Modifikation des Wachstums von Kupfer auf Ni(111) untersucht mit dem Rastertunnelmikroskop

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Reinhard Peter Lindner aus Mannheim Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. DP. Häder
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. HP- Steinrück
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. R. Fink

Meiner Familie

Es gibt eine Theorie, die besagt, dass wenn jemand herausfindet, wie und wozu das Universum existiert, dieses sich unverzüglich auflöst und durch etwas noch bizarreres ersetzt wird.

Eine weitere Theorie besagt, dass das schon geschehen ist.

D. Adams "Per Anhalter durch die Galaxis"

Tunneling is an art and not a science. C.B. Duke "Tunneling in solids"

> Solid State Physics Suppl. 10 academic press (1969)

Inhaltsverzeichnis

1.	Einl	eitun	g	1
2.	Exp	erime	enteller Aufbau	4
2	.1.	Die	STM-Kammer	6
	2.1.	1.	Die Sample-Stage	. 10
	2.1.	2.	Der Scankopf-Manipulator	. 12
	2.1.	3.	Der Scankopf	. 16
	2.1.4	4.	Die STM-Spitze und der Spitzenhalter	. 17
	2.1.	5.	Der Probenhalter	. 20
	2.1.	6.	Charakterisierung des STM	. 22
	2.1.	7.	Der Ni(111) Kristall	. 24
2	2.	Die	Präparationskammer	. 25
	2.2.	1.	Der Probenmanipulator	. 30
	2.2.2	2.	Der Verdampfer	. 38
2	.3.	Die	Schleuse	. 39
2	.4.	Dos	iersystem	. 40
3.	Ver	wend	ete Methoden	. 42
3	.1.	Das	Rastertunnelelektronenmikroskop (STM)	. 42
	3.1.	1.	Grundlagen	. 42
	3.1.	2.	Das Modell von Tersoff und Hamann	. 45
	3.1.	3.	Ursache für die atomare Auflösung	. 47
	3.1.4	4.	Chemischer Kontrast	. 47
	3.1.	5.	Der mechanische Aufbau	. 49
	3.1.	6.	Erfassung und Auswertung der STM-Daten	. 51
3	.2.	Aug	er-Elektronen-Spektroskopie (AES)	. 53
	3.2.	1.	Der Auger-Prozess	. 54
	3.2.2	2.	Instrumentation	. 54
	3.2.	3.	Beobachten des Wachstums mit AES	. 56
3	.3.	Beu	gung niederenergetischer Elektronen (LEED)	. 57
	3.3.	1.	Instrumentation	. 57
3	.4.	Tem	nperatur-Programmierte Desorption (TPD)	. 58
4.	Met	allscl	hichtsysteme	. 60
4	.1.	Gru	ndlegende Wachstumsprozesse	. 60
	4.1.	1.	Beeinflussung des Wachstums durch eine Zwischenschicht	. 61

4	4.1.2.	Ionenstrahl unterstützte Deposition
4	4.1.3.	Wachstums- und Gleichgewichtsformen65
4	4.1.4.	Atomistische Prozesse
4	4.1.5.	Kritischer Keim
4	4.1.6.	Theorie zu Nukleation und Wachstum70
4	4.1.7.	Ostwald-Reifung72
4	4.1.8.	Stufenfluss72
4	4.1.9.	Stufeninstabilität73
4.2	2. I	Die Eigenschaften der untersuchten Materialien74
4	4.2.1.	Nickel
4	4.2.2.	Kupfer75
4	4.2.3.	Wasser
4	4.2.4.	Kohlenmonoxid77
4	4.2.5.	Wachstum von Kupfer auf Nickel(111) [Cu/Ni(111)]77
4	4.2.6.	Wasser auf Ni(111) [H ₂ O/Ni(111)]78
4	4.2.7.	Wasser, Kupfer und Nickel
4	4.2.8.	Kohlenmonoxid auf Ni(111)
4	4.2.9.	Kohlenmonoxid, Kupfer und Nickel81
5.	Exper	imentelle Ergebnisse
5.1	. V	Vorgehensweise bei der Präparation
5.2	2. (Cu/Ni(111) Präparation bei 100 K
5.3	3. (Cu/Ni(111) Präparation mit Gegenspannung bei 100 K
:	5.3.1.	Gegenspannung an der Probe91
	5.3.2.	Messung des Ionenstroms96
	5.3.3.	Gegenspannung am Verdampfer
5.4	I. (Cu/CO/Ni(111) Präparation bei 100 K100
	5.4.1.	Präparation des Kupfers auf die mit CO vorbedeckte Ni(111) Oberfläche 100
	5.4.2.	Präparation des Kupfers auf die CO-Vorbedeckung in CO-Atmosphäre 101
5.5	5. (Cu/H ₂ O/Ni(111) Präparation bei 100 K
5.6	ő. (Cu/Ni(111) Präparation bei Raumtemperatur
5.7	7. (Cu/Ni(111) Präparation mit Gegenspannung bei Raumtemperatur
:	5.7.1.	Präparation des Kupfers mit positiver Gegenspannung 113
	5.7.2.	Präparation des Kupfers mit negativer Gegenspannung 115
5.8	B. C	Cu/CO/Ni(111) Präparation bei Raumtemperatur

	5.8.1	1. Präparation des Kupfers auf die mit CO vorbedeckte Ni(111) Oberfläche	116	
5.8.2.		2. Präparation des Kupfers auf die CO-Vorbedeckung in CO-Atmosphäre	119	
5	.9.	Cu/CO/Ni(111) Präparation mit Gegenspannung bei Raumtemperatur	121	
6.	Disk	cussion	124	
6	.1.	Ionenstrahlunterstützte Deposition	124	
6	.2.	Präparation mit CO als Surfactant	127	
6	.3.	Präparation mit Wasser als Pufferschicht (BLAG)	128	
6	.4.	Präparation mit erhöhter Präparationstemperatur	130	
6	.5.	Vergleich der verschiedenen Präparationen	132	
6	.6.	Ostwaldreifung	136	
7.	Zusa	ammenfassung	138	
8.	Ausblick			
9.	Abbildungsverzeichnis			
10.). Tabellenverzeichnis			
11.	Liter	ratur	156	
Anh	Anhang A: Konstruktion der Präparationskammer169			
Anh	ang H	B: Konstruktion des Manipulators	174	

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist ein zunehmender Trend zur Miniaturisierung zu erkennen. So hat sich der Maßstab von "mini" über "mikro" zu "nano" verändert. Je kleiner die Strukturen dabei werden, umso mehr gewinnt die Oberfläche an Bedeutung: das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen nimmt bei der Verkleinerung immer weiter zu. Somit steigt auch das Interesse an Möglichkeiten, die Eigenschaften der Oberfläche gezielt zu modifizieren. Beispielsweise durch Homoepitaxie, um die Oberfläche aufzurauen, und damit zu vergrößern, oder durch Heteroepitaxie, die Kombination von verschiedenen Materialien auf der Oberfläche. wie z.B. das Aufdampfen eines Metalls auf ein anderes [1]. So nimmt die Zahl der Anwendungen für epitaktische Materialien immer weiter zu. Dabei steigen auch die Qualitätsansprüche und der Bedarf an unterschiedlichen Eigenschaften. Daher ist sowohl die Steuerung der Herstellung der Nano-Strukturen auf atomarem Level als auch die Beurteilung der Stabilität eminent wichtig [2]. Ein Teil der Oberflächenforschung ("Surface Science") beschäftigt sich damit, ultrareine Einkristalloberflächen als Modellsystem zu präparieren und kontrolliert zu modifizieren, um ein grundlegendes Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge auf realen komplizierten Systemen zu entwickeln.

Zur Präparation dünner Metallschichten haben sich verschiedene Präparationsmethoden und Vorgehensweisen etabliert. Die einfachste ist das gewünschte Material auf das Substrat aufzudampfen. Aber hier liegen schon einige Probleme, die die Oberflächenstruktur bereits beeinflussen können. Der Verdampfungsprozess des Ad-Metalls benötigt hohe Energien um das Material auf Verdampfungstemperatur zu erwärmen. Eine einfache und praktikable Methode ist hierfür die Elektronenstrahl-Verdampfung. Bei dieser Methode wird ein Filament zum Glühen gebracht. Die durch Glühemission erzeugten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld auf das zu verdampfende Metall beschleunigt. Durch die Umwandlung ihrer kinetischen Energie in Wärme beim Auftreffen auf das Verdampfermaterial wird dieses lokal bis zur Verdampfungstemperatur erhitzt. Diese Elektronen haben aber einen Nebeneffekt: ein Teil des verdampften Metalls ist ionisiert. Der Anteil der Ionen beträgt etwa 10 %, wie noch gezeigt wird. Diese Ionen verlassen den Verdampfer mit einer kinetischen Energie, die der angelegten Hochspannung entspricht, und treffen mit dieser Energie auf die Probe. Dieser Energieeintrag kann die Oberflächenstruktur verändern, da das Substrat an dem Auftreffpunkt für kurze Zeit sehr hoch erhitzt wird. Der Einfluss der Ionen auf die Oberflächenstruktur des präparierten Metallschichtsystems wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Eine weitere Möglichkeit, die Struktur des Ad-metalls auf dem Substrat zu beeinflussen ist die Anwendung eines Surfactants [3-12]. Hier wird vor der Präparation des eigentlichen Metalls eine Zwischenschicht z.B. mit kleinen Molekülen oder einem dritten Metall, präpariert. Dadurch werden die Oberflächeneigenschaften des Substrates wie z.B. die spezifische freie Oberflächenenergie modifiziert. In dieser Arbeit wird Wasser als einfaches Molekül verwendet, dass dennoch in großen schichtdicken präpariert werden kann. Auch kommt Kohlenmonoxid (CO) zum Einsatz. CO bildet starke Bindungen zu Kupfer und Nickel aus, die sich dennoch relativ einfach lösen lassen.

Eine andere etablierte Methode zur Steuerung von Wachstumsprozessen nennt sich Buffer Layer Assisted Growth. Bei dieser Methode wird eine sehr dicke Zwischenschicht auf dem Substrat präpariert. So sieht das verdampfte Metall zunächst eine andere Oberfläche mit anderen Oberflächeneigenschaften. Das Metall kann so in Strukturen wachsen, die direkt auf dem Substrat nicht möglich wären. Diese Zwischenschicht wird nach der Ad-Metallpräparation entfernt, und das Ad-Metall "sanft" auf der Oberfläche abgesetzt (*soft landing*). Dabei kann die Struktur des Admetalls in vielen Fällen beibehalten werden.

Die einfachste Methode das Wachstum zu beeinflussen, ist die Variation der Präparationstemperatur. Durch die Änderung der Temperatur werden viele Faktoren beeinflusst, wie z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit, oder die Diffusion. Wird die Temperatur erhöht, steigt die Diffusion, und das Ad-Material kann über große Bereiche der Oberfläche diffundieren, um einen geeigneten Adsorptionsplatz zu finden.

Eine Strategie, ein möglichst vollständiges Bild dieser Prozesse zu erhalten, ist das Untersuchen von weniger komplexen Systemen. Ein solches System ist Kupfer auf Nickel(111). Kupfer und Nickel unterscheiden sich stark in ihren elektronischen Eigenschaften. Kupfer als Münzmetall hat eine gefüllte d-Schale, dagegen ist die 3d-Schale beim Nickel als Übergangsmetall nicht abgeschlossen. Dieses macht sie für die Untersuchung im Rastertunnelelektronenmikroskop interessant; da sie sich bei geeigneten Parametern topografisch gut unterscheiden lassen sollten [13].

Das Rastertunnelelektronenmikroskop (STM) ist im Gegensatz zu den meisten analytischen Techniken zur Untersuchung von Oberflächen in der Lage, die Oberfläche im Realraum auf atomarem Maßstab zu untersuchen. Dabei ist die dreidimensionale Abbildung der Oberfläche mit atomarer Auflösung eine seiner herausragenden Stärken. Während andere analytische Methoden vertikal den oberflächennahen Bereich erfassen und lateral über ausgedehnte Flächen der Oberfläche mitteln, kann mit dem STM durch direkte Interaktion nahezu ausschließlich mit einem bis wenigen Atomen der obersten Lage der Grenzfläche untersucht werden. Diese weitere herausragende Eigenschaft erlaubt es, einzelne Oberflächen-Adsorbate, Oberflächendefekte, Rekonstruktionen der Oberfläche, adsorbatinduzierte Rekonstruktionen der Oberfläche mit unerreichter Auflösung zu untersuchen. Somit ist das STM das ideale Werkzeug, das Wachstum von Kupfer auf Nickel (111) zu untersuchen.

2. Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der Aufbau des verwendeten Ultrahochvakuum (UHV) Systems beschrieben. Das Zwei-Kammersystem wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und in Betrieb genommen. Aus diesem Grund erfolgt eine ausführliche Beschreibung des Systems. Fotos des Rezipienten werden in den Abbildungen 2-1und 2-2 gezeigt. Der Übersicht halber sind einige Zuleitungen entfernt worden. Detailzeichnungen und Bemaßungen für den Rezipienten sind in Anhang A zu finden. Das Kammersystem wird mit einem Interlock-System überwacht. Das Interlock-System überwacht die Vakuumsysteme und schützt die Filamente in der Kammer. Mit den Lagemeldern der Plattenventile und der Transferstangen werden auch deren Bewegungen überwacht, um Kollisionen zu vermeiden.

Der Rezipient ist in zwei, voneinander unabhängige Kammern aufgeteilt. In und an der ersten Kammer befindet sich neben Einrichtungen zur Erzeugung und Erhaltung eines UHV (Basisdruck 2×10^{-10} mbar), das kommerziell erhältliche Rastertunnelelektronenmikroskop (englisch: Scanning tunneling microscope, STM) der Firma RHK. Diese Kammer wird im Folgenden als *STM-Kammer* bezeichnet. Sie ist mit einer Schleuse versehen, die das Ein- und Ausschleusen von Proben und Spitzen für das STM ermöglicht. Ein sogenannter Probenaufzug ermöglicht das Einlagern verschiedener Proben und STM-Spitzen im Vakuum. Ein Wobble-Stick ermöglicht das Transferieren der Probe im Vakuum. Eine ausführliche Beschreibung der STM-Kammer und deren Einrichtungen erfolgt in Kapitel 2.1.

Die zweite Kammer ist ebenfalls mit Equipment ausgestattet, um UHV zu erzeugen und zu erhalten (Basisdruck 1×10^{-10} mbar). In dieser Kammer erfolgt die Präparation der Proben. Sie wird im Folgenden als *Präparationskammer* bezeichnet. Für die Präparation einer geordneten und sauberen Oberfläche des untersuchten Kristalls ist sie mit einer Ionenkanone ausgestattet. Darüber hinaus verfügt sie über einen Elektronenstrahlverdampfer sowie ein Gaseinlasssystem in Form eines Multi-Capillary Array Dosers. Für weitere Untersuchungen stehen eine kombinierte LEED/AES Optik sowie ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Verfügung. Ein Manipulator ermöglicht die Positionierung der Probenoberfläche vor den jeweiligen Einbauten. Für den Transfer der Probe in der Kammer dient ein Wobbelstick. Eine lange Transferstange ermöglicht die Probenübergabe zur STM-Kammer. Eine ausführliche Beschreibung der Präparationskammer erfolgt in Kapitel 2.2.

Beide Kammern sind auf einem schweren, eisernen Rahmen befestigt. Die massive Bauweise des Rahmens wurde gewählt, um dem gesamten System eine möglichst große Masse zu geben. Eine große Masse ist gegenüber dem Einfluss äußerer Schwingungen unempfindlich. Der Rahmen für die Kammern ist für Transportzwecke trennbar. Diese können aber auch unabhängig voneinander betrieben werden. Der gesamte Aufbau ruht auf drei druckluftbetriebenen schwingungsdämpfenden Füßen (Newport Stabilizer der Serie I-2000). Diese Schwingungsdämpfer werden mit 2,5 bar betrieben. Sie dienen dazu, Gebäudeschwingungen und Trittschall zu dämpfen.

Störende Schwingungen können auch über die Versorgungsleitungen auf die Kammer übertragen werden. Um dies zu verhindern, werden elektrische Kabel und Wasserschläuche in einem Kabelkanal, der an der Decke befestigt ist, verlegt. Von dort werden sie in einem Bogen zu den jeweiligen Einbauten der Kammer geführt.







Focus-Verdampfer -

Abbildung 2-2: Foto des Rezipienten. Im Vordergrund ist die Präparations-Kammer zu sehen.

2.1. Die STM-Kammer

In der STM-Kammer befindet sich das im Rahmen der Arbeit vorwiegend verwendete Rastertunnelmikroskop (STM). Diese Kammer wurde von der Firma RHK gebaut und zusammen mit dem STM geliefert [14]. Das STM ist vom "Beetle" oder "Walker" – Typ. Die offene Bauweise gestattet während des Scannens den Blick auf die Probe. Dadurch ist es auch möglich, während des Scannens Gase auf die Oberfläche aufzubringen und den Einfluss der Adsorption zu beobachten. Das STM ist dafür ausgelegt, dass Proben und Spitzen gewechselt werden können, ohne das Vakuum der Kammer zu brechen. Abbildung 2-3 zeigt die STM-Kammer schematisch mit allen wesentlichen Komponenten, mitsamt der Probenschleuse und dem Transferarm. In Abbildung 2-4 und in Abbildung 2-5 ist die unbestückte Kammer schematisch dargestellt.



Abbildung 2-3: Die STM-Kammer mit Schleuse, Transferarm und Einbauten [14].



Abbildung 2-4: Die STM-Kammer ohne Einbauten von vorne rechts [14]. Die angegebenen Nummern bezeichnen die verschiedenen Flansche. Deren Bestückungen werden im Text erläutert.



Abbildung 2-5: Die STM-Kammer ohne Einbauten von hinten links [14].

Sie besteht im Wesentlichen aus einer Fünf-Wege-Kreuzung von Rohren mit einem Innendurchmesser von 150 mm. Das obere Rohr zu Flansch 1 ist dabei aber um 37,5 mm von der Achse zurückgesetzt. Auf beiden Seiten befindet sich jeweils ein drehbarer CF150 Flansch (4 und 13). An Flansch 4 ist über ein CF150 Plattenventil die Präparationskammer, und gegenüber an Flansch 13 über ein CF43 Plattenventil die Schleuse angebracht. An das untere Rohr ist an Flansch 8 eine Ionengetterpumpe VARIAN VacIon Plus 500 (200 l/s) mit integrierter Titansublimationspumpe VARIAN 916-0017 angeschlossen. Die Ionengetterpumpe wird von einem MultiVac Controller VARIAN 929-6008 gesteuert. An dem unteren Rohr zur Ionengetterpumpe befinden sich 4 weitere CF43 Flansche (6, 7, 9 und 20). An Flansch 6 ist ein Ionisationsmanometer von VG angeflanscht. Das Ionisationsmanometer wird durch den Controller VG IGC 26 betrieben. Der Basisdruck in der Kammer beträgt

typischerweise 2×10^{-10} mbar. An Flansch 20 ist über einen Bypass eine Turbopumpe Balzers TPU 170 mit der Antriebselektronik TCP 300 angeflanscht. Als Vorpumpe dient eine Edwards E2M5 Drehschieberpumpe. Im Vor-Vakuum-Rohrsystem zur Kammer befindet sich eine Zeolithfalle, um zu verhindern, dass Kohlenwasserstoffe aus dem Pumpenöl in das Vakuumsystem gelangen können. Die Vorpumpe lässt sich mittels eines elektropneumatischen Eckventils VAT 26328-KA-41 vom Vakuumsystem trennen. Um zu verhindern, dass Schwingungen und Laufgeräusche der Vorpumpen anstehende Messungen stören, sind die Vorpumpen über ein etwa 8 m langes Kupferrohr mit einem Innendurchmesser von $I_D = 40$ mm entfernt von der Kammer in einer schalldichten Box aufgestellt. Das durch die Kupferrohre gebildete Volumen dient auch als Vakuumreservoir. So wird zum Beispiel die erste Vakuumstufe der Drehdurchführung weiterhin "gepumpt", wenn die Pumpen des Vorvakuums nicht laufen.

Die restlichen CF43 Flansche sind blind gedeckelt. Das obere Rohr nimmt an Flansch 1 den Scankopf-Manipulator auf, das fünfte nach hinten weisende Rohr trägt an Flansch 17 die Sample-Stage. Neben dem oberen Rohr befindet sich ein weiteres Rohr, das an Flansch 16 einen Linearverschub mit einem Probenaufzug zur Einlagerung von 6 Proben- oder Spitzenhaltern beinhaltet. Nach unten ist das Rohr durch Flansch 10 geschlossen. Gegenüber des fünften Rohres ist an Flansch 11 ein sogenannter Wobble-Stick befestigt. Dieser dient zum Transferieren der Probenhalter von der Sample-Stage in den Probenaufzug, auf die Transferstange zur Schleuse oder auf die Transferstange zur Präparationskammer. Oberhalb des Wobble-Sticks befindet sich im 45° Winkel an Flansch 14 ein großes CF100 Fenster, das den Blick auf die Probe in der Sample-Stage und die Wobble-Stickspitze ermöglicht. Links daneben an Flansch 12 befindet sich ein kleineres CF43 Fenster, das den Blick auf den Probenaufzug freigibt. Rechts neben dem großen Fenster befinden sich Flansch 2 und 3. Diese sind auf die Probenoberfläche ausgerichtet. Flansch 2 ist mit einem Fensterflansch bestückt, durch den mittels einer Halogenlampe die Kammer beleuchtet wird. An Flansch 3 ist ein Nadeldoser angebracht. Dieser weist auf die Probe und wird von dem Dosiersystem, das in Kapitel 2.4 beschrieben wird, gespeist. In der Ebene des Wobble-Sticks befindet sich an Flansch 5 ein weiteres Fenster, das zusätzlich das Beobachten der Probenmanipulation ermöglicht.

2.1.1. Die Sample-Stage

Das nach hinten weisende Rohr zu Flansch 17 in Abbildung 2-3 der STM-Kammer nimmt die Probenplattform (Sample-Stage) auf. Abbildung 2-6 zeigt ein Foto des Aufbaus, wie er in Abbildung 2-7 schematisch dargestellt ist.



Abbildung 2-6: Foto der montierten Sample-Stage.

Neben den elektrischen Durchführungen für das Proben-Thermoelement, das Thermoelement für die Plattform (Sample-Stage) und das Kryostaten-Thermoelement befinden sich noch zwei Durchführungen um Spannung entweder an die Probe oder an die Sample-Stage zu legen, sowie eine Durchführung zur Spannungsversorgung des Filamentes für die Probenheizung (Heater Assembly). Durch den Deckel führt eine Drehdurchführung (Rotary feedthrough) zur Manipulation der Probenheizung sowie zwei Rohre (LN in, LN out), um den Kryostaten zur Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium zu versorgen. Die Kühlmittel durchfließen hierfür den Kryostaten (LN Reservoir). Auf der Kammerinnenseite ist der Kupferkryostat an die Rohre geschweißt. Wie aus Abbildung 2-7 zu ersehen ist, ist auf der Kammerinnenseite des Deckels eine massive Plattform angeschweißt. An die Plattform ist eine kleine Probenaufnahme (Sample Holder/ Tip-Transfer Holder Dock) geschraubt. Sie dient zum Absetzen eines Probenhalters z.B. während des Transfers.



Abbildung 2-7: Schema der Sample-Stage [14]. Im Text erfolgt eine detaillierte Beschreibung.

Auf die massive Plattform ist eine weitere Plattform (Adjusting Plate) geschraubt. Dadurch ist es möglich, die Sample-Stage am Scankopf-Manipulator auszurichten. In der Plattform befinden sich drei Vertiefungen. In diesen Vertiefungen sind mittels Klemmen jeweils ein Uförmiges Vitonstück (Viton Rope) gehaltert, die der Schwingungsentkopplung der Sample-Stage von der restlichen Kammer dienen. Die Schenkel der Vitonstücke stecken in entsprechenden Bohrungen eines massiven Torus (in Abbildung 2-7 als Sample Stage bezeichnet. Im weiteren Text wird der gesamte Aufbau als Sample-Stage bezeichnet.). An den Torus ist von unten eine dreieckige Grundplatte geschraubt, in deren Zentrum ein dünnwandiges Rohr geschweißt ist, das durch das Loch des Torus nach oben zeigt. Die Rohrwand ist durch viele Ausschnitte durchbrochen. Dadurch wird die Wärmeleitung minimiert, aber auch die Festigkeit des Rohres verringert. Am oberen Ende des Rohres ist eine Plattform (Heating/Cooling Stage) aus Kupfer befestigt. Auf der Plattform ist eine gabelförmige Aufnahme (Sample Holder Holding Forks) für einen Probenhalter oder einen Spitzenhalter befestigt. Durch eine Blattfeder unterhalb der Gabel wird der Probenhalter auf die Kupferplatte gedrückt, um einen guten Wärmekontakt zu gewährleisten. Die Wärme wird von der Kupferplattform über mehrere weiche, flexible Kupferlitzen (Copper Braids) zum Kryostaten geleitet. Die Kupferlitzen werden in einer Schleife zum Kryostaten geführt, um Schwingungen der Kammer nicht auf den Aufbau zu übertragen. In der Plattform befindet sich ein Loch und darin eine Keramikhalterung, die ein Filament zur Probenheizung (Heater Assembly) trägt. Durch Betätigen der Drehdurchführung (Rotary Feedthrough) wird die Probenheizung angehoben und in eine Aussparung im Probenhalter geführt. So kann die Probe im Probenhalter von unten sowohl durch Strahlungsheizung als auch durch Elektronenstoßheizung temperiert werden. Hierfür ist das Filament elektrisch von der Kammer getrennt. An der Plattform selbst sind ein Thermoelementpaar und eine Leitung für die Bias-Spannung befestigt. Ebenso trägt die Plattform Kontakte für die Thermoelemente des Probenhalter (Thermocouple Contactors). Die Bias-Spannung für die Probe wird über einen Thermoelementschenkel an die Probe gelegt. Alle elektrischen Leitungen sind mit einer dünnen Kaptonschicht isoliert.

2.1.2. Der Scankopf-Manipulator

Am oberen Flansch 1 ist der Manipulator für den Scankopf befestigt (Abbildung 2-8 und Abbildung 2-9). Hierfür wird eine Durchführung mit Linearverschub (linear motion feedthrough) verwendet. Er ermöglicht das Absetzen des Scankopfes auf die Probe. Das Zusammenspiel des Manipulators mit der Sample-Stage ist in Abbildung 2-10 zu sehen.



Scankopf-Manipulators

Elektrische Zuleitungen zu den Piezos,





Abbildung 2-9: Der Scankopf-Manipulator schematisch [14].

An dem Deckel (6" flange) befinden sich noch zwei elektrische Durchführungen mit jeweils zehn Kontakten (10 pin feedthrough). Hierüber werden die verschiedenen Piezos des Scankopfes angesteuert. Über eine weitere isolierte Durchführung mit BNC-Buchse (isolated BNC feedthrough) wird die Bias-Spannung an die STM-Spitze gelegt. An dem Linearverschub ist ein Rohr befestigt, an dessen unterem Ende sich zwei V-förmige Fenster (Scanhead pick up window) befinden. Durch einen Steg am oberen Ende des Scankopfes ist dieser an dem Rohr eingehängt. Der Scankopf wird durch sein Eigengewicht in die untere Ecke des Fensters gezogen. Wird der Scankopf ganz zurückgezogen, wird er durch einen Kegelsitz im Rohr über der Probe zentriert. Senkt man den Scankopf auf die Probe, befindet sich die Spitze genau in deren Mitte, und die Beine des Scankopfes stehen jeweils an dem oberen Enden der entsprechenden Rampe auf dem Probenhalter. Durch das V-förmige Fenster ist der Scankopf nach dem Absetzen mechanisch vom Manipulator entkoppelt. Es können so keine Schwingungen vom Manipulator auf den Scankopf übertragen werden. Von den Flanschdurchführungen aus führen Drähte zu Steckkontakten am äußeren Rand einer Teflonscheibe. Von den Steckkontakten führen dünne Golddrähte zu Lötpunkten am Scankopf. Die Golddrähte sind bogenförmig verlegt, um Schwingungen von der Kammer nicht auf den Scankopf zu übertragen. Der Tunnelstrom selbst wird über einen Golddraht zentral durch das Metallrohr zur elektrischen Abschirmung zu einem Steckkontakt in der Achse des Manipulators geführt. Von hier aus führt ein spiralförmig gewundener, dünner Golddraht an das obere Ende des Scankopfes. Diese Formgebung hält den Draht gespannt, und ermöglicht den Längenausgleich beim Absetzen des Manipulators. Die federnde Anordnung sollte immer leicht gespannt sein. Alle Golddrähte am Manipulator sind mit einer dünnen Kaptonschicht isoliert.



Abbildung 2-10: Ausrichtung des Manipulatorflansches zur Sample-Stage.

2.1.3. Der Scankopf

Das STM ist vom Typ "Beetle" oder auch "Walker" (Abbildung 2-11). Der Scankopf besteht aus einem kegelförmigen und einem kronenförmigen Metallkörper, die durch eine isolierende Schicht getrennt sind.



Abbildung 2-11: Der Scankopf von oben und von unten [14], die angegebenen Nummern werden im Text erläutert.

Aus dem unteren kegelförmigen Körper (1) ragen auf einem Kreis im 120° Winkel drei piezoelektrische Rohre. An den unteren Enden der Rohre ist über einen keramischen Adapter (2) jeweils eine Saphirkugel (3) befestigt. Auf diesen Beinen steht der Scankopf. In der Achse des Kegels ragt ein weiteres identisches Piezoelektrisches Rohr heraus, an dessen unterem Ende in dem keramischen Adapter ein Sockel (4) eingebaut ist. Dieser dient zur Aufnahme des Spitzenhalters.

Die piezoelektrischen Rohre sind längs in vier Sektoren unterteilt. Die Sektoren sind jeweils mit einer Elektrode versehen. Das Innere der piezoelektrischen Rohre ist ebenfalls mit einer Elektrode versehen, und dient als elektrischer Bezugspunkt. Wird nun ein Potential, maximal 125 V zwischen eine Sektor-Elektrode und der Zentral-Elektrode gelegt, krümmt sich das gesamte Röhrchen aufgrund des piezoelektrischen Effektes. Wird das umgekehrte Potential auf die Elektrode des gegenüberliegenden Sektors gegeben, verstärkt sich die Krümmung. So lassen sich die Rohre durch Anlegen von Potentialen in zwei Raumrichtungen verbiegen. Dabei erhalten die gegenüberliegenden Quadranten die gleiche Spannung, jedoch einmal positiv und einmal negativ.

Zwischen den äußeren Rohren sind noch Vertiefungen (5) angebracht, die die Teflonstäbe des Spitzentransferhalters (Kapitel 2.1.4, Abbildung 2-14 rechts) beim Spitzenwechsel aufnehmen. Aus dem oberen kronenförmigen Teil (6) ragen die 17 Kontaktierungen für die Piezokeramiken heraus. Hier sind die Golddrähte des Scankopf-Manipulators angelötet. Am oberen kegelförmigen Ende ragt quer ein Stift (7) aus dem Scankopf. An diesem Stift wird der Scankopf in den Manipulator gehängt.

Durch die offene, transparente Bauform ist es möglich, mit dem STM eine Stelle auf dem Kristall zu beobachten während gleichzeitig mittels eines Nadeldosers Gase aus dem Dosiersystem adsorbiert werden können.

2.1.4. Die STM-Spitze und der Spitzenhalter

Der STM-Spitze kommt in dieser Apparatur als Sonde eine besondere Bedeutung zu. Bei der Herstellung der Spitze konkurrieren zwei Anforderungen. Zum einen sollte die Spitze möglichst scharf sein, um bei dreidimensionalen Oberflächen auch tieferliegende Talsohlen zu erreichen. Dem gegenüber steht die mechanische Stabilität der Spitze. Durch das mechanische Führen der Spitze über die Oberfläche sollte diese keine Eigenschwingungen entwickeln. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Ausnahme weniger Vorversuche Spitzen aus einer Pt/Ir-Legierung verwendet. Spitzen aus Wolframdraht haben im Gegensatz zu den Pt/Ir-Spitzen eine relativ kleine Stabilität, da sie auch im Vakuum an der Oberfläche oxidieren. Dieses beeinträchtigt den Tunnelvorgang.

Für die Präparation der Spitzen wurden zwei Methoden ausprobiert:

• Das Ätzen der Spitze [15-18]

Bei dieser Methode wird ein etwa 4 cm langer Pt/Ir-Draht mit einem Durchmesser von 0,25 mm durch einen Ring aus Golddraht geführt. Anschließend wird eine Elektrolytlamelle durch kurzes Eintauchen in ein mit Ätzlösung (3,5 M NaCN) gefülltes Becherglas in diesem Drahtring gebildet. Durch das Anlegen einer Wechselspannung von 4,0 – 4,5 V zwischen Spitzendraht und Golddraht erfolgt der Ätzvorgang am Pt/Ir-Draht in Höhe der Lamelle. Die Lamelle muss während des Vorganges mehrfach durch wiederholtes Eintauchen des Golddrahtes in die Elektrolytlösung erneuert werden. Zum Abschluss werden die Spitzen sorgfältig mit Reinstwasser abgespült, um Rückstände der Ätzlösung zu beseitigen. Wie in Abbildung 2-12 zu erkennen, haben die Spitzen einen filigranen, mehrsträngigen Aufbau. Dieser hat nicht die geforderte mechanische Stabilität. Bei der zweiten Methode wird der Spitzendraht auf der einen Seite mit einer feinen Flachzange und auf der anderen Seite mit einer feinen Seitenschneiderzange gehalten.
Während des Schneidevorgangs werden die beiden Zangen auseinander gezogen. Mit dieser Methode konnten reproduzierbar mechanisch stabile Spitzen erzeugt werden.



Abbildung 2-12: Geätzte Spitzen im Hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HRSEM).

Das Optimieren der Spitze im Vakuum durch Feldemission wurde versucht [14]. Bei dieser Methode wird das Heizfilament der Sample-Stage vorsichtig dicht an die Spitze im Spitzentranferhalter gebracht. Anschließend wird eine Hochspannung von 500 V zwischen Filament und Spitze angelegt. Dabei fließt ein Strom von $1 - 100 \,\mu$ A. Diese Methode brachte jedoch keine Verbesserung. Hinzukommt das schwierige Manövrieren des Filaments an die Spitze ohne direkte Sicht auf den Vorgang.

Bewährt hat sich jedoch das Optimieren bzw. Reinigen der Spitze durch das schnelle Aufnehmen von I/V-Kurven im Vakuum auf der Probenoberfläche. Hierbei wird die Bias-Spannung an der Spitze mit einer Änderungsrate von mehr als 600 V/s von –8 V bis +8 V variiert. In Abbildung 2-13 wird eine typische I/V-Kurve gezeigt.



Abbildung 2-13: Der typische Verlauf einer I/V-Kurve während einer Reinigungsprozedur, hier auf einer Graphitoberfläche.

Dieses ist auch zwischendurch immer wieder notwendig, da die Spitze während der Messungen Material aufnimmt, und die erhaltenen Bilder schlecht werden. Der Erfolg einer Reinigung kann auf der Probenoberfläche in Form von Kratern und Kegeln gesehen werden. Diese Reinigungsprozedur wird wiederholt, bis mit der Spitze gute Bilder erzeugt werden können.

Der Pt/Ir-Draht (Wire Tip) mit der Spitze wird in ein Edelstahlröhrchen (SS-Tube) des Spitzenhalters (Abbildung 2-14, links) gesteckt. Der Spitzenhalter besteht aus Aluminium und hat einen Kegelsitz, der eine schwingungsfreie, aber lösbare Halterung der Spitze in der Spitzanhalteraufnahme des zentralen Piezoröhrchen des Scankopfes (Nummer 4 in Abbildung 2-11) gewährleistet.

Zum Austausch der Spitzen im Vakuum und zu deren Lagerung wird ein Spitzentransferhalter (Abbildung 2-14, rechts) benutzt. Er besteht aus einem Aluminiumkörper, in dessen Achse eine dreistrahlige federnde Metallzunge (Spring Membrane) mit einer Aufnahme für die Spitze im Spitzenhalter angebracht ist. Der runde Aluminiumkörper hat unten einen U-förmigen Fuß, der die genaue Ausrichtung des Spitzentransferhalters in der Probenhalteraufnahme zum Scankopf gewährleistet. Darüber hinaus verfügt er über zwei Nuten. In diese Nuten greifen die Gabeln auf den Transferstangen, der Wobble-Stick oder die Gabel der Probenhalteraufnahme. Nach oben ragen aus dem Aluminiumkörper drei Teflonzylinder (Rods). Wird der Scankopf auf den Spitzentranferhalter aufgesetzt tauchen diese Teflonkörper in entsprechende Aussparungen im Scankopf (Nummer 5 in Abbildung 2-11). So wird eine genaue Ausrichtung der Achse des Spitzenhalters mit der Achse des Scankopfes, genauer des Piezoröhrchens, gewährleistet. Die Aufnahme für den Spitzenhalter in der federnden Metallzunge (Spring Membrane) ist hierfür am Scan-Piezo des Scankopfs ausgerichtet. Das Federn der Metallzunge ermöglicht das Hineindrücken des Spitzenhalters in die entsprechende Aufnahme am Scankopf, ohne das Piezoröhrchen mechanisch zu überlasten. In der Aufnahme für den Spitzenhalter befindet sich ein federnder Draht (Spring Wire) zur Arretierung des Spitzenhalters im Spitzentranferhalter. Dieser greift in den Schlitz im Aluminiumkörpers des Spitzenhalter.



Abbildung 2-14: Der Spitzenhalter (links) und der Spitzentransferhalter (rechts) [14].

2.1.5. Der Probenhalter

Der Probenhalter, schematisch in Abbildung 2-15 gezeigt, nimmt die Probe auf. Er ist mitsamt der Probe und der Thermoelemente transferierbar.



Abbildung 2-15: Der Probenhalter in der Ansicht von oben (links) und von unten (rechts) [14].

Er besteht aus einem Kupferblock mit zwei Rillen. In die Rillen greifen die Transferstangen, der Wobble-Stick, die Halterung auf der Sample-Stage des STM oder die Halterung auf der Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf der Präparationskammer. Das untere Ende des Kupferblockes ist U-förmig. So ist die Probe immer gleich im Manipulator oder auf der Sample-Stage ausgerichtet. Auf den Kupferblock ist ein Molybdänkörper geschraubt. In dessen Oberfläche sind im 120° Winkel drei helixartige Rampen eingefräst.

Der Scankopf (Kapitel 2.1.3) steht nach dem Absetzen mit seinen drei Beinen am oberen Ende der Rampen. Durch das Anlegen sägezahnartiger Spannungspulse an die Sektoren der Bein-Piezos lässt sich der Scankopf über die Probe bewegen. Bei steilem Anstieg der Spannung rutschen die Saphir-Kugeln auf dem Probenhalter, bei langsamer Spannungsänderung haften sie und der Scankopf bewegt sich. Wenn alle Sektoren der Bein-Piezos so angesteuert werden, dass die Beine sich entlang der Achsen des Koordinatensystems des Scankopfs bewegen, bewegt sich auch der Scankopf und damit die Spitze in X-, oder Y-Richtung über die Probe. Werden die Sektoren der Bein-Piezos so angesteuert, dass sich die Beine koordiniert im 120° Winkel zueinander bewegen, lässt sich der Scankopf auch auf der Stelle um seine eigene Achse drehen. Dreht sich der Scankopf, nähert oder entfernt sich die STM-Spitze von der Probe. Der maximale Hub, der durch eine 120° Drehung erzeugt werden kann, beträgt in z-Richtung 1 mm. Somit ist eine kontrollierte Annäherung der Spitze an die Probe möglich.

In dem Loch in der Mitte des Molybdänkörpers befindet sich ein Sockel. Auf diesem Sockel liegt eine Saphirscheibe und darauf die hutförmige Probe; sie wird in Kapitel 2.1.7 ausführlich besprochen. Auf der Hutkrempe der Probe liegt wiederum eine gelochte Saphirscheibe. Zwischen Krempe und der Saphirscheibe werden noch die Drähte des Thermoelementpaares geklemmt. Mit drei federnden Haltern wird die Probe auf den Sockel des Molybdänkörpers gedrückt. Durch diesen Aufbau ist ein guter Wärmekontakt der Probe zum Probenhalter und zum Thermoelement gewährleistet. Dennoch ist die Probe durch die Saphirscheiben elektrisch vom Probenhalter isoliert. Eine elektrische Kontaktierung, z.B. für das Bias im STM oder für die Hochspannung der Elektronenstoßheizung, erfolgt über den längeren Schenkel der Thermoelementkontakte.

In einer seitlichen Aussparung des Molybdänkörpers befindet sich ein Keramikkörper, der die zwei Kontakte des Probenthermoelementes aufnimmt. Die Kontakte greifen in die federnden Thermoelementkontakte an der Sample-Stage (Abbildung 2-6 und Abbildung 2-7), bzw. der Probenhalteraufnahme des Manipulatorkopfes (Abbildung 2-29) in der Präparationskammer, wenn die Probe dort abgesetzt wird.

Durch die zylindrische Aussparung im Kupferkörper kann das Heizelement der Sample-Stage bzw. des Manipulators der Präparationskammer dicht an die Probe geführt werden und diese beheizt werden. Durch das Loch in der Saphirscheibe und in dem Molybdänkörper lässt sich die Probe durch Strahlung oder durch Elektronenstoßheizung temperieren.

2.1.6. Charakterisierung des STM

Die Parameter der Scan-Piezos wurden für die X- und Y-Richtung anhand der Atomabstände einer Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)-Oberfläche charakterisiert. Da sich der Abstand der Graphitlagen unter dem Einfluß der Spitze verändert [19], wurde die Z-Richtung mittels einer atomaren Stufe auf dem Ni(111) Kristall charakterisiert.



Abbildung 2-16: Bild einer HOPG-Oberfläche. Das Bild zeigt, wenn auch stark verrauscht, das erste Mal, dass das STM zur atomaren Auflösung fähig ist. Das Bild wurde bei Raumtemperatur aufgenommen und zeigt einen Ausschnitt von 2,5 nm \times 2,4 nm. Die Tunnelparameter sind U_{BIAS} = 50 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Wird Graphit mit dem STM untersucht, ist aufgrund der elektronischen Eigenschaften der speziellen Lagenstruktur des Graphit nur jedes zweite Kohlenstoffatom zu sehen [20-24]. Im Graphit haben die Atome einen Abstand zum nächsten Nachbarn von 142 pm [25, 26]. Demnach müsste der Abstand im STM zum übernächsten Atom 246 pm betragen.



g:\hopg_gut\04020905.sm2 1 Topography «.zoom_512x434

Abbildung 2-17: links: Bild einer HOPG-Oberfläche, an der die Parameter für den X-, und den Y-Scan-Piezo kalibriert wurden. Das Bild wurde bei Raumtemperatur aufgenommen und zeigt einen Ausschnitt von 3,5 nm \times 3 nm . Die Tunnelparameter sind U_{BIAS} = 85 mV, $I_{BIAS} = 0.93$ nA; rechts: Das Höhenprofil (Linescan) entlang der weißen Linie im Bild links. Das blaue Quadrat dient der Abstandsmessung während der Auswertung und die braune geschwungene Linie ist eine Hilfslinie für die Auswetung.



Abbildung 2-18: Links: STM-Abbildung einer frisch präparierten Ni(111) Oberfläche. Die Abbildung links hat eine Kantenlänge von 500 nm und wurde bei 300 K aufgenommen. Die Scanparameter waren $U_{BIAS} = 1 V$, $I_{BIAS} = 1 nA$, Rechts: Höhenprofil über mehrere Stufenkanten entlang der links eingezeichneten Linie.

Aus dem Linescan wurde für sieben Stufen eine Höhe von 1,44 nm ermittelt. Daraus folgt eine mittlere Stufenhöhe von 0,205 nm. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert für die Stufenhöhe des Ni(111) von 0,2033 nm (Siehe Kapitel 4.2.1).

2.1.7. Der Ni(111) Kristall

Der verwendete Nickelkristall hat die Form eines Hutes. Er wird schematisch in Abbildung 2-19 gezeigt.



Abbildung 2-19: Schematische Darstellung mit Bemaßung des verwendeten Ni(111) Kristalls.

Der Kristall wurde mittels Funkenerosion entlang der (111)-Ebene aus einem Einkristall herausgeschnitten und in Salpetersäure geätzt. Dann wurde er mittels Röntgenbeugung nach der Laue-Methode auf $\pm 0,5^{\circ}$ genau orientiert. Anschließend wurde der Kristall geschliffen und poliert [27]. Nach dem Einschleusen ins UHV wurde der Kristall mit mehreren Sputterund Ausheilzyklen weiter gereinigt und geglättet. Dabei wurde die Probe jeweils 30 bis 60 Minuten lang mit Argonionen (Energie: 1000 eV) bei einem Probenstrom I_P=1-10 µA (Probenoberfläche: ca. 0,8 cm²) gesputtert. Durch anschließendes Tempern bei etwa 1200 K für 5 Minuten wurden implantiertes Argon entfernt und beim Ionenbeschuß entstandene Defekte ausgeheilt.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde der Kristall jedes Mal nach obiger Methode neu präpariert: Die Zeit, in der gesputtert wurde, betrug 20 Minuten. Anschießend wurde der Kristall mittels Elektronenstoßheizung auf 1200 K erwärmt, und die Temperatur 2 Minuten gehalten, bevor er wieder abgekühlt wurde. Anschließend wurde der Kristall mit dem AES auf Reinheit untersucht. Abbildung 2-20 zeigt ein typisches AES-Spektrum. Der Kristall ist sauber mit einem kleinen Kohlenstoffwert.



Abbildung 2-20: Ein typisches AES-Spektrum für den frisch präparierten Ni(111) Kristall. Die Intensität ist auf den Strom des Elektronenstrahls normiert.

2.2. Die Präparationskammer

Die Präparationskammer wurde in der hauseigenen Werkstatt geschweißt und im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Sie dient der Probenpräparation und ist hierfür mit einer Ionenkanone zur Reinigung der Probenoberfläche, einer Gasdusche zur Präparation der Oberfläche mit gasförmigen Adsorbaten, sowie einem Verdampfer zur Präparation fester Substanzen ausgestattet. Darüber hinaus verfügt die Kammer zur Probenanalyse über eine kombinierte 4-Gitter LEED/AES-Optik, und über ein QMS. Um die Probe vor die jeweiligen Einbauten zu führen, wurde in die Kammer ein spezieller Manipulator eingebaut. Der Manipulator wird in Kapitel 2.2.1 näher beschrieben.



Abbildung 2-21: Schematische Darstellung der Präparationskammer auf der Transferseite mit den verschiedenen Ebenen und Bezugspunkten (Die Erklärung der Nummern erfolgt im Text).

Die Präparationskammer besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von d=324 mm. Die Hauptachse dieser Kammer liegt senkrecht zu der der STM-Kammer. In Abbildung 2-21 wird die Kammer schematisch von der Transferseite und in Abbildung 2-22 von der STM-Seite aus dargestellt.


Abbildung 2-22: Die Präparationskammer in schematischer Darstellung. Die STM-Kammer ist über Flansch 22 mit der Präparationskammer verbunden

Die Kammer ist in mehrere Ebenen eingeteilt. Die erste Ebene von der Manipulatorstirnseite aus gesehen ist die Analyseebene. An Flansch 18 ist die 4 Gitter-LEED/Auger-Optik geschraubt. Diese Optik wurde vom Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg entwickelt und gebaut. Die Optik wird von einem digitalen Steuergerät ErLEED der Firma Specs GmbH gesteuert. Das Steuergerät kann die Optik sowohl im LEED- als auch im AES-Modus ansteuern. Dieser Flansch 18 ist senkrecht zur Kammerachse und parallel zur Oberflächennormalen der Probe ausgerichtet. Im 60° Winkel unterhalb befindet sich Flansch 17, der einen Focus Verdampfer EFM 3 trägt. Der Verdampfertiegel ist mit Kupfer OFHC 99,9 % von Mateck bestückt. Nach unten weist Flansch 16 mit einem Schwingquarz zur Verdampferkalibrierung. Der Schwingquarz wird über ein Steuergerät Sycon STM-100/MF gesteuert. Flansch 15 in einem 30° Winkel ist blind

gedeckelt, und an den in einem weiteren 30° Winkel befindlichen Flansch 14 ist ein selbstgebauter Multi-Capillary Array Doser angeschlossen. Dieser wird durch das Gasdosiersystem, das in Kapitel 2.4 beschrieben wird, versorgt. Fenster auf Flansch 13 und auf Flansch 12 ermöglichen die Sicht in die Kammer. Nach oben weist Flansch 11, der mit einer Titan-Sublimations-Pumpe (TSP) bestückt ist. Zwischen der TSP und der LEED/Auger-Optik befindet sich noch an Flansch 19 ein Balzers Prisma Quadrupolmassenspektrometer (QMS). Das QMS wird direkt von einem PC gesteuert, mit dem auch die Daten ausgelesen und ausgewertet werden. Dieser Flansch 19 zeigt auf den Punkt A in Abbildung 2-21, 50 mm senkrecht oberhalb der Kammerachse (siehe Anhang A). Zwischen dem Manipulatordeckel (Flansch 1) und der ersten Ebene befinden sich noch die Flansche 2, 3, 4 und 5 jeweils um $\pm 45^{\circ}$ gegen die Kammerachse und um $\pm 30^{\circ}$ gegen die Senkrechte verkippt. Die oberen Flansche 2 und 3 sind auf Punkt A in Abbildung 2-21 ausgerichtet und mit Fenstern versehen. Auf Flansch 3 ist eine Halogenlampe zur Ausleuchtung der Kammer gesteckt. Die unteren Flansche 4 und 5 sind auf den Punkt B in Abbildung 2-21 ausgerichtet und sind blind gedeckelt. In der nächsten Ebene, der Übergabeebene, weist nach unten Flansch 24. An diesen ist eine Ionengetterpumpe VARIAN Diode 500 l/s mit dem Controller VARIAN VacIon Pump Control Unit 9290066 angeschlossen. Dieser Flansch ist durch ein Drahtgitter gegen das Durchfallen von Partikeln gesichert. Unterhalb des Drahtgitters befinden sich die Flansche 25 und 26. Flansch 26 ist mit einem Ionisationsmanometer VG bestückt, das durch ein weiteres Versorgungsgerät VG IGC 26 angesteuert wird. Der zweite Flansch ist blind gedeckelt. Darüber befindet sich um 25 mm vor die Ebene versetzt und in einem 20° Winkel zur Waagerechten Flansch 27. An diesen ist über ein 110° gewinkeltes Rohr, einem elektropneumatischen Plattenventil VAT 10840-CE44-0004 und einem federnden Wellbalg eine Turbopumpe Balzers TMU 260 mit der Steuerung TCP 121 angeflanscht. Als Vorpumpe ist hier eine Leybold D8B Drehschieberpumpe eingesetzt. Auch diese Vorpumpe wie die Vorpumpe der STM-Kammer ist über Zeolithfalle, ein elektropneumatisches Eckventil VAT 26382-KA 41 und ein langes Rohrsystem von der Kammer getrennt und steht in der schallgedämmten Kiste. Oberhalb davon in der Waagerechten ist Flansch 28 angebracht. Er trägt die Transferstange MDC LLC 1336-OPT, mit der über einen Hub von 930 mm die Proben aus oder in die STM-Kammer transferiert werden können. Die Probe wird mittels des Wobble-Sticks der STM-Kammer auf die Sample-Stage übergeben.

Oberhalb der Transferstange befindet sich seitlich versetzt Flansch 30 blind gedeckelt. Senkrecht nach oben zeigt Flansch 21. Dieser ist mit einer Ionenkanone Specs IQE 11/35 bestückt. Die Ionenkanone wird von einem Specs PU IQE 11/35 gesteuert. In der Übergabeebene nach links zeigt Flansch 22 mit einem manuellen UHV-Schieber VAT 10844-CE08-0004. Über diesen Flansch sind die STM-Kammer und die Präparationskammer miteinander verbunden, lassen sich aber durch das Plattenventil voneinander trennen. Neben der Transferstange ist Flansch 29 mit einem Fenster angebracht. Dieses ist auf die Probenoberfläche auf der Sample-Stage ausgerichtet und ermöglicht so den Blick in die STM-Kammer und das Beobachten der Probe auf der Transferstange bei beim Transfer zwischen den Kammern. Senkrecht über der Kammerachse, im 45° Winkel verkippt, befindet sich Flansch 46. Das eingebaute Fenster ist auf die Probe in der Übergabeebene am oberen Punkt ausgerichtet. Im 30° Winkel zur Senkrechten verkippt befindet sich ein Fenster an Flansch 47 und dient mit einer Halogenlampe zur Ausleuchtung der Kammer.

An der Stirnseite gegenüber des Manipulatordeckels befindet sich an Flansch 42 ein Wobble-Stick, dessen Achse um 20° gegen die Kammerachse verkippt ist und auf den oberen Punkt der Übergabeebene ausgerichtet ist. Er dient dazu, die Probe von der Transferstange auf den Manipulator der Präparationskammer umzusetzen. Links daneben befindet sich an Flansch 41 ein großes CF150 Fenster, das den Blick auf alle Vorgänge in der Kammer zulässt.



Abbildung 2-23: Blick in die Präparationskammer durch das große Fenster an Flansch 41. Die Probe befindet sich gerade vor dem Verdampfer (nicht im Bild).

Unterhalb des Fensters sind die Flansche 43 und 44 angebracht. Flansch 44 trägt ein Ventil zur Belüftung der Kammer, Flansch 43 elektrische Durchführungen, die aber nicht belegt sind. Rechts neben dem Fenster ist noch ein blinder Flansch 45.

Die Präparationskammer ist für den Einbau der Komponenten für Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) vorbereitet. Flansch 11 ist für den Analysator konzipiert, während an Flansch 2 die Röntgenröhre vorgesehen ist. Darüber hinaus ist die Kammer für weitere Verdampfer, z.B. an den Flaschen 15 und 16 in Abbildung 2-22 vorbereitet. Mit den vielen, noch unbelegten Flanschen ist die Kammer auch für zukünftige Anwendungen geeignet.

2.2.1. Der Probenmanipulator

Der Manipulator der Präparationskammer wurde im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und aufgebaut. Dabei wurde das Design an das der Sample-Stage der STM-Kammer angelehnt. Mit ihm lässt sich die Probe an jede Stelle der Kammer positionieren. Durch sein Design ist die Probenoberfläche um 50 mm von der Kammerachse entfernt. Sein Aufbau ermöglicht es, die Probe zu kühlen oder zu heizen. Die Probentemperaturen können zwischen 89 K und 1500 K betragen. Abbildung 2-24 zeigt eine schematische Schnittzeichnung des Manipulatorkopfes mit der Probenhalteraufnahme. In Abbildung 2-1 ist schematisch die Ansicht des Manipulatorkopfes von oben abgebildet.



Abbildung 2-24: Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von der Seite im Schnitt.



Abbildung 2-25: Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von oben. Weitere Detailzeichnungen finden sich im Anhang B.



Abbildung 2-26: Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von der Seite. Elektrische Kontaktierungen, Thermoelemente und Heizung sind noch nicht montiert.



Abbildung 2-27: Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von oben. An den beiden Gewinden in der Edelstahlgabel (Probenhalteraufnahme) werden die Thermoelementkontaktzungen befestigt.



Abbildung 2-28: Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von unten während des Zusammenbaus.

In Abbildung 2-26 ist zu erkennen, wie die Probenhalteraufnahme am zylindrischen Kupferkryostaten befestigt ist. Der massive Aufbau aus Kupfer gewährleistet eine gute Wärmeleitung vom Kristall zum Kryostaten. So konnte mit dem Aufbau 85 K Probentemperatur erreicht werden. In diesem Aufbau ist die Kupferplattform mit der gabelförmigen Probenhalterung durch Saphirscheiben und Keramiken elektrisch von der Kammermasse getrennt. Die gabelförmige Probenhalterhalterung auf der Plattform in Abbildung 2-27 lehnt an das Design der Sample-Stage in der STM-Kammer an. Sie ist aufgrund der Probenübergabe

mittels Wobble-Stick um 40° gedreht. Auch hier lässt sich der Probenhalter und damit die Probe nur in einer Position auf dem Manipulator befestigen. Um den Wärmekontakt zu verbessern, wird Probenhaltergabel durch Federn gegen die Plattform gezogen. Sie trägt darüber hinaus die federnden Thermoelementkontakte zur Kontaktierung des Probenhalters. An dem längeren Thermoelementschenkel ist außer der Thermoelementleitung noch ein weitere kaptonisolierte Leitung angepunktet. Über diese kann z.B. die Hochspannung für die Elektronenstoßheizung an die Probe gelegt werden. In dem Edelstahlrohr unterhalb der Plattform befindet sich die Heizpatrone. Sie besteht aus einem Keramikröhrchen mit zwei isolierten Bohrungen. In diesen Bohrungen verlaufen Tantaldrähte, an die oberhalb des Röhrchens das Filament angepunktet ist. Das Röhrchen wird von einem zweiteiligen Metallkörper eingeklemmt. An diesem Metallkörper ist ein Edelstahldraht geschraubt. Dieser ragt seitlich aus den Schlitzen im Edelstahlrohr der Probenhalterplattform heraus. Gegen den Metallkörper drückt von unten eine Feder, die gewährleistet, dass die Heizung in jeder Position des Manipulators gegen die Unterseite des Probenhalters gedrückt wird. Mit dem Wobble-Stick an der Übergabeseite der Präparationskammer kann man den Edelstahldraht des Heizungskörpers greifen. So lässt sich die Heizung herauf oder herunter fahren. Das Filament der Heizung wird von einem Keramikrohr umschlossen. So treffen die Elektronen bei der Elektronenstoßheizung ausschließlich auf die Unterseite der Probe im Probenhalter.



Thermoelementpaar und elektrische Zuleitung zu den Kontaktzungen der Probenhalteruafnahme

Abbildung 2-29: Der fertig aufgebaute Manipulatorkopf.

Durch ein Gelenk in der Plattform lässt sich die Probenoberfläche kippen. Dieses wird momentan nicht benötigt, dient aber für den zu einem späteren Zeitpunkt geplantem Einbau des XPS zur Ausrichtung der Probennormalen an der Achse des Röntgenanalysators. Zur besseren Wärmeleitung ist das Gelenk durch Kupferlitzen überbrückt. An der Plattform ist neben den Thermoelementen eine weitere elektrische Zuleitung befestigt. Die Plattform ist zur elektrischen Isolierung über Saphirscheiben an einem U-förmigen Kupferblock fest verschraubt. So kann die Plattform zusätzlich geerdet oder mit einer Hochspannung verbunden werden. Die Schenkel des Kupferblocks greifen um das würfelförmige Ende des Kryostaten. Das Gelenk der Plattform wird durch eine Gewindestange zwischen U-förmigem Kupferblock und Edelstahlrohr der Probenheizung fixiert. Abbildung 2-29 zeigt ein Foto des fertig aufgebauten Manipulatorkopfes.

Die Konstruktion des Kryostaten basiert auf einem in der Arbeitsgruppe bewährten Design (Abbildung 2-30) [28]. Der Kryostat besteht aus einem in der Achse durchbohrtem und in der Mantelfläche geschlitzten Kupferzylinder (Abbildung 2-30 links). Dieser Kupferzylinder ist

in eine entsprechende Hülse (Abbildung 2-30 rechts) eingepresst. Nach der Einpassung des Kupferzylinders in die Hülse (schematisch in Abbildung 2-31) verbleibt ein Hohlraum. Dieser ist so geformt, dass das Kühlmittel durch die Zentralachse des Kupferzylinders nach vorne geführt wird, dort in dem Hohlraum verdampft, und das Gas durch die Schlitze des Kupferzylinders zurückgeführt wird.



Abbildung 2-30: Die Bauteile des Kryostaten, hier aus Silber [29].



Abbildung 2-31: Schnitt durch den Kryostaten.

Der Kupferkryostat ist an ein Edelstahlrohr geschweißt. Konzentrisch in dem Edelstahlrohr verlaufen zwei weitere Edelstahlrohre. Das innerste Rohr, eine Kapillare mit einem inneren Durchmesser von 0,7 mm, dient zur Zuführung des flüssigen Stickstoffs. Sie reicht bis in die zentrale Bohrung des geschlitzten Kupferzylinders im Kryostaten. Zwischen innerstem Rohr

und dem zweiten Rohr befindet sich zur Wärmeisolierung Vakuum, und zwischen dem zweiten und dem äußeren Rohr wird der gasförmige Stickstoff zurückgeführt. In Abbildung 2-32 wird der Versorgungsaufsatz des Kryostaten auf dem Manipulator schematisch wiedergegeben.



Abbildung 2-32: Schematische Abbildung des Aufsatzes für den Manipulator zur Versorgung des Kryostaten mit flüssigem Stickstoff. Genauere Detailzeichnungen sind in Anhang A.

Zum Ausheizen der Kammer muss die Versorgungseinheit entfernt werden können. Um die Kapillare leichter in den Bohrung des Kupferzylinders einführen zu können befindet sich kurz vor dem Kryostaten eine sternförmige Zentrierhilfe. Da die Probe auf dem Manipulator während der Präparation vor die verschiedenen Einbauten bewegt wird, ist der Versorgungsaufsatz in der Zentrierhilfe drehbar gelagert. Weitere Details des Versorgungsaufsatzes werden in Anhang B gezeigt. Als Lager dienen auch die Teflonscheiben im Versorgungsaufsatz. Zur Abdichtung gegen Stickstoffverlust dienen O-Ringe.

Das äußere Versorgungsrohr trägt mittels Manschetten auf der Vakuumseite ein weiteres Rohr. Der Mantel des Rohres ist zur besseren Pumpwirkung mehrfach durchbrochen, und dient dem Schutz des Faltenbalges. Diese Manschetten dienen darüber hinaus zur Fixierung von Keramikrohren in dem verbleibenden Zwischenraum. In den Keramikrohren verlaufen die Litzen zur elektrischen Versorgung des Heizfilaments, die Thermoelemente für die Probe und die Probenplattform sowie die Leitungen zur elektrischen Kontaktierung der Probe bzw. der Plattform. Elektrische Durchführungen erlauben die elektrische Verbindung außerhalb des Vakuums, wie in Abbildung 2-33 zu sehen. Diese befinden sich an der sogenannten Glocke konzentrisch um die Manipulatorachse.





Der gesamte Aufbau ist an einem Manipulator befestigt. Der Manipulator ist an der Stirnseite der Präparationskammer an einem drehbaren CF 150 Flansch 1 in Abbildung 2-21 und Abbildung 2-22 befestigt. Direkt an dem Flansch ist ein X,Y-Tisch geschraubt. Er dient dazu die Manipulatorachse entlang der Kammerachse auszurichten. An den Tisch schließt sich ein Faltenbalg an. Er dient dem Längenausgleich bei der Verschiebung der Probe in der Z-Richtung. Die Verschiebung erfolgt durch eine Spindel, die auf einen Schlitten wirkt. Auf dem Schlitten ist ein CF43 Flansch befestigt, der das andere Ende des Faltenbalges trägt. Daran schließt sich eine zweistufig gepumpte Drehdurchführung Thermionics RNN 150. Die erste Stufe der Drehdurchführung wird von der Vorpumpe der Turbo der Präparationskammer gepumpt. Die zweite Stufe wird von einer kleinen Ionengetterpumpe VARIAN Vacion 2 1/s mit der Steuerung VARIAN MiniVac 9290291 gepumpt. An dieser Drehdurchführung ist die Glocke für die elektrischen Kontaktierungen angeflanscht. Die Glocke trägt auch den Flansch mit den Versorgungsanschlüssen für den Kryostaten.

2.2.2. Der Verdampfer

Dem Verdampfer kommt durch seinen Aufbau bei der Präparation große Bedeutung zu. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, beeinflusst er das Wachstum und die Nukleation des Kupfers maßgeblich. Daher wird sein Aufbau nun beschrieben.



Abbildung 2-34: Der verwendete Verdampfer in einer halbtechnischen Darstellung HV: Hochspannungsdurchführung, FM: Anschluss für den Flussmonitor, TC: Thermoelement [30].

Zum Aufdampfen des Kupfers wird ein Focus-Verdampfer EFM3 (Abbildung 2-34) mit der Steuerung EVC300 verwendet. Das Kupfer befindet sich in einem Molybdän-Tiegel. Der Tiegel ist elektrisch von der Kammermasse getrennt. An diesen Tiegel (Crucible in Abbildung 2-35) wird eine Hochspannung von 800 V gelegt. Um den Tiegel herum verläuft ein Filament. Wird dieses geheizt, treten Elektronen aus der Filamentoberfläche aus, werden von dem Tiegel angezogen, und geben ihre kinetische Energie an den Tiegel ab. Dadurch wird das Kupfer geheizt, bis es schließlich verdampft.

Während dieses Prozesses entstehen auch Kupferionen. Da diese proportional zur verdampften Kupfermenge sind, werden sie zur Flussüberwachung von einem Flussmonitor gemessen. Von den entstandenen Ionen wird aber nur ein Teil durch den Flussmesser aufgefangen. Ein Teil der Kupferionen verlassen mit den verdampften Kupferatomen den Verdampfer. Nach Kirschner [31] haben die Ionen, die den Verdampfer verlassen eine Energie, die dem angelegten Potential entspricht (Abbildung 2-36).



Abbildung 2-35: Der innere Aufbau des Verdampfers EFM3.



Abbildung 2-36: Energieverteilungskurven positiver Ionen, die einen Verdampfer verlassen. Es sind die Kurven für drei verschiedene Potentiale - in diesem Fall am Kobaltstab (kein Tiegel) bei konstantem Emissionsstrom von 8 mA Auffallend ist der starke Intensitätsabfall bei der dem Potential entsprechenden Energie [31].

Demnach haben die Ionen bei den Untersuchungen in dieser Arbeit eine Energie von 800 eV.

2.3. Die Schleuse

An der STM-Kammer ist über ein Plattenventil MDC GV-1500M eine Schleuse (Load-Lock), wie schematisch in Abbildung 2-37 gezeigt, angebracht. Die Abbildung 2-3 zeigt die Position der Schleuse an der STM-Kammer. Die Schleuse dient zum Einschleusen von Proben im Probenhalter, oder der STM Spitzen im Spitzenhalter. So ist es möglich die Probe oder die Spitze zu wechseln, ohne das Vakuum der Kammer zu brechen.



Abbildung 2-37: Die Schleuse (Load-Lock) mit Transferarm.

Die Turbomolekularpumpe der STM Kammer dient auch zum Anpumpen der Schleuse. Die Schleuse wird zusätzlich von einer Ionengetterpumpe VARIAN VacIon 21/s mit der Steuerung VG IP83A gepumpt. Diese Pumpe dient auch zur Druckanzeige in der Schleuse. Die Schleuse lässt sich über ein eigenes Ventil belüften. War die Schleuse einmal geöffnet, ließ sich über Nacht ein Druck von $<1*10^{-7}$ mbar erreichen, bei dem es problemlos möglich war, Probe oder Spitze in die Kammer zu transferieren. Zum Transfer in die STM-Kammer dient hier eine Transferstange MDC E-MT-24.

2.4. Dosiersystem

Das Dosiersystem dient der Zuführung definierter Gasmengen und -mischungen in das Vakuumsystem. Wie der schematischen Darstellung in Abbildung 2-38 links zu entnehmen, stehen zehn Anschlüsse mit Dosierventilen zur Verfügung. Rechts wird ein Foto des fertig aufgebauten Dosiersystems gezeigt. An ein Dosierventil wird jeweils eine Gasdruckdose angeschlossen. Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden eine Druckdose Kohlenmonoxid (Linde) und ein Glaszylinder mit entgastem Reinstwasser angeflanscht. Das Dosiersystem verfügt über ein eigenes Druckmeßsystem MKS Baratron Typ 121A, und kann separat über die Turbopumpe der STM-Kammer abgepumpt werden. Zur Vermeidung der Übertragung von Schwingungen ist das System über einen flexiblen Faltenbalg mit dem Vakuumsystem, und über einen Wellbalg mit der Turbopumpe verbunden. Das Gas wird über einen MultiCapillary Array Doser senkrecht auf die Probe in der Präparationskammer

gerichtet dosiert. Das Gas kann auch über den Nadeldoser auf die Probe in der STM-Kammer dosiert werden. Dadurch kann die Adsorption während des Gasangebotes mit dem STM untersucht werden.



Abbildung 2-38: Das Dosiersystem schematisch links von der Seite, rechts von oben.



Abbildung 2-39: Foto des fertig aufgebauten Dosiersystems.

3. Verwendete Methoden

3.1. Das Rastertunnelelektronenmikroskop (STM)

3.1.1. Grundlagen

Im Jahr 1982 stellten Binning und Rohrer, Mitarbeiter von IBM, eine neue Methode vor, mit der man die Topografie von Oberflächen auf atomarem Maßstab abbilden konnte [32]. Hierbei wird eine, auf atomarer Ebene scharfe Spitze berührungslos über eine Oberfläche geführt. Das bildgebende Verfahren beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt [33-37]. Bewegt sich ein Elektron der Masse *m* mit der Energie *E* in einem Potential V(z), wie in Abbildung 3-1 schematisch gezeigt, wird sein Zustand klassisch durch

$$\frac{p_z^2}{2m} + V(z) = E$$
 Gleichung 3-1

beschrieben. Hält sich das Elektron an einem Ort auf, bei dem E > V(z) ist, hat das Elektron ein von Null abweichendes Moment p_z . Das Elektron kann nicht in Orte eindringen an denen E < V(z) ist, wie in einem Potentialwall.



Abbildung 3-1: Der Unterschied zwischen klassischer Theorie und Quantentheorie. In der Quantenmechanik hat das Elektron eine geringe Wahrscheinlichkeit, durch eine Potentialbarriere zu tunneln [35].

In der Quantenmechanik wird der Zustand dieses Elektrons durch eine Wellenfunktion $\Psi(z)$ (Gleichung 3-2) beschrieben, die die Schrödingergleichung erfüllt. Im eindimensionalen Fall gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2}\Psi(z)+V(z)\Psi(z)=E\Psi(z)$$
 Gleichung 3-2

In der nach klassischer Vorstellung erlaubten Region gibt es folgende Lösungen für diese Gleichung

$$\Psi(z) = Ae^{\pm ikz}$$
 Gleichung 3-3

mit

$$k = \sqrt{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}}$$
 Gleichung 3-4

als Wellenvektor. In dem nach klassischer Vorstellung für das Elektron verbotenen Potentialwall hat Gleichung 3-2 die Lösung

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{-kz}$$
 Gleichung 3-5

mit

$$k = \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}}$$
 Gleichung 3-6

als inverse Abklinglänge. Sie beschreibt einen Zustand des Elektrons, der in + z-Richtung abnimmt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Elektron in der Nähe von Punkt z ist proportional zu $|\Psi(0)|^2 e^{-2kz}$, mit einem Wert größer Null im Potentialwall. Damit hat das Elektron auch eine geringe Wahrscheinlichkeit, den Potentialwall zu durchdringen.

Die Wellenfunktionen der Elektronen des Spitzenmaterials reichen also über die begrenzenden Potentialwälle hinaus. Ebenso verhält es sich mit den Wellenfunktionen der Elektronen an der Oberfläche des untersuchten Materials. Bringt man nun die Spitze nahe genug auf die Oberfläche, überlappen sich die Wellenfunktionen, und die Elektronen können von der Spitze in die Oberfläche wechseln (=tunneln), obwohl sie von dieser noch durch eine Potentialbarriere (Vakuum) getrennt sind (Abbildung 3-2)



Abbildung 3-2: Eine eindimensionale Metall-Vakuum-Metall Tunnelverbindung.

Die Austrittsarbeit Φ einer Metalloberfläche ist als die kleinste Energie definiert, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Volumen in das Vakuum zu bewegen. Die Austrittsarbeit ist dabei nicht nur vom Material, sondern auch von der kristallografischen Orientierung der Oberfläche abhängig. Die Höhe des Potentialwalls kann näherungsweise als die mittlere Austrittsarbeit der Oberfläche und der Spitze angenommen werden.

$$\Phi = \frac{1}{2} \left(\Phi_{Spitze} + \Phi_{Oberfläche} \right)$$
 Gleichung 3-7

Die Breite des Potentialwalls ist *s*. Da die Elektronen in beide Richtungen tunneln können, fließt kein messbarer Strom, wenn Spitze und Probe leitend mit einander verbunden sind. Legt man nun eine Spannung (Bias) U zwischen den beiden Materialien an, fließt der sogenannte Tunnelstrom I. Liegt nun ein Zustand Ψ_n mit seinem Energieniveau E_n zwischen E_F und E_F - eU kann er in die Spitze tunneln. Ist nun die Bias-Spannung wesentlich kleiner als die Austrittsarbeit sind alle Zustände in der Nähe der Fermi-Kante relevant. Die Wahrscheinlichkeit *w* für ein Elektron vom Zustand E_n in die Spitze zu tunneln ist dann gegeben durch

$$w \propto |\Psi_n(0)|^2 e^{-2ks}$$
 Gleichung 3-8

mit

$$k = \sqrt{\frac{2m(eU - E)}{\hbar^2}}.$$
 Gleichung 3-9

Mit eV als Einheit für die Austrittsarbeit und $Å^{-1}$ als Einheit für *k* ergibt sich die inverse Abklinglänge *k*:

$$k = 0.51 \sqrt{\Phi(eV)} \text{\AA}^{-1}$$
. Gleichung 3-10

In einem STM-Experiment rastert die Spitze über die Probenoberfläche. Während eines Scans ändert sich der Zustand der Spitze normalerweise nicht. Der Tunnelstrom ist direkt proportional zu der Anzahl der Zustände in der Probe innerhalb des Energieintervalls *eU*. Diese Zahl hängt lokal von der Art der Probenoberfläche ab.

$$I \propto \sum_{E_n = E_F - eU}^{E_F} \left| \Psi_n(0) \right|^2 e^{-2ks}$$
 Gleichung 3-11

Ist *eU* so klein, dass die Dichte der elektronischen Zustände darin nicht variiert, kann Gleichung 3-11 in der Art von lokaler Zustandsdichte (Local density of states LDOS) an der Fermi-Kante geschrieben werden. An einem Ort *z* und der Energie *E* ist die LDOS $\rho_S(z,E)$ der Probe gegeben durch :

$$\rho_{S}(z,E) \equiv \frac{1}{eU} \sum_{E_{n}=E-eU}^{E} |\Psi_{n}(z)|^{2} \qquad \qquad \text{Gleichung 3-12}$$

Für ein ausreichend kleines eU. Dann wird der Tunnelstrom durch

$$I \propto V \rho_s(0, E_F) e^{-2ks} \approx V \rho_s(0, E_F) e^{-1.025\sqrt{\phi s}}$$
Gleichung 3-13

gegeben.

3.1.2. Das Modell von Tersoff und Hamann

Das in dem vorangegangenen Kapitel beschriebene Modell für einen rechteckigen eindimensionalen Potentialwall der Dicke d beschreibt die Form der Spitze nur unzureichend. Die Spitze hat einen Radius R, somit hat der Potentialwall eine spherische Form. Die Lösungen für die Schrödingergleichung eines kugelförmigen Potentialwalles mit dem Radius R um den Mittelpunkt r₀ wurden als Wellenfunktion der Spitze eingesetzt. In Abbildung 3-3 wird die Geometrie des Tunnelkontaktes schematisch wiedergegeben.



Abbildung 3-3: Schematisches Bild der Geometrie am Tunnelkontakt [38].

Tersoff und Hamann [38, 39] nahmen an, dass nur die Lösung der s-Welle ausschlaggebend ist. Mit dieser Annahme ist der Tunnelstrom proportional zur LDOS der Fermi-Kante am Mittelpunkt r₀ des Spitzenradius entsprechend der Definition des LDOS in Gleichung 3-12.

$$I \propto \sum_{E_{\mu=}=E_{F}-eV}^{E_{F}} \left| \Psi_{\mu}(r_{0}) \right|^{2} = eU\rho_{S}(r_{0}, E_{F})$$
Gleichung 3-14

Nach Tersoff und Hamann ist demnach ein STM-Bild aufgenommen im "constant current modus" eine Abbildung nur der LDOS der Fermi-Kante an der Oberfläche; die Eigenschaften der Spitze werden vernachlässigt. Bei Metallen decken sich die Umrisse der LDOS an der Fermi-Kante bei einem gewissen Abstand mit der Elektronendichte. Das bedeutet dass die STM-Bilder von Metallen die Umrisse der Ladungsdichte an der Oberfläche wiedergeben. Für eine Metalloberfläche mit der Gitterkonstanten *a* in einer bestimmten Richtung kann für die Amplitude der Korrugation der LDOS an der Fermi-Kante als Funktion des Abstandes Spitze – Oberfläche angenommen werden [37, 38]:

$$\Delta z \approx \frac{2}{k} \exp\left(-2\left(\sqrt{k^2 + \frac{\pi^2}{a^2}} - k\right)z\right)$$
 Gleichung 3-15

Hier ist *z* der Abstand der Atomkerne in der obersten Lage zum Kugelmittelpunkt r₀ der Spitze. Mit einem typischen Wert für die Austrittsarbeit von $\Phi = 4$ eV zeigt Abbildung 3-4 die grafische Darstellung der Gleichung 3-15 für verschiedene Periodizitäten *a*. Die Korrugation hängt in diesem Modell stark von der Periodizität ab. Bei großen Periodizitäten $a \gg \pi/k$ ist die Korrugation nahezu unabhängig vom Abstand der Spitze zur Oberfläche.



Abbildung 3-4: Die Korrugation als Funktion des Abstandes der Spitze zur Probe für verschiedene Periodizitäten *a* gemäß Gleichung 3-16 [37]. Die Berechnung der Werte erfolgte mit einem praxisnahen Wert für die Austrittsarbeit von $\Phi = 4$ eV. Die Linie M zeigt die Grenze für den Metall-Metallkontakt, die Linie T den Abriss des Tunnelkontaktes.

Das Modell von Tersoff und Hamann nimmt für den Radius der Kugel einen Wert von $R \approx 0.9$ nm an, und beschreibt die Spitze als Metall mit freiem Elektronengas [38]. Dieses Modell gibt eine gute Erklärung für die (1×2) Überstruktur von Au(110) in den topografischen Bildern des STM [39]. Die Überstrukturen mit Periodizitäten von 0,815 nm oder 1,223 nm sind jedoch deutlich größer als die Auflösung die mit dem STM im Experiment beobachtet werden kann. Für die meisten Metalle beträgt der Atomabstand 0,25 - 0,3 nm. Betrachtet man Gleichung 3-16 und Abbildung 3-4 bei einem realistischen Spitze-Oberfläche Abstand, ist die Korrugation der LDOS an der Fermi-Kante ist zu klein, um experimentell abgebildet zu werden. Das Modell kann somit die atomare Auflösung auf niedrig indizierten Metalloberflächen nicht erklären.

3.1.3. Ursache für die atomare Auflösung

Atome an der Oberfläche von Metallen unterscheiden sich von denen im Volumen des Materials dadurch, dass die Orbitale "oberhalb" der Oberfläche keine Wechselwirkung mit den Orbitalen anderer Atome erfahren. Man spricht von "Dangling Bonds". So wurde gezeigt, dass von dem obersten Atom eines Wolframclusters ein d_{z^2} -ähnlicher Zustand nahe der Fermi-Kante herausragt [40]. Betrachtet man, wie in Abbildung 3-5 schematisch gezeigt, den Tunnelkontakt als die Wechselwirkung zwischen solchen elektronischen Zuständen an der Spitze und elektronischen Zuständen der Oberfläche, kann die atomare Auflösung als Überhöhung der Korrugation der LDOS verstanden werden.



Abbildung 3-5: Modell zur überhöhten Korrugation in topografischen STM-Bildern am Beispiel eines d_{z^2} Zustandes an der W-Spitze und sp^3 Zuständen einer Si-Oberfläche [41].

Während im Tersoff Hamann Modell die Ladungsdichteverteilung der Oberfläche mit einer s-Wellenfunktion an der Spitze abgebildet wird, wird mit einem d_{z^2} -Zustand an der Spitze die fiktive Oberfläche mit Zuständen an jedem Atom der Oberfläche abgebildet. Das führt zu einer deutlich stärkeren Korrugation, mit der dann STM Bilder in atomarer Auflösung erhalten werden können.

3.1.4. Chemischer Kontrast

Wie in Kapitel 3.1.2 gezeigt, hängt der Tunnelstrom nicht nur vom Abstand der Spitze zur Probe ab, sondern auch von den elektronischen Eigenschaften der Oberfläche. Damit können Atome unterschiedlicher Elemente an der Oberfläche unterschieden werden. Im Extremfall können sogar die verschieden Atome einer Legierung unterschieden werden [13, 42]. Darüber

hinaus gibt es viele Beispiele chemischen Kontrastes, die durch die beschriebenen Theorien nicht erklärbar sind.

Im einfachsten Fall, des echten topografischen Effektes können die Atome anhand ihrer Größe unterschieden werden. Auch können sie z.B. aufgrund einer Oberflächenrekonstruktion eine andere Höhe haben, als die umgebenden Atome der Probe (Buckling). Dieses ist schematisch in Abbildung 3-6 A) gezeigt.





Die zweite Möglichkeit chemischen Kontrast zu erhalten, ist der Unterschied in der lokalen elektronischen Zustandsdichte (Abbildung 3-6 B) gemäß der Theorie von Tersoff und Hamann (Kapitel 3.1.2). Die Zustandsdichten können für unterschiedliche Atomsorten voneinander abweichende Werte annehmen.

Auch können Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe, die in den bisher beschriebenen Theorien nicht berücksichtigt werden können, zu chemischem Kontrast führen (Abbildung 3-6 C). Die unbekannte geometrische Struktur und die chemischen Eigenschaften der Spitze konnten bisher theoretisch nicht erfasst werden. Es wird aber angenommen, dass die Elemente der Oberfläche unterschiedliche chemische Reaktivitäten haben. Bei kleinen Abständen zwischen Spitze und Probe beginnen Kräfte zwischen dem Spitzen-Atom und der Oberfläche zu wirken, die der Stärke chemischer Bindungen zugeordnet werden können, auch wenn der Abstand noch zu groß ist, um die Bildung einer chemischen Bindung zuzulassen [42]. Durch diese Kraft können die Atome der Tunnelstrecke aus ihrer Ruhelage bewegt werden, und mit der Möglichkeit, dass die Ladungsdichte aufgrund dieser Vorstufe (Precursor) einer chemischen Bindung zunimmt, wird der Tunnelstrom erhöht. Als Ergebnis werden Oberflächenatome mit einer höheren chemischen Affinität zum Spitzenatom im STM-Bild heller dargestellt. Da dieser Mechanismus stark von der chemischen Natur des Spitzen-Atoms abhängt, wird angenommen, dass dieses eine typische Verunreinigung (Adsorbat) wie CO oder S ist. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass reaktivere Elemente immer heller wiedergegeben werden [42].

