MgO/Ag(1,1,19) (obere Abbildung) und auf 5 ML NaCl/Ag(1,1,19) (untere Abbildung). Die unteren gestrichelten Kurven zeigen jeweils die Ausgangsfläche der frisch präparierten Schicht. Bei den folgenden Spektren steigt die Pd-Bedeckung von unten nach oben schrittweise an. Pd/MgO: 0.02, 0.1, 0.2, 0.3, 0.7, 1.7 und 32 ML. Pd/NaCl: 0.07, 0.3, 0.5, 1.1, 1.9 und 3.0 ML.

Bedeckungen zu einer Koaleszenz von Clustern kommt. Mit Vorsicht muss die Frage behandelt werden, in wie weit die auf flachen MgO-Filmen gefundenen Clusterdichten sich auf den Fall der Adsorption von Pd auf gestuften Oberflächen übertragen läßt. Stufen stellen vergleichbar zu F_s -Zentren bevorzugte Nukleationszentren dar. Dadurch ist es möglich, dass die Clusterdichte auf der vicinalen MgO-Oberfläche den Wert auf einer glatten erheblich übertrifft.

Pillo et.al. [139] konnten durch die Oxidation einer Pd-Folie ebenfalls die Entstehung eines breiten Verlustpeaks bei ungefähr 4 eV beobachten. Durch die Adsorption von Pd auf einer NaCl-Oberfläche kann der Einfluss des im MgO enthaltenen Sauerstoffs auf die sich ergebenden Verluste studiert und sichergestellt werden, dass für die Entstehung der Verlustbande die Eigenschaften der Pd-Cluster verantwortlich sind und nicht das Interface zum MgO.

Abb. 6.5 zeigt EEL-Spektren für verschiedene Pd-Bedeckungen auf einer MgO- und einer NaCl-Oberfläche. Besonders gekennzeichnet als gestrichelte Kurve ist das jeweilige Ausgangsspektrum der frisch präparierten Schichten. Abgesehen vom Interface-Plasmon ist auch für den NaCl-Film eine perfekte Bandlücke zu erken-

nen, die durch die Anregung eines Exzitons bei einer Energie von 7.8 eV begrenzt wird [124]. Die folgenden Kurven zeigen EEL-Spektren für eine schrittweise ansteigende Pd-Bedeckung. Vergleichbar zu der Adsorption von Pd auf einer F_s -Zentren enthaltenden MgO-Oberfläche (siehe Abb. 6.3), kann die Entstehung der Verlustbande bei 3.3 eV unabhängig vom System beobachtet werden.

Daraus ergibt sich zum einen, dass es nicht zu einer Oxidation des Pd am Interface und der Bildung einer oxidischen Palladiumspezies kommt, sondern dass die elektronischen Eigenschaften der Pd-Cluster die Ursache der Verlustbande bei 3.3 eV sind. Zum anderen sind die durch die unterschiedlichen Clusterdichten verursachten Änderungen minimal, und der fehlende Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Substrat besitzt keine gravierenden Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Pd-Teilchen.

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnittes haben gezeigt, dass sehr hohe Pd-Bedeckungen notwendig sind, um das Aussehen der Verlustbande signifikant zu verändern. Für Schichtdicken von wenigen Prozent einer Monolage bis zu mehreren Lagen treten nur geringfügige Änderungen auf. Daraus ergibt sich, dass die elektronischen Eigenschaften der Cluster nur im schwachen Maße von der Größe abhängen. Dies bedeutet weiterhin, dass keine starken Veränderung der Verlustspektren durch eine Variation der Clustergröße zu erwarten sind, in Übereinstimmung mit den Abb. 6.3 und 6.5.

Beim Vergleich der beiden eben genannten Abbildungen fällt auf, dass die integrale Intensität der Verlustbande auf der unbeschossenen MgO-Oberfläche leicht zurückgegangen ist. Weiterhin scheint es zu einer Verbreiterung der Verlustbande gekommen zu sein. Diese beiden Punkte können gut mit Änderungen der Clustergrößenverteilung korreliert werden. Durch die Entstehung einer reduzierten Anzahl von größeren Clustern nimmt die Bedeckung der MgO-Oberfläche mit Pd ab, und die Varianz der Clustergrößenverteilung vergrößert sich. Daraus resultiert eine Abnahme der Intensität von elektronischen Übergängen, und weiterhin ergeben sich größenabhängig eine höhere Anzahl möglicher Übergangsenergien, was in einer Verbreiterung der Verlustbande resultiert.

6.5 Diskussion der Ergebnisse zur Pd-Adsorption

Die in diesem Abschnitt durchgeführten EELS-Messungen haben deutlich gezeigt, dass F_s -Zentren bevorzugte Nukleationsplätze für die Adsorption von Palladium-Atomen darstellen. Für Bedeckungen in der Größenordnung der F_s -Zentrenkonzentration ist ein Rückgang der durch F_s -Zentren verursachten Intensität in EEL-Spektren nachweisbar. Daraus folgt, dass ein Wachstum von Clustern erst nach Absättigung aller F_s -Zentren einsetzt. Mit der Existenz von Pd-Atomen und Clustern auf der MgO-Oberfläche ist die Entstehung einer breiten Verlustbande in EEL-Spektren verbunden. Sie besteht wahrscheinlich aus einer Vielzahl einzelner elektronischer Übergänge von Pd-Teilchen, die bei Raumtemperatur nicht aufgelöst werden können. Wie in Abschnitt 6.3 gezeigt, kommt es mit steigender Bedeckung zu einer Verbreiterung der Verlustbande durch die Anregung elektronischer Übergänge

in Clustern unterschiedlicher Größe. Es sind Bedeckungen von mehreren Monolagen notwendig, damit plasmonische Anregungen erfolgen und die EEL-Spektren denen von Pd-Einkristallen entsprechen.

Dieses Verhalten unterscheidet die Adsorption von Pd auf der MgO-Oberfläche von anderen Metallen. Bei der Adsorption von Silber kommt es schon bei Bedeckungen von wenigen Prozenten einer Monolage zur Ausbildung von kollektiven Elektronenschwingungen [130]. Die Autoren erklären dieses Verhalten mit einer sehr hohen Diffusion von Silber-Atomen auf der MgO-Oberfläche, wodurch es sehr schnell zur Bildung sehr großer Cluster kommt. Eine hohe Diffusion kann dieses Verhalten alleine nicht erklären, da Pd-Atome ebenfalls sehr mobil auf der MgO-Oberfläche sind. Weitere Effekte müssen auftreten, die nicht geklärt werden konnten.

Eine Reproduktion der Verlustbande bei 3.3 eV war sowohl auf eine F_s -Zentren freien MgO-Oberfläche als auch auf dünnen NaCl-Filmen möglich. Daraus folgt, dass keine Interface-Eigenschaften ursächlich für das Auftreten der Verlustbande sind. Eine Oxidation des Palladium durch den im MgO enthaltenen Sauerstoff kann ausgeschlossen werden.

