

***RTM Untersuchungen  
an zweidimensionalen Nanostrukturen  
am Beispiel der reinen Au(100)-Oberfläche und des  
selbstassemblierten Systems Sauerstoff auf Cu(110)***

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Christian Bombis

aus Werdohl

Berichter: Universitätsprofessor Dr. H. Ibach  
Universitätsprofessor Dr. M. Wuttig

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 2004

***RTM Untersuchungen  
an zweidimensionalen Nanostrukturen  
am Beispiel der reinen Au(100)-Oberfläche und des  
selbstassemblierten Systems Sauerstoff auf Cu(110)***

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Christian Bombis

aus Werdohl

Berichter: Universitätsprofessor Dr. H. Ibach  
Universitätsprofessor Dr. M. Wuttig

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 2004



## **Kurzfassung**

In der vorliegenden Rastertunnelmikroskopstudie werden Nanostrukturen auf metallischen Einkristalloberflächen unter UHV-Bedingungen beobachtet.

Die Untersuchungen an der Au(100)-Oberfläche verfolgen das Ziel, aus einer topographischen Strukturinformation die Bestimmung einer energetischen Größe vorzunehmen, nämlich der freien Stufenenergie. Adatom- und Leerstelleninseln werden durch Aufdampfen von Gold bzw. Sputtern mit Argonionen im Submonolagenbereich auf der temperierten rekonstruierten Au(100)-Oberfläche erzeugt. Wie bereits in anderen Arbeiten gezeigt, erhält man längliche rechteckige Wachstumsformen mit der langen Kante entlang der parallelen Rekonstruktionsreihen. Das Längenverhältnis der langen zur kurzen Seite dieser Wachstumsformen, das Aspektverhältnis, liegt in der Größenordnung von 10. Der einsetzende Inselzerfall korreliert mit einer Abnahme des Aspektverhältnisses bis hin zu etwa 1 und variiert dann nur noch stochastisch um diesen Wert. Wir konnten Adatominseln bei  $T = 353 \text{ K}$  beobachten, die über lange Zeiträume weder wachsen noch zerfallen und deren Aspektverhältnis stochastisch um diesen Mittelwert von etwa 1 schwankt. Wir nehmen daher an, dass diese Inseln sich im thermodynamischen Gleichgewicht oder nahe daran befinden. Durch Mittelung über die Inselränder haben wir dann eine Gleichgewichtsform für die angegebene Temperatur bestimmt. Aus Inselrandfluktuationen dieser Inseln bestimmen wir eine mittlere freie Stufenenergie zu  $170 \text{ meV pro Atom}$ .

In dazu völlig unabhängigen Untersuchungen an der anisotropen Cu(110)-Oberfläche wird die streifenförmige Ausbildung der  $(2 \times 1)_O$  Adsorptionsphase auf dieser Oberfläche bei Raumtemperatur in situ beobachtet und gleichzeitig eine quantitative Bestimmung der mit der Adsorption einhergehenden Änderung der Oberflächenspannung vorgenommen. Dazu werden dünne planparallele Cu(110) Kristalle mit einer länglichen rechteckigen Plättchenform in einem so genannten Biegebalkenaufbau eingespannt. Für eine vollständige quantitative Auswertung werden auf Grund der Anisotropie dieser Oberfläche sowohl Messungen an einem Kristall, dessen lange Seite parallel zur  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung liegt, als auch an einem anderen, dessen lange Seite parallel zur  $[001]$ -Richtung liegt, durchgeführt. Begasungen werden für das gesamte Bedeckungsgradintervall, also von  $0 \leq \theta_s \leq 1$  vorgenommen. Neben der strukturellen Aussage beinhaltet das aufgenommene RTM-Bild gleichzeitig eine Messung der in Folge der auf einer Kristallseite erfolgten Änderung der Oberflächenspannung induzierten Kristallauslenkung. Daraus wird dann die induzierte Spannung in  $[\bar{1}\bar{1}0]$ - und in  $[001]$ -Richtung ermittelt.

Die Differenz der absoluten Oberflächenspannung der (2×1)O Phase auf Cu(110) zur absoluten Oberflächenspannung der reinen Cu(110) Oberfläche ist für beide Spannungskomponenten negativ und abhängig vom Bedeckungsgrad. Die Sauerstoffadsorption induziert also, wie auch schon auf anderen Oberflächen gefunden wurde, eine zusätzliche kompressive Spannung. In der Richtung senkrecht zu den Sauerstoffstreifen findet man mit  $f_{[110]} \approx (-0,24-1,7 \cdot e^{-2,5\theta_s}) \text{ Nm}^{-1}$  eine gute Anpassung an die experimentellen Daten. Diese Abhängigkeit wird im Weiteren zur Analyse der Streifenperiodizität herangezogen. Parallel zu den Streifen erhält man  $\Delta\tau_{[001]} \approx (-0,37-2,65 \cdot e^{-2,52\theta_s}) \text{ Nm}^{-1}$ .

## **Abstract**

In this STM study, nanostructures on metallic single crystals are observed under UHV conditions.

The aim of the work at the Au(100)-surface is to evaluate an energetic quantity, namely the step free energy, from a topographic structure information. Adatom and vacancy islands are produced on the tempered reconstructed Au(100)-surface by evaporation of submonolayer quantities of gold and sputtering with Argon ions, respectively. As noted before, these islands have a rectangular shape with the long side oriented along the parallel reconstruction lines. The initial (aspect) ratio of the long to the short side is about 10. The decay of these islands is correlated with a decrease of the aspect ratio to approximately 1. After that the aspect ratio varies merely stochastically around this mean value. We could observe adatom islands at  $T = 353$  K, which neither grow nor decay over a long period of time and whose aspect ratio varies stochastically around the mean value of 1. In conclusion, we assume that these islands are in a thermodynamic equilibrium situation or at least close to it. By averaging over these island shapes, we obtain the equilibrium shape for this temperature. From island shape fluctuations we make a quantitative determination of the mean step free energy to 170 meV per atom.

In completely separated experiments from the described ones above, the formation of the so-called (2x1) oxygen stripe phase on Cu(110) is imaged in situ, and simultaneously a quantitative determination of the induced surface stress is accomplished. The bending bar technique is utilized with the bending measured by the STM. Due to the anisotropy of the Cu(110) surface, two experiments, one with the  $[\bar{1}\bar{1}0]$ - and a second one with the  $[001]$ -direction along the bar have to be carried out for a quantitative analysis of the induced surface stress. From the two experiments we calculate the induced stresses in both directions. We find that the difference  $\Delta\tau$  of the surface stresses of the (2x1)O phase on Cu(110) and the clean Cu(110) surface is compressive for both directions, in accordance with the adsorption of oxygen on other surfaces. The stress depends significantly on the coverage. Orthogonal to the oxygen stripes ( $[\bar{1}\bar{1}0]$ -direction) the data can be fitted to  $f_{[\bar{1}\bar{1}0]} \approx (-0,24-1,7 \cdot e^{-2,5\theta_s}) \text{ Nm}^{-1}$  and parallel to the stripes ( $[001]$ -direction) to  $\Delta\tau_{[001]} \approx (-0,37-2,65 \cdot e^{-2,52\theta_s}) \text{ Nm}^{-1}$ . Furthermore the fit for  $f_{[\bar{1}\bar{1}0]}$  is used for a quantitative analysis of the periodicity of the oxygen stripes.



## **Inhaltsverzeichnis**

|          |                                                                     |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b><u>Einleitung</u></b>                                            | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b><u>Experimentelle Methoden und Vorarbeiten</u></b>               | <b>3</b>  |
| 2.1      | Die Kristallpräparation                                             | 3         |
| 2.2      | Das UHV-System                                                      | 6         |
| 2.2.1    | Temperaturkalibrierung der Heizelemente                             | 7         |
| 2.2.2    | Oberflächenreinigung im UHV mittels Sputter-Heiz-Zyklen             | 9         |
| 2.2.3    | Dosierte Begasungen                                                 | 11        |
| 2.3      | Das Rastertunnelmikroskop                                           | 14        |
| <b>3</b> | <b><u>Thermodynamik der Oberflächen</u></b>                         | <b>19</b> |
| 3.1      | Die Grenzflächenenergie einer thermodynamisch glatten Oberfläche    | 20        |
| 3.2      | Die Stufenenergie                                                   | 25        |
| 3.3      | Thermodynamische Potentiale                                         | 26        |
| <b>4</b> | <b><u>Adatom- und Leerstelleninseln auf der rekonstruierten</u></b> |           |
|          | <b><u>Au(100)-Oberfläche</u></b>                                    | <b>29</b> |
| 4.1      | Einleitung                                                          | 29        |
| 4.2      | Inseln auf Kristalloberflächen                                      | 30        |
| 4.3      | Inseln im Gleichgewicht                                             | 34        |
| 4.3.1    | Gleichgewichtsform und freie Stufenenergie                          | 36        |
| 4.3.2    | Wulffkonstruktion                                                   | 37        |
| 4.3.3    | Fluktuationen                                                       | 39        |
| 4.4      | Struktur und Dynamik von Inseln auf der rekonstruierten             |           |
|          | <b><u>Au(100)-Oberfläche</u></b>                                    | <b>43</b> |
| 4.4.1    | Probenpräparation im UHV                                            | 43        |

|                                                                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>4.4.2 Die rekonstruierte Au(100)-Oberfläche</i>                                                                                        | 44         |
| <i>4.4.3 Wachstumsformen und Gleichgewichtsform</i>                                                                                       | 46         |
| <i>4.5 Bestimmung der freien Stufenenergie auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche</i>                                                 | 58         |
| <i>4.6 Diskussion der Ergebnisse</i>                                                                                                      | 61         |
| <i>4.7 Ausblick</i>                                                                                                                       | 65         |
| <br>                                                                                                                                      |            |
| <b><i>5 <u>Die Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110)</u></i></b>                                                                            | <b>69</b>  |
| <i>5.1 Einleitung</i>                                                                                                                     | 69         |
| <i>5.2 Mechanischer Stress auf Oberflächen</i>                                                                                            | 71         |
| <i>5.3 Selbstassemblierung und Oberflächenstress</i>                                                                                      | 79         |
| <i>5.4 Der Biegebalken als Methode zur quantitativen Bestimmung der Änderung des Oberflächenstress</i>                                    | 82         |
| <i>5.5 Das Biegeexperiment während der Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110)</i>                                             | 86         |
| <i>5.5.1 Probenpräparation im UHV</i>                                                                                                     | 86         |
| <i>5.5.2 Struktur und Dynamik der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110)</i>                                                                 | 88         |
| <i>5.5.3 Experimentelle Durchführung von Biegeexperimenten und Auswertung der RTM-Bilder</i>                                              | 93         |
| <i>5.5.4 Darstellung und Diskussion der Biegekurven und Streifenperiodizität</i>                                                          | 105        |
| <i>5.6 Bestimmung der Änderung des Oberflächenstress während der Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase und Schlussfolgerungen daraus</i> | 111        |
| <i>5.7 Diskussion der Ergebnisse</i>                                                                                                      | 118        |
| <i>5.8 Kritische Anmerkungen und Ausblick</i>                                                                                             | 123        |
| <br>                                                                                                                                      |            |
| <b><i>Literaturverzeichnis</i></b>                                                                                                        | <b>126</b> |

## ***1 Einleitung***

Nanostrukturen auf Oberflächen sind nicht zuletzt durch die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops [1] seit Jahren im Brennpunkt der wissenschaftlichen Aufmerksamkeit und im Zusammenhang mit dem Schlüsselbegriff der Nanotechnologie auch in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses geraten. Der Begriff „Nanostruktur“ auf einer Oberfläche umfasst i.a. Strukturen mit lateralen Abmessungen von einigen hundert nm bis herunter zu ca. 0,1 nm, also atomaren Dimensionen und ist hiermit hinreichend definiert. Ist die Strukturausbildung im Wesentlichen durch innere Systemeigenschaften und nicht etwa explizit durch äußere Parameter wie beispielsweise in einem lithographischen Prozess bestimmt, wird auch gerne von einem „selbstassemblierten“ System gesprochen. Eine Definition für diesen Ausdruck, die einerseits prägnant und präzise ist und andererseits dem allgemeinen Sprachgebrauch entspricht, lässt sich nur schwer finden. Die oben formulierte Bedingung ist notwendig, um von Selbstassemblierung zu sprechen, aber nicht immer hinreichend. Obwohl beispielsweise die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen auf Au(100) im Wesentlichen durch innere Eigenschaften bestimmt werden, spricht man hier i.a. nicht von Selbstassemblierung, was in dieser Arbeit beibehalten werden soll. Meist handelt es sich bei selbstassemblierten Systemen um mehrkomponentige Systeme, die Überstrukturen ausbilden, wie im Falle der so genannten Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110).

Wie in vielen anderen Bereichen der Forschung auch, stützen sich Arbeiten mit einem mehr technologisch ausgerichteten Interesse an Nanostrukturen und Arbeiten an den Grundlagen gegenseitig. Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen stellen einen Beitrag zu grundsätzlichen Phänomenen bei der Nanostrukturierung dar. Die Ursachen für Stabilität und Bildung der jeweiligen Nanostruktur, also im Prinzip auch technologisch relevante Fragestellungen, können hierbei als übergeordnetes Leitmotiv formuliert werden. An zwei unabhängigen Systemen werden fundamentale physikalische Größen, wie zum einen eine freie Stufenenergie und zum anderen der induzierte mechanische Stress auf einer Oberfläche, durch Ausbildung einer Adsorptionsphase bestimmt. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind diese Größen maßgeblich an der Festlegung der Gestalt der jeweiligen Nanostruktur beteiligt. Im Falle der freien Stufenenergie ist dieser Zusammenhang seit langem wohlbekannt, während der Einfluss des mechanischen Stresses auf die Strukturbildung noch ein Gegenstand der Diskussion ist.

Die vorliegende Arbeit fasst nun in den ersten zwei Kapiteln die für beide untersuchten Systeme benötigten Grundlagen an experimenteller Methodik und Theorie zusammen, um dann in zwei separaten Kapiteln die unterschiedlichen Systeme im Einzelnen einzuführen und im Umfang der Arbeit vollständig zu beschreiben. Die gemeinsame experimentelle Methodik (Kapitel 2) umfasst die Beschreibung der Kristallpräparation, der verwendeten UHV-Technik und des wesentlichen Messinstruments, des Rastertunnelmikroskops (RTM). Die kurze einführende Darstellung der Thermodynamik der Oberflächen in Kapitel 3 dient vorbereitend dazu, den Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen physikalischen Größen einer freien Stufenenergie und eines mechanischen Stresses auf einer Oberfläche zu erkennen. In Kapitel 4 werden dann die Untersuchungen an Adatom- und Leerstelleninseln auf der rekonstruierten Au(100) Oberfläche beschrieben. Nachfolgend findet man in Kapitel 5 die Untersuchungen zur so genannten Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) dargestellt.

## **2 Experimentelle Methoden und Vorarbeiten**

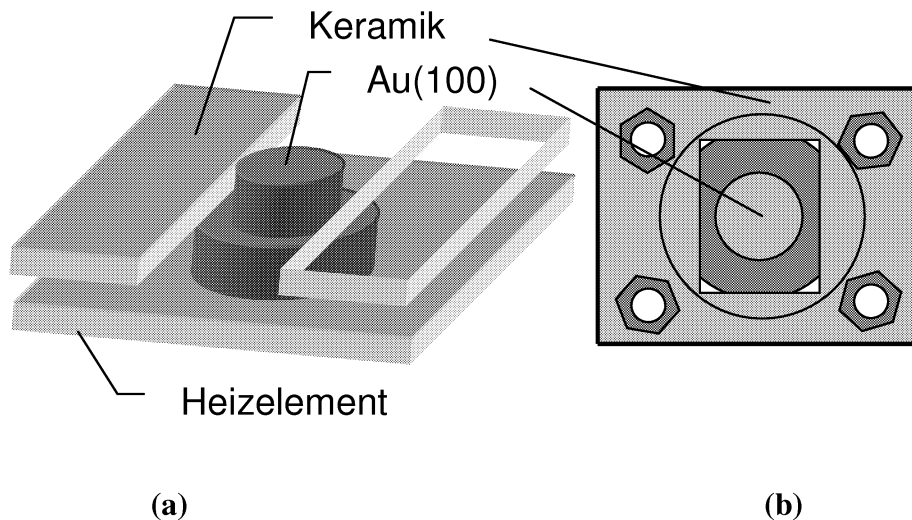
In der praktischen Realisierung der an sich unabhängigen Experimente an Au(100)- bzw. Cu(110)-Oberflächen finden sich hinreichend viele Parallelen von der Kristallpräparation über die verwendete UHV-Technik bis hin zum gemeinsamen Messgerät, dem Rastertunnelmikroskop, so dass hier zuvorderst ein gemeinsames experimentelles Kapitel den unterschiedlichen Projektkapiteln vorangestellt werden soll.

Die Kapiteleinteilung gibt gleichsam den prinzipiellen Arbeitsablauf bei der experimentellen Vorbereitung und Durchführung wieder: Das erste Unterkapitel skizziert somit die Herstellung der Kristalle und deren Vorbehandlung im Kristalllabor sowie den dann folgenden geeigneten Einbau in einen vorgegebenen Probenhalter. Die weitere Bearbeitung zur Erzeugung und Manipulation von reinen Oberflächen findet dann im Ultrahochvakuum (UHV) statt. Die dazu nötige experimentelle Ausstattung und Methodik wird im zweiten Abschnitt angeführt. Schwerpunkte hierbei sollen die Kalibriermessungen für die später angegebenen Temperaturen, praktische Hinweise zur Oberflächenreinigung mit Sputter-Heiz-Zyklen und eine kritische Beurteilung der Vorgehensweisen zur Erzielung von reproduzierbaren dosierten Begasungen sein. Letztere wurden zur Erzeugung der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) mit Sauerstoff durchgeführt. Das Rastertunnelmikroskop (RTM) ist das Hauptmessgerät bei den Untersuchungen. Obwohl die Erläuterung des Messprinzips Lehrbuchstandard hat, wird daraus allein nicht unmittelbar klar, wie aus einem RTM-Bild die Information über eine Kristallverbiegung gewonnen werden kann. Zur Beantwortung dieser Frage soll daher im letzten Abschnitt dieses Kapitels auch darauf noch eingegangen werden.

### ***2.1 Die Kristallpräparation***

Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden durch Funkenerosion aus kommerziell erhältlichen Einkristallstäben geschnitten, anschließend in der gewünschten kristallographischen Richtung auf  $0,1^\circ$  genau orientiert und dann an der Oberfläche mechanisch poliert [2]. Für die Experimente auf Au(100) war nur diese Oberfläche an sich von Interesse, so dass die Kristallform prinzipiell beliebig war und nach zweckmäßigen Gesichtspunkten wie beispielsweise einer einfachen Herstellung und guter Montierbarkeit gewählt wurde. Da Gold ein sehr

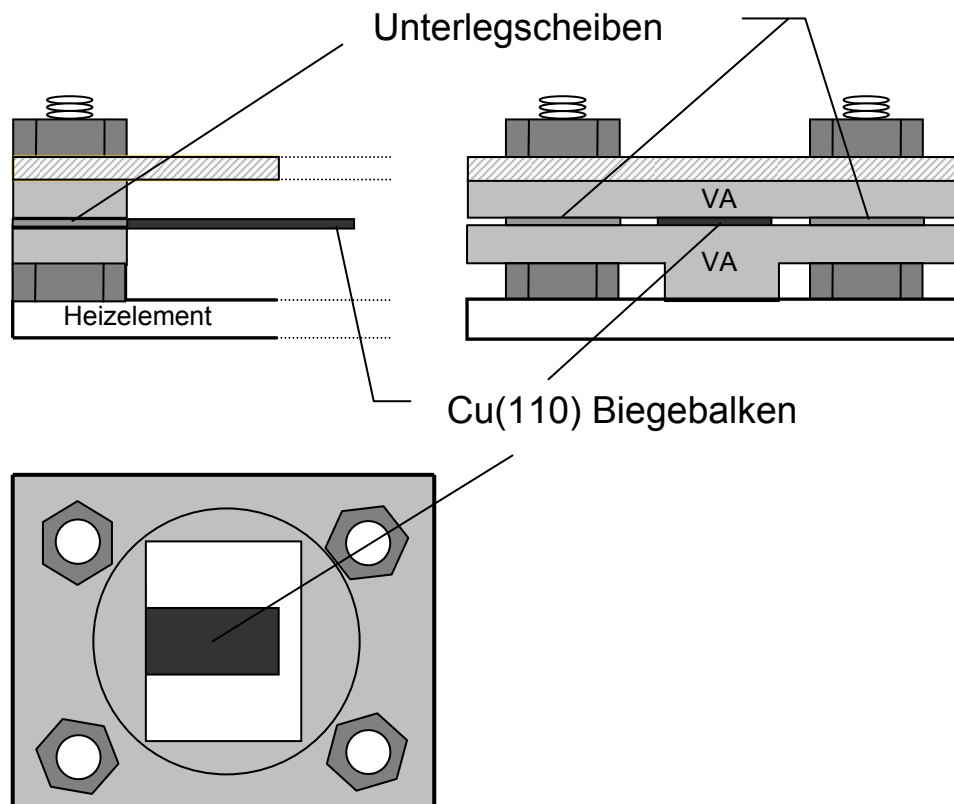
weiches Material ist, hat sich zur Einspannung eine zylinderartige Hutform bewährt. An der Hutkrempe konnte der Kristall, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, einfach eingespannt werden, wobei der obere Teil dann spannungs- und somit defektarm blieb. Vor dem Einbau der Goldprobe in den Probenhalter wurde diese zur Verringerung der Volumenverunreinigungen für mehrere Stunden in einer strömenden Argon-Wasserstoffatmosphäre (1:25 bei  $p \approx 1 \cdot 10^{-3}$  mbar) bei ca.  $800^\circ\text{C}$  geglüht.



**Abbildung 2.1:** Einbau der hutförmigen Au(100)-Probe zwischen einem Heizelement und einer ausgeschnittenen Keramikplatte. Die rechte Auflagefläche der Keramik wird zur Anschaulichkeit in (a) transparent dargestellt. Die Aufsicht (b) zeigt die wolframbeschichtete Keramikplatte und vier Muttern, die den Probenaufbau von oben fixieren. Der hellere Innenkreis stellt die polierte Oberfläche der Probe dar. Der schwarze Kreis auf der Keramik deutet den Durchmesser eines Ionenstrahls an, der zu Präparationszwecken im UHV eingesetzt wurde. Durch längeren Ionenbeschuss wurde die Wolframbeschichtung der Keramik innerhalb des Kreises entfernt, so dass die gelbliche Farbe der Keramik selbst zum Vorschein kam.

Die Messung der Änderungen der Oberflächenspannung durch die Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase auf der reinen Cu(110)-Oberfläche erfolgte in dieser Arbeit mit der Biegebalkenmethode, die im Kapitel 5.4 noch näher erläutert wird. Die Experimente an den Kupferproben bedingten somit neben einer wohlpräparierten Oberfläche auch makroskopische Vorgaben der Kristallform, um einen Biegebalkenaufbau zu realisieren. Wir haben Kristalle der Größe von ca.  $6 \times 2 \times 0,2 \text{ mm}^3$  verwendet, also dünne streifenartige Plättchen. Notwendig für die prinzipielle Verwendbarkeit der Kristalle waren sowohl die orientierte und polierte (110)-Oberfläche als auch die Parallelität der zwei Oberflächen des Kristallplättchens. Keilförmige Kristalle können nicht für eine Auswertung herangezogen werden. Die Kristalle wurden vor dem Einbau mit Hilfe eines Lichtmikroskops mit eingebautem Messokular auf  $0,01 \text{ mm}$  genau vermessen und insbesondere wurde die geforderte Parallelität überprüft. Die Herstellung

und Handhabung solch dünner Proben eines dazu noch relativ weichen Materials erforderte einen besonders vorsichtigen Umgang mit denselben. Einfache Papierstreifen dienten als Pinzettensatz zur Positionierung der Kristalle beispielsweise beim Einbau. Mit Dentalwachs ließen sich die Kristalle zur Dickenmessung mit dem Lichtmikroskop auf Pappstreifen kleben. Der Pappstreifen konnte dann über eine gewöhnliche Pinzettenhalterung fixiert und unter dem Mikroskop positioniert werden. Anschließend wurde das Wachs mit einem geeigneten Lösungsmittel wieder entfernt.



**Abbildung 2.2:** 3 Ansichtsebenen für Bauteile des Probenhalters mit dem Kupferbiegebalkenkristall. Die oberen Seitenansichten zeigen, wie der Kristall zwischen zwei Platten aus VA-Stahl eingespannt ist. Angedeutet sind auch die zwei Unterlegscheiben zur Reduzierung des Anpressdruckes. Das zweite Ende des Kristalls ist frei. Die Keramikplatte ist in der Seitenansicht schraffiert dargestellt. Die Heizung des Kristalls erfolgt sowohl durch Wärmeleitung über das untere T-förmige Bauteil als auch über Strahlung. Die untere Aufsicht zeigt die einseitige Einspannung und deutet analog zu Abbildung 2.1 den Durchmesser des Ionenstrahls mit einem schwarzen Kreis an.

Der Einbau dieser dünnen Proben ist ein kritischer Punkt, da sich eine zu große Einspannkraft negativ auf die Kristallographie des freien Probenteils auswirkt. Die prinzipielle Probenhalterform war systembedingt engen Vorgaben unterworfen. Eine kompliziertere Vorrichtung zur Erzeugung einer definierten Einspannung war platzbedingt nicht ohne größere Umstände möglich. Der Kristall wurde daher einfach zwischen zwei polierte Plättchen aus VA-Stahl

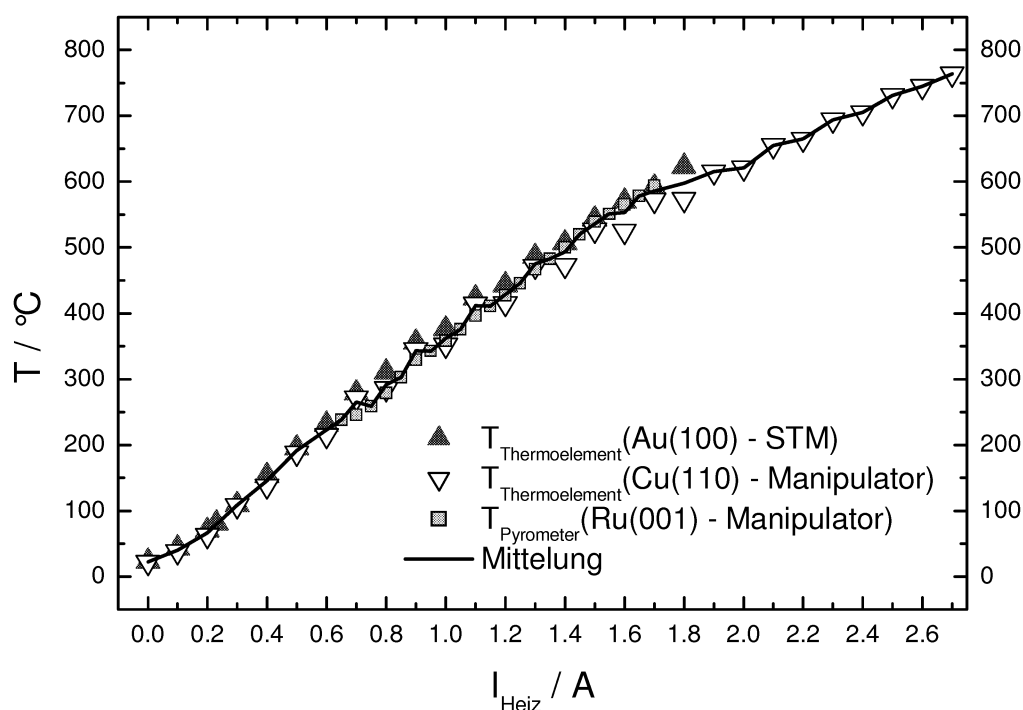
gespannt. Um eine gewisse Minderung der unmittelbaren Einspannkraft auf den Kristall zu erhalten, wurden seitlich zwei Unterlegscheiben so positioniert, dass sie durch ihre vorgegebene Krümmung eine Federwirkung ausüben konnten (s. Abbildung 2.2). Nach dem Einbau wurden dann Länge und Breite des freien Teils des Kristalls mit Hilfe des genannten Lichtmikroskops vermessen.

## 2.2 *Das UHV-System*

Das UHV-System besteht aus einer kompakten kommerziellen Anlage von Omicron mit integriertem temperaturvariablem Rastertunnelmikroskop (VT-STM). Eine Drehschieber- und Turbomolekularpumpe können die Hauptkammer, einen Bypass sowie die Leitungen für eine saubere Gasversorgung der Hauptkammer pumpen. Im ausgeheizten Zustand arbeiten innerhalb der geschlossenen Hauptkammer nur eine Ionengetter- sowie eine Titansublimationspumpe, womit ein Basisdruck von etwa  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar erzielt wird. Angeschlossen an die Anlage sind ein Ionisationsmanometer zur Totaldruck- und mit Einschränkungen zur Partialdruckmessung, ein Augerelektronenspektrometer zur chemischen Analyse der Probenoberflächen, eine Ionenkanone für den Ionenbeschuss der Proben, die sowohl der Reinigung als auch der Erzeugung von Leerstelleninseln auf Au(100) diene, ein Tiegelverdampfer gefüllt mit Au zur Erzeugung von Adatominseln von Au auf Au(100) und ein Quadrupolmassenspektrometer. Letzteres diene neben der Restgasanalyse und der Lecksuche an der Kammer mit He insbesondere bei dosierten Begasungen von Cu(110) mit Sauerstoff zur Erzeugung der Sauerstoffstreifenphase als Partialdruckmessgerät. Ausführliche Beschreibungen zur Vakuum- und Oberflächentechnik findet man z.B. in [3] und [4]. Die Kristalle waren wie oben beschrieben in spezielle Probenhalter eingebaut, die ohne das UHV zu zerstören in die Kammer eingeschleust und über die Manipulatorposition auf das RTM oder in eine Lagerposition gesetzt werden konnten. Da das Lager mehrere Schubfächer hat, können mehrere Proben oder auch Ersatztunnelspitzen gleichzeitig innerhalb der Kammer zur Verfügung stehen. Über ein Heizelement (PBN – Pyrolith Bornitrid), das im Probenhalter mit eingebaut ist, konnten die Proben sowohl auf dem Manipulator als auch auf dem RTM von Raumtemperatur bis zu ca. 1050 K bzw. ca. 900 K geheizt werden.

### 2.2.1 Temperaturkalibrierung der Heizelemente

Die PBN-Heizelemente erzeugen Wärme durch resistiven Stromdurchgang. Der experimentell direkt zugängliche Parameter ist der Heizstrom durch das Element, der von außen manuell eingestellt und abgelesen wird. Die Temperatur der Probe bei eingestelltem Heizstrom muß durch eine separate Messung bestimmt werden. Wir haben dazu zwei unabhängige Kalibrierkurven mit einem Ni/NiCr-Thermoelement aufgenommen, eine für die Goldprobe auf der RTM-Position und eine weitere für eine Kupferprobe auf der Manipulatorposition. Weiterhin existierten noch Datenpunkte einer Kalibrierung für eine Pb/Ru(001)-Probe, die mit einem Pyrometer gewonnen wurden. Unabhängig von dem Material und dem Einbau der Probe, der Position des Probenhalters (Manipulator bzw. RTM), dem individuellen Heizelement aus einer Bauserie sowie der Messmethode (Thermoelement bzw. Pyrometer) erhält man eine gute Übereinstimmung der Messkurven wie in Abbildung 2.3 deutlich wird:



**Abbildung 2.3:** Kalibrierkurven  $T(I_{\text{Heiz}})$  für eine Probenplatte mit einem PBN-Heizelement

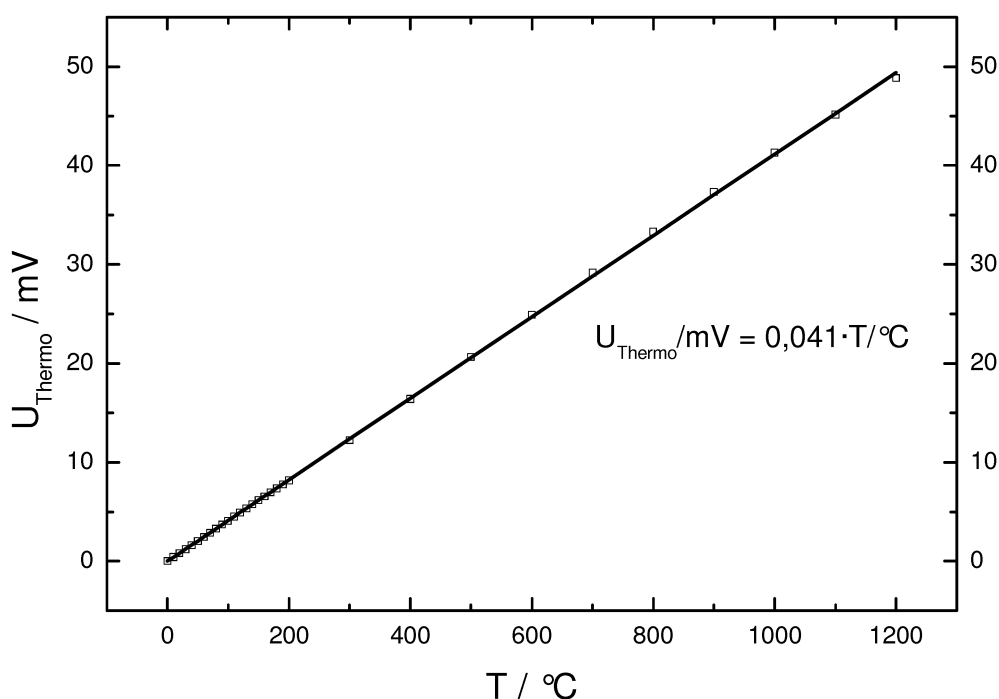
Die Vorgehensweise bei den unterschiedlichen Kalibriermessungen und -methoden soll hier insbesondere für die Messungen mit einem Thermoelement noch näher erläutert werden. Das Prinzip der Temperaturmessung mit einem Thermoelement ist in gängigen Lehrbüchern oder Nachschlagewerken wie beispielsweise [5] und [6] erwähnt und beschrieben. Die gemessene

Thermospannung gibt die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe auf der Temperatur  $T_{\text{Probe}}$  und einer Referenztemperatur  $T_{\text{Referenz}}$  wieder. Tabellierte Werte für das Thermopaar Ni/NiCr liegen für  $T_{\text{Referenz}} = 0^\circ \text{C}$  vor. Zur Realisierung dieser Referenztemperatur wird i.a. Eiswasser als Kältebad verwendet. In unserer Kalibrierung haben wir die Thermospannungen einfach bei Raumtemperatur als Referenz gemessen, weshalb zur Temperaturablesung mit Hilfe der tabellierten Werte eine Korrektur vorgenommen werden musste. Unter der Annahme eines streng linearen Zusammenhanges zwischen der Thermospannung und der Temperatur gilt Gleichung 2.1:

$$U_{Th,Tabelle}(T_{\text{Probe}} - T_0) = U_{Th,Messung}(T_{\text{Probe}} - T_{RT}) + U_{Th,Korrektur}(T_{RT} - T_0) \quad (2.1)$$

Hierbei sind mit  $U_{Th}$  die Thermospannungen der Tabelle ( $U_{Th,Tabelle}$  - Eiswasser als Referenztemperatur), der Messung ( $U_{Th,Messung}$ ) bzw. der Korrektur ( $U_{Th,Korrektur}$ ) bezeichnet. Mit  $T$  werden die Proben-temperatur ( $T_{\text{Probe}}$ ), also die Messgröße, und die Referenztemperaturen für Eiswasser ( $T_0$ ) bzw. Raumtemperatur ( $T_{RT}$ ) angegeben. Unter der obigen Annahme des linearen Zusammenhanges zwischen Thermospannung und Temperatur ist der Korrekturterm gerade diejenige Thermospannung, die in der Tabelle der Raumtemperatur entspricht. Gemessen wird somit die Thermospannung bei Raumtemperatur als Referenz und die Raumtemperatur selbst. Dann kann über die Tabelle der Korrekturwert bestimmt werden und über die korrigierte Thermospannung die „wahre“ Proben-temperatur aus der Tabelle abgelesen werden. Abbildung 2.4 zeigt eine graphische Darstellung einiger Tabellenwerte für das Thermopaar Ni/NiCr, um die geforderte Linearität im relevanten Messbereich zu demonstrieren.

Praktisch wurde am Goldkristall der Ni-Draht an der einen Seite der Halterung zwischen der Keramikplatte und dem Kristall eingeklemmt der NiCr-Draht an der anderen. Bei einer gebrauchten Kupferprobe wurden die Thermodrähte mittig um den Kristall gewickelt und unmittelbar auf der Probe verdrillt. Die Goldprobe war während der Messung auf dem RTM positioniert, die Kupferprobe befand sich auf dem Manipulator. Die Thermodrähte wurden jeweils aus der Kammer herausgeführt und diese mit der Drehschieber- und Turbomolekularpumpe bis auf einen Druck kleiner als  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar gepumpt. Datenpunkte, also konstante Thermospannung bei konstantem Heizstrom, wurden zur Vermeidung von Hystereseeffekten sowohl beim Hochheizen als auch beim Abkühlen der Proben aufgenommen.



**Abbildung 2.4:** Proportionalität der Thermospannung von Ni/NiCr zur Temperatur nach tabellierten Werten (aus Multiprobe® Surface Science Systems Users Guide, 1999, Omicron), die auf ein Eiswasserkältebad mit  $T = 0^{\circ}\text{C}$  bezogen sind.

Zu den Messungen mit dem Pyrometer sei lediglich erwähnt, dass der Schmelzpunkt von Pb als Referenz zur Pyrometereichung dienen konnte, da das Aufschmelzen einer Pb-Schicht unmittelbar mit bloßem Auge beobachtet werden kann. Die Probenoberfläche ändert ihr Erscheinungsbild plötzlich von glänzend zu matt.

### 2.2.2 Oberflächenreinigung im UHV mittels Sputter-Heiz-Zyklen

Die Reinigung der Kristalloberflächen im UHV wurde durch sogenannte Sputter-Heiz-Zyklen [4] durchgeführt, eine Methode, die schon vor der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops eingesetzt wurde [7].

Im ersten Schritt wird dazu die Oberfläche von den Verunreinigungen aus der Luft, d.h. C, O und evtl. auch  $\text{H}_2\text{O}$  durch Ionenbeschuss befreit. Eine grobe Modellvorstellung zur Abschätzung von Größenordnungen beim Sputtervorgang soll im Folgenden skizziert werden. Umfangreichere Darstellungen des Sputterprozesses findet man beispielsweise in [8] und [9].

Man denke sich nun den Kristall als lagenweise aufgebaut und geht davon aus, dass Teilchen mit genügend großer Energie einzelne Atome aus der Oberflächenlage herausschlagen können, die Oberfläche wird somit zerstäubt (engl. sputtering). Weiter soll angenommen werden, dass der Ionenstrahl senkrecht auf die Oberfläche trifft und beim Abtragungsprozeß immer erst eine vollständige Lage entfernt wird, bis Atome aus einer zweiten Schicht abgetragen werden können. Eine Abtragungsrate lässt sich dann über die Gleichung 2.2. abschätzen:

$$R_{MI} = R_{Ar^+} \cdot \frac{\eta}{\rho}. \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $R_{MI}$  die Abtragungsrate bezogen auf die Oberflächenatome in Monolagen,  $R_{Ar^+}$  die Auftreffrate der ( $Ar^+$ -)Ionen,  $\eta$  der Sputterwirkungsgrad, also die Anzahl der entfernten Oberflächenatome pro Zahl der auftreffenden ( $Ar^+$ -)Ionen und  $\rho$  die Flächendichte der Oberflächenatome. Der Sputterwirkungsgrad wird durch die Ionenart und -energie bestimmt. Die Auftreffrate lässt sich dann weiter über den gemessenen Ionenstrom und den Ionenstrahlquerschnitt an der Probenoberfläche ermitteln:

$$R_{Ar^+} = \frac{I_{Ar^+}}{e \cdot A}. \quad (2.3)$$

Dabei sind  $I_{Ar^+}$  der Ionenstrom an der Probe,  $e$  die Elementarladung ( $1,602 \cdot 10^{-19} C$ ) und  $A$  der Strahlquerschnitt. Mit der weiteren Annahme eines homogenen Strahlquerschnitts, einer über den Sputterfleck auf der Keramik experimentell bestimmten Fläche von  $1,65 \text{ cm}^2$ , einem Wirkungsgrad von 1 und einer Flächendichte der Substratatome von ca.  $1 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$  läßt sich nun direkt die Abtragungsrate an Hand des gemessenen Ionenstroms abschätzen:

$$R_{MI} = \frac{I_{Ar^+} / A}{1,6 \cdot 10^{-4} C}. \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 ist eine Größengleichung in der nur der Ionenstrom in Ampère eingegeben werden muss, um die Abtragungsrate in Monolagen zu bekommen. Der Strahlquerschnitt an der Probe wird exakt durch einen Faradaycup ausgemessen. In unseren Experimenten konnten wir nach längeren wiederholten Sputterprozessen einen Sputterfleck auf der Keramik des Probenhalters erkennen, der durch Abtragen einer gräulichen Bedampfungsschicht von W auf der gelblichen Keramik zum Vorschein kam. Damit konnten wir sowohl den Strahlquerschnitt bestimmen als auch die Probenposition relativ zum Strahl hin optimieren.

Mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie (AES) wird dann eine halbquantitative chemische Analyse der Oberfläche vorgenommen [10]. Zu Theorie und experimentellem Aufbau bei AES-Messungen sei für eine erste Einführung auf [4] und für detailliertere Darstellungen

beispielsweise auf [11-14] verwiesen. Die Oberfläche ist genau dann innerhalb der Messgenauigkeit der Augerelektronenspektrometrie, d.h. ca. 1%, chemisch rein, wenn nur noch ein Signal des Substrates zu erkennen ist. Eine vernünftige Sputterzeit lässt sich unter der Annahme einer exponentiell abfallenden Intensität des Verunreinigungspeaks zu etwa 10 mal  $\tau$  mit

$$\tau = -\frac{t_{\text{Sputter}}}{\ln\left(\frac{I_R}{I_{R0}}\right)} \quad (2.5)$$

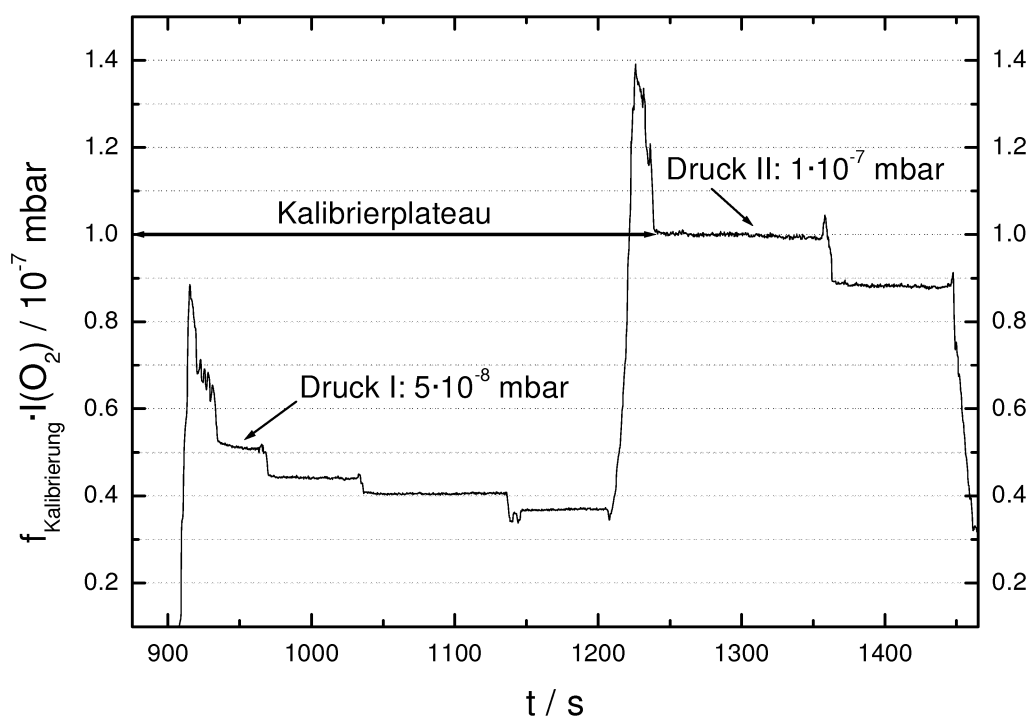
abschätzen.  $I_R$  und  $I_{R0}$  sind relative Intensitäten eines Verunreinigungspeaks bezogen auf einen Substratpeak zur Zeit  $t_{\text{Sputter}}$  bzw.  $t = 0$ . Nach dem Ionenbeschuss wird nun die Probe aus mehreren Gründen geheizt: Die Oberfläche soll geglättet werden, da der Sputterprozeß im realen Experiment nicht wie oben angenommen lagenweise stattfindet sondern i.a. zu einer mesoskopischen Aufrauhung der Oberfläche führt [9], [15], gegebenenfalls implantiertes Sputtergas soll aus der Oberfläche herausdampfen [9] und Volumenverunreinigungen an die Oberfläche diffundieren, d.h. segregieren [16]. Die Segregation wird vor allem durch die Temperatur aber auch durch die Heizzeit bestimmt. Um allzu große thermisch-mechanische Verspannungen im Kristall zu vermeiden, sollte die Heiz- bzw. Abkühlrate nicht zu hoch sein. Eine vernünftige obere Grenze sind etwa 30 K/min [2]. Die nun an der Oberfläche befindliche Volumenverunreinigung, die sich z.B. auch im Augerelektronenspektrum nachweisen lässt, wird nun durch Ionenbeschuss wieder entfernt. Ionenbeschuss und Heizen wechseln nun meist vielfach einander ab, bis ein hinreichend großes Volumen verarmt ist und beim letzten Ausheilen der Oberfläche praktisch keine Segregation mehr stattfindet. Dazu empfiehlt es sich noch, dieses letzte Ausheilen bei geringerer Temperatur oder wenigstens so kurz wie möglich zu machen.

Die einzelnen Parameter für Au(100) und Cu(110) werden in den jeweiligen Kapiteln angegeben. Exemplarisch sei an dieser Stelle auch auf neuere und detailliertere rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zu Sputter- [17-21] und Segregationsprozessen [22-24] auf einkristallinen Metalloberflächen hingewiesen.

### 2.2.3 Dosierte Begasungen

Quantitativ reproduzierbare Begasungen von relativ geringen Dosen im UHV sind manuell nicht ganz leicht zu erzielen. Ein übliches Vorgehen ist derart, dass ausgehend vom Basisdruck innerhalb der Kammer das Gas über ein Dosierventil bei einem Druck  $p_{\text{Einlass}}$  mit  $p_{\text{Einlass}} \geq 10 \cdot p_{\text{Basis}}$  eingelassen und dieser Druck sowie die Begasungszeit registriert und aufgezeichnet werden. Der hohe Einlassdruck gewährleistet ein günstiges Verhältnis von Einlassgas zu Restgas, der Restgasanteil ist somit geringer als 10%. Die Dosis ist definiert als Produkt von Einlassdruck und Begasungszeit. Üblich und anschaulich ist es, diese in der Einheit Langmuir mit  $1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} \approx 1,333 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$  anzugeben [4]. Die Anschaulichkeit beruht darauf, dass 1 L bei einem Haftkoeffizienten von eins größenordnungsmäßig einer Bedeckung von einer Monolage entspricht. Die Überlegung dazu ist analog zu den Vorstellungen beim Sputterprozess. Die Auftreffrate muß lediglich durch eine druckabhängige Stoßrate ersetzt werden. Die Druckmessung erfolgt bei geringem Druck im HV bzw. UHV-Bereich mit dem Ionisationsmanometer, das den Totaldruck angibt. Die Begasungen mit Sauerstoff wurden dynamisch durchgeführt, d.h. bei eingeschalteter Ionengetterpumpe, die ein hohes Saugvermögen für Sauerstoff hat. Die relative Ungenauigkeit in dieser Methode liegt im Wesentlichen in der manuellen Druckeinstellung. Der relevante Einstellbereich am Dosierventil ist relativ gering, so dass hier meist vorsichtig, also langsam gearbeitet wird. Oft kommt es, wie auch allgemein bei Regelungen üblich zum Überschießen des Sollwertes. Der relativen Unsicherheit durch diese Einstellphase wird dadurch entgegengetreten, dass die Begasungszeit hinreichend lang gewählt wird, wenn man in der Wahl des Einlassdruckes frei ist. Dieser einmal eingestellte Einlassdruck lässt sich dann im weiteren Verlauf der Begasung i.a. gut kontrollieren. Betrachtet man nun beispielsweise eine Begasung der Dosis 2 L bei einem Einlassdruck von  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ , die Begasungszeit beträgt dann ca. 267 s, und schätzt die Druckunsicherheit mit  $\pm 0,3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  und die Zeitunsicherheit insbesondere wegen der Einstellphase mit  $\pm 10 \text{ s}$  ab, dann erhält man eine relative Unsicherheit der absoluten Dosis von ca. 30%. Bei gleicher Durchführung der Experimente von einer Person sollte aber die Streuung in der Reproduzierbarkeit von gleichen nominellen Dosen geringer ausfallen. Auf die tatsächliche Dosis kommt es in vielen Fällen, wie auch innerhalb dieser Arbeit nicht unbedingt an, wenn man nicht Untersuchungen zu Haftkoeffizienten macht. Eine quantifizierbare Methode, um reproduzierbare Dosen zu bekommen, bietet sich durch die Verwendung eines Quadropolmassenspektrometers. Dieses arbeitet als Partialdruckmessgerät und kann beispielsweise nur den Ionenstrom des Sauerstoffpeaks ( $m/e = 32$ ) im zeitlichen Verlauf aufzeichnen. Die Datenerfassung erfolgt

elektronisch, so dass man aus der gemessenen Ionenstrom-Zeit-Auftragung über eine numerische Integration der Daten eine Dosis erhält. Die Vergleichbarkeit der Dosen ist damit direkt quantifiziert. Für die Angabe einer absoluten Dosis benötigt man jedoch eine Kalibrierung des Ionenstromes, die mit dem Ionisationsmanometer möglich wird. Abbildung 2.5 zeigt eine kalibrierte Ionenstrom-Zeit-Auftragung einer Testbegasung. Zwei Druckbereiche wurden manuell geregelt und eingestellt. Man erkennt jeweils das Überschießen des Druckes und langsam abfallende Plateaus. Die Sprünge resultieren vom Nachregeln des Dosierventils in Schließrichtung. Die Regelgröße war hierbei der Gesamtdruck gemessen mit dem Ionisationsmanometer. Dieser steigt also bei abnehmendem Partialdruck von Sauerstoff leicht an, was an Umwandlungsprozessen des Sauerstoffs beispielsweise an den Filamenten liegen kann. Das erste Plateau entspricht somit am besten dem derzeitig gemessenen Totaldruck. Nachfolgend erhöht sich also nur der Restgasanteil. Die Kalibrierung erfolgte hier demnach anhand des Plateaus für den Druckbereich II. Hier betrug der Gesamtdruck  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar.



**Abbildung 2.5:** Kalibrierte Auftragung des Ionenstroms  $I(\text{O}_2)$  gegenüber der Begasungszeit bei einer Testbegasung. Der Ionenstrom wird am Quadropolmassenspektrometer registriert ( $m/e = 32$ ), die Kalibrierung erfolgte mit dem Ionisationsmanometer. (Weitere Erläuterungen s. Text).

### 2.3 Das Rastertunnelmikroskop

Grundlegendes Prinzip für eine Messung bei der Tunnelmikroskopie ist die exponentielle Abstandsabhängigkeit zwischen dem Tunnelstrom  $I_T$  und dem Abstand  $d$  zwischen Spitze und Probe (s. auch Abbildung 2.6), die für einen Metall-Vakuum-Metall Tunnelübergang näherungsweise wie folgt formuliert werden kann [25], [26]:

$$I_T \propto \frac{U_T}{d} \cdot \exp(-A\sqrt{\phi} \cdot d). \quad (2.6)$$

Hierbei sind  $I_T$  der Tunnelstrom in nA oder pA,  $U_T$  die Tunnelspannung in mV oder V,  $d$  die Distanz zwischen Spitze und Probe in Å ( $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ),  $A$  eine Konstante mit  $A \approx 1,025/(\text{Å} \cdot \text{eV}^{1/2})$ . Mit  $\phi$  wird die Höhe der Tunnelbarriere in eV ( $1 \text{ eV} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ) angegeben. Diese hängt u.a. von den elektronischen Zustandsdichten der Spitze und der Probe ab, da Elektronen von den höchst besetzten Zuständen der einen Seite der Barriere in die niedrigsten unbesetzten Zustände der anderen Barrierenseite hinein tunneln. Der Tunnelstrom ist somit auch proportional zu einem Produkt aus den elektronischen Zustandsdichten an der Fermikante von Spitze und Probe [27]:

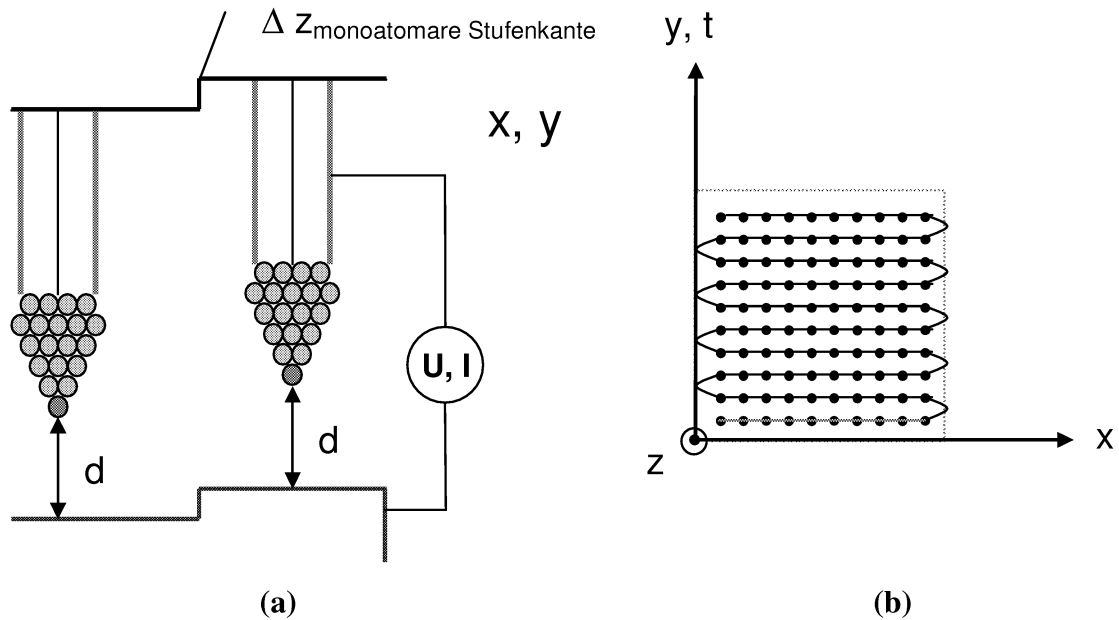
$$I_T \propto \rho_{\text{Spitze}} \cdot \rho_{\text{Probe}}. \quad (2.7)$$

Die Richtung dieses Tunnelprozesses wird durch die Polarität der Spannung bestimmt. Bei vorgegebener elektronischer Zustandsdichte der Spitze reagiert diese somit sensitiv auf Änderungen der Zustandsdichte an der Probe sowie auf Änderungen des Abstandes zwischen Spitze und Probe [28]. Eine idealerweise atomar scharfe elektrisch leitfähige Spitze nahe der Oberfläche, die durch elektrische Ansteuerung von Piezokeramiken beispielsweise eine Metalloberfläche lateral abrästert, bildet so bei angelegter Tunnelspannung zusammen mit einer elektronischen Regelung die grundsätzliche Baueinheit für ein Rastertunnelmikroskop. Im konstanten-Strom-Modus wird die z-Position der Tunnelspitze durch geeignete Ansteuerung einer Piezokeramik während der Rasterung so geregelt, dass bei vorgegebener Variation der Zustandsdichte der Probe  $\rho_{\text{Probe}}$  bei der Fermienergie  $E_F$  am Ort der Spitze ( $x, y, z$ ) der Tunnelstrom konstant bleibt [1]. Quantenmechanische Berechnungen für das Tunneln von Elektronen durch eine Potentialbarriere findet man für den eindimensionalen Fall in gängigen Lehrbüchern der Quantenmechanik. Theorien für den Tunnelprozess im RTM-Betrieb unter-

scheiden sich im Wesentlichen durch die Wahl eines geeigneten Modells insbesondere für die Tunnelspitze (s. z.B. [27], [29-31]).

Diese Variation der Zustandsdichte der Probe bei  $E_{\text{Fermi}}$  am Ort der Spitze,  $\rho_{\text{Probe}}(x, y, z)$ , hat verschiedene Ursachen, was gegebenenfalls bei der Interpretation von RTM-Bildern zu berücksichtigen ist. Die dominierende und offensichtliche Ursache besteht in der Topographie der Probe. Die Elektronenstruktur der reinen Oberfläche wiederholt sich lagenweise nach oben oder unten verschoben und stellt gleichsam eine Modulation der Topographie dar. Dies liegt daran, dass die Korrugationen der Elektronenstruktur ca. eine Größenordnung geringer ausfallen als topographische Korrugationen. Beispielsweise beträgt die theoretische Höhe einer monoatomaren Stufenkante auf Au(100) 2,04 Å, während die Korrugation von Rekonstruktionsreihen auf Au(100), einer Modulation auf einer atomar glatten Terrasse, nur eine Amplitude von ca. 0,3 Å [32], [33] und die atomare Korrugation auf Metallen im allgemeinen geringer als 0,1 Å ist [25]. Eine veränderte Elektronenstruktur kann schließlich auch chemische Ursachen haben, was insbesondere bei der Abbildung von komplexen Adsorbatsystemen zu berücksichtigen ist. Auf die Anwendungen in der Tunnelspektroskopie und für ausführliche Darstellungen zur Bildinterpretation atomar aufgelöster Strukturen sei an dieser Stelle dann beispielsweise auf [25], [29] und [31] verwiesen.

Zwingend notwendig für die wesentlichen Experimente innerhalb dieser Arbeit war lediglich eine Auflösung in z-Richtung der Probe zur Erkennung von atomaren Stufenkanten, d.h. insbesondere von Inselrandkanten auf Au(100) und von Domänengrenzen einer geordneten Adsorbatschicht von Sauerstoff auf Cu(110). Die gemessenen Verbiegungen sind immer größer als die Höhe monoatomarer Stufenkanten. Führt nun die Spitze in einem Raster über eine Oberfläche hinweg, so bewirken atomar kleine topographische Unebenheiten dieser Oberfläche durch eine Änderung von  $d$  um  $\Delta z_{\text{Topographie}}$  eine Tunnelstromänderung, die im konstanten-Strom-Modus durch eine Abstandskorrektur der Spitze von gleichem Betrag  $\Delta z_{\text{Topographie}}$  und Richtung der Unebenheit nachgeregelt wird. Somit wird in erster Näherung ein konstanter Abstand  $d$  eingestellt. Die Tunnelspitze zeichnet die Oberflächentopographie nach. Das RTM-Bild, ein Datensatz  $z(x, y)$  einer Fläche im realen Raum, gibt dann diese Topographie üblicherweise über eine Grauwertskala derart wieder, dass topographisch höhere Gebiete heller und topographisch tiefere Gebiete dunkler dargestellt werden. Abbildung 2.6 verdeutlicht die prinzipielle geometrische Anordnung bei einem RTM sowie den Rasterweg bei der Aufnahme von Datenpunkten  $z(x, y)$  für ein Bild. Durch den Rasterprozess stellt die y-Achse gleichzeitig eine Zeitachse dar, was in der Auswertung von Biegekurven von Bedeutung ist.



**Abbildung 2.6:** Rasterung einer Oberfläche dargestellt in (a) Seitenansicht zur Illustration der Regelung im konstanten-Strom-Modus am Beispiel einer monoatomaren Stufenkante und (b) in Aufsicht zur Darstellung der Datenstruktur eines RTM-Bildes.

Die Tunnelspitze in Abbildung 2.6 (a) wird idealisiert atomar scharf durch Kugeln dargestellt, der Spitzenschaft dagegen einfach durch Linien. Die Bewegung der Spitze über eine monoatomare Stufenkante hinweg wird am Spitzenschaft nachgezeichnet. Während die elektronische Regelung bei der Rasterung kontinuierlich arbeitet, werden die Datenpunkte  $z(x, y)$  diskret und homogen über die gerasterte Fläche verteilt aufgenommen. In der Abbildung 2.6 (b) findet man beispielsweise  $10 \cdot 10$  Datenpunkte, deren Messorte durch einen kleinen schwarzen Kreis angedeutet sind. Der Rasterweg wird durch eine schwarze Linie dargestellt, die die einzelnen Messorte verbindet. Die RTM-Bilder innerhalb dieser Arbeit bestehen alle aus  $512 \cdot 512$  Datenpunkten. Bezeichnet man nun die Zeit zwischen zwei Datenpunkten als  $\tau$ , dann ist jedes Linienprofil in  $x$ -Richtung für sich betrachtet mit einer Zeitachse synchronisiert, deren Spanne sich aus dem Produkt der Anzahl der Datenpunkte einer Rasterlinie minus eins mal  $\tau$  ergibt. Die Spanne einer Zeitachse für ein Linienprofil in  $y$ -Richtung ist dagegen im Mittel um den Faktor „Anzahl der Datenpunkte einer Rasterlinie“ größer. Die Abweichung der Nullpunktswerte der unterschiedlichen Zeitachsen in  $x$ -Richtung ( $y$ -Richtung) wird durch die passende Zeitachse in  $y$ -Richtung ( $x$ -Richtung), die durch diese Nullpunkte verläuft, angegeben. Bei  $512 \cdot 512$  Datenpunkten bedeutet dies eine Abweichung von ca.  $512 \cdot \tau$  für die  $y$ -Richtung bzw. ca.  $512 \cdot 512 \cdot \tau$  für die  $x$ -Richtung. Die relative Abweichung bezogen auf die Zeitspanne beträgt dann für die  $y$ -Richtung  $512 / (512 \cdot 512) \approx 0,2\%$  und für die  $x$ -Richtung  $(512 \cdot 512) /$

512 = 512%. Man kann also in sehr guter Näherung für jedes Linienprofil in y-Richtung von einer gemeinsamen Zeitachse ausgehen.

Die hier dargestellte Idealisierung geht insbesondere aus von einer stabilen und atomar scharfen Tunnelspitze, einer fixierten Probe sowie einer exakt zur Rasterebene parallelen Orientierung der Oberfläche. Im realen Experiment sind diese Annahmen nur näherungsweise erfüllt, und die Aufhebung jeder einzelnen Idealisierung führt zu einem Beitrag  $\Delta z$ , der i.a. als Störung zur topographischen Information hinzukommt. In den Untersuchungen an den Cu(110)-Kristallen kann aber ein solcher Beitrag auch sinnvoll als Auslenkung dieses Kristalls infolge einer Verbiegung desselben interpretiert und ausgewertet werden. Im Folgenden sollen nun gedanklich einige Idealisierungen beispielhaft aufgehoben und der Effekt auf das RTM-Bild diskutiert werden. Dann kann im Anschluß daran gezeigt werden, wie und unter welchen Bedingungen man mit einem Rastertunnelmikroskop prinzipiell gleichzeitig eine topographische Information gekoppelt mit einer Biegeinformation bekommen kann. Die Details der Biegeauswertung werden dann im entsprechenden Kapitel näher veranschaulicht.

Ein bekanntes Phänomen in der Tunnelmikroskopie ist der sogenannte Spitzenwechsel (engl. tip change), der besagt, dass sich das vorderste Ende der Tunnelspitze entweder spontan verlängert oder verkürzt. Dies kann beispielsweise durch Anlagerung von mobilen Adatomen oder Umordnungsprozessen an der Spitze realisiert werden. Man kann sich auch mehrere kleine Spitzen, deren z-Positionen nahe beieinander liegen denken, von denen eine abbricht, so dass im Folgenden mit einer anderen getunnelt wird, die vor dem Abbruch einen größeren Abstand zur Probe hatte. Das Resultat des Spitzentauschs ist eine plötzliche konstante Anhebung oder Absenkung im RTM-Bild, die von einer Rasterlinie zur nächsten stattfindet.

Eine leichte Verkipfung der Probe relativ zur Rasterebene führt dazu, dass eine atomar glatte Terrasse als schiefe Ebene aufgezeichnet wird. Eine solche lineare Verschiebung läßt sich mittlerweile halbautomatisch mit der gebräuchlichen Bildbearbeitungssoftware einfach von den Rohdaten abziehen, die Verkipfung wird somit zurückgedreht.

Zur Messung einer Kristallverbiegung interessieren wir uns für die Relativbewegungen zwischen den Nullpositionen der Rasterebene und der Probe. Geht man davon aus, dass sowohl Spitze als auch der Probenhalter ideal fixiert sind, dann kann sich nur noch das freie Ende des Kristalls bewegen. Findet diese Bewegung innerhalb der Aufnahmedauer eines Bildes einer Terrasse statt, so wird diese als zusätzliche Verkipfung um die x-Achse leicht identifizierbar und durch ein Linienprofil in y-Richtung bestimmbar. Durch die Korrelation mit der Zeitachse in y-Richtung erhält man somit eine zeitabhängige Verbiegung. Da gleichzeitig die Topographie der Oberfläche aufgenommen wird, kann somit unmittelbar die Verbiegung als Funk-

tion einer strukturellen Veränderung der Oberfläche gemessen werden. Prinzipiell problematisch bleibt, dass die ideale Fixierung durch tatsächliche Drifterscheinungen beispielsweise infolge thermischer Auslenkungen oder einer Piezohysterese ersetzt werden muss. Eine lineare Drift ist von einer Verkipfung nicht zu unterscheiden und lässt sich gleichsam abziehen. Nichtlineare Effekte, die sich in der Darstellung einer Ebene als gekrümmte Fläche zeigen, können nicht so einfach eliminiert werden. Wir haben in unseren Versuchen immer so lange gewartet bis Drifteffekte klein und näherungsweise linear waren. Zusammenfassend setzt sich das RTM-Bild als  $z(x, y)$  mit

$$Z_{RTM-Bild} = c + \Delta Z_{Topographie} + \Delta Z_{Spitzenwechsel} + \Delta Z_{Verkipfung} + \Delta Z_{Drift} + \Delta Z_{Verbiegung} \quad (2.8)$$

aus der Summe der diskutierten Effekte zusammen. Die Konstante  $c$  ist hier nicht näher bestimmt und hat für topographische Betrachtungen keinerlei Bedeutung, da nur Änderungen betrachtet werden.

Das in dieser Arbeit verwendete temperaturvariable Rastertunnelmikroskop ist ein kommerzielles Gerät der Firma Omicron. Es wird über eine Federhalterung sowie eine Wirbelstrombremse wirkungsvoll vor Erschütterungen aus der Umgebung gedämpft. Die Tunnelspitzen wurden selber aus einem Wolframdraht durch einen einfachen Ätzprozess mit 2,5 M NaOH hergestellt. Genauere Angaben zur Spitzenherstellung findet man z.B. in [34] und [35]. Alle RTM-Bilder in dieser Arbeit wurden im konstanten-Strom-Modus aufgenommen. Bei den Experimenten auf Au(100) wurde die Tunnelspitze neben ihrer Funktion als Sonde gleichzeitig auch als grobes Werkzeug zur Manipulation der Oberfläche verwendet.

### 3 Thermodynamik der Oberflächen

In diesem Kapitel soll ausgehend von der Grundrelation der Thermodynamik eine Entwicklung der thermodynamischen Beschreibung einer Oberfläche skizziert werden. Dies dient zum einen der allgemeinen Begriffsbildung aber besonders der zusammenhängenden Einführung, der in dieser Arbeit ermittelten physikalischen Größen wie einer freien Stufenenergie (Kapitel 4) und des Oberflächenstress (Kapitel 5). Einzelheiten zu diesen Größen findet man in den jeweilig relevanten Abschnitten.

Die Grundrelation der Thermodynamik lautet [36]:

$$dU = \delta Q + \sum_i \delta W_i \leq 0. \quad (3.1)$$

Die Änderung der inneren Energie eines Systems  $dU$  ist gleich der Summe aus dem Wärme- und dem Arbeitsaustausch mit der Umgebung. Diese Änderung ist kleiner als null, falls sich das System in einem Ungleichgewichtszustand befindet. Es strebt dann dem Energieminimum zu. Im Gleichgewicht ist das Energieminimum erreicht, was  $dU = 0$  impliziert. Bei reversiblen Wärmeaustausch gilt  $\delta Q = TdS$ . Die ausgetauschte Wärme stellt also ein totales Differential dar. Die verschiedenen Arbeitsaustauschterme  $\delta W_i$  hängen von dem betrachteten System ab. Für das ideale Gas erhält man beispielsweise  $\delta W = -pdV$  mit  $p$  dem Druck und  $V$  dem Volumen des Gases. Das negative Vorzeichen ist gerade so gewählt, dass bei einer Expansion des Gases ( $dV > 0$ ) die innere Energie des Systems abnimmt, da Arbeit an der Umgebung geleistet wird. Die innere Energie ist ein thermodynamisches Potential und beschreibt das System somit vollständig. Die unabhängigen sogenannten natürlichen Variablen der inneren Energie sind die Entropie  $S$  sowie die unterschiedlichen generalisierten Koordinaten  $q_i$ , wenn man die Arbeitsbeiträge als Produkt aus generalisierter Kraft mal generalisierter Koordinate darstellt ( $\delta W_i = K_i \cdot dq_i$ ). Für das Gas beispielsweise stellt  $p$  die generalisierte Kraft dar,  $V$  die generalisierte Koordinate.

Je nach der experimentellen Situation können unterschiedliche Variablen von Bedeutung sein oder kontrolliert werden. Die experimentell kontrollierbaren Variablen sind dann insofern natürliche Variablen, da durch sie ja das thermodynamische System bestimmt wird. Das geeignete thermodynamische Potential muß gegebenenfalls durch eine Legendre-Transformation erzeugt werden. Diese ist gerade die geeignete Variablentransformation, um von einem Satz natürlicher Variablen auf einen anderen überzugehen. Die neue Funktion ist

dann wieder ein thermodynamisches Potential und beschreibt das System vollständig. Üblicherweise ist die Entropie  $S$  im Experiment nicht kontrollierbar, so dass eine Legendre-Transformation der inneren Energie  $U = U(S, q_i)$  durchgeführt wird, die auf die Helmholtz-sche freie Energie  $F = F(T, q_i)$  als neues thermodynamisches Potential mit der Temperatur  $T$  als neuer natürlichen Variablen führt. Diese ist dem Experimentator i.a. leicht zugänglich. Zur Illustration soll die Transformation für dieses Beispiel einmal durchgeführt werden:

$$U = U(S, q_i) \wedge dU = \delta Q + \sum_i \delta W_i = TdS + \sum_i K_i dq_i$$

$$\Rightarrow dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \sum_i \frac{\partial U}{\partial q_i} dq_i$$

*Legendre – Transformation :*

$$F = U - S \cdot \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{q_i} = U - ST$$

$$\Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = \sum_i K_i dq_i - SdT$$

$$\Rightarrow F = F(T, q_i)$$

Nach dieser sehr fundamentalen Einleitung zur gesamten inneren bzw. freien Energie eines Systems muss nun zunächst der Anteil einer thermodynamisch glatten Grenz- bzw. Oberfläche an der Gesamtenergie herausgearbeitet werden. Dazu soll ein geeignetes Modell formuliert werden. Die einzelnen Arbeitsbeiträge  $\delta W_i$  werden dann für eine kristalline, metallische Oberfläche angegeben. Insbesondere wird hier die als Oberflächenspannung bekannte Energie zur elastischen Deformation einer Oberfläche eingeführt. Im Anschluss daran wird dann die Stufenenergie eingeführt werden. Am Ende dieses Kapitels werden die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen in einem UHV-Experiment, einem metallurgischen Experiment und einem elektrochemischen Experiment diskutiert. Die hier gebotene Darstellung der Thermodynamik der Oberflächen lehnt sich stark an [37] an.

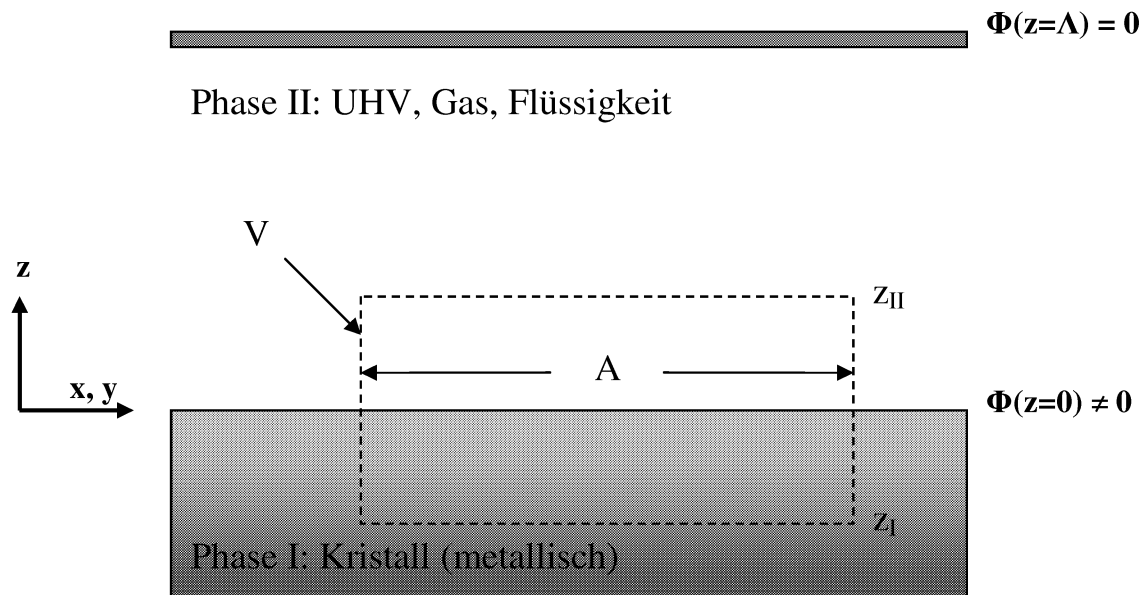
### ***3.1 Die Grenzflächenenergie einer thermodynamisch glatten Oberfläche***

Eine homogene Oberfläche ist thermodynamisch gesehen glatt. Im Mittel sind keine Defekte auf der Oberfläche wahrnehmbar. Eine reale Oberfläche besitzt mikroskopisch immer Inhomogenitäten, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Man betrachte nun die in Abbildung 3.1 skizzierte Situation eines inhomogenen Systems bestehend aus einem homogenen Kristall (Phase I), dessen thermodynamisch glatte Oberfläche entweder an ein Vakuum,

eine homogene Gasphase oder wässrige Lösung (Phase II) grenzt. Die Grenzfläche Kristall-Vakuum wird lediglich von der Kristallseite her bestimmt, weshalb hier also die Oberfläche für sich allein betrachtet wird, in allen anderen Fällen findet prinzipiell eine Wechselwirkung mit Teilchen der Phase II statt, weshalb hier der Begriff der Grenzfläche verwendet wird. Die Homogenität der Phasen I und II für sich genommen gelte für hinreichend große Abstände  $|z|$  von der Oberfläche. Um Ladungsneutralität des Systems zu gewährleisten denke man sich eine Gegenelektrode, deren elektrisches Potential willkürlich auf null gesetzt wird ( $\Phi(z = \Lambda) = 0$ ). Die Ladungsneutralität des Gesamtsystems lässt sich dann schreiben als

$$\int \rho_{el}^{(\pm)}(z) dz = 0. \quad (3.2)$$

Da hier ein Metall für die Phase I angenommen werden soll, gilt für das elektrische Potential  $\Phi(z) = \Phi^{(M)} = \text{konstant}$  für  $z < 0$ . Man betrachte nun ein Volumen  $V$ , das so groß gewählt sei, dass für  $|z| \geq |z_I|, |z_{II}|$  alle physikalischen Größen bereits den homogenen Volumenwert der entsprechenden Phase erreicht haben. Die Wände denke man sich weiterhin als undurchdringbar, was einer Teilchenzahlerhaltung innerhalb des Volumens entspricht.



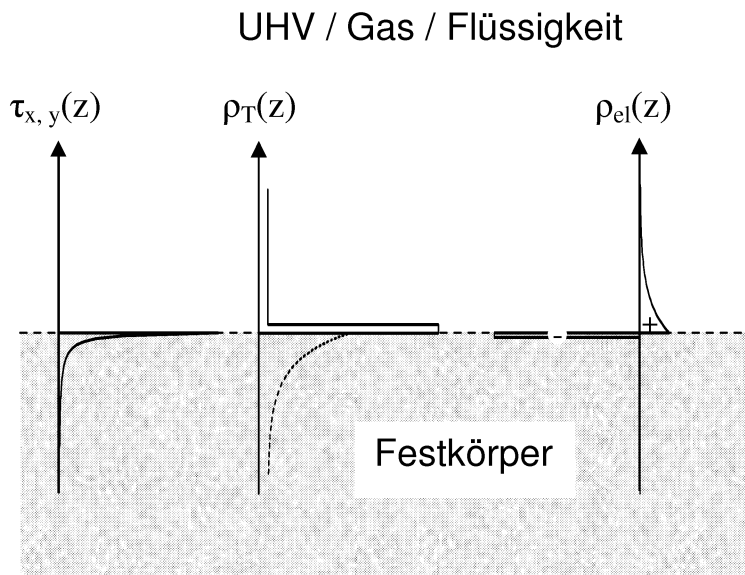
**Abbildung 3.1:** Modell zur Illustration der Grenzflächenenergie einer thermodynamisch glatten Oberfläche (Erläuterungen s. Text).

Für die weitere Diskussion seien die experimentellen Bedingungen gerade so, dass die freie Energie  $F$  das richtige thermodynamische Potential darstellt. Diese Annahme stellt aber keinerlei grundsätzliche Einschränkungen für den zu beschreibenden Sachverhalt dar. Die gesamte freie Energie muss dann auf Grund der lateralen Homogenität proportional zur Fläche

A sein. Weiter ist  $F$  eine lineare Funktion von  $z_I$  und  $z_{II}$ , da die Volumenphasen homogen sind und das Intervall  $\Delta z$  der Grenzfläche, in dem Abweichungen von der Homogenität auftreten, als klein angenommen werden kann. Damit erhält man für die gesamte freie Energie die Summe

$$F = F_I + F_{II} + F^{(s)} = f_I z_I A + f_{II} z_{II} A + f^{(s)} A \quad \text{für hinreichend große } z_I, z_{II}. \quad (3.3)$$

Prinzipiell lässt sich nun  $F$  in Abhängigkeit von  $|z_I| = |z_{II}|$  für das Gesamtsystem berechnen. Der Wert der linearen Funktion für  $z = 0$  ist dann gerade  $f^{(s)}$ , der flächenspezifischen freien Energie der Grenz- bzw. Oberfläche.



**Abbildung 3.2:** Mechanischer Stress  $\tau_{x,y}(z)$ , Teilchendichte  $\rho_T(z)$  und Ladungsdichte  $\rho_{el}(z)$  an einer Festkörper-UHV / Gas bzw. Flüssigkeit Grenzfläche aus [37].

Die Oberflächenenergie ist immer positiv, d.h. man muss Arbeit aufwenden, um eine Oberfläche zu erzeugen. Eine negative Oberflächenenergie würde zum spontanen Zerfall eines Kristalls führen zur Erzeugung einer maximalen Oberfläche. Eine Grenzflächenenergie kann grundsätzlich negativ werden. Dann besteht das Bestreben die Grenzfläche zwischen den Phasen I und II zu vergrößern, was beispielsweise durch eine Durchmischung erreicht wird. Das System ist dann höchstens metastabil. Dass  $f^{(s)}$  überhaupt ungleich null ist, impliziert eine Inhomogenität mindestens einer physikalischen Größe in  $z$ -Richtung innerhalb einer Phase. Eine Sprungfunktion der betrachteten physikalischen Größe, die den Sprung bei  $z = 0$  der Phasengrenze hat, würde die Grenzflächenenergie zum Verschwinden bringen. Für die Gesamtenergie hat es dann keinen Einfluss ob die Phasen weit voneinander entfernt separiert

sind oder unmittelbar aneinander stoßen. Das  $z$ -Integral über die Differenz der physikalischen Größe nahe der Oberfläche minus der Volumengröße definiert den sogenannten Oberflächenüberschuss. Abbildung 3.2 stellt den von  $z$  abhängigen mechanischen Stress  $\tau_{x,y}(z)$ , die Teilchendichte  $\rho_T(z)$  sowie die Ladungsdichte  $\rho_{el}(z)$  dar. Der mechanische Stress  $\tau_{kl}^{(s)}$  des Kristalls an der Oberfläche ist definiert als

$$\tau_{kl}^{(s)} = \int_{z_I}^{z_{II}} \tau_{kl}(z) dz \quad . \quad (3.4)$$

$$[\tau_{kl}^{(s)}] = \frac{N}{m}$$

Dabei wird der laterale Stress der Volumenphase des Kristalls als null angenommen. Falls in der Volumenphase des Kristalls der Stress ungleich null ist, so muss diese Konstante für die Bestimmung des Oberflächenstress abgezogen werden. Der so definierte Oberflächenstress stellt ein  $z$ -Integral aller Kräfte pro Länge dar, die benötigt werden, um ein Material, bei dem in einem Gedankenexperiment die rechte Seite des Kristalls entfernt wird, ungedehnt zu lassen. Die Phase II kann keinen lateralen Stress aufbauen, dies ist nur im Festkörper möglich. Einzelheiten zum Oberflächenstress mit Erläuterungen zu den Indices findet man in Kapitel 5.2.

Teilchenüberschüsse  $n_i^{(s)}$  werden als Integral über die Differenz der von  $z$  abhängigen Teilchendichten  $\rho_i(z)$  und den jeweiligen Volumenteilchendichten  $\rho_{I, II}$  definiert:

$$n_i^{(s)} = A \cdot \int_{z_I}^{z_{II}} (\rho_i(z) - \rho_{I, II}) dz \quad . \quad (3.5)$$

$$[\rho] = \frac{1}{m^3}$$

Im Zusammenhang mit der richtigen Bestimmung der Volumenteilchendichten stellt sich auch die Frage nach der richtigen Festlegung der teilenden Fläche zwischen dem Kristall und beispielsweise einem Gas oder einer Flüssigkeit. Meist stellt es sich als sinnvoll heraus, die Kristalloberfläche selbst als teilende Fläche zu wählen und Adsorbate schon zur Phase II zu zählen. Tritt Segregation ein, so zählt man die Atome des Segregats i.a. noch zur Phase I. Die exakte Position der teilenden Fläche ist dabei nicht von Bedeutung, da in den dargestellten Fällen die Konzentration der betrachteten Teilchensorte in der benachbarten Phase als null angenommen werden kann.

Wegen der Ladungsneutralität des Gesamtsystems erfolgt zur Bestimmung des Ladungsüberschusses  $q^{(s)}$  mit den elektrischen Ladungsdichten  $\rho_{el}$  die Integration lediglich über die Phase I

(Metall) bzw. über die Phase II allein. Im UHV bzw. im Gas treten i.a. keine freien Ladungen auf, so dass auch die Festkörperoberfläche ungeladen ist. Geladene Oberflächen kann man aber leicht bei einem Elektrolyten als Phase II erzeugen. Unabhängig vom Ladungsüberschuss und der exakten  $z$ -Abhängigkeit der Ladungsdichte lässt sich aber immer die elektrische Arbeit für das System formulieren, die hier mit der mechanischen und chemischen Arbeit zusammengefasst aufgeführt ist:

$$\begin{aligned}\delta W_{mechanisch} &= A \sum_{kl} \tau_{kl}^{(s)} d\epsilon_{kl} - p dV \\ \delta W_{chemisch} &= \sum_i \mu_i dn_i^{(s)} \\ \delta W_{elektrisch} &= \phi^{(M)} dq\end{aligned}.$$

Hierbei sind  $\epsilon_{kl}$  die relative Dehnung,  $\mu_i$  das chemische Potential der Komponente  $i$ ,  $\phi^{(M)}$  sei das elektrische Potential des Kristalls, das für ein Metall konstant ist für  $z < 0$ , und  $q$  bezeichnet die elektrische Ladung. Das Differential von  $F^{(s)}$  lässt sich somit schreiben als

$$\begin{aligned}dF^{(s)} &= -S^{(s)} dT + A \sum_{kl} \tau_{kl}^{(s)} d\epsilon_{kl} - p dV + \sum_i \mu_i dn_i^{(s)} + \phi^{(M)} dq \\ F^{(s)} &= A f^{(s)} \\ \Rightarrow dF^{(s)} &= A df^{(s)} + f^{(s)} dA = -S^{(s)} dT + A \sum_{kl} \tau_{kl}^{(s)} d\epsilon_{kl} - p dV + \sum_i \mu_i dn_i^{(s)} + \phi^{(M)} dq \\ \Rightarrow df^{(s)} &= -s^{(s)} dT + \sum_{kl} (\tau_{kl}^{(s)} - f^{(s)} \delta_{kl}) d\epsilon_{kl} - p dz + \sum_i \mu_i d\Gamma_i^{(s)} + \phi^{(M)} d\sigma \\ s^{(s)} &= S^{(s)} / A; \Gamma_i^{(s)} = n_i^{(s)} / A; \sigma = q / A; dA / A = \sum_k d\epsilon_{kk} = \sum_{kl} \delta_{kl} d\epsilon_{kl}; dV = A dz\end{aligned}$$

Für eine Oberfläche mit vernachlässigbarem Dampfdruck ( $p = 0$ ) bei konstanter Temperatur  $T$ , konstantem Teilchenüberschuss  $\Gamma_i$  und Oberflächenladung  $\sigma$  erhält man eine von Shuttleworth zuerst hergeleitete und nach ihm benannte Beziehung zwischen dem Oberflächenstress und der spezifischen freien Oberflächenenergie:

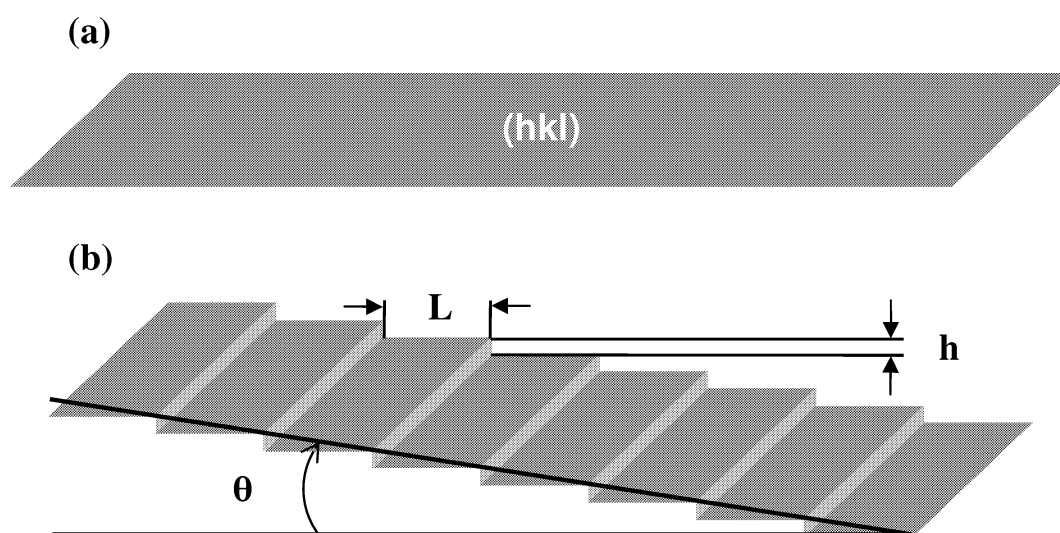
$$\tau_{kl}^{(s)} = f^{(s)} \delta_{kl} + \left. \frac{\partial f^{(s)}}{\partial \epsilon_{kl}} \right|_{T, \Gamma_i, \sigma, p=0}. \quad (3.6)$$

Aus der Shuttleworthgleichung wird ersichtlich, dass für Flüssigkeiten Oberflächenstress und Oberflächenenergie numerisch gleich sind, da die Änderung der freien Oberflächenenergie

mit der Dehnung verschwindet. In einer Flüssigkeit können die Moleküle und Ionen frei fließen, sie besitzt Volumenstabilität aber keine Formstabilität, so dass bei einer Deformation der Oberfläche keine elastische Energie gespeichert werden kann. Die lokale Umgebung eines Oberflächenatoms ist somit im Mittel immer gleich. Der Arbeitsbeitrag zur elastischen Dehnung einer erzeugten Oberfläche wird oft auch als Oberflächenspannung bezeichnet. Da häufig Verwechslungen zwischen den Größen Oberflächenspannung (engl. surface stress) und Oberflächenenergie (engl. surface energy/tension) auftreten, wird in dieser Arbeit zur besseren Unterscheidung der aus dem englischen Sprachgebrauch entlehnte Begriff des Oberflächenstress für die isotherme Arbeit zur elastischen Deformation einer Oberfläche verwendet.

### 3.2 Die Stufenenergie

Die thermodynamisch glatte Oberfläche entspricht einer Homogenisierung einer realen Oberfläche, die mikroskopisch i.a. verschiedene Defekte aufweist. Diese Defekte tragen anteilmäßig zur gesamten freien Oberflächenenergie bei. Ein wichtiger Defekt, der auch für diese Arbeit von besonderer Bedeutung ist, ist eine Stufenkante. Ausgehend von der glatten Oberfläche kann eine dazu geneigte Oberfläche gleichsam einer Treppe mit Stufen erzeugt werden (s. Abbildung 3.3).



**Abbildung 3.3:** Oberflächen (b), die gegenüber einer niedrig indizierten Oberfläche (hkl) (a) um den Winkel  $\theta$  verkippt sind, besitzen eine höhere Oberflächenenergie. Durch die Verkipfung werden Stufen erzeugt, was (Stufen-) Energie kostet.

Kristallographisch spricht man von einer Vizinalfläche. Statt einer atomar glatten Terrasse einer kristallographischen Orientierung (hkl) erhält man nun Terrassenabschnitte, die durch i.a. monoatomar hohe Stufenkanten getrennt sind. Für das Konzept der Stufenenergie genügt es aber, dass thermodynamisch glatte Abschnitte durch Stufen der Höhe  $h$  getrennt werden. Da durch die Verkipfung Stufenkanten erzeugt werden, muss die Oberflächenenergie der Vizinalfläche mit der Stufendichte größer werden. Die Stufendichte nimmt mit dem Neigungswinkel  $|\theta|$  zu. Gibt man die Stufendichte als Quotient aus der Stufenhöhe  $h$  und dem Stufenabstand  $L$  an, dann lässt sich die Oberflächenenergie formal nach  $p \equiv |h/L| = |\tan\theta|$  entwickeln:

$$\gamma_p(p) = \gamma_0 + \gamma_1 p + \gamma_2 p^2 + \gamma_3 p^3 + \gamma_4 p^4 + \dots \quad (3.7)$$

Dabei ist  $\gamma_0$  die Oberflächenenergie der thermodynamisch glatten Oberfläche und  $\gamma_1 = \beta/h$  ist die Stufenenergie pro Länge der Stufenkante dividiert durch die Höhe  $h$  der Stufe. Die übrigen Terme höherer Ordnung beschreiben Wechselwirkungen der Stufen untereinander auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll.

### 3.3 Thermodynamische Potentiale

Nachdem das Konzept der Oberflächenenergie einer thermodynamisch glatten Kristalloberfläche und die Stufenenergie über eine vizinale Oberfläche eingeführt worden sind, soll nun auf die unterschiedlichen experimentellen Randbedingungen eingegangen werden. Über die Legendre-Transformation kann von einem Satz natürlicher Variablen auf einen anderen übergegangen werden. Das totale Differential der Helmholtzschen freie Energie für das oben beschriebene System lässt sich i.a. schreiben als

$$df^{(s)} = -s^{(s)} dT + \sum_{kl} (\tau_{kl}^{(s)} - f^{(s)} \delta_{kl}) d\epsilon_{kl} + \sum_i \mu_i d\Gamma_i^{(s)} + \phi^{(M)} d\sigma - p dz. \quad (3.8)$$

Die Temperatur stellt, wie schon oben vermerkt, in allen Experimenten eine geeignete natürliche Variable dar. In einem UHV-Experiment erhält man einen Teilchenüberschuss  $d\Gamma_i$  durch Segregation aus dem Kristallvolumen oder durch Adsorption aus der Gasphase. Nach erfolgter Segregation oder Adsorption ist die Änderung des Teilchenüberschusses praktisch null, so dass dieser Term meist verschwindet. Die Oberfläche ist weiterhin typischerweise ungeladen,

so dass auch dieser Term verschwindet. Betrachtet man Kristalle mit geringen Dampfdrücken wie z.B. Cu und Au so verschwindet auch der letzte Term aus Gleichung 3.8. Hält man die Dehnung konstant, dann gewinnt die Beziehung eine eingehende anschauliche Bedeutung. Die Änderung der spezifischen Helmholtz freien Energie ist also dann gerade die isotherme Arbeit pro Fläche, um eine Oberfläche zu erzeugen. Diese Energie muß immer positiv sein, da z.B. beim Spalten eines Kristalls, wobei zwei Oberflächen erzeugt werden, immer auch Bindungen aufgebrochen werden müssen. Die freie Stufenenergie stellt dann analog gerade diejenige Energie dar, die benötigt wird, um eine Stufe beispielsweise durch Aufreißen einer Terrasse zu erzeugen. Hierbei muss wieder beachtet werden, dass dabei gleichzeitig zwei Stufen erzeugt werden.

In einem metallurgischen Experiment wird oft bei hohen Dampfdrücken der entsprechenden Materialien gearbeitet, so dass der letzte Term nicht mehr verschwindet. Hierbei wird oft bei vorgegebenem Volumen eines Kessels und einstellbarem Druck gearbeitet, so dass eine Legendre-Transformation hin zur Gibbschen freien Enthalpie durchgeführt wird mit  $G = F + pV$ . Die natürliche Variable  $V$  wird somit durch  $p$  ersetzt.

Im Falle einer wässrigen Lösung, also in einem elektrochemischen Experiment, verschwindet wieder der  $pV$ -Term. Jedoch gewinnen sowohl der Teilchenüberschuss als auch die Oberflächenladung an Bedeutung. Die Oberflächenladung wird durch das Probenpotential, das gegenüber einer Referenzelektrode gemessen wird, variiert. Es muss also eine Legendre-Transformation von  $\sigma$  nach  $\Phi$  erfolgen. Weiterhin wird der Teilchenüberschuss durch die Konzentration eingestellt. Die Änderung der Konzentration entspricht aber gerade der Änderung des chemischen Potentials  $\mu_i$  bei konstanter Temperatur:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu^* + RT \ln c \\ \Rightarrow d\mu &= d\mu^* + (1/c)dc = (1/c)dc. \\ \Rightarrow d\mu &\propto dc\end{aligned}$$

Eine weitere Legendre-Transformation ersetzt nun schließlich die natürliche Variable  $\Gamma_i$ , den Teilchenüberschuss, durch das chemische Potential  $\mu_i$ :

$$\gamma_{EC} = f^{(s)} - \sum_i \mu_i \Gamma_i - \phi \sigma. \quad (3.9)$$

Mit dem so definierten  $\gamma_{EC}$  als spezifischer Oberflächenenergie hat man das geeignete thermodynamische Potential für das elektrochemische Experiment gefunden.

Die in dieser Arbeit relevante Größe Stufenenergie lässt sich pro Stufe und Stufenlänge, wie im vorhergehenden Abschnitt skizziert, formal über die Differenz der Oberflächenenergien einer thermodynamisch glatten und einer vizinalen Oberfläche einführen und auch berechnen.

Da nun die Oberflächenenergien selbst von den experimentellen Randbedingungen abhängen, gilt das ebenso für die Stufenenergie. Die Abhängigkeit bei konstantem Elektrodenpotential ergibt sich im Wesentlichen über das Dipolmoment an einer Stufenkante. Das Dipolmoment an der Stufenkante ergibt sich wiederum durch eine inhomogene Elektronenverteilung (Smoluchowski-Effekt [38]) an dieser Kante, so dass die positiven Atomrümpfe dort weniger abgeschirmt sind. Es zeigt also mit dem positiven Ende aus der Oberfläche heraus. Auf Grund des Stufendipolmoments erniedrigt sich nun die Austrittsarbeit der vizinalen Oberfläche. Diese Austrittsarbeitsänderung ist nun direkt mit der Änderung des Nullladungspotentials verknüpft, was sich dann um denselben Betrag erniedrigt. Eine detaillierte Analyse des Problems [39], [37] zeigt dann, wie unter Vernachlässigung der spezifischen Adsorption von Ionen aus dem Elektrolyten das Produkt aus Oberflächenladung und Änderung des Nullladungspotentials die Differenz der Stufenenergien bei geladener bzw. ungeladener Oberfläche darstellt [39]:

$$\beta(\phi) = \beta_H - \frac{p_z}{\epsilon_0 a_{\parallel}} \sigma_0(\phi). \quad (3.10)$$

Hier ist mit  $\beta_H$  die freie Helmholtzenergie der Stufe einer ungeladenen Oberfläche ( $\sigma_0(\phi) = 0$ ) bezeichnet und  $\beta(\phi)$  gibt die entsprechende Größe der geladenen Oberfläche an. Das Dipolmoment in z-Richtung wird mit  $p_z$  bezeichnet,  $\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätszahl des Vakuums,  $a_{\parallel}$  der atomare Durchmesser entlang einer Stufenrichtung.

Innerhalb dieser Arbeit werden die Begriffe Oberflächenenergie und Stufenenergie teilweise auch als Oberbegriffe für die Menge der möglichen thermodynamischen Potentiale verwendet. Dort, wo es von Bedeutung ist, wird das thermodynamische Potential näher spezifiziert werden.

## **4 Adatom- und Leerstelleninseln auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche**

### **4.1 Einleitung**

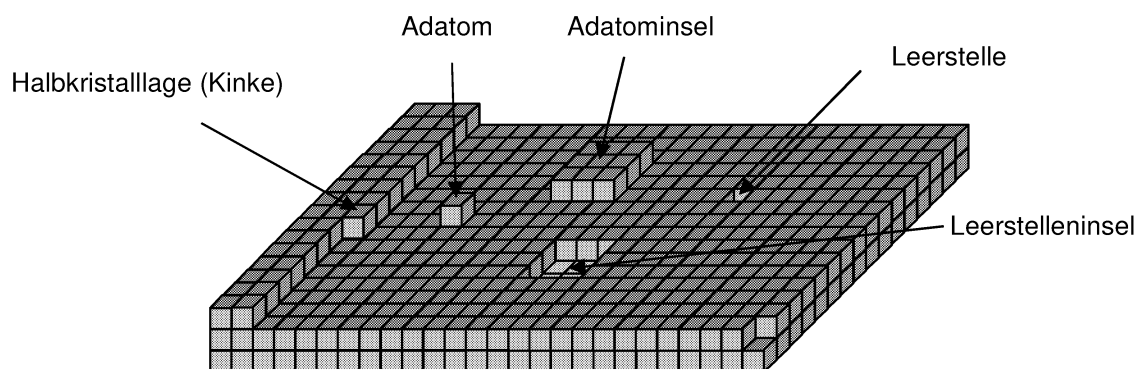
Monoatomar hohe Inseln auf Einkristalloberflächen stellen Nanostrukturen dar, deren Formen sich entweder aus der Nukleations- und Wachstumskinetik ergeben oder deren einzige so genannte Gleichgewichtsform im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Minimierung der freien Energie des Inselrandes eindeutig bestimmt ist. Im Gleichgewichtsfall besitzt die freie Energie des Inselrandes somit fundamentale Bedeutung für die Gestalt dieser Nanostrukturen. Rastertunnelmikroskopische Studien an Gleichgewichtsformen von zweidimensionalen Inseln wurden bereits auf verschiedenen metallischen Oberflächen im UHV, nämlich Cu(100), Cu(111) und Ag(111) [40], [41], [42], [43] sowie Pt(111) [44], [45] zur Bestimmung der freien Stufenenergien durchgeführt. Dazu sind im Besonderen zwei Methoden entwickelt worden: Die eine macht von der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsform Gebrauch [40], [41], während bei der zweiten eine Analyse der Fluktuationen um die Gleichgewichtsform herum als Funktion der Inselgröße durchgeführt wird [46]. Beide Methoden führen zu nahezu identischen Ergebnissen [42], allerdings erfordert die zweite oftmals den geringeren experimentellen Aufwand. In einer wässrigen Lösung ist außerdem die Variationsmöglichkeit der Temperatur durch Abdampfen des Wassers stark eingeschränkt. Neben den erwähnten UHV-Experimenten wurden in meist 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Adatominseln von Au auf der nicht rekonstruierten Au(100) Oberfläche mit einem elektrochemischen Rastertunnelmikroskop beobachtet [47], [48], [49]. Diese potentialabhängigen Untersuchungen an Gleichgewichtsformen ergaben nach einer Fluktuationsanalyse eine mittlere freie Stufenenergie von  $\beta \approx 35\text{-}70$  meV pro Atom in einem Potentialfenster von 300-700 meV positiv vom Nullladungspotential (potential of zero charge – pzc). Berücksichtigt man die höhere Bindungsenergie von Au gegenüber Cu, dann würde man auch eine größere freie Stufenenergie für Au erwarten. Für die Cu(100) Oberfläche findet man allerdings  $\beta = 220$  meV pro Atom [42]. Theoretische Werte variieren für Au zwischen 65 meV [50] und 180 meV [51], so dass sich die Frage stellt, ob die niedrigen Werte für Au im Elektrolyten lediglich durch die besondere Umgebung der Oberfläche in dieser wässrigen Lösung bedingt sind oder jedoch eine intrinsische Eigenschaft der

Oberfläche selbst darstellen. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist also die Bestimmung der Gleichgewichtsform von monoatomaren Au-Inseln auf der Au(100)-Oberfläche im UHV sowie die Bestimmung der freien Stufenenergie daran mittels einer Fluktuationsanalyse. Nach einer allgemeineren einleitenden Beschreibung zur Begriffsbildung und zur Darstellung grundlegender Sachverhalte zur Thematik von Inseln auf Kristalloberflächen im Unterkapitel 4.2 wird im Unterkapitel 4.3 im Speziellen auf die Theorie von Inseln im thermodynamischen Gleichgewicht eingegangen. Hierbei wird sowohl der grundlegende Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsform und der freien Stufenenergie angegeben (Abschnitt 4.3.1), als auch das als Wulffsche Konstruktion bekannte geometrische Verfahren zur Bestimmung der Gleichgewichtsform aus der winkelabhängigen Verteilung der relativen freien Stufenenergie, bzw. umgekehrt zur Bestimmung der Letzteren aus der vorgegebenen Gleichgewichtsform, ausführlich beschrieben (Abschnitt 4.3.2). Die Bestimmung der freien Stufenenergie erfolgt in dieser Arbeit mit der Auswertung von Stufenrandfluktuationen. Die kurze Beschreibung dieses Verfahrens bildet dann im Abschnitt 4.3.3 den Abschluss des theoretischen Teils dieses Kapitels. Im Unterkapitel 4.4 schließt sich daran die Beschreibung der experimentellen Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von Inseln auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche an. Ausgehend von der Probenpräparation wird darin zunächst eine detaillierte Charakterisierung des Substrats vorgenommen, um dann im Folgenden die Aufdampf- und Ionenerosionsexperimente und Beobachtungen zu Wachstumsformen und einer gefundenen Gleichgewichtsform zu beschreiben. Im Unterkapitel 4.5 findet dann schließlich die Bestimmung der freien Stufenenergie statt. Eine Diskussion der Ergebnisse im Unterkapitel 4.6 sowie ein Ausblick im Unterkapitel 4.7 schließen dann diesen Teil der Arbeit ab.

## ***4.2 Inseln auf Kristalloberflächen***

Um eine anschauliche atomistische Beschreibung der Strukturen und der Phänomenologie auf einer Kristalloberfläche zu präsentieren, hat es sich bewährt, ein einfaches Modell des Kristalls und seiner Oberfläche zu Hilfe zu nehmen, wie beispielsweise das sogenannte TSK-Modell (engl. für Terrace, Step, Kink) [52]. Im TSK-Modell ist eine Stufenposition eindeutig als  $x_i(y_i)$  beschreibbar. Überhänge sind damit, anschaulich gesprochen, verboten. Einen Kossel-Kristall [53] denkt man sich aus würfelförmigen Atomen aufgebaut, die passgenau aneinandergesetzt werden und die nur mit ihren nächsten Nachbarn wechselwirken. Abbildung 4.1 veranschaulicht so einfache Strukturen auf dieser Oberfläche wie eine atomar glatte Ter-

rasse, eine monoatomar hohe Stufenkante, einen Kinkenplatz (Halbkristalllage), Adatome und Leerstellen sowie eine Adatom- und eine Leerstelleninsel. Beispielhaft und beziehend auf die Experimente auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche werden dann im nächsten Abschnitt außerdem noch Kugelmodelle der nicht rekonstruierten (100)-, (111)- und (110)-Oberflächen eines fcc-Kristalls, teilweise mit Adatominseln darauf, mit ihren jeweils spezifischen Eigenheiten gezeigt. Ausgehend von einer reinen Kristalloberfläche mit Terrassen und Stufenkanten, soll dann im Folgenden phänomenologisch kurz skizziert werden, welche atomaren Prozesse wie zu einer Inselbildung beitragen. Für eine detailliertere Übersicht sei hier beispielsweise auf Kapitel 2 und 3 von [54] verwiesen, an die sich die anschließende Darstellung anlehnt.



**Abbildung 4.1:** Oberfläche eines Kossel-Kristalls mit charakteristischen Strukturelementen und deren Bezeichnungsweise.

Die Bildung von zweidimensionalen Strukturen wie Adatom- und Leerstelleninseln auf einer Terrasse erfordert i.a. zunächst das Hinzufügen von Adatomen bzw. das Abtragen von Atomen aus einer Terrassenposition heraus zur Erzeugung von Leerstellen. Experimentell wird dies durch Aufdampfen bzw. Ionenerosion realisiert. Die Stoßverteilung für Adatome bzw. Ionen ist stochastisch bei homogenen Strahlquerschnitten. Geht man nun davon aus, dass ein Adatom einen Haftkoeffizienten von eins bzw. ein Ion einen Sputterwirkungsgrad von eins hat, dann findet man nach einer Einstrahldosis von weniger als einer Monolage bei eingefrorener Oberfläche eine stochastische Verteilung von Adatomen bzw. Löchern auf dieser Oberfläche vor. Die Ionen denke man sich dabei entweder mit den abgetragenen Atomen im Vakuum oder so tief im Kristallinneren implantiert, dass hier keine weiteren Wechselwirkungen mit der Oberfläche berücksichtigt werden sollen. Feldionenmikroskopische Untersuchungen des Aufdampfprozesses von Ir, Re, W und Pd auf Ir(111) bei 20 K [55] sowie tunnelmikro-

skopische Untersuchungen des Aufdampfprozesses von Pt auf Pt(111) bei  $T = 23 \text{ K}$  [56] unterstützen diese gemachten Annahmen für Adatome. Man findet jeweils eine stochastische Verteilung derselben vor. Insbesondere findet man, dass die hcp- bzw. fcc-Atomplätze auf Ir(111) unabhängig von ihren energetischen Unterschieden gleichverteilt besetzt werden.

Diffusion, Nukleation sowie Reifung und Koaleszenz sind diejenigen Prozesse, die nun bei steigender Temperatur einsetzen und in dieser Reihenfolge zur Strukturbildung auf der Oberfläche beitragen. Das Problem der Formbildung ist in guter Näherung ein zweidimensionales Vielteilchenproblem, wenn die Aufdampfmenge bzw. die Ionenstrahldosis gering ist, da dann kein Interlagentransport zu berücksichtigen ist. Fast alle Adatome bzw. Ionen treffen auf einen freien Terrassenplatz. Eine atomistische Betrachtungsweise muß nun für eine Beschreibung der Dynamik der Formbildung alle einzelnen Diffusionsprozesse sowie die dazugehörige Einteilchenkinetik berücksichtigen. An dieser Stelle soll nun ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass Leerstellen mit demselben Formalismus beschrieben werden können, der für Adatome angewandt wird. Die diffundierende Leerstelle erhält damit gleichsam Teilchencharakter, auch wenn der physikalische Prozess natürlich immer eine Diffusion von Atomen darstellt. Beispielsweise lässt sich die Diffusion einer einzelnen Leerstelle oder einer Leerstelleninsel durch Kantendiffusion der Atome realisieren. Die unterschiedlichen Diffusionswege oder auch -mechanismen sind mit verschiedenen Aktivierungsenergien verknüpft, so dass temperaturabhängig einzelne Prozesse dominieren und damit formgebend sein können. In diesem Sinne kann man auch von einer Hierarchie der Diffusionsprozesse sprechen. Bei hinreichend hohen Temperaturen können alle Prozesse in endlichen Zeitskalen stattfinden, kinetische Begrenzungen werden so teilweise aufgehoben. Um eine Aussage über die treibenden Kräfte einer Systementwicklung zu bekommen, muß das zweidimensionale Vielteilchenproblem thermodynamisch betrachtet werden und man geht letztendlich der Frage nach, welche Teilchenkonfiguration energetisch am stabilsten ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Frage nach dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, auf das das System zusteuert. Die Thermodynamik kann somit eine Antwort über thermodynamische Gleichgewichtszustände liefern und über die physikalische Größe des chemischen Potentials die Richtung einer Systementwicklung vorgeben, die Kinetik dagegen gibt Antworten über die Realisierungsmöglichkeiten die Zustandsveränderungen herbeizuführen. Abhängig von der Temperatur und den Zeitskalen, in denen eine Beobachtung stattfindet, können nun tatsächlich verschiedene Formen auf einer Oberfläche gefunden werden. Phänomenologisch findet man beispielsweise auf Pt(111) bei tieferen Temperaturen von  $200 \text{ K}$  stark verästelte dendritische Formen [57], [58] bei  $700 \text{ K}$  dagegen eine der Oberflächensymmetrie entsprechende hexagonale Form [54].

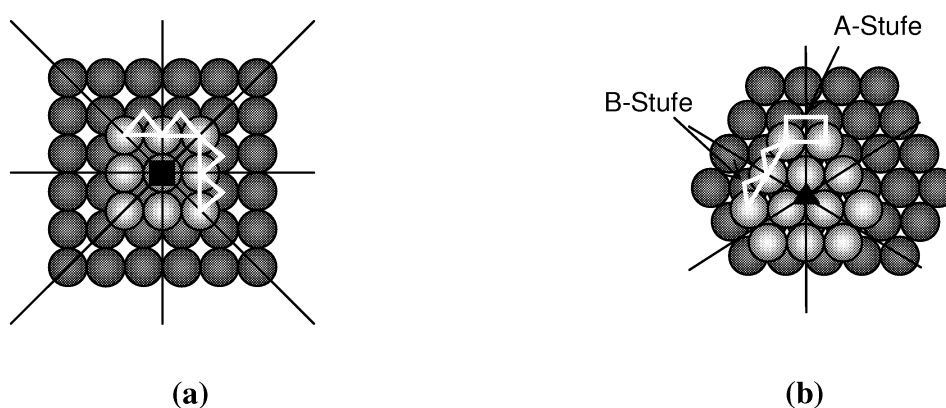
Man spricht von Wachstumsformen, falls ein kinetischer Prozeß formbestimmend ist und von Gleichgewichtsform, wenn einzig die Energetik formbestimmend ist.

Die Beschreibung eines thermodynamischen Zustandes beinhaltet immer eine genaue Definition des Systems und seiner Umgebung. Durch eine Variation der Grenzen zwischen System und Umgebung lassen sich verschiedene lokale Gleichgewichtszustände formulieren, die gegebenenfalls auf unterschiedlichen Zeitskalen für die Oberflächentopographie von Bedeutung sind. Betrachtet man beispielsweise das abgeschlossene System, bestehend aus einer Terrasse umgeben von Stufenkanten, sowie dem zweidimensionalen Gittergas von Adatomen und den Adatominseln, dann werden alle Adatominseln zerfallen und die Atome an die vorhandenen Stufenkanten eingebaut werden. Der Gleichgewichtszustand dieses abgeschlossenen Systems ist ein Gleichgewicht zwischen den Stufenkanten und dem zweidimensionalen Gittergas. Qualitativ lässt sich dieses Verhalten am Beispiel des Kosselkristalls verstehen. In diesem Modellkristall werden nur Wechselwirkungen nächster Nachbarn berücksichtigt. Durch Abzählen der Bindungspartner anhand von Abbildung 4.1 wird deutlich, dass die Bindungsenergie in der Reihenfolge Terrasse (5 Bindungen), Stufenkante (4 Bindungen), Halbkristalllage (3 Bindungen), Adatom (1 Bindung) abnimmt. Das Eingehen von Bindungen verringert die Gesamtenergie des Systems. Damit ist unmittelbar verständlich, dass eine Adatominsel immer eine Anlagerung an eine Stufenkante bevorzugt, da so zusätzliche Bindungen eingegangen werden können. Betrachtet man nun eine einzelne Insel als offenes System mit seiner Umgebung von anderen Adatominseln, dem Gittergas von Adatomen und den angrenzenden Stufenkanten, dann ist es möglich, dass dieses System auch einen Gleichgewichtszustand erreicht, d.h. die Insel nimmt ihre Gleichgewichtsform an. Eine notwendige Bedingung dafür ist, dass der Austausch mit der Umgebung langsam ist gegenüber der Equilibrierungszeit. Im Beispiel des Kosselkristalls ist die dargestellte quadratische Insel im Gleichgewicht. Eine Abweichung von einer rechteckigen Form kann nur über weitere Kinkenplätze realisiert werden, die eine geringere Koordination haben. Das Quadrat ist außerdem dasjenige Rechteck mit dem minimalen Verhältnis von Umfang zu Fläche. Da nun Kantenplätze energetisch ungünstiger sind, wird die quadratische Form mit einem relativ geringeren Anteil von Kantenplätzen bevorzugt. Ein letztes Beispiel sei ein Inselensemble auf der Terrasse. Durch Ostwaldreifung werden die kleineren Inseln zu Gunsten der größeren zerfallen. Ein Gleichgewichtszustand wäre hier dann erreicht, wenn alle kleineren Inseln zerfallen sind und die verbleibende größte Insel ihre Gleichgewichtsform eingenommen hat. Bei quadratischen Inseln nimmt das Verhältnis von Umfang zur Fläche der Adatominsel mit  $1/\text{Kantenlänge}$  für größere Inseln ab. Eine größere Insel hat somit im Vergleich zu mehreren kleinen Inseln bei gleicher Gesamtteilchenzahl rela-

tiv weniger Kantenplätze und ist daher energetisch begünstigt. Da die Kinetik zur Realisierung der beschriebenen Gleichgewichtszustände auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen kann, spricht man in diesem Zusammenhang auch von einer Hierarchie der Gleichgewichte. Ergänzend soll an dieser Stelle noch angemerkt sein, dass die Betrachtung der energetischen Verhältnisse eines Anfangs- und eines Endzustandes allein nicht unbedingt zur vollständigen Beschreibung eines realen Experimentes ausreicht. Entscheidend für dynamische Prozesse sind die energetischen Änderungen bei einem einzelnen Teilchenaustausch. Dieser Sachverhalt wird aber gerade durch die Größe des chemischen Potentials  $\mu$  wiedergegeben. Der Gradient des chemischen Potentials gibt also die Richtung einer Systementwicklung vor.

### 4.3 Inseln im Gleichgewicht

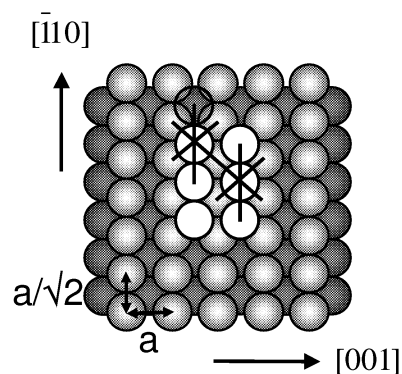
Zur Illustration einfacher Gleichgewichtsformen, die auch in der angegebenen Literatur untersucht worden sind, sollen hier zunächst beispielhaft Adatominseln auf einer nicht rekonstruierten (100)- bzw. (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls und ihre strukturellen Besonderheiten skizziert werden. In Anlehnung an die anisotrope rekonstruierte Au(100)-Oberfläche wird dann an Hand eines Kugelmodells der anisotropen (110)-Oberfläche eines fcc-Kristalls die experimentell gefundene Gleichgewichtsform einer Adatominsel auf Ag(110) besprochen. In den folgenden Abschnitten werden dann die thermodynamischen Relationen für zweidimensionale Inseln im Gleichgewicht weiter ausgeführt.



**Abbildung 4.2:** Adatominsel auf einer (a) (100)- bzw. (b) (111)-Oberfläche mit den jeweiligen Symmetrierichtungen. In (a) findet man lediglich (111)-Mikrofacetten, während man in (b) die strukturell verschiedenen (100)- bzw. (111)-Mikrofacetten, die mit A- bzw. B-Stufe bezeichnet werden, erkennt.

Qualitativ lässt sich die quadratische Inselform auf der (100)-Oberfläche mit denselben Argumenten wie beim Kosselkristall verstehen. Eine Adatominsel auf der (111)-Oberfläche hat, wie gezeigt, abwechselnd strukturell unterschiedliche Inselrandkanten (A- bzw. B-Stufe), die i.a. auch energetisch unterschiedlich sein können. Im vorliegenden Fall ist die Energie einer A-Stufe größer als bei der B-Stufe. Je nach dem energetischen Verhältnis von A- zu B-Stufe kann man Inseln mit einer hexagonalen Form bei nahezu gleichen Energien (z.B. auf Ag(111), Cu(111) [42], [43]) bis hin zu einer trigonalen Form bei stärker abweichenden Energien (z.B. auf Pt(111) [59], [45]) finden. Mit steigender Temperatur werden alle Inselformen runder durch Aufrauhung der Inselrandkanten, also einer Zunahme von Kinkenplätzen, und nähern sich der Kreisform an.

Die (110)-Oberfläche eines fcc-Kristalls ist, wie in Abbildung 4.3 ersichtlich, anisotrop. Entsprechend findet man experimentell für Ag in [60] eine anisotrope Gleichgewichtsform. Diese rechteckige Form lässt sich durch ein Aspektverhältnis, dem Quotienten aus den Längen der Inselkanten parallel bzw. senkrecht zu den dichtgepackten atomaren Reihen, von ca. 2,9 beschreiben. Der strukturelle Unterschied der Inselrandkanten zeigt sich auch in der Zahl der nächsten Nachbarn, die 7 für die dicht gepackte Kante entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung beträgt. Dabei liegen 2 Nachbarn in derselben Atomlage, 4 in der zweiten Atomlage und ein Nachbar unmittelbar unterhalb in der dritten Atomlage. Für die weniger dicht gepackte Kante entlang der  $[001]$ -Richtung fehlt ein Nachbar in derselben Atomlage. Entsprechend ist die Energie dieser weniger dicht gepackten Kante größer als die der dicht gepackten Kante.



**Abbildung 4.3:** Kugelmodell einer Adatominsel auf einer (110)-Oberfläche eines fcc-Kristalls. Die oberen Lagen sind heller dargestellt als die tieferen Schichten. Die Inselkanten in den jeweils ausgezeichneten kristallographischen Richtungen unterscheiden sich strukturell in der Packungsdichte und der Zahl nächster Nachbarn.

Eine Insel auf einer Kristalloberfläche lässt sich, wie oben schon angedeutet, als ein thermodynamisches System mit  $N$  Teilchen, den Adatomen bzw. Leerstellen, darstellen. Für so ein

System gibt es immer genau eine Gleichgewichtskonfiguration, die durch die Minimierung des geeigneten thermodynamischen Potentials eindeutig bestimmt ist. Abhängig von den natürlichen Variablen des Systems lässt sich dieses Potential angeben. Der folgende Abschnitt 4.3.1 widmet sich dem Zusammenhang zwischen der Inselform und dem dazugehörigen thermodynamischen Potential. Der Gleichgewichtszustand impliziert dann unmittelbar, wie dort gezeigt werden wird, eine eindeutig bestimmte Gleichgewichtsform der Insel. Die Wulffsche Konstruktion bzw. die Inverse dazu liefert dann ein Verfahren aus der Gleichgewichtsform die relative energetische Verteilung zu ermitteln oder umgekehrt diese Verteilung zur Bestimmung der Gleichgewichtsform heranzuziehen. In Abschnitt 4.3.2 sollen diese Konstruktionen schwerpunktmäßig geometrisch beschrieben werden. Thermische Fluktuationen um die Gleichgewichtslage, die hier durch Formfluktuationen realisiert sind, erlauben eine absolute Bestimmung der Randenergie der Insel, wie im letzten Abschnitt 4.3.3 ausgeführt wird.

#### 4.3.1 Gleichgewichtsform und Stufenenergie

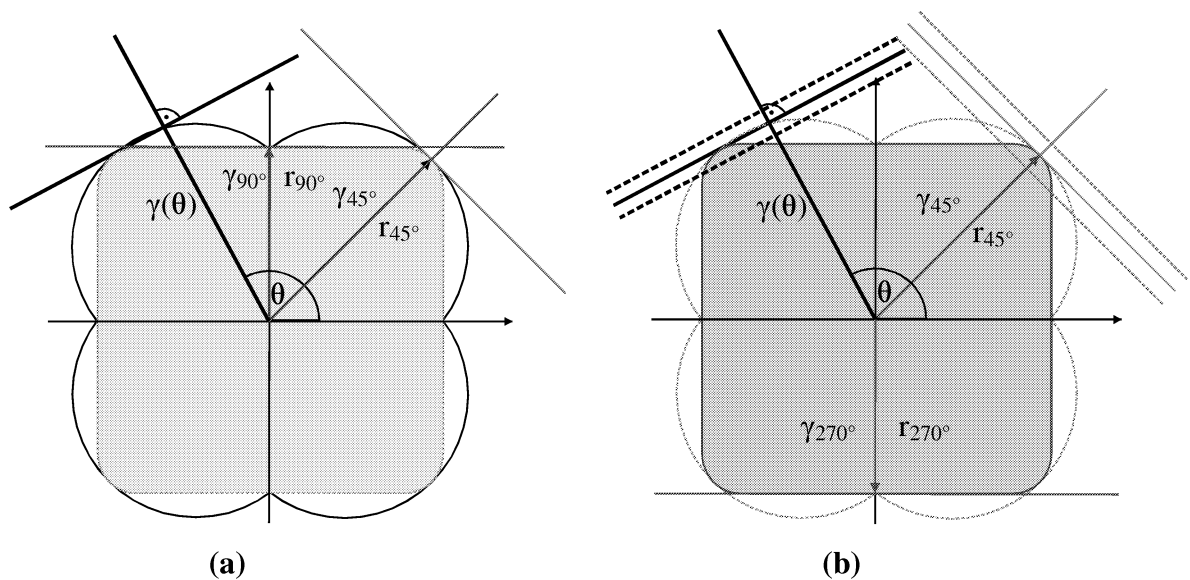
Die Gleichgewichtsform einer zweidimensionalen Insel ist im makroskopischen Limes eindeutig bestimmt durch die Minimierung der Stufenenergie des Inselrandes bei festgehaltener Teilchenzahl und Fläche. In einem UHV-Experiment ist diese eben die freie Stufenenergie nach Helmholtz. Damit ist das oben erwähnte thermodynamische Potential bestimmt. Die freie Stufenenergie ist orientierungsabhängig und somit eine Funktion des Polarwinkels  $\theta$ . Mit der Angabe der letzteren als Energie pro (atomare) Längeneinheit erhält man durch eine Integration über den Inselrand die folgende Minimierungsbedingung für die Gleichgewichtsform:

$$\oint_{\text{Inselrand}} \beta(\theta) dl = \min! \quad (4.1)$$

Die oben angegebene Einschränkung auf den makroskopischen Limes ist unmittelbar einleuchtend insofern, als dass eine thermodynamische Betrachtung immer nur für große Teilchenzahlen formuliert werden kann. Geometrisch anschaulich bedeutet dies, dass für Kurven der Gleichgewichtsform die mikroskopische Realisierung durch eine erhöhte Kinkkonzentration keine Rolle mehr spielt, man betrachtet einen Kontinuumsfall. Diese Kontinuumsbeschreibung lässt sich aber, wie beispielsweise auf Cu(111) gezeigt [61], bis zu Inselgrößen von wenigen hundert Atomen (Leerstellen) gut zur Beschreibung und Auswertung von Experimenten anwenden.

### 4.3.2 Wulffkonstruktion

Der allgemeine Zusammenhang zwischen der orientierungsabhängigen freien Grenzflächenenergie und der Gleichgewichtsform eines dreidimensionalen Kristalls wurde bereits 1901 von Wulff [62] gefunden. Das nach ihm benannte graphische Verfahren erlaubt die Bestimmung der Gleichgewichtsform aus der vorgegebenen orientierungsabhängigen freien Grenzflächenenergie  $\gamma$ .



**Abbildung 4.4:** Wulffkonstruktion (a) und Inverse Wulffkonstruktion (b) am Beispiel eines kubischen 3D-Kristalls dargestellt in einer Ebene (Erläuterungen s. Text).

Abbildung 4.4 (a) stellt die Grenzflächenenergie  $\gamma$  durchgezogen als Funktion von  $\theta$  in einem Polardiagramm dar. Diese Auftragung wird auch als Wulff-Plot oder  $\gamma$ -Plot bezeichnet. Für den allgemeinen dreidimensionalen Fall wird die anisotrope freie Grenzflächenenergie  $\gamma(\theta, \varphi)$  beispielsweise in sphärischen Koordinaten mit einem Polarwinkel  $\theta$  und einem Azimuth  $\varphi$  durch eine Fläche im Raum dargestellt. Sichtbar ist hier nur ein zweidimensionaler Schnitt durch diese Fläche. Ausgehend vom Ursprung zeichnet man nun radiale Strahlen und bestimmt jeweils die Schnittpunkte mit dem  $\gamma$ -Plot. Exemplarisch sind Strahlen für die Winkel  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $\theta$  mit  $90^\circ < \theta < 135^\circ$  abgebildet. Durch diese Schnittpunkte wird dann jeweils eine lotrechte Ebene zum ursprünglichen Radialstrahl gezeichnet. Dieses Beispiel ist gerade so gewählt, dass alle Ebenen gleichzeitig lotrecht zur Papierebene sind und so durch eine Linie angedeutet werden. Die innere Einhüllende aller solcher lotrechter Ebenen definiert nun

bis auf einen Skalierungsfaktor die Gleichgewichtsform des Kristalls, die hier hellgrau gestrichelt angedeutet ist. Im zweidimensionalen Fall ist die freie Grenzflächenenergie  $\gamma(\theta)$  mit der freien Stufenenergie  $\beta(\theta)$  zu identifizieren, die eine Kurve auf einer Fläche darstellt. Ausgehend vom Ursprung werden wieder Radialstrahlen gezeichnet, die Schnittpunkte mit dem  $\beta$ -Plot ermittelt und lotrechte Strahlen durch die Schnittpunkte gezeichnet. Die innere Einhüllende der lotrechten Strahlen definiert nun die Gleichgewichtsform einer Insel. Die Abbildung 4.4 (a) gilt somit prinzipiell auch für den zweidimensionalen Fall bis auf einen Unterschied, den Kerben im  $\gamma$ - bzw.  $\beta$ -Plot bei  $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  und  $270^\circ$ . Diese können im zweidimensionalen Fall nicht auftreten, der  $\beta$ -Plot ist sozusagen immer differenzierbar, was weiter unten näher erläutert werden soll.

Eine analytische Beschreibung desselben Sachverhaltes wird beispielsweise in [63] oder [64] mit Gleichung 4.2 angegeben:

$$\left| \vec{r}(\vec{m}) \right| = \min_n \left( \frac{\gamma(\vec{n})}{\vec{n} \cdot \vec{m}} \right). \quad (4.2)$$

Über eine Minimierung der freien Grenzflächenenergie  $\gamma$  bei einer Variation über alle Richtungen  $n$  erhält man die Gleichgewichtsform beschrieben durch  $r(m)$  in den Richtungen  $m$ . Hierbei stellen  $n$  und  $m$  dreidimensionale Einheitsvektoren der Länge eins dar. Mathematisch stellt die Gleichgewichtsform die Legendre Transformierte der freien Grenzflächenenergie dar und umgekehrt. Eine sehr neue umfassende Arbeit zu dieser Thematik [65] leitet u.a. sowohl für 3D-Kristalle als auch für 2D-Inseln analytische Ausdrücke der Wulffkonstruktion in generalisierten orthogonalen Koordinaten sowie spezielle Ausdrücke in kartesischen, sphärischen und zylindersymmetrischen Koordinaten her. In dieser Arbeit wurde die Bestimmung von  $\beta(\theta)$  unmittelbar aus der vorgegebenen Gleichgewichtsform graphisch durchgeführt. Dieses Verfahren soll anhand von Abbildung 4.4 (b) für den allgemeinen dreidimensionalen Fall beschrieben werden. Da es praktisch die Umkehrung zur Wulffschen Konstruktion (Abbildung 4.4 (a)) ist, wird es daher in dieser Arbeit als Inverse Wulffkonstruktion bezeichnet. In der Literatur wird teilweise auch die zur Wulffschen Konstruktion analoge Bestimmung von  $\gamma^{-1}(\theta)$  aus dem bekannten Verlauf von  $r^{-1}(\phi)$  als Inverse Wulffkonstruktion bezeichnet, was zu Verwechslungen führen kann.

Ausgehend von der durchgezogen dargestellten Gleichgewichtsform des grau angedeuteten Kristalls in Abbildung 4.4 (b), werden vom Ursprung aus Radialstrahlen gezeichnet. Analog zu (a) handelt es sich hier um eine Schnittdarstellung. Für jeden Radialstrahl zeichne man dann genau die lotrechte Ebene, die gleichzeitig eine Tangentenebene zur Gleichgewichts-

form darstellt. Der Tangentenberührungspunkt mit der Gleichgewichtsform ist dabei i.a. verschieden vom Schnittpunkt mit dem Radialstrahl. Der Schnittpunkt der Tangente mit dem Radialstrahl stellt nun bis auf einen Skalierungsfaktor die freie Grenzflächenenergie in der Richtung dieses Radialstrahls dar. Die angedeuteten Ebenen seien gerade wieder gleichzeitig lotrecht zur Papierebene und werden wieder als Linien dargestellt. Für die Winkel  $45^\circ$  und  $\theta$  mit  $90^\circ < \theta < 135^\circ$  werden gestrichelt parallele lotrechte Ebenen zum Radialstrahl gezeichnet, die nicht gleichzeitig Tangentenebenen zur Gleichgewichtsform sind. Man verschiebt somit gedanklich eine lotrechte Ebene zum Radialstrahl bis sie gleichzeitig Tangentenebene zur Gleichgewichtsform wird und findet die freie Grenzflächenenergie  $\gamma(\theta)$ , deren Verlauf hier grau gestrichelt gezeichnet ist. Die Übertragung auf den zweidimensionalen Fall geht analog zum Fall (a).

An dieser Stelle soll nun auf die Kerben im  $\gamma$ -Plot eingegangen werden: Man erkennt in der Abbildung, dass lediglich die Kanten des Kristalls Rundungen aufweisen, die Seitenflächen sind dagegen glatt. Eine Kerbe (engl. cusp) im  $\gamma$ -Plot führt somit zu einer sogenannten Facetierung der Gleichgewichtsform. Solche atomar glatten Bereiche gleicher kristallographischer Orientierung, Facetten, lassen sich tatsächlich auf drei dimensionalen Kristallen finden. Als anschauliche Beispiele seien hier die rasterelektronenmikroskopischen Arbeiten mit Au- [66], [66] bzw. Pb-Kristalliten [67], [68] auf Graphit und NaCl-Kristalliten [69] (alle Abbildungen zu finden in [63]) sowie höher aufgelöste rastertunnelmikroskopische Arbeiten mit Pb-Kristalliten auf Cu(111) [70], [71] bzw. auf Ru(001) [72] erwähnt. Da die freie Grenzflächenenergie auch eine Funktion der Temperatur ist, können diese Kerben im  $\gamma$ -Plot oberhalb einer charakteristischen Temperatur, der Rauigkeitstemperatur  $T_R$ , verschwinden. Wenn  $T_R$  kleiner als  $T_{\text{Schmelz}}$ , der Schmelztemperatur des Kristalls, ist, kann man das Verschwinden der Facette auch bei Temperaturen oberhalb der Rauigkeitstemperatur beobachten. Die Kristallform wird in diesem Bereich abgerundet. Wie schon weiter oben erwähnt, ist eine zweidimensionale Struktur immer rau für  $T > 0$  K [73], so dass Kerben im  $\beta$ -Plot nicht existieren können.

### 4.3.3 Fluktuationen

Die makroskopische Observable eines thermodynamischen Systems im Gleichgewicht ist durch die Bildung von Mittelwerten bestimmt. Oberhalb von  $T = 0$  K findet man mikroskopisch temperaturabhängige Abweichungen von diesem Mittelwert. Diese thermischen Fluktuationen werden für das thermodynamische System einer Insel auf einer Kristalloberfläche

mikroskopisch durch Umlagerung von Atomen an der Inselrandkante wie der Anlagerung bzw. Ablösung eines Atoms vom Inselrand und der Diffusion entlang des Inselrandes mit der Positionierung auf unterschiedlichen Atomplätzen, realisiert. In einer Kontinuumsbetrachtung ist der Inselrand durch eine strukturlose Linie vorgegeben. Die Gleichgewichtsform der Insel ist durch die Minimierung der Stufenenergie des Inselrandes vorgegeben. Eine thermische Fluktuation lässt sich hier als geometrische Auslenkung aus der Ruhelage verstehen wie das Anzupfen einer Saite im eindimensionalen Fall. Durch die Linienspannung der Saite erhält man eine rücktreibende Kraft, so dass sich insgesamt eine Schwingung um die Gleichgewichtslage herum einstellt. Hiermit wird veranschaulicht, wie die Linienspannung bzw. die Stufenenergie und die Fluktuationen miteinander verknüpft sind.

Eine Relation zwischen der mittleren freien Stufenenergie und der Inselrandfluktuation wurde zuerst theoretisch von Khare und Einstein [74] beschrieben und zur Auswertung von experimentellen Daten von Schlösser et. al. [46] herangezogen. Der Gang der Herleitung geht über eine Fourieranalyse der Fluktuationen analog zu einer Kapillarwellenanalyse. Den einzelnen Frequenzmoden wird dann nach dem Gleichverteilungssatz der Energiebeitrag  $\frac{1}{2} kT$  zugeordnet. Diese Herleitung soll nun im Folgenden insbesondere zur Begriffsbildung skizziert werden. Eine detaillierte theoretische Diskussion mit Angabe von Nebenrechnungen findet sich in [42], [43].

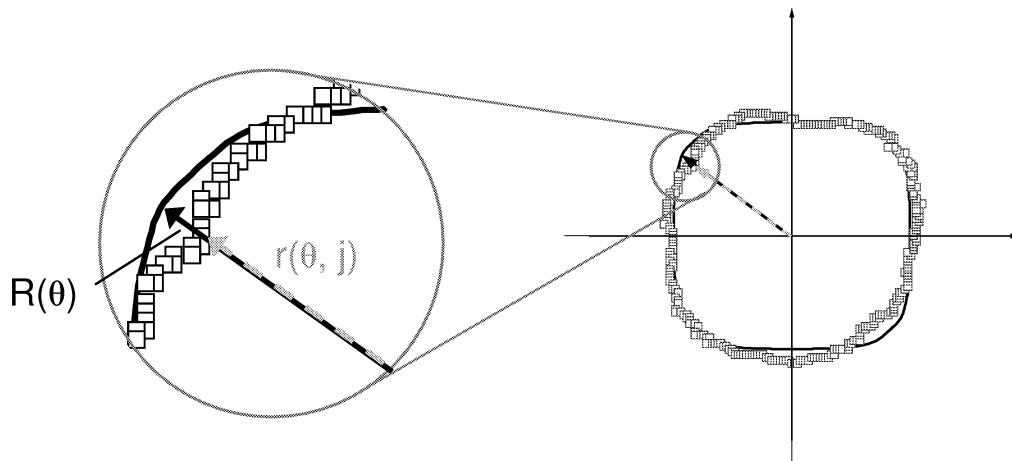


Abbildung 4.5: *Fluktuationen als Abweichungen von einer mittleren Gleichgewichtsform*

Wie in der Abbildung 4.5 ersichtlich, lässt sich der individuelle Inselrand  $j$  aus einem RTM-Bild einer Insel durch einen Radius  $r(\theta, j)$  als Funktion des Polarwinkels  $\theta$  beschreiben. Die relative Abweichung  $g(\theta, j)$  dieses individuellen Inselrandes  $r(\theta, j)$  von einer skalierten

Gleichgewichtsform derselben Fläche, die gekennzeichnet ist durch einen mittleren Radius  $R(\theta)$ , ist somit durch

$$g(\theta, j) = \frac{r(\theta, j) - R(\theta)}{R(\theta)} \quad (4.3)$$

gegeben und lässt sich in eine Fourierreihe

$$g(\theta, j) = \sum_n g_n(j) \exp(in\theta) \quad (4.4)$$

mit den Fourierkoeffizienten  $g_n(t) = g_{-n}^*(t)$  entwickeln. Eine Fluktuationsfunktion  $G(R)$  wird definiert als

$$G(R) = \frac{R^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} g^2(\theta, j) d\theta = R^2 \sum_n |g_n(j)|^2 \quad (4.5)$$

mit dem mittleren Radius  $R$

$$R = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} R(\theta) d\theta. \quad (4.6)$$

Durch Zuordnung eines Energiebeitrages jeder Schwingungsmode von  $\frac{1}{2} kT$  nach dem Gleichverteilungssatz erhält man für das Ensemblemittel der Fluktuationsfunktion  $\langle G(R) \rangle$  nach [42]

$$\langle G(R) \rangle = \frac{k_B RT}{2\pi \bar{\beta}} \sum_{|n|>1} \frac{1}{n^2 - \alpha}. \quad (4.7)$$

Hierbei ist mit  $\bar{\beta}$  die richtungsgemittelte freie Stufenenergie bezeichnet, die wie folgt definiert ist:

$$\bar{\beta} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} B(\theta) d\theta \quad \text{mit} \quad B(\theta) = \frac{\beta(\theta)}{R} \frac{R^4(\theta)}{\left[ R^2(\theta) + \left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial \theta} \right)^2 \right]^{3/2}}. \quad (4.8)$$

Die Zahl  $\alpha$  aus Gleichung 4.7 ist definiert als

$$\alpha = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} A(\theta) d\theta \quad \text{mit} \quad (4.9)$$

$$A(\theta) = \frac{\beta(\theta) \sqrt{R^2(\theta) + \left( \frac{\partial R(\theta)}{\partial \theta} \right)^2}}{\bar{\beta} R}$$

Für eine kreisförmige Gleichgewichtsform ist  $\alpha = 1$ , für andere Formen weicht  $\alpha$  etwas von 1 ab. Die Summe aus Gleichung 4.7 bestimmt man zu

$$\sum_{|n|>1} \frac{1}{n^2 - \alpha} = \frac{-\Psi(2 - \sqrt{\alpha}) + \Psi(2 + \sqrt{\alpha})}{\sqrt{\alpha}}. \quad (4.10)$$

Mit  $\Psi(x)$  wird die Ableitung des Logarithmus der Gammafunktion

$$\Psi(x) = \frac{\partial(\ln(\Gamma(x)))}{\partial x} \quad (4.11)$$

bezeichnet. Für kreisförmige Inseln ( $\alpha = 1$ ) ergibt die Summe aus Gleichung 3/2 und man erhält schließlich eine relativ einfache Beziehung zwischen der Größe der Fluktuation  $\langle G(R) \rangle$  und der richtungsgemittelten freien Stufenenergie  $\bar{\beta}$ :

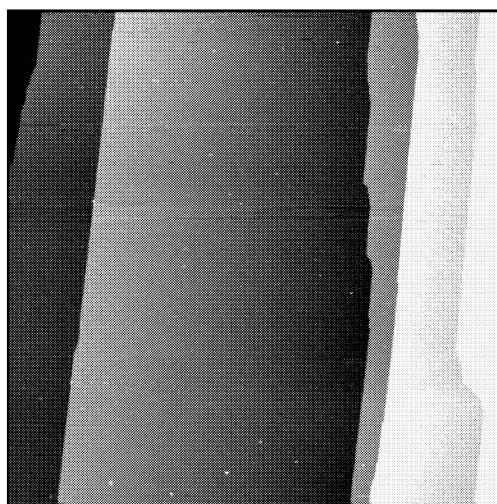
$$\langle G(R) \rangle = \frac{3k_B T R}{4\pi \bar{\beta}}. \quad (4.12)$$

Die relative Größe der Fluktuationen steigt also direkt proportional mit der Temperatur an und ist gerade umgekehrt proportional zur richtungsgemittelten freien Stufenenergie, die gleichsam wie eine rücktreibende Kraft wirkt.

## 4.4 Struktur und Dynamik von Inseln auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche

### 4.4.1 Probenpräparation im UHV

Zur Erzeugung einer reinen Oberfläche wurden im Wesentlichen Sputter-Heiz-Zyklen (s. Abschnitt 2.2.2) mit Ar als Sputtergas durchgeführt. Neben C und O, welche von außen auf die Oberfläche gelangen, ist Ca die typische Volumenverunreinigung von Au, die durch diesen Prozeß verarmt werden soll. Die Ionenenergie betrug 1 keV, der Ionenstrom variierte innerhalb der Größenordnung von  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Der Ionenstrahl war auf ca.  $\pm 10^\circ$  genau senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Für die Segregation und zum Ausheilen der Oberfläche wurde der Kristall für 15 bis 30 Minuten bei Temperaturen von  $425^\circ\text{C}$  bis  $675^\circ\text{C}$  geheizt. Nach etwa 10 bis 20 Zyklen erhält man eine hinreichend saubere Oberfläche. Teilweise wurden noch verbesserte Resultate erzielt, indem zusätzlich etwa 25 Monolagen Au bei einer Rate von 0,02 Ml/s aufgedampft und die Probe anschließend für 10 Minuten bei  $600^\circ\text{C}$  ausgeheilt wurde. Geringe Mengen an Restverunreinigung lassen sich so gewissermaßen überdecken. Diese reine Au(100)-Oberfläche im UHV ist rekonstruiert [75].



**Abbildung 4.6:** RTM-Bild von Au(100) nach obiger Präparation bei RT ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ;  $I_T = 0,5 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $2000 \text{ nm/s}$ )

Adatom- bzw. Leerstelleninseln wurden durch Aufdampfen von Au bzw. durch Ionenerosion mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen erzeugt. Die untersuchten Adatominseln wurden bei einer Verdampfungsrate

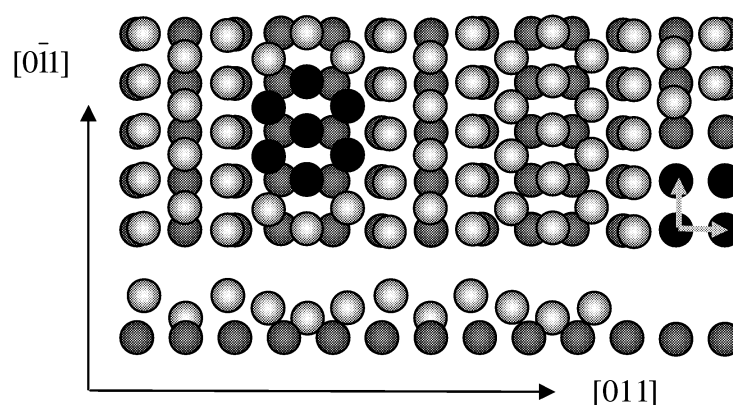
von etwa 0,001 Ml/s und einer Verdampfungszeit von 240 s sowie einer Proben temperatur von 80°C erzeugt. Der Dampfstrahl traf bedingt durch den apparativen Aufbau schräg in einem Winkel von ca.  $(45 \pm 10)^\circ$  auf die Probe. Die Leerstelleninseln wurden bei einer Ionenstromdichte von etwa  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und einer Bestrahlungszeit von 10 s bei derselben Proben temperatur erzeugt. Die Energie der  $\text{Ar}^+$ -Ionen betrug dabei 0,5 keV, die Ionenstrahlrichtung ist dieselbe wie bei der Reinigungsprozedur, also etwa senkrecht zur Oberfläche. Grundsätzlich analoge Experimente werden schon in [76] (Adatominseln) bzw. [77] (Leerstelleninseln) beschrieben.

#### 4.4.2 Die rekonstruierte Au(100)-Oberfläche

Die Rekonstruktion der (100)-Oberfläche von Gold ist ein altbekanntes Phänomen [78] und wurde z.B. zusammen mit den Rekonstruktionsphasen der (100)-Oberflächen von Ir und Pt in einer umfangreichen LEED-Studie [79], [80] beschrieben. Die ersten tunneltomographischen Untersuchungen dieser Oberfläche wurden von den Entwicklern des Rastertunneltomographen selbst unter UHV-Bedingungen durchgeführt [32]. Später wurde die rekonstruierte Phase auch in einer Elektrolytumgebung gefunden und in situ rastertunneltomographisch untersucht [81], [82], [83], [84]. Eine umfangreiche Zusammenstellung der Rekonstruktionsphänomene auch von anderen niedrig indizierten Gold- und auch von Platinoberflächen im UHV und insbesondere in wässriger Elektrolytumgebung unter besonderer Berücksichtigung von RTM-Experimenten findet sich in [33]. Einige wichtige Ergebnisse daraus für die Au(100)-Oberfläche sollen an dieser Stelle zusammengefasst werden:

Die nicht rekonstruierte (100)-Oberfläche eines fcc-Kristalls weist eine quadratische Anordnung der Atompositionen innerhalb der ersten Lage auf. Die Rekonstruktion dieser Oberfläche besteht strukturell in der Bildung einer dichteren Packung dieser Atome, bei Au ist die Packungsdichte um ca. 25% erhöht, was durch eine hexagonale Atomanordnung innerhalb der ersten Lage realisiert wird. Die offensichtliche Fehlanpassung der hexagonalen Schicht auf der quadratischen führt zu einer Korrugation der Oberfläche mit einer Periodenlänge von 14,5 Å und einer Amplitude von 0,3 Å [32]. Das exakte Verhältnis der beiden ersten Lagen zueinander war ein strittiger Diskussionsgegenstand, beispielsweise wurden (1x5) [78], (20x5) [85] und c(26x68) [79] vorgeschlagen, eine umfangreichere Übersicht zu dieser Thematik mit weiteren Referenzangaben findet sich z.B. in [86] und in [87]. Die Oberfläche soll hier, wie in der Literatur üblich, einfach als  $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$  bezeichnet werden [75], [33], [87]. Ausgehend vom Kugelmodell der Ir(100)-(1x5) Oberfläche [88] lässt sich die  $\text{Au}(100)_{\text{hex}}$  Oberfläche insge-

samt näherungsweise als  $(5 \times n)$  mit  $n \approx 25$  und gegebenenfalls einer zusätzlichen Rotation einer dicht gepackten Atomreihe der ersten Lage gegenüber dem quadratischen Gitter der zweiten Lage von ca.  $\pm 0,8^\circ$  veranschaulichen. Die Rekonstruktion kann sich in zwei Domänen ausbilden, die durch orthogonale Ausrichtung der Rekonstruktionsreihen zueinander ausgezeichnet sind.



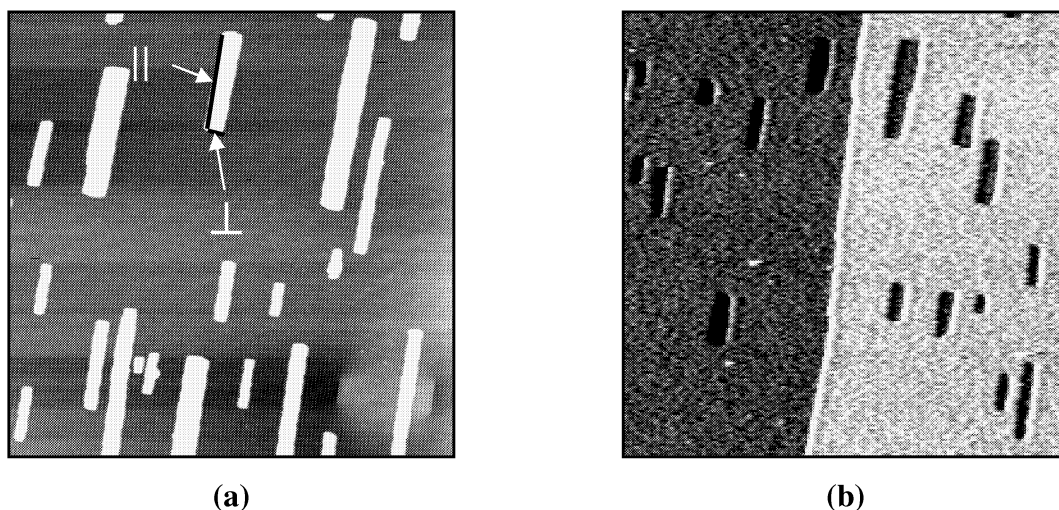
**Abbildung 4.7:** Kugelmodell der rekonstruierten Ir(100)-(1x5) Oberfläche [88]. Man erkennt deutlich in der Aufsicht die hexagonale Atomanordnung auf der quadratischen (1x1) Oberfläche. Die Pfeile entsprechen jeweils genau einer Periodenlänge in den angegebenen Richtungen. Die Seitenansicht veranschaulicht die unterschiedlichen Atomplätze und die damit verbundene Korrugation auf der Oberfläche.

Die so eben beschriebene rekonstruierte Au(100)<sub>hex</sub>-Phase ist die stabile Oberflächenphase unter den experimentellen Bedingungen innerhalb der Untersuchungen dieser Arbeit, also im UHV bei Temperaturen von RT bis zu 417 K. Die quadratische Au(100)-(1x1) Oberflächenphase kann unter geeigneten experimentellen Bedingungen ebenfalls auftreten, wie aus der Literatur bekannt ist. Im UHV wird beispielsweise eine metastabile (1x1)-Oberfläche nach Ionenbeschuss (200 eV; 1  $\mu$ A; 1 h) mit O<sub>2</sub>, CO oder N [89] oder nach Adsorption von S [90], Cl [91] oder Br [92] sowie von verschiedenen metallischen Adsorbaten [93] gefunden. Ebenfalls kommt es bei höheren Temperaturen größer als 1170 K zu einer Umordnung der Oberfläche [94], [95], [96], [97], [98]. Bei tiefen Temperaturen wird eine lokale Aufhebung der Rekonstruktion unterhalb einer Rastertunnelmikroskopspitze gefunden, die durch dieselbe induziert wird [99]. Im für die darzustellenden Experimente relevanten Temperaturbereich sind mir aber keine Arbeiten bekannt, in denen von der Erzeugung einer reinen nicht rekonstruierten Au(100)-(1x1) Oberfläche im UHV berichtet wird. Unter Potentialkontrolle in einem elektrochemischen Experiment lässt sich ohne weiteres durch Variation des Probenpotentials der Übergang von der (1x1)- in die hex-Phase und umgekehrt induzieren [100], [101].

Dies liegt an der Potentialabhängigkeit der verschiedenen Grenzflächenenergien von nicht rekonstruierter bzw. rekonstruierter Oberfläche im Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten. Der Schnittpunkt der Kurven bei einem ausgezeichneten Elektrodenpotential kennzeichnet das Übergangspotential von der einen in die andere Phase, je nachdem welche Grenzflächenenergie geringer ausfällt. Bei positiven Potentialen ( $> 250$  mV vs. SCE) findet man dann die (1x1)-Phase vor, bei negativeren Potentialen ( $< 250$  mV vs. SCE) die hex-Phase [37].

#### 4.4.3 Wachstumsformen und Gleichgewichtsform

Wie in Abbildung 4.8 gezeigt, erhält man durch Aufdampfen bzw. Ionenbeschuß sowie Nukleation und Wachstum längliche Inselformen deren Verhältnis Länge zu Breite der Insel, dem Aspektverhältnis, von Insel zu Insel variiert. Abbildung 4.9 zeigt 3 RTM-Bilder mit höherer Auflösung, in denen deutlich die parallelen Rekonstruktionsreihen sowohl auf einer Leerstelleninsel (a), auf der Terrasse (b) als auch auf einer Adatominsel (c) zu sehen sind. Man kann davon ausgehen, dass die Lage unterhalb einer Adatominsel quadratisch angeordnet ist wie auch die durch Ionenerosion erzeugte Leerstelleninsel unmittelbar nach ihrer Erzeugung. Aufdampfen und Ionenerosion initiieren somit gleichzeitig neben dem Hinzufügen bzw. Abtragen von Oberflächenatomen Umstrukturierungen an der Oberfläche, die in [102] theoretisch näher untersucht werden.



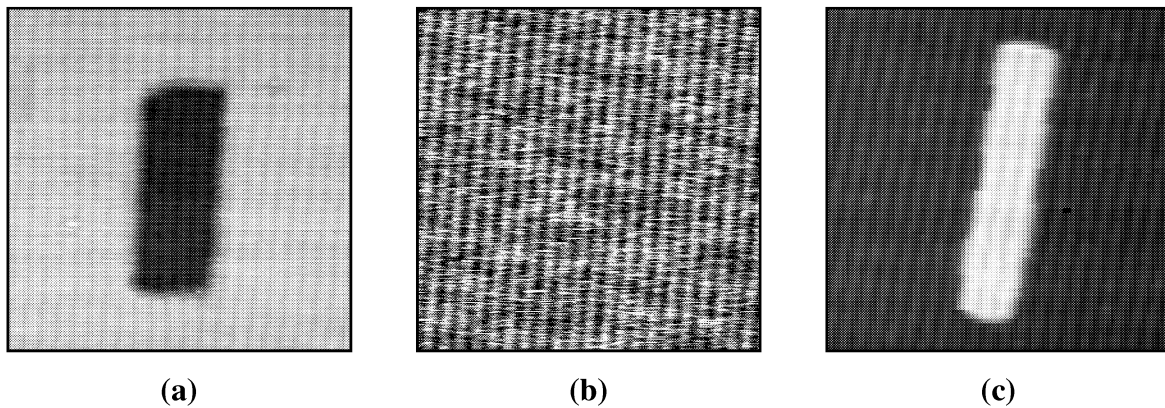
**Abbildung 4.8:** 2 RTM-Bilder je  $180 \times 180 \text{ nm}^2$  von (a) Adatominseln und (b) Leerstelleninseln auf Au(100) nach obiger Präparation.

((a)  $T = 353 \text{ K}$ ;  $I_T = 0,2 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $1500 \text{ nm/s}$ ; (b)  $T = 383 \text{ K}$ ;  $I_T = 0,5 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $2000 \text{ nm/s}$ )

Die lange Inselkante, die hier mit dem Index  $\parallel$  bezeichnet werden soll, liegt in Richtung der Rekonstruktionsreihen. Die kurze, hier mit dem Index  $\perp$  bezeichnet, liegt orthogonal dazu. Das Aspektverhältnis lässt sich so mit  $L$  als entsprechender Kantenlänge präziser als

$$\text{Aspektverhältnis} = \frac{L_{\parallel}}{L_{\perp}} \quad (4.13)$$

definieren (s. auch Abbildung 4.8). Die offensichtliche große Variation des Aspektverhältnisses innerhalb eines Inselensembles deutet schon darauf hin, dass es sich bei diesen Inseln um Wachstumsformen handeln muss, da die Gleichgewichtsform eindeutig bestimmt ist.

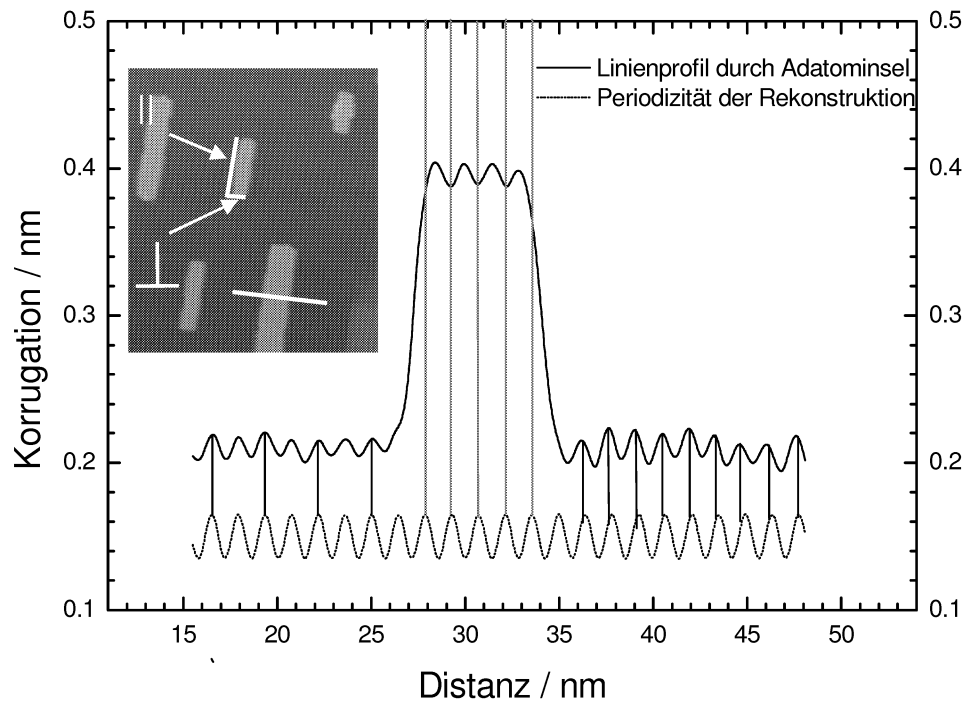


**Abbildung 4.9:** 3 RTM-Bilder je  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  von Au(100). Man erkennt deutlich die parallelen Rekonstruktionsreihen innerhalb einer Leerstelleninsel (a), auf einem reinen Terrassenausschnitt (b) sowie auf einer Adatominsel (c).

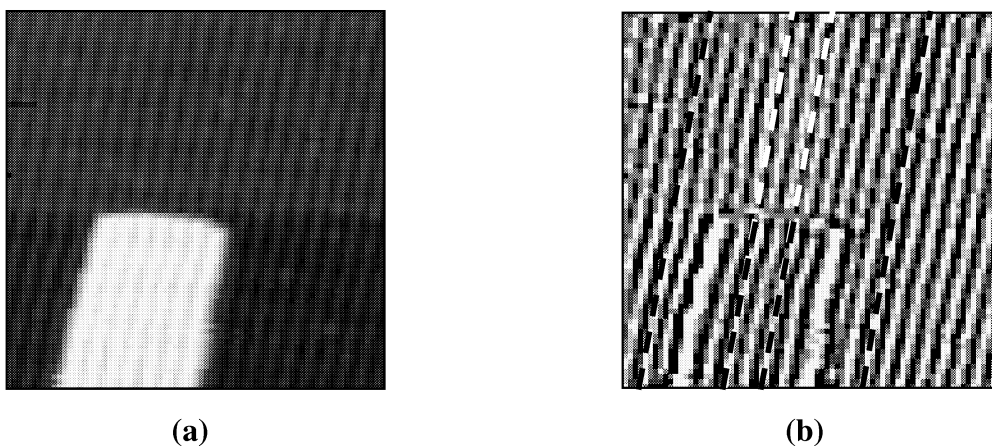
((a)  $T = 353 \text{ K}$ ;  $I_T = 0,5 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $500 \text{ nm/s}$ ; (b) RT;  $I_T = 0,5 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Scangeschwindigkeit =  $500 \text{ nm/s}$ ; (c)  $T = 353 \text{ K}$ ;  $I_T = 0,2 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $1500 \text{ nm/s}$ )

Die Inselbreiten sind sowohl bei Adatom- als auch bei Leerstelleninseln in Einheiten der Rekonstruktionsperiodenlänge quantisiert, d.h.  $L_{\perp} \approx n \cdot a_{\text{Rek}}$  mit  $a_{\text{Rek}}$  = Länge einer Rekonstruktionsreihe ( $\approx 1,4 \text{ nm}$ ). Beispiele dieser Quantisierung sind visuell in Abbildung 4.9 zu sehen. Durch eine genauere Begutachtung von Linienprofilen parallel zur  $\perp$ -Kante durch eine Insel hindurch erkennt man zusätzlich, dass immer ein Maximum einer Rekonstruktionsreihe der Insel auf ein Minimum einer Rekonstruktionsreihe der umgebenden Terrasse stößt und umgekehrt. Dazu wird jeweils das Linienprofil mit einer Sinusfunktion derselben Periodenlänge wie die Rekonstruktion auf der Terrasse verglichen. Abbildung 4.10 stellt dies für die dort gezeigte Adatominsel und Abbildung 4.12 für eine Leerstelleninsel dar. Weiterhin lässt sich dieser Versatz der Rekonstruktionsreihen sowohl im RTM-Bild selbst, Abbildung 4.11, 4.13 (a), als auch besonders in einem fouriergefilterten Bild, Abbildung 4.11, 4.13 (b), zeigen. Gelegentlich findet man sogenannte Makrokinken, wie in Abbildung 4.14. Die Position einer

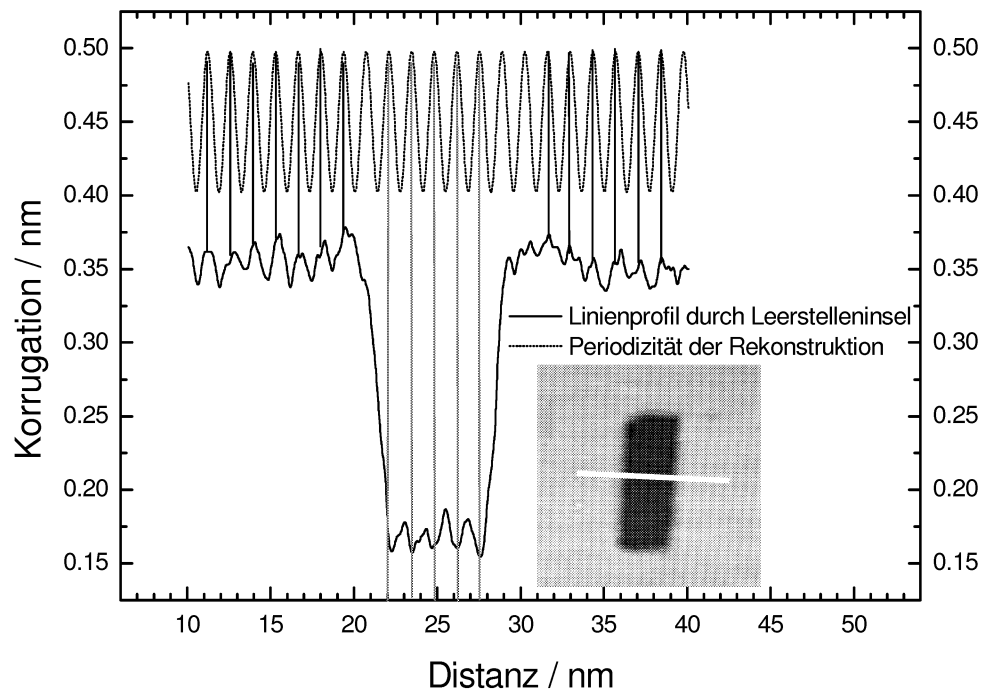
ungeraden Stufenkante springt senkrecht zur Kante immer nur in ganzen Einheiten der Rekonstruktionsreihenweite  $a_{\text{Rek}}$ . In der  $\perp$ -Richtung ist dann eine Reihe immer vollständig. Eine Ecke ist dann nicht wie bei einer gewöhnlichen Kinke eine Atomlänge weit sondern gerade einmal  $a_{\text{Rek}}$ , daher der Begriff Makrokinke.



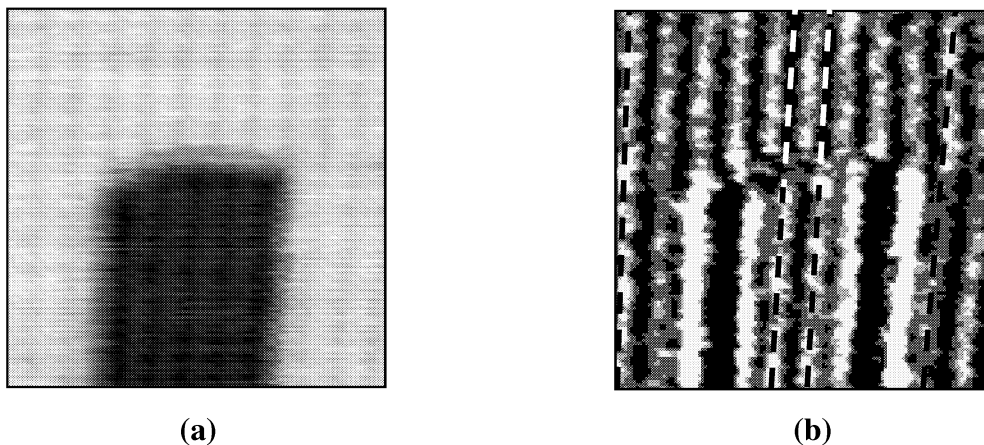
**Abbildung 4.10:** Ein Höhenprofil einer Adatominsel in Richtung der  $\perp$ -Kante im Vergleich mit einer Sinusfunktion der Periodenlänge der Rekonstruktion.



**Abbildung 4.11:** RTM-Bild (ca.  $29 \times 29 \text{ nm}^2$ ) einer Adatominsel (a) sowie das dazugehörige fouriergefilterte Bild (b). Die gestrichelten Linien deuten den Versatz der Rekonstruktionsmaxima zwischen Adatominsel und Terrasse an. ( $I_T = 0,2 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $1500 \text{ nm/s}$ ).



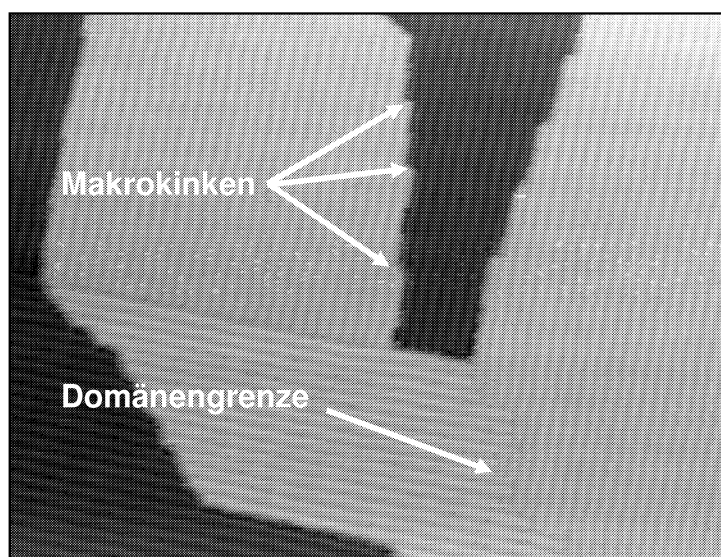
**Abbildung 4.12:** Ein Höhenprofil einer Leerstelleninsel in Richtung der  $\perp$ -Kante im Vergleich mit einer Sinusfunktion der Periodenlänge der Rekonstruktion.



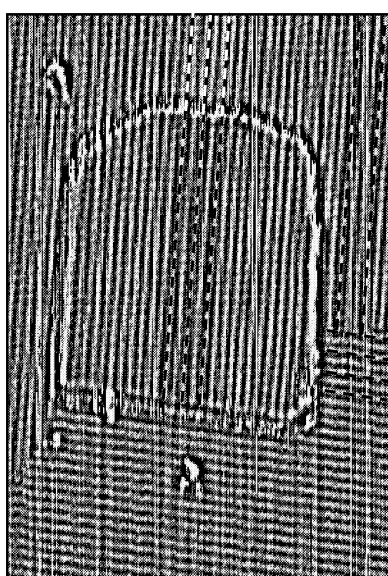
**Abbildung 4.13:** RTM-Bild ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ) einer Leerstelleninsel (a) sowie das dazugehörige fouriergefilterte Bild (b). Die gestrichelten Linien deuten den Versatz der Rekonstruktionsmaxima zwischen Leerstelleninsel und Terrasse an. ( $I_T = 0,5 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $500 \text{ nm/s}$ ).

Das Phänomen der Inselweitenquantisierung ist in der Literatur auch unter der Bezeichnung von magischen Inselgrößen (engl. magic island size) bekannt. In [103] z.B. werden ähnliche magische Inselweiten beim Wachstum von Si auf der  $7 \times 7$  rekonstruierten Si(111)-Oberfläche

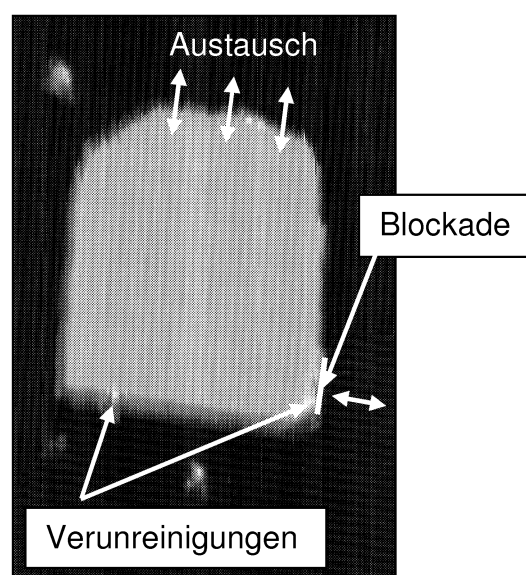
beobachtet. Theoretische Arbeiten zu den magischen Inselweiten auf Au(100) finden sich in [104] und [105]. Eine etwas ältere Arbeit behandelt ein ähnliches Problem von quantisierten Stufenweiten auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche [106]. Gelegentlich findet man Domänengrenzen der Rekonstruktion (Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15) und Inseln, die sich direkt auf einer Domänengrenze gebildet haben (Abbildung 4.15 (a), (b)).



**Abbildung 4.14:** RTM-Bild (ca.  $82 \times 62 \text{ nm}^2$ ) mit Makrokinken und Domänengrenzen der Rekonstruktion ( $I_T = 0,2 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $500 \text{ nm/s}$ ).



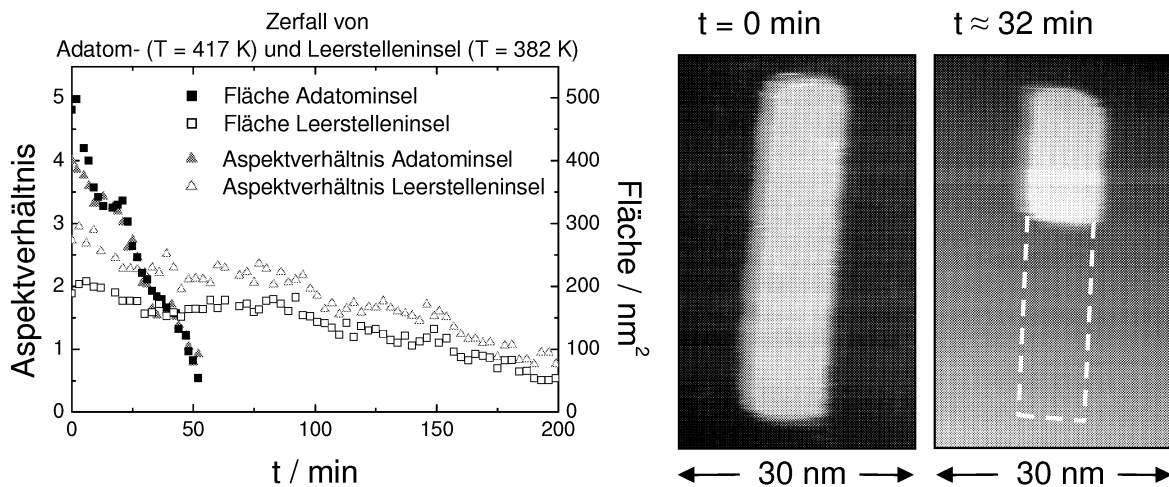
(a)



(b)

**Abbildung 4.15:** RTM-Bilder einer Adatominsel (ca.  $52 \times 77 \text{ nm}^2$ ) auf einer Domänengrenze der Rekonstruktion. Die Abb. (a) zeigt ein fouriergefiltertes Bild, Abb. (b) das originale nach dem Ebenenabzug. ( $I_T = 0,2 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $1000 \text{ nm/s}$ ).

Betrachtet man die Adatominsel an der Domänengrenze (Abbildung 4.15 (a), (b)), so fällt trotz einer leichten Doppelspitze auf, dass nur die obere Inselkante abgerundet ist und insbesondere etwas zerfranst wirkt, die anderen Kanten dagegen sind gerade. Ein großer Austausch von Atomen zwischen der Insel und der umgebenden Terrasse könnte die Ursache für dieses Erscheinungsbild sein. Diese Inselkante ist dadurch ausgezeichnet, dass die Rekonstruktionsreihen der umliegenden Terrasse senkrecht auf die Insel stoßen. Eine anisotrope Oberflächendiffusion, die beispielsweise schon in [76] diskutiert wird, würde beispielsweise den Austausch in Richtung der parallelen Rekonstruktionsreihen fördern, senkrecht dazu hingegen behindern. Bei der Interpretation des Bildes sollten allerdings die wenigen Verunreinigungen, die bekanntermaßen zur Fixierung (engl. pinning) von Strukturen beitragen, nicht unerwähnt bleiben. Möglicherweise wird dadurch der Austausch im angezeigten Gebiet einfach behindert. Abgesehen von dieser seltenen Inselanordnung soll nun im Folgenden die dynamische Entwicklung der bisher dargestellten rechteckigen Inseln untersucht werden.



**Abbildung 4.16:** Zerfallskurven (Inselfläche-Zeit Auftragung) für eine Adatom- und eine Leerstelleninsel sowie die dazugehörige zeitliche Entwicklung des Aspektverhältnisses (a). Exemplarisch wird der Zerfall der Adatominsel entlang der Rekonstruktionsreihen durch zwei zeitlich auseinanderliegende RTM-Bilder dokumentiert (b). Der weiß gestrichelte Bereich entspricht der zerfallenen Inselfläche. ( $I_T = 0,2 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $1000 \text{ nm/s}$ ).

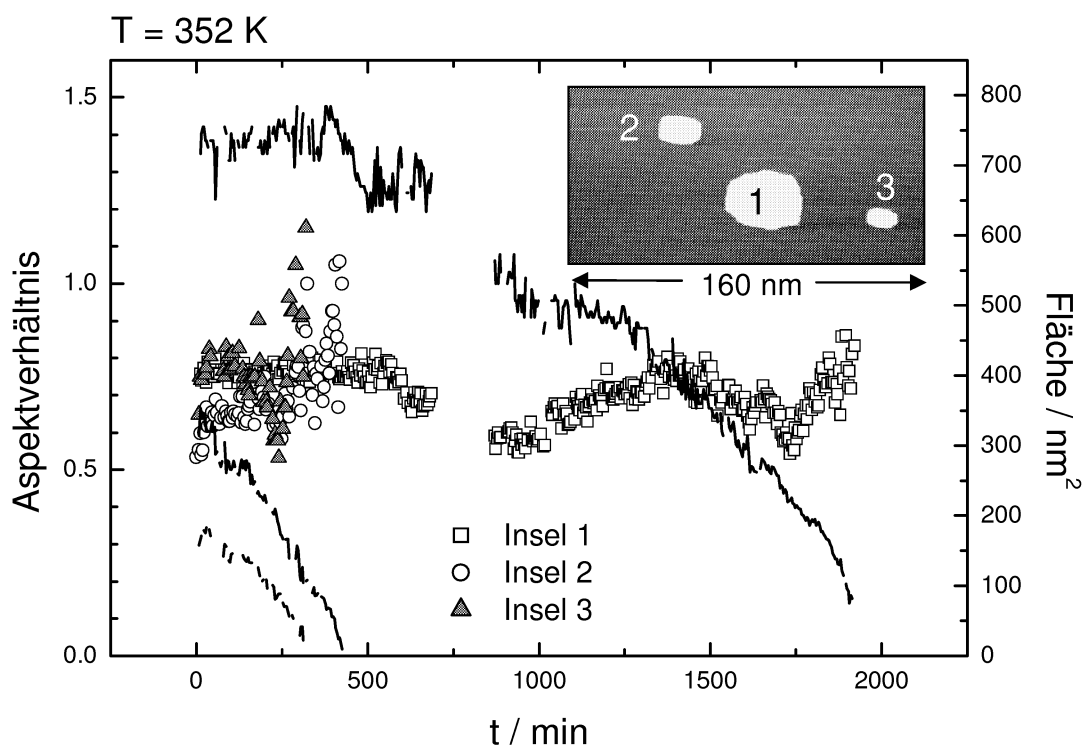
Exemplarisch wurden für eine Adatom- und eine Leerstelleninsel sowohl die Inselfläche als auch das Aspektverhältnis gegenüber der Zeit aufgetragen. Man erkennt einen näherungsweise linearen Zerfall begleitet von einer linearen Abnahme des Aspektverhältnisses vom Wert 4 (Adatominsel) bzw. 3 (Leerstelleninsel) zu ca. 1 hin. Insbesondere die RTM-Abbildungen der Adatominsel zeigen deutlich, dass der Zerfall zunächst praktisch ausschließlich in Richtung der parallelen Rekonstruktionsreihen stattfindet. Die weißen gestrichelten Linien deuten den

ursprünglichen Inselrand zur Zeit  $t = 0$  min an. Die unterschiedlichen Temperaturen haben für die gemachten qualitativen Aussagen keine Bedeutung, so dass das beschriebene Verhalten für beide Inselnformen im zerfallsrelevanten Temperaturbereich gültig sein sollte. Die Temperatur beschleunigt gegebenenfalls nur einen Zerfall. Diese Experimente sind nun ein weiterer Beleg, dass es sich bei den gefundenen Inselnformen um Wachstumsformen handeln muss. Diese bisher dargestellten Beobachtungen zur Struktur und insbesondere der Dynamik von Adatom- und Leerstelleninseln auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche sind im Wesentlichen Ergänzungen und Erweiterungen zu den Arbeiten in [76] und [77]. Gelegentlich fanden wir aber bei extensiven Studien Adatominseln mit einem völlig neuartigen Verhalten, worauf nun im Folgenden eingegangen werden soll.

Die Adatominselgruppe I aus Abbildung 4.17 wurde nach einem Aufdampfexperiment auf der Oberfläche vorgefunden und dann weiter beobachtet. Auffällig ist zunächst, dass die Inseln eine in Richtung der Rekonstruktionsreihen gestauchte Form haben. Dies entspricht einem Aspektverhältnis von kleiner als eins. Alle Inseln zerfallen mit der Zeit vollständig. Die Form dieser Inseln bleibt während des Zerfalls aber näherungsweise erhalten. Das Aspektverhältnis dieser Inseln zeigt also keinen linearen Abfall, die Inseln können somit nicht allein entlang der Rekonstruktionsreihen zerfallen. Erst am Ende der Zerfallskurven insbesondere von Insel 2 und 3 kommt es zu größeren Schwankungen im Aspektverhältnis. Da die Fläche der Insel dann schon sehr klein ist, haben die Ablöseprozesse an der Inselkante einen relativ größeren Einfluß auf die Gesamtform, was die Schwankungen plausibel macht. Der Vergleich zu den oben beschriebenen Zerfallsexperimenten kann nicht unmittelbar quantitativ durchgeführt werden, da die Kurven jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden. Es soll hier aber ausdrücklich erwähnt werden, dass die hier dargestellte neuartige Situation nicht durch die Wahl der geeigneten Temperatur reproduzierbar eingestellt werden kann. Auch bei  $T = 353$  K erhält man üblicherweise eine Situation, die qualitativ den Abbildung 4.8 und 4.16 entspricht.

Ein ähnliches Verhalten, wie soeben beschrieben, findet man für das Inselensemble II aus Abbildung 4.18 bei derselben Temperatur. Diese Inseln wurden nach dem Aufdampfen durch grobe Manipulation der Oberfläche in relativ unkontrollierter Weise mit der RTM-Spitze erzeugt. Dabei wurde eine maximale Regelgeschwindigkeit des Tunnelstroms, die viel zu hoch zur Abbildung der Oberfläche ist, eingestellt. Die Tunnelspitze beginnt zu oszillieren und scheint periodisch mit der Oberfläche zu kontaktieren. Möglicherweise werden dabei die länglichen Inseln gleichsam durchtrennt. Nach der Neueinstellung auf die üblichen Tunnelparameter zur Abbildung erhält man i.a. die gewohnte Abbildungsqualität mit der Tunnelspitze.

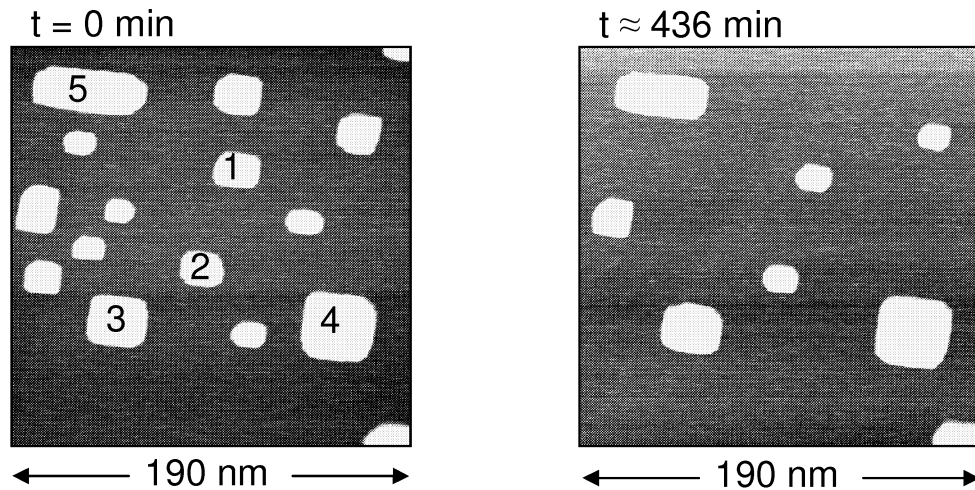
Es ist ja auch aus der tunneltroskopischen Praxis bekannt, dass das Eintauchen der relativ harten Tunnelspitze wie hier aus W in weiche Metalle wie beispielsweise Au oder Cu das Abbildungsverhalten dieser Spitze durch Erzeugung einer frischen Au- bzw. Cu-Spitze am vordersten Ende der eigentlichen Spitze sogar verbessern kann. Dieses vordere Ende, also die tatsächliche Sonde, lässt sich so praktisch immer wieder erneuern.



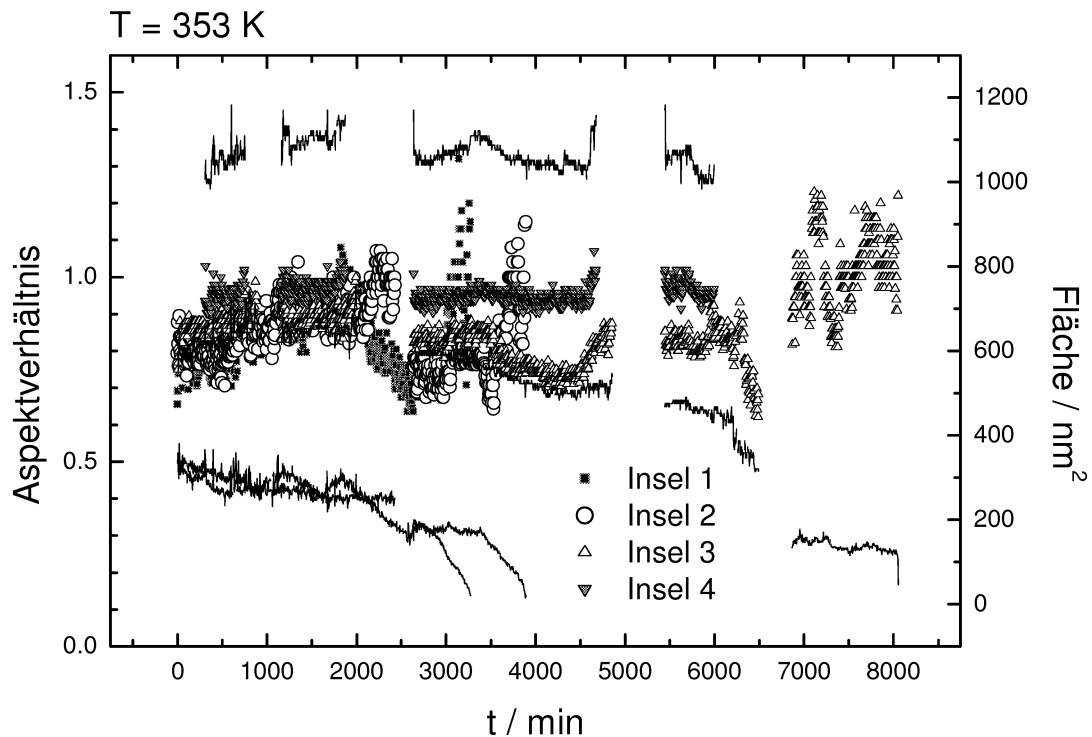
**Abbildung 4.17:** Aspektverhältnis und Fläche für die drei Adatominseln der Gruppe I gegenüber der Zeit aufgetragen. Trotz des Inselzerfalls findet man ein Aspektverhältnis, das für große Zeiten nahe bei eins liegt. Die fehlenden Datenpunkte innerhalb des Zeitintervalls von ca. 690 min bis zu 870 min sind durch eine Drift des RTMs bedingt. Die Inseln befanden sich nicht mehr im abgerasterten Gebiet. (Zum RTM-Bild:  $I_T = 0,5 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $750 \text{ nm/s}$ )

Visuell lässt sich anhand von Abbildung 4.18 erkennen, dass die Inseln 1 bis 4 innerhalb des Beobachtungszeitraumes eine Formkonstanz zeigen. Die Dynamik auf der Oberfläche ist dabei aber nicht generell eingefroren, was aus dem Zerfall von einigen Inseln eindeutig hervorgeht. Insbesondere findet man sogar bei der Insel 5 einen Zerfall in Richtung der  $\perp$ -Kante. Die Auftragung des Aspektverhältnisses und der Fläche gegenüber der Zeit ergibt ein qualitativ gleiches Resultat wie bei der Inselgruppe I aus Abbildung 4.17. Während die Inseln 1 bis 3 im Beobachtungszeitraum zerfallen, bleibt die Insel 4 über die ganze Zeit bis auf kleine Schwankungen in Form (Aspektverhältnis) und Größe (Fläche) stabil. Das Zerfallsende der

Inseln 1 bis 3 ist wieder mit einer größeren Streuung sowie einem leichten Anstieg des Aspektverhältnisses gekoppelt.

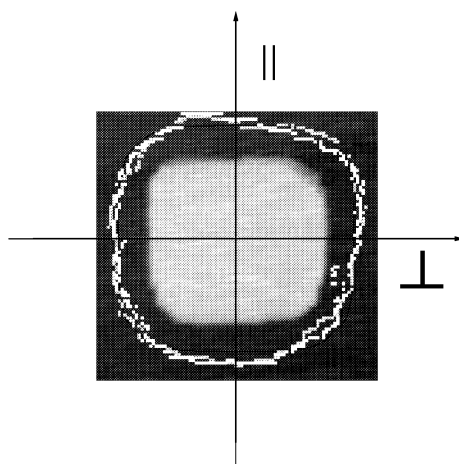


**Abbildung 4.18:** Inselensemble II erzeugt durch grobe Manipulation der Oberfläche nach dem Aufdampfen mit der RTM-Spitze. Die Form der Inseln 1 bis 4 bleibt trotz einer vorhandenen Dynamik auf der Oberfläche für große Zeiten nahezu konstant. ( $I_T = 0,5 \text{ nA}$ ;  $U_T = 2 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $750 \text{ nm/s}$ )



**Abbildung 4.19:** Aspektverhältnis und Fläche für vier Adatominseln aus Abbildung 4.18 gegenüber der Zeit aufgetragen. Trotz der Oberflächendynamik findet man Aspektverhältnisse, die für große Zeiten nahe bei eins sind. Fehlende Datenpunkte sind durch eine Drift des RTMs bedingt. Die betroffenen Inseln befanden sich nicht mehr im abgerasterten Gebiet.

Um die weitere Vorgehensweise in der Datenauswertung zu begründen, sollen an dieser Stelle zunächst die beschriebenen dynamischen Experimente zusammengefasst und qualitativ interpretiert werden. Gewöhnlich finden wir Adatom- und Leerstelleninseln, die auf der temperierten Oberfläche linear in der Zeit entlang der Rekonstruktionsreihen zerfallen (Abbildung 4.8 und 4.15). Diese Inseln stellen Wachstumsformen dar, die von der Kinetik her bestimmt sind. Dagegen konnten wir aber auch in speziellen Fällen Inselgruppen beobachten, die für lange Zeiten trotz eines wenn auch langsamen Zerfalls näherungsweise Formkonstanz zeigen, wobei alle Inseln aus der Gruppe eine annähernd gleiche Form haben mit einem Aspektverhältnis von etwas kleiner als eins. Eine spezielle Insel aus einer solchen Gruppe bleibt für sehr lange Zeiten stabil, d.h. es findet weder Wachstum noch Zerfall statt. Dieser experimentelle Befund erlaubt es davon zu sprechen, dass sich diese Insel also auf jeden Fall in einem stationären Zustand befindet. Es ist hier nicht unbedingt offensichtlich, was die Stationarität bedingt. Der Zerfall anderer Inseln in der Nähe der ausgezeichneten Insel belegt eindeutig, dass die Kinetik auf der Oberfläche bei der angegebenen Temperatur nicht eingefroren ist (Abbildung 4.18) Innerhalb der Auflösungsgrenzen der RTM-Bilder kann auch keine Verunreinigung an der Inselrandkante nachgewiesen werden (Abbildung 4.20) die zur Stabilisierung des Inselrandes beitragen könnte.



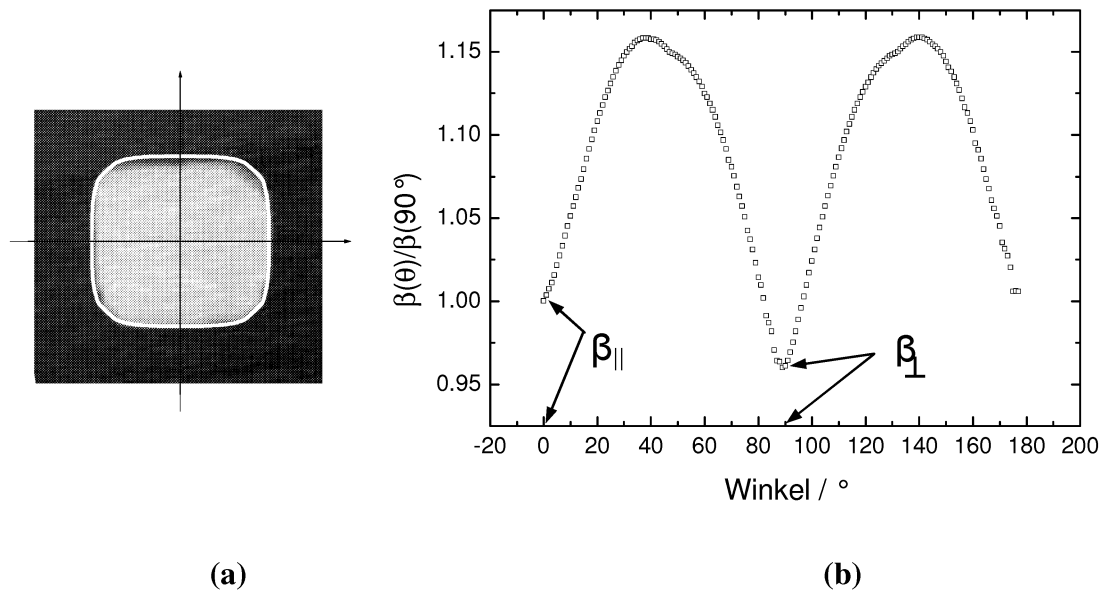
**Abbildung 4.20:** Der Inselrand ist frei von Verunreinigungen. Die Variation von zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Inselrändern (grau bzw. weiß) belegt, dass der Inselrand nicht statisch ist. Die Zeitpunkte der Aufnahme des RTM-Bildes sowie der dargestellten Inselränder sind wie die Skalierung verschieden.

Bildfolgen als Film demonstrieren diesen Sachverhalt: Man kann erkennen, wie sich der Inselrand an jeder Stelle zeitlich ändert, so dass die Flächen- und Formkonstanz nicht durch einen statischen Inselrand bedingt ist. Abbildung 4.20 demonstriert diesen Befund exempla-

risch durch Vergleich von Inselrändern zu verschiedenen Zeiten. Bei offensichtlichen Verunreinigungen findet man dagegen an der Stelle der Verunreinigung immer einen statischen Inselrand vor.

Den Schluß, den wir aus diesen Beobachtungen ziehen ist der, dass die Insel frei um ihre mittlere Form fluktuiert, die wir hier als die beste Realisierung der thermodynamisch eindeutig bestimmten Gleichgewichtsform annehmen wollen. Der beschriebene stationäre Zustand ist somit verursacht durch ein Gleichgewicht zwischen der Insel und seiner näheren Umgebung, die insbesondere sowohl durch das zweidimensionale Gittergas von Adatomen als auch durch die benachbarten Inseln vorgegeben ist. Der entscheidende Punkt zur Realisierung dieses Gleichgewichts ist nun, dass das chemische Potential innerhalb der Umgebung nahezu konstant ist, so dass praktisch keine Nettoströme mehr auf der Oberfläche zu finden sind. Ist der Gradient des chemischen Potentials ungleich null, so finden Reifungs- und Zerfallsprozesse statt. Die Anisotropie der Kinetik auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche führt dann immer zu Nichtgleichgewichtszuständen, den Wachstumsformen. Ist der Gradient dagegen annähernd null, dann finden weder Wachstum noch Zerfall statt. Es findet lediglich ein fluktuierender Austausch von Atomen zwischen der Inselrandkante und dem zweidimensionalen Gittergas statt. Das experimentell überprüfbare Kriterium für den beschriebenen Gleichgewichtszustand auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche ist also die Konstanz von Fläche und Aspektverhältnis für große Zeiten bei gleichzeitig vorhandener Dynamik auf der Oberfläche. Dieses Kriterium ist für die Insel 4 aus Abbildung 4.18 am besten erfüllt. Die anderen Inseln zeigen alle einen langsamen Zerfall, so dass man analog zu den Wachstumsformen aus Abbildung 4.8 den Zerfall entlang der Rekonstruktionsreihen als begünstigt annehmen kann. Ein kleineres Aspektverhältnis als bei Insel 4 ist somit durchaus verständlich. Die Bestimmung der Gleichgewichtsform einer 2D-Insel auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche bei der Temperatur  $T = 352 \text{ K}$  erfolgt nun aus dem vorhandenen Datensatz von RTM-Bildern der Insel 4. Mit einem halbautomatischen Programm, Image SXM, wird für jedes RTM-Bild die Inselrandkante der Insel bestimmt. Damit erhält man einen Datensatz von Inselrändern in Abhängigkeit von der Zeit. Über eine arithmetische Mittelung über ca. 800 Inselränder erhält man nun eine mittlere Form. Eine mögliche Verzerrung der RTM-Bilder wird über eine Symmetrisierung dieser mittleren Form herausgearbeitet. Man nimmt dabei zwei Spiegelebenen, die eine senkrecht die andere parallel zu den Rekonstruktionslinien an. An der so bestimmten Gleichgewichtsform wird nun mit einem selbst geschriebenen Computercode (© H. Ibach) eine inverse Wulffkonstruktion durchgeführt. Abbildung 4.21 stellt sowohl die Gleich-

gewichtsform als auch die durch die inverse Wulffkonstruktion ermittelte relative freie Stufenenergie in Abhängigkeit vom Winkel dar.



**Abbildung 4.21:** (a) Experimentell bestimmte Gleichgewichtsform (weiß) einer monoatomaren Insel auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche. Zum Vergleich ein RTM-Bild der Insel zu einem willkürlichen Zeitpunkt. (b) Relative freie Stufenenergie aus einer inversen Wulffkonstruktion an der Gleichgewichtsform aus (a) in Abhängigkeit vom Winkel aufgetragen.

Die Gleichgewichtsform aus Abbildung 4.21 (a) weist nach Konstruktion eine zweifache Symmetrie auf. Sie entspricht einem leicht in Richtung der Rekonstruktionsreihen gestauchten Quadrat mit abgerundeten Ecken und Kanten. Das Aspektverhältnis beträgt  $0,96 \pm 0,024$ . Dieser Wert ergibt sich auch aus der winkelabhängigen Verteilung der relativen freien Stufenenergien, die eine der Symmetrie entsprechende Periodizität aufweist und ist gerade das Verhältnis von  $\beta(\theta = 90^\circ)$  (senkrechte Kante) zu  $\beta(\theta = 0^\circ)$  (parallele Kante). Die Einbuchtungen in dieser Kurve bei  $40^\circ$  und  $140^\circ$  sind nicht unmittelbar verständlich und auch eher unplausibel. Bei den anderen Inseln, die zumindest nahe einem Gleichgewichtszustand sind, tauchen solche Dellen nicht auf, so dass wir hier annehmen, dass dies ein Artefakt dieser speziellen Insel ist. Auch diese Insel scheint also nicht vollständig die ideale theoretische Gleichgewichtsform widerzuspiegeln.

#### 4.5 Bestimmung der freien Stufenenergie auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche

Die Bestimmung der freien Stufenenergie erfolgt, wie in Abschnitt 4.3.3 theoretisch beschrieben, durch eine Analyse der Fluktuationen um die Gleichgewichtslage herum. Im vorhergehenden Abschnitt wurde erläutert, dass die experimentelle Realisierung eines Gleichgewichtszustandes auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche schwierig ist. Zur sinnvollen Auswertung von Fluktuationen muss gewährleistet sein, dass Formabweichungen nicht durch Wachstum, Zerfall oder Reifung sondern im Wesentlichen tatsächlich durch die Fluktuation selbst bestimmt werden. Die wenigen Inseln, die zur Auswertung in Frage kommen, sind aber nach dem angeführten Kriterium für einen Gleichgewichtszustand nicht unbedingt vollständig im Gleichgewicht und besitzen somit auch leicht variierende mittlere Formen. Um nun den vertrauenswürdigsten Wert für die wahren Fluktuationen zu erhalten, wollen wir bei der Auswertung ein Quasigleichgewicht für jede einzelne Insel fordern. Dazu werden ausgehend vom Datensatz einer individuellen Insel Pakete von Inselrändern derart gebildet, dass die Fläche einer Insel innerhalb eines Paketes nur um 5% vom mittleren Wert des Paketes abweichen darf. Gleichzeitig werden alle Pakete verworfen deren Inselzahl kleiner als 50 ist, was bei einer Bildaufnahmezeit zwischen 3,5 und 4,5 min einer Gesamtzeit von ca. 3 h entspricht. Für diese Pakete wird dann jeweils die mittlere Inselnform bestimmt und jeder Inselrand dieses Paketes mit dieser mittleren Form verglichen. Die Quasigleichgewichtsbedingung besteht also in der Forderung, dass Wachstum bzw. Zerfall kleiner als 5% innerhalb von 3 h sein müssen. Den experimentellen Wert für die Fluktuationsfunktion erhält man somit über Gleichung 4.14:

$$\langle G(R) \rangle = \frac{R^2}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \left( \frac{r(\theta_k, j) - R(\theta_k)}{R(\theta_k)} \right)^2. \quad (4.14)$$

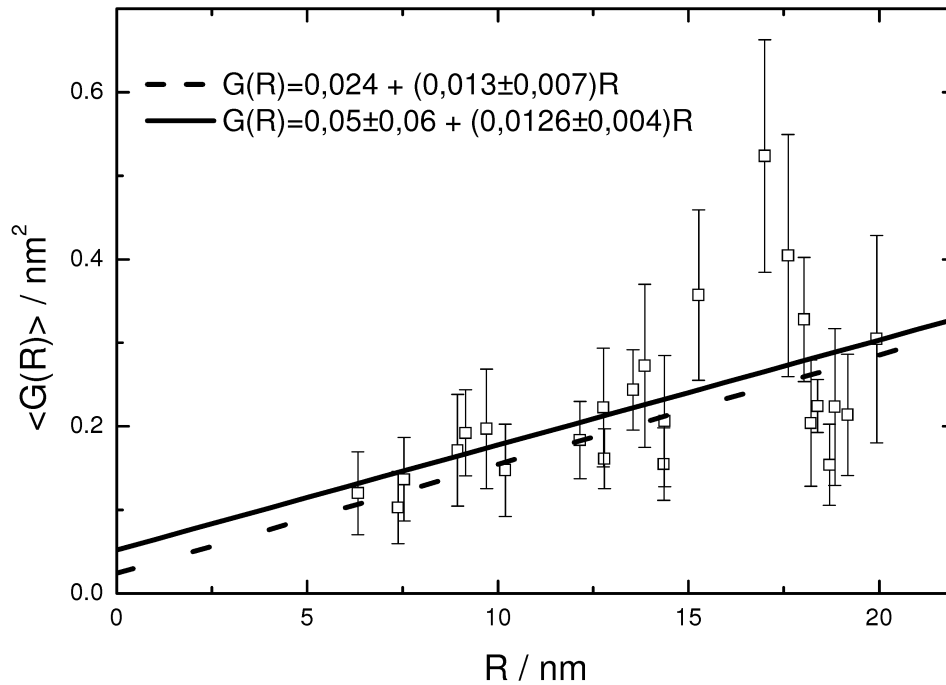
Der Index  $j$  gibt die Inselnummer im Paket an. Dieser Index läuft damit bis  $N$  der Inselzahl des Paketes, wobei hier immer nach obiger Auswahl der Pakete  $N \geq 50$  ist. Da die Inselrandbestimmung in äquidistanten Winkelschritten von  $1^\circ$  für  $\theta$  erfolgt, wird dieser Winkel mit dem Index  $k$  versehen, der in unserem Fall bis 360 läuft. Die mittlere Form des Paketes, die zur Bestimmung der Fluktuation herangezogen wird, ist dann durch Gleichung 4.15 gegeben:

$$R(\theta_k) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r(\theta_k, j). \quad (4.15)$$

Der mittlere Radius  $R$  entspricht dem Radius des mit der mittleren Form flächengleichen Kreises:

$$R = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M R(\theta_k). \quad (4.16)$$

Damit erhält man nun die experimentell bestimmte Auftragung von  $\langle G(R) \rangle$  gegenüber  $R$ :



**Abbildung 4.22:** Auftragung der experimentellen Daten von  $\langle G(R) \rangle$  gegenüber  $R$  zur Bestimmung der freien Stufenenergie auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche.

Zur Fluktuationsauswertung verwertbar nach obigem Kriterium sind die Insel 1 aus der Gruppe I und die Inseln 1-4 aus Gruppe II. Drei Fehlerursachen wurden bei der Bestimmung der besten Fitgeraden berücksichtigt:

1. Jeder Datenpunkt erhält je nach Größe der Inselzahl des Paketes ein statistisches Gewicht. Der relative Fehler  $\Delta\langle G(R) \rangle / \langle G(R) \rangle$  ist proportional zu  $1/\sqrt{N}$ , so dass die Größe des Fehlerbalkens proportional zu  $\langle G(R) \rangle / \sqrt{N}$  ist. Bei der Bestimmung einer Fitgeraden kommt es lediglich auf die relative Verteilung der Fehlerbalken an, so dass

hier die Proportionalitätskonstante willkürlich so gewählt wurde, dass entsprechend einer Standardabweichung 1/3 der Datenpunkte außerhalb der Fitgeraden liegen.

2. Die endliche Pixelauflösung eines RTM-Bildes wird hier mit  $\Delta_p = 0,37 \text{ nm}$  abgeschätzt, was zu einer Ungenauigkeit in der Inselrandbestimmung von  $\pm\Delta_p/2$  führt. Simulationen zeigen, dass dieser Fehler die ganze Fitfunktion  $\langle G(R) \rangle$  um eine Konstante der Größe  $(\Delta_p)^2 / \sqrt{2} = 0,024 \text{ nm}^2$  nach oben verschiebt (s. auch [46]).
3. Die weitere Inselrandbestimmung an den RTM-Bildern mit Image SXM ist mit einer gleichartigen Ungenauigkeit behaftet, so dass eine weitere Verschiebung der Kurve nach oben zu erwarten ist.

In Abbildung 4.22 sind zwei Fitgeraden mit den jeweiligen Fehlergrenzen angeführt. Die schwarze Kurve erhält man durch die feste Wahl der konstanten Verschiebung von  $0,024 \text{ nm}^2$ . Durch freie Wahl der zwei Parameter eines linearen Fits erhält man die rote Kurve als bestes Fitergebnis. Die untere Grenze der Verschiebung fällt zusammen mit der oberen Grenze der Steigung und umgekehrt. Setzt man nun die untere Grenze der Verschiebung mit  $0,024 \text{ nm}^2$  aus dem Pixelfehler fest, dann ist die maximale Steigung  $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} = 1,4 \cdot 10^{-2}$ . Die minimale Steigung ist  $8,6 \cdot 10^{-3}$ . Zur weiteren Auswertung dieses Fits wurde zunächst der numerische Wert des Parameters  $\alpha$  aus Gleichung 4.7 unter Berücksichtigung der hier gefundenen experimentellen Gleichgewichtsform auf Au(100) zu 1,123 bestimmt. Die Summe aus Gleichung 4.10 ergibt dann 1,534 und man erhält  $\bar{\beta}$  zu  $0,996 \cdot \beta_{\parallel}$  mit  $\beta_{\parallel}$  der freien Stufenenergie der Inselkante parallel zu den Rekonstruktionsreihen. Die letztendliche Analyse erfolgt also hier mit Gleichung 4.17:

$$\langle G(R) \rangle = 0.245 \frac{k_B T R}{\beta_A} \quad (4.17)$$

Der Unterschied zwischen den Gleichungen 4.12 und 4.17 ist jedoch geringfügig. Mit Hilfe der obigen Gleichung 4.17 und der Wahl der wahrscheinlichsten Steigung erhält man nun unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen für die freie Stufenenergie der parallelen Kante:

$$\beta_{\parallel} = 590^{+280}_{-60} \text{ meV / nm} \quad (4.18)$$

Beziehe ich diese Größe auf einen mittleren atomaren Durchmesser von  $a_{||} \approx 2,884 \cdot 10^{-10}$  nm, der hier näherungsweise aus dem nächsten Nachbarabstand bei einer nichtrekonstruierten Au(100)-Oberfläche mit  $a_{Au}/\sqrt{2}$  ( $a_{Au}$  = Gitterkonstante von Au) bestimmt wird, dann erhält man die freie Stufenenergie pro Atom zu

$$a_{||} \beta_A = 170^{+80}_{-17} \text{ meV} . \quad (4.19)$$

## 4.6 Diskussion der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde die Gleichgewichtsform einer monoatomaren Insel auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche ermittelt. Das betrachtete Gleichgewicht ist ein Gleichgewicht zwischen der Insel und dem 2D-Gittergas. In Untersuchungen zu Gleichgewichtsformen von monoatomaren Inseln auf anderen Oberflächen wie z.B. Ag, Cu und Pt im UHV [44], [41], [42], [43], [107], [108], [60], [60] wurde herausgefunden, dass die Diffusion von Atomen entlang des Inselrandes um Größenordnungen größer ist als der Austausch von Atomen mit der Terrasse. Daher ist dort jede Insel für sich im Gleichgewicht mit sich selbst auch bei großen Nettodiffusionsströmen beispielsweise durch Ostwaldreifung auf der Terrasse. In diesem Fall sehen alle Inseln gleich aus, und die Equilibrierung erfolgt bei genügend hohen Temperaturen von allein. Bei Untersuchungen auf Au(100)-(1x1) im wässrigen Elektrolyten [47], [48], [49] findet man im geeigneten Potentialfenster dieselbe selbstständige Equilibrierung auch während der Ostwaldreifung, so dass man auch hier eine große Diffusion entlang des Inselrandes vermuten kann. Im Gegensatz dazu hat man auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche nur dann eine Gleichgewichtssituation, wenn keine Nettodiffusionsströme auf der Oberfläche anzutreffen sind. Das chemische Potential einer größeren Umgebung um eine Insel herum muss dazu nahezu konstant sein. Dies gilt insbesondere für das chemische Potential von benachbarten Inseln. Diese Situation stellt sich wie beschrieben i.a. nicht von alleine ein, man erhält im Gegensatz dazu durch eine anisotrope Kinetik auf der Oberfläche unterschiedliche Wachstumsformen, die nicht im Gleichgewicht mit sich selbst sind. Nur in seltenen Fällen beobachtet man eine solche Gleichgewichtssituation, teilweise konnte eine solche Situation durch Manipulation der Oberfläche mit der RTM-Spitze erzeugt werden. Auf Grund dieser prinzipiellen experimentellen Schwierigkeit fällt der Datensatz zur Bestimmung der Gleichgewichtsform entsprechend gering aus. Für die Gleichgewichtsform selbst wurde nur eine Insel ausgewählt, die das Kriterium des Gleichgewichtes am besten erfüllte. Zur Fluktuations-

analyse wurden dann schließlich 5 Inseln herangezogen. Bei Experimenten an Pt(111) wurden ca. 10 Inseln bei einer Temperatur berücksichtigt, bei Experimenten im Elektrolyten ca. 10-100 Inseln bei einem Potential. Bei einem Vergleich der Experimente im Elektrolyten mit denen im UHV müssen die angegebenen Gleichgewichtsbedingungen berücksichtigt werden. Das geeignete thermodynamische Potential für die beschriebene Gleichgewichtssituation auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche im UHV muß einen Term  $-p_{\text{Gittergas}}A$  mit dem als Kraft pro Länge definierten Dampfdruck  $p_{\text{Gittergas}}$  und einer vorgegebenen Oberfläche  $A$ , die beispielsweise durch umliegende Stufenkanten begrenzt wird, berücksichtigen. Dieser Dampfdruck beschreibt ein Gleichgewicht zwischen Atomen, die fest an Stufenkanten gebunden sind und denen, die frei auf der Oberfläche sind. Diese Größe ist vom Volumendampfdruck  $p_{\text{Volumen}}$  zu unterscheiden. Letzterer beschreibt das Gleichgewicht zwischen einer Oberflächenphase und der gasförmigen Phase desselben Materials über dieser Oberfläche. Die Dampferzeugung erfordert in diesem Fall die vollständige Ablösung eines Teilchens von der Festkörperoberfläche, in dem zuvor beschriebenen Fall lediglich die Ablösung von der Stufenkante. In allen UHV-Experimenten für die angegebenen Oberflächen können beide Dampfdrücke vernachlässigt werden, so dass sich die thermodynamischen Potentiale numerisch praktisch nicht unterscheiden. Der Volumendampfdruck von Au ist bei den relevanten Temperaturen auf jeden Fall deutlich geringer als  $10^{-13}$  mbar [4]. In den elektrochemischen Experimenten muss aber zur Bestimmung der richtigen freien Stufenenergie die Abhängigkeit von der Oberflächenladung und implizit vom Elektrodenpotential berücksichtigt werden (Gleichung 3.10). Dieser Term ist nicht zu vernachlässigen und erniedrigt den Wert für die Stufenenergie von Au(100) im Elektrolyten im Vergleich zur strukturell gleichen Oberfläche im UHV.

Die experimentell gefundene Gleichgewichtsform auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche im UHV ist nahezu quadratisch mit einem Aspektverhältnis von 0,96, also nahe bei eins. Auf Grund der Anisotropie durch die Rekonstruktion hätte man durchaus analog zu den Experimenten auf Ag(110) [60], [109] längliche Gleichgewichtsformen mit genau einem definierten Aspektverhältnis erwarten können. Ein detailliertes und fundiertes atomares Strukturmodell der parallelen bzw. senkrechten Stufenkanten von Inseln auf Au(100)<sub>hex</sub> ist nicht bekannt, insbesondere auch weil atomar aufgelöste RTM-Bilder der Stufenkanten fehlen. Aus den Beobachtungen zu den Rekonstruktionsreihen auf der Insel und der umliegenden Terrasse kann man aber erwarten, dass sich die Kanten strukturell unterscheiden. Die parallele Kante setzt die Rekonstruktion einfach fort, während an der senkrechten Kante ein Versatz auftritt, der sich auch in der atomaren Struktur widerspiegeln wird. Ein Rekonstruktionsmaximum trifft an

dieser Kante jeweils auf ein Minimum und umgekehrt. Strukturelle Unterschiede bedingen aber nicht zwangsläufig große energetische Differenzen wie beispielsweise auch bei Ag- bzw. Cu(111)-Oberflächen ersichtlich. Dort sind die strukturell unterschiedlichen A- und B-Stufen (s. Abbildung 4.2) energetisch nahezu gleich, man findet hexagonale Inselformen [43]. Bei Pt(111) hingegen sehen die Formen eher wie an den Ecken abgeschnittene Dreiecke aus. Der energetische Unterschied der Stufenenergien von A- und B-Stufe beträgt ca. 13% [59], [45]. Entscheidend für die Energetik ist die Wechselwirkung mit nächsten und gegebenenfalls auch weiter entfernten Nachbarn. Entsprechend der nahezu quadratischen Form auf Au(100)<sub>hex</sub> sind die Stufenkanten also energetisch fast gleich.

In der Tabelle 4-1 findet man nun eine vergleichende Zusammenstellung von Stufenenergien für die (100)-Oberflächen von Au bzw. Cu. Vergleicht man zunächst die experimentellen Werte für Au im UHV, so unterscheiden sich die angegebenen Energien erheblich voneinander. Der experimentell bestimmte Literaturwert für Au wurde aus einem bei höherer Temperatur equilibrierten 3D-Kristallit von Au ermittelt [110]. Dazu wurde insbesondere die Krümmung des Facettenrandes der (100)-Facette hinsichtlich der Stufendichte mit Hilfe von Gleichung 3.7 ausgewertet. Unter der Annahme der freien Oberflächenenergie von 1400 mJ/m<sup>2</sup> wird dort die mittlere Stufenenergie pro Stufenhöhe zu  $(161 \pm 15)$  mJ/m<sup>2</sup> bestimmt. Dieser Wert entspricht einer freien Stufenenergie von 59 meV pro Atom. Die Temperatur T des 3D Au-Kristallits beträgt hierbei 1123 K und ist damit wesentlich höher als die Temperatur bei den Untersuchungen in dieser Arbeit (T = 353 K). Qualitativ lässt sich die niedrigere Stufenenergie somit immer verstehen. Die freie Gesamtenergie eines Systems nimmt mit -TS ab. Die Temperaturabhängigkeit der Stufenenergie ist komplizierter und lässt sich jeweils nur näherungsweise unter speziellen Annahmen angeben, sie nimmt aber immer mit steigender Temperatur ab bis hin zum Rauigkeitsübergang. Dort verschwindet die Stufenenergie ganz. Vergleicht man nun den Wert aus dieser Arbeit mit dem Wert für Cu, so kann man im Rahmen der relativ großen Unsicherheit des Wertes für Au von einer Übereinstimmung sprechen. Der quantitative Vergleich ist in diesem Fall gerechtfertigt, da die Messungen an Cu im Temperaturbereich zwischen 290 K und 450 K durchgeführt wurden. Der Wert für die Messungen aus dieser Arbeit liegt da gut in der Mitte, so dass keine gravierenden temperaturabhängigen Abweichungen zu erwarten sind. Ausgehend von der Bindungsenergie, die hier als Volumeneigenschaft zum Vergleich mit aufgeführt wurde, könnte man für Au eine etwas größere Stufenenergie als für Cu erwarten. Die eingeklammerten Werte beziehen die Bindungsenergien gleichverteilt auf die 12 nächsten Nachbarn des fcc-Kristalls. Bei einem direkten Vergleich muss aber berücksichtigt werden, dass die Stufenstruktur bei Goldinseln wegen der Rekon-

struktion anders aussieht als bei Kupferinseln auf der quadratischen (100)-Oberfläche (s. Abbildung 4.2). Dieser strukturelle Einfluss auf die Energetik muss aber nicht zwingend groß sein, wie schon oben erläutert wurde. Eine neuere theoretische first-principles Arbeit zur nicht rekonstruierten Au(100)-Oberfläche liefert einen Wert von 180 meV/atom, der im Rahmen des angegebenen experimentellen Fehlers sehr gut mit dem experimentell gefundenen Wert übereinstimmt. Eine etwas frühere effective-medium Berechnung liefert dagegen einen deutlich geringeren Wert von nur 65 meV/atom. Diese letzte Berechnung wird aber auch von den Autoren selbst in ihrer quantitativen Genauigkeit in Frage gestellt.

|                                                                        | Stufenenergie $\beta$<br>(Experiment)                                           | Stufenenergie $\beta$<br>(Theorie)    | Bindungsenergie                      |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Cu(100)<sub>(1x1)</sub>-UHV</b>                                     | (220±11) meV/atom<br>[42]                                                       |                                       | 3,49 eV/atom [111]<br>(291 meV/atom) |
| <b>Au(100)<sub>(1x1)</sub>-UHV</b>                                     |                                                                                 | 65 meV/atom [50]<br>180 meV/atom [51] | 3,81 eV/atom [111]<br>(318 meV/atom) |
| <b>Au(100)<sub>hex</sub>-UHV</b>                                       | (170 <sup>+80</sup> <sub>-17</sub> ) meV/atom                                   |                                       |                                      |
| <b>Au(100)<sub>hex</sub>-UHV</b>                                       | ≈ 59 meV/atom [110]                                                             |                                       |                                      |
| <b>Au(100)<sub>(1x1)</sub> –<br/>50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | (35 – 70) meV/atom<br>bei (300 – 700) mV<br>positiv vom pzc [47],<br>[48], [49] |                                       |                                      |

**Tabelle 4-1:** Gegenüberstellung von Stufenenergien auf (100)-Oberflächen von Cu und Au

Betrachten wir nun die Experimente an Au im wässrigen Elektrolyten, dann gibt es im Wesentlichen 3 Punkte, die in der Experimentdurchführung unterschiedlich sind:

- 1.) Im Vakuum werden die Experimente bei konstanter Ladung nämlich  $\sigma = 0$  durchgeführt, während im Elektrolyten die Oberflächenladung i.a. ungleich null ist und implizit über das Elektrodenpotential eingestellt wird.
- 2.) Im Vakuum betrachtet man die reine Oberfläche, während im Elektrolyten eine spezifische Adsorption von Sulfationen stattfindet.
- 3.) Im Vakuum ist die Oberfläche rekonstruiert, im Elektrolyten hingegen erhält man bei positiven Potentialen die quadratische (1x1)-Phase.

Da nun nach Punkt 1 verschiedene natürliche Variable das Experiment steuern, werden hier, wie in Kapitel 3 erläutert unterschiedliche thermodynamische Größen gemessen. Dieser Unterschied führt im Elektrolyten zu einer Verschiebung der experimentell bestimmten Stufenenergie hin zu niedrigeren Werten. Der Einfluss der Adsorption sowie die strukturellen Unterschiede lassen sich nicht unmittelbar abschätzen. Da aber die gefundene Gleichgewichtsform im UHV näherungsweise mit der im Elektrolyten übereinstimmt, die unterschiedlichen Stufenkanten also energetisch nahezu gleich sind, und gleichzeitig eine sehr gute Übereinstimmung mit einer theoretischen Berechnung der Stufenenergie auf einer nicht rekonstruierten Oberfläche vorliegt, kann man zumindest den Einfluss der Rekonstruktion auf die Energetik als gering annehmen.

Als letzter Diskussionsgegenstand soll noch einmal der Inselzerfall der Wachstumsformen begutachtet werden. Die Zerfallsrate einer Insel ist entweder durch die Teilchendiffusion auf der Terrasse oder durch den Anlagerungs- bzw. Ablöseprozeß eines Atoms an die Insel heran bzw. von der Insel weg limitiert [108]. Signifikant für den diffusionslimitierten Fall ist erstens eine Zerfallskurve, die proportional zu  $(t_0 - t)^{2/3}$  ist, und zweitens das plötzliche Wachstum von Inseln, in deren Umgebung kleinere Inseln gerade verschwinden. Da weder solche Wachstumssprünge gefunden werden konnten und die Zerfallsraten näherungsweise linear in der Zeit sind (Abbildung 4.16), können hier Ablösung bzw. Anlagerung als zerfalls- bzw. wachstumslimitierend angenommen werden. Diese Situation wurde ebenfalls auf Cu(100) beobachtet [112], [113], während man auf Cu(111) und Ag(111) den diffusionslimitierten Fall vorgefunden hat [108], [114]. Eine physikalische Ursache für diesen Fall ist nach Klünker et. al. [113] die Tatsache, dass auf der Cu(100)-Oberfläche (und möglicherweise auch auf Ag(100) und Ni(100) [115]) die diffundierende Spezies eine Leerstelle ist, während auf den (111)-Oberflächen Adatome diffundieren. Daraus kann man schließen, dass auch auf der hexagonalen Au(100)-Oberfläche der atomare Transport über Leerstellen abläuft.

## **4.7 Ausblick**

Um die experimentelle Unsicherheit in der Frage nach der Gleichgewichtsform von monoatomaren Inseln und der Stufenenergie auf der (100)-Oberfläche von Gold zu minimieren, sind verschiedene Wege denkbar. Der unmittelbare Zugang zur Frage nach der Gleichgewichtsform wird experimentell durch die reproduzierbare Einstellung des Gleichgewichtszustandes eröffnet. In dieser Arbeit wurde diese Situation nur selten auf der unbeeinflussten

Oberfläche gefunden, durch Manipulation derselben mit der RTM-Spitze aber konnte ein solcher Zustand gewissermaßen von außen gesteuert hergestellt werden. Prinzipiell denkbar wäre nun eine extern gesteuerte Positionierung von Inseln. Diese sollten dann, wie in dieser Arbeit gefunden, etwa die gleiche Größe haben und nahe bei der Gleichgewichtsform sein. Über die mittlere gleiche Größe verhindere ich Nettodiffusionsströme auf der Oberfläche, da die Ostwaldreifung nur zwischen Inseln verschiedener Größe stattfindet. Befinden sich die Inseln nahe dem Gleichgewicht, dann sollte eine vollständige Equilibrierung bei genügend hohen Temperaturen möglich sein. Die experimentelle Umsetzung ist für diese geschilderte Situation folgendermaßen denkbar: Aus elektrochemischen Experimenten ist z.B. bekannt [116], dass u.a. auch eine Au(100)-Oberfläche mit Cu-Clustern in systematischer Weise dekoriert werden kann. Dabei wird in einem ersten Schritt Cu elektrochemisch aus der Lösung auf das vordere Ende der RTM-Spitze abgeschieden. Als zweiter Schritt wird ein definierter Kontakt zwischen der RTM-Spitze und der Oberfläche hergestellt, wobei Cu auf der Au-Oberfläche deponiert wird und auch nach dem Zurückziehen der Spitze dort verbleibt. Durch Variation der Kontaktparameter konnte dort eine Variation der Clustergrößen gefunden werden. Im UHV ist es nun nicht möglich, das Material über die elektrochemische Abscheidung auf die Spitze zu bekommen. Bei tunnelmikroskopischen Untersuchungen an Pb [117], [35] ist es aber z.B. bekannt, dass bei genügend hohen Temperaturen die Spitze regelmäßig mit der Oberfläche Kontakt aufnimmt. Es bildet sich ein konkaver Verbindungssteg zwischen Spitze und Probe, der beim Zurückziehen der Spitze abreißt. Man kann annehmen, dass sich in diesen Fällen nun Pb am vordersten Ende der Spitze befindet. In eigenen Untersuchungen konnte dann auch beobachtet werden, wie aufgesammeltes Pb spontan als Cluster auf die (111)-Facette eines 3D Pb-Kristallits quasi abgelegt wurde. Andere Metalle, die hinreichend weich sind, wie beispielsweise Pt und Au werden sogar zur Erneuerung von RTM-Spitzen verwendet [118]. Da auf den harten Halbleiteroberflächen von Si und Ge die Spitzen einem hohen Verschleiß ausgesetzt sind, können diese durch Eintunken in die Metalloberfläche regeneriert werden. Dabei wird beim Herausziehen der Spitze aus der Metallprobe eine frische Spitze aus Au bzw. Pt modelliert. Gleichzeitig ist damit aber auch gezeigt, dass es auch im UHV prinzipiell möglich ist, auf das vordere Ende der Tunnelspitze Material und insbesondere Au zu deponieren. Mit einer ähnlichen Steuerung, wie in [116] beschrieben, könnte man nun versuchen auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche im Wechsel einen Eintauchkontakt und einen Deponierkontakt mit der Oberfläche zu machen. Die Gebiete, in denen die Spitze in die Probe eintaucht und in denen die Positionierung von Clustern stattfindet, müssen dabei prinzipiell getrennt sein. Es ist aber durchaus denkbar, die Areale innerhalb eines Bildausschnittes

von 500-1000 nm oder sogar kleiner unterzubringen. Hiermit soll ein prinzipiell gangbarer Weg aufgezeigt sein, auf dem man dann über die Variation von Kontaktparametern möglicherweise reproduzierbare Anordnungen von Au-Clustern auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche erzeugen kann. Diese Cluster werden präparationsbedingt keine länglichen Formen darstellen und somit in jedem Fall näher der in dieser Arbeit gefundenen Gleichgewichtssituation sein. Motivation für solche Versuche wäre zum einen ein größerer Datensatz zur prinzipiellen Bestätigung und gegebenenfalls quantitativ besseren Bestimmung der hier gefundenen Gleichgewichtsform einer monoatomaren Insel auf der rekonstruierten Au(100)-Oberfläche. Weiterhin läge dann auch gleichzeitig ein größerer Datensatz zur Fluktuationsanalyse vor.

Ein Strukturmodell der Inselrandkanten gestützt auf atomar aufgelösten RTM-Bildern wäre sicher neben dem allgemeinen Interesse ein interessanter Beitrag, um der Frage nach möglicher energetischer Gleichheit der Kanten nachzugehen. Trotz zu erwartender struktureller Unterschiede könnten beispielsweise die Zahlen der wechselwirkenden Nachbarn gut übereinstimmen. Ausgehend von einem solchen Modell könnten dann sicher auch sinnvoll neue Berechnungen angestellt werden.

Insbesondere im Vergleich der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse mit den elektrochemischen Arbeiten an Au(100) ergeben sich einige Ansätze zur weiteren Erforschung verschiedener Einflussgrößen. In den elektrochemischen Experimenten ist insbesondere der Einfluss des Elektrodenpotentials experimentell [49] als auch theoretisch [39], [119] eingehend untersucht worden. Weiter wurden bisher unveröffentlichte Studien mit variabler Konzentration (50 mM, 25 mM, 5 mM, 0,5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) durchgeführt [120]. Der Einfluss des Elektrolyten selbst wird z.Zt. durch analoge Experimente an Au(100) mit 100 mM  $\text{HClO}_4$  studiert. Entsprechende Experimente im UHV an der (1x1)-Phase wären wünschenswert. Der Parameter Elektrodenpotential fiel dann weg, und man könnte im Prinzip dieselben Strukturen vergleichen. Dazu müsste allerdings zunächst einiges an Vorstudien durchgeführt werden. Wie in Abschnitt 4.4.2 beschrieben, ist es zwar aus älteren LEED-Studien bekannt, wie im UHV eine nicht rekonstruierte Au(100)-Oberfläche erzeugt werden kann, allerdings fehlen noch jegliche rastertunnelmikroskopische Untersuchungen dazu. Dazu muss bemerkt werden, dass es sich hier auch nicht um eine reine Oberfläche mehr handelt, da die Erzeugung der (1x1)-Phase mit einer Zugabe von  $\text{O}_2$ , CO oder N [89] bzw. S [90], Cl [91], Br [92] oder diverser Metalle [93] verknüpft ist. Unbekannt ist weiterhin, wie sich die Zugabe bzw. das Entfernen von Gold auf diese Phase auswirkt und ob dann tatsächlich monoatomare Inseln im Gleichgewicht auf dem quadratischen Substrat erzeugt werden können.

Neben einem allgemeinen Interesse an den verschiedenen Einflussgrößen, wäre das konkrete Ziel die Abschätzung der Stufenenergie auf der reinen nicht rekonstruierten Au(100)-Oberfläche. Da diese Oberfläche, wie beschrieben, dem Experiment nicht unmittelbar zugänglich ist, ist man einerseits auf den theoretischen Wert [51] angewiesen. Andererseits kann man, wie bereits erläutert, zusätzlich versuchen über die Variation der Einflussgrößen eine eingrenzende Abschätzung des Problems vorzunehmen. Noch einmal zusammengefasst sind das für dieses System das Elektrodenpotential, die Art und die Konzentration möglicher Adsorbate sowie der strukturelle Aufbau der Stufenkanten.

## 5 Die Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110)

### 5.1 Einleitung

Die Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) ist seit der Arbeit von Kern et. al. [121] als ein selbstassembliertes System mit langreichweitiger Ordnung bekannt. Die Selbstassemblierung für mittlere Bedeckungsgrade von Sauerstoff besteht in diesem System aus einer streifenförmigen Anordnung von Domänen mit der bekannten (2x1)O „added row“-Phase auf Cu(110) und Domänen von reiner Cu(110) Oberfläche. Diese Streifenphase dient in aktuelleren Forschungsarbeiten als bekannter Ausgangspunkt für weitergehende Untersuchungen an diesem System. Beispielsweise wird die strukturelle Anordnung zusätzlicher Adsorbate wie N<sub>2</sub> [122], SO<sub>2</sub> [123], Co [124] und Bithiopene [125] auf dem ursprünglichen Adsorbatsystem oder die Umordnung der (2x1)O Phase während der CO Oxidation [126] studiert. Einige Arbeiten fokussieren sich auch noch auf einzelne physikalische Aspekte der Streifenphase selbst wie z.B. den elektronischen Eigenschaften [127], [128] oder nutzen andere Techniken wie RDS (reflectance difference spectroscopy) [129] zur Systemcharakterisierung.

Selbstassemblierte Strukturen können sowohl als Gleichgewichtsstruktur als auch kinetisch bedingt auftreten. Gleichgewichtsstrukturen werden dabei durch eine Balance zwischen attraktiven kurzreichweitigen und repulsiven langreichweitigen Kräften stabilisiert. Als Ursache der Letzteren wird u.a. im Falle der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) der durch die Adsorption induzierte mechanische Stress auf der Oberfläche, die Oberflächenspannung, diskutiert. Einen impliziten Nachweis zur Oberflächenspannung an diesem System ist eine Arbeit, die Energieverschiebungen an Oberflächenphononresonanzen für verschiedene Bedeckungsgrade von Cu(110) mit Sauerstoff findet [130]. Der enge Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und dem Dispersionsverhalten von Oberflächenphononen ist schon in [131] und [132] angegeben sowie in [133] näher erläutert worden. Einen weiteren, indirekten experimentellen Nachweis für die Existenz eines mechanischen Stresses und deren quantitative Bestimmung findet man in den Arbeiten von Prévot et. al. [134], [135], die die Differenz der Oberflächenspannungen senkrecht zur Streifenrichtung der sauerstoffbedeckten und der reinen Cu(110) Oberfläche als eine Konstante mit  $\Delta\tau^{(s)} = -1,0 \pm 0,1$  N/m angeben und in einer weiterführenden Diskussion in ihren Ergebnissen auch eine Bestätigung der theoretischen Modellvorstellungen finden. Diese Autoren untersuchen die Streifenphase allerdings lediglich

in einem Bedeckungsgradintervall von  $0,51 \leq \theta_s \leq 0,76$ . Außerdem gibt es bisher keine experimentellen Daten über die Differenz der Spannungskomponenten parallel zur Streifenrichtung, und ein direkterer experimenteller Nachweis der induzierten Spannung steht ebenfalls noch aus.

Dieser zweite Teil der Arbeit soll also einen Beitrag zur Diskussion des Einflusses der Oberflächenspannung auf die Selbstassemblierung darstellen. Das vorherrschende experimentelle Ziel dabei ist die direkte Bestimmung der Änderungen des mechanischen Stresses auf der Cu(110)-Oberfläche während der Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase im gesamten Bedeckungsgradintervall sowohl parallel als auch senkrecht zur Streifenrichtung. Die Biegebalkenmethode liefert gerade dazu ein geeignetes Instrumentarium. Die Wahl des Rastertunnelmikroskops als Messgerät zur Bestimmung der Auslenkung des Biegebalkens erlaubt es, zeitlich korreliert mit der Bestimmung der Oberflächenspannung eine topographisch strukturelle Information der Oberfläche zu erhalten.

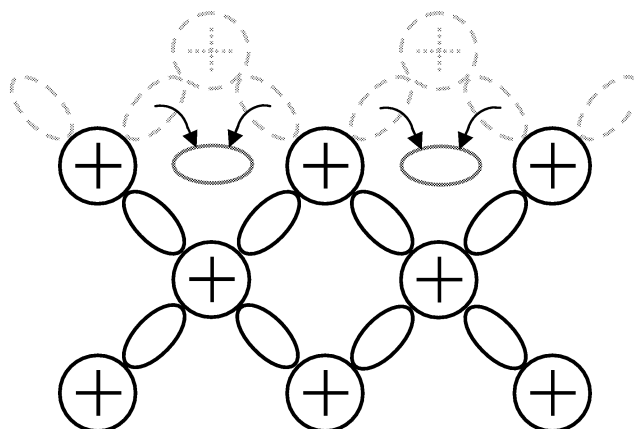
Nach einer detaillierten Einführung der physikalischen Größe des mechanischen Stresses auf Oberflächen im Unterkapitel 5.2 folgt zunächst im Unterkapitel 5.3 eine Beschreibung des theoretischen Modells, das den Zusammenhang zwischen dem Phänomen der Selbstassemblierung und dem mechanischen Stress auf der Oberfläche wiedergibt. Der direkte experimentelle Nachweis des mechanischen Stresses auf der Oberfläche wird durch die Verbiegung eines dünnen Cu(110)-Plättchens geführt, welches auf einer Seite eine Änderung des Oberflächenstresses durch die Adsorption von Sauerstoff erfährt. Diese so genannte Biegebalkenmethode eignet sich sehr gut zur quantitativen Bestimmung der Änderung von mechanischen Stressen auf Oberflächen und wird im Unterkapitel 5.4 so weit beschrieben, dass alle wesentlichen Relationen zur Auswertung der eigenen Daten vorliegen. Das Unterkapitel 5.5 umfasst dann eine im Rahmen dieser Arbeit vollständige Beschreibung des so genannten Biegeexperimentes. Ausgehend von der Probenpräparation im UHV (Abschnitt 5.5.1) sowie einer detaillierten Beschreibung von Struktur und Dynamik der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) bei Raumtemperatur (Abschnitt 5.5.2) über die experimentelle Methodik zur Durchführung eines Biegeexperiments bis hin zu technischen Aspekten zur Auswertung von RTM-Bildern (Abschnitt 5.5.3) werden schließlich die experimentell gewonnenen Biegekurven dargestellt und diskutiert (Abschnitt 5.5.4). Aus diesen Biegekurven, die die Probenauslenkung in Abhängigkeit von der Bedeckung mit Sauerstoff darstellen, wird dann die quantitative Bestimmung der Änderung des Oberflächenstresses im Unterkapitel 5.6 durchgeführt. Eine Diskussion der Ergebnisse im Unterkapitel 5.7 und einige kritische Anmerkungen mit einem Ausblick im Unterkapitel 5.8 schließen diese Arbeit dann ab.

## 5.2 Mechanischer Stress auf Oberflächen

Der mechanische Stress auf einer Oberfläche, kurz der Oberflächenstress oder die Oberflächenspannung, wurde schon in Kapitel 3 in einer gemeinsamen thermodynamischen Beschreibung der Oberfläche zusammen mit der (freien) Oberflächenenergie eingeführt. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Herausarbeitung der Beziehung dieser verschiedenen physikalischen Größen zueinander. In Kürze und hier noch einmal anschaulich zusammengefasst stellt die freie Oberflächenenergie gerade die Arbeit pro Fläche dar, um eine Oberfläche zu erzeugen. Der Oberflächenstress dagegen ist dann die mechanische Arbeit pro Fläche, um eine vorhandene Oberfläche elastisch zu dehnen. Da an einer Flüssigkeitsoberfläche durch Nachströmen von Teilchen aus dem Volumen keine elastische Deformation stattfinden kann, sind die Darstellungen in diesem Kapitel auf Festkörper beschränkt. In diesem Abschnitt soll nun sowohl eine physikalische Ursache des Oberflächenstress diskutiert als auch die elastizitätstheoretische Beschreibung des Festkörpers in Grundzügen skizziert werden. Im Gegensatz zur freien Oberflächenenergie, die immer positiv sein muss, da sonst der Kristall spontan zerfallen würde, kann der Oberflächenstress sowohl positiv als auch negativ sein. Die Vorzeichenkonvention besagt, dass ein positiver Oberflächenstress ( $\tau_{ij}^{(s)} > 0$ ) mit einer attraktiven Wechselwirkung in der Oberfläche verknüpft ist. Die Oberfläche neigt zur Kontraktion und man spricht von einer Zugspannung (engl.: tensile stress). Ein negativer Oberflächenstress ( $\tau_{ij}^{(s)} < 0$ ) ist mit einer repulsiven Wechselwirkung in der Oberfläche verknüpft; die Oberfläche neigt zur Expansion und man spricht von einer Druckspannung (engl.: compressive stress). Einen umfassenden Überblick zum Thema mit einer Zusammenfassung des Kenntnisstandes bis 1997 findet man in [133], [136]. In [137] findet man dann einen aktuelleren kommentierten Literatur- und Forschungsüberblick zur Thematik des Oberflächenstress.

Qualitativ lässt sich die Entstehung einer Oberflächenspannung in einem von Ibach vorgeschlagenen Modell [133], [138] durch Ladungsumverteilungen an der Oberfläche beschreiben. Grundlage des Modells ist das Hellmann-Feynman-Theorem [139], [140] das besagt, dass alle Wechselwirkungen im Festkörper durch Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Atomkernen und der negativen Elektronendichteverteilung beschrieben werden können. Ladungsumverteilungen lassen sich durch einen Symmetriebruch an einer Oberfläche verstehen. Die fehlenden Bindungspartner im oberen Halbraum (s. Abbildung 5.1) verursachen eine Umverteilung der Elektronendichte. Bei Metallen wird sich zusätzliche ne-

gative Ladung zwischen den Oberflächenatomkernen anhäufen, was eine Zugspannung innerhalb der Oberfläche erzeugt [133]. Eine strukturelle Umordnung der Atome in der ersten Lage, also eine Rekonstruktion der Oberfläche, führt immer zu einer höheren Packungsdichte dieser Atome. Die Ausbildung der Rekonstruktion sollte also durch die Verschiebungen in Richtung der wirkenden Oberflächenkräfte mit einer Verringerung des mechanischen Stresses verknüpft sein. Im Falle der (100)- und (111)-Oberflächen von Gold konnte beispielsweise eine Stressverringerung durch Ausbildung der rekonstruierten Phase in einem wässrigen Elektrolyten von 0,1 M  $\text{HClO}_4$  experimentell mit der Biegebalkenmethode und einem EC-RTM (elektrochemisches Rastertunnelmikroskop) nachgewiesen werden [141], [142], [143]. Nach [136] und [142] ist es jedoch im Falle Au(100) ausgeschlossen, dass die mit der Rekonstruktion einhergehende Relaxation die treibende Kraft zur Rekonstruktion darstellt. Für Au(111) ist dies allerdings möglich. Teilweise häuft sich ein Teil der Ladung auch zwischen den beiden ersten Lagen an, was zu einer Verringerung des Gleichgewichtsabstandes dieser Lagen voneinander und damit ebenfalls zu einer Relaxation führt.

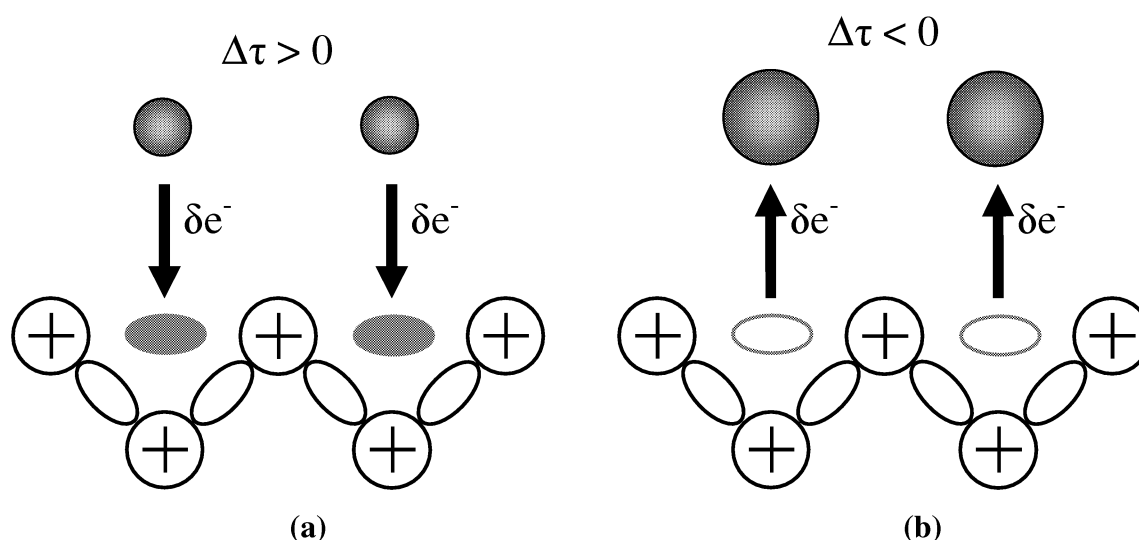


**Abbildung 5.1:** Umverteilung der Elektronendichte an einer metallischen Oberfläche durch fehlende Bindungspartner im oberen Halbraum. Die negative Ladung häuft sich so zwischen den positiven Atomkernen der ersten Lage an und führt durch attraktive Wechselwirkung zu einer Zugspannung. Ladung, die sich zwischen den beiden ersten Lagen anhäuft, führt zu einer Verringerung des Gleichgewichtsabstandes dieser Lagen und somit zu einer Relaxation.

Eine praktikable Methode zur experimentellen Bestimmung absoluter mechanischer Spannungen an Oberflächen ist bisher bis auf wenige Ansätze noch nicht gefunden worden. Der Datensatz an Oberflächenspannungen reiner Oberflächen beruht somit weitestgehend lediglich auf theoretischen Berechnungen. Die first principles Rechnungen darunter werden dabei allerdings als sehr glaubwürdig angenommen. Berechnete Oberflächenspannungen für verschiedene Metalle an je verschiedenen Oberflächen ergeben positive Zugspannungen und bestätigen damit die oben beschriebenen Vorstellungen. Beispielsweise wird in [144] für

Cu(100) eine Zugspannung von +1,38 N/m angegeben. Eine recht aktuelle Zusammenstellung von theoretischen und experimentellen Daten findet man in [145].

Im Gegensatz zu absoluten mechanischen Spannungen auf Oberflächen können Änderungen von Spannungen im Prinzip sehr gut experimentell bestimmt werden. In dieser Arbeit wird z.B. die Spannungsänderung durch Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) mit der Biegebalkenmethode ermittelt. Das Vorzeichen adsorbatinduzierter Spannungen lässt sich für eine Vielzahl von Experimenten ebenfalls mit dem obigen Ladungstransfermodell erklären. Je nach der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Substrat und Adsorbat wird es bei der chemischen Anlagerung zu einer weiteren Verschiebung der elektronischen Ladung kommen.



**Abbildung 5.2:** Ein adsorbatinduzierter Transfer partieller elektronischer Ladung  $\delta e^-$  führt zu einer Änderung der mechanischen Oberflächenspannung  $\Delta\tau^{(s)}$ . Eine Erhöhung der Elektronendichte zwischen den Oberflächenatomen bewirkt eine zusätzliche Zugspannung  $\Delta\tau^{(s)} > 0$  (a) und eine Erniedrigung eine zusätzliche Druckspannung  $\Delta\tau^{(s)} < 0$  (b). Die Adsorbatatome werden schematisch je nach Menge an elektronischer Partialladung kleiner (a) bzw. größer (b) dargestellt.

Ausgehend von den Bindungsverhältnissen einer reinen Metalloberfläche (Abbildung 5.1) deuten Pfeile in der Abbildung 5.2 diesen Transfer elektronischer Ladung an. Bei Elektronendonatoren wird ein Teil der Elektronenladung  $\delta e^-$  zum Substrat hin und bei Elektronenakzeptoren ein Teil der Elektronenladung  $\delta e^-$  vom Substrat weg transferiert. Bindungen, zwischen Oberflächenatomen, die auf einer reinen Oberfläche durch Anhäufung von Elektronenladung eine Zugspannung erzeugt haben, werden durch eine weitere Anhäufung von Ladung eine zusätzliche induzierte Zugspannung  $\Delta\tau^{(s)} > 0$  erzeugen. Elektronenakzeptoren reduzieren dagegen die intrinsische Zugspannung. Experimentell wurde dieses Verhalten für Elektronenakzeptoren an den Systemen O, CO auf Pt(111) und für Elektronendonatoren an den Systemen Cs auf Ni(111) und Li auf Mo(110) bestimmt [133], [146]. Das Vorzeichen induzierter Ober-

flächenspannungen wurde mit first principles Rechnungen durch Feibelman [147] für das System O auf Pt(111) bestätigt. Gleichsam wurden die von D. Sander bestimmten Spannungen des Systems C auf Ni(100) durch Clusterrechnungen bestätigt [131]. Untersuchungen an weiteren Systemen verifizieren dieses Verhalten ebenfalls [133], [148], [149], [150], [151], [152]. Neben dem adsorbatinduzierten Ladungstransfer, der zu den beschriebenen Änderungen der Oberflächenspannung führt, kann in einem elektrochemischen Experiment eine Oberflächenladung allein über die Variation des Elektrodenpotentials zu- bzw. abgeführt werden. In Experimenten an Au(111) und Au(100) in 0,1 m HClO<sub>4</sub> findet man ebenfalls eine induzierte Zugspannung mit zunehmend negativerem Elektrodenpotential, was einer Zufuhr elektronischer Ladung an die Oberfläche entspricht. Mit zunehmend positiverem Elektrodenpotential, was einem Abzug der elektronischen Ladung von der Oberfläche entspricht, findet man eine induzierte Druckspannung [141].

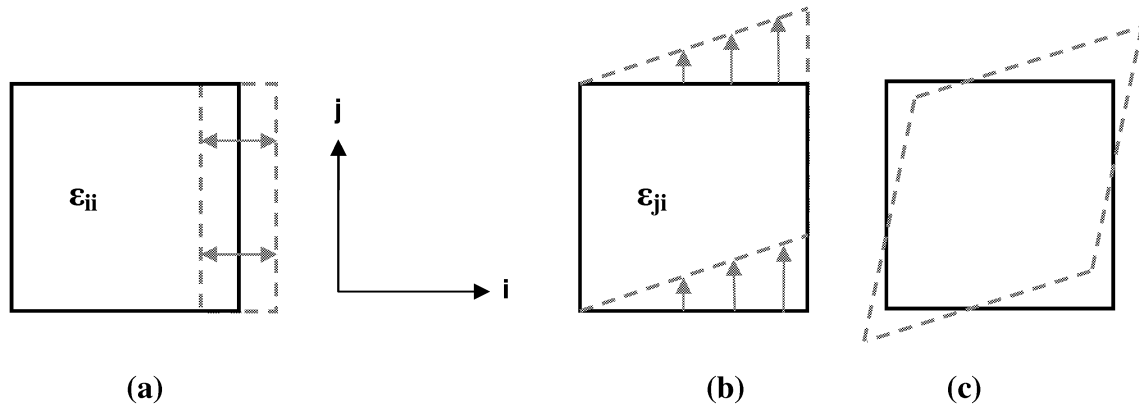
Das elastische Verhalten des Festkörpers lässt sich, wie in [153] ausgeführt, in der so genannten adiabatischen Näherung prinzipiell über die Dynamik der Atomkerne um ihre Gleichgewichtslage, den Gitterplätzen, herum im Wechselwirkungspotential zwischen den Kernen und dem Elektronensystem herleiten. Falls sich die Auslenkungen von benachbarten Atomen nur wenig voneinander unterscheiden, lässt sich dann eine Verformung des Festkörpers mit einer Kontinuumsmechanik beschreiben. Die Abweichung von der Gleichgewichtslage an jedem Ort innerhalb des Festkörpers sei dann durch einen Verschiebungsvektor  $\vec{u}$  angegeben. Die lokale Änderung dieses Verschiebungsvektors bezeichnet man als Verzerrung oder Dehnung. Die Komponenten der Verzerrung bzw. Dehnung  $\epsilon$  sind also durch die erste Ableitung dieses Verschiebungsvektors im Raum gegeben. In einem kartesischen Koordinatensystem mit den Achsenbezeichnungen 1, 2, 3 erhält man damit

$$\begin{aligned}\epsilon_{ij} &= \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad i, j = \{1, 2, 3\}. \\ [\epsilon_{ij}] &= \frac{m}{m}\end{aligned}\tag{5.1}$$

Die Dehnung  $\epsilon_{ij}$  ist somit ein Tensor zweiter Stufe, also mit zwei Indices versehen. Betrachtet man lediglich eine einzige, nicht verschwindende Komponente, sieht man (Abbildung 5.3) wie beispielsweise  $\epsilon_{ii}$  je nach Vorzeichen eine reine lineare Dehnung ( $\epsilon_{ii} > 0$ ) bzw. Stauchung ( $\epsilon_{ii} < 0$ ) in Richtung  $i$  wiedergibt und  $\epsilon_{ij}$  mit  $i \neq j$  eine Scherung entlang der Achse  $j$  darstellt. Der Dehnungstensor lässt sich in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil

aufspalten. Der antisymmetrische Anteil beschreibt dann eine Rotation, der symmetrische die eigentliche Verformung, bei der mechanische Verformungsarbeit geleistet werden kann:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \varepsilon_{\text{symmetrisch}} + \varepsilon_{\text{antisymmetrisch}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (5.2)$$



**Abbildung 5.3:** Darstellungen zur Elastizitätstheorie nach [153]: Die grau gestrichelten Ränder geben die Änderungen eines quadratischen Flächenelementes nach (a) einer Dehnung bzw. Stauchung entlang der Achse  $i$ , (b) einer Scherung entlang der Achse  $j$  ohne Abtrennung des Rotationsanteils und (c) derselben Scherung entlang der Achse  $j$  nach Abtrennung des Rotationsanteils durch Symmetrisierung des Dehnungstensors wieder.

Durch das Wechselwirkungspotential der Kerne mit dem Elektronensystem ist eine Kernverschiebung aus der Gleichgewichtslage mit einem Energieaufwand verbunden. Ein Festkörper setzt somit Verformungen einen Widerstand in Form von Kräften entgegen. Bei homogenen Materialien sind die Kräfte bei einer Dehnung oder Scherung proportional zur Fläche, an denen die Dehnung oder Scherung wirkt. Deshalb werden die Kräfte auf die Flächen bezogen, an denen sie wirken und erhalten als Flächenkräfte auch die Bezeichnung Spannungen. Im Gegensatz zu den hier eingeführten Volumenspannungen stellen die in Kapitel 3 eingeführten Oberflächenspannungen eine Kraft pro Länge dar. Die Volumenspannung  $\tau_{kl}$  ist nun die Kraft in der Richtung  $k$  bezogen auf eine Flächeneinheit senkrecht zur Richtung  $l$ . Im Falle  $k = l$  spricht man von einer Normalspannung, da die Kraft senkrecht auf die Fläche wirkt, falls  $k \neq l$  ist, bezeichnet man die Spannung als Schubspannung. Der Kraftvektor liegt dann innerhalb der Ebene auf die sich die Kraft bezieht. Hinzukommende Veränderungen der Spannung, beispielsweise wie beschrieben durch Adsorption, führen dann zu Kristallverformungen. Die so eingeführten Spannungen sind ebenfalls Tensoren zweiter Stufe und können in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil aufgespalten werden. Der eigentliche mechanische Stress, der elastische Arbeit leistet, ist dann ebenso wie die Dehnung symmetrisch, da ein unsymmetrischer Anteil einem Drehmoment entspricht und diese im Gleichgewicht im Innern des Festkörpers verschwinden. Die Beziehung zwischen Spannung und Dehnung ist in

erster Näherung linear (Hookesches Gesetz) und lautet in seiner allgemeinsten tensoriellen Form:

$$\tau_{kl} = \sum_{ij} c_{klij} \varepsilon_{ij}$$

$$[\tau_{kl}] = [c_{klij}] = \frac{N}{m^2} \quad (5.3)$$

Die Oberflächenspannung  $\tau^{(s)}$  in der Einheit Kraft pro Länge erhält man wie in Kapitel 3 beschrieben als z-Integral aller Kräfte pro Oberfläche, die benötigt werden, um den Kristall nach Entfernen eines Halbraumvolumens im Gleichgewicht zu behalten. Im Ladungstransfermodell ist die zu- oder abgeführte Ladung die Überschussgröße, die zu einem Spannungsüberschuss an der Oberfläche führt. Für einen Modellkristall ohne Querkontraktion erhält man aus Gleichung 5.3 bei einer angelegten Normalspannung  $\tau_{ll}$  die einfache Relation:  $\tau_{ll} = c_{llll} \varepsilon_{ll}$ . Da hier alle Indices gleich sind, können diese auch im Weiteren fallengelassen werden. Eine Integration über die gesamte angegriffene Flächeneinheit A liefert die gesamte Kraft F zu:  $F = (c \cdot A/L) \cdot \Delta x$ . Hierbei sei L die Länge des Kristalls und  $\Delta x$  die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage. Die Dehnung  $\varepsilon$  ist hier also einfach  $\Delta x/L$ . Fasst man nun den Ausdruck  $c \cdot A/L$  zu einer neuen Konstante D zusammen, erkennt man das bekanntere einfache Hookesche Gesetz zur Beschreibung der eindimensionalen Auslenkung einer Feder:

$$F = D \cdot \Delta x$$

$$[F] = N$$

$$[D] = \frac{N}{m} \quad (5.4)$$

Die Konstanten  $c_{klij}$  aus der allgemeineren Gleichung 5.3 sind die Komponenten des so genannten elastischen Tensors (Moduls). Durch Inversion dieser Gleichung erhält man die Dehnung als Funktion der Spannung mit

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} s_{ijkl} \tau_{kl} \quad (5.5)$$

Diese Gleichung definiert dann die so genannten elastischen Konstanten  $s_{ijkl}$ . Da für die mechanische Arbeit nur der symmetrische Anteil der Verzerrung von Bedeutung ist, gilt  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$  und daher  $\tau_{kl} = \tau_{lk}$ . Damit folgt weiter  $c_{klij} = c_{lkij} = c_{klji}$ . Aus der Forderung, dass die elastische Energiedichte

$$\sum_{kl} \int \tau_{kl} d\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{klij} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (5.6)$$

eine eindeutige Funktion des Dehnungszustandes sein muss, folgt  $c_{klij} = c_{ijkl}$ . Damit lässt sich nun die doppelte Indizierung durch eine einfache ersetzen, z.B. nach der so genannten Voigt-

schen Notation. Aus dem elastischen Tensor vierter Stufe wird dann ein Tensor zweiter Stufe. Gleiches gilt für den Tensor der elastischen Konstanten. Symmetriebetrachtungen zu speziellen Kristallsystemen vereinfachen diese Tensoren noch weiter, so dass beispielsweise für einen kubischen Kristall nur noch drei unabhängige elastische Konstanten übrig bleiben. Damit kann dieser noch relativ übersichtlich in der Matrixschreibweise angegeben werden:

$$s_{ij} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix}. \quad (5.7)$$

Für elastisch isotrope Körper reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Konstanten auf zwei mit der Bedingung  $s_{44} = \frac{1}{2}(s_{11} - s_{12})$ . Dabei nimmt man eine Umbenennung der Konstanten mit

$$E = \frac{1}{s_{11}} \quad \text{und} \quad \nu = -\frac{s_{12}}{s_{11}} \quad (5.8)$$

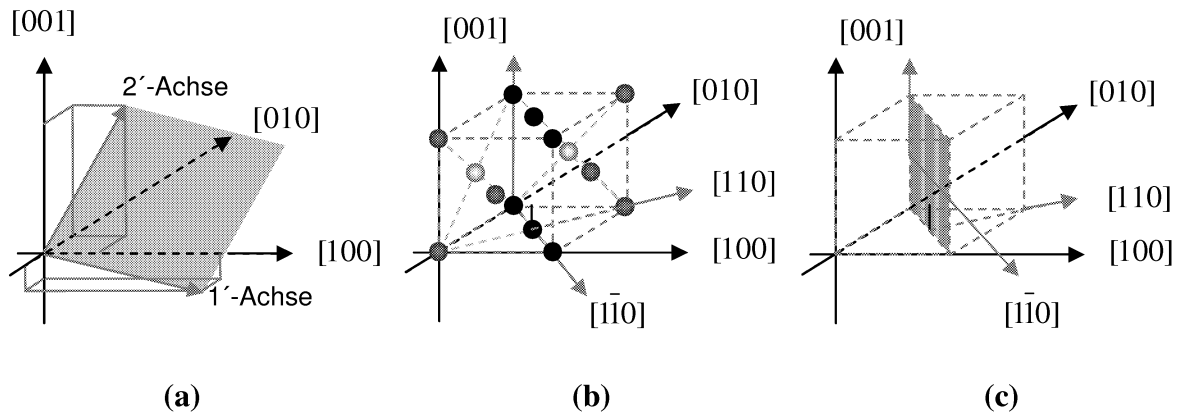
vor, wobei E den bekannten Elastizitätsmodul und  $\nu$  die Querkontraktionszahl (Poissonzahl bezeichnet. Der E-Modul, oder teilweise auch mit Y gekennzeichnet als Youngmodul bekannt, ist die Proportionalitätskonstante zwischen angelegter Zugspannung, beispielsweise an einem Drahtende und der relativen Längenänderung des Drahtes. Die Querkontraktion beschreibt die Einschnürung eines Körpers bei seiner Verlängerung. Das Verhältnis der beiden relativen Deformationen ist dann gerade die Querkontraktionszahl. Elastische Konstanten liegen für verschiedene Materialien tabelliert vor [154], [153].

Die bisherige Betrachtungsweise gilt für Kristalle entlang der Richtungen höchster Symmetrie. Zur Beschreibung elastischer Eigenschaften von beispielsweise kubischen Kristallen, die in einer beliebigen Orientierung aus einem Kristall ausgeschnitten sind, muss ein gedrehtes Koordinatensystem betrachtet werden. Die elastischen Konstanten in diesem gedrehten System werden zur Unterscheidung der Konstanten im ungedrehten System in der Notation mit einem Strich versehen. Für einen kubischen Kristall seien ohne weitere Herleitung (s. z.B. [155]) folgende Transformationsgleichungen zur weiteren Verwendung angegeben:

$$\begin{aligned} s'_{11} &= s_{11} - 2S(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \\ s'_{12} &= s_{12} + S(l_1^2 m_1^2 + l_2^2 m_2^2 + l_3^2 m_3^2) \\ s'_{22} &= s_{11} - 2S(m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2) \cdot \\ S &= s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Die  $l_i$  und  $m_i$  sind hierbei Richtungskosinusse bzgl. der 1- bzw. 2-Achse (s. Abbildung 5.4 (a)). Diese ursprünglichen Achsen stimmen zweckmäßigerweise mit den kristallographischen Achsen höchster Symmetrie überein. Kupfer kristallisiert kubisch flächenzentriert und für die (110)-Oberfläche, die in dieser Arbeit von Interesse ist, gilt dann für das neue gedrehte System (s. auch Abbildung 5.4 (b), (c)):

$$\begin{aligned}
 l_1 &= \cos([\bar{1}\bar{1}0][100]) = \frac{\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}}{\sqrt{(1^2 + (-1)^2 + 0^2)} \cdot \sqrt{(1^2 + 0^2 + 0^2)}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \\
 l_2 &= \cos([\bar{1}\bar{1}0][010]) = \dots = \frac{-1}{\sqrt{2}} \\
 l_3 &= \cos([\bar{1}\bar{1}0][001]) = \dots = 0 \\
 m_1 &= \cos([001][100]) = \dots = 0 \\
 m_2 &= \cos([001][010]) = \dots = 0 \\
 m_3 &= \cos([001][001]) = \dots = 1
 \end{aligned} \tag{5.10}$$



**Abbildung 5.4:** Ausgehend von dem kartesischen System mit orthogonalen Achsen in  $x$ ,  $y$  bzw.  $z$ -Richtung lässt sich allgemein (a) ein gedrehtes Achsensystem definieren. Die ursprünglichen Achsen stimmen zweckmäßigerweise mit den Kristallachsen höchster Symmetrie (b) überein. Für die Streifenphase auf Cu(110), die in der Skizze (c) schematisch angedeutet ist, bietet sich ein neues System an, das man durch eine  $45^\circ$ -Drehung des alten Systems um die  $z$ -Achse erhält.

Setzt man nun die Beziehungen aus Gleichung 5.10 in Gleichung 5.9 ein, dann erhält man für die dort angegebenen elastischen Konstanten des gedrehten Systems

$$\begin{aligned}
 s'_{11} &= s_{11} - \frac{1}{2}S = s_{11} - \frac{1}{2}s_{11} + \frac{1}{2}s_{12} + \frac{1}{4}s_{44} = \frac{1}{2}s_{11} + \frac{1}{2}s_{12} + \frac{1}{4}s_{44} \\
 s'_{12} &= s_{12} \\
 s'_{22} &= s_{11}
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

Beispielsweise aus [153] erhält man die elastischen Konstanten für Cu bei 20°C zu  $s_{11} = 15,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  und  $s_{12} = -6,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  sowie  $s_{44} = 13,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ . Damit berechnet man nach Gleichung 5.11 die angegebenen elastischen Konstanten des gedrehten Systems (Abbildung 5.4 (c)) zu  $s_{11}' = 7,68 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  und  $s_{12}' = -6,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  sowie  $s_{22}' = 15,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ .

### 5.3 Selbstassemblierung und Oberflächenstress

Als treibende Kraft zur Selbstorganisation, Selbstassemblierung bzw. zur Bildung nanoskaliger (einige nm bis zu einigen 100 nm) periodischer Muster auf Oberflächen wird in vielen Fällen, wie unten angegeben, u.a. die Minimierung der elastischen Energie auf Oberflächen diskutiert. Das klassische Modell von Alerhand et. al. [156] liefert die grundlegenden theoretischen Ideen hierzu und soll im Folgenden in einer Erweiterung und Anwendung auf den Fall der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) nach [157] skizziert werden. Die wesentliche Aussage dieses Modells und seiner Erweiterungen ist, dass eine im Prinzip beliebig strukturierte Oberfläche mit strukturell abhängigem, unterschiedlichem lokalem Oberflächenstress zur Bildung einer regelmäßigen Anordnung von Domänen gleichen Oberflächenstress neigt.

Gegeben sei nun eine Oberfläche, die in Streifen unterteilt sei, und deren senkrecht zur Streifenrichtung liegende Komponente des Oberflächenstress  $\tau_x^{(s)}$  für benachbarte Streifen verschieden sei. Über die Natur der Streifen werden im allgemeinen Modell keine weiteren Einschränkungen gemacht, die Streifen werden aber innerhalb dieser Arbeit beispielsweise durch Domänen mit (2x1)O bedeckter Cu(110) Oberfläche und reiner Cu(110) Oberfläche realisiert. Die Differenz der zur Streifenrichtung senkrechten Komponente des mechanischen Stress zwischen den Streifen führt zu Kraftmonopolen  $f_x$  (Kraft pro Länge) an den Streifengrenzen, die eine Verformung des Substrates bewirken:

$$f_x = \tau_x^{(s)}(1) - \tau_x^{(s)}(2). \quad (5.12)$$

Die Eindringtiefe der Verformung in das Substrat und damit die elastische Energie pro Fläche ist umso größer, je größer die Periodenlänge  $L = l_1 + l_2$  ist. Mit vergrößerter Periode wird aber die aufzuwendende Energie  $\beta$  für die Bildung der Streifenränder kleiner. Insgesamt ergibt sich ein Beitrag zur Oberflächenenergie von

$$\gamma_{Stress} = \frac{2\beta}{L} - \frac{f_x^2}{\pi} \frac{2(1-\nu^2)}{E \cdot L} \ln \left\{ \frac{L}{2\pi a_c} \sin(\pi\theta_s) \right\} \quad (5.13)$$

$$\theta_s = \frac{l_1}{l_1 + l_2}$$

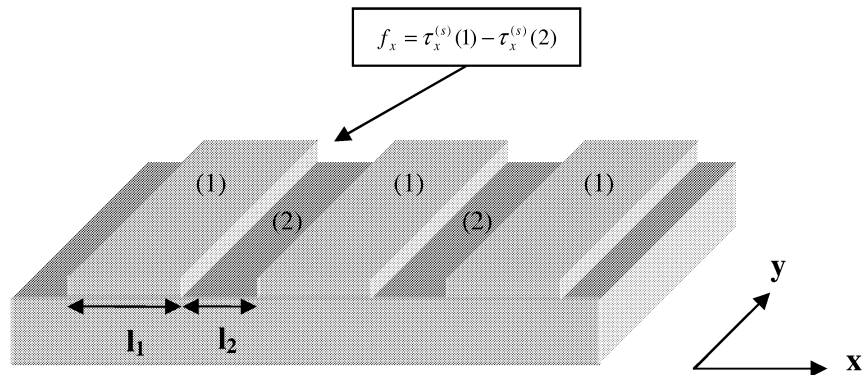
Dabei sind  $E$  und  $\nu$  der E-Modul und die Querkontraktionszahl des als elastisch isotrop angenommenen Substrates und  $a_c$  eine im Rahmen der Elastizitätstheorie unbestimmt bleibende Länge der Größenordnung eines Atomdurchmessers. Mit  $\theta_s$  sei hier der Bedeckungsgrad der Streifen eingeführt. Die elastische Energie durchläuft bei der Variation nach der Periodenlänge  $L$  bei festgehaltenem Bedeckungsgrad  $\theta_s$  ein Minimum bei der Periodenlänge  $L_{\min}$ , das durch die Gleichung

$$L_{\min} = (l_1 + l_2)_{\min} = \frac{2\pi a_c}{\sin(\pi\theta_s)} e^{(1+2\beta/C_2)} \quad (5.14)$$

bestimmt ist.  $C_2$  ist hierbei durch den Ausdruck  $C_2 = 2f_x^2(1-\nu^2)/\pi E$  gegeben. Setzt man dann  $L_{\min}$  in Gleichung 5.13 ein, so erhält man den mit der Herstellung der periodischen Struktur verknüpften Gewinn an elastischer Energie. Den größten Gewinn an elastischer Energie erhält man im Falle  $\theta_s = 0,5$  mit

$$\Delta\gamma_{Stress} = -\frac{f_x^2}{\pi} \frac{2(1-\nu^2)}{EL_{\min}}. \quad (5.15)$$

Aus der Minimierungsbedingung der elastischen Energie ist  $L_{\min}$  eindeutig bestimmt. Über den vorgegebenen Bedeckungsgrad  $\theta_s$  sind im Weiteren auch  $l_1$  und  $l_2$  festgelegt. Damit ist aber insgesamt gezeigt, wie sich durch diese Minimierung der elastischen Energie ein eindeutig bestimmtes periodisches Streifenmuster der angenommenen Ausgangsdomänen herausbilden wird.



**Abbildung 5.5:** Streifenartige Domänen (1) bzw. (2) mit unterschiedlichen Komponenten des mechanischen Stresses senkrecht zu den Domänengrenzen führen zu Kraftmonopolen  $f_x$  an den Rändern, welche das Substrat verspannen.

Motivation für die Entwicklung dieser Theorie waren Beobachtungen auf der Si(100)-Oberfläche, die in [158] beschrieben sind. Diese Oberfläche ist rekonstruiert, wodurch die vierzählige Symmetrie der unrekonstruierten Oberfläche auf eine zweizählige Symmetrie reduziert wird und sich ein anisotroper Oberflächenstress ausbilden kann. Unter einer Dehnung dieser Oberfläche kommt es zu einer Verschiebung der Oberflächenanteile von (2x1) und (1x2) rekonstruierten Domänen. In der Theorie konnte gezeigt werden, dass es energetisch günstig ist, wenn die Oberfläche streifenförmige Terrassen bildet, die sich in ihrer Höhe jeweils durch eine Monolage unterscheiden. Auf diesen Terrassen sind aufgrund der Struktur des Siliziums die zweizähligen Symmetrieachsen gegeneinander um  $90^\circ$  gedreht. Bei einer bestimmten Periodenlänge der Streifenstruktur wird dann die elastische Verformungsenergie im Substrat minimal. Experimentell wurde das so beschriebene selbstassemblierte System Si(100)-(2x1) erst 1996 bei hoher Dotierung mit B gefunden [159]. Das Basismodell von Alerhand et al. ist in verschiedener Weise verallgemeinert worden und es gibt zahlreiche experimentelle Beispiele für die so beschriebene Musterbildung. Auf Grund dieser allgemeinen Formulierung des Modells lässt es sich auch sehr gut zur Erklärung der Ausbildung der streifenförmigen Sauerstoffphase auf Cu(110) anwenden, wenn man davon ausgeht, dass die Adsorption von Sauerstoff mit einer Änderung der Oberflächenspannung verknüpft ist [157]. Ein anderes, vielfach untersuchtes System mit schachbrettartigem Muster ist Cu(100)/N [160], [161], [162], [163]. Mit Hilfe von Röntgenstreuung unter streifendem Einfall wurden in diesem System lokale Verzerrungsfelder nachgewiesen [162]. Eine komplexe theoretische Analyse liefert einen Wert  $\Delta\tau^{(s)} = 7 \text{ N/m}$  für die Differenz des Oberflächenstress von N-c(2x2) bedeckten Flächen und reiner Cu(100) Oberfläche. Am System Cu(110)-(2x1)O wurde mit demselben Verfahren ein Wert von  $\Delta\tau^{(s)} = 1,0 \pm 0,1 \text{ N/m}$  für die Differenz des Oberflächenstress von (2x1)O bedeckten Flächen und reiner Cu(110) Oberfläche ermittelt. Ein direkter experimenteller Nachweis und eine alternative quantitative Messung des Oberflächenstress in einem selbstassemblierten System steht noch aus und soll in dieser Arbeit am Beispiel der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) angegangen werden.

#### ***5.4 Der Biegebalken als Methode zur quantitativen Bestimmung der Änderung des Oberflächenstresses***

Der experimentelle Biegebalkenaufbau für den in der Arbeit verwendeten Cu(110)-Kristall ist bereits in Kapitel 2 beschrieben worden. Er besteht im Wesentlichen aus einem dünnen plattenförmigen planparallelen Kristall, der auf einer Seite eingespannt ist. Der grundlegende physikalische Effekt, der bei jedem Experiment mit der Biegebalkenmethode zur Messung herangezogen wird, ist gerade die Verbiegung oder genauer die Krümmung des Kristalls infolge der Änderung des Oberflächenstresses auf einer Kristalloberfläche. Dieser Effekt ist im Prinzip derselbe, der bei einem Bimetallstreifen zum Tragen kommt. Dort findet eine Krümmung bei Erwärmung des Streifens durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der unterschiedlichen Metalle auf beiden Seiten statt. Die experimentelle Aufgabe bei der Biegebalkenmethode besteht somit darin, diese Krümmung zu messen. Eine theoretische Untersuchung muss dann eine Relation herleiten zwischen der experimentell bestimmten Krümmung des gesamten Kristalls und der Änderung des mechanischen Stresses auf einer seiner Oberflächen. Der Biegebalkenaufbau muss daher sowohl die Forderung nach einem möglichst großen Messeffekt als auch nach möglichst einfacher Kalkulierbarkeit des physikalischen Problems erfüllen. Eine sehr umfassende und allgemeine theoretische Beschreibung der Methode mit Angabe zahlreicher Referenzen findet man in [146]. Die Beschreibung hier beschränkt sich auf die Angabe üblicher Spezialfälle sowie der Darstellung grundlegender Sachverhalte zur Ausführung und Auswertung der eigenen Experimente.

Relationen zwischen der Krümmung einer dünnen Platte und der Spannungsänderung auf einer Plattenseite werden als Stoney-Gleichungen bezeichnet. Für isotrope Materialien erhält man dann nach [164]:

$$\Delta\tau^{(s)} = \frac{E \cdot h^2}{6R(1-\nu)} \quad (5.16)$$

mit dem Elastizitätsmodul  $E$ , der Kristalldicke  $h$ , dem Krümmungsradius  $R$  sowie der Querkontraktionszahl  $\nu$ . Diese Gleichung folgt aus der Annahme einer eindimensionalen Oberflächenspannung, die zu einer Krümmung  $\kappa = 1/R$  eines langen dünnen Stabs mit dem Krümmungsradius  $R$  führt. Die Herleitung berücksichtigt weder die zweidimensionale Natur der Oberflächenspannung, die Querkontraktion noch die Randbedingungen einer im realen Experiment vorhandenen Einspannung.

Bei anisotroper Verbiegung hat Ibach durch Minimierung der elastischen Energie für kubische Kristalle in [133] Relationen zwischen  $\tau^{(s)}$  und  $\kappa$  für Oberflächen mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie hergeleitet, die unabhängig von He und Lim in [155] unter sehr allgemeinen Annahmen bestätigt wurden. Die Hauptachsen einer Platte werden im Weiteren in Längsrichtung mit dem Index 1 und in Querrichtung mit dem Index 2 versehen (s. Abbildung 5.8). Man erhält dann für die freie Biegung einer dünnen Platte:

$$\begin{aligned}\Delta\tau_1^{(s)} &= \frac{h^2}{6(s'_{11}s'_{22} - s'^2_{12})} (s'_{22}\kappa_1 - s'_{12}\kappa_2) \\ \Delta\tau_2^{(s)} &= \frac{h^2}{6(s'_{11}s'_{22} - s'^2_{12})} (s'_{11}\kappa_2 - s'_{12}\kappa_1)\end{aligned}\quad (5.17)$$



**Abbildung 5.6:** Skizzen zur Illustration (a) einer zweidimensionalen Biegung einer freien nicht eingespannten Platte. Sowohl entlang der langen als auch entlang der kurzen Achse ist die Platte gekrümmt. Zum visuellen Vergleich ist die Platte in (b) lediglich entlang der langen Achse gekrümmt (eindimensionale Biegung).

Die bisherigen Betrachtungen zur Biegung von Platten können im Prinzip analytisch hergeleitet werden. Die Einspannung der Platte an einem Ende stellt eine Randbedingung dar, die die Krümmung entlang der Einspannrichtung am Ort der Einspannung verschwinden lässt (s. dazu Abbildung 5.7). Dieses physikalische Problem wurde innerhalb der Dissertation von Dahmen [146] durch Berechnungen mit der Methode finiter Elemente gelöst. Eine Erweiterung der Gleichungen 5.17 aufgelöst nach den Krümmungen erhält man dann durch

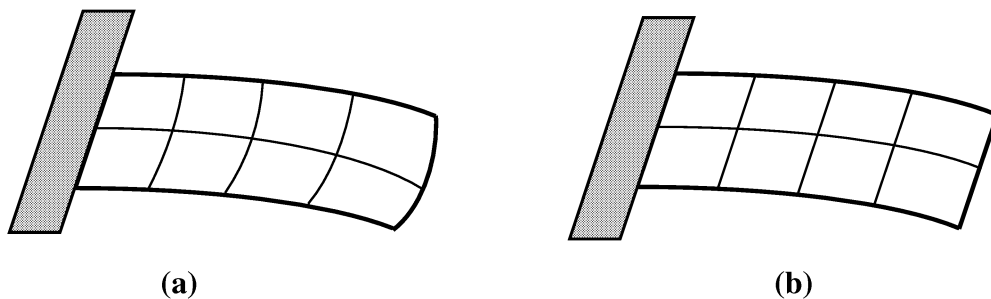
$$\begin{aligned}\kappa_1 &= \frac{6}{h^2} (s'_{11}X_{11}\Delta\tau_1^{(s)} + s'_{12}X_{12}\Delta\tau_2^{(s)}) \\ \kappa_2 &= \frac{6}{h^2} (s'_{12}X_{21}\Delta\tau_1^{(s)} + s'_{22}X_{22}\Delta\tau_2^{(s)})\end{aligned}\quad (5.18)$$

mit den Korrekturfaktoren  $X_{mn}$ . Falls  $X_{mn} = 1$ , beschreibt Gleichung 5.18 eine freie zweidimensionale Biegung. Ist dagegen  $X_{11} = X_{22} = 1$  und  $X_{12} = X_{21} = 0$ , so wird eine eindimensionale Biegung beschrieben. In [146] werden dann unter anderem die Korrekturen für eine Platte aus Cu mit zwei (110)-Oberflächen, die entweder entlang der  $[\bar{1}\bar{1}0]$ - oder der  $[001]$ -Richtung eingespannt ist, für verschiedene so genannte Aspektverhältnisse berechnet. Als Aspektverhältnis sei dabei der Quotient aus Plattenlänge zu -breite bezeichnet. Zur Auswer-

tung von Messungen muss nun neben der Dicke der Probe  $h$ , dieses Aspektverhältnis bekannt sein und durch Interpolation die Korrekturen bestimmt werden. Die benötigten elastischen Konstanten wurden bereits am Ende des Unterkapitels 5.2 bestimmt.

| Aspektverhältnis | $X_{11}$      | $X_{12}$      | $X_{21}$ | $X_{22}$ |
|------------------|---------------|---------------|----------|----------|
|                  | $[\bar{1}10]$ | $[\bar{1}10]$ | $[001]$  | $[001]$  |
| 1,0              | 0,791         | 0,401         | 0,492    | 0,823    |
| 2,0              | 0,853         | 0,580         | 0,660    | 0,881    |
| 4,0              | 0,907         | 0,735         | 0,798    | 0,929    |

**Tabelle 5-1:** Korrekturen  $X_{mn}$  aus [146] für eingespannte Platten aus Cu mit (110)-Orientierung. Das Aspektverhältnis und die kristallographische Richtung der langen Seite sind jeweils angegeben. Diese Korrekturen gelten bei der Ermittlung der Krümmungen  $\kappa_{1,2}$  aus den Auslenkungen  $\zeta_{1,2}$ , wie weiter unten näher beschrieben ist.

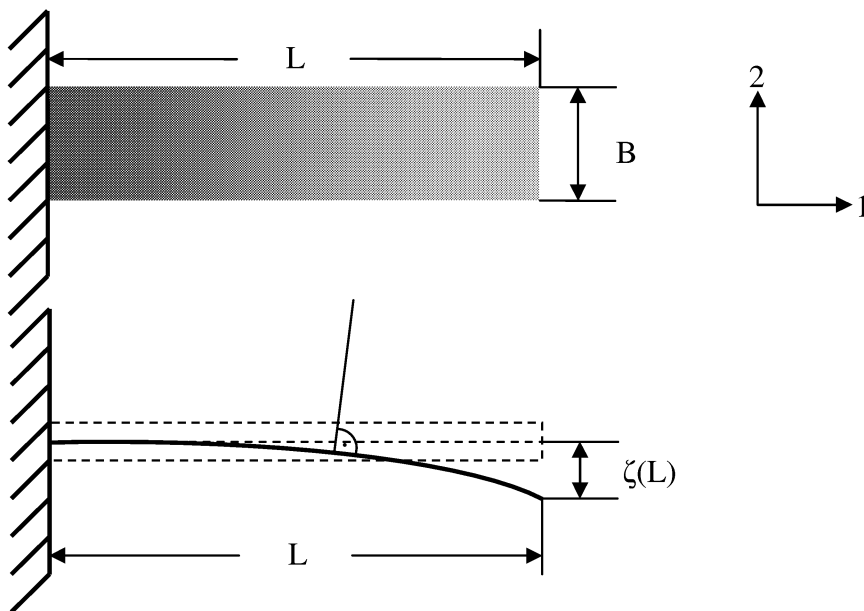


**Abbildung 5.7:** Skizzen zur Illustration des Einflusses der Einspannung auf eine zweidimensionale Biegung einer Platte. Die Platte in (a) ist für den Betrachter in Längsrichtung konvex und in Querrichtung konkav gekrümmt. Die Randbedingung der Einspannung am linken Ende lässt die Krümmung in Querrichtung verschwinden. Zum visuellen Vergleich ist die Platte in (b) lediglich in Längsrichtung ebenfalls konvex, also einfach nach unten gebogen.

Als letzter Schritt vor einer weiteren Analyse der Gleichungen 5.18 muss die Frage nach der experimentellen Bestimmung der Krümmung geklärt werden. Methoden zur Bestimmung der Krümmung werden ebenfalls in [146], [165], [166] dargestellt. Diese kann über die Messung einer Auslenkung des Biegebalkens oder einer Bestimmung der Neigung bzw. der Neigungsänderung pro Länge erfolgen. Die Neigungsänderung kann über die Ablenkung eines Laserstrahls gemessen werden. Ein perfektionierter Aufbau dazu von Sander mit einer Empfindlichkeit von 0,01 N/m erfassbarer Spannungsänderung wird beispielsweise in [137] beschrieben. Auslenkungen können entweder über die Änderung der Kapazität eines Kondensators oder direkt mit einem RTM gemessen werden. Bei der kapazitiven Methode besteht der Kondensator auf der einen Seite aus einer fixierten Platte, auf der anderen Seite aus der Probe selbst bzw. einem Teil davon oder auch einem Zeiger, der an der Probe befestigt ist. Bei einer Auslenkung ändert sich dann der Plattenabstand, der zu einer Kapazitätsänderung führt. Als erste demonstrierten Koch und Abermann [167] in einer experimentellen Arbeit mit dieser

letzten Methode, dass die Krümmung eines Kantilevers infolge der Änderung des Oberflächenstress auf einer Seite desselben durch Schichtdeposition von nur einer Monolage Ag, Au bzw. Cu mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird die Auslenkung des Biegebalkens mit einem RTM bestimmt. Bei dem nicht unformen Biegeverhalten einer eingespannten Platte erweist es sich als nützlich, eine Krümmung einzuführen, die als unabhängig von der Einspannung gedacht wird [165], [166]. Diese bestimmt man dann aus der Auslenkung am Ende der Probe und der Länge der Probe zu (s. auch Abbildung 5.8)

$$\kappa = \frac{2\zeta(L)}{L^2}. \quad (5.19)$$



**Abbildung 5.8:** Skizze (Aufsicht-oben) zur Bezeichnung der langen (1) und kurzen (2) Achse bei einem Biegebalkenaufbau. Angedeutet ist lediglich eine eindimensionale Biegung. Die Auslenkung  $\zeta$  (Seitenansicht-unten) wird am Ende des Biegebalkens mit dem RTM bestimmt. Die Länge der Probe L als auch ihre Breite B wird nach dem Einbau derselben im unverspannten Zustand mit einem Lichtmikroskop mit integriertem Messokular bestimmt.

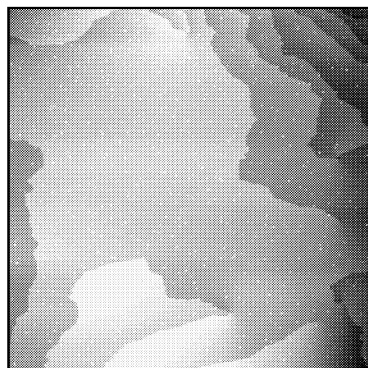
Mit den Gleichungen 5.18 und 5.19 sowie den Korrekturen aus Tabelle 5-1 liegen nun alle grundlegenden Beziehungen zur vollständigen Auswertung eines Biegeexperimentes für einen Cu(110)-Kristall in einem Biegebalkenaufbau vor.

## ***5.5 Das Biegeexperiment während der Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110)***

### ***5.5.1 Probenpräparation im UHV***

Die Präparation der Proben im UHV umfasst sowohl die Reinigung derselben als auch eine spezielle Vorpräparation vor einem Biegeexperiment, die ebenfalls an dieser Stelle erläutert werden soll.

Die Reinigung der Cu(110) Proben im UHV erfolgte durch Sputter-Heiz-Zyklen mit Ar als Sputtergas. Der Ionenstrahl traf dabei auf ca.  $\pm 10^\circ$  genau in einem Winkel von ca.  $45^\circ$  auf die Oberfläche. Zum Abtragen der äußeren Verunreinigungen aus der Luft wie C, O und H<sub>2</sub>O wurden die Proben für ca. 2 bis 3 Stunden bei einer Ionenenergie von 0,5 keV und einer Ionenstromdichte von ca.  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  gesputtert. Anschließend wurden zum Verarmen der Volumenverunreinigungen, bei Cu ist das im Wesentlichen S, mindestens 10 Zyklen mit einer Sputterzeit von 5 Minuten bei derselben Ionenenergie und –stromdichte und einer Heizzeit von ca. 30 Minuten bei der Heiztemperatur von ca.  $525^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die letzten Zyklen vor einer Messung mit dem RTM wurden mit einer größeren Sputterzeit von nun 20 Minuten und einer geringeren Heizzeit von nun ebenfalls 20 Minuten durchgeführt. Die anderen Parameter blieben unverändert. Die so behandelten Proben waren bis auf geringe Restverunreinigungen für Biegemessungen hinreichend sauber (s. Abbildung 5.9). Das Einhalten der oberen Grenze für eine Heiz- bzw. Abkühlrate von ca. 30 K/min [2] ist insbesondere für die sehr dünnen Kupferproben ratsam, da diese besonders empfindlich auf große Verspannungen thermischer oder mechanischer Art reagieren.



**Abbildung 5.9:** RTM-Bild eines Probenausschnitts ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) nach der beschriebenen Reinigungsprozedur. ( $I_T = 0,05 \text{ nA}$ ;  $U_T = 3 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $1500 \text{ nm/s}$ ).

Im Vergleich zu den Experimenten auf Au(100) erhalten wir mit dem angegebenen Verfahren und den jeweiligen Parametern bei Cu(110) eine deutlich weniger saubere Oberfläche. Dies hat sicher verschiedene Ursachen: Die Kupferproben konnten nicht wie die Goldproben in einer Argon-Wasserstoffatmosphäre vorgeglüht werden. Die dazu nötige Apparatur stand auf Grund von Umbaumaßnahmen im Institut im Bearbeitungszeitraum der Dissertation nicht zur Verfügung. Die Volumenverunreinigung der Kupferproben war also deutlich größer als die der Goldproben. Die Ausheiztemperatur haben wir zunächst aus Vorsicht auf den angegebenen Wert beschränkt, da die Oberfläche einer bei höherer Temperatur geheizten Kupferprobe auf ungeklärte Weise kristallographisch zerstört wurde. Die Sauberkeit der Probe ist aber für die elastischen Experimente genau dann hinreichend, falls nur der Gesamtbedeckungsgrad an Verunreinigung gering ist und die Sauerstoffstreifenphase relativ frei ausgebildet werden kann. Der Gesamtbedeckungsgrad ist aber schon dann geringer als 1%, wenn im Augerelektronenspektrum keine Verunreinigung mehr detektiert werden kann. Dies trifft für die so präparierten Oberflächen immer zu. Die Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase wird außerdem nicht wesentlich behindert, wie in den noch folgenden RTM-Bildern zu sehen sein wird. Vor jedem Biegeexperiment wurde eine so genannte Vorpräparation der schon nach obigem Rezept gereinigten Probe durchgeführt. Diese Vorpräparation hat zum Ziel, dass die Zufuhr von Sauerstoff während eines Biegeexperiments lediglich einen Einfluss auf die Vorderseite der Probe hat. Die Rückseite der Probe ist nach dem in Kapitel 2 beschriebenen Aufbau sowohl präparativ (Ionenbeschuss) als auch analytisch (AES, RTM) unzugänglich. Sie kann aber als relativ dreckig angenommen werden, da durch das wiederholte Heizen zur Reinigung der Vorderseite nur Volumenverunreinigungen neben den vorhandenen Verunreinigungen aus der Luft an die Rückseitenoberfläche segregieren und im Gegensatz zur Vorderseite nicht abgetragen werden können. Unabhängig davon, ob der Sauerstoff möglicherweise durch Adsorption auf die Rückseite der Probe nun tatsächlich noch einen zusätzlichen Spannungseinfluss auf den Kristall hat, soll dieser schon prinzipiell durch eine Vorbegasung der Probe vor dem eigentlichen Biegeexperiment ausgeschlossen werden. Dazu wird eine Dosis von ca. 20 L Sauerstoff bei einem Druck von  $p_{\text{Einlass}} \approx 1 \cdot 10^{-7}$  mbar in der Zeit  $t = 267$  s in die UHV-Kammer eingelassen. Diese Dosis übersteigt eine maximale Bedeckung einer reinen Probenoberfläche ( $\theta_s = 1$ ) bei Raumtemperatur und entspricht einer Referenzdosis zur Eichung des Sauerstoffbedeckungsgrades mit Hilfe der Augerelektronenspektrometrie [168]. Um die Vorderseite dann wieder von Sauerstoff zu befreien, wird diese zunächst für 20 Minuten mit Ar gesputtert. Die Ionenenergie beträgt dabei wieder 0,5 keV, die Ionenstromdichte ca.  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Anschließend wird die Probe für 20 Minuten bei ca.  $525^\circ\text{C}$  geheizt, um die Oberflä-

che wieder zu glätten. Der auf Cu(110) adsorbierte Sauerstoff desorbiert bei dieser Temperatur nicht von der Oberfläche, wie in eigenen Testexperimenten sowohl in einem Augerelektronenspektrum als auch mit dem RTM festgestellt werden konnte. Der Sauerstoffpeak einer begasten Probe blieb nach diesem Heizprozess erhalten. Bei einer kürzeren Sputterzeit wurde der Sauerstoff auf der Probe nicht vollständig entfernt und konnte nach dem Heizprozess noch in Spuren mit dem RTM abgebildet werden.

Durch Reinigung und Vorpräparation erhält man also eine vorgespannte Probe, die durch die Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase auf der hinreichend sauberen Vorderseite eine Spannungsänderung erfährt, welche dann gemessen werden soll.

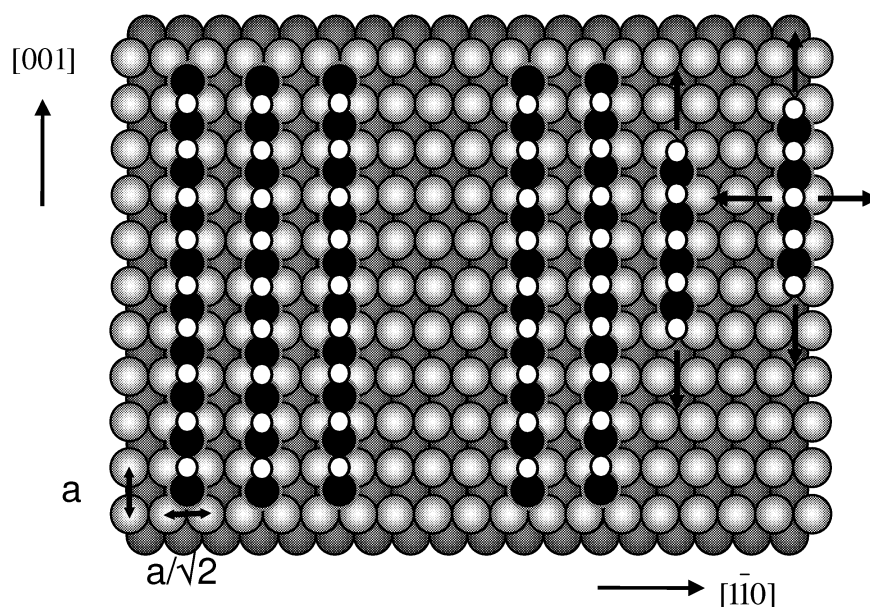
### 5.5.2 *Struktur und Dynamik der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110)*

Die Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) wurde zuerst in [121] als Beispiel für ein Adsorbatsystem mit langreichweitiger räumlicher Ordnung beschrieben. Das Adsorbatsystem selbst wurde schon 1967 erstmals von Ertl [169] in einer LEED-Studie untersucht. Detaillierte rastertunnelmikroskopische Arbeiten [170], [171], [172] führten die Untersuchungen zur Strukturaufklärung und –bildung der Sauerstoffadsorptionsphase auf Cu(110) zu einem gewissen Abschluss. Wesentliche Resultate daraus sollen hier zusammengefasst und an Hand eines atomaren Kugelmodells (Abbildung 5.10) sowie eigenen RTM-Bildern veranschaulicht und nachempfunden werden. Eine umfassendere Überblicksdarstellung zur Chemisorption von Sauerstoff auf den Metallen Cu, Ni und Ag mit je einer (110)-, (100)- bzw. (111)-Orientierung findet man in [173]. Ausgehend von der reinen (110)-Oberfläche soll zunächst das allgemein akzeptierte „added row“-Strukturmodell der (2x1)O Phase auf Cu(110) beschrieben werden. Damit verknüpft werden gleichzeitig einige Aussagen zur Dynamik der Ausbildung dieser Phase getroffen.

In Abbildung 5.10 sind zum einen die dichtgepackten Reihen von Cu entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung deutlich zu erkennen. Orthogonal dazu liegen zum anderen einzelne Ketten abwechselnd bestehend aus einem Cu- und einem O-Atom. Die Cu-Atome nehmen jeweils einen Muldenplatz mit Viererkoordination, die O-Atome einen Brückenplatz mit Zweierkoordination ein. In [001]-Richtung ist dann entlang der Kette jeder Platz abwechselnd mit Cu bzw. O belegt. Die parallele Anordnung der Streifen erfolgt nun derart, dass der in  $[\bar{1}10]$ -Richtung nächste Platz frei bleibt. Erst der übernächste Platz wird dann mit einem Atom derselben Art

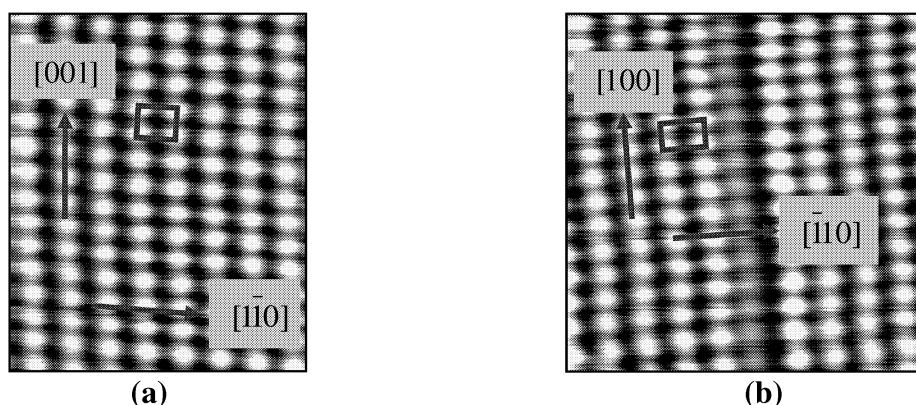
besetzt, so dass sich insgesamt die (2x1)-Struktur bildet. Diese Beschreibung der Struktur nimmt gleichzeitig auch schon ihren Entstehungsmechanismus vorweg.

Unter Zugabe von molekularem Sauerstoff werden auf der Cu(110)-Oberfläche nach der Dissoziation desselben zu mobilem atomaren Sauerstoff einzelne Cu-O-Bindungen mit den vorhandenen Cu-Adatomen eingegangen, die sich entlang der [001]-Richtung kettenartig fortsetzen. Ab einer Länge von ca. 6 Cu-Atomen konnten solche Ketten mit dem RTM bei Raumtemperatur abgebildet werden [170]. Die Stufenkanten stellen hierbei eine wesentliche Quelle für Adatome von Cu dar. Auf eine zweite Quelle wird weiter unten eingegangen. Eine einzelne Kette ist noch in jeder Richtung auf der Terrasse beweglich, so dass sie in einem RTM-Bild durch Platzwechsel zwischen den Rasterlinien wie eine fluktuierende Stufenkante erscheint. Diese Ketten lagern sich aneinander an und bilden Streifen einer geordneten (2x1)O Phase auf Cu(110), die dann als Ganzes nicht mehr über die Oberfläche diffundieren und somit im Prinzip gerade Kanten im RTM-Bild zeigen. Weitere Einzelketten können sich nun an diese Streifen anlagern und gegebenenfalls noch entlang der Streifenkante diffundieren.



**Abbildung 5.10:** Kugelmodell der „added row“-(2x1)O Phase auf Cu(110): Die schwarzen Kugeln stellen Kupferatome, die kleineren weißen Kugeln Sauerstoffatome der Sauerstoffstreifenphase dar. Bezogen auf die dichtgepackten Reihen der (110)-Oberfläche von Cu wird nur jeder zweite Platz bei voller Ausbildung der Streifenphase besetzt, wie durch einen leeren Sauerstoffplatz in der linken Streifenphase angedeutet ist. Atomare Abstände, die sich aus der Kristallographie ergeben, sind in Einheiten der Volumengitterkonstante  $a$  angegeben. (Weitere Erläuterungen s. Text).

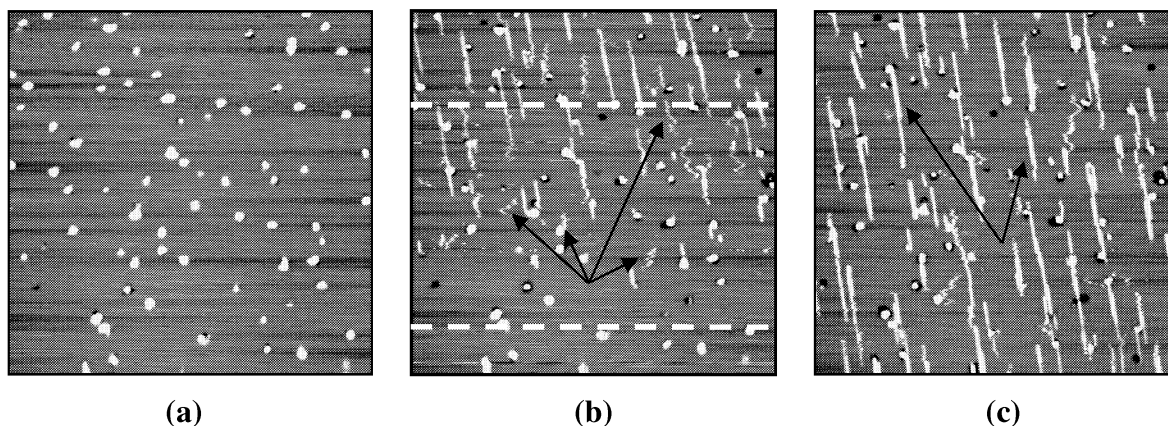
Abbildung 5.11 zeigt atomar aufgelöste RTM-Bilder der (2x1)O Phase. Die Einheitszelle und die kristallographischen Richtungen sind eingezeichnet. In der Abbildung 5.11 (b) scheint eine Cu-O Kette gewissermaßen in  $[\bar{1}10]$ -Richtung verrutscht zu sein. Diese Kette ist deutlich dunkler abgebildet als die benachbarten Ketten und ihr Abstand zur linken Nachbarkette ist signifikant geringer als der Abstand zur rechten Kette.



**Abbildung 5.11:** Atomar aufgelöste RTM-Bilder der (2x1)O Phase bei Raumtemperatur mit eingezeichneter Einheitszelle. Die experimentell ermittelten Werte für die Kantenlängen von 0,35 nm bzw. 0,53 nm stimmen mit den theoretischen Werten von  $a_{Cu} \approx 0,362$  nm [86] bzw.  $\sqrt{2} \cdot a_{Cu} \approx 0,51$  nm mit  $a_{Cu}$  der Gitterkonstanten von Cu relativ gut überein. Dies bestätigt die laterale Kalibrierung der Piezos. ( $I_T = 2,5$  nA;  $U_T = 1,5$  V; Rastergeschwindigkeit = 40 nm/s).

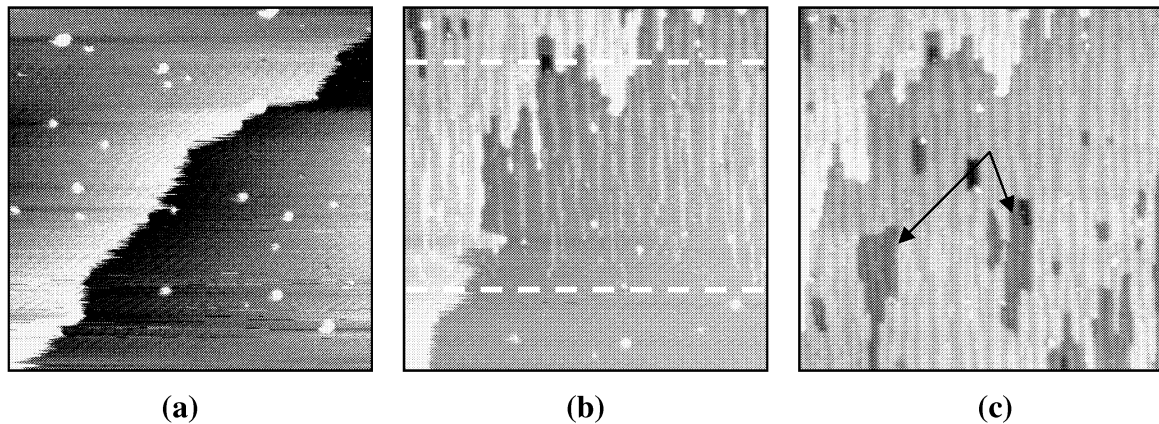
In Abbildung 5.12 wird eine Bildsequenz eines Begasungsexperiments bei Raumtemperatur dargestellt. Man erkennt einen Terrassenausschnitt vor (a), während (b) und nach (c) einer Sauerstoffbegasung von ca. 1,5 L bei einem Einlassdruck von  $p_{Einlass} = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar und einer Einlasszeit  $t_{Einlass} = 202$  s. Die Oberfläche ist noch mit einigen Dreckpartikeln (a), wahrscheinlich unzureichend segregierter Schwefel, versehen, die aber die Ausbildung der Streifenphase im Mittel praktisch nicht behindern (b), (c). Einzelne Cu-O-Ketten werden auf Grund der fluktuierenden Platzwechsel als Schlangenlinien abgebildet. Die Ausbildung der (2x1)O Phase durch Anlagerung der einzelnen Ketten fixiert diese gleichzeitig und führt zu geraden Phasengrenzen im RTM-Bild. Der Sauerstoffeinlass findet innerhalb der Aufnahmezeit des weiß gestrichelt gekennzeichneten Bildausschnittes statt. Die RTM-Bildaufnahme findet innerhalb dieser Arbeit immer von “unten“ nach “oben“ statt. So erkennt man auch, wie mit dem zunehmendem Bildaufbau und gleichzeitig zunehmender Begasung die Ketten- bzw. Streifendichte in  $[\bar{1}10]$ -Richtung zunimmt. Über diesen Zusammenhang lässt sich im Prinzip eine kontinuierliche Relation zwischen dem Bedeckungsgrad, der Dosis und der Verbiegung herstellen. Diese Methode liefert jedoch einen Bedeckungsgrad lediglich über die Auswertung

einer Rasterlinie und ist daher prinzipiell mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Daher findet diese Methode auch auf Grund technischer Schwierigkeiten, die später erläutert werden sollen, in dieser Arbeit keine Verwendung.



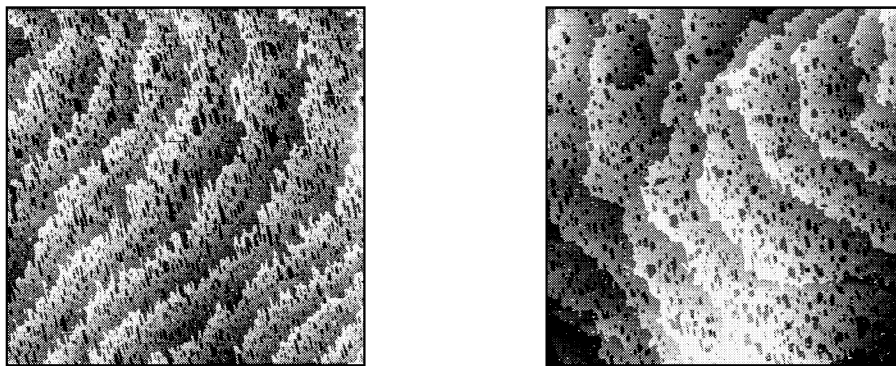
**Abbildung 5.12:** Terrassenausschnitt ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) vor (a), während (b) und nach (c) einer Sauerstoffbegasung bei Raumtemperatur von ca. 1,5 L bei einem Einlassdruck von  $p_{\text{Einlass}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  und einer Einlasszeit  $t_{\text{Einlass}} = 202 \text{ s}$ . Der Gaseinlass findet innerhalb der Aufnahmezeit des weiß gestrichelt gekennzeichneten Bildausschnittes (b) statt. Die RTM-Bildaufnahme findet immer von „unten“ nach „oben“ statt. In (b) wird auf einzelne fluktuierende Cu-O Ketten hingewiesen, in (c) auf die Ausbildung der  $(2 \times 1)O$  Phase durch Anlagerung einzelner Cu-O-Ketten. ( $I_T = 0,05 \text{ nA}$ ;  $U_T = 3 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $300 \text{ nm/s}$ ; weitere Erläuterungen s. Text).

Anhand der Bildsequenz in Abbildung 5.13, die ebenfalls ein Begasungsexperiment illustriert, sollen hier insbesondere die zwei unterschiedlichen Mechanismen zur Ausbildung der Streifenphase aufgezeigt werden. Vergleicht man die Stufenkante in Abbildung 5.13 (a) und (b), so erkennt man, dass diese sich infolge der Begasung zurückgezogen hat. Atome der oberen Terrasse sind offensichtlich verschwunden. Diese werden benötigt, um die „added-row“-Struktur bilden zu können. Die Stufenkante dient somit als Quelle für Cu-Adatome. Die Gleichgewichtskonzentration an vorhandenen Cu-Adatomen reichte offensichtlich nicht aus, um bei dem hohen Sauerstoffangebot alle O-Adatome in die Streifenphase einzubauen. Schon im oberen Rand von Abbildung 5.13 (b), insbesondere aber in (c) sind monoatomar tiefe Löcher auf den Terrassen zu erkennen. Die Erzeugung dieser Löcher produziert zusätzliche Cu-Adatome. Da dieser Mechanismus mit einer hohen Aktivierungsenergie verknüpft ist, wird diese Quelle erst dann genutzt, wenn die Stufenkanten nicht mehr genügend Adatome produzieren können oder diese nicht weit genug auf die Terrasse gelangen können. Die Diffusion von Cu wird außerdem durch die Streifenphase blockiert. Die reinen Cu-Streifen stellen somit gewissermaßen Diffusionskanäle für Cu-Adatome dar [173].



**Abbildung 5.13:** Ausschnitt ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) der Cu(110) Oberfläche bei Raumtemperatur an einer Stufenkante vor (a), während (b) und nach (c) einer Sauerstoffbegasung von ca. 10 L bei einem Einlassdruck von  $p_{\text{Einlass}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  und einer Einlasszeit  $t_{\text{Einlass}} = 22 \text{ min } 15 \text{ s}$ . Die Stufenkante, die in (a) und im unteren Teil von (b) noch auf Grund von Randfluktuationen ausgefranst aussieht, ist insbesondere während der Begasung nicht mehr ausgefranst, da alle Adatome zur Ausbildung der Streifenphase abgezogen werden. Wegen der hohen Affinität zur Ausbildung der Streifenphase werden bei einem Sauerstoffüberangebot zusätzliche Adatome durch Bildung monoatomar tiefer Löcher erzeugt. ( $I_T = 0,05 \text{ nA}$ ;  $U_T = 3 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $50 \text{ nm/s}$ ).

Die Löcherbildung an einem bestimmten Ort ( $x, y$ ) auf der Terrasse ist somit ein komplexes Phänomen, dass u.a. von der lokalen Umgebung, also der Entfernung zu Stufenkanten, dem Sauerstoffangebot, der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration von Cu-Adatomen und letztendlich auch über die Eigenschaft der Streifenphase als Diffusionsbarriere mit zunehmender Ausbildung derselben zeitabhängig wird. Eine neuere Rastertunnelmikroskopstudie [174] zeigt beispielsweise, dass bei höherer Proben temperatur von 470 K keine Löcherbildung mehr während der Ausbildung der Streifenphase auftritt. In dieser Arbeit findet man umfangreiche Untersuchungen zu Wachstum und Anordnung der Cu-O Ketten bei der angegebenen Temperatur. Exemplarisch seien noch zwei RTM-Bilder eines größeren Probenausschnitts zur Thematik der Löcherbildung nach einer Begasung von ca. 10 bzw. 4 L in Abbildung 5.14 präsentiert. Eine quantitative Analyse zur Beobachtung der Löcherbildung für die zu Cu analoge  $(2 \times 1)\text{O}$  Phase auf Ag(110) findet man in [175].

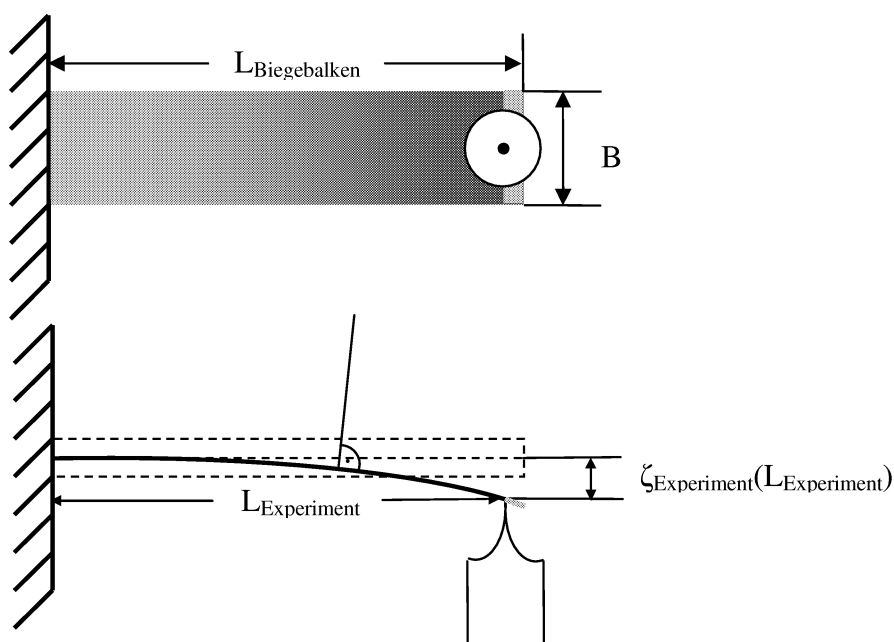


**Abbildung 5.14:** RTM-Bilder verschiedener Probenausschnitte (je  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) nach einer Sauerstoffbegasung bei Raumtemperatur von (a) ca. 10 L bei  $p_{\text{Einlass}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ ;  $t_{\text{Einlass}} = 7 \text{ min}$  25 s bzw. (b) nach ca. 4 L bei  $p_{\text{Einlass}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ ;  $t_{\text{Einlass}} = 178 \text{ s}$ . ((a):  $I_T = 0,55 \text{ nA}$ ;  $U_T = 3 \text{ V}$ ; Scangeschwindigkeit =  $1500 \text{ nm/s}$ ; (b):  $I_T = 0,05 \text{ nA}$ ;  $U_T = 3 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $1000 \text{ nm/s}$ ).

### 5.5.3 Experimentelle Durchführung von Biegeexperimenten und Auswertung der RTM-Bilder

Nach der im ersten Abschnitt dieses Kapitels beschriebenen Probenpräparation, die sowohl die Reinigung der Probe im UHV als auch eine Vorbegasung der Rückseite umfasst, wird diese nun in die RTM-Position gebracht. Die oben angegebene Theorie zur Biegebalkenmethode sieht für die geplanten Messungen vor, die Auslenkung am freien Ende des Biegebalkens zu bestimmen. Genau dort sollte also im Idealfall die Tunnelspitze an die Probe angenähert werden. Da die Kristalle an den äußersten Kanten aber durch das Politurverfahren meist leicht abgerundet sind, wird dort eine erhöhte Stufendichte zu erwarten sein, was für die Messungen ungünstig ist. Außerdem ist es auch rein praktisch schwierig, exakt die Kante des Kristalls mit der Tunnelspitze zu treffen. Die Spitzenannäherung kann in unserer Apparatur über eine Kamera auf einem Bildschirm verfolgt werden. Die Grobannäherung erlaubt eine großzügige Variation der Spitzenposition in allen drei Raumrichtungen, so dass prinzipiell jeder Ort der Probe erreichbar ist. Die Annäherung wird dann derart durchgeführt, dass man auf dem Bildschirm sowohl die gesamte spiegelnde Probenoberfläche, die RTM-Spitze und bei fortgeschrittener Annäherung auch das Spiegelbild der Spitze auf der Probe sieht. Wenn die RTM-Spitze und ihr Spiegelbild hinreichend nahe sind, wird die automatische Feinannäherung gestartet, die, wie allgemein üblich, über eine vorgegebene Rückkopplung mit dem Tunnelstrom die Spitze vor dem Hineinfahren in die Probe bewahrt. Da nun die gesamte Probenoberfläche auf dem Bildschirm sichtbar ist, lässt sich die Position der Spitze auf der Probe

relativ genau angeben (s. auch Abbildung 5.15). Die Spitze wurde immer visuell mittig bezüglich der kurzen Seite positioniert. In Richtung der langen Seite wurden sowohl der Abstand des Messortes von der Einspannung als auch die Gesamtlänge der Probe auf dem Bildschirm vermessen. Über die Relation dieser beiden Größen und der wahren Gesamtlänge einer freien Probe, die separat mit einem Lichtmikroskop nach dem Einbau dieser Probe bestimmt wurde, kann dann die wahre Entfernung zur Einspannung ermittelt werden. Der aufgesuchte Messort befand sich so für alle nach der Biegebalkenmethode auszuwertenden Experimente immer weiter als ca. 90% der Gesamtlänge des Kristalls von der Einspannung entfernt. Diese quantitative Bestimmung der wahren Entfernung zur Einspannung wird auch zur Bestimmung des richtigen Aspektverhältnisses des Biegebalkenexperiments benötigt, welches mit diesem Wert für die Länge des Biegebalkens berechnet wird. Dieses Aspektverhältnis wird dann wiederum zur Bestimmung der passenden Korrekturfaktoren aus Gleichung 5.18 benötigt. Eine mögliche Abweichung von der Theorie durch den freien Teil der Probe außerhalb des Messortes wird als gering angenommen, da dieser Anteil immer nur weniger als 10% der Gesamtlänge der Probe beträgt.



**Abbildung 5.15:** Experimenteller Aufbau bei einer Auslenkungsmessung mit der verwendeten VT-STM Apparatur: Die Tunnelspitze ist unterhalb der Probe positioniert, so dass Erhöhungen im RTM-Bild Auslenkungen der Probe nach unten entsprechen. Die reale Messung erfordert einen kurzen freien Probenteil, der hier hellgrau abgesetzt ist. Die obere Ansicht zeigt die gebogene Probe von unten. (Weitere Erläuterungen s. Text und vgl. Abbildung 5.8).

Insgesamt wurden in dieser Arbeit drei Cu(110) Kristalle verwendet. Davon hat einer seine lange Seite parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung und zwei parallel zur  $[001]$ -Richtung. Die geometri-

schen Abmessungen betragen für den einzigen Kristall, deren lange Seite in  $[\bar{1}10]$ -Richtung liegt:  $h_1 = 0,15$  mm,  $L_{\text{Exp}1} = 3,93$  mm ( $L_{\text{Biegebalken}1} = 4,33$  mm) und  $B_1 = 1,15$  mm. Die Kristalldicke ist hier wie bereits in den Gleichungen 5.16 - 5.18 mit  $h$  bezeichnet. Aus den Werten für  $L_{\text{Exp}1}$  und  $B_1$  bestimmt man das Aspektverhältnis  $R_1 = L_{\text{Exp}1}/B_1$  zu 3,42. Dieser Kristall sei entsprechend der Orientierung seiner langen Seite mit  $K_{[110]}$  bezeichnet. Die beiden anderen Kristalle werden analog mit  $K_{[001]I}$  und  $K_{[001]II}$  angegeben. Die Nummerierung in römischen Ziffern deutet hierbei auch eine Entsprechung zu den weiter unten beschriebenen Begasungsmethoden an. Für  $K_{[001]I}$  beträgt die Dicke  $h_{2,I} = 0,082$  mm und die Länge  $L_{2,I} = 4,45$  mm. Messort und Aspektverhältnis  $R_{2,I}$  sind durch die Angabe von  $L_{\text{Exp}2,I} = 4,08$  mm und  $B_{2,I} = 1,2$  mm bestimmt, und man erhält  $R_{2,I} = 3,4$ . Für  $K_{[001]II}$  erhält man für die Dicke  $h_{2,II} = 0,25$  mm sowie Länge  $L_{2,II} = 4,76$  mm und Breite  $B_{2,II} = 1,61$  mm. Der Messort für die Experimente auf diesem Kristall ist hier durch die Angabe von  $L_{\text{Exp}2,II} = 4,35$  mm eindeutig charakterisiert.

| Kristall      | L<br>Länge des<br>Biegebalkens | $L_{\text{Exp}}$<br>Abstand<br>Messort-<br>Einspannung | B<br>Breite des<br>Biegebalkens | $R = L_{\text{Exp}}/B$<br>Aspektverhältnis | h<br>Kristalldicke |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|--------------------|
| $K_{[110]}$   | 4,33 mm                        | 3,93 mm                                                | 1,15 mm                         | 3,42                                       | 0,15 mm            |
| $K_{[001]I}$  | 4,45 mm                        | 4,1 mm                                                 | 1,20 mm                         | 3,42                                       | 0,082 mm           |
| $K_{[001]II}$ | 4,76 mm                        | 4,35 mm                                                | 1,61 mm                         | 2,7                                        | 0,25 mm            |

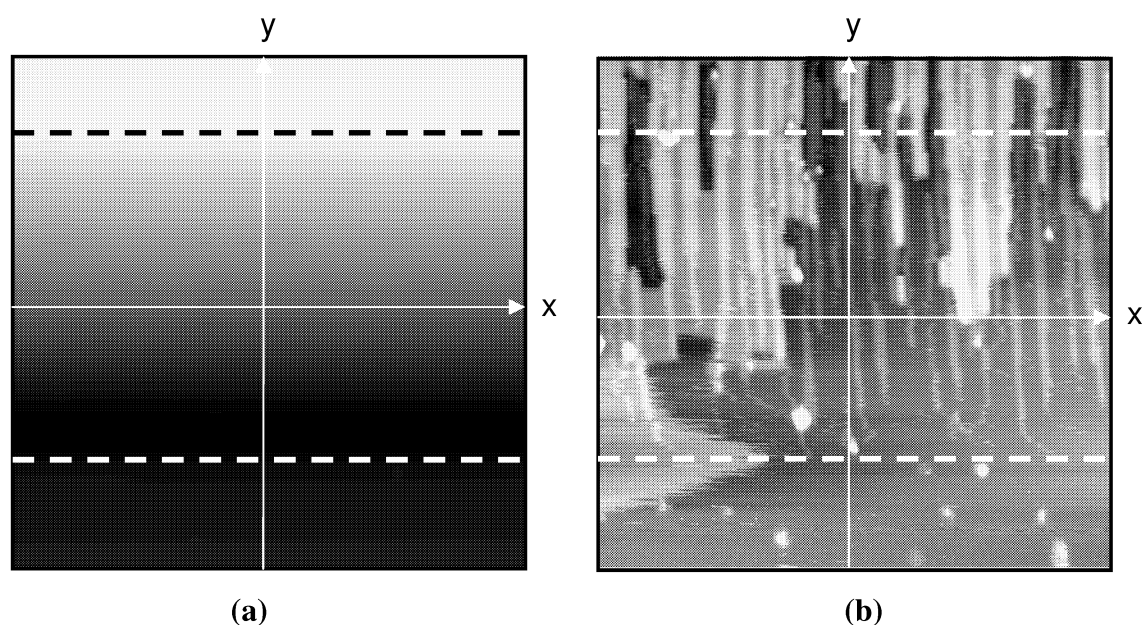
**Tabelle 5-2:** Geometrische Daten und jeweilige Ausrichtung der in der Arbeit verwendeten Cu(110) Biegebalkenkristalle sowie eine genaue Charakterisierung des Messortes über  $L_{\text{Exp}}$ . Die Kristallbezeichnung gibt die Orientierung seiner langen Seite als Index wieder. Die Nummerierung in römischen Ziffern entspricht den unten angegebenen Begasungsmethoden (s. auch Kapitel 2).

Nach der Bestimmung der wahren Messposition und der Feinannäherung der Spitze kann schließlich die eigentliche RTM-Messung gestartet werden. Während des Aufsuchens eines geeigneten möglichst glatten Probenausschnittes konnte die thermische Drift, verursacht durch das letzte Heizen der Probe bei der Vorpräparation, meist hinreichend abgebaut werden. Für die Biegemessungen haben sich in dieser Arbeit Bildausschnitte von  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  bewährt. Die Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase kann darin einerseits noch hinreichend detailliert nachvollzogen werden, andererseits ist der Bildausschnitt groß genug, um z.B. eine vernünftige Bestimmung des Bedeckungsgrades vornehmen zu können, die im Folgenden noch ausgeführt werden wird. Die Richtung, in der die Probe abgerastert wurde, ist immer so gewählt worden, dass die Streifen in der vertikalen Richtung eines RTM-Bildes erscheinen.

Die Auflösung der Phasengrenze war damit optimiert. Je nach der Probenorientierung musste die Rasterichtung dann gegebenenfalls um  $90^\circ$  gedreht werden.

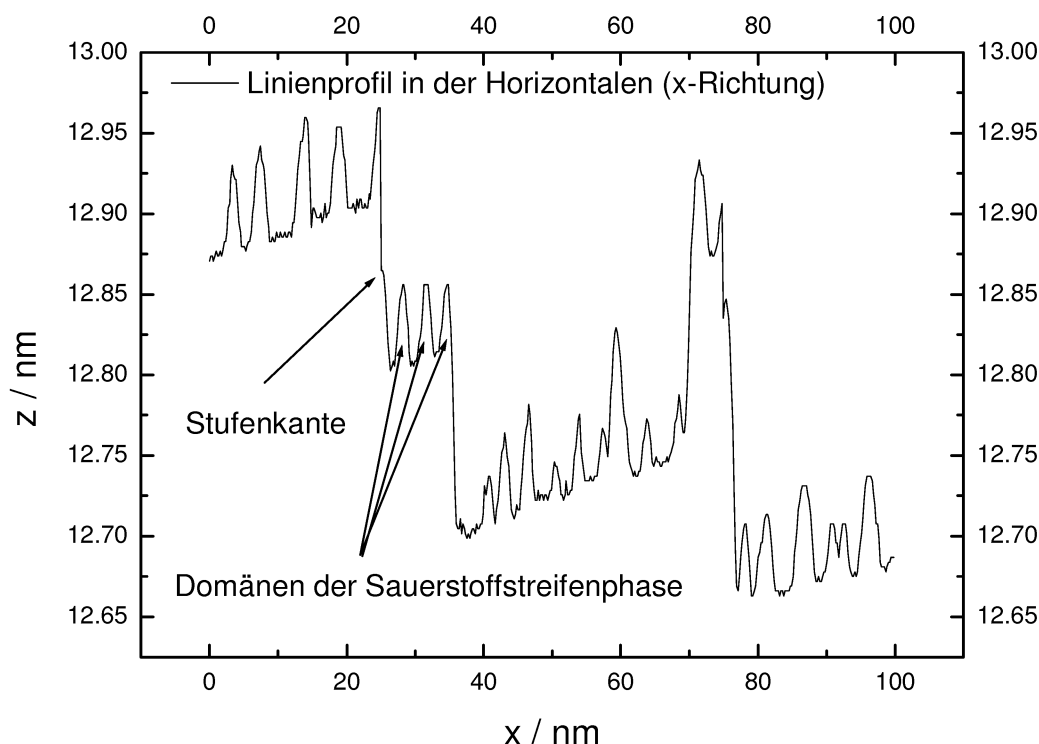
Wenn insbesondere die z-Drift des Experimentes hinreichend abgeklungen ist, kann die Begasung mit Sauerstoff erfolgen. Diese wurde innerhalb dieser Arbeit im Wesentlichen mit zwei Methoden durchgeführt (s. dazu auch Kapitel 2.2.3): Bei der ersten Methode wurde der Einlassdruck mit dem Ionisationsmanometer gemessen und während des Begasungszeitraumes manuell über das Dosierventil nachgeregelt. Die Zeitnahme erfolgte ebenfalls manuell mit einer Stoppuhr. Begasungsdosen nach dieser Methode I werden zur äußeren Unterscheidung in Langmuir angegeben. Bei der Methode II wurde ein vorgesehener Einlassdruck einmal manuell eingestellt und ebenfalls mit dem Ionisationsmanometer gemessen. Zusätzlich jedoch wurde parallel der Ionenstrom an einem Massenspektrometer bei dem Verhältnis  $m/e = 32$  (Sauerstoffpeak) kontinuierlich mit der Zeit  $t$  mit einem Messrechner aufgezeichnet. Über den vom Ionisationsmanometer angezeigten Totaldruck erfolgte nachträglich eine Kalibrierung des Ionenstroms. Der Gaseinlass wird nach einer manuell gestoppten Zeit  $t$  ebenfalls manuell gestoppt. Zur Bestimmung der Dosis wird bei der zweiten Methode dann die automatisch registrierte Zeit verwendet. Eine Integration des Massenspektrometersignals liefert zunächst eine Dosis in  $A \cdot s$  und nach der beschriebenen Kalibrierung über das Ionisationsmanometer die Dosis in  $mbar \cdot s$ . Mit der ersten Methode wurden überwiegend kontinuierliche Biegekurven aufgenommen, d.h. eine reine Probe wird einmal bis zu einer vorgegebenen Dosis begast. Mit der zweiten Methode wurde die Gesamtdosis bis zur vollen Bedeckung überwiegend in Raten auf die Probe gegeben. Nach einem ersten Gaseinlass, an dem auch die Kalibrierung erfolgte, wird also so lange gewartet, bis wieder Driftstabilität herrscht und ein jeweils zweiter Einlass erfolgen kann.

Im Weiteren soll nun dargestellt werden, welche relevanten Informationen man aus den RTM-Bildern eines Biegeexperimentes erhalten kann und wie man diese dann technisch daraus gewinnt. Insbesondere sollen die wesentlichen Schritte zur Extrahierung von Auslenkungskurven diskutiert werden. Beispielhaft ausgehend von einem RTM-Bild (Abbildung 5.16), aufgenommen während einer Gesamtbegasung bei Raumtemperatur von ca. 10 L bei  $p_{\text{Einlass}} = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar und  $t_{\text{Einlass}} = 22 \text{ min } 15 \text{ s}$ , sollen die weiter unten präsentierten und in Abbildung 5.16 angedeuteten Linienprofile betrachtet werden. Die lange Seite dieser Probe ( $K_{[001]II}$ ) lag entlang der  $[001]$ -Richtung.



**Abbildung 5.16:** 2 RTM-Bilder ( $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) während einer Begasung von ca. 10 L bei Raumtemperatur. Die lange Seite der Probe ist parallel zu [001]. In (a) ist das Originalbild, in (b) eine bearbeitete Version, in der topographische Strukturen auf dem gesamten Oberflächenausschnitt zu sehen sind, abgebildet. Die gestrichelten Waagerechten markieren jeweils die Grenzen des Sauerstoffeinlasses, die durchgezogenen Pfeile geben die Richtungen der Linienprofile an. ( $I_T = 0,05 \text{ nA}$ ;  $U_T = 3 \text{ V}$ ; Rastergeschwindigkeit =  $50 \text{ nm/s}$ ).

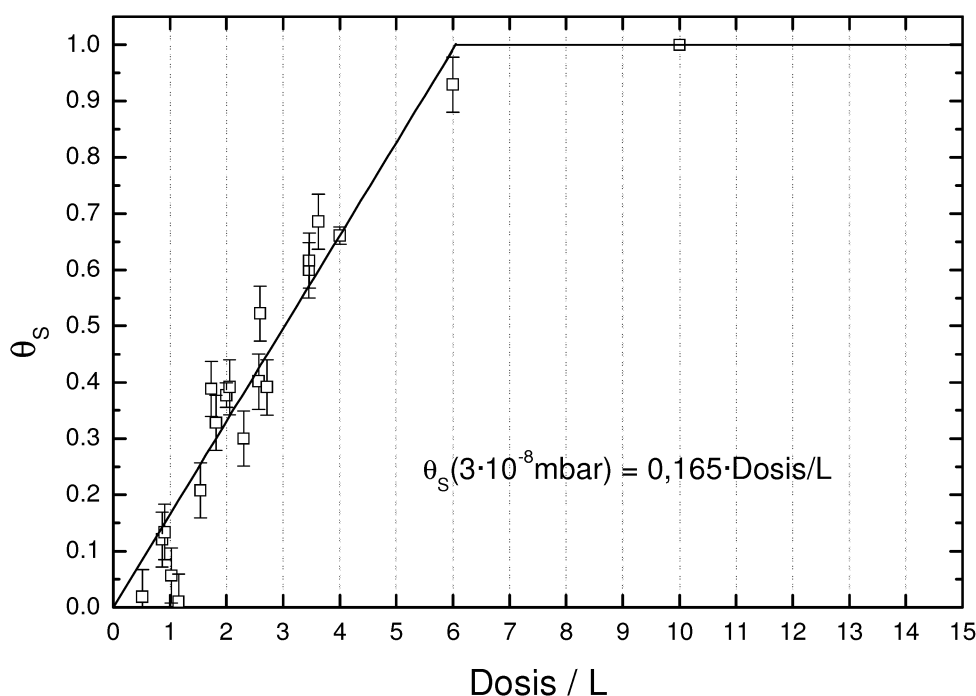
Betrachtet man ein horizontales Linienprofil (Abbildung 5.17), dann sieht man, dass dieses im Wesentlichen die topographische Struktur der Oberfläche wiedergibt. Man erkennt monoatomare Stufenkanten als auch die Domänen der Sauerstoffstreifenphase. In Richtung der positiven x-Achse ist die Probe leicht ansteigend verkippt, die Terrassen sind also nicht exakt gerade abgebildet. Über eine topographische Auswertung der RTM-Bilder bzgl. der Streifendichte und -verteilung lässt sich einerseits eine Kalibrierung der Begasungsdosen mit dem Bedeckungsgrad vornehmen, andererseits lässt sich eine Untersuchung anstellen über die Abhängigkeit der Streifenperiodizität mit diesem Bedeckungsgrad. In beiden Fällen werden zur Auswertung im Prinzip Linienprofile senkrecht zur Streifenrichtung herangezogen. Praktisch wurden zur Erkennung der Domänengrenzen allerdings bearbeitete RTM-Bilder wie in Abbildung 5.16 (b) verwendet, in denen diese visuell zu erkennen sind. Die Ergebnisse zur Kalibrierung der Begasungsdosen werden im Folgenden dargestellt, während die Untersuchungen zur Streifenperiodizität erst in den nächsten Unterkapiteln näher ausgeführt und diskutiert werden.



**Abbildung 5.17:** Horizontales Linienprofil (s. auch Abbildung 5.16) mit der Wiedergabe von monoatomaren Stufenkanten und Domänen der Sauerstoffstreifenphase. Diese zur Streifenphase senkrechten Linienprofile ermöglichen im Prinzip eine Kalibrierung der Begasungsdosen mit dem Bedeckungsgrad sowie eine weitergehende Analyse der Streifenperiodizität.

Der Streifenbedeckungsgrad  $\theta_s$  ist gleich der Summe aller Längenabschnitte von Sauerstoffstreifen geteilt durch die Gesamtlänge des betrachteten Linienprofils. Dieser Bedeckungsgrad ist maximal bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit einer (2x1)O Phase und wird dann mit  $\theta_s = 1$  angegeben. Die reine Cu(110) Oberfläche hat immer einen Bedeckungsgrad von null. In der Literatur wird die maximale Bedeckung teilweise auch mit  $\theta = 0,5$  angegeben, worauf gegebenenfalls bei einem Vergleich geachtet werden muss. Der letztere Bedeckungsgrad bezieht sich dann entsprechend der (2x1)-Überstruktur auf die Dichte der Substratome. Wie schon weiter oben erläutert wurde, lässt sich ein Bedeckungsgrad im Prinzip auch kontinuierlich ermitteln. Für RTM-Bilder der Qualität von Abbildung 5.12 (c) funktionierte das angegebene Verfahren auch. Da aber meist Stufenkanten im Bildausschnitt sind und die Auflösung auch oft nicht optimal ist, ist die Programmierung einer automatischen Bildauswertung, die alle diese Randbedingungen berücksichtigt, sehr aufwendig und wenig erfolgversprechend. Daher wurden RTM-Bilder i.a. halbautomatisch ausgewertet. Die Auflösung des Bildes musste lediglich hinreichend scharfe Kanten der Streifenphase liefern, so dass diese visuell bestimmt werden konnten. An einem RTM-Bild mit homogener Bedeckung nach der

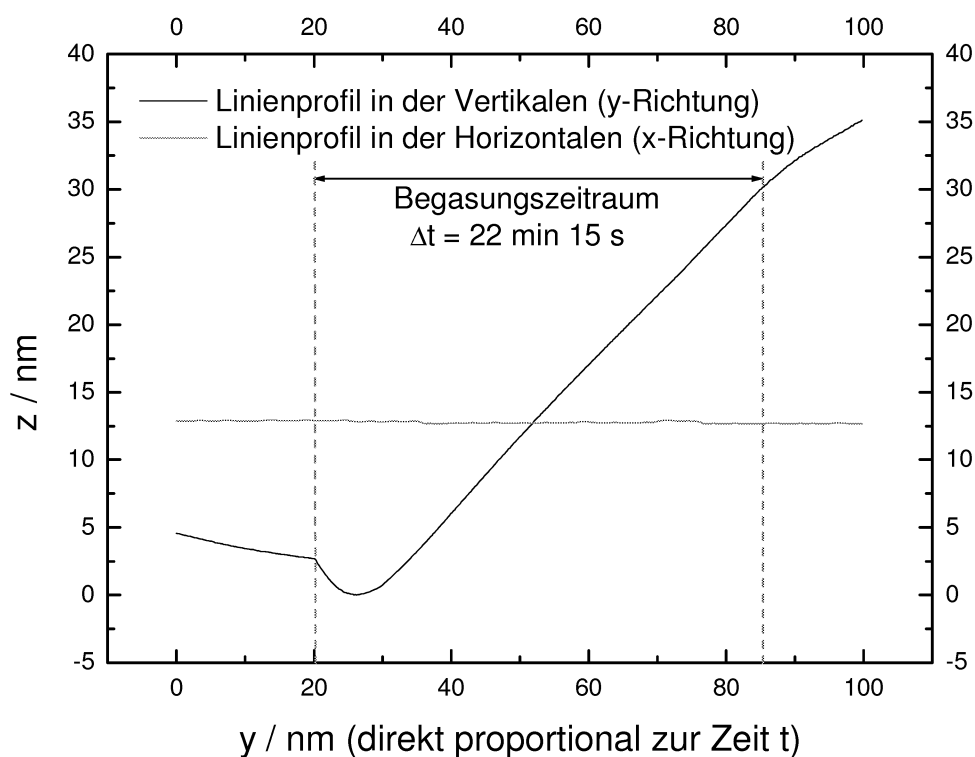
Begasung wurde die Streifendichte an 5 Linienprofilen bestimmt. Der gemittelte Wert stellt dann den Streifenbedeckungsgrad der Probe nach der entsprechenden Begasungsdosis dar. Die verwendeten Datenpunkte aus Abbildung 5.18 wurden an verschiedenen Proben nach unterschiedlich langen Begasungen bei jeweils demselben Einlassdruck von  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar aufgenommen. Der angegebene Fehlerbalken berücksichtigt die Häufigkeit der unabhängigen Begasungsexperimente. Die Zwischenwerte zu ganzzahligen Dosen stammen aus einer kontinuierlichen Auswertung eines Biegebildes und sind jeweils über ein einziges Linienprofil bestimmt worden. Nach der so ermittelten Kalibriergeraden gilt für die weiteren Begasungsexperimente  $\theta_s = 0,165 \cdot \text{Dosis}/L$  für  $0 L \leq \text{Dosis} \leq 6,1 L$  und  $\theta_s = 1$  für  $6,1 L < \text{Dosis}$ .



**Abbildung 5.18:** Kalibriergerade zwischen der Begasungsdosis und dem ermittelten Streifenbedeckungsgrad. (Erläuterungen s. Text).

Vergleicht man nun Linienprofile des Begasungsexperimentes in x-Richtung mit denen in y-Richtung, so ist schon im Originalbild (Abbildung 5.16 (a)) sichtbar, dass die Korrugationen in der horizontalen Richtung im Gegensatz zur vertikalen relativ gering ausfallen. Die Grauwerte unterscheiden sich in der Horizontalen praktisch nicht, während in der Vertikalen eine topographische Erhöhung über die Grauwertskala angedeutet ist. Betrachtet man nun das Linienprofil in der Vertikalen (Abbildung 5.19), so fällt auch hier im unmittelbaren Vergleich sofort auf, dass die Korrugationen wesentlich größer als beim Linienprofil in der Horizontalen sind. Es lassen sich also keine unmittelbaren Verknüpfungen zu topographischen Strukturen

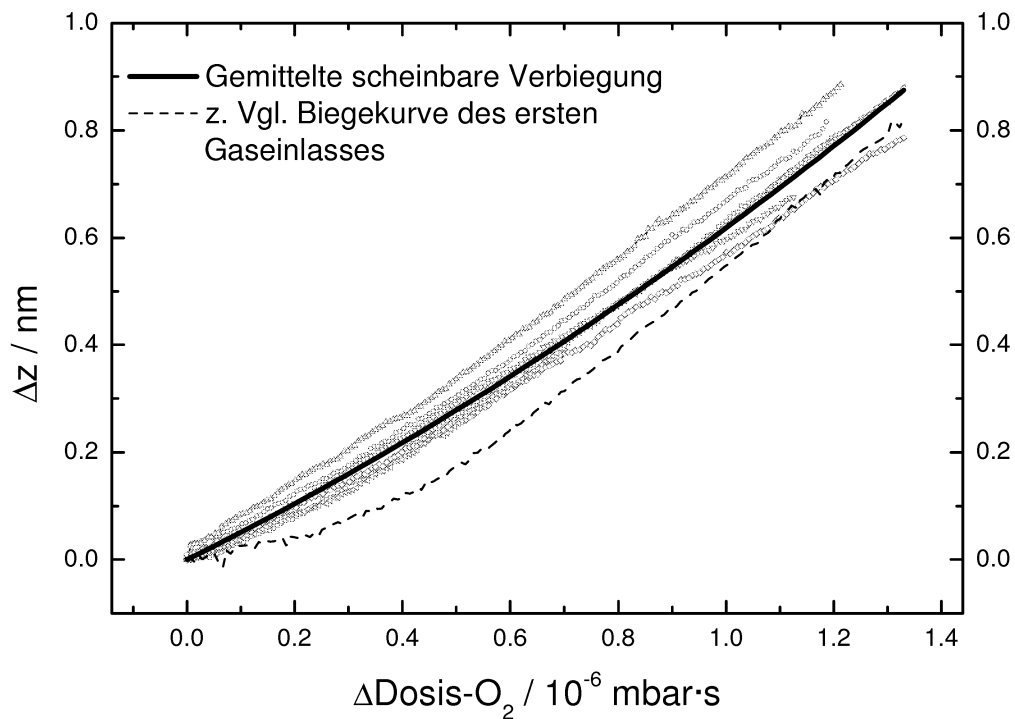
auf der Oberfläche herstellen. Die angegebene y-Achse ist, wie in Kapitel 2 erläutert, gleichzeitig eine Zeitachse. Die zeitlichen Grenzen des Gaseinlasses sind in der Graphik angegeben. Insbesondere der Beginn der Begasung ist mit einer unmittelbaren Änderung der Korrugation verknüpft. Das Begasungsende dagegen ist nicht so scharf im Linienprofil erkennbar. Grundsätzlich wird diese Korrugation aber einem Effekt zugeschrieben, der mit der Begasung korreliert und insbesondere auch durch diese initiiert ist. Im Wesentlichen sollte diese Korrugation als Auslenkung der Probe interpretiert werden können, um eine Bestimmung der Änderung der Oberflächenspannung vornehmen zu können. Dieser Interpretationsfrage soll im Folgenden nachgegangen werden. An dieser Stelle ist aber schon prinzipiell gezeigt, dass man aus dem RTM-Bild sowohl eine topographische Information (Abbildung 5.16 (b)), die beispielsweise zu Kalibrierzwecken (s. Abbildung 5.18) bereits ausgewertet wurde, als auch eine Information über die Auslenkung der Probe (Abbildung 5.19) bekommen kann. Unabhängig von der Interpretation sollen dann von nun an alle graphischen Auftragungen von Linienprofilen in y-Richtung in dieser Arbeit als Biegekurven bezeichnet werden, da in ihnen die Information der Verbiegung bzw. Auslenkung der Probe steckt.



**Abbildung 5.19:** Vergleich der Linienprofile durch das RTM-Bild aus Abbildung 5.16. Ein Linienprofil in der Vertikalen enthält die Information über eine Probenauslenkung. (Weitere Erläuterungen s. Text).

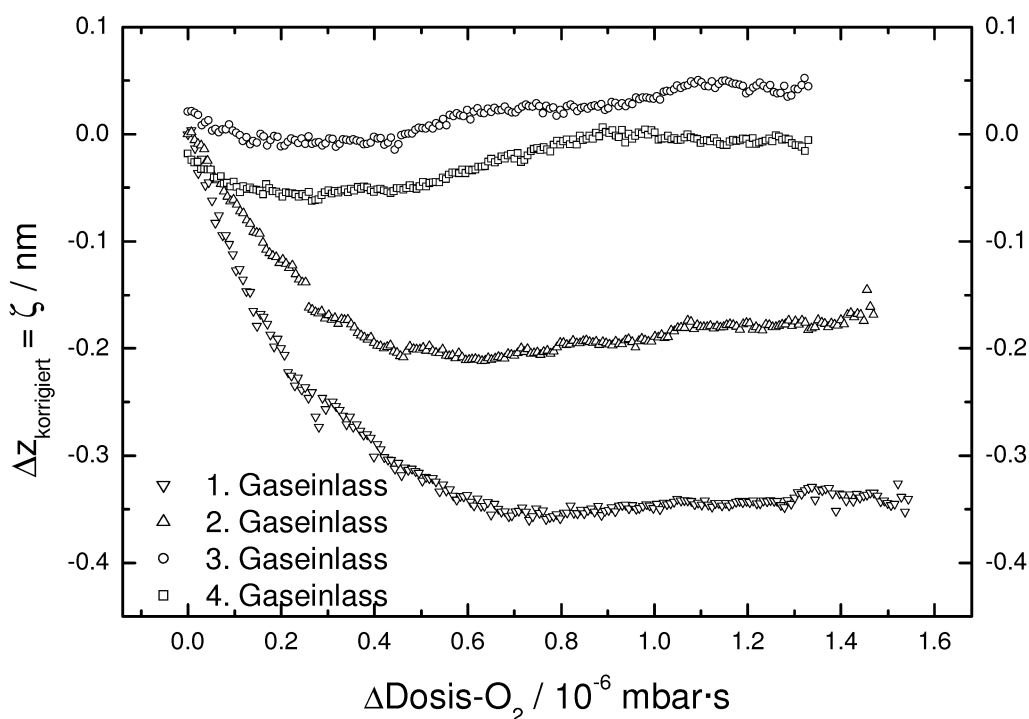
Die Auswertung der RTM-Bilder bezüglich der Probenauslenkung soll am Ende Biegekurven liefern, welche die wahre Auslenkung der Probe in Abhängigkeit der Dosis bzw. des Bedeckungsgrades darstellen. Für die experimentelle Durchführung wurde bereits darauf hingewiesen, dass es ratsam ist, so lange mit der Rasterung an einem Probenausschnitt zu verweilen, bis eine Driftstabilität insbesondere in z-Richtung erreicht ist. Dies wurde bei allen Biegeexperimenten innerhalb dieser Arbeit eingehalten. Da sich die Sauerstoffstreifenphase unmittelbar während der Begasung ausbildet, was in den RTM-Bildern zu sehen ist, und der mögliche Aufbau zusätzlicher Spannungen ebenfalls als unmittelbar angenommen werden kann, wird der Spannungsaufbau nach dem Begasungsende somit als abgeschlossen angenommen. Es erscheint daher wenig sinnvoll, Linienprofile über den Begasungszeitraum hinaus zu betrachten. Biegekurven werden dann technisch gesehen über ein von Ibach generiertes Programm automatisch aus dem Biegebild, dem RTM-Bild, bei dem die Begasung stattgefunden hat, extrahiert. Dabei findet zunächst eine Mittelung über alle 512 Linienprofile in y-Richtung statt. Im zweiten Schritt wird aus dem Teilstück vor der Begasung die lineare Verkipfung bestimmt und von den Daten abgezogen. Über die Eingabe der Rasterlinien des Beginns bzw. Ende des Gaseinlasses erhält man Biegekurven, die direkt die Änderung von  $z$  in Abhängigkeit von der Rasterlinienzahl wiedergeben. Diese Zahl ist unmittelbar mit der Begasungszeit (s. Kapitel 2) und der Dosis ( $D = p_{\text{Einlass}} \cdot t_{\text{Einlass}}$ ) als auch über den angegebenen Kalibrierfaktor  $f_{\text{Kalibrierung}}$  mit dem Bedeckungsgrad ( $\theta_s = f_{\text{Kalibrierung}} \cdot D$ ) verknüpft.

In dem ersten, nun dargestellten Biegeexperiment wird eine Cu(110) Biegebalkenprobe ( $K_{[110]}$ ), deren lange Seite entlang der  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung liegt, bei einer Probentemperatur von ca. 300°C sukzessive mit Sauerstoff bis zur vollen Bedeckung und darüber hinaus begast. Die Dosis betrug jeweils ca. 1 L bei einem Einlassdruck von ca.  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar und einer Einlasszeit von ca. 133 s. Nachdem die (2x1)O Phase vollständig ausgebildet ist ( $\theta_s = 1$ ), registriert man immer noch einen scheinbaren Biegeeffekt, der im Mittel gleich bleibend ist. Da die Probe bereits mit Sauerstoff gesättigt ist, müssen diese Kurven ein systematischer, aber offensichtlich auch reproduzierbarer Artefakt der Messung sein. Bei der Betrachtung der Abbildung 5.20 und 5.21 muss man berücksichtigen, dass die angegebenen scheinbaren Verbiegungen und Dosen immer die bei einer zusätzlichen Begasung hinzukommende scheinbare Verbiegung bzw. Dosis wiedergeben und keine Gesamtgrößen darstellen.



**Abbildung 5.20:** Kurven der scheinbaren Verbiegung an einer mit  $(2 \times 1)O$  gesättigten Cu(110) Probe bei  $T = 300^\circ\text{C}$ , deren lange Seite entlang der  $[110]$ -Richtung liegt. Diese Kurven zeigen, dass einer Biegekurve ein systematischer Messfehler bei der Bestimmung der Auslenkung überlagert ist. Dieser Messfehler ist hier aber in guter Näherung reproduzierbar und lässt sich daher sinnvoll mitteln (schwarze durchgezogene Kurve) und im Weiteren zur Datenkorrektur verwenden. Zum Vergleich ist schwarz gestrichelt auch die Biegekurve des ersten Gaseinlasses angegeben.

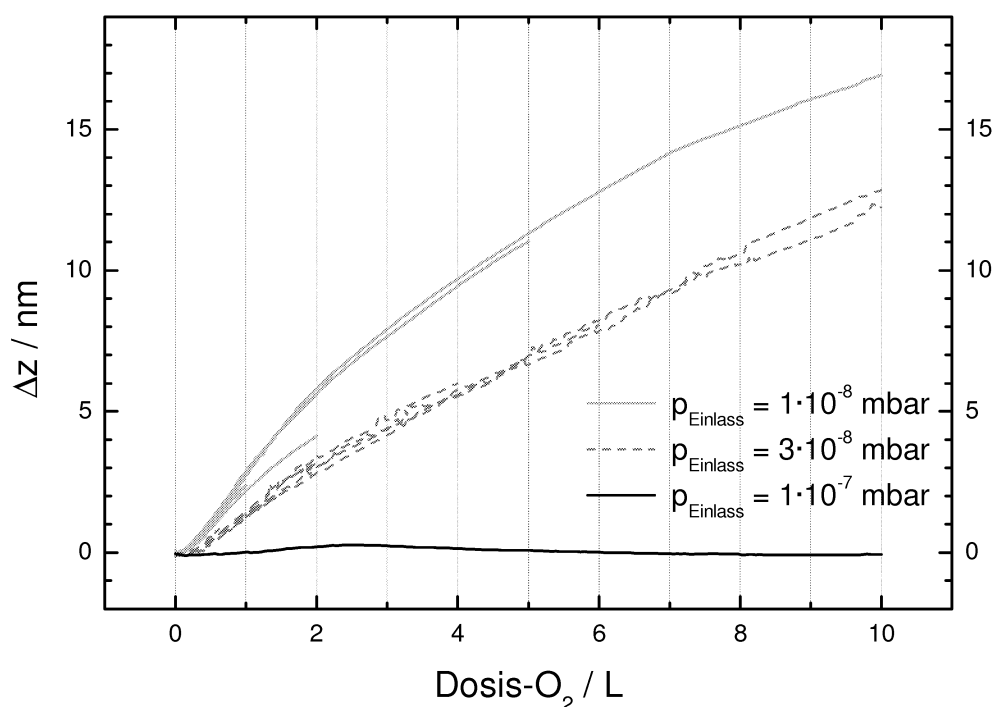
Korrigiert man nun die Biegekurven der ersten Gaseinlasse auf die Cu(110) Probe durch Subtraktion des mittleren Artefakts, so stellt sich in diesem Experiment heraus, dass die wahre Auslenkung negativ ist. Diese nimmt in den darauf folgenden Begasungen ab und verschwindet schließlich ganz. Die Änderung der so bestimmten Auslenkung nimmt also mit zunehmendem Bedeckungsgrad ab. Insgesamt sind die Auslenkungen klein und sie betragen für dieses Experiment in der Summe für die gesättigte Probe ca.  $-0,51 \text{ nm}$ .



**Abbildung 5.21:** Korrigierte Biegekurven für die ersten vier Gaseinlässe des oben beschriebenen Experiments. Diese korrigierten Biegekurven geben die wahre Auslenkung der Probe am Ort der Messung wieder. (Weitere Erläuterungen s. Text).

Unter der durch das obige Experiment begründeten Annahme, dass die Auslenkung einer Biegebalkenprobe, deren lange Seite entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung liegt, praktisch null ist, können Biegekurven an solchen Proben nun als Studien zum bereits erwähnten systematischen Messfehler interpretiert werden. Solche Kurven sind für verschiedene Einlassdrücke und unterschiedliche Begasungsdosen in Abbildung 5.22 gezeigt. Die jeweiligen Biegeexperimente wurden immer an derselben Probe ( $K_{[110]}$ ), am selben Messort und nach demselben Verfahren durchgeführt. Probe und Messort stimmen exakt mit den zuvor geschilderten Experimenten (Abbildung 5.20, 5.21) überein. Es fand hier jedoch jeweils nur eine Begasung der reinen Probe nach der Methode I statt. Die Kurven der Begasungen bei  $p_{\text{Einlass}} = 1 \cdot 10^{-8}$  mbar wurden innerhalb eines Zeitraumes von ca. 7 Wochen aufgenommen. Es wurden Begasungen von 0,5 L, 1 L, 1,5 L, 2 L, 5 L und 10 L durchgeführt. Bis auf einen Ausreißer liegen alle Kurven übereinander (Abbildung 5.22: durchgezogene hellgraue Kurven). In einem um ca. 15 Wochen verschobenen Zeitraum von ca. 4 Tagen wurden analoge Kurven bei  $p_{\text{Einlass}} = 3 \cdot 10^{-8}$  mbar aufgenommen, die ebenfalls in sich sehr gut reproduzierbar sind. Insbesondere erhält man eine gute Übereinstimmung zweier Kurven bei Begasungsdosen bis zu 10 L (Abbildung 5.22: ge-

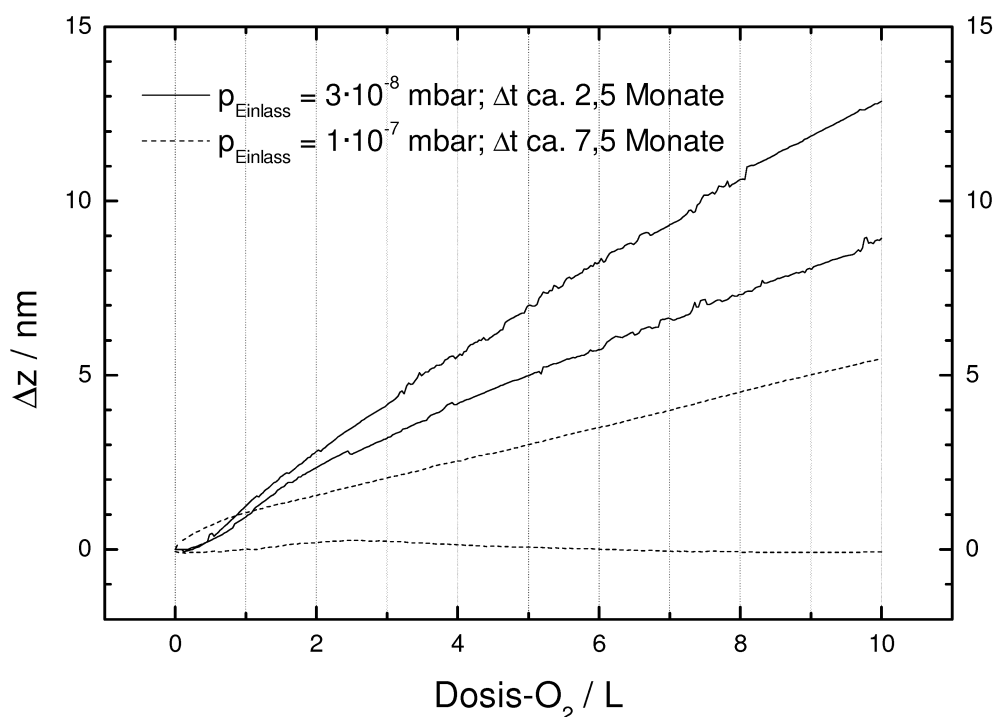
strichelte graue Kurven). Die gemessenen scheinbaren Verbiegungen sind also bei größerem Einlassdruck geringer. Die schwarze Kurve bei  $p_{\text{Einlass}} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar bestätigt nicht nur diesen Trend, sondern lässt hier sogar im Besonderen die scheinbare Verbiegung praktisch ganz verschwinden. Biegekurven bei einem Einlassdruck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar scheinen somit die wahre Auslenkung der Probe ohne einen überlagerten Artefakt wiederzugeben. Biegekurven bei geringerem Einlassdruck müssen dann mit den entsprechenden Artefaktkurven korrigiert werden.



**Abbildung 5.22:** Scheinbare Verbiegung gemessen an  $K_{[110]}$  gegenüber der Dosis aufgetragen. Der Biegeartefakt ist druckabhängig und reduziert sich mit zunehmendem Einlassdruck. Bei  $p_{\text{Einlass}} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar verschwindet die scheinbare Verbiegung nahezu vollständig, so dass Biegekurven unter diesen Bedingungen die wahre Auslenkung darstellen. (Weitere Erläuterungen s. Text).

Damit allein ist aber das Problem des Biegeartefakts noch nicht vollständig gelöst. Vergleicht man nämlich Biegekurven, die zeitlich weiter voneinander entfernt aufgenommen wurden (Abbildung 5.23), dann ist der Artefakt nicht mehr in sich reproduzierbar, was eine vertrauenswürdige Auswertung von Daten zunächst einmal zu erschweren scheint. Berücksichtigt man allerdings zu Vergleichs- und zu Korrekturzwecken lediglich Daten aus denselben Zeiträumen, kann man davon ausgehen, dass eine vernünftige Korrektur der Biegekurven vorgenommen wurde. Man erhält dann eine sehr gute Übereinstimmung von scheinbar unterschiedlichen Biegekurven wie im Folgenden noch demonstriert werden wird. Insgesamt liegt ab-

schließlich die Vermutung nahe, dass die scheinbare Verbiegung eine Reaktion des Piezo-scanners auf den Sauerstoffeinlass ist. Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck findet ein oberflächlicher Gasaustausch statt, der zu einer Dilatation der Piezokeramiken führt. Durch das Ausheizen der Apparatur sind oberflächliche Veränderungen an den Piezokeramiken vorstellbar und könnten so auch das scheinbar unsystematische Langzeitverhalten der Artefaktkurven verständlich machen.



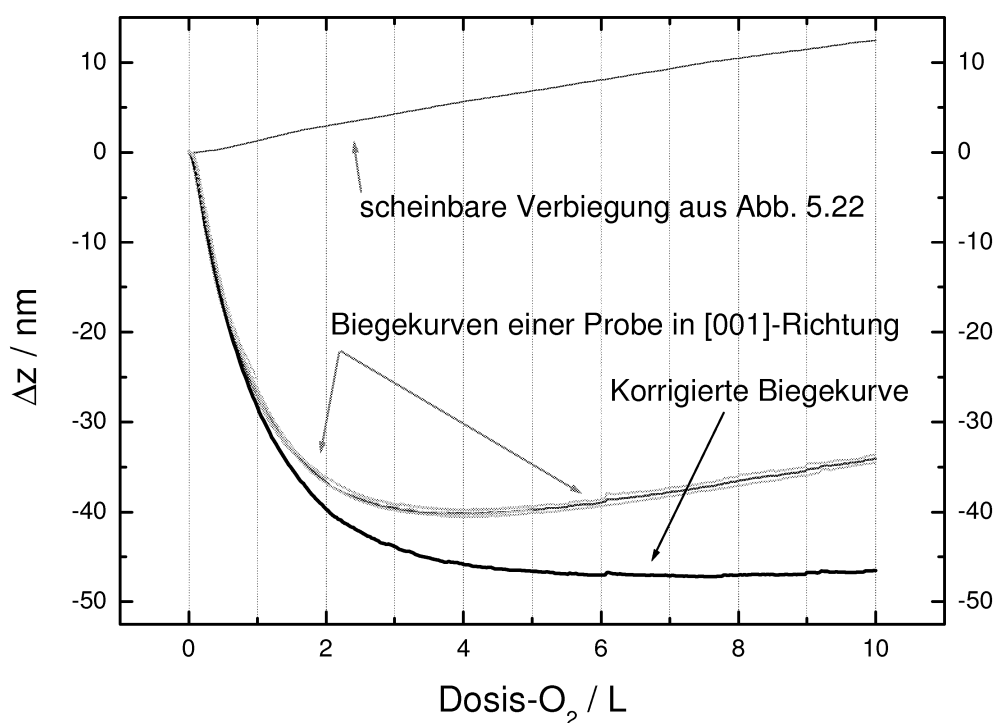
**Abbildung 5.23:** Scheinbare Verbiegung gemessen an  $K_{[110]}$  gegenüber der Dosis aufgetragen. Die scheinbare Verbiegung ändert sich über lange Zeiträume. Interpretiert man diese Artefaktkurven als Piezodilatation, so kann man dieses Langzeitverhalten beispielsweise über die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Piezos nach einem Ausheizprozess der UHV-Apparatur verstehen.

#### 5.5.4 Darstellung und Diskussion der Biegekurven und Streifenperiodizität

Nach der obigen Argumentation zur richtigen Interpretation und Auswertung der Biegekurven bezüglich der wahren Auslenkung können in diesem Abschnitt unterschiedliche Biegeexperimente insbesondere für Kristalle, deren lange Seite entlang der [001]-Richtung liegt, präsentiert und richtig ausgewertet werden. Damit erhält man die Rohdaten zur weiteren Bestimmung des mit der Auslenkung korrelierenden Oberflächenstress. Weiterhin werden die entsprechenden Daten zur Streifenperiodizität angegeben, so dass bezüglich der Problemstellung

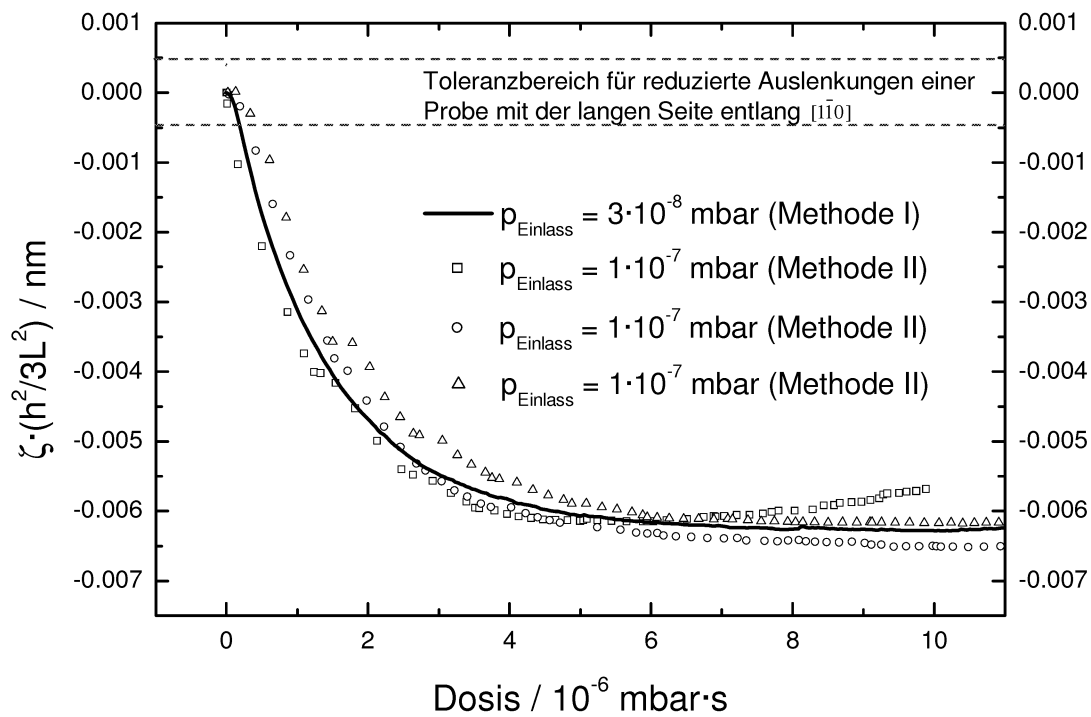
der Selbstassemblierung in diesem Abschnitt eine weitestgehende Charakterisierung des Systems Sauerstoff auf Cu(110) stattfindet.

Betrachten wir zunächst Biegekurven (Abbildung 5.24) bei einem Einlassdruck von  $p_{\text{Einlass}} = 3 \cdot 10^{-8}$  mbar, die bei kontinuierlicher Begasung der Probe nach der ersten Methode aufgenommen wurden. Die Biegekurve einer Probe mit einer langen Seite entlang  $[\bar{1}\bar{1}0]$  stellt nach der obigen Argumentation lediglich eine scheinbare Verbiegung dar. Als Artefakt ist diese somit unabhängig von irgendwelchen Probeneigenschaften oder auch beispielsweise dem Messort. Diese scheinbare Verbiegung kann daher direkt von der gemessenen Biegekurve einer Probe mit einer langen Seite entlang  $[001]$  abgezogen werden. Für eine solche Probe erhält man bei Begasungen von 1 L, 2 L, 5 L, und 10 L innerhalb eines Zeitraumes von ca. 2 Wochen sehr gut übereinstimmende Biegekurven, so dass im Weiteren eine mittlere Kurve aus den Begasungsmessungen mit einer Gesamtdosis von 10 L herangezogen wird. Über die Korrektur erhält man dann für diese Probe, deren lange Seite in  $[001]$ -Richtung liegt, eine negative Auslenkung, die mit zunehmender Dosis in einen Sättigungswert übergeht. Der Aufnahmezeitraum der Biegekurven aus Abbildung 5.24 ist geringer als 4 Wochen, die Messungen sind sozusagen in Folge durchgeführt worden, so dass man nach der obigen Argumentation davon ausgehen kann, die richtige Korrektur vorgenommen zu haben.



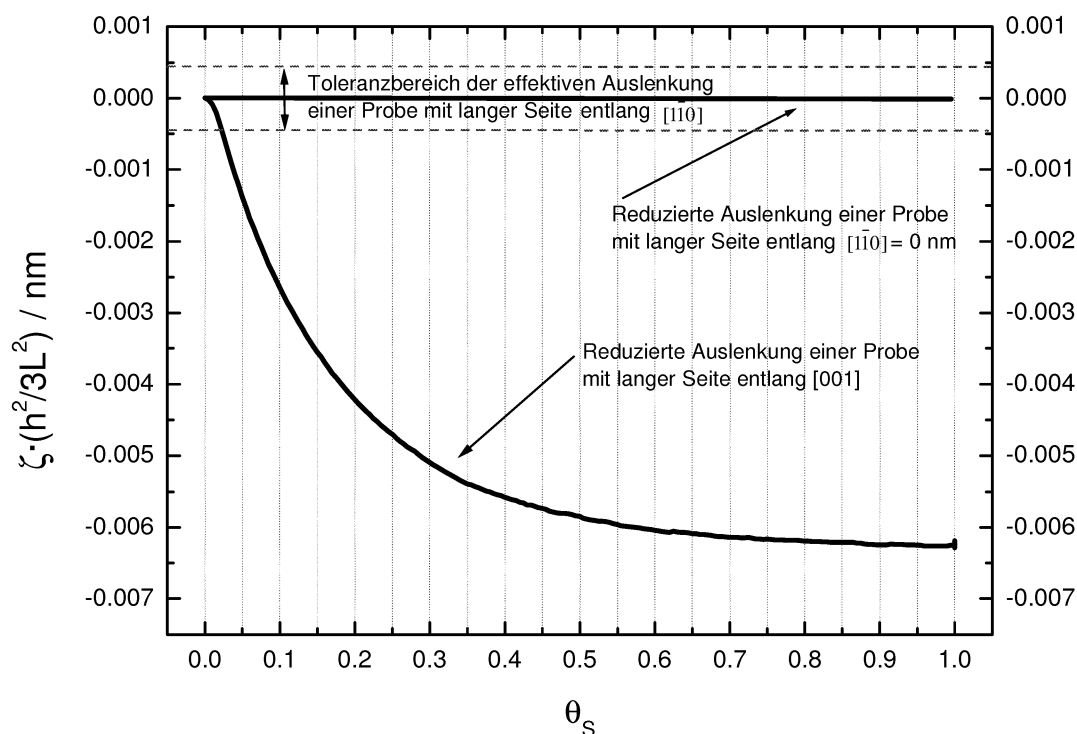
**Abbildung 5.24:** Biegekurven und deren Korrektur für eine Probe mit der langen Seite entlang  $[001]$ , aufgenommen nach der ersten Methode. (Weitere Erläuterungen s. Text).

Vergleicht man diese Experimente anhand der korrigierten Kurve mit Experimenten, die bei einem Einlassdruck von  $p_{\text{Einlass}} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar nach der zweiten Methode, also einer sukzessiven Begasung an einer zweiten Probe durchgeführt wurden, so stellt man eine sehr gute Übereinstimmung der so genannten reduzierten Auslenkungen  $\zeta \cdot h_i^2 / 3L_i^2$  mit  $\Delta z = \zeta$ , der wahren Auslenkung, fest. Diese Größe berücksichtigt die jeweilige Kristalldicke  $h_i$  und den jeweiligen Abstand  $L_i$  zwischen Einspannung und Messort. Der Index  $i$  bezieht sich hierbei wie in den Gleichungen 5.17 und 5.18 auf die Einspannungsrichtung. Betrachtet man diese Gleichungen noch einmal, dann sieht man auch, wie die reduzierten Auslenkungen allein von den elastischen Konstanten, den Korrekturfaktoren und den Spannungen abhängen und nicht mehr explizit von den Abmessungen der Probe. Mit dieser Größe lässt sich somit ein unmittelbarer Vergleich von Biegekurven sinnvoll durchführen. Die durchgezogene Biegekurve ist bis auf eine Umskalierung der Dosis identisch mit der korrigierten Kurve aus Abbildung 5.24. Die Biegekurven dreier unabhängiger Biegeexperimente an einem unterschiedlichen Kristall nach der Methode II werden je mit offenen Punktsymbolen ebenfalls aufgetragen. Diese Kurven stimmen sowohl untereinander, aber insbesondere auch mit der durchgezogenen Biegekurve relativ gut überein. Bei dem Vergleich der Biegekurven wird hierbei, wie bereits oben begründet worden ist, angenommen, dass die Biegekurven bei  $p_{\text{Einlass}} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar bereits ohne eine Korrektur die wahre Auslenkung darstellen. Insgesamt erhält man so unter den genannten Annahmen zur Datenauswertung gut reproduzierbare Kurven, welche die wahre reduzierte Auslenkung in Abhängigkeit von der Dosis darstellen. Für weitere Auswertungen soll daher lediglich die korrigierte Biegekurve bei kontinuierlicher Begasung beim Einlassdruck  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar herangezogen werden. Diese stellt eine vernünftige Mittelung der Biegekurven aus Abbildung 5.25 dar.



**Abbildung 5.25:** Vergleich der reduzierten Auslenkungen in Abhängigkeit von der Dosis ermittelt über korrigierte Biegekurven bei kontinuierlichem Gaseinlass (Methode I) bzw. über stückweise angesetzte Biegekurven bei sukzessivem Gaseinlass (Methode II). Die lange Seite dieser Proben liegt entlang der  $[001]$ -Richtung. Zum Vergleich wird der angenommene Toleranzbereich einer reduzierten Auslenkung einer Probe, deren lange Seite entlang der  $[110]$ -Richtung liegt, angezeigt.

Abschließend wird nun noch die Begasungsdosis mit dem Bedeckungsgrad  $\theta_s$  kalibriert (s. Abbildung 5.18), was dann zu der Auftragung der reduzierten Auslenkung über den Streifenbedeckungsgrad in Abbildung 5.26 führt. Die reduzierte Auslenkung einer Probe, deren lange Seite entlang  $[1\bar{1}0]$  liegt, wird unabhängig vom Bedeckungsgrad praktisch gleich null gesetzt. Die Fehlertoleranz sei dabei mit  $\pm 0,49 \cdot 10^{-3}$  nm abgeschätzt. Die maximale reduzierte Auslenkung einer Probe, deren lange Seite entlang  $[001]$  liegt, beträgt ca.  $-6,3 \cdot 10^{-3}$  nm und entspricht dem Wert für eine gesättigte Probe bei  $\theta_s = 1$ . Die quantitative Bestimmung der Spannungsänderungen kann nun anhand der angegebenen Auslenkungskurven in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad erfolgen und wird im folgenden Unterkapitel ausgeführt.



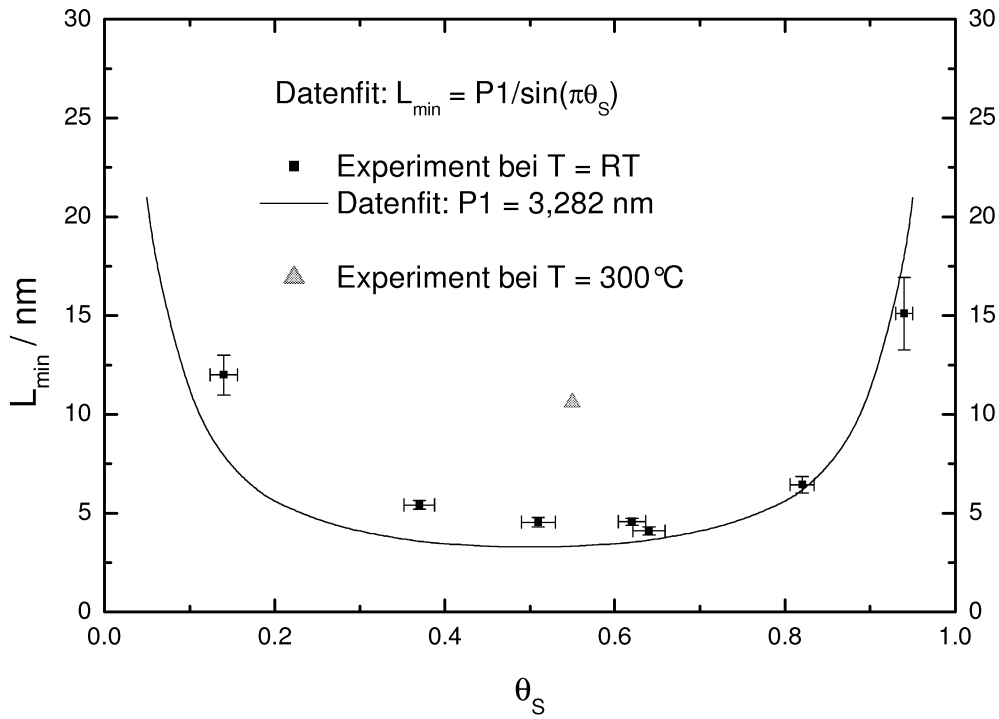
**Abbildung 5.26:** Reduzierte Auslenkungen für Cu(110) Biegebalkenproben entlang der zwei Hauptrichtungen  $[1\bar{1}0]$  bzw.  $[001]$  in Abhängigkeit der Bedeckung mit Sauerstoffstreifen.

Als letzter Gegenstand der experimentellen Charakterisierung des untersuchten Systems sollen hier noch Untersuchungen zur Streifenperiodizität angeführt werden. Die Streifenperiodizität, die bereits im Unterkapitel 5.3 erwähnt wurde, ist für den vorliegenden Fall von Sauerstoffstreifen auf Cu(110) durch  $L_{\min} = l_{(2 \times 1)O} + l_{Cu}$ , also aus der Summe der Sauerstoffstreifenbreite  $l_{(2 \times 1)O}$  und der Breite  $l_{Cu}$  des benachbarten Streifens der reinen Cu(110)-Oberfläche definiert. Bei der Bestimmung von Werten dieser Streifenperiodizität an einem RTM-Bild werden gleichzeitig über  $\theta_S = l_{(2 \times 1)O}/L_{\min}$  Werte für den Streifenbedeckungsgrad  $\theta_S$  ermittelt. Innerhalb eines RTM-Bildes findet dann eine Mittelung dieser Daten statt, was zu einer mittleren Streifenperiodizität bei einem mittleren Streifenbedeckungsgrad führt. Eine graphische Auftragung der so erhaltenen Werte von 8 RTM-Bildern aus unterschiedlichen Begasungsexperimenten findet man in Abbildung 5.27. Die Fehlerbalken geben die Unsicherheit des Mittelwertes nach  $\Delta \bar{M} = \sigma / \sqrt{N}$  mit der mittleren Messgröße  $M$ , der Standardabweichung  $\sigma$  und der Anzahl der Messwerte  $N$  wieder. Die relativen Unsicherheiten für den Bedeckungsgrad und die Streifenperiodizität betragen so im Mittel deutlich weniger als 10%. Entsprechend der

Theorie [157] wird an dieser Stelle ausgehend von Gleichung 5.14 zunächst ein symmetrischer Fit der Daten bei Raumtemperatur vorgenommen. Man erhält dabei

$$L_{\min} = \frac{P1}{\sin(\pi \cdot \theta_s)} \text{ nm mit } P1 = 2\pi a_c e^{(1+2\beta/C_2)} \approx 3,282 \text{ nm}. \quad (5.20)$$

Der Fit mit dieser Funktion impliziert die Annahme eines konstanten Kraftmonopols  $f_x$ , der in dem Ausdruck  $C_2$  auftritt. Der einzige Datenpunkt bei einer höheren Temperatur von ca. 300°C liegt deutlich höher als die entsprechenden Werte bei Raumtemperatur.



**Abbildung 5.27:** Streifenperiodizität  $L_{\min}$  gegenüber dem Streifenbedeckungsgrad  $\theta_s$  aufgetragen. Die Daten wurden aus RTM-Bildern nach einem Begasungsexperiment bei Raumtemperatur (RT) ermittelt. Ein einziger Datenpunkt wurde nach einem Begasungsexperiment bei  $T = 300^\circ\text{C}$  aufgenommen. Entsprechend der Theorie [157] wird hier zunächst ein symmetrischer Fit der Daten bei RT mit der oben angegebenen Fitfunktion vorgenommen.

## 5.6 Bestimmung der Änderung des Oberflächenstress während der Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase und Schlussfolgerungen daraus

Zur Bestimmung von  $\Delta\tau_1^{(s)}$  und  $\Delta\tau_2^{(s)}$  können wir nach den Gleichungen 5.18 und 5.19 von dem folgenden Paar gekoppelter linearer Gleichungen ausgehen:

$$\begin{aligned}\kappa_1 &= \frac{2\zeta_1(L_{Exp1})}{L_{Exp1}^2} = \frac{6}{h_1^2} (s'_{11}X_{11}\Delta\tau_1^{(s)} + s'_{12}X_{12}\Delta\tau_2^{(s)}) \\ \kappa_2 &= \frac{2\zeta_2(L_{Exp2})}{L_{Exp2}^2} = \frac{6}{h_2^2} (s'_{12}X_{21}\Delta\tau_1^{(s)} + s'_{22}X_{22}\Delta\tau_2^{(s)})\end{aligned}\quad (5.21)$$

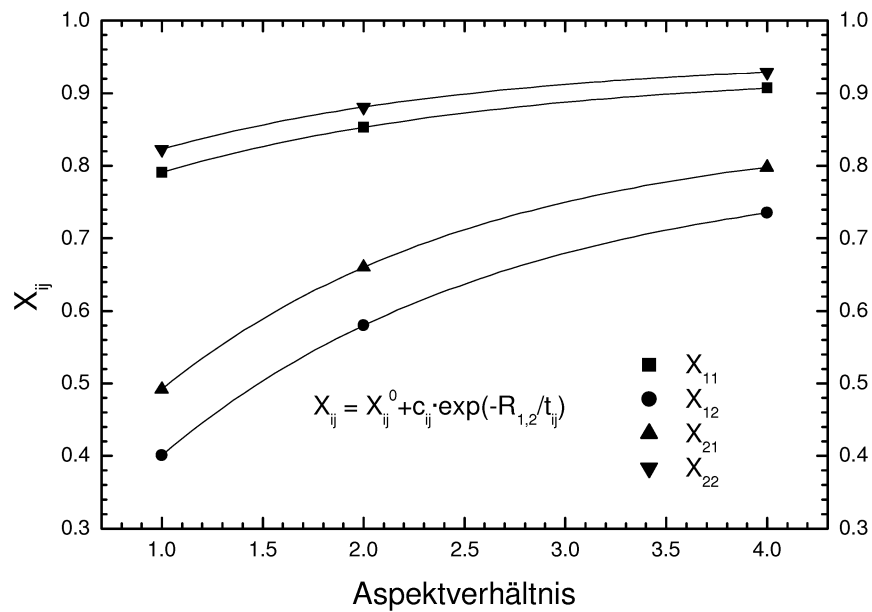
Nach etwas unübersichtlichen algebraischen Umformungen erhält man daraus die Spannungsänderungen  $\Delta\tau_{1,2}^{(s)}$  zu

$$\begin{aligned}\Delta\tau_1^{(s)} &= \frac{\zeta_1 h_1^2}{L_{Exp1}^2} \frac{s'_{22}X_{22}}{3(s'_{22}X_{22}s'_{11}X_{11} - s'_{12}X_{12}s'_{12}X_{21})} - \frac{\zeta_2 h_2^2}{L_{Exp2}^2} \frac{s'_{12}X_{12}}{3(s'_{22}X_{22}s'_{11}X_{11} - s'_{12}X_{12}s'_{12}X_{21})} \\ \Delta\tau_2^{(s)} &= -\frac{\zeta_1 h_1^2}{L_{Exp1}^2} \frac{s'_{12}X_{21}}{3(s'_{22}X_{22}s'_{11}X_{11} - s'_{12}X_{12}s'_{12}X_{21})} - \frac{\zeta_2 h_2^2}{L_{Exp2}^2} \frac{s'_{11}X_{11}}{3(s'_{22}X_{22}s'_{11}X_{11} - s'_{12}X_{12}s'_{12}X_{21})}.\end{aligned}\quad (5.22)$$

Die Korrekturfaktoren  $X_{ij}$  sind nach [146] für wenige Aspektverhältnisse kalkuliert (s. Tabelle 5-1) und werden für die tatsächlichen Aspektverhältnisse des Experiments mit einer exponentiell abfallenden Fitfunktion  $X_{ij} = X_{ij}^0 + c_{ij} \cdot \exp(-R_{1,2}/t_{ij})$  bestimmt. Hierbei sind  $R_{1,2}$  ( $= L_{Exp1,2}/B_{1,2}$ ) das Aspektverhältnis und  $t$  eine Abklingkonstante. Die Funktionen

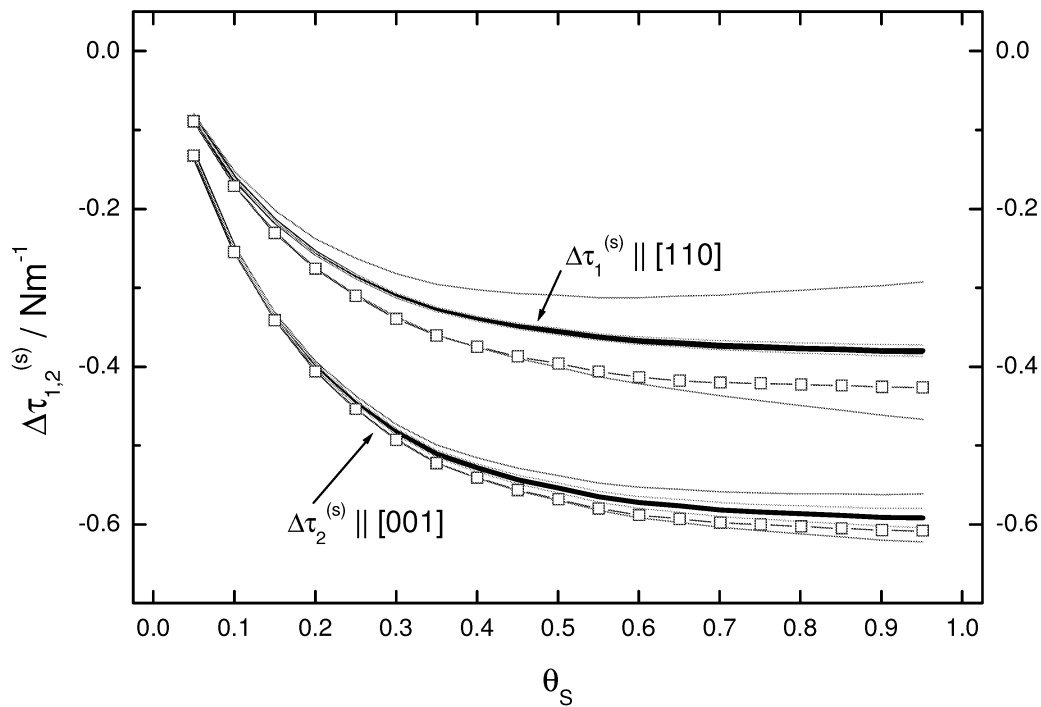
$$\begin{aligned}X_{11} &= 0,932 - 0,252 \cdot \exp\left(-\frac{R_1}{1,718}\right) \\ X_{12} &= 0,805 - 0,725 \cdot \exp\left(-\frac{R_1}{1,706}\right) \\ X_{21} &= 0,853 - 0,675 \cdot \exp\left(-\frac{R_2}{1,599}\right) \\ X_{22} &= 0,949 - 0,233 \cdot \exp\left(-\frac{R_2}{1,614}\right)\end{aligned}\quad (5.23)$$

findet man in Abbildung 5.28 mit den berechneten Korrekturen graphisch aufgetragen.



**Abbildung 5.28:** Berechnete Korrekturterme nach [146] in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis des Biegebalkens. Zur Ermittlung von Zwischenwerten wurden exponentiell abklingende Fitfunktionen verwendet (s. Gleichungen 5.23).

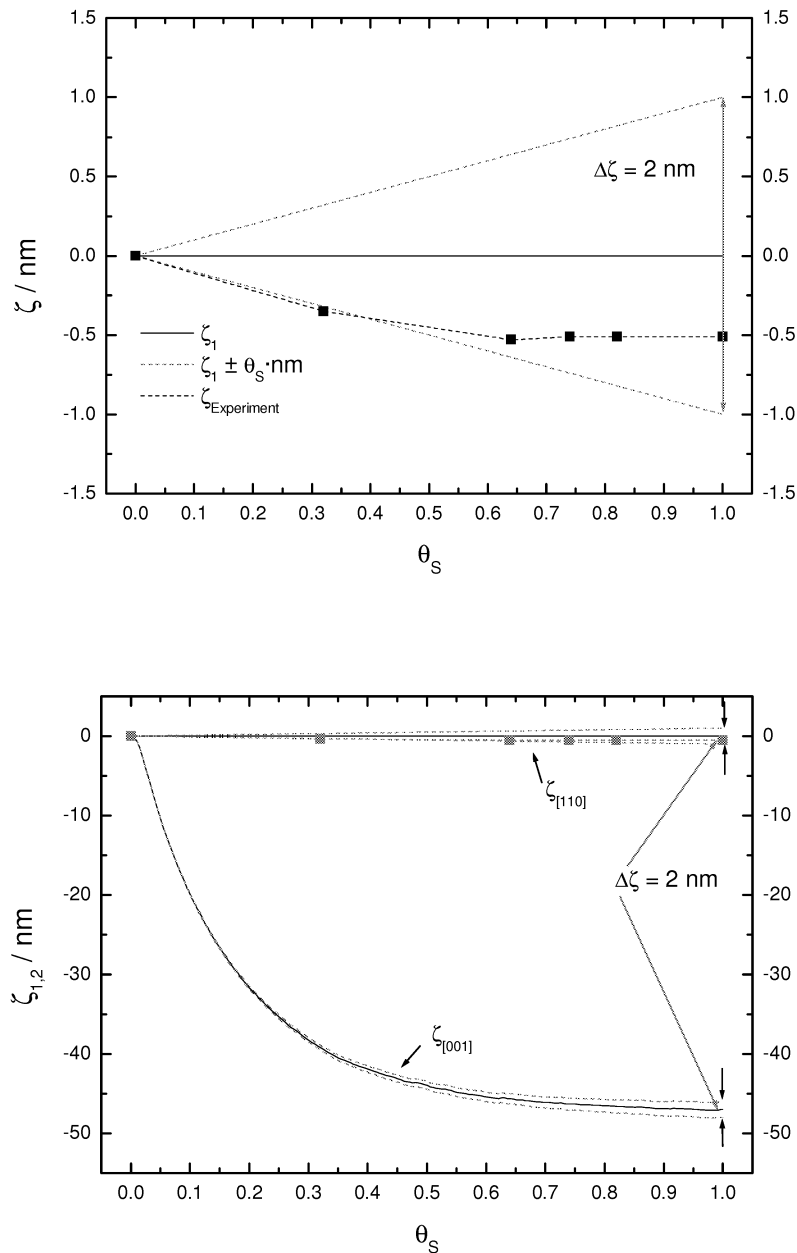
Da die Auslenkungen  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  kontinuierliche Funktionen des Bedeckungsgrades sind, können die Gleichungen 5.22 ebenfalls kontinuierlich für das variable Wertepaar  $(\zeta_1(\theta_s), \zeta_2(\theta_s))$  gelöst werden. Dies geschieht technisch mit einem von Ibach geschriebenen Programm, welches die Auslenkungskurven für die beiden Kristallorientierungen einliest und die Werte  $\Delta\tau_{1,2}^{(s)}$  als Funktion des Bedeckungsgrades berechnet. Die geometrischen Daten der hier auszuwertenden Experimente wurden bereits in einem vorhergehenden Unterkapitel zusammengestellt (s. auch Tabelle 5-2). In Abbildung 5.29 findet man nun die Änderungen des mechanischen Oberflächenstress bei der Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades graphisch aufgetragen (schwarze Kurven). Die Richtungen 1 und 2 entsprechen den kristallographischen Richtungen  $[\bar{1}10]$  und  $[001]$ . Insgesamt sind beide Komponenten des Stress negativ, die Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase erzeugt also eine kompressive Spannung. In Richtung der Sauerstoffstreifen ist der Betrag der Spannung größer als senkrecht dazu. Der Spannungsaufbau, also die Änderung der Verspannung mit dem Bedeckungsgrad, ist bis zu einem Wert von  $\theta_s \approx 0,4$  noch relativ groß und flacht dann deutlich ab. Die Stresswerte für die gesättigte Probe bei  $\theta_s = 1$  betragen  $\Delta\tau_1^{(s)} = -0,38 \text{ N/m}$  und  $\Delta\tau_2^{(s)} = -0,59 \text{ N/m}$ .



**Abbildung 5.29:** Aus den experimentellen Auslenkungskurven berechnete Änderungen des mechanischen Stresses (schwarze Kurven) während der Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase auf Cu(110) mit Angabe einer Fehlerabschätzung. Die inneren hellgrauen Kurven ergeben sich aus einer Unsicherheit in der Biegekurve für die [001]-Richtung, die äußeren grauen Kurven entsprechend für die andere Richtung. Weiterhin ist eine Auswertung mit einer korrigierten Biegekurve für die [110]-Richtung zum Vergleich in schwarz mit Kästchen aufgetragen. (Weitere Erläuterungen dazu s. Text).

Zur Abschätzung der Unsicherheit des Stresses soll, wie in Abbildung 5.30 gezeigt, von einer Unsicherheit in der Auslenkungsmessung ausgegangen werden. Dabei wurde angenommen, dass der Wert der Auslenkung einer Probe bei voller Bedeckung lediglich auf  $\pm 1$  nm genau sei. Der Nullpunkt der Messung sei prinzipiell fehlerfrei, da eine sauerstofffreie Probe keine Auslenkung erfahren kann. Zwischenwerte der Unsicherheit werden proportional zur Bedeckung angenommen, so dass den Auslenkungskurven jeweils die Kurven  $\Delta\zeta = \pm\theta_s$  nm überlagert werden. Eine Abweichung von nur einer Auslenkungskurve wirkt sich über das gekoppelte Gleichungssystem 5.22 unmittelbar auf beide Stresskomponenten aus. Es wurden hier die Größtfehler unter der Voraussetzung abgeschätzt, dass eine der Auslenkungskurven exakt und nur die andere mit einem Fehler behaftet sei. Eine Unsicherheit in der Auslenkung einer Probe in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung führt so zu einer ziemlich großen relativen Unsicherheit für die Stresskomponente in derselben Richtung. Für die gesättigte Probe beträgt sie ca.  $\pm 25$  %. In der [001]-Richtung bewegt sich die Unsicherheit der Stresskomponente in einem Bereich von

ca.  $\pm 11\%$ , was immer noch groß ist. Eine Unsicherheit der Auslenkung einer Probe in  $[001]$ -Richtung wirkt sich dagegen deutlich geringer auf die Unsicherheiten beider Stresskomponenten aus. Schließlich soll noch die experimentelle Auslenkungskurve einer Probe mit langer Seite in  $[\bar{1}10]$ -Richtung zur Auswertung herangezogen werden. Die maximale Auslenkung betrug dort bei voller Bedeckung  $-0,51\text{ nm}$ . Die relativen Abweichungen in der Berechnung der Spannungskurven betragen für beide Richtungen weniger als ca.  $11\%$ .



**Abbildung 5.30:** Die zur Auswertung herangezogenen Auslenkungskurven werden zu einer Größtfehlerabschätzung bei den Änderungen des mechanischen Stresses mit einer Unsicherheit  $\pm\Delta\zeta_{1,2}$  angenommen. Die obere Graphik ist lediglich eine Detailansicht zur unteren. (Weitere Erläuterungen s. Text).

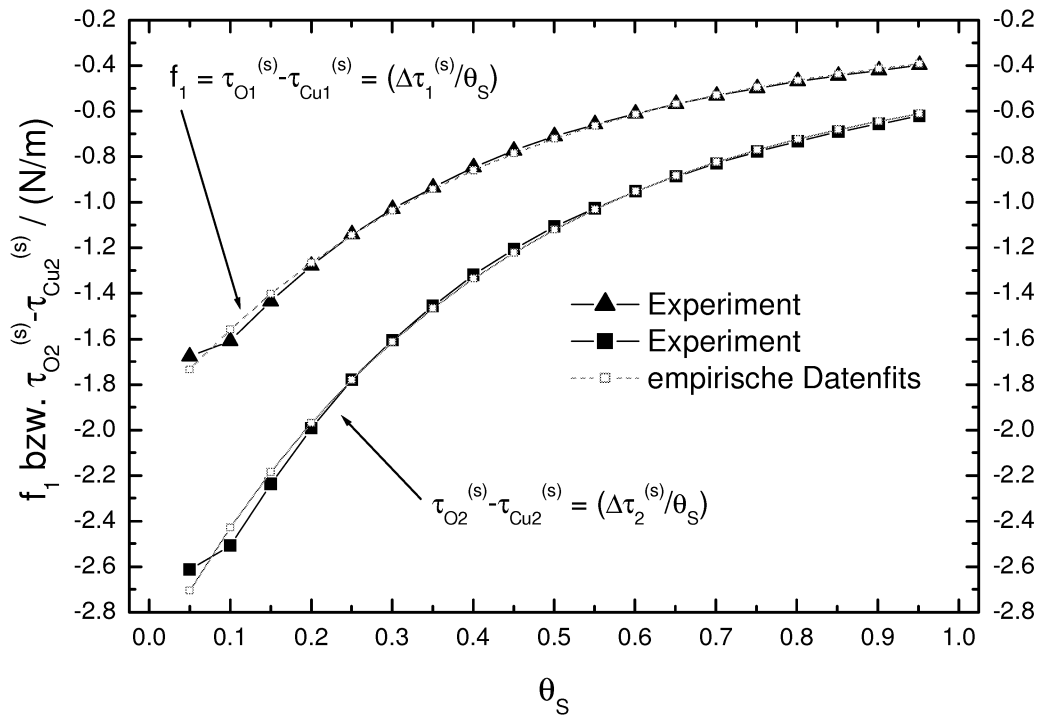
Die absolute Oberflächenspannung der mit Sauerstoff bedeckten Cu(110) Probe resultiert aus einer Mittelung der Spannungen für die reine Oberfläche und für die (2x1)O Phase auf Cu(110):

$$\bar{\tau}_{1,2}^{(s)} = \tau_{O1,2}^{(s)} \theta_s + \tau_{Cu1,2}^{(s)} (1 - \theta_s). \quad (5.24)$$

Diese Mittelung liefert korrekt die absolute Oberflächenspannung  $\tau_{Cu1,2}^{(s)}$  für die Cu(110) Oberfläche bei  $\theta_s = 0$  und die absolute Oberflächenspannung  $\tau_{O1,2}^{(s)}$  für die voll ausgebildete (2x1)O Phase auf Cu(110) bei  $\theta_s = 1$ . Die mit der Biegebalkenmethode experimentell bestimmten Komponenten  $\Delta\tau_{1,2}^{(s)}$  eines Stresstensors geben die Differenz aus der gemittelten absoluten Oberflächenspannung der mit Adsorbat bedeckten Probe sowie der absoluten Oberflächenspannung der reinen Cu(110) Probe wieder:

$$\Delta\tau_{1,2}^{(s)} = \bar{\tau}_{1,2}^{(s)} - \tau_{Cu1,2}^{(s)} = \tau_{O1,2}^{(s)} \theta_s + \tau_{Cu1,2}^{(s)} (1 - \theta_s) - \tau_{Cu1,2}^{(s)} = (\tau_{O1,2}^{(s)} - \tau_{Cu1,2}^{(s)}) \theta_s. \quad (5.25)$$

Die Spannungskomponente senkrecht zur Streifenrichtung, also die Messgröße  $\Delta\tau_1^{(s)}$ , dividiert durch den Streifenbedeckungsgrad  $\theta_s$  ist somit identisch mit dem in Gleichung 5.12 eingeführten Kraftmonopol. Die analoge Beziehung für die [001]-Richtung erhält i.a. keinen ausgezeichneten Namen. Beide Spannungsdifferenzen sind negativ und abhängig vom Bedeckungsgrad. Man erkennt, wie der Betrag der Spannungsdifferenzen mit zunehmender Bedeckung kleiner wird (s. Abbildung 5.31). Da die Oberflächenspannung der reinen Cu(110)-Oberfläche konstant und positiv für die experimentellen Randbedingungen ist, muss der in den Streifen erzeugte Stress negativ, d.h. kompressiv sein. Außerdem verringert sich der Betrag der Oberflächenspannung innerhalb der Streifen mit zunehmendem Bedeckungsgrad und wird minimal bei maximaler Bedeckung. Bis zu einer Bedeckung von ca. 0,4 ist die Änderungsrate der Streifenspannung relativ groß, um dann langsam abzuflachen.



**Abbildung 5.31:** Differenz der absoluten Oberflächenspannungen der reinen Cu(110) Oberfläche und der (2x1)O Phase auf Cu(110) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Senkrecht zur Streifenrichtung entspricht diese Differenz dem in Gleichung 5.12 eingeführten Kraftmonopol  $f_x$ . Dieser ist nicht konstant, und seine Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad lässt sich gut durch eine empirische Gleichung beschreiben.

Die experimentell gefundene Abhängigkeit des Kraftmonopols von der Sauerstoffbedeckung lässt sich mit einer empirischen Fitfunktion

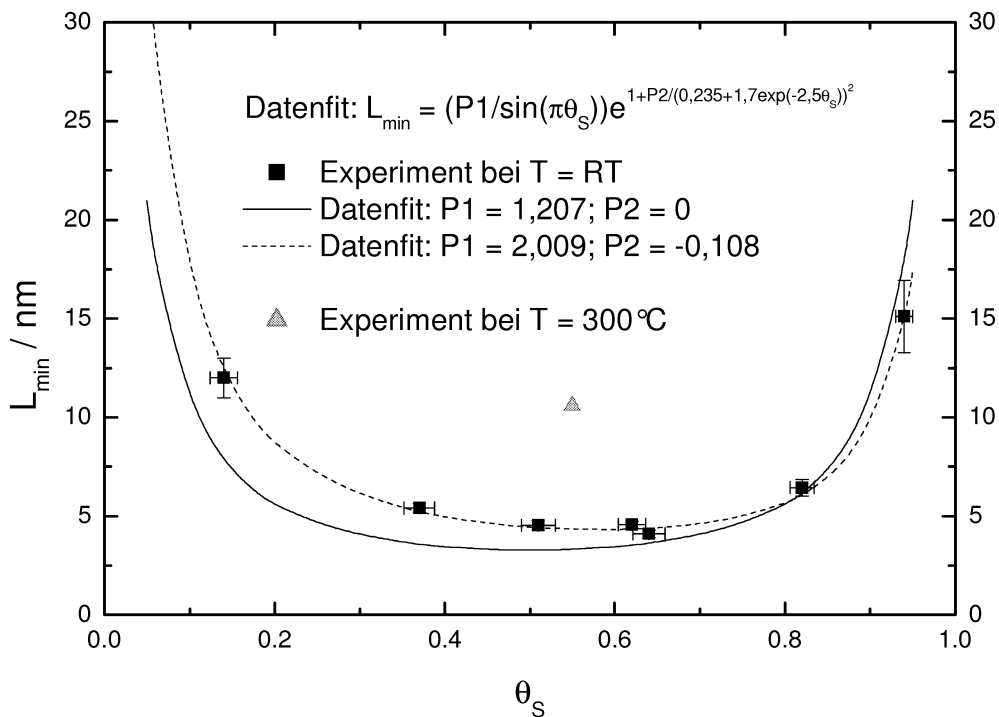
$$f_x = -0,235 - 1,7 \cdot \exp(-2,5\theta_s) \quad (5.26)$$

gut beschreiben, wie ebenfalls in Abbildung 5.31 durch Vergleich der experimentellen Datenpunkte mit den nach Gleichung 5.26 berechneten ersichtlich ist. Nur für kleine Bedeckungsgrade ( $\theta_s < 0,2$ ) findet man minimale Abweichungen, die vernachlässigbar sind. Entsprechend dazu lassen sich die Daten für die andere Orientierung mit  $\Delta\tau_{[001]} \approx (-0,37 - 2,65 \cdot \exp(-2,52\theta_s)) \text{ Nm}^{-1}$  gut beschreiben. Unter dem Gesichtspunkt der Abhängigkeit des Kraftmonopols vom Bedeckungsgrad sollen nun noch einmal die Daten zur Streifenperiodizität genauer begutachtet werden. Der in Abbildung 5.27 aufgetragene symmetrische Datenfit geht nach Gleichung 5.20 von einem konstanten, d.h. insbesondere vom Bedeckungsgrad unabhängigen Kraftmonopol  $f_x$  aus. Berücksichtigt man nun aber die empirisch gefundene Abhängigkeit aus

Gleichung 5.14 für den Kraftmonopol, so erhält man nach einem Datenfit mit zwei Parametern eine neue semiempirische Gleichung für die Streifenperiodizität durch

$$L_{\min} = \frac{P1}{\sin(\pi\theta_s)} \cdot \exp\left\{1 + \frac{P2}{(0,235 + 1,7 \cdot \exp(-2,5 \cdot \theta_s))^2}\right\} \quad (5.27)$$

mit  $P1 = 2,009$  und  $P2 = -0,108$ . Diese Funktion passt sich wesentlich besser den Daten an, die wie in Abbildung 5.27 mit einem Fehlerbalken versehen sind, der wie dort die Unsicherheit des Mittelwertes angibt. Die gestrichelte Kurve liegt im Vergleich zur symmetrischen schwarzen Kurve aus Abbildung 5.32 praktisch immer innerhalb der angegebenen Fehlerbalken, während die schwarze Kurve praktisch immer außerhalb davon verläuft. Die neue gestrichelte Kurve ist leicht asymmetrisch und bei höheren Bedeckungsgraden steiler als bei niedrigeren. Das Minimum ist gegenüber der symmetrischen Kurve zu  $\theta_s \approx 0,58$  also einem größeren Bedeckungsgrad verschoben.



**Abbildung 5.32:** Streifenperiodizität  $L_{\min}$  gegenüber dem Streifenbedeckungsgrad  $\theta_s$  aufgetragen (s. auch Abbildung 5.27). Die Daten bei Raumtemperatur werden nun entsprechend der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Kraftmonopols von dem Bedeckungsgrad mit einer neuen Funktion gefittet, die sich offensichtlich wesentlich besser den Datenpunkten anpasst.

## 5.7 Diskussion der Ergebnisse

Neben der ursprünglichen Arbeit von Kern et. al. [121] findet man noch bei Prévot et. al. [134], [135] experimentelle Untersuchungen zur Selbstassemblierung des Systems Cu(110)-(2x1)O, die hier für einen Vergleich herangezogen werden sollen. Insbesondere wird in den letzten beiden Arbeiten von Prévot et. al. eine Bestimmung des Kraftmonopols vorgenommen und als unabhängig vom Bedeckungsgrad mit  $f_x = -1,0 \pm 0,1$  N/m angegeben. Die Probertemperatur bei der Adsorption von Sauerstoff beträgt allerdings im Gegensatz zu unseren Untersuchungen 600 K, was zu einem höheren Ordnungsgrad der Streifen führen soll. Die experimentelle Untersuchung der Streifenstruktur wurde allerdings ebenfalls bei Raumtemperatur vorgenommen. Den angegebenen Wert erhalten die Autoren aus einer komplexen Anpassung von berechneten Werten zu experimentell bestimmten Daten. Mittels Beugung von Röntgenstrahlung unter streifendem Einfall (GIXD – grazing incident x-ray diffraction) werden zunächst Strukturfaktoren und sowohl vertikale als auch laterale atomare Relaxationen von Cu-Atomen an der reinen Cu(110) ( $\theta_s = 0$ ) sowie der gesättigten Cu(110)-(2x1) Oberfläche ( $\theta_s = 1$ ) und bei Zwischenwerten der Bedeckung ( $0,5 < \theta_s < 0,8$ ) bestimmt. Bei diesen Zwischenwerten wurde gleichzeitig die Streifenperiodizität bestimmt, worauf später noch eingegangen wird. Neben den Experimenten wurde das Verschiebungsfeld unter der Annahme einer vom Bedeckungsgrad bzw. der Streifenperiodizität abhängigen Verteilung von Kraftmonopolen auf der reinen Cu(110) Oberfläche berechnet. Die Kraftmonopole werden dann jeweils periodisch verteilt an den angenommenen Domänengrenzen angesetzt und die Berechnung selbst sowohl mit QMD (quenched molecular dynamics) Simulationen unter Verwendung eines tight-binding Modells als auch mit Hilfe der linearen anisotropen Elastizitätstheorie vorgenommen. Ab initio Berechnungen der Streifenphase, die i.a. genauer sind als molekulardynamische Berechnungen, zur Kalkulation des Verschiebungsfeldes waren auf Grund der großen Periodizität der Streifen nicht möglich. Zur Anpassung an das Experiment wurde die Beugung für einen Cu(110) Kristall mit einer periodischen Anordnung von Sauerstoffstreifen darauf unter Berücksichtigung des kalkulierten Verzerrungsfeldes berechnet. Die Streifenperiodizität war durch die Satellitenpositionen im experimentellen Beugungsspektrum und dem mit Augerelektrenspektrometrie bestimmten Bedeckungsgrad festgelegt. Die Anpassung des so berechneten Beugungsspektrums mit dem experimentell gewonnenen wird dann schließlich durch Variation des Kraftmonopols als freiem Anpassungsparameter durchgeführt. Vergleicht

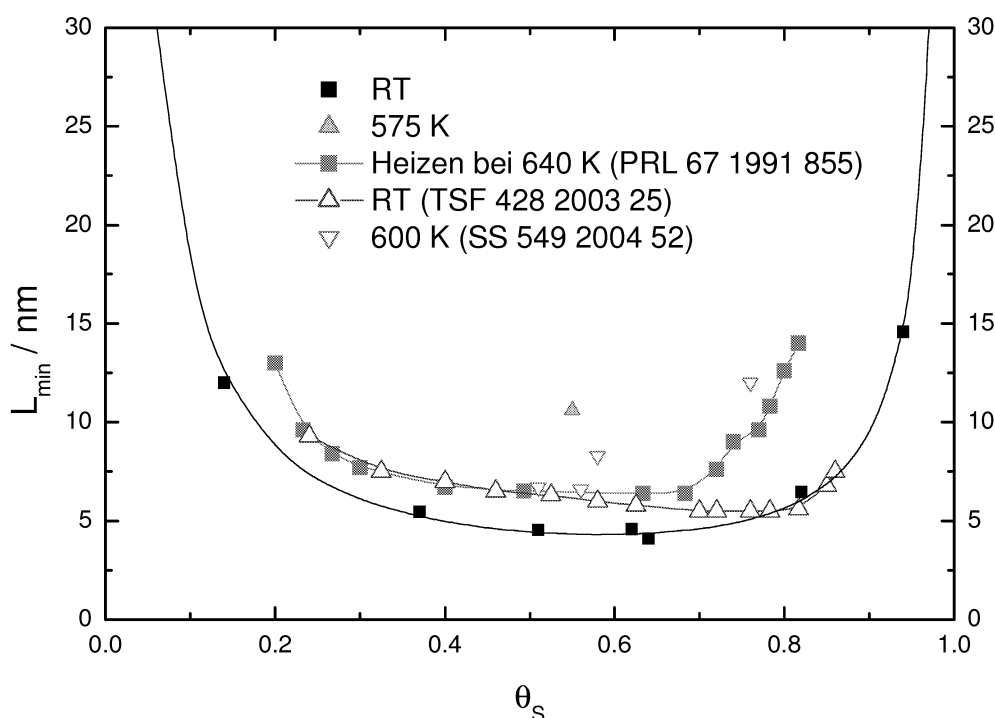
man nun den ermittelten Wert des Kraftmonopols von  $f_x = -1,0 \text{ N/m}$  mit den eigenen Experimenten (s. auch Abbildung 5.31), dann stimmen zunächst einmal sowohl Vorzeichen als auch die Größenordnung der Spannungsdifferenz überein. Im untersuchten Bedeckungsgradintervall variiert der Kraftmonopol aus den eigenen Untersuchungen zwischen ca.  $-0,71 \text{ N/m}$  bei  $\theta_s = 0,51$  und  $-0,49 \text{ N/m}$  bei  $\theta_s = 0,76$ . Diese Variation ist noch relativ klein und nimmt erst für kleinere Bedeckungsgrade etwas zu, bei denen allerdings keine Vergleichswerte vorliegen. Daher ist hier jedenfalls noch nicht vollständig ausgeschlossen, dass bei einer extensiveren Untersuchung von Prévot et. al. in einem größeren Bedeckungsgradintervall ebenfalls eine Variation des Kraftmonopols mit dem Bedeckungsgrad gefunden würde. Ein über das gesamte Bedeckungsgradintervall gemittelter Wert von  $\overline{f_x} = -0,9 \text{ Nm}^{-1}$  aus der eigenen Arbeit stimmt quantitativ relativ gut mit dem Wert aus [135] überein.

| $\theta_s$                           | 0,51  | 0,56  | 0,58  | 0,76  |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $f_x / \text{Nm}^{-1}$ (aus [135])   | -0,92 | -1,05 | -0,93 | -1,01 |
| $f_x / \text{Nm}^{-1}$ (eig. Arbeit) | -0,71 | -0,65 | -0,63 | -0,49 |

**Tabelle 5-3:** Vergleich der ermittelten Kraftmonopole aus [135] mit den eigenen Daten für verschiedene Bedeckungsgrade.

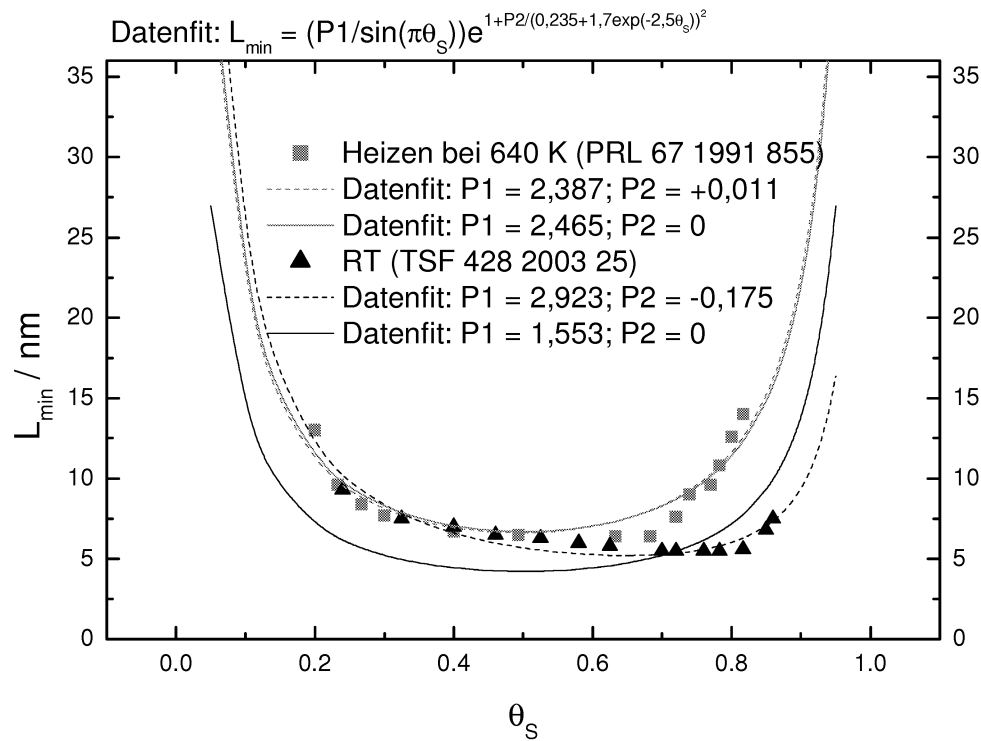
Sowohl bei Kern et. al. [121] als auch bei Prévot et. al. [134], [135] findet man Untersuchungen zur Streifenperiodizität, die in Abbildung 5.33 zum Vergleich graphisch aufgetragen sind. Betrachtet man zunächst die graue Kurve von Kern et. al. [121], die hier lediglich eine visuelle Anpassung an die Datenpunkte darstellt, im Vergleich mit der schwarzen Kurve, die ein analytischer Datenfit (s. Abbildung 5.32) der eigenen Daten bei Raumtemperatur ist, so ist die Streifenperiodizität aus [121] für alle Bedeckungsgrade größer als bei den eigenen Untersuchungen. Die Streifenperiodizität bei Kern et. al. wurde mit He-Streuung bestimmt, der Bedeckungsgrad mit He-Streuung sowie mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie. Die Probe wurde nach der Begasung auf 640 K geheizt, um einen höheren Ordnungsgrad der Sauerstoffstreifen zu bekommen. Der einzige Datenpunkt aus dieser Arbeit bei höherer Temperatur hat mit  $L_{\min} = 10,6 \text{ nm}$  bei  $\theta_s = 0,55$  einen deutlich höheren Wert als ein entsprechender Wert bei RT (ca. 4,33 nm). Damit ließe sich diese Verschiebung nach oben mit zunehmender Temperatur verstehen. Allerdings finden Kern et. al. genau den gegenteiligen Trend, nämlich die Abnahme der Streifenperiodizität mit der Heiztemperatur beim Bedeckungsgrad  $\theta_s = 0,25$  von

ca. 10 nm bei RT bis zu ca. 6 nm bei 700 K. Betrachten wir nun die Daten von Prévot et. al. [134] bei RT, die hier ebenfalls zur visuellen Anpassung mit einer grauen Kurve verbunden sind, dann liegen diese Datenpunkte asymmetrisch zwischen den eigenen bei RT und denen aus [121] bei 640 K. Diese Daten wurden mit SPA-LEED (spot profile analysis – low energy electron diffraction) ermittelt. Der Vergleich mit Daten bei höherer Temperatur aus derselben Arbeitsgruppe [135] deutet nun wieder eine Erhöhung der Streifenperiodizität mit der Heiztemperatur an, was auch schon in umfangreicheren Untersuchungen dazu in [134] explizit gefunden wurde. Dort wurde die Sauerstoffbegasung bei 130 K vorgenommen und die Entwicklung der Streifenperiodizität für verschiedene Bedeckungsgrade während der Probenheizung bis zu 308 K verfolgt. Der Bedeckungsgrad wurde in [135] mit AES bestimmt, die Streifenperiodizität mit GIXD (grazing incident x-ray diffraction). Betrachtet man den qualitativen Verlauf der drei Kurven, so scheinen alle eine leichte Asymmetrie zu zeigen. Das Minimum liegt immer etwas verschoben von  $\theta_s = 0,5$  bei höheren Bedeckungsgraden. Die Steigung ist dann bei höheren Bedeckungsgraden größer als bei niedrigeren.



**Abbildung 5.33:** Vergleich der experimentell gefundenen Streifenperiodizität in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Aufgetragen sind Daten aus den eigenen Untersuchungen, aus [121] und aus [134], [135]. Die eigenen Daten werden analytisch gefittet (s. auch Abbildung 5.32), die anderen Kurven stellen hier dagegen lediglich visuelle Anpassungen an die Datenpunkte dar. (Weitere Erläuterungen s. Text).

Beide Autorengruppen argumentieren, dass ihre Kurven als experimenteller Nachweis für die symmetrische, theoretisch vorhergesagte Kurve dienen, was insbesondere einen vom Bedeckungsgrad unabhängigen Kraftmonopol impliziert. Abweichungen von der Symmetrie werden als Messunsicherheit interpretiert, was durchaus möglich ist, insbesondere weil die Abweichungen relativ gering sind. Die qualitative Übereinstimmung der Kurvenverläufe legt allerdings auch die in dieser Arbeit gefundene Abhängigkeit des Kraftmonopols vom Bedeckungsgrad als Erklärung nahe. Der mit Gleichung 5.27 angegebene semiempirische Fit der eigenen Daten beschreibt diese deutlich besser als eine symmetrische Anpassung (s. Abbildung 5.32). Allerdings zeigt der Vergleich mit Gleichung 5.14, dass ein negativer Parameter  $P_2$  eine negative Domänenrandenergie  $\beta$  impliziert, was der gängigen Vorstellung auch in der theoretischen Beschreibung innerhalb dieser Arbeit widerspricht. Man erwartet gewöhnlich, dass die Bildung eines Domänenrandes mit einem Energieaufwand verknüpft ist und nicht mit einem Gewinn an Energie. Andernfalls könnte man eine maximale Verteilung von einzelnen Cu-O Ketten auf der Oberfläche erwarten, da so die Gesamtlänge der Domänenränder und damit der Energiegewinn maximiert würde. Unter dem Gesichtspunkt der symmetrischen bzw. asymmetrischen Kurvenanpassung sollen nun noch einmal gesondert die Messpunkte von Kern et. al. bzw. Prévot et. al. untersucht werden. Die Fitfunktion ist hierbei dieselbe, wie die in Gleichung 5.27 angegebene. Für den Kraftmonopol werden also die eigenen experimentellen Ergebnisse verwendet. Abbildung 5.34 zeigt sehr deutlich, dass für die Datenpunkte bei RT von Prévot et. al. ein asymmetrischer Datenfit besser angepasst ist als der symmetrische. Mit  $P_2 = -0,175$  impliziert dieser Fit allerdings wieder eine negative Domänenrandenergie. Bei Kern et. al. unterscheiden sich die symmetrische und die asymmetrische Kurve nur sehr wenig voneinander, was sich auch in dem vergleichsweise geringen aber positiven Wert von  $P_2 = +0,011$  zeigt. Insgesamt zeigt sich, dass sowohl die eigenen Daten als auch die von Prévot et. al. bei Raumtemperatur nicht so gut durch eine symmetrische Funktion angepasst werden können, wie die Daten bei höherer Temperatur. Geht man davon aus, dass die höhere Temperatur eine Erhöhung des Ordnungsgrades bewirkt, so lässt sich dieser experimentelle Befund dadurch verstehen, dass die Daten bei RT nicht exakt die Voraussetzungen der Theorie erfüllen. Die Streifenperiodizität ist hier nicht durch Energieminimierung sondern durch Nukleations- und Wachstumsprozesse dominiert. RTM Arbeiten bei 470 K [174] demonstrieren, dass selbst bei dieser erhöhten Temperatur der Ordnungsgrad noch durch die Kinetik bestimmt ist, was man dann bei RT um so mehr annehmen kann. Grundsätzlich kann natürlich die Theorie selbst noch unvollständig sein und muss gegebenenfalls zur richtigen Beschreibung dieser Experimente modifiziert werden.



**Abbildung 5.34:** Vergleich eines einparametrischen (symmetrischen) bzw. zweiparametrischen (asymmetrischen) Datenfits der Messpunkte aus [121] (graue Kurven) bzw. [134] (schwarze Kurven). (Weitere Erläuterungen s. Text).

| Datenpunkt | $\bar{\theta}_s$ | $\Delta\bar{\theta}_s$ | $\sigma_{\theta_s}$ | $\bar{L}_{\min}/\text{nm}$ | $\Delta\bar{L}_{\min}/\text{nm}$ | $\sigma_{L_{\min}}/\text{nm}$ |
|------------|------------------|------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| #1         | 0,14             | 0,016                  | 0,1                 | 12                         | 1,01                             | 6,23                          |
| #2         | 0,37             | 0,018                  | 0,17                | 5,42                       | 0,23                             | 2,07                          |
| #3         | 0,51             | 0,02                   | 0,15                | 4,54                       | 0,24                             | 1,83                          |
| #4         | 0,62             | 0,016                  | 0,14                | 4,57                       | 0,17                             | 1,46                          |
| #5         | 0,64             | 0,019                  | 0,12                | 4,1                        | 0,2                              | 1,31                          |
| #6         | 0,82             | 0,014                  | 0,11                | 6,44                       | 0,42                             | 3,09                          |
| #7         | 0,94             | 0,01                   | 0,04                | 15,11                      | 1,83                             | 6,35                          |

**Tabelle 5-4:** Mittelwerte und Standardabweichung für Streifenperiodizität und Bedeckungsgrad aus Raumtemperaturmessungen. Während die Unsicherheiten vom Mittelwert relativ gering ausfallen sind die Abweichungen einer Einzelmessung, die Standardabweichungen, relativ groß. Die Streifenstruktur scheint somit noch nicht ihren maximalen Ordnungsgrad erreicht zu haben.

Ergänzend zu dem Argument, dass es sich bei den Raumtemperaturmessungen noch nicht um ein vollständig geordnetes System handelt, sollen noch einmal die eigenen Daten bei RT zur

Streifenperiodizität betrachtet werden. Wie in den Abbildung 5.27 und 5.32 ersichtlich, sind die Fehlerbalken für die mittlere Streifenperiodizität und den Bedeckungsgrad relativ gering. Diese Genauigkeit wird aber nur über eine große Zahl  $N$  von Mittelungswerten erzielt. Die Standardabweichungen selber (s. Tabelle 5-4), die eine Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert wiedergibt, ist dagegen relativ groß, was lokal für relativ große Abweichungen von einer perfekten Ordnung der Streifenphase spricht.

Insgesamt erhält man nach der obigen Argumentation durchaus eine gewisse Konsistenz der eigenen Untersuchungen mit den diskutierten Arbeiten aus der Literatur [121], [134], [135]. Der Kraftmonopol wird übereinstimmend als negative Größe angegeben, was einer kompressiven induzierten Spannung entspricht und stimmt im Mittel auch quantitativ relativ gut überein. Die Abhängigkeit des Kraftmonopols vom Bedeckungsgrad, die bei höherer Temperatur im untersuchten Bedeckungsgradintervall von Prévot et. al. nicht gefunden wurde, könnte durch eine ungenügende Ordnung der Streifenphase bei RT bedingt sein. Unter dieser Annahme zeigt die relativ gute qualitative und quantitative Übereinstimmung der Kurven der Streifenperiodizität in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad für die geordnete und ungeordnete Streifenphase, dass die Nukleations- und Wachstumskinetik schon beinahe zu einem Zustand derselben mittleren Anordnung der Sauerstoffstreifenphase führt. Das Gleichgewicht unterscheidet sich dann lediglich im Grad der Ordnung. Eine analoge Untersuchung zur Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert bei der Bestimmung von Streifenperiodizität bzw. Bedeckungsgrad, wie für die Streifenphase bei Raumtemperatur in Tabelle 5-4 dargestellt, sollte bei einer Phase mit höherem Ordnungsgrad wie bei Kern et. al. zu einer deutlich geringeren Standardabweichung des Mittelwertes führen.

## 5.8 Kritische Anmerkungen und Ausblick

Neben einer Eingrenzung des relativ großen Fehlerbalkens bei der Bestimmung der Spannungsänderungen  $\Delta\tau_1^{(s)}$  und  $\Delta\tau_2^{(s)}$  während der Ausbildung der Sauerstoffstreifenphase ist es insbesondere auf Grund der systematischen Unsicherheit durch den beschriebenen Artefakt ratsam, eine weitere unabhängige Verifizierung der Ergebnisse aus dieser Arbeit durch eine optimierte Durchführung der Biegeexperimente zu bekommen. In Bearbeitung sind bereits Experimente mit einem Begasungsrohr für den Sauerstoffeinlass, das direkt auf die Probenoberfläche gerichtet ist. Damit wird der Partialdruck an der Probe etwa um den Faktor 10 gegenüber dem Partialdruck im Kammervolumen und im Besonderen auch gegenüber dem an

den Piezokeramiken vorherrschenden Partialdruck erhöht werden. Diese Maßnahme sollte den Einfluss einer Piezodilatation insofern verringern, da bei einem Sauerstoffeinlass die Begasungsdosis dann am Piezokristall um den Faktor 10 geringer ist als an der Probe. Ein geringerer Umgebungsdruck scheint allerdings nach den bisherigen Ergebnissen zur scheinbaren Verbiegung bei variierendem Einlassdruck (s. Abbildung 5.22) die Piezoantwort bezogen auf die Dosis grundsätzlich zu erhöhen. Dieser Effekt ist allerdings teilweise auch durch unterschiedliche Begasungszeiten bei gleichen Dosen und verschiedenen Einlassdrücken bedingt. Eine Alternative wäre möglicherweise noch die Beschichtung der Piezokeramiken, die eine Reaktion auf Sauerstoff gegebenenfalls unterbinden ohne jedoch die Rastereigenschaften der Piezokeramiken zu beeinträchtigen.

Neben diesem sicher kritischsten Punkt bei der Vertrauenswürdigkeit der eigenen Ergebnisse sollen noch weitere Optimierungsansätze zur experimentellen Durchführung vorgeschlagen werden. Zur Erzielung einer maximalen Übereinstimmung eines Datensatzes ist es beispielsweise wünschenswert, bei hinreichend guter Bildauflösung die Bestimmung des Bedeckungsgrades direkt dem Biegeexperiment zu entnehmen und daran eine Kalibrierung der Begasungsdosis vorzunehmen anstatt wie in dieser Arbeit eine unabhängige Kalibrierkurve zu erstellen. Man hätte dann einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen Auslenkung und Bedeckungsgrad und ist so unabhängig von allen Begasungsparametern und deren ausführlich diskutierten Unsicherheiten. Dieses Vorgehen scheitert allerdings oft daran, dass die Bildauflösung eben doch nicht immer hinreichend gut ist. Ein insbesondere bei RTM-Arbeiten wohl auch aus ästhetischen Gründen gefordertes höchstes Maß an Sauberkeit der Proben, scheint mir aus wissenschaftlicher Sicht in dieser Arbeit aber nicht zwingend erforderlich zu sein. Die Streifenbildung verläuft nahezu ungestört von kleinen Verunreinigungspartikeln, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Probenauslenkung als integrierende Größe von kleinsten Abweichungen unberührt bleibt. Schon in [121] wurde auch auffällig bemerkt, dass die Streifenbildung z.B. ungestört über monoatomare Stufenkanten hinweg verläuft. Eine eindeutige Bevorzugung einer der geschilderten Begasungsmethoden lässt sich hier nicht mehr unbedingt angeben. Bei einer trägen Piezoantwort hätte die Methode II den Vorteil, dass die gemessenen Auslenkungen bei kurzer Begasungszeit noch weniger mit einem systematischen Fehler behaftet sind. Diese Annahme lässt sich aber nicht mehr ohne weiteres bestätigen, so dass eine kontinuierliche Begasung bis zur vollen Bedeckung sowohl in der experimentellen Durchführung als auch in der anschließenden Datenauswertung einfacher zu handhaben ist. Eine offene Frage, die in zukünftigen Experimenten bearbeitet werden könnte, ist sicherlich, ob bei höherer Temperatur mit der eigenen Methode ein vom Bedeckungsgrad unabhängiger

Kraftmonopol wie in [135] gefunden würde. Dazu müssten dann analoge Experimente, wie in dieser Arbeit vorgestellt, beispielsweise bei einer Proben temperatur von 600 K durchgeführt werden. Ob bei dieser hohen Temperatur allerdings eine vernünftige Bildauflösung mit dem RTM erzielt werden kann, ist noch ungeklärt und muss erst versucht werden. Möglicherweise ließe sich lediglich die Auslenkungsmessung mit dem RTM realisieren, ohne eine zusätzliche topographische Information zu bekommen. Das würde dann allerdings wieder eine unabhängige Kalibrierung von Bedeckungsgrad und Begasungsdosis zwingend erforderlich machen. Der Themenkreis zu Wachstumskinetik und Gleichgewichtsthermodynamik der Sauerstoffstreifenphase bleibt somit weiterhin ein interessanter Diskussionsgegenstand.

Schließlich lässt sich die Methode natürlich grundsätzlich auch auf andere selbstassemblierte Systeme erweitern. In der näheren Planung im Rahmen eines DFG-Projektes seien dabei sowohl das System N auf Cu(100) [160], [161], [162] mit einem schachbrettartigen Muster sowie näherungsweise runden Inseln von Pb auf Cu(111) [176] erwähnt.



## Literaturverzeichnis

1. Binnig, G. et al., Physical Review Letters, 1982. **49**: S. 57
2. Linke, U., *persönliche Mitteilung*. 2004
3. Wutz, M. et al., *Handbuch Vakuumtechnik*. 2000
4. Henzler, M. und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 1994
5. Vogel, H., *Gerthsen - Physik*. 1995
6. Kohlrausch, F. und A. Aschenbrenner, *Praktische Physik zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik 1*. 1996
7. Musket, R.G. et al., Applications of Surface Science, 1981. **10**: S. 143
8. Behrisch, R., ed. *Sputtering by particle bombardment 1: Physical sputtering of single-element solids*. Topics in applied physics. Vol. 47. 1981
9. Behrisch, R., ed. *Sputtering by particle bombardment 2: Sputtering of alloys and compounds, electron and neutron sputtering, surface topography*. Topics in applied physics. Vol. 52. 1983
10. Childs, D.K. et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy - A book of Reference Data for Identification and Interpretation in Auger Electron Spectroscopy*, ed. C.L. Hedberg. 1995
11. Briggs, D. und M.P. Seah, eds. *Practical Surface Analysis. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. D. Briggs und M.P. Seah. Vol. 1. 1990
12. Carette, J.D. et al., eds. *Electron spectroscopy for surface analysis*. Topics in current physics. Vol. 4. 1977
13. Brundle, C.R., ed. *Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications*. Electron spectroscopy, ed. C.R. Brundle. Vol. 1. 1977
14. Goldstein, J., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, material scientists and geologists*. 1992
15. Kalff, M., *Morphologische Entwicklung von Pt(111) bei Pt-Deposition und Ionenstrahlerosion*, Dissertation an der Universität Bonn, 1999, erschienen als Jül-Bericht 3625
16. Dowben, P.A. und A. Miller, *Surface segregation phenomena*. 1990
17. Michely, T. et al., Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(16): S. 4177
18. Busse, C. et al., Surface Science, 2001. **488**(3): S. 346
19. Michely, T. et al., Physical Review Letters, 2001. **86**(12): S. 2589

20. Kalff, M., G. Comsa und T. Michely, Surface Science, 2001. **486**(1-2): S. 103
21. Michely, T., K.H. Besocke und G. Comsa, Surface Science, 1990. **230**(1-3): S. L135
22. Fujii, J. et al., Thin Solid Films, 2003. **428**(1-2): S. 30-3
23. Spiridis, N. und J. Korecki, Surface Science, 2002. **507-510**: S. 135
24. Schmid, M. et al., Surface Science, 1997. **377-379**: S. 1023
25. Güntherodt, H.-J. und R. Wiesendanger, eds. *Scanning tunneling microscopy I*. Springer Series in Surface Science, ed. G. Ertl et al. Vol. 20. 1992
26. Young, R., J. Ward und F. Scire, Physical Review Letters, 1971. **27**: S. 922
27. Bonnel, D.A., *Scanning probe microscopy and spectroscopy - Theory, techniques and applications*. 2001
28. Binnig, G. et al., Applied Physical Letters, 1982. **40**: S. 178
29. Chen, C.J., ed. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. Oxford series in optical and imaging sciences, ed. M. Lapp et al. Vol. 4. 1993
30. Güntherodt, H.-J. and R. Wiesendanger, eds. *Scanning tunneling microscopy III*. Springer series in surface sciences, ed. G. Ertl et al. Vol. 29. 1993
31. Wiesendanger, R., *Scanning probe microscopy and spectroscopy - Methods and Applications*. 1994
32. Binnig, G.K. et al., Surface Science, 1984. **144**(2-3): S. 321
33. Kolb, D.M., Progress in Surface Science, 1996. **51**(2): S. 109
34. Ibe, J.P. et al., Journal of Vacuum Science & Technology A, 1990. **8**(4): S. 3570
35. Emundts, A., *Morphologie und Energetik kleiner Bleikristalle untersucht mit Raster-tunnel- und Rasterelektronenmikroskopie*, Dissertation an der RWTH Aachen, 2001, erschienen als Jül-Bericht 3917
36. Nolting, W., ed. *Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*. Grundkurs: Theoretische Physik. Vol. 4. 1993
37. Ibach, H. und M. Giesen, *Oberflächenphysik*, noch zu veröffentlichen in *Bergmann-Schäfer*. 2004
38. Smoluchowski, R., Physical Review, 1941. **60**: S. 661
39. Ibach, H., M. Giesen und W. Schmickler, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **544**: S. 13-23
40. Schulze-Icking-Konert, G., M. Giesen und H. Ibach, Physical Review Letters, 1999. **83**(19): S. 3880
41. Giesen, M., C. Steimer und H. Ibach, Surface Science, 2001. **471**(1-3): S. 80
42. Steimer, C. et al., Physical Review B, 2001. **64**(8): S. 085416

43. Steimer, J.C., *Bestimmung von absoluten Werten für Kinken- und Stufenenergien aus der Gleichgewichtsform von Inseln*, Dissertation an der RWTH Aachen, 2001, erschienen als Jül-Bericht 3862
44. Ikononov, J., K. Starbova, and M. Giesen, noch zu veröffentlichen, 2004
45. Ikononov, J., *RTM-Untersuchungen von Inseln auf Kupfer- und Platinoberflächen*, Dissertation an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2004
46. Schlößer, D.C. et al., Physical Review Letters, 1999. **82**(19): S. 3843
47. Baier, S., S. Dieluweit und M. Giesen, Surface Science, 2002. **502-503**: S. 463
48. Dieluweit, S. und M. Giesen, Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(16): S. 4211
49. Dieluweit, S., H. Ibach und M. Giesen. *Potential dependence of step and kink energies on Au(100) electrodes in sulfuric acid*. in *Faraday Discussions*. 2002: R. Soc. Chem.
50. Stoltze, P., Journal of Physics: Condensed Matter, 1994. **6**: S. 9495
51. Vitos, L., H.L. Skriver und J. Kollar, Surface Science, 1999. **425**(2-3): S. 212-23
52. Burton, W.K., N. Cabrera und F.C. Frank, Trans. R. Soc. London Ser. A, 1951. **243**: S. 299
53. Kossel, W., *Zur Theorie des Kristallwachstums*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Mathem.-Physikal. Klasse, 1927: S. 135
54. Michely, T. und J. Krug, eds. *Islands, mounds, and atoms - Patterns and processes in crystal growth far from equilibrium*. Springer series in surface science, ed. G. Ertl, H. Lüth und D.L. Mills. Vol. 42. 2004
55. Wang, S.C. und G. Ehrlich, Journal of Chemical Physics, 1991. **94**: S. 4071
56. Bott, M. et al., Physical Review Letters, 1996. **76**(8): S. 1304
57. Bott, M., T. Michely und G. Comsa, Surface Science, 1992. **272**(1-3): S. 161
58. Hohage, M. et al., Physical Review Letters, 1996. **76**: S. 2366
59. Michely, T. und G. Comsa, Surface Science, 1991. **256**: S. 217
60. Morgenstern, K. et al., Physical Review Letters, 1999. **83**(8): S. 1613
61. Schulze-Icking-Konert, G., *RTM-Untersuchungen dynamischer Prozesse auf Cu(111)-Oberflächen am Beispiel von Stufenfluktuationen und epitaktisch gewachsenen Nanostrukturen*, Dissertation an der RWTH Aachen, 1998, erschienen als Jül-Bericht 3588
62. Wulff, G., Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie, 1901. **34**: S. 449

63. Vanselow, R. und R. Howe, eds. *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*. Springer Series in Surface Sciences, ed. G. Ertl, R. Gomer und H.K.V. Lotsch. Vol. 10. 1988
64. Herring, C., *The use of classical macroscopic concepts in surface energy problems*. Structure and properties of solid surfaces, ed. R. Gomer und C.S. Smith. 1953
65. Khare, S. et al., Surface Science, 2003. **522**(1-3): S. 75
66. Heyraud, J.C. und J.J. Metois, Acta Metal., 1980. **28**: p. 1789.
67. Heyraud, J.C. und J.J. Metois, Surface Science, 1983. **128**: S. 334
68. Rottmann, C. et al., Physical Review Letters, 1984. **52**: S. 1009
69. Heyraud, J.C. und J.J. Metois, Journal of crystal growth, 1987. **84**: S. 503
70. Surnev, S. et al., *Flatness and shape of (111) facets of equilibrated Pb crystals*. Physical Review B, 1997. **56**(19): S. 12131
71. Surnev, S. et al., Journal of Vacuum Science & Technology A, 1998. **16**(3): S. 1059
72. Bonzel, H.P. und A. Emundts, Physical Review Letters, 2000. **84**(25): S. 5804
73. Desjonqueres, M.C. und D. Spanjaard, eds. *Concepts in surface physics*. Springer series in surface sciences, ed. G. Ertl, R. Gomer, und D.L. Mills. Vol. 30. 1993
74. Khare, S.V. und T.L. Einstein, Physical Review B, 1996. **54**(16): S. 11752
75. Watson, P.R., M.A. Van Hove und K. Hermann, *Atlas of surface structures*, Vol. 1 A. 1994
76. Günther, S. et al., Physical Review Letters, 1994. **73**(4): S. 553
77. Gauthier, S. et al., Journal of Vacuum Science & Technology B, 1994. **12**(3): S. 1754
78. Fedak, D.G. und N.A. Gjostein, Physical Review Letters, 1966. **16**: S. 171
79. Hove, M.A.v. et al., Surface Science, 1981. **103**: S. 189
80. Hove, M.A.v. et al., Surface Science, 1981. **103**: p. 218
81. Gao, X., A. Hamelin und M.J. Weaver, Physical Review Letters, 1991. **67**: S. 618
82. Gao, X., A. Hamelin und M.J. Weaver, Physical Review B, 1992. **46**: S. 7096
83. Magnussen, O.M. et al., Surface Science, 1993. **296**(3): S. 310
84. Gao, X. et al., Surface Science, 1993. **296**(3): S. 333
85. Fedak, D.G. und N.A. Gjostein, Surface Science, 1967. **8**(1-2): S. 77
86. Chiarotti, G., ed. *Physics of Solid Surfaces - Structure*. Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Vol. 24 A. 1993
87. Dakkouri, A.S., *Untersuchungen zur Rekonstruktion von und Adsorption organischer Moleküle auf Au(100)- und Au(111)-Elektroden mit Hilfe der in situ Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation an der Universität Ulm, 1996

88. Watson, P.R., M.A. Van Hove und K. Hermann, *Atlas of surface structure*, Vol. 1B, 1994
89. Wendelken, J.F. und D.M. Zehner, *Surface Science*, 1978. **71**(1): S. 178
90. Kostelitz, M., J.L. Domange und J. Oudar, *Surface Science*, 1973. **34**(2): S. 431
91. Fedak, D.G., J.V. Florio und W.D. Robertson, in *The structure and chemistry of solid surfaces*, G.A. Somorjai, ed. 1969
92. Bertel, E. und F.F. Netzer, *Surface Science*, 1980. **97**(2-3): S. 409
93. Somorjai, G.A. und M.A. Van Hove, *Progress in Surface Science*, 1989. **30**(3-4): S. 201
94. Mochrie, S.G.J. et al., *Physical Review Letters*, 1990. **64**(24): S. 2925
95. Gibbs, D. et al., *Physical Review B*, 1990. **42**: S. 7330
96. Ocko, B.M. et al., *Physical Review B*, 1991. **44**: S. 6429
97. Abernathy, D.L. et al., *Physical Review B*, 1992. **45**: S. 9272
98. Abernathy, D.L. et al., *Surface Science*, 1993. **283**(1-3): S. 260
99. Buisset, J. et al., *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1996. **14**: S. 1117
100. Kolb, D.M. und J. Schneider, *Surface Science*, 1985. **162**(1-3): S. 764
101. Magnussen, O.M. et al., *Surface Science*, 1993. **296**(3): S. 310
102. Passerone, D., F. Ercolessi und E. Tosatti, *Surface Science*, 2000. **454-456**: S. 634
103. Voigtländer, B., M. Kästner und P. Smilauer, *Physical Review Letters*, 1998. **81**(4): S. 858
104. Bönig, L., S. Liu und H. Metiu, *Surface Science*, 1996. **365**: S. 87
105. Nomura, M. und X.-Q. Wang, *Physical Review Letters*, 1998. **81**(13): S. 2739
106. Bartolini, A., F. Ercolessi und E. Tosatti, *Physical Review Letters*, 1989. **63**(8): S. 872
107. Giesen, M. und G. Schulze-Icking-Konert, *Surface Science*, 1998. **412-413**: S. 645
108. Schulze-Icking-Konert, G., M. Giesen und H. Ibach, *Surface Science*, 1998. **398**(1-2): S. 37
109. Morgenstern, K. et al., *Applied Physics A*, 1999. **69**: S. 559
110. Wang, Z. und P. Wynblatt, *Surface Science*, 1998. **398**: S. 259
111. Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*. 2002.
112. Hannon, J.B. et al., *Physical Review Letters*, 1997. **79**(13): S. 2506
113. Klünker, C. et al., *Physical Review B*, 1998. **58**(12): S. R7556
114. Morgenstern, K., G. Rosenfeld und G. Comsa, *Physical Review Letters*, 1996. **76**(12): S. 2113
115. Kürpick, U. und T.S. Rahman, *Physical Review B*, 1999. **59**(16): S. 11014

116. Kolb, D.M., R. Ullmann und J.C. Ziegler, *Electrochimica Acta*, 1998. **43**: S. 2751
117. Kuipers, L., M.S. Hoogemann und J.W.M. Frenken, *Surface Science*, 1995. **340**: S. 231
118. Linke, U. und B. Voigtländer. *persönliche Mitteilung*. 2004
119. Ibach, H. und W. Schmickler, *Physical Review Letters*, 2003. **91**(1): S. 016106
120. Dieluweit, S. *persönliche Mitteilung*. 2004
121. Kern, K. et al., *Physical Review Letters*, 1991. **67**(7): S. 855
122. Zeppenfeld, P. et al., *Physical Review B*, 2002. **66**(8): S. 85414-1-11
123. Alemozafar, A.R., X.-C. Guo und R.J. Madix, *Journal of Chemical Physics*, 2002. **116**(11): S. 4698
124. Boishin, G. et al., *Surface Science*, 2002. **512**(3): S. 185
125. Koller, G. et al., *Surface Science*, 2003. **536**(1-3): S. 155
126. Hartmann, N. und R.J. Madix, *Surface Science*, 2002. **516**(3): S. 230
127. Berge, K. und A. Goldmann, *Surface Science*, 2003. **540**(1): S. 97
128. Uehara, Y., T. Matsumoto und S. Ushioda, *Physical Review B*, 2002. **66**(7): S. 075413
129. Sun, L.D., M. Hohage und P. Zeppenfeld, *Physical Review B*, 2004. **69**(4): S. 45407
130. Skibbe, O. et al., *Physical Review B*, 2002. **66**(23): S. 235418
131. Müller, J.E., *Physical Review Letters*, 1986. **56**: S. 1583
132. Lehwald, S., *Surface Science*, 1987. **192**: S. 131
133. Ibach, H., *Surface Science Reports*, 1997. **29**: S. 193
134. Prevot, G. und B. Croset, *Thin Solid Films*, 2003. **428**(1-2): S. 25
135. Prevot, G. et al., *Surface Science*, 2004. **549**(1): S. 52
136. Ibach, H., *Surface Science Reports*, 1999. **35**: S. 71
137. Sander, D., *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2003. **7**: S. 51
138. Ibach, H., *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1994. **12**: S. 2240
139. Hellmann, H., *Acta Physicochem. URSS I*, 1934. **6**: S. 913
140. Feynman, R.P., *Physical Review*, 1939. **56**: S. 340
141. Bach, C.E., *Oberflächenspannung von Gold-Einkristallelektroden - Messung mit einem Rastertunnelmikroskop*, Dissertation an der RWTH Aachen, 1996, erschienen als Jül-Bericht 3224
142. Bach, C.E. et al., *Physical Review Letters*, 1997. **78**: S. 4225
143. Ibach, H. et al., *Surface Science*, 1997. **375**: S. 107
144. Gumbsch, P. und M.S. Daw, *Physical Review B*, 1991. **44**: S. 3934

145. Sander, D. und H. Ibach, eds. *Surface free energy and surface stress*. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Condensed matter. Vol. 42, A2. 2002. 1-49
146. Dahmen, K., *Induzierte Spannungen an Einkristalloberflächen*, Dissertation an der RWTH Aachen, 2002, erschienen als Jül-Bericht 3981
147. Feibelman, P., Physical Review B, 1997. **56**: S. 2175
148. Grossmann, A., *Oberflächenspannungen und Struktur von Festkörperoberflächen*, Dissertation an der RWTH Aachen, 1997, erschienen als Jül-Bericht 3355
149. Sander, D., *Adsorbat-induzierte Oberflächenspannungen*, Dissertation an der RWTH Aachen, 1992, erschienen als Jül-Bericht 2572
150. Sander, D., U. Linke und H. Ibach, Surface Science, 1992. **272**(1-3): S. 318
151. Sander, D., A. Enders und J. Kirschner, Europhysics Letters, 1999. **45**: S. 208
152. Grossmann, A., W. Erley und H. Ibach, Surface Science, 1995. **337**: S. 183
153. Ibach, H. und H. Lüth, *Festkörperphysik Einführung in die Grundlagen*. 1999
154. Simmons, G. und H. Wang, *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties - A handbook*. 1971
155. He, L.H. und C.W. Lim, Surface Science, 2001. **478**: S. 203
156. Alerhand, O.L. et al., Physical Review Letters, 1988. **61**: S. 1973
157. Zeppenfeld, P. et al., Physical Review Letters, 1994. **72**: S. 2737
158. Men, F.K., W.E. Packard und M.B. Webb, Physical Review Letters, 1988. **61**(21): S. 2469
159. Jones, D.E. et al., Physical Review Letters, 1996. **77**(2): S. 330
160. Leibsle, F.M. et al., Surface Science, 1994. **317**: S. 309
161. Sotto, M. und B. Croset, Surface Science, 2000. **461**: S. 78
162. Croset, B. et al., Physical Review Letters, 2002. **88**: S. 056103
163. Wofford, T.E., S.M. York und F.M. Leibsle, Surface Science, 2002. **522**: S. 47
164. Stoney, G., Proc. Roy. Soc. A, 1909. **82**: S. 172
165. Dahmen, K., S. Lehwald und H. Ibach, Surface Science, 1999. **446**: S. 161
166. Dahmen, K., H. Ibach und D. Sander, Journal of magnetism and magnetic materials, 2001. **231**: S. 74
167. Koch, R. und R. Abermann, Thin solid films, 1985. **129**: S. 63
168. Zeppenfeld, P., *mündliche Mitteilung*. 2003
169. Ertl, G., Surface Science, 1967. **6**: S. 208
170. Coulman, D.J. et al., Phys. Rev. Lett., 1990. **64**: S. 1761

- 171. Jensen, F. et al., Physical Review B, 1990. **41**: S. 10233
- 172. Kuk, Y. et al., Physical Review B, 1990. **41**: S. 12393
- 173. Besenbacher, F. und J.K. Norskov, Progress in Surface Science, 1993. **44**(1): S. 5
- 174. Hartmann, N. und R.J. Madix, Surface Science, 2001. **488**: S. 107
- 175. Pai, W.W. et al., Surface Science, 1995. **330**(3): S. L679
- 176. Plass, R., N.C. Bartelt und G.L. Kellogg, Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**: S. 4227.





## *Danksagung*

Der Abschluss einer Dissertationsschrift am Ende einer Promotionsarbeit stellt immer auch ein geeignetes Medium dar, die widerfahrene Unterstützung des Kollegiums zum Gelingen der Arbeit zum Ausdruck zu bringen, was ich hiermit gerne tue.

Herrn Ibach habe ich es letztendlich zu verdanken, dass er es mir überhaupt ermöglicht hat, eine Arbeit bei ihm im ISG 3 anfertigen zu können. Als Doktorvater und Betreuer hatte er dann stets eine offene Tür für Fragen aller Art und sein persönliches Interesse an den laufenden Arbeiten war immer ein Motivationsschub!

Zur Durchführung von rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen hat mich Dirk Mayer mit nicht enden wollender Geduld in die Bedienung eines elektrochemischen RTMs eingewiesen. Noch wirkungsvoller konnte er mir aber Mut machen, eine Promotionsarbeit auch tatsächlich anzugehen. Die bei ihm erworbenen Kenntnisse konnten dann direkt ins UHV übertragen werden, wobei mir zur Beherrschung des „Nichts“ Marek Nowicki zur Seite stand. Herrn Bonzel ist hierbei auch dafür zu danken, dass diese Konstellation überhaupt möglich werden konnte. Als Hilfestellung zur Lösung vakuumtechnischer Aufgaben sei zunächst das Gespann Peter Coenen und Helmut Stollwerk genannt, obwohl auch Herr Bruchmann hierbei nicht unerwähnt bleiben soll. Die Arbeiten an Au(100) profitierten erheblich vom „Know How“ der AG von Margret Giesen. Daher ihr als auch Sabine Dieluweit und Julian Ikonomov, die mir auch gezeigt haben, was es heißt, Inseln zu klicken, einen herzlichen Dank. Herr Linke, der Meister der Kristalle, ist bei der Herstellung der dünnsten Kupferkristalle zur wahren Höchstform aufgelaufen. Ohne ihn wären insbesondere die Arbeiten an Cu(110) sicher nicht zu verwirklichen gewesen. Den Kollegen von der so genannten Infrastruktur also der mechanischen und elektrischen Werkstatt sowie den Systemadministratoren noch ein Lob. Jeder konnte auf seine Art bei verschiedenen Gelegenheiten mit Rat und Tat zur Seite stehen und unverhofft war plötzlich doch vieles schon „gestern“ erledigt.

Bei meiner durchaus wechselvollen Zeit im Institut konnte ich immer wieder persönliche Unterstützung erfahren, wofür dem Kollegium allgemein gedankt sei. Hervorzuheben sind natürlich die „Freunde und Genießer“ des Waldcasinos.

Abschließend noch einen Dank an Arno Wehner, Wilhelm Hellenbrandt (Eber) und Birgit Funke für die spontane Übernahme des Korrekturlesens. Herrn Wuttig einen Dank für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens.



# *Lebenslauf*

## Persönliche Daten

|                |            |
|----------------|------------|
| Geburtstag:    | 28.12.1971 |
| Geburtsort:    | Werdohl    |
| Familienstand: | ledig      |

## Schulische Ausbildung

|           |                                           |
|-----------|-------------------------------------------|
| 1978-1982 | Grundschule (Werdohl)                     |
| 1982-1991 | Albert Schweitzer Gymnasium (Plettenberg) |
| 1991      | Abitur                                    |

## Wehrdienst

|           |                                   |
|-----------|-----------------------------------|
| 1991      | Seemannschaftslehrgruppe (Borkum) |
| 1991/1992 | Segelschulschiff Gorch Fock       |

## Hochschulausbildung (Studiengang Physik)

|           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1992-2000 | Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 1995      | Vordiplom                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 1999      | Diplomprüfungen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 1999/2000 | Diplomarbeit bei der Robert Bosch GmbH, K6/DCC unter der Betreuung von Herrn Prof. P. Knoll (Robert Bosch GmbH) sowie von Herrn Prof. R. Frahm (Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Angewandte Physik) zum Thema: „Optimierung der elektrooptischen Eigenschaften von Lichtquellen zur Beleuchtung von Anzeigen und Anzeigesystemen“ |
| 2000      | Diplom                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |

## Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft

|                       |                                                                                                              |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| seit 01.07.2000       | Forschungszentrum Jülich GmbH                                                                                |
| 01.04.2001 – 30.06.04 | Doktorarbeit im Institut für Schichten und Grenzflächen (ISG) 3 unter der Betreuung von Herrn Prof. H. Ibach |
| 15.11.04              | Doktorprüfung                                                                                                |