3.1.5. Der mechanische Aufbau

Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand *s* (Gleichung 3-14) der Spitze zur Oberfläche erfordert eine hochgenaue und zugleich sehr schnelle Mechanik zur Positionierung der Spitze. Darüber hinaus ist zur Auflösung einzelner Atome eine laterale Auflösung von < 0,2 nm erforderlich [43]. Dieses wird mittels Piezokeramiken (Scanner), im einfachsten Fall entlang der drei Raumachsen, und einem elektronischen Regelkreis realisiert, wie in Abbildung 3-7 gezeigt.



Abbildung 3-7: Der prinzipielle Aufbau eines Rastertunnelelektronenmikroskops [34].

Piezokeramiken besitzen die Eigenschaft, dass sich ihre Länge proportional zu einer angelegten Spannung ändert. Eine weitere Bauform ist der Röhrenscanner, wie er in dieser Arbeit eingesetzt wird. Hier sind auf der Oberfläche einer röhrenförmigen Piezokeramik wie in Abbildung 3-8 gezeigt Elektroden aufgebracht. Werden an die Elektroden unterschiedliche Spannungen angelegt, verbiegt sich das Röhrchen, und die Spitze führt eine laterale Bewegung aus. Werden an alle Quadranten die gleiche Spannung angelegt, erfolgt eine Längenänderung des Piezoröhrchens. Die verschiedenen Steuerspannungen lassen sich dabei auch addieren. Man kann also gleichzeitig eine laterale Bewegung der Spitze und eine Längenausdehnung des Röhrchens erzwingen [44].



Abbildung 3-8: Zur Funktionsweise des Rastertunnelelektronenmikroskops [45].

Zur Bestimmung der Oberflächentopografie wird der Spannungsverlauf an den Piezoquadranten so geführt, dass sich die Spitze in einem Raster über die Oberfläche bewegt. Eine Steuerelektronik überwacht dabei den Tunnelstrom zwischen der Spitze und der Probe. Weicht der Tunnelstrom von einem vorgegebenen Wert ab, korrigiert die Elektronik die Steuerspannungen für die Länge, da der Tunnelstrom vom Abstand Spitze Probe abhängig ist. Die Spannungen für die drei Raumrichtungen der Spitze dienen gleichzeitig als x, y, z Position der Spitze. So wird für jeden Rasterpunkt die Höheninformation aufgenommen, und man erhält ein quasi-topografisches Bild der Oberfläche.

Mit diesem Aufbau lassen sich nun verschiedene Betriebsmodi und damit unterschiedliche Messmethoden durchführen.

• Constant Current (j = const.)

Bei dieser Methode wird die Spitze rasterförmig über die Oberfläche geführt. Um den Tunnelstrom konstant zu halten muss der Regelkreis aufgrund der Topografie und anderer Eigenschaften der Oberfläche die Höhe z der Spitze nachregeln. Dabei wird die Steuerspannung des z-Piezos als Höhensignal aufgezeichnet. Man erhält so ein Bild der lateralen Verteilung der Elektronendichte bzw. der elektronischen Austrittspotentiale. Diese sind bei den meisten Tunnelparametern überall gleich, und man erhält ein topografisches Bild der Oberfläche. Bei bestimmten Einstellungen kann man jedoch die verschiedenen Austrittspotentiale der Elemente unterscheiden. Dieses äußert sich dann in einer anderen topografischen Höhe, obwohl sie sich in der selben atomaren Kristallschicht befinden. Dieses wird chemische Spektroskopie genannt [13].

• Constant Height (z = const.)

Hier wird die Spitze in konstanter Höhe über die Oberfläche geführt. Der Regelkreis wird hierfür träge eingestellt. Dabei wird die Änderung des Tunnelstromes aufgezeichnet, und man erhält wieder ein topografisches Bild der Oberfläche mit den elektronischen Informationen. Diese Methode ist deutlich schneller als die Constant Current Methode, eignet sich aber nur bei sehr ebenen Proben.

• Tunnelspektroskopie

Führt man die Spitze an einen bestimmten Punkt und misst den Tunnelstrom, während man bei konstanter Höhe z die Spannung U ändert, erhält man über den Quotienten dI/dU die Leitfähigkeit der Tunnelstrecke. So lassen sich die Dichte und die Verteilung der Oberflächenzustände bestimmen.

• Messung der Austrittsarbeit

Ändert man den Abstand *s* um d*s* ändert sich auch der Strom *I*. Bei gleichzeitiger Messung von ln*I* lässt sich über den Zusammenhang

$$\frac{d\ln I}{ds} \approx \sqrt{\Phi} \qquad \qquad \text{Gleichung 3-16}$$

die effektive Austrittsarbeit der Oberfläche am Ort der Spitze bestimmen.

3.1.6. Erfassung und Auswertung der STM-Daten

Die Steuerung der STM-Spitze wird von einem SPM-Steuersystem der Firma RHK Modell SPM 100 in der Version 6.0 übernommen. In ihr sind die Piezotreiber und die Feedback-Elektronik untergebracht. Über eine D/A-Wandlerkarte wird sie von einem PC mit der Software SPM32 in der Version 5.06 gesteuert. Die Steuerungssoftware erzeugt Dateien im Format *.sm2. In diesen sind neben den Scanparametern die Bildinformationen der gescannten Oberfläche abgelegt.

Für die Auswertung der Bilder wurden die Dateien in das Programm SPIP in der Version 3.0008 vom 16. Juli 2003 der Firma Image Metrology A/S Dänemark geladen. Die Rohdaten wurden zunächst geglättet und das Rauschen und Spikes (Artefakte, die durch den Tunnelkontakt entstehen können) entfernt. Hierfür stehen verschiedene mathematische Methoden zur Verfügung. Darüber hinaus können die Höheninformationen in den Bildern angepasst werden. Um z.B. die Terrassenebenen parallel zur Bildebene auszurichten, wird die Neigung ("Slope") in X- und Y-Richtung ausgeglichen. Zur Bestimmung der Inselgrößen und

der Inseldichte wurde ein Bereich auf einer Terrasse ausgewählt. In diesem Bereich wurde die Kornanalyse durchgeführt. Bei Bedarf wurde das Bild gedreht, um den maximalen auswertbaren Bereich zu erreichen. Die Kornanalyse wurde anschließend solange optimiert, bis optisch alle Inseln erkannt wurden. Das Ergebnis der Analyse wurde in einem Textfile auf der Festplatte abgelegt. In Abbildung 3-9 wird die Vorgehensweise verdeutlicht.



Abbildung 3-9: Links der ausgewählte Bereich einer Terrasse nach der Glättung und der Slopekorrektur, in der Mitte die erkannten Inseln in flächiger Farbgebung, rechts in farbiger Kontur.

Die Software gibt nach der Analyse neben anderen Parametern den mittleren Inseldurchmesser und dessen Standardabweichung aus. Zur Bestimmung des Inseldurchmessers wird zunächst die Fläche der erkannten Inseln durch einfaches Auszählen der Pixel, die zur Insel gehören, bestimmt. Aus dieser Fläche wird über die Formel für die Fläche eines geometrischen Kreises der Durchmesser der Insel berechnet. Die Größenverteilung der Inseln wird neben der Tabellenform auch in Form eines Histogramms ausgegeben [46].

Die Software gibt ebenfalls die Anzahl der erkannten Inseln aus. Setzt man diese Zahl in Beziehung zur ausgewerteten Fläche erhält man die Inseldichte. Diese Zahl ist von der Auswahl des ausgewerteten Bereichs abhängig. Zum einen kann die Inseldichte nur auf einer Terrasse ausgewertet werden. Zum anderen ist die Verteilung der Inseln statistisch nicht überall identisch. In einer Auswertung einer Oberfläche mit einer Bedeckung von 0,05 ML wurde alleine schon zwischen den Auswertungen verschiedener Terrassen auf einem Bild einer Präparation ein Fehler von 20% ermittelt. Zur Überprüfung der Bedeckung einer Präparation ist diese Methode nur bedingt geeignet, da Kupfer, das an Stufenkanten angelagert ist, in der Auswertung nicht berücksichtigt wird.

3.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie bietet eine weitere Möglichkeit, die Oberfläche zu untersuchen. Bei dieser Methode werden Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 50 eV und 2000 eV als Messsonde eingesetzt. Da diese nur eine geringe Eindringtiefe von 0.3 bis 2 nm haben, werden nur die Atome der obersten Lagen untersucht. Die erhaltenen Spektren lassen direkte Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu. Mit etwas mehr Aufwand kann diese auch quantitativ ermittelt werden. Sogar die Bestimmung der Atomumgebung ist über die chemische Verschiebung möglich [47].



Abbildung 3-10: Energieschema mit den verschiedenen Möglichkeiten, wie ein Elektronenloch in einem angeregten Atom abgeregt werden kann. A) Emission eines Röntgenquants B) Emission eines Augerelektrons [47].

3.2.1. Der Auger-Prozess

Wird ein Atom so ionisiert, dass ein kernnahes Elektron entfernt wird, gibt es zwei Möglichkeiten, das entstandene Loch aufzufüllen [33, 47]:

- A) Ein Elektron eines energetisch höheren Niveaus fallt in die Lücke der inneren Schale und die dadurch frei werdende Energie wird in Form eines charakteristischen Röntgenquants hvemittiert (Abbildung 3-10 A).
- B) Die Elektronenlücke der inneren Schale wird durch ein äußeres Elektron aufgefüllt. Die hierbei freiwerdende Energie wird jedoch strahlungslos auf ein zweites Elektron (Auger-Elektron) übertragen, welches dann das Atom mit einer charakteristischen Energie verlässt (Abbildung 3-10 B).

Der Effekt B) wird nach seinem Entdecker, Pierre Auger [48] Auger-Effekt genannt. Dabei ist die Art (und Energie) der Anregung unerheblich, und z.B. kann mittels Elektronenstrahl, oder mit Röntgenstrahlung erfolgen. Die Auger-Elektronen werden nach den Energieniveaus bezeichnet, die an ihrer Entstehung beteiligt waren. In der Standard-Notation ist ein W_oX_pY_g-Auger-Elektron aufgrund der Elektronenlücke auf der Schale W entstanden. Die Lücke wurde durch ein Elektron aus der Schale X aufgefüllt. Dessen Energie wurde an das Auger-Elektron der Schale Y übertragen, welches dadurch emittiert wurde. Die Indizes o, p und q bezeichnen die jeweiligen Nebenquantenzahlen [33, 47]. Da die Energien der Orbitale eines Elements für dieses spezifisch sind, ist das Energiespektrum der Elektronen charakteristisch für das jeweilige Element. Mit zunehmender Bindungsenergie verringert sich die Auger-Elektronen-Ausbeute jedoch zugunsten der Röntgenemission [33, 47].

3.2.2. Instrumentation

Um die Energien der Auger-Elektronen zu messen, wird in dieser Arbeit eine 4-Gitter LEED/Auger Optik, wie in Abbildung 3-11 schematisch gezeigt, eingesetzt.

Die vier Gitter sind dabei konzentrisch angeordnet. Die Probe befindet sich im Krümmungsmittelpunkt der Anordnung. Das erste Gitter liegt auf Probenpotential. Das zweite und dritte Gitter tragen die Abbremsspannung U_g. Die durch die primären Elektronen aus der Elektronenkanone erzeugten Auger-Elektronen laufen durch die Gitter auf den als Kollektor dienenden Leuchtschirm, wenn die Energie der Auger-Elektronen größer als die Schwellenenergie $E_g = e \cdot U_g$ ist. Das vierte Gitter auf Erdpotential dient dazu, eine kapazitive Kopplung der modulierten Spannung an den Abbremsgittern auf den Kollektor zu verhindern. Der Kollektorstrom *I*(*E*) ist durch das Integral aller Elektronen oberhalb der Schwellenenergie gegeben.



Abbildung 3-11: Blockschaltbild der Vier-Gitter Optik im AES-Modus [34].

Da das Signal der Auger-Elektronen sehr gering ist, wird das Potential U₁ der Abbremsgitter mit (U₂sin ω t) moduliert. Über einen phasensensitiven lock-in-Verstärker wird das Messsignal f=(U₁+(U₂sin ω t) mit dem Referenzsignal verglichen und der Kollektorstrom *I*(*E*) an das Erfassungsgerät (z.B. X-Y-Schreiber oder A/D-Wandler) ausgegeben. Um das Auger-Spektrum zu erhalten wird der Kollektorstrom *I*(*E*) mittels des Lock-in Verstärkers zweimal differenziert

$$\frac{d^2 I(E)}{dE^2} = \frac{dN(E)}{dE}$$
 Gleichung 3-17

Der erhaltene Wert wird gegen die Schwellenenergie E_g aufgetragen. Da für jedes Element die Energie der einzelnen Auger-Übergänge charakteristisch ist, zeigen sich für die verschiedenen Elemente charakteristische Intensitäten bei der der jeweiligen Schale entsprechenden Schwellenenergie *E*.

Element	Übergang	Energie [eV]
Nickel	$L_3M_{23}M_{23}$	718
Nickel	$L_3M_{23}M_{45}$	785
Nickel	$L_3M_{45}M_{45}$	849
Kupfer	$L_3M_{23}M_{23}$	778
Kupfer	$L_3M_{23}M_{45}$	850
Kupfer	$L_3M_{45}M_{45}$	922
Kohlenstoff	$KL_{23}L_{23}$	275
Sauerstoff	KL ₂₃ L ₂₃	510

Tabelle 3-1:Übersicht über die intensivsten Auger-Zerfälle von Nickel und Kupfer sowie von
Kohlenstoff und Sauerstoff im Bereich von 650-1000 eV.

Durch die, auch "Fingerprint" genannten charakteristischen Peakfolgen mit den elementtypischen Intensitäten lassen sich auch Elemente unterscheiden, bei denen sich

einzelne Peaks überlagern. In Tabelle 3-1 sind die wichtigsten Übergänge der in dieser Arbeit untersuchten Metalle aufgeführt.

3.2.3. Beobachten des Wachstums mit AES

Die zur Anregung des Auger-Zerfalls verwendeten Primär-Elektronen von 3 keV dringen nicht nur in die oberste Lage der Probe ein. So wird der Auger-Zerfall auch aus tieferen Schichten beobachtet. Die Intensität der Auger-Elektronen aus den tieferen Lagen wird dabei in jeder darüber liegenden Lage exponentiell gedämpft.

Beobachtet man das AES-Signal z.B. während des Lage-für-Lage-Wachstums einer dünnen Metallschicht auf einem Adsorbat, so äußert sich der Abschluß einer Lage durch das Abfallen der Intensitätszunahme, wie in Abbildung 3-12 gezeigt.



Abbildung 3-12: Auftragung der Intensität des AES-Peaks von Cu (922 eV, L₃M₄₅M₄₅-Zerfall) gegen die Aufdampfzeit bei 300 K [49]

Deutlich zu sehen ist die Änderung der Steigung bei etwa 80 s. Ab diesem Zeitpunkt ist die erste Lage vollständig geschlossen. Jedes weitere Atom der zweiten Lage dämpft das Signal der ersten Lage. Dadurch ändert sich die Steigung im weiteren Verlauf. Ein weiterer Steigungsabfall wäre bei den Vielfachen der 80 s zu erwarten. Jedoch ist das Rauschen im Vergleich zur Intensitätsabnahme zu groß. Nach dieser Methode lässt sich die Bedeckung des Kupfers auf Nickel zusätzlich zum Schwingquarz kalibrieren [50].

3.3. Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Neben der Auger-Elektronen-Spektroskopie wird die Beugung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) häufig zur Untersuchung von Einkristalloberflächen eingesetzt. Da LEED nur zur Überprüfung der Qualität der Oberflächenrekonstruktion des Nickelkristalls eingesetzt wurde, wird es im Folgenden nur kurz vorgestellt.

Nach der von L. de Broglie 1924 [51] postulierten Wellennatur der Materie lässt sich einem Teilchen der Masse *m* und der Geschwindigkeit *v* die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$
 Gleichung 3-18

mit der Planckschen "Konstanten" *h* zuordnen. Diese Gleichung stellt die Grundlage für die Beugung von Elektronen an Kristalloberflächen dar [33, 34, 47]. Gemäß dieser Gleichung haben Elektronen mit einer Energie von 150 eV eine Wellenlänge von etwa 0,1 nm. Elektronen mit dieser Energie werden an periodischen Kristallgittern gebeugt. Dadurch kann wie bei elektromagnetischer Strahlung ein Interferenzmuster erzeugt werden. Die Art des Interferenzmusters lässt Rückschlüsse auf die Anordnung der Atome in der periodischen Kristalloberfläche zu. Unterschiedliche Intensitäten in den Beugungsmustern oder Unschärfe des Interferenzmusters geben die Qualität der Ordnung im periodischen Gitter der Oberfläche wieder.

3.3.1. Instrumentation

Zur Abbildung der Beugungsmuster wird die in Kapitel 3.2.2 beschriebene 4-Gitter-Optik eingesetzt. Jedoch sind die einzelnen Gitter anders beschaltet. Dies ist im Blockschaltbild in Abbildung 3-13 zu erkennen.



Abbildung 3-13: Blockschaltbild der Vier-Gitter Optik im LEED-Modus [34].

Elektronen aus der integrierten Elektronenkanone werden an der Kristalloberfläche gebeugt und fliegen durch die Gitter auf den Leuchtschirm. Das der Probe zugewandte Gitter liegt hierbei auf Probenpotential. Dadurch entsteht ein feldfreier Raum zwischen Probe und Detektor, und die Elektronen können sich geradlinig ausbreiten. Die beiden folgenden Gitter liegen auf einem Abbremspotential Ug, so dass nur Elektronen mit $E > e \cdot Ug$ den dahinter liegenden Leuchtschirm erreichen können.

3.4. Temperatur-Programmierte Desorption (TPD)

Bei der Temperatur-Programmierten Desorption (TPD) wird die Probe zunächst abgekühlt, und dann mit einem oder mehreren Adsorbaten belegt. Anschließend wird die Temperatur, möglichst mit zeitlich konstantem Anstieg, langsam erhöht und die desorbierenden Teilchen mit dem Massenspektrometer detektiert [33].

Bei der Bestimmung der Anzahl der desorbierten Teilchen konkurriert die Zahl der desorbierenden Teilchen mit der Zahl der durch Pumpprozesse abgeführten Teilchen. Die Anzahl der detektierbaren Teilchen \dot{N} ist somit durch den Zusammenhang

$$N = N_{Desorption} - N_{Pumpleistung}$$
 Gleichung 3-19

gegeben.

Ist A die Oberfläche, R_D die Desorptionsrate (Teilchen pro Zeit und Fläche) und *S* die Saugleistung ergibt sich aus

$$N_{Desorption} = A \cdot R_D(T)$$
 Gleichung 3-20

und

$$\dot{N}_{Pumpleistung} = \frac{\Delta p}{RT} S$$
 Gleichung 3-21

der Zusammenhang

$$\dot{N} = \frac{\dot{p}V}{RT} = A \cdot R_D - \frac{\Delta p}{RT}S$$
Gleichung 3-22

Bei hoher Saugleistung ist die zeitliche Änderung der Teilchenzahl im System vernachlässigbar, und der Druckanstieg ist gegeben durch

$$\Delta p(t) = R_D \frac{ART}{S}$$
 Gleichung 3-23

Der Druckanstieg ist somit proportional zur Desorptionsrate.

Die Desorptionsrate wird durch einen Arrhenius-artigen Ansatz beschrieben:

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = -R_D A = -\nu_m N_{ad}^m \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right)$$
 Gleichung 3-24

Gleichung 3-25 ist auch als Polanyi-Wigner-Gleichung bekannt. Das m ist dabei die Ordnung der Desorption, v_m der zugehörige Frequenzfaktor und E_D die Energiedifferenz zwischem gebundenem und desorbiertem Zustand.

Bei einer Desorption nullter Ordnung (m = 0) ist die Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung. Ein Beispiel hierfür ist die Sublimation eines Festkörpers. Bei einer Desorption erster Ordnung (m = 1) ist die Desorptionsrate von der Bedeckung abhängig. Hier wird der Faktor v_m auch als Versuchsfrequenz bezeichnet. Die monomolekulare, nicht rekombinative Desorption nicht wechselwirkender Teilchen ist ein Beispiel für diese Ordnung. Im Fall zweiter Ordnung (m = 2) hängt die Desorptionsrate quadratisch von der Bedeckung ab. Beispiel für diese Ordnung ist die rekombinative Desorption. Dabei kann das Teilchen erst nach der Rekombination desorbieren. Während bei der Desorption erster Ordnung das Maximum an gleicher Temperatur im Spektrum verbleibt, verschiebt es sich bei der Desorption zweiter Ordnung bei zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen.

Die Art und die Anzahl der desorbierenden Teilchen werden mit einem Massenspektrometer detektiert. Trägt man nun die Intensität der einzelnen Massen gegen die Temperatur auf, erhält man Desorptionsspektren. Die Peakfläche gibt dabei die Menge der desorbierten Teilchen einer Masse, also eines Atoms oder Moleküls wieder. Zu Vergleichszwecken sollte die Probe immer in der selben Position vor dem Massenspektrometer stehen.

4. Metallschichtsysteme

4.1. Grundlegende Wachstumsprozesse

Im Allgemeinen unterscheidet man drei verschiedene Wachstumsmodi [52, 53], die in Abbildung 4-1 schematisch dargestellt sind. Diese gelten streng genommen nur für Homoepitaxie im thermischen Gleichgewicht [54]. Sie werden heute aber üblicherweise auch für Wachstum unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen eingesetzt. Beim Insel- (Volmer-Weber-) Wachstum nukleieren kleine Cluster auf der Substratoberfläche und wachsen dann in Form dreidimensionaler Inseln. Dies geschieht immer dann, wenn die Atome bzw. Moleküle des Adsorbats untereinander deutlich stärker gebunden sind als zum Substrat. Dieser Wachstumsmodus wird häufig beim Wachstum von Metallen auf Isolatoren, z.B. den Alkalihalogeniden oder Verbindungen mit Schichtstruktur wie Graphit, Glimmer oder den Schichtgitterhalbleitern (z.B. WSe₂, MoSe₂) beobachtet. Der Lagen- (Frank-van der Merwe-) Wachstumsmodus zeigt gerade das gegenteilige Verhalten. Da die Atome stärker zum Substrat als untereinander gebunden sind, bildet sich zuerst eine komplette Monolage auf der Oberfläche aus, die dann von weiteren - weniger stark gebundenen - Lagen bedeckt wird. Charakteristisch ist dabei die monotone Abnahme der Bindungsenergie bis hin zu den Bulk-Werten des deponierten Materials. Dieses Lagenwachstum erhält man im Falle von adsorbierten Gasen, z.B. Edelgasen auf Graphit und einigen Metallen, sowie auf zahlreichen Metall-Metall- und Halbleiter-Halbleiter-Systemen.



Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmodi [55].

Das Lagen-plus-Insel- (Stranski-Krastanov-) Wachstum liegt zwischen den beiden bereits vorgestellten Phänomenen. Nach der Ausbildung einer oder weniger Monolagen wird ein weiteres Lagenwachstum ungünstig und es bildet sich dreidimensionales Inselwachstum auf dieser Zwischenschicht aus. Für das Auftreten dieses Modus gibt es zahlreiche Ursachen und viele Faktoren, welche die für Lagenwachstum charakteristische Abnahme der Bindungsenergie stören können. Zum Beispiel kann es sein, dass die Atome der Zwischenschicht (z.B. eine Monolage) eine Struktur ausbilden, die zu der Oberfläche des Substrats passt. Diese Kristallstruktur lässt sich aber bei weiterem Wachstum nicht fortsetzen. Auch für diese Wachstumsform gibt es zahlreiche Beispiele in Metall-Metall-, Metall-Halbleiter- und Halbleiter-Halbleiter-Systemen sowie der Adsorption von Gasen auf Metallen und Schichtgitterverbindungen.

4.1.1. Beeinflussung des Wachstums durch eine Zwischenschicht

Um bei einem System, bei dem die Adsorbat-Atome stärkere Wechselwirkungen mit dem Substrat haben als untereinander, dennoch Inselwachstum bzw. Clusterbildung zu erzielen, kann eine Zwischenschicht mit geringen Wechselwirkungen zum Adsorbens eingefügt werden. In Abbildung 4-2 a) bis c) wird die Vorgehensweise am Beispiel von Xenon schematisch dargestellt.



Abbildung 4-2: Schematische Darstellung des Zwischenschicht-unterstützen Wachstums (buffer layer-assisted growth BLAG) [56].

Diese Methode wurde von Waddill et al. erstmals erfolgreich eingesetzt. So konnten metallische Kobaltcluster auf einer GaAs(110) Oberfläche erzeugt werden [57]. Auch konnte mit dem Zwischenschicht unterstützten Wachstum (Buffer layer-assisted growth: BLAG) das Wachstum von Germanium-Clustern auf Si(100) durch das Einfügen einer Xenon-Zwischenschicht beeinflusst werden [58]. Das Wachstum von Silberinseln auf Si(111) wird durch Xenon als Zwischenschicht verändert [59], und die Ausbildung von dreidimensionalen Silber-Nanoclustern wurde auf Ag(111) beobachtet [60]. Es konnten sogar makroskopische Strukturen produziert werden, indem die Xenon Zwischenschicht mittels Laser gezielt verdampft wurde, wie in Abbildung 4-2 d) schematisch gezeigt [61]. Weaver und Antonov schließlich stellten die These auf, dass Nanostrukturen von jedem Material auf jedem Material erzeugt werden können [56]. Edelgase wie Xenon bieten sich aufgrund ihrer generell schwachen Wechselwirkungen als Zwischenschicht an, wenn die Ausbildung von Clustern erwünscht ist. Soll dagegen lagenweises Wachstum erzielt werden, ist es für den Erhalt des oberflächenaktiven Einflusses wichtig, dass die Zwischenschicht (Surface-acting species: Surfactant) schnell an die Oberfläche des wachsenden Filmes segregiert [4, 62]. Egelhoff und Steigerwald beobachteten bei der Deposition von Nickel auf eine Cu(100) Oberfläche, dass eine gesättigte CO Lage die Agglomeration des Admetalls behindert, aber nicht unterdrückt, wie dies für Sauerstoff oder Kohlenstoff der Fall ist [63]. Auch konnten sie bei der Präadsorption von atomarem Sauerstoff oder Stickstoff lagenweises Wachstum von Eisen auf Cu(100) beobachten; CO als Zwischenschicht zeigte dagegen einen geringeren Einfluss. Im System Eisen auf Ag(111) führte atomarer Stickstoff zu lagenweisem Wachstum, dagegen zeigte Sauerstoff keinen Einfluss. Dabei ist der Einfluss der präadsorbierten Gase von deren Bedeckung abhängig: Durch unterschiedliche Bedeckungen von Sauerstoff konnte das epitaktische Wachstum von Kupfer- oder Nickelinseln auf Cu (100) kontrolliert werden [64]. Im Halbleiterbereich werden auch Metalle als Zwischenschicht eingesetzt. So konnte beispielsweise durch Arsen ein lagenweises Wachstum von bis zu 15 Monolagen Germanium auf Si(001) erzielt werden [4], obwohl ohne Surfactant ab sechs Monolagen dreidimensionalen Inseln zu beobachten sind [65]. In der Metall-Homoepitaxie wurde Silber zur Förderung lagenweisen Wachstums von Eisen auf Fe(100) [66] ebenso erfolgreich eingesetzt wie Antimon bei Ag/Ag(111) [10]. Schließlich wurden auf Metallen größere organische Moleküle, die sich selbständig zu einer geordneten Monolage (self-assembled monolayer, SAM) anordnen, zur Bildung von Metall-Clustern eingesetzt [67, 68].

Solche BLAGs können auch zur Kontrolle des Impulses bzw. der kinetischen Energie, mit dem Cluster auf die Oberfläche treffen, eingesetzt werden. Die Cluster werden hierbei wie
oben beschrieben erst auf der Zwischenschicht erzeugt und anschließend wird die Zwischenschicht entfernt. So sinken die Cluster langsam auf die Oberfläche ab (soft landing [69]). Auch für die Systeme Cu/Benzol/Ni(111) und Cu/H₂O/Ni(111), also mit Benzol bzw. Wasser als Zwischenschicht, konnte die Bildung von Kupferclustern auf oder in den Zwischenschichten beobachtet werden [70].

4.1.2. Ionenstrahl unterstützte Deposition

Trifft ein Ion auf kondensierte Materie, verliert es Energie durch eine Serie von Kollisionen mit dem Substrat, durch elektronische Anregungsprozesse und elastische Rückstöße [71]. Dabei spielt die Energie der Ionen eine große Rolle [72]. In Abbildung 4-3 sind Ionenenergien und durch Ioneneinschlag induzierte Oberflächenprozesse schematisch abgebildet.



Abbildung 4-3: Schematische Darstellung welche Effekte bei Ionen-Beschuss mit verschiedenen kinetischen Energien zu beobachten sind [72].

Am untere Ende der Energieskala ist die Aktivierung von Oberflächenprozessen anzusiedeln. Die Energie für Physisorption beträgt etwa 0,1 eV. Eine Größenordnung höher bei etwa 1 eV befindet sich der Energiebereich der Chemisorption. Sind chemische Reaktionen beteiligt, erreicht die Energie etwa 10 eV. Ionen dieses Energiebereichs beeinflussen den Ort des Einschlages ähnlich wie eine chemische Reaktion. Wird eine chemische Bindung exotherm gebildet, wird freiwerdende Energie von der Umgebung aufgenommen und beispielsweise durch Anregung und Erzeugung von Phononen verteilt. Die obere Grenze ist als die Energie definiert, bei der der Eintrag durch kinetische Energie so hoch ist, dass das aufgebrachte Material oder das Substrat durch Sputterprozesse wieder verdampft wird [73-75]. Dieser Effekt ist abhängig vom verwendeten Material und beginnt bei Energien von etwa 1000 eV.

Im Fall der üblichen Molekularstrahldeposition - dem Abscheiden von thermischen Neutralteilchen auf dem Substrat unter Vakuumbedingungen – ergeben Modellrechnungen für die fcc(111) Oberfläche folgendes Bild: Bei niedrigen Energien von $E_{kin} \le 20 \text{ eV}$ treffen die Teilchen auf der Oberfläche auf, führen wenige Sprünge auf der Oberfläche aus, bis sie schließlich adsorbieren [76-78]. Man spricht hier von vorübergehender Mobilität der Teilchen. Allerdings können die Teilchen durch das direkte oder indirekte Auftreffen von Ionen eine erhöhte Mobilität erfahren [79], da sich die Oberfläche in der Nähe der Einschlagsstelle lokal kurzfristig um 700 – 4000 K erwärmt [80]. Haben die Teilchen eine Energie von mehreren 100 eV können sie die Oberfläche durchdringen. Dabei geben sie ihre Energie entweder bei inelastischen Stößen mit Elektronen oder bei elastischen Stößen mit Atomen ab. Diese elastischen Kollisionen führen zur Verschiebung von Substratatomen [81, 82], d.h. sie werden aus ihren Gitterplätzen gestoßen. Diese Atome haben wiederum genug Energie, weitere Stöße durchzuführen. Dadurch wird eine atomare Bewegung entlang der Ionentrajektorie ausgelöst, und es kommt zu einer Gitterumordnung. Der resultierende Materialtransport kann zu Punkt-Defekten und Gitter-Leerstellen an der Oberfläche führen. Diese Defekte können dann zu Nukleationszentren werden und die Bildung von Inseln auslösen [83-86]. Für den Fall von Heteroepitaxie führt der Materialtransport zur Durchmischung der Substrat- und Adatome und somit zur Bildung einer Oberflächenlegierung [87, 88]. Abbildung 4-4 zeigt eine Monte-Carlo-Berechnung der Endposition von 1000 Kupferionen, die mit einer Energie von 10 eV auf Nickel beschleunigt wurden.

Oberflächenatome, die von den eintreffenden Teilchen angestoßen werden, deren Energie aber nicht ausreicht, die Oberfläche zu verlassen, können dennoch ihren Gitterplatz verlassen und auf der Oberfläche als Adatome verbleiben [80, 89]. Sie können zu Inseln nukleieren. Zusätzlich werden Leerstellen im Substrat gebildet. Treffen Ionen auf oder in die Nähe bereits gebildeter Cluster, können letztere dissoziieren [72, 90, 91]. Diese neuen Adatome diffundieren über die Oberfläche, bis sie entweder verdampfen oder von größeren Clustern eingefangen werden. Dieses führt zu wenigen großen Inseln.



Abbildung 4-4: Monte-Carlo-Berechnung der Endpositionen von 1000 Kupferionen, die mit einer Energie von jeweils 10 eV auf einen Nickel-Kristall der Dicke 1 nm beschleunigt wurden [92, 93]. Der Einschlag erfolgte jeweils an der Position (0,0,0) des Koordinatensystems.

Wie obige Untersuchungen zeigen, hängt das Verhalten der Adatome von deren Energie ab. Besonders deutlich wird dies bei ausschließlicher Ionenverwendung. So wurde für das homoepitaktische Wachstum von Kupfer auf Cu(111) mittels Ionendeposition bei einer Ionenenergie von 20 eV lagenweises Wachstum und die Ausbildung glatter Oberflächen beobachtet [94]. Bei 40 eV und 60 eV sind die Oberflächen nicht mehr glatt, sondern weisen große Löcher von der Tiefe einer Monolage auf. Bei 100 eV ändert sich dann das Bild: es gibt kein lagenweises Wachstum, sondern die Oberfläche ist von tiefen Gräben durchzogen. Die Löcher sind vergleichsweise klein.

Für die geschilderten Prozesse scheint es keine Rolle zu spielen, aus welchem Material das Ion besteht. So wurden ähnliche Prozesse auch beobachtet, wenn die Ionen nicht aus dem Material sind, das präpariert werden soll [85].

4.1.3. Wachstums- und Gleichgewichtsformen

Betrachtet man einen Kristall *A*, bestehend aus *n* Atomen, bei Temperatur *T* und Druck *p*, so kann man für die Erzeugung einer Oberfläche *S_i* in *i*-Richtung die spezifische freie Oberflächenenergie σ_i durch die damit verbundene Änderung der freien Enthalpie *G* definieren [53]:

$$\sigma_i = \left(\frac{\partial G}{\partial S_i}\right)_{T, p, n, S_j, \dots}$$
 Gleichung 4-1

Dabei bezeichnet S_j alle anderen Oberflächen, die konstant gehalten werden. Der Kristall ist dabei durch die Oberflächen S_i begrenzt, die eine konvexes Polyeder ausbilden. Von einem beliebigen Punkt im Kristall haben diese Oberflächen den Abstand h_j (Abbildung 4-5). Im Allgemeinen sind diese Oberflächenenergien unterschiedlich groß für verschiedene Oberflächenorientierungen. Diese Anisotropie führt bei Festkörpern, im Gegensatz zu Flüssigkeiten, zur Ausbildung von facettierten Kristallen.



Abbildung 4-5: Gleichgewichtsform eines Kristalls A auf einem Substrat B: a) ohne Kontakt zur Grenzfläche: $\beta = 0$; b) mit Wechselwirkung zum Substrat: $\beta \neq 0$. σ_A und σ_B stellen die freien Oberflächenenergien von Kristall A und Substratoberfläche B dar; β ist die Adhäsionsenergie. Die Erklärung erfolgt im Text.

Vergrößert man nun einen Kristall um *n* Partikel (i. A. Atome oder Moleküle), so erhält man für die Änderung der freien Energie [53, 95]:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sum_{j} \sigma_{j} S_{j}$$
 Gleichung 4-2

 $\Delta \mu$ ist die Variation des chemischen Potentials, der Index *j* bezeichnet alle Kristallfacetten. Gleichung 4-2 gilt nur für einen freien Kristall, ohne Wechselwirkung mit einem Substrat. Wächst ein Kristall auf einer Substratoberfläche B, so berührt eine der Kristalloberflächen (S_A , σ_A) die Kontaktfläche (S_B , σ_B). Ist die Wechselwirkung, welche mit der Grenzflächenenergie verknüpft ist, nicht vernachlässigbar, so führt die Bildung dieser Grenzfläche zu einem Energiegewinn βS_{AB} . S_{AB} ist die Kontaktfläche und β wird als spezifische freie Adhäsionsenergie bezeichnet. Analog zu Gleichung 4-2 gilt in diesem Fall:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sum_{j \neq A,B} \sigma_j S_j + (\sigma_A - \beta) S_{AB}$$
 Gleichung 4-3

Dabei wird die Summation nur über die freien Oberflächen ausgeführt. Aus den fundamentalen Relationen Gleichung 4-2 bzw. Gleichung 4-3 folgt für Gleichgewichtsbedingungen das verallgemeinerte Wulff-Theorem:

$$\frac{\sigma_j}{h_i} = \frac{\sigma_i}{h_i} = \dots = \frac{\sigma_A - \beta}{h_{AB}}$$
 Gleichung 4-4

Die Abstände h_j sind dabei gemäß Abbildung 4-5 definiert. Die Relation in Gleichung 4-4 erlaubt es also, aus den spezifischen Oberflächen- und Grenzflächenenergien die Gleichgewichtsform eines Kristalls zu bestimmen. Kann man umgekehrt die Gleichgewichtsform eines Kristalls ausmessen, so erhält man Informationen über die Anisotropie der Oberflächenenergien und über die Grenzflächenenergie. Ausgehend von Gleichung 4-3 kann man auch zeigen, dass Insel (3D)-Wachstum bevorzugt ist, wenn $\sigma_A + \beta \ge \sigma_B$, und Lagen (2D)-Wachstum, wenn $\sigma_A + \beta \le \sigma_B$ ist [52, 53]. Das heißt, Inselwachstum wird immer dann auftreten, wenn eine Substanz hoher Kohäsionsenergie auf einem schwach wechselwirkenden Substrat aufwächst. Dagegen wird Lagenwachstum auftreten, wenn die Kohäsionsenergie des Adsorbats klein gegenüber dem Energiegewinn βS_{AB} ist. Um für diesen Fall dennoch Inselwachstum zu erzwingen, kann die Oberfläche beispielsweise durch die Adsorption einer Zwischenschicht mit geringer Wechselwirkung vor der Adsorption des gewünschten Adsorbates modifiziert werden. Anschließend wird die Zwischenschicht wieder entfernt. Diese Vorgehensweise wird buffer layer-assisted growth (BLAG) genannt (Kapitel 4.1.1). In diesem Fall befindet sich das System aber nicht mehr im thermischen Gleichgewicht.

Sehr häufig stellen die durch Insel-Wachstum gewonnenen Kristallite keine Gleichgewichtsformen dar. Sie sind in der Regel stärker facettiert als Gleichgewichtsstrukturen. Meistens sind die Kristallite zu flach und in einigen Fällen kommt es sogar zur Ausbildung extremer Wachstumsformen. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Konkurrenz verschiedener atomistischer, kinetischer Prozesse. Diese werden in Kapitel 4.1.4 diskutiert. Verschiedene Diffusionsmechanismen, wie Diffusion auf dem Substrat, auf dem Adsorbat bzw. entlang der Kanten des Adsorbats laufen gleichzeitig, aber mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ab. Dieses ist schematisch in Abbildung 4-6 dargestellt.



Abbildung 4-6: Vereinfachte Darstellung einer Oberfläche mit Terrassen, Stufen, Kinken, Adatomen und Leerstellen. Die Materialflüsse J_{dep}, J_{stufe}, J_{inter} sowie die mittlere Terrassenbreite I_{Ter} als auch die mittlere Diffusionslänge I_{Diff} bestimmen das Wachstum. [95].

Ursache sind verschiedene Diffusions- und Nukleationsbarrieren. Auch die Dichte der Stufen und Kinken an verschiedenen Plätzen spielt eine entscheidende Rolle. Ist z.B. die Kantendiffusion langsam gegenüber der Diffusion auf dem Substrat, so kann es an Stelle kompakter Inseln zur Ausbildung filiganer oder dendritischer Strukturen kommen. Auf die atomaren Wachstumsprozesse wird im nächsten Kapitel 4.1.4 eingegangen.

4.1.4. Atomistische Prozesse

Die einzelnen atomaren Prozesse, die für die Adsorption und Kristallisation und letztendlich das Kristallwachstum verantwortlich sind, sind in Abbildung 4-7. dargestellt.



Abbildung 4-7: Schematische Darstellung der Prozesse und charakteristischen Energien bei der Nukleation und dem Wachstum auf Oberflächen [52].

Einzelne Atome treffen auf die Oberfläche und diffundieren, bis sie durch einen der folgenden Prozesse verloren gehen: Wiederverdampfen, Nukleation in zwei- oder dreidimensionalen Clustern, Einfang durch bereits existierende Cluster, Interdiffusion ins Substrat oder Einfang an speziellen Plätzen wie Stufen und Kinken [96]. Jeder dieser Prozesse wird durch eine charakteristische Zeit τ bestimmt, die wiederum von der Konzentration an Adatomen und der Gesamtbedeckung abhängen kann. Meistens handelt es sich dabei um thermisch aktivierte Vorgänge; so wird z.B. die Wiederverdampfung von einzelnen Atomen durch eine charakteristische Zeit $\tau_a = v^{-1} \cdot \exp(E_a/kT)$ bestimmt. Dabei ist T die Substrattemperatur, k die Boltzmann-Konstante und v eine typische Oberflächenschwingungsfrequenz. Ea ist die Aktivierungsenergie für die Verdampfung einzelner Atome. Weitere, in diesem Zusammenhang wichtige Energien sind die Diffusionsenergie Ed sowie die Bindungsenergie Ei kleiner Cluster. Eine besondere Bedeutung kommt speziellen Oberflächenplätzen wie Stufen und Kinken zu [52, 97, 98]. Dies liegt daran, dass Adatome an verschiedenen Gitterplätzen unterschiedlich stark gebunden sind. Weiterhin können zusätzliche Diffusionsbarrieren, wie sie z.B. beim Überwinden von Stufen auftreten (Ehrlich-Schwoebel Barriere [99, 100]), das Kristallwachstum maßgeblich beeinflussen [97, 100].



Abbildung 4-8: Schematischer Schnitt durch eine monoatomare Stufe einer Oberfläche und das dazugehörende Energiediagramm der Ehrlich-Schwoebel-Barriere [100].

Ehrlich und Hudda [99] zeigten bei der Beobachtung der Oberflächenselbstdiffusion von Wolfram mittels Feldemissionsmikroskopie, dass Atome an der Stufenkante reflektiert werden können. Schwoebel und Shipsey [100] entwickelten daraus das Modell, wie es in Abbildung 4-8 schematisch abgebildet ist. Das Atom an Position a muss an der Stufenkante eine deutlich höhere Energie, z.B. aufgrund niedrigerer Koordination zum Substrat, als für den Platzwechsel auf der Terrasse überwinden. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Atom über die Stufenkante auf die darunter liegende Terrasse gelangt, ist geringer als für die Reflektion an der Energiebarriere. Dagegen erfährt ein Atom an Position b bei der Bewegung auf die Position c einen Energiegewinn. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Atom an der Stufenkante nukleiert, ist also hoch. Ob aus den adsorbierten und nukleierten Atomen Inseln wachsen, hängt von der Größe des Keimes ab. Dies wird im nächsten Kapitel 4.1.5 diskutiert.

4.1.5. Kritischer Keim

Für die Nukleation auf einer idealen Terrasse ohne Defekte ist der Prozess, der die Nukleationsraten bestimmt, im Allgemeinen die Bildung kleiner stabiler Inseln, die weiter wachsen können. Aufgrund ihrer Größe haben sie ein ungünstiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, und dadurch eine positive freie Energie. Setzt man für *n* die Zahl der Teilchen im Kristall, sind die Flächen S_j der verschiedenen Facetten proportional zu $n^{2/3}$ und man erhält für

$$S_i = n^{2/3} C_i$$
 Gleichung 4-5

mit C_j einer typischen geometrischen Konstante des Polyeders. Setzt man das in Gleichung 4-2 ein, ergibt sich für

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + n^{2/3}X$$
 Gleichung 4-6

Dabei ist X der Term für die freie Oberflächenenergie und ist gegeben durch

$$X = \sum_{j} \sigma_{j} C_{j} + (\sigma_{A} - \beta) C_{AB}$$
 Gleichung 4-7

Die Größe *i* des Clusters, für den die freie Energie $\Delta G(n)$ am größten ist, nennt sich kritische Keimgröße. Ist die Clustergröße n > *i* neigt der Keim eher zum Wachstum, während für n < i die Clustergröße abnehmen wird. Der Wert von *i* hängt sowohl von der Substrattemperatur als auch von der Übersättigung des Adatomgases ab. Im Falle tiefer Temperaturen ist die kritische Keimgröße meist in der Größe von einem bis zu wenigen Atomen [52]. Bei hohen Temperaturen wirkt die thermische Energie als destabilisierender Faktor und dann kann *i* Werte bis zu 1000 annehmen [97].

4.1.6. Theorie zu Nukleation und Wachstum

Haben sich Keime erst einmal gebildet, folgt das Wachstum zu makroskopischen Inseln. Im Experiment können u.a. die Substrattemperatur, die Aufdampfrate und die Defektdichte des Substrats kontrolliert werden. Eine quantitative Behandlung zur Vorhersage von Inselzahl mit einer bestimmten Größenverteilung ist mit Hilfe von Ratengleichungen möglich. Eine ausführliche Behandlung findet man z.B. in der Arbeit von Venables [52]. Er konnte für eine defektfreie Substratoberfläche folgenden Zusammenhang zwischen der Inseldichte *N*, der kritischen Keimgröße *i* und den experimentellen Parametern zeigen:

$$N = \left(\frac{J_{Dep}}{D}\right)^{\chi}$$
 Gleichung 4-8

Dabei ist $\chi = (i/(i+2,5))$ für dreidimensionale, beziehungsweise $\chi = (i/(i+2))$ für zweidimensionale Inseln. Die Inseldichte *N* steigt also mit steigendem Fluss J_{Dep} und sinkt mit dem Diffusionskoeffizienten *D*. Für diesen gilt im Allgemeinen

$$D = v_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$
 Gleichung 4-9

mit der Versuchsfrequenz v_0 und der Aktivierungsenergie E_D für die Diffusion (vgl. auch Abbildung 2-4). Gleichung 4-1 erlaubt es prinzipiell, aus der Messung von N bei verschiedenen Raten und Temperaturen die Größe *i* des kritischen Keims sowie die Diffusionskonstante zu bestimmen und bildet die Grundlage vieler aktueller Arbeiten auf dem Gebiet des epitaktischen Wachstums (siehe z.B. [101, 102] und darin enthaltene Referenzen).

Weitere wichtige Informationen über das Wachstumsverhalten kann man über die Bestimmung von Größenverteilungen der Inseln erhalten. Diese lassen sich sowohl experimentell durch mikroskopische Methoden wie Rastersondenmikroskopie oder Elektronenmikroskopie bestimmen [53], als auch aus den fundamentalen Ratengleichungen ableiten. Allerdings sind diese gekoppelten Gleichungen im Allgemeinen nicht analytisch lösbar. Deshalb kommt heute besonders Computersimulationen und Monte-Carlo-Methoden eine große Bedeutung zu. Die großen Rechnerleistungen, die mittlerweile zur Verfügung stehen, erlauben es, auch komplizierte Spezialfälle zu simulieren und den Einfluss verschiedenster Faktoren zu berücksichtigen. Zangwill und Mitarbeiter untersuchten z.B. den Einfluss der Größe der Inseln auf die Einfangrate von Adatomen [103]. In anderen Arbeiten wird der Einfluss des kritischen Keims auf die Größenverteilung untersucht [104, 105]. Ein sehr aktuelles Thema ist die Frage, inwieweit Dimere bzw. größere Cluster mobil sind und wie sich dies auf das Wachstum auswirkt [101, 106-108]. Die bisherige Behandlung ging von einem idealen, defektfreien Substrat aus. In der Regel weist aber jede Oberfläche eine gewisse Anzahl von verschiedensten Defekten wie Stufen, Versetzungslinien, Fremdatomen oder Fehlstellen auf. Bei hinreichend hoher Temperatur und somit schneller Oberflächendiffusion wird die Nukleation an solchen Defekten wichtig. Im Extremfall findet die Nukleation ausschließlich an Defekten statt, was bereits vielseitige Anwendung gefunden hat. So ist die gezielte Dekoration von Stufen und Versetzungslinien eine etablierte Technik bei der Visualisierung solcher Kristalldefekte [109-111].

Auch makroskopische Inseln unterliegen dynamischen Prozessen. So können sich weiterhin Adatome anlagern und die Insel vergrößern. Gleichzeitig können sich aber auch Atome wieder ablösen. Dieses führt zu der im folgenden Kapitel 4.1.7 vorgestellten Ostwald-Reifung.

4.1.7. Ostwald-Reifung

Wilhelm Ostwald entdeckte um 1900 den Prozess, der später nach ihm benannt wurde [112]: Wenn feste Partikel in ihrer eigenen gesättigten oder übersättigten Lösung dispergiert sind, wachsen größere Partikel an, wogegen kleinere gelöst werden. Dadurch verschwinden die kleineren Partikel allmählich und die Dispersion verändert ihre Teilchenverteilung zu einer Einheitsgröße hin. Der Grund hierfür ist die Tendenz des festen Materials, ein Minimum der Oberflächenenergie einzustellen.

Sechzig Jahre später entwickelten Lifshitz, Slyozov [113] und Wagner [114] eine Theorie der Ostwaldreifung. Diese wurde später erweitert [115]. Die Anpassung auf den Zerfall von Inseln auf Oberflächen wurde von Chakraverty [116, 117] durchgeführt und Petersen [118] entwickelte ein Modell, bei dem die Diffusion der Adatome zwischen den Inseln, aber auch die Anlagerungs- und Abspaltungsprozesse an Inselecken berücksichtigt werden.

Die Diffusion an Oberflächen ist thermisch kontrolliert. Wie in Abbildung 4-6 schematisch dargestellt, müssen verschiedene Diffusions- und Nukleationsbarrieren überwunden werden. Dabei verändert ein Kristallit seine Form durch Oberflächendiffusion. Reicht die Temperatur aus, um Atome aus dem Kristall zu lösen, so kann es zu Materialaustausch zwischen verschiedenen Kristalliten kommen, und große Inseln werden auf Kosten kleiner Inseln wachsen. Weiterhin kommt es zur Koaleszenz, wenn sich zwei Inseln berühren können [119, 120].

4.1.8. Stufenfluss

Bei kleinen Aufdampfraten J_{Dep} bzw. hoher Probentemperatur kann die Diffusionslänge $(kT \gg E_{diff})$ größer als die mittlere Terrassenbreite l_{Ter} auf der Oberfläche sein. In diesem Fall gelangen alle deponierten Atome zu Stufenkanten und es tritt keine Nukleation auf der Terrasse auf. Ist außerdem der Massentransport entlang der Stufe schnell im Vergleich zur Rate, mit der Material an die Stufe angelagert wird, so ändert sich die Morphologie der

Oberfläche während des Wachstums im Mittel nicht. Dieser Wachstumsmodus wird Stufenfluss genannt.

4.1.9. Stufeninstabilität

Auf Oberflächen mit einer positiven Ehrlich-Schwoebel-Barriere (Kapitel 4.1.4) gibt es einen Prozess, der das Wachstum im Stufenmodus destabilisiert [121, 122]. Durch Fluktuationen im Massenfluss zu den Stufen bilden sich lokal Vorwölbungen der Stufen aus. Da diese in die Terrassen hineinragen, sind sie im Mittel näher an der auf der Terrasse deponierten Adatomen als gerade Stufenabschnitte. Die Vorwölbungen besitzen somit eine vergrößerte effektive Einfangfläche für Adatome, weshalb sie im Schnitt mehr Material pro Zeit erhalten als die geraden Abschnitte der Stufe. Durch den lokal erhöhten Massenfluss wachsen die Vorwölbungen schneller, was sie zu noch effektiveren Adatomsenken für das deponierte Material macht [100]. Diesem Effekt wirkt der gerichtete Massentransport entlang der Stufe entgegen. Dieser wird durch das Bestreben der Oberfläche angetrieben, die gesamte Stufenlänge zu verkürzen (1 dimensionale Oberflächenspannung, *line tension*). Dominiert der destabilisierende Effekt, entsteht eine wellblechartige Oberflächenmorphologie. Die Zeit für die Ausbildung einer solchen Struktur sowie deren charakteristische Periodenlänge hängen von den Diffusionsraten auf der Terrasse bzw. parallel zur Stufe, von der Depositionsrate J_{Dep} und von der mittleren Terrassenbreite I_{Terr} ab [95].

4.2. Die Eigenschaften der untersuchten Materialien

In der vorliegenden Arbeit wird die Nickel(111)-Oberfläche mit Kupfer als Admetall untersucht. Sowohl Nickel als auch Kupfer gehören zu den 3d-Metallen. In Tabelle 4-1 sind wichtige physikalische Eigenschaften zusammengestellt. Die Elektronenkonfigurationen der beiden Metalle unterscheiden sich deutlich. Sie sollten im STM unterscheidbar sein (Chemischer Kontrast, Kapitel 3.1.4). Der Atomradius von Kupfer ist dagegen nur um 3,2 pm, also 2,5 % größer als der des Nickels. Zusammen mit der gleichen Kristallstruktur (fcc) ist zu erwarten, dass das Kupfer kommensurabel auf dem Nickel aufwächst.

Eigenschaft	Nickel	Kupfer	
Ordnungszahl	28	29	
relative Atommasse	58,6934	63,546	
Schmelzpunkt	1726 K	1356 K	
Siedepunkt	3003 K	2868 K	
Dichte	8,902 g/cm ³	8,954 g/cm ³	
Härte (Mohs)	3,8	2,5 - 3	
Elektronegativität	1,91 (Pauling)	1,9 (Pauling)	
Atomradius	124,6 pm	127,8 pm	
Elektronenkonfiguration	[Ar] $3d^8 4s^2$	$[Ar] 3d^{10} 4s^1$	
Kristallstruktur	fcc	fcc	
Gitterkonstante	0,352 nm	0,361 nm	
Natürliche Häufigkeit	Ni-5868,07%Ni-6026,22%Ni-611,140%Ni-623,634%Ni-640,926%	Cu-63 69,17 % Cu-65 30,83 %	

 Tabelle 4-1:
 Übersicht über die Eigenschaften der untersuchten Metalle.

4.2.1. Nickel

Nickel ist am Aufbau der Erdkruste zu 0,015 % beteiligt. Für die Nickelgewinnung sind nickelhaltige Magnetkiese sowie oxidische und silikatische Erze relevant. Die Hauptmenge des Nickels wird zur Erzeugung zäher und fester Edelstähle verwandt.

Nickel ist ein silberweißes, duktiles Übergangsmetall [123]. Es steht im Periodensystem der Elemente in der VIII. Nebengruppe. Die Elektronenkonfiguration lautet [Ar] $3d^8 4s^2$. Das 3d-Band ist nur teilweise gefüllt. Nickel hat demnach eine hohe Zustandsdichte an der Fermi-Kante [124]. Die Gitterkonstante seines kubisch-flächenzentrierten Gitter beträgt $a_{Ni} = 0,352$ nm. Jedes Atom ist in seiner Ebene von 6 Atomen und in den Ebenen darüber und

darunter jeweils von 3 weiteren Atomen umgeben. Das Volumen der Atome füllt das Volumen der Elementarzelle zu 74 %. Der Abstand zum nächsten Nachbarn berechnet sich zu

$$a_{Ni-Ni} = \frac{a_{Ni}}{\sqrt{2}} = 0,249 \text{ nm}$$
 Gleichung 4-10

Der Abstand der Atomlagen beträgt

$$\mathbf{d} = \frac{a_{Ni}}{\sqrt{3}} = 0,2033 \text{ nm.}$$
 Gleichung 4-11



---- (111)-Ebene

Abbildung 4-9: Darstellung der fcc-Einheitszelle mit der (111)-Ebene und der (fcc) (111)-Oberfläche mit der Elementarzelle.

In der (111)-Ebene gibt es zwei verschiedene Lücken. Jede Lücke wird von drei Nickel Atomen der entsprechenden Lage gebildet. Jede zweite Lücke wird durch ein Atom der nächsten Lage geschlossen, die übrigen Lücken werden erst in der zweiten Lage durch ein Nickel-Atom geschlossen (siehe Abbildung 4-9).

Einzelne Nickelatome können sich aus dem Kristallverband lösen und über die Oberfläche diffundieren. Für die Selbstdiffusion auf der (111) Oberfläche wurde eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0,22 \pm 0,02$ eV gefunden [125]. In der selben Veröffentlichung wurde auch davon berichtet, dass Nickelatome über eine Stufenkante hinaufspringen können. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess wird mit $E_a = 0,84 \pm 0,19$ eV angegeben.

4.2.2. Kupfer

Kupfer hat einen Anteil von 0,01 % an der Erdkruste [25]. Neben den selten gewordenen gediegenen Vorkommen dominieren Kupfererze sulfidischer und oxidischer Natur. Aufgrund seiner Eigenschaften wie gute elektrische und thermische Leitfähigkeit und hohe

Korrosionsbeständigkeit ist Kupfer das am häufigsten verwendete Nichteisenschwermetall. Mehr als die Hälfte der Weltproduktion wird in der Elektroindustrie vor allem zur Herstellung von elektrischen Leitungen verarbeitet. Darüber hinaus wird Kupfer in Wärmetauschern, Rohren, Haushaltsgeräten und zur Münzfertigung verwendet.

Kupfer ist ein hellrotes, hartes und gut schmiedbares Schwermetall. Es folgt dem Nickel im Periodensystem und steht in der Nebengruppe Ib. Die Elektronenkonfiguration ist [Ar] 3d¹⁰4s¹. Sein 3d-Band ist also vollständig gefüllt und es hat somit eine geringe Zustandsdichte an der Fermi-Kante [124].

In seinem kubisch-flächenzentrierten Gitter, wie in Abbildung 4-9 dargestellt, beträgt die Gitterkonstante $a_{Cu} = 0,361$ nm. Der Abstand benachbarter Atome beträgt hier analog zu Gleichung 4-10 $a_{Cu-Cu} = 0,255$ nm der Lagenabstand analog zu Gleichung 4-11 d = 0,208 nm. Kupferatome sind bei Raumtemperatur sehr mobil. Die Potentialbarriere für die Diffusion eines Kupferatoms auf der (111) Terrasse wurde berechnet und liegt bei lediglich E = 0,039 eV [126]. Daher bewegen sich Kupfer-Atome so schnell, dass sie von einem STM bei Raumtemperatur nicht erfasst werden können. Die Mobilität ist bei Raumtemperatur so groß, dass dreidimensionale Inseln bei homoepitaktischer Präparation auf Cu(111) nicht stabil sind [119, 127]. Die relativ niedrige Energie der Ehrlich-Schwoebel-Barriere [99, 100] (Kapitel 4.1.4) von 0,12 eV [128] wird überwunden, und die Zahl der dreidimensionalen Cluster nimmt ab. Dies führt letztlich zu zweidimensionalem Wachstum. Aber auch zweidimensionale Inseln sind thermodynamisch nicht stabil. Der Zerfall frisch präparierter Kupferinseln ist dabei diffusionskontrolliert [128, 129]. Die Aktivierungsenergie für das Ablösen einzelner Adatome von einer Stufenkante beträgt hierbei 0,76 eV. Dieser Wert setzt sich zusammen aus der Energie für die Bildung eines Adatoms an einem Kinken einer Stufenkante und der Aktivierungsenergie der Diffusion. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch für freie Inseln gefunden, die in die Nähe anderer Inseln oder Stufenkanten kommen [95].

4.2.3. Wasser

70 % der Erdoberfläche sind mit Wasser (H₂O) bedeckt. Auch der Mensch besteht zu etwa 60 % aus Wasser. Ein Mol Wasser besteht aus einem Mol Sauerstoff und zwei Mol Wasserstoff. Die Bindung im Wasser kommt durch Wechselwirkung des $2s^2$ und der $2p^4$ Atomorbitale des Sauerstoffs mit den $1s^1$ Orbitalen der beiden Wasserstoffatome zustande. Die O-H Bindungslänge beträgt $r_{OH} = 0,096$ nm. Die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Wasserstoff führt zu einer Polarisierung der einzelnen Bindungen und Verbunden mit dem Winkel zwischen den Bindungen von 105° zu einem Dipolmoment von $\mu = 1,88$ D) des Wassermoleküls. Das Dipolmoment und die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs führen zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen. Die Bindungsstärke beträgt etwa 0,2 - 0,3 eV [130]. Ladungen werden im Wasser durch Änderung einer Bindung zu einer Wasserstoffbrückenbindung bzw. Protonenübertragung transportiert.

Thiel und Madey [130] haben für die Adsorption von Wasser auf metallischen, halbleitenden und ionischen Oberflächen vier Regeln aufgestellt:

- Das Wasser ist über das Sauerstoffatom an die Oberfläche gebunden.
- Eine Bindung an die Oberfläche bedingt einen Ladungstransfer an die Oberfläche. Damit verbunden ist meist eine Absenkung der Austrittsarbeit.
- Der Bindungswinkel, die Bindungslängen und die intramolekularen Schwingungen weichen nur wenig von denen des Moleküls in der Gasphase ab.
- Die Bildung von Wasser-Clustern, auch bei niedrigen Bedeckungen, findet statt, da die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Wassermolekülen häufig energetisch mit der Bindung des Wassers zum Substrat vergleichbar ist.

Auf den hier untersuchten (111)-Oberflächen der Metalle Kupfer und Nickel adsorbiert Wasser molekular, d.h. es findet keine Dissoziation statt [130, 131]. Lediglich auf einer gestuften (111)-Oberfläche, einem Ni(775) Kristall, wurde die Dissoziation des Wassers an den Stufenkanten beobachtet [131, 132].

4.2.4. Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid (CO) ist formal das Anhydrid der Ameisensäure. Es entsteht bei unvollständiger Verbrennung kohlenstoffhaltiger Verbindungen. Die Bindung des Kohlenmonoxids kommt durch die Wechselwirkung der $2s^2$ und der $2p^4$ Atomorbitale des Sauerstoffs und der $2s^2$ und der $2p^2$ Atomorbitale des Kohlenstoffs zustande und hat einen σ - und einen π -Anteil. Das Molekül ist somit isoelektronisch zu einem Stickstoff-Molekül. Die intramolekulare Bindung hat eine Länge von $r_{CO} = 0,112$ nm. Durch die stärkere Elektronegativität des Sauerstoffs ist CO leicht polarisiert. Das Diplomoment liegt bei $\mu = 0,112$ D [26]; das ändert sich aber sobald das Molekül adsorbiert ist, z.B. für Nickel (111) auf $\mu = 0,28$ Debye [133].

4.2.5. Wachstum von Kupfer auf Nickel(111) [Cu/Ni(111)]

Wird Kupfer auf Nickel (111) aufgebracht, zeigt sich – wie aufgrund der ähnlichen Gitterkonstanten erwartet – pseudomorphes Wachstum [124, 134-136]. Dabei wird die Gitterkonstante des Kupfers um 2,5 % verringert, um der Gitterkonstanten des Nickelsubstrats angeglichen zu sein [137]. Das Wachstum ist dabei stark von der Präparationstemperatur abhängig. Bei niedrigen Temperaturen wurde das Wachstum dreidimensionaler, kleiner Inseln beobachtet [49]. Mit zunehmender Präparationstemperatur steigt die Mobilität der Kupferatome auf der Oberfläche, und es bilden sich große zweidimensionale Inseln im Submonolagenbereich bzw. glatte Schichten bei höherer Bedeckung. Bei Präparationen oberhalb von 800 K wurde das Ausbilden einer Oberflächenlegierung und ab 1000 K die Bildung einer Volumenlegierung beobachtet [138, 139]. Die Kupferschichten als oberste Lage sind thermodynamisch favorisiert, da die Oberflächenenergie des Kupfers mit 1,8 J/m² deutlich niedriger ist als die des Nickels mit 2,4 J/m² [140-142]. So wurde bei Legierungen eine Anreicherung von Kupfer in den oberen Schichten nachgewiesen [143-145]. Die (110) Oberfläche von Nickel-Kupfer Legierungen wird nicht nur in der obersten Lage mit Kupfer angereichert [146]. Eine Kupfersegregation an die Oberfläche wurde auch für die (111) Oberfläche gefunden [147-149]. Auch für diese Oberfläche wurde in einer Modellrechnung gezeigt, dass sich die Kupferanreicherung nicht nur auf die oberste Lage beschränkt [150]. Selbst im umgekehrten Fall, also Ni/Cu(111) kann bei erhöhter Temperatur eine Diffusion von Kupferatomen an die Oberfläche bis zur Ausbildung einer vollständigen Kupferlage beobachtet werden [151].

4.2.6. Wasser auf Ni(111) [H₂O/Ni(111)]

Bei der Adsorption von Wasser bei T ≤ 120 K auf eine saubere Ni(111) Oberfläche bildet sich eine sogenannte Wasser Bi-Lage aus [152]. Dabei ist in der ersten Lage das Wassermolekül über den Sauerstoff an das Nickel gebunden und besetzt die ontop-Plätze [153]. Der Bindungswinkel zwischen den Wasserstoffen und dem Sauerstoff (H-O-H Winkel) beträgt dabei $\beta = 110^{\circ} \pm 5^{\circ}$, jeweils 55° symmetrisch zur Oberflächennormalen. Die zweite Hälfte der Bi-Lage ist an die erste Lage über Wasserstoffbrückenbindungen geknüpft. Dieses entspricht der Struktur des Wassers in Eis. Dabei ist das Gitter der Eisstruktur nur um 0,02 nm kleiner als die Gitterkonstante des Ni(111) [154]. Die Desorptionsenergie des Wassers in der Bi-Lage auf Ni(111) wurde mittels TPD zu E_{des} = 57 kJ/mol bestimmt [155] und durch Cluster-Model-Rechnungen bestätigt [156]. Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Wassermolekülen beträgt dabei E_{inter} = 1,2 kJ/mol [157]. Aus LEED-Untersuchungen folgt für die Bi-Lage bei tiefen Temperaturen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° Struktur [155, 158]. Mit steigender Temperatur wird ab 165 K eine (2×2)-Struktur beobachtet [132], die u.U. durch den Elektronenstrahl induziert wird. Für die Multilage ist die Bindungsenergie niedriger. Hier wurde mittels TPD ein Wert von $E_{des} = 48 \text{ kJ/mol}$ ermittelt [157]. Während für die Bi-Lage eine Sättigungsbedeckung bei tiefen Temperaturen gefunden wird, ist die Multilage ohne Sättigung. Auch lässt sich hier kein LEED Bild erkennen. Dies ist auf die geringe Abweichung der Gitterkonstanten von Ni-Kristall und Eiskristall zurückzuführen [28]. Bei einer Bi-Lage kann sich das Eisgitter noch an die Gitterkonstante des Nickels anpassen, bei einer Multilage ist das nicht mehr möglich.

Auf einem Ni(11 11 9)-Kristall der auch als Ni(111)-Kristall mit geringer Terrassenbreite betrachtet werden kann, wird in TPD-Untersuchungen ein weiterer Desorptionsplatz gefunden [132]. Dieser wird einem speziellen Adsorptionsplatz an der Stufenkante zugeordnet. Die Desorptionstemperatur für diesen Adsorptionsplatz wird zu $T_{des} = 225$ K bestimmt und ist somit noch höher als die der Bi-Lage mit $T_{des} = 164-171$ K. Zwei Peaks bei noch höheren Temperaturen von $T_{des} = 260$ K bzw. $T_{des} = 325$ K werden dagegen rekombinativer Desorption dissoziierter H₂O-Molekülen zugeordnet.

4.2.7. Wasser, Kupfer und Nickel

Auch bei der Adsorption von Wasser auf der Cu(111) Oberfläche wird keine Dissoziation des Wassers beobachtet [131, 159-162]. Da die Bindung des Wassers an Cu(111) schwächer als die Bindung an das Substrat ist, wird hier Volmer-Weber-Wachstum beobachtet [159]. Mittels TPD wird eine Desorptionstemperatur von $T_{des} = 140 - 160$ K beobachtet. Die Bindung des Wassermoleküls erfolgt über den Sauerstoff an das Metallatom. Nach Modellrechnungen ist die Molekülebene dabei um 118,2° von der Oberflächenormalen verkippt [163].

Wird Kupfer auf eine Wasser Bi-Lage adsorbiert, wird das Wasser von der Nickel-Oberfläche verdrängt, und Kupfer wächst direkt auf Ni(111) auf. Auch wurde eine teilweise Dissoziation beobachtet [28]. Bei einer Erwärmung der Schicht desorbiert Wasser und dissoziiert teilweise zu Hydroxyl (da sich das XPS-Signal des Kupfers bei der Desorption des Wassers nicht ändert, wurde geschlossen, dass das Kupfer direkt auf dem Nickelsubstrat aufwächst) [70]. Bei höheren Wasserbedeckungen erfolgt bei niedrigen Kupferbedeckungen (< 2ML) erst eine Clusterbildung des Kupfers in der Wasser-Multilage. Es bildet sich eine Wasser/Kupfer-Mischstruktur aus [70], wie sie in Abbildung 4-10 schematisch dargestellt ist. Die Nukleation des Kupfers erfolgt in der Wasserschicht. Nach der Kupferpräparation wurde der Kristall direkt auf 160 K (Entfernen der Wasser-Multilage), 220 K (Entfernen der Wasser-Bilage) und 400 K getempert. Es wurde zwischen 220 K und 400 K der Übergang von der

3-dimensionalen Clusterstruktur zu geordneten, zweidimensionalen, pseudomorphen Kupfer-Schichten beobachtet werden.



Abbildung 4-10: Die Entstehung von Kupferclustern in Wassermultilagen, nach Sklarek [70].

4.2.8. Kohlenmonoxid auf Ni(111)

Die Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) auf Nickel als relativ einfaches System wurde für polykristallines Nickel [164, 165] als auch auf Einkristalloberflächen untersucht. Die vier geometrisch möglichen hochsymmetrischen Adsorptionsplätze [138] bridge, ontop, fcc- und hcp-hollow (siehe Abbildung 4-11) werden bei Raumtemperatur von CO auf Nickel (111) bei unterschiedlichen Bedeckungen besetzt.



Abbildung 4-11: Die möglichen hochsymmetrischen Adsorptionsplätze von Kohlenmonoxid auf einer (111)-Oberfläche [138].

Dabei ist jeweils der Kohlenstoff direkt an das Nickel gebunden [166].

Bei $\theta \le 0,5$ sind nur die fcc- und hcp-hollow Plätze belegt [167, 168]. In Abhängigkeit der CO-Bedeckung wurden für die Ni(111)-Oberfläche vier Oberflächenphasen gefunden. Bei einer Bedeckung von etwa $\theta = 0,25$ wurde eine (2×2) Struktur [169] und ab einer Bedeckung von $\theta = 0,33$ wurde eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° Struktur gefunden [168, 170]. Mit steigender Bedeckung bildet sich schließlich bei einer Bedeckung von $\theta = 0,5$ eine c(4×2) Struktur [168, 169]. Für die Bedeckung bei $\theta = 0,57$ wurde eine Struktur mit einer $(\sqrt{7}/2 \times \sqrt{7}/2)$ R19,1° Einheitszelle gefunden. [133, 169]. Dabei wechseln die adsorbierten CO-Moleküle abhängig von der Substrattemperatur und der Bedeckung zwischen verschiedenen Plätzen [171]. Für die ontop-Adsorption wurde die Adsorptionswärme zu $\Delta H_{ads} = 138$ kJ/mol und für die bridge-Plätze $\Delta H_{ads} = 142$ kJ/mol bestimmt [172].

Aus der Beziehung Austrittsarbeit und Bedeckung konnte ein Wert für das Dipolmoment der auf Ni(111) adsorbierten Spezies von $\mu = 0.28$ D ermittelt werden [133]. Dieser Wert weicht deutlich von dem der freien Spezies mit $\mu = 0.132$ D ab.

4.2.9. Kohlenmonoxid, Kupfer und Nickel

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf Cu(111) gibt es drei ausgezeichnete Strukturen: eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° bei einer Bedeckung von $\theta = 0,33$ [173], bei der das CO-Molekül ontop-Plätze besetzt, eine (1,5×1,5) R18° für eine Bedeckung von $\theta = 0,44$ [166] und eine (1.39 × 1.39) bei einer Bedeckung von 0,52 ML [173, 174], bei der ontop- und bridge-Plätze besetzt sind [175]. Die Adsorptionswärmen wurden zu $\Delta H_{ads} = 50$ kJ/mol für Kupfer-ontop-Plätze und zu $\Delta H_{ads} = 30$ kJ/mol für die Bridge-Adsorption bestimmt [172], und liegen damit deutlich unterhalb von denen des Nickels (siehe Kapitel 4.2.8).

Bei der Chemisorption von Kohlenmonoxid auf Kupfer-Nickel-Legierungen wurden sowohl bei polykristallinen Oberflächen als auch bei der (111) Oberfläche ähnliche Bindungsenergien wie bei den Reinmetallen gefunden [176]. Abweichungen der Bindungsenergien wurden durch die nähere Umgebung, also die nächsten Nachbaratome des Adsorptionsplatzes (ensemble effect), oder Liganden Effekte erklärt. Feng, Yu et al. [139] fanden zusätzlich für speziell präparierte Oberflächen einen Kupfer-Nickel-bridge-Platz. Dies konnte von Koschel et al. [124] mit XPS-Messungen bestätigt werden. Die Bindungsenergie beträgt für diesen speziellen Platz $\Delta H_{ads} = 88$ kJ/mol [172]. Mit steigender CO-Bedeckung steigt die Anzahl dieser besetzten bridge-Plätze, während die Nickel-ontop-Plätze abnehmen. Wird die Probe auf 300 K erwärmt, sind aber nur noch die Nickel-ontop-Plätze besetzt. Werden CO-Moleküle erst nach der Präparation einer Kupferschicht auf der Oberfläche adsorbiert, wird deren Morphologie dadurch nicht verändert. Dies wird anhand von TPD- und XP-Spektren nachgewiesen [177].

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1. Vorgehensweise bei der Präparation

In dieser Arbeit wurden Möglichkeiten zur Einflussnahme auf das Wachstum von Kupfer auf Nickel (111) untersucht. Zu Vergleichszwecken diente eine für das System Cu/Ni(111) in der Arbeitsgruppe Steinrück etablierte Präparationsmethode. Diese Präparation wird im Folgenden als "Standardpräparation" bezeichnet.

Die Reinigung der Oberfläche des Kristalls erfolgte zunächst bei Raumtemperatur mittels Argon-Ionenbeschuss ("Sputtern"). Die Argon-Ionen wurden dabei über einen Zeitraum von t = 20 min mit einer Energie von 1000 eV auf die Nickeloberfläche beschleunigt. Der Argon-Ionenstrom aus der Ionenkanone betrug $I_K = 10-30 \mu A$, der Probenstrom I_S lag zwischen 1 μA und 10 μ A. Während des Sputterns betrug der Argon Partialdruck p_{PK} = 1×10⁴ mbar. Im Anschluss daran wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff auf knapp unterhalb 100 K $(T_S \le 100 \text{ K})$ gekühlt. Hierbei wurde der komplette Manipulator der Präparationskammer mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Dieser Prozess dauerte etwa 30-60 Minuten. In diesem Zeitraum konnten bereits Adsorbate aus dem Restgas der Kammer auf der Probenoberfläche adsorbieren, da der Druck in der Kammer unmittelbar nach dem Sputtern $p_{PK} = 1 \times 10^{-8}$ mbar betrug. Die Probe wurde erst nach Erreichen der niedrigen Temperatur für $t_a = 2$ min mit der Elektronenstoßheizung bei etwa 1200 K getempert, um die Oberfläche auszuheilen. Bei dieser Temperatur desorbierten auch zusätzliche Verunreinigungen. Das Ausheilen der Probe musste bei 1200 K erfolgen, da es unterhalb dieser Temperatur zu einer Anreicherung von Kohlenstoff an der Oberfläche des Nickelkristalls bis zur Ausbildung von Graphit-Multilagen gekommen wäre [178-180]. Nach diesem Ausheilschritt bei 1200 K ließ sich in dem Auger-Spektren nur eine geringe Kohlenstoff-Verunreinigung nachweisen. Die STM-Bilder zeigten typischerweise Terrassen mit einer Breite von bis zu 300 nm mit monoatomaren, geraden Stufen. In LEED-Aufnahmen konnten nur Grundstrukturreflexe einer (111) Oberfläche beobachtet werden. Abbildung 5-1 zeigt eine frisch präparierte Ni(111) Oberfläche.



./promotion/databackup/spm_data_roh/jahr2002/02032503.sm2 1 Topography «.zoom_256x256

Abbildung 5-1: STM-Abbildung einer frisch präparierten Ni(111) Oberfläche. Die Probe wurde bei Raumtemperatur gesputtert und danach auf $T_S < 100$ K gekühlt. Anschließend erfolgt das Ausheilen der Oberfläche durch Tempern auf $T_S = 1200$ K für 2 Minuten. Nach dem Erreichen der Standardpräparationstemperatur von $T_S < 100$ K wurde die Probe auf $T_S = 300$ K erwärmt und mit dem STM untersucht. Die Größe des Bildausschnittes beträgt 250 nm × 250 nm. (U_{BIAS} = 1 V, I_{BIAS} = 1 nA).

Nachdem die Probe wieder $T_S \leq 100$ K (Dauer etwa 10 min) erreicht hatte, wurde mit der Präparation der Kupferlagen begonnen. Für einen konstanten Kupferfluss benötigte der Elektronenstrahlverdampfer eine Vorlaufzeit von 1 Stunde. Während dieser Zeit wurde das Filament mit dem Betriebsstrom betrieben und die Hochspannung war ausgeschaltet. Zur Präparation wurde die Hochspannung eingeschaltet. Mit einer schwenkbaren Blende (Shutter) wurde der Verdampfer zur Probe hin geöffnet und nach Ablauf der errechneten Aufdampfzeit wieder geschlossen. Der gleichmäßige Kupferfluss aus dem Verdampfer wurde regelmäßig mit Hilfe eines Schwingquarzes kontrolliert. Für die Präparation des Kupfers wurden die Einstellungen gemäß Tabelle 5-1 am Verdampfer gewählt:

Material	Filamentstrom	Hochspannung	Flussmonitor	Gemessener Fluss
Cu im Mo-Tiegel	~ 1,85 A	800 V	0,5 μΑ	0,13 - 0,2 ML/min

 Tabelle 5-1:
 Die verwendeten Verdampfer-Parameter.

Mit diesen Parametern wurden mit dem Schwingquarz Aufdampfzeiten von 300 Sekunden bis 440 Sekunden für eine Monolage ermittelt. Trotz der Regelungsautomatik in der Verdampfersteuerung musste der Filamentstrom manuell nachgeregelt werden, um einen konstanten Ionenstrom am Flussmonitor zu erhalten. Die Präparation der verschiedenen Bedeckungen erfolgte nicht additiv; vielmehr wurde für jede Bedeckung ein eigener Reinigungs- und Präparationszyklus durchgeführt, um einen definierten Ausgangspunkt der Untersuchungen gewährleisten zu können. Während der gesamten Standard-Präparation war der Kristall elektrisch mit der Kammermasse verbunden. In dieser Arbeit werden ausgewählte Bedeckungen untersucht und gezeigt. Die Untersuchung erfolgte im Rastertunnelelektronenmikroskop bei $T_S = 300$ K. Dazu wurde die Probe noch in der Präparationskammer mittels Strahlungsheizung von der Probenrückseite auf 300 K erwärmt. Im Anschluss an die STM-Untersuchungen erfolgte die Kontrolle der Kupferbedeckung mit AES. In Tabelle 5-2 wird die Standardpräparation zusammengefasst.

1.	Reinigen der Oberfläche des Ni(111) Substrats durch Argon-Ionenbeschuss.
2.	Abkühlen des Manipulators und der Probe auf < 100 K
3.	Ausheilen der Oberfläche durch Aufheizen der Probe auf 1200 K für 2 Minuten
4.	Abkühlung auf 100 K
5.	Kupferdeposition
6.	Erwärmung des Kristalls auf 300 K
7.	Untersuchung der Präparation mit dem STM bei 300 K
8.	Kontrolle der Kupferbedeckung mittels AES

 Tabelle 5-2:
 Die einzelnen Schritte der Standardpräparation.

Die verschiedenen Präparationen und deren Abweichungen von der Standardpräparation sind in Tabelle 5-3 aufgeführt.

Kapitel	Präparation	Abweichung	
5.2	Cu/Ni(111) bei 100 K	Keine (Standardpräparation).	
5.3	Cu/Ni(111) bei 100 K mit Gegenspannung	Während der Kupferdeposition (Schritt 5) wurde ein Potential von 500 V an den Kristall bzw. 1000 V an die Ringelektrode des Flussmonitors im Verdampfer gelegt.	
5.4	Cu/CO/Ni(111) bei 100 K	Vor bzw. während der Kupferdeposition (Schritt 5) wurde der Oberfläche des Kristalls Kohlenmonoxid angeboten.	
5.5	Cu/H ₂ O/Ni(111) bei 100 K	Vor der Kupferdeposition (Schritt 5) wurde die Oberfläche des Kristalls mit Wasser-Multilagen bedeckt. Das Wasser desorbierte vollständig bei der Erwärmung auf 300 K (Schritt 6).	
5.6	Cu/Ni(111) bei RT	Die Schritte 2 und 4 (Kühlung) entfielen.	
5.7	Cu/Ni(111) bei RT mit Gegenspannung	Die Schritte 2 und 4 (Kühlung) entfielen. Während der Kupferdeposition (Schritt 5) wurde ein Potential von 500 V an den Kristall gelegt.	
5.8	Cu/CO/Ni(111) bei RT	Die Schritte 2 und 4 (Kühlung) entfielen. Vor bzw. während der Kupferdeposition (Schritt 5) wurde der Oberfläche des Kristalls Kohlenmonoxid angeboten.	
5.9	Cu/CO/Ni(111) bei RT mit Gegenspannung	 Die Schritte 2 und 4 (Kühlung) entfielen. Vor der Kupferdeposition (Schritt 5) wurde der Oberfläche des Kristalls Kohlenmonoxid angeboten. Während der Kupferdeposition (Schritt 5) wurde ein Potential von 500 V an den Kristall gelegt. 	

Tabelle 5-3:Übersicht über die untersuchten Präparationen und deren Abweichungen von der
Standardpräparation.

Im Folgenden werden für die Untersuchungen jeweils zwei repräsentative Abbildungen mit $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm}$ Kantenlänge bei unterschiedlichen Kupfer-Bedeckungen präsentiert. Bei einer Auswertung der Inseldichte auf mehreren Terrassen betrug der Standardfehler etwa $0,004 \text{ nm}^{-2}$. Im folgenden wurde jeweils eine Terrasse repräsentativ ausgewählt.

5.2. Cu/Ni(111) Präparation bei 100 K

Wird Kupfer in geringer Bedeckung auf einen geerdeten Ni(111) Kristall aufgebracht, bilden sich viele Inseln kleineren Durchmessers. Abbildung 5-2 zeigt zwei Beispiele der Präparation mit 0,05 ML Cu/Ni(111).



Abbildung 5-2: STM-Abbildungen der Präparation 0,05 ML Cu/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 32 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 32 mV, I_{BIAS} = 1 nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Die Größenverteilung der Inseln ist bei dieser Präparation sehr eng. Der mittlere Inseldurchmesser beträgt 2,3 nm \pm 0,1 nm. Die kleinste beobachtete Insel hat 1,7 nm im Durchmesser, der größte Inseldurchmesser beträgt 5,2 nm. Die Inseldichte beträgt 0,016 nm⁻². Ein Teil der Kupfer-Adatome ist zu den Stufen diffundiert und hat dort nukleiert. Dreidimensionales Wachstum kann nicht beobachtet werden. Erhöht man die Bedeckung, zeigt sich folgendes Bild wie in Abbildung 5-3 wiedergegeben.



Abbildung 5-3: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 240 nm links und 250 nm rechts und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 37 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 45 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Die Anzahl der Inseln hat sich erhöht, sie beträgt jetzt 0,027 nm⁻² Auch nimmt die Inselgröße zu. Der mittlere Inseldurchmesser ist auf 2,6 nm \pm 0,1 nm gestiegen. Dabei werden Inseln mit einem Durchmesser von 1 nm bis 6 nm beobachtet. Zusammen mit der Inselgröße steigt auch die Stufendekoration.



Abbildung 5-4: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 64 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 41 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Bei einer Bedeckung von 0,3 ML Cu/Ni(111) sieht man in Abbildung 5-4 bereits Auswirkungen des Inselwachstums. Der mittlere Inseldurchmesser beträgt hier 4,7 nm \pm 0,1 nm. Dabei werden Inselgrößen von bis zu 15 nm beobachtet. Aufgrund der steigenden Inselgröße wachsen benachbarte Inseln erstmals zusammen. Dieses führt zu einer Abnahme der Inseldichte. Sie beträgt in diesem Fall 0,018 nm⁻². Die Oberfläche zeigt eine filigrane mäanderförmige Struktur. In Abbildung 5-5 wird die Präparation mit 0,5 ML Kupfer gezeigt. Hier ist die Verschmelzung von Inseln noch stärker ausgeprägt; aus diesem Grunde ist die Angabe eines mittleren Inseldurchmessers nicht mehr möglich.



Abbildung 5-5: STM-Abbildungen der Präparation 0,5 ML Cu/Ni(111). Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 41 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 1,0 V, I_{BIAS} = 1 nA.



Abbildung 5-6: STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 39 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 39 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Die Präparation mit 0,6 ML Kupfer auf Ni(111) zeigt, dass die Inseln vor allem größer werden und weiter zusammenwachsen. Wie in Abbildung 5-6 zu erkennen, haben sich bereits große Bereiche der Kupfer-Adlage zusammengeschlossen. Es existiert aber immer noch zweidimensionales Wachstum.



Abbildung 5-7: STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 24 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 44 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Bei der Präparation mit 0,9 ML, wie in Abbildung 5-7 zu erkennen, hat sich die Kupferlage fast geschlossen. Es existieren lediglich Löcher mit Durchmessern von $D = 2 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$. Da die erste Lage nahezu geschlossen ist, beginnt auch schon das Wachstum in der zweiten Lage. Die Inseln in der zweiten Lage sind klein und haben einen gemessenen Durchmesser von $D = 3 \text{ nm} \pm 1,5 \text{ nm}$

In Abbildung 5-8 wird die Oberfläche des Kristalls nach der Präparation mit 1,5 ML Kupfer abgebildet. Der mittlere Inseldurchmesser in der zweiten Kupferlage beträgt hier 5,0 nm \pm 0,1 nm. Die größte, beobachtete Inselgröße beträgt hier 8 nm die Inseldichte 0,025 nm⁻². Die Oberfläche des Kristalls ähnelt somit der Präparation mit 0,3 ML in Abbildung 5-4. Eigentlich wäre bei diesem Vergleich zu erwarten, dass sich die Präparationen 0,5 ML und 1,5 ML ähneln. Diese Abweichungen sind aber durch die Genauigkeit der Kalibrierung zu erklären.



Abbildung 5-8: STM-Abbildungen der Präparation 1,5 ML Cu/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 13 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 13 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

5.3. Cu/Ni(111) Präparation mit Gegenspannung bei 100 K

5.3.1. Gegenspannung an der Probe

In diesem Kapitel wird untersucht, ob eine an den Kristall angelegte Hochspannung (+500 V) das Wachstum, bzw. die Nukleation von Kupfer auf Nickel im Unterschied zur Standardpräparation mit geerdetem Nickel-Kristall verändert. Die Präparation der Kupferschichten erfolgte ebenfalls bei 100 K. Lediglich bei dem Aufdampfen der Kupfer-Schichten wurde der Kristall elektrisch von der Kammermasse getrennt und an eine Hochspannungsquelle von $U_{HV} = +500$ V gegen die Kammermasse angeschlossen. Diese Spannung erzeugte ein elektrisches Gegenfeld, das den Anteil der Metall-Ionen aus dem Elektronenstrahlverdampfer mit einer maximalen Energie von 800 eV [31] abbremsen bzw. ablenken sollte. So erreichten vor allem Atome mit thermischer Energie die Kristalloberfläche. Eine höhere Spannung von mehr als 500 V an der Probe wäre notwendig gewesen, damit keine Ionen auf die Probe auftreffen, ließ sich aber aufgrund von elektrischen Überschlägen oberhalb von 500 V zwischen Kristall und Probenhalter nicht realisieren. In Abbildung 5-9 ist die Oberfläche für diese Präparationsmethode für $\theta_{Cu} = 0,05$ ML gezeigt.



Abbildung 5-9: STM-Abbildungen der Präparation 0,05 ML Cu/Ni(111) bei 100 K mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 45 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 34 mV, I_{BIAS} = 0,94 nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Besonders deutlich wird der Einfluss dieser Präparationsmethode auf das Wachstum und die Nukleation, wenn man sie mit der Standardpräparation vergleicht (siehe Abbildung 5-2). Auffällig ist die kleine Anzahl der Inseln, die eine mittlere Inselgröße von 3,1 nm \pm 0,7 nm haben. Dabei werden Inselgrößen von 1 nm bis 6,5 nm beobachtet. Eine große Menge des aufgedampften Materials befindet sich an den stark dekorierten Stufenkanten. Dafür ist der Bereich bis zu 25 nm vor einer Stufenkante nahezu leer. So beträgt die Inseldichte nur 0,002 nm⁻².

In Abbildung 5-10 wiederholt sich wieder der Trend, der schon bei der Standardpräparation beobachtet wurde: mit steigender Bedeckung entstehen mehr Inseln mit einer breiten Größenverteilung. Bei 0,1 ML Kupfer werden Inseldurchmesser von 1 nm bis 10 nm beobachtet, bei einem mittleren Inseldurchmesser von 3,9 nm \pm 0,3 nm. Dabei ist die Inseldichte auf 0,007 nm⁻² gestiegen. Hier scheinen größere Inseln bereits zu koagulieren. Dieses ist noch deutlicher bei der Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0,3$ ML in Abbildung 5-11 zu erkennen. Die unregelmäßige Form der Inseln im Vergleich zum sonst nahezu runden Erscheinungsbild unterstreicht diesen Eindruck. Dabei beträgt der mittlere Inseldurchmesser 4,9 nm \pm 0,2 nm. Die größten Inseln haben dabei einen Durchmesser von 20 nm. Die Dichte der Inseln beträgt hier 0,01 nm⁻².



Abbildung 5-10: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) bei 100 K mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 5 mV, I_{BIAS} = 0,98 nA, Rechts: U_{BIAS} = 44 mV, I_{BIAS} = 1,1 nA.



Abbildung 5-11: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) bei 100 K mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 45 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 34 mV, I_{BIAS} = 0,94 nA.

Die unregelmäßige Inselform ändert sich deutlich bei höheren Bedeckungen. Ab einer Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0,5$ ML verbinden sich die Kupferinseln zu größeren Flächen mit der schon bekannten labyrinthartigen Struktur zusammen (Abbildung 5-12).

c:\dokumente und einstellungen\lindner\eigene dateien\spm_data\0_5 ml\hv\02080121.sm2 1 Topog

c:\dokumente und einstellungen\lindner\eigene dateien\spm_data\0_5 ml\hv\02080124.sm2 1 Topog



Abbildung 5-12: STM-Abbildungen der Präparation 0,5 ML Cu/Ni(111) bei 100 K mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 43 mV, I_{BIAS} = 1,1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 43 mV, I_{BIAS} = 9,98 nA.

Wird die Bedeckung auf $\theta_{Cu} = 0,6$ ML gesteigert, schließen sich die Inseln weiter zusammen. Es bildet sich eine flächige Struktur aus. Wie in Abbildung 5-13 zu sehen, wird die Fläche von schmalen Tälern durchzogen. Im Vergleich zur Standardpräparation in Abbildung 5-6 ist die Oberfläche jedoch weniger filigran.



Abbildung 5-13: STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/Ni(111) bei 100 K mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 26 mV, I_{BIAS} = 0,88 nA, Rechts: U_{BIAS} = 30 mV, I_{BIAS} = 0,96 nA.

Für die Bedeckung $\theta_{Cu} = 0.9$ ML werden in Abbildung 5-14 das erste Mal Inseln in der zweiten Lage nachgewiesen (Pfeile). Die erste Lage ist wiederum nahezu geschlossen und nur durch kleine Löcher durchbrochen. Deren Form lässt darauf schließen, dass die mäanderförmigen Täler mit zunehmender Bedeckung geschlossen werden.



Abbildung 5-14: STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/Ni(111) bei 100 K mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 34 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 63 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Bei einer Bedeckung von $\theta_{Cu} = 1,5$ ML ist in Abbildung 5-15 wiederum eine ähnliche Oberflächenstruktur wie in Abbildung 5-12 für die Bedeckung $\theta_{Cu} = 0,5$ ML zu sehen.



Abbildung 5-15: STM-Abbildungen der Präparation 1,5 ML Cu/Ni(111) bei 100 K mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 23 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 32 mV, I_{BIAS} = 0,99 nA.

Vergleicht man die Präparation mit der Gegenspannung mit der Standardpräparation, so sind die Unterschiede am deutlichsten bei Bedeckungen von $\theta_{Cu} \leq 0.3$ ML. Bei diesen Bedeckungen fällt besonders die geringere Anzahl der Inseln auf. Bei höheren Bedeckungen fällt der Unterschied nicht mehr so deutlich auf, jedoch sind die Strukturen bei dieser Gegenfeld-Präparation breiter und nicht so filigran.

Bei niedrigen Bedeckungen sind wenige, aber dafür größere Inseln zu beobachten. Steigert man die Kupfermenge, so steigt die mittlere Größe der Inseln überproportional an, während die Inselzahl geringer ist als bei der Standardpräparation. Während bei letzterer die Anzahl der Inseln ansteigt, ohne dass sich die mittlere Inselgröße nennenswert ändert, ist mit Gegenfeld die Bedeckung durch zunehmend wachsende Inseln realisiert.

5.3.2. Messung des lonenstroms

Die Ionen, die während der Präparation entstehen, erzeugen einen elektrischen Strom, sobald sie auf den Kristall treffen. Dieser Strom ist sehr gering, lässt sich aber messen. So konnte für die Dauer einer Präparation ein Ionenstrom von $I_{Ion} = 17$ nA gemessen werden. In Abbildung 5-16 ist der Verlauf des Ionenstroms während einer Präparation wiedergegeben. Die Ionenstrommessung erfolgte mit einem Keithley 6487. Der Kristall war während der Messung über das Strommessgerät mit der Kammermasse verbunden.



Abbildung 5-16: Der Ionenstrom am Kristall während einer Präparation. Deutlich ist der Zeitraum (60 s bis 124 s) zu erkennen, in dem der Verdampfer geöffnet war.

Da die Isolierung der Probe im Probenhalter gegenüber der Kammermasse schlecht war, wurde bei Messungen mit 500 V gegengespanntem Kristall ein starker, schwankender Leckstrom in der Höhe von bis zu 183 μ A detektiert. Nach einer Verbesserung der Probenhalterisolation betrug der Leckstrom nur noch 17 μ A. Um dennoch einen Ionenstrom zu detektieren, wurde der Probenstrom über längere Zeit beobachtet. Nachdem der Probenstrom einigermaßen stabil war, wurde der Verdampfer in kurzen Zeitabständen mehrfach hintereinander geöffnet. In Abbildung 5-17 wird der Verlauf des Stromes gegen die Uhrzeit gezeigt.



Abbildung 5-17: Der Ionenstrom am Kristall. Die rote Linie gibt die Zeiten wieder, zu denen der Verdampfer geöffnet war.

Verdampfer	Mittelwert 1 min vorher +	Mittelwert offen	Differenz
offen [Uhrzeit]	1 min nachher I [µA]	Ι [μΑ]	
11-08	17,304	17,294	0,010
11-14	17,293	17,293	0,000
11-33	17,277	17,278	0,000
11-47	17,249	17,240	0,009
12-02	17,228	17,223	0,005
12-37	17,256	17,249	0,007
12-58	17,215	17,213	0,003
01-33	17,192	17,191	0,001
01-34	17,191	17,185	0,007
03-17	17,093	17,094	-0,001
04-06	17,136	17,137	-0,001

Tabelle 5-4:Die Tabelle zur Ermittlung des Ionenstroms bei gegengespannter Probe trotz
Leckstromes.

Der Probenstrom wurde in einem Zeitintervall von 1 Minute vor und nach der Verdampferöffnung statistisch gemittelt. Ebenso wurde der Probenstrom während des Zeitintervalls, in dem der Verdampfer geöffnet war, gemittelt. Durch Vergleich der ermittelten Differenz-Werte konnte gemäß Tabelle 5-4 ein mittlerer Ionenstrom von über $4 \text{ nA} \pm 1 \text{ nA}$ ermittelt werden.

5.3.3. Gegenspannung am Verdampfer

Im vorangegangenen Kapitel zur Präparation mit Gegenspannung wurde bei der Präparation die 500 V Hochspannung am Kristall angelegt. Dies sollte dazu führen, dass Kupfer-Ionen (maximale Energie: 800 eV) so abgebremst oder abgelenkt wurden, um den Ionen-Einfluss auf die Oberflächenmorphologie zu reduzieren. In diesem Kapitel wird nun ein Weg beschrieben, die Kupfer-Ionen direkt im Verdampfer aufzufangen, so das sie den Verdampfer erst gar nicht verlassen können. Dazu wurde eine Hochspannung von $U_{HV} = 1$ kV an eine Ringelektrode im Verdampfer angelegt. Diese Ringelektrode diente sonst dazu, den Fluss des Kupfers aus dem Verdampfer zu messen. Die Ringelektrode wurde vor und nach der Präparation an den Flussmonitor angeschlossen. Der Flussmonitor zeigte in beiden Fällen I_{Mon} = 0,5 μ A. So konnte davon ausgegangen werden, dass der Fluss über die gesamte Aufdampfzeit konstant war. Die Präparation der Metallschichten erfolgte ansonsten gemäß der Standardpräparation bei 100 K, wie in Kapitel 5.2 beschrieben. Während der Kupferpräparation konnte kein Ionenstrom auf der Probe detektiert werden.

In Abbildung 5-18 wird die Oberfläche nach der Präparation der Bedeckung mit $\theta_{Cu} = 0,1$ ML abgebildet. Die Inseln zeigen eine schmale Größenverteilung. Die mittlere Inseldurchmesser hat verglichen mit der Standardpräparation (Abbildung 5-3) deutlich zugenommen. Aber auch gegenüber der Präparation mit gegengespanntem Kristall (Abbildung 5-10) ist der mittlere Inseldurchmesser auf 10 nm ± 0,9 nm gestiegen. Die beobachteten Inseldurchmesser bewegen sich in einem Bereich zwischen 6 nm und 19 nm und die Inseldichte beträgt 0,002 nm⁻².


Abbildung 5-18: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) mit Gegenspannung am Verdampfer bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 44 mV, I_{BIAS} = 0,87 nA, Rechts: U_{BIAS} = 44 mV, I_{BIAS} = 1 nA. Die Bilder sind leider stark verrauscht. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Bei einer Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0,3$ ML, wie im rechten Bild von Abbildung 5-19 gezeigt, sind die Stufenkanten fast vollständig dekoriert. Der mittlere Inseldurchmesser beträgt 10 nm ± 0,3 nm. Die Größenverteilung der Inseln liegt zwischen 2 nm und 20 nm. Die Inseldichte beträgt 0,004 nm⁻². Darüber hinaus sieht man Inseln die sich berühren, und solche, die zusammengewachsen sind.



Abbildung 5-19: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) mit Gegenspannung am Verdampfer bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 64 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 41 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$.

5.4. Cu/CO/Ni(111) Präparation bei 100 K

5.4.1. Präparation des Kupfers auf die mit CO vorbedeckte Ni(111) Oberfläche

Nun sollte untersucht werden, ob voradsorbiertes Kohlenmonoxid (CO) das Wachstum beeinflussen kann. Die Präparation erfolgte so wie in Kapitel 5.1 beschrieben: Vor der Kupferdeposition wurde für 10 min CO bei 100 K über das Dosiersystem und den Multi-Capillary-Array Doser auf die Nickeloberfläche aufgebracht. Der Druck in der Kammer stieg während der Präparationen auf $p_{PK} = 5 \times 10^{-8}$ mbar bis 1×10^{-7} mbar.



Abbildung 5-20: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 59 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 48 mV, I_{BIAS} = 0,94 nA.

In Abbildung 5-20 wird die Oberfläche für die Präparation $\theta_{Cu} = 0,1$ ML gezeigt. Man erkennt deutlich die stark und breit dekorierten Stufenkanten. Auch ist eine breite Inselgrößenverteilung von 0,7 nm bis zu 14 nm zu beobachten. Der Mittelwert beträgt 2,4 nm ± 0,1 nm. Auf den Terrassen beträgt die Inseldichte 0,02 nm⁻². Auffällig ist das Fehlen großer Inseln mit Durchmessern oberhalb von 10 nm auf schmalen Terrassen und die ausgeprägte Stufendekoration. Auf breiten Terrassen sind hingegen Inseln mit größeren Durchmessern keine Seltenheit (siehe Abbildung 5-20 rechtes Bild).

Mit zunehmender Bedeckung, wie in Abbildung 5-21 für die Bedeckung $\theta_{Cu} = 0,3$ ML gezeigt, nimmt die Anzahl der Inseln zu. Die Dichte beträgt hier 0,03 nm⁻². Der mittlere Durchmesser beträgt bei dieser Präparation 4,1 nm ± 0,2 nm und es werden Durchmesser von 1 nm bis 16 nm beobachtet. Die Stufendekoration bleibt ebenfalls nahezu konstant.



Abbildung 5-21: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/CO/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 31 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 37 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

5.4.2. Präparation des Kupfers auf die CO-Vorbedeckung in CO-Atmosphäre

Im vorangegangenen Kapitel wurde Kupfer auf eine mit CO vorbedeckte Ni(111) Oberfläche aufgedampft. Die ankommenden Cu-Atome oder –Ionen können prinzipiell CO-Moleküle von der Oberfläche verdrängen und desorbieren lassen. Dadurch können CO-freie Bereiche entstehen. Um dem entgegenzuwirken, wurde zum Vergleich zu dem vorangegangenen Experiment das Kupfer in CO-Atmosphäre präpariert, um desorbierte CO-Moleküle durch das CO aus der Gasphase ersetzen zu können.

Die Präparation erfolgte wie in Kapitel 5.4.1 beschrieben. Der einzige Unterschied war das permanente CO-Angebot von $p_{PK} = 1 \times 10^{-6}$ mbar während der Kupferpräparation



Abbildung 5-22: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) bei 100 K in COAtmosphäre. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 42 mV, I_{BIAS} = 0,98 nA, Rechts: U_{BIAS} = 52 mV, I_{BIAS} = 1 nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

In Abbildung 5-22 ist die Oberfläche einer solchen Präparation für $\theta_{Cu} = 0,1$ ML abgebildet. Die Inselgrößen zeigen eine breite Verteilung, der mittlere Durchmesser beträgt hier 2,0 nm ± 1,7 nm und in der Nähe der größeren Inseln ist keine Verarmung an kleineren Inseln zu entdecken. Es sind Inseldurchmesser von 0,5 nm bis 13 nm zu erkennen. Die Inseldichte beträgt 0,003 nm⁻². Die Stufenkanten sind nahezu geschlossen mit Kupfer dekoriert.

Die Oberfläche unterscheidet sich damit nicht von der Präparation, bei der auf die CO-Atmosphäre verzichtet wurde.

5.5. Cu/H₂O/Ni(111) Präparation bei 100 K

In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, wie Multilagen aus Wasser das Wachstum von Kupfer auf Nickel beeinflussen. Um möglichst wenig Parameter zu verändern, wurde der Kristall gemäß der Standardpräparation präpariert. Vor dem Aufbringen des Kupfers wurde jedoch aus dem Dosiersystem mit dem Nadeldoser die Wassermultilage bei einer Probentemperatur von $T_S \leq 100$ K aufgetragen. Das Wasser wurde einer MiliQ RG Anlage (ZFMQ050RG) entnommen und hatte einen spezifischen Restwiderstand von 18 M $\Omega \cdot$ cm. Nachdem das Wasser am Dosiersystem angeschlossen war, wurde es unter Vakuum mehrfach mit flüssigem Stickstoff eingefroren und wieder aufgetaut, um gelöste Gase zu entfernen. Für die Präparation wurde der Druck im Dosiersystem auf $p_D = 1 \times 10^{-5}$ mbar eingestellt. Dieser Wert konnte dadurch erreicht werden, dass zum Einen die Pumpleistung der STM-Turbo-

pumpe durch das Eckventil gedrosselt wurde und zum Anderen der Dampfdruck des Wassers durch das Wasser-Dosierventil reduziert wurde. Anschließend wurde die eingekühlte Probe vor dem Multi-Capillary Array Doser positioniert und für 20 Minuten das Nadelventil vor dem Kammeranschluss geöffnet. Der Kammerhintergrunddruck betrug $p_{PK} = 3 \times 10^{-9}$ mbar bis $p_{PK} = 1 \times 10^{-8}$ mbar. Im Anschluss wurde Kupfer aufgedampft. Während dem nachfolgenden Erwärmen der Probe auf 300 K desorbierte das Wasser vollständig von der Oberfläche. Eine Veränderung der Oberfläche des Nickelkristalls durch alleinige Wasseradsorption und anschließende Desorption konnte in einem Kontrollexperiment mit dem STM nicht beobachtet werden.



Abbildung 5-23: Typischer Verlauf des Wasserpartialdruckes während des Aufbringens der Wassermultilagen.

In Abbildung 5-23 ist der typische Verlauf des Wasserdampfpartialdruckes während der Präparation aufgezeichnet. Bemerkenswert ist der schnelle Abfall des Wasserdampfpartialdruckes nach dem Schließen des Nadeldoserventils bei etwa 1200 s.

Während des Erwärmens auf Raumtemperatur wurde sowohl der Wasserdampfpartialdruck als auch die Probentemperatur aufgezeichnet. Abbildung 5-24 zeigt einen typischen Verlauf des Wasserpartialdruckes und der Probentemperatur gegen die Zeit. Klar zu erkennen ist die Desorption des Wassers von der Ni(111) Oberfläche zwischen 40 s und 50 s.



Abbildung 5-24: Typischer Verlauf des Wasserpartialdruckes und der Temperatur gegen die Zeit während des Verdampfens des Wassers von der Ni(111)-Oberfläche.

Bei etwa t = 60 s steigt der Wasserpartialdruck erneut stark an, da hier die Wasserdesorption von Oberflächen des Manipulators beginnt.



Abbildung 5-25: Dasselbe Spektrum aus Abbildung 5-24 in Form eines TPD-Spektrums: Desorption von Wasser-Multilagen adsorbiert bei 100 K auf eine Ni(111)-Oberfläche.

Durch Umrechnung der Zeit in eine Temperaturachse erhält man das TPD-Spektrum in Abbildung 5-25. Die Desorption der Wassermultilage beginnt bei etwa 150 K, und ab 170 K desorbiert die Wasser-Bilage (Siehe Kapitel 4.2.6 und [70]). Der Multilagenpeak ist so groß,

dass er den Bilagenpeak überlagert(siehe Abbildung 5-25). Der Peak ab etwa 200 K gehört nicht zu der Desorption des Wassers von der Nickeloberfläche. Hier desorbiert das Wasser von Oberflächen des Manipulators. Die Bestimmung der Wasserbedeckung erfolgte mittels TPD. In Abbildung 5-26 sind Spektren für unterschiedliche Dosierzeiten gezeigt.



Abbildung 5-26: TPD-Spektren verschiedener Wasserexpositionszeiten zur Bestimmung der Bedeckungen.

Bei kleinen Wasser-Bedeckungen ist der Bilagen-Peak bei etwa 170 K zu erkennen [130, 132, 153]. Schon bei einer Adsorptionsdauer von einer Minute ist dieser gesättigt und der Multilagen-Peak bei etwa 155 K tritt auf. Dieser Multilagen-Peak sättigt nicht mit zunehmender Bedeckung. Das Maximum des Peaks erscheint mit zunehmender Bedeckung erst bei höheren Temperaturen. Das Multilagensignal ist bei 20 min Expositionszeit so groß, dass der Bilagen-Peak vollständig überlagert wird. Die TPD Spektren wurden mit drei Peaks gefittet. Der dritte Peak bei etwa 210 K wurde in der Auswertung berücksichtigt, da er sonst zu der Fläche des Multilagensignals beitragen würde. Nach der Bestimmung des Bilagen-Peaks bei kleiner Bedeckung wurden dessen Werte bei allen anderen Bedeckungen fixiert. Bei einer Depositionszeit von 20 min betrug die Bedeckung etwa 25 Bilagen Wasser.

In Abbildung 5-27 ist das Ergebnis für eine Kupferbedeckung von 0,05 ML auf der wasservorbedeckten Ni(111) Oberfläche bei RT wiedergegeben, also nach der an die Kupferdeposition anschließende Wasserdesorption.



Abbildung 5-27: STM-Abbildungen der Präparation 0,05 ML Cu/H₂O/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 45 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 46 mV, I_{BIAS} = 1 nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Zu erkennen sind wenige Kupferinseln mit einer breiten Größenverteilung. Der mittlere Inseldurchmesser beträgt 4,0 nm \pm 3,7 nm und es werden Durchmesser bis zu 15 nm beobachtet. Dabei beträgt die Inseldichte 0,003 nm⁻². Die Stufen sind statistisch dekoriert. Im Unterschied zur Standardpräparation (siehe Kapitel 5.2) erfolgt die Dekoration nicht auf der gesamten Stufenlänge, sondern nur punktuell, als wären ganze Inseln an die Stufenkante diffundiert. Dieses Verhalten setzt sich in Abbildung 5-28 der Präparation 0,1 ML Cu/H₂O/Ni(111) fort. Es ist eine breite Inselgrößenverteilung mit statistischer Stufendekoration zu beobachten. Der mittlere Inseldurchmesser beträgt hier 3,0 nm \pm 0,1 nm. Hier werden Durchmesser zwischen 0,5 nm bis zu 13 nm beobachtet. Die Inseldichte beträgt 0,01 nm⁻².



Abbildung 5-28: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/H₂O/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 32 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 1 V, I_{BIAS} = 1 nA.

Bei einer Kupferbedeckung von $\theta_{Cu} = 0,3$ ML beträgt der mittlere Inseldurchmesser 7,0 nm ± 0,3 nm. Dabei werden Inseln von bis zu 22 nm Durchmesser beobachtet. Die Inseldichte beträgt hier 0,01 nm⁻². Bei dieser Präparationsmethode wird schon bei dieser Bedeckung dreidimensionales Wachstum beobachtet. Wie in Abbildung 5-29 zu sehen, befinden sich Inseln in der zweiten Kupferlage. Die Inseln in der zweiten Lage haben einen Durchmesser von etwa D = 2,2 nm ± 0,1 nm. Die Inseldichte für Inseln in der zweiten Lage beträgt 0,0006 nm⁻².



Abbildung 5-29: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/H₂O/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 3 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 10 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Steigert man die Bedeckung auf $\theta_{Cu} = 0,5$ ML, wie in Abbildung 5-30 wiedergegeben, koagulieren die Inseln der ersten Lage zu einer flächigen Lage, die mit mäanderförmigen Tälern durchzogen ist. Dieses wurde auch schon für die Standardpräparation beschrieben, Hinzu kommt, dass die Zahl der Inseln in der zweiten Lage mit der Bedeckung zunimmt (Inseldichte 0,005 nm⁻²); und sich deren Durchmesser auf D = 2,9 nm ± 0,1 nm erhöht.



Abbildung 5-30: STM-Abbildungen der Präparation 0, 5 ML Cu/H₂O/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 45 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 50 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Dieser Trend setzt sich in der Bedeckung $\theta_{Cu} = 0,6$ ML, die in Abbildung 5-31 wiedergegeben ist, fort.



Abbildung 5-31: STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/H₂O/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 3 mV, I_{BIAS} = 2 nA, Rechts: U_{BIAS} = 3 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Die Kupferinseln in der zweiten Lage bleiben während des Beobachtungszeitraumes sehr stabil. So ist das rechte Bild in Abbildung 5-31 25 Stunden nach der Präparation aufgenommen worden, während das linke 6,5 Stunden nach der Präparation aufgenommen wurde. Die Probe wurde über diesen Zeitraum bei Raumtemperatur im Vakuum der Kammer gelagert.

Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von der Standardpräparation, bei der dreidimensionales Wachstum erst ab einer Bedeckung von 0,9 ML beobachtet werden konnte. Bei einer Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0,9$ ML ist die erste Lage nahezu geschlossen. Die mäanderförmige Struktur in Abbildung 5-32 ist im Gegensatz zur vergleichbaren Standardpräparation in Abbildung 5-7 noch deutlich zu erkennen. Da sich bei gleicher nomineller Bedeckung mehr Kupfer in der zweiten Lage befindet, fehlt diese Kupfermenge, um die erste Lage zu schließen.



Abbildung 5-32: STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/H₂O/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 61 mV, I_{BIAS} = 1,2 nA, Rechts: U_{BIAS} = 37 mV, I_{BIAS} = 1 nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Betrachtet man die Präparation für $\theta_{Cu} = 1,5$ ML, so stellt sich in Abbildung 5-33 ein ähnliches Bild wie in Abbildung 5-30 für $\theta_{Cu} = 0,5$ ML dar. Die erste Kupferlage ist geschlossen, darauf befinden sich in zweiter Schicht zu einer mäanderförmigen Struktur verwachsene Kupferinseln, auf denen sich wiederum kleine Inseln in dritter Lage befinden.



Abbildung 5-33: STM-Abbildungen der Präparation 1,5 ML Cu/H₂O/Ni(111) bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 3 mV, I_{BIAS} = 0,9 nA, Rechts: U_{BIAS} = 3 mV, I_{BIAS} = 0,9 nA.

Auch hier ist das rechte Bild 23 Stunden und das linke 5,5 Stunden nach dem Aufdampfen des Kupfers aufgenommen worden.

5.6. Cu/Ni(111) Präparation bei Raumtemperatur

In Kapitel 5.2 wurde Kupfer auf Ni(111) bei 100 K präpariert und anschließend bei Raumtemperatur (RT) vermessen. In den folgenden Kapiteln wird untersucht, welche Veränderungen auftreten, wenn die Präparation selbst bei Raumtemperatur erfolgt.

Betrachtet man Abbildung 5-34 für die Bedeckung $\theta_{Cu} = 0,1$ ML der Präparation bei Raumtemperatur ist ein deutlicher Unterschied zur Standardpräparation in Abbildung 5-3 zu erkennen. Die mittlere Inselgröße ist deutlich gestiegen. Sie beträgt hier 6,7 nm ± 0,9 nm Gleichzeitig ist die Größenverteilung breiter. Die Inseln erreichen bei dieser Präparation Durchmesser von bis zu 14 nm. Die Inseldichte beträgt 0,002 nm⁻². Auch ist die Stufendekoration ausgeprägter.



Abbildung 5-34: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 1 V, I_{BIAS} = 0,99 nA, Rechts: U_{BIAS} = 30 mV, I_{BIAS} = 2 nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Wird die Bedeckung auf $\theta_{Cu} = 0,3$ ML gesteigert, beginnen die Inseln zu koagulieren. Die Inselränder sind wieder unregelmäßig geformt. Die Größenverteilung der Inseln ist immer noch sehr breit. So beträgt der mittlere Durchmesser 10 nm ± 0,9 nm. Dabei können Durchmesser von 25 nm erreicht werden. Die Inseldichte beträgt 0,003 nm⁻².



c:\dokumente und einstellungen\lindner\eigene dateien\spm_data\co\bearbeiten\03051314.sm2 1 Topography «



Abbildung 5-35: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 1 V$, $I_{BIAS} = 0,99 nA$, Rechts: $U_{BIAS} = 42 mV$, $I_{BIAS} = 0,96 nA$.

Ab einer Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0,6$ ML gibt es nur noch wenige einzelne Inseln. Vielmehr hat die oberste Lage eine labyrinthartige Struktur.

c:/dokumente.und.einstellungen/lindner/eigene.dateien/spm_data/co/bearbeiten/03061102.sm2.1.Topography.«

:\dokumente und einstellungen\lindner\eigene dateien\spm_data\co\bearbeiten\03061105.sm2 1 Topography «



Abbildung 5-36: STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 38 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 38 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Diese Struktur ist bei einer Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0.9$ ML nahezu geschlossen. Die labyrinthartige Struktur ist jedoch noch zu erkennen. Einige kleinere Inseln befinden sich bereits in der zweiten Lage. Die Oberfläche für diese Bedeckung wird in Abbildung 5-37 gezeigt.



Abbildung 5-37: STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 33 mV, I_{BIAS} = 0,96 nA, Rechts: U_{BIAS} = 45 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

5.7. Cu/Ni(111) Präparation mit Gegenspannung bei Raumtemperatur

5.7.1. Präparation des Kupfers mit positiver Gegenspannung

In Kapitel 5.3 wurde der Einfluss einer Gegenspannung auf die Präparation von Kupferschichten bei 100 K untersucht. Nun soll untersucht werden, wie sich die Gegenspannung $U_{HV} = +500$ V auf die Oberflächenmorphologie bei der Präparation bei Raumtemperatur auswirkt.

Dieses ist schon in Abbildung 5-38 für eine Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0,1$ ML zu sehen. Darüber hinaus ist eine ausgeprägte aber nicht geschlossene Stufenkantendekoration zu beobachten. Sie sieht wieder so aus als wären ganze Inseln an die Stufenkante diffundiert.



Abbildung 5-38: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) mit gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 34 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 53 mV, I_{BIAS} = 1 nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Der mittlere Durchmesser beträgt $12 \text{ nm} \pm 1,8 \text{ nm}$. 27 nm war der größte beobachtete Durchmesser bei dieser Präparation. Die Inseldichte beträgt 0,0004 nm⁻². Dabei sind kleine Inseln mit Durchmessern unter 2 nm nur sehr selten zu beobachten.

Noch deutlicher ist das in Abbildung 5-39 für eine Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0,3$ ML zu erkennen.



Abbildung 5-39: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) mit gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 34 mV, I_{BIAS} = 0,97 nA, Rechts: U_{BIAS} = 32 mV, I_{BIAS} = 0,99 nA.

Hier beträgt der mittlere Inseldurchmesser $18 \text{ nm} \pm 2,8 \text{ nm}$. Nur sehr wenige Inseln haben einen Durchmesser von unter 2 nm. Dagegen hat der größte beobachtete Durchmesser einen Wert von 38 nm. Die Inseldichte beträgt dabei 0,001 nm⁻².

In Abbildung 5-40 sieht es so aus als würde sich das Kupfer-Material an der Stufenkante sammeln, und zwar sowohl auf der unteren Terrasse, als auch auf der oberen. Nur in der Mitte breiter Terrassen sind noch unbedeckte Bereiche der Nickeloberfläche zu erkennen.

rbeiten/03060310.sm2 1 Topography «



c:\dokumente und einstellungen\lindner\eigene dateien\spm_data\co\bearbeiten\03060318.sm2 1 Topography «

Abbildung 5-40: STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/Ni(111) mit gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 30 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 30 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Wie der Abbildung 5-41 zu entnehmen ist, trifft das beschriebene Verhalten auch für die Bedeckung $\theta_{Cu} = 0.9$ ML zu. Hier fällt auf, dass die Terrassenfront ebenso geschlossen ist, wie die Stufenkante zur nächsthöheren Terrasse. Eine zweite Lage ist bei dieser Präparation nicht zu erkennen. Während im linken Bild die Stufenkantendekoration noch sehr rau ist, ist im etwa drei Stunden älteren Bild rechts nur noch glatte Stufenkanten zu sehen.



Abbildung 5-41: STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/Ni(111) mit gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 31 mV, I_{BIAS} = 0,4 nA, Rechts: U_{BIAS} = 47 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Verglichen mit der Präparation ohne Gegenspannung bei Raumtemperatur treten bei kleinen Bedeckungen bis $\theta_{Cu} = 0,3$ ML kleinere Inseln kaum mehr auf. Die aufgedampfte Kupfermenge verteilt sich auf wenige Inseln mit größerem Durchmesser. Weite Bereiche der Nickel-Oberfläche sind unbedeckt. Bei der Präparation $\theta_{Cu} = 0,3$ ML haben die Inseln eine kompaktere Form. Sehr häufig taucht hier ein 120° Winkel auf. Bei höheren Bedeckungen von $\theta_{Cu} = 0,6$ ML und $\theta_{Cu} = 0,9$ ML bildet Kupfer große, zusammenhängende Flächen. Im Gegensatz hierzu ist die Oberfläche der Standardpräparation bei RT in Abbildung 5-36 für $\theta_{Cu} = 0,6$ ML und Abbildung 5-37 für $\theta_{Cu} = 0,9$ ML von filigranen Mustern durchzogen.

5.7.2. Präparation des Kupfers mit negativer Gegenspannung

In den vorangegangenen Gegenspannungs-Experimenten wurde das Wachstum bei Verringerung des Ionenanteils untersucht. In einem Einzelexperiment wurde getestet, ob durch zusätzliche Beschleunigung der Ionen durch ein stärkeres elektrisches Feld das Wachstum von Kupfer auf Nickel modifiziert werden kann.

Die Präparation erfolgte wie im vorangegangenen Kapitel 5.7.1 beschrieben bei RT. Die Spannung, die an den Kristall angelegt wurde, hatte nun aber den Wert $U_{HV} = -500$ V. Die Oberfläche der Präparation mit $\theta_{Cu} = 0.3$ ML wird in Abbildung 5-42 gezeigt.



Abbildung 5-42: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) mit negativ gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 1 V, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 46 mV, I_{BIAS} = 1 nA. Die Pfeile weisen auf Inseln in der zweiten Lage. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Verglichen mit der Standardpräparation für $\theta_{Cu} = 0,3$ ML bei RT in Abbildung 5-35 ist kein deutlicher Unterschied zu sehen. Die Inseln weisen bei dieser Präparationsmethode ebenfalls eine unregelmäßige Form auf, und die Inselgrößen sind vergleichbar. So beträgt der mittlere Inseldurchmesser 9,5 nm ± 0,3 nm die größte beobachtete Insel hat einen Durchmesser von 20 nm und die Inseldichte beträgt bei dieser Präparation 0,004 nm⁻². Auch lässt sich bei der Dekoration der Stufenkanten kein Unterschied feststellen. Aber es gibt Inseln in der zweiten Lage mit Durchmesser von 1 – 2 nm (Pfeile in Abbildung 5-42).

5.8. Cu/CO/Ni(111) Präparation bei Raumtemperatur

5.8.1. Präparation des Kupfers auf die mit CO vorbedeckte Ni(111) Oberfläche

In Kapitel 5.4 wurde der Einfluss des CO auf das Nukleieren und das Wachsen von Kupfer auf der Nickeloberfläche bei 100 K untersucht. In diesem Kapitel soll nun ein weiterer Parameter variiert werden, die Temperatur. Die Präparation erfolgte wie in Kapitel 5.4 beschrieben. Lediglich das Kühlen der Probe wurde unterlassen, die folgenden Präparationen fanden bei Raumtemperatur statt. Wie in der anschließenden Diskussion ausgeführt, kann man auch unter diesen Bedingungen von einer mit CO vorbedeckten Nickel-Oberfläche ausgehen.

In Abbildung 5-43 wird die Oberfläche für die Bedeckung $\theta_{Cu} = 0,1$ ML gezeigt. Auffällig ist die breite Inselgrößenverteilung, sowie die runde Inselform. Der mittlere Inseldurchmesser beträgt hier 4,2 nm ± 0,7 nm. Es werden Inseldurchmesser bis zu 18 nm beobachtet. die Inseldichte beträgt 0,004 nm⁻². Die Stufendekoration ist stark ausgeprägt, aber nicht geschlossen. Sie sieht eher aus, als wären ganze Inseln an die Stufenkante diffundiert.



Abbildung 5-43: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 23 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 32 mV, I_{BIAS} = 0,99 nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Dieses lässt sich auch für die Bedeckung $\theta_{Cu} = 0,3$ ML in Abbildung 5-44 beobachten. Bei dieser Bedeckung werden Inseln mit einem mittleren Durchmesser von 5,1 nm ± 0,6 nm beobachtet. Die kleinste Insel hat einen Durchmesser von 2 nm, die größte Insel 22 nm. Die Inseldichte beträgt 0,014 nm⁻².



Abbildung 5-44: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 34 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 34 mV, I_{BIAS} = 0,98 nA.

Bei einer Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0,6$ ML (Abbildung 5-45) beginnen die Inseln zusammenzuwachsen, und es bildet sich eine flächige, von Gräben durchzogene erste Lage aus. Das Auftreten einer zweiten Lage kann hier an wenigen Stellen beobachtet werden (Pfeile).



Abbildung 5-45: STM-Abbildungen der Präparationen 0,6 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 31 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 25 mV, I_{BIAS} = 1,5 nA. Die Pfeile weisen auf Inseln in der zweiten Lage.



Abbildung 5-46: STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 32 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 34 mV, I_{BIAS} = 0,99 nA. Die Pfeile weisen auf Inseln in der zweiten Lage.

Verglichen mit der Präparation des Kupfers auf der sauberen Ni(111) Oberfläche bei Raumtemperatur (Kapitel 5.6) sind bei den höheren Bedeckungen keine deutlichen Unterschiede auszumachen. Die Adlage bildet ebenfalls eine flächige, von Gräben durchzogene Struktur aus. Im Gegensatz zur Präparation ohne CO können bei CO-Vorbedeckung ab $\theta_{Cu} = 0,6$ ML Kupfer-Inseln in der zweiten Lage beobachtet werden. Die Stufendekoration ist weniger stark ausgeprägt. Die Fronten der Kupferschichten auf den oberen Terrassen sind ebenfalls nicht geschlossen.

Vergleicht man die Bedeckung $\theta_{Cu} = 0,3$ ML mit der entsprechenden Präparation ohne CO bei RT (Kapitel 5.6, Abbildung 5-35), so ist die mittlere Inselgröße kleiner, aber die Inseldichte größer. Noch deutlicher ist der Unterschied bei der kleinsten untersuchten Bedeckung ($\theta_{Cu} \le 0,1$ ML) zu sehen. Auch hier ist die mittlere Inselgröße kleiner und die Inseldichte größer als bei der Präparation bei RT ohne CO.

5.8.2. Präparation des Kupfers auf die CO-Vorbedeckung in CO-Atmosphäre

Auch bei einer Präparation bei Raumtemperatur sollte ausgeschlossen werden, dass der Einfluss des CO auf das Kupferwachstum durch Desorption während der Kupferpräparation beeinträchtigt wird. Daher erfolgte die Kupferpräparation bei Raumtemperatur in CO-Atmosphäre. Der Restgasdruck betrug während der Kupferpräparation $p_{PK} = 1 \times 10^{-6}$ mbar.



Abbildung 5-47: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 540 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 56 mV, I_{BIAS} = 1 nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

In Abbildung 5-47 ist die Oberfläche nach einer Bedeckung mit $\theta_{Cu} = 0,1$ ML wiedergegeben. Die Stufenkanten sind breit - wenn auch nicht vollständig – dekoriert. Es können Inseln mit einer weiten Größenverteilung beobachtet werden. Jedoch tauchen keine größeren Inseln auf schmalen Terrassen auf. Eine Verarmung an kleinen Inseln kann weder in der Nähe von Stufenkanten noch im Umfeld größerer Inseln beobachtet werden. Die größeren Inseln zeigen Abweichungen von der runden Form.



Abbildung 5-48: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 30 mV, I_{BIAS} = 0,99 nA, Rechts: U_{BIAS} = 43 mV, I_{BIAS} = 1 nA.

Wird die Bedeckung auf $\theta_{Cu} = 0,3$ ML angehoben, wie in Abbildung 5-48 gezeigt, ändert sich dieses Bild nicht. Auffällig ist die unregelmäßige Struktur der größeren Inseln. Die Stufenkanten sind ausgeprägt, aber nicht vollständig dekoriert.

Verglichen mit der vorigen Präparation ohne CO-Atmosphäre (Kapitel 5.8.2) ergibt sich kein signifikanter Unterschied. Weder die Inselform, noch die Größenverteilung haben sich verändert. Auch weist die Stufendekoration keinen Unterschied auf.

5.9. Cu/CO/Ni(111) Präparation mit Gegenspannung bei Raumtemperatur

In Kapitel 5.5 wurde der Einfluss von CO auf das Wachstum der Kupferschichten untersucht. Außerdem wurde in vorigen Kapitel 5.7 der Einfluss einer Gegenspannung auf das Wachstum der Kupferschichten untersucht. Nun soll die Kombination der beiden Präparationsmethoden untersucht werden.

In Abbildung 5-49 ist das Ergebnis dieser kombinierten Präparationsmethode für die Bedeckung $\theta_{Cu} = 0,1$ ML zu erkennen. Die Stufenkanten sind stark dekoriert, und es sind viele große Inseln zu erkennen. Dabei scheint die Größe der Inseln von der jeweiligen Terrassenbreite abhängig zu sein: Auf breiteren Terrassen sind größere Inseln zu beobachten. Die mittlere Inselgröße beträgt hier 5,4 nm± 1 nm. Es wurden Inseln mit Durchmessern bis zu 23 nm beobachtet. Dabei beträgt die mittlere Inseldichte 0,003 nm⁻².



Abbildung 5-49: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) mit gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 41 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0,99 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 13 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$.

Steigert man die Bedeckung auf $\theta_{Cu} = 0,3$ ML so werden die Stufenkanten mit einem breiten Saum nahezu geschlossen dekoriert. Der mittlere Inseldurchmesser beträgt hier 5,1 nm± 1,3 nm. Dabei wurden Inseldurchmesser bis zu 34 nm beobachtet. Die Inseldichte beträgt auf der Terrasse 0,002 nm⁻².



Abbildung 5-50: STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/CO/Ni(111) mit gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 20 mV, I_{BIAS} = 0,98 nA, Rechts: U_{BIAS} = 20 mV, I_{BIAS} = 1 nA.



Abbildung 5-51: STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/CO/Ni(111) mit gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 25 mV, I_{BIAS} = 0,98 nA, Rechts: U_{BIAS} = 43 mV, I_{BIAS} = 0,99 nA.

Bei einer Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0,6$ ML wie in Abbildung 5-51 gezeigt, wachsen diese großen Inseln zusammen, und bilden eine flächige Terrassenbedeckung. Die Stufenkanten sind nun vollständig dekoriert. und die Inseln sind zu wenigen großen Inseln zusammengewachsen.

Bei einer noch höheren Bedeckung von $\theta_{Cu} = 0.9$ ML bildet die Bedeckung ein grobes Muster. Wie in Abbildung 5-52 gezeigt, bildet sich eine an der Terrassenfront offene Struktur, während die Stufenkante auf der unteren Terrasse geschlossen ist. Hier ist kein Wachstum in der zweiten Lage zu beobachten.

ug get

1405 X-range: 251 nm





Abbildung 5-52: STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/CO/Ni(111) mit gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links: U_{BIAS} = 50 mV, I_{BIAS} = 1 nA, Rechts: U_{BIAS} = 34 mV, I_{BIAS} = 0,98 nA.

Auffällig sind bei dieser Präparation die ausgeprägten Stufenkantendekorationen.

Im Vergleich dieser Präparation mit der Präparation Cu/CO/Ni(111) bei RT (Kapitel 5.8.1) zeigt sich bei geringen Bedeckungen $0,1 \text{ ML} \ge \theta_{Cu} \ge 0,3 \text{ ML}$ eine deutlich stärkere Stufendekoration. Auch ist die Zahl der kleineren Inseln deutlich geringer. Die Kupferbedeckung verteilt sich auf einen breiten Rand an der Stufe und auf wenige große Inseln. Auch bei höheren Bedeckungen ($0,6 \text{ ML} \ge \theta_{Cu} \ge 0,9 \text{ ML}$) ist ein deutlicher Unterschied zu sehen. Die Terrassen sind mit großen, zusammenhängenden Flächen bedeckt. Das Muster der unbedeckten Oberfläche ist nicht so filigran wie bei der Präparation ohne Gegenspannung.

6. Diskussion

In dieser Arbeit wurde das Wachstum von Kupfer auf einer Nickel-(111)-Oberfläche unter verschiedenen Präparationsbedingungen untersucht. Die als Standardpräparation bezeichnete Präparationsmethode ist die ionenstrahlunterstütze Präparation der Oberfläche. Es wurde die Präparation mit CO als Surfactant untersucht, und die Präparation mit einer Multilage Wasser als Pufferschicht. Schließlich wurde der Einfluss der Temperatur während der Präparation untersucht. Die verschiedenen Präparationsmethoden sollen im folgenden diskutiert und verglichen werden.

6.1. Ionenstrahlunterstützte Deposition

In Kapitel 5.3 wurden die Ergebnisse des Versuches vorgestellt bei dem eine Hochspannung von 500 V an den Probenkristall gelegt wurde. Diese Gegenspannung sollte die durch den Verdampfungsprozess im Elektronenstrahlverdampfer entstehenden Ionen von der Oberfläche ablenken oder abbremsen. Ohne diese Hochspannung haben die Ionen einen Probenstrom von 17 nA erzeugt. Bei einer Elementarladung von $e = 1,602 \times 10^{-19}$ A·s und unter der Annahme, die Ionen seien einfach ionisiert, treffen $1,1 \times 10^{11}$ Ionen pro Sekunde auf die Oberfläche. Die Probe hat eine Oberfläche von etwa $A_{Probe} = 39 \text{ mm}^2$ (bei diesem Wert sind die unbedeckten Flächen auf der Krempe des Kristalls nicht berücksichtigt). Es treffen somit pro Sekunde 2.8×10^9 Ionen auf einen Quadratmillimeter, bzw. 2.8×10^{-3} Ionen \cdot nm⁻² \cdot s⁻¹. Für die Präparation einer Kupferbedeckung von $\theta = 0.05$ ML wurden etwa 22 Sekunden Aufdampfzeit benötigt. Während der Präparation trafen also 0,061 Ionen · nm⁻² auf die Oberfläche. Führte jeder Ioneneinschlag zu einem Nukleationszentrum, und damit zu einer Insel, müsste in den Bildern der Standardpräparation mit 0,05 ML Cu (Abbildung 5-2) eine Inseldichte von 0,061 nm⁻² zu beobachten sein. Tatsächlich betrug die Inseldichte aber 0,016 nm⁻². Dies legt den Schluss nahe, dass bei der Standardpräparation etwa jeder vierte Ioneneinschlag zu einem Nukleationszentrum bzw. einer Insel führt. Von den restlichen Ioneneinschlägen kann ein Teil dazu beitragen, Atome von bereits gebildeten Inseln durch das Auftreffen eines energiereichen Teilchens wieder abzuspalten [181]. Ein weiterer Teil ist an Sputterprozessen beteiligt, wie sie von Doughty et al. für Edelgas-Ionen beschrieben werden. [182-184].

Bei der Präparation treffen pro Sekunde $1,5 \times 10^{12}$ Kupferteilchen auf die Probe. Davon sind $1,1 \times 10^{11}$ Teilchen pro Sekunde ionisiert (s.o.). Damit sind etwa 7 % der Teilchen, die den Verdampfer verlassen, Kupfer-Ionen.

Bei der Präparation von 0,05 ML Kupfer mit an der Probe angelegter Hochspannung von 500 eV (Abbildung 5-9) betrug die Inseldichte noch etwa 0,002 nm⁻². Die Inseldichte bei der entsprechenden Standardpräparation betrug 0,016 nm⁻². Aufgrund der Präparation mit der Hochspannung können nur sehr wenige der Nukleationszentren dieser Inseln durch Ioneneinschlag erzeugt worden sein. Ähnliches ist auch bei höheren Bedeckungen zu beobachten. Vergleicht man die Bedeckung 0,1 ML bei der Standardpräparation bei 100 K mit der Präparation mit Gegenspannung (500 eV) bei 100 K, so ist auch hier eine deutliche Abnahme der Inseldichte von 0,027 nm⁻² auf 0,007 nm⁻² zu vermerken. Auch bei einer Bedeckung von 0,3 ML nimmt die Inseldichte durch das Anlegen der Hochspannung ab, von 0,021 nm⁻² auf 0,01 nm⁻². Die Abnahme der Inseldichte aufgrund der Hochspannung während der Kupferpräparation ist in Abbildung 6-4 (siehe unten) zu sehen. Bei höheren Bedeckungen lässt sich die Inseldichte nicht mehr sinnvoll bestimmen, da das Zusammenwachsen der Inseln einsetzt.

Da die spätere Anzahl der Inseln von der Anzahl der Nukleationszentren bei der Präparation abhängig ist, wird die Annahme bestätigt, dass hochenergetische Kupferionen zur Bildung von Nukleationszentren nennenswert beitragen. Bei einer geringen Anzahl von Nukleationszentren muss ein thermalisiertes Kupferatom länger über die Oberfläche diffundieren, bis es sich anlagern kann. Das führt zu wenigen aber größeren Inseln und einer ausgeprägteren Stufendekoration.

Bei der Präparation mit Gegenspannung von 500 V bei 100 K wurde wie schon oben festgestellt eine deutlich geringere Inseldichte beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Kupfer-Ionen auch durch eine geringere Gegenspannung von +500 V an der Probe als der Beschleunigungsspannung von +800 V des Verdampfers zum Großteil von der Oberfläche z.B. durch abbremsen oder ablenken ferngehalten werden können. Abbildung 6-1 (siehe auch Abbildung 2-36) zeigt die von Kirschner *et al.* gemessene Energieverteilung der Ionen, die den Verdampfer verlassen. Durch das Anlegen der Gegenspannung werden alle Ionen, deren Energiewert im grau unterlegten Bereich liegt, am Auftreffen auf die Probe gehindert. Die Energie der Ionen, deren Energiebetrag höher ist als 500 eV, wird um den Betrag der 500 eV vermindert. Die Ionen die bei dieser Präparation noch die Probe erreichen, haben somit eine Energie von maximal 300 eV. Diese Energie reicht immer noch aus, um Nukleationszentren in der Nickel-Oberfläche zu erzeugen. Durch das Abbremsen alleine und das Herausfiltern der Ionen mit zu geringer Energie (der Anteil beträgt etwa 10 %) wäre das Absinken des Ionenstroms von 17 nA ohne Gegenspannung auf die 4 nA \pm 1 nA nicht zu erklären. Anhand der Gegenüberstellung der Inseldichte bei dieser Präparationsmethode mit der Inseldichte bei Standard-Präparation in Tabelle 6-1 bzw. Tabelle 6-2 (siehe unten) lässt sich sagen, dass nur noch ein geringer Teil der Ionen die Probe erreicht, und ausreichend Energie hat, ein Nukleationszentrum zu erzeugen. Für 0,05ML ist die Inseldichte von 0,016 nm⁻²auf 0,002 nm⁻² reduziert. Eine Erklärung hierfür wäre, dass ein Grossteil der Ionen durch das elektrische Feld von der Probe abgelenkt wird.



Abbildung 6-1: Gemessene Energieverteilungskurven positiver Ionen, die den Elektronenstrahl-Verdampfer verlassen nach Kirschner *et al.* [31]. Es sind die Kurven für drei verschiedene Potentiale - in diesem Fall am Kobaltstab (kein Tiegel) - bei konstantem Emissionsstrom von 8 mA. Auffallend ist der starke Intensitätsabfall bei der dem Potential entsprechenden Energie. Der graue Bereich markiert die Ionen die durch die Gegenspannung von 500 V die Probe nicht erreichen können.

Zusammenfassend zeigen die hier durchgeführten Experimente, dass bei der Cu-Deposition ohne Gegenspannung gerade im Submonolagenbereich eine feinere Verteilung des deponierten Materials auftritt. Wird die Probe anschließend bis 800 K, der Temperatur für die Ausbildung einer Oberflächenlegierung [138, 139], getempert, dürfte das zu einer besseren statistischen Verteilung von Kupfer und Nickel in der Oberflächenlegierung führen. Dabei lässt sich vermutlich die Zahl der Nukleationszentren, und damit die Verteilung das Ad-Materials auf der Oberfläche über die angelegte Gegenspannung kontrollieren. Eine Modellvorstellung hierfür ist in Abbildung 6-2 gezeigt. Da jedoch das Wachstumsverhlten und nicht die Legierungsbildung im Zentrum dieser Arbeit stand, wurde es nicht explizit untersucht.



Abbildung 6-2: Modell für die Verteilung des Ad-Materials für eine große Inseldichte mit kleinen Inseldurchmessern nach der Standardpräparation (links), kleiner Inseldichte mit großen Inseldurchmessern nach der Präparation mit der Gegenspannung (rechts) und die Verteilung in der Oberflächenlegierung nach dem Tempern (unten).

6.2. Präparation mit CO als Surfactant

In Kapitel 5.4 wurde eine Präparation beschrieben, bei der das CO auf die Probenoberfläche adsorbiert wurde, bevor die Kupferpräparation begonnen wurde. Vergleicht man die 0,1 ML Bedeckung der Standardpräparation (Abbildung 5-3) mit der CO-Präparation bei 100 K (Abbildung 5-20) so kommen bei der Anwesenheit von CO Kupferinseln mit größeren Durchmessern vor, (Standard: 1 nm – 6 nm; CO: 1 nm bis 14 nm) und die Inseldichte ist geringer (Standard: 0,027 nm⁻²; CO: 0,020 nm⁻²). Bei einer höheren Bedeckung von 0,3 ML ist die Inseldichte der CO-Präparation größer als die der Standard-Präparation

(Standard: 0,018 nm⁻²; CO: 0,03 nm⁻²). Dieses wird in Abbildung 6-4 in einem Diagramm deutlich.

Dabei wird das CO vermutlich nur von den Plätzen verdrängt, an denen ein ankommendes Cu-Atom zur Ruhe kommt, und nicht von allen Plätzen, die das Cu während der Oberflächendiffusion besetzt. Diese Schlussfolgerung wird durch das Kontroll-Experiment (s. Abbildung 5-22) unterstützt, bei dem während der Cu-Präparation ein hoher CO Partialdruck in der Kammer eingestellt herrschte. Dadurch sollten mögliche durch die Cu-Diffusion verdrängten CO-Moleküle ersetzt werden. Dieses Experiment führte aber zu einer ähnlichen Topographie der Oberfläche. Auch wenn das CO während der Diffusion des Kupfers nicht verdrängt wurde, kann es aber dennoch die Cu-Diffusion beeinflussen. Hierfür müssten die CO-Nickel Bindungen gelöst werden, bzw. die CO-Moleküle verschoben werden, oder die CO-Bedeckung komprimiert werden. Solche Vorgänge sind in der Regel mit einem Energieaufwand verbunden. Die dadurch verkürzte Diffusionslänge führt dann zu den vielen kleinen Inseln, die hier beobachtet werden konnten.

Auch kann die dichte Packung der stark gebundenen CO-Moleküle ($\Delta H_{ads} \approx 140 \text{ kJ/mol}$ [172]) auf den Nickel-Bereichen in der Umgebung der Kupfer-Inseln das Abspalten von Cu-Atomen (Aktivierungsenergie 127 kJ/mol [128, 129]) von bereits gebildeten Inseln behindern. Zusammen mit der verkürzten Diffusionslänge wird dadurch der einzelne Keim stabilisiert und die Ostwaldreifung (Kapitel 4.1.7) behindert.

6.3. Präparation mit Wasser als Pufferschicht (BLAG)

In Kapitel 5.5 wurden Präparationen beschrieben, bei der anstelle des CO mehrere Multilagen Wasser auf den Kristall aufgebracht wurden, bevor mit der Kupferpräparation begonnen wurde. Verglichen mit den entsprechenden Bedeckungen sowohl der Standardpräparation als auch der CO-Präparation bei 100 K hat sich die Größenverteilung hin zu größeren Inseldurchmessern verschoben. Dadurch hat auch die Inseldichte stark abgenommen. Die Stufendekoration war zwar nicht vollständig; teilweise sah es jedoch so aus, als wären ganze Kupferinseln an die Stufenkante diffundiert.

Man kann davon ausgehen, dass die im Verdampfer entstandenen Ionen mit hoher kinetischer Energie durch die Wasserschicht abgebremst werden. Dabei wandelt sich ein Teil der Energie in Wärme um [80], die wiederum zur lokalen Verdampfung des Wassers um die Auftreffzone führt. Sollten Kupferatome vereinzelt durch das Entfernen des Wassers auf die Oberfläche sanft abgesetzt werden, können durch das sanfte Landen (Soft-Landing) keine zusätzlichen Nukleationszentren zu den z.B. durch Kristallfehler schon vorhandenen gebildet werden. Somit können Inseln nur aufgrund herandiffundierender Kupferatome gebildet werden und wachsen. Dieses sollte entsprechend der Ostwaldreifung zu wenigen etwa gleichgroßen Inseln führen. Dies wird jedoch nicht beobachtet (s. z.B. Abbildungen 5-27 oder 5-28)

Die breite Größenverteilung der Inseln und das Auftreten von Inseln in den zweiten Lagen auch bei niedriger Bedeckung lässt den Schluss zu, dass das Kupfer zwar atomar auf der Wasserschicht abgesetzt wird, aber im weiteren Verlauf der Präparation in der Wasserschicht Cluster bildet. Da durch die niedrige Temperatur von 100 K die Diffusion der Kupferatome reduziert ist, können sich Cluster mit einer breiten Größenverteilung bilden. Erst wenn die Wasserschicht durch das Tempern auf $T_s = 300$ K entfernt wird, gelangen diese Cluster auf die Nickeloberfläche. Dort werden sie zu immobilen Inseln mit der breiten Größenverteilung der Cluster in der Wasser-Multilage. Dabei können auch Cluster auf bereits vorhandene Inseln abgesetzt werden. Auch spricht die beobachtete Stufenkantendekoration dafür, dass die Cluster in der Wasserschicht gebildet werden. Sollte das Kupfer atomar auf die Oberfläche gelangen, sollten die mobilen Kupferatome dann auch statistisch verteilt auf die Stufenkante treffen, und diese in gleichmäßiger Stärke als Band dekorieren. Die beobachtete Dekoration der Stufen mit vereinzelten Kupferinseln widerspricht dieser Annahme, sondern legt die Deposition ganzer Kupfer-Cluster aus der Wasserschicht nahe.

Das Cluster-Modell wird durch Untersuchungen von W. Sklarek bestätigt [70]. Er untersuchte das Kupfer-Wasser-Nickel-System mit hochaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (XPS) und stellte an Hand der Beobachtung von Bindungsenergieverschiebungen im Cu 2p_{3/2} Spektrum die These auf, dass das Kupfer bei niedriger Bedeckung in Wasser-Multilagen Cluster bildet, die keinen Kontakt zum Nickel-Substrat haben. Das Modell wird in Abbildung 4-10 schematisch gezeigt. Durch die Einbettung in die isolierende Wasserschicht verbleibt nach der Anregung durch den Photoemissionsprozess eine Ladung zurück, die eine Verschiebung der Bindungsenergie verursacht. Bei steigender Bedeckung können die Cluster Kontakt zu der Metalloberfläche haben, und der Verschiebungseffekt verschwindet. Mit der Variation der Dicke der Wassermultilagen konnte die Anzahl der Nukleationszentren nicht verändert werden. Die Nukleationszentren bzw. die daraus entstandenen Cluster seien vertikal in der Schicht verteilt, und nicht in der Nähe der Oberfläche konzentriert. Das Kupfer ist also in verschiedenen Tiefen der Wassermultilage deponiert worden. Durch das Tempern wird nun die Wasserschicht entfernt. Die einzelnen Kupfercluster werden dadurch sanft auf der

Oberfläche abgesetzt (Soft Landing). Da die Kupfer-Cluster auf verschiedene Tiefen der Wasserschicht verteilt sind, treffen sie bei der Entfernung der Wasserschicht auch nacheinander auf die Oberfläche. Dadurch kann es aber auch vorkommen, dass ein Kupfer-Cluster auf einem bereits deponierten Kupfer-Cluster abgesetzt wird, und Inseln in zweiter bzw. dritter Lage gebildet werden.



Abbildung 6-3: Die Entstehung von Kupferclustern in Wassermultilagen, nach Sklarek [70].

Bemerkenswert ist bei der Wasserpräparation, dass beispielsweise das Kupfer der Präparation mit der Bedeckung 1,5 ML (Abbildung 5-33) über mehrere Tage bei RT in der dritten Lage verblieben ist, obwohl die zweite Lage nicht vollständig geschlossen war. Dieses widerspricht der Beschreibung in der Literatur, wonach Kupfer eine hohe Mobilität besitzt, und leicht über die Stufenkante zur nächstniederen Terrasse "abfließt" [95, 185, 186]. Es sind sogar STM-Filme bekannt, die das Abfließen der obersten Lage zeigen [187]. Anhand der Untersuchungen in dieser Arbeit lässt sich keine Aussage dazu treffen. Vermutlich verbleiben Wassermoleküle oder Hydroxyl bei der Erwärmung auf 300 K an speziellen Adsorptionsplätzen der Stufenkante. Ein Hinweis hierfür wird in der Literatur aufgezeigt, wonach im TPD bei 260 K bzw. auch bei 325 K Wasser rekombinativ von Stufenkanten desorbiert [188]. Diese Plätze könnten Einfluss auf die Höhe der Ehrlich-Schwoebel-Barriere haben und damit die Diffusion von Kupfer über die Stufenkante behindern.

6.4. Präparation mit erhöhter Präparationstemperatur

Vergleicht man die Standardpräparation Cu/Ni(111) bei 100 K (Kapitel 5.2) mit der Standardpräparation Cu/Ni(111) bei Raumtemperatur (RT, Kapitel 5.6), so ist eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie zu erkennen. Die Inseln der Präparation bei RT

sind im Mittel deutlich größer. Wie schon im Literaturüberblick (Kapitel 4.2.2) gezeigt, hat Kupfer eine große Mobilität. Diese wird durch die Temperaturerhöhung nochmals gesteigert. Damit verbunden ist auch eine größere Diffusionslänge, also der Weg den ein Kupferatom über die Oberfläche zurücklegen kann, bis es einen festen Adsorptionsplatz findet. Auch ist bei RT die Möglichkeit der Ablösung eines Atoms von einer Kupferinsel größer als bei tieferen Temperaturen [185, 186]. Beide Effekte gemeinsam bewirken, gemäß der Theorie zur Ostwaldreifung, dass bevorzugt größere Inseln gebildet werden. Bei Bedeckungen oberhalb $\theta_{Cu} \ge 0,6$ ML führt das zu einer gröberen Struktur, die von zusammenwachsenden größeren Inseln gebildet wird. Die verbliebenen unbedeckten Flächen bilden größere zusammenhängende Flächen als bei der Standard-Präparation.

Der Temperatureinfluss wird durch das Anlegen der Gegenspannung noch unterstützt. Wie schon in Kapitel 6.1 gezeigt, verhindert die Gegenspannung die Ausbildung zusätzlicher Nukleationszentren. Bei einer Präparation bei RT ist die Mobilität der Kupferatome auf der Probenoberfläche deutlich größer als bei 100 K. Es gelten also dieselben Überlegungen wie im vorangegangenen Absatz. Im Vergleich dazu ist jedoch die Zahl der Nukleationszentren durch das Anlegen der Gegenspannung deutlich niedriger.

Dagegen ähnelt die Präparation mit CO bei Raumtemperatur den Präparationen bei Tieftemperatur. Beispielsweise ähnelt die Präparation von 0,1 ML mit CO bei Raumtemperatur in Abbildung 5-43 sehr der Präparation der selben Bedeckung mit angelegter Hochspannung bei 100 K in Abbildung 5-10. Das an die Nickel-Oberfläche gebundene CO hat eine ähnlich starke diffusionshemmende Wirkung wie die niedrigere Präparationstemperatur. Für die Diffusion muss ein höherer Energiebetrag aufgebracht werden, da für die Kupfer-Diffusion die Ni-CO-Bindung brechen, das CO auf der Oberfläche verschieben, oder die CO-Bedeckung komprimiert werden muss. Dieses verhindert auch das Abspalten einzelner Kupferatome von bereits gebildeten Inseln. Dadurch werden auch bei Raumtemperatur kleinere Keime stabilisiert und können zu Inseln werden.

Wie schon gezeigt, fördert eine erhöhte Präparationstemperatur und eine angelegte Gegenspannung, bzw. das Entfernen der Ionen aus dem Verdampferstrahl die Ausbildung großer Inseln. Dem wirkt die diffusionshemmende Wirkung der adsorbierten CO-Moleküle entgegen. Dies ist daran zu erkennen, dass bei dieser Präparation trotz erhöhter Diffusionslängen und wenigen Nukleationszentren auch kleine Inseln existieren. Das präadsorbierte CO kompensiert die Steigerung der Mobilität der Cu-Atome auf der Oberfläche.

6.5. Vergleich der verschiedenen Präparationen

In Tabelle 6-1 sind die ermittelten Inseldichten der Präparationsmethoden in Abhängigkeit von der Bedeckung bis maximal 0,3 ML Kupfer zusammengefasst. Tabelle 6-2 führt die entsprechenden mittleren Inseldurchmesser auf.

Bedeckung Präparation	0,05 ML [nm ⁻²]	0,1 ML [nm ⁻²]	0,3 ML [nm ⁻²]
Standard, 100 K	0,016	0,027	0,018
Gegenspannung Probe, 100 K	0,002	0,007	0,01
Gegenspannung Verd., 100 K	-	0,002	0,004
CO, 100 K	-	0,02	0,03
H ₂ O, 100 K	0,003	0,01	0,01
Standard, RT	-	0,002	0,003
Gegenspannung Probe, RT	-	0,0004	0,001
CO, RT	_	0,004	0,014
CO, Gegenspannung Probe, RT	-	0,003	0,002

Tabelle 6-1:Die ermittelten Inseldichten für die verschiedenen Präparationsmethoden in Ab-
hängigkeit von der Bedeckung

Bedeckung Präparation	0,05 ML [nm]	0,1 ML [nm]	0,3 ML [nm]
Standard, 100K	$2,3 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$
Gegenspannung Probe, 100 K	$3,1 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,3$	$4{,}9\pm0{,}2$
Gegenspannung Verd., 100 K	-	$10,0\pm0,9$	$10 \pm 0,3$
CO, 100 K	-	$2,4 \pm 0,1$	$4,1\pm0,2$
H ₂ O, 100 K	$4{,}0\pm3{,}7$	$3,0 \pm 0,1$	$7{,}0\pm0{,}3$
Standard, RT	-	$6{,}7\pm0{,}9$	$10{,}0\pm0{,}9$
Gegenspannung Probe, RT	-	$12,0\pm1,8$	$18,0\pm2,8$
CO, RT	-	$4,2 \pm 0,7$	5,1 ± 0,6
CO, Gegenspannung Probe, RT	-	5,4 ± 1	5,1 ± 1,3

Tabelle 6-2:Die ermittelten mittleren Inselgrößen für die verschiedenen Präparationsmethoden in
Abhängigkeit von der Bedeckung



Abbildung 6-4:Auftragung der Inseldichten in Abhängigkeit von der Bedeckung für die verschiedenen
Präparationsmethoden bei 100 K. Deutlich ist der Einfluss der Hochspannung und dem
Wasser als Zwischenschicht auf die mittlere Inseldichte zu erkennen. Weitere
Diskussion erfolgt im Text.



Abbildung 6-5:Auftragung der Inseldichten in Abhängigkeit von der Bedeckung für die verschiedenenPräparationsmethoden bei RT. Die RT führt zu deutlich niedrigeren Inseldichten, als
die Standardpräparation bei 100 K.

In Abbildung 6-4 ist die mittlere Inseldichte bei verschiedenen 100 K-Präparationen in Abhängigkeit von der Bedeckung aufgetragen. Sehr deutlich ist hier die verringerte mittlere

Inseldichte durch die Präparation mit Wasser und durch die Präparation mit der angelegten Hochspannung zu erkennen. Dieser Effekt kommt durch die erniedrigte Zahl an gebildeten Nukleationszentren zustande. Eine noch niedrigere Inseldichte wird für die Präparation, bei der alle Kupferionen unterdrückt werden und damit keine zusätzlichen Nukleationszentren gebildet werden können, beobachtet. Dagegen scheint die Präparation mit CO keinen nennenswerten Einfluss auf die Inseldichte zu haben und ist vergleichbar mit der Standard-Präparation. Eine Betrachtung des Trends bei zunehmender Bedeckung innerhalb einer Präparation ist aufgrund des Standardfehlers (siehe Kapitel 3.1.6) nicht möglich.

In Abbildung 6-5 ist die Abhängigkeit der Inseldichte von der Bedeckung für die Präparationen bei RT aufgetragen. Zum Vergleich ist hier nochmals die Standard-Präparation bei 100 K aufgetragen. Deutlich ist hier die geringere mittlere Inseldichte durch den Einfluss der Raumtemperatur zu erkennen. Hier fällt auf, dass die Inseldichte bei der reinen CO-Präparation stark zunimmt, während bei allen anderen RT-Präparationen die Inseldichte nahezu konstant bleibt. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass gebildete Keime durch das CO stabilisiert werden, während bei den anderen Präparationen z.B. aufgrund der Ostwaldreifung nur Keime an wenigen Nukleationszentren zu Inseln führen, oder wie bei der Präparation mit der angelegten Gegenspannung weniger Nukleationszentren gebildet werden. Die Präparationen mit CO und angelegter Hochspannung zeigen keinen Unterschied zur Standardpräparation bei RT. Dagegen sind die Inseldichten bei den Präparationen nur mit Hochspannung leicht erniedrigt.

In Abbildung 6-6 sind die erhaltenen Inselgrößen in Abhängigkeit von der Bedeckung für die verschiedenen Präparationsmethoden bei 100 K aufgetragen. Bei allen Präparationsmethoden nimmt der mittlere Inseldurchmesser, verglichen mit der Standard-Präparation, mit der Bedeckung erwartungsgemäß zu. Besonders groß ist der Inseldurchmesser bei der ionenlosen Präparation (d.h. mit Gegenspannung am Verdampfer). Hier werden durch die fehlenden Ionen keine zusätzlichen Nukleationszentren erzeugt, und das Kupfer hat sich an den wenigen vorhandenen gesammelt. Nur die Präparation mit der CO-Vorbedeckung führt zu einem geringfügig geringeren mittleren Inseldurchmesser. Dieses ist auf die keimstabilisierende Wirkung der CO-Vorbedeckung und auf die dadurch erhöhte Inseldichte zurückzuführen. Das Ad-Material muß sich hier auf mehrere Inseln verteilen, deren Durchmesser dadurch sinkt.

In Abbildung 6-7 sind die Inseldurchmesser für die Präparationen bei RT in Abhängigkeit von der Bedeckung aufgetragen. Zum Vergleich sind die Inseldurchmesser der Standard-Präparation ebenfalls eingetragen. Alle Präparationen haben zu größeren Inseldurchmesser geführt, als im Falle der Standard-Präparation. Deren Inseldurchmesser ist auch deutlich
größer als bei vergleichbaren Präparationen bei 100 K. Bei allen Präparationen nehmen die mittleren Inseldurchmesser mit der Bedeckung zu. Eine Ausnahme bildet hier die Präparation mit CO und die Präparationen mit CO und angelegter Hochspannung. Hier sind die mittleren Inseldurchmesser im Rahmen der Fehlerbalken konstant geblieben. Dieses spricht wieder für das Modell der diffusionshemmenden Wirkung der CO-Schicht. Die Inseln können nur aufgrund der in ihrer Nähe auftreffenden Cu-Atome wachsen. Da diese statistisch gesehen überall gleich oft auftreffen, erreichen auch alle Inseln dieselbe Größe. Dieser Effekt scheint dabei stärker zu sein, als die durch die höhere Präparationstemperatur gesteigerte Mobilität der Cu-Atome auf der Oberfläche. Auch die angelegte Hochspannung scheint bei der CO-Präparation keinen Einfluss auf die Größe der Inseln zu haben. Dagegen zeigt die erhöhte Präparationstemperatur großen Einfluss auf die Standard-Präparation und noch größeren auf die Präparation mit an die Probe gelegter Hochspannung. In beiden Fällen hat der mittlere Inseldurchmesser stark zugenommen.



Abbildung 6-6: Auftragung der Inselgrößen in Abhängigkeit von der Bedeckung für die verschiedenen Präparationsmethoden bei 100 K.



Abbildung 6-7: Auftragung der Inselgrößen in Abhängigkeit von der Bedeckung für die verschiedenen Präparationsmethoden bei RT.

6.6. Ostwaldreifung

Die Ostwaldreifung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gezielt untersucht, dennoch zeigt eine Bilderserie Hinweise auf deren Auftreten. Betrachtet man die Bilderserie in Abbildung 5-18, so sind einige signifikante Veränderungen zu bemerken. Im Laufe der Zeit werden einzelne Inseln größer, andere kleiner und es verschwinden sogar ganze Inseln. Die Pfeile in den Abbildungen zeigen auf Inseln mit besonderem Verhalten.

Das erste Bild dieser Serie wurde 110 Minuten nach der Kupferpräparation aufgenommen, das zweite nach weiteren 10 Minuten und das dritte nach weiteren 60 Minuten. Die Pfeile Eins und Drei weisen jeweils auf eine Insel hin die sich innerhalb von 10 Minuten aufgelöst hat. Pfeil Zwei zeigt auf eine Insel die nach 10 Minuten an Größe verloren hat, und nach weiteren 60 Minuten ebenfalls aufgelöst ist. Die Pfeile Vier und Neun zeigen auf jeweils zwei miteinander verschmelzende Inseln. Der Pfeil fünf zeigt auf eine Insel in der Nähe einer Stufenkante, die innerhalb von 60 Minuten Ihre Form ändert, und sich vermutlich an die Stufenkante anlagern wird. Die Pfeile Sechs, Sieben und Acht weisen auf Inseln, die innerhalb von 60 Minuten verschwunden sind.



Abbildung 6-8: STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) mit Gegenspannung am Verdampfer bei 100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Oben Links: U_{BIAS} = 44 mV, I_{BIAS} = 1 nA; Oben Rechts: U_{BIAS} = 44 mV, I_{BIAS} = 1 nA; Unten: U_{BIAS} = 44 mV, I_{BIAS} = 0,83 nA. Die Bilder sind leider stark verrauscht. Die Pfeile und Ziffern werden im Text erläutert.

Die Inselgrößen lassen sich leider aufgrund des starken Rauschens in den Bildern nicht sinnvoll ausmessen. Darüber hinaus würden weitere Bilder benötigt, um Diffusionskoeffizienten des Kupfers auf Nickel zu bestimmen. Ein Hinweis auf die Diffusion der Kupferatome gibt auch die Form der Inseln, die im Laufe der Zeit immer deutlicher die hexagonale Struktur typischen 120°-Winkel aufweisen.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ultrahoch-Vakuumsystem zur Charakterisierung des Wachstums ultradünner Metallfilme konzipiert und aufgebaut. Die aus zwei Rezipienten bestehende Apparatur erlaubt vielfältige Präparations- und Charakterisierungsmöglichkeiten. Schwerpunkt sind dabei Strukturuntersuchungen mit dem STM, die durch LEED-, Augerund TDS-Messungen ergänzt werden.

Im Zuge dieser Arbeit wurde das Wachstum ultradünner Kupfer-Schichten auf Ni(111) untersucht, wobei das Wachstum durch Modifikation der Präparationsparameter gezielt beeinflusst wurde. Der Einfluss von kleinen Molekülen wie CO und Wasser wurde dabei ebenso untersucht, wie der Einfluss von Kupfer-Ionen, die während des Verdampfungsprozesses von Kupfer entstehen, der Präparationstemperatur und verschiedener Kombinationen der Einflussmöglichkeiten. Hierfür wurde als Hauptmethode die Rastertunnelektronenmikroskopie eingesetzt. Zur Bestimmung der Schichtdicke der Wasser-Präparationen wurde das TPD verwendet. Mit AES wurde die Kupferbedeckung und die Reinheit der Nickelprobe überprüft. Mit dem LEED schließlich wurde die geometrische Struktur der Nickel-Oberfläche kontrolliert.

In der als Standard-Präparation bezeichneten Vorgehensweise wurde das Kupfer mit einem Elektronenstrahl-Verdampfer auf eine frisch präparierte Nickel-(111)-Oberfläche bei 100 K aufgebracht und bei RT untersucht. Aufgrund der Arbeitsweise des Elektronenstrahlverdampfers enthält der Metalldampf auch Kupfer-Ionen. Deren Anteil wurde zu 7 % bestimmt. Das Kupfer zeigte im STM bei kleinen Bedeckungen eine feindisperse Verteilung in Form kleiner Inseln auf der Oberfläche. Mit zunehmender Bedeckung nahm die Zahl der Inseln und deren Größe zunächst zu. Ab etwa 0,3 ML begannen die Inseln zusammenzuwachsen, wobei wegen der feindispersen Verteilung eine filigrane Struktur beobachtet wurde. Steigt die Bedeckung gegen eins, verblieben kleine unzusammenhängende Bereiche der unbedeckten Nickel-Oberfläche. Gleichzeitig begann das Wachstum in der zweiten Lage. Bei einer Bedeckung von 1,5 ML zeigte sich dann ein ähnliches Bild das bei einer Bedeckung von 0,3 ML beobachtet wurde. Die erste Lage war komplett geschlossen, und das Wachstum setzte sich in der zweiten Lage fort. Da die Kupfer-Einheitszelle der Nickel-Einheitszelle sehr ähnlich ist, war das beobachtete Lagenweise Wachstum zu erwarten.

Im Anschluss wurde der Einfluss der Kupfer-Ionen, die während der Verdampfung entstehen auf das Wachstum untersucht. Hierfür wurde im Gegensatz zur Standard-Präparation die Probe nicht geerdet, sondern ein Potential von +500 V an die Probe gelegt. Dadurch änderte sich die Morphologie der Kupfer-Schichten sehr stark. Es wurden deutlich weniger Inseln gebildet. Diese Inseln hatten jedoch einen größeren und nicht mehr einheitlichen Durchmesser. Ursache hierfür ist, dass die Ionen den Verdampfer mit einer Energie von 800 eV verlassen. Diese Ionen treffen bei der Standard-Präparation auf die Oberfläche, geben ihre kinetische Energie ab, und erzeugen Nukleationszentren, die zu Inseln führen können. Durch das Anlegen der Hochspannung an die Probe wird die Energie der Ionen mindestens um den Betrag der Hochspannung reduziert; es wird aber auch ein Feld erzeugt, das die Flugbahn der Ionen beeinflusst und dadurch ein Großteil der Ionen von der Probenoberfläche ablenkt, wodurch die Zahl der Nukleationszentren, und damit die Zahl der Inseln verringert wird. Die Ad-Atome müssen länger über die Oberfläche diffundieren, bis sie an einer Insel nukleieren können. Dies führt aber zu Inseln mit einer breiten Größenverteilung. Bei steigender Bedeckung wachsen diese unterschiedlich großen Inseln zusammen, was zu einer unregelmäßigen Struktur der Oberfläche führt. Die unbedeckten Bereiche sind nicht mehr fein verteilt, sondern erstrecken sich über längere Strecken. Bei einer Bedeckung von 1,5 ML zeigt sich wieder das Bild einer Oberfläche mit 0,5 ML Bedeckung. Auch hier wird erst die erste Lage geschlossen, bevor das Wachstum in der zweiten Lage beginnt. Verglichen mit der Präparation mit einer Hochspannung am Kristall führt die Standard-Präparation zu glätteren Lagen. Dies liegt daran, dass durch die Ioneneinschläge mehr Nukleationszentren gebildet werden. Dadurch entstehen im Lauf der Präparation viele kleine Inseln. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein ankommendes Adsorbatatom eine kleine Insel trifft ist geringer als es bei einer großen Insel der Fall ist. Hinzu kommt, dass ein Atom in der zweiten Lage auf einer kleinen Insel häufiger an den Inselrand stößt und damit häufiger versuchen kann, die Insel zu verlassen. Das 3D-Wachstum ist bei kleinen Inseln somit erschwert. Bei dieser Methode wurde aber immer noch ein Ionenstrom detektiert d.h. es erreichen also immer noch Ionen die Probenoberfläche und können bei ausreichender Energie ein Nukleationszentrum erzeugen. Legt man stattdessen eine Hochspannung von 1 kV an eine Ringelektrode im Verdampfer, so können die Ionen den Verdampfer erst gar nicht verlassen. Dies wurde durch ein Kontroll-Experiment bestätigt, in dem kein Probenstrom detektiert wurde. In diesem Fall sind noch weniger Kupfer-Inseln auf der Oberfläche zu beobachten.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss von CO als Surfactant untersucht. Hierfür wurde vor der Präparation des Kupfers bei 100 K der Oberfläche CO angeboten. CO hat zum Nickel eine höhere Bindungsenergie als zum Kupfer (siehe Kapitel 4.2.9.). So ist bei Raumtemperatur nur noch CO zu finden, das an das Nickel gebunden ist. Das auf der Oberfläche adsorbierte CO

behindert die Diffusion der Cu-Atome. Diese Diffusion ist schon durch die niedrige Präparationstemperatur sehr gering. Das führt dazu, dass jeder Keim, ist er einmal gebildet, auch bestehen bleibt. Das Abspalten einzelner Atome, bzw. das Auflösen des Keimes ist an sich schon mit einem Energieaufwand verbunden. Hinzu kommt in diesem Fall noch der Energieaufwand für das Brechen der CO-Metallbindung oder für das zur Seite schieben einzelner CO-Moleküle.

Der Einfluss von Wasser-Multilagen als Pufferschicht wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurde vor der Kupferpräparation die Oberfläche bei 100 K über längere Zeit einem hohen Wasser-Partialdruck ausgesetzt. Die dadurch gebildete dicke Eis-Schicht sollte sowohl die verdampften Kupferatome als auch die hochenergetischen Kupfer-Ionen aus dem Verdampfer abbremsen und die anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur sollte das Wasser von der Oberfläche entfernen und das Kupfer auf der Oberfläche sanft absetzen (Soft Landing). Dadurch sollten zusätzliche Nukleationszentren durch auftreffende Ionen vermieden werden. Das Wasser zeigte aber zusätzliche Effekte. So bildete Kupfer bereits in der Wasserschicht Cluster, die als solche auf der Oberfläche abgesetzt wurden. Damit wird ein Modell der Arbeitsgruppe Prof. Steinrück bestätigt, nachdem Kupfer nicht atomar auf der Oberfläche abgesetzt wird. Dafür spricht auch die Existenz von Inseln in zweiter Lage auf dem Kupfer. Hier sind Kupfer-Cluster auf bereits gebildeten Inseln gelandet. Die Existenz der Inseln in zweiter Lage deutet auf einen weiteren Einfluss des Wassers hin. Die Inseln in der zweiten Lage waren über mehrere Tage stabil, und sind nicht aufgrund der hohen Mobilität der Kupferatome über die Stufenkanten abgeflossen. Dieses könnte auf die hohe Bindungsenergie von Wasser oder OH-Gruppen an speziellen Adsorptionsplätzen an der Stufenkante zurückzuführen sein. Bei RT noch adsorbiertes Wasser oder Hydroxyl konnte so die Ehrlich-Schwoebel Barriere erhöhen.

Schließlich wurde der Einfluss der Temperatur während der Präparation untersucht. Dabei wurden zusätzlich noch andere Präparationsparameter variiert. Zunächst wurde der reine Einfluss der Präparationstemperatur untersucht. Hier trägt die erhöhte Diffusionslänge des Kupfers maßgeblich zur Oberflächenmorphologie bei. Durch die höhere Mobilität kann das sich ein Kupferatom länger über die Oberfläche bewegen, bis es einen geeigneten Adsorptionsplatz gefunden hat. Außerdem ist die Abspaltungswahrscheinlichkeit für ein einzelnes Kupferatom von einer bestehenden Insel höher. Dies führt zu einer geringeren Inseldichte, und damit zu einem größeren mittleren Inseldurchmesser.

Wird nun noch zusätzlich zur erhöhten Präparationstemperatur noch eine Gegenspannung von 500 V an die Probe gelegt, werden wiederum weniger Nukleationszentren auf der Nickel-

Oberfläche erzeugt. Durch die hohe Mobilität der Kupferatome bei Raumtemperatur werden noch weniger Inseln gebildet, bzw. gebildete Inseln sind instabil. Das Ad-Material kann sich dann nur noch an wenigen Inseln sammeln.

Wird dagegen vor der Kupferpräparation bei Raumtemperatur eine CO-Zwischenschicht als Surfactant präpariert, zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der CO-Präparation bei 100 K: Das Kupfer hat durch die Präparationstemperatur eine hohe Mobilität auf der Nickel-Oberfläche. Dem wirkt aber die diffusionshemmende Wirkung des adsorbierten CO entgegen. Auch bei Raumtemperatur ist noch CO an die Nickeloberfläche gebunden. Es gelten hier also dieselben Überlegungen wie für die Präparation bei 100 K. Damit ein Kupferatom über die Oberfläche diffundieren kann, muss es bei dieser Präparation entweder eine CO-Nickel-Bindung brechen oder das CO Molekül verschieben. Dieses führt zu einer Oberflächentopografie, die einer Präparation bei 100 K mit angelegter Gegenspannung entspricht.

Die erhöhte Präparationstemperatur und die angelegte Gegenspannung führten bereits zu größeren aber wenigen Inseln. Präpariert man nun aber zusätzlich eine CO-Schicht vor der Kupferpräparation mit an die Probe angelegter Gegenspannung, so werden dennoch auch hier kleine Inseln beobachtet. Wie bei allen Präparation zeigte das CO auch hier eine keimstabilisierende Wirkung, die zu kleinen Inseln führt.

In der Arbeit konnte so gezeigt werden, dass es verschiedene Möglichkeiten gibt, das epitaktische Wachstum zu beeinflussen. Welche im Einzelfall zur Anwendung kommt, entscheidet das gewünschte Ergebnis.

8. Ausblick

In dieser Arbeit wurden drei Methoden untersucht, mit der das Wachstum dünner Metallschichten auf einem Substrat beeinflusst werden kann. Es fehlen jedoch Untersuchungen zu den Auswirkungen auf die der Oberflächeneigenschaften. Die eingesetzten Münzmetalle werden häufig als Katalysator in der Chemischen Industrie eingesetzt. Mit den hier vorgestellten Methoden ließe sich die Ausbildung einer Oberflächenlegierung gezielt kontrollieren, um damit katalytische Eigenschaften zu modifizieren. Speziell die Verteilung der Metalle in der (Oberflächen-) Legierung bedarf näherer Untersuchung beispielsweise mit dem STM mit chemischem Kontrast.

Ein Teil der Ionen mit entsprechender Energie verbleibt nach dem Auftreffen nicht an der Oberfläche, sondern dringt, wie in Kapitel 4.1.2. gezeigt, auch in das Volumen ein und verbleibt dort. Die Untersuchung der Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Ionen-Energie beispielsweise mit SIMS wäre sicher aufschlussreich. Der Einfluss dieses im Nickel deponierten Materials auf die Oberflächen-Eigenschaften in chemischer und struktureller Hinsicht würde zu einem weiteren Verständnis des Systems beitragen.

Eine tiefergehende Untersuchung der Wasser-Multilagen für das buffer layer assisted growth wäre aufschlussreich. Speziell die gezielte Strukturgebung der Kupfer-Adlage durch strukturgebende partielle Laserverdampfung der Wasserschicht, ähnlich wie in Referenz [56] beschrieben, und die anschließende Untersuchung der strukturabhängigen chemischen Eigenschaften. Vielleicht ist ein Unterschied zwischen einzelnen Kupferinseln und miteinander verbundenen Kupferinseln, einer Art Wabenstruktur, auszumachen. In diesem Zusammenhang wäre eine Untersuchung einer Kombination der Präparation mit Wassermultilagen und Gegenspannung sicher aufschlussreich. Hier wäre vielleicht eine Unterschied zur Präparation mit Wasser aber ohne Gegenspannung feststellbar. Denkbar wäre, dass ein auftreffendes Ion durch die hohe kinetische Energie Wasser partiell verdampft, und sich das Kupfer in diesen Trichtern sammelt. Bei Unterdrückung der Ionen könnte sich eine Art Sandwich-Struktur ausbilden, mit Wasser als trennende Schicht.

CO zeigt einen stabilisierenden Einfluss auf die Kupferkeime, da es vermutlich die Diffusion des Kupfers über die Nickel-Oberfläche behindert. Eine interessante Frage in diesem Zusammenhang ist, ob das CO ebenso das Abfließen des Kupfers über die Stufenkante aus der zweiten oder dritten Lage behindern und so das dreidimensionale Wachstum unterstützen könnte.

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Foto des Rezipienten, links die STM-Kammer, rechts die
	Präparations-Kammer
Abbildung 2-2:	Foto des Rezipienten. Im Vordergrund ist die Präparations-Kammer
	zu sehen
Abbildung 2-3:	Die STM-Kammer mit Schleuse, Transferarm und Einbauten [4]7
Abbildung 2-4:	Die STM-Kammer ohne Einbauten von vorne rechts [4]. Die
	angegebenen Nummern bezeichnen die verschiedenen Flansche.
	Deren Bestückungen werden im Text erläutert
Abbildung 2-5:	Die STM-Kammer ohne Einbauten von hinten links [4]8
Abbildung 2-6:	Foto der montierten Sample-Stage10
Abbildung 2-7:	Schema der Sample-Stage [4]. Im Text erfolgt eine detaillierte
	Beschreibung11
Abbildung 2-8:	Foto des Scankopf-Manipulators (vakuumseitig)13
Abbildung 2-9:	Der Scankopf-Manipulator schematisch [4]
Abbildung 2-10:	Ausrichtung des Manipulatorflansches zur Sample-Stage 15
Abbildung 2-11:	Der Scankopf von oben und von unten [4], die angegebenen
	Nummern werden im Text erläutert16
Abbildung 2-12:	Geätzte Spitzen im Hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop
	(HRSEM)
Abbildung 2-13:	Der typische Verlauf einer I/V-Kurve während einer
	Reinigungsprozedur, hier auf einer Graphitoberfläche19
Abbildung 2-14:	Der Spitzenhalter (links) und der Spitzentransferhalter (rechts) [4]20
Abbildung 2-15:	Der Probenhalter in der Ansicht von oben (links) und von unten
	(rechts) [4]
Abbildung 2-16:	Bild einer HOPG-Oberfläche. Das Bild zeigt, wenn auch stark
	verrauscht, das erste Mal, dass das STM zur atomaren Auflösung
	fähig ist. Das Bild wurde bei Raumtemperatur aufgenommen und
	zeigt einen Ausschnitt von 2,5 nm \times 2,4 nm. Die Tunnelparameter
	sind $U_{BIAS} = 50 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$
Abbildung 2-17:	links: Bild einer HOPG-Oberfläche, an der die Parameter für den X-,
	und den Y-Scan-Piezo kalibriert wurden. Das Bild wurde bei
	Raumtemperatur aufgenommen und zeigt einen Ausschnitt von

	3,5 nm \times 3 nm . Die Tunnelparameter sind U _{BIAS} = 85 mV,	
	$I_{BIAS} = 0,93$ nA; rechts: Das Höhenprofil (Linescan) entlang der	
	weißen Linie im Bild links. Das blaue Quadrat dient der	
	Abstandsmessung während der Auswertung und die braune	
	geschwungene Linie ist eine Hilfslinie für die Auswetung.	. 23
Abbildung 2-18:	Links: STM-Abbildung einer frisch präparierten Ni(111) Oberfläche.	
	Die Abbildung links hat eine Kantenlänge von 500 nm und wurde	
	bei 300 K aufgenommen. Die Scanparameter waren $U_{BIAS} = 1$ V,	
	$I_{BIAS} = 1$ nA, Rechts: Höhenprofil über mehrere Stufenkanten	
	entlang der links eingezeichneten Linie	. 23
Abbildung 2-19:	Schematische Darstellung mit Bemaßung des verwendeten Ni(111)	
	Kristalls	. 24
Abbildung 2-20:	Ein typisches AES-Spektrum für den frisch präparierten Ni(111)	
	Kristall. Die Intensität ist auf den Strom des Elektronenstrahls	
	normiert	. 25
Abbildung 2-21:	Schematische Darstellung der Präparationskammer auf der	
	Transferseite mit den verschiedenen Ebenen und Bezugspunkten	
	(Die Erklärung der Nummern erfolgt im Text)	. 26
Abbildung 2-22:	Die Präparationskammer in schematischer Darstellung. Die STM-	
	Kammer ist über Flansch 22 mit der Präparationskammer verbunden	. 27
Abbildung 2-23:	Blick in die Präparationskammer durch das große Fenster an Flansch	
	41. Die Probe befindet sich gerade vor dem Verdampfer (nicht im	
	Bild)	. 29
Abbildung 2-24:	Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von der Seite im	
	Schnitt	. 30
Abbildung 2-25:	Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von oben. Weitere	
	Detailzeichnungen finden sich im Anhang B.	. 31
Abbildung 2-26:	Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von der Seite.	
	Elektrische Kontaktierungen, Thermoelemente und Heizung sind	
	noch nicht montiert	. 31
Abbildung 2-27:	Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von oben. An den	
	beiden Gewinden in der Edelstahlgabel (Probenhalteraufnahme)	
	werden die Thermoelementkontaktzungen befestigt.	. 32

Abbildung 2-28:	Die Probenhalteraufnahme am Manipulatorkopf von unten während
	des Zusammenbaus
Abbildung 2-29:	Der fertig aufgebaute Manipulatorkopf
Abbildung 2-30:	Die Bauteile des Kryostaten, hier aus Silber [19]35
Abbildung 2-31:	Schnitt durch den Kryostaten
Abbildung 2-32:	Schematische Abbildung des Aufsatzes für den Manipulator zur
	Versorgung des Kryostaten mit flüssigem Stickstoff. Genauere
	Detailzeichnungen sind in Anhang A
Abbildung 2-33:	Der äußere Teil des Manipulators mit den verschiedenen Anbauten
Abbildung 2-34:	Der verwendete Verdampfer in einer halbtechnischen Darstellung
	HV: Hochspannungsdurchführung, FM: Anschluss für den
	Flussmonitor, TC: Thermoelement [20]
Abbildung 2-35:	Der innere Aufbau des Verdampfers EFM3
Abbildung 2-36:	Energieverteilungskurven positiver Ionen, die einen Verdampfer
	verlassen. Es sind die Kurven für drei verschiedene Potentiale - in
	diesem Fall am Kobaltstab (kein Tiegel) - bei konstantem
	Emissionsstrom von 8 mA Auffallend ist der starke Intensitätsabfall
	bei der dem Potential entsprechenden Energie [21]
Abbildung 2-37:	Die Schleuse (Load-Lock) mit Transferarm
Abbildung 2-38:	Das Dosiersystem schematisch links von der Seite, rechts von oben
Abbildung 2-39:	Foto des fertig aufgebauten Dosiersystems
Abbildung 3-1:	Der Unterschied zwischen klassischer Theorie und Quantentheorie.
	In der Quantenmechanik hat das Elektron eine geringe
	Wahrscheinlichkeit, durch eine Potentialbarriere zu tunneln [25]42
Abbildung 3-2:	Eine eindimensionale Metall-Vakuum-Metall Tunnelverbindung43
Abbildung 3-3:	Schematisches Bild der Geometrie am Tunnelkontakt [28]
Abbildung 3-4:	Die Korrugation als Funktion des Abstandes der Spitze zur Probe für
	verschiedene Periodizitäten a gemäß Gleichung 3-16 [27]. Die
	Berechnung der Werte erfolgte mit einem praxisnahen Wert für die
	Austrittsarbeit von $\Phi = 4$ eV. Die Linie M zeigt die Grenze für den
	Metall-Metallkontakt, die Linie T den Abriss des Tunnelkontaktes
Abbildung 3-5:	Modell zur überhöhten Korrugation in topografischen STM-Bildern
	am Beispiel eines d_{z^2} Zustandes an der W-Spitze und sp^3 Zuständen
	einer Si-Oberfläche [31]

Abbildung 3-6:	Mechanismen die zu chemischem Kontrast führen [32]	48
Abbildung 3-7:	Der prinzipielle Aufbau eines Rastertunnelelektronenmikroskops	
	[24]	49
Abbildung 3-8:	Zur Funktionsweise des Rastertunnelelektronenmikroskops [35]	50
Abbildung 3-9:	Links der ausgewählte Bereich einer Terrasse nach der Glättung und	
	der Slopekorrektur, in der Mitte die erkannten Inseln in flächiger	
	Farbgebung, rechts in farbiger Kontur	52
Abbildung 3-10:	Energieschema mit den verschiedenen Möglichkeiten, wie ein	
	Elektronenloch in einem angeregten Atom abgeregt werden kann. A)	
	Emission eines Röntgenquants B) Emission eines Augerelektrons	
	[37]	53
Abbildung 3-11:	Blockschaltbild der Vier-Gitter Optik im AES-Modus [24]	55
Abbildung 3-12:	Auftragung der Intensität des AES-Peaks von Cu (922 eV,	
	L ₃ M ₄₅ M ₄₅ -Zerfall) gegen die Aufdampfzeit bei 300 K [39]	56
Abbildung 3-13:	Blockschaltbild der Vier-Gitter Optik im LEED-Modus [24]	57
Abbildung 4-1:	Schematische Darstellung der drei Wachstumsmodi [45]	50
Abbildung 4-2:	Schematische Darstellung des Zwischenschicht-unterstützen	
	Wachstums (buffer layer-assisted growth BLAG) [46]	51
Abbildung 4-3:	Schematische Darstellung welche Effekte bei Ionen-Beschuss mit	
	verschiedenen kinetischen Energien zu beobachten sind [64]	53
Abbildung 4-4:	Monte-Carlo-Berechnung der Endpositionen von 1000 Kupferionen,	
	die mit einer Energie von jeweils 10 eV auf einen Nickel-Kristall der	
	Dicke 1 nm beschleunigt wurden [84, 85]. Der Einschlag erfolgte	
	jeweils an der Position (0,0,0) des Koordinatensystems	55
Abbildung 4-5:	Gleichgewichtsform eines Kristalls A auf einem Substrat B: a) ohne	
	Kontakt zur Grenzfläche: $\beta = 0$; b) mit Wechselwirkung zum	
	Substrat: $\beta \neq 0$. σ_A und σ_B stellen die freien Oberflächenenergien von	
	Kristall A und Substratoberfläche B dar; β ist die Adhäsionsenergie.	
	Die Erklärung erfolgt im Text	56
Abbildung 4-6:	Vereinfachte Darstellung einer Oberfläche mit Terrassen, Stufen,	
	Kinken, Adatomen und Leerstellen. Die Materialflüsse J_{dep} , J_{stufe} ,	
	J_{inter} sowie die mittlere Terrassenbreite l_{Ter} als auch die mittlere	
	Diffusionslänge l _{Diff} bestimmen das Wachstum. [87]	58

Abbildung 4-7:	Schematische Darstellung der Prozesse und charakteristischen	
	Energien bei der Nukleation und dem Wachstum auf Oberflächen	
	[42]	8
Abbildung 4-8:	Schematischer Schnitt durch eine monoatomare Stufe einer	
	Oberfläche und das dazugehörende Energiediagramm der Ehrlich-	
	Schwoebel-Barriere [92]	9
Abbildung 4-9:	Darstellung der fcc-Einheitszelle mit der (111)-Ebene und der	
	(fcc) (111)-Oberfläche mit der Elementarzelle	5
Abbildung 4-10:	Die Entstehung von Kupferclustern in Wassermultilagen, nach	
	Sklarek [62]	0
Abbildung 4-11:	Die möglichen hochsymmetrischen Adsorptionsplätze von	
	Kohlenmonoxid auf einer (111)-Oberfläche [130]8	0
Abbildung 5-1:	STM-Abbildung einer frisch präparierten Ni(111) Oberfläche. Die	
	Probe wurde bei Raumtemperatur gesputtert und danach auf	
	T _S < 100 K gekühlt. Anschließend erfolgt das Ausheilen der	
	Oberfläche durch Tempern auf $T_s = 1200$ K für 2 Minuten. Nach	
	dem Erreichen der Standardpräparationstemperatur von $T_S < 100 \text{ K}$	
	wurde die Probe auf $T_S = 300$ K erwärmt und mit dem STM	
	untersucht. Die Abbildung hat eine Kantenlänge von 250 nm.	
	$(U_{BIAS} = 1 \text{ V}, I_{BIAS} = 1 \text{ nA}).$ 8	4
Abbildung 5-2:	STM-Abbildungen der Präparation 0,05 ML Cu/Ni(111) bei 100 K.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden	
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 32 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,	
	Rechts: $U_{BIAS} = 32 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$. Weitere Erläuterungen	
	erfolgen im Text	7
Abbildung 5-3:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) bei 100 K.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 240 nm links und	
	250 nm rechts und wurden bei 300 K aufgenommen. Links:	
	$U_{BIAS} = 37 \text{ mV}, I_{BIAS} = 1 \text{ nA}, \text{ Rechts: } U_{BIAS} = 45 \text{ mV}, I_{BIAS} = 1 \text{ nA}8$	8
Abbildung 5-4:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) bei 100 K.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden	
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 64 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,	
	Rechts: $U_{BIAS} = 41 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$	8

Abbildung 5-5:	STM-Abbildungen der Präparation 0,5 ML Cu/Ni(111). Die	
	Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei	
	300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 41 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts:	
	$U_{BIAS} = 1,0 \text{ V}, I_{BIAS} = 1 \text{ nA}.$. 89
Abbildung 5-6:	STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/Ni(111) bei 100 K.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden	
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 39 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,	
	Rechts: $U_{BIAS} = 39 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$. 89
Abbildung 5-7:	STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/Ni(111) bei 100 K.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden	
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 24 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,	
	Rechts: $U_{BIAS} = 44 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$. 90
Abbildung 5-8:	STM-Abbildungen der Präparation 1,5 ML Cu/Ni(111) bei 100 K.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden	
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 13 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,	
	Rechts: $U_{BIAS} = 13 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$. 91
Abbildung 5-9:	STM-Abbildungen der Präparation 0,05 ML Cu/Ni(111) bei 100 K	
	mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine	
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 45 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 34 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 0,94$ nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text	. 92
Abbildung 5-10:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) bei 100 K	
	mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine	
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 5 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0.98 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 44 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1,1 \text{ nA}.$. 93
Abbildung 5-11:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) bei 100 K	
	mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine	
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 45 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 34 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 0,94 \text{ nA}.$. 93
Abbildung 5-12:	STM-Abbildungen der Präparation 0,5 ML Cu/Ni(111) bei 100 K	
	mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine	
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	

	Links: $U_{BIAS} = 43 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1,1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 43 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 9,98 \text{ nA}.$	94
Abbildung 5-13:	STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/Ni(111) bei 100 K	
	mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine	
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 26 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0.88 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 30 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 0,96 \text{ nA}.$	94
Abbildung 5-14:	STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/Ni(111) bei 100 K	
	mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine	
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 34 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 63 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1 \ nA.$	95
Abbildung 5-15:	STM-Abbildungen der Präparation 1,5 ML Cu/Ni(111) bei 100 K	
	mit gegengespanntem Kristall. Die Abbildungen haben eine	
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 23 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 32 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 0,99 \text{ nA}.$	95
Abbildung 5-16:	Der Ionenstrom am Kristall während einer Präparation. Deutlich ist	
	der Zeitraum (60 s bis 124 s) zu erkennen, in dem der Verdampfer	
	geöffnet war	96
Abbildung 5-17:	Der Ionenstrom am Kristall. Die rote Linie gibt die Zeiten wieder, zu	
	denen der Verdampfer geöffnet war.	97
Abbildung 5-18:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) mit	
	Gegenspannung am Verdampfer bei 100 K. Die Abbildungen haben	
	eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 44 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0.87 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 44 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1$ nA. Die Bilder sind leider stark verrauscht. Weitere	
	Erläuterungen erfolgen im Text	99
Abbildung 5-19:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) mit	
	Gegenspannung am Verdampfer bei 100 K. Die Abbildungen haben	
	eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 64 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 41 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1 \text{ nA}.$	99

Abbildung 5-20:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) bei	
	100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und	
	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 59 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1$ nA, Rechts: $U_{BIAS} = 48$ mV, $I_{BIAS} = 0.94$ nA	00
Abbildung 5-21:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/CO/Ni(111) bei	
	100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und	
	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 31 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1$ nA, Rechts: $U_{BIAS} = 37$ mV, $I_{BIAS} = 1$ nA	01
Abbildung 5-22:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) bei	
	100 K in COAtmosphäre. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge	
	von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen. Links:	
	$U_{BIAS} = 42 \text{ mV}, I_{BIAS} = 0.98 \text{ nA}, \text{ Rechts: } U_{BIAS} = 52 \text{ mV},$	
	$I_{BIAS} = 1$ nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text 1	02
Abbildung 5-23:	Typischer Verlauf des Wasserpartialdruckes während des	
	Aufbringens der Wassermultilagen1	03
Abbildung 5-24:	Typischer Verlauf des Wasserpartialdruckes und der Temperatur	
	gegen die Zeit während des Verdampfens des Wassers von der	
	Ni(111)-Oberfläche1	04
Abbildung 5-25:	Dasselbe Spektrum aus Abbildung 5-24 in Form eines TPD-	
	Spektrums: Desorption von Wasser-Multilagen adsorbiert bei 100 K	
	auf eine Ni(111)-Oberfläche1	04
Abbildung 5-26:	TPD-Spektren verschiedener Wasserexpositionszeiten zur	
	Bestimmung der Bedeckungen	05
Abbildung 5-27:	STM-Abbildungen der Präparation 0,05 ML Cu/H ₂ O/Ni(111) bei	
	100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und	
	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 45 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1$ nA, Rechts: $U_{BIAS} = 46$ mV, $I_{BIAS} = 1$ nA. Weitere	
	Erläuterungen erfolgen im Text1	06
Abbildung 5-28:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/H ₂ O/Ni(111) bei	
	100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und	
	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 32 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1$ nA, Rechts: $U_{BIAS} = 1$ V, $I_{BIAS} = 1$ nA	07
Abbildung 5-29:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/H ₂ O/Ni(111) bei	
	100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und	

	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 3 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,
	Rechts: $U_{BIAS} = 10 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$
Abbildung 5-30:	STM-Abbildungen der Präparation 0, 5 ML Cu/H ₂ O/Ni(111) bei
	100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und
	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 45 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS} = 1 \text{ nA, Rechts: } U_{BIAS} = 50 \text{ mV, } I_{BIAS} = 1 \text{ nA. } \dots $
Abbildung 5-31:	STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/H2O/Ni(111) bei
	100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und
	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 3 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 2 \text{ nA}$,
	Rechts: $U_{BIAS} = 3 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$
Abbildung 5-32:	STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/H2O/Ni(111) bei
	100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und
	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 61 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS} = 1,2$ nA, Rechts: $U_{BIAS} = 37$ mV, $I_{BIAS} = 1$ nA. Weitere
	Erläuterungen erfolgen im Text109
Abbildung 5-33:	STM-Abbildungen der Präparation 1,5 ML Cu/H ₂ O/Ni(111) bei
	100 K. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und
	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 3 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS}=0,9 \text{ nA}, \text{ Rechts: } U_{BIAS}=3 \text{ mV}, I_{BIAS}=0,9 \text{ nA}. \dots \dots 110$
Abbildung 5-34:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) bei RT. Die
	Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei
	300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 1$ V, $I_{BIAS} = 0,99$ nA, Rechts:
	$U_{BIAS} = 30 \text{ mV}, I_{BIAS} = 2 \text{ nA}.$ Weitere Erläuterungen erfolgen im
	Text111
Abbildung 5-35:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) bei RT. Die
	Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei
	300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 1$ V, $I_{BIAS} = 0,99$ nA, Rechts:
	$U_{BIAS} = 42 \ mV, \ I_{BIAS} = 0.96 \ nA111$
Abbildung 5-36:	STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/Ni(111) bei RT. Die
	Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei
	300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 38 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts:
	$U_{BIAS} = 38 \text{ mV}, I_{BIAS} = 1 \text{ nA}112$
Abbildung 5-37:	STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/Ni(111) bei RT. Die
	Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei

	300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 33 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0,96 \text{ nA}$,
	Rechts: $U_{BIAS} = 45 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$
Abbildung 5-38:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) mit
	gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.
	Links: $U_{BIAS} = 34 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 53 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS} = 1$ nA. Weitere Erläuterungen erfolgen im Text 113
Abbildung 5-39:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) mit
	gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.
	Links: $U_{BIAS} = 34 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0.97 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 32 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS} = 0,99 \text{ nA}114$
Abbildung 5-40:	STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/Ni(111) mit
	gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.
	Links: $U_{BIAS} = 30 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 30 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS} = 1 \ nA. \ldots 114$
Abbildung 5-41:	STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/Ni(111) mit
	gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.
	Links: $U_{BIAS} = 31 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0,4 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 47 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS} = 1 \ nA. \ldots 115$
Abbildung 5-42:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/Ni(111) mit negativ
	gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.
	Links: $U_{BIAS} = 1 \text{ V}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 46 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS} = 1$ nA. Die Pfeile weisen auf Inseln in der zweiten Lage.
	Weitere Erläuterungen erfolgen im Text
Abbildung 5-43:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT.
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 23 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,
	Rechts: $U_{BIAS} = 32 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0,99 \text{ nA}$. Weitere Erläuterungen
	erfolgen im Text117

Abbildung 5-44:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden	
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 34 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,	
	Rechts: $U_{BIAS} = 34 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0.98 \text{ nA}$. 118
Abbildung 5-45:	STM-Abbildungen der Präparationen 0,6 ML Cu/CO/Ni(111) bei	
	RT. Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und	
	wurden bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 31 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1$ nA, Rechts: $U_{BIAS} = 25$ mV, $I_{BIAS} = 1,5$ nA. Die Pfeile	
	weisen auf Inseln in der zweiten Lage	. 118
Abbildung 5-46:	STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden	
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 32 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,	
	Rechts: $U_{BIAS} = 34 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0,99 \text{ nA}$. Die Pfeile weisen auf Inseln	
	in der zweiten Lage	. 119
Abbildung 5-47:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden	
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 540 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$,	
	Rechts: $U_{BIAS} = 56 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$. Weitere Erläuterungen	
	erfolgen im Text	. 120
Abbildung 5-48:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/CO/Ni(111) bei RT.	
	Die Abbildungen haben eine Kantenlänge von 250 nm und wurden	
	bei 300 K aufgenommen. Links: $U_{BIAS} = 30 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0,99 \text{ nA}$,	
	Rechts: $U_{BIAS} = 43 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$. 120
Abbildung 5-49:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/CO/Ni(111) mit	
	gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine	
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 41 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0,99 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 13 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1 \ nA.$. 121
Abbildung 5-50:	STM-Abbildungen der Präparation 0,3 ML Cu/CO/Ni(111) mit	
	gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine	
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.	
	Links: $U_{BIAS} = 20 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0,98 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 20 \text{ mV}$,	
	$I_{BIAS} = 1 \ nA.$. 122

Abbildung 5-51:	STM-Abbildungen der Präparation 0,6 ML Cu/CO/Ni(111) mit
	gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.
	Links: $U_{BIAS} = 25 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 0.98 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 43 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS} = 0,99 \text{ nA}.$ 122
Abbildung 5-52:	STM-Abbildungen der Präparation 0,9 ML Cu/CO/Ni(111) mit
	gegengespanntem Kristall bei RT. Die Abbildungen haben eine
	Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.
	Links: $U_{BIAS} = 50 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$, Rechts: $U_{BIAS} = 34 \text{ mV}$,
	$I_{BIAS} = 0,98 \text{ nA}.$ 123
Abbildung 6-1:	Gemessene Energieverteilungskurven positiver Ionen, die den
	Elektronenstrahl-Verdampfer verlassen nach Kirschner et al. [21]. Es
	sind die Kurven für drei verschiedene Potentiale - in diesem Fall am
	Kobaltstab (kein Tiegel) - bei konstantem Emissionsstrom von
	8 mA. Auffallend ist der starke Intensitätsabfall bei der dem
	Potential entsprechenden Energie. Der graue Bereich markiert die
	Ionen die durch die Gegenspannung von 500 V die Probe nicht
	erreichen können
Abbildung 6-2:	Modell für die Verteilung des Ad-Materials für eine große
	Inseldichte mit kleinen Inseldurchmessern nach der
	Standardpräparation (links), kleiner Inseldichte mit großen
	Inseldurchmessern nach der Präparation mit der Gegenspannung
	(rechts) und die Verteilung in der Oberflächenlegierung nach dem
	Tempern (unten)
Abbildung 6-3:	Die Entstehung von Kupferclustern in Wassermultilagen, nach
	Sklarek [62]
Abbildung 6-4:	Auftragung der Inseldichten in Abhängigkeit von der Bedeckung für
	die verschiedenen Präparationsmethoden bei 100 K. Deutlich ist der
	Einfluss der Hochspannung und dem Wasser als Zwischenschicht
	auf die mittlere Inseldichte zu erkennen. Weitere Diskussion erfolgt
	im Text
Abbildung 6-5:	Auftragung der Inseldichten in Abhängigkeit von der Bedeckung für
	die verschiedenen Präparationsmethoden bei RT. Die RT führt zu

	deutlich niedrigeren Inseldichten, als die Standardpräparation bei			
	100 K			
Abbildung 6-6:	Auftragung der Inselgrößen in Abhängigkeit von der Bedeckung für			
	die verschiedenen Präparationsmethoden bei 100 K 135			
Abbildung 6-7: Auftragung der Inselgrößen in Abhängigkeit von der Bedeckung für				
	die verschiedenen Präparationsmethoden bei RT136			
Abbildung 6-8:	STM-Abbildungen der Präparation 0,1 ML Cu/Ni(111) mit			
	Gegenspannung am Verdampfer bei 100 K. Die Abbildungen haben			
	eine Kantenlänge von 250 nm und wurden bei 300 K aufgenommen.			
	Oben Links: $U_{BIAS} = 44 \text{ mV}$, $I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$; Oben Rechts:			
	$U_{BIAS} = 44 \text{ mV}, I_{BIAS} = 1 \text{ nA}$; Unten: $U_{BIAS} = 44 \text{ mV}$,			
	$I_{BIAS} = 0,83$ nA. Die Bilder sind leider stark verrauscht. Die Pfeile			
	und Ziffern werden im Text erläutert137			

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Übersicht über die intensivsten Auger-Zerfälle von Nickel und					
	Kupfer sowie von Kohlenstoff und Sauerstoff im Bereich von					
	650-1000 eV	55				
Tabelle 4-1:	Übersicht über die Eigenschaften der untersuchten Metalle	74				
Tabelle 5-1:	Die verwendeten Verdampfer-Parameter.	84				
Tabelle 5-2:	Die einzelnen Schritte der Standardpräparation.	85				
Tabelle 5-3:	Übersicht über die untersuchten Präparationen und deren					
	Abweichungen von der Standardpräparation	86				
Tabelle 5-4:	Die Tabelle zur Ermittlung des Ionenstroms bei gegengespannter					
	Probe trotz Leckstromes.	97				
Tabelle 6-1:	Die ermittelten Inseldichten für die verschiedenen					
	Präparationsmethoden in Abhängigkeit von der Bedeckung					
Tabelle 6-2:	Die ermittelten mittleren Inselgrößen für die verschiedenen					
	Präparationsmethoden in Abhängigkeit von der Bedeckung					

11. Literatur

- Rodriguez, J.A., *Physical and chemical properties of bimetallic surfaces*. Surface Science Reports, 1996. 24(7/8): p. 225-287.
- 2. Stoldt, C.R., et al., *Smoluchowski ripening of Ag islands on Ag(100)*. The Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(11): p. 5157-5166.
- Camarero, J., et al., Surfactant-mediated modification of the magnetic Properties of Co/Cu(111) thin films and superlattices. Physical Review Letters, 1996. 76(23): p. 4428-4431.
- 4. Copel, M., et al., *Surfactants in epitaxial growth*. Physical Review Letters, 1989.
 63(6): p. 632-635.
- Ferrón, J., et al., *Influence of surfactants on atomic diffusion*. Surface Science, 2000.
 459: p. 135-148.
- 6. Fong, C.Y., et al., *Surfactant-mediated growth of semiconductor materials*. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng, 2002. **10**: p. R61-R77.
- 7. Liu, B.-G. and E. Schöll, *Strained growth in surfactant-mediated heteroepitaxy*. Vacuum, 2001. **61**: p. 145-149.
- 8. Mae, K., K. Kyuno, and R. Yamamoto, *The microscopic mechanism of surfactant epitaxy by molecular dynamics*. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 1996. **4**: p. 73-85.
- 9. Müller, S., et al., *Surfactant-induced sructures in the heteroepitaxial growth of Co on Cu(111)*. J. Phys. Condens. Matter, 2001. **13**: p. 9897-9911.
- van der Vegt, H.A., et al., *Surfactant-induced layer-by-layer growth of Ag on Ag(111)*.
 Physical Review Letters, 1992. 68(22): p. 3335-3338.
- Wu, J., et al., *Reaction limited aggregation in surfactant-mediated epitaxy*. Physical Review B, 2000. 61(19): p. 13212-13222.
- Wulfhekel, W., et al., *Conventional and manipulated growth of Cu/Cu(111)*. Surface Science, 1996. **348**(3): p. 227-242.
- Varga, P. and M. Schmid, *Chemical discrimination on atomic level by STM*. Applied Surface Science, 1999. 141.
- 14. RHK, UHV 300 Varable Temperature Ultrahigh Vacuum Scanning Tunneling Microscope User's Guide. 1998.
- Eckstein, G.A., In-situ rastertunnelmikroskopische Unbtersuchungen zur selektiven Korrosion von niedrigindizierten Au3Cu(hkl)- und CuAu(hkl)-Legierungskristallen. Dissertation, ed. U. Erlangen. 2001.

- 16. Weinstein, V., et al., *A Method for preparation of Pt-Ir tips for the scanning tunneling microscope*. Rev. Sci. Instrum., 1995. **66**: p. 3075-3076.
- Zhang, G. and D.G. Ivey, *Preparation of sharp polycrystalline tungsten tips for* scanning tunneling microscopy imaging. J. Vac. Sci. Technol. B, 1996. 14(1): p. 1-10.
- Ibe, J.P., et al., On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. J. Vac. Sci. Technol. A, 1990. 8(4): p. 3570-3575.
- Soler, J.M., et al., Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface. Physical Review Letters, 1986. 57(4): p. 444-447.
- Whangbo, M.-H., et al., Structural and Electronic Properties of Graphite and Gaphite Intercalation Compounds MC8 (M=K, Rb, Cs) Governing Their Scanning Tunneling Microscopy Images. J. Phys. Chem., 1994. 98: p. 7602-7607.
- 21. Binning, G., et al., *Energy-Dependent State-Density Corrugation of a Graphite* Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy. Europhys. Lett., 1986. 1(1): p. 31-36.
- 22. Tománek, D., et al., *Theory and observation of highly asymetric atomic structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite*. Phys. Rev. B, 1987. **35**(14): p. 7790-7793.
- 23. Selloni, A., et al., *Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite.* Phys. Rev. B, 1985. **31**(4): p. 2602-2605.
- 24. Tchougreef, A.L. and R. Hoffmann, *Charge and Spin Density Waves in the Electronic Structure of Graphite. Application to Analysis of STM Images.* J. Phys. Chem., 1992.
 96: p. 8993-8998.
- 25. Hollemann, A.F. and E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 1995, Berlin und New York: Walter de Gruyter.
- 26. Gmehlin, Handbuch der anorganischen Chemie. 1970, Weinheim: VCH.
- 27. Schlich, H., mündliche Mitteilung. 2000: Mateck GmbH.
- 28. Mayan, M., Der Einfluß von Wasser auf das Wachstum von Cu auf Ni(111). 1997:
 Diplomarbeit, Universität Würzburg.
- 29. Schuler, J., *Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie am System CO/Ni(111)*.
 1996, Diplomarbeit Universität Würzburg.
- 30. Focus and Omicron, Instruction Manual UHV Evaporator EFM3/4 Ver. 2.2. 1999.

- 31. Kirschner, J., H. Engelhard, and D. Hartung, *An evaporation source for ion beam assisted deposition in ultrahigh vacuum*. Review of Scientific Instruments, 2002.
 73(11): p. 3853-3860.
- 32. Binning, G., et al., *Surface studies by scanning tunneling microscopy*. Physical Review Letters, 1982. **49**.
- Woodroff, D.P. and T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science Second Edition*. 2. ed. 1994, Cambridge: Cambridge University Press.
- 34. Henzler, M. and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 1994, Stuttgart: B.G.Teubner.
- Bai, C., Scanning Tunneling Microscopy and its Application. 1995, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
- Wiesendanger, R. and H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy I-III*. 1995, Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- Chen, C.J., *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford Series in optical and imaging Science, ed. T. Wilson. 1993, New York, Oxford: Oxford University Press.
- Tersoff, J. and D.R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*. Physical Review B, 1985. **31**(2): p. 805-813.
- Tersoff, J. and D.R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Physical Review Letters, 1983. 50(25): p. 1998-2001.
- 40. Ohnishi, S. and M. Tsukada, *Molecular orbital theory for scanning tunneling microscopy*. Solid State Comm., 1989. **71**: p. 391-394.
- 41. Chen, C.J., *Microscopic view of scanning tunneling microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1991. 9(1): p. 44-50.
- 42. Schmid, M. and P. Varga, *Segregation and surface chemical ordering an experimental view on the atomic scale*. The Chemical Physics of Solid Surfaces, 2002.
 10: p. 118-151.
- 43. Quate, C.F., *vacuum tunneling: a new technique for microscopy*. Physics today, 1986. **39**(8): p. 26-33.
- 44. Binning, G. and D.P.E. Smith, *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*. Rev. Sci. Instrum., 1986. **57**(8): p. 1688-1689.
- 45. Schmid, M., *Trickfilm zur Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops:* <u>http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/D-STM-Animation.gif</u>. 1997.

- 46. Image_Metrology, *The Scanning Probe Image Processor SPIP Users and Reference Guide, Version 2.3.* 2002, Lingby Denmark: Image Metrology.
- 47. Ertl, G. and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. 2 ed. 1985, Weinheim.
- 48. P.Auger, J. Phys. Radium, 1925. 6: p. 205.
- Bayer, A., STM-Untersuchungen zum Wachstum von Cu auf Ni(111) im Bereich bis zu einer Monolage. 2000, Diplomarbeit Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- 50. Zhu, Q.-G., et al., *On the detailed growth mode of thin silver films on Si(111)*. Surface Science, 1986. **172**: p. 433-441.
- 51. Broglie, L.d., Phil. Mag., 1924. 47: p. 446.
- 52. Venables, J.A., G.D.T. Spiller, and M. Hanbrücken, *Nucleation and growth of thin films*. Rep. Prog. Phys., 1984. **47**: p. 399-459.
- 53. Kern, R., G.L. Lay, and J.J. Metois, *Basic mechanisms in the early stages of epitaxy*. Current Topics in Materials Science, 1979. **3**: p. 132-419.
- 54. Bauer, E., *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen*. Zeitschrift für Kristallographie, 1958. **110**: p. 372-394.
- 55. Nichols, R.J., et al., *Classification of growth behaviour for copper on various* substrates with in-situ scanning probe microscopy. Surface Science, 1995. 335(1-3):
 p. 110-119.
- 56. Weaver, J.H. and V.N. Antonov, *Synthesis and patterning of nanostructures of (almost) anything on anything*. Surface Science, 2004. **557**: p. 1-3.
- 57. Waddill, G.D., et al., *Cluster Deposition on GaAs(110): Formation of Abrupt, Defect-Free Interfaces.* Physical Review Letters, 1989. **62**(13): p. 1568-1571.
- 58. Yoo, K., et al., *Fabrication of Ge nanoclusters on Si with a buffer layer-assisted growth method.* Surface Science, 2003. **546**(2-3): p. L803-L807.
- Huang, L., S.J. Chey, and J.H. Weaver, *Buffer-layer-assisted growth of nanocrystals: Ag-Xe-Si(111)*. Physical Review Letters, 1998. 80(18): p. 4095-4098.
- 60. Chey, S.J., L. Huang, and J.H. Weaver, Self-assembly of multilayer arrays from Ag nanoclusters delivered to Ag(111) by soft landing. Surface Science, 1998. 419(1): p. L100-L106.
- 61. Kerner, G. and M. Asscher, *Laser patterning of metallic films via buffer layer*. Surface Science, 2004. **557**: p. 5-12.

- Miguel, J.J. and R. Miranda, *Atomic aspects in the epitaxial growth of metallic superlattices and nanostructures*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. 14: p. R1063-R1097.
- 63. Egelhoff, W.F. and D.A. Steigerwald, *The role of adsorbed gases in metal on metal epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1989. **7**(3): p. 2167-2173.
- 64. Fujita, T. and K.-i. Tanaka, *Controlled epitaxial growth of Cu and Ni islands on* oxygen-preadsorbed Cu(100) surfaces. Surface Science, 1998. **418**: p. L45-L52.
- 65. Pearsall, T.P., et al., *Structurally induced optical transitions in germanium-silicon superlattices.* Physical Review Letters, 1987. **58**(7): p. 729-732.
- 66. Kamiko, M., et al., *Ag-enhanced layered growth in Fe(100) homoepitaxy*. Applied Surface Science, 2004. **222**: p. 116-124.
- 67. Guo, Q., et al., *Controlling the formation of Au nanoparticles using functionalized molecular buffer layers*. Surface Science, 2002. **497**: p. 169-274.
- Ohgi, T., H.Y. Sheng, and H. Nejoh, *Au particle deposition onto self-assembled monolayers of thiol and dithiol molecules*. Applied Surface Science, 1998. 130-132: p. 919-924.
- 69. Bromann, K., et al., *Hard and soft landing of mass selected Ag clusters on Pt(111)*. Surface Science, 1997. **377**: p. 1051-1055.
- 70. Sklarek, W., *Untersuchungen zum Wachstum ultradünner Metallfilme auf Schichten kleiner Moleküle*. 1998: Dissertation Universität Würzburg.
- Averback, R.S. and M. Ghaly, *Fundamental aspects of defect production in solids*.
 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. 127-128: p. 1-11.
- Ensinger, W., Low energy ion assist during deposition -- an effective tool for controlling thin film microstructure. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. 127-128: p. 796-808.
- 73. Sikola, T., et al., *Deposition of magnetic films by IBAD*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999. 148: p. 907-911.
- Michely, T. and G. Comsa, *The scanning tunneling microscope as a means for the investigation of ion bombardement effects on metal surfaces*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with Materials and Atoms, 1993. 82(1993): p. 207-219.

- 75. Michely, T. and G. Comsa, *Generation and nucleation of adatoms during ion bomnbardement of Pt(111)*. Phys. Rev. B, 1991. **44**(15): p. 8411-8414.
- Sanders, D.E., D.M. Halstaed, and A.E. DePristo, *Metal/metal homoepitaxy on fcc(111) and fcc(001) surfaces: Deposition and scattering from small islands.* J. Vac. Sci. Technol. A, 1992. 10(4): p. 1986-1992.
- 77. Stoltze, P. and J.K. Norskov, *Accomodation and diffusion fo Cu deposited on flat and steppeds Cu(111) surfaces*. Physical Review B, 1993. **48**(8): p. 5607-5611.
- Dodson, B.W., *Atomistic simulation of silicon beam deposition*. Physical Review B, 1987. 36(2): p. 1068-1074.
- 79. Carter, G., *Island-density and size dynamics in ion-assisted atomic deposition*. Vacuum, 1999. **55**(3-4): p. 235-247.
- 80. Zhou, X.W. and H.N.G. Wadley, *Hyperthermal vapor deposition of copper: athermal and biased diffusion effects*. Surface Science, 1999. **431**: p. 42-57.
- Ghaly, M., K. Nordlund, and R.S. Averback, Molecular dynamics investigations of surface damage produced by kiloelectronvolt self-bombardement of solids. Phil. Mag. A, 1999. 79(4): p. 795-820.
- Morgenstern, M., T. Michely, and G. Comsa, *Collective effects in the adatom* production by 4.5 keV rare-gas impacts on Pt(111): a low-temperature scanning tunnelling microscopy analysis. Philosophical Magazine A, 1999. **79**(4): p. 775-794.
- 83. Esch, S., et al., Nucleation of homoepitaxial films grown with ion assistance on *Pt(111)*. Applied Physics Letters, 1995. 67: p. 3209-3211.
- 84. Esch, S., et al., *Nucleation and morphology of homoepitaxial Pt(111)-films grown with ion beam assisted deposition*. Surface Science, 1996. **365**(2): p. 187-204.
- 85. Kalff, M., et al., *Effect of energetic particles on island formation in sputter deposition of Pt on Pt(111)*. Applied Physics Letters, 1997. **70**(2): p. 182-184.
- Burand, H.A., et al., *Influence of induced defects on the ultrathin film growth by low energy ion beam deposition*. Ion Implantation Technology--98, International Conference on Ion Implantation Technology Proceedings, 1999: p. 929-932.
- 87. Zhou, X.W. and H.N.G. Wadley, *The low energy ion assisted control of interfacial structure: ion incident angle effects.* Surface Science, 2001. **487**: p. 159-170.
- 88. Laverentiev, V., et al., *Cu-Ti surface-layer mixing by ion-beam modification techniques*. Surface and Coatings Technology, 1998. **106**(2-3): p. 145-149.
- 89. Petersen, A., et al., *From erosion to bombardement-induced growth on Ir(111)*.
 Physical Review B, 2003. 68: p. 245410/1-245410/9.

- Chason, E. and B.K. Kellerman, *Monte Carlo simulations of ion-enhanced island coarsening*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. 127-128: p. 225-229.
- 91. Sillanpaa, J. and I. Koponen, *Island growth in ion beam assisted metal-on-metal deposition modelled by rate equations*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. 142(1-2): p. 67-76.
- 92. Ziegler, J.F. and P. Biersack, <u>http://www.srim.org</u>. 2003.
- 93. Ziegler, J.F., P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*.1985, New York: Pergamon Press.
- 94. Pomeroy, J.M., et al., *STM characterisation of Cu thin films grown by direct ion deposition*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2001. **648**: p. P7.3.1-P7.3.6.
- 95. Schulze-Icking Konert, G., *RTM-Untersuchung dynamischer Prozesse auf Cu(111)-Oberflächen*. 1998, Dissertation RWTH Aachen.
- 96. Lagally, M.G., Atom motion on surfaces. Physics today, 1993: p. 24-31.
- 97. Zhang, Z. and M.G. Lagally, *Atomistic processes in the early stages of thin-film growth*. Science, 1997. **276**: p. 377.
- 98. Burton, W.K., N. Cabrera, and F.C. Frank, *The Growth of crystals and the equilibrium structure of their Surfaces.* Phil. Trans. Roy. Soc. Ser.A, 1951. **243**: p. 299-358.
- 99. Ehrlich, G. and F.G. Hudda, *Atomic view of surface self-diffuison: Tungsten on Tungsten*. Journal of Chemical Physics, 1966. **44**(3): p. 1039-1049.
- Schwoebel, R.L. and E.J. Shipsey, *Step motion on crystal surfaces*. Journal of Applied Physics, 1966. **37**(10): p. 3682-3686.
- Bartelt, M.C., et al., *Island-size distributions in submonolayer epitaxial growth: Influence of the mobility of small clusters.* Physical Review B (Condensed Matter), 1996. 53(7): p. 4099-4104.
- Bott, M., et al., New Approach for Determination of Diffusion Parameters of Adatoms.
 Physical Review Letters, 1996. 76(8): p. 1304-1307.
- Ratsch, C., et al., Saturation and scaling of epitaxial island densities. Physical Review Letters, 1994. 72(20): p. 3194-3197.
- 104. Amar, J.G. and F. Family, *Critical cluster size: Island morphology and size distribution in submonolayer epitaxial growth*. Physical Review Letters, 1995. 74(11): p. 2066-2069.

- 105. Ratsch, C., et al., *Submonolayer epitaxy without a critical nucleus*. Surface Science, 1995. **329**: p. L599-L604.
- 106. Kinosita, K., *Mobility of small clusters on the substrate surface*. Thin Solid Films, 1981. 85: p. 223-238.
- Furman, I. and O. Biham, *Effects of mobility of small islands on growth in molecular*beam epitaxy. Physical Review B, 1997. 55(12): p. 7917-7926.
- Kuipers, L. and R.E. Palmer, *Influence of island mobility on island size distributions in surface growth*. Physical Review B, 1996. 53(12): p. R7646-R7649.
- Bassett, G.A., A new technique for decoration of cleavage and slip steps on ionic surfaces. Phil. Mag., 1958. 3: p. 1042-1045.
- 110. Metois, J.J., J.C. Heyraud, and R. Kern, *Surface decoration: Localization of crystallites along the steps.* Surface Science, 1978. **78**: p. 191-208.
- Meyer, H.J. and B.J. Stein, Untersuchung der Kondensation und Verdampfung von Alkalihalogenidkristallen mit Molekularstrahlmethoden. Journal of Crystal Growth, 1980. 49: p. 707-717.
- 112. Ostwald, W., Zeitschrift für physik. Chemie, 1900. 34: p. 495.
- Lifshitz, I.M. and V.V. Slyozov, *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. J. Phys. Chem. Solids, 1961. **19**(1/2): p. 35-50.
- 114. Wagner, C., *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)*. Z. Elektrochem., 1961. 65: p. 581-591.
- Dadyburjor, D.B. and E. Ruckenstein, *Kinetics of Ostwald Ripening*. J. Crystal Growth, 1977. 40: p. 279-290.
- 116. Chakraverty, B.K., *Grain size distribution in thin films 2. Non conservative systems.*J. Phys. Chem. Solids, 1967. 28: p. 2413-2421.
- 117. Chakraverty, B.K., *Grain size distribution in thin films 1 conservative systems*. J. Phys. Chem. Solids, 1967. 28: p. 2401-2412.
- Petersen, M., A. Zangwill, and C. Ratsch, *Homoepitaxial Ostwald ripening*. Surface Science, 2003. 536(1-3): p. 55-60.
- Giessen, M., Coalescence induced rapid decay of adatom and vacancy islands on Cu(111). Surface Science, 1999. 441: p. 391-398.
- Rosenfeld, G., et al. *Ripening mechanisms in ultrathin metal films*. in *Mechanisms and Principles of Epitaxial Growth in Metallic Systems*. *Symposium*. 1998. Warrendale, PA, USA; San Francisco, CA, USA: Mater. Res. Soc.

- 121. Bales, G.S. and A. Zangwill, *Erratum: Morphological instability of a terrace edge during step-flow growth*. Physical Review B, 1993. **43**(3): p. 2024.
- 122. Bales, G.S. and A. Zangwill, *Morphological instability of a terrace edge during stepflow growth*. Physical Review B, 1990. **41**(9): p. 5500-5508.
- 123. Hollemann and Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 1995, Berlin und New York: Walter de Gruyter.
- 124. Koschel, H., G. Held, and H.-P. Steinruck, *The growth of thin Cu layers on Ni(111)* studied by CO titration and photoelectron spectroscopy. Surface Science, 2000.
 453(1-3): p. 201-213.
- Fu, T.-Y. and T.T. Tsong, *Atomic processes in self-diffusion of Ni surfaces*. Surface Science, 2000. 454-456: p. 571-574.
- 126. Li, Y. and A.E. DePristo, *Predicted growth mode for metal homoepitaxy on the fcc* (111) surface. Surface Science, 1996. **351**(1-3): p. 189-99.
- 127. Wulfhekel, W., et al., *Conventional and manipulated growth of Cu/Cu(111)*. Surface Science, 1996. 348(3): p. 227-42.
- Schulze Icking-Konert, G., M. Giesen, and H. Ibach, *Decay of Cu adatom islands on Cu(111)*. Surface Science, 1998. **398**(1-2): p. 37-48.
- Camarero, J., et al., *Structural characterisation and homoepitaxial growth on Cu(111)*. Surface Science, 2000. **459**: p. 191-205.
- Thiel, P.A. and T.E. Madey, *The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects.* Surface Science Reports, 1987. 7(6-8): p. 211-385.
- 131. Henderson, M.A., *The interaction of Water with solid surfaces: fundamental aspects revisited*. Surface Science Reports, 2002. **46**: p. 1-308.
- Mundt, C. and C. Benndorf, *Influence of steps on the H₂O Adsorption in Ni(111)*.
 Surface Science, 1993. 287/288: p. 119-124.
- 133. Campuzano, J.C., R. Dus, and R.G. Greenler, *The sticking probability, dipolemoment, and absolute coverage of CO on Ni(111)*. Surface Science, 1981. **102**: p. 172-184.
- Abbati, I., et al., *Chemisorption of Cu onto Ni (111): comparison with Cu chemisorption on simple metal.* Physica Status Solidi B, 1980. **101**(1): p. K7-K10.
- 135. Abbati, I., L. Braicovich, and A. Fasana, *On the thermal stability of thin Cu overlayers on Ni (111)*. Philosophical Magazine B (Physics of Condensed Matter, Electronic, Optical and Magnetic Properties), 1981. 44: p. 327-331.
- Yang, S., et al., Nickel monolayers on Copper surfaces: CO adsorption an Ni diffusion. Surface Science, 1988. 205: p. L777-L785.

- 137. Koschel, H., et al., *Electronic properties of a pseudomorphic Cu-layer on Ni(111)*.Applied Surface Science, 1999. 142: p. 18-22.
- Braun, W., Adsorption und Koadsorption kleiner Moleküle auf Übergangsmetallen und ultradünnen Metallschichten. 2003, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- 139. Feng, X.H., et al., *Carbon monoxide chemisorption on Cu covered Ni(111) surfaces*. Journal of Chemical Physics, 1989. **90**(12): p. 7516-7523.
- Wojciechowski, K.F., Surface energy of metals: theory and experiment. Surface Science, 1999. 437(3): p. 285-288.
- Tyson, W.R. and W.A. Miller, Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. Surface Science, 1977. 62(1): p. 267-276.
- 142. Vitos, L., et al., *The surface energy of metals*. Surface Science, 1998. 411(1-2): p. 186-202.
- 143. Watanabe, K., A Quantitative Analysis of Surface Segregation and in-depth profile of Copper-Nickel alloys. Surface Science, 1976. 61: p. 483-490.
- Helms, C.R. and K.Y. Yu, Determination of the surface composition of the Cu-Ni alloys for clean and adsorbate covered surfaces. J. Vac. Sci. Technol., 1975. 12(1): p. 276-278.
- 145. Helms, C.R., Observation of the segregation of Cu to the surface of a clean, annealed, 50% Cu-50% Ni Alloy by Auger Electron Spectroscopy. J. Catal., 1975. 36: p. 114-117.
- 146. Ling, D.T., et al., *Oscillations in the compositional depth profile of Cu/Ni Alloys: A study by UPS*. Surface Science, 1978. **74**: p. 612-620.
- Ng, Y.S., T.T. Tsong, and S.B. McLane, *Atom-probe FIM investigation of surface segregation in Ni-Cu stainless steel 410 and Pt-Au alloys.* Surface Science, 1979. 84: p. 31-53.
- 148. Ng, Y.S., S.B. McLane, and T.T. Tsong, Surface segregation of a NiCu alloy as studied by a computerized atom-probe FIM. J. Vacuum Sci. Technol., 1980. 17(1): p. 154-158.
- 149. Heimann, P. and H. Neddermeyer, *High-resolution photoemission study of the surface and bulk electronic structure of copper-nickel alloys.* Phys. Rev. B, 1978. 17(2): p. 427-435.
- 150. Dowben, P.A., Segregation of copper to the surface of copper-nickel alloys. Physical Review B, 1984. 30: p. 7278-7280.

- 151. Domnik, R., et al., Segregation effects and chemical properties of nickel monolayers on Cu(111). Surface Science, 2001. **482-485**: p. 1292-1297.
- 152. Thiel, P.A. and T.E. Madey, Surface Science Reports, 1987. 7: p. 211.
- Yang, H. and J.L. Witten, *The Adsorption of water and hydroxyl on Ni(111)*. Surface Science, 1989. 223: p. 131-150.
- 154. Schulze, M., et al., *Interaction of water with clean and oxygen precovered nickel surfaces*. Fresenius J. Anal. Chem., 1995. **353**: p. 661-665.
- Pache, T., et al., *The Adsorption of H₂O on clean and oxygen precovered Ni(111)* studied by ARUPS and TPD. Surface Science, 1989. 224: p. 195-214.
- 156. Zakharow, I.I., V.I. Avdeev, and G.M. Zhidmoirov, *Non-empirical cluster model calculations of the adsorption of H₂O on Ni(111)*. Surface Science, 1992. 277: p. 407-413.
- 157. Stulen, P.A. and P.A. Thiel, *Electron-stimulated desorption and thermal desorption* spectroscopy of H₂O on Nickel (111). Surface Science, 1985. 157: p. 99-118.
- Madey, T.E. and F.P. Netzer, *The adsorption of H₂O on Ni(111); influence of preadsorbed oxygen on azimuthal ordering*. Surface Science, 1982. **117**(1-3): p. 549-560.
- 159. Hinch, B.J. and L.H. Dubois, *Water adsorption on Cu(111): evidence for Volmer-Weber film growth.* Chemical Physics Letters, 1991. **181**(1): p. 10-15.
- 160. Au, C.-T., J. Breza, and M.W. Roberts, *Hydroxylation and dehydroxylation at Cu(111) surfaces*. Chem. Phys. Lett., 1979. **66**(2): p. 340-343.
- Bange, K., et al., Water adsorption on bromine-covered copper single crystal surfaces. Vacuum, 1983. 33(10-12): p. 757-761.
- Sass, J.K., et al., Double layer simulation studies in ultrahigh vacuum of anion and cation hydration at metal surfaces. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 1984. 88(4): p. 354-359.
- Adamo, C. and F. Lelj, A density functional study of bonding of water to copper and nickel atoms. J. Mol. Struct. (Theochem), 1997. 389: p. 83-89.
- 164. Wedler, G., H. Papp, and G. Schroll, *Adsorption of carbon monoxide on polycrystalline nickel films*. Surface Science, 1974. **44**(2): p. 463-479.
- 165. Wedler, G. and H. Papp, *Desorptionsspektren und Adsorptionszustände im System Nickel/Kohlenmonoxid*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, neue Folgen, 1972. 82: p. 195-205.

- 166. Hollins, P. and J. Pritchard, *Isotopic mixing for the determination of relative coverages in overlayer structures: CO on Cu(111)*. Surface Science, 1980. 99(2): p. L389-L394.
- 167. Froitzheim, H. and U. Köhler, *Kinetics of the adsorption of CO in Ni(111)*. Surface Science, 1987. 188: p. 70-86.
- 168. Trenary, M., K.J. Uram, and J.T. Yates, Jr., An infrared reflection-absorption study of CO chemisorbed on clean and sulfided Ni(111) – Evidence for local surface interactions. Surface Science, 1985. 157: p. 512.
- 169. Conrad, H., et al., Adsorption of CO on clean and oxygen covered Ni(111) sufaces.
 Surface Science, 1976. 57: p. 475-484.
- 170. Christmann, K., O. Schober, and G. Ertl, *Adsorption of CO on a Ni(111) surface*.Journal of Chemical Physics, 1974. 60: p. 4719-4724.
- Tang, S.L., et al., *Bridge/atop site conversion of CO on Ni(111): Determination of the binding energy difference*. J. Chem. Phys., 1986. 84: p. 1876.
- Garfunkel, E., et al., A mixed Cu-Ni bridge site for CO adsorption. Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films), 1989. 7: p. 1579-1584.
- 173. Pritchard, J., On the structure of CO adlayers on Cu(100) and Cu(111). Surface Science, 1979. 79(1): p. 231-244.
- 174. Raval, R., et al., *FT-rairs, eels and leed studies of the adsorption of carbon monoxide on Cu(111)*. Surface Science, 1988. 203: p. 353-377.
- 175. Bartels, L., G. Meyer, and K.-H. Rieder, *The evolution of CO adsorption on Cu(111)* as studied with bare and CO-functionalized scanning tunneling tips. Surface Science, 1999. 432: p. L621-L626.
- Benndorf, C., et al., *Chemisorption of carbonmonoxide on copper nickel alloy surfaces*. Surface Science, 1979. **85**: p. 389-399.
- 177. Koschel, H., et al., Benzene adsorption on a pseudomorphic Cu monolayer on Ni(111)-a combined TPD and ARUPS study. Surface Science, 1999. 437.
- Shelton, J.C., H.R. Patil, and J.M. Blakely, *Equilibrium segregation of carbon to Nickel (111) surface: a surface phase transition.* Surface Science, 1974. **43**: p. 493-520.
- 179. Bäcker, R. and G. Horz, Scanning tunneling microscopy of carbon- and sulfurinduced modifications of Ni(111) and Ni(110) surfaces. Vacuum, 1995. 46(8-10): p. 1101-1104.

- 180. Bäcker, R. and G. Horz, Scanning tunneling microscopic investigations of the adsorption and segregation of carbon and sulfur an nickel single crystal surfaces. Fresenius J. Anal. Chem., 1995. 353: p. 757-761.
- Jacobsen, J., B.H. Cooper, and J.P. Sethna, Simulations of energetic beam deposition: From picoseconds to seconds. Physical Review B, 1998. 58(23): p. 15847-15865.
- Doughty, C., S.M. Gorbatkin, and L.A. Berry, *Spatial distribution of Cu sputter* ejected by very low energy ion bombardment. Journal of Applied Physics, 1997. 82: p. 1868-1875.
- Zhou, X.W. and H.N.G. Wadley, *Hyperthermal vapor deposition of copper: reflection and resputtering effects*. Surface Science, 1999. 431: p. 58-73.
- 184. Bergmann and Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Festkörper.* 1992: Walter de Gruyter.
- Giesen, M., Coalescence induced rapid decay of adatom and vacancy islands on Cu(111). Surface Science, 1999. 441: p. 391-398.
- 186. Giesen, M., Step and island dynamics at solid/vacuum and solid/liquid interfaces.
 Progress in Surface Science, 2001. 68: p. 1-153.
- 187. Giesen, M. and H. Ibach, Atom migration at surfaces an atomic view <u>http://www.fz-juelich.de/isg/index.php?index=241</u>. 1998.
- 188. Mundt, C. and C. Benndorf, *Influence of steps on the H2O adsorption on Ni(s)(111)*.
 Surface Science, 1993. 287/288: p. 119-124.

A Anhang A:

Konstruktion der Präparationskammer

	Durchmesser	drehbar/fest	Bezugspkt.	Koordinaten			Winkel (°)
				x	У	z	
			0	0	0	0	
			0'	0	0	150/200	
			Α	0	50	0	
			Α'	0	50	175/200	
			В	0	-50	0	
			B'				
			С	0	0	200	
			STM	-453	0	265	
Mar	nipulatordeckel						
1	CF 150	drehb.					
2	CF 35	drehb.	A				(auf Analysator-Fokus)
3	CF 35	drehb.	A				(auf Analysator-Fokus)
4	CF 35	drehb.	В				(auf Proben-Pos. v. Nr 16)
5	CF 35	drehb.	В				(auf Proben-Pos. v. Nr 16)
Ana	lyseebene						(bzgl. Waagrechte)
11	CF 100	drehb.	0			0	90
12	CF 63	drehb.	0			0	45
13	CF 63	fest	0			0	0
14	CF 35	drehb.	0			0	-30
15	CF 35	drehb.	0			0	-60
16	CF 35	drehb.	0			0	-90
17	CF 35	drehb.	0			0	-60
18	CF 150	fest	0			0	0
19	CF 35	drehb.	A			0	40 bzgl. A-Fokus
		_					
Ube	rgabeebene 17	75 mm von Ana	alyseebene				
21	CF 63	fest	O'			150	90
22	CF 150	drehb.	A'		50	200	0
23	CF 35	drehb.	0'			150	-50
24	CF 150	fest	<u>O'</u>			200	-90
25	CF 35	fest	C		-200		
26	CF 35	fest	C		-200		
27	CF 100	fest	<u>O'</u>			175	-20
28	CF 35	fest	A'		50	175	0
29	CF 63	fest	SIM			265	5
30	CF 35	drehb.	O'			150	50
	<u> </u>						
Ube	rgabedeckel						
		foot					
41		lest					10
42		IESI					10
43		urend.					
44		ureno.					
45		ureno.					(out l'horrochereur let)
40		ureno.	<u> </u>				(auf Übergabepünkt)
4/	UF 35	urend.					(aul Obergadepunkt)

Tabelle A-1:Größen und Ausrichtung der verschiedenen Flansche der Präparations-Kammer. Die
Nummern entsprechen den Nummern in den Konstruktionszeichnungen .
Abstand (mm)	Verwendung	Bemerkung
von Referenzpkt.		
•		
	Maninulator	
50		unter 175º que Manipulator Dichtung
		unter +75° aus Manipulator-Richtung
	X-Rohre	unter +/5° aus Manipulator-Richtung
	Verdampfer/Schwingquarz	unter -75° aus Manipulator-Richtung
	verdampter/Schwingquarz	unter -/5° aus Manipulator-Richtung
(vom Mittelpunkt)		
225	Analysator	
	Fenster / QMS	
	Fenster / QMS	
200	Doser	
200	Verdampfer	
200	Schwingquarz	
200	Verdampfer	
225	LEED	
170 bzgl. A-Fokus		
(vom Mittelpunkt)		
	Sputtergun	
	Plattenventil	zur STM-Kammer, Achse 50 mm über d. Mittelachse
200	(?)	
275	Pumpenflansch	
110	Ionisationsmanometer	an Flansch Nr. 24,+30° bzgl. xy-Ebene
110	Gaseinlaß	an Flansch Nr. 24, -30° bzgl. xy-Ebene
225	Pumpenflansch	evtl waagrecht (f. Turbo)
	Transferstange	verstärken
	Fenster	
200	(?)	
direkt am Flansch	Fenster	
	Wobblestick	zeigt auf Übergabepunkt
40	Zusatz	auf Übergabedeckel
40	Zusatz	auf Übergabedeckel
40	Zusatz	auf Übergabedeckel
	Sputtergup	unter +75° aus Deckel-Richtung
	7///2/2	unter +75° aus Deckel-Richtung
		unter 175 aus Deuker-Montuny

 Tabelle A-1:
 Fortsetzung



Abbildung A-1: Konstruktionszeichnung der Präparations-Kammer (Transferseite). Die Nummern an den Flanschen entsprechen den Nummern in Tabelle A-1



Abbildung A-2: Konstruktionszeichnung der Präparations-Kammer (STM-Seite). Die Nummern an den Flanschen entsprechen den Nummern in Tabelle A-1

B Anhang B: Konstruktion des Manipulators



Abbildung B-1: Konstruktionszeichnung des Anschlusskopfs der Kühlung des Manipulators der Präparations-Kammer

- A: 4*M4 auf 90° Teilung
- B: 4*4mm-Bohrung auf 90°Teilung



Abbildung B-2: Detailzeichnung des Dichtungskörpers des Kühlungsaufsatzes des Manipulators der Präparations-Kammer



Abbildung B-3:Detailzeichnung des Rohrabschlusses des Kühlungsaufsatzes des Manipulators der
Präparations-Kammer. Dieses Bauteil schließt das Rohr mit dem Schutzvakuum und
führt die Kapillare im Tragrohr des Manipulators.



Abbildung B-4:Detailzeichnung des Führungskörpers: Dieser Körper wird auf das Bauteil in
Abbildung B-3 gesetzt und mit einem Sprengring gesichert. Es dient der Führung der
Kapillare. Durch die Stege ist die Stickstoffrückführung gewährleistet.



Abbildung B-5: Detailzeichnung der Muffe, mit der der Kupferkörper des Kryostaten mit dem inneren Tragrohr des Manipulators verbunden wird.



Abbildung B-6:Detailzeichnung der Kryostatenhülle. In den Hohlraum wird ein passgenauer
geschlitzter Kupferzylinder eingeführt. Der Stickstoff wird mittels Kapillare in der
Achse des Kupferzylinders in den kegelförmigen Hohlraum geführt. der verdampfte
Stickstoff wird durch die Schlitze zurückgeführt.



Abbildung B-7: Detailzeichnung des Rohres unterhalb der Probenhalter-Plattform. Es nimmt die Probenheizung auf.



Abbildung B-8: Detailzeichnung des Heizkörperrohres links. In den Schlitzen wird die Höhe des Heizkörpers eingestellt. Rechts die Detailzeichnung der Gewindestange, die den Winkel der Probenhalterplattform fixiert.



Abbildung B-9: Detailzeichnung des Kupferblockes am Kryostatende. Die Backen greifen um das quaderförmige Ende des Kryostatenrohres aus Abbildung B-6. Mittels Gewindestangen durch die Bohrungen werden die Backen gegen den Kryostaten gepresst, und ein guter Kälte-Kontakt gewährleistet.



Abbildung B-10: Detailzeichnung der Befestigungsplatte unterhab des Kupferblockes. An ihr wird die Gewindestange aus Abbildung B-8 befestigt.



Abbildung B-11:Detailzeichnung der Saphirscheiben zwischen dem Kupferblock aus Abbildung B-9 und
der Kupferplatte aus Abbildung B-12. und der Metallplatte die an die gestrichelte
Position in Abbildung B-9 montiert wird. Die Saphirscheibe dient der elektrischen
Isolierung bei gleichzeitiger guter Wärmeleitung. Die Metallplatte dient der
Druckverteilung der Muttern der beiden Zugstangen auf den Kupfeblock.



Abbildung B-12: Detailzeichnung der Kupferplatte. Die Langschlitze dienen der Längenanpassung der Probenposition. Durch die Bohrungen M4 oben quer wird eine Edelstahl-Gewindestange geschoben. Sie dient als Gelenk zusammen mit der Gewindestange unterhalb des Kupferblockes zur Ausrichtung der Probennormalen. Die untere Stahlplatte dient der Befestigung der Kupferlitzen für die Wärmeleitung über das Gelenk.



Abbildung B-13: Detailzeichnung der Kupferplatte für die Probenhalteraufnahme. Durch die Bohrungen M4 unten quer wird eine Edelstahl-Gewindestange geschoben. Sie dient als Gelenk zusammen mit der Gewindestange unterhalb des Kupferblockes zur Ausrichtung der Probennormalen Die große Bohrung dient zur Aufnahme der Probenheizung. an den Löchern auf dem Radius wird das Probenheizungsrohr und die Probenhalter-Gabel befestigt. Der Probenhalter ist gegen die Manipulatorachse um 40° verkippt.



Platenstärke????





Abbildung B-15: Detailzeichnung der Isolierung für die Thermoelementkontakte. Diese werden mit an der Probenhalter-Gabel befestigt.



Abbildung B-16: Detailzeichnung des Probenhaltergabelschuhs. Dieser dient mit seinem leicht größeren Durchmesser der Aufnahme des Probenhalterschuhs.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten:

Name:	Lindner
Vorname:	Reinhard
Geburtsdatum:	17.03.1968
Familienstand:	verheiratet

Schulbildung:

1974 – 1978	Grundschule Weisenheim am Berg
1978 – 1980	Leininger Gymnasium Grünstadt
1980 – 1982	Burggymnasium Essen
1982 – 1988	Friedrichs-Gymnasium Herford mit Abschluss Abitur

Berufsausbildung

1988 – 1990	Ausbildung zum Chemielaborant
	Du Pont de Nemours GmbH, Neu-Isenburg

Studium

1990 – 1998	Studium der Chemie an der
	Technischen Universität Darmstadt
	Abschluss: Diplom-Ingenieur (August 1998)
	in Anorganischer Chemie, Fachbereich Chemische
	Analytik
	Thema der Diplomarbeit:
	"Löslichkeit von BaTiO3 in verschiedenen
	Dispergiermedien"
1998 – 2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
	Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der
	Universität Erlangen

Tätigkeiten vor und während des Studiums

30.06.1990- 05.10.1990	Du Pont de Nemours GmbH, Neu-Isenburg, als Chemielaborant, Abteilung Forschung&Entwicklung, Bereich Röntgenfilme
22.07.1991-04.10.1991	Merck KGaA, Darmstadt, als Chemielaborant/Werkstudent, Pharmazeutische Chemie/Zentralnervensystem: Synthese von Ausgangsmaterialien und Peptiden
13.07.1992-28.08.1992	Merck KGaA, Darmstadt, als Chemielaborant/Werkstudent, Analytische Chemie: Atomabsorptionsspektroskopie; Elektrochemie: Routineanalysen
01.03.1994-18.03.1994	Merck KGaA, Darmstadt, als Betriebsarbeiter/Umzugshilfe
27.12.1994-15.11.1995	Lufthansa AirPlus GmbH, Neu-Isenburg, als Aushilfskraft, Kreditüberwachung; Autorisation
24.07.1995-22.09.1995	Merck KGaA, Darmstadt, als Chemielaborant/Werkstudent, Zentrale Dienste, Analytik/ Forschung&Entwicklung Elementspurenanalyse mit Atomabsorptionsspektroskopie und Elektrochemie
19.02.1996-2.08.1996	Merck KGaA, Darmstadt, als Chemielaborant/Werkstudent, Zentrale Dienste, Analytik/ Forschung&Entwicklung Elementspurenanalyse mit Voltammetrie und Potentiometrie; Berechnungen für ein IUPAC-Dokument zur pH-Wertmessung; Mitarbeit bei der Erstellung der DIN Norm 19268
19.08.1996-30.09.1996	Merck KGaA, Darmstadt, als Chemielaborant/Werkstudent, Zentrale Dienste Analytik/Prozessorientierte Qualitätssicherung Instrumentelle analytische Arbeiten
04.08.1997-26.09.1997	Merck KGaA, Darmstadt, als Chemielaborant/Werkstudent, Verpackungsbetriebe Lager/Analytische Labors Routineuntersuchungen zur Warenfreigabe anorganischer und organischer Verkaufsartikel; Delegieren von Teiluntersuchungen an Messlabore; allgemeine Laborarbeiten in einem federführenden analytischen Labor
06.07.1998-11.09.1998 u. 26.10.1998-19.11.1998	Merck KGaA, Darmstadt, als Chemielaborant/Werkstudent, Verpackungsbetriebe Lager/Analytisches Labor Nasschemische Analysen; Koordination von Messungen; Erstellung von Garantiescheinen
Während der Promotion	Aufbau und Inbetriebnahme einer UHV Apparatur; Konstruktion und Erstellung verschiedener Einbauten für die Apparatur, jeweils in Kooperation mit der Metallwerkstatt und der Glasbläserei, Betreuung des Praktikums in physikalischer Chemie für Studenten des Lehramtes und der Pharmazie, Betreuung des Webauftritts des Lehrstuhles PCII

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich bei Allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle ist hier Herr Prof. Steinrück zu nennen. Er nahm mich freundlich in die Arbeitsgruppe auf, und ermöglichte es mir, die eingesetzte Messapparatur aufzubauen. Für das mir hierfür entgegen gebrachte Vertrauen gilt mein Dank ebenso wie für den großen Freiraum bei der Gestaltung der Arbeit. Die fachlichen Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Florian Maier. Er stand mir immer bei experimentellen Problemen und theoretischen Fragestellungen mit Rat und Tat zur Seite. Ohne seine Unterstützung und Denkanstöße hätte ich manchen Aspekt nicht beachtet. Ein Danke gebührt auch Herrn Dr. Georg Held für die Planung der Apparatur und die Hilfestellungen beim Erobern des Neulandes "Surface Science".

Herrn Andreas Bayer für die gute Zusammenarbeit während seiner Diplomarbeit und die Planung des Ausheizkastens.

Herrn Dr. Dieter Borgmann, der die Bestellungen und Wartungsaufträge organisierte, und immer noch ein bisschen Geld zusammenkratzen konnte, um meine Stelle weiter zu finanzieren.

Einen großen Anteil am Aufbau der Apparatur und damit dem Gelingen dieser Arbeit hat die Mechanikwerkstatt, unter der Leitung von Herrn Wallner und später Herrn Wölfel. Durch ihre große Erfahrung und Geschick wurden meine technischen Vorstellungen erst ermöglicht oder korrigiert.

Mein Dank gilt auch der Elektronikwerkstatt, anfangs Herrn Heribert Schunk und später im großen Umfang Herrn Hans-Peter Bäumler für die Beratung und die schnelle Hilfe bei elektrischen und elektronischen Problemen

Allen Mitarbeitern und Kollegen des Lehrstuhles PC II für die freundliche Aufnahme und eine angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Professor Fink, der die Zweitkorrektur dieser Arbeit übernommen hat.

Ich danke meinen Eltern für deren Unterstützung während meiner Ausbildungen.

Schließlich danke ich meiner Frau, die mich immer wieder motivieren konnte, und mir gerade in den letzten Monaten den Rücken freigehalten hat.