Die Tatsache, dass sich unabhängig von der F_s -Zentren-Konzentration ähnliche Verluststrukturen in EEL-Spektren bilden, ist überraschend, da einerseits durch die Anwesenheit von F_s -Zentren die Clusterdichte um mehr als ein Größenordnung erhöht wird und andererseits Änderungen in der elektronischen Struktur durch den Ladungstransfer vom F_s -Zentrum zum Pd-Cluster zu erwarten wären. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass die elektronische Struktur der Pd-Cluster in grossen Bedeckungsbereichen nur geringfügig durch die Anzahl der in einem Cluster enthaltenen Atome beeinflusst wird. Weiterhin ist vorstellbar, dass es nicht in einem solchen Maße, wie theoretisch vorhergesagt, zu einem Transfer von Ladung zwischen F_s -Zentrum und adsorbierten Pd-Atom kommt.

In diesem Zusammenhang überraschen die Ergebnisse von Abbet et.al. [3] über die Cyclotrimerisierung von Ethin, da nur ein an einem F_s -Zentrum nukleierter Pd-Cluster in der Lage ist, den für die Erzeugung eines Benzolmoleküls notwendigen Ladungstransfer zu bewerkstelligen. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnten keine Unterschiede der elektronischen Struktur durch die Gegenwart von F_s -Zentren festgestellt werden.

Um diese Frage genauer zu untersuchen, sind zwei Ansätze vorstellbar. Einerseits ist wahrscheinlich eine Auflösung der in der Verlustbande enthaltenen einzelnen elektronischen Übergänge vergleichbar zum System Cu/MgO [113] durch eine Reduktion der Aufdampftemperatur möglich. In diesem Fall ließen sich kleine Unterschiede quantitativ untersuchen, was neue Einblicke in Änderungen der elektronischen Struktur durch die Anwesenheit von F_s -Zentren vermitteln könnte. Andererseits ist eine Kombination von abbildenden und spektroskopischen Methoden vielversprechend, da sie eine direkte Bestimmung der Clustergrößenverteilung ermöglicht. Darüber hinaus kann unter Verwendung von abbildenden Verfahren der Einfluss von Stufenkanten und verspannten Bereichen (Carpets) auf das Nukleationsverhalten von Pd genau studiert werden.

Interessant ist weiterhin in diesem Zusammenhang die Frage nach der Existenz

von polaren Stufenkanten am System MgO/Ag(1,1,19). Die morphologischen Untersuchungen in Kapitel 4.1 konnten keinen Aufschluss darüber geben, ob es zur Bildung von polaren Stufen kommt. Es ist allerdings damit zu rechnen, dass die Attraktivität von Stufenkanten als bevorzugte Adsorptionsplätze durch eine polare Terminierung gesteigert wird. Weiterhin ist denkbar, dass es ebenfalls zu einem Ladungstransfer zwischen Pd-Atomen und den Ionen der Stufe und damit zu einer zusätzlichen Stabilisierung von Pd-Clustern an Stufen kommt.

Kapitel 7

Diskussion und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde einerseits der Einfluss von Substratstufen auf die Morphologie von dünnen isolierenden Filmen (Kapitel 4.1) und andererseits die Erzeugung von Punktdefekten untersucht (Kapitel 5.1). Darüber hinaus fanden erste Experimente zur Adsorption von Metallatomen statt, die Aufschluss über die Wechselwirkungen mit Defekten geben (Kapitel 6).

Am Beispiel dünner NaCl- und MgO-Filme ist der Versuch unternommen worden, gestufte Isolatorfilme auf einer vicinalen Silberoberfläche herzustellen. Die Anwesenheit einer erhöhten Stufenkonzentration führt zu erheblichen Änderungen des Wachstumsverhaltens von MgO. Während auf der Ag(100)-Oberfläche ein quasi Lage-für-Lage-Wachstum gefunden wurde, kommt es auf dem vicinalen Substrat bei kleinen Bedeckungen zur Bildung von pyramidalen Inseln, die mehrere Terrassenlängen überspannen. Dies deutet auf eine durch die Stufen reduzierte Beweglichkeit von Mg-Atomen, sowohl auf der Ag-Oberfläche als auch auf den MgO-Inseln hin.

Auf dem flachen Substrat setzt ab einer Schichtdicke von 2 ML die Bildung von Mosaiken ein. Versetzungen entstehen, um den Gittermisfit auszugleichen. Mosaiken, allerdings mit geringerer räumlicher Ausdehnung und kleineren Neigungswinkeln, können auch bei der Epitaxie von MgO auf einer Ag(1,1,19)-Oberfläche bei Bedeckungen oberhalb von 2 ML gefunden werden. Der restliche Teil des MgO-Films besteht aus gestuften Bereichen und es gelingt folglich teilweise die Übertragung der Substratstruktur auf die isolierende Schicht. Die Verringerung der Neigungswinkel der Mosaiken muss ebenfalls aus der Anwesenheit einer deutlich erhöhten Stufendichte resultieren. Es ist denkbar, dass Versetzungen besser ins Substrat transferiert werden können und so eine geringere Verbiegung zur Kompensation der Gitterfehlanspassung notwendig ist.

Die Orientierung der Stufenkanten des MgO konnte nicht abschließend geklärt werden, da LEED-Messungen nur Informationen über mittlere Orientierungen liefern. Die Stufenrichtung des Substrats forciert die Bildung von polaren Stufenkanten. Die Messungen ergaben aber deutlich, dass es zur Bildung von energetisch günstigeren unpolaren Anteilen kommt, obwohl damit eine Erhöhung der effektiven Stufenkantenlänge verbunden ist. Inwieweit es zu einem Zusammenspiel zwischen polaren und unpolaren Anteilen kommt, konnte nicht festgestellt werden. Weiterhin

ist unbekannt, auf welchen Längeneinheiten unpolare Stufenkanten entstehen. Dieser Punkt ist von erheblicher Bedeutung in bezug auf die Anwendung von gestuften Isolatoroberflächen als Templat zur Erzeugung von eindimensionalen Strukturen. Eine Klärung dieser Fragen wird nur durch weitere Untersuchungen mit mikroskopischen Methoden möglich sein.

Interessant wäre in diesem Zusammenhang auch eine Analyse des Wachstums von MgO-Filmen auf einem (10n)-Silbersubstrat. Bei dieser Oberfläche verlaufen die Stufen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung und entsprechen damit den unpolaren Stufenrichtungen des MgO. Da es sich nicht um dichtgepackte Silberstufen handelt, kann nicht vorhergesagt werden, ob diese stabil sind oder ob es zur Bildung einer Zick-Zack-Struktur mit stabilen Kanten entlang den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen kommt. Auf jeden Fall ist es vorstellbar, dass es durch die Wechselwirkung mit MgO-Filmen zu einer Stabilisierung der Stufenkanten des Silbers kommt, da eine nennenswerte Diffusion von Silberatomen auf der Oberfläche bei Raumtemperatur auftritt. Dies würde die Bildung einer gestuften MgO-Schicht mit unpolaren Stufenkanten begünstigen.

Das wesentliche Ergebnis des Wachstums von NaCl auf der Ag(100)-Oberfläche in Kapitel 4.2 ist, dass es keine bevorzugten Adsorptionsplätze der Ionen zu geben scheint. Die Morphologie der NaCl-Filme wird stark durch die Stufenrichtung des Silbers bestimmt. Auf Grund der bei Raumtemperatur hohen Diffusion von Silberatomen kommt es zu Abweichungen von $\pm 9^\circ$ von der mittleren Orientierung in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Als Folge sind auch einzelne NaCl-Inseln leicht gegeneinander verdreht und Mosaike bilden sich. Dieses Modell bedingt eine Temperaturabhängigkeit des beobachteten Mosaikwinkels, da die Kinkbildungswahrscheinlichkeit mit der Temperatur anwächst. Eine experimentelle Überprüfung dieser Tatsache war bis jetzt nicht möglich, könnte aber einerseits das Modell bestätigen und andererseits eine Abschätzung der Kinkbildungsenergie an Silberstufen liefern.

Im Mittel kommt es durch die vorgegebene Richtung der Stufen zu einer parallelen Ausrichtung der Einheitszellen. Dieses Resultat überrascht und ist nur schwer verständlich, wenn man bedenkt, dass die Gitterkonstanten bei einer um 45° rotierten Orientierung in bezug zum Substrat sehr gut zueinander passen würden. Zu einem Verständnis dieser Daten könnten theoretische Berechnungen der Wechselwirkung zwischen NaCl-Molekülen und der Silberoberfläche führen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von Wachstumsuntersuchungen dünner NaCl-Filme auf anderen metallischen Substraten gibt keine Anhaltspunkte für das beobachtete Verhalten, sondern wirft eher noch weitere Fragen auf. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen, konnte sowohl auf einer Al(100) als auch auf einer Al(111)-Oberfläche kein Zusammenhang zwischen der Orientierung des Substrates und des Adsorbates gefunden werden [95, 96]. Der Einfluss der Stufenkanten auf die Ausrichtung der Inseln wurde in diesem Zusammenhang nicht untersucht, so dass keine Aussagen darüber getroffen werden können, ob es zu einer Beeinflussung der Orientierung durch die Stufenkanten kommt. Dahingegen wurde beim Wachstum von NaCl auf einer Cu(100)-Oberfläche die Bildung von schmalen NaCl-Inseln in $\langle 110 \rangle$ -Richtung beobachtet [97]. Ein Erklärungsansatz ist der Abbau der aus den unterschiedlichen

Gitterkonstanten entstehenden Verspannungen innerhalb des NaCl-Films.

Es läßt sich feststellen, dass die Analyse der Morphologie von NaCl-Filmen auf einer Ag(100)- und einer Al(100)-Oberfläche nicht im Widerspruch zueinander steht. Beide Kristalle weisen eine fcc-Struktur mit vergleichbaren Gitterkonstanten auf ($a_{Al}=4.05 \text{ \AA}$ und $a_{Ag}=4.09 \text{ \AA}$). Der nächste Nachbarabstand des NaCl-Gitters stimmt damit ungefähr mit der Gitterkonstante des Substrates überein. Dies hat zur Folge, dass die Ionen des NaCl-Gitters bei einer wohldefinierten Orientierung an vergleichbaren Plätzen auf der Oberfläche adsorbiert werden müssen. Diese Anordnung könnte sich evtl. negativ auf eine wohldefinierte Orientierung auswirken. Die Au(100)-Oberfläche stellt ein weiteres Substrat mit einer vergleichbaren Gitterkonstante von $a_{Au}=4.08 \text{ \AA}$ dar. In diesem Zusammenhang wäre eine Untersuchung, ob es zu einer bevorzugten Orientierung von NaCl-Inseln auf einer Au(100)-Oberfläche kommt, interessant.

Weitere experimentelle Ansatzpunkte zur Untersuchung des Einflusses von metallischen Substraten auf die Morphologie von NaCl-Filmen könnten sich am System NaCl/Ca(100) ergeben. Kalzium kristallisiert ebenfalls in fcc-Struktur mit einer Gitterkonstanten von $a_{Ca}=5.58 \text{ \AA}$. Damit beträgt die Fehlanpassung der Gitterkonstanten nur 0.9% und ein Wachstum von wohldefinierten epitaktischen Filmen müßte möglich sein. Darüber hinaus ist auch die Erzeugung von gestuften NaCl-Filmen auf vicinalen Ca(100)-Oberflächen auf Grund der vergleichbaren Stufenhöhen gut vorstellbar. Die Präparation einer Ca(100)-Oberfläche dürfte eine experimentelle Herausforderung darstellen, da Ca ein sehr unedles und weiches Metall ist.

Die Untersuchung des Wachstums von NaCl auf der vicinalen Silberoberfläche zeigt deutlich, dass es im Gegensatz zu MgO-Schichten nicht zur Bildung eines gestuften NaCl-Films kommt, sondern die Substratstufen durch elastisch verspannte Bereiche (carpets) überwachsen werden. Dies stellt keinen Widerspruch zu den Ergebnissen des Wachstums von NaCl auf der flachen Silberoberfläche dar, wenn man berücksichtigt, dass größere Bedeckungen zur Ausbildung eines Carpets notwendig sind. Am Anfang erfolgt die Nukleation an den Stufenkanten. Sobald sich Inseln verschiedener Terrassen berühren, kommt es zu einer Ablösung vom Substrat und ein Carpet wird gebildet. Dass dieser für die NaCl-Filme auf dem flachen Substrat nicht beobachtet werden konnte, liegt an der im Vergleich viel geringeren Stufendichte.

Die Ausbildung von Carpets ist wahrscheinlich in den stark voneinander abweichenden Stufenhöhen des Substrates und des Adsorbates begründet und konnte auch schon bei anderen Systemen z.B. NaCl/Ge(100) beobachtet werden [52]. Die Ausdehnung der geneigten Bereiche in der Umgebung von Stufenkanten nimmt mit der Bedeckung zu. So besteht der Film bei kleinen Schichtdicken noch aus geneigten und flach auf den Terrassen aufliegenden Bereichen. Ab einer kritischen Bedeckung gelingt es der Schicht nicht mehr, den Substratstufen zu folgen, und sie ist als ganzes um den Fehlneigungswinkel des Substrates verkippt.

Abschließend läßt sich feststellen, dass die Erzeugung von gestuften Isolatorfilmen am Beispiel NaCl/Ag(1,1,19) nicht möglich war. Dafür kommt es viel mehr zur Bildung einer NaCl-Schicht mit periodisch angeordneten Bereichen verschiedener

Neigungswinkel. Sowohl die Ausdehnung dieser Bereiche als auch ihre Neigungswinkel sind in gewissen Grenzen durch eine Variation der Bedeckung frei einstellbar, da der Winkel mit steigender Schichtdicke abnimmt. Durch die elastische Verspannung im Bereich der Substratstufen variiert die Bindungslänge periodisch entlang des NaCl-Films, und damit ist wahrscheinlich eine Änderung der Wechselwirkung mit einem Adsorbatsystem verbunden. Der Gewinn an Adsorptionsenergie auf leicht verspannten Bereichen ist zwar erheblich kleiner als zum Beispiel an F_s -Zentren oder an Stufenkanten, könnte aber trotzdem zu einer bevorzugten Nukleation führen und damit vielleicht zu einer selbstorganisierten Strukturierung.

Defekte, insbesondere F_s -Zentren, bestimmen maßgeblich die Reaktivität von Isolatoroberflächen. Das Verständnis des Entstehungsprozesses und der Eigenschaften von F_s -Zentren sind Vorbedingung für eine gezielte Modifikation der elektronischen Eigenschaften und stellt die Basis für weiterführende Untersuchungen dar.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten wesentliche Erkenntnisse über die Entstehung und Charakterisierung von F_s -Zentren am Beispiel dünner MgO-Filme auf glatten und vicinalen Silberoberflächen gewonnen werden, die in Kapitel 5.1 vorgestellt wurden. In Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen [100, 101] ist eine Erzeugung von F_s -Zentren durch Elektronenstimulierte Desorption möglich. Die Anzahl, der für die Entstehung eines F_s -Zentrums notwendigen Elektronen, beläuft sich dabei auf ungefähr 70000 und es ergibt sich damit ein um mehr als drei Größenordnungen kleinerer Wirkungsquerschnitt als auf NaCl, KCl oder CaF_2 . Diese gravierenden Unterschiede zwischen MgO und anderen Isolatoren geben einen Einblick in die in der Vergangenheit aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Erzeugung von F_s -Zentren auf einer MgO-Oberfläche. Ein positiver Nebeneffekt dieses sehr kleinen Wirkungsquerschnittes ist die relative Unempfindlichkeit von MgO gegenüber Elektronendichten, wie sie zum Beispiel bei spektroskopischen oder beugenden Messmethoden verwendet werden. Auch bei längeren Messzeiten ist nicht mit einer nennenswerten Beschädigung der Oberfläche zu rechnen, wie es z.B. bei NaCl oder KCl der Fall ist.

Aus der Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Beschussenergie können Rückschlüsse auf den Entstehungsmechanismus gezogen werden. Die F_s -Zentrenbildung erfolgt durch einen interatomaren Augerübergang eines durch den Elektronenbeschuss entstandenen Loches in einem Mg-Rumpfniveau, in dessen Folge es zu einer mehrfachen Umladung und anschließender Desorption des Sauerstoffions kommt. Dieser Prozess wurde nach seinen Entdeckern *Knotek-Feibelman-Mechanismus* genannt und beschreibt die F_s -Zentren-Erzeugung für verschiedene Isolatoren.

Durch den Elektronenbeschuss kann es sowohl zur Entstehung von F_s -Zentren auf Terrassenplätzen als auch an Stufenkanten kommen. In Abhängigkeit der Koordinierung unterscheiden sich die elektronischen Eigenschaften geringfügig und eine Identifizierung ist durch das Auftreten von je zwei charakteristischen Übergangsenergien der in einem F_s -Zentrum enthaltenen Elektronen möglich. Bis

jetzt konnte die Existenz von unterschiedlich koordinierten F_s -Zentren noch auf keiner Isolatoroberfläche nachgewiesen werden und damit ergibt sich am Beispiel des MgO erstmals die Gelegenheit, die Eigenschaft von F_s -Zentren in verschiedenen Umgebungen zu studieren.

Elektronendosisabhängige Untersuchungen ermöglichen es, die Kinetik der F_s -Zentren-Erzeugung zu studieren. Unabhängig von der Koordinierung kann die Bildung von F_s -Zentren mit einer Ratengleichung erster Ordnung beschrieben werden. Daraus lässt sich folgern, dass entweder nur einzelne Defekte durch den Elektronenbeschuss auf der Oberfläche generiert werden oder dass Defektaggregate in einem einzigen Schritt entstehen. Dieses Ergebnis bestätigt die theoretischen Vorhersagen, dass es zu keiner nennenswerten Diffusion von F_s -Zentren auf der Oberfläche kommt. Eine zeitlich verzögerte Entstehung von M-Zentren, wie am Beispiel des NaCl, kann folglich nicht beobachtet werden und es kommt auch nicht zu einer Vernichtung von F_s -Zentren durch das Entstehen von Mg-Clustern.

Eine Bestätigung, dass es sich bei den durch Elektronenbeschuss generierten Defekten wirklich um F_s -Zentren handelt, ergibt sich durch ein Angebot von Sauerstoff. Schon 0.6 L O_2 sind ausreichend, um alle F_s -Zentren auf der Oberfläche zu vernichten. Die Eigenschaften der Ausgangsfläche können reproduziert werden, und die gewachsenen Schichten lassen sich ohne Beeinträchtigungen für mehrere Messreihen verwenden.

Eine Erzeugung von F_b -Zentren konnte nur auf den gestuften MgO-Flächen beobachtet werden. Da der Entstehungsmechanismus sich nicht unterscheidet, wird dies nur dadurch verständlich, dass die für die Stabilisierung eines F_b -Zentrums notwendige Diffusion des emittierten Sauerstoffatoms zur Oberfläche durch die erhöhte Stufenkonzentration erleichtert wird.

Die Vernichtung von F_b -Zentren durch ein Angebot von Sauerstoff war nur teilweise möglich. Sobald alle F_s -Zentren abgesättigt sind, bleibt die Konzentration von F_b -Zentren unverändert. Unter der Annahme, dass ein F_b -Zentrum nur dann vernichtet wird, wenn ein Sauerstoffatom ins Volumen diffundiert, bedeutet dies, dass eine Dissoziation von Sauerstoffmolekülen an F_s -Zentren möglich ist. Aus dem Abbruch der Vernichtung von F_b -Zentren nach Ablöschung aller F_s -Zentren folgt weiterhin, dass es keine alternativen Plätze zur Dissoziation von O_2 -Molekülen auf der MgO-Oberfläche gibt. Dieses Ergebnis verdeutlicht die durch Defekte induzierten Änderungen der chemischen Reaktivität von Isolatoroberflächen.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Messungen dieser Arbeit die wesentlichen Eigenschaften und Entstehungsmöglichkeiten von F_s -Zentren auf einer MgO-Oberfläche klären. Es bleiben aber die Fragen nach der Existenz von dreifach koordinierten F_s -Zentren und der Möglichkeit der Erzeugung von F_s^+ -Zentren offen. Die im EELS beobachteten Verluste sind sehr breit und ließen sich nicht im Detail auflösen. Es ist vorstellbar, dass ebenfalls noch für F_s^+ -Zentren oder an Ecken positionierte F_s -Zentren charakteristische Linien enthalten sind. Bei einer kleinen Konzentration dieser Zentren erwartet man eine geringe Intensität in den EEL-Spektren. Folglich ergeben sich Schwierigkeiten bei der Auflösung dieser Peaks, da sie von den dominanteren Übergängen überlagert werden. Ein wesentlicher Schritt zur Klärung könnte durch die Verwendung monochromatisierter Elektronen für

EELS-Messungen erfolgen.

Nächste Schritte zur Erzeugung von Nanostrukturen stellen Experimente mit dem Ziel des Ordnen von F_s -Zentren dar. Verschiedene Ansätze dazu wurden schon in der Einleitung angesprochen und sollen hier diskutiert werden. LEED-Messungen haben keine Hinweise auf eine Ordnung der F_s -Zentren während des Entstehungsprozesses ergeben. Die Ursachen hierfür sind wahrscheinlich sowohl in der geringe Konzentration von F_s -Zentren auf der MgO-Oberfläche als auch in den hohen Diffusionsbarrieren von F_s -Zentren auf Terrassen zu sehen. Durch eine Erhöhung der Temperatur könnte es zwar gelingen, die Mobilität von F_s -Zentren zu vergrößern, damit verbunden ist aber eine effektive Vernichtung von F_s -Zentren. Sowohl die Vernichtung durch Adsorption aus dem Restgas als auch durch Desorption eines benachbarten Mg-Ion sind thermisch aktivierte Prozesse, die bei einer Temperaturerhöhung erheblich zunehmen würden.

Ein alternativer Ansatz zur Ordnung stellt das Füllen von F_s -Zentren z.B. mit Schwefel oder Selenatomen dar. Ihre dem Sauerstoff ähnliche elektronische Konfiguration müßte eine Bindung im Ionengitter erleichtern, und durch ihre größere Ausdehnung könnten Spannungsfelder entstehen, die zu einer gegenseitigen Abstoßung führen und damit evtl. eine Ordnung induzieren.

Die Ausnutzung von Spannungsfeldern zur Bildung geordneter Strukturen ist bei halbleitenden und metallischen Oberflächen schon vielfach gelungen. In der Einleitung wurde in diesem Zusammenhang auf die Epitaxie von GeSi auf Si(100) eingegangen [11, 12]. Die Existenz von Spannungsfeldern in isolierenden Filmen konnte ebenfalls schon gezeigt werden. Beim Überwachsen von Substratstufen kommt es beim System NaCl/Ge(100) zur Bildung von Carpets, die aus elastisch verspannten Bereichen bestehen [52]. Die Entstehung von höhenmodulierten und damit teilweise verspannten isolierenden Filmen konnte am Beispiel der Epitaxie von NaCl auf einer mit Na vorbedeckten Ge(100)-Oberfläche beobachtet werden [48].

Inwieweit es durch Spannungsfelder gelingt, eine Ordnung von F_s -Zentren zu erzielen, konnten Experimente bisher noch nicht zeigen. Problematisch wirkt sich wahrscheinlich die zu erwartende geringe Reichweite der Spannungsfelder in isolierenden Filmen aus. Durch eine Erhöhung der Temperatur könnte die Ausbildung einer Ordnung erleichtert werden. Mit Atomen abgesättigte F_s -Zentren sind thermisch stabiler als F_s -Zentren, so dass ein Übergang zu höheren Temperaturen möglich sein müßte. Eine weitere Alternative stellt die Verwendung von Molekülen mit einem großen Dipolmoment dar. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Dipolen würde evtl. eine Ordnung begünstigen.

Eine Alternative zum Versuch der Selbstordnung von F_s -Zentren, stellt die geordnete Erzeugung dar. Einerseits ist es denkbar durch eine Variation der Beschussgeometrie, bevorzugt F_s -Zentren an Stufenkanten herzustellen oder andererseits mit Hilfe einer Maskentechnologie, geordnete Bereiche hoher F_s -Zentren-Konzentration z.B. durch Elektronenstrahlolithographie herzustellen. Erste Experimente in dieser Richtung sind schon am Beispiel NaCl/Ge(100) durchgeführt worden. Ein Einsatz von MgO ist ebenfalls vorstellbar. Im Vergleich zum NaCl ergeben sich Vorteile durch die höhere

Stabilität der F_s -Zentren bei Raumtemperatur und dem kleinen Wirkungsquerschnitt bei der Erzeugung, der eine Zerstörung des Films durch die hohen Elektronendosen während der Elektronenstrahlolithographie verhindert.

Die bisher vorgestellten Experimente haben sich mit Möglichkeiten der selbstorganisierten Strukturierung von Isolatoroberflächen durch Substratstufen oder Punktdefekten beschäftigt. Der nächste Schritt zur Erzeugung von Nanostrukturen beinhaltet die Analyse der Wechselwirkung dieser Strukturen mit Adsorbatsystemen. Erste Untersuchungen in dieser Richtung wurden am Beispiel der Adsorption von Pd auf einer MgO-Oberfläche durchgeführt und sind in Kapitel 6 vorgestellt worden. Die Adsorption von Pd auf einer MgO-Oberfläche mit einer hohen Konzentration von F_s -Zentren zeigt deutlich, dass F_s -Zentren bevorzugte Nukleationszentren darstellen. Das Wachstum einzelner Pd-Cluster beginnt erst, nachdem sämtliche F_s -Zentren durch Pd-Atome abgesättigt sind. Dies bedeutet, dass durch die Existenz von F_s -Zentren die sich ergebende Clusterdichte gesteuert werden kann. Wenn eine Ordnung von F_s -Zentren auf einer Oberfläche gelingt, stellt diese ein geeignetes Templat zur Erzeugung regelmäßiger Clusterarrays dar.

Die Entstehung von Pd-Clustern ist mit der Bildung einer breiten Verlustbande in EELS-Messungen verbunden, die sich wahrscheinlich aus einzelnen elektronischen Übergängen von Pd-Atomen und Clustern zusammensetzt. Das Aussehen der Verlustbande ist weitestgehend unabhängig von dem verwendeten Substrat und von der Defektkonzentration an der Oberfläche. Dies bedeutet zum einen, dass keine Interface-Eigenschaften für die Entstehung der Verlustbande verantwortlich sind, zum anderen ist kein klarer Einfluss der existierenden Defekte auf die sich ergebende elektronische Struktur erkennbar.

Die Untersuchung der aus der Anwesenheit von Defekten resultierenden Unterschiede wird erheblich durch die Breite der beobachteten Verlustbande erschwert, da kleine Differenzen nur schwer quantitativ erfaßt werden können. In diesem Zusammenhang würde es sich anbieten, Pd bei tieferen Temperaturen aufzudampfen. Dies müßte es bei kleinen Bedeckungen ermöglichen, für einzelne Pd-Atome charakteristische Übergänge aufzulösen. Mit steigender Bedeckung ergeben sich dann zusätzliche Verlustlinien, die die Existenz von Dimeren, Trimern usw. auf der MgO-Oberfläche kennzeichnen.

Eine breite Verteilung der Clustergrößen resultiert unabhängig von der Aufdampftemperatur in einer Vielzahl von elektronischen Übergängen. Um zu einer Charakterisierung der elektronischen Übergänge von größeren Clustern zu kommen, müssen Cluster einer einheitlichen Atomanzahl definiert auf einer Oberfläche aufgebracht werden, was sich experimentell durch eine Massenselektion bewerkstelligen läßt.

Die Untersuchungen dieser Arbeit geben keinen Aufschluss darüber, welche bevorzugten Nukleationszentren es neben F_s -Zentren auf einer MgO- oder NaCl-Oberfläche gibt. Insbesondere konnte der Einfluss von Stufenkanten oder elastisch verspannten Bereichen nicht analysiert werden. Zur Gewinnung solcher Informationen ist eine Verwendung von abbildenden Methoden zwingend notwendig. Die Kenntnis der Wechselwirkung von Stufen und Carpets mit Adsorbatsystemen stellt einen wichtigen Schritt zur Erzeugung von Nanostrukturen durch selbstorganisierte Prozesse dar.

Bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen, z.B. Tunnelnioden, werden geschlossene metallische Filme aus isolierenden Oberflächen benötigt. Die Größe der Ober- und Grenzflächenenergien verhindert bei vielen Metall-Isolator-Systemen ein lageweises Wachstum. Durch eine Erhöhung der Defektdichte vergrößert sich die Anzahl der Cluster auf der Oberfläche und führt damit zu einer verbesserten Bedeckung der Isolatoroberfläche. Dieses Verhalten konnte auch bei der Adsorption von Pd auf MgO beobachtet werden. Die auf der Oberfläche vorhandene Defektdichte ist wahrscheinlich zu klein, als dass es wirklich zur Bildung eines geschlossenen Films kommt. Andere Metall-Isolator-Systemen könnten in diesem Zusammenhang vielversprechend sein. Auf NaCl-Filmen konnte eine F_s -Zentrenkonzentration von 8% nachgewiesen werden [140] und Fe bildet unter geeigneten glatte Filme auf eine MgO(100)-Oberfläche [141].

Literaturverzeichnis

- [1] V.E. Henrich, Rep. Prog. Phys. **48** (1985) 1481.
- [2] C. Tegenkamp, H. Pfnür, W. Ernst, U. Malaske, J. Wollschläger, D. Peterka, K.M. Schröder, V. Zielasek, M. Henzler, J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 9943.
- [3] S. Abbet, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 5950.
- [4] S. Abbet, U. Heiz, A.M. Ferrari, L. Giordano, C. Di Valentin, G. Pacchioni, Thin Solid Films **400** (2001) 37.
- [5] L. Giordano, J. Goniakowski, G. Pacchioni, Phys. Rev. B **64** (2001) 075417.
- [6] M. Che, C.O. Benett, Adv. Catal. **36** (1989) 55.
- [7] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31** (1998) 231.
- [8] F. Kassubek, C.A. Stafford, H. Grabert, Phys. Rev. B **59** (1998) 7560.
- [9] K. Bromann, M. Giovannini, H. Brune, K.Kern Eur. Phys. J. D **9** (1999) 25.
- [10] M. Horn-von Hoegen, A. Al-Falou, H. Pietsch, B.H. Müller, M. Henzler, Surf. Sci. **298** (1993) 29.
- [11] C. Teichert, J.C. Bean, M.G. Lagally, Appl. Phys. A **67** (1998) 675.
- [12] J. Tersoff, C. Teichert, M.G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1675.
- [13] E. Hoque, A. Petkova, M. Henzler, Surf. Sci. **515** (2002) 312.
- [14] P. Gambarella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke, K. Kern, Phys. Rev. B **61** (2000) 2254.
- [15] F.-J. Meyer zu Heringdorf, D. Kähler, M. Horn-von Hoegen, T. Schmidt, E. Bauer, M. Copel, H. Minoda, Surf. Rev. and Lett. **5** (1998) 1167.
- [16] M. Horn-von Hoegen, F.-J. Meyer zu Heringdorf, R. Hild, P. Zahl, T. Schmidt, E. Bauer, Surf. Sci. **433-435** (1999) 475.
- [17] R. Hild, C. Seifert, M. Kammler, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, R.A. Zhachuk, B.Z. Olshanetsky, Surf. Sci. **512** (2002) 117.

- [18] S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer, K.H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 123.
- [19] J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer, K.H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 252.
- [20] S. Fölsch, A. Helms, A. Riemann, J. Repp, G. Meyer, K.H. Rieder, Surf. Sci. **497** (2002) 113.
- [21] S. Fölsch, A. Riemann, J. Repp, G. Meyer, K.H. Rieder, Phys. Rev. B **66** (2002) 161409(R).
- [22] C. Tegenkamp, W. Ernst, M. Eichmann, H. Pfnür, Surf. Sci. **466** (2000) 41.
- [23] W. Ernst, M. Eichmann, H. Pfnür, K.-L. Jonas, V. von Oeyenhausen, K.H. Meiwes-Broer, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 2595.
- [24] C. Becker, K. von Bergmann, A. Rosenhahn, J. Schneider, K. Wandelt, Surf. Sci. **486** (2001) L443.
- [25] Z. Yang, R. Wu, Q. Zhang, D.W. Goodman, Phys. Rev. B **65** (2002) 155407.
- [26] L. Giordano, G. Pacchioni, F. Illas, N. Rösch, Surf. Sci. **499** (2002) 73.
- [27] F. Finocchi, J. Goniakowski, C. Noguera, Phys. Rev. B **59** (1999) 5178.
- [28] J. Kramer, W. Ernst, C. Tegenkamp, H. Pfnür, Surf. Sci. **517** (2002) 87.
- [29] G. Pacchioni, P. Pescarmona, Surf. Sci. **412/413** (1998) 657.
- [30] S. Fölsch, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur H₂O-Adsorption auf der NaCl(100)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Hannover, 1991.
- [31] U. Malaske, *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Salicylsäure und Wasser an epitaktischen Alkalihalogenidoberflächen*, Dissertation, Universität Hannover, 1997.
- [32] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, Chichester, 1983.
- [33] D.P. Woodruff, T.A. Delchar, *Modern techniques of surface science*, Cambridge University Press, 1986.
- [34] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher Physik, 1994.
- [35] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [36] B. Feuerbacher, R.F. Willis, J.Phys.: Solid State Phys., **9** (1976) 169.
- [37] H. Haken, H.C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.

- [38] K.-M. Schröder, *Defektstrukturen in ultra-dünnen Magnesiumoxidfilmen auf Silber(100)*, Dissertation, Universität Hannover, 1998.
- [39] C.R. Brundle, A.D. Baker, *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*, Academic Press London, New York, San Francisco, 1979.
- [40] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Minnesota, 1987.
- [41] H. Ibach, D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, 1982.
- [42] H. Lüth, *Surface and Interfaces of Solids*, Springer Verlag, Berlin, 1995.
- [43] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, 1998.
- [44] D.L. Mills, Surf. Sci **48** (1975) 59.
- [45] M. Rocca, Surf. Sci. Rep. **22** (1995) 1.
- [46] M. Horn-von Hoegen, Zeitschrift für Kristallographie, **214** (1999) 1.
- [47] U. Scheithauer, G. Mayer, M. Henzler, Surf. Sci. **178** (1986) 441.
- [48] W. Ernst, *Modifikation von Halbleiter- und Isolatoroberflächen durch Adsorbate und Defekte*, Dissertation, Universität Hannover, 2002.
- [49] H.M. Kramer, E. Bauer, Surf. Sci. **92** (1980) 53.
- [50] J. Wollschläger, Surf. Sci. **383** (1997) 103.
- [51] P.R. Pukite, C.S. Lent, P.I. Cohen, Surf. Sci. **161** (1985) 39.
- [52] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig, H. Pfnür, Surf. Sci. **293** (1993) 57.
- [53] J. Viernow, *Röntgen-Photoemissionsspektroskopie von MgO auf Ag(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover (1996).
- [54] K.D. Gronwald, *Röntgentopographische Untersuchung an Silizium-Spaltkristallen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1978.
- [55] C. Ammer, K. Meinel, M. Klaua, Phys. Stat. Sol. A **150** (1995) 507.
- [56] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag München Wien, 1996.
- [57] H. Goldbach, *Epitaktisches Wachstum von Metall- und Oxidschichten*, Dissertation, Universität Hannover, 2001.
- [58] D. Peterka, C. Tegenkamp, K.M. Schröder, W. Ernst, H. Pfnür, Surf. Sci. **431** (1999) 146.
- [59] J.S. Corneille, Wei He Jian, D.W. Goodman, Surf. Sci. **306** (1994) 269.

- [60] J. Wollschläger, D. Erdös, K.-M. Schröder, Surf. Sci. **402-404** (1997) 272.
- [61] J. Wollschläger, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdös, K.-M. Schröder, H. Pfnür, Applied Surf. Sci. **142** (1999) 129.
- [62] D. Erdös, *Messungen zum reaktiven epitaktischen Wachstum von MgO auf Ag(100)*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996.
- [63] C. Tegenkamp, *Niedrigdimensionale Defektstrukturen in der Isolatorepitaxie*, Dissertation, Universität Hannover, 2000.
- [64] J. Kramer, C. Tegenkamp, H. Pfnür, J. Phys.: Cond. Matter (2003), to be published.
- [65] M.-C. Wu, J.S. Corneille, J.-W. He, C.A. Estrada, D.W. Goodman, J. Vac. Sci. Technol. A **10** (1992) 1467.
- [66] T.T. Magkoev, G.G. Vladimirov, phys. stat. sol. (a) **142** (1994) 91.
- [67] J. Wollschläger, D. Erdös, H. Goldbach, R. Höpken, K.M. Schröder, Thin Solid Film **400** (2001) 1.
- [68] M. Dynna, J.L. Vassent, A. Marty, B. Gilles, J. Appl. Phys. **80** (1996) 2650.
- [69] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De Vita, W.D. Schneider, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 27680.
- [70] M.F. Chang, M.S. Hoogeman, M.A.J. Klik, J.W.M. Frenken, Surf. Sci. **432** (1999) 21.
- [71] J. Merikoski, T. Ala-Nissila, Phys. Rev. B **52** (1995) R8715.
- [72] C. Noguera, J. Phys.: Condens. Matter **12** (2000) R367.
- [73] B. D. Yu, M. Scheffler, Phys. Rev. B **55** (1997) 13916.
- [74] R. Najafabadi, D.J. Srolovitz, Surf. Sci. **317** (1994) 221.
- [75] S.V. Khare, T.L. Einstein, Surf. Sci. **314** (1994) L857.
- [76] J. Merikoski, I. Vattulainen, J. Heinonen, T. Ala-Nissila, Surf. Sci. **387** (1997) 167.
- [77] J. Frohn, M. Poensgen, J.F. Wolf, H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3543.
- [78] C. Chen, S.J. Splinter, T. Do, N.S. McIntyre, Surf. Sci. **382** (1997) L652.
- [79] X.D. Peng, M.A. Barteau, Surf. Sci. **233** (1990) 283.
- [80] F. Golek, E. Bauer, Surf. Sci. **365** (1996) 547.
- [81] V. Zielasek, T. Hildebrandt, M. Henzler, Phys. Rev. B **62** (2000) 2912.
- [82] A. Gibson, R. Haydock, J.P. LaFemina, Appl. Surf. Sci. **72** (1993) 285.

- [83] A.M. Ferrari, G. Pacchioni, J. Phys. Chem. **99** (1995) 17010.
- [84] A.M. Ferrari, G. Pacchioni, J. Chem. Phys. **107** (1997) 2066.
- [85] L. Ojamäe, C. Pisani, J. Chem. Phys. **109** (1998) 10984.
- [86] C. Sousa, G. Pacchioni, F. Illas, Surf. Sci. **429** (1999) 217.
- [87] G. Busch, H. Schade, *Vorlesungen über Festkörperphysik*, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, (1973)
- [88] N. Itoh, Advances in Physics **31** (1981) 491.
- [89] V.E. Puchin, A.L. Shluger, N. Itoh, Phys. Rev. B **47** (1992) 10760.
- [90] B. Stankiewicz, W. Kisiel, Surf. Sci. Lett. **262** (1992) L75.
- [91] C.A. Lucas, G.C.L. Wong, F.J. Lamelas, P.H. Fuoss, Surf. Sci. **286** (1993) 46.
- [92] U. Barjenbruch, S. Fölsch, M. Henzler, Surf. Sci. **211/212** (1989) 749.
- [93] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp, E. Umbach, Phys. Rev. B **54** (1996) 7705.
- [94] C. Tegenkamp, J. Wollschläger, H. Pfnür, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, Phys. Rev. B **65** (2002) 2353161.
- [95] W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky, P. Varga, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 5376.
- [96] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, P. Varga Surf. Sci. **424** (1999) L321.
- [97] I. Mauch, G. Kaindl, A. Bauer, Surf. Sci.
- [98] R. Bennewitz, A.S. Foster, L.N. Kantorovich, M Bammerlin, Ch. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer, Phys. Rev B **62** (2000) 2074.
- [99] R. Bennewitz, V. Barwich, M Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, Surf. Sci. **438** (1999) 289.
- [100] M.L. Knotek, P.J. Feibelman, Phys. Rev Letters **40** (1978) 964 .
- [101] M.L Knotek, P.J. Feibelman, Surf. Sci **90** (1979) 78.
- [102] W.C.Simpson, W.K. Wang, J.A. Yarmoff. T.M. Orlando, Surf. Sci. **423** (1999) 225.
- [103] K. Miura, K. Sugiura, H. Sugiura, Surf. Sci. Letter **253** (1991) L407.
- [104] O.V. Rakhovskaya, S.S. Eloviko, E.M. Dubinina, Surf. Sci. **274** (1992) 190.
- [105] F. Illas ,G. Pacchioni, J. Chem. Phys. **108** (1998) 7835.

- [106] C. Sousa, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 1435.
- [107] Y. Chen, J.L. Kolopus, W.A. Sibley, *Phys. Rev* **186** (1969) 865.
- [108] W.A. Sibley, Y. Chen, *Phys. Rev* **160** (1967) 712.
- [109] E.B. Hensley, W.C. Wards, B.P. Johnson, R.L. Kroes, *Phys. Rev.* **175** (1968) 1227.
- [110] V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 4764.
- [111] P.R. Underhill, T.E. Gallon, *Solid State Comm.* **43** (1982) 9.
- [112] M.C. Wu, C.M. Truong, D.W. Goodman, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 12688.
- [113] M.-H. Schaffner, F. Patthey, W.-D. Schneider, L.G.M. Pettersson, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 450.
- [114] C. Xu, D.W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **263** (1996) 13.
- [115] C.R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **31** (1998) 231.
- [116] J.A. Venables, J.H. Harding, *J. of Crystal Growth* **211** (2000) 27.
- [117] A.V. Matveev, K.M. Neyman, I.V. Yudanov, N. Rösch, *Surf. Sci.* **426** (1999) 123.
- [118] C.R. Henry, C. Chapon, J.M. Penisson, G. Nihoul, *Z. Phys. D* **12** (1989) 145.
- [119] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J.V. Barth, J.A. Venables, K. Kern, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 11105.
- [120] C.T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **27** (1997) 1.
- [121] C.R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, S. Giorgio, *Surf. Sci.* **253** (1991) 177.
- [122] C. Goyhenex, M. Meunier, C.R. Henry, *Surf. Sci.* **350** (1996) 103.
- [123] C.R. Henry, H. Poppa, *Z. Phys. D* **12** (1989) 421.
- [124] P.A. Cox, A.A. Williams, *Surf. Sci. Lett.* **175** (1986) L782.
- [125] A.A. Radzig, B.M. Smirnov, *Referenz Data on Atoms, Molecules and Ions*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1985) .
- [126] R.C. Vehse, E.T. Arakawa, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 517.
- [127] M. Nishijima, M. Jo, Y. Kuwahara, M. Onchi, *Soild State Comm.* **58** (1986) 75.
- [128] H.A.E. Hagelin, J.F. Weaver, G.B. Hoflund, G.N. Salaita, *J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom.* **124** (2002) 1.

- [129] G. Chiarello, E. Colavita, M. DeCrescenzi, S. Nannarone, Phys. Rev. B **29** (1984) 4878.
- [130] M.-H. Schaffner, F. Patthey, W.D. Schneider, Surf. Sci. **417** (1998) 159.
- [131] G.K. Wertheim, Z. Phys. D **12** (1989) 319.
- [132] M. Rocca, S. Lizzit, B. Brenat, G. Cautero, G. Comelli, G. Paolucci, J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) L611.
- [133] R. Lamber, S. Wetjen, N.I. Jaeger, Phys. Rev. B **51** (1995) 10968.
- [134] L.B. Garmon, D.L. Doering, Thin Solid Films **102** (1983) 141.
- [135] A. Renou, A. Rudra, Surf. Sci. **156** (1985) 69.
- [136] D. Ochs, W. Maus-Friedrich, M. Brause, J. Günster, V. Kempfer, V. Pucchin, A. Shluger, L. Kantorovich, Surf. Sci. **365** (1996) 557.
- [137] M.M. Traum, N.V. Smith, Phys. Rev. B **9** (1973) 1353.
- [138] N.V. Smith, Phys. Rev. B **9** (1973) 1365.
- [139] T. Pillo, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hüfner, J. Phys.:Condens. Matter **9** (1997) 3987.
- [140] V. Zielasek, *Strukturelle Untersuchungen epitaktischer Natriumchloridschichten mit gleichzeitighoch impuls- und energieauflöster Elektronenbeugung*, Dissertation, Universität Hannover, 1997.
- [141] G. Fahsold, A. Priebe, A. Pucci, Appl. Phys. A **73** (2001) 39.

Ich danke

Herrn Prof. Dr. H. Pfnür für die Betreuung dieser Arbeit. Die vielen Diskussionen mit ihm haben mir sehr geholfen und oft neue Wege eröffnet.

Herrn Prof. Dr. M. Sokolowski für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. M. Henzler und Herrn PD Dr. J. Wollschläger für viele wertvolle Ratschläge.

Volkmar für die Möglichkeit ELS-LEED Messungen durchführen zu können und für die Hilfe bei der Interpretation von EEL-Spektren.

Christoph und meinem Vater für das Korrekturlesen der Arbeit und die vielen wertvollen Verbesserungsvorschläge.

Meiner Mutter dafür, dass nicht die ganze Arbeit ungefähr so aussieht.

Winnie und Christoph für die Einarbeitung an der ESCA und die vielen Diskussionen über meine Ergebnisse. Ohne Winnies Hilfe beim Polieren eines Silberkristalls wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Tammo, Jan und Stefan für die häufig notwendige digitale Hilfe, sogar Shell-Scripte kann ich jetzt manchmal selber programmieren.

meinen Mitbewohnern im Büro Albena, Michael, Gabi und Svend, die für noch mehr Spaß bei der Arbeit gesorgt haben.

all den anderen Mitgliedern des Instituts, die stets hilfsbereit waren und eine angenehme Atmosphäre geschaffen haben.

Herrn A. Wittig und den Mitgliedern der mechanischen Werkstatt für die sofortige Erledigung vieler Aufträge, selbst wenn der Urlaub dafür ein bißchen warten musste.

Herrn G. Neuhaus für elektronische Hilfeleistungen und den Bau einer EELS-Elektronik, auch wenn leider erst die Generation nach mir davon profitieren wird.

Herrn G. Schaper für die Versorgung mit flüssigem Stickstoff.

meiner Familie für ihre Unterstützung und Aufmunterungen in den letzten Jahren.

Claudia W. und Lars B. für ihren mentalen Beistand, viele lustig verbrachte Stunden und die ein oder andere Diskussion über meine Arbeit.

den Gifhornern (Claudia, Susanne, Kamila, Stephan, Roland und Stefan), die mir durch viele schöne Abende geholfen haben, am Montag wieder motiviert den Kampf mit der Oberflächenphysik aufzunehmen.

meinem Mann Andreas, der den ganzen Frust zu Beginn meiner Arbeit ertragen musste und am Schluss sicherheitshalber während der Woche nach Gifhorn geflüchtet ist.

der ESCA dafür, dass sie bis zum Ende durchgehalten hat und sich nicht Schall und Rauch aufgelöst hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Judith Kramer
Geburtsdatum: 21.08.1973
Geburtsort: Brighton
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Schule:

1980–1982 Grundschule Zellerfeld, Clausthal-Zellerfeld
1982–1984 Grundschule Lehndorf Siedlung, Braunschweig
1984–1986 Orientierungsstufe Lehndorf Ort, Braunschweig
1986–1988 Gymnasium Ina-Seidel-Schule, Braunschweig
1988–1993 Gymnasium Gaußhule, Braunschweig
Juni 1993 Abitur

Studium:

Oktober 1993 – Januar 1999 Physik Studium an der Technischen Universität Clausthal,
Clausthal- Zellerfeld
Oktober 1995 Vordiplom
November 1997 – November 1998 Diplomarbeit: 'Silberzentren in Silizium'
Januar 1999 Diplom

Promotion:

seit Februar 1999 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am
Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover,
Appelstr. 2, 30167 Hannover
Anfertigung der Dissertation unter Anleitung
von Prof. Dr. H. Pfnür

Veröffentlichungen

- 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.
- J. Kramer, C. Tegenkamp, W. Ernst, H. Pfnür,
Growth and surface morphology: epitaxial MgO films and the Ag(1,1,19) substrate,
Surface Science **537** (2003) 265–275.
- J. Kramer, C. Tegenkamp, H. Pfnür,
Formation of surface color centers at differently coordinated sites: MgO/Ag(1,1,19),
Physical Review B **67** (2003) 235401-1–7.
- J. Kramer, C. Tegenkamp, H. Pfnür,
The growth of NaCl on flat and stepped silver surfaces,
Journal of Physics: Condensed Matter, submitted.