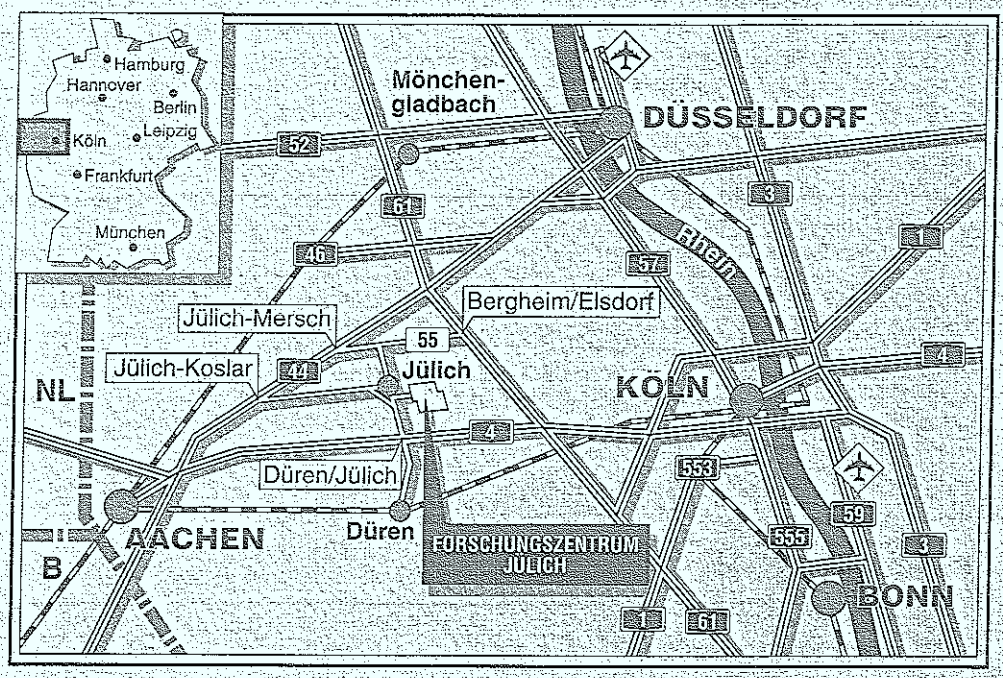
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

Untersuchungen zum heteroepitaktischen Wachstum im Submonolagenbereich mittels Streuung thermischer Heliumatome

Michael A. Krzyzowski



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3077
ISSN 0944-2952
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3077
D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchungen zum heteroepitaktischen Wachstum im Submonolagenbereich mittels Streuung thermischer Heliumatome

Michael A. Krzyzowski

Abstract

Heteroepitaxial growth of thin metal films on metal surfaces has been analyzed in the submonolayer regime by thermal helium atom scattering (TEAS). Experiments have been performed on two different substrates: the non-reconstructed Pt(111) surface and the Au(111) surface which exhibits a long-range ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-reconstruction. Ag was deposited on the Pt substrate and Co on the Au substrate.

Based on the analysis of the growth of Ag on Pt(111) it is found that below $T = 45\,\mathrm{K}$ the monomer is the stable nucleus. At these low temperatures small islands are formed with mean size and separation depending on the deposition rate and temperature. It is shown that these structures are not thermally stable and that their arrangement is governed by kinetic processes. Upon increasing the deposition temperature the size of the critical nucleus increases and the growth mode changes from a three dimensional growth to a layer-by-layer growth based on a "step flow" mechanism. At all temperatures the growth of the first Ag layer is pseudomorphic (i. e. with the same lattice parameter and orientation as the Pt(111) substrate).

Surprisingly, at a deposition temperature of about $T = 600\,\mathrm{K}$, however, submonolayer deposition of Ag again leads to the formation of small islands with an initial diameter of about 10 Å. Furthermore, these islands are arranged in a rather regular pattern. The size as well as the separation of the islands depends neither on the deposition rate nor on the deposition temperature. To generate this structure the Pt(111) surface covered with submonolayer amounts of Ag only has to be heated once above a critical temperature of about $T = 600\,\mathrm{K}$. It is demonstrated that these quasi-regularly arranged islands represent the thermal equilibrium configuration. For this phase two distinct structural phase transitions are observed: (i) Upon increasing the Ag coverage the structure of the Ag islands changes from a two-dimensional array of compact islands (disk phase) with an average separation of about 30 Å at $\Theta = 0.2\,\mathrm{ML}$ to a one-dimensional "striped" pattern at coverages around $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ with approximately the same average distance of ≈ 30 Å but no preferential orientation of the stripes. (ii) An order-/disorder-transition with a critical temperature of about $T_c = 620\,\mathrm{K}$. At low coverage (disk phase) the regular arrangement of the islands is destroyed whereas at higher coverage (stripe phase) the one-dimensional structure starts to meander and to disintegrate into smaller clusters. The existence of disk and stripe phases as well as the observed transitions can be understood within a simple model based on elastic interactions (originating from the lattice mismatch of the Ag adlayer and the Pt(111) substrate). A main result of this model is that the ratio between the initial size of an island and the minimum separation between islands (i. e. the minimum periodicity of the pattern) is 1/3 and that this ratio does not depend on the symmetry of the pattern (stripes vs. disks). This result is corroborated by the present experiments.

A comparison of the structure with a regular arrangement of Ag islands obtained after

deposition of Ag at low and high temperature, respectively, reveals essential differences. With several types of experiments it is confirmed that the structures obtained for Ag on Pt(111) at temperatures below $T = 600\,\mathrm{K}$ are adsorbed on top of the Pt substrate while the Ag structures which were annealed (or deposited) above this temperature are embedded whithin the topmost layer of the Pt(111) surface. We have also found that the reactivity of the surface strongly depends on the location of the Ag-islands with regard to the Pt surface. For instance, the reactivity of structures with Ag atoms embedded in the surface for hydrogen adsorption at a surface temperature of $T = 38\,\mathrm{K}$ is much higher than that for Ag adsorbed on top of the Pt substrate.

In the case of deposition of Al on the clean ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-reconstructed Au(111) surface at temperatures above $T = 240\,\mathrm{K}$ a new reconstruction of the Au(111) surface is observed. This structure is induced by very small amounts of Al. Based on a detailed He-diffraction analysis of this new reconstruction it is demonstrated that the corresponding superstructure has a threefold symmetry and a characteristic periodicity of $\sim 30\,\mathrm{Å}$ for an Al coverage below 0.5 ML. The periodicity decreases with increasing coverage reaching 15 Å at nearly monolayer Al coverage. During Al deposition this Al-induced reconstruction of the Au surface is overgrown by the deposited Al which forms two-dimensional unreconstructed islands. Furthermore the growth modes at different temperatures were analyzed. In particular it is shown that the adsorbed Al is likely to diffuse into the Au bulk at about $T = 500\,\mathrm{K}$. This mixing of Al and Au can be suppressed by oxidation of the Al adlayer.

The deposition of Co on Au(111) has been analyzed at room temperature. It is found that the Co nucleates at the so-called "elbows" of the Au reconstruction lines, in contrast to Al on Au(111) where no preferential nucleation is observed. Because of the regular arrangement of the ($\sim 22 \times \sqrt{3}$) Au reconstruction the arrangement of the Co nuclei is regular (long-range periodic), too. We find strong evidence for the fact that these Co nuclei and the small Co islands of this system initially have monatomic height. However, once the island size has reached a critical size of about 30 Co atoms, the second layer is populated and the growth proceeds by formation of a complete double layer. Subsequent Co layers then grow again as single layers of monatomic height.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Häufig verwendete Symbole

a	Nächster Nachbarabstand der Atome auf dem Kristall
A_i	Sichtbare Fläche der i-ten Lage
B	Beweglichkeit von Adatomen
d	Breite des diffus streuenden Bandes
D	Charakteristische Länge auf Oberflächen
E_{He}	Heliumstrahlenergie
F	Formfaktor
G	Gitterfaktor
$\vec{G}$	Reziproker Gittervektor
h	Stufenhöhe
h, $\hbar$	Planksche's Wirkungsquantum, ebd. $/2\pi$
k_B	Bolzmannkonstante
$\vec{k}_i$, $\vec{k}_f$	Wellenvektor der einfallenden bzw. auslaufenden He-Atome
$\vec{k}_{i\perp}$, $\vec{k}_{f\perp}$	Wellenvektor der einfallenden bzw. auslaufenden He-Atome senkrecht zur Oberfläche
$\vec{K}_i$, $\vec{K}_f$	Wellenvektor der einfallenden bzw. auslaufenden He-Atome parallel zur Oberfläche
l	Breite von Domänen
L	Abstand zwischen Domänen
m	Masse des He-Atoms
M	Masse des Festkörperatoms
n	Interferenzordnung
P	He — Oberflächen Wechselwirkungspotentialtiefe
$\vec{q}$	Wellenvektorübertrag auf die Oberfläche
$q_\perp$	Wellenvektorübertrag senkrecht zur Oberfläche
$\vec{Q}$	Wellenvektorübertrag parallel zur Oberfläche
r	Heizrate
$\vec{r}$	Atomkoordinaten
R	Aufdampfrate
$\vec{R}(x,y)$	Atomkoordinaten parallel zur Oberfläche
t	Zeit
T	Kristalloberflächentemperatur
T_D	Düsentemperatur
z	Atomkoordinate senkrecht zur Oberfläche

ϑ_i, ϑ_f	Einfalls- bzw. Ausfallswinkel des He-Strahls
Θ	Bedeckung der Oberfläche
Θ_D	Debye-Temperatur
$\Theta_{D_{eff}}$	Effektive Debye-Temperatur der Oberfläche
λ	Wellenlänge der He-Atome
Σ_D	Diffuser Streuquerschnitt
φ	Azimutalwinkel
Φ	Phasenunterschied gestreuter He-Strahlen
χ	Gesamtstreuwinkel des He-Strahls

1 Einleitung

Die geschichtliche Entwicklung der Materialwissenschaften und die damit eng verbundenen technischen Herausforderungen zeigen folgendes: Der Mensch hat sich in diesem Jahrhundert als Forscher — was die räumliche Ausdehnung der Objekte seiner Neugier betrifft — längst den Extrembereichen zugewandt. Einerseits werden die technisch verwirklichbaren Projekte immer größer und die Fragestellungen der Naturwissenschaft immer globaler, andererseits wird die Frage nach den kleinsten Bausteinen der Materie und ihren Wechselwirkungen gestellt. Infolge dessen schreitet auf der technischen Seite die Miniaturisierung in vielen Bereichen des Alltags voran. In diesem Zusammenhang hat die Untersuchung von Festkörperoberflächen aus wissenschaftlicher Sicht eine große Bedeutung, da eine Oberfläche die Reduktion des Festkörpers auf zwei und — je nach Oberflächenstruktur — teilweise auch auf (quasi) eine Dimension darstellt. Dies ermöglicht die Untersuchung des Verhaltens und der Eigenschaften selbst von einzelnen Atomen oder kleinerer Atomcluster auf Oberflächen. Man kann auf diese Weise vieles über physikalische Gesetzmäßigkeiten der Wechselwirkung zwischen Atomen untereinander und über die Physik der Atome erfahren. Gleichzeitig existiert aber auch ein großes technisches Interesse insbesondere an Oberflächen, ihrer Strukturbildung und -veränderung, sowie an den auf ihnen stattfindenden Reaktionen. Die durch epitaktisches Wachstum auf Oberflächen erzeugten Strukturen bilden eine besonders interessante Klasse technischer Strukturen. Durch die vielfältigen Randbedingungen während des Wachstumsprozesses können neue Oberflächen bei der Entstehung gezielt manipuliert werden. In diesem Zusammenhang stellen sich insbesondere Fragen nach der Erzeugung von Strukturen mit bestimmten Eigenschaften und nach der Vorhersagbarkeit von physikalischen und chemischen Abläufen auf Oberflächen, vor allem in Hinblick auf die Stabilität der Strukturen bei Temperaturveränderungen oder bei physikalischen und chemischen Eingriffen auf die Oberfläche. Durch gezielte Wahl der Versuchsparameter während des Wachstums ist es möglich, stabile Strukturen auf Oberflächen zu erzeugen. Aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung mechanischer und elektronischer Bauteile ist die Möglichkeit dieser Nanostrukturierung von Oberflächen sowohl für optische als auch für elektronische Anwendungen von besonderem Interesse. Darüber hinaus steht auch das Verständnis von katalytischen Reaktionen auf Oberflächen und deren Zusammenhang mit Materialien und der Struktur der Oberflächen im Vordergrund vieler Fragestellungen, insbesondere aus dem Bereich der Chemie, die sich mit der Stabilität von chemischen Bindungen und der Reaktivität von Molekülen bzw. Oberflächen beschäftigt. Weiterhin bildet auch das Verständnis des Wachstums dünner Filme die Grundlage für die auf vielfältigen Ebenen, z. T. schon großtechnisch eingesetzten

Beschichtungstechniken.

Die große Zahl von Randbedingungen (z. B. Wahl des Substrates und seiner Ausgangsstruktur sowie des Aufdampfgutes, der Aufdampftemperatur, -rate und -menge, aber auch Temperaturveränderungen während oder nach der Deposition), die bei der Erzeugung von epitaktischen Schichten maßgebend sind, erschweren das physikalische Verständnis der oft sehr komplexen Strukturbildung und der physikalischen und chemischen Reaktion von Atomen und Molekülen mit diesen Strukturen. In diesem Zusammenhang ist es für das Verständnis der einzelnen auf der Oberfläche stattfindenden Prozesse notwendig, die Erklärung mit einfachen Modellen zu beginnen und dann schrittweise nur um unbedingt notwendige Parameter zu erweitern. Dabei können die bereits gewonnenen Erkenntnisse (z. B. über den Temperaturbereich von stabilen Strukturen) zur Vorhersage von Phänomenen auf andere Systeme (anderes Substrat oder Aufdampfgut) angewendet werden und so den Gültigkeitsbereich und die Skalierung der Modelle aufzeigen. Eine sehr interessante und vielfältige Variationsmöglichkeit bei der Untersuchung von zahlreichen Wachstumsphänomenen bietet die Struktur des Substrates. Betrachtet man verschieden strukturierte Substrate (z. B. glatte, rauhe oder gestufte), wirft insbesondere die Keimung und das Wachstum von kleinen Inseln viele Fragen bezüglich der Bildung von neuen Strukturen auf der Oberfläche und deren thermischer Stabilität, aber auch wegen eventuell interessanter katalytischer Reaktionen auf den Inseln oder dem veränderten Substrat auf. Der Keimungsvorgang ist aber auch noch der gut überschaubare Beginn des Wachstums auf Oberflächen. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb der Beginn des heteroepitaktischen Wachstums (Substrat und deponiertes Material sind unterschiedlich) von Metallen auf verschieden strukturierten Metalloberflächen untersucht. Es ergibt sich dabei eine einfache natürliche Wahl für die Struktur der zu verwendenden Substrate: Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst das Wachstum auf einer reinen, sehr glatten Oberfläche (Pt(111)) analysiert. Anschließend wird das Wachstum auf einer langreichweitig rekonstruierten, also periodisch vorstrukturierten Oberfläche (Au(111)) betrachtet. Schließlich werden Überlegungen zum Wachstum auf einer vizinalen, gestuften Oberfläche angestellt, bei der die Stufen die Diffusion der aufgedampften Atome stark beeinflussen.

Im folgenden zweiten Kapitel wird auf die theoretischen Grundlagen der Keimung und des Inselwachstums auf Oberflächen eingegangen, die für die Interpretation der vorgestellten Messungen notwendig sind. Bei den Ausführungen stehen die Grundlagen für die Bildung von regelmäßig geordneten Strukturen sowie deren Eigenschaften und thermische Stabilität im Vordergrund. Es werden dabei die Unterschiede zwischen thermodynamisch und kinetisch bedingten Strukturen diskutiert. In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluß des Substrates auf die Keimung und das Wachstum angesprochen.

Zur experimentellen Untersuchung der Keimung und des Inselwachstums wurde die Streuung thermischer He-Atome als Untersuchungsmethode gewählt. An den im Rahmen dieser Arbeit damit gewonnenen Ergebnissen wird deutlich, wie vielfältig diese ausschließlich oberflächensensitive Untersuchungsmethode bei der Analyse von Festkörperoberflächen eingesetzt werden kann. Dabei liefert sie viele Einzelergebnisse unterschiedlicher

Art (z. B. atomare und langreichweitige Ordnung, laterale und vertikale Struktur, sowie deren zeit- und temperaturbedingte Veränderung während des Wachstums). Gerade diese Vielzahl an Ergebnissen hilft, aus dem Puzzle der Einzelergebnisse ein Gesamtbild der Vorgänge auf Oberflächen zu entwerfen.

Im dritten Kapitel werden wichtige, zum Verständnis der vorgestellten Messungen benötigte theoretischen Grundlagen der Streuung thermischer He-Atome dargestellt und die wichtigsten Elemente der verwendeten UHV-Apparatur erläutert. Außerdem wird in diesem Kapitel die Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Kristalloberflächen (Pt(111) und die Au(111)) beschrieben und es wird eine Charakterisierung dieser Oberflächen vorgenommen.

Im vierten und fünften Kapitel wird das Keimungs- und Wachstumsverhalten verschiedener heteroepitaktischer Systeme diskutiert. Dabei liegen die Schwerpunkte der Betrachtung auf den Wachstumsprozessen im Submonolagenbereich sowie der Charakterisierung der unterschiedlichen Strukturen bei diesen Systemen:

Im vierten Kapitel wird das Wachstum von Ag auf der glatten Pt(111)-Oberfläche analysiert; die Keimung und das Inselwachstum im Submonolagenbereich werden charakterisiert und es werden zwei unterschiedliche Oberflächenstrukturen miteinander verglichen, von denen die eine bei tiefen und die andere bei hohen Temperaturen entsteht. Dabei wird neben der Morphologie auch die chemische Reaktivität der Strukturen betrachtet und die unterschiedlichen thermische Stabilität diskutiert. Am Ende dieses Kapitels wird ein kurzer Ausblick auf das Multilagenwachstum von Ag auf einer Pt(111)-Oberfläche gegeben.

Die langreichweitig rekonstruierte Au(111)-Oberfläche ist das Substrat für das im fünften Kapitel vorgestellte Keimungsverhalten und das Wachstum von Al und Co auf einer vorstrukturierten Oberfläche. Im ersten Abschnitt wird die Rekonstruktion und deren Bildung näher betrachtet, bevor anschließend auf die strukturellen Veränderungen durch die Deposition von Al und Co eingegangen wird. Daraus geht hervor, daß diese sich für Al und Co grundsätzlich voneinander unterscheiden.

Im sechsten Kapitel wird ein kurzer Ausblick des Wachstums auf anderen strukturierten Oberflächen gegeben. Dabei wird vor allem die natürliche Ausweitung der hier vorgestellten Untersuchungsreihe auf das Wachstum auf regelmäßig gestuften Oberflächen (sogenannten Vizinalflächen) behandelt.

Abschließend werden im siebten Kapitel die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

2 Theoretische Grundlagen

Zu Beginn der Untersuchung von Kristallwachstumsprozessen wurde im wesentlichen das Wachstum auf makroskopischer Skala betrachtet. Dabei basierten die Aussagen und Ergebnisse (z. B. über die Wachstumsmodi) überwiegend auf *thermodynamischen* Betrachtungen[1] [1–4]. Heute jedoch bieten moderne hochauflösende Oberflächenuntersuchungsmethoden die Möglichkeit, Wachstumsprozesse bis hinab zur atomaren Skala zu untersuchen. Dabei eröffnen sich neue Fragestellungen, die das Zusammenspiel der zugrunde liegenden Wechselwirkungen auf Oberflächen betreffen. Es bietet sich die Möglichkeit, über die *thermodynamische* Betrachtung hinaus auch *kinetische* Prozesse [5] auf Oberflächen im Detail zu untersuchen. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen von einfachen Wachstumsprozessen beschrieben. Dabei bleiben die Ausführungen im wesentlichen auf Prozesse beschränkt, die Keimung, Wachstum und Strukturen im Submonolagenbereich beschreiben, und zwar im Hinblick auf die in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellten Experimente.

2.1 Kinetisch bedingte Strukturen auf Oberflächen

Bei der Deposition von Atomen auf einem Substrat werden die entstehenden Strukturen durch einige wenige atomare Prozesse bestimmt [6]. Diese sind in Abb. 2.1 im einzelnen dargestellt. Für den Ablauf dieser Elementarprozesse sind die Depositionsrate des Aufdampfgutes, Eigenschaften des Substrates (z. B. Oberflächentemperatur, Korrugation und Symmetrie des Oberflächenpotentials) und Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Atomen und Substrat sowie zwischen adsorbierten Atomen oder Clustern untereinander maßgebend. Basierend auf diesen Elementarprozessen können sich auf den Oberflächen sehr unterschiedliche Strukturen ausbilden, die den darauf folgenden Wachstumsprozeß entscheidend beeinflussen. Dieser Wachstumsprozeß von Kristallen wird, ausgehend von den ursprünglich thermodynamischen Vorstellungen des Wachstumsverhaltens [1–4] auch bei der kinetischen Betrachtung von Wachstumsprozessen [5, 7] in drei Arten unterteilt:

- Bei idealem Schichtwachstum, oder auch 2D-Wachstum genannt, ist der Massentransport zwischen Schichten so groß, daß stets eine Lage gefüllt wird, bevor Nukleation in der folgenden Lage eintritt [8]. Für gestufte Oberflächen oder reale

[1] Experimentelle Wachstumsprozesse sind zwar nie im thermodynamischen Gleichgewicht, die Randbedingungen wurden jedoch so gewählt, daß das Experiment "in der Nähe" des thermodynamischen Gleichgewichts abläuft.

Oberflächen mit präexistierenden Stufen kann ein schichtweises Wachsen des Kristalls auch durch ein sogenanntes Stufenwanderungswachstum erreicht werden [3]. Dabei ist die Beweglichkeit der Atome auf den einzelnen Niveaus so groß, daß sie vor einer möglichen Nukleation stets eine Stufenkante erreichen. In diesem Fall ist eine Diffusion über Stufenkanten hinweg nicht notwendig.

Im Experiment wird in der Regel ein nicht ideales, leicht modifiziertes 2D-Wachstum beobachtet: Bevor eine Schicht vollständig aufgefüllt ist, kommt es zur Nukleation in der zweiten Lage. Die Abweichung vom idealen 2D-Wachstum wird um so größer, je mehr Lagen während des Wachstums aufgedeckt sind.

- Beim idealen dreidimensionalen (3D-) Wachstum gibt es keinen Massentransport zwischen Schichten, sodaß sich dreidimensionale Strukturen ausbilden. Man kann zeigen, daß diese Form des Wachstums zu einer Verteilung der unbedeckten Flächen der unterschiedlichen Kristallebenen gemäß einer Poissonverteilung führt [9]. In der Regel wird auch ein Wachstum mit einem geringen Massentransport über Stufenkanten hinweg als 3D-Wachstum bezeichnet, vorausgesetzt, die Anzahl der nicht vollständig aufgefüllten Lagen nimmt mit der Bedeckung zu.

- Neben den 2D- und 3D-Wachstumsmodi, die unabhängig von der Schichtdicke sind, wird noch ein Wachstumsverhalten beobachtet, in dem bei geringeren Bedeckungen ein 2D-Wachstum und bei höheren Bedeckungen ein 3D-Wachstum vorliegt. Der Übergang zwischen 2D- und 3D-Wachstum ist meistens durch einen veränderten Einfluß des Substrates auf die Oberfläche bedingt (z. B. Veränderung der Oberflächenstruktur oder Oberflächenverspannung). Dieses Wachstumsverhalten wird auch *Stranski-Krastanov*-Wachstum genannt, wobei der Begriff ursprünglich für ein Wachstumsverhalten im thermodynamischen Gleichgewicht Verwendung fand.

Bei der Betrachtung atomarer Wachstumsprozesse, insbesondere bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage, ist das Keimungsverhalten einer der entscheidenden Faktoren [7]. Nach dem Auftreffen einzelner Atome aus der 3D-Gasphase auf der Oberfläche haben diese entsprechend ihrem Diffusionskoeffizienten

$$B = B_0 \cdot e^{-\frac{E_B}{k_B T}} \tag{2.1}$$

die Möglichkeit, sich über die Oberfläche zu bewegen. Dabei ist E_B die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozeß und k_B die Boltzmann-Konstante. Zu Beginn der Deposition bewegen sich die deponierten Atome in Form eines Gittergases (2D-Gasphase) über die Oberfläche, dessen Dichte mit der Depositionszeit zunimmt. Mit zunehmender Atomdichte des Gittergases kommt es verstärkt zum Zusammentreffen einzelner Atome, was zur Bildung von Clustern führen kann. Dadurch wird die freie Enthalpie der Oberfläche in Abhängigkeit der Übersättigung der Gittergasphase, der Oberflächentemperatur, der Cluster-Sublimationsenthalpie sowie der Clustergröße und -form verändert. In Abhängigkeit dieser Parameter weist die Veränderung der freien Enthalpie bei einer bestimmten

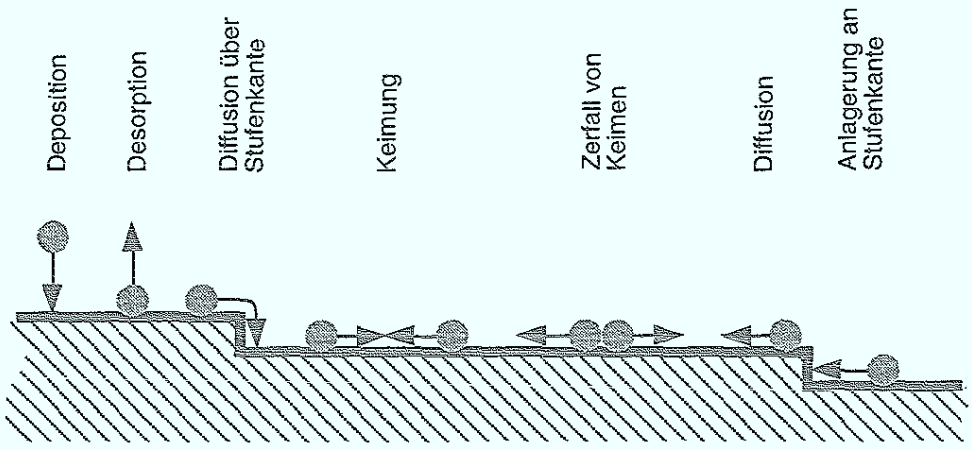


Abbildung 2.1: Atomare Elementarprozesse beim Kristallwachstum.

Clustergröße einen maximalen Wert auf; sie ist also energetisch ungünstig. Ein Cluster dieser Größe wird *kritischer Keim* genannt. Bei Clustern, die kleiner sind als der kritische Keim, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Ablösung von Atomen größer, als die für die weitere Anlagerung von zusätzlichen Atomen an den Cluster. Dies führt im statistischen Mittel zu einem Zerfall dieser Cluster. Oberhalb der kritischen Keimgröße ist die Wahrscheinlichkeit für Adatomanlagerung größer als die für die Abtrennung von Atomen. Sind Keime größer als der kritische Keim, so sind sie *stabil* und es kommt zu einem Wachstum von Clustern durch ständige Anlagerung neuer Atome. Bei vorgegebenem Substrat und Aufdampfgut ist in den meisten Depositionsexperimenten die Größe des kritischen Keimes hauptsächlich von der Oberflächentemperatur, welche die Diffusion der Adatome und den Zerfall von Keimen bestimmt, und von der Aufdampfrate, die entscheidend für die Dichte der 2D-Gittergasphase ist, abhängig. In den Abschnitten 4.1 und 5.2 wird die kritische Keimgröße in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für verschiedene Systeme untersucht.

Die hohe Haftwahrscheinlichkeit von Adatomen an vorhandenen Clustern führt zu einer Verringerung der Adatomkonzentration im Gittergas in der Umgebung dieser Cluster (Verarmungszone). Demzufolge kann die Wahrscheinlichkeit für die Bildung neuer stabiler Keime, für die eine kritische Dichte in der 2D-Gasphase vorhanden sein muß, in Umgebung von wachsenden Clustern vernachlässigt werden [10]. Dadurch entsteht ein minimaler Abstand zwischen zwei stabilen Clustern. Dieser Abstand ist für ein gegebenes System (ebenso wie die kritische Keimgröße) im Rahmen eines einfachen Wachstummodells [7], im wesentlichen von der Beweglichkeit B der Adatome und damit der Substrattemperatur, und der Aufdampfrate R aber auch von der Bindung innerhalb des Keimes abhängig. Der Abstand zwischen Inseln führt zu einer mittleren Inseldichte von [7]

$$N = \left(\frac{R}{B}\right)^p \quad , \tag{2.2}$$

wobei p eine mit der Größe des stabilen Keims monoton steigende Funktion ist. Je größer der stabile Keim ist, desto geringer ist die Keimdichte, weil statistisch die Wahrscheinlichkeit für seine Bildung kleiner wird.

Ein Beispiel für die Ausbildung von regelmäßigen Strukturen während des Wachstums aufgrund kinetischer Effekte wird in Abschnit 4.2.1 diskutiert. Diese kinetisch bedingten Strukturen sind jedoch in der Regel thermisch *nicht* stabil. Bei einer Erhöhung der Oberflächentemperatur kommt es zu Beginn, bedingt durch die erhöhte Beweglichkeit von Atomen entlang der Inselränder, zu einer Glättung der Insel und somit zu geraden Stufenkanten. Aus den Wachstumsformen der Inseln entwickeln sich 2D-Gleichgewichtsstrukturen [11]. Nach längerem Warten oder einer weiteren Erhöhung der Oberflächentemperatur kommt es dann zur sogenannten *Ostwald-Reifung*, bei der sich Atome aus Inseln ablösen können und die größeren Inseln auf Kosten der Kleineren anwachsen. Im Falle einer vorangegangenen Nukleation in höheren Lagen kann es auch zur Diffusion über Stufenkanten kommen, was zu einer Ausbildung von flacheren Strukturen führt. All diese Prozesse sind natürlich vollständig irreversibel und vernichten eventuell vorhandene Strukturen und Muster auf Oberflächen. Dieser Effekt wird für das System Ag auf einer Pt(111)-Oberfläche in Abschnitt 4.2.3 näher betrachtet.

2.2 Thermodynamisch bedingte Strukturen auf Oberflächen

Im Gegensatz zu kinetisch bedingten Strukturen und der damit eventuell verbundenen regelmäßigen Anordnung dieser Strukturen, sind Strukturierungen der Oberfläche die auf thermodynamischen Effekten beruhen, bzw. solchen die durch die Oberflächenenergetik bestimmt werden, inherent gegen Temperaturveränderungen. Darum sind sie im Fall der Zerstörung durch mechanische oder thermische Einwirkungen reversibel wiederherzustellen. Im folgenden wird ein einfaches Modell zur Beschreibung von Gleichgewichtsstrukturen auf Oberflächen vorgestellt. Dieses Modell basiert auf der (spontanen) Bildung von Domänen und auf elastischen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen. Derartige Wechselwirkungen entstehen z. B. bei der Deposition als Verspannung zwischen dem Substrat und dem aufgedampften Material, das sich in Form von Domänen (Inseln) zusammenlagert. Bei der Betrachtung dieses Sachverhaltes geht man von zwei konkurrierenden Wechselwirkungen aus: der *negativen* Randenergie $\tilde{\gamma}$ zur Erzeugung einer Domänengrenze und einer effektiven, *repulsiven* Wechselwirkung zwischen benachbarten Domänengrenzen (Abstand r), deren Stärke $\propto \tilde{\sigma}/r^2$ angesetzt wird. Zwischen diesen beiden Wechselwirkungen stellt sich im energetischen Minimum ein Gleichgewicht ein, das zur Ausbildung von regelmäßig angeordneten Strukturen führen kann [12,13]. Die folgende Diskussion ist auf diejenigen Elemente des Modells beschränkt, die zur Analyse der im Abschnitt 4.2 vorgestellten experimentellen Ergebnisse notwendig sind.

Es sei vorangestellt, daß die Ausbildung von regelmäßig angeordneten Strukturen auf

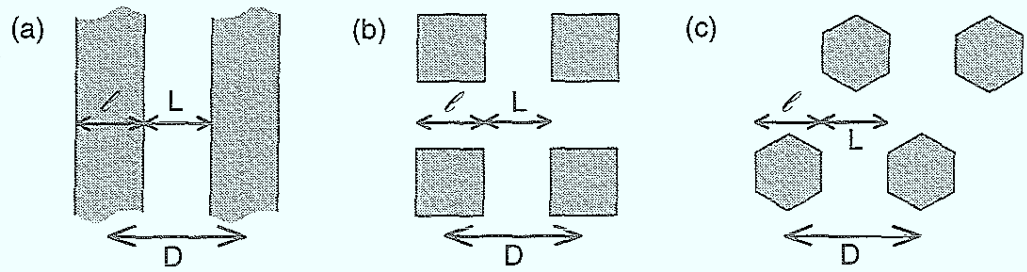


Abbildung 2.2: Beispiele für ein- und zweidimensionale Domänenmuster. (a) regelmäßige Anordnung von eindimensionalen Streifen; (b) auf einem quadratischen Gitter angeordnete zweidimensionale Domänen; (c) auf einem hexagonalen Gitter angeordnete zweidimensionale Domänen. D ist die Periodizität des Oberflächenmusters, l die Breite der Domäne und L der Zwischenraum zweier Domänen.

Oberflächen neben dem hier vorgestellten Modell konkurrierender Wechselwirkungen auch mittels der elastischen Kontinuumstheorie beschrieben werden kann. Diese ist insbesondere im Fall zweidimensionaler Strukturen wesentlich anspruchsvoller. Man erhält jedoch nahezu identische Ergebnisse wie mit dem im folgendem vorgestellten Modell konkurrierender Wechselwirkungen, das zumindest bei eindimensionalen Strukturen auf das Kontinuumsmodell zurückgeführt werden kann. Für eine ausführliche Behandlung der elastischen Kontinuumstheorie wird auf Referenzen [13–18] verwiesen.

Bei diesem Wechselwirkungsmodell werden ein- und zweidimensionale Strukturen und deren Wechselwirkung auf Oberflächen berücksichtigt. Im Fall der eindimensionalen Strukturen betrachtet man längliche, regelmäßig angeordnete Streifen (Abb. 2.2a) während bei den zweidimensionalen Strukturen runde bzw. facettierte Scheiben auf einem regelmäßigen Gitter analysiert werden(Abb. 2.2b und c). Die Beschränkung auf diese wenigen Möglichkeiten der Musterbildung auf einer zweidimensionalen Fläche stellt zwar eine starke Vereinfachung dar, doch ist diese aufgrund der Vielzahl der möglichen Strukturen unumgänglich [20–22]. Die hier vorgestellten Strukturen lassen sich im Prinzip jeweils durch zwei Längen (l, L) charakterisieren. Dabei bezeichnen die Parameter l und L die Breite bzw. den Zwischenraum der Domänen. Der Parameter $D = l + L$ charakterisiert ihre regelmäßige Anordnung und ist mit l und L direkt über die Bedeckung Θ der Oberfläche mit Domänen verknüpft. Für die beiden Teile der Wechselwirkung werden folgende Annahmen getroffen: (1) die Randenergie enthält die an der Domänengrenze lokal stattfindende Spannungsrelaxation (deshalb ist sie negativ) und (2) die Wechselwirkung zwischen den Domänengrenzen wird nur bis zum jeweils nächsten Nachbarn berücksichtigt; da $r = l$ ist nimmt die effektive repulsive Wechselwirkung zwischen den Domänen quadratisch mit dem Abstand zwischen den Domänengrenzen ab. Man erhält als Energiebilanz für den ein- bzw. zweidimensionalen Fall [13]:

$$\Delta E = \alpha \frac{\tilde{\gamma} \cdot \Theta}{l} + \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\tilde{\sigma} \cdot \Theta}{l} \left(\frac{\beta}{L^2} + \frac{1}{l^2} \right) \quad . \tag{2.3}$$

ΔE ist ein Maß für die Energie pro Einheitszelle bezogen auf die einzelne Domänenstruktur. Θ ist die Bedeckung der Oberfläche mit einer speziellen Art von Domänen. Der wesentliche Unterschied zwischen ein- (I) und zwei- (II) dimensionalen Strukturen besteht in der Abhängigkeit von l und L von der Bedeckung Θ:

$$\Theta^I \equiv \frac{l}{l+L} \qquad \Theta^{II} \equiv \frac{l^2}{(l+L)^2} \quad . \tag{2.4}$$

α und β sind geometrische Faktoren, die die Form und die Verteilung der Domänen charakterisieren. So steht α für die Zahl der Domänengrenzen der Länge l. Für ein eindimensionales Streifenmuster (Abb. 2.2a) ist $\alpha = 2$, für ein Schachbrettmuster (Abb. 2.2b) ist $\alpha = 4$ und im Falle einer hexagonalen Anordnung der Domänen (Abb. 2.2c) ist $\alpha = 6$. β ist das Verhältnis zwischen der Koordinationszahl der Domänen (Zahl nächster Nachbarn) und der Anzahl der Domänengrenzen und beschreibt daher den Zusammenhang zwischen Form und Muster der Domänen. Dabei ist im Falle von gleicher Symmetrie der Anordnung und der Form der Strukturen $\beta = 1$. Da dies in der Regel gegeben ist, werden sich die folgenden Betrachtungen nur auf diesen Fall beschränken.

Die Minimierung der Gl. 2.3 bezüglich l bei konstanter Bedeckung Θ liefert:

$$l^I(\Theta) = C^I\sqrt{1+\frac{\Theta^2}{(1-\Theta)^2}} \quad , \qquad D^I(\Theta) = C^I\sqrt{\frac{1}{\Theta^2}+\frac{1}{(1-\Theta)^2}} \, , \tag{2.5}$$

$$l^{II}(\Theta) = C^{II}\sqrt{1+\frac{\Theta}{(1-\sqrt{\Theta})^2}} \quad , \qquad D^{II}(\Theta) = C^{II}\sqrt{\frac{1}{\Theta}+\frac{1}{(1-\sqrt{\Theta})^2}} \, . \tag{2.6}$$

mit $C^{I,II} = \sqrt{-3\tilde{\sigma}/(2\tilde{\gamma})}$. Für $\tilde{\sigma}$ und $\tilde{\gamma}$ sind die physikalischen Konstanten der jeweils zugrunde liegenden Struktur zu wählen. Es ist auffallend, daß sowohl für ein- als auch für zweidimensionale Systeme die Gleichungen die gleiche algebraische Form haben. Beim Übergang von einer zu zwei Dimensionen muß nur Θ durch $\sqrt{\Theta}$ ersetzt werden. Sowohl im ein- als auch im zweidimensionalen Fall strebt l für kleine Bedeckungen gegen den konstanten Wert $l_0 \equiv l(\Theta \to 0) = C^{I,II}$. Weiterhin erhält man unabhängig von der Dimension der Stukturen eine minimale charakteristische Länge $D_{min} = C^{I,II}\sqrt{8}$ im System. Mit Hilfe dieser beiden Werte ergibt sich eine wichtige Folgerung aus dem Modell: der Quotient aus der Domänenlänge für geringe Bedeckung l_0 und aus der minimalen Entfernung D_{min} der Domänen ist unabhängig von den Details der Wechselwirkung und in allen Systemen konstant: $l_0/D_{min} = \frac{1}{\sqrt{8}} \approx 1/3$ [13]. Ein bedeutender Unterschied zwischen ein- und zweidimensionalen Strukturen besteht jedoch darin, daß D_{min} bei eindimensionalen Strukturen bei einer Bedeckung von $\Theta(D^I_{min}) = 0.5\,\mathrm{ML}$ erreicht wird, hingegen liegt bei den zweidimensionalen Strukturen das Minimum bereits bei $\Theta(D^{II}_{min}) = 0.25\,\mathrm{ML}$. Dieser, auf der unterschiedlichen Geometrie der Strukturen basierende Unterschied, kann aber großen Einfluß auf die Entwicklung von Strukturen auf Oberflächen haben. Durch ihn kann es nämlich zu einem strukturellen Phasenübergang bei Variation der Bedeckung kommen. In Abb. 2.3 ist die minimale Energiekonfiguration ΔE für eine eindimensionale

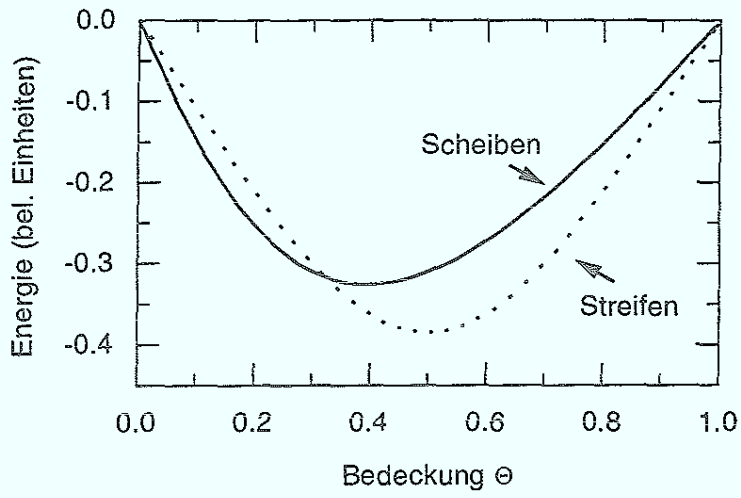


Abbildung 2.3: Maximaler Energiegewinn bei der Bildung eine Gleichgewichtskonfiguration als Funktion von der Bedeckung für eine perfekte Anordnung von eindimensionalen Streifenstrukturen (gestrichelte Linie) und zweidimensionalen Scheibenstrukturen (durchgezogene Linie). Die Berechnung erfolgte nach Gl. 2.3 für die jeweils energetisch günstigste Struktur (Gl. 2.5, 2.6) mit den Parametern: $C^I = 1.22$ ($\tilde{\sigma} = 1$, $\tilde{\gamma} = 1$) für die eindimensionale Streifenphase und $C^{II} = 1.64$ ($\tilde{\sigma} = 1$, $\tilde{\gamma} = -1.8$) für die zweidimensionale Struktur, bestehend aus einer Anordnung von quadratischen Scheiben auf einem rechtwinkligen Gitter ($\alpha = 4$, $\beta = 1$) entsprechend Abb. 2.2c. Die Parameter wurden dabei so gewählt, daß sich die beiden Kurven schneiden.

Streifenphase und eine zweidimensionale Phase, bestehend aus Scheiben in Abhängigkeit der Bedeckung, aufgetragen. Der allgemeine Kurvenverlauf ist dabei unabhängig von der Wahl der Parameter. Er liegt für die Streifenphase symmetrisch um das Minimum bei $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$. Der Verlauf der Kurve für die zweidimensionalen Strukturen weist keine Symmetrie auf und hat bei einer Bedeckung von $\Theta \approx 0.4\,\mathrm{ML}$ ein Minimum. Die Ausbildung eines bestimmten Musters auf der Oberfläche hängt davon ab, welches System die geringste Energie ΔE besitzt. In Abhängigkeit der Skalierung der beiden in Abb. 2.3 dargestellten Kurven sind bei Variation der Bedeckung drei Szenarien für die Bildung von regelmäßigen Strukturen auf Oberflächen denkbar:

- Für den Fall, daß die Kurve der zweidimensionalen Anordnung stets unterhalb der der eindimensionalen liegt, werden über den gesamten Bedeckungsbereich scheibenförmige Domänen ausgebildet.

- Sind, unabhängig von der Bedeckung, eindimensionale Strukturen energetisch bevorzugt so bilden sich automatisch längliche, streifenförmige Strukturen aus.

- Ein interessanter Fall tritt ein, wenn sich die beiden Kurven wie in Abb. 2.3 dargestellt schneiden. Dabei ist auffallend, daß aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der Steigungen der beiden Kurven in Abhängigkeit der Bedeckung nur fol-

gende Möglichkeit der Kreuzung besteht: Bei geringeren Bedeckungen ist die Ausbildung von zweidimensionalen scheibenförmigen Strukturen energetisch bevorzugt. Zu höheren Bedeckungen ist dann die Bildung von Streifenstrukturen energetisch günstiger. Es liegt also ein Phasenübergang von zweidimensionalen zu eindimensionalen Strukturen vor (2D–1D Musterübergang). Der umgekehrte Fall, nämlich der Übergang von eindimensionalen zu zweidimensionalen Strukturen, kann im Rahmen des hier betrachteten Modells nicht eintreten.

Neben dem hier beschriebenen 2D–1D Musterübergang durch Erhöhung der Bedeckung der Oberfläche kann es auch zu Übergängen zwischen ein- und zweidimensionalen Strukturen bei konstanter Bedeckung durch Veränderung der Parameter $\tilde{\gamma}$ und $\tilde{\sigma}$ in Gl. 2.3 kommen. Solch eine Veränderung ist z. B. bei Variation der Oberflächentemperatur denkbar. Es kann sich also auch eine temperaturbedingter Phasenübergang zwischen ein- und zweidimensionalen Strukturen ergeben. Unter der Voraussetzung einer reversiblen Temperaturabhängigkeit der Parameter $\tilde{\gamma}$ und $\tilde{\sigma}$ ist der Phasenübergang natürlich auch vollständig reversibel.

Im Abschnitt 4.2.3 wird am Beispiel des Wachstums von Ag auf einer reinen Pt(111)-Oberfläche gezeigt, daß man sowohl bedeckungsabhängige als auch temperaturabhängige Phasenübergänge zwischen ein- und zweidimensionalen Strukturen beobachtet, und daß sich diese Übergänge mit dem hier vorgestellten Modell quantitativ beschreiben lassen.

Bei der bisherigen Betrachtung der Ausbildung von Strukturen auf Oberflächen wurde, bis auf die Ausnahme einer elastischen Wechselwirkung aufgrund einer Verspannung zwischen Substrat und aufgebrachtem Material, die Eigenschaft bzw. die Struktur des Substrates nicht weiter berücksichtigt. Doch gerade die Struktur des Substrats hat großen Einfluß auf die in Abb. 2.1 dargestellten Elementarprozesse (insbesondere auf die Diffusion und Keimung der deponierten Atome). So bietet der Einsatz von vorstrukturierten Oberflächen die Möglichkeit, durch Depositionsexperimente gezielt Strukturen zu erzeugen. Diese Strukturen sind jedoch kinetisch bedingt und somit aus thermischer Sicht im besten Falle metastabil.

In Kapitel 5 wird auf das Wachstum auf einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche eingegangen. Dabei wird gezeigt, daß die langreichweitige Rekonstruktion des Goldes bei Al und Co als Aufdampfgut die Keimung auf unterschiedliche Weise beeinflußt. Eine weitere Möglichkeit der Vorstrukturierung bietet der Einsatz von gestuften Oberflächen, bei denen die Diffusion senkrecht zu den Stufenkanten durch die Barriere an der Stufenkante erschwert ist. Diese Möglichkeit der Beeinflussung des Wachstums wird im Kapitel 6 kurz betrachtet. Darüber hinaus bietet auch der Einsatz von Oberflächen mit künstlich erzeugten Veränderungen der Oberflächenstruktur die Möglichkeit, die Keimung und somit auch das Wachstum auf Oberflächen zu beeinflussen. So wurde z. B. gezeigt, daß bei einer Deposition auf Oberflächen, auf welchen die Keimdichte durch zusätzliche während des Keimstadiums erzeugte Defekte erhöht wurde, das Wachstum stärker zu einem zweidimensionalen tendiert als im Falle von glatten Oberflächen [23].

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen erläutert, die für das Verständnis der durchgeführten Experimente wichtig sind. Anschließend wird kurz auf die für die Durchführung der He-Streuexperimente wichtigen technischen Voraussetzungen eingegangen und die verwendete Apparatur erläutert. Eine ausführlichere Beschreibung der Apparatur sowie zusätzliche Informationen zur Realisation der Experimente finden sich in den Referenzen [24–28]. Im abschließenden Abschnitt dieses Kapitels wird die Präparation der verwendeten Pt- und Au-Proben beschrieben und eine Charakterisierung der beiden reinen (111)-Oberflächen dieser Einkristalle vorgenommen.

3.1 Streuung thermischer He-Atome

Die am häufigsten verwendeten Methoden zur Analyse der Struktur von Oberflächen während der Deposition und nach Abschluß des Wachstumprozesses von dünnen Schichten sind die lokalen mikroskopischen Methoden *Raster-Tunnel-Mikroskopie* (RTM) [29–32] und *Low Energy Electron Microscopy* (LEEM) [33, 34] und die globalen (Beugungs-) Methoden *Reflection High Energy Electron Diffraction* (RHEED) [35–37], *Low Energy Electron Diffraction* (LEED) [38–41] und die *Streuung thermischer He-Atome* [42–45]. Mit dem RTM ist es möglich, die Oberflächenstruktur bis hin zur atomaren Skala zu untersuchen. Anhand dieser lokalen Informationen lassen sich Inselgrößen oder Höhenverteilungen auf Oberflächen bestimmen. Es ist jedoch schwierig, wenn auch nicht unmöglich, Strukturen bzw. deren Veränderungen während des Wachstumsprozesses [46] oder über einen weiten Temperaturbereich [47] zu untersuchen. Diese Probleme liegen bei den Beugungsmethoden nicht vor. Sie sind problemlos unter sehr verschiedenen Wachstumsbedingungen einsetzbar. Mit den Beugungsmethoden erhält man jedoch globale, gemittelte Informationen über die Oberflächenstruktur. Diese bergen oft die Schwierigkeit, ein quantitatives Bild der Oberflächenstruktur zu erstellen. Die gemessene Intensität ist das Quadrat der Amplitudenfunktion und enthält somit keine Information über die Phase der Fouriertransformation. Es ist nicht möglich, die atomare Anordnung auf der Oberfläche unmittelbar aus den Beugungsprofilen zu berechnen, da eine Inversion der Gleichungen nicht eindeutig möglich ist. Es muß vielmehr, ausgehend von einer atomaren Anordnung das zugehörige Beugungsbild berechnet werden, das dann mit dem Experiment verglichen werden kann..

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden im wesentlichen mit der Streuung thermischer He-Atome durchgeführt. Im folgenden werden kurz wichtige

(theoretische) Eigenschaften der Streuung thermischer He-Atome und Grundlagen der Analyse von Oberflächen mit dieser Methode beschrieben.

3.1.1 Wechselwirkung mit Oberflächen

Mit der Streuung thermischer Atome und Moleküle steht schon seit längerem eine gut verstandene Methode zur Untersuchung von Festkörperoberflächen zur Verfügung [48–50]. Dabei nehmen die thermischen He-Atome als Sondenteilchen im Rahmen dieser Untersuchungsmethode eine besondere Stellung ein. Die He-Atome vereinen als Wechselwirkungspartikel mehrere, für die Analyse von Oberflächen wichtige Eigenschaften: Ihre Energie entspricht der typischer Gitterschwingungen ($E_{He} \approx 10 \cdots 100\,\mathrm{meV}$) und ihre de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}} \tag{3.1}$$

liegt somit in der Größenordnung der zu untersuchenden Strukturen auf Oberflächen ($\lambda \approx 1\,\text{Å}$). Die sehr niedrige (thermische) Teilchenenergie bewirkt, daß die He-Atome selbst schwach gebundene Strukturen auf der Oberfläche nicht zerstören. Außerdem liegt ihr klassischer Umkehrpunkt 3-4 Å vor der Oberfläche, sie sind also sehr oberflächenempfindlich. Eine weitere wichtige Eigenschaft von He-Atomen ist, daß sich aus ihnen ein sehr guter Düsenstrahl herstellen läßt. Diese Eigenschaften machen die Streuung thermischer He-Atome zu einer geeigneten Methode zur Analyse der Struktur und Dynamik von Oberflächen [51]. Sie wird erfolgreich bei der Analyse von epitaktischen Wachstumsprozessen, aber auch für die Untersuchung von Keimung, Inselwachstum und Schichtwachstum eingesetzt [9, 52–56].

Bei der heute üblichen Methode zur Erzeugung eines möglichst monoenergetischen He-Strahles wird He-Gas aus einem Vorratsvolumen durch eine sehr kleine Öffnung (einige μ) ins Vakuum expandiert. Bei diesem sogenannten Düsenstrahl wird unter der Annahme eines idealen Gases die gesamte Enthalpie H_0 der Teilchen in kinetische Energie umgewandelt:

$$E_{He} = H_0 = c_p T_D = \frac{5}{2} k_B T_D \quad . \tag{3.2}$$

Dabei ist c_p die spezifische Wärmekapazität des Gases und k_B die Bolzmannkonstante. Bei einem realen Gas muß zusätzlich ein druckabhängiger Anteil der Enthalpie berücksichtigt werden, der bei He einige Prozent der Energie beträgt [57].

3.1.1.1 Wechselwirkungspotential

Trifft ein He-Strahl auf eine Metalloberfläche, so treten die He-Atome mit den äußeren Valenzelektronen der Oberfläche in Wechselwirkung. Das Wechselwirkungspotential läßt sich in einer allgemeinen Form als eine zweidimensionale Fouriertransformation schreiben:

$$V(\vec{r}) = V_0(z) + \sum_{\vec{G}\neq 0} V_{\vec{G}}(z)\, e^{i\vec{G}\vec{R}(x,y)} \quad . \tag{3.3}$$

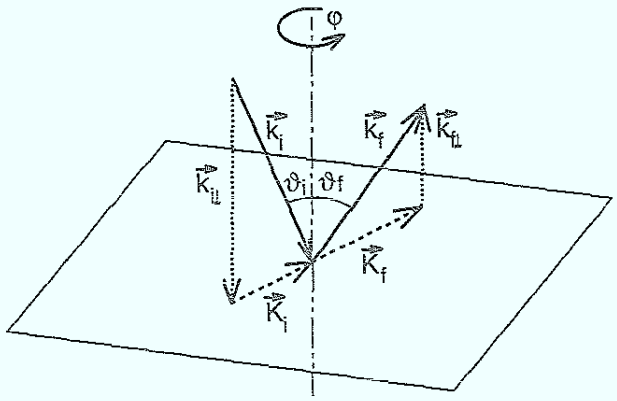


Abbildung 3.1: Bei der "In-Plane"-Streugeometrie liegt der Wellenvektor des einfallenden und der des gestreuten Strahls in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche. Es wird folgende Nomenklatur verwendet: Wellenvektor der einfallenden bzw. auslaufenden Welle $\vec{k}_i = \left(\vec{K}_i, k_{i\perp}\right)$, $\vec{k}_f = \left(\vec{K}_f, k_{f\perp}\right)$, und Wellenvektorübertrag $\vec{q} = \left(\vec{Q}, q_\perp\right) = \left(\vec{K}_f - \vec{K}_i\ ,\ k_{f\perp} - k_{i\perp}\right)$, wobei $\vec{K}_{i,f}$ die Komponenten von $\vec{k}_{i,f}$ parallel zur Oberfläche sind und der Gesamtstreuwinkel $\chi = \vartheta_i + \vartheta_f$.

$\vec{R}(x,y)$ und z sind die He-Atomkoordinaten parallel und senkrecht zur Oberfläche ($\vec{r} = (\vec{R}, z)$), $V_{\vec{G}}(z)$ ist der periodische Anteil des Potentials mit den Fourierkomponenten und $V_0(z)$ die mittlere Potentialtiefe [58]. Dieses Potential läßt sich in größerer Entfernung von der Oberfläche durch einen *attraktiven van-der-Waals*-Wechselwirkungsteil und in der Nähe der Oberfläche durch einen stark *repulsiven* Anteil beschreiben. Der repulsive Teil ist durch die Pauli-Abstoßung bedingt und wird im allgemeinen proportional zur Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ angenommen [59,60]. Im Rahmen des "Exponential Corrugated Wall"-Modells, bei dem der repulsive Teil des Potentials die Korrugation der Oberfläche beinhaltet und der attraktive Teil ohne Korrugation angenommen wird, erhält man für das Wechselwirkungspotential [61–63]:

$$V(\vec{r}) = V_{rep}(\vec{r}) + V_{attr}(z) = V_0 e^{-\kappa(z-h(x,y))} - \frac{C_3}{(z-z_0)^3} \quad , \tag{3.4}$$

κ ist ein Maß für die "Steifheit" des Potentials [60][1] und $h(x,y)$ die Korrugationfunktion der Oberfläche. C_3 und z_0 sind Konstanten.

[1]Da bei vielen Oberflächen, insbesondere bei dichtgepackten Metalloberflächen, die Korrugation der Elektronendichteverteilung am Umkehrpunkt der He-Atome sehr klein ist — bei einer Pt(111)-Oberfläche z. B. etwa 0.01Å [64,65] — kann auch die laterale Korrugation des repulsiven Teils vernachlässigt werden, wenn globale Informationen über die Morphologie der Oberfläche interessieren und die zu untersuchenden Höhen auf der Oberfläche wesentlich größer sind als die Korrugation der Oberfläche selbst.

3.1.1.2 Streukanäle

Die Wechselwirkung der Sondeteilchen mit den Oberflächenatomen kann sowohl elastisch als auch, im Falle der Wechselwirkung mit Oberflächenphononen, inelastisch sein. Für beide Streukanäle gelten entsprechende Erhaltungssätze (Abb. 3.1):

elastische Streuung:

$$\vec{K}_i - \vec{K}_f = \vec{G} \qquad \text{und} \qquad E_i = E_f \tag{3.5}$$

inelastische Streuung:

$$\vec{K}_i - \vec{K}_f = \vec{G} + \vec{Q}_p \qquad \text{und} \qquad E_i = E_f \pm \hbar\omega \tag{3.6}$$

$\pm$ entspricht der Vernichtung bzw. Erzeugung von Phononen mit dem Impuls $\vec{Q}_p$. $\vec{G}$ ist der reziproke Gittervektor des Oberflächengitters. Da alle quantitativen Auswertungen in dieser Arbeit auf der elastischen Streuung von He-Atomen beruhen, wird auf die inelastische Streuung hier nicht weiter eingegangen. Für eine detaillierte Diskussion der inelastischen Streuung von He-Atomen wird auf die Referenzen [66, 67] und darin zitierte Arbeiten verwiesen.

Zur genauen Beschreibung des Beugungsbildes der an einer Oberfläche gestreuten He-Atome müssen die Parameter des Wechselwirkungspotentials (Gl. 3.3) bekannt sein. Da jedoch diese Parameter im allgemeinen nur schwer zu ermitteln sind und die exakte Berechnung der Streuung der He-Atome an diesem Potential nicht trivial ist, wurden verschiedene vereinfachende Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkung aufgestellt. Ein häufig verwendetes Modell zur Beschreibung der Streuung ist die Eikonalnäherung [69]. Unter der Bedingung $k_{i\perp} \gg Q$ ergibt sich für die gestreute Intensität $I(\vec{q})$:

$$I(\vec{q}) = \left| \frac{1}{A} \int_{EZ} e^{-i\left(\vec{Q}\vec{R} + q_\perp V(q_\perp, \vec{k}_i, \vec{k}_f)\right)} \right|^2 \quad . \tag{3.7}$$

A ist die Fläche der Einheitszelle, über die integriert wird. Auf schwach korrugierten und gestuften Oberflächen liefert die Eikonalnäherung zufriedenstellende Ergebnisse [68]. Das Integral kann jedoch nur in wenigen Fällen analytisch gelöst werden. Für das Wechselwirkungspotential wird oft das sogenannten "Corrugated Hard Wall"-Modell [61, 69] verwendet. Dabei wird der korrugationsabhängige repulsive Teil des Potentials durch eine Stufenfunktion beschrieben, die am klassischen Umkehrpunkt der streuenden Teilchen unendlich ist und für größere Entfernungen von der Oberfläche den Wert Null annimmt. In diesem Fall läßt sich das Potential durch die periodische Korrugationsfunktion $\xi(\vec{R})$ beschreiben. Bei einer nicht zu starken Oszillation und Amplitude der Korrugation des Oberflächenpotentials liefert dieses Modell hinreichend gute Ergebnisse.

Wegen der Periodizität des Oberflächenpotentiales in lateraler Richtung erhält man neben dem spiegelnd reflektierten Strahl auch höhere Beugungsordnungen. Aus der Position der Beugungsmaxima im reziproken Raum kann man mittels der Laue-Bedingung für zwei Dimensionen: $\vec{Q} = \vec{G}$ direkte Aussagen über die Periodizität im Realraum machen.

3.1.1.3 Debye-Waller Effekt

Einen wichtigen Einfluß auf die Intensität der Beugungsreflexe hat der Debye-Waller Effekt, das heißt die Intensitätsabnahme der Beugungsreflexe aufgrund der Zunahme der Schwingungen der Atome an der Oberfläche bei Erhöhung der Temperatur. Es ist wichtig festzuhalten, daß sich dabei die Form der Beugungsprofile nicht verändert. Auch bei der Streuung thermischer He-Atome liefert die unter der Verwendung der Bornschen Näherung für die Neutronen- und Röntgenstreuung hergeleitete Formel,

$$I(T) = I_0 e^{-2W(T)} \quad , \tag{3.8}$$

eine zufriedenstellende Beschreibung der experimentellen Beobachtungen [70]. Eine exakte theoretische Herleitung von Gl. 3.8 ist für die Atomstreuung bisher noch nicht gelungen. Der Faktor $W(T)$ ist vom Probenmaterial abhängig und wächst proportional mit der Oberflächentemperatur. Für ein harmonisch schwingendes Gitter (kleine Auslenkungen) nehmen diese Verschiebungen linear in T zu [71]. Berechnungen für die Streuung von Atomen an Oberflächen legen die auch für die Neutronen- und Röntgenstreuung gültige Beziehung

$$2W(T) = \langle \left(\vec{\tilde{q}} \cdot \vec{u}_{eff}\right)^2 \rangle \tag{3.9}$$

nahe [72–74]. $\langle\ \rangle$ bezeichnet die thermische Mittelung. Hierbei ist $\vec{u}_{eff}$ eine *effektive* thermische Verschiebung des Wechselwirkungspotentials, die über die Elekronendichteverteilung mit der Verschiebung der Oberflächenatome verbunden ist, jedoch speziell im Falle von Metalloberflächen nicht direkt der Verschiebung der Oberflächenatome entspricht, sondern eine Mittelung über mehrere Atome darstellt; dieser Effekt wird auch Armand-Effekt genannt [75, 76]. $\vec{\tilde{q}}$ ist der Impulsübertrag auf die Oberfläche, bei dem auch die Tiefe des Oberflächenpotentials über die sogenannten Beeby-Korrektur [77] berücksichtigt werden muß. Mit $\vec{\tilde{q}} \equiv \left(\vec{Q}, \tilde{q}_\perp\right)$ folgt:

$$\tilde{q}_\perp = \sqrt{k_{i\perp}^2 - \frac{2m}{\hbar^2}P} + \sqrt{k_{f\perp}^2 - \frac{2m}{\hbar^2}P} \quad , \tag{3.10}$$

wobei P die Potentialtiefe des Wechselwirkungspotentials ist. Im Falle der spiegelnden Streuung ($\vec{Q} = 0$) vereinfacht sich Gl. 3.9 zu:

$$2W_{sp} = \tilde{q}_\perp^2 \langle u_{eff}^2 \rangle \tag{3.11}$$

$\langle u_{eff}^2 \rangle$ ist temperaturabhängig. In erster Näherung kann man davon ausgehen, daß die Temperaturabhängigkeit von $\langle u_{eff}^2 \rangle$ der der Auslenkung der Oberflächenatome entspricht. Als Näherung für die effektive Verschiebung kann man also die Beziehung wählen, die für den Festkörper gilt [78], wobei die Debye-Temperatur des Festkörpers Θ_D durch die *effektive* Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D_{eff}}$ ersetzt werden muß.

$$\langle u_{eff}^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{M k_B} \frac{1}{\Theta_{D_{eff}}^2} T \tag{3.12}$$

Eine Analyse des Debye-Waller Verhaltens der reinen und mit Al bedampften Au-Oberfläche erfolgt in den Abschnitten 5.1 und 5.2.

3.1.2 Einfluß von Defekten

Bei den bisherigen Überlegungen wurde der Einfluß von einzelnen Defekten (z. B. Adatome oder Leerstellen) und Stufen der Oberfläche auf die Streuung thermischer Atome an Oberflächen noch nicht berücksichtigt. Doch gerade bei Defekten handelt es sich um Objekte, die in vielerlei Hinsicht eine wichtige Rolle bei der Analyse von Oberflächen spielen. Es gibt vielfältige Ursachen für die Ausbildung derartiger Defekte auf Oberflächen: Neben den präexistierenden Stufen des Substrates aufgrund der Fehlorientierung des Kristalls werden zusätzliche Defekte bei Erhöhung der Kristalltemperatur spontan gebildet [79, 80]. Außerdem werden während der meisten Adsorptionsprozesse auf Oberflächen neue Keime und Inseln, also auch Stufen gebildet. Die Art, Struktur, Verteilung und Häufigkeit dieser Stufen kann sich mit der Zeit, sowohl während als auch nach der Adsorption, oder mit der Kristalltemperatur stark verändern. Die Auswirkung von Stufen auf die He-Streuung erfordert die detaillierte Betrachtung folgender Stufeneigenschaften: Einerseits ist im Bereich der Stufenkanten das Oberflächenpotential verformt, was durch ein diffus streuendes Band der Breite d entlang jeder Stufe beschrieben werden kann (inkohärente Streuung). Andererseits kommt es zur Interferenz bei einem He-Atom, dessen Welle an den unterschiedlich hohen Ebenen beiderseits der Stufenkante und außerhalb des diffus streuenden Bandes gestreut wird [81].

3.1.2.1 Intensität des (0,0)-Reflexes

Als erstes wird der Einfluß von verschiedenen Ebenen (Terrassen) auf die Interferenz und somit auf die Intensitätsverteilung der gestreuten He-Atome betrachtet. In einer einfachen Näherung kann man die Veränderung des Wechselwirkungspotentials an einer Stufe im "Corrugated-Hard-Wall" Modell beschreiben. Es wird angenommen, daß in einer größeren Entfernung von der Stufenkante auf beiden Ebenen ein perfekt periodischer Potentialverlauf vorliegt (siehe Abb. 3.2). Die beiden Bereiche sind um einen Translationsvektor $\vec{T}$ gegeneinander verschoben. Dabei setzt sich $\vec{T}$ aus einem zur Oberfläche tangentialen Anteil $\vec{T}_{\parallel}$ und einem dazu senkrechten Anteil h, der Stufenhöhe zusammen. Entlang der Stufe ist das Potential auf einer Breite d verformt[2]. Ist die Ausdehnung der beiden Terrassen gegenüber der Breite des diffus streuenden Bandes entlang der Stufen groß, und nur dies soll hier im Fall der Interferenz von He, das auf unterschiedlichen Ebenen gestreut wird, betrachtet werden, so kann die Streuung an diesem Band von der Streuung an den ebenen Terrassen separiert werden. Der Einfluß dieses Bandes auf die Intensitätsverteilung der gestreuten He-Atome wird im Rahmen der diffusen Streuung weiter unten behandelt. Der Phasenunterschied Φ zweier kohärenter, an unterschiedlichen Nieveaus gestreuter Wellen ergibt sich dabei aus:

[2]Das Band wird in der Regel so breit gewählt, daß es auch den Bereich der Vielfachstreuung von He zwischen Stufen und Terrasse beinhaltet.

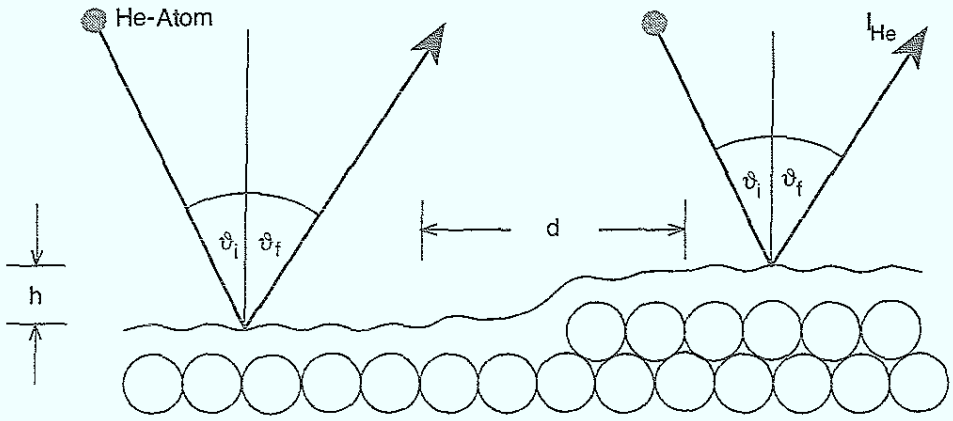


Abbildung 3.2: Modell einer Stufe im "Corrugated Hard Wall"-Modell. Eingezeichnet ist der Bereich mit der Länge d in dem das Oberflächenpotential durch die Stufe verformt ist und einen diffus streuenden Bereich an der Stufenkante darstellt.

$$\Phi = \vec{q} \cdot \vec{T} \tag{3.13}$$

$$= k_i \left(h \left(\cos\vartheta_i + \cos\vartheta_f \right) + t_{\|} \left(\sin\vartheta_i - \sin\vartheta_f \right) \right) \quad , \tag{3.14}$$

wobei $\vec{q}$ der Impulsübertrag der He-Atome und $t_{\|}$ die Projektion von $\vec{T}_{\|}$ auf $\vec{K}_i$ ist. Ist der Phasenunterschied $\Phi = 2n\pi$ (In-Phase Streubedingung), so ist die Interferenz konstruktiv. In diesem Fall entspricht die Intensität, mit Ausnahme des Verlustes durch die diffuse Streuung an der Stufenkante, der einer defektfreien Oberfläche. Im Falle von destruktiver Interferenz $\Phi = (2n+1)\pi$ (Anti-Phase Streubedingung) kommt es zu einer maximalen Reduktion der Intensität in allen Beugungsordnungen. Dabei hängt der Betrag der Abnahme der Intensität von der Terrassenverteilung und der Reflektivität der einzelnen Ebenen ab. Aus den Streubedingungen für In-Phase Maxima lassen sich somit Aussagen über die Lage verschiedener Ebenen zueinander treffen. Im Einzelnen kann damit die Stufenhöhe zwischen benachbarten Terrassenniveaus bestimmt werden. Es ist wichtig festzuhalten, daß es sich bei der so ermittelten Stufenhöhe nicht um den Höhenunterschied zwischen den entsprechenden Atompositionen handelt, sondern vielmehr um die Höhendifferenz zwischen den Umkehrpunkten für He, das an unterschiedlichen Terrassen gestreut wurde. Der Abstand dieser Umkehrpunkte von der "Oberfläche" ist von der Energie der wechselwirkenden Teilchen abhängig. Aus dem Verlauf der gebeugten He-Intensität in Abhängigkeit des Phasenunterschiedes $I(\Phi)$ — dieser Funktionsverlauf wird im folgenden Interferenzkurve genannt — lassen sich, bei vernachlässigbarer diffuser Streuung, einfach quantitative Aussagen über die Terrassenverteilung einer Oberfläche treffen [82]: Für ein Zweiebenensystem bei einer gleichen Reflektivität der Ebenen erhält man: $I(\Phi) \sim \cos^2\Phi$ und für eine unendliche Anzahl von Ebenen $I(\Phi) \sim \delta(2n\pi)$. Für ein System mit m Ebenen erhält man zwischen zwei In-Phase Maxima in der Regel $m-2$ Zwischenmaxima, deren Intensität mit der Anzahl der interferierenden Ebenen stark abnimmt.

3.1.2.2 Beugungsprofile

Ausgehend von der Erhaltung des He-Atomflusses ist die Gesamtintensität bei Beugungsprofilen unter In- und Anti-Phase Bedingung identisch, d. h. wenn es zu einer Reduktion der Höhe von Beugungsreflexen unter Anti-Phase Streubedingung kommt, muß sich auch die Profilform dieser Reflexe verändern. Dies wird im folgenden genauer beschrieben.

Es wird zunächst der Spezialfall einer Überstruktur mit einer regelmäßigen Anordnung von Terrassen auf einer Oberfläche betrachtet (vgl. Abb. 2.2a mit $\frac{D}{2} = l = L$). Aufgrund dieser Regelmäßigkeit liefert die kohärente Streuung an den Terrassen zusätzliche Beugungsreflexe. Dabei setzt sich die He-Intensität $I(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ aus dem Produkt eines "Formfaktors" $F(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ mit einem "Gitterfaktor" $G(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ zusammen:

$$I(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = F(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot G(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \quad . \tag{3.15}$$

Der Gitterfaktor ist die Fouriertransformation der (periodischen) Anordnung der Einheitszellen der regelmäßigen Überstruktur (Länge D) und bestimmt die Lage der Beugungsreflexe im reziproken Raum. Für eine unendlich ausgedehnte Fläche, bei Vernachlässigung von apparativen Effekten (auf diese wird im Abschnitt 3.5 näher eingegangen) ergibt sich für die Gitterfunktion dieser Überstruktur:

$$G(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \delta\left(Q, \frac{2\pi}{D}n\right) \quad . \tag{3.16}$$

Der Formfaktor entspricht der Beugung innerhalb einer Einheitszelle und beschreibt die Intensität der Beugungsordnungen. Er ist im Gegensatz zur Gitterfunktion von der jeweiligen Phase der Interferenz abhängig. Bei In-Phase Streubedingung erhält man:

$$F(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{QD}{2}\right)}{\left(\frac{QD}{2}\right)^2} \quad , \tag{3.17}$$

dabei erhält man scharfe Beugungsreflexe nur an den Bragg-Positionen des Grundgitters (atomare Anordnung innerhalb der Domänen). Im Falle von Anti-Phase Streuung gilt für den Formfaktor:

$$F(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = I_0 \frac{\left(\cos\left(\frac{QD}{2}\right) - 1\right)^2}{\left(\frac{QD}{2}\right)^2} \quad . \tag{3.18}$$

Da er an den Bragg-Positionen des Grundgitters Null ist, hat man an diesen Stellen auch keine Beugungsintensität. Um diese Stelle herum ist eine symmetrische Anordnung von Intensitätsmaxima, entsprechend der Gitterfunktion, von denen die bei $Q = |2\pi/D|$ die höchste Intensität haben. Da der Abstand dieser Reflexe proportional zu $1/D$ ist, liefern sie ein gutes Maß für den Terrassenabstand D. Diese außerhalb der Bragg-Reflexe des Grundgitters liegenden Beugungsintensitäten, im folgenden Satelliten genannt, sind nicht nur bei Anti-Phase vorhanden, sondern bei einem idealen System immer bei nicht exakt konstruktiver Interferenz[3]. Unter Anti-Phase Streubedingung ist ihre Intensität jedoch

[3] Bei Berücksichtigung von diffuser Streuung an Stufenkanten oder einer unterschiedlichen Reflektivität auf verschiedenen Ebenen sind die Satelliten auch unter In-Phase Streubedingung zu beobachten.

am höchsten. Ihre Position im reziproken Raum ist aber unabhängig von der jeweiligen Streubedingung, da die Position durch den Gitterfaktor gegeben ist.

Wird das Modell dahingehend erweitert, daß man eine Variation der charakteristischen Länge um einen Mittelwert $< D >$ zuläßt, so erhält man um die (0,0)-Position symmetrisch angeordnete verbreiterte Reflexe, aus deren Form sich direkt Aussagen über die Terrassenverteilung machen lassen. Im Abschnitt 4.2 werden Beugungsprofile mit Satelliten, die auf einer annähernd regelmäßigen Anordnung von Terrassen beruhen, ausführlich diskutiert. Zur Beschreibung von Oberflächen, auf denen sich Terrassen unterschiedlicher Breite, Orientierung und Anordnung befinden, müssen die Streubeiträge von allen Terrassenkonfigurationen entsprechend ihrer statistischen Häufigkeit gewichtet und innerhalb der kohärenten Streuung summiert werden. Im Falle einer rauhen Oberfläche (logarithmische Divergenz der Höhen-Paar-Korrelationsfunktion) erhält man beispielsweise für die Reflexprofile eine algebraische Linienform [83, 84]:

$$I(Q) \sim Q^{-(2-\tau)} \quad . \tag{3.19}$$

Dabei ist τ ein Maß für die "Rauhigkeit" (divergierende Höhen-Paar-Korrelationsfunktion) der Oberfläche. Im Falle eines Rauhigkeitsübergangs wird für $T = T_R$ eine logarithmisch divergierende Höhen-Paar-Korrelationsfunktion mit $\tau = 1$ erwartet [85, 86]. Im Abschnitt 4.2.1 wird am Beispiel des Systems Ag/Pt(111) gezeigt, daß man aus einer Analyse der Profilform der Anti-Phase Beugungsprofile auch Aussagen über kinetische Wachstumsprozesse auf Oberflächen treffen kann. Es wird versucht, zwischen der wachstumsbedingten (kinetischen) Rauhigkeit der Oberfläche und der "thermodynamischen" Rauhigkeit (Gleichgewichtszustand) der Oberfläche zu unterscheiden.

3.1.2.3 Diffuse Streuung

Am Rand einer Stufe oder eines Punktdefekts kommt es, wie schon erwähnt, zur lokalen Verformung des im ungestörten Bereich der Oberfläche streng periodischen Wechselwirkungspotentials. Diese Verformung führt zur diffusen Streuung der He-Intensität. In erster Näherung kann angenommen werden, daß aus einem diffus streuenden Bereich keine Atome in die spiegelnd reflektierte Richtung gestreut werden. Ihr Anteil an der Intensität des (0,0)-Reflexes kann somit in der Regel vernachlässigt werden. Bei der Betrachtung der Intensitätsabnahme durch diffuse Streuung an Defekten ist die laterale Ausdehnung der Verformung des Oberflächenpotentials durch einen Defekt wichtig. Sie wird als diffuser Streuquerschnitt des Defektes bezeichnet. Ist die Konzentration Θ_D von einzelnen, isolierten, sich nicht überlagernden Defekten gering, kann man den diffusen Streuquerschnitt Σ_D des einzelnen Defekts aus der Intensitätsabnahme des (0,0)-Reflexes mittels

$$\Sigma_D = -\frac{1}{n_s} \cdot \left.\frac{d(I/I_0)}{d\Theta_D}\right|_{\Theta_D=0} \tag{3.20}$$

bestimmen [43, 87][4]. n_s ist die Flächendichte der Oberflächenatome und I_0 die spiegelnd reflektierte He-Intensität der defektfreien Oberfläche. Im Falle von sich überlagernden diffus streuenden Bereichen, z. B. bei kleinen Inseln liefert Gl. 3.20 einen effektiven diffusen Streuquerschnitt je Einzeldefekt (je Atom in der Insel). Dabei ist anzumerken, daß es bei einer größeren Ansammlung von Defekten — z. B. von Atomen in Form einer größeren 2D-Insel — wieder zu der Ausbildung eines regelmäßigen Oberflächenpotentials auf den Inseln kommen kann, an dem dann nicht mehr diffus gestreut wird. Ausgehend von Gl. 3.20 läßt sich auf einfache Weise ein diffuser bzw. effektiver diffuser Streuquerschnitt von Fehlstellen oder Atomen bzw. Atomclustern bei Zerstäubungs- oder Adsorptionsexperimenten aus den Anfangssteigungen der gemessenen spiegelnd reflektierten He-Intensität während der Adsorption und Zerstäubung ermitteln. In Abschnitt 4.1 wird anhand derartiger Depositionskurven[5] von Ag auf Pt(111) der diffuse Streuquerschnitt von einzelnen Ag-Atomen auf der Pt(111)-Oberfläche bestimmt.

Im Falle von eindimensionalen Defekten — z. B. von Stufen — kommt es zu einer linearen Aneinanderreihung der diffus streuenden Bereiche. Man erhält somit entlang von Stufenkanten ein diffus streuendes Band. Liegt dieses Band nicht innerhalb von bereits vollständig destruktiv interferierenden Bereichen (z. B. Terrassen zu beiden Seiten einer Stufenkante) so läßt sich die Stufendichte S einfach bestimmen. Dies ist speziell im Falle von In-Phase Streuung immer gegeben und man erhält [88]:

$$I = I_0 \left(1 - dS\right)^2 \tag{3.21}$$

Dabei ist d die Breite des diffus streuenden Bandes (Abb. 3.2).

Aus der Analyse des Anteils der diffusen Streuung während der Wachstumsprozesse lassen sich Aussagen über die Wachtumsmodi treffen. Detektiert man die Intensität des spiegelnd reflektierten Strahles unter In-Phase Bedingung in Abhängigkeit der Bedeckung, so ergeben sich folgende Szenarien: (1) Während der Keimbildung entstehen Punktdefekte mit verhältnismäßig großem effektiven diffusen Streuquerschnitt. Dies führt zu einem starken Abfall der Intensität ($\propto \Sigma_D\Theta$, wobei Σ_D der diffuse Streuquerschnit eines einzelnen Defektes ist). Beim anschließenden 2D-Inselwachstum (keine Nukleation auf neu gebildeten Inseln) werden die Inseln so groß, daß ihr "Inneres" wieder zur kohärent gestreuten Intensität beiträgt und die diffuse Streuung nur noch durch den Inselrand bestimmt wird. In diesem Fall nimmt die Intensität nur noch schwach ab ($\propto \sqrt{\Theta}$), da der Rand im Verhältnis zur Fläche immer langsamer zunimmt. Mit Beginn der Koaleszenz der 2D-Inseln nimmt die Gesamtlänge des Inselrandes und damit auch die diffuse Streuung sogar

[4]Die Beziehung gilt nur für In-Phase Streuung bzw. im Falle destruktiver Interferenz nur, wenn die Defektdichte innerhalb des destruktiv interferierenden Bereichs der Defektdichte außerhalb dieses Bereichs entspricht. Dies ist z. B. bei der Deposition von Atomen auf Oberflächen nicht der Fall, wenn sich entlang von Stufenkanten Verarmungszonen von Keimen ausbilden.

[5]Bei Depositionskurven wird die reflektierte He-Intensität während des Bedampfens der Oberfläche in Abhängigkeit der Bedeckung gemessen — bzw. bei konstanter Aufdampfrate in Abhängigkeit der Bedampfungszeit.

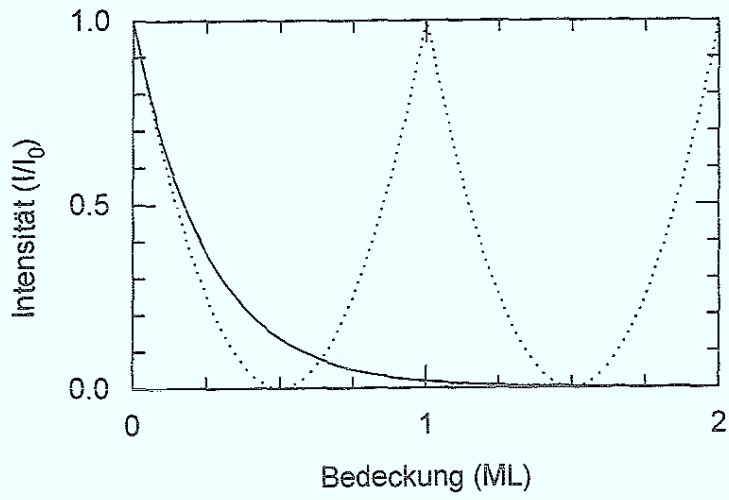


Abbildung 3.3: Mittels Gl. 3.22 und 3.23 berechneter Verlauf der spiegelnd reflektierten He-Intensität in Abhängigkeit von der Bedeckung unter Anti-Phase Streuung für den Fall des 2D-Wachstums (gepunktete Linie) und des idealen 3D-Wachstums (durchgezogene Linie). Effekte durch diffuse Streuung oder unterschiedliche Reflektivität von Substrat und Adsorbat wurden nicht berücksichtigt.

wieder ab, und es kommt zu einem erneuten Anstieg der gestreuten He-Intensität. (2) Im Falle des dreidimensionalen Wachstums setzt Keimung auf Inseln ein. Dadurch bleibt die Insel diffus streuend und die spiegelnd reflektierte Intensität fällt kontinuierlich ab. (3) Findet hingegen das Wachstum in einem idealen Stufenwanderungs-Modus statt und entspricht die Reflektivität des deponierten Materials der Reflektivität des Substrates, so ist während des Wachstums keine Veränderung der spiegelnd reflektierten He-Intensität zu erwarten, da sich die Anzahl an Defekten (präexistierende Stufen) während des Wachstums nicht verändert.

Anstelle der Analyse von Wachstumsmodi unter *In-Phase* Streubedingung wird jedoch meist die Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls unter *Anti-Phase* in Abhängigkeit der Bedeckung untersucht. Bei dieser Betrachtungsweise spielt anstatt der diffusen Streuung an Defekten (die teilweise im interferierenden Bereich der Terrassen liegen), die destruktive Interferenz zwischen unterschiedlichen Niveaus die entscheidende Rolle. Für die spiegelnd reflektierte Intensität ergibt sich dabei in einfacher kinematischer Näherung für ein ideales Instrument unter Vernachlässigung der diffusen Streuung [43, 82, 89]:

$$I = I_0 \left(\sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i A_i \right)^2 \quad , \tag{3.22}$$

wobei A_i die sichtbare Fläche des i-ten Niveaus ist (A_0: freie Substratfläche) und im Falle eines ungestuften Substrates über

$$\Theta = \sum_{i=0}^{\infty} i A_i \tag{3.23}$$

mit der Bedeckung Θ verknüpft ist.

Aus Gl. 3.22 und 3.23 lassen sich für das zwei- und dreidimensionale Wachstum leicht die Intensitäten des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit der Bedeckung ($I(\Theta)$) berechnen (vgl. auch Abb. 3.3): Bei einem idealen dreidimensionalen Wachstum (kein Massentransport zwischen den Schichten) sind die einzelnen Lagen poissonverteilt, und mit Gl. 3.22 erhält man $I = I_0 e^{-4\Theta}$. Im Falle eines zweidimensionalen Inselwachstums ist der Intensitätsverlauf sowohl unter In-Phase als auch unter Anti-Phase Streuung periodisch, wobei unter Anti-Phase Streubedingung die Oszillationen aufgrund der destruktiven Interferenz viel stärker ausgebildet sind. Unter Vernachlässigung der diffusen Streuung erhält man mit Gl. 3.22 für den bedeckungsabhängigen Intensitätsverlauf: $I = I_0(1-2\Theta)^2$ ($0\,\mathrm{ML} \leq \Theta \leq 1\,\mathrm{ML}$; für $\Theta > 1\,\mathrm{ML}$ ist wegen des lagenweisen Wachstums eine Reduktion der nominellen Bedeckung in den Submonolagenbereich möglich; $A_n = 1-\Theta$, $A_{n+1} = \Theta$). Das heißt, bei einem idealen zweidimensionalen Wachstum sinkt die Intensität bei einer effektiven Bedeckung von einer halben Lage ($n + \frac{1}{2}$) unter Vernachlässigung der endlichen Transferbreite des Instruments sogar auf Null ab. Aufgrund der Periodizität der Oszillation der spiegelnd reflektierten He-Intensität in Abhängigkeit von der Bedeckung von einer Monolage läßt sich bei einem zweidimensionalen Wachstum gut eine Eichung der Depositionsrate durchführen. In diesem Fall erreicht die Intensität nach dem Auffüllen der ersten Lage wieder einen maximalen Wert. Aufgrund einer unterschiedlichen Reflektivität von Substrat und aufgedampfter Schicht oder eines unterschiedlichen Schwingungsverhaltens (Debye-Waller) der Schichten muß die Intensität nach der Deposition einer Monolage nicht der Anfangsintensität der reinen Fläche entsprechen. Eine Analyse von Aufdampfkurven zur Bestimmung der Wachstumsmoden verschiedener heteroepitaktischer Systeme erfolgt in den Abschnitten 4.1, 5.2 und 5.3.

3.1.2.4 Regenbogenstrukturen

Bei den bisherigen Betrachtungen der diffusen Streuung an Defektstrukturen wurde die Winkelverteilung der diffus gestreuten Intensität vollständig vernachlässigt. Da es sich in der Nähe von Defekten um eine wohl definierte Verformung des Oberflächenwechselwirkungspotentials handelt, kommt es tatsächlich zu einer bestimmbaren Interferenz zwischen Trajektorien, die an unterschiedlichen Stellen des an Defekten verformten Potentials gestreut werden (Abb. 3.4). Diese Interferenz führt in einem charakteristischen Winkelbereich zu einer sichtbaren Modulation des Beugungsbildes. Man kann die Betrachtungen im Fall der Intensitätsveränderung durch diffuse Streuung in zwei Gruppen einteilen: Zum einen die "nulldimensionalen" Punktdefekte, z. B. Adatome (Leerstellen, Fremdatome, Verunreinigungen), und zum anderen die "eindimensionalen" Defekte, insbesondere Stufenkanten. Lahee und Mitarbeiter [90,91] haben für beide Arten von Defekten im Rahmen einer "Hard-Wall"-Näherung die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Wellenvektorübertrages berechnet. Dabei wird die Störung des Potentials im eindimensionalen Fall sehr stark vereinfacht als ein Halbzylinder angenommen und im nulldimensionalen Fall als eine Halbkugel, beide mit Radius R_0 (vgl. Abb. 3.4). Die Streuung an einem

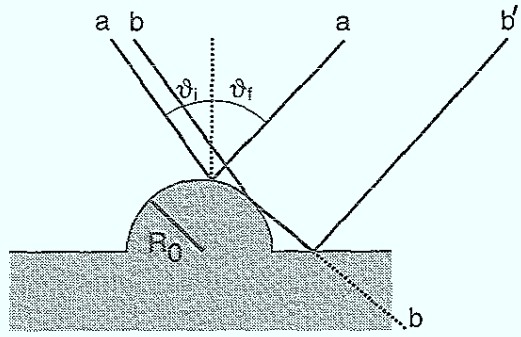


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Streuung von He-Atomen an einem Einzeldefekt bzw. einer Stufe mit dem Radius R_0 im Querschnitt an der Oberfläche. Die eingezeichneten Trajektorien interferieren und führen in Abhängigkeit von der He-Energie sowie der Größe und Form des Defekts zu unterschiedlichen Modulationen der gemessenen He-Intensität.

Lineardefekt ergibt sich zu:

$$I(\vartheta_i) = |f_s(|\vartheta_i - \vartheta_f - \pi/2|) - f_s(\pi - |\vartheta_i + \vartheta_f|)|^2 \quad , \tag{3.24}$$

mit

$$f_s(\vartheta) = -\sqrt{\frac{R_0 \sin\frac{\vartheta}{2}}{2}} \exp\left(-2ikR_0 \sin\frac{\vartheta}{2}\right) - \frac{\exp\left(\frac{-i\pi}{4}\right)}{\sqrt{2k\pi}} \frac{1+\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \sin(kR_0 \sin\vartheta) \ . \tag{3.25}$$

Im Falle eines Punktdefektes:

$$I(\vartheta_i) = |f_s(|\vartheta_i - \vartheta_f|) - f_s(\pi - |\vartheta_i + \vartheta_f|)|^2 \quad , \tag{3.26}$$

mit

$$f_s(\vartheta) = \frac{i \exp(-2ikR_0 \sin(\vartheta/2))}{2R_0} - \frac{1+\cos\vartheta}{2R_0 \sin\vartheta} J_1(kR_0 \sin\vartheta) \quad . \tag{3.27}$$

Dabei ist J_1 die Besselfunktion erster Ordnung. Die durch Gl. 3.24 und 3.26 charakterisierten Strukturen werden in der Literatur oft als Regenbogenstrukturen ("rainbow") bezeichnet. Besonders ist dabei herauszustellen, daß im Falle eines Punktdefektes das Beugungsbild, azimutal betrachtet, isotrop ist. Bei einem linearen Defekt, insbesondere bei Stufenkanten, sind starke Variationen der gebeugten Intensität nur senkrecht zu den Defekten zu erwarten. Auf kristallinen Oberflächen existieren in der Regel stark ausgeprägte Vorzugsrichtungen für Stufen — im Falle einer (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls (fcc) verlaufen diese entlang der dichtgepackten $< 1\bar{1}0 >$-Richtungen und weisen somit eine sechszählige Symmetrie auf. Daher sollten diese Vorzugsrichtungen auch in den Regenbogenmustern der Beugungsbilder nachweisbar sein. In Abschnitt 4.2.1 werden Beugungsbilder einer mit $\Theta = 0.5$ ML Ag bedeckten Pt(111)-Oberfläche anhand der Regenbogenmuster auf die Art der vorliegenden Defekte untersucht. Bei der Analyse von Beugungsbildern ist zu beachten, daß die beschriebenen Phänomene auf rein

elastischer Wechselwirkung basieren. Die detektierte He-Intensität weit außerhalb der Bragg-Reflexe rührt jedoch zu einem großen Teil von inelastischer Streuung her. Eine Trennung von elastischem und inelastischem Anteil der Intensität ist deshalb für eine genaue Interpretation unerläßlich [90]. Für eine detaillierte Behandlung dieses Teils der diffusen Streuung wird auf Ref. [92–94] verwiesen.

3.2 Heliumstreuapparatur

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimente wurden unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) durchgeführt. Die Kristalloberflächen können außer durch Streuung thermischer He-Atome, der Hauptuntersuchungsmethode, auch mit einem LEED-Auger-System charakterisiert werden. Außerdem stand in der UHV-Kammer ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Verfügung. Während der Durchführung der Experimente betrug der Basisdruck des Systems $p < 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Bei der Bestimmung des Basisdruckes, sowie bei allen anderen Druckangaben, ist das zur Durchführung der Experimente benötigte He nicht berücksichtigt. Sein Partialdruck in der Probenkammer ist unerheblich, weil das He keinen Einfluß auf die Eigenschaften der Probe hat. Während der Aufdampfphase stieg der Druck teilweise leicht auf maximal $p = 1 \cdot 10^{-10}$ mbar an. Es wurde Ag (Reinheitsgrad > 99.999%) aus einer kommerziellen Knudsenzelle verdampft. Das für die Epitaxieexperimente benötigte Al (Reinheitsgrad > 99.999%) wurde aus einer für das Verdampfen von Al optimierten Knudsenzelle aufgebracht. Das Co (Reinheitsgrad > 99.99%) wurde von einem Plättchen mittels einer Elektronenstoßheizung verdampft. Dabei konnte die Depositionsrate in allen drei Fällen von ungefähr 10^{-1} bis 10^{-4} ML/s variiert werden.

Abb. 3.5 zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur. In ihr sind die Drehachsen des Kristalls definiert. Die verwendete UHV-He-Streuapparatur besteht hauptsächlich aus vier Komponenten:

1. Durch eine Düse mit einem Durchmesser von 10 bzw. 20 μ wird He von einem Druck bis zu 300bar ins Vakuum der **Düsenkammer** expandiert. Anschließend wird der He-Strahl mittels zweier Abschäler und einer weiteren Blende geformt. Der so erzeugte Strahl hat eine Monochromasie von $\Delta\lambda/\lambda \approx 1\%$ und nach der Blende eine volle Halbwertsbreite von $< 0.2°$. Durch eine kombinierte Flüssigstickstoffkühlung und Heizung der Düsenspitze kann die Energie der He-Atome von ca. 18 meV bis über 100 meV eingestellt werden.

2. In der **Streukammer** ist der Probenkristall auf einem Manipulator befestigt, mit dem sich die Kristalloberfläche um drei zueinander senkrechte Achsen (Polar, Azimut und Tilt) drehen läßt. Eine Elektronenstoßheizung und ein Kryostat ermöglichen es, die Temperatur des Kristalls zwischen $T = 25$ K und $T = 1300$ K zu variieren. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines Ni-NiCr Thermoelementes. Die Eichung erfolgte sowohl über Thermodesorptionsmessungen von Ar und

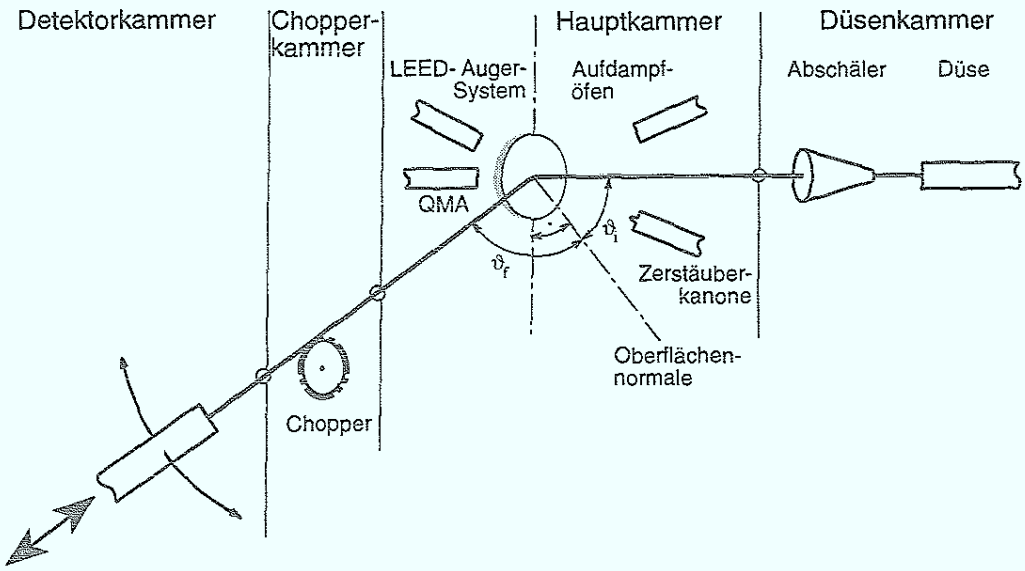


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung. Eingezeichnet sind der Einfallswinkel ϑ_i, der Ausfallswinkel ϑ_f, und der Gesamtstreuwinkel $\chi = \vartheta_i + \vartheta_f$.

Kr Multilagen [95] als auch über die Messung der Phononen dünner Ar- und Kr-Schichten [25] mittels der zur Verfügung stehenden Flugzeitanalyse. Dabei ist die Eichung mittels der Phononen der Edelgasschichten wesentlicher genauer. Nach entsprechender Eichung beträgt der Fehler in der Temperaturmessung bei $T = 30\,\mathrm{K}$ weniger als $\pm 1\,\mathrm{K}$, bei Temperaturen berhalb von $T = 80\,\mathrm{K}$ ist der Fehler noch gringer. Zur Oberflächenpräparation stehen neben den Aufdampföfen ein ausheizbares Gaseinlaßsystem und eine Ionenkanone zur Verfügung.

3. Der gestreute He-Strahl gelangt von der Probe in die **Chopperkammer**, in der er zur Energieanalyse periodisch unterbrochen wird. Da in der vorliegenden Arbeit die Energiebestimmung der He-Atome eine untergeordnete Rolle spielt, wird auf diesen Teil der Apparatur nicht näher eingegangen. Nähere Informationen dazu sind in den Referenzen [24, 27, 28, 96] zu finden.

4. Die von der Probe gestreuten He-Atome werden in der **Detektorkammer** nachgewiesen. Die Hauptbestandteile des Detektors [27] sind ein Elektronenstoßionisator und ein Quadropolmassenfilter. Die He-Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors beträgt ungefähr 10^{-5}. Um ein gutes Signal- zu Rauschverhältnis zu gewährleisten, ist der Basisdruck in der Detektorkammer $p < 5 \cdot 10^{-11}$ mbar und der He-Partialdruck $p_{He} < 10^{-15}$ mbar (ohne He-Strahl) [26, 27]. Um eine Variation des Gesamtstreuwinkels χ zu ermöglichen, kann der Detektor um die Polarachse des in den Strahlengang justierten Kristalls gedreht werden. Der Gesamtstreuwinkel kann kontinuierlich zwischen $\chi = 60°$ und $\chi = 120°$ geändert werden.

Bei der quantitativen Auswertung der Zählrate des Detektors muß die durch die Pulsform des Signalverstärkers verursachte Totzeit beachtet werden. In guter Näherung gilt für die Totzeit:

$$\frac{\nu_{wahr}}{\nu_{gemessen}} = \frac{1}{1 - \tau_0 \nu_{gemessen}} \tag{3.28}$$

Dabei bezeichnet $\nu_{gemessen}$ und ν_{wahr} die gemessene bzw. die korrigierte Zählrate. Die Bestimmung der Totzeit τ_0 des Detektors ergab $\tau_0 \approx 0.7\,\mu s$. Es ist zu beachten, daß die gemessene Totzeit stark fehlerbehaftet ist: $\Delta\tau_0/\tau_0 \approx 0,1$. Dies ist bei der Interpretation einiger Meßwerte von Bedeutung. Alle in dieser Arbeit angegebenen Zählraten sind gemäß Gl. 3.28 korrigiert. Wenn nicht anders erwähnt, handelt es sich bei den dargestellten Werten um totale Zählraten, d. h. es wurde keine Separation vom elastischen und inelastischen Anteil der Intensität vorgenommen.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Messung von Beugungsintensitäten ist das Auflösungsvermögen des Instruments. Es wird durch die sogenannte Instrumentenfunktion charakterisiert. Sie entspricht dem Beugungsbild, das man bei der Beugung an einer idealen, unendlich ausgedehnten und perfekt periodischen Oberfläche mit einem realen Instrument (endliche Energieauslösung und Winkeldivergenz) erhalten würde. Das Intensitätsprofil bei der Streuung an einer nicht perfekten Oberfläche ergibt sich dann als Faltung dieser Instrumentenfunktion mit dem Beugungsbild eines idealen Instruments von dieser Fläche [97]. Die Instrumentenfunktion bestimmt die Auflösung der Apparatur, d. h. die maximale Größe der noch erkennbaren Strukturen sowie die Tiefenschärfe. Die laterale Auflösung ist eine Funktion des Einfalls- und des Gesamtstreuwinkels, der Geschwindigkeitsverteilung der He-Atome, der Strahldivergenz und des Akzeptanzwinkel des Detektors sowie der Abstände des Detektors und der Düse von der Oberfläche. Mit Hilfe dieser Parameter läßt sich eine Peakverbreiterung $\Delta\vartheta$ bestimmen, die der Halbwertsbreite der gaußförmigen Instrumentenfunktion entspricht, d. h. der Halbwertsbreite des Beugungsprofils, welches mit einem realen Instrument von einer idealen Fläche gemessen würde. Die gleiche Halbwertsbreite würde sich ergeben, wenn man mit einem idealen Instrument eine Oberfläche der Breite w_L betrachtet [98]:

$$\Delta\vartheta = \frac{\bar{\lambda}_{He}}{w_L \cos\vartheta_f} \tag{3.29}$$

Die Größe w_L wird als *Transferbreite* des Instruments bezeichnet und ist eine Funktion der oben aufgelisteten Parameter. Sie entspricht der lateralen Skala, auf der man von der Oberfläche strukturelle Informationen gewinnen kann, ohne die Beugungsreflexe entfalten zu müssen. Experimentell ist die Instrumentenfunktion in guter Näherung über das In-Phase Beugungsprofil einer "glatten" Oberfläche zugänglich. Sie wurde für die hier verwendete Apparatur und für die in dieser Arbeit typischen experimentellen Bedingungen durch die Beugung an einer (1x2)-rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche und einer Pt(111)-Oberfläche zu $w_L \approx 450\,\text{Å}$ bestimmt. Für einen quantitativen Vergleich von berechneten Beugungsprofilen mit experimentell bestimmten Werten müssen die gerechneten Kurven zuvor mit der apparativen gaußförmigen Instrumentenfunktion gefaltet werden.

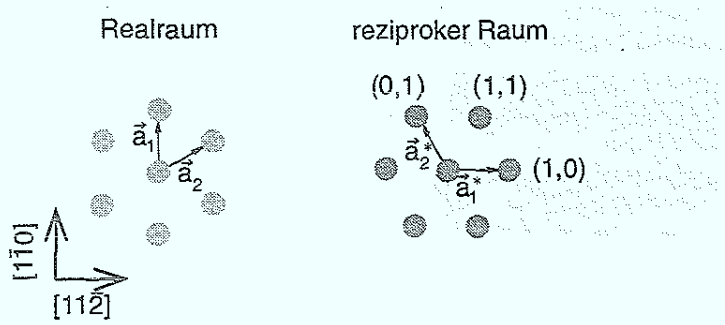


Abbildung 3.6: Realraum (a) und reziproker Raum (b) einer fcc(111)-Oberfläche mit den primitiven Translationen des Realraum-Gitters $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und denen des reziproken Gitters $\vec{a}_1^*$, $\vec{a}_2^*$. Es gilt $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \equiv a$ und $|\vec{a}_1^*| = |\vec{a}_2^*| \equiv \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$.

Betrachtet man eine vertikal strukturierte Oberfläche, so kommt es bei einem realen Instrument wegen der endlichen Monochromasie des He-Strahls und der endlichen Winkelbreite bei Erzeugung und Nachweis der Teilchen zu einer Phasenverschiebung zwischen Teilchen, die an unterschiedlichen Terrassenebenen gestreut werden. Dies führt zu einer Veränderung der Höhe der Beugungsreflexe an den Bragg-Positionen. Analog zur Transferweite der lateralen Auflösung läßt sich auch im Falle von dreidimensionalen Strukturen eine Entfernung w_T angeben, die die *Tiefenauflösung* des Instruments charakterisiert [98]. Im Rahmen der hier verwendeten experimentellen Bedingungen liegt diese Tiefenauflösung des Instruments bei ungefähr 30 Å.

3.3 Präparation und Charakterisierung

Die in den folgenden zwei Kapiteln beschriebenen Experimente wurden an einer Pt(111)- und einer Au(111)-Kristalloberfläche durchgeführt. Beide Kristalle haben eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur. In Abb. 3.6 ist das Realraumbild (a) und das des reziproken Raums (b) für eine (111)-Fläche eines fcc-Kristalls schematisch dargestellt. Bei den verwendeten Kristallen handelt es sich um hochreine (> 99.999%) Einkristalle, die mit einem Fehlschnitt von < 0.1° senkrecht zur [111]-Richtung geschnitten und anschliessend sorgfältig poliert wurden. Nach dem Einbau in die UHV-Apparatur wurden die Kristalle jeweils *in situ* mehreren Reinigungszyklen unterzogen. Anschließend wurden die reinen Kristalloberflächen charakterisiert.

3.3.1 Pt(111)-Oberfläche

Zur Reinigung der Pt(111)-Oberfläche erweist sich folgende Vorgehensweise als erfolgreich: Den Kristall mehrere Minuten in einer Atmosphäre von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar Sauerstoff bei einer Oberflächentemperatur von $T = 750$ K glühen und anschließend kurz auf $T = 1250$ K aufheizen, um die Oberfläche vom Restsauerstoff zu befreien. Danach die Oberfläche für etwa eine Stunde mit Ar^+-Ionen, die in einem elektrischen Feld auf 1 keV beschleunigt

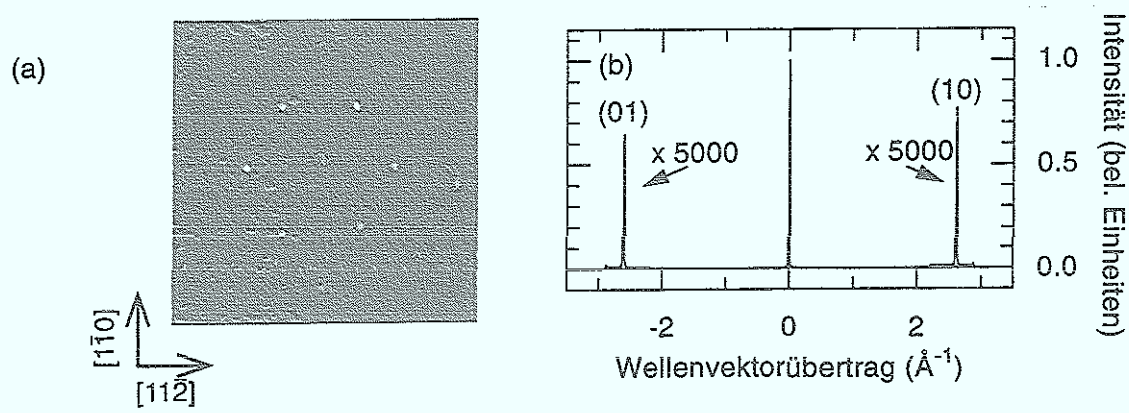


Abbildung 3.7: Beugungsbild der reinen Pt(111)-Oberfläche, (a) LEED-Bild aufgenommen mit einer e^--Energie von $E = 76\,\mathrm{eV}$. (b) He-Beugungsprofil aufgenommen entlang der [11$\bar{2}$]-Richtung (spiegelnd reflektierter Strahl (0,0) und erste Beugungsordnungen (0,1) bzw. (1,0)) $E_{He} = 31.5\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$, $T = 150\,\mathrm{K}$.

werden, zerstäuben. Während des Zerstäubens beträgt die Kristalltemperatur ungefähr $T = 700\,\mathrm{K}$. Zum Ausheilen der während der Zerstäubung erzeugten Defekte wird der Kristall für ca. 10 Minuten auf $T = 1250\,\mathrm{K}$ geheizt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Prozedur konnte sowohl mit He-Beugung, deren spiegelnde Reflektion, wie in Abschnitt 3.1 diskutiert, sehr sensitiv auf kleine Verunreinigungen und Defekte auf der Oberfläche ist, als auch mit LEED eine wohlgeordnete (111)-Oberfläche des fcc-Kristalls beobachtet werden (Abb. 3.7). Aufgrund der sehr kleinen Korrugation der Elektronendichteverteilung der reinen Pt(111)-Oberfläche in der Größenordnung von 10^{-2} Å [99], ist die He-Beugungsintensität der ersten Ordnung um mehr als einen Faktor 10^3 kleiner als die des spiegelnd reflektierten He-Strahls. Auf die so präparierte Oberfläche wurde das Ag aus einer Knudsenzelle wohldefiniert mit einer konstanten Rate (Flußschwankungen $\Delta r < 2\%$) und homogen (maximaler Ratenunterschied am Kristall $< 1\%$) aufgebracht. Die Reinigung der Pt-Oberfläche vom Ag erfolgte durch Desorption des Ag oberhalb von $T = 1050\,\mathrm{K}$ [100–102].

3.3.2 Au(111)-Oberfläche

Die Au(111)-Oberfläche wurde ausschließlich durch Beschuß mit Ar^+-Ionen und anschliessendes Heizen gereinigt. Zu Beginn wurde eine "Intensivreinigung" bei $T = 300 - 700\,\mathrm{K}$ mit 1.5 keV Ar^+-Inonen durchgeführt. Anschließend und auch zwischen den Experimenten wurde nur noch bei $T = 300 - 450\,\mathrm{K}$ mit Ar^+-Ionen von 700 eV bis 1keV zerstäubt. Nach einem Ionenbeschuß von zwei Stunden wurde die Fläche jeweils für einige Minuten bei $T = 850 - 950\,\mathrm{K}$ geheizt. Sowohl das Erwärmen als auch das Abkühlen der Probe erfolgte mit einer Rate von $r = 1\,\mathrm{K/s}$. Nach mehr als 50 Reinigungszyklen war immer noch eine kontinuierliche Verbesserung des He-Beugungsbildes zu beobachten. Die Beugungsbilder einer gut präparierten Au(111)-Oberfläche sind in Abb. 3.8 dargestellt. In dem LEED-Bild (Abb. 3.8a) sind nur sehr diffuse Beugungsreflexe zu erkennen. Dies

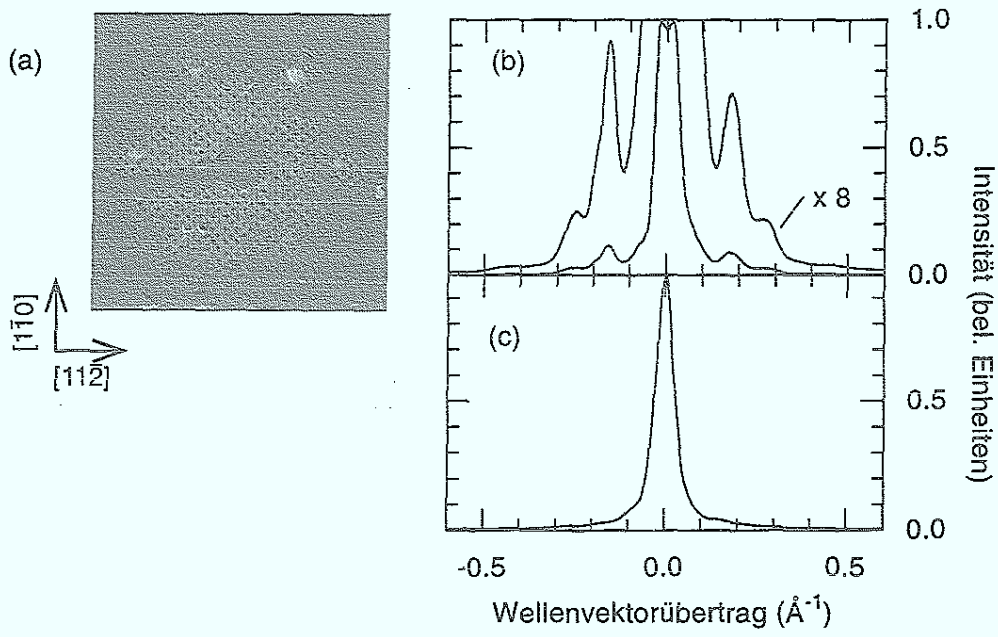


Abbildung 3.8: Beugungsbilder der ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-rekonstruierten reinen Au(111)-Oberfläche, (a) LEED-Bild aufgenommen mit einer e^--Energie von $E = 70\,\mathrm{eV}$. (b) He-Beugungsprofil entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung, sowie (c) He-Beugungsprofil des spiegelnd reflektierten He-Strahls entlang der $[11\bar{2}]$-Richtung. Für alle He-Beugungsbilder gilt: $E_{He} = 20.5\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$, $T = 100\,\mathrm{K}$.

ist auf die bekannte Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche zurückzuführen [103–108]. Diese Rekonstruktion kann mit dem verwendeten LEED-System jedoch nicht im einzelnen aufgelöst werden. Mit der He-Beugung kann die Rekonstruktion hingegen sehr gut nachgewiesen werden. Sie ist in den zusätzlichen Reflexen entlang der $\left[1\bar{1}0\right]$-Richtung (Abb. 3.8b) zu erkennen. Die Position der Satelliten und die Aufspaltung der ersten Beugungsordnung entsprechen der erwarteten ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion. Eine ausführliche Diskussion dieser Rekonstruktion erfolgt in Abschnitt 5.1.

Auf die gut präparierte Au(111)-Oberfläche wurde Co bzw. Al aufgedampft. Die Reinigung der Oberfläche vom Bedampfungsmaterial erfolgte durch Zerstäuben der obersten Schichten. Dabei wurde jeweils mindestens doppelt soviel abgetragen wie zuvor aufgedampft, jedoch wenigstens vier Monolagen [109].

Bei Metall-Aufdampfexperimenten auf einem Au-Substrat ist die gute Löslichkeit fast sämtlicher Metalle in Au zu berücksichtigen. Bei Co auf Au(111) wurden bis zu einer Temperatur von $T = 900\,\mathrm{K}$ im Intensitätsverlauf des spiegelnd reflektierten He-Strahls keine Anzeichen für eine Durchmischung der aufgedampften Schichten mit dem Substrat festgestellt. Doch aufgrund der durchgeführten Experimente ist eine eventuelle teilweise Mischung von Co und Au, z. B. in der obersten Lage nicht eindeutig auszuschließen. Neuste Messungen von Oepen und Mitarbeitern legen die Annahme nahe, daß für geringe Co-Bedeckung oberhalb einer Temperatur von $T = 350\,\mathrm{K}$ Au auf die Co-Schicht

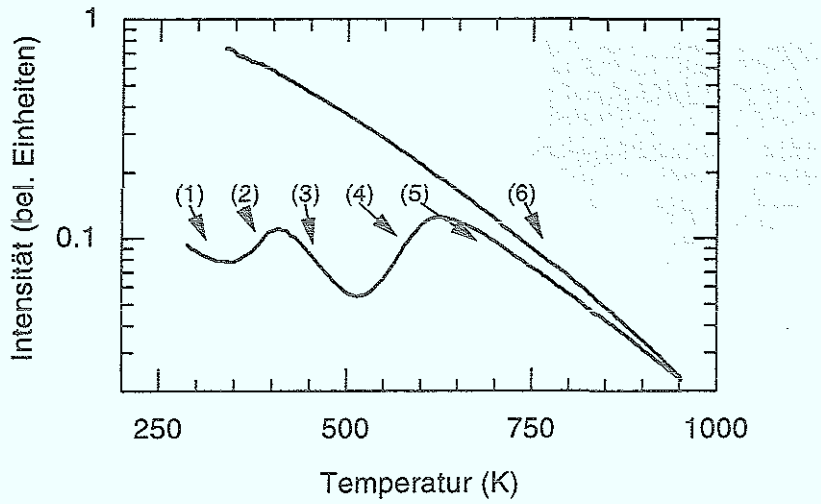


Abbildung 3.9: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Die Au(111)-Oberfläche wurde bei $T = 300\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Al bedampft ($R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$) und anschließend mit $r = 1\,\mathrm{K/s}$ auf $T = 950\,\mathrm{K}$ geheizt (unterer Teil der Kurve), für $t = 120\,\mathrm{s}$ bei dieser Temperatur gehalten und mit derselben Rate wieder abgekühlt (oberer Teil der Kurve); He-Energie: $E_{He} = 21.6\,\mathrm{meV}$, Gesamtstreuwinkel: $\chi = 90°$. Für die Bereiche (1) – (6) siehe Text.

"aufschwimmt" [110].

Bei einer mit Al bedeckten Au(111)-Oberfläche ist es jedoch wahrscheinlich, daß das Al oberhalb von $T = 500\,\mathrm{K}$ in den Au-Festkörper eindringt. In Abb. 3.9 ist die Intensität[6] des spiegelnd reflektierten He-Strahl einer mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Al bedeckten Au(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur dargestellt. Al wurde bei ungefähr $T = 300\,\mathrm{K}$ aufgebracht und anschließend der Kristall mit einer Heizrate von $r = 1\,\mathrm{K/s}$ auf $T = 950\,\mathrm{K}$ erwärmt (untere Kurve). Bei dieser Temperatur wurde der Kristall für $t = 120\,\mathrm{s}$ gehalten und anschließend wieder mit einer Rate von $r = 1\,\mathrm{K/s}$ abgekühlt (obere Kurve). Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wird, ist die Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls nach der Deposition von $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ ungefähr auf $I = 0.1 \cdot I_0$ abgefallen. Während des Aufheizens des Kristalls wird der Kurvenverlauf durch das gleichzeitig stattfindende Ausheilen der Oberfläche, durch die Diffusion des Al in den Kristall und durch den Debye-Waller Effekt bestimmt: Im unteren Temperaturbereich nimmt die spiegelnd reflektierte He-Intensität aufgrund zunehmender Gitterschwingungen ab (1), bevor ab $T = 350\,\mathrm{K}$ der Ausheilvorgang der Oberfläche überwiegt (2). Ab ungefähr $T = 425\,\mathrm{K}$ ist dieser Ausheilvorgang des deponierten Al weitgehend abgeschlossen, und der Debye-Waller Effekt dominiert wieder den Kurvenverlauf (3). Ab $T = 525\,\mathrm{K}$ steigt die spiegelnd reflektierte

[6]Unter der *Intensität* eines Beugungsreflexes wird in dieser Arbeit die maximale Zählrate, also die Höhe dieses Beugungsreflexes und nicht die integrierte Intensität des Reflexes verstanden. Letztere wird im folgenden als *Gesamtintensität* des entsprechenden Beugungsreflexes bezeichnet.

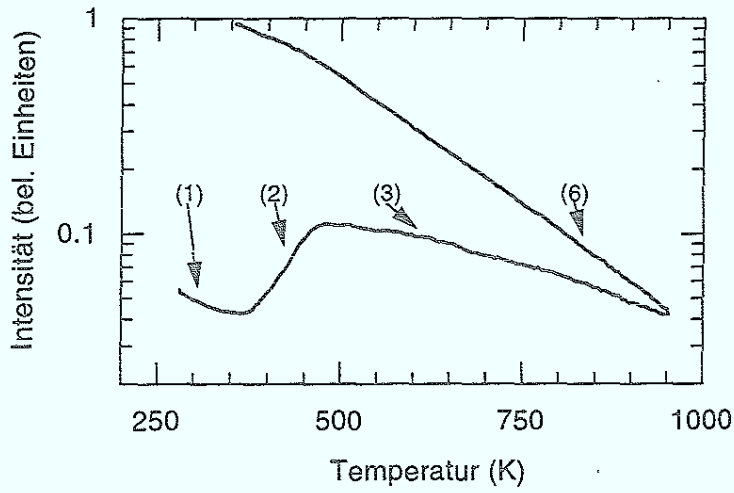


Abbildung 3.10: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Die Au(111)-Oberfläche wurde bei $T = 300\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Al bedampft ($R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$) und anschließend für $t = 500\,\mathrm{s}$ einer Sauerstoffatmosphäre von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgesetzt. Danach wurde der Kristall mit $r = 1\,\mathrm{K/s}$ auf $T = 950\,\mathrm{K}$ geheizt (unterer Teil der Kurve), für $t = 120\mathrm{s}$ auf dieser Temperatur gehalten und mit derselben Heizrate wieder abgekühlt (oberer Teil der Kurve); He-Energie: $E_{He} = 21.6\mathrm{meV}$, Gesamtstreuwinkel: $\chi = 90°$. Für die Bereiche (1) – (6) siehe Text.

He-Intensität wieder stark an (4). Da die Al-Adschicht bei dieser Temperatur schon sehr glatt ist und sich große Terrassen mit sehr wenigen Inseln in der zweiten Lage gebildet haben (siehe Abschnitt 5.2), ist dies nicht durch einen Ausheilvorgang, sondern nur mit einem Eindringen des Al in den Festkörper zu erklären[7]. Die ab $T = 650\,\mathrm{K}$ erfolgende Intensitätsabnahme (5) ist wiederum auf die Zunahme der Schwingungen der Oberflächenatome bei Erhöhung der Temperatur zurückzuführen. Der He-Intensitätsverlauf der Abkühlkurve (6) entspricht exakt dem im Falle der *reinen* Au(111)-Oberfläche. Dabei erreicht die He-Intensität der Kurve (6) bei $T = 300\,\mathrm{K}$ bis auf etwa 10% wieder den Wert der reinen, gut ausgeheilten Au(111)-Oberfläche. Bei erneutem Erwärmen und Abkühlen der Oberfläche verläuft die He-Intensität reversibel entlang der Kurve (6). Die Differenz der beiden Kurvenstücke (5) und (6), selbst bei hohen Temperaturen, kann entweder durch eine nicht vollständige oder langsame Segregation des Al oder durch das noch nicht abgeschlossene Ausheilen der Oberfläche erklärt werden. Nach einem Heizzyklus weist das Beugungsbild der Oberfläche die Struktur einer gut präparierten Au(111)-Oberfläche auf. Es sind keine Anzeichen für die Präsenz von Al auf der Oberfläche erkennbar. Einen weiteren Hinweis für das Eindringen des Al in den Au-Kristall stellen die in Abschnitt 5.2 näher diskutierten Depositionskurven von Al auf Au(111) dar. An dieser Stelle sei nur auf das plötzliche Verschwinden der Oszillation in den Depositionkurven in Abb. 5.4

[7]Die Desorption des Al kann aufgrund der dafür zu niedrigen Temperaturen ausgeschlossen werden.

bei $T = 500\,\mathrm{K}$ hingewiesen. Dies bedeutet, daß durch die Deposition von Al bei dieser Temperatur nur wenige diffuse Streuzentren entstehen und daß kein 2D-Inselwachstum vorliegt. Dies ist zu erwarten, wenn das Al sofort in den Festkörper eindringt[8].

Bemerkenswert ist, daß der Eindringvorgang bei deponiertem Al, welches mit Sauerstoff oxidiert wird, nicht zu beobachten ist (Abb. 3.10). Die Au(111)-Oberfläche wurde bei $T = 300\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Al bedampft und anschließend für $t = 600\,\mathrm{s}$ einer Sauerstoff-Atmosphäre von $1 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mbar}$ ausgesetzt[9]. Der mit der Al-Oxid-Schicht bedeckte Au-Kristall wurde demselben Heiz- und Kühlzyklus unterzogen wie der mit reinem Al bedeckte. Die Abschnitte (1), (2) und (3) in Abb. 3.10 entsprechen qualitativ denen in Abb. 3.9. Der Wiederanstieg der He-Intensität (Teil (4) in Abb. 3.10) fehlt jedoch im Falle der oxidierten Al-Schicht. Dies ist dadurch zu erklären, daß kein Al bzw. Al-Oxid in den Festkörper eindringt. Die Differenz zwischen den Kurvenstücken (3) und (6) kann durch eine noch nicht vollständig ausgeheilte Al-Oxid-Oberfläche erklärt werden. Nach den Heiz- und Kühlzyklen ist keine wesentliche Veränderung des Beugungsprofiles der Oberfläche zu beobachten, insbesondere entspricht das He-Beugungsbild nicht dem einer reinen rekonstruierten Au(111)-Oberfläche.

Es muß angemerkt werden, daß das in Abb. 3.9 dargestellte Experiment nur einmal durchgeführt wurde. Außerdem wurde nur wenig Al bei Oberflächentemperaturen oberhalb von $T = 500\,\mathrm{K}$ deponiert. Dies geschah im Hinblick darauf, daß soweit möglich keine Verunreinigung des Substrates mit den adsorbierten Metallen stattfindet. Im Verlauf der Experimente konnte auch tatsächlich keine Veränderung der Qualität der reinen Au-Oberfäche festgestellt werden.

[8] Ein Stufenwanderungswachstum, für das ebenfalls keine Abnahme der Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls erwartet wird, kann ausgeschlossen werden, da einerseits der Übergang vom "schlechten" Inselwachstum bei $T = 450\,\mathrm{K}$ zur Stufenwanderung bei $T = 500\,\mathrm{K}$ zu abrupt wäre, und andererseits aufgrund des deutlich unterschiedlichen Debye-Waller Verhaltens von Al und Au im Falle einer Stufenwanderung (und damit einer kontinuierlichen Belegung der Au-Oberfläche mit Al) eine Veränderung der Intensität des spiegelnd reflektierten Strahls während der Deposition erwartet wird.

[9] Aus anderen Experimenten ist bekannt, daß bei diesen Bedingungen das Al auf der Oberfläche vollständig oxidiert ist, das Au hingegen noch nicht [111, 112].

4 Strukturbildung auf glatten Oberflächen

Das homoepitaktische Wachstum auf nichtrekonstruierten, glatten Oberflächen wurde, insbesondere mit der Streuung thermischer He-Atome [23, 113] und RTM [114], schon intensiv untersucht und die dabei maßgebenden Faktoren für die Keimung, das Inselwachstum und deren Form und Verteilung bestimmt und charakterisiert. Auch heteroepitaktische Systeme waren schon Gegenstand vielfältiger Untersuchungen [47, 115]. Dabei stelte sich unter anderem das System Ag auf Pt(111) als ein interessantes Modellsystem für die Untersuchung der Heteroepitaxie auf einer glatten, schwach korrugierten Oberfläche heraus [53, 116, 117]. In diesem Kapitel soll nun ausschließlich auf die Charakterisierung der Keimung und des Inselwachstums von Ag auf Pt(111) eingegangen werden. Es scheint sich hierbei um ein System zu handeln, an dem man viele unterschiedliche Aspekte (z.B. Größe und Anordnung von Keimen, Strukturveränderungen bei Temperaturvariation oder Einfluß von elastischen Spannungen zwischen Adsorbat und Substrat), die teilweise nicht auf heteroepitaktische Systeme beschränkt sind, detailliert studieren und analysieren kann. Bei der Interpretation des Wachstumsverhaltens von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche ist wichtig, daß die Gitterkonstante des Ag bei Raumtemperatur im Vergleich zu der Gitterkonstante des Pt 4% kleiner ist.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden grob die Wachstumsmodi von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen charakterisiert. Im darauf folgenden Abschnitt wird mit Hilfe der He-Beugung die Struktur der im Submonolagenbereich bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen mit Ag bedampften Pt(111)-Oberfläche analysiert. Dabei werden besonders solche Strukturen verglichen, wie sie bei hohen und tiefen Aufdampftemperaturen entstehen. Speziell wird ihre laterale Dimension verglichen, ihre Stufenhöhe bestimmt, Phasenübergänge und die damit verbundene thermische Stabilität werden studiert und die katalytische Reaktivität der Strukturen betrachtet. Der abschließende Abschnitt gibt einen kurzen Ausblick auf das Multilagenwachstum.

4.1 Wachstumsmodi von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche

Zur Bestimmung der Wachstumsmodi von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche wurde die spiegelnd reflektierte He-Intensität in Abhängigkeit der deponierten Ag-Menge für verschiedene Oberflächentemperaturen gemessen. In Abb. 4.1 ist eine Auswahl von Depositionskurven[1] bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen dargestellt. Basierend auf den Depositionskurven kann das Wachstum in vier Temperaturbereiche unterteilen. Bei tiefen Temperaturen (bis etwa $T = 80\,\mathrm{K}$) nimmt die Intensität in den Depositionskurven — abgesehen von einer geringen Modulation — kontinuierlich ab. Dies deutet auf ein im wesentlichen dreidimensionales Wachstum hin. Im Bereich um $T = 130\,\mathrm{K}$ ist das Wachstum im Submonolagenbereich wegen der deutlich ausgeprägten einfachen Oszillation der Intensität durch ein zweidimensionales Inselwachstum geprägt, das sich immer stärker zu einer Art Stufenwanderungs-Wachstum bei etwa $T = 350\,\mathrm{K}$ entwickelt. Bei diesen Temperaturen ist die Intensitätsabnahme während des Wachstums der ersten Monolage nur sehr gering, d. h. es entstehen sehr große Inseln bzw. das deponierte Material wird im wesentlichen an präexistierende Stufenkanten angelagert. Oberhalb von $T = 570\,\mathrm{K}$ zeigen die Depositionskurven wieder eine deutlich ausgeprägte Oszillation, was der charakteristischen Form für 2D-Inselwachstum entspricht. Dies würde bedeuten, daß wieder *kleinere* 2D-Inseln auf der Oberfläche ausgebildet werden. Ein solches Wiedereinsetzen eines zweidimensionalen Inselwachstums oberhalb einer Temperatur, bei der bereits der Wachstumsprozeß durch Stufenwanderung möglich ist, kann jedoch nicht einfach im Rahmen klassischer Wachstumsmodelle verstanden werden. Diese Besonderheit im Wachstum von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche wurde auch schon von Becker und Mitarbeitern [53,116] mittels der He-Streuung und von Röder und Mitarbeitern [117] mit dem RTM untersucht und war Grundlage für eine kontroverse Diskussion. Im Abschnitt 4.2 erfolgt eine genaue Charakterisierung der entstehenden Strukturen und der zugrundeliegenden Wachstumsanomalien.

In Abschnitt 3.1 wurde beschrieben, daß ein zweidimensionales Inselwachstum durch Oszillationen in Depositionskurven charakterisiert ist (vgl. Abb. 3.3). Es ist jedoch bei allen gemessenen Depositionskurven, also auch bei solchen, bei denen kein ideales 2D-Wachstum vorliegt, ein zusätzliches Maximum zu sehen. Bei tiefen Temperaturen ist es nur sehr schwach ausgeprägt, so beträgt z. B. die Intensität des Maximums bei der Deposition bei $T = 38\,\mathrm{K}$ nur etwa $4{\cdot}10^{-4}$ der Anfangsintensität, d. h. daß auch bei dieser Temperatur noch Diffusion über Stufenkanten, also ein Interlagen-Massentransport existiert. Es findet jedoch schon weit unterhalb einer Bedeckung von einer Monolage Nukleation auf Inseln statt, so daß die Intensität des Oszillationsmaximums sehr gering ist und seine Positi-

[1]Depositionskurven: Verlauf der spiegelnd reflektierten He-Intensität in Abhängigkeit von der Bedampfungszeit. Die Deposition beginnt jeweils bei $t = 0$ und die Depositionsrate ist während jeder Messung konstant, also $t \propto \Theta$.

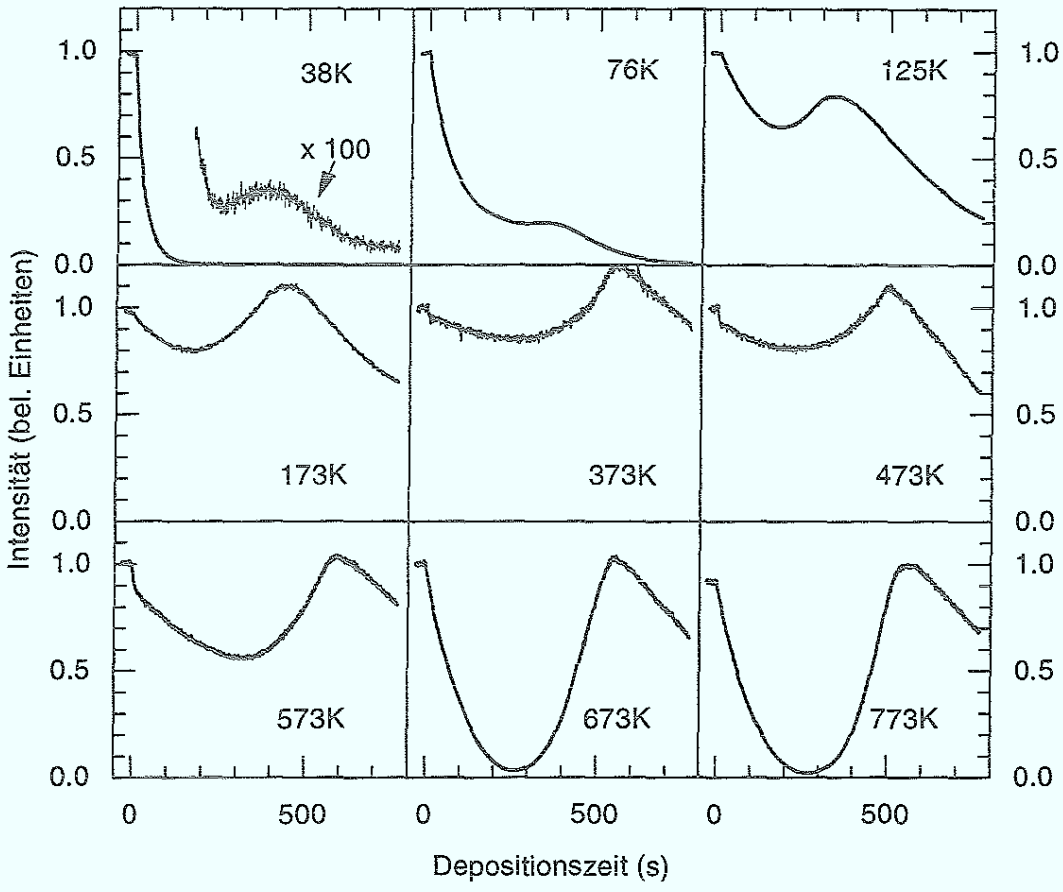


Abbildung 4.1: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit von der Ag-Deposition bei unterschiedliche Oberflächentemperaturen. Ab dem Zeitpunkt $t = 0\,s$ wurde mit einer Rate von $R = 1.8 \cdot 10^{-3}$ ML/s Ag bedampft; He-Energie: $E = 24.3\,meV$, Gesamtstreuwinkel: $\chi = 90°$, $[11\bar{2}]$-Richtung.

on im Submonolagenbereich liegt. Bei steigender Depositionstemperatur beobachtet man man zwei Phänomene: die Intensität des Oszillationsmaximums nimmt zu und errreicht oberhalb von etwa $T = 250\,\mathrm{K}$ ungefähr den Anfangswert der Depositionskurve; gleichzeitig verschiebt sich die Position des Maximums zu höheren Ag-Bedeckungen hin. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist in der Zunahme der Diffusion von deponierten Ag-Atomen über Stufenkanten hinweg und somit in einer Verringerung der Nukleation auf Inseln mit steigender Oberflächentemperatur zu finden. Für Oberflächentemperaturen oberhalb von $T = 300\,\mathrm{K}$ liegen die Positionen des Maximums immer bei derselben Ag-Bedeckung. Bei diesen Temperaturen ist die Intensität des Maximums sehr hoch und das Wachstum ist also quasi zweidimensional. Unterschiede zwischen der He-Anfangsintensität und der des ersten Maximums (teilweise ist die Reflektivität von $\Theta = 1\,\mathrm{ML}$ Ag auf Pt(111) sogar höher als die Reflektivität der reinen Pt(111)-Oberfläche) können auf die unterschiedliche Reflektivität, bedingt durch unterschiedliche Debye-Temperaturen bzw. Oberflächenkorrugation der Pt-Unterlage und der Ag-Adschicht zurückgeführt werden; aber auch die

eventuell doch vorhandene geringe Zahl zusätzlicher, wachstumsbedingter Defekte (Stufen, Leerstellen- oder Adatominseln in der ersten oder zweiten Lage) kann zu einer verringerung der Intensität führen. Während des Wachstums kann jedoch auch ein "Vernichten" von Defekten stattfinden, bei dem z. B. Fehlstellen aufgefüllt werden. Dieses Maximum läßt sich somit sehr gut zur Bestimmung der Depositionsrate heranziehen. Im einzelnen wurde eine Monolage (ML) als diejenige Menge Ag definiert, die benötigt wird, um bei $T = 350\,\mathrm{K}$ die maximale Intensität zu erreichen. Für dieser Eichung muß ein Fehler von ungefähr 5% angenommen werden. Der Fehler ist jedoch nicht ein statistischer Fehler der einzelnen Messungen, sondern eine möglicher systematischer Fehler, der mit dem nicht idealen zweidimensionalen Wachstum der Ag-Schicht zusammenhängt. Er hat deshalb keinen Einfluß auf die Vergleichbarkeit einzelner, hier vorgestellter Messungen untereinander. Für eine quantitative Bestimmung der deponierten Ag-Menge pro Monolage stellt sich die Frage nach der lateralen atomaren Struktur des aufgedampften Ag in den unterschiedlichen Lagen. Zu diesem Zweck wird im folgendem kurz die atomare Struktur und somit die Dichte der unterschiedlichen Ag-Lagen diskutiert.

Aus der Analyse der Position (Wellenvektorübertrag) der höheren Beugungsordnungen (insbesondere der ersten Beugungsordnung) in Abhängigkeit der Ag-Bedeckung und für unterschiedliche Oberflächentemperaturen konnte ermittelt werden, daß die erste Ag-Lage im gesamten Temperaturbereich *pseudomorph* mit der Pt-Gitterkonstante (d. h. in einer komensurablen (1×1) Struktur) aufwächst. In Abb. 4.2 sind Beugungsprofile der ersten Beugungsordnung der reinen und der mit Ag bedeckten Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Da die Streuung thermischer He-Atome strukturelle Informationen allein von der obersten Schicht liefert, kann natürlich keine Aussage über die Position der aufgedampften Atome in Bezug zur Unterlage getroffen werden. Dies bedeutet insbesondere, daß nicht unterschieden werden kann, ob die Ag-Schicht auf fcc-Positionen oder auf hcp-Positionen aufwächst. Mittels *Röntgen Photoelektronenspektroskopie* haben Rangelow et al. [118] jedoch ermittelt, daß die erste Ag-Lage auf fcc-Plätzen aufwächst.

Betrachtet man die Intensität der ersten He-Beugungsordnung in Abhängigkeit von der Ag-Bedeckung (Ausschnitt in Abb. 4.2) im Bereich des Stufenwanderungswachstums ($T = 450\,\mathrm{K}$), so sieht man einen monotonen Abfall. Dieser Intensitätsverlauf läßt sich in drei Abschnitte unterteilen. Bei geringen Ag-Bedeckungen beobachtet man aufgrund der Zunahme der diffusen Streuung entlang der leicht mäandrierenden Stufenkanten die stärkste Abnahme der Intensität. Im Bedeckungsbereich zwischen $\Theta = 0.1\,\mathrm{ML}$ und $\Theta = 0.9\,\mathrm{ML}$ ist die Abnahme der in die erste Ordnung gebeugten He-Intensität annähernd linear. Unter Vernachlässigung von Interferenzeffekten der He-Atome auf unterschiedlichen Terrassen[2] wird dieser lineare Zusammenhang zwischen He-Intensität und

[2]Die Vernachlässigung von Interferenzeffekten ist für die rein qualitative Untersuchung in dem hier betrachteten Fall zulässig. Da es auf (111)-Oberflächen zwei unterschiedliche Stufentypen mit verschiedenen Translationsvektoren $t_{\|}$ gibt (vgl. Gl. 3.14), sind in der Regel bei der Streuung an Oberflächen mit unterschiedlichen Terrassen für die erste Beugungsordnung keine eindeutigen In- bzw. Anti-Phase Streubedingungen definiert. Somit werden auch keine starken Intensitätsveränderungen bei leichter Variation

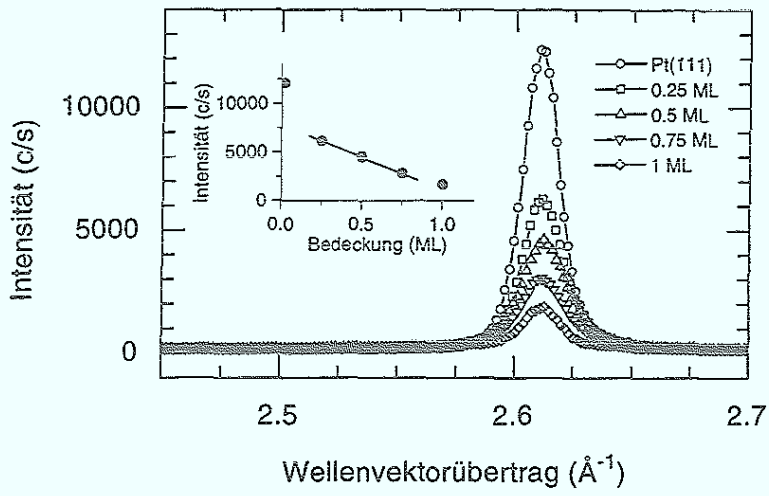


Abbildung 4.2: He-Beugungsprofile der ersten Beugungsordnung, aufgenommen entlang der $[11\bar{2}]$-Richtung in Abhängigkeit von der Ag-Bedeckung. Man erkennt, daß die erste Beugungsordnung im Submonolagenbereich exakt an der Position der reinen Pt(111)-Oberfläche bleibt ($E_{He} = 21.6\,\text{meV}$, $\chi = 90°$, $T = 450\,\text{K}$ $R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\text{ML/s}$). Im Ausschnitt ist die Intensität der ersten Beugungsordnung in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt.

Ag-Bedeckung auch tatsächlich verlangt:

$$I_{(0,1)}(\Theta) = (1-\Theta)I_0^{\text{Pt}} + \Theta I_0^{\text{Ag}} \quad . \tag{4.1}$$

Dabei sind I_0^{Pt} bzw. I_0^{Ag} die gebeugte He-Intensität der rein bzw. der mit $\Theta = 1\,\text{ML}$ Ag bedeckten Pt(111)-Oberfläche für die entsprechenden Streubedingungen. Im Bereich von $\Theta = 1\,\text{ML}$ ist der Intensitätsabfall nicht mehr so stark wie im Bereich geringerer Bedeckungen. Dies kann mit der Abnahme der Rauhigkeit von Stufenkanten, und somit auch der diffusen Streuung bei Vollendung der ersten Lage zusammenhängen. Ein derartiger Effekt wird auch bei den Depositionskurven des spiegelnd reflektierten Strahls beobachtet (Abb. 4.1). Die Ursache dafür scheint das Bestreben des deponierten Ag zu sein, zuerst weitestgehend das Pt-Substrat vollständig zu bedecken, bevor sich die wachsende Ag-Stufenkante über das Ag schiebt.

Aus den Positionen der ersten He-Beugungsordnung für Bedeckungen oberhalb einer Monolage (hier nicht dargestellt) wurde ermittelt, daß ab der zweiten Lage, insbesondere bei höheren Oberflächentemperaturen, kein pseudomorphes Wachstum mehr vorliegt, sondern die Ag-Schicht, lateral betrachtet, bis auf 1% auf den Ag-Volumengitterabstand relaxiert ist. Beim Wachstum der dritten und höherer Lagen ist die laterale Relaxation

der Stufenhöhe auf der Oberfläche oder der Wellenlänge der He-Atome erwartet.

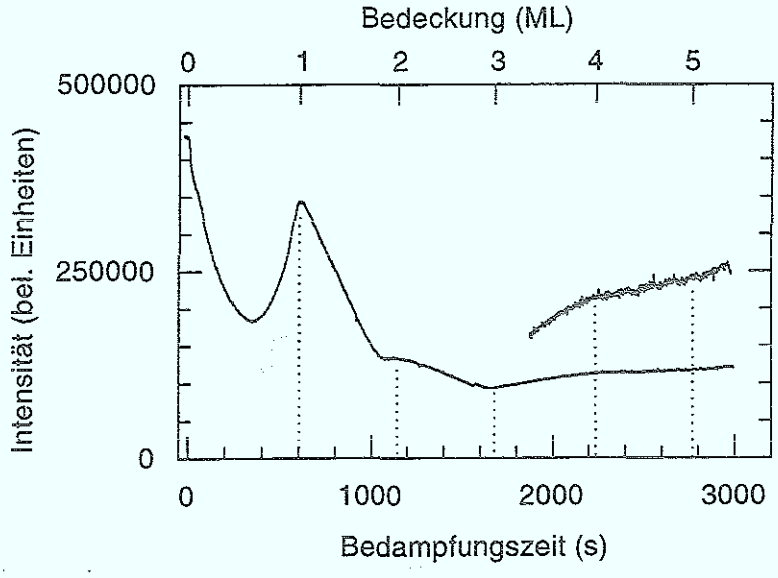


Abbildung 4.3: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit von der Ag-Deposition. Ab dem Zeitpunkt $t = 0\,s$ wurde mit einer Rate von $R = 1.66 \cdot 10^{-3}$ ML/s Ag — bezogen auf die erste Lage — bedampft. Die markierten Positionen und die obere Skala sind aus der lateralen Relaxation der höheren Ag-Lagen berechnet. Der exakte laterale Abstand der Ag-Atome in den einzelnen Lagen wurde aus der Position der ersten He-Beugungsordnung bestimmt. $E_{He} = 24.3\,meV$, $\chi = 90°$, $[11\bar{2}]$-Richtung.

schon vollständig abgeschlossen. Für eine detaillierte Diskussion dieser Ergebnisse wird auf Ref. [119] verwiesen.

Diese unterschiedliche atomare Anordnung in den verschieden Ag-Lagen führt zu einer Veränderung der lateralen Ag-Dichte in den höheren Lagen, was Auswirkungen auf die Bestimmung der Bedeckung hat. Dies wird auch in Aufdampfkurven, die über eine Bedeckung von einer Monolage hinaus gehen, deutlich. In Abb. 4.3 sieht man neben dem Maximum bei einer Monolage ($t = 603\,s$) auch noch ein weiteres Maximum und einige markante Knicke in der Aufdampfkurve. Diese korrespondieren mit dem Schließen einer Ag-Lage. Aus der Veränderung der Zeit und somit auch der Ag-Menge, die zum Füllen einer Ag-Lage benötigt wird, ist eine Korrektur der Bedeckungseichung für höhere Bedeckungen möglich. Die in Abb. 4.3 markierten Bedampfungszeiten sind entsprechend den aus den Positionen der ersten He- Beugungsordnung ermittelten lateralen Relaxationen der höheren Ag-Lagen berechnet. Sie verdeutlichen sehr anschaulich die Abnahme der Ag-Dichte in den höheren Lagen. Außerdem ist aufgrund der Lage der Knicke in der Depositionskurve ein dem lagenweisen Wachstum ähnliches Wachstumsverhalten bis zur fünften Lage nachweisbar.

Es ist anzumerken, daß die Streubedingung, bei der die Messungen aller Depositionskurven durchgeführt wurden, so gewählt ist, daß sie bei der reinen Pt(111)-Oberfläche der Anti-Phase Streuung entspricht. Aus der Analyse von Interferenzkurven bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen und Bedeckungen wurde jedoch ermittelt, daß sich

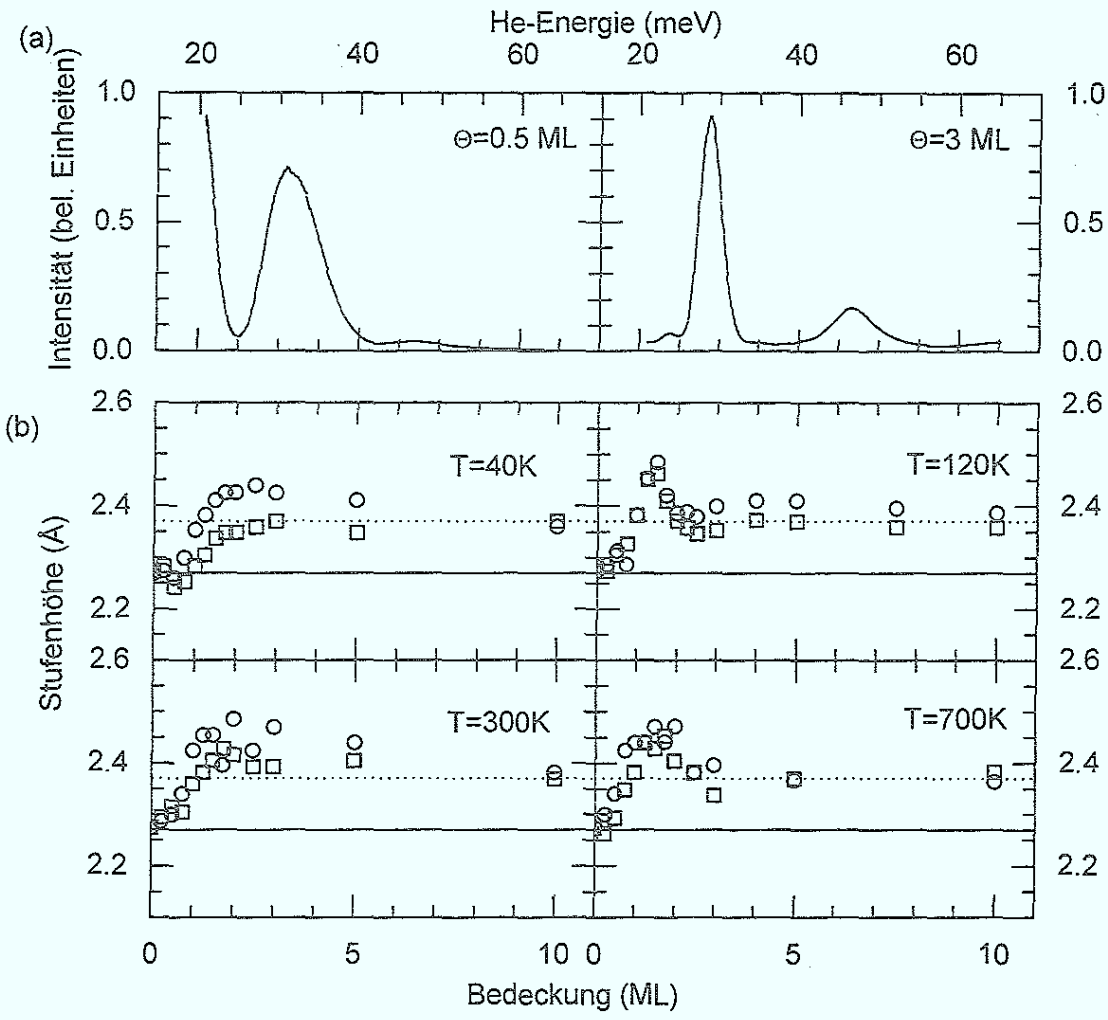


Abbildung 4.4: (a) Interferenzkurven (spiegelnd reflektierte He-Intensität in Abhängigkeit von der He-Energie) für zwei unterschiedliche Ag-Bedeckungen, jeweils bei $T = 120\,\mathrm{K}$ aufgedampft ($\chi = 90°$, $[11\bar{2}]$-Richtung). (b) Aus den Streubedingungen der Intensitätsmaxima der Interferenzkurven (In-Phase Streuung) berechnete Stufenhöhe (vgl. Abschnitt 3.1.2.1) in Abhängigkeit der Ag-Bedeckung für unterschiedliche Oberflächentemperaturen. Kreise entsprechen der Interferenzordnung $n = 4$ und Quadrate $n = 5$ (Gl. 3.14 mit $\Phi = 2\pi n$). Die durchgezogene Linie markiert die Höhe einer monoatomaren Stufe der Pt(111)-Oberfläche ($h_{Pt} = 2.26\,\text{Å}$) und die gepunktete die der Ag(111)-Oberfläche ($h_{Ag} = 2.36\,\text{Å}$). Das Ag wurde mit einer Rate von $R = 1.8 \cdot 10^{-3}$ ML/s aufgebracht und alle Interferenzkurven wurden bei $\chi = 90°$ entlang der $[11\bar{2}]$-Richtung aufgenommen.

die Interferenzbedingungen während des Wachstums zum Teil wesentlich verändern. In Abb. 4.4a sind zwei typische Interferenzkurven der Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls gezeigt und in Abb. 4.4b sind die aus der In-Phase berechneten Stufenhöhen bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen in Abhängigkeit von der Ag-Bedeckung dargestellt.

Sowohl für sehr geringe Ag-Bedeckungen als auch für Bedeckungen oberhalb von drei Monolagen fällt die Interpretation der beobachteten Stufenhöhen in allen Temperaturbereichen eindeutig aus. In beiden Fällen wird die gemessene Stufenhöhe durch monoatomare Stufen auf einer Pt(111)- bzw. Ag(111)-Oberfläche verursacht. Bei geringen Ag-Bedeckungen überwiegen die präexistenten Pt-Pt Substratstufen, und bei hohen Ag-Bedeckungen existieren monoatomare Stufen eines idealen Ag-Kristalls. Im Bedeckungsbereich zwischen diesen beiden Extrema ist eine deutliche Abweichung der experimentell bestimmten Stufenhöhe von den theoretischen Werten, welche auf den Gitterkonstanten von Pt bzw. Ag basieren, festzustellen. Dies kann mehrere Gründe haben: Zum einen kann es selbstverständlich Abweichungen der Atompositionen des aufgedampften Materials von den theoretischen Gitterplätzen senkrecht zur Oberfläche geben ("Relaxation")[3], zum anderen ergeben sich bei der Deposition von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche drei unterschiedliche Stufenarten mit verschiedenen Höhen, deren Häufigkeit entscheidend von der Bedeckung und dem Wachstumsmodus abhängt. Dies sind im Einzelnen die Stufenkombinationen Ag-Ag z. B. bei 3D-Strukturen, Ag-Pt z. B. bei 2D-Inseln im Submonolagenbereich und Pt-Pt z. B. beim Stufenwanderungswachstum nach Aufbringen einer Monolage, aber auch die präexistenten Stufen. Darüberhinaus ist zu berücksichtigen, daß mit der Streuung thermischer He-Atome nicht direkt die kristallographische Stufenhöhe, sondern die Korrugation der Elektronendichteverteilung gemessen wird. Die Elektronendichteverteilung ihrerseits hängt vom entsprechenden Material ab und die gemessene Stufenhöhe somit von den Substanzen der unterschiedlichen Terrassen und unter Umständen auch von der He-Energie. Hat das Wechselwirkungspotential von He-Atomen und der Oberfläche für die unterschiedlichen Substanzen — oder unterschiedlich stark relaxierte oder komprimierte Schichten — verschiedene Steigungen im repulsiven Teil, so hängt die gemessene Stufenhöhe (Differenz der klassischen Umkehrpunkte der He-Atome von verschiedenen Ebenen) von der Energie der He-Atome ab. (Auf die Abhängigkeit der gemessenen Stufenhöhen von der Energie der He-Atome wird noch ausführlich in Abschnitt 4.2.2 eingegangen.). Die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Energie der He-Atome ist in Abb. 4.4 deutlich zu erkennen. Die Stufenhöhe, die aus den bei niedrigeren He-Energien liegenden In-Phase Streubedingungen berechnet wird (Kreise in Abb. 4.4b), ist größer als die bei höheren He-Energien bestimmte Stufenhöhe (Quadrate). Schließlich kann die Elektronendichteverteilung bei kleinen Inseln oder geringen Abständen zwischen Inseln durch den sogenannten Smoluchowski Effekt [120] "verschmiert" sein. Darüber hinaus ist bei der Ermittlung der Stufenhöhe aus Interferenzkurven auch die Interferenz zwischen Ebenen zu berücksichtigen, die sich nicht nur durch eine monoatomare Stufe voneinander unterscheiden, da es dadurch zu einer Verformung der Maxima in Interferenzkurven kommen kann [82].

[3]Es wurde gezeigt, daß die erste Ag-Lage pseudomorph zur Pt(111)-Unterlage aufwächst, die folgenden Ag-Lagen jedoch unterschiedlich stark lateral relaxiert sind. Die laterale Relaxation führt zu einer zusätzlichen Höhenmodulation der Oberfläche [47, 119]. Diese ist sehr wahrscheinlich auch mit einer Relaxation der Schichten senkrecht zur Oberfläche verbunden.

Aufgrund der kontinuierlichen Veränderung der Interferenzbedingungen während des Wachstums der ersten Monolage ist eine Anpassung der experimentellen Werte der Depositionkurven durch theoretische Modelle, wie sie im Abschnitt 3.1 untersucht werden, sehr schwierig, da sie eine feste Interferenzbedingung voraussetzen. Deshalb wird auf eine quantitative Diskussion des Verlaufs der Depositionskurven verzichtet.

Im Gegensatz zum Gesamtverlauf der Depositionskurven verändern sich in deren Anfangsteil (Bedeckungen unterhalb $\Theta = 0.1\,\mathrm{ML}$) die Interferenzbedingungen kaum. Bei geringen Bedeckungen basiert die Intensitätsänderungen der spiegelnd reflektierten He-Intensität hauptsächlich auf einer Variation der diffus streuenden Bereiche und nicht auf der Erzeugung zusätzlicher destruktiv interferierender Bereiche[4]. Deshalb ist eine quantitative Analyse der Anfangssteigung der Depositionskurven speziell im Hinblick auf die Größe des stabilen Keims im Rahmen diffuser Streuung gemäß Gl. 3.20 möglich. Die Anfangssteigung (d. h. der effektive diffuse Streuquerschnitt) ist ein Maß für für die charakteristische Größe der zu Beginn des Wachstums erzeugten Strukturen. Bei dieser Betrachtung wird für geringe Bedeckungen von einer Favorisierung der Keimbildung gegenüber dem Inselwachstum ausgegangen. Es lassen sich natürlich nur sinnvolle Aussagen machen, wenn die Fläche der Keime vollständig zur diffusen Streuung beiträgt und wenn es keine signifikante Anlagerung von Atomen an Substrat-Stufenkanten gibt. Außerdem sollte die Verteilung der Keime auf der Oberfläche gleichmäßig sein, also keine veränderte Keimdichte im diffus streuenden oder destruktiv interferierenden Bereich von Substrat Stufenkanten vorhanden sein. In Abb. 4.5 ist der aus der Anfangssteigung der Depositionskurven (vgl. Abb. 4.1) ermittelte effektive diffuse Streuquerschnitt in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur aufgetragen. Im Temperaturbereich zwischen $T = 36\,\mathrm{K}$ und $T = 48\,\mathrm{K}$ sieht man einen Bereich eines konstanten und sehr hohen effektiven diffusen Streuquerschnitts je Ag-Atom von $\Sigma = 168\,\mathrm{\AA}^2$ (bei $\vartheta_i = 45°$, $E_{He} = 24.3\,\mathrm{meV}$). Vergleicht man diesen Wert mit bekannten Streuquerschnitten für einzelne, immobile Fehlstellen auf der Pt(111)-Oberfläche ($\Sigma = 150\,\mathrm{\AA}^2$, bei $\vartheta_i = 40°$) [121] und dem für isolierte CO-Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche ($\Sigma = 123\,\mathrm{\AA}^2$, bei $\vartheta_i = 40°$) [122, 123], so liegt die Schlußfolgerung nahe, daß bei Temperaturen unterhalb von $T = 48\,\mathrm{K}$ bei geringen Bedeckungen einzelne Ag-Atome (Monomere) auf der Pt(111)-Oberfläche vorliegen[5]. Bei einem Vergleich der diskutierten experimentellen Werte ist anzumerken, daß der gemessene effektive diffuse Streuquerschnitt sowohl stark von der Streugeometrie als auch von der Energie der He-Atome abhängt [124]. Da alle hier betrachteten diffusen Streuquerschnitte bei etwa derselben Energie der He-Atome ermittelt wurden, kann bei einem

[4]Die Nukleation ist dabei oft nicht isotrop über der ganzen Oberfläche verteilt, es gibt besonders im Bereich von Substratstufen Veränderungen der Keimdichte, so daß es auch im Anfangsstadium des Wachstums zu unterschiedlichen Intensitätsveränderungen bei verschiedenen Interferenzbedingungen aufgrund von destruktiv interferierenden Bereichen von Substratterrassen kommen kann.

[5]Daß es sich bei den stabilen Strukturen um Dimere (Cluster aus zwei Atomen) oder um einen noch größeren Keim handelt, ist extrem unwahrscheinlich, da in diesem Falle nach einfachen geometrischen Überlegungen (Überlagerung von diffus streuenden "Kreisen" einzelner Atome in kleinen Clustern) der diffuse Streuquerschnitt von Monomeren größer als $\Sigma = 280\,\mathrm{\AA}^2$ wäre.

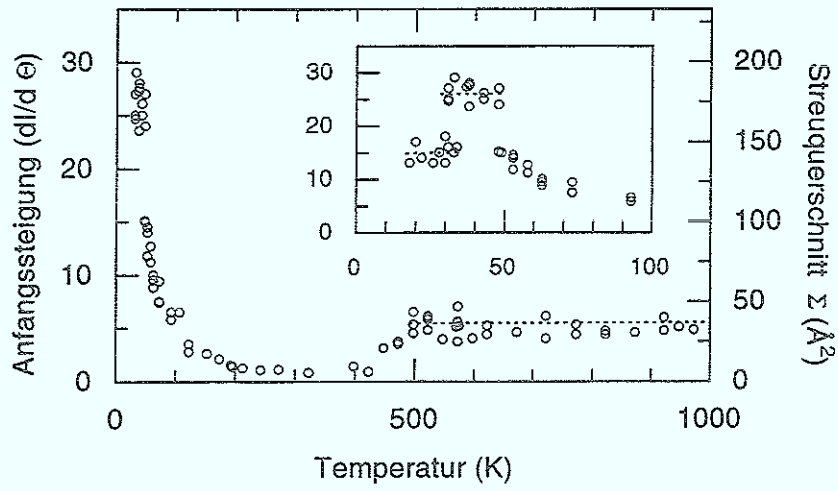


Abbildung 4.5: Effektiver diffuser Streuquerschnitt von Ag auf Pt(111) in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Die Meßwerte wurden aus den Anfangssteigungen von Depositionskurven, die bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen aufgenommen wurden, ermittelt. Im Auschnitt ist der Bereich geringer Bedeckung vergrößert dargestellt. Die Aufdampfrate betrug $R = 3.7 \cdot 10^{-4}$ ML/s, die Messungen wurden in $[11\bar{2}]$-Richtung bei $E_{He} = 24.3$ meV, $\chi = 90°$ durchgeführt.

ungefähren Vergleich der effektiven diffusen Streuquerschnitte auf eine Energiekorrektur verzichtet werden. Wegen der unterschiedlichen Streugeometrie sind die Werte in erster Näherung jedoch mit dem geometrischen Faktor $1/\cos\vartheta_i$ zu korrigieren [43]. Dabei ergibt sich aus den dargestellten Experimenten ein Streuquerschnitt für ein Ag-Monomer von $\Sigma = 155\,\text{Å}^2$ bezogen auf einen Einfallswinkel von $\vartheta_i = 40°$. Für eine quantitative Diskussion der von uns experimentell ermittelten Abhängigkeit der diffusen Streuquerschnitte von Ag auf einer Pt(111)-Oberfläche wird auf Ref. [125] verwiesen.

Erwartungsgemäß nimmt der effektive diffuse Streuquerschnitt von Ag auf Pt(111) bei höheren Oberflächentemperaturen kontinuierlich ab. Dies entspricht einer Zunahme der Größe der gebildeten Keime. Auffallend ist der Sprung des effektiven diffusen Streuquerschnitts bei $T = 48\,\text{K}$ auf $\Sigma \approx 100\,\text{Å}^2$. Dieser Sprung kann durch die Zunahme der Größe des stabilen Keims von einem Monomer zu einem Dimer interpretiert werden. Der gemessene Wert ($\Sigma \approx 100\,\text{Å}^2$) ist in guter Übereinstimmung mit dem effektiven diffusen Streuquerschitt von $\Sigma_{Dimer} = 102\,\text{Å}^2$, der aus der geometrischen Überlagerung zweier Monomerquerschnitte im Abstand der Pt-Gitterkonstante folgt. Die Bestimmung von größeren stabilen Keimen bei höheren Oberflächentemperaturen ist nicht zweifelsfrei möglich. Bei diesen Temperaturen ist kein Knick in den Aufdampfkurven aufzulösen, und eine exakte Bestimmung des Intensitätsabfalls in der Keimungsphase größerer Keime ist nicht gegeben. Der keimungsbedingte Intensitätsabfall umfaßt wegen der geringen Keimdichte in diesem Fall nur den Bedeckungsbereich unterhalb von $\Theta = 0.001$ ML. Die kontinuierliche Abnahme des mit He-Streuung gemessenen effektiven diffusen Streuquer-

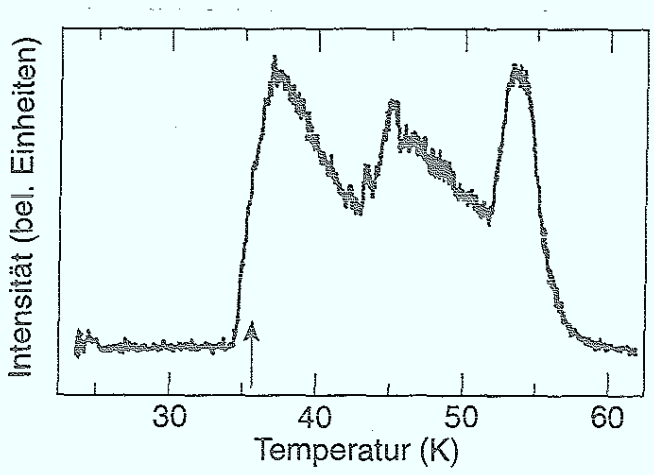


Abbildung 4.6: H_2 im Restgas der Streukammer, gemessen mit einem Quadropolmassenspektrometer. Während der Messung wurde die Temperatur der Pt-Probe von $T = 20\,\mathrm{K}$ mit einer Heizrate von $r = 1\,\mathrm{K/s}$ erhöht. Aus dem ersten Anstieg der H_2-Intensität erhält man die Desorptionstemperatur des Wasserstoffs von der Probe. Bei den weiteren Maxima handelt es sich im wesentlichen um H_2-Desorption vom He-Kryostaten der Probenkühlung. Vor dem Heizen wurde der Kristall einige Zeit ($t = 1800\,\mathrm{s}$) bei $T = 20\,\mathrm{K}$ dem Restgas ausgesetzt.

schnitts hat somit im Wesentlichen zwei Ursachen: Zum einen die tatsächliche Zunahme der Größe des stabilen Keimes mit der Oberflächentemperatur und zum anderen das schon bei geringeren Bedeckungen einsetzende Wachstum der Inseln. Diese beiden Effekte ließen sich bisher noch nicht separieren.

Oberhalb von ungefähr $T = 500\,\mathrm{K}$ steigt der effektive diffuse Streuquerschnitt erneut auf ungefähr $\Sigma \approx 35\,\mathrm{Å}^2$ an (Abb. 4.5). Dabei ist diese Zunahme des effektiven diffusen Streuquerschnitts genau in dem Temperaturbereich zu beobachten, in dem ein Übergang von einem Stufenwanderungswachstum hin zu einem Inselwachstum stattfindet. Außerdem ist zwischen $T = 450\,\mathrm{K}$ und $T = 650\,\mathrm{K}$ ein deutlicher Knick in den Depositionskurven bei einer Bedeckung von ungefähr $\Theta = 0.05\,\mathrm{ML}$ vorhanden. Es bilden sich folglich viele kleine Keime, bevor das Wachstum derselben einsetzt. Ausgehend von dem oben ermittelten diffusen Streuquerschnitt für ein Ag-Monomer muß es sich bei diesen Strukturen um Cluster handeln, die aus 7–12 Atomen bestehen. Eine ausführliche Diskussion dieser neuen Strukturen, die sich bei hohen Temperaturen ausbilden und auch schon von Becker und Mitarbeitern mittels der Streuung thermischer He-Atome beobachtet wurden [116], erfolgt im nächsten Abschnitt.

Ein weiteres auffallendes Phänomen ist der effektive diffuse Streuquerschnitt von $\Sigma \approx 100\,\mathrm{Å}^2$ bei sehr tiefen Temperaturen (unterhalb $T = 36\,\mathrm{K}$). Er ist damit niedriger als zwischen $T = 36 - 48\,\mathrm{K}$ (siehe Abb. 4.5). Ein damit verbundener größerer stabiler Keim bei tieferen Temperaturen steht im Widerspruch zur klassischen Theorie. *Thermische Desorptions-Spektroskopie* (TDS) ergab, daß die Desorptionstemperatur von

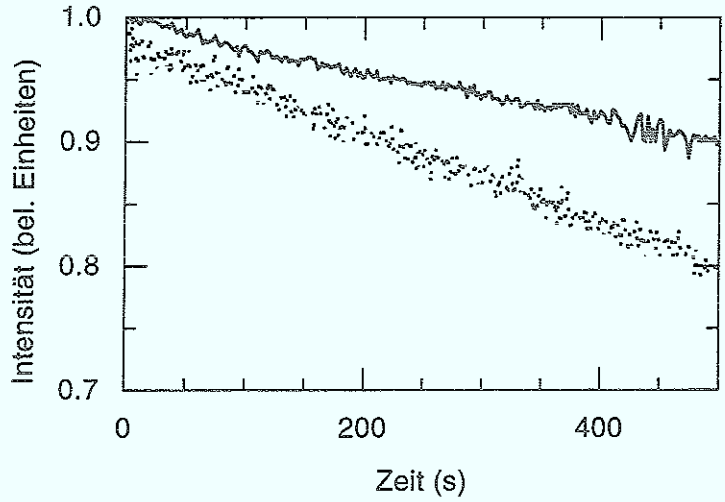


Abbildung 4.7: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit der Zeit. Bei einer Oberflächentemperatur von $T = 40\,\mathrm{K}$ ist nur eine geringe Abnahme der reflektierten He-Intensität aufgrund von Adsorption aus dem Restgas zu beobachten (durchgezogene Linie). Bei $T = 34\,\mathrm{K}$ ist die Abnahme der Intensität sehr viel stärker (gestrichelte Linie), dies kann auf die Adsorption von H_2 zurückgeführt werden.

molekularem Wasserstoff auf der reinen Pt(111)-Oberfläche gerade bei $T = 36\,\mathrm{K}$ liegt (Abb. 4.6). Dies bedeutet, daß bei tieferen Temperaturen immer geringe Mengen von H_2 aus dem Restgas der UHV-Kammer auf der Oberfläche adsorbieren. Diese Adsorption unterhalb von $T = 36\,\mathrm{K}$ ist auch durch die erhöhte kontinuierliche Abnahme der spiegelnd reflektierten Intensität nachweisbar (Abb. 4.7). Da bei diesen Temperaturen der Wasserstoff auf der Oberfläche sehr mobil ist, könnte man den geringeren effektiven diffusen Streuquerschnitt von Ag bei Temperaturen unterhalb von $T = 36\,\mathrm{K}$ durch die Anlagerung (und eventuelle Dissoziation) von bereits auf der Oberfläche vorhandenem H_2 an einzelne "Ag-Adatome" auf der Oberfläche erklären. Bei der Deposition von Ag-Atomen auf einer mit H_2 belegten Oberfläche kommt dann nicht der volle diffuse Streuquerschnitt der einzelnen Ag-Atome zur Wirkrung, sondern es bilden sich Inseln bestehend aus einem Ag-Atom und Wasserstoff. Dabei trägt das Ag nur mit dem effektiven diffusen Streuquerschnitt eines Teils dieser Inseln zur Abnahme der spiegennd reflektierten He-Intensität bei, gleichzeitig kann sich auch der effektive diffuse Streuquerschnitt des Wasserstoffs auf der Oberfläche verändern, da er sich eventuell zu Inseln um einzelne Ag-Adatome zusammenlagert Somit entspricht der mittels der diffusen He-Streuung gemessene effektive diffuse Streuquerschnitt für die deponierten Ag-Atome auf einer mit Wasserstoff belegten Oberfläche nicht mehr dem eines Monomers sondern ist geringer. Wesentlich unwahrscheinlicher ist die Erklärung für den geringeren effektiveren diffusen Streuuquerschnitt von Ag auf einer mit H_2 vorbelegten Oberfläche, bei der der adsorbierte Wasserstoff die Mobilität der Ag-Atome derart erhöht, daß der stabile Ag-Keim unterhalb von $T = 36\,\mathrm{K}$ ein Ag-Dimer ist.

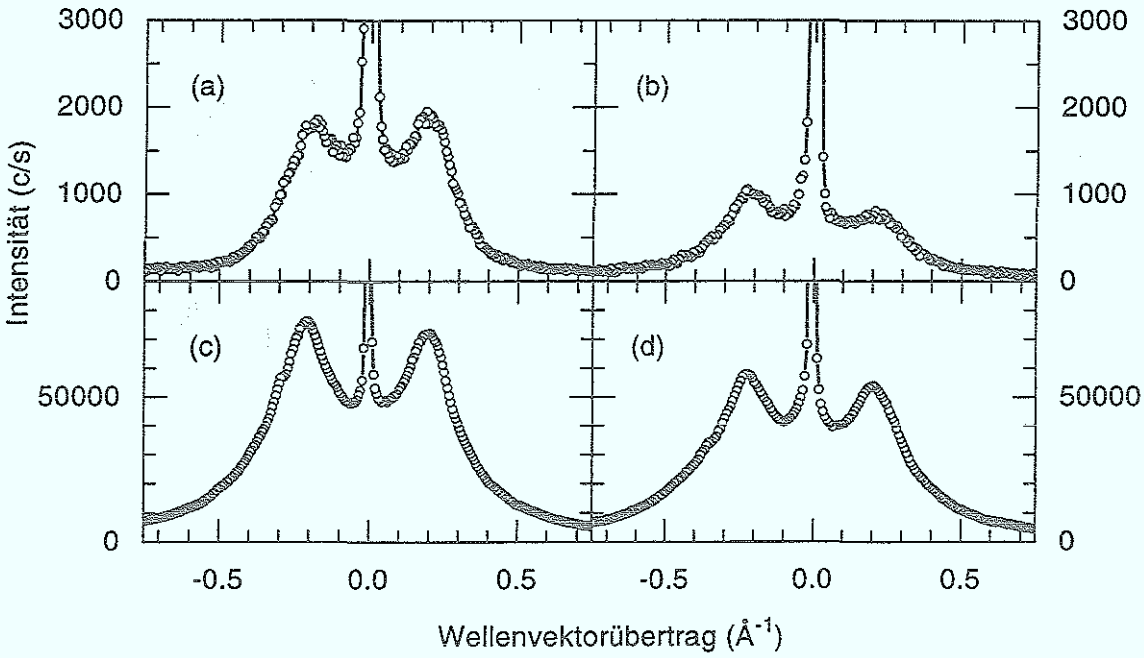


Abbildung 4.8: He-Beugungsprofile entlang der $[11\bar{2}]$-Richtung von einer mit $\Theta = 0.5$ ML Ag bei $T = 38$ K (a) und (b), sowie bei $T = 700$ K (c) und (d) mit einer Rate von $R = 1.8 \cdot 10^{-3}$ ML/s bedampften Pt(111)-Oberfläche. Die Teilbilder (a) und (c) sind unter Anti-Phase Streubedingung ($E_{He} = 32.0$ meV bzw. $E_{He} = 31.2$ meV, $\chi = 90°$, $T = 38$ K) und die Teilbilder (b) und (d) unter In-Phase Streubedingung ($E_{He} = 22.7$ meV bzw. $E_{He} = 23.9$ meV, $\chi = 90°$, $T = 38$ K) aufgenommen.

4.2 Charakterisierung der Keimung und des Inselwachstums von Ag auf Pt(111)

Sowohl beim dreidimensionalen Wachstum als auch beim sogenannten zweidimensionalen Inselwachstum bilden sich oft regelmäßig angeordnete Strukturen aus, die auf Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen bzw. ganzen Inseln basieren (vgl. Abschnitt 2). Im folgenden soll dieses Phänomen ausführlich anhand von Ag-Strukturen auf der Pt(111)-Oberfläche im Submonolagenbereich, die bei tiefen und bei hohen Oberflächentemperaturen entstehen, diskutiert werden.

4.2.1 Struktur der Inselverteilung

Aus den He-Beugungsprofilen, insbesondere im Bereich des (0,0)-Reflexes, lassen sich Rückschlüsse auf Stufen- und Inselverteilungen auf Oberflächen gewinnen. In Abb. 4.8 sind He-Beugungsprofile des spiegelnd reflektierten Strahls für eine Bedeckung von $\Theta = 0.5$ ML unter In- und Anti-Phase Streubedingungen für Oberflächentemperaturen von

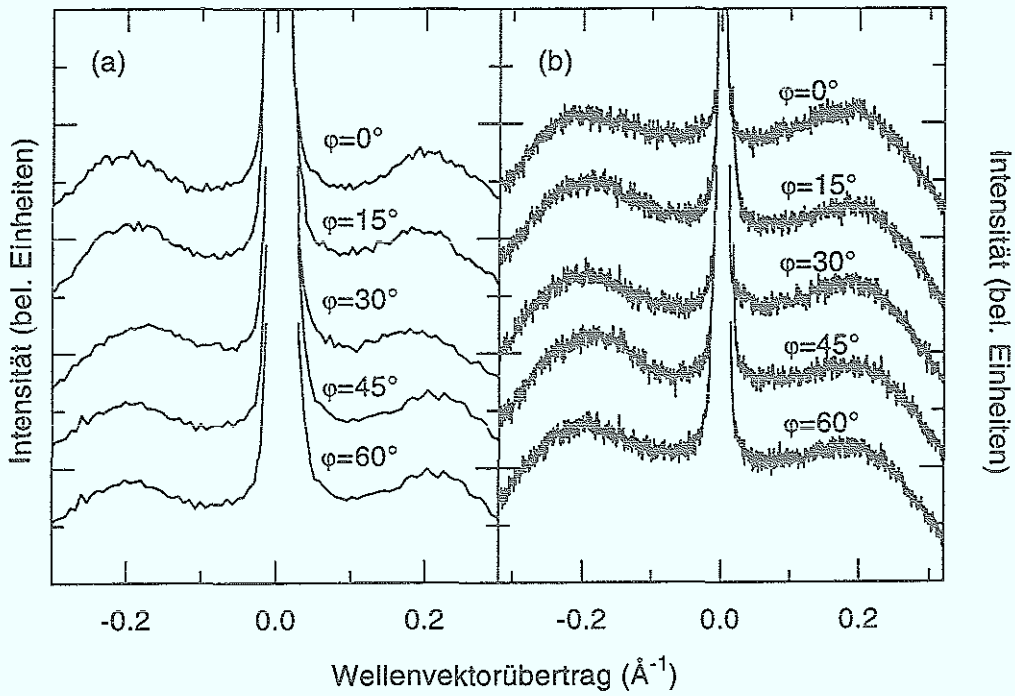


Abbildung 4.9: He-Beugungsprofile in Abhängigkeit von der azimutalen Orientierung ($\varphi = 0°$: $< 11\bar{2} >$-Richtung; $\varphi = 30°$: $< 1\bar{1}0 >$-Richtung) von einer mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag bei $T = 38\,\mathrm{K}$ (a) und $T = 700\,\mathrm{K}$ (b) mit einer Rate von $R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$ bedampften Pt(111)-Oberfläche. Die Profile wurden bei $E_{He} = 21.6\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$, $T = 38\,\mathrm{K}$ (a) bzw. $T = 700\,\mathrm{K}$ (b) aufgenommen.

$T = 38\,\mathrm{K}$ und $T = 700\,\mathrm{K}$ dargestellt[6]. Trotz der unterschiedlichen Kristalltemperatur sind sich die Beugungsprofile sehr ähnlich. In beiden Fällen liegen symmetrisch um den (0,0)-Reflex aufgespalten zwei Satelliten bei einem Wellenvektorübertrag von $Q \approx \pm 0.2\,\mathrm{Å}^{-1}$. Dies entspricht im Realraum einer regelmäßigen Anordnung mit einem charakteristischen Abstand von $D = \frac{2\pi}{Q} \approx 30\,\mathrm{Å}$. In beiden Fällen handelt es sich um eine isotrope Anordnung der Strukturen, denn eine azimutale Abhängigkeit der Beugungsprofile ist nicht nachweisbar. Insbesondere liegt keine durch das Substrat induzierte sechszählige, dreizählige bzw. zweizählige Symmetrie vor (Abb. 4.9). Ebenso ist beiden Fällen gemeinsam, daß die Überstrukturpeaks bereits bei relativ geringen Bedeckungen ($\Theta = 0.1\,\mathrm{ML}$) nachweisbar sind.

Wie schon aus der Analyse der Depositionskurven bekannt (siehe Abschnitt 4.1) handelt es sich in beiden Fällen um zwei vollkommen unterschiedliche Strukturen. Tatsächlich wächst Ag bei tiefer Temperatur dreidimensional auf, während bei der hohen Temperatur eine Art 2D-Inselwachstum vorliegt (siehe Abb. 4.1 und 4.5). Die Position der Überstrukturpeaks, und somit auch die charakteristischen Längen im Realraum hängen in den Messungen bei tiefen Temperaturen sehr stark von der gewählten Oberflächentemperatur

[6]Die genauen Streubedingungen für In- und Anti-Phase wurden aus Interferenzkurven ermittelt (vgl. Abb. 4.4).

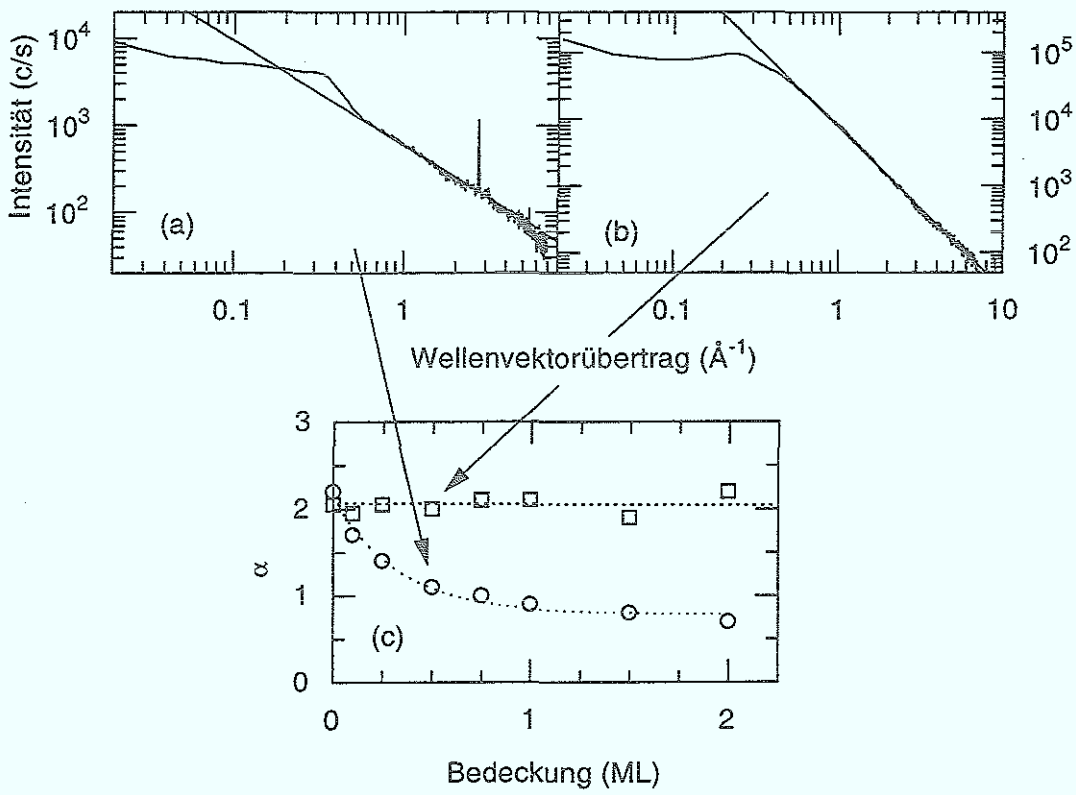


Abbildung 4.10: He-Beugungsprofile einer mit $\Theta = 0.5$ ML Al bei $T = 38$ K (a) und $T = 700$ K (b) bedampften Pt(111)-Oberfläche (Rate $R = 1.8 \cdot 10^{-3}$ ML/s) bis zu hohen Impulsüberträgen in einer doppellogarithmischen Darstellung (in Teilbild (b) ist aufgrund der großen Schrittweite der Messung die erste Beugungsordnung nicht aufgelöst). Die eingezeichnete Anpassung erfolgte mittels der algebraischen Funktion $I \propto Q^{-\alpha}$ (Gl. 3.19), einer Geraden in der gewählten Darstellung, nur bei höheren Wellenvektorüberträgen, so daß der Einfluß der Überstrukturreflexe vernachlässigt werden kann. (c) "Rauhigkeits"-Exponent α in Abhängigkeit von der Ag-Bedeckung für eine Aufdampftemperatur von $T = 38$ K (Kreise) und $T = 700$ K (Quadrate) dargestellt. Die der Auswertung zugrundeliegenden Polarprofile wurden bei $E_{He} = 21.6$ meV, $\chi = 90°$, $T = 38$ K aufgenommen.

während des Aufdampfens ab (siehe dazu auch Abb. 4.15). Mit steigender Aufdampftemperatur wird der Abstand der Überstrukturpeaks zum (0,0)-Reflex immer kleiner, bis sie bei ca. $T = 150$ K kaum noch vom (0,0)-Reflex zu trennen sind. Außerdem nimmt ihr Abstand vom (0,0)-Reflex bei derselben Oberflächentemperatur mit zunehmender Aufdampfrate leicht zu. Die charakteristische Länge der Strukturen im Submonolagenbereich bei hohen Temperaturen hängt hingegen nicht von der Aufdampftemperatur oder der Aufdampfrate ab. Die Position der Überstrukturpeaks ist bei Deposition oberhalb von $T = 600$ K bis zur Desorptionstemperatur des Ag ($T = 1050$ K [100–102]) nahezu unverändert. Außerdem scheint die Struktur besser geordnet zu sein, da man die höheren Beugungsordnungen der Überstrukturreflexe noch auflösen kann. Die weiteren

Untersuchungen beschränken sich im wesentlichen auf Strukturen die bei $T = 38\,\mathrm{K}$ und $T = 700\,\mathrm{K}$ erzeugt wurden, da bei diesen Strukturen die qualitative Übereinstimmung der He-Beugungsprofile am besten ist.

Trotz der augenscheinlichen Ähnlichkeit der Beugungsmuster in Abb. 4.8 und 4.9 zeigt eine quantitative Analyse der He-Beugungsprofile, daß die Form der Beugungsprofile bei hohen und tiefen Temperaturen Unterschiede aufweist. Dies gilt besonders, wenn man den Intensitätsverlauf zu höheren Wellenvektorüberträgen hin betrachtet. Im Abschnitt 3.1 wurde gezeigt, daß die Rauhigkeit der Oberfläche einen entscheidenen Einfluß auf die Form der Beugungsprofile hat. Abb. 4.10 zeigt eine Anpassung der allgemeinen Funktion $I \propto Q^{-\alpha}$ (vgl. Gl. 3.19) an Beugungsprofile der mit unterschiedlicher Ag-Bedeckung belegten Pt(111)-Oberfläche jeweils für die Aufdampftemperaturen $T = 38\,\mathrm{K}$ und $T = 700\,\mathrm{K}$. Bei der Anpassung wurden nur diejenigen Teile der Profile berücksichtigt, auf die die zusätzlichen Reflexe der Überstruktur keinen Einfluß haben. Man erkennt an den in Abb. 4.10a und b gezeigten Beispielen, daß der Kurvenverlauf sich oberhalb eines Wellenvektorübertrages von $Q \approx 0.5\,\mathrm{\AA}^{-1}$ in einer doppellogarithmischen Darstellung sehr gut durch eine Gerade beschreiben läßt. In Abb. 4.10c sind die ermittelten "Rauhigkeits"-Exponenten α als Funktion der Ag-Bedeckung aufgetragen. Im Falle der Hochtemperaturprofile ist keine Veränderung der langreichweitigen Profilform bei Erhöhung der Ag-Bedeckung festzustellen. Der "Rauhigkeits"-Exponent α der Potenzfunktion hat über den gesamten untersuchten Bedeckungsbereich den konstanten Wert zwei (Quadrate in Abb. 4.10), der eine *glatte* Oberfläche charakterisiert [83]. Bei den Tieftemperaturprofilen ist hingegen eine starke Zunahme der Oberflächenrauhigkeit festzustellen (Kreise in Abb. 4.10): Der Exponent der Potenzfunktion sinkt von $\alpha = 2$ innerhalb der ersten Monolage kontinuierlich bis auf $\alpha = 1$. Zu hohen Bedeckungen ist dann ein weiterer leichter Abfall des Wertes festzustellen. Je niedriger der Exponent ist, desto rauher ist die Oberfläche. Theoretisch liegt im Falle eines Exponenten von eins schon eine logarithmische Divergenz der Höhen-Korrelations-Funktion vor. Zumindest kann aus dieser Analyse der Beugungsprofile der Schluß gezogen werden, daß das Ag bei $T = 700\,\mathrm{K}$ in Form von glatten Schichten aufwächst und bei $T = 38\,\mathrm{K}$ die Oberfläche während des Wachstums immer rauher wird. Insbesondere bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ ist die Rauhigkeit der Oberflächen der beiden Strukturen sehr unterschiedlich, obwohl in beiden Fällen ähnliche Überstrukturreflexe im Beugungsbild beobachtet werden.

Bei den bisherigen Betrachtungen der Beugungsprofile wurde die diffuse Streuung an Punktdefekten oder Stufenkanten außer acht gelassen. In Abschnitt 3.1 wurde jedoch gezeigt, daß man in Abhängigkeit von der Struktur der diffusen Streuer unterschiedliche Regenbogenmuster in den Beugungsprofilen erhält. Da zur Ermittlung der Regenbogenstruktur insbesondere die Bereiche von Beugungsprofilen mit hohen Wellenvektorüberträgen (bis zu $Q = 10\,\mathrm{\AA}^{-1}$) von Interesse sind, ist eine Separation von elastischem und inelastischem Anteil in den Beugungsprofilen unerläßlich, weil zu höheren Wellenvektorüberträgen hin der inelastische Anteil gegenüber dem elastischen Anteil immer stärker an Bedeutung gewinnt. In Abb. 4.11 sind Polarprofile dargestellt, die in einem weiten Wel-

lenvektorübertragsbereich gemessen wurden. Es ist jeweils die Gesamtintensität (durchgezogene Linie) und der rein elastische Anteil (gestrichelte Linie) der Intensität dargestellt. Der elastische Anteil des Beugungsbildes wurde in der gesamten Messung wie die Gesamtintensität aus der Integration des elastischen Peaks der Flugzeitspektren gewonnen. Da es sich bei Regenbogenstrukturen um sehr schwache und nicht scharf lokalisierte Strukturen handelt, wurden die Beugungsprofile und die Flugzeitmessungen in einem groben Raster aufgenommen. Zur Verbesserung der Statistik wurde in den Beugungsprofilen die Gesamtintensität an jeder Position fünf Sekunden lang gemessen und in den Flugzeitspektren wurde sogar jeweils über 100 s gemittelt. In der Regel ist die erste Beugungsordnung in den Spektren in $[11\bar{2}]$-Richtung wegen des groben Rasters der Meßwerte nicht zu sehen. Bei dem in Abb. 4.11a gezeigten Beugungsprofil der reinen Pt(111)-Oberfläche sind entlang der $[11\bar{2}]$-Richtung sowohl im Verlauf der Gesamtintensität, als auch im Verlauf der rein elastisch gestreuten He-Intensität keine markanten Strukturen zu erkennen. Im Gegensatz dazu weist das Beugungsbild einer mit $\Theta = 0.5$ ML Ag bei $T = 38$ K bedampften Oberfläche (Abb. 4.11b) sogar schon im Verlauf der Gesamtintensität Strukturen auf, die bei dem rein elastischen Anteil der gestreuten He-Intensität erwartungsgemäß noch wesentlich deutlicher zum Vorschein kommen. Es zeigt sich, daß diese Strukturen mittels des in Abschnitt 3.1 entwickelten Modells zur Streuung an Punktdefekten (Gl. 3.26) nicht zufriedenstellend beschrieben werden können. Das Beugungsbild kann jedoch durch Streuung an Lineardefekten (Gl. 3.24) qualitativ sehr gut beschrieben werden. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.5$ ML bei tiefen Temperaturen zahlreiche Inseln vorliegen, deren Umrandung für thermische He-Atome wie linear ausgedehnte Streuer wirkt. Die in der Abbildung eingezeichnete Anpassung (gepunktete Linie) basiert auf Gl. 3.24 mit einem Radius des Halbzylinders von $R_0 = 2.77$ Å. Der Wert von R_0 stimmt recht gut mit der zu erwartenden Höhe einer monoatomaren Stufe von $h \approx 2.4$ Å überein. Dennoch muß berücksichtigt werden, daß es sich hier um ein einfaches und in vielen Punkten unrealistisches Modell handelt[7]. Weiterhin ist aus der Auswertung der Depositionskurven und der Bestimmung des Rauhigkeitsexponenten aus den Beugungsprofilen bekannt, daß es bei einer Depositionstemperatur von $T = 38$ K und einer Bedeckung von $\Theta = 0.5$ ML bereits zur Nukleation höherer Lagen auf den Inseln in der ersten Lage kommt. Dies kann zu einer weiteren Verformung des Wechselwirkungspotentials an den Stufenkanten und eventuell zu einer Erhöhung der scheinbaren Stufenhöhe der Ag-Inseln führen. Aufgrund des hexagonalen Grundgitters der Pt(111)-Oberfläche gibt es klar definierte Vorzugsrichtungen für Stufenkanten auf der Oberfläche. Wenn die Regenbogenstrukturen tatsächlich durch Stufenkanten bedingt sind, sollte es bei den Regenbogenstrukturen eine starke Richtungsabhängigkeit geben [91]. Abb. 4.11c zeigt, daß dies der Fall ist. Die Polarprofile aus Abb. 4.11c und b wurde von derselben Fläche aufgenommen, (b) jedoch entlang einer Richtung, die um $\varphi = 5°$ azimutal gegen die $[11\bar{2}]$-Richtung verdreht ist. Man erkennt weder in der Gesamtintensität noch im

[7]Eine genaue Diskussion der Stufenhöhe der erzeugten Strukturen erfolgt im folgenden Abschnitt

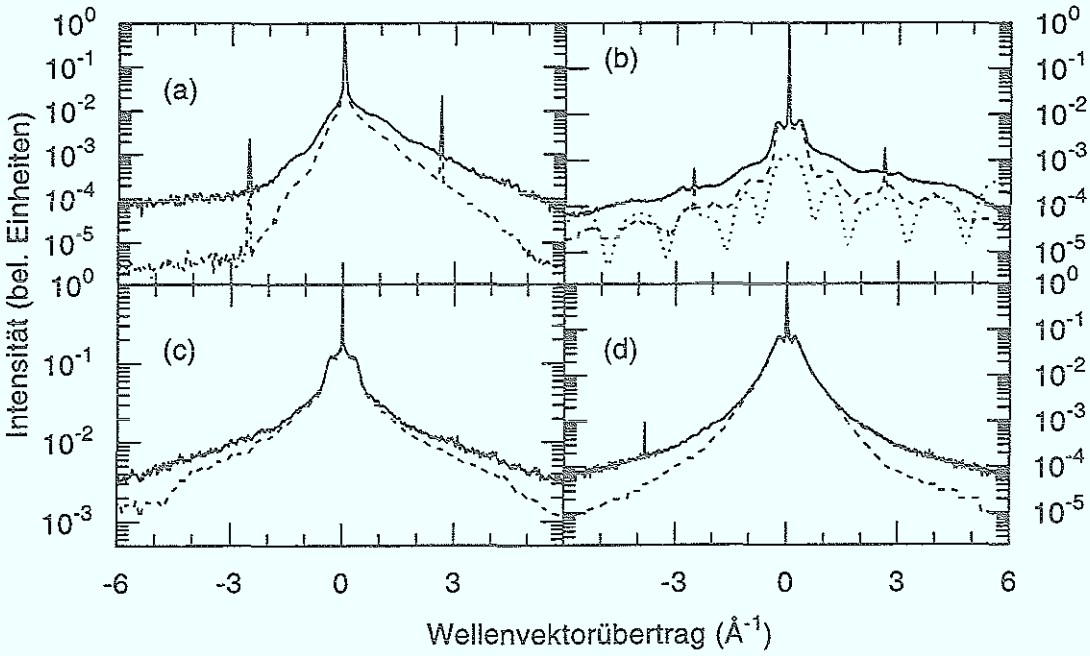


Abbildung 4.11: Integrierte Intensität — elastischer und inelastischer Anteil — (durchgezogene Linie) und elastisch gestreute Intensität (gestrichelte Linie) der He-Beugungsprofile von: (a) reine Pt(111)-Oberfläche, (b) und (c) $\Theta = 0.5$ ML Ag auf Pt(111) bei $T = 38$ K aufgedampft und (d) $\Theta = 0.5$ ML Ag auf Pt(111) bei $T = 700$ K aufgedampft. Alle Messungen wurden bei $E_{He} = 21.6$ meV, $\chi = 90°$, $T = 38$ K durchgeführt. (a), (b) und (d) wurden in $[11\bar{2}]$-Richtung gemessen. Bei (c) ist die Oberfläche um 5° gegenüber der $[11\bar{2}]$-Richtung verdreht. Die Anpassung (gepunktete Linie) in (c) basiert auf Gl. 3.24 und einem Radius der Defekte von $R_0 = 2.77$ Å.

rein elastischen Anteil eindeutige Regenbogenstrukturen. Diese Tatsache unterstützt die Aussage, daß die in Abb. 4.11b beobachtete Feinstruktur der Beugungsprofile einer mit $\Theta = 0.5$ ML Ag bei $T = 38$ K bedampften Pt(111)-Oberfläche auf der diffusen Streuung von Stufenkanten beruht. Im Gegensatz dazu zeigt die bei $T = 700$ K mit $\Theta = 0.5$ ML Ag entstehende "Struktur" im Beugungsbild keine erkennbaren Anzeichen für zusätzliche Defekte durch das Deponieren von Ag (Abb. 4.11d). Die Deposition bei hohen Oberflächentemperaturen läßt also keine zusätzlichen markanten Stufen in größerer Zahl entstehen, obwohl wegen der Existenz von Überstrukturreflexen auch bei hohen Oberflächentemperaturen zahlreiche kleine Strukturen vorkommen müssen. Dies kann nur bedeuten, daß die Strukturinformation von einer insgesamt recht flachen Schicht stammt, es sich folglich um mosaikähnliche "eingebettete" Ag-Strukturen handelt, wie sie von Röder und Mitarbeitern [47] für dieses System vorgeschlagen wurden. Für die weitere Diskussion wird im folgenden Abschnitt die Stufenhöhe auf den bei hohen und tiefen Temperaturen präparierten Oberflächenstrukturen noch auf eine direktere Weise bestimmt.

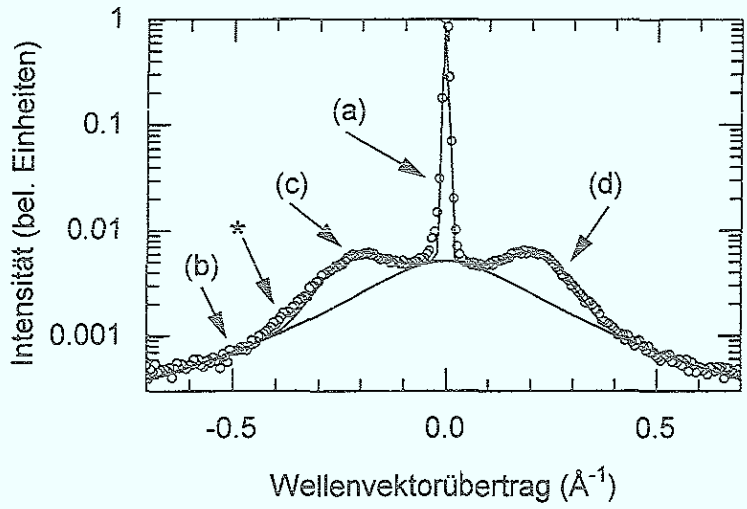


Abbildung 4.12: Beispiel für die Anpassung der Beugungsprofile von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche. Das Beugungsprofil entspricht dem aus Abb. 4.8a. Der spiegelnd reflektierte Strahl wurde mittels eines Gaußprofils (a) mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von $\Delta Q_G = 0.0094\,\text{Å}^{-1}$ (Instrumentenfunktion) und einer mit der Instrumentenfunktion gefalteten Lorentzfunktion (b) mit einer FWHM von $\Delta Q_L = 0.39\,\text{Å}^{-1}$ angepaßt. Die beiden Satelliten wurden jeweils durch eine Gaußfunktion der Halbwertsbreite $\Delta Q_S = 0.23\,\text{Å}^{-1}$ angepaßt (c) und (d). An der mit einem Stern markierten Stelle ist nach Abzug der Satelliten erster Ordnung noch deutlich eine höhere Beugungsordnung zu erkennen.

4.2.2 Höhe der Ag-Inseln

Ein charakteristisches Merkmal von Strukturen auf Oberflächen ist ihre Höhe über dem eigentlichen Substrat, da man über sie Informationen über die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat erhält. Alternativ zu der im vorigen Abschnitt durchgeführten Abschätzung der Stufenhöhe kann man mittels der Streuung thermischer He-Atome auch eine absolute Bestimmung der Stufenhöhe aus den Streubedingungen für In- und Anti-Phase Streuung vornehmen. Zu diesem Zweck wurden Polarprofile des spiegelnd reflektierten He-Strahles inklusive seiner Satelliten in $[11\bar{2}]$-Richtung bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.5\,\text{ML}$ für $T = 38\,\text{K}$ und $T = 700\,\text{K}$ bei verschiedenen He-Strahlenergien aufgenommen (siehe auch Abb. 4.8). Man erkennt insbesondere im Falle der bei tiefen Temperaturen erzeugten Strukturen deutliche Unterschiede zwischen den unter In- und Anti-Phase Streuung aufgenommenen Beugungsbildern. Es verändert sich nicht nur die absolute Höhe der Überstrukturreflexe, sondern auch die relative Höhe zwischen den beiden Überstrukturreflexen bei positiven bzw. negativen Wellenvektorüberträgen.

Bei der Bestimmung der Stufenhöhe der hier untersuchten Oberflächen muß zwischen der Höhe der aufgedampften Strukturen (im folgenden Inselstufe genannt) und den monoatomaren Stufen des Substrates (im folgenden Substratstufen genannt), die auf jedem realen Kristall schon vor der Deposition vorhanden sind, unterschieden werden. Die Substratstufen der Pt(111)-Oberfläche entstehen im wesentlichen durch die Fehlorientie-

rung der Kristalloberfläche beim Schneiden des Kristalls. Eine Trennung der Substrat- und Inselstufenhöhen kann leicht vorgenommen werden, wenn man sich auf die Auswertung von Beugungsstrukturen, die ausschließlich mit einer der beiden Stufenarten zusammenhängen, beschränkt. In dem hier betrachteten Fall sind dies für die Inselstufen die Beugungssatelliten bei Wellenvektorüberträgen von $Q \approx \pm 0.2\text{Å}^{-1}$. Eine Analyse dieser Strukturen als Funktion von der Streubedingung liefert somit Informationen über die Inselstufenhöhe. Es ist jedoch zu beachten, daß nicht nur die Intensität der Überstrukturreflexe, sondern auch die Intensität und Profilform des spiegelnd reflektierten He-Strahls variiert. Dadurch verändert sich auch der Untergrund der Überstrukturreflexe. Zur Auswertung der reinen Intensität der Überstrukturreflexe ist eine genaue Analyse des gesamten Beugungsprofils notwendig. Zu diesem Zweck wurde der Intensitätsverlauf des spiegelnd reflektierten He-Strahls durch die Summe zweier Profile angepaßt: Ein Gaußprofil mit der Halbwertsbreite des In-Phase Profils des spiegelnd reflektierten Strahls der reinen Oberfläche (Instrumentenfunktion), und ein Lorentzprofil, gefaltet mit der instrumentellen Gaußfunktion. Die beiden Satelliten wurden jeweils durch eine Gaußfunktion angepaßt. Abb. 4.12 zeigt das aus Abb. 4.8a bekannte Beugungsbild mit den einzelnen Komponenten der Anpassung. Aus den Gaußprofilen der Überstrukturreflexe (vgl. (c) und (d) aus Abb. 4.12) wurde jeweils deren Gesamtintensität I_S ermittelt und aus den Gauß- (a) und Lorentzprofilen (b) des (0,0)-Reflexes dessen Gesamtintensität I_0. In Abb. 4.13 ist das Verhältnis der Gesamtintensität der Überstrukturreflexe zur Gesamtintensität des Spiegelnd reflektierten He-Strahls (I_S/I_0) in Abhängigkeit von der Energie der He-Atome aufgetragen. Man erkennt einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Bildern. Im Teilbild (a) ist eine starke Oszillation der Intensitätsfunktion zu erkennen, im Teilbild (b) jedoch ist eine kontinuierliche Abnahme der Intensität lediglich von einer leichten Oszillation überlagert. Ordnet man die Streubedingungen, bei denen sich in Teilbild (a) Intensitätsmaxima ergeben, einer Anti-Phase Streubedingung zu[8], und berücksichtigt man, daß zwei aufeinanderfolgende Intensitätsmaxima um genau eine Interferenzordnung getrennt sind, so erhält man eine Abschätzung für die Stufenhöhe der Ag-Inseln. In diesem Fall ergibt sich $h \approx 2.3$Å, also einem Wert, der sehr gut demjenigen entspricht, den man aus der Gitterkonstante eines Ag- bzw. eines Pt-Kristalls berechnet: $h_{Ag} = 2.36$ Å; $h_{Pt} = 2.26$ Å. Im Falle der bei hohen Temperaturen erzeugten Strukturen kann hingegen keine eindeutige Aussage über die Stufenhöhe getroffen werden. Basierend auf den gemessenen Interferenzkurven (Abb. 4.13b) kann keine Streubedingung für konstruktive oder destruktive Interferenz zwischen Inseln und Substrat angegeben werden. Der monotone Intensitätsverlauf legt hingegen die Vermutung nahe, daß im gesamten untersuchten Bereich weder eine In- noch eine Anti-Phase Streubedingung vorliegt. Es muß sich also um sehr flache Strukturen handeln. Geht man von dieser Tatsache aus, so muß die Stufenhöhe der gebildeten Strukturen unterhalb von $h \approx 0.2$ Å liegen. Diese sehr

[8]Die Ursache für die Überstrukturreflexe liegt in der regelmäßigen Anordnung der Terrassen, somit ist die Intensität der Satelliten in Anti-Phase am stärksten

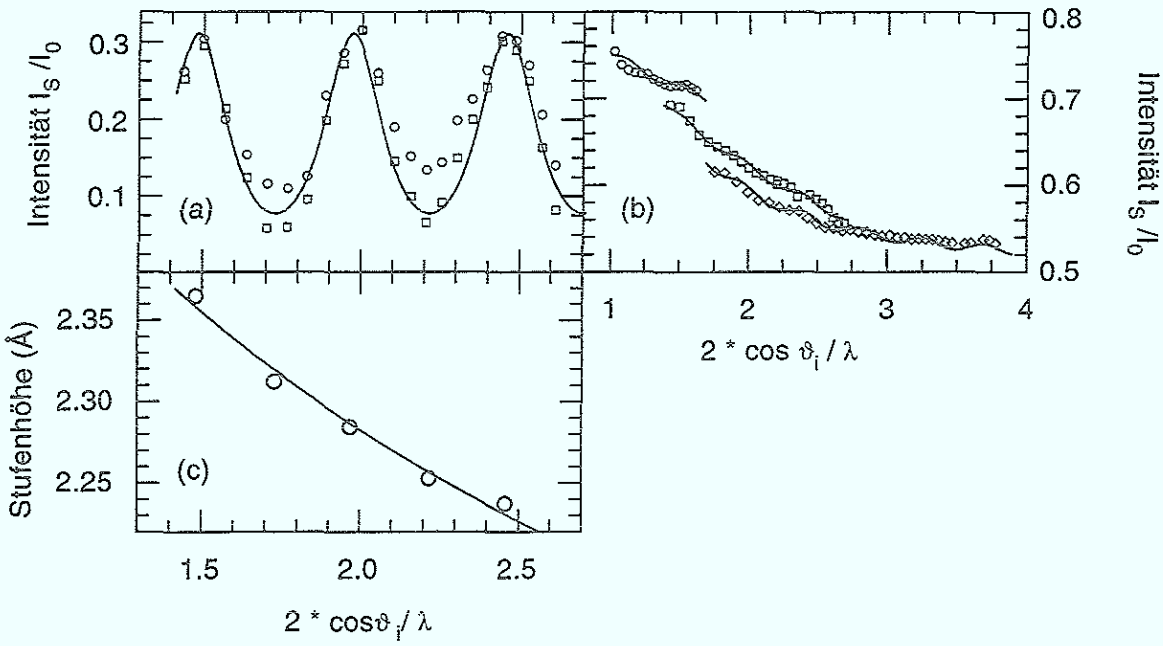


Abbildung 4.13: Nach der in Abb. 4.12 dargestellten Anpassung ermittelte He-Gesamtintensität der Überstrukturreflexe in Abhängigkeit von der Energie der He-Atome einer mit $\Theta = 0.5$ ML Ag (Aufdampfrate $R = 1.8 \cdot 10^{-3}$ ML/s) bedeckten Pt(111)-Oberfläche. (a) Aufdampf- und Meßtemperatur jeweils $T = 38$ K; Kreise und Quadrate stehen für die He-Gesamtintensität der Überstrukturreflexe bei positivem bzw. negativem Wellenvektorübertrag. Die der Auswertung zugrundeliegenden He-Beugungsprofile wurden bei $\chi = 90°$ aufgenommen. (b) Aufdampftemperatur $T = 700$ K, die Messungen der Beugungsprofile erfolgten bei $T = 38$ K. Da keine signifikante Asymmetrie der He-Beugungsprofile nachweisbar ist, wurde der Mittelwert der Intensitäten beider Satelliten dargestellt. Die He-Beugungsprofile wurden bei $\chi = 62°$ (Kreise), $\chi = 90°$ (Quadrate) und $\chi = 118°$ (Rauten) aufgenommen. Für einen besseren Vergleich der Messungen untereinander wurde eine vom Streuwinkel unabhängige Darstellung gewählt: $\frac{2}{\lambda}\cos\vartheta_i$. Diese entspricht dabei genau dem Quotienten $\frac{n}{h}$, aus dem sich aus den Extrema der Intensitäten bei bekannter Interferenzordnung direkt die Stufenhöhe bestimmen läßt. Teil (c) zeigt die aus den Extrema der Intensitäten aus (a) berechneten Stufenhöhen. Die dargestellten Anpassungen werden im Text erläutert.

geringe Stufenhöhe ist nur zu verstehen, wenn man von *in* der Oberfläche eingebetten Strukturen ausgeht.

Es wurde somit wieder in einer unabhängigen Messung gezeigt, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den bei tiefen und den bei hohen Temperaturen erzeugten Strukturen in ihrer Lage bezüglich des Pt-Substrates besteht. Während sich die bei $T = 38$ K erzeugten Strukturen *auf* der Oberfläche befinden, sind die bei $T = 700$ K erzeugten Strukturen *in* der Oberfläche. Die Einbettung des Ag erfolgt nur in der obersten Lage des Pt-Kristalls, es handelt sich also nicht um eine vollständige Durchmischung des Ag

im Pt-Kristall. Dies kann besonders leicht an den Depositionskurven in Abb. 4.1 gesehen werden. Die Periode der ersten Oszillation ist oberhalb und unterhalb von $T = 600\,\mathrm{K}$ gleich, somit wird noch immer dieselbe Menge Ag zum Füllen der ersten Lage benötigt.

Diese Ergebnisse stehen auch im Einklang mit Messungen, die von Röder und Mitarbeitern am gleichen System durchgeführt wurden [47]. Mittels RTM-Messungen wurden bei einer Substrattemperatur oberhalb von ungefähr $T = 600\,\mathrm{K}$ im Submonolagenbereich kleine kompakte Inseln abgebildet, die, aufgrund eines viel geringeren Abbildungskontrastes im Vergleich zu monoatomaren Stufen des Substrates, als im Pt-Substrat eingebettete Ag-Inseln interpretiert wurden. Die Tatsache der Bildung einer Oberflächenmischung bei hohen Temperaturen erklärt auch die anderen bisher vorgestellten Messungen. So kann auch das anormale Verhalten der Depositionskurven bei Temperaturen oberhalb von $T = 550\,\mathrm{K}$ (Wiedereinsetzen eines 2D-Wachstums, siehe Abschnitt 4.1) unter einem neuen Gesichtspunkt interpretiert werden. Eine detaillierte Beschreibung und Analyse dieser sowie der noch folgenden Ergebnisse in Hinsicht auf die Bildung einer Oberflächenmischung, speziell im Vergleich zu den Tieftemperaturstrukturen, wird in Abschnitt 4.2.5 vorgenommen. An dieser Stelle sei nur noch einmal deutlich gemacht, daß sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen durch die Deposition von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche im Submonolagenbereich kompakte Strukturen entstehen. Ein essentieller Unterschied dieser beiden Strukturen besteht jedoch darin, daß bei tiefen Temperaturen das Ag *auf* der Pt-Oberfläche, bei hohen Temperaturen hingegen *in* der Pt-Oberfläche eingebettet ist.

Bevor ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der beiden Strukturen in den nächsten Abschnitten durchgeführt wird, werden im folgenden noch interessante Details der Interferenzkurven aus Abb. 4.13 betrachtet

In Abb. 4.13c ist jeweils die aus den Maxima und Minima der Interferenzkurve aus Abb. 4.13a mittels $\frac{n}{h} = \frac{2}{\lambda}\cos\vartheta_i$ berechnete effektive Stufenhöhe eingetragen. Man erkennt, daß die Stufenhöhe der bei tiefen Temperaturen erzeugten Strukturen von $h = 2.36\,\text{Å}$ bei niedrigen Energien der He-Atome mit steigender Energie kontinuierlich abfällt, bis sie bei Strahlenergien von $E \approx 60\,\mathrm{meV}$ nur noch etwa $h = 2.24\,\text{Å}$ beträgt. Diese mit der Streuung thermischer He-Atome gemessene Variation der Stufenhöhe läßt sich durch die unterschiedliche Form des Wechselwirkungspotentials der He-Atome mit der Oberfläche im repulsiven Teil für die Ag- und Pt-Terrassen erklären. Eine Abnahme der Stufenhöhe mit der Energie bedeutet, daß die He-Atome mit zunehmender Energie stärker in die Oberfläche der Ag-Inseln "eindringen" als in die des Pt-Substrates. Dies kann verstanden werden, wenn man berücksichtigt, daß der repulsive Teil des Wechselwirkungspotentials zwischen He-Atomen und Ag-Oberfläche eine andere "Steilheit" hat als der zwischen He-Atomen und der Pt-Oberfläche. Eine quantitative Analyse des Verlaufs der Stufenhöhe mit der Energie kann anhand von Gl. 3.4 im Rahmen des "Exponential-Corrugated-Wall" Modells vorgenommen werden. Dabei vereinfacht sich Gl. 3.4 erheblich, wenn man sich auf den Fall hoher Wechselwirkungsenergien beschränkt, was bei den hier betrachteten experimentellen Bedingungen gerechtfertigt ist. In diesem Fall kann der attraktive Teil

des Potentials vernachlässigt werden. Ferner soll die geringe Korrugation auf den Terrassen der (111)-Oberflächen von fcc-Metallen ebenfalls vernachlässigt werden. Betrachtet man nun dieses vereinfachte Wechselwirkungspotential $V(z) \propto e^{-\kappa z}$ für zwei unterschiedliche kinetische Energien (E_1 und E_2) der He-Atome, so ergeben sich die entsprechenden Umkehrpunkte (z_1 und z_2) gemäß:

$$\frac{E_1}{E_2} = e^{-\kappa(z_1 - z_2)} \quad . \tag{4.2}$$

Bildet man die Differenz dieser Gleichung für zwei unterschiedlich "steile" Potentiale (in unserem Fall: κ^IAg-Inseln und κ^{II} Pt-Substrat) und ersetzt die Differenz der Abstände z durch eine effektive Stufenhöhe $h_i \equiv z_i^I - z_i^{II}$, so ergibt sich folgende Abhängigkeit der effektiven Stufenhöhe von der Energie der He-Atome und von der Steilheit des repulsiven Teils der Wechselwirkungspotentiale:

$$h_1 - h_2 = \left(\frac{1}{\kappa^{II}} - \frac{1}{\kappa^I}\right) \ln\left(\frac{E_1}{E_2}\right) \quad . \tag{4.3}$$

Als Lösung dieser Differenzengleichung erhält man eine allgemeine Beziehung zwischen effektiver Stufenhöhe und Energie in Abhängigkeit der Steilheit der beiden Potentiale:

$$h(E) = \left(\frac{1}{\kappa^{II}} - \frac{1}{\kappa^I}\right) \ln(C_1 E) + C_2 \quad . \tag{4.4}$$

Die Anpassung dieser Gleichung an die ermittelten effektiven Stufenhöhen für unterschiedliche Energien der He-Atome ist in Abb. 4.13c dargestellt und ergibt für die Beziehung der Steilheit der beiden Wechselwirkungspotentiale:

$$\frac{1}{\kappa^{II}} - \frac{1}{\kappa^I} = 0.125 \pm 0.010\text{Å} \quad . \tag{4.5}$$

Dabei ist die gute Qualität der Anpassung sehr erstaunlich, da der Berechnung stark vereinfachende Annahmen über das Potential zugrunde liegen. Das Wechselwirkungspotential (I) der oberen Ag-Inseln ist im repulsiven Teil nicht so steil wie das des Pt-Substrates (II). Geht man davon aus, daß κ in der Größenordnung von 2 Å^{-1}, ein üblicher Wert für dichtgepackte Metalloberflächen [126, 127], ist, so unterscheiden sich die Exponenten für die beiden Potentiale um ungefähr 0.25 Å^{-1}. Dieser Wert scheint für den Unterschied der beiden Potentiale durchaus realistisch.

Mit Hilfe der Energieabhängigkeit der Stufenhöhe[9] ($h(E_{He})$) kann nun der Intensitätsverlauf in Abb. 4.13a angepaßt werden: Die Beugungsintensität $I(\vec{q})$ ergibt sich in Eikonalnäherung gemäß Gl. 3.7 durch die Intergration der Streuphase $e^{i\Phi}$ über eine Einheitszelle der strukturierten Oberfläche (für den Phasenfaktor Φ siehe Gl. 3.14). In einfachster Näherung kann die Höhenmodulation der Oberfläche in Form von einer regelmäßigen Anordnung von Terrassen angenommen werden. Dabei erhält man eine Einheitszelle bestehend aus Ag-Inseln der Höhe $z = h(E_{He})$ und der Länge l sowie ein Substratgebiet der

[9]Die bestimmte Energieabhängigkeit der Stufenhöhe gilt streng nur für die Streugeometrie, für die sie bestimmt wurde.

Breite L und der Höhe $z = 0$. Die Länge der Einheitszelle ($D = l + L$) ergibt sich aus der Position der Überstrukturreflexe und die Ausdehnung des höher liegende Bereichs l der Einheitszelle (Ag-Anteil) aus der Ag-Bedeckung Θ. Mit einer Wichtung der Streubeiträge von der Ag-Schicht durch die Reflektivität[10] R, ergibt sich für das Intensitätsverhältnis der Satelliten I_S und des spiegelnd reflektierten He-Strahls I_0:

$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{\sin(\pi(1-\Theta))}{\pi(1-\Theta)} \left| \frac{1 - R\, e^{iq_{\perp S} h(E_{He})}}{1 + \frac{\Theta}{1-\Theta} R\, e^{iq_{\perp 0} h(E_{He})}} \right|^2 . \tag{4.6}$$

Dabei sind $q_{\perp S}$ und $q_{\perp 0}$ die zum Überstrukturreflex und zum (0,0)-Reflex gehörigen senkrechten Wellenvektorüberträge. Obwohl Gl. 4.6 bei bekannter Stufenhöhe nur einen einzigen freien Parameter, die Reflektivität der Inseln, hat, ist eine Anpassung an die experimentellen Werte möglich. Der für die Messwerte aus Abb. 4.13a berechnete Kurvenverlauf basiert auf der in Teilbild (c) dargestellten Energieabhängigkeit der Stufenhöhe und einer Reflektivität der Ag-Inseln von $R = 0.65$[11].

Ein bemerkenswertes Phänomen in Abb. 4.13a ist die unterschiedliche Intensität des linken bzw. rechten Überstruktursatelliten im Falle von In-Phase Streuung zwischen Ag-Inseln und Substrat (minimale Intensität). Eine Erklärung dafür gibt es zur Zeit noch nicht.

Wie schon oben erwähnt, zeigen die in Abb. 4.13b dargestellten Interferenzkurven bei $T = 700\,\mathrm{K}$ lediglich eine monotone Abnahme der Gesamtintensität mit der He-Strahlenergie. Da keine eindeutigen Extrema vorhanden sind, kann nur eine Abschätzung der Stufenhöhe nach oben vorgenommen werden. Bei näherer Betrachtung der Intensitätskurve fällt jedoch eine leichte Modulation der Intensität entlang des kontinuierlichen Abfalls auf. Dieses Gesamtverhalten des Intensitätsverlaufs läßt sich gut durch die Superposition eines exponentiellen Abfalls mit einer Cosinusfunktion beschreiben. Dabei sind beide Kurvenformen nicht durch theoretische Überlegungen zwingend vorgegeben. Es geht bei dieser sehr qualitativen Anpassung der Meßwerte lediglich um eine Charakterisierung der leichten Oszillationen und eine Analyse ihrer möglichen Ursache. Ordnet man die Maxima der oszillierenden Funktion Anti-Phase Streubedingungen zu und berechnet man aus diesen dann die zugrundeliegende Stufenhöhe, so erhält man $h = 2.34 \pm 0.02\,\text{Å}$. Dies entspricht im Rahmen der Fehlergrenzen der Stufenhöhe des Pt(111)-Substrates. Somit lassen sich die Oszillationen auf die Interferenz von He zurückführen, das an Ebenen gebeugt wurde, die durch präexistente Stufen des Substrats getrennt sind. Es ist anzumerken, daß die Stufenhöhe, auf der die Periode der oszillierenden Funktion beruht, im Gegensatz zu derjenigen aus Teilbild (a) über den gesamten Energiebereich konstant ist. Dies ist auch leicht verständlich, da in dem Fall, in dem die Modulation

[10] Die Reflektivität vom Pt-Substrat ist $R = 1$.

[11] Bei einer Bewertung der ermittelten Reflektivität ist zu berücksichtigen, daß der Berechnung stark vereinfachende Annahmen zugrunde liegen: Abstraktion der Oberflächenstruktur in einer einfachen Einheitszelle; Vernachlässigung von diffuser Streuung an Stufenkanten; Vernachlässigung von Korrugation auf den Inseln und dem Substrat.

auf der Interferenz zwischen verschiedenen Terrassen des Substrates und nicht auf der zwischen Substrat und kleiner Insel beruht, den unterschiedlichen Terrassen keine verschiedenen He-Wechselwirkungspotentiale zuzuordnen sind. Es handelt sich in diesem Fall um äquivalente Lagen, weshalb die Höhendifferenz der Umkehrpunkte der He-Atome auf unterschiedlichen Ebenen einzig von der Kristallographie und nicht von der Energie der He-Atome bestimmt wird.

4.2.3 Thermische Stabilität der Inselverteilung

Im Abschnitt 4.2.1 wurde bereits eine Charakterisierung der Inselverteilung bei hohen und tiefen Temperaturen anhand von Beugungsprofilen vorgenommen. Dabei wurde jedoch nicht auf die Stabilität dieser Strukturen, insbesondere aus thermischer Sicht, eingegangen. Doch gerade die Frage nach der thermischen Stabilität von Oberflächenstrukturen ist von besonderem Interesse, da mit ihr auch die Frage nach dem energetischen Grundzustand eines Systems gestellt wird. Besonders im Falle der Epitaxie ist man oft weit ab vom thermischen Gleichgewicht, und die erzeugten Strukturen sind in der Regel thermisch instabil [128,129]. In diesem Abschnitt werden die durch Ag-Deposition bei $T = 38\,\mathrm{K}$ und $T = 700\,\mathrm{K}$ auf der Pt(111)-Oberfläche erzeugten Strukturen auf ihre thermische Stabilität hin ausführlich untersucht.

Für die Analyse der Stabilität von Oberflächenstrukturen bieten sich bei der Streuung thermischer He-Atome zwei Untersuchungsmethoden an: zum einen die Analyse der spiegelnd reflektierten He-Intensität in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur, aus deren Verlauf man Aussagen über die Änderung der diffus streuenden Anteile der Oberfläche gewinnt; zum anderen die Analyse der Beugungsprofile, aus der man Informationen über die Verteilung von Strukturen und deren charakteristische Längen erhält. Oft sind die Aussagen dieser beiden Experimente eng miteinander verknüpft. So bedeutet z. B. eine Zunahme der Inselgröße und somit des charakteristischen Abstandes auf einer Oberfläche meistens auch eine Verringerung des Anteils der diffusen Streuung, da die Begrenzung der Inseln (die Gesamtlänge aller Stufenkanten) insgesamt kürzer geworden ist.

Die reine Pt(111)-Oberfläche wurde bei einer Oberflächentemperatur von $T = 38\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag mit einer Rate von $R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$ bedampft. Anschließend wurde die Probe definierten Heiz- und Kühlzyklen unterzogen. Es wurden jeweils die Intensität des (0,0)-Reflexes (siehe Abb. 4.14) und Polarprofile des (0,0)-Reflexes einschießlich der Satelliten aufgenommen[12]. Die Beugungsbilder wurden analog zu dem in Abb. 4.12 gezeigten Beispiel durch Gauß- und Lorentzprofile angepaßt. Aus den angepaßten Funktionen wurden die Gesamtintensität und Position der Überstrukturreflexe bestimmt (siehe Abb. 4.15). Betrachtet man als erstes die Position der Überstrukturreflexe während des Heizens (ausgefüllte Kreise in Abb. 4.15a) bis etwa $T = 300\,\mathrm{K}$, so sieht

[12]Im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten wurde kein Einfluß der hier verwendeten Heizrate (zwischen $r = 0.1\,\mathrm{K/s}$ und $r = 10\,\mathrm{K/s}$) bzw. der Heizzeit (die Aufnahme eines typischen Profils dauert mindestens $t = 200\,\mathrm{s}$) auf die Position und Form der Überstrukturreflexe gefunden.

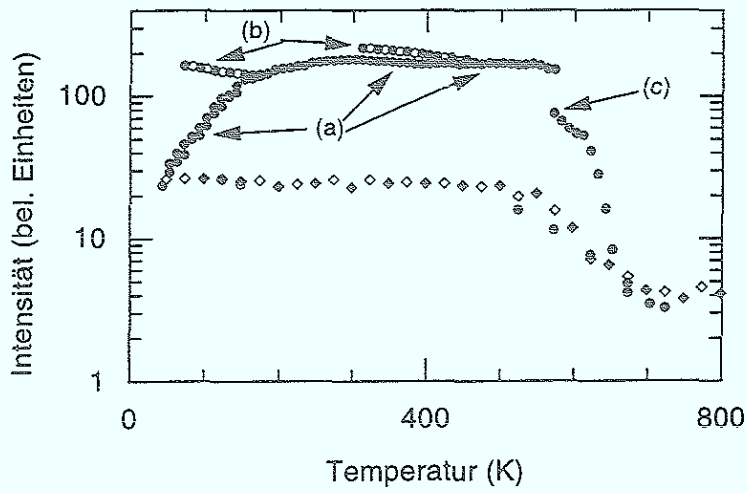


Abbildung 4.14: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls einer bei $T = 38\,\mathrm{K}$ erzeugten Struktur aus $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag auf Pt(111) ($R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$) als Funktion der Oberflächentemperatur ($E_{He} = 21.6\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$). Die Heiz- und Kühlrate beträgt, wenn nicht anders erwähnt, ungefähr $r = 0.5\,\mathrm{K/s}$. Gefüllte Symbole: Erwärmen der Oberfläche. Offene Symbole: Abkühlen der Oberfläche. Rauten beziehen sich auf eine Oberfläche, die über $T = 600\,\mathrm{K}$ geheizt wurde. An den mit (a) bezeichneten Stellen wurde die Temperaturerhöhung für $t = 1200\,\mathrm{s}$ unterbrochen, um ein eventuelles langsames Ausheilverhalten zu beobachten. Es war jedoch kein Einfluß auf die Intensität feststellbar. Bei den Kurvenästen (b) wurde die Oberflächentemperatur entsprechend der dargestellten Werte verringert und wieder erhöht. Der Intensitätsverlauf in diesem Teil der Kurve ist exponentiell und entspricht einem Debye-Waller Verhalten. Der Verlauf des starken Abfalls der Intensität im Bereich zwischen $T = 600\,\mathrm{K}$ und $T = 700\,\mathrm{K}$ hängt stark von der Heizrate ab. Vor der Aufnahme des Meßwertes (c) wurde die Temperatur für $t = 300\,\mathrm{s}$ konstant gehalten, anschließend wurde mit einer Heizrate von ungefähr $r = 0.5\,\mathrm{K/s}$ weiter geheizt. Während der Pausenzeit wird ein starker Intensitätsabfall beobachtet, danach muß bei einer Erhöhung der Heizrate der Kristall erst überhitzt werden, bevor eine weitere Intensitätsabnahme beobachtet wird. Nach der Bildung der Oberflächenmischung oberhalb von $T = 600\,\mathrm{K}$ (siehe Text) ist die Intensität bei jeder Temperatur unabhängig von der Art der Heiz- und Kühlzyklen (Rauten). Alle hier dargestellten Intensitäten sind nicht um den Debye-Waller Faktor korrigiert. Dies bedeutet, daß auch im Temperaturbereich zwischen $T = 300\,\mathrm{K}$ und etwa $T = 600\,\mathrm{K}$ die Intensität der oberen Kurve (Kreise) unter Annahme eines der reinen Ag- bzw. Pt-Oberfläche ähnlichen Debye-Waller Verhaltens effektiv zunimmt. Demzufolge nimmt die diffuse Streuung bis etwa $T = 600\,\mathrm{K}$ ab. Es liegt also bis zu dieser Temperatur eine Ausheilung der Strukturen vor. Eine Debye-Waller Korrektur der Daten kann nicht in einfacher Weise vorgenommen werden, da sich während des Anlassens die Struktur der Oberfläche irreversibel verändert und somit auch die Debye-Waller Charakteristik, die stark von der Struktur der Oberfläche abhängt, eine Temperaturabhängigkeit besitzt.

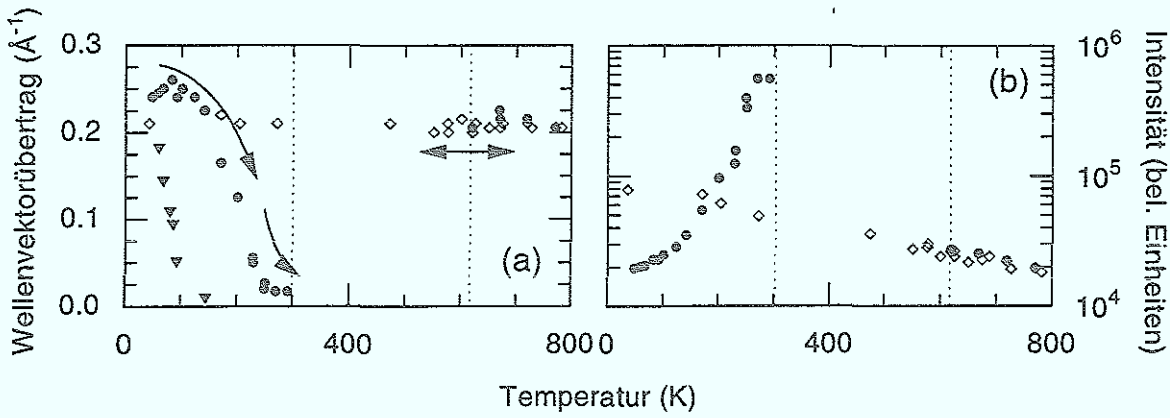


Abbildung 4.15: (a) Position und (b) Gesamtintensität der Überstrukturreflexe einer bei $T = 38\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag belegten Pt(111)-Oberfläche als Funktion von der Ausheiltemperatur. Es wurden jeweils die Werte für die Überstrukturreflexe zu beiden Seiten des in $[11\bar{2}]$-Richtung gemessenen Profils gemittelt. Gefüllte Symbole: schrittweises Erwärmen der Oberfläche; offene Symbole: schrittweises Kühlen der Fläche. Im Vergleich zeigen gefüllte Dreiecke die Position der Überstrukturreflexe nach Deposition von $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ bei der jeweiligen Oberflächentemperatur. Depositionsrate in allen Fällen: $R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$, $E_{He} = 21.6\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$.

man, daß bis zu einer Oberflächentemperatur von $T = 150\,\mathrm{K}$ die Position der Beugungsreflexe in etwa konstant bleibt. Bei höheren Temperaturen verringert sich ihr Abstand zum (0,0)-Reflex, und zwar irreversibel (hier nicht gezeigt), bis die Satelliten bei ungefähr $T = 250\,\mathrm{K}$ kaum noch vom spiegelnd reflektierten He-Strahl zu trennen sind. Der Verlauf der spiegelnd reflektierten He-Intensität (ausgefüllte Kreise in Abb. 4.14) nimmt im ganzen Temperaturbereich bis etwa $T = 600\,\mathrm{K}$ zu. Dies bedeutet, daß sich der charakteristische Abstand zwischen Inseln vergrößert und gleichzeitig die diffuse Streuung auf der Oberfläche abnimmt. Bei Erhöhung der Oberflächentemperatur kommt es zur sogenannten Ostwaldt-Reifung, bei der sich Atome von Inseln ablösen und an andere anlagern. Dabei zerfallen kleine Inseln zu Gunsten von großen. In diesem Zusammenhang sind noch zwei Phänomene bemerkenswert: Man beobachtet schon ab $T = 38\,\mathrm{K}$ eine starke Zunahme der spiegelnd reflektierten He-Intensität, wogegen eine wesentliche Veränderung der Position der Überstrukturreflexe erst ab $T = 150\,\mathrm{K}$ beobachtet wird. Dies bedeutet, daß in diesem Temperaturbereich bei Erhöhung der Oberflächentemperatur der mittlere Inselabstand konstant bleibt, die effektive diffuse Streuung je Insel aber abnimmt. Eine Erklärung liefern zwei sehr wahrscheinlich gleichzeitig stattfindende Effekte: Einerseits die Bildung kompakter Strukturen durch die Erhöhung der Mobilität der Stufenrandatome [23] und andererseits die zunehmende Bildung zweidimensionaler Inseln durch die Erhöhung des Interlagenmassentransports bei höheren Temperaturen [130].

Im Unterschied zu den bei $T = 38\,\mathrm{K}$ erzeugten und anschließend ausgeheilten Strukturen ist die Entfernung der Überstrukturreflexe vom (0,0)-Reflex der bei den entsprechenden Temperaturen (zwischen $T = 40\,\mathrm{K}$ und $T = 200\,\mathrm{K}$) erzeugten Strukturen (gefüllte

Dreiecke in Abb. 4.15a) viel geringer. Dies bedeutet, daß der mittlere Abstand und somit auch die Größe der bei höheren Temperaturen aufgedampften Strukturen größer ist. Der Grund hierfür ist eine thermische Hemmung des Ausheilprozesses bei der Ostwaldt-Reifung von geheizten Oberflächen. Bei der Ostwaldt-Reifung von bereits existierenden Inseln müssen zur Bildung von größeren Inseln zuerst Atome von anderen Inseln abgelöst werden oder die Inseln müssen vollständig zerfallen. Diese Vorgänge sind mit einer erhöhten Barriere verbunden ist. Während der Deposition bei höheren Temperaturen ist die Mobilität der Adatome größer und diese lagern sich schon während des Wachstums zu größeren Inseln zusammen [131, 132].

Zusammenfassend kann man über die bei tiefen Temperaturen erzeugten Strukturen sagen, daß sie nicht stabil sind und es sich um kinetische, also wachstumsbedingte Strukturen handelt. Die regelmäßige Anordnung und die Abhängigkeit des Abstandes und der Größe dieser Strukturen von der Aufdampfrate und der Oberflächentemperatur während der Deposition ist in ihrer Entstehung während aus einer Gittergasphase begründert (vgl. Abschnitt 2.1). Bei Erhöhung der Oberflächentemperatur heilen sie aufgrund der Ostwaldt-Reifung zu großen kompakten zweidimensionalen Strukturen aus. Bei $T = 400\,\mathrm{K}$ überschreitet ihre mittlere Größe die Transferbreite des Instruments bei weitem, so daß die Strukturen nicht mehr in der Beugung klar separiert werden können (Vergleiche hierzu entsprechende Abschnitte in Kapitel 2).

Bei Erhöhung der Oberflächentemperatur fällt die spiegelnd reflektierte He-Intensität bei etwa $T = 600\,\mathrm{K}$ plötzlich stark ab (Abb. 4.14) und es bilden sich spontan sehr intensitätsreiche Überstrukturreflexe aus, deren Maxima bei einem Wellenvektorübertrag von ungefähr $Q \approx 0.2\,\mathrm{\AA}^{-1}$ liegen (Abb. 4.15). Das gleichzeitige Eintreten dieser beiden Effekte spricht für eine spontane Bildung von regelmäßig angeordneten Strukturen mit einer charakteristischen Periodizität von $D \equiv \frac{2\pi}{Q} \approx 30\,\mathrm{\AA}$ und stark erhöhter diffuser Streuung an den Inseln. Die Strukturen haben nur eine kurzreichweitige Ordnung, wodurch die relativ große Halbwertsbreite der Überstrukturreflexe und die nur sehr schwachen Ausbildung von höheren Beugungsordnungen (siehe auch Abb. 4.8c und d) bedingt ist. Vergleicht man das Beugungsprofil einer bei tiefen Temperaturen ($T < 600\,\mathrm{K}$) mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag bedampften und anschließend auf $T = 700\,\mathrm{K}$ geheizten Oberfläche mit dem einer bei $T = 700\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag bedampften Oberfläche, so sind weder in der Intensität noch in der Position und Form der Beugungsreflexe Unterschiede feststellbar. Es handelt sich offenbar um ein und dieselbe Morphologie, bei der, wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, die Ag-Atome *in* die oberste Lage der Pt(111)-Oberfläche eingebettet sind (Oberflächenmischung). Sowohl beim Heizen als auch beim Kühlen bleiben die Positionen der Überstrukturreflexe dieser Oberflächenmischung im gesamten Temperaturbereich zwischen $T = 30\,\mathrm{K}$ und $T = 800\,\mathrm{K}$ an derselben Stelle (Rauten in Abb. 4.15a) und ihre Gesamtintensität hängt exponentiell (Debye-Waller) von der Oberflächentemperatur ab (Rauten in Abb. 4.15b). Die Temperaturabhängigkeit der spiegelnd reflektierten He-Intensität ist, nachdem die Probe einmal auf über $T = 600\,\mathrm{K}$ erwärmt wurde, ebenfalls vollständig reversibel (Rauten in Abb. 4.14). In Abb. 4.14 ist noch auffallend, daß

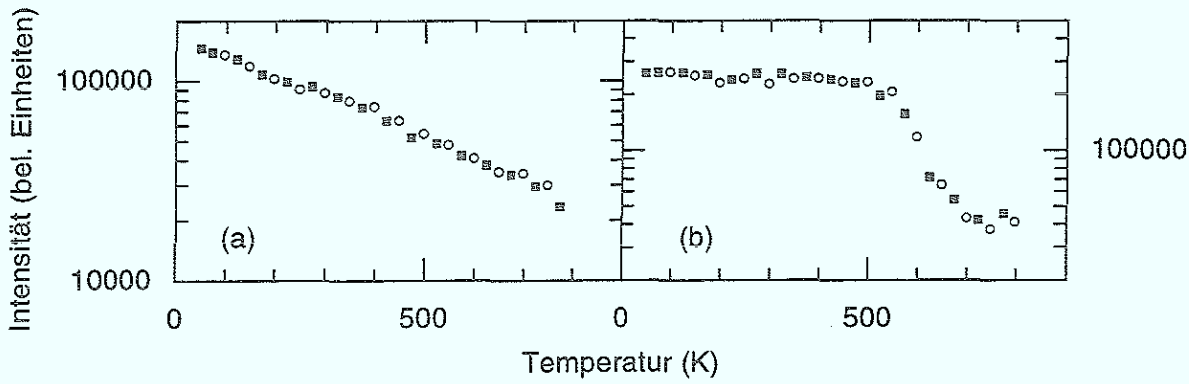


Abbildung 4.16: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur (gefüllte Symbole: steigende Temperatur; offene Symbole: sinkende Temperatur) für eine Ag-Pt Oberflächenmischung für eine Ag-Bedeckung von $\Theta = 0.2\,\mathrm{ML}$ (a) bzw. $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ (b). $E_{He} = 21.6\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$, Streuebene in $[11\bar{2}]$-Richtung.

sowohl die bei tiefen Temperaturen erzeugte, als auch die über $T = 600\,\mathrm{K}$ ausgeheilte Struktur, bei $T = 38\,\mathrm{K}$ annähernd dieselbe spiegelnd reflektierte Intensität haben. Dies scheint zunächst verwunderlich, da man für die Ag-Pt Oberflächenmischung vielleicht eine niedrigere diffuse Streuung als für die sehr rauhen Inseln der bei tiefen Temperaturen erzeugten Struktur erwarten würde. In diesem Zusammenhang muß jedoch berücksichtigt werden, daß es sich bei den hier diskutierten Intensitäten des (0,0)-Reflexes um die *Intensitätsmaxima der Beugungsordnung* und nicht um Gesamtintensitäten handelt. Diese können aufgrund von unterschiedlichen Profilformen stark voneinander abweichen. Abb. 4.8 zeigt auch, daß die Überstrukturreflexe im Falle der Oberflächenmischung wesentlich intensitätsstärker sind als die der Tieftemperaturstrukturen. Dies läßt einen einfachen quantitativen Vergleich der Beugungsintensitäten um den (0,0)-Reflex der Oberflächenmischung mit den Intensitäten der bei tiefen Temperaturen präparierten Strukturen nicht zu.

Als ein wichtiges Ergebnis muß festgehalten werden, daß es zur Bildung der Ag-Pt Oberflächenmischung nicht von Bedeutung ist, bei welcher Temperatur das Ag deponiert wurde; die Ag-Pt Mischung entsteht immer oberhalb von $T = 600\,\mathrm{K}$, und nach der Bildung stellt sie offensichtlich bei jeder Temperatur eine thermisch stabile, sich im Gleichgewicht befindliche Struktur dar. Es bleibt die Frage nach dem Grund für die spontane Ausbildung der regelmäßigen Strukturen in der Oberflächenmischung. Betrachtet man das in Abschnitt 2 entwickelte Szenario zur Bildung von regelmäßig angeordneten Strukturen aufgrund von elastischen Wechselwirkungen und Oberflächenspannungen, so sieht man, daß eine wichtige Voraussetzung für die Existenz elastischer Wechselwirkungen durch die Spannung in der Ag-Pt-Oberflächenmischung gegeben ist: Das deponierte Ag befindet sich in der obersten Pt-Schicht und, wie in Abschnitt 4.1 ausführlich diskutiert, auf Git-

terplätzen des Pt-Substrates. Es liegt also ein Austausch von Ag- und Pt-Atomen in der Oberfläche vor. Wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Ag und Pt führt dies zu einer inneren Verspannung der eingebetteten Ag-Inseln von ca. 4% im Vergleich zu einer relaxierten Ag(111)-Oberfläche. Die Pt-Umgebung ist nicht verspannt. Dies kann zu elastischen Wechselwirkungen zwischen Ag-Domänen und Pt-Domänen führen. Das in Kapitel 2 entwickelte Modell der konkurierenden Wechselwirkungen liefert unabhängig von der zugrunde liegenden Struktur für das Verhältnis von Keimgröße l_0 und minimalen Abstand D_{min} der Domänen: $\frac{l_0}{D_{min}} \approx \frac{1}{3}$. Im Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, daß die Ag-Keimgröße für die Deposition oberhalb von $T = 600\,\mathrm{K}$ (Oberflächenmischung) bei etwa 6-12 Atomen liegt, die Keime also einen anfänglichen Durchmesser von ungefähr $l_0 \approx 10\,\text{Å}$ haben [47, 53, 133]. An der Position der Überstrukturreflexe (vgl. Abb. 4.17) zeigt sich, daß der durchschnittliche Abstand der Inseln in einem mittleren Bedeckungsbereich von ungefähr $\Theta = 0.2\,\mathrm{ML}$ bis etwa $\Theta = 0.7\,\mathrm{ML}$ nahezu konstant bei $D \approx 30\,\text{Å}$ liegt (hier nicht explizit gezeigt). Das Verhältnis von Keimgröße l_0 zum Abstand D der Strukturen bei mittlerer Bedeckung beträgt also tatsächlich $l_0/D \approx 1/3$, entsprechend dem in Kapitel 2 für spontane Domänenbildung vorhergesagten Wert, der auf der Annahme einer elastischen Wechselwirkung basiert [13].

In Abb. 4.16 ist die Intensität des (0,0)-Reflexes der Ag-Pt Oberflächenmischung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur für Bedeckungen von $\Theta = 0.2\,\mathrm{ML}$ Ag (a) und $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag (b) auf Pt(111) dargestellt. Im ersten Fall ($\Theta = 0.2\,\mathrm{ML}$) liegt ein exponentieller Abfall der Intensität des (0,0)-Reflexes ähnlich dem der Gesamtintensität der Überstrukturreflexe (Abb. 4.15) vor. Wie dort läßt sich dieser Abfall gut mit dem normalen Debye-Waller Verhalten der reinen Pt(111)-Oberfläche vergleichen. Bei einem 50%igen Ag-Anteil an der Oberflächenmischung beobachtet man jedoch kein Debye-Waller ähnliches Verhalten, sondern einen starken abrupten Abfall der Intensität bei $T = 600\,\mathrm{K}$, der zudem völlig reversibel ist. Dies legt die Vermutung eines Phasenübergangs in der Oberflächenmischung bei etwa $T = 600\,\mathrm{K}$ nahe. Vergleicht man zusätzlich zu der Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls die Beugungsprofile für unterschiedliche Temperaturen und Ag-Bedeckungen, so erkennt man: auch bei den Polarprofilen von Oberflächenmischungen mit einem Ag-Anteil von 20% bzw. 50% liegt ein deutlicher Unterschied vor (siehe Abb. 4.17 — man beachte die logarithmische bzw. lineare Intensitätsskala). Die Überstrukturreflexe sind bei der geringeren Bedeckung (Abb. 4.17a) einerseits wesentlich schwächer ausgeprägt als bei der höheren Bedeckung, offensichtlich ein Grund der geringeren Anzahl an kohärent streuenden Bereichen, andererseits sind sie bei der geringeren Bedeckung auch wesentlich breiter, was auf eine schlechtere laterale Ordnung der Struktur schließen läßt. Weiterhin ist auffallend, daß bei einer Temperatur von ungefähr $T = 600\,\mathrm{K}$ der ansonsten sehr schmale und scharfe (0,0)-Beugungsreflex bei $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ einen dreiecksförmig verbreiterten "Fuß" aufweist (Abb. 4.17b). Bei der geringeren Bedeckung wird dies hingegen nicht beobachtet. Betrachtet man jedoch im Falle des 20%igen Ag-Anteils an der Oberflächenmischung die Profilform der Überstrukturreflexe, so ist sehr wohl eine deutliche Änderung dieser an dem Phasenübergang zu erkennen. Die Überstrukturrefle-

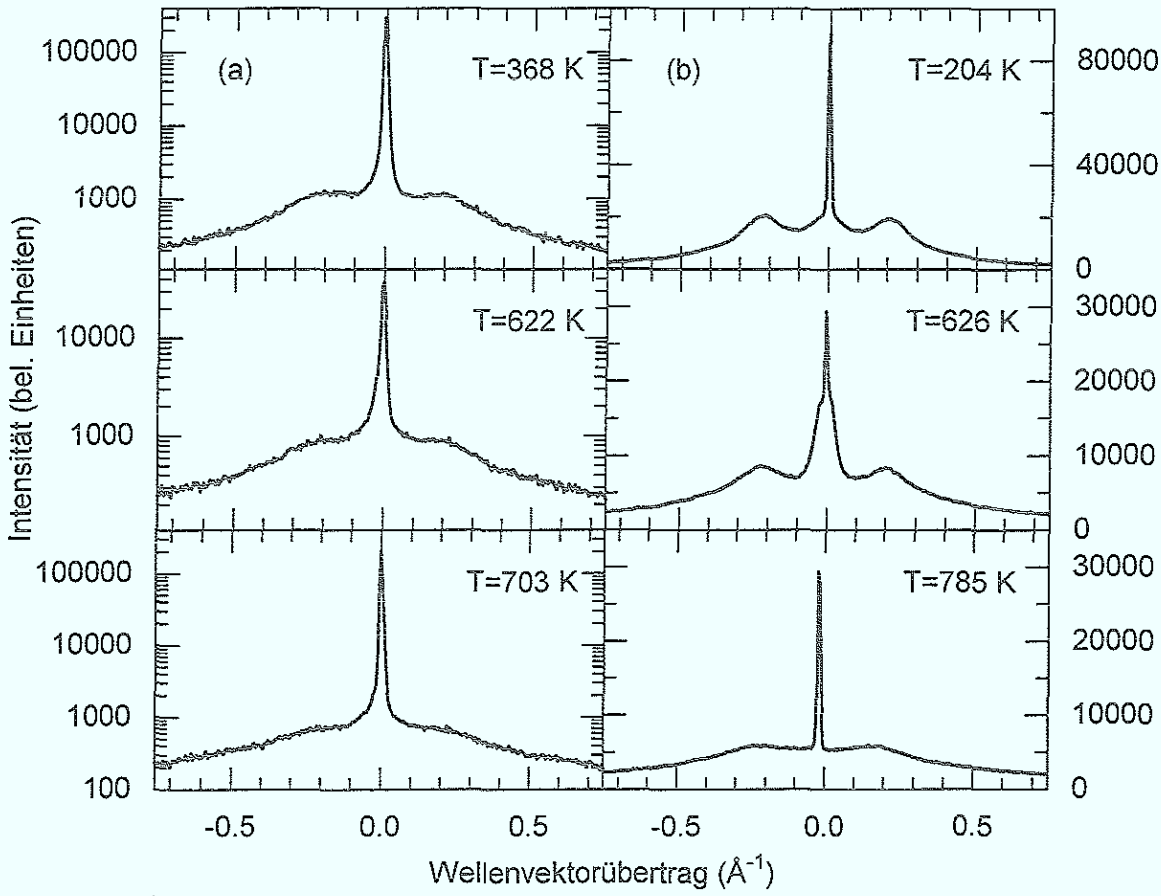


Abbildung 4.17: He-Beugungsprofile der Ag-Pt Oberflächenmischung bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen. Es wurde Ag bei $T = 700\,\mathrm{K}$ mit einer Rate von $R = 1.8{\cdot}10^{-3}$ ML/s bis zu einer Bedeckung von $\Theta = 0.2\,\mathrm{ML}$ (a) bzw. $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ (b) aufgedampft. Messungen entlang der $[11\bar{2}]$-Richtung mit $E_{He} = 21.6\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$.

xe sind oberhalb von $T = 600\,\mathrm{K}$ wesentlich flacher und breiter. Dies bedeutet natürlich, daß auch bei geringen Ag-Bedeckungen der Ordnungs-/Unordnungsübergang bei ungefähr $T = 600\,\mathrm{K}$ vorhanden ist. Somit ist unabhängig von der Ag-Bedeckung ein reversibler Phasenübergang in den Beugungsprofilen bei einer Temperatur von $T = 600\,\mathrm{K}$ nachweisbar. Bei einer Ag-Bedeckung von $\Theta = 0.2\,\mathrm{ML}$ ist er jedoch nicht in der Gesamtintensität der einzelnen Profile und der Profilform des (0,0)-Reflexes, sondern nur in der Form der Überstrukturreflexe beobachtbar. Es zeigt sich analog zu den Überlegungen zu Abb. 4.16, daß offensichtlich ein Unterschied in der Art des Ordnungs-/Unordnungsüberganges bei $\Theta = 0.2\,\mathrm{ML}$ bzw. $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ vorliegt. Dies ist auch der Grund dafür, daß dieser Phasenübergang in einer früheren Untersuchung dieser Struktur mit He-Streuung, bei der nur die Bereiche geringer Bedeckung und dort nur das Verhalten der Intensität des (0,0)-Reflexes untersucht wurden nicht ersichtlich war [53, 116].

Es stellen sich nun zwei wesentliche Fragen: Welcher Natur ist der Phasenübergang

und warum ist er bei der geringeren Bedeckung im Gegenzatz zur mittleren Bedeckung in der Intensität der Reflexe nicht nachweisbar, wohl aber in der Profilform der Überstrukturreflexe?

Dieser Unterschied im Phasenverlauf kann nur bedeuten, daß in den beiden Bedeckungsbereichen Strukturen unterschiedlicher Morphologie vorliegen. Da es sich bei dem Phasenübergang offensichtlich um einen Ordnungs-/Unordnungsübergang handelt, ist eine mögliche Erklärung für die starke Intensitätsabnahme des (0,0)-Reflexes im Falle einer 50%igen Mischung eine deutliche Zunahme der diffusen Streuung und somit auch der Ränder der Domänen. Demnach müssen bei niedrigen Bedeckungen Strukturen vorliegen, die bei einem ähnlichen Ordnungs-/Unordnungsübergang keine wesentliche Erhöhung der diffusen Streuung bewirken. Eine solche unterschiedliche Morphologie kann dadurch zustande kommen, daß es sich bei hohen Bedeckungen um längliche streifenförmige Cluster handelt, die bei einem Ordnungs-/Unordnungsübergang zu kompakten Strukturen übergehen; bei niedrigen Bedeckungen liegen im gesamten Temperaturbereich kompakte Strukturen vor. Während des Phasenüberganges wird lediglich die langreichweitige Ordnung der Cluster aufgelöst. Bei Temperaturen unterhalb des Ordnungs-/Unordnungsphasenübergangs würde dies einen Strukturübergang von kompakten regelmäßig angeordneten 2D-Strukturen bei niedriger Ag-Bedeckung zu länglichen streifenformigen 1D-Strukturen bei höherer Bedeckung bedeuten. Dies ist im Einklang mit den Überlegungen aus Abschnitt 2. Dort wurde anhand von Abb. 2.3 demonstriert, daß in Abhängigkeit der physikalischen Konstanten in einem durch elastische Wechselwirkungen, mit denen die hier betrachtete Oberflächenmischung beschrieben werden kann, geprägten System ein 2D–1D Musterübergang mit zunehmender Bedeckung möglich ist. Über die vorgestellten He-Streuexperimente hinaus wurde dieser Übergang von einer zweidimensionalen zu einer eindimensionalen Struktur mit steigender Ag-Bedeckung auch durch RTM-Aufnahmen bestätigt, die in der Arbeitsgruppe von K. Kern durchgeführt wurden [54].

Den Ordnungs-/Unordnungsübergang bei $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ kann man sich nun wie folgt vorstellen: Die länglichen Strukturen beginnen bei diesem Übergang zu flukturieren, bis sie schließlich auseinanderreißen können und in kleine Cluster zerfallen. Dabei vergrößert sich sowohl durch das Fluktuation als auch durch die Bildung mehrerer kleinerer Cluster der gesamte Rand der Strukturen erheblich, was zu einer Zunahme der diffusen Streuung am Phasenübergang führt[13]. Eine derartige Fluktuation von Atomen bewirkt eine hohe Anzahl an Fehlstellen bzw. einzelner Atome und die Bildung von kleinen Clustern, die bei der Streuung thermischer He-Atome die dreiecksförmige Verbreiterung im Fußes des (0,0)-Reflexes erklären können (kritische Fluktuationen). Eine einfache Interpretation dieses Effektes ist im Rahmen des "Corrugated Hard Wall"-Modells möglich. Dabei werden die Defekte auf der Oberfläche als statistisch verteilte gaußförmige Erhebungen angenommen

[13]Bei Temperaturen unterhalb des Phasenüberganges hat die spiegelnd reflektierte He-Intensität einen konstanten Wert obwohl die He-Intensität noch nicht um den Debye-Waller Effekt korrigiert wurde (vgl. Abb. 4.16b). Für dieses Phänomen gilt es bisher noch keine Erklärung.

[134]. Die "dreieckige" Form des unteren Teils des (0,0)-Reflexes ist am stärksten bei etwa $T = 620\,\mathrm{K}$ ausgeprägt. Deshalb sind erwartungsgemäß die kritischen Fluktuationen genau im Phasenübergang am stärksten.

Im Fall der kleinen kompakten Strukturen bei niedriger Bedeckung ist eine starke Verformung der Ag-Domänen wegen ihrer Größe und Form nicht möglich und es kommt lediglich zu einer Abnahme der langreichweitigen Ordnung der Ag-Domänen, die zu der beobachteten Verbreiterung der Überstrukturreflexe oberhalb von $T = 600\,\mathrm{K}$ führt (siehe Abb. 4.17), aber keinen Einfluß auf die diffuse Streuung hat.

Zusammenfassend können zur Struktur der Oberflächenmischung zwei wichtige Ergebnisse festgehalten werden:

- Die Struktur verändert sich bei Erhöhung des Ag-Anteils in der Oberflächenmischung von einer regelmäßigen Anordnung von eher kompakten (2D) Inseln zu einer Anordnung von länglichen, streifenförmigen Domänen, die ein zumindest nahgeordnetes 2D-Muster bilden[14]. Das Verhältnis von Keimgröße zu charakteristischem Abstand der Domänen ergibt sich, trotz Musteränderung, entsprechend der theoretischen Vorhersagen zu $\frac{l_0}{D} = \frac{1}{3}$.

- Im Bereich zwischen $T = 550\,\mathrm{K}$ und $T = 700\,\mathrm{K}$ wird ein reversibler Ordnungs-/-Unordnungsübergang in der Oberflächenmischung beobachtet. Bei niedrigen Ag-Bedeckungen wird dabei lediglich die regelmäßige Ordnung der eingebetteten kompakten Inseln zerstört. Bei höheren Bedeckungen durchlaufen die länglichen, regelmäßig angeordneten Strukturen eine Forminstabilität, was zur Ausbildung stark mäandrierender Strukturen bzw. deren Zerfall führt. Daneben geht auch hier die Regelmäßigkeit der Anordnung verloren.

Somit gibt es, entsprechend den theoretischen Vorhersagen aus der Literatur [21, 135–137] und den Ausführungen in Kapitel 2 zwei unterschiedliche Möglichkeiten, einen 2D-1D Musterübergang von kompakten zu länglichen Strukturen zu erhalten: Einerseits durch Variation der Bedeckung und andererseits durch Veränderung der Oberflächentemperatur bei konstanter Bedeckung.

Betrachtet man die kritische Temperatur des Ordnung-/Unordnungsübergangs der Oberflächenmischung von ungefähr $T = 620\,\mathrm{K}$, so ist auffallend, daß sie exakt mit der Temperatur übereinstimmt ab der sich die Oberflächenmischung ausbildet. Demzufolge scheinen die mit dem Phasenübergang verbundenen Änderungen der Kräfte auf bzw. in der Oberfläche auch entscheidend dafür zu sein, daß das Ag überhaupt in die Oberfläche gelangt.

[14] Sowohl die Beugungsprofile als auch der Verlauf der spiegelnd reflektierten He-Intensität sind im Fall einer Ag-Bedeckung von $\Theta = 0.2\,\mathrm{ML}$ und $\Theta = 0.8\,\mathrm{ML}$ sehr ähnlich (hier nicht dargestellt). Dies kann verstanden werden, wenn man berücksichtigt, daß Pt-Domänen bei einer Erhöhung der Ag-Bedeckung über $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ hinaus in einer überwiegend aus Ag bestehenden Oberflächenschicht eingebettet sind.

4.2.4 Reaktivität unterschiedlicher Strukturen

Neben der unterschiedlichen Struktur und thermischen Stabilität weisen die bei hohen und tiefen Temperaturen erzeugten Strukturen wesentliche Unterschiede in ihrer Reaktivität auf. In Abb. 4.18 ist die Intensität des (0,0)-Reflexes für verschieden präparierte Oberflächen als Funktion der Zeit dargestellt. Fünf unterschiedlich präparierte Oberflächen wurden betrachtet: die reine glatte Pt(111)-Oberfläche, eine bei $T = 38\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag bedampfte, eine bei $T = 700\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag bedampfte, eine bei $T = 700\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 1\,\mathrm{ML}$ bedampfte und eine bei $T = 700\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 25\,\mathrm{ML}$ Ag bedampfte Pt(111)-Oberfläche. Die Oberflächentemperatur wurde bei den Messungen konstant auf $T = 38\,\mathrm{K}$ gehalten, der Restgasdruck betrug etwa $1 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{mbar}$. Man erkennt bei allen Messungen einen fast idealen exponentiellen Abfall der He-Intensität. Dieser Intensitätsabfall beruht auf der (statistischen) Adsorption von Atomen und Molekülen aus dem Restgas. Man sieht, daß sowohl glatte Oberflächen mit einer geringen Stufendichte (reine und mit 1 bzw. 25 ML Ag bei einer hohen Oberflächentemperatur bedampfte Pt(111)-Oberfläche) als auch sehr rauhe Oberflächen (0.5 ML Ag bei $T = 38\,\mathrm{K}$ aufgebracht) eine vergleichbare Reaktivität aufweisen[15]. Die Reaktivität liegt hingegen im Falle von kleinen *in* der Oberfläche eingebetteten Ag-Strukturen (0.5 ML Ag bei $T = 700\,\mathrm{K}$ aufgebracht), also der Ag-Pt-Oberflächenmischung, viel höher (Verhältnis der Steigungen in Abb. 4.18 ist: $\frac{\ln I_{auf}(t)}{\ln I_{in}(t)} \approx \frac{1}{3}$). Da die Größe und Verteilung der Strukturen von $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag aufgedampft bei tiefen und hohen Temperaturen nahezu identisch sind, muß das unterschiedliche Verhalten gegenüber der Adsorption aus der Restgasphase in der unterschiedlichen Lage der Ag-Strukturen *in* bzw. *auf* der Oberfläche begründet liegen. Somit sind wahrscheinlich für die erhöhte Reaktivität nicht die "klassischen" Stufen (z. B. vom Substrat), sondern die erhöhte Verspannung in der Oberflächenmischung verantwortlich.

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von $T = 38\,\mathrm{K}$ durchgeführt, somit kann die zusätzliche Adsorption im Fall der Oberflächenmischung nur durch leichte Edelgase oder durch molekularen Wasserstoff hervorgerufen werden. Alle anderen im Restgas vorhandenen Substanzen, vornehmlich CO und Wasser haben bei dieser Oberflächentemperatur in allen Fällen einen Haftkoeffizienten von nahezu eins und können somit nicht für die beobachtete erhöhte Kontamination im Falle der Oberflächenmischung verantwortlich sein. Die Adsorption von He kann ausgeschlossen werden, da dessen Adsorptionstemperatur viel tiefer liegt, ebenso die von Ne und Ar da die beiden Gase im Restgas nicht enthalten sind. Molekularer Wasserstoff (H_2) hingegen physisorbiert auf der reinen Pt-Oberfläche unterhalb von $T = 36\,\mathrm{K}$ (siehe Abschnitt 4.1). Somit kann die zusätzliche

[15] Der etwas schnellere Abfall der He-Intensität im Fall von $\Theta = 25\,\mathrm{ML}$ könnte an einem etwas höheren Restgasdruck und an einer leicht veränderten Zusammensetzung des Restgases liegen und muß nicht notwendigerweise auf eine höhere Reaktivität mit dem Restgas zurückgeführt werden. Eine genaue Untersuchung wurde nicht durchgeführt, zumal dieser geringe Unterschied keine Relevanz für die weiteren Aussagen in diesem Abschnitt hat.

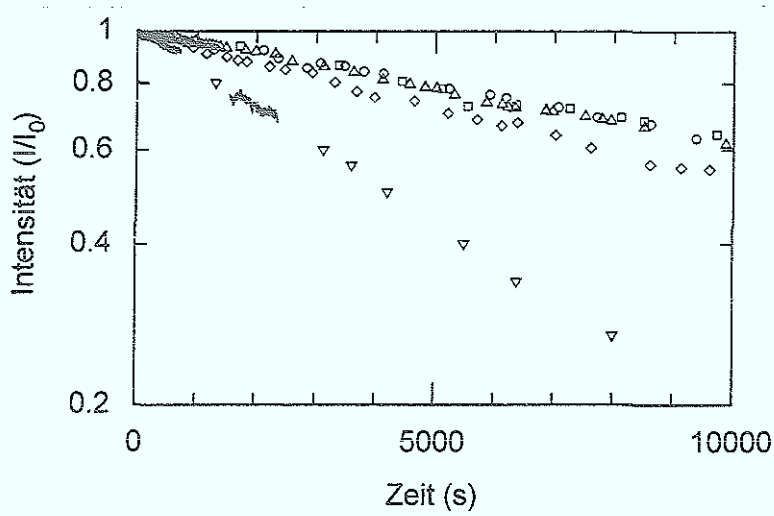


Abbildung 4.18: Reaktivität unterschiedlich präparierter Ag/Pt(111)-Oberflächen. Dargestellt ist die Intensitätsabnahme des (0,0)-Reflexes bei $E_{He} = 21.6\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$, $T = 38\,\mathrm{K}$ in Abhängigkeit der Zeit bei einem Restgasdruck von ungefähr $1 \cdot 10^{-10}$ mbar: reine Pt(111)-Oberfläche (Quadrate); nach einer Deposition von $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag bei $T = 38\,\mathrm{K}$ bei einer Rate von $R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$ (Kreise); nach einer Deposition von $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag bei $T = 700\,\mathrm{K}$ ($R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$) (Dreiecke mit der Spitze nach unten); nach einer Deposition von $\Theta = 1\,\mathrm{ML}$ Ag bei $T = 700\,\mathrm{K}$ ($R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$) (Dreiecke mit Spitze oben), und nach einer Deposition von $\Theta = 25\,\mathrm{ML}$ Ag bei $T = 700\,\mathrm{K}$ ($R = 5.2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$) (Rauten).

Kontamination der Oberflächenmischung durch eine verstärkte Haftwahrscheinlichkeit für H_2 oder gar durch eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff bedingt sein.

Eine Abhängigkeit der Reaktivität von der Göße der Ag-Strukturen auf der Pt(111)-Oberfläche bzw. deren Lage (*in* oder *auf* der Oberfläche) wurde auch von Strüber und Küppers gefunden [138]. Dabei wurde das Adsorptionsverhalten von CO auf einer mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Ag bedeckten Pt(111)-Oberfläche untersucht. Das Ag wurde bei $T = 150\,\mathrm{K}$ aufgebracht und anschließend die Fläche auf $T = 300\,\mathrm{K}$ und $T = 760\,\mathrm{K}$ angelassen. Da die so erzeugten Strukturen sich sowohl durch die Lage der Ag-Inseln bezüglich der Oberfläche, als auch durch die Größe der Ag-Inseln unterscheiden, kann die von den Autoren gefundene unterschiedliche Reaktivität der verschieden präparierten Oberflächen allerdings nicht eindeutig der unterschiedlichen Lage der Strukturen oder der unterschiedlichen Größe dieser Struktur zugeordnet werden.

4.2.5 Vergleich von Hoch- und Tieftemperaturstrukturen

Die in den letzen Abschnitten diskutierten Ergebnisse für das Wachstum von Ag auf einer Pt(111)-Oberfläche im Submonolgenbereich bei tiefen ($T \approx 38\mathrm{K}$) und hohen ($T > 600\mathrm{K}$)

Oberflächentemperaturen werden in diesem Abschnitt noch einmal im Zusammenhang betrachtet.

Bei tiefen Temperaturen bilden sich auf der Pt(111)-Oberfläche während der Deposition von Ag kleine regelmäßig angeordnete Inseln. Bei Erhöhung der Substrattemperatur werden diese Inseln größer. Nachdem oberhalb von 400K der eigentliche "ideale" Wachstumsmodus, die Stufenwanderung, erreicht ist, bilden sich bei noch höheren Temperaturen plötzlich wieder kleine Strukturen aus (siehe Abb. 4.1 und 4.5). Diese Ausbildung neuer Inseln darf aber nicht so interpretiert werden, daß man wieder einen "Rückschritt" in der "Qualität" der Wachstumsmoden hat. Es kommt statt dessen bei den höheren Oberflächentemperaturen zu einer Durchmischung von Ag und Pt in der *obersten* Lage. Der wesentliche Unterschied der Strukturen die bei tiefen bzw. hohen Temperaturen erzeugt werden, besteht darin, daß sich im ersten Fall Inseln bilden die *auf* der Oberfläche liegen und im zweiten Fall Strukturen, die *in* der Oberfläche eingebettet sind. Die Durchmischung von Ag und Pt findet dabei ausschließlich in der obersten Lage und während der Deposition der ersten Monolage statt. Nach der Deposition einer Lage Ag liegt eine glatte Ag terminierte Oberfläche vor (Abb. 4.1). Interessantes gemeinsames Merkmal der Tief- und Hochtemperaturstrukturen im Submonolagenbereich ist die Ausbildung von Strukturen mit einer ähnlichen Größenverteilung und Positionsordnung (Abb. 4.8). Trotz dieser Ähnlichkeit handelt es sich jedoch um grundsätzlich unterschiedliche Morphologien. Da bei tiefen Temperaturen die Strukturen kinetisch bedingt sind, sind sie nicht thermisch stabil und ihre Größe hängt stark von der Aufdampfrate und der Temperatur ab bei der sie erzeugt werden (Abb. 4.15). Im Gegensatz dazu sind die Strukturen, die bei hohen Temperaturen durch Aufdampfen bzw. Anlassen der bedampften Oberfläche entstehen unabhängig von der Mobilität und der Oberflächentemperatur oder der Aufdampfrate. Vielmehr handelt es sich um thermodynamisch stabile Strukturen, also die energetisch bevorzugte Gleichgewichtskonfiguration. Die regelmäßige Anordnung kann durch elastische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Clustern erklärt werden. Ihre Größe, Form und Anordnung ist nicht von der experimentellen "Vorgeschichte" abhängig. Einmal erzeugt sind sie im gesamten untersuchten Temperaturbereich vorhanden und durchlaufen bei ungefähr $T = 620\,\mathrm{K}$ einen reversiblen Ordnungs-/Unordnungsübergang (Abb. 4.16 und 4.17). Die elementaren Unterschiede der bei hohen und tiefen Oberflächentemperaturen erzeugten Strukturen haben außerdem zur Folge, daß die Oberflächen eine sehr unterschiedliche Reaktivität aufweisen (Abb. 4.18). Im Gegensatz zur Tieftemperaturstruktur, die trotz der erhöhten Stufendichte eine mit anderen Oberflächen vergleichbare Reaktivität aufweist, wird auf der Ag-Pt Mischoberfläche eine stark erhöhte Reaktivität beobachtet.

4.3 Hinweis auf Multilagenphasen

In den bisherigen Abschnitten wurde die Diskussion hauptsächlich auf die Keimung und das Inselwachstum im Submonolagenbereich beschränkt. Aufbauend auf diese Ergebnisse stellt sich die Frage nach dem Wachstumsverhalten zu höheren Bedeckungen hin. Dabei sind vor allem die Wachstumsmodi, der Abbau der lateralen Spannung in der Ag-Schicht und der eventuelle Übergang zu einem Wachstum, das mit dem epitaktischen Wachstum von Ag auf einer Ag(111)-Oberfläche vergleichbar ist, von Interesse.

Diese Informationen können im wesentlichen aus He-Beugungsbildern und der Analyse von Interferenzkurven in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur und der Bedeckung und aus Depositionskurven gewonnen werden. Bei der Deposition von Ag über eine Monolage hinaus gestaltet sich die Klassifikation des Wachstums wesentlich einfacher als im Submonolagenbereich, da mit Beginn des Wachstums in der zweiten Lage die Ausbildung der Oberflächenmischung der ersten Lage bei Temperaturen oberhalb von $T = 600\,\mathrm{K}$ nicht mehr berücksichtigt werden muß. Die Wachstumsmoden variieren demzufolge mit der Temperatur entsprechend den Vorhersagen der klassischen Wachstumstheorie. Sowohl aus der Analyse von Depositionskurven für mehrere Lagen, als auch aus Interferenzkurven für unterschiedliche Oberflächentemperaturen und Bedeckungen wurde bestätigt, daß das Wachstum nach mehreren Lagen analog zu dem von Ag auf einer Ag(111)-Oberfläche verläuft. Eine auf Interferenzkurven basierende Analyse der Wachstumsmodi von Ag auf Pt(111) bis zu einer Bedeckung von 10 Lagen ist in Referenz [82] zu finden. Für eine detaillierte Diskussion des Wachstums von Ag auf einer Ag(111)-Oberfläche wird auf die Refs. [23, 139–142] verwiesen.

Weitere wichtige Ergebnisse (hier nicht eingehend diskutiert) der durchgeführten Messungen sind im folgendem kurz zusammengefaßt: Mit der Ausbildung der zweiten Lage, insbesondere bei lateral ausgedehnten Strukturen, entsteht ein langreichweitiges dreizähliges Versetzungsnetzwerk, durch das die laterale Spannung in der Ag-Schicht aufgrund der Fehlanpassung der ersten Lage weitgehend abgebaut wird. Die verbleibende Verspannung wird dann mit der Ausbildung der dritten Lage, die ein Versetzungsnetzwerk mit sechszähliger Symmetrie aufweist, fast vollständig abgebaut. Allerdings ist die durch das Versetzungsnetzwerk erzeugte langreichweitige Modulation der Oberflächenkorrugation mit der He-Streuung noch bis zur 10. Lage nachweisbar. Aus der Analyse der Beugungsprofile ergeben sich starke Indizien dafür, daß die Versetzungen in der Nähe der Grenzschicht zwischen Pt-Substrat und dem deponierten Ag lokalisiert sind. Für eine genaue Diskussion des Spannungsabbaus durch die Ausbildung eines Versetzungsnetzwerkes wird auf die Referenzen [12, 119, 143] verwiesen.

5 Strukturbildung auf rekonstruierten Oberflächen

Nachdem im vorherigen Kapitel die Heteroepitaxie auf einer glatten, homogenen Oberfläche untersucht wurde, sollen nun heterogene Wachstumsprozesse auf einer rekonstruierten Oberfläche mit langreichweitiger Korrugation betrachtet werden. Im Falle von solchen vorstrukturierten Oberflächen ist neben den auf glatten Oberflächen maßgebenden Faktoren zusätzlich noch die Morphologie der rekonstruierten Unterlage für die Ausbildung der Strukturen entscheidend. So hat eine Rekonstruktion oder eine stark inhomogene laterale Struktur des Substrates (z. B. regelmäßig gestufte Oberfläche) bei tiefen Temperaturen entscheidenden Einfluß auf die Mobilität der Adatomen. Andererseits können insbesondere eindimensionale Inhomogenitäten auf Oberflächen (z. B. Stufenkanten) zu einer Bevorzugung der Nukleation an diesen ausgezeichneten Stellen führen. Es soll an zwei Beispielen die sehr unterschiedliche Nukleation und das Wachstum im Submonolagenbereich auf einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche diskutiert werden.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird zunächst die Rekonstruktion der reinen Au(111)-Oberfläche sowie deren Stabilität näher betrachtet. Anschließend wird das Wachstum von Al auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche diskutiert, und im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird kurz auf das Keimungs- und Wachstumsverhalten von Co auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche eingegangen.

5.1 Die rekonstruierte Au(111) Oberfläche

Die reine Au(111)-Oberfläche hat eine langreichweitige Überstruktur (siehe Abb. 3.8). Sie wurde bereits kurz in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Diese Überstruktur weist im Beugungsspektrum eine sechszählige Symmetrie[1] mit deutlichen Überstrukturreflexen entlang der $\left[1\bar{1}0\right]$-Richtung auf. Die Überstruktur läßt sich durch eine ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-Einheitszelle beschreiben. Analog zu den Satellitenreflexen um den spiegelnd reflektierten He-Strahl beobachtet man auch Satelliten in einer sechszähligen, symmetrischen Anordnung um die erste Ordnung des Grundgitters. In Abb. 5.1 sind Polarprofile der ersten Beugungsordnung des Grundgitters in Abhängigkeit der azimutalen Orientierung dargestellt. Entlang der $\left[11\bar{2}\right]$-Richtung ist die erste Beugungsordnung analog zum spiegelnd reflektierten He-Strahl aufgespalten. Die äquidistante Abfolge der Überstrukturreflexe ist durch die re-

[1] Es wird noch gezeigt, daß dies im Realraum drei äquivalenten Domänen mit einer zweizähligen Symmetrie entspricht

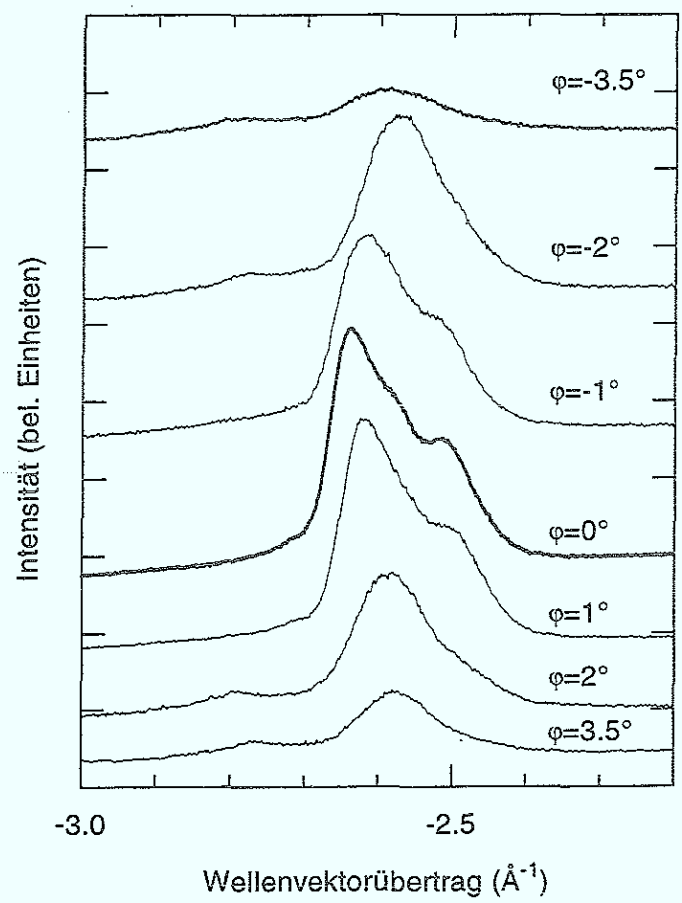


Abbildung 5.1: He-Beugungsprofil der ersten Beugungsordnung des Grundgitterreflexes einer gut präparierten Au(111)-Oberfläche, für unterschiedliche azimutale Orientierungen. Der Azimutalwinkel $\varphi = 0°$ entspricht der $[11\bar{2}]$-Orientierung. $E_{He} = 21.6\,\mathrm{meV}$, $\chi = 73.3°$, $T = 85\,\mathrm{K}$.

gelmäßige Anordnung und Größe der Einheitszelle der Überstruktur gegeben. Die Intensität der einzelnen Reflexe wird durch die Beugung innerhalb der jeweiligen Einheitszellen bestimmt, sodaß der im Bereich der ersten Beugungsordnung des Grundgitters der Reflex mit maximaler Intensität ein charakteristisches Maß für den mittleren lateralen Atomabstand innerhalb einer Einheitszelle liefert. Außer den He-Beugungsreflexen entlang der $[11\bar{2}]$-Richtung, existieren noch weitere Reflexe im Bereich der ersten Beugungsordnung. Sie sind intensitätsschwächer und können auf Grund ihrer zu großen Halbwertsbreite nicht aufgelöst werden (siehe Abb. 5.1). Ihr Intensitätsverlauf sowohl in Bezug auf die azimutale Orientierung als auch in Abhängigkeit des Wellenvektorübertrags stimmt qualitativ mit Messungen mittels der Streuung thermischer He-Atome von Harten und Mitarbeitern gut überein [144]. Darüber hinaus wurde die Struktur der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche bereits intensiv mittels Röntgenbeugung untersucht [105, 106]. Dabei war es möglich die Reflexe im Bereich der ersten Beugungsordnung wesentlich genauer aufzulösen, was zu einem präzisen Bild der rekonstruierten Einheitszelle führte. Diese aus

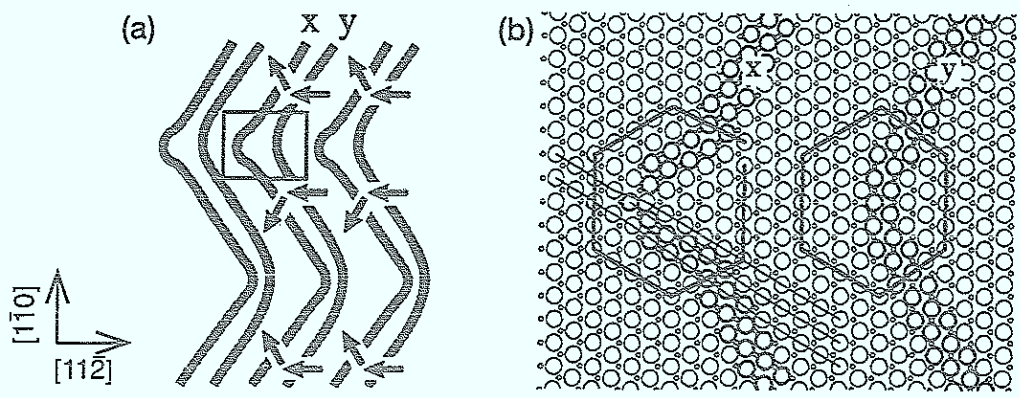


Abbildung 5.2: Schematische Zeichnungen der Struktur der ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-rekonstruierten Au(111)-Oberfläche. In Teilbild (a) ist der regelmäßige Verlauf der dichter gepackten Streifen dargestellt. Sie bilden ein regelmäßiges "Fischgrätenmuster", wobei die komprimierten Gebiete jeweils um 120° gegeneinander rotiert sind. Teilbild (b) zeigt die Anordnung der Oberflächenatome (große Kreise) im Bereich der "Ellenbogen" der Rekonstruktion. Die fetten Kreise charakterisieren Atome im komprimierten Teil der Oberfläche, sie befinden sich in der Nähe von Brückenplätzen. Die kleinen Kreise stehen für Atome aus der zweiten Lage. Für die beiden Rekonstruktionslinien x und y sind an den "Ellenbogen" die *Burgers-Kreise* (fette Linien) eingetragen. Die x-Linie weist eine Dislokation auf. Zeichnungen entnommen aus [146].

den Röntgenbeugungsexperimenten berechnete Einheitszelle stimmt gut mit dem topologischem Bild der Oberfläche, das aus Tunnelmikroskopie-Messungen ermittelt wurde, überein [103, 104, 145, 146]. Eine schematische Zeichnung der Atompositionen der rekonstruierten Oberfläche ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die Überstruktur wird durch eine ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion hervorgerufen, bei der es zu einer uniaxialen Kompression der Oberfläche entlang der $[1\bar{1}0]$-Richtung kommt. Dabei wird entlang dieser Richtung je Einheitszelle ein zusätzliches Atom in die oberste Schicht eingebaut. Dies bewirkt eine laterale Kompression des Abstandes zwischen den Oberflächenatomen um ungefähr 4.5% und führt zu einer periodischen Modulation der Position der Oberflächenatome in Bezug zu ihrer Unterlage. Deshalb existieren Gebiete in denen die Oberflächenatome auf fcc-Plätzen liegen und solche in denen sie sich auf hcp-Plätzen befinden. Die Übergangsgebiete werden mit dem RTM um 0.1-0.2 Å höher abgebildet als die übrige Oberfläche. Zusätzlich zu dieser Kompression der obersten Lage ist die Überstruktur durch eine langreichweitige Ordnung von einzelnen um 120° gegeneinander rotierten Domänen charakterisiert. Diese sehr leicht von Oberflächendefekten beeinflußbare Struktur weist im Idealfall eine Zick-Zack-Struktur auf, die in der Literatur auch als "Armwinkel-" (*chevron*) oder "Fischgräten-" (*herringbone*) Muster bezeichnet wird. An den "Ellenbogen" (Knickpunkte) der Rekonstruktion kommt es zur Ausbildung einer Oberflächenversetzung. Dies ist

in Abb. 5.2b verdeutlicht. Die gesamte rekonstruierte Oberfläche läßt sich ausgehend von ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-Elementen in Form einer rechteckigen Einheitszelle der Größe 74 Å× 324 Å beschreiben [105, 106].

Die sich hier ausbildende Überstruktur der reinen Au(111)-Oberfläche kann auch durch konkurrierende Wechselwirkungen beschrieben werden [147]. Dabei verringert die dichter gepackte atomare Struktur der obersten Lage die Oberflächenenergie, doch gleichzeitig wird sie durch die auf der Gitterfehlanpassung basierende Verspannung der obersten Lage wieder erhöht. Die beobachtete Rekonstruktion ergibt sich aus der optimalen energetischen Bilanz dieser beiden Effekte. Aufbauend auf diesen Überlegungen wurden auch schon Modelle entwickelt, die zu einer theoretischen Erklärung dieser Struktur führen [147, 150–152] und auf älteren Arbeiten basieren [148, 149].

Die Au(111)-Oberfläche weist somit wegen der Rekonstruktion im Vergleich zu der im vorherigen Kapitel behandelten Pt(111)-Oberfläche eine viel rauhere Struktur auf. Ein weiterer Unterschied dieser beiden Oberflächen ist ihr Debye-Waller-Verhalten (siehe Abschnitt 3.1.1.3). Für die Abhängigkeit der reflektierten He-Intensität von der Oberflächentemperatur an einer Pt(111)-Oberfläche fanden Bortolani et al. einen exponentiellen Verlauf, der mit einer effektiven Debye-Temperatur von $\Theta_{D_{eff}}(\mathrm{Pt}(111)) = 231\,\mathrm{K}$ beschrieben werden kann [70]. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch durch Messungen bestätigt, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden (hier nicht gezeigt). Der gefundene Wert ist etwas niedriger als die Debye-Temperatur des Pt-Festkörpers von $\Theta_D(\mathrm{Pt}) = 240\,\mathrm{K}$ [153]. Die Abweichung der gemessenen effektiven Oberflächen-Debye-Temperatur von der des Festkörpers ist hauptsächlich durch zwei Effekte begründet. Zum einen fehlen den Oberflächenatomen Bindungspartner zum Vakuum hin was zu einer stärkeren Auslenkung der Oberflächenatome und somit zu einer niedriger Debye-Temperatur auf der Oberfläche führt und zum anderen wird mittels der Streuung thermischer He-Atome über die Auslenkung mehrerer He-Atome gemittelt (Armand-Effekt) was zu einer Veringerung der effektiven Auslenkung der Oberflächenatome und somit zu einer Erhöhung der Debye-Temperatur führt. In Abb. 5.3a ist die spiegelnd reflektierte He-Intensität der reinen Au(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur aufgetragen. Hier beobachtet man nur für niedrige Oberflächentemperaturen einen Verlauf der gebeugten He-Intensität der dem klassischen Debye-Waller Verhalten entspricht. Oberhalb einer Temperatur von ungefähr $T = 250\,\mathrm{K}$ weicht der Intensitätsverlauf von einem exponentiellen Verhalten ab. Der Debye-Waller-Exponent $2W$ (Gl. 3.8) wurde durch Extrapolation des Anfangsbereichs des Intensitätsverlauf ermittelt und ist deshalb stark fehlerbehaftet. Trotzdem kann eine ungefähre Bestimmung der effektiven Debye-Temperatur für geringe Oberflächentemperaturen durchgeführt werden. Ausgehend von Gl. 3.9 erhält man im Falle der spiegelnden Streuung eine Beziehung zwischen dem temperaturunabhängigen Faktor $\frac{2W}{T}$ und dem zur Oberfläche orthogonalen Wellenvektor der

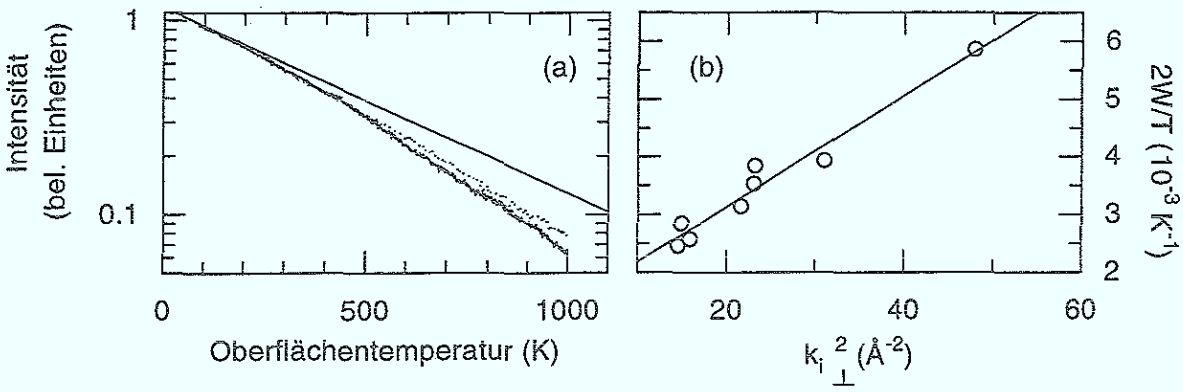


Abbildung 5.3: (a) Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur (durchgezogene Linie: Erhöhen der Oberflächentemperatur; gepunktete Linie: Senken der Oberflächentemperatur). Die Gerade entspricht dem bei tiefen Temperaturen angepaßten exponentiellen Debye-Waller Verhalten der gestreuten He-Intensität. $E_{He} = 23.6\,\mathrm{meV}$, $\chi = 108.21°$. (b) Debye-Exponent für unterschiedliche senkrechte Komponenten des Wellenvektors der einfallenden He-Atome. Aus der Steigung der angepaßten Geraden kann mittels Gl. 5.1 die effektive Debye-Temperatur und die Tiefe des He-Atom – Oberflächen-Wechselwirkungspotentials bestimmt werden.

einfallenden He-Atome $k_{i\perp}$:

$$\frac{2W}{T} = \frac{12\hbar^2}{Mk_B}\frac{1}{\Theta_{D_{eff}}^2}k_{i\perp}^2 + \frac{6m}{Mk_B}\frac{P}{\Theta_{D_{eff}}^2} \quad . \tag{5.1}$$

Aus Messungen des Debye-Waller-Exponenten für spiegelnde Streuung bei unterschiedlichen Einfallswinkeln (d. h. für verschiedene $k_{i\perp}$) kann somit sowohl die effektive Debye-Temperatur $\Theta_{D_{eff}}$ als auch die Tiefe P des He-Atom — Oberflächen-Wechselwirkungspotentials bestimmt werden. In Abb. 5.3b sind die aus verschiedenen Experimenten bestimmten Werte für $\frac{2W}{T}$ in Abhängigkeit des Quadrates des senkrechten Wellenvektorübertrags $k_{i\perp}^2$ aufgetragen. Aus der Steigung der angepaßten Geraden erhält man eine effektive Debye-Temperatur von $\Theta_{D_{eff}}(\mathrm{Au}(111)) = 174 \pm 8\,\mathrm{K}$. Dieser Wert entspricht in etwa dem des Au-Festkörpers von $\Theta_D(\mathrm{Au}) = 170\,\mathrm{K}$ [153]. Ein quantitativer Vergleich des Festkörper- und des Oberflächenwertes ist aufgrund des großen Fehlers nicht möglich. Aus dem Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden erhält man eine Tiefe des He-Atom – Oberflächen-Wechselwirkungspotentials von $P = -6.1 \pm 1.3\,\mathrm{meV}$. Auch hier ist wegen des großen Fehlers keine quantitative Diskussion der Tiefe des Wechselwirkungspotentials möglich. Ein Vergleich mit den Tiefen der Wechselwirkungspotentiale von He-Atomen mit anderen vergleichbaren Oberflächen ergibt, daß die für die rekonstruierte Au(111)-Oberfläche ermittelte Potentialtiefe relativ gering ist: P(Au(110)-(1x2)) $= -7.1\,\mathrm{meV}$ [70], P(Pt(110)-(1x2)) $= -8.6\,\mathrm{meV}$ [154], P(Pt(111)) $= -12\,\mathrm{meV}$ [70], P(Ag(111)) $= -9.3\,\mathrm{meV}$ [155,156]. Bei diesen Systemen ist jedoch im Gegensatz zur Au(111)-Oberfläche

keine Abweichung vom strengen harmonischen Debye-Waller-Verhalten zu beobachten[2]. Wegen der geringen Debye-Temperatur der Au(111)-Oberfläche erwartet man bei dieser Fläche verstärkt inelastische Multi-Phonen-Prozesse [158], die zu einer erhöhten Oberflächenanharmonizität [159, 161] führen. Dies bewirkt eine erhöhte mittlere quadratische Auslenkung der Atome in der Oberfläche und würde somit die oberhalb von ungefähr $T = 250\,\mathrm{K}$ einsetzende Abweichung der gestreuten He-Intensität von idealen Debye-Waller Verhalten erklären.

Über diesen Effekt hinaus ist eine Abweichung vom idealen Debye-Waller Verhalten auch aufgrund von strukturellen Veränderungen auf der Oberfläche möglich. Dies ist z. B. oft der Fall bei Phasenübergängen. Tatsächlich wurde mit Röntgenstreuung ein struktureller Phasenübergang erster Ordnung auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von $T = 865\,\mathrm{K}$ nachgewiesen [105, 106]. Bei diesem Phasenübergang geht die langreichweitige Ordnung der regelmäßigen Zick-Zack-Rekonstruktion verloren und es entsteht eine im Vergleich zum Au-Festkörper isotrop komprimierte hexagonale Struktur der Oberfläche. Da es sich bei diesem Phasenübergang um eine Veränderung der atomaren Struktur der Oberfläche handelt, ist mit einer Veränderung der Reflektivität der Oberfläche für thermische He-Atome zu rechnen, die in der spiegelnd reflektierten He-Intensität nachweisbar sein sollte. Ein Vergleich mit Abb. 5.3a zeigt jedoch, daß die Abweichung der gestreuten He-Intensität von Debye-Waller Verhalten bereits deutlich unterhalb der kritischen Temperatur des Phasenübergangs liegt, hingegen zeigt die He-Intensität bei der kritischen Temperatur des Phasenüberganges keine weitere markante Abweichung vom kontinuierlichen Verlauf.

5.2 Wachstum von Al auf der reinen Au(111)-Oberfläche

Das System Al auf Au(111) ist vor allem deshalb ein interessantes System, da die Gitterfehlanpassung zwischen dem Al- und dem Au-Gitter auf der einen Seite sehr gering ist (geht man von den Volumenwerten aus handelt es sich um gleichgroße Atome), auf der anderen Steite besteht aber durch die Kompression in der obersten Schicht der Au(111)-Oberfläche eine effektive Gitterfehlanpassung zwischen dem Al und der obersten Au-Lage von ungefähr 4.5%. Im ersten Abschnitt wird das Wachstumsverhalten im Bereich unterhalb einer Monolage untersucht und der effektive diffuse Streuquerschnitt zu Beginn des Wachstumprozesses analysiert. Im zweiten Abschnitt wird eine neue Rekonstruktion der Au-Oberfläche, die durch die Deposition von Al hervorgerufen wird, diskutiert.

[2]Eine Ausnahme bilden die (1×2) rekonstruierten Pt(110)- und Au(110)-Oberflächen bei denen oberhalb von $T = 1020\,\mathrm{K}$ bzw. $T = 650\,\mathrm{K}$ eine strukturelle Veränderung der Oberfläche aufgrund eines Ordnungs-/Unordnungsüberganges stattfindet, der allerdings deutlich vom regulären Debye-Waller Verhalten separierbar ist [154, 157].

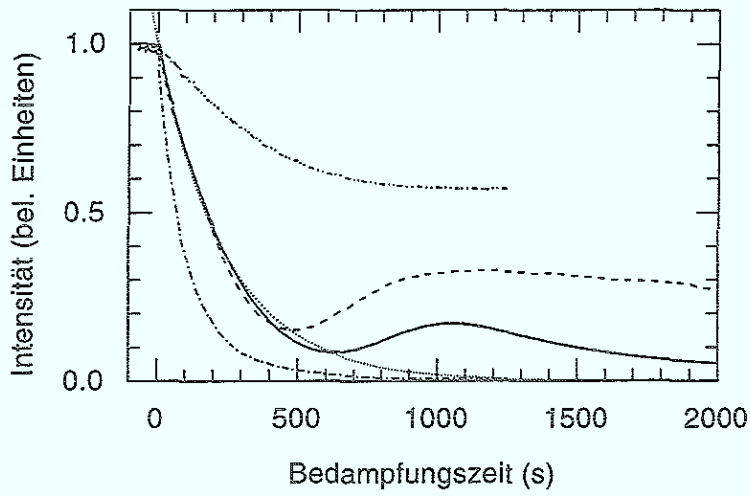


Abbildung 5.4: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls für unterschiedliche Oberflächentemperaturen ($T = 500\,\mathrm{K}$ Strich-Doppelpunkt Linie; $T = 450\,\mathrm{K}$ gestrichelt; $T = 300\,\mathrm{K}$ durchgezogen; $T = 200\,\mathrm{K}$ gepunktet, dieser Verlauf entspricht genau $e^{-4\Theta}$; $T = 28\,\mathrm{K}$ Strich-Punkt Linie) in Abhängigkeit der Al-Bedeckung. Ab dem Zeitpunkt $t = 0\,\mathrm{s}$ wurde mit einer Rate von $R = 9.4 \cdot 10^{-4}$ ML/s Al bedampft. $E_{He} = 21.3\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$.

5.2.1 Wachstumsmodi von Al auf Au(111)

Bei der Deposition von Metallen auf Au-Oberflächen muß vor allem die gute Durchmischung und Legierungsbildung vieler Metalle mit Au berücksichtigt werden. Insbesondere für Al sind zahlreiche Al-Au-Legierungsphasen die sich bereits ab 700K ausbilden [163, 164]. Nach Deposition von Al auf der Au(111)-Oberfläche dringt das Al sehr wahrscheinlich beim Erwärmen über $T = 500\,\mathrm{K}$ in den Au-Festkörper ein. Dies wurde bereits in Abschnitt 3.3.2 anhand von Ausheilkurven gezeigt. Ebenso weisen Depositionskurven oberhalb von $T = 500\,\mathrm{K}$ im Vergleich zu Depositionskurven bei tieferen Temperaturen einen unterschiedlichen Verlauf auf. In Abb. 5.4 ist die spiegelnd reflektierte He-Intensität in Abhängigkeit der Al-Bedeckung für unterschiedliche Oberflächentemperaturen aufgetragen. Man sieht, daß ab $T = 500\,\mathrm{K}$ der für tiefere Temperaturen charakteristische steile Intensitätsabfall bei geringen Al-Bedeckungen viel schwächer ist, und daß man die für tiefere Temperaturen typische Oszillation der Intensität nicht mehr nachweisen kann. Wegen der offensichtlichen Lösung des deponierten Al im Au-Substrat oberhalb von $T = 500\,\mathrm{K}$ beschränken sich die folgenden Analysen der Keimung und des Wachstums auf den Temperaturbereich unterhalb von $T = 500\,\mathrm{K}$.

Betrachtet man die Entwicklung der Depositionskurven in Abb. 5.4 von tiefen zu höheren Temperaturen, so kann man im wesentlichen zwei Bereiche unterscheiden: Für Temperaturen zwischen $T = 22\,\mathrm{K}$ und $T \approx 120\,\mathrm{K}$ folgt die Intensitätsabnahme zunächst einem exponentiellen Abfall gefolgt von einer sehr schwachen Oszillation (das Intensitätsmaximum liegt ungefähr bei 0.005 der Ausgangsintensität — in Abb. 5.4 nicht zu se-

hen). Dabei nimmt das Gefälle im Anfangsbereich der Depositionskurven mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Oberhalb $T \approx 120\,\mathrm{K}$ wird das Oszillationsmaximum mit steigender Oberflächentemperatur immer deutlicher. Bezeichnend ist jedoch, daß sich oberhalb von $T = 120\,\mathrm{K}$ der Anfangsbereich der Depositionskurven nicht verändert. Er verläuft exponentiell mit einer $e^{-4\Theta}$ Charakteristik (mit Ausnahme des anfänglichen Keimungsbereichs — nicht gezeigt).

Aus Interferenzkurven des spiegelnd reflektierten He-Strahles für unterschiedliche Bedeckungen (hier nicht dargestellt), kann entnommen werden, daß das Al in monoatomaren Lagen aufwächst. Die erste Schicht wird fast vollständig geschlossen bevor die Nukleation in der zweiten Lage beginnt. Somit kann anhand der Position des Maximums der Oszillation der Depositionskurven bei hohen Temperaturen eine Bedeckungseichung analog zu der im Abschnitt 4.1 vorgenommen werden. Die Menge Al die bei einer Oberflächentemperatur oberhalb von $T = 250\,\mathrm{K}$ benötigt wird, um das Maximum der Oszillation zu errreichen, wurde als eine Monolage definiert. Diese Bedeckungseichung ist mit einem möglichen Fehler von bis zu 15% belegt. Berücksichtigt man, daß Nukleation in der zweiten Lage in geringem Umfang anfängt, bevor die erste Lage vollständig aufgefüllt ist, so ist die mit der oben definierten Eichung bestimmte Al Menge weniger als eine Monolage. Dies muß bei späteren Betrachtungen berücksichtigt werden. Die Unsicherheit in der absoluten Bedeckungseichung hat jedoch keinen Einfluß auf den Vergleich unterschiedlicher Messungen untereinander, da es sich lediglich um einen multiplikativen Faktor handelt, der bei allen verwendeten Aufdampfraten gleich ist.

Analog zu der Auswertung aus Abschnitt 4.1 kann auch im Fall der Deposition von Al auf Au(111) aus den Anfangssteigungen der Depositionskurven die Temperaturabhängigkeit des effektiven diffusen Streuquerschnitts der deponierten Al-Atome bestimmt werden (Abb. 5.5). Die Temperaturabhängigkeit des mittels He-Streuung gemessenen effektiven diffusen Streuquerschnittes[3], weist im Prinzip die selben Temperaturbereiche auf wie der Verlauf der Depositionskurven (Abb. 5.4). Es lassen sich zwei Regionen unterscheiden: eine unterhalb und die andere oberhalb von $T = 120\,\mathrm{K}$.

Bei den höheren Oberflächentemperaturen $T > 120\,\mathrm{K}$ ist der effektive diffuse Streuquerschnitt während des Beginns des Wachstums unabhängig von der Oberflächentemperatur. Dies bedeutet, daß sich in dem gesamten Temperaturbereich die anfängliche Keimgröße und somit auch die Anzahl der Keime nicht wesentlich ändert. Die charakteristische Keimgröße beträgt ungefähr $\Sigma \approx 38\,\mathrm{Å}^2$. Die Inseldichte ist wegen dieses relativ

[3]Der hier bestimmte effektive diffuse Streuquerschnitt der Al-Atome während des Anfangsstadiums des Wachstums kann nicht notwendigerweise mit dem der kritischen Keime zu Beginn des Wachstumprozesses gleichgesetzt werden. In den Depositionskurven sind die Bereiche des Gittergases und des Inselwachstums nicht eindeutig zu trennen (z. B. kein Knick nach steilem Anfangsabfall). Dies könnte dadurch bedingt sein, daß der Keimungsprozess im Bereich sehr geringer Bedeckungen stattfindet, der mit der hier eingesetzten Methode nicht zugänglich ist. Bei den in diesem Abschnitt diskutierten Werten handelt es sich um effektive diffuse Streuquerschnitte, von *charakteristischen* Keimen im Anfangsstadium des Wachstums.

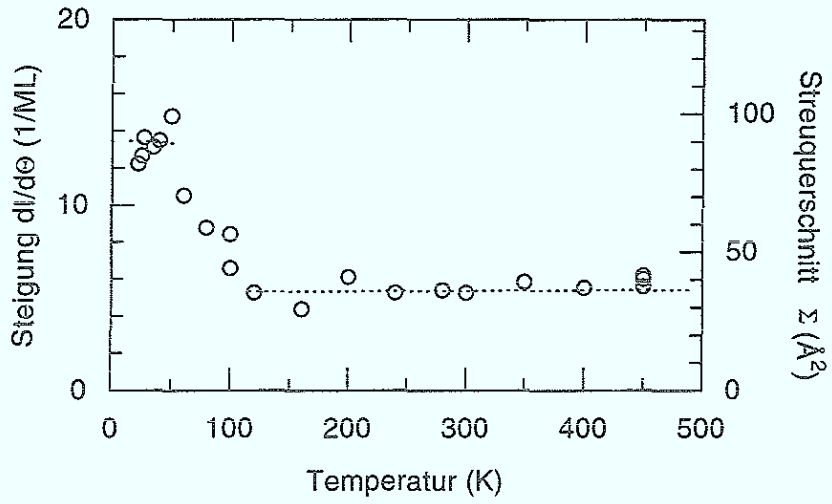


Abbildung 5.5: Effektiver diffuser Streuquerschnitt von Al auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Die Meßwerte wurden durch Extrapolation aus den Anfangssteigungen von Depositonskurven, die bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen aufgenommen wurden, ermittelt. Die Aufdampfrate betrug $R = 9.4 \cdot 10^{-4}$ ML/s, die Messungen wurden in $[1\bar{1}0]$-Richtung bei $E_{He} = 21.3$meV, $\chi = 90°$ durchgeführt.

großen effektiven diffusen Streuquerschnittes relativ hoch. Es liegt also auch bei Temperaturen oberhalb von $T = 400\,\mathrm{K}$ noch eine hohe Keimdichte vor und das Wachstum weniger großer Inseln wird nicht bevorzugt. Dieses Ergebnis stimmt auch gut mit dem Verlauf der Depositionskurven überein, die unter In-Phase-Streubedingung aufgenommen wurden und bei denen auch bei hohen Oberflächentemperaturen eine starke Zunahme der diffusen Streuung bis zu einer Bedeckung von $\Theta = 0.3\,\mathrm{ML}$ beobachtet wird. Eine Erklärung für die hohe Inseldichte selbst bei hohen Oberflächentemperaturen könnte eine Einschränkung der Adatommobilität aufgrund der Korrugation der rekonstruierten Au-Oberfläche sein.

Im Temperaturbereich zwischen $T = 22\,\mathrm{K}$ und $T = 50\,\mathrm{K}$ liegt der effektive diffuse Streuquerschnitt bei etwa $\Sigma \approx 90\,\mathrm{Å}^2$ und fällt dann kontinuierlich mit steigender Temperatur auf etwa $\Sigma \approx 38\,\mathrm{Å}^2$ ab. Unter der Voraussetzung eines mit dem System Ag/Pt(111) vergleichbaren diffusen Streuquerschnittes für ein Monomer (siehe Abschnitt 4.1) entspricht der im Falle von Al auf Au(111) ermittelte maximale effektive diffuse Streuquerschnitt von $\Sigma \approx 90\,\mathrm{Å}^2$ für einen charakteristischen Keim von ungefähr fünf Atomen. Diese Größe ist bei einer Oberflächentemperatur von $T = 22\,\mathrm{K}$ für einen kritischen Keim sehr unwahrscheinlich. Man würde vielmehr, insbesondere wegen der eingeschränkten Diffusion der Adatome aufgrund der Korrugation der Au-Rekonstuktion davon ausgehen, daß bei $T = 22\,\mathrm{K}$ schon ein einzelnes Adatom einen "kritischen Keim" bildet. Gerade die Korrugation der rekonstruierten Oberfläche kann jedoch bewirken, daß der diffuse Streuquerschnitt von Monomeren von Al auf Au(111) sich stark von dem von Adatomen auf glatten Oberflächen unterscheidet. Außerdem muß beachtet werden, daß bei der

hier durchgeführten Untersuchung tatsächlich nur der diffuse Streuquerschnitt der charakteristischen Inseln während des Anfangsstadiums des Wachstums und nicht der vom kritischen Keime bestimmt wird.

Neben den Wachstumsmoden von Al auf der Au(111)-Oberfläche für geringe Bedeckungen ist auch das Schwingungsverhalten der deponierten Al-Atome im Vergleich zu dem der Au-Atome der reinen Oberfläche (vgl. Abb. 5.3) für eine Charakterisierung der Veränderungen der Oberfläche von Interesse. Dabei erwartet man besonders im Fall des Wachstums von Al auf Au-Oberfläche starke Veränderungen der Debye-Temperatur, da sich die Debye-Temperaturen des Au-Festkörpers ($\Theta_D(\mathrm{Au}) = 270\,\mathrm{K}$ [153]) und des Al-Festkörpers ($\Theta_D(\mathrm{Al}) = 428\,\mathrm{K}$ [153]) sehr stark voneinander unterscheiden. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Massen von Al und Au, so ergibt sich für das Verhältnis der Auslenkungsquadrate der Atome im Festkörper: $\frac{<u^2(\mathrm{Al})>}{<u^2(\mathrm{Au})>} = 1.15$. Im Falle des Wachstums von Al auf der Au(111)-Oberfläche erwartet man mit zunehmender Al-Bedeckung einen Übergang der mittels der Streuung thermischer He-Atome ermittelten effektiven Debye-Temperatur von dem Wert der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche (vgl. Abschnitt 5.1) zu dem der Al(111)-Oberfläche eines Al-Einkristalls. Die effektive Debye-Temperatur der Al(111)-Oberfläche müßte analog zu der Debye-Temperatur anderer (111)-Metalloberflächen nur wenig unterhalb des Wertes des Al-Festkörpers liegen. In Abb. 5.6 ist die Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur einer mit $\Theta = 1\,\mathrm{ML}$ Al bedeckten Au(111)-Oberfläche dargestellt[4]. Auch im Falle der Al-Schicht ist, ebenso wie bei der reinen Au(111)-Oberfläche, ein rein exponentielles Debye-Waller Verhalten nur im Temperaturbereich unterhalb von ungefähr $T = 250\,\mathrm{K}$ gegeben. Bei höheren Temperaturen nehmen auch hier die anharmonischen Effekte zu, sodaß die Intensität stärker abfällt[5]. Aus dem Intensitätsverlauf bei tiefen Temperaturen läßt sich ein Debye-Exponent bestimmen (Gl. 3.8). Da die Potentialtiefe des Wechselwirkungspotentials der He-Atome mit der Oberfläche nicht bekannt ist, kann in diesem Fall keine genaue Bestimmung der effektiven Debye-Temperatur durchgeführt werden. Jedoch unter der Annahme einer ähnlichen Potentialtiefe wie im Fall der reinen Au(111)-Oberfläche ($P = -6.2 \pm 1.7\,\mathrm{meV}$) ergibt sich aus Gl. 3.11 für $\Theta = 1\,\mathrm{ML}$ Al auf Au(111)[6]: $\Theta_{D_{eff}} = 435\,\mathrm{K}$. Dieser Wert entspricht in etwa dem des Al-Festkörpers. Aufgrund des Fehlers bei der Bestimmung des Debye-Temperatur ist ein sinvoller quantitativer Vergleich der effektiven mittleren Schwingungsamplituden der reinen und der mit Al bedampften Au(111)-Oberfläche leider nicht möglich[7]. Zur genaueren Bestimmung

[4]Die Messung erfolgte nur bis $T = 450\,\mathrm{K}$ um ein Eindringen des Al in den Au-Festkörper zu vermeiden

[5]Ein Zusammenhang der stärkeren Intensitätsabnahme mit einem Phasenübergang kann ausgeschlossen werden, da im Intensitätsverlauf kein markanter Knick zu sehen ist.

[6]Die Annahme, daß die Tiefe des Wechselwirkungspotentials von $\Theta = 1\,\mathrm{ML}$ Al auf Au(111) der Potentialtiefe der reinen Au(111)-Oberfläche entspricht ist nicht zwingend. Jedoch erhöht sich die effektive Debye-Temperatur in dem physikalisch sinnvollen Bereich der Tiefe des Wechselwirkungspotentials (zwischen $P = -5\,\mathrm{meV}$ und $P = -15\,\mathrm{meV}$), proportional zum Betrag der Potentialtiefe um nur etwas 12 K je 1 meV.

[7]Unter Berücksichtigung der Meßfehler und der Unsicherheiten in den Potentialtiefen der Wechselwir-

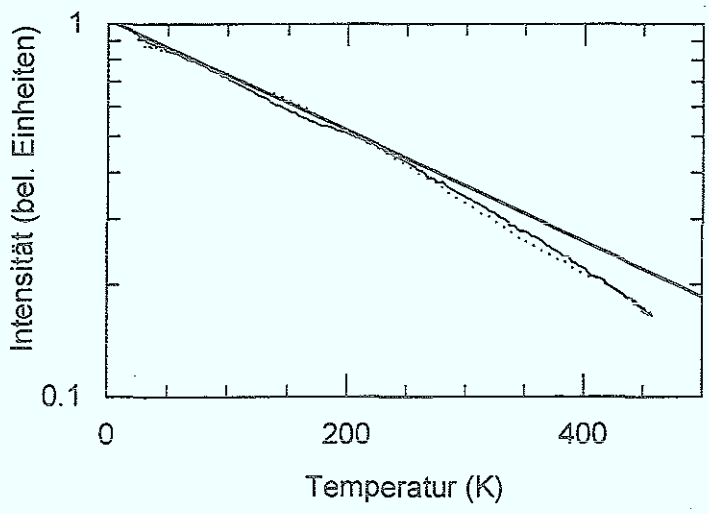


Abbildung 5.6: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls vom $\Theta = 1$ ML Al auf der Au(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur (durchgezogene Linie: Erhöhen der Oberflächentemperatur; gepunktete Linie: Senken der Oberflächentemperatur). Die Gerade entspricht dem bei tiefen Temperaturen angepaßten exponentiellen Debye-Waller Verhalten der gestreuten He-Intensität. $E_{He} = 21.3\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$.

der Veränderung der mittleren Auslenkung der Oberflächenatome in Abhängigkeit von der Bedeckung sind weitere Experimente geplant. In diesem Zusammenhang ist vor allem eine präzise Ermittlung der Tiefe des Wechselwirkungspotentials notwendig.

5.2.2 Al-induzierte Au(111)-Rekonstruktion

Neben dem bisher betrachteten Wachstumsverhalten ist bei dem System Al/Au(111) auch die Veränderung der Unterlage während des Wachstums sehr interessant. Durch die Deposition schon geringer Mengen Al auf der reinen ($\sim 22\times\sqrt{3}$)-rekonstruierten Au(111)-Oberfläche wird die Rekonstruktion der Au-Oberfläche wesentlich verändert. Auffallend ist dabei die Bildung zusätzlicher Überstrukturreflexe in $\left[11\bar{2}\right]$-Richtung, d.h. $\varphi = 30°$ gegenüber der Ausrichtung der ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-Überstrukturreflexe der reinen Au-Oberfläche verdreht. In Abb. 5.7 sind He-Beugungsprofile einer bei $T = 350\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ bedampften Au(111)-Oberfläche entlang verschiedener azimutaler Orientierung der Oberfläche dargestellt. Man erkennt eine dreizählige Symmetrie der Überstrukturreflexe mit einer Ausrichtung der Reflexe in $\left[11\bar{2}\right]$-Richtung ($\varphi = 0°$, $\varphi = 60°$). In allen anderen Orientierungen sind auch beim gleichen Wellenvektorübertrag leichte Reflexe nachweisbar, so daß man eher von einem Überstrukturring mit einer bevorzugten dreizähligen Symmetrie sprechen kann.

---

kungspotentiale erhält man: $\frac{<u^2_{eff}(\mathrm{Al/Au(111)})>}{<u^2_{eff}(\mathrm{Au(111)})>} = 1.13 \pm 0.10$.

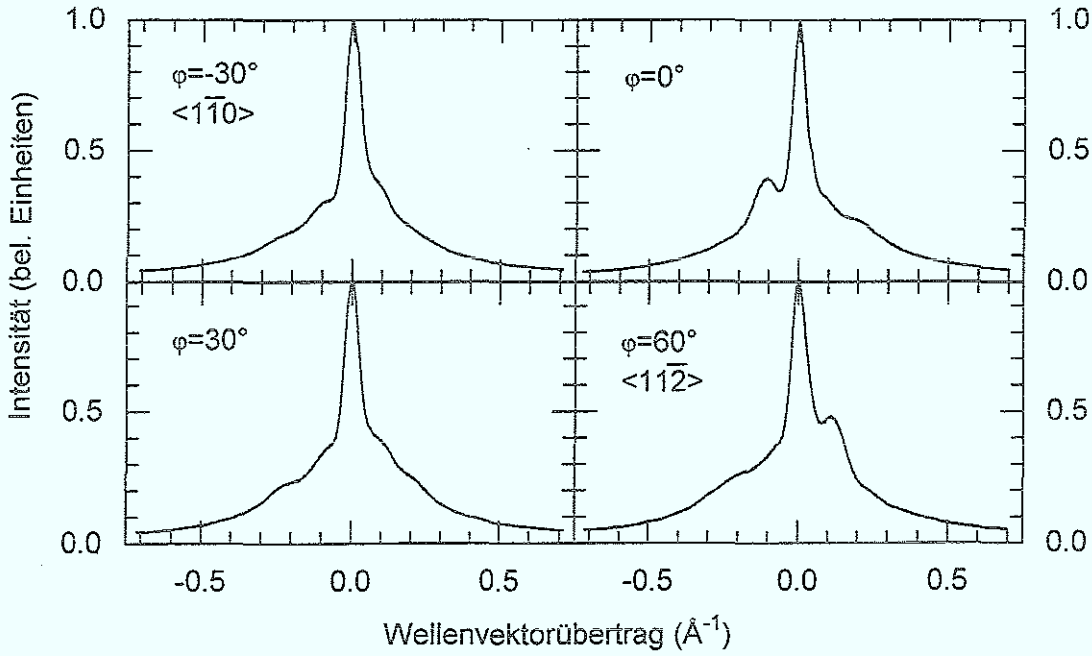


Abbildung 5.7: He-Beugungsbilder des spiegelnd reflektierten He-Strahls für verschiedene azimutale Orientierungen einer bei $T = 350\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Al bei einer Rate von $R = 9.4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{ML/s}$ bedampften Au(111)-Oberfläche ($E_{He} = 21.3\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$, $T = 300\,\mathrm{K}$).

Abb. 5.8 zeigt ein He-Beugungsbild unter den selben Bedingungen wie Abb. 5.7 Zusätzlich zur integrierten Intensität (elastischer und inelastischer Anteil) wurde auch der mittels Flugzeitspektroskopie ermittelte rein elastische Anteil der Intensität aufgetragen. Man erkennt im elastischen Anteil denselben charakteristischen Verlauf der Intensität wie im Verlauf der integrierten Intensität. Dies ist ein Beweis dafür, daß die Überstrukturreflexe tatsächlich durch eine neue Struktur auf der Oberfläche bedingt sind und nicht auf inelastischen Effekten beruhen. Die Deposition von Al führt also zu einer signifikanten Veränderung der langreichweitigen Struktur der Au-Oberfläche. Der Abstand der ersten Beugungsordnung der neu gebildeten Überstrukturreflexe vom (0,0)-Reflex beträgt etwa $Q \approx 0.12\,\mathrm{Å}^{-1}$, entsprechend einer charakteristischen Länge im Realraum von ungefähr $D = \frac{2\pi}{Q} \approx 52\mathrm{Å}$. Der Abstand ist im Vergleich zur charakteristischen Größe der Rekonstruktion der reinen Au(111)-Oberfläche von etwa 65 Å etwas kleiner. Außerdem scheint die durch die Deposition des Al hervorgerufene Rekonstruktion der Oberfläche nicht so gut lateral geordnet zu sein wie die Rekonstruktion der reinen Au(111)-Oberfläche, da die Rekonstruktionsreflexe der Al-induzierten Rekonstruktion breiter sind und höhere Ordnungen der Überstrukturreflexe nur schwer aufgelöst werden können. Die zuvor beschriebene ringförmige Gestalt der Überstrukturreflexe deutet auch auf eine schlechtere Orientierungsordnung (Ausrichtung) der Überstruktur hin.

Zur weiteren Charakterisierung der Al induzierten Überstruktur wurden He-Beugungsprofile in $[11\bar{2}]$- und in $[1\bar{1}0]$-Richtung für unterschiedliche Al-Bedeckungen aufgenom-

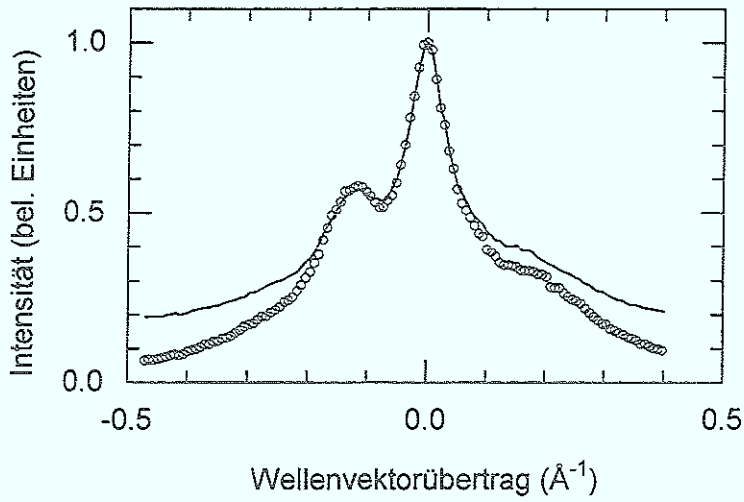


Abbildung 5.8: He-Beugungsbild des spiegelnd reflektierten Strahls in $[11\bar{2}]$-Richtung einer bei $T = 350\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Al bei einer Rate von $R = 9.4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{ML/s}$ bedampften Au(111)-Oberfläche. Durchgezogene Linie: integrierte Intensität, Kreise: mittels Flugzeitspektroskopie ermittelter gesamter elastischer Anteil der Intensität. $E_{He} = 21.3\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$, $T = 200\,\mathrm{K}$.

men. In Abb. 5.9 ist eine Auswahl der Profile einschließlich ihres um einen Lorentzuntergrund (gefaltet mit der Instrumentenfunktion) bereinigten Anteils dargestellt. Man erkennt, daß schon bei sehr geringen Al-Bedeckungen ($\Theta = 0.1\,\mathrm{ML}$) die durch das Al bedingte Überstruktur in $[11\bar{2}]$-Richtung vorhanden ist. In $[1\bar{1}0]$-Richtung zeigen die Überstrukturreflexe bei geringer Al-Bedeckung eine Mischung der beiden Rekonstruktionsformen. Dies wird insbesondere an dem sehr breiten Überstrukturreflex zweiter Ordnung deutlich. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die Intensität der Überstrukturreflexe in beiden Orientierungen ab, bis die Rekonstruktion bei einer Al-Bedeckung von einer Monolage kaum noch nachweisbar ist. Bei noch höherer Bedeckung verschwinden sie vollständig[8].

Die Überstrukturreflexe in den untergrundbereinigten He-Beugungsprofilen wurden mittels Gaußprofilen angepaßt. In Abb. 5.10 ist die Gesamtintensität und die Position des intensitätsstärksten Überstrukturreflexes in $[11\bar{2}]$-Richtung abhängig von der Al Bedeckung aufgetragen. Die Abbildung macht besonders deutlich, daß die Überstrukturreflexe bereits bei geringsten, hier gemessenen Al Bedeckungen ($\Theta = 0.1\,\mathrm{ML}$) beobachtbar sind. Bei Erhöhung der Al-Bedeckung beobachtet man einen kontinuierlichen Intensitätsabfall der Überstrukturreflexe. Es handelt sich somit höchstwahrscheinlich um eine Veränderung der Rekonstruktion des Au-Substrates und nicht um eine Rekonstruktion, die sich auf den Al-Inseln ausbildet. Man erkennt ferner, daß sich die Position der Überstrukturreflexe im reziproken Raum bis zu einer Bedeckung von $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ nicht

[8]Daß zur Auslöschung der Al-induzierten Rekonstruktion eine Al-Bedeckung von etwas mehr als eine Monolage benötigt wird, kann durch den Fehler bei der Bedeckungseichung bedingt sein.

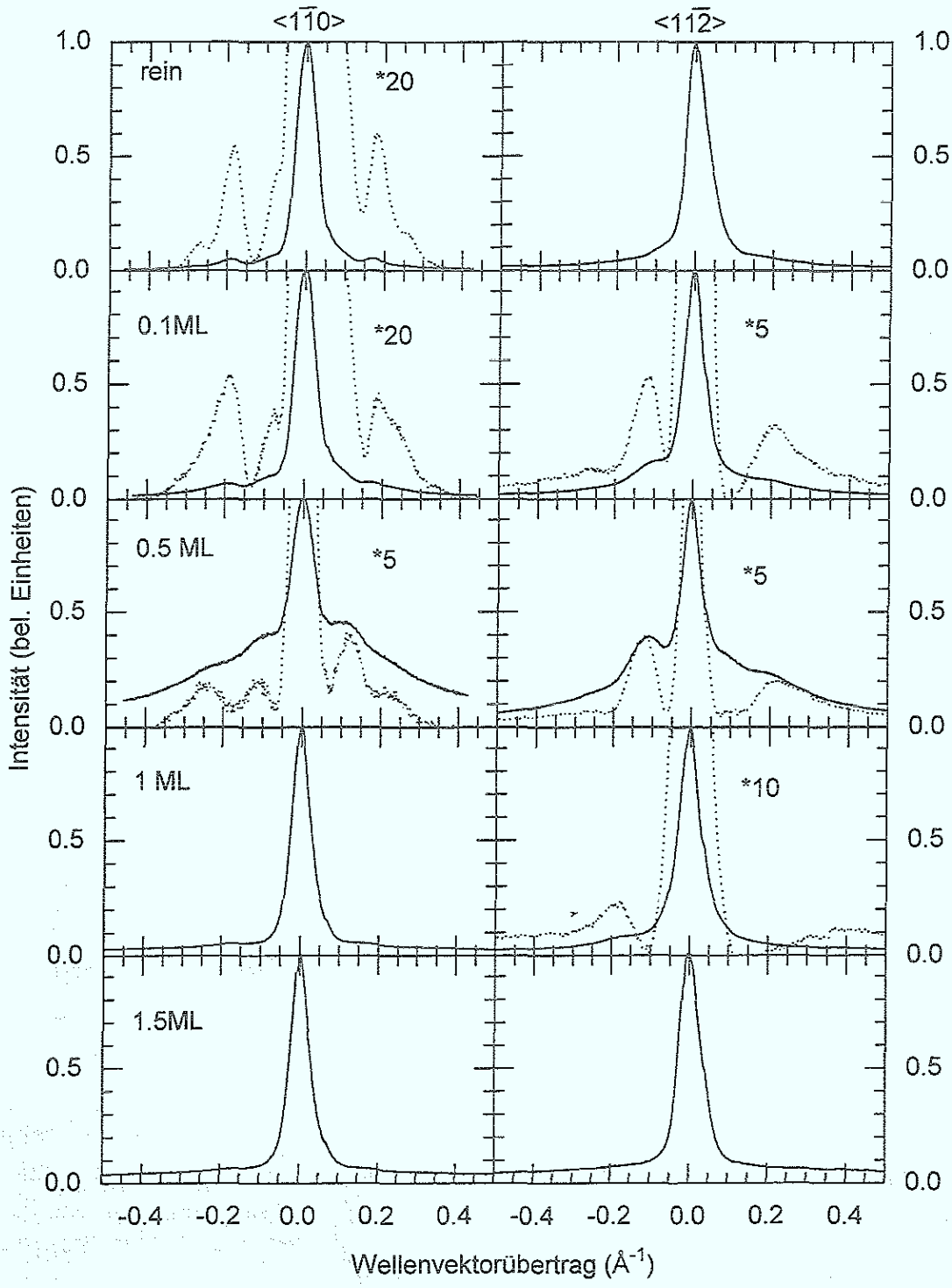


Abbildung 5.9: He-Beugungsprofile des spiegelnd reflektierten Strahls der Au(111)-Oberfläche für unterschiedliche Al-Bedeckungen in $[1\bar{1}0]$- (linke Spalte) und $[11\bar{2}]$-Richtung (rechte Spalte). In einigen Bildern ist die um einen lorentzförmigen Untergrund (gefaltet mit der Instrumentenfunktion) bereinigte Gesamtintensität als gepunktete Linie dargestellt. Das Al wurde bei $T = 300\,\mathrm{K}$ mit einer Rate von $R = 9.4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{ML/s}$ deponiert. Die Messung wurde bei $E_{He} = 21.3\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$, $T = 300\,\mathrm{K}$ durchgeführt.

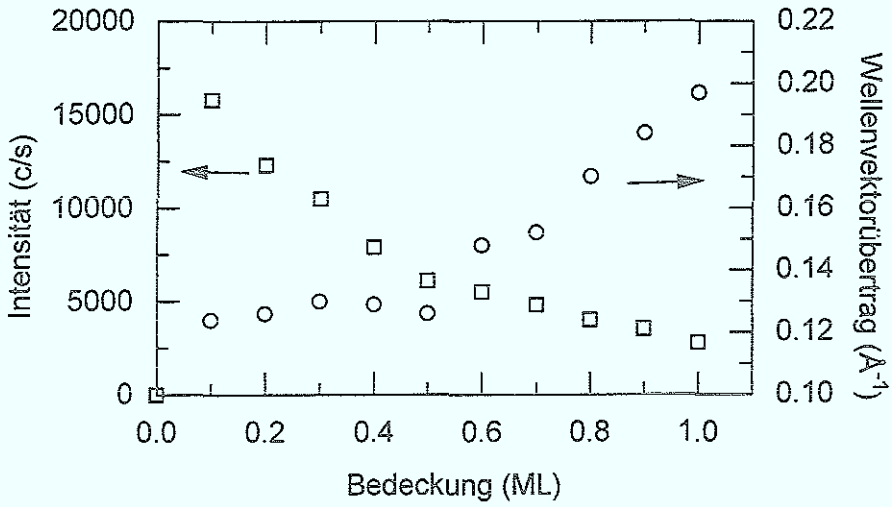


Abbildung 5.10: Intensität (Quadrate) und Position (Kreise) der Überstrukturreflexe der Al-induzierten Rekonstruktion am (0,0)-Reflex in $[11\overline{2}]$-Richtung in Abhängigkeit von der Al-Bedeckung. Die Werte wurden aus He-Beugungsprofilen nach Untergrundabzug (siehe Abb. 5.9) entnommen (vgl. Abb. 5.9). Depositionsrate und Messbedingungen wie in Abb. 5.9.

verändert (Kreise in Abb. 5.10) — sie liegt konstant bei ungefähr $Q \approx 0.12\,\text{Å}^{-1}$. Die unveränderte Position der Überstrukturreflexe bei gleichzeitiger kontinuierlicher Anbnahme ihrer Intensität kann dahingehend interpretiert werden, daß die Al-induzierte Rekonstruktion auf der Au-Unterlage allmählich vom deponierten, nicht rekonstruierten Al überdeckt wird. Im Bedeckungsbereich zwischen $\Theta = 0.5$ ML und dem Verschwinden der Überstrukturreflexe bei ungefähr einer Monolage, steigt der Abstand des Überstrukturreflexes monoton mit der Bedeckung an (für eine Monolage liegt die erste Ordnung der Überstruktur bei etwa $Q \approx 0.2\,\text{Å}^{-1}$). Dies bedeutet, daß sich die Einheitszelle der Al-induzierten Rekonstruktion auf der Au-Oberfläche mit zunehmender Al-Bedeckung fast halbiert. Kurz vor Vollendung der ersten Monolage ist die charakteristische Länge der Einheitszelle nur noch ungefähr 30 Å.

Weitere Informationen über den Charakter der Oberfläche während der Deposition von Al, vor allem hinsichtlich der atomare Struktur der Al-induzierten Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche, liefert eine Analyse der ersten Beugungsordnug des atomaren Grundgitters in Abhängigkeit von der Al-Bedeckung. In Abb. 5.11 sind die Profile dieser ersten Beugungsordnung des Grundgitters für unterschiedliche Al-Bedeckungen dargestellt. Im Fall der reinen Au-Oberfläche erkennt man die für diese Oberfläche typische Aufspaltung in zwei Hauptreflexe. Sie liefern den mittleren Abstand der Au-Atome in der komprimierten obersten Lage (über die Position des intensitätsstärkeren Reflex) und die charakteristische Länge der Rekonstruktion (über den Abstand der beiden Reflexe). Bei der Erhöhunh der Bedeckung bis zu $\Theta = 0.4$ ML Al geht die Intensität beider Beugungsreflexe gegen Null, das relative Intensitätsverhältnis bleibt jedoch erhalten. Das Beugungs-

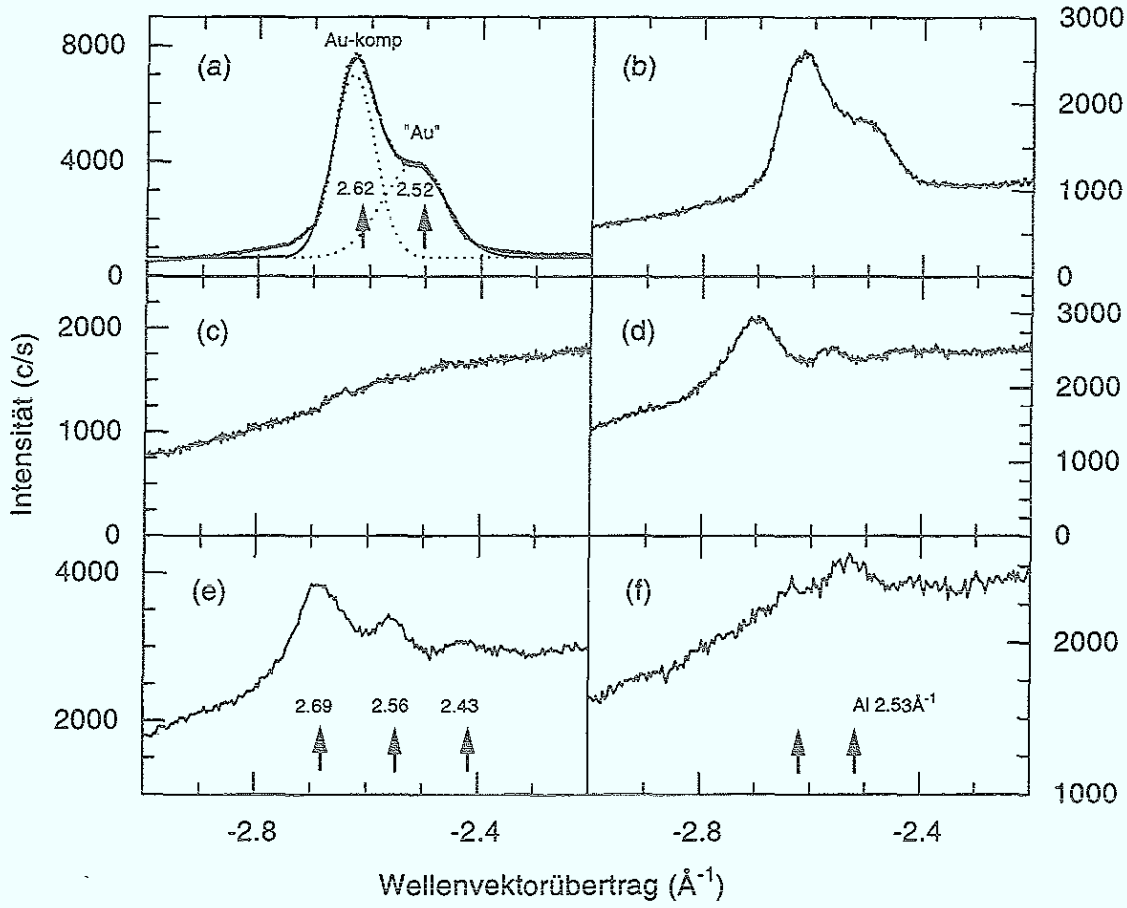


Abbildung 5.11: He-Beugungsprofile der ersten Beugungsordnung des Grundgitters der Au(111)-Oberfläche in $[11\bar{2}]$-Richtung in Abhängigkeit von der Al-Bedeckung. (a) reine ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-rekonstruierte Au(111)-Oberfläche. Die Pfeile markieren die Position der ersten Beugungsordnung für die vollständig relaxierte Au(111)-Oberfläche entsprechend der Gitterkonstanten des Festkörpers (Position "Au") und einer um 4.5% komprimierte Au(111)-Oberfläche (Position "Au-Komp"). Das Beugungsbild wurde durch zwei Gaußprofile (gepunktete Linien) an den entsprechenden Positionen angepaßt. Zusätzlich ist die Summe der beiden Gaußprofile eingezeichnet (durchgezogene Linie). Sie gibt den Gesamtverlauf der Intensität gut wieder. Zu höheren und niedrigeren Wellenvektorüberträgen sind noch weitere Reflexe mit geringer Intensität nachweisbar. In Teilbild (b) beträgt die Bedeckung $\Theta = 0.2$ ML Al, in (c) $\Theta = 0.4$ ML Al, in (d) $\Theta = 1$ ML Al, in (e) $\Theta = 1.5$ ML Al und in (f) $\Theta = 2$ ML Al. Die Pfeile in Teil (e) kennzeichnen die Position der Maxima im Profil der ersten Beugungsordnung. Sie sind an gleicher Position im Bedeckungsbereich zwischen $\Theta = 0.5$ ML und $\Theta = 1.8$ ML Al nachweisbar. In Teilbild (f) sind die Positionen einer relaxierten Al(111)-Oberfläche und einer um 4.2 % komprimierten Oberfläche gekennzeichnet. Das Al wurde bei $T = 450$ K mit einer Rate von $R = 9.4 \cdot 10^{-4}$ ML/s deponiert. Die Messungen wurden bei $E_{He} = 24.3$ meV, $\chi = 90°$, $T = 100$ K durchgeführt.

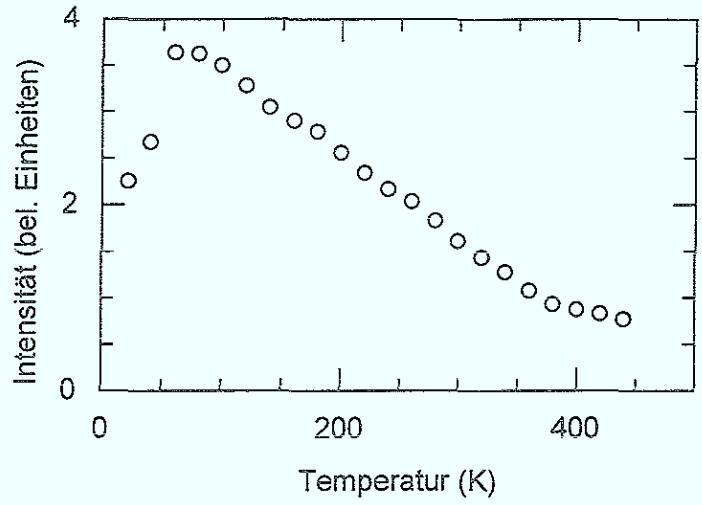


Abbildung 5.12: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahles in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur einer bei $T = 22\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Al bei einer Rate von $R = 9.4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{ML/s}$) bedampften Au(111)-Oberfläche. Die Oberflächentemperatur wurde schrittweise erhöht und die Probe vor den Messungen für $t \approx 300\,\mathrm{s}$ bei der entsprechenden Temperatur ausgeheilt. Die Messungen wurden in $[11\bar{2}]$-Richtung mit $E_{He} = 21.3\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$ durchgeführt.

bild im Bedeckungsbereich zwischen $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ und $\Theta = 1.8\,\mathrm{ML}$ ist im wesentlichen durch drei Reflexe charakterisiert, die sich in ihrer Intensität sehr stark unterscheiden (siehe Abb. 5.11d und e). Die Intensität dieser neuen Reflexe nimmt mit steigender Bedeckung zu. Sie erreichen ihr Maximum bei einer Bedeckung von $\Theta = 1.5\,\mathrm{ML}$, anschließend nimmt die Intensität wieder schnell ab (ab einer Bedeckung von etwa $\Theta = 1.8\,\mathrm{ML}$ sind die Reflexe nicht mehr nachweisbar). Im Bereich einer Al Bedeckung von $\Theta = 2\,\mathrm{ML}$ sind zwei sehr schwache Reflexe nachweisbar, bei denen der intensitätsstärkere an der Position der ersten Beugungsordnung einer relaxierten Al(111)-Oberfläche liegt. Ihr Abstand ($\Delta Q \approx 0.11\,\mathrm{\AA}^{-1}$) entspricht ungefähr 4.3% der relaxierten Au(111)-Einheitszelle.

Anhand dieser komplexen experimentellen Ergebnisse ist es sehr schwer, ein Bild der Oberfläche auf atomarer Skala zu entwerfen, insbesondere aufgrund der Tatsache, daß keine Bedeckungsabhängigkeit der Beugungsreflexe erster Ordnung des Grundgitters für unterschiedliche azimutale Orientierungen vorhanden ist. Es kann nämlich eine Verdrehung der Hauptachsen der atomaren Strukturen zwischen der Al-Adschicht und dem Au-Substrat nicht ausgeschlossen werden. Diese könnte sogar bedeckungsabhängig sein.

Für eine genaue Bestimmung der atomaren Struktur der Al-induzierten Rekonstruktion ist eine weitergehende Analyse der ersten Beugungsordnung des Grundgitters wichtig. Auch wäre eine Untersuchung der bei Raumtemperatur erzeugten Al-induzierten Rekonstruktion mittels RTM-Messungen zur Strukturaufklärung sehr hilfreich.

Die bisherigen Messungen beschränkten sich auf die Analyse der durch das Al-induzierten Rekonstruktion. Die Entstehung dieser induzierten Rekonstruktion wurde dabei noch

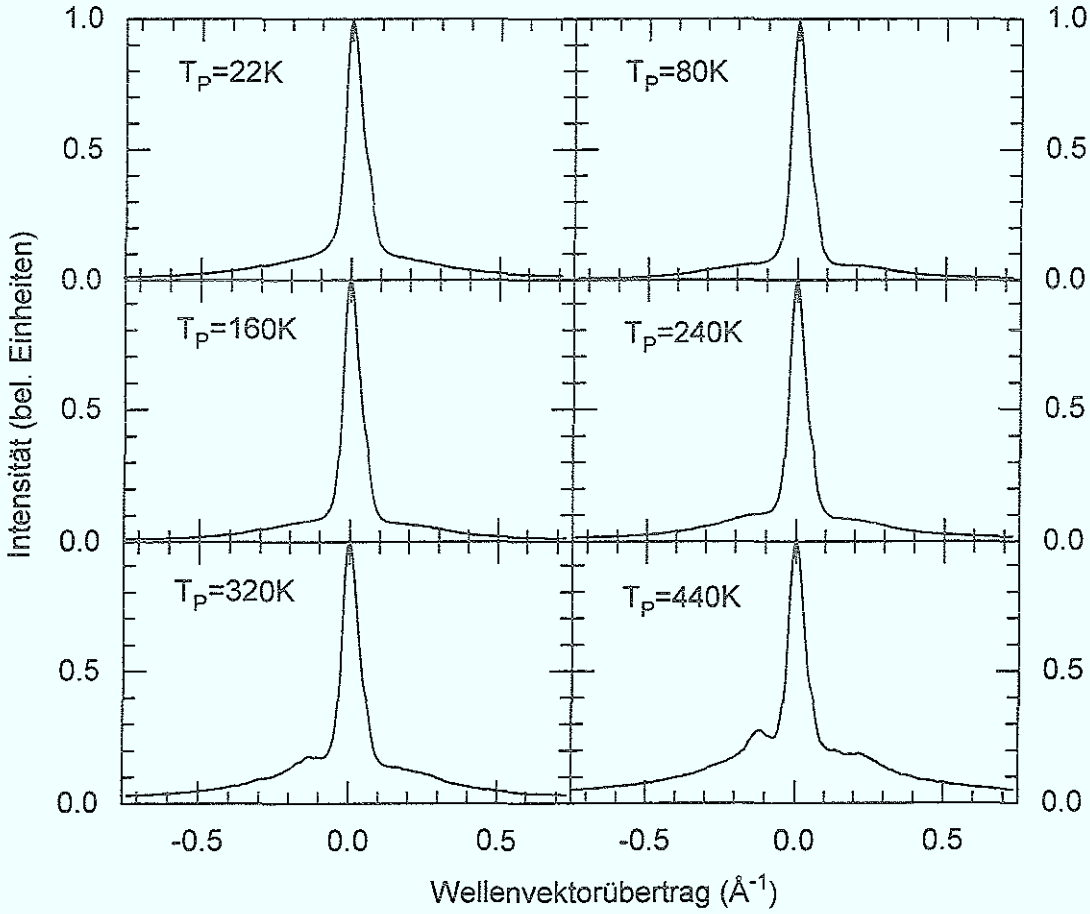


Abbildung 5.13: He-Beugungsprofile des spiegelnd reflektierten Strahls in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur einer bei $T = 22\,\mathrm{K}$ mit $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Al bei einer Rate von $R = 9.4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{ML/s}$ bedampften Au(111)-Oberfläche. Die Messungen wurden in $[11\bar{2}]$-Richtung mit $E_{He} = 21.3\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$ durchgeführt.

nicht betrachtet. Bei der Untersuchung zur Keimung der Al-induzierten Rekonstruktion interessiert insbesondere welche Aktivierung zur Umbildung der Rekonstruktion auf der Au(111)-Oberfläche benötigt wird. Dabei spielt z. B. die Oberflächentemperatur, bei der die Al-induzierte Rekonstruktion ausgebildet wird, eine entscheidende Rolle. Zur Analyse der Entstehung der Al-induzierten Rekonstruktion wird einer halben Monolage Al auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche bei $T = 22\,\mathrm{K}$ aufgedampft. Anschließend wurde die Probe schrittweise erwärmt und sowohl die spiegelnd reflektierte He-Intensität (Abb. 5.12) als auch Beugungsprofile um den (0,0)-Reflex (Abb. 5.13) aufgenommen. Nach der Deposition von $\Theta = 0.5\,\mathrm{ML}$ Al bei $T = 22\,\mathrm{K}$ ist weder die Rekonstruktion der reinen Au(111)-Oberfläche noch die Al-induzierte Rekonstruktion, nachweisbar. Die Abwesenheit der charakteristischen Überstrukturreflexe der reinen Au(111)-Oberfläche bedeutet jedoch nicht, daß die noch unbedeckte Au-Oberfläche nicht mehr rekonstruiert ist. Vielmehr ist die Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls so gering und seine Halbwertsbreite so groß, daß die Reflexe der Rekonstruktion der reinen Au(111)-Oberfläche nur

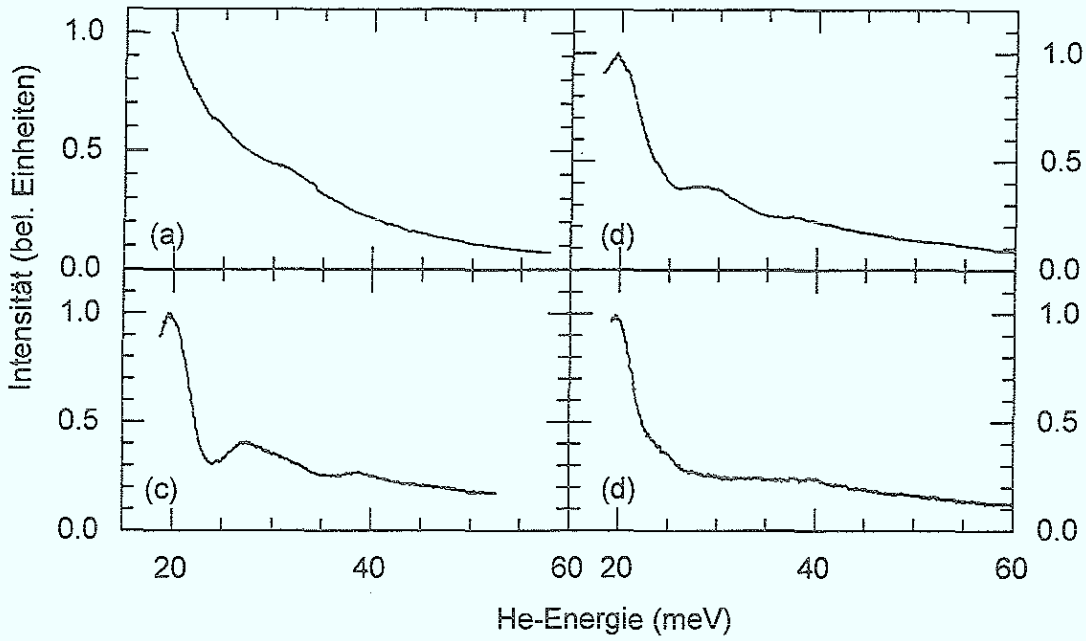


Abbildung 5.14: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls in Abhängigkeit von der Energie der He-Atome bei unterschiedlichen Co-Bedeckungen: reine Au(111)-Oberfläche (a), $\Theta = 0.6\,\mathrm{ML}$ (b), $\Theta = 1.2\,\mathrm{ML}$ (c) und $\Theta = 2.5\,\mathrm{ML}$ Co auf Au(111) (d). Es wurde mit einer Rate von $R = 1.3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$ bedampft und bei $\chi = 90°$, $T = 300\,\mathrm{K}$ in $[1\bar{1}0]$-Richtung gemessen.

schwer nachweisbar sind. Bei Erhöhung der Oberflächentemperatur ist die Al-induzierte Rekonstruktion ab $T = 230\,\mathrm{K}$ nachweisbar (Abb. 5.13). Ihre Reflexe sind jedoch bei dieser Temperatur sehr breit und intensitätsschwach. Mit zunehmender Oberflächentemperatur nimmt ihre Intensität zu und ihre Halbwertsbreite kontinuierlich ab, was auf eine stete Verbesserung der langreichweitigen Ordnung der Rekonstruktion mit der Ausheiltemperatur schließen läßt. Die Position der Überstrukturreflexe und somit auch die charakteristische Länge der Überstruktur hängt dabei nicht von der Oberflächentemperatur ab. Auch die direkte Deposition von Al bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen belegt, daß sich die Al-induzierte Rekonstruktion erst oberhalb von $T = 230\,\mathrm{K}$ ausbildet.

5.3 Wachstum von Co auf der reinen Au(111)-Oberfläche

In diesem Abschnitt wird auf die Keimung und das Wachstum von Co im Submonolagenbereich auf der reinen ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-rekonstruierten Au(111)-Oberfläche eingegangen. Dabei werden nur einige charakteristische Merkmale des Keimungs- und Wachstumsverhaltens von Co auf der Au(111)-Oberfläche aufgezeigt. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf dem speziellen Keimungsverhalten von Co auf dieser Oberfläche, das sich sowohl in den Aufdampfkurven als auch in den Interferenzkurven im Submonolagenbereich

und in den He-Beugungsprofilen des (0,0)-Reflexes für geringe Bedeckungen bemerkbar macht.

Das System Co auf Au(111) nimmt im Rahmen der in dieser Arbeit betrachteten Systeme eine Sonderstellung ein, da Co ein hcp-Metall ist. Alle anderen bisher betrachteten Metalle, einschließlich der verwendeten Substrate, sind fcc-Metalle. Dieser Unterschied ist insofern von Bedeutung als hcp-Strukturen im Gegensatz zu fcc-Strukturen zwei unterschiedliche Gitterkonstanten haben. Geht man davon aus, daß das Co in einer hexagonalen Struktur auf dem hexagonalen Gitter der Au(111)-Oberfläche aufwächst, so erhält man während des Wachstums eine Co(0001)-Oberfläche. Diese Struktur hat jedoch im Vergleich zum Substrat eine sehr große laterale Fehlanpassung, die bei Raumtemperatur ungefähr 14% beträgt.

Neben der Frage nach der Struktur und dem Keimungsverhalten von Co auf einer Au(111)-Oberfläche ist dieses System, auch wegen der erwarteten magnetischen Eigenschaften, von besonderem Interesse [161, 165]. Zu diesem Zweck wurden schon mehrere Untersuchungen durchgeführt, die sich jedoch in der Regel auf die Analyse von dickeren Co-Filmen auf der Au-Unterlage beschränkten [166–168]. Dabei ist vor allem die "Sandwich"-Struktur Au/Co/Au(111) mit ca. 10 ML Co wegen ihrer außergewöhnlichen magnetischen und optischen Eigenschaften im Detail analysiert worden. Für nähere Informationen zu diesem System und zu den magnetischen und optischen Eigenschaften von Co- und Au/Co-Filmen wird auf die Referenzen [165–167,169–172] verwiesen. Für geringe Co Bedeckungen auf der Au(111)-Oberfläche wurden interressante RTM-Untersuchungen von Voigtländer et al. [173] durchgeführt.

In Abb. 5.14 ist eine Auswahl von Interferenzkurven der spiegelnd reflektierten He-Intensität, der reinen und der mit unterschiedlichen Mengen Co bedampften Au(111)-Oberfläche dargestellt. Bei der reinen Au(111)-Oberfläche (Abb. 5.14a) sieht man nur andeutungsweise eine Oszillation, die für eine nur wenig gestufte Substratoberfläche spricht. Die aus den Streubedingungen für das Intensitätsmaximum berechnete Stufenhöhe entspricht erwartungsgemäß der Höhe einer monoatomaren Stufe auf der Au(111)-Oberfläche von $h_{Au} = 2.36\,\text{Å}$. In Abb. 5.14b und c sind drei sehr eng beieinander liegende Maxima zu erkennen. Ordnet man diese In-Phase Streubedingungen zu, so erhält man eine Stufenhöhe von $h = 3.62 \pm 0.02\,\text{Å}$. Diese entspricht in etwa der theoretischen Höhe einer Doppelstufe einer Co(0001)-Oberfläche von $2h_{Co} = 4.07\,\text{Å}$. Berücksichtigt man, daß die entstehenden Doppelstufen auch aus Co und Au bestehen könne, so erwartet man für den Fall einer Co- und einer Au-Lage, ohne Berücksichtigung von Relaxationseffekten, eine Stufenhöhe von $h_{Co} + h_{Au} = 4.40\,\text{Å}$. Dieser Wert ist im Vergleich zu der ermittelten Stufenhöhe zu hoch. Die Möglichkeit eines Au-Anteils an der Doppelschicht und eventuell auch beim weiteren Wachstum am Co-Film, wird bei den folgenden Untersuchungen des Wachstums nicht vollkommen ausgeschlossen, da Messungen von H. P. Oepen die Vermutung nahe legen, daß bei Temperaturen oberhalb von $T = 500\,\text{K}$ geringe Au-Mengen auf den Co-Schichten "aufschwimmen" [110]. Mit zunehmender Co-Bedeckung werden die Oszillationen in den Interferenzkurven immer schwächer, bis sie nicht mehr

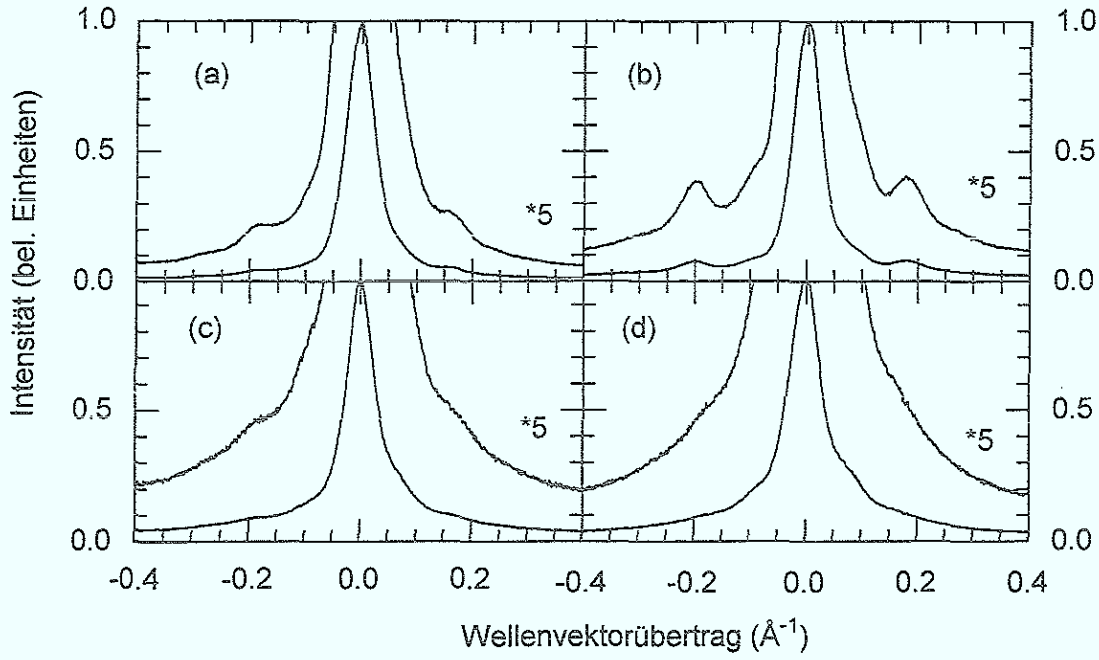


Abbildung 5.15: He-Beugungsprofile des spiegelnd reflektierten Strahls für die reine Au(111)-Oberfläche (a) und einer mit $\Theta = 0.14$ ML (b), $\Theta = 1$ ML (c) und $\Theta = 2$ ML Co (d) bedampften Oberfläche ($R = 1.3 \cdot 10^{-3}$ ML/s). Die Profile wurden in $[1\bar{1}0]$-Richtung mit $E_{He} = 19.8$ meV, $\chi = 90°$ aufgenommen. Die Probentemperatur lag während des Aufdampfens und der Messung je nach Experiment zwischen $T = 320$ K und $T = 400$ K.

nachweisbar sind. Dies bedeutet, daß die Co-Doppelschicht zu einer "glatten" Oberfläche aufgefüllt wird bevor signifikante Nukleation in den höheren Lagen stattfindet. Die charakteristische Veränderung der Interferenzkurven mit zunehmender Co-Deposition wird zur Bedeckungseichung verwendet. Die Co-Menge, die zum Erreichen dieses Stadiums benötigt wird, wird als zwei Monolagen definiert. Dabei muß bei der Bedeckungseichung wegen der einsetzenden Nukleation in höheren Lagen und der nicht eindeutig geklärten Rolle des Goldes in der Doppelschicht von einem systematischen Fehler von bis zu 20% ausgegangen werden.

Erhöht man die Co-Bedeckung über zwei Lagen hinaus, so erscheinen schwache Oszillationen, die jedoch im Vergleich zu denjenigen bei niedrigen Bedeckungen (siehe Abb. 5.14a) auf der Energieskala die halbe Frequenz haben (d). Die Maxima lassen sich eindeutig einer Stufenhöhe von $h = 2.03 \pm 0.05$ Å zuordnen, was genau der Höhe einer monoatomaren Stufe einer Co(0001)-Oberfläche von $h_{Co} = 2.04$ Å entspricht. Bei weiterer Erhöhung der Co-Bedeckung bis zu mehreren Lagen verändert sich das qualitative Bild der Interferenzkurven nicht mehr. Dies bedeutet, daß das Co zwar nicht lagenweise aufwächst — sonst müßte eine periodische Modulation der Interferenzkurven nachweisbar sein — aber es bleiben immer nur wenige Lagen aufgedeckt — sonst müßten die In-Phase Maxima der Interferenzkurven immer schärfer werden.

Es sei noch angemerkt, daß die Bestimmung der Intensitätsmaxima zu ungenau und ihre Anzahl zu gering ist, um die Veränderung der gemessenen Stufenhöhe mit der Energie der He-Atome untersuchen zu können (vgl. Abschnitt 4.2.2). Insbesondere im Fall der Doppelschicht mit Inseln einer mittleren Größe von einigen hundert Atomen wird eine starke Abhängigkeit der gemessenen Stufenhöhe von der Energie der einfallenden He-Atome erwartet.

Die Bildung einer Doppelschicht zu Beginn des Wachstums, gefolgt vom Wachstum von monoatomar hohen Inseln ist auch von Voigtländer und Mitarbeitern in RTM-Untersuchungen beobachtet worden [173]. Die genaue Zusammensetzung der Doppelschicht konnte jedoch auch von ihnen nicht bestimmt werden. Sie gehen von reinen Co-Doppelschichten aus.

In Abb. 5.15 sind He-Beugungsprofile um den (0,0)-Reflex der reinen Au(111)-Oberfläche und bei verschiedenen Co-Bedeckungen in $\left[1\bar{1}0\right]$-Richtung dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 5.1 diskutiert wurde, entstehen durch die ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion der reinen Au(111)-Oberfläche entlang der $\left[1\bar{1}0\right]$-Richtung zusätzliche Beugungsreflexe, die die Struktur der Einheitszelle wiedergeben (Abb. 5.15a). Für kleine Co-Bedeckungen (b) nimmt die Intensität der Überstrukturreflexe zunächst stark zu. Mit steigender Co-Bedeckung nimmt die Intensität dann wieder ab (c), bis die Überstrukturreflexe bei einer Bedeckung von etwa $\Theta = 2\,\mathrm{ML}$ kaum noch nachweisbar sind (d). Entlang der $\left[11\bar{2}\right]$-Richtung sind keine signifikanten Änderungen der Profilform des spiegelnd reflektierten He-Strahls nachweisbar, insbesondere werden keine zusätzlichen Überstrukturreflexe beobachtet (hier nicht dargestellt).

Die Intensitätszunahme der Überstrukturreflexe bei geringen Co-Bedeckungen kann durch eine Erhöhung der Korrugation des Versetzungsnetzwerkes der obersten Au-Schicht, das auch für die Satellitenreflexe der reinen Au(111)-Oberfläche verantwortlich ist, erklärt werden. Zur effektiven Erhöhung der Korrugation müssen die sich bildenden Co-Inseln in derselben Symmetrie aufwachsen, die von der rekonstruierten Unterlage vorgegeben wird. Dies ist tatsächlich der Fall wie die RTM-Untersuchungen an diesem System zeigen [173]. Man beobachtet eine bevorzugte Keimung an den sogenannten "Ellenbogen" der "Fischgräten"-Rekonstruktion, die die gleiche Periodizität wie das Rekonstruktionsmuster selbst besitzt. Im Gegensatz zum Al tritt bei der Keimung von Co somit keine Veränderung der Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche auf. Bei zunehmender Co-Deposition wachsen die Co-Inseln an den vorgegebenen Keimpositionen und bilden eine regelmäßige Anordnung von Inseln. Schließlich wird das Au-Rekonstruktionsnetzwerk immer mehr von Co bedeckt, und es kommt zu der beobachteten Intensitätsabnahme der Überstrukturreflexe.

Durch die bevorzugte Keimung des Co an den Ellenbogen der Rekonstruktion wachsen abhängig von der Co-Bedeckung zwei unterschiedliche Strukturen auf der Oberfläche auf (vgl. Abb. 5.16). Die rechteckige Einheitszelle der Au-Rekonstruktion bedingt bei niedrigen Bedeckungen ein regelmäßiges rechtwinkliges Netz von Co-Keimen und Inseln (sogenannten *Quantenpunkten*). Ihr Abstand beträgt entsprechend der Einheits-

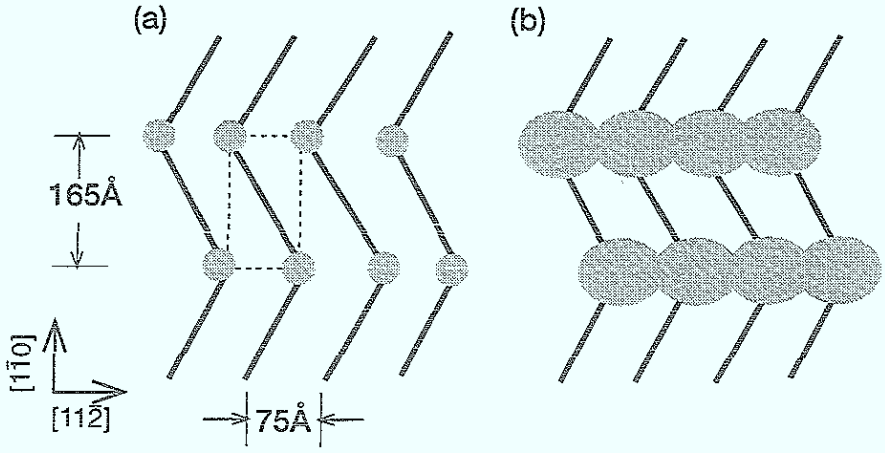


Abbildung 5.16: Schematische Zeichnung der Entwicklung von Strukturen während des Wachstums von Co auf der ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-rekonstuierten Au(111)-Oberfläche. Die Einheitszelle der rekonstruierten Oberfläche ist ungefähr 75Å × 165Å. Bei geringen Co-Bedeckung (a) bildet sich ein rechteckiges Netz von Co-Inseln. Bei höheren Bedeckungen (b) kommt es in $[11\bar{2}]$-Richtung zur Koaleszenz der Inseln und es bilden sich langestreckte Domänen.

zelle der Au-Rekonstruktion in $\left[11\bar{2}\right]$-Richtung 75 Å und entlang der $\left[1\bar{1}0\right]$-Richtung ungefähr 165 Å. Aufgrund dieser stark unterschiedlichen Entfernungen in den beiden zueinander orthogonalen Richtungen kommt es bei höherer Bedeckung zunächst zur Koaleszenz der Inseln entlang der $\left[11\bar{2}\right]$-Richtung, und es bilden sich sogenannte *Quantendrähte* in $\left[11\bar{2}\right]$-Richtung aus, die einen regelmäßigen Abstand von ungefähr 165 Å haben. Dieser Übergang vom Wachstum von kompakten 2D-Inselstrukturen zu länglichen 1D-Streifenstrukturen muß jedoch scharf von dem in den Abschnitten 2.2 und 4.2.3 untersuchten Fall des 2D–1D Überganges aufgrund von elastischen Wechselwirkungen zwischen Domänen, untersucht am Beispiel der Ag-Pt(111) Oberflächenmischung, unterschieden werden. Im Falle der Oberflächenmischung handelt es sich um echte Gleichgewichtsstrukturen. Bei Co auf Au(111) ist die regelmäßige Anordnung der Keime und somit die Bildung von geordneten 2D-Strukturen durch die Regelmäßigkeit des Versetzungsnetzwerkes[9] auf der Oberfläche gegeben. Der Übergang von der 2D zu der 1D Struktur basiert auf der speziellen Anordnung der Versetzungen auf der Oberfläche.

Weitere Details des Keimungsverhaltens von Co auf der ($\sim 22 \times \sqrt{3}$)-rekonstruierten Au(111)-Oberfläche ergeben sich aus der Depositionskurve in Abb. 5.17. Hier ist der Verlauf der spiegelnd reflektierten He-Intensität in Abhängigkeit von der Co-Bedeckung dargestellt. Im Bedeckungsbereich bis ungefähr 1.7% einer Monolage erfolgt ein steiler Intensitätsabfall mit einer Steigung von $\frac{dI}{d\Theta} \approx -3.2\,\mathrm{ML}^{-1}$, danach bleibt die Intensität während einer Erhöhung der Bedeckung bis etwa 3.5% einer Monolage fast konstant, bis sie schließlich in einen exponentiellen Verlauf übergeht. Diese exponentielle Intensitäts-

[9]Derartige Versetzungsnetzwerke lassen sich jedoch oft durch konkurrierende Wechselwirkungen beschreiben

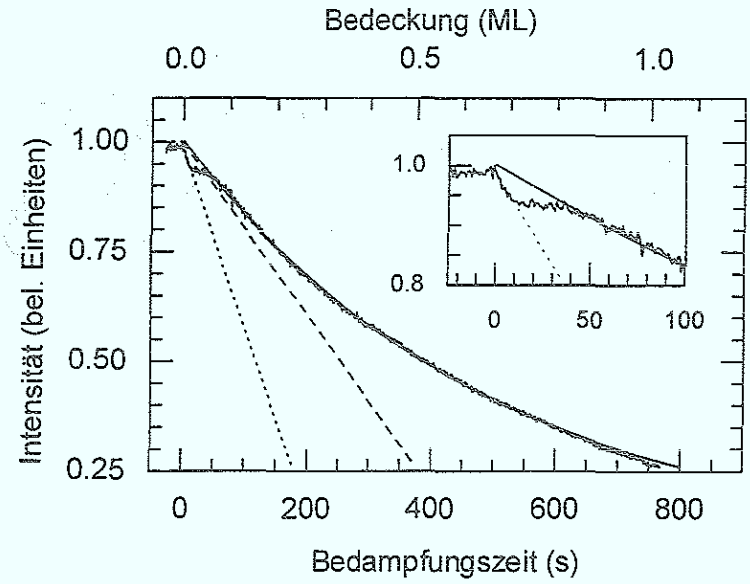


Abbildung 5.17: Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls während der Co Deposition. Ab dem Zeitpunkt $t = 0\,\mathrm{s}$ wurde mit einer Rate von $R = 1.3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$ bedampft. Der Bereich geringer Bedeckung ist vergrößert in dem eingefügten Ausschnitt dargestellt. Die Meßwerte können durch die Funktion $e^{-1.5\Theta}$ beschrieben werden. Dabei entspricht die Anfangssteigung der Exponentialfunktion $\frac{dI}{d\Theta} \approx 1.5\,\mathrm{ML}^{-1}$. Die Anfangssteigung im ersten Teil der Depositionskurve beträgt $\frac{dI}{d\Theta} \approx 3.2\,\mathrm{ML}^{-1}$ (gepunktete Linie). $E_{He} = 19.8\,\mathrm{meV}$, $\chi = 90°$, $T = 300\,\mathrm{K}$, $R = 1.3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$ in $[1\bar{1}0]$-Richtung.

abnahme kann sehr gut mittels $e^{-1.5\Theta}$ beschrieben werden. Die markante Anomalie des Intensitätsverlaufes bei kleinen Co-Bedeckungen läßt sich verstehen, wenn man berücksichtigt, daß das Co in einer Doppelschicht aufwächst, wobei zur Bildung einer Doppelschicht vorab eine Mindestbedeckung in der ersten Lage benötigt wird. Auf diesen Inseln wächst dann die zweite Lage auf. Das heißt, daß zu Beginn des Wachstums zunächst kleine Co-Inseln monoatomarer Höhe gebildet weden. Während des Wachstums dieser Inseln nimmt die Intensität des spiegelnd reflektierten He-Strahls durch die diffuse Streuung an den kleinen Keimen stark ab. Nach einer kritischen Bedeckung, die ungefähr 1.7% einer Monolage beträgt, wächst dann erst die zweite Lage auf den bisher gebildeten Co-Inseln. Dieser Prozeß führt nur zu einer sehr leichten Zunahme der diffusen Streuung, da sich lediglich die Höhe, aber nicht die Größe und Form der diffusen Streuer verändert. Tatsächlich nimmt die spiegelnd reflektierte He-Intensität in diesem Bereich nur sehr leicht ab (siehe Ausschnitt in Abb. 5.17). Nachdem bei einer Bedeckung von $2 \cdot 1.7\% \approx 3.5\%$ einer Monolage die zweite Schicht aufgefüllt ist, wachsen bei weiterer Deposition von Co beide Lagen quasi simultan. In Abb. 5.17 ist dies durch das Einsetzen des exponentiellen Abfalls der He-Intensität zu erkennen. Die Extrapolation der exponentiellen Anpassung des He-Intensitätsverlaufes bei höherer Bedeckung erreicht genau zum Zeitpunkt $t = 0\,\mathrm{s}$ die Ausgangsintensität vor der Deposition. Vergleicht man die Anfangssteigung bei gerin-

gen Co-Bedeckungen mit derjenigen der Exponentialfunktion (gepunktete und gestrichelte Linie in Abb. 5.17), so unterscheiden sich diese gerade um den Faktor zwei, der sich dann auch im effektiven diffusen Streuquerschnitt wiederspiegelt. Diese Fakten belegt auch, daß bei geringen Bedeckungen eine Verzögerung des Doppelschichtwachstums vorliegt.

Anhand der "kritischen" Bedeckung von 1.7% kann eine grobe Abschätzung für die minimale Co-Inselgröße, die als Basis des Wachstums der zweiten Lage benötigt wird, vorgenommen werden. Wenn man eine Nukleation an jedem "Ellenbogen" der Rekonstruktion voraussetzt, erhält man eine mittlere kritische Inselgröße von etwa 25 Co-Atomen.

Vergleicht man das in dieser Arbeit diskutierte Keimungsverhalten von Al und Co auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche mit dem anderer Metalle auf der gleichen Oberfläche, so fällt auf, daß das hier betrachtete Al aber auch Ag und Au [146,174,175], alles Metalle mit einer *geringen Gitterfehlanpassung* gegenüber dem Au, nicht bevorzugt an den Ellenbogen der Rekonstruktion nukleieren und somit *keine regelmäßige Anordnung* der Keime zeigen. Im Gegensatz dazu nukleieren Co, Ni [176] und Fe [177], Metalle mit einer *großen Gitterfehlanpassung* gegenüber der Au-Unterlage (> 10%), bevorzugt an den Knickpunkten (Ellenbogen) der Rekonstruktion, an welchen eine Versetzung in der Oberfläche vorliegt. Dadurch ergibt sich *eine regelmäßige Anordnung* der Keime. Somit scheint die lokale Verzerrung der Struktur der Au-Oberfläche im Bereich der Ellenbogen der Rekonstruktion die Nukleation von Metallen mit einer großen Gitterfehlanpassung zu fördern. Über die genauen Mechanismen, die dies bewirken, ist jedoch noch nichts bekannt. Zum Verständnis dieses Phänomens wäre eine genauere Analyse des Keimungs- und Wachstumsverhaltens auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche wichtig. Dies ist auch in einer Fortführung dieser Arbeit geplant. Dabei sollen vor allem die Form, Größe und Anordnung der Co-Keime bzw. -Inseln abhängig von der Bedeckung und der Oberflächentemperatur untersucht werden.

6 Ausblicke

In den beiden vorherigen Kapiteln wurden heteroepitaktische Wachstumsprozesse auf zwei strukturell unterschiedlichen Oberflächen betrachtet. Dabei wurde besonders die Bildung von neuen Strukturen diskutiert. Das Verständnis, das zur Bildung von regelmäßigen Strukturen auf unterschiedlichen Oberflächen führt, ist insbesondere im Hinblick auf die gezielte Erzeugung und technologische Anwendung von nanostrukturierten Oberflächen sehr wichtig. In diesem Zusammenhang bieten sich noch weitere Schwerpunkte für zukünftige Untersuchungen bei heteroepitaktischen Wachstumsprozessen an.

Eine eingehende Analyse von Wachstumsprozessen auf vorstrukturierten Oberflächen erscheint besonders notwendig zu sein. Diese sollte zu einem besseren Verständnis der Keimungsprozesse auf langreichweitig rekonstruierten Oberflächen und der eventuellen Veränderung der ursprünglich vorhandenen Rekonstruktion durch Adatome oder Inseln führen. Deshalb ist z. B. beim System Co auf der Au(111)-Oberfläche der Einfluß der Wachstumsbedingungen auf Form, Anordnung, Größenverteilung und Stabilität der entstehenden Co-Inseln interessant. Darüberhinaus ist bei diesem System die Ursache für das Wachstum der Doppelschicht noch ungeklärt und die Frage nach der Existenz von Au-Substratmaterial in dieser Doppelschicht ist noch nicht endgültig beantwortet.

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung des Einflusses von strukturierten Oberflächen auf heteroepitaktische Wachstumsprozesse ist der Einsatz von gestuften, sogenannten vizinalen Oberflächen. Zur Erzeugung dieser Oberflächen wird eine niedrig indizierte Oberfläche unter einem kleinen Winkel gegenüber ihrer Oberfläche geschnitten. Dabei entsteht auf der Oberfläche eine regelmäßige Abfolge von Stufen. Da die hohe Dichte an Stufen die Beweglichkeit von Adatomen, insbesondere bei niedrigen Oberflächentemperaturen stark einschränkt, kann es zu einer sehr hohen Keimdichte auf der Oberfläche kommen. In den meisten Fällen kommt es jedoch bei der Deposition auf stark gestuften Oberflächen zu einem erzwungenen Stufenwachstum (*step flow*), da die Anlagerung von Atomen an Stufenkanten wahrscheinlicher ist als die Bildung eines stabilen Keimes. Bilden die deponierten Atome gradkantige Streifen entlang der Stufenkanten, so erhält man quasi-eindimensionale Strukturen, die auch als "Quantendrähte" bezeichnet werden. Ihre Breite sowie ihre dreidimensionale Struktur kann durch die Variation der deponierten Menge von unterschiedlichen Substanzen gezielt manipuliert werden. In Abb. 6.1 sind Möglichkeiten für die Erzeugung solcher definierter Strukturen anschaulich dargestellt. Quasi-eindimensionale Strukturen auf vizinalen Oberflächen wurden mittels Molekularstrahlepitaxie z. B. für das System AlAs auf einer gestuften GaAs-Oberfläche [179–181] sowie von AlSb auf einer GaSb-Oberfläche [182] erfolgreich erzeugt.

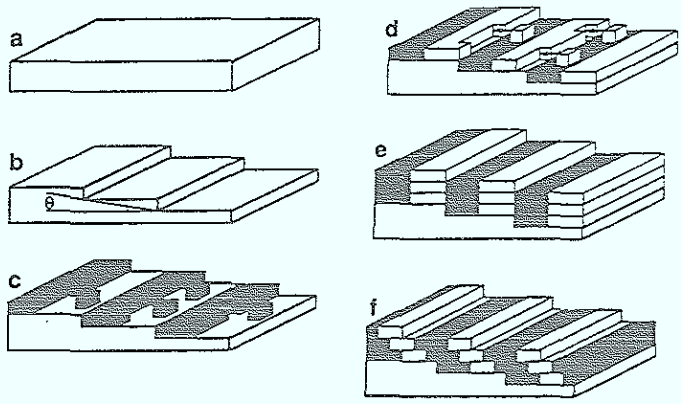


Abbildung 6.1: Ausgehend von einer flachen, niedrig indizierten Fläche (a), erhält man eine regelmäßig gestufte Oberfläche durch einen geneigten Schnitt gegenüber der ursprünglichen Oberfläche (b). Bei der Deposition von Material auf der gestuften Oberfläche wird dieses bevorzugt an den unteren Stufenkanten angelagert (c). Im Folgenden kann wieder das Substratmaterial oder eine dritte Substanz aufgedampft werden (d). Durch gezielte Variation der deponierten Mengen ist es möglich, gleichmäßig gestreifte Strukturen (e) oder auch verkippte Strukturen (f) zu erzeugen. Entnommen aus [178].

Unabhängig von der Struktur der Oberfläche bietet die Variation der Wachstumsbedingungen während der Deposition die Möglichkeit zur gezielten Manipulation von Wachstumsprozessen auf der Oberfläche. Von Rosenfeld und Mitarbeitern [23,142] wurde gezeigt, daß es durch eine "künstlich" erhöhte Keimdichte möglich ist, homoepitaktische Systeme zu einem zweidimensionalen Wachstum zu "zwingen". Die Erhöhung der Keimdichte von, in diesem Fall statistisch verteilten Keimen, konnte sowohl durch ein periodisches sehr geringes Zerstäuben der Oberfläche, als auch durch die periodische Variation der Oberflächentemperatur erreicht werden. Für die Erzeugung von nanostrukturierten Oberflächen ist zwar eine regelmäßige Anordnung der Keime wichtig, aber es müßte auch möglich sein Wachstumsprozesse dahingehend zu manipulieren, daß stabile Nanostrukturen entstehen. Eine regelmäßige Anordnung von Inseln, die kinetisch bedingt, und somit in der Regel nicht thermisch stabil ist, könnte durch die Deposition einer anderen Substanz stabilisiert werden. Durch die zeitversetzte Deposition von unterschiedlichen Substanzen würde die Möglichkeit zur Erzeugung von komplexen Strukturen bestehen.

7 Zusammenfassung

Mittels der Streuung thermischer He-Atome wurden die heteroepitaktischen Systeme Ag auf der Pt(111)-Oberfläche sowie Al und Co auf der Au(111)-Oberfläche untersucht. Es wurde einerseits das Keimungsverhalten und das Inselwachstum der untersuchten Systeme analysiert, andererseits wurden auch die vielfältigen Möglichkeiten demonstriert, die bei der Streuung thermischer He-Atome bei der Analyse von Oberflächen gegeben sind.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden verwendeten Substraten besteht darin, daß die Pt(111)-Oberfläche eine sehr glattes Substrat mit einer geringen Korrugation ist. Hingegen weist die Au(111)-Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht eine langreichweitige Rekonstruktion mit einer starken regelmäßigen Korrugation der Oberfläche auf. Bei der Au(111)-Oberfläche wurde beobachtet, daß beim Schwingungsverhalten der Oberflächenatome oberhalb von $T = 250\,\mathrm{K}$ anharmonische Effekte eine wichtige Rolle spielen. Die effektive Debye-Temperatur der Oberfläche im Temperaturbereich mit rein harmonischem Schwingungsverhalten entspricht in etwa der des Festkörpers von $\Theta_D(\mathrm{Au}) = 170\,\mathrm{K}$. Die Potentialtiefe des He-Atom – Oberflächenwechselwirkungspotentials wurde zu $P = -6.1 \pm 1.7\,\mathrm{meV}$ berechnet.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse für das Keimungs- und Wachstumsverhalten von **Ag auf Pt(111)** lassen sich in drei unterschiedliche Temperaturbereiche einteilen und wie folgt zusammenfassen:

- **Unterhalb von $T = 48$ K** bildet der Monomer die kritische Keimgröße. Im Bereich der Adsorption von Wasserstoff auf der reinen Pt-Oberfläche (unterhalb von $T = 36\,\mathrm{K}$) wurde eine Abnahme des effektiven diffusen Streuquerschnitts von deponierten Ag-Atome für thermische He-Atome beobachtet. Dies läßt sich durch die Anlagerung von aus dem Restgas adsorbiertem Wasserstoff an die Ag-Keime erklären.

  Aufgrund der geringen Mobilität der deponierten Atome entsteht bei der Keimung bei $T = 38\,\mathrm{K}$ und $R = 1.8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{ML/s}$ ein mittlerer Abstand von ungefähr 30 Å zwischen den Inseln. Es gibt keine bevorzugte Ausrichtung der Keimzentren in einer bestimmten Oberflächenorientierung. Der Abstand zwischen den Inseln ist rein kinetisch bedingt und sowohl stark von der Ag-Depositionsrate als auch von der Oberflächentemperatur während der Deposition abhängig.

  Wird die Oberflächentemperatur nach der Ag-Deposition bei $T = 38\,\mathrm{K}$ erhöht, beginnt sofort das Ausheilen der einzelnen Ag-Inseln sowohl an den Inselrändern als auch durch Interlagen Massentransport. Oberhalb von $T = 150\,\mathrm{K}$ nimmt die

Inseldichte auf der Oberfläche kontinuierlich ab und somit ihr mittlerer Abstand zu (Ostwaldt-Reifung). Oberhalb von $T = 300\,\mathrm{K}$ liegt die Größe der Ag-Inseln bereits oberhalb der Nachweisgrenze der He-Beugung.

Die Höhe der ersten Ag-Schicht über dem Pt-Substrat wurde zu $h \approx 2.3\,\text{Å}$ bestimmt, was ungefähr dem auf Basis der Festkörpergitterabstände berechneten Wert entspricht. Darüberhinaus wurde eine Abhängigkeit der gemessenen Stufenhöhe von der Energie der He-Atome ermittelt. Die Beobachtungen lassen sich durch unterschiedliche Wechselwirkungspotentiale für die Streuung von He-Atomen an Ag-Inseln bzw. am Pt-Substrat gut erklären. In diesem Zusammenhang konnte eine Abschätzung des Unterschiedes der "Steilheit" des repulsiven Teils des Wechselwirkungspotentials im Bereich des Substrates und der Ag-Inseln gegeben werden.

- Bei der Ag-Deposition in einem **mittleren Temperaturbereich von ungefähr T = 50-550 K** nimmt die Beweglichkeit der Adatome mit der Oberflächentemperatur zu und man beobachtet einen Übergang von einem dreidimensionalen Wachstum über ein Stranski-Krastanov-Wachstum (bei ungefähr $T = 120\,\mathrm{K}$) zu einem Wachstum durch Stufenwanderung.

- Bei der Ag-Deposition **oberhalb von T = 550 K** setzt im Submonolagenbereich wieder ein Inselwachstum mit einer charakteristischen Keimgröße von 7-12 Atomen ein. Es wurde gezeigt, daß es sich um *in* der obersten Pt-Schicht eingebettete Ag-Inseln handelt. Diese Strukturen sind thermodynamisch stabil. Für die Entstehung dieser Oberflächenmischung ist die Oberflächentemperatur während der Deposition von Ag nicht maßgebend. Die mit Ag bedampfte Oberfläche muß lediglich einmal über eine Temperatur von ungefähr $T = 600\,\mathrm{K}$ erwärmt werden, bei der es zu einer irreversiblen Durchmischung von Ag und Pt in der obersten Schicht kommt. Der aus He-Interferenzkurven abgeschätzte Höhenunterschied in der obersten Lage zwischen eingebetteten Ag-Clustern und der umgebenden Pt-Oberfläche ist kleiner als 0.2 Å. Nach Deposition von einer vollen Lage Ag besteht die oberste Lage nur aus Ag. Auf dem Ag findet erst nach Vervollständigung der ersten Lage eine Keimung statt. Die bei niedrigeren Ag-Bedeckungen vorhandene Oberflächenmischung hat keinen Einfluß auf das Multilagenwachstum von Ag.

  Bei einer Oberflächentemperatur von ungefähr $T = 620\,\mathrm{K}$ liegt in der einmal ausgebildeten Oberflächenmischung ein reversibler Phasenübergang von geordneten zusammenhängenden Strukturen bei tieferen Temperaturen zu ungeordneten Strukturen bei höheren Temperaturen vor. Mit zunehmender Ag-Bedeckung verändern sich die geordneten eingebetteten Ag-Strukturen bei Temperaturen unterhalb des Ordnungs-/Unordnungsüberganges von einer zweidimensionalen, kompakten, inselförmigen Spezies zu eindimensionalen, länglichen Domänen. Unabhängig von der geometrischen Struktur der eingebetteten Inseln beträgt ihr charakteristischer Abstand ungefähr 30 Å. Sowohl die Bildung der beiden unterschiedlichen Struk-

turen als auch der mit zunehmender Ag-Bedeckung beobachtete Strukturübergang von zweidimensionalen zu eindimensionalen Gebilden läßt sich sehr gut im Rahmen eines Modells konkurrierender Wechselwirkungen verstehen. Innerhalb dieses Modells kann auch ein Verhältnis der Keimgröße der Strukturen (l_0) zu deren geringsten Abstand (D_{min}) von ungefähr 1/3 berechnet werden. Dieses wird durch die experimentellen Ergebnisse von $l_0 \approx 10$ Å und $D_{min} \approx 30$ Å bestätigt.

Die chemische Reaktivität der Oberflächenmischung ist wesentlich höher als die der reinen Pt-Oberfläche, oder einer Pt-Oberfläche, bei der die gleiche Menge Ag in ähnlicher Verteilung, allerdings *auf* der Oberfläche adsorbiert wurde.

Unabhängig von der Oberflächentemperatur während der Deposition wurde ein pseudomorphes und somit verspanntes Aufwachsen der ersten Ag-Lage gefunden. Mit Hilfe dieser Verspannungen kann auch die Bildung der Gleichgewichtsstrukturen und deren Phasenübergänge erklärt werden. Ab der zweiten Lage sind die Ag-Schichten (fast) vollständig relaxiert und es bildet sich ein regelmäßiges Versetzungsnetzwerk aus.

Bei der Deposition von **Al auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche** wurden keine bevorzugten Keimungsplätze gefunden. Bei Oberflächentemperaturen unterhalb von $T = 120$ K ist die Keimdichte sehr hoch. Dies kann an der eingeschränkten Beweglichkeit der deponierten Atome aufgrund der Rekonstruktion liegen. Oberhalb von $T = 120$ K setzt eine verstärkte Diffusion von Al-Atomen über Stufenkanten von Al-Inseln ein, was mit steigender Oberflächentemperatur zur Ausbildung von stärker zweidimensionalen Inseln führt. Oberhalb von $T = 500$ K diffundiert das Al vermutlich in den Au-Kristall.

Für Temperaturen oberhalb $T = 230$ K induzieren sehr geringe Mengen Al eine neue Rekonstruktion auf der Au(111)-Unterlage, die mit zunehmender Al-Bedeckung von nicht rekonstruierten Al-Inseln überwachsen wird. Bei der Al-induzierten Rekonstruktion wird mittels He-Struung eine dreizählige Symmetrie mit deutlichen Überstrukturreflexen entlang der $[11\bar{2}]$-Richtung beobachtet (d. h. 30° gegenüber den Reflexen der ursprünglichen Au(111)-Rekonstruktion verdreht). Die charakteristische Periodizität beträgt für Bedeckungen unterhalb einer halben Al-Lage ungefähr 60 Å. Oberhalb einer Bedeckung von einer halben Monolage wird die Überstruktur mit zunehmender Al-Bedeckung komprimiert. Bei einer Bedeckung von fast einer Monolage Al ist die induzierte Rekonstruktion noch schwach auf dem Au-Substrat nachweisbar, ihre charakteristische Periodizität beträgt dann nur noch 30 Å.

Die Keimung von **Co auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche** findet bei Raumtemperatur bevorzugt an den Versetzungen der Au-Rekonstruktion statt. Im Anfangsstadium des Wachstums bilden sich sehr wahrscheinlich monoatomar hohe Co-Inseln bis zu einer lateralen Größe von ungefähr 30 Atomen. Danach wird *auf* diesen Inseln die zweite Lage aufgefüllt, bevor die gesamte Oberfläche mit einer Doppellage Co bedeckt wird. Ab der dritten Lage wächst das Co in monoatomar hohen Schichten auf.

Literaturverzeichnis

[1] W. K. Burton und N. Cabrera, Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 33.

[2] W. K. Burton und N. Cabrera, Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 40.

[3] W. K. Burton, N. Cabrera und F. C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. A 243 (1951) 299.

[4] E. Bauer, Z. Kristallogr. 110 (1958) 371.

[5] P. von Blankenhagen: *Structure and Dynamics of Surfaces II,* Hrsg. W. Schommers und P. von Blankenhagen (Springer, Berlin 1987).

[6] R. Becker und W. Döring, Ann. der Phys. 24 (1935) 719.

[7] J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbücken, Pep. Prog. Phys. 47 (1984) 399.

[8] B. Poelsema, R. Kuhnkel, N. Nagel, A. F. Becker, G. Rosenfeld, L. K. Verheij und G. Comsa, Appl. Phys. A 53 (1991) 369.

[9] B. Poelsema, K. Kunkel, L.K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. B 41 (1990) 11609.

[10] D. Walton, J. Chem. Phys. 37 (1962) 2182.

[11] Th. Michely und G. Comsa, Spektrum der Wissenschaft (Mai, 1994) 20.

[12] H. Hörnis, J. R. West, H. Conrad und R. Ellialtioğlu, Phys. Rev. B 47 (1993) 13055.

[13] P. Zeppenfeld, M. A. Krzyzowski, Ch. Romainczyk, G. Comsa und M. Lagally, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2737.

[14] O. L. Alerhand, D. Vanderbilt, R. D. Meade und J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 1973.

[15] D. Vanderbilt, O. L. Alerhand, R. D. Meade und J. D. Joannopoulos, J. Vac. Sci. Technol. B 7 (1989) 1013.

[16] V. I. Marchenko, JETP Lett. 33 (1981) 381.

[17] V. I. Marchenko, JETP Lett. 55 (1992) 73.

[18] D. Vanderbilt, Surf. Sci. Lett. 268 (1992) L300.

[19] C. R. Henry, M. Meunier und S. Morel, Journal of Crystal Growth 129 (1993) 416.

[20] T. Garel und S. Domiach, Phys. Rev. B 26 (1982) 325.

[21] D. Andelmann, F. Brochard und J.-F. Joanny, J. Chem. Phys. 86 (1987) 3673.

[22] M. M. Hurley und S. J. Singer, J. Phys. Chem. (1992) 1938.

[23] G. Rosenfeld, *Manipulation von Wachstumsmodi in der Homoepitaxie am Beispiel einer Ag(111)-Fläche* (Jül-Bericht 2914, 1994).

[24] G. Comsa, R. David und B. J. Schumacher, Rev. Instrum. 52 (1981) 789.

[25] R. David, K. Kern, P. Zeppenfeld und G. Comsa, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 2771.

[26] K. E. Kuhnke, *Untersuchung von Struktur und Dynamik der Pt(100)-Oberfläche mit hochauflösender Heliumstreuung* (Jül-Bericht 2490, 1991).

[27] K. E. Kuhnke, *Aufbau und Test eines Ionisationsdetektors für einen Helium-Düsenstrahl* (Diplomarbeit, Universität Bonn 1987).

[28] P. Zeppenfeld, *Aufbau und Test eines hochauflösenden pseudostatistischen He-Flugzeitspektrometers, Anwendung auf physisorbierte Kr-Filme auf Pt(111)* (Diplomarbeit, Universität Bonn 1986).

[29] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. (1982) 57.

[30] R. J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer (Hrsg.), *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methodes* (Dordrecht 1990).

[31] Y.-W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentrber und M.G. Lagally, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1020.

[32] U. Köhler, O. Jasko, S. Pietsch, B. Müller und M. Henzler, Surf. Sci. (1991) 321.

[33] W. Telieps und E. Bauer, Ultramicroscopy 17 (1895) 57.

[34] E. Bauer, M. Mundschau, W. Swiech und W. Telieps, Ultramicroscopy 31 (1989) 49.

[35] J. J. Harris, B. A. Joyce und P. J. Dobson, Surf. Sci. 103 (1981) L90.

[36] R. J. Larsen und P. J. Dobson (Hrsg.), *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Imaging of Surfaces* (New York, 1988).

[37] C. Kociol, G. Lilienkamp und E. Bauer, Appl. Phys. Lett. 51 (1993) 901.

[38] M. Henzler, Surf. Sci. 73 (1978) 240.

[39] P. Hahn, J. Clabes und M. Henzler, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2079.

[40] J. Wollschläger, J. Falta und M. Henzler, Appl. Phys. A 50 (1990) 57.

[41] M. H. van Hoegen, A- Al-Falou, B. H. Müller und M. Henzler, Suf. Sci. 298 (1993) 29.

[42] L. J. Gomez, J. Ibàñez umd M. Salmeròn, Phy. Rev. B 31 (1985) 2551.

[43] B. Poelsema und G. Comsa, *Scattering of Thermal Energy Atoms*, Hrsg. G. Höhler (Springer, Berlin 1989).

[44] B. Poelsema, A. F. Becker, G. Rosenfeld, R. Kunkel, N. Nagel, L. K. Verheij und G. Comsa, Surf. Sci. 272 (1992) 269.

[45] H.-J. Ernst, F. Fabre und J. Lapujoulade, Phys. Rev. B 46 (1992) 1929.

[46] B. Voigtländer und A. Zinner, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3055.

[47] H. Röder, R. Schuster, H. Brune und K. Kern, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2086.

[48] F. Knauer und O. Stern, Z, Physik 53 (1929) 779.

[49] O. Stern, Naturwiss. 17 (1929) 391.

[50] I. Estermann, O. Stern, Z. Phys. 61 (1930) 95.

[51] E. Hulpke, Hrsg.: *Helium Atom Scattering from Surfaces*, Springer Series in Surface Science 27 (Springer, Berlin 1992)

[52] R. Kunkel, N. Nagel, A.F. Becker, G. Rosenfeld, L.K. Verheij, B. Poelsema und G. Comsa, Apl. Phys. A 53 (1991) 369.

[53] A. F. Becker, G. Rosenfeld, B. Poelsema und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 477.

[54] P. Zeppenfeld, M.A. Krzyzowski, Ch. Romainczyk, R. David, G. Comsa, H. Röder, K. Bromann, H. Brune und K. Kern, eingereicht bei Surf. Sci. Lett.

[55] J. E. Parmeter, R. Kunkel, B. Poelsema, L.K. Verheij und G. Comsa, Vacuum 41 (1990) 407.

[56] R. Kunkel, B. Poelsema, L.K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 733.

[57] R. B. Doak, 17th Conference on Rarified Gas Dynamics (Aachen, Juli 1990).

[58] J. L. Jung, J. Cui, D. R. Frankl, G. Ihm, H.-Y. Kim und M. C. Cole: *He Atoms Near Methane-Plated MgO,* Interaction and Scattering (1989).

[59] M. Manninen, J. K. Nørskov, M. J. Puska und C. Umrigar, Phys. Rev. B 29 (1984) 2314.

[60] N. Esbjerg und J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 807.

[61] G. Armand und J. R. Manson, Phys. Rev. B 19 (1979) 4091.

[62] K. H. Rieder, Surf. Sci. 117 (1982) 13.

[63] A. Liebsch, J. Harris, B. Salanon und J. Lapujoulade, Surf. Sci. 123 (1982) 338.

[64] D. Hamann, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1227.

[65] J. Harris und A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 341.

[66] G. Benedek, L. Miglio und G. Seriani: *Helium Atom Scattering from Surfaces,* Hrsg. E. Hulpke (Springer, Berlin 1992) 207.

[67] D. Neuhaus: *Helium Atom Scattering from Surfaces,* Hrsg. E. Hulpke (Springer, Berlin 1992) 265.

[68] G. Blatter und T. M. Rice, Phys. Rev. B 27 (1983) 7050.

[69] J. R. Manson: *Helium Atom Scattering from Surfaces,* Hrsg. E. Hulpke (Springer, Berlin 1992) 173.

[70] V. Bortolani, V. Celli, A. Franchini, J. Idiodi, G. Santoro, K. Kern, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 208 (1989) 1.

[71] J. Lapujoulade, J. Perreau und A. Kara, Surf. Sci. 129 (1983) 59.

[72] G. Armand und J. R. Manson, Surf. Sci. 80 (1979) 532.

[73] A. C. Levi und H. G. Suhl, Surf. Sci. 104 (1981) 117.

[74] H.-D. Meyer, Surf. Sci. 104 (1981) 117.

[75] H. Hoinkes, H. Nahr und H. Wisch, Surf. Sci. 33 (1972) 516.

[76] G. Armand und J. R. Manson, Phys. Rev. B 37 (1988) 4363.

[77] L. J. Beeby, J. Phys. C. : *Solid State Phys IV* (1971) L359.

[78] J. Lapujoulade, Y. Lejay und G. Armand, Surf. Sci. 95 (1980) 107.

[79] M. Schick, Prog. in Suf. Sci. 11 (1981) 245.

[80] E. H. Conrad, Prog. in Surf. Sci. 39 (1992) 65.

[81] G. Comsa: *Springer Series in Chemical Physics 21* , Hrsg.: G. Bendeke und U. Valbuse (Berlin 1982) 79.

[82] M. A. Krzyzowski, Ch. Romainczyk, P. Zeppenfeld und G. Comsa, in Vorbereitung

[83] J. D. Weeks: *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems,* Hrsg. T. Riste (Plenum, New York 1980) 293.

[84] J. Villain, D. R. Grempel und J. Lapujoulade, J. Phys. F 15 (1985) 809.

[85] H. van Beijeren und I. Nolden: *Structure and Dynamics of Surfaces II,* (Springer, Berlin 1986) 259.

[86] M. A. Krzyzowski, Ch. Romainczyk, P. Zeppenfeld, R. David, G. Comsa, K. Kuhnke und K. Kern, Phys. Rev. B 50 (1994) 18505.

[87] G. Comsa und B. Poelsema, Appl. Phys. A. 38 (1985) 153.

[88] L. K. Verheij, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 162 (1985) 858.

[89] C. S. Lent und P. I. Cohen, Surf. Sci. 139 (1984) 121.

[90] A. M. Lahee, J. R. Manson, J. P. Toennies und Ch. Wöll, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 471.

[91] A. M. Lahee, J. R. Manson, J. P. Toennies und Ch. Wöll, J. Chem. Phys. 86 (1988) 1727.

[92] Ch. Wöll und A. M. Lahee: *Helium Atom Scattering from Surfaces,* Hrsg. E. Hulpke (Springer, Berlin 1992) 73.

[93] B. J. Hinch, Phys. Rev. B 38 (1988) 5260.

[94] C. W. Skorupka, J. R. Manson, Phys. Rev. B 41 (1990) 9783.

[95] H. Schlichting, *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsorptions-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edelgasschichten auf Ru(001)* (Dissertation TU-München).

[96] P. Zeppenfeld, M. A. Krzyzowski, Ch. Romainczyk und R. David, Rev. Sci. Instrum 64 (1993) 1520.

[97] R. L. Park, J. E. Houston und D. G. Schreiner, Rev. Sci. Instrum. 42 (1971) 60.

[98] G. Comsa, Surf. Sci. 81 (1979) 57.

[99] T. Engel und K. H. Rieder, *Structural Studies of Surfaces with Atomic Beam Diffraction,* Springer Tracts in Modern Physics 91 (Springer, Berlin, 1982).

[100] P. W. Davies, M. A. Quinlan und G. A. Somorjai, Surf. Sci. 121 (1992) 290.

[101] M. T. Paffet, C. T. Campbell und T. N. Taylor, Langmuir 1 (1985) 741.

[102] Th. Härtle, U. Strüber und J. Küppers, Thin Solid Films 229 (1993) 163.

[103] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen und R. J. Wilson, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2879.

[104] Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson und P. H. Lippel, Phys. Rev. B 39 (1989) 7988.

[105] K. G. Huang, D. Gibbs, D. M. Zehner, A. R. Sandy und S. G. J. Mochrie, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 3313.

[106] A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, K. G. Huang und D. Gibbs, Phys. Rev. B 43 (1991) 4667.

[107] A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, G. Grübel, K. G. Huang und D. Gibbs, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2192.

[108] A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, G. Grübel, K. G. Huang und D. Gibbs, Surf. Sci. 287/288 (1993) 321.

[109] Aufgrund von RTM Ergebnissen reicht dies zur vollständigen Reinigung der Fläche. Persönliche Mitteilung von B. Voitgländer.

[110] Persönliche Mitteilung von H. P. Oepen.

[111] L. Huang, J. Chevrier, P. Zeppenfeld und G. Comsa, eingereicht bei Appl. Phys. Lett.

[112] M. A. Krzyzowski, J. Chevrier, P. Zeppenfeld und G. Comsa, unveröffentlicht.

[113] R. Kunkel, *Die Untersuchung der Morphologie einer wachsenden Pt(111)-Fläche mittels Streuung thermischer He-Atome* (Jül-Bericht 2526, 1992).

[114] M. Bott, Th. Michely und G. Comsa, Surf. Sci. 272 (1992) 161.

[115] G. Ehrlich *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V*, Hrsg. R. Vanselow und R. Hove (Berlin,1984) 283.

[116] A. F. Becker, *Die ersten Stadien des Schichtwachstums von Pt auf Pt(111) sowie Ag auf Pt(111) untersucht mittels der Streuung thermischer He-Atome* (Jül-Bericht 2986, 1994).

[117] H. Röder, H. Brune, J. P. Bucher und K. Kern, Surf. Sci. 298 (1993) 121.

[118] G. Rangelov, Th. Fauster, U. Strüber und J. Küppers, eingereicht bei Surf. Sci..

[119] Ch. Romainczyk, M. A. Krzyzowski, P. Zeppenfeld, R. David und G. Comsa, in Vorbereitung.

[120] P. Bedrossian, B. Poelsema, G. Rosenfeld, L. C. Jorritsma, N. N. Lipkin und G. Comsa, Surf. Sci. ind Druck.

[121] B. Poelsema, K. Lenz, L. S. Brown, L. K. Verheij und G. Comsa, Surf. Sci. 162 (1985) 1011.

[122] B. Poelsema, S. T. de Zwart und G. Comsa, Phys. Rev. B 49 (1982) 578.

[123] B. Poelsema, S. T. de Zwart und G. Comsa, Phys. Rev. B 51 (1983) 522.

[124] D. A. Hamburger, A. T. Yinnon, I. Farbman, A. B. Ben-Shaul und R. B. Gerber, Surf. Sci. 327 (1995) 165.

[125] D. A. Hamburger und R. B. Gerber in Vorbereitung.

[126] B. Salanon, G. Armand, J. Perreau und J. Lapujoulade, Surf. Sci. 127 (1983) 135.

[127] D. Gorse, B. Salmeron, F. Fabre, A. Kara, J. Perreau. G. Armand und J. Lapujoulade, Surf. Sci. 147 (1984) 611.

[128] R. Kern, G. Lelay und J. J. Metois, *Current Topics in Material Science Vol 3,* Hrsg. E. Kaldis (Amsterdam 1979)

[129] M. Zinke, Allmang, L. C. Feldman und M. H. Grabow, Surf. Sci. Rep. 16 (1992).

[130] G. Ehrlich, F. G. Hudda, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1039.

[131] T. Irisawa, Y. Arima und T. Kuroda, J. Crys. Growth 99 (1990) 491.

[132] B. Lewis und D. S. Champbell, J. Vac. Sci. Technol. 4 (1981) 181.

[133] M. A. Krzyzowski, Ch. Romainczyk, P. Zeppenfeld, R. David und G. Comsa, in Vorbereitung.

[134] W. A. Schlup und K. H. Rieder, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 73.

[135] Y. Yafet und E. G. Gyorgy, Phys. Rev. B 38 (1982) 9145.

[136] Allmang, L. C. Feldman und M. H. Grabow, Suf. Sci. Rep. 16 (1992).

[137] M. M. Hurley und S. J. Singer, Phys. Rev. B 46 (1992) 5783.

[138] U. Strüber und J. Küppers, Surf. Sci. Lett. 294 (1993) L924.

[139] H. A. van der Vegt, J. M. C. Thornonton, H. M. van Pinxteren, M. Lohmeier und E. Vlieg, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3335.

[140] K. Meinel, M. Klaua und H. Bethge, J. Cryst. Growth 89 (1988) 477.

[141] Y. Suzuki, H. Kikuchi und N. Koshizuka, Jap. J. Appl. Phys, 27 (1988) L1175.

[142] G. Rosenfeld, R. Servaty, Ch. Teichert, B. Poelsema und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 895.

[143] H. Brune, H. Röder, C. Boragno und K. Kern, eingereicht bei Phys. Rev. B RC

[144] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies und Ch. Wöll, Phys. Rev. Lett. (1985) 2619.

[145] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm, Phys. Rev. B 42 (1990) 9307.

[146] D. D. Chambliss und R. J. Wilson, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 933.

[147] S. Narasimahan und D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett 69 (1992) 1564.

[148] Y. I. Frenkel und Kontorova, Zh. Eksp. Teor Fiz 8 (1938) 1340.

[149] F. C. Frank und J. H. van der Merve, Proc. Roy. Soc. A 198 (1948) 205 und 216.

[150] P. Bak *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V*, Hrsg., R. Vanselow und R. Howe (Berlin, 1987) 317.

[151] M. El-Batanouny, S. Burdick, K. M. Martini und P. Stancioff, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2762.

[152] R. Ravelo un M. El-Batanouny, Phys. Rev. B 40 (1989) 9574.

[153] R. C. Weast, D. R. Lide (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton [79] 1989.

[154] M. A. Krzyzowski, P. Zeppenfeld, R. David und G. Comsa, eingereicht bei J. Chem. Phys.

[155] J. M. Horne, S. C. Yerkes, D. R. Miller, Surf. Sci. 93 (1980) 47.

[156] J. Idiodi, V. Bortolani, A. Franchini und G. Santoro, Phys. Rev. B (1987) 6029.

[157] J. Sprösser, B. Salanon und J. Lapujoulade, Europhys. Lett. 16 (1991) 283.

[158] G. Armand, J. R. Manson und C. S. Jayanthi, Phys. Rev. B 34 (1986) 6627.

[159] G. Armand, D. Gorse, J. Lapujoulade und J. R. Manson, Europhys. Lett. 3 (1987) 1113.

[160] W. B. Zeper, F. J. A. M. Greindanaus, P. F. Cacia und C. R. Fincher, J. Appl. Phys. 65 (1989) 4971.

[161] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 63.

[162] Th. Michely und Ch. Teichert Phys. Rev. B 50 (1994) 11156.

[163] H. Okamoto, J. Phase Equil. 12 (1991) 114.

[164] J. L. Murray, H. Okamoto und T. B. Massalski, Bull. Alloy Phase Diag 8 (1987) 20.

[165] J. Ferré G. Penissard, C. Marliére, D. Renard, P. Beauvillain und J. P. Renard, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1588.

[166] C. H. Lee, H. He, F. J. Lamelas, W. Vavra, C. Uher und R. Clark, Phys. Rev. B 42 (1990) 1066.

[167] C. Dupas, P. Beauvillain, C. Chappert, J. P. Remard, F. Trigui, P. Veillet und E. Vélu, J. Appl. Phys. 67 (1990) 5680.

[168] D. Renard und G. Nihoul, Philos. Mag. B 55 (1987) 75.

[169] C. Chappert, K. Le Dang, P. Beauvillain, H. Hardequint und R. Renard, Phys. Rev. B 34 81986) 3192.

[170] R. J. Gambino und R. Ruf, J. Appl. Phys. 67 (1990) 1588.

[171] J. Pommier, P. Meyer, G. Pénissard, J. Ferré, P. Bruno und D. Renard, Phys. Rev. Lett 65 (1990) 2054.

[172] R. Allenspach, M. Stampanoni und A. Bischof, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 3344.

[173] B. Voigtländer, G. Meyer und N. M. Amer, Phys. Rev. B 44 (1991) 10354.

[174] C. A. Lang, M. M. Dovek, J. Nogami und C. F. Quate, Surf. Sci. 224 (1989) L947.

[175] M. M. Dovek, C. A. Lang, J. Nogami und C. F. Quate, Phys. Rev. B 40 (1989) 11973.

[176] D. D. Chambliss, R. Wilson und S. Ching, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 1721.

[177] B. Voigtländer, G. Meyer und N. M. Amer, Surf. Sci. 225 (1991) L529.

[178] M. Sundaram, S. A. Chalmers, P. F. Hopkins und A. C. Gossard, Science 254 (1991) 1326.

[179] J. M. Gaines, P. M. Petroff, H. Kroemer, R. J. Simes, R. S. Geels und J. H. English, J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 1378.

[180] T. Fukui und H. Saito, J. Vac. Sci. Technol. B6 (1988) 1373.

[181] H. Yamaguchi und Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 352.

[182] S. A. Chalmers, H. Kroemer und A. C. Gossard, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1751.

Dankeschön

Diese Arbeit wurde am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrums in Jülich angefertigt. Bei Prof. Dr. G. Comsa möchte ich mich für die Möglichkeit der Anfertigung und für die freundliche Unterstützung während der Durchführung der Experimente bedanken.

Dem Cusanuswerk danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion durch die Aufnahme in die Graduiertenförderung, aber auch für die Ermöglichung der Teilnahme an verschiedenen Tagungen und Veranstaltungen, die dazu beitrugen, daß mein wissenschaftlicher Horizont nicht auf der (physikalischen) Oberfläche endete.

Dr. P. Zeppenfeld und Dr. R. David gilt mein Dank für die intensive Betreuung. Dr. R. David danke ich vor allem für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bei allen apparativen und technischen Problemen, die es zur Genüge gab. Dr. P. Zeppenfeld möchte ich vor allem für die stete Diskussionsbereitschaft bei allen anstehenden physikalischen Fragen danken.

Dr. Ch. Romainczyk und Ch. Tölkes danke ich für die Zusammenarbeit bei der Durchführung der Experimente.

Allen Mitarbeitern der Molekularstrahlgruppe, namentlich Prof. Dr. B. Poelsema, Dr. L. K. Verheij und Dr. G. Rosenfeld danke ich für ihr Engagement beim Aufzeigen von Irrwegen und ihr Bemühen beim Suchen von neuen Wegen.

Bei Prof. Dr. K. Kern und den Mitarbeitern seiner Gruppe, insbesondere bei Dr. H. Röder und Dr. H. Brune möchte ich mich für die Zusammenarbeit bedanken. Die Diskussion von Ergebnissen des Systems Ag/Pt(111) war bei der Interpretation der Experimente hilfreich.

Den Mitarbeitern beider Werkstätten, U. Linke und besonders K. Veltmann möchte ich für die geleisteten Arbeiten und kleinen Hilfestellungen danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen "Zimmerinsassenünd denen die sich immer wieder in unser Büro verirrt haben, aber auch bei allen anderen Diplomanden und Doktoranden des Instituts für ihre physikalischen und — zum Glück auch in großer Anzahl — nicht fachlichen Beiträge bedanken.

Vor allem gilt mein Dank meinen Eltern und meiner Frau Sabine Stettner, die mich während meines Studiums und der Promotion begleitet und unterstützt haben.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-3077
Juni 1995
ISSN 0944-2952