

STRUKTUR UND KINETIK VON REINEN UND SILBERBEDECKTEN PLATINOBERFLÄCHEN

THÈSE N° 1289 (1994)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

CHRISTOPH ROMAINECZYK

Physicien diplômé de l'Université de Bonn
de nationalité allemande

acceptée sur proposition du jury:

Prof. K. Kem, rapporteur
Prof. G. Comsa, corapporteur
Prof. R. Monot, corapporteur
Prof. W. Moritz, corapporteur

Lausanne, EPFL
1994



Abstract

The growth of Ag on a clean Pt(111)-surface and the impurity induced (1 \times n)-reconstructed Pt(110)-surface has been studied.

In the first section the initial stages of the growth as well as the strain relief in the heteroepitaxial multilayer growth of Ag on Pt(111) has been investigated by means of Thermal Energy Atom scattering (TEAS) using helium atoms.

In the temperature regime up to 50K Ag grows as 3-dimensional islands on the Pt(111)-surface due to the small inter-layer mass transport. With increasing temperature the growth more closely resembles a Stranski-Krastanov-growth mode. It could be shown that at $T_S=120\text{K}$ the Ag-layers are growing in the Stranski-Krastanov-mode. Above $T_S=300\text{K}$, the Ag-atoms nucleate at the pre-existent steps of the Pt(111)-surface and the growth proceeds via an stepflow mechanism.

Below $T_S=50\text{K}$ the Ag-atoms are not mobile. In the temperature range between 50 and 80K the dimer is the stable nucleus. At temperatures above $\sim 100\text{K}$ the stable nucleus are larger multimers.

The average distance between Ag-islands deposited at $T_S=50\text{K}$ does not change upon annealing the surface up to 120K. As the temperature is raised above 120K the Ag-atoms are able to leave the Ag-islands and the islands start to ripen. The *effective* activation energy for ripening is about $E_A=78\pm 5\text{meV}$ for low coverages.

The layer by layer growth of Ag on Pt(111) was analysed at temperatures above 500K. The first Ag-layer grow pseudomorphically. The lattice misfit between Pt(111) and Ag(111) is relieved in the coverage regime between the first and the third layer since the distance between neighboring Ag-atoms of the third layer is the one of a Ag(111) surface. In this regime a superstructure with a threefold symmetry and a (26 \times 26) unit cell with respect to the substrate is observed. The structure is explained by a network of edge dislocations running along the close packed rows. However, in this network three dislocation lines will never cross in one point. The dislocations induce a geometrical height profile with the dislocation lines lying between 0.15 and 0.3 \AA below the terraces. The width of the dislocations is about 2 and 5 \AA . Albeit the network is localised in the first Ag-layers, it induces a periodical modulation of the layers above which is observable even in the 20th layer.

The carbon induced (1x3) reconstruction of the Pt(110) surface was analysed by means of x-ray diffraction and compared to the observations made by He-scattering and STM.

The (1x3) reconstruction is induced by carbon which is supplied by segregation from the bulk of the Pt-crystal. The unit cell of this (1x3) reconstruction is described by the "facet" model.

Upon heating the surface in an oxygen atmosphere the (1x2) reconstructed Pt(110) surface is obtained. During the transition from the (1x2) reconstructed to the (1x3) reconstructed Pt(110) surface parts of the surface seem to have a (1x5) reconstruction.

In a simple model, the (1xn) reconstructions observed by He- and x-ray-diffraction can be described by a combination of (1x2) and (1x3) unit cells as, e.g. observed with STM.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden das Wachstum von Ag auf einer Pt(111)-Oberfläche und die (1x1)-Rekonstruktionen einer Pt(110)-Oberfläche untersucht.

Im ersten Teil ist das Wachstum von Ag auf Pt(111) sowohl im Anfangsstadium des Kristallwachstums als auch beim Spannungsabbau während des Multilagenwachstums mittels Heliumstreuung studiert worden. Im einzelnen ergaben sich dabei folgende Ergebnisse:

- Im Temperaturbereich unterhalb von 50K wachsen 3-dimensionale Ag-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche, wobei nur ein sehr geringer Massentransport zwischen den Schichten stattfindet (Volmer-Weber-Wachstum). Mit steigender Temperatur wird das Wachstum immer besser durch ein Stranski-Krastanov-Wachstum beschrieben. Bei $T_p=120\text{K}$ kann explizit ein Stranski Krastanov-Wachstum nachgewiesen werden. Ab ca. 300K erfolgt das Wachstum durch eine Anlagerung der Ag-Atome an die prä-existierenden Stufenkanten der Pt-Oberfläche („Stepflow“). Oberhalb von 600K bildet sich beim Aufwachsen der ersten Ag-Lage eine Ag-Pt Oberflächenlegierung.
- Für Temperaturen unterhalb $T_p=50\text{K}$ sind Ag-Monomere auf der Pt(111)-Oberfläche nicht mobil. Bei Temperaturen zwischen ca. 50 und 80K ist der Dimer der kleinste stabile Keim. Für Temperaturen oberhalb von $\sim T_p=100\text{K}$ sind die stabilen Keime deutlich größer.
- Beim Ausheilen ist der mittlere Abstand der Ag-Inseln, die bei tiefer Temperatur ($T_p=50\text{K}$) auf der Pt(111)-Oberfläche erzeugt wurden, bis zu einer Temperatur von $T_p=120\text{K}$ konstant. Erst oberhalb von $T_p=120\text{K}$ können Adatome mit hinreichender Rate aus den Inseln ausgelöst werden, so daß ein Zusammenwachsen der Inseln erfolgt. Die *effektive* Aktivierungsenergie für das Zusammenwachsen der Ag-Inseln beträgt bei kleinen Bedeckungen $E_k=78\pm 5\text{meV}$.
- Das Schicht-für-Schicht-Wachstum von Ag auf Pt(111) wurde bei Probertemperaturen oberhalb $T_p=300\text{K}$ untersucht. Die erste Ag-Schicht wächst pseudomorph auf der Pt(111)-Oberfläche auf. Bei Bedeckungen zwischen zwei und drei ML findet der Übergang vom Pt-Kristallgitter zum Ag-Kristallgitter statt. In diesem Übergangsbereich bildet sich ein Netzwerk mit einer 3-zähligen Symmetrie aus, dessen Struktur bezüglich der Pt(111)-Oberfläche durch eine (26x26)-Einheitszelle charakterisiert wird. Die Beschreibung des Netzwerks kann durch ein Versetzungsnetzwerk aus drei Sätzen von Stufenversetzungen erfolgen, bei dem sich nie drei Versetzungslinien in einem Punkt schneiden. Die Versetzungslinien induzieren ein geometrisches Höhenprofil und bilden Gräben entlang der

dichtgepackten Reihen. Eine Analyse der He-Streuintensitäten mittels Eikonalnäherung ergibt eine ungefähre Tiefe der Gräben von $z = -0.15 - -0.3 \text{ \AA}$ und eine Breite von $d = 2 - 5 \text{ \AA}$.

- Im Bereich oberhalb drei ML liegt eine Struktur vor, bei der der Ag-Ag-Atomabstand dem einer (111)-Fläche des Ag-Kristalls entspricht. Dieser Struktur wird durch das nahe der Ag-Pt Grenzfläche lokalisierte Versetzungsnetzwerk eine periodische Modulation mit hexagonaler Symmetrie aufgeprägt. Diese Modulation kann selbst bei einer Bedeckung von 20 ML noch nachgewiesen werden.

Im zweiten Teil ist mittels Röntgenbeugung die durch Kohlenstoff induzierte (1x3)-Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche analysiert worden.

- Die Einheitszelle der (1x3)-Rekonstruktion läßt sich durch das "facet"-Modell beschreiben und entsteht durch Segregation von Kohlenstoff aus dem Innern des Platinkristalls an die Oberfläche.
- Der Übergang zur (1x2)-Rekonstruktion der reinen Pt(110)-Oberfläche ist durch Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre möglich. Beim Übergang von der (1x2) rekonstruierten zur (1x3) rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche scheinen Bereiche auf der Oberfläche zu existieren, die eine (1x5)-Rekonstruktion aufweisen.
- Die mit Heliumstreuung, Röntgenbeugung oder LEED beobachteten (1xn, n=2,3,5,7,...)-Rekonstruktionen lassen sich in einem einfachen Modell durch eine Kombination von Einheitszellen der (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktionen erklären, wie z.B. im RTM beobachtet wurde.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 TEIL I Heliumstreuung an Oberflächen | 5 |
| 2.1 Die Wechselwirkung thermischer He-Atome mit einer Oberfläche | 6 |
| 2.2 Elastische Streuung im "Hard Corrugated Wall"-Modell. | 7 |
| 2.3 Heliumstreuung an gestuften Oberflächen | 9 |
| 2.4 Diffuse Streuung | 11 |
| 2.5 Experimentelles | 14 |
| 2.5.1 Experimentelle Versuchsanordnung | 14 |
| 2.5.2 Probenpräparation | 15 |
| 3 Wachstum von Ag auf Pt(111) bei tiefen Temperaturen | 17 |
| 3.1 Anfangsstadien des Kristallwachstums | 17 |
| 3.1.1 Wachstumsmodi | 17 |
| 3.1.2 Grundlagen der kinetischen Theorie | 19 |
| 3.2 Charakterisierung der Wachstumsmodi | 22 |
| 3.2.1 Temperaturbereiche unterschiedlicher Wachstumsmodi | 22 |
| 3.2.2 Unterschied zwischen realem und idealem kinetischem Inselwachstum | 26 |
| 3.3 Die Größe des stabilen Keims | 31 |
| 3.4 Bestimmung der Diffusionsenergie an Hand des Inselabstandes | 36 |
| 3.5 Ausheilen von kleinen Ag Inseln | 41 |
| 4 Spannungsabbau in Ag-Schichten auf Pt(111) | 47 |
| 4.1 Der Übergang vom Pt- zum Ag- Kristallgitter | 49 |
| 4.2 Symmetrie der Ag-Schichten auf Pt(111) | 51 |
| 4.3 Modell eines 3-zähligen Versetzungsnetzwerk für die Ag-Bilage | 54 |
| 5 TEIL II Röntgenbeugung an Oberflächen | 63 |
| 5.1 Theoretische Grundlagen | 64 |
| 5.2 Experimenteller Aufbau der UHV-Röntgenstreuapparat | 67 |

| | |
|--|-----------|
| 6 (1xn)-Rekonstruktionen der Pt(110)-Oberfläche | 69 |
| 6.1 Beobachtung von (1xn)-Rekonstruktionen | 69 |
| 6.1.1 Struktur der reinen Pt(110)-Oberfläche: | 69 |
| 6.1.2 Präparation von (1xn)-Rekonstruktionen | 70 |
| 6.2 Beobachtungen von (1xn)-Rekonstruktionen in der Heliumstreuung und der Rastertunnelmikroskopie | 72 |
| 6.3 Beobachtung der (1x3)-Rekonstruktion in der Röntgenbeugung | 75 |
| 6.4 Strukturbestimmung der (1x3)-Rekonstruktion mit Röntgenbeugung | 79 |
| 7 Zusammenfassung | 84 |
| 8 Literaturverzeichnis | 87 |

1 Einleitung

Die Charakterisierung des Wachstums von Kristallen, speziell in heterogenen Systemen ist für viele technische Anwendungen von hohem Interesse. Die Kontrolle des Wachstumsprozesses ist entscheidend für die Herstellung definierter Schichtsysteme. Beispiele für die Anwendung sind die Herstellung optischer Schichten, die Dünnschichttechnologie und die Halbleiterherstellung, um nur einige zu nennen. Der Fortschritt in der industriellen Anwendung ist eng gekoppelt mit dem erweiterten Wissen über das Kristallwachstum auf einer atomaren Skala. Eine exakte theoretische Vorhersage für das Wachstum eines vorgegebenen Systems ist in der Regel jedoch nicht möglich, da eine Vielzahl unterschiedlicher atomarer Prozesse beim Aufwachsen von Kristallen miteinander gekoppelt sind. Aber auch hier zeichnet sich ständig ein Fortschritt ab, begründet durch die steigende Zahl an Informationen aus den experimentellen Untersuchungen.

Die Untersuchungen in der Oberflächenphysik haben in all den Jahren auch gezeigt, daß ein wesentliches Kriterium für viele Prozeßabläufe auf einer Oberfläche, die Struktur der vorliegenden Oberfläche ist. Um experimentelle Ergebnisse mit theoretischen Modellen zu vergleichen ist die Herstellung (Präparation) einer definierten und reproduzierbaren Ausgangsstruktur unbedingt erforderlich. Die Strukturbestimmung reiner Oberflächen ist somit ebenso bedeutsam, wie die Untersuchung der Strukturveränderungen durch Verunreinigungen und ist ein zentrales Problem in der Oberflächenphysik.

Geprägt ist die Oberflächenphysik durch eine Vielzahl verschiedenster Untersuchungsmethoden, die Informationen über viele Phänomene an und auf der Oberfläche liefern.

In der vorliegenden Arbeit wurden im wesentlichen zwei Untersuchungsmethoden eingesetzt, die Heliumstreuung und die Röntgenbeugung. Zur Verwendung einer Methode in der Oberflächenphysik muß diese oberflächensensitiv sein.

Im Fall der Heliumstreuung streuen die Heliumatome an der Corrugation der Oberfläche, die die Elektronendichte an der Oberfläche beschreibt (s. Abb. 1a) Der klassische Umkehrpunkt bei einer dichtgepackten Metalloberfläche liegt 3-4Å vor der Oberfläche. Die Informationen stammen nur von der obersten Lage und die Methode ist absolut oberflächensensitiv.

Röntgenstrahlen haben hingegen einen sehr geringen Streuquerschnitt mit Materie und können tief in den Festkörper eindringen (viele tausend Å). Nur durch das Ausnutzen des Effekts der externen Totalreflexion wird durch die spezielle Streugeometrie - "streifender Einfall" - diese Methode ebenfalls oberflächensensitiv. Bei Einfallswinkeln α , kleiner als der Einfallswinkel für die externe Totalreflexion α_C dringen die Röntgenstrahlen nur bis zu einer Tiefe l von $\sim 50\text{Å}$ in den Festkörper ein (s. Abb. 1b) und ist so eine oberflächensensitive Beugungsmethode.

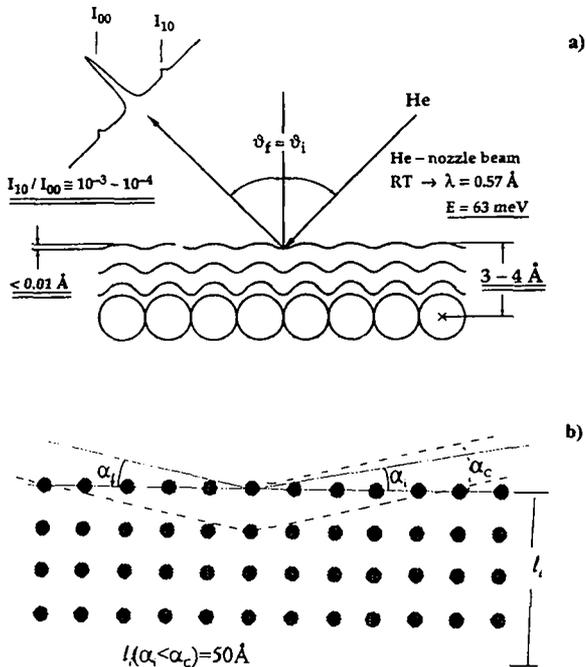


Abb. 1: a) Streuung von He-Atomen mit thermischer Energie an einer periodischen korrigierten Oberfläche, b) Streuung von Röntgenstrahlen bei streifendem Einfall an einem Festkörper; Erläuterungen siehe Text.

Die Röntgenbeugung ist sensitiv auf die absolute Atomposition und eignet sich zur Bestimmung der exakten Oberflächenstruktur. Die Röntgenbeugung eignet sich ferner zur Untersuchung von Phasenübergängen (Strukturänderungen). Die Methode bietet insbesondere den Vorteil, daß für die Berechnungen die einfache kinematische Näherung verwendet werden kann.

Hingegen erhält man aus der Heliumbeugung Informationen über die relative Atomanordnung in der obersten Lage und aufgrund der Wechselwirkung der Heliumatome mit der Oberfläche müssen für Strukturberechnungen kompliziertere Näherungsmethoden eingesetzt werden. Die Heliumstreuung beinhaltet jedoch noch weitere Informationskanäle und viele andere Informationen können aus diesen gewonnen werden. Es können z. B. Struktur und Dynamik

von Oberflächen und physisorbierten Schichten, aber auch einzelne Defektstrukturen untersucht werden. In dieser Arbeit wird jede Methode entsprechend ihrer besonderen Eigenschaften für unterschiedliche Fragestellungen der Oberflächenphysik angewendet und neben den experimentellen Ergebnissen somit auch die Methode charakterisiert.

Im ersten Teil der Arbeit wird das Aufwachsen von Ag auf einer Pt(111)-Oberfläche mit Hilfe der Heliumstreuung untersucht. Obwohl das System Ag/Pt(111) bereits mehrfach untersucht ist, liegen nur wenige Daten für das Wachstum bei tiefen Temperaturen vor. Dies wird in einem ersten Abschnitt untersucht und im Rahmen der kinetischen Nukleationstheorie diskutiert. Für das Multilagwachstum bei hohen Temperaturen ist hingegen noch unklar wie die Spannung zwischen den beiden Kristallen Ag und Pt (Ag und Pt haben unterschiedliche Gitterparameter) abgebaut werden. Auch hier können aus den Untersuchungen der Heliumbeugung neue Erkenntnisse gewonnen werden und wird in einem zweiten Abschnitt behandelt.

Der zweite Teil beschreibt am Beispiel der Pt(110)-Oberfläche die Schwierigkeiten eine reine und definierte Oberfläche zu erhalten. Neben der (1x2)-Rekonstruktion der reinen Pt(110)-Oberfläche wird bei dieser Oberfläche auch eine durch geringe Mengen von Verunreinigung stabilisierte (1x3)-Rekonstruktion mittels Röntgenbeugung untersucht. (1xn)-Rekonstruktionen der Pt(110)-Oberfläche sind auch mit anderen Meßmethode beobachtet worden und werden meist auf Verunreinigungen zurückgeführt. Es ist jedoch unklar warum und welche Rekonstruktionen durch die Verunreinigungen stabilisiert werden. Die Struktur und Stabilität der (1x3) rekonstruierten Oberfläche wird mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht und mit Beobachtungen von (1xn)-Rekonstruktionen verglichen, die mit Heliumstreuung und Rastertunnelmikroskopie [Hor94] bei der Untersuchung einer Pt(110)-Oberfläche erhalten wurden.

Somit gliedert sich die Arbeit wie folgt. Kapitel.2 führt in die Eigenschaften der Heliumstreuung und die experimentellen Aufbauten ein. Im Kapitel.3 werden die Wachstumsmodi und ihre Interpretation im Rahmen einer kinetischen Wachstumstheorie vorgestellt. Anschließend wird das Wachstum von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen untersucht. Es werden die beobachteten Wachstumsmodi charakterisiert und elementare Größen der kinetischen Wachstumstheorie bestimmt. Die experimentellen Beobachtungen beim Ausheilen kleiner Ag-Inseln werden qualitativ diskutiert. Das Kapitel.4 beschreibt die besondere Netzwerkstruktur, die beim Schicht-für-Schicht Wachstum von Ag auf Pt(111) auftritt. Es wird ein Modellansatz zur Beschreibung dieser Oberflächenstruktur vorgestellt.

In Kapitel. 5 werden die Eigenschaften der Röntgenbeugung an Oberflächen vorgestellt. Anschließend werden im Kapitel. 6 die Untersuchung der $(1 \times n)$ -Rekonstruktionen der Pt(110)-Oberfläche zusammengefasst. In letzten Abschnitt wird das Strukturmodell der (1×3) rekonstruierten Pt(110)-Oberfläche, wie es mit der Röntgenbeugung bestimmt wurde diskutiert.

2 TEIL I

Heliumstreuung an Oberflächen

Die Methode der Streuung von Atomen mit thermischer Energie (TEAS - Thermal Energy Atom Scattering) basiert auf der Wellennatur der Atome. Ende der 20er Jahren wurde erstmals Heliumbeugung an einer LiF-Oberfläche untersucht. Für den mit Hilfe einer Knudsen-Quelle bei Raumtemperatur erzeugten Atomstrahl konnte dabei die Gültigkeit der De-Broglie-Relation $\lambda=h/mv$ gezeigt werden. Für einen He-Strahl bei Raumtemperatur ist die mittlere Wellenlänge der Heliumatome 0.73\AA und liegt somit in der Größe der Gitterperiodizitäten.

Die Weiterentwicklung dieser Methode wurde durch die geringe Intensität und die schlechte Monochromasie der mit Knudsen-Quellen erzeugten Atomstrahlen verhindert. Die Entdeckung von Düsenstrahlen in den sechziger Jahren, bei denen das unter hohem Druck stehende Gas ins Vakuum expandiert wird, führte zu einer Verbesserung der Strahlmonochromasie gegenüber der Maxwellverteilung mit $\Delta v/v=0.95$ (Knudsen-Quellen) auf $\Delta v/v=0.007$ und damit zu einer Methode, die in der Oberflächenphysik angewendet werden kann. Im Folgenden wird in die Grundlagen und Eigenschaften der Heliumstreuung eingeführt.

Strahlcharakteristik:

Die Wellenlänge λ läßt sich nach der de Broglie-Relation berechnen zu:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \approx \frac{4.542}{\sqrt{E[\text{meV}]}} \quad (2.1)$$

wobei m die Masse und E die Energie der Atome ist, hier der Heliumatome. Die Energie ergibt sich aus den Betriebsbedingungen (Druck und Temperatur) für den Heliumdüsenstrahl. Die gesamte Enthalpie H_0 wird in kinetische Energie umgewandelt. Für ein monoatomares ideales Gas gilt:

$$E_{kin} = H_0 = c_p T = \frac{5}{2} k_B T \quad (2.2)$$

c_p ist die spezifische Wärmekapazität des Gases bei konstantem Druck und k_B ist die Boltzmannkonstante.

Für ein reales Gas muß jedoch noch ein druckabhängiger Beitrag für die Enthalpie als kleine Korrektur berücksichtigt werden. Die exakte Energie läßt sich sowohl mit Hilfe der Flugzeitspektroskopie [Zep93] als auch aus der Position der Bragg-Peaks einer Einkristalloberfläche mit bekannter Gitterkonstante bestimmen. Die Korrektur der Energie der He-Atome beträgt bei einem Düsendruck von 100 bar und einer Strahltemperatur von 300K

etwa 2%. Bei den in dieser Arbeit verwendeten typischen Betriebsbedingungen ergeben sich folgende Werte:

warmer Strahl ($\cong 300\text{K}$, $\cong 250\text{bar}$) $E=69.8\text{meV}$ ($\lambda=0.54\text{\AA}$)

kalter Strahl ($\cong 80\text{K}$, $\cong 200\text{bar}$) $E=17.6\text{meV}$ ($\lambda=1.07\text{\AA}$)

2.1 Die Wechselwirkung thermischer He-Atome mit einer Oberfläche

Das Wechselwirkungspotential zwischen einem He-Atom und einer defektfreien Oberfläche besteht aus einem langreichweitigen attraktiven und einem kurzreichweitigen repulsiven Teil:

$$V(\vec{r}) = V_{rep}(\vec{r}) + V_{att}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Neutrale Atome wechselwirken bei Annäherung an die Oberfläche über ein induziertes Dipol-Dipol Wechselwirkungspotential mit dieser. Für große Abstände z von der Oberfläche besitzt der attraktive Teil des Potentials die asymptotische Form [Zar76]:

$$V_{att}(\vec{r}) \propto \frac{C}{z^3} \quad (2.4)$$

wobei z der Abstand von der Oberfläche und C eine Konstante ist, die durch die Polarisierbarkeit der He-Atome bestimmt ist. Der attraktive Anteil weist parallel zur Oberfläche keine starke auf Variation und wird meist vernachlässigt. In Abb. 2 ist ein Beispiel für die Form des Wechselwirkungspotentials abgebildet.

Nähert sich das Heliumatom der Oberfläche, kommt es durch die Überlappung der

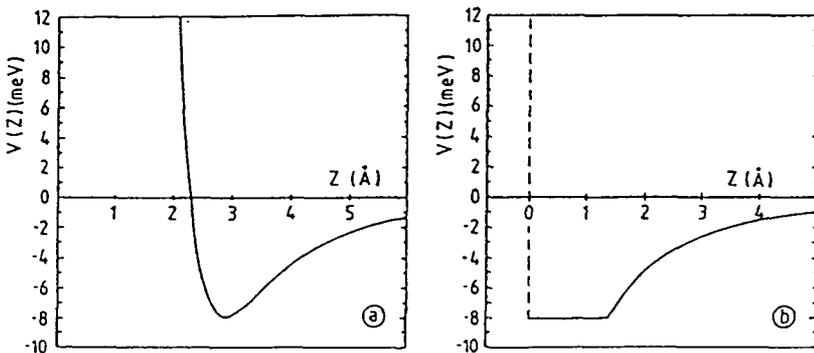


Abb. 2: Wechselwirkungspotential:

a) berechnet für Helium-Au [Zar76], b) Hard-Wall-Potential;

Grafik entnommen aus [Poe89].

Elektronenhülle des He-Atoms mit den Valenzelektronen der Oberfläche zu einer starken repulsiven Wechselwirkung (Pauli-Austauschkraft). Dieser Teil des Wechselwirkungspotentials ist proportional zur Elektronendichteverteilung der Oberfläche am klassischen Umkehrpunkt des Atoms (Korngation) [Man84]. Der klassische Umkehrpunkt des He-Atoms liegt, bei He-Energien kleiner 100meV, etwa 3-4Å vor der Oberfläche. Die mit der He-Streuung gewonnene Information stammt somit ausschließlich von der obersten Lage der Oberfläche. Da zudem die Bindungsenergien adsorbierter Atome, die nur schwach gebunden sind, im Bereich von 150-500meV liegen, ist die Methode der He-Streuung absolut zerstörungsfrei.

Die Heliumstreuung kann in mehrere Streukanäle unterteilt werden:

- Elastische Streuung (Beugung),
- Spiegelnd reflektierte Streuung,
- Diffus elastische Streuung und
- Inelastische Streuung

Die kohärent elastische Streuung (Beugung) dient der Untersuchung der Oberflächenstruktur. Der spiegelnd reflektierte He-Strahl enthält Informationen über die Ordnung der Oberfläche. Aus der diffus elastischen Streuung können Aussagen über die Defektstrukturen bzw. die Unordnung der Oberfläche gewonnen werden. Inelastische Streuung eröffnet den Zugang zur Dynamik der Oberfläche (Phononen). Auf einige Anwendungen wird im folgenden eingegangen.

2.2 Elastische Streuung im "Hard Corrugated Wall"-Modell.

Aufgrund der beschriebenen Wechselwirkung der Heliumatome mit der Oberfläche erfolgt die Streuung an der Oberflächenkorngation. Bei einer periodischen Oberflächenkorngation können in Folge des Wellencharakters der Atome Beugungsmaxima im reziproken Raum beobachtet werden (s. Abb. 1).

Die Berechnung der Intensitäten erfordert die Kenntnis des repulsiven Anteils des Wechselwirkungspotentials zwischen dem Heliumatom und der Oberfläche, an der dieses gestreut wird. Die Potentialmodelle werden für viele Fälle mit variablen Parametern angegeben und stellen meist komplexe Funktionen dar. Die einzelnen Parameter müssen dann dem jeweiligen System angepaßt werden und eignen sich daher nicht für die allgemeine Berechnung der Intensitäten. Es werden daher verschiedene Näherungsmethoden zur Berechnung der gestreuten He-Intensitäten eingesetzt [Arm79, Man92].

Eine einfache Berechnung der elastisch gestreuten Intensitäten kann im Rahmen eines "Hard Corrugated Wall"-Modells erfolgen, wenn die Oberflächenkorrugation nicht zu stark oszilliert und die Amplitude hinreichend klein ist. Die Oberflächenkorrugation, d.h. die Elektronendichteverteilung an der Oberfläche, wird dabei durch eine Korrugationsfunktion $\xi(\mathbf{R})$ beschrieben (vgl. Abb. 1), an der das Atom eine unendlich hohe (harte) Potentialmauer spürt (s. Abb. 2b):

$$V(\mathbf{R}, z) = 0; \quad z > \xi(\mathbf{R})$$

$$= \infty; \quad z < \xi(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

hierbei ist \mathbf{R} ein Vektor in der Oberflächenebene.

Im Rahmen einer Eikonalnäherung (s. z.B. [Man92]) wird vorausgesetzt, daß der senkrechte Wellenvektor k_z der gestreuten Welle sich nur geringfügig ändert. Dies ist der Fall, wenn $k_z \gg Q$, wobei Q der Wellenvektorübertrag parallel zur Oberfläche ist. Unter dieser Bedingung ergibt sich für die gestreute Intensität $I(\mathbf{Q})$:

$$I(\mathbf{Q}) = \left| \frac{1}{A} \int_{Ez} d\mathbf{R} e^{-i(\mathbf{Q}\mathbf{R} + \Delta k_z \xi(\mathbf{R}))} \right|^2 \quad (2.6)$$

Es wird über die ganze Einheitszelle integriert, wobei A die Fläche der Einheitszelle und $\Delta k_z = k_{z'} - k_{z''}$ ist.

Das Integral kann nur in einfachen Fällen, wie z.B. bei einer eindimensionalen sinusförmigen Korrugation mit Periode a , analytisch berechnet werden. Andere Korrugationsfunktionen erfordern weitere Näherungen oder eine numerische Lösung.

Je nach experimentellem Aufbau muß zur korrekten Berechnung, im Vergleich mit den gemessenen Daten noch ein instrumenteller Faktor berücksichtigt werden, der von der speziellen Streugeometrie abhängt. Im Fall, daß der Detektor einen deutlich größeren Bereich

auf der Oberfläche sieht als der einfallende Strahl, beträgt dieser Faktor $\frac{k_{z'}}{k_{z''}}$. Die im

Experiment gemessene Intensität ergibt sich nach einer Faltung mit der Instrumentenfunktion. Die Eikonalnäherung zeigte sich bisher auf schwach korrigierten Oberflächen als eine zufriedenstellende Näherungsmethode und kann auch auf gestufte Oberflächen angewandt werden [Bla83]

2.3 Heliumstreuung an gestuften Oberflächen

Bei der Streuung von He-Atomen an einer gestuften Oberfläche werden zwei Situationen unterschieden: die Streuung in In- und in Anti-Phase. Bei der In-Phase-Bedingung streuen die einzelnen Terrassen konstruktiv, so daß Stufen nicht gesehen werden. Unter der Anti-Phase-Bedingung kommt es hingegen zu charakteristischen Beugungsprofilen, die von der Terrassenverteilung auf der Oberfläche abhängen. Für die spekulare Streuung an einer Stufe mit der Höhe h gilt (s. Abb. 3):

- In-Phase: $\Delta\phi = 2 \cdot h \cdot k \cdot \cos\vartheta_i = n \cdot 2\pi$
- Anti-Phase: $\Delta\phi = 2 \cdot h \cdot k \cdot \cos\vartheta_i = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot 2\pi$

wobei $n \in \mathbb{N}$, h die Sufenhöhe, k der Betrag des Wellenvektor des He-Strahls und $\Delta\phi$ der Phasenunterschied ist.

In Abb. 4 sind die Beugungsprofile der spiegelnd gestreuten Intensität für charakteristische Terrassenverteilungen abgebildet.

Für eine Oberfläche mit einer zufälligen Terrassenverteilung wird nur ein breiter Peak beobachtet, der auf der inkohärenten Streuung der Heliumatome beruht. Durch die Inseln kommt es zu einer Veränderung in der Winkelverteilung der gestreuten He-Atome (s. [Lev81]), so daß diese nicht mehr ausschließlich in die spiegelnde Richtung gestreut werden.

Im Fall einer regelmäßigen Inselverteilung mit fester Inselgröße oder fester Inselbreite zeigen sich aufgrund der zugrundeliegenden Periodizität zusätzliche Satelliten im Beugungsprofil.

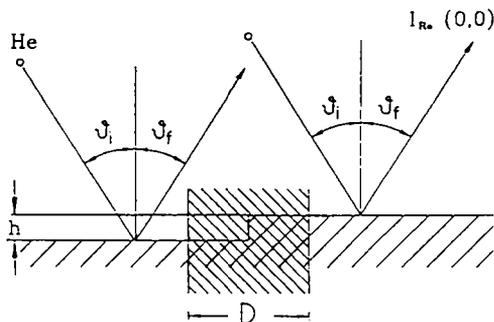


Abb. 3: Streuung an einer Terrasse der Höhe h : Schraffiert ist der diffus streuende Bereich an der Stufenkante, entnommen aus [Ros94].

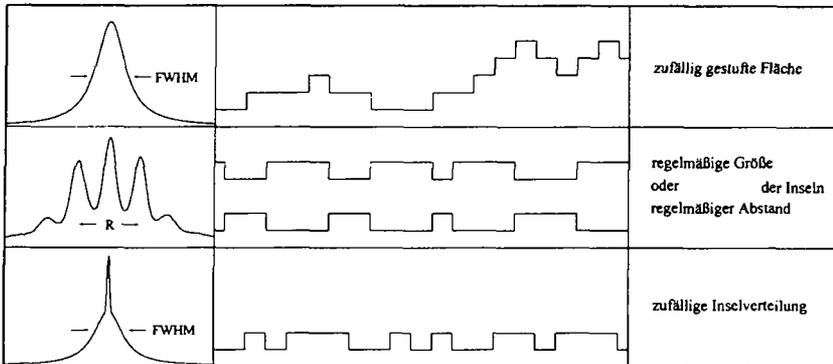


Abb. 4: Typische Anti-Phase-Peakprofile des (0,0)-Peaks bei Streuung an Oberflächen mit einer charakteristischen Terrassenverteilung. (Modifizierte Grafik aus [Gro82])

Die Position der Satelliten gibt ein Maß für die feste Größe an.

Bei einer isotropen Verteilung von Inseln auf der Oberfläche ist das Auftreten von Satelliten unabhängig von der Kristallrichtung in der das Beugungsprofil aufgenommen wird. Im zweidimensionalen Beugungsbild ist dies daher ein Ring um die spiegelnd gestreute Intensität.

Bei einer zufälligen Verteilung der Inseln ist wieder der breite Peak der inkohärenten Streuung zu beobachten. Wenn die Streubeiträge (Flächenanteil) der beiden Niveaus unterschiedlich groß sind, so daß keine vollständige destruktive Interferenz vorliegt, tritt auch noch ein schmaler Peak bei $Q=0$ auf.

2.4 Diffuse Streuung

Diffuse Streuung an einem isolierten Defekt:

Eine perfekt geordnete Oberfläche besitzt eine ebenso perfekte periodische Korrugation. Diese kann jedoch durch Defekte in oder auf der Oberfläche lokal gestört werden, was zu einem Verlust in der in die Bragg-Peaks gestreuten Intensität führt. Beispiele sind statistisch verteilte Adsorbate oder Fehlstellen. Die Störung betrifft dabei im wesentlichen die Elektronendichteverteilung am Ort des Defekts und führt zu einer lokalen Änderung des Wechselwirkungspotentials. In Abb. 5 ist die Streuung an einem Defekt auf einer ansonst glatten Oberfläche dargestellt.

Die im Bereich des Defekts auftreffenden He-Atome werden über einen großen Winkelbereich diffus gestreut. Man kann unter der Annahme, daß die diffusen Streuer isoliert voneinander auf der Oberfläche vorliegen, im Grenzfall kleiner Defektkonzentrationen θ_D einen Streuquerschnitt Σ_D für diffuse Streuung definieren [Com85, Poe85]:

$$\Sigma_D = -\frac{1}{n_F} \frac{d}{d\theta_D} \left(\frac{I}{I_0} \right) \Big|_{\theta_D=0} \quad (2.7)$$

n_F gibt die Flächendichte der Oberflächenatome an und I_0 ist die Intensität auf der defektfreien Oberfläche.

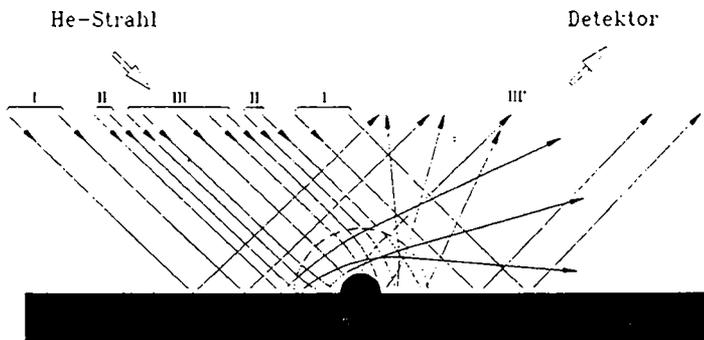


Abb. 5: Heliumstreuung an einem isolierten Defekt. Die Kurven sind die He-Trajektorien. Mit schwarz ist der Bereich des repulsiven Wechselwirkungspotentials gekennzeichnet, gestrichelt markiert ist der attraktive Bereich des Adsorbats. Der Verlauf der Trajektorien entspricht der ungestörten Reflexion (I), der diffusen Streuung durch die attraktive Wechselwirkung (II) und durch repulsive und attraktive Wechselwirkung (III). III' markiert die in spiegelnde Richtung gestreute Intensität, entnommen aus [Poe89].

Mit dieser Beziehung kann der Streuquerschnitt von Defekten bestimmt werden. Der Abfall der *spiegelnd gestreuten He-Intensität* während einer Ionenzerstäubung einer Pt(111)-Oberfläche ergab einen Streuquerschnitt von $\Sigma_f=150\text{\AA}^2$ für eine Fehlstelle [Poe85]. Zum Vergleich beträgt die geometrische Größe eines Pt-Atoms in einer Pt(111)-Oberfläche etwa 10\AA^2 . Es wird klar, daß der zur diffusen Streuung beitragende Flächenbereich einer einzelnen Fehlstelle weitaus größer ist als die geometrische Fläche des Defekts. Deshalb ist die *spiegelnd gestreute Intensität* sehr sensitiv auf kleine Defektkonzentrationen, und es können selbst Adsorbatkonzentrationen im Promille-Bereich erfaßt werden.

Die obige Definition gilt für den Streuquerschnitt eines isolierten Defektes. Sobald es jedoch zu Überlappungen der diffus streuenden Flächen kommt, verringert sich der effektive diffuse Streuquerschnitt pro Defekt und hängt von der Anordnung der Defekte ab (s. Abb. 6). Durch ein einfaches Überlappungsmodell, bei dem die einfache geometrische Überlagerung der einzelnen diffus streuenden Flächen angenommen wird, können Rückschlüsse auf die Anordnung der Defekte auf der Oberfläche gezogen werden. Für eine Fehlstelle auf der Pt(111)-Oberfläche, die in einem Dimer eingebunden ist, erhält man z. B. einen effektiven Streuquerschnitt von $\Sigma_{D,Dim}=90\text{\AA}^2$ [Poc89].

Diffuse Streuung am Stufenrand:

Eine Störung des Wechselwirkungspotentials tritt auch an einer Stufe auf die zwei Terrassen voneinander trennt, selbst wenn alle Terrassen absolut defektfrei sind (s. Abb. 3). Diese Störung der Oberflächenkorrgation kann man durch ein diffus streuendes Band der Länge S und Breite D entlang der Stufenkante beschreiben.

Die entsprechende Abnahme der *spiegelnd gestreuten Intensität* I ist gegeben durch die

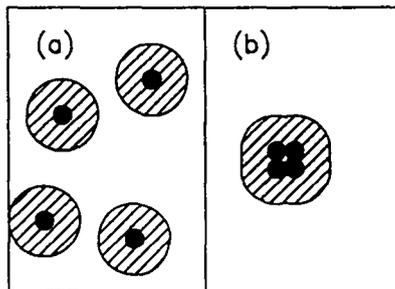


Abb. 6: Geometrisches Überlappungsmodell: Schraffiert gezeichnet ist der diffuse Streuquerschnitt a) isolierter Atome und b) zusammengelagerter Atome.

Beziehung [Poe89, Ver85]:

$$\frac{I}{I_0} = (1 - DS)^2 \quad (2.8)$$

Stufen, die Terrassen einer glatten Oberfläche trennen, sind bei einem realen Kristall immer vorhanden, z. B. aufgrund einer unvermeidbaren geringen Fehlorientierung des Kristalls. Die Terrassen haben aber bei wohldefinierten Oberflächen und entsprechender Präparation eine Größe von mehreren 1000Å, so daß die diffus streuende Fläche klein gegenüber der Gesamtfläche ist.

Die obige Beziehung wird zur Charakterisierung der Zahl und Größe von Fehlstelleninseln oder Adsorbatinseln ausgenutzt. So wurde bei der Ionenzerstäubung der Pt(111)-Oberflächen die Breite des diffus streuenden Randes der Fehlstelleninsel bestimmt: $D=12\pm 2\text{Å}$ [Ver85].

Debye-Waller-Effekt

Eine Temperaturerhöhung des Kristalls führt zu einer Zunahme der Gitterschwingungen der Atome, d.h. eine Erhöhung der Phononenbesetzungszahlen. Damit verbunden ist eine Intensitätsabnahme in den Bragg-Peaks. Die Berücksichtigung des Debye-Waller-Effekts ergibt im Falle der spiegelnd gestreuten Intensität folgende Korrektur [Arm88]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-2W} \quad (2.9)$$

mit

$$2W = \frac{3T_s(\hbar^2 k_z^2 + 8mD)}{Mk_B\theta_D^2} \quad (2.10)$$

wobei T_s die Oberflächentemperatur, k_z der senkrechte Wellenvektorübertrag, D die Potentialtiefe, m bzw. M die Masse eines He- bzw. eines Oberflächenatoms, k_B die Boltzmannkonstante und θ_D die effektive Debye Temperatur der Oberfläche ist. Der Debye-Waller-Faktor muß berücksichtigt werden wenn die gestreute He-Intensitäten als Funktion der Proben temperatur betrachtet werden.

2.5 Experimentelles

2.5.1 Experimentelle Versuchsanordnung

In Abb. 7. ist die verwendete Versuchsanordnung schematisch dargestellt. Ein Skimmer zwischen Düse und Probe begrenzt die Strahldivergenz auf 0.25° . Die mit einer Energie von 17-70meV unter einem Winkel ϑ_i auf die Probe einfallenden He-Atome werden an der Kristalloberfläche gestreut. Die gestreuten Heliumatome werden in einem Quadrupolmassenfilter (QMA) nachgewiesen. Ein Chopper zwischen Probe und QMA kann zum energiewahlbaren Nachweis der Heliumatome eingesetzt werden [s. z.B. Zep93]. Der Polarwinkel ϑ gibt die Drehung um die zur Streuebene senkrechte Achse an und der Azimut φ gibt die Drehung um die Oberflächennormale an. Die Beugungsprofile werden in der Regel durch eine Drehung des Kristalls um die Polarachse gemessen, wobei die Oberflächennormale in der Streuebene liegt. Der parallele Wellenvektorübertrag Q ergibt sich zu:

$$Q = k_x \sin \vartheta_x + k_y \sin \vartheta_y \quad (2.11)$$

Durch eine Drehung des Kristalls um die Oberflächennormale als Drehachse kann die Kristallorientierung variiert werden.

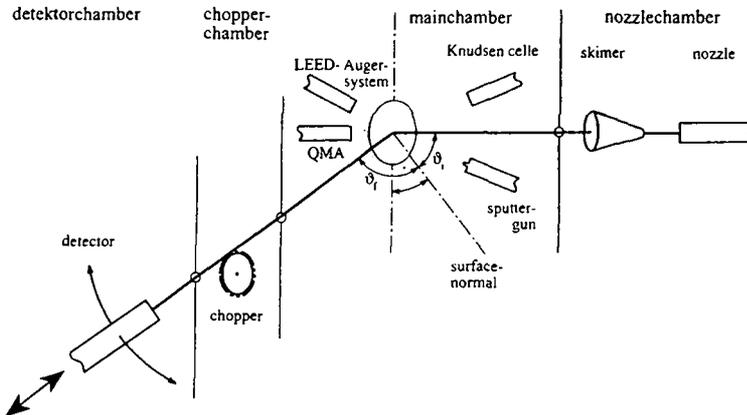


Abb. 7: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Heliumstreuung.

2.5.2 Probenpräparation

Die Pt(111)-Probe wurde durch Zyklen von Ionenzerstäuben (Ar^+ -Ionen mit einer Energie von 1keV) und Glühen in Sauerstoff ($p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T_p = 500\text{K}$, $t \approx 5\text{min}$) gereinigt. Dabei wurde zwischen jeder Präparationsphase für ca. 1min auf $T_p = 1000\text{K}$ geheizt. Die Qualität der gereinigten Oberfläche wurde mit Hilfe des spiegelnd reflektierten Heliumstrahls ((0,0)-Peak) überprüft. Der spiegelnd reflektierte Heliumstrahl reagiert äußerst sensitiv auf kleinste Verunreinigungen und Defekte auf der Kristalloberfläche, besonders, da bei der reinen Pt(111)-Oberfläche fast die gesamte gestreute Intensität im (0,0)-Peak vorliegt. Die Korrugation der reinen Pt(111)-Oberfläche ist kleiner als 0.01\AA [Eng82], so daß schon der Peak erster Ordnung eine um den Faktor tausend kleinere Intensität besitzt als der (0,0)-Peak. Als nach den Reinigungszyklen kein weiterer Anstieg der spekularen Intensität erfolgte, wurde das erhaltene Beugungsprofil (s. Abb. 8) als Referenz für eine gut präparierte Pt(111)-Oberfläche aufgenommen.

Das Aufdampfputz (Ag) wurde aus einer kommerziellen Knudenzelle verdampft. Verwendet wurden alte Silberproben (Reinheit(99.999%)), die vor den Experimenten durch Glühen in der Knudenzelle bei $T = 1200\text{K}$ gereinigt wurden. Die Eichung der Aufdampftrate erfolgte an Hand von Aufdampfexperimenten und wird in Kap. 3.2.1 erläutert.

Weitere Informationen zur Heliumstreuapparatur finden sich in [Com81, Dav86, Kuh91].

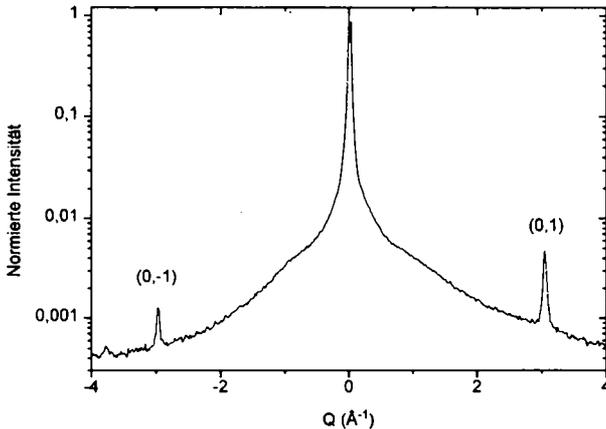


Abb. 8: Beugungsprofil der reinen Pt(111)-Oberfläche. Aufgenommen entlang der $[1\bar{1}\bar{2}]$ -Richtung ($E \approx 30\text{meV}$, $\vartheta_i + \vartheta_f = 90^\circ$, $T_p = 150\text{K}$), hier unter Anti-Phase Bedingung gemessen.

3 Wachstum von Ag auf Pt(111) bei tiefen Temperaturen

3.1 Anfangsstadien des Kristallwachstums

Zur Beschreibung des Wachstums existieren zwei unterschiedliche Situationen: nahe bzw. weit entfernt vom Gleichgewicht. Die Beschreibung im Rahmen eines thermodynamischen Modells ist jedoch beim Aufdampfen eines Metalls nicht angebracht, da im allgemeinen eine große Übersättigung vorliegt und das System weit von einem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist. Das Wachstum wird in diesem Fall im Rahmen der kinetischen Wachstumstheorie beschrieben.

Schon seit Anfang dieses Jahrhunderts weiß man, daß auf atomarer Skala einige wenige Prozesse auf der Oberfläche die Art des Wachstums und die entstehende Struktur bestimmen [Bec35]. Diese sind (s. Abb. 9):

- Deposition des Aufdampfsgutes aus der Gasphase
- Diffusion der Adatome auf der Oberfläche
- Keimung auf Terrassen,
- Anlagerung der Adatome an vorhandene Adatominseln oder Stufen.
- Diffusion über die Stufenkante
- Zerfall von Keimen und Abdampfen von Inseln und Stufenkanten (in Abb. 9 nicht dargestellt),
- Desorption der Adatome von der Oberfläche.

3.1.1 Wachstumsmodi

Das Wachstum kann in drei grundsätzlich verschiedene Klassen (Wachstumsmodi) eingeteilt werden (s. Abb. 10):

- Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Lagenwachstum),
- Volmer-Weber-Wachstum (Clusterwachstum) und
- Stranski-Krastanov-Wachstum, eine Kombination aus Lagen- und Clusterwachstum.

Die Charakterisierung dieser drei Wachstumsarten beruht ursprünglich auf einer

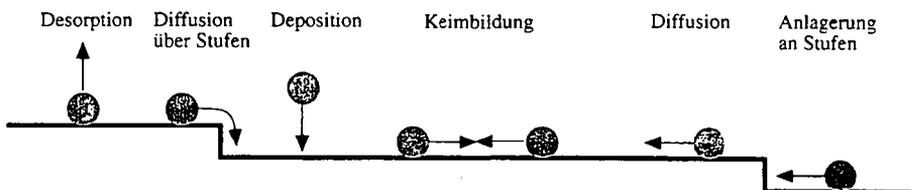


Abb. 9: Atomare Elementarprozesse beim Kristallwachstum.

thermodynamischen Beschreibung des Wachstums.

Da das Wachstum bei einem Aufdampfexperiment von der Kinetik bestimmt wird, ist im folgenden die Definition der drei Wachstumsmodi im Rahmen einer kinematischen Betrachtung interpretiert. Die einzelnen Wachstumsmodi sind durch den Massentransport zwischen den Schichten und innerhalb einer Schicht bestimmt:

- Das *ideale* Schicht-für-Schicht-Wachstum (2-dimensionales Wachstum) entsteht durch einen starken Massentransport *zwischen* den Schichten, wodurch die auf die obere Lage auftreffenden Adatome in die tieferen Schichten gelangen. Erst wenn diese Schicht gefüllt ist, keimen die neu ankommenden Atome in der nächsten Lage. Jeweils nach einer vollen Schicht ist die Oberfläche wieder im ursprünglichen glatten Zustand. Bei einer realen Oberfläche kann es auch bei einem *starken* Massentransport *innerhalb* einer Schicht zu einem Schicht-für-Schicht-Wachstum kommen. Unter der Voraussetzung, daß alle auftreffenden Adatome an die prä-existierenden Stufen der Oberfläche wandern und sich dort anlagern, wird ein Schicht von der Stufe aus wachsen ("Stepflow").
- Das *ideale* Inselwachstum (3-dimensionales Wachstum) ist dadurch definiert, daß kein Massentransport zwischen den Schichten stattfindet. Alle auftreffenden Adatome bleiben

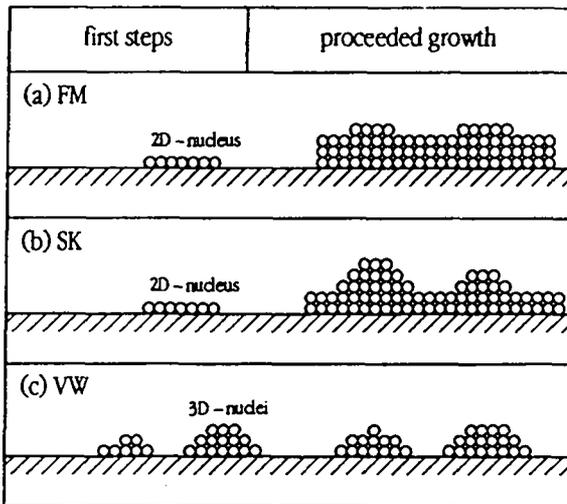


Abb. 10: Schematische Darstellung der Wachstumsmodi: a) Frank-van-der-Merwe Wachstum (FM), b) Volmer-Weber Wachstum (VW), c) Stranski-Krastanov Wachstum (SK).

in der Schicht, in die sie auftreffen. In diesem Fall nimmt die Zahl der aufgedeckten Schichten mit der Bedeckung stetig zu. Für ein ideales dreidimensionales Wachstum nimmt mit zunehmender Bedeckung die Anzahl der aufgedeckten Schichten zu. Für die Verteilung der sichtbaren Flächen ergibt sich eine Poissonverteilung [Poe90].

- Das Stranski-Krastanov-Wachstum beruht auf einer Veränderung in der Stärke des Massentransports zwischen den Schichten während des Wachstums. Ein starker Massentransport zwischen den Schichten führt zunächst zu einem Schicht-für-Schicht-Wachstum. Durch eine Veränderung der energetischen Verhältnisse mit der Schichtdicke verringert sich dieser Massentransport und es kommt zu einem Übergang zum 3-dimensionalen Wachstum. Eine Änderung der energetischen Verhältnisse mit der Schichtdicke kann z.B. durch einen Misfit der Gitterkonstanten oder durch verschiedene Symmetrien von Adsorbat und Substrat verursacht werden. Hat sich die Adsicht zunächst dem Substrat angepaßt, wird sich mit der Schichtdicke der Einfluß des Substrats abschwächen. Die Adsicht kann dann ein vom Substrat abweichendes Gitter aufbauen. Beim Übergang können Spannungen auftreten, die zu veränderten Bindungs- und Transportverhältnissen führen.

Wesentliche Prozesse, die den Massentransport zwischen den Schichten bzw. in den Schichten bestimmen, sind die Diffusion eines Adatoms auf der Oberfläche und die Überwindung der Potentialbarriere am Inselrand. Dies wird im folgenden genauer diskutiert.

3.1.2 Grundlagen der kinetischen Theorie

Das Kristallwachstums wird im Rahmen der kinetischen Wachstumstheorie als ein Zusammenspiel atomarer Elementarprozesse beschrieben. Jedem individuellen Prozeß wird Wahrscheinlichkeit zugeordnet, die mit der Aktivierungsenergie für den jeweiligen Prozeß verknüpft ist. Die Beschreibung von Nukleation (Keimung) und Wachstum erfolgt durch Aufstellen von Rategleichungen, die eine Änderung der Konzentration von Adatomen, Dimeren, etc. beschreiben. Dies führt zu einem Satz gekoppelter Differentialgleichungen, die zumeist komplexe gegenseitige Abhängigkeiten beinhalten [s. z.B. Ven84].

Das Kristallwachstum kann man sich auf atomarer Ebene wie folgt vorstellen:

Ausgehend von einer konstanten Aufdampftrate werden immer mehr Adatome statistisch verteilt auf der Oberfläche auftreffen. Die zunächst einzeln auf der Oberfläche vorliegenden Adatome beginnen über die Oberfläche zu diffundieren und treffen dabei auf andere bereits deponierte Adatome, mit denen sie sich zu einem Cluster (Anhäufung von Atomen) der Größe

i zusammenlagern (hierbei bedeutet i die Anzahl der Atome). Der gebildete Cluster muß jedoch nicht stabil sein, sondern kann auch wieder zerfallen. Die Wahrscheinlichkeit für das Ablösen oder das Anlagern eines Adatoms von bzw. an einen Cluster ist verschieden. Der Cluster der Größe i^*+1 ist der Cluster, bei dem die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall des Clusters vernachlässigbar wird. Der Cluster der Größe i^* wird daher als kritischer Cluster bezeichnet und alle größeren Cluster sind stabile Keime, die nicht mehr zerfallen. Durch Anlagerung weiterer Adatome wachsen die stabilen Keime dann in ihrer Größe weiter.

Ein wesentlicher Parameter bei diesem Prozeß ist der Diffusionskoeffizient D . Er charakterisiert die Mobilität isolierter Adatome auf der Oberfläche, d.h. das Wandern (Diffusion) über die Oberfläche. Er ist definiert als:

$$D = v_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{k_B T_p}} \quad (3.1)$$

v_0 (bezogen auf die Einheitszelle) wird als prä-exponentieller Faktor bezeichnet und kann als Versuchsfrequenz für den Diffusionssprung interpretiert werden. E_D ist die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozeß, k_B die Boltzmann-Konstante und T_p die Oberflächentemperatur. Der Diffusionskoeffizient bestimmt die mittlere freie Wegstrecke, die ein Adatom auf der Oberfläche zurücklegen kann, bevor es auf ein weiteres Adatom oder einen stabilen Keim trifft. Die freie Wegstrecke legt den Bereich um einen stabilen Keim fest, indem ein einzelnes Adatom von diesem Keim eingefangen wird. Es gibt also eine Sättigungsdichte von stabilen Keimen auf der Oberfläche, die dadurch bestimmt wird, daß die Wahrscheinlichkeit für die Adatome, einen neuen stabilen Keim zu bilden gegenüber der Wahrscheinlichkeit einer Anlagerung an einen stabilen Keim vernachlässigbar wird. Der Abstand der stabilen Keime beim Erreichen der Sättigungsdichte n_S wird bei konstanter Oberflächentemperatur und konstanter Aufdampftrate durch die mittlere freie Wegstrecke Λ und der Zerfallswahrscheinlichkeit der Nukleationskeime gegeben.

Ein auf der Oberfläche deponiertes isoliertes Adatom beginnt eine zufällige Wanderung auf der Oberfläche, d.h. es besucht im Mittel ein Gebiet von $\Lambda^2=4Dt$ (Λ : mittlere freie Wegstrecke, t : Laufzeit des Adatoms). Unter der Annahme, daß bereits ein Dimer einen stabilen Keim bildet¹, trifft das Adatom innerhalb einer Zeit $\bar{t} = 1/(4Dn)$ (n : Adatomdichte, D : Diffusionskonstante) auf ein weiteres Adatom und beide zusammen bilden einen stabilen Keim. Infolge der Bildung von stabilen Keimen werden die Adatome mit einer Rate von $4Dn^2$ eingefangen. Gleichzeitig werden weitere Adatome aus der Gasphase auf der Oberfläche

¹ Unter dieser Voraussetzung finden keine Zerfälle von Nukleationskeimen statt.

deponiert. Im stationären Fall gilt für den Fluß F : $F=4Dn^2$ (Der Fluß gibt die Teilchenzahl pro Fläche und Sekunde an und kann aus der Aufdampfrate R bestimmt werden). Damit ergibt sich eine mittlere Lebensdauer für ein isoliertes Adatom auf der Oberfläche von :

$$\bar{t} = \frac{1}{\sqrt{4 \cdot D \cdot F}} \quad (3.2)$$

In dieser Zeit kann das Adatom also eine mittlere Diffusionsstrecke $\bar{\Lambda}$ zurücklegen. Für diese ergibt sich demnach:

$$\bar{\Lambda} = \sqrt[4]{4 \cdot D / F} . \quad (3.3)$$

Diese Länge ist ein Maß für den mittleren Abstand der stabilen Keime.

Die Dichte der Nukleationskeime verringert sich mit Erhöhung der Temperatur, da sich dann die Adatome schneller über die Oberfläche bewegen und dadurch der Einfangbereich der stabilen Keime vergrößert wird. Ebenso kann die Sättigungsdichte n_s durch eine Verringerung der Aufdampfrate erhöht werden. Dies führt in Folge der reduzierten Adatomdichte für die Adatome zu einer größeren Wahrscheinlichkeit, auf einen bereits stabilen Keim zu treffen.

Eine weitere entscheidende Größe für die Wachstumsform ist die Aktivierungsenergie (Potentialbarriere) E_A , die beim Versuch eines Adatoms, von einer Insel über die Stufenkante auf die Terrasse zu springen, benötigt wird. Zusammen mit der Diffusionsenergie E_D bestimmt diese, ob es einem Adatom auf einer Insel gelingt, diese zu verlassen bevor es auf eine stabilen Keim trifft oder, ob zusammen mit anderen auf der Insel befindlichen Adatomen ein solch stabiler Keim gebildet wird. Bei konstanter Rate nimmt mit der Größe der Inseln die Wahrscheinlichkeit für ein Adatom, innerhalb seiner freien Wegstrecke auf andere Adatome zu treffen, gegenüber der Wahrscheinlichkeit, auf den Inselrand zu treffen, zu. Sie haben damit die Tendenz, neue Keime auf der Terrasse (also in der nächsten Lage) zu bilden.

Im folgenden wird das Aufwachsen von Ag auf einer Pt(111)-Unterlage charakterisiert. Neben einer Einteilung der Wachstumsarten in Temperaturbereich wird die stabile Keimgröße und der Diffusionskoeffizient bestimmt. Im letzten Teil werden die experimentellen Beobachtungen über das Ausheilen kleiner Ag-Inseln und deren Zusammenwachsen in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengefaßt.

3.2 Charakterisierung der Wachstumsmodi

3.2.1 Temperaturbereiche unterschiedlicher Wachstumsmodi

Die Bestimmung von Wachstumsmodi kann anhand der spiegelnd reflektierten He-Intensität unter Anti-Phase Streubedingungen erfolgen. Die Bildung von Ag-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche erzeugt zusätzliche Terrassen. Die Anti-Phase-Intensität wird bestimmt durch die destruktive Interferenz zwischen den Terrassen. Für ein ideales Instrument und bei Vernachlässigung der diffusen Streuung von den Stufenrändern gilt für spiegelnd reflektierte Intensität bei Anti-Phase-Bedingung in kinematischer Näherung [Poe89, Len84]:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i A_i \right)^2 \quad (3.4)$$

wobei A_i den Anteil an sichtbarer Fläche in der i -ten Schicht ($i=0$:Substrat) angibt.

Aus der Gl.(3.4) folgt für die spiegelnd reflektierte Intensität als Funktion der Bedeckung θ :

- Ideales 2-dimensionale Wachstum:

$$\frac{I}{I_0} = (1 - 2\theta)^2 \quad (3.5)$$

- Ideales 3-dimensionales Wachstum:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-4\theta} \quad (3.6)$$

In Abb. 11 sind Beispiele für das erwartete Verhalten der Anti-Phase-Intensität für ideales 2-dimensionales, ideales 3-dimensionales und Schicht-für-Schicht-Wachstum durch Stufen-

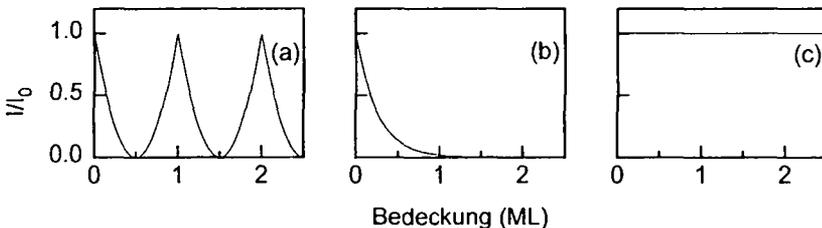


Abb. 11: Spiegelnd reflektierte Heliumintensität unter Anti-Phase: a) ideales zweidimensionales Wachstum, b) ideales dreidimensionales Wachstum, c) Stufenanlagerung ("Stepflow")

anlagerung ("Stepflow") gezeigt:

Im Falle eines idealen zweidimensionalen Wachstum verschwinden alle erzeugten Terrassen und Stufen mit der Schließung einer Schicht wieder. Dies führt zu einer Modulation der Intensität mit der Periode einer ML.

Beim idealen dreidimensionalen Wachstum entstehen Terrassen und Stufenränder statistisch und bleiben erhalten. Dies führt zu einem exponentiellen Abfall der Intensität.

Das Stufenwachstum ist gekennzeichnet durch eine konstante Intensität des (0,0)-Peaks, da in der Summe keine Bildung neuer Terrassen oder Stufenränder erfolgt. Es findet nur eine kontinuierliche Verschiebung der Stufenkanten parallel zur Oberfläche statt.

Dies gilt jedoch nur für ein homogenes System. Bei einem heterogenen System, mit unterschiedlichen monoatomaren Stufenhöhen, bleibt bei der Stufenanlagerung der Adatome an die prä-existierenden Stufen eine kleine Stufe an der Grenzlinie zwischen Substrat und Adschicht bestehen.

Aus dem zeitlichen Verlauf der spiegelnd gestreuten Intensität in Anti-Phase (s. Abb. 11) während des Aufdampfens, wird der Wachstumsmodus von Ag/Pt(111) bei

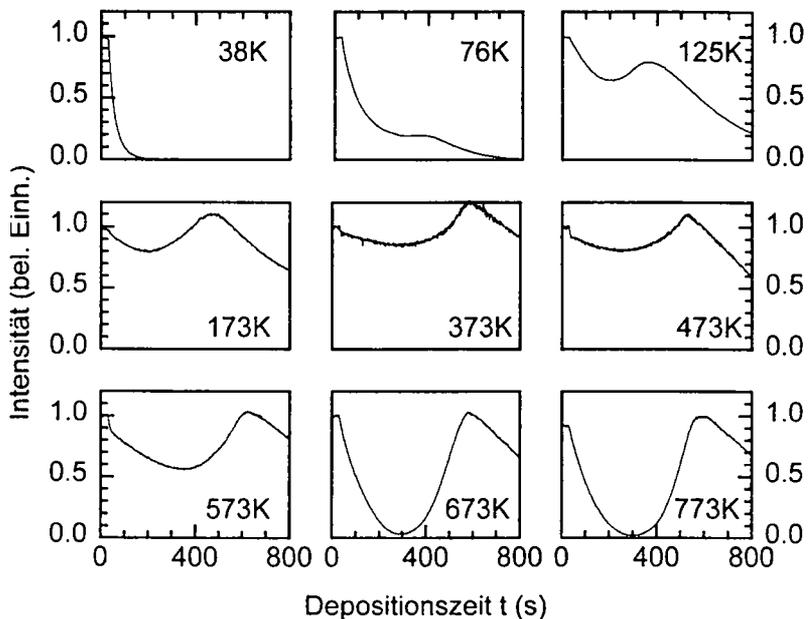


Abb. 12: Aufdampfkurven unter Anti-Phase Bedingung: Spiegelnd gestreute Intensität ($E \approx 25\text{meV}$, $\theta_i = 45^\circ$) während der Deposition von Ag auf der Pt(111)-Oberfläche bei den angegebenen Proben temperaturen. Die Aufdampftrate betrug $R = 1\text{ML}/570\text{s}$.

Probentemperaturen T_p zwischen 40K und 800K bestimmt.

Bei tiefen Temperaturen ($T_p < 50K$) verläuft der Intensitätsabfall annähernd exponentiell. Bis zu einer Bedeckung von mehreren Monolagen wird kein Wiederanstieg der Intensität beobachtet. Der Intensitätsverlauf läßt sich mit dem eines dreidimensionalen Wachstums vergleichen. Demzufolge findet im Temperaturbereich von $T_p < 50K$ ein sehr geringer Massentransport zwischen den Schichten statt. Der gemessene Intensitätsabfall ist zudem deutlich steiler, als es nach Gl.(3.6) zu erwarten ist. Der Grund ist die starke diffuse Streuung an den kleinen Inseln, die in Gl.(3.6) nicht berücksichtigt ist.

Bei Temperaturen oberhalb $T_p = 50K$ bildet sich ein Maximum in der Intensität bei etwa 0,5 ML aus, das sich mit steigender Probentemperatur bis $T_p = 300K$ zu höheren Bedeckungen verschiebt und auch an Intensität gewinnt. Dies erklärt sich wie folgt: Mit steigender Temperatur wird auch die Wahrscheinlichkeit für ein auf einer Insel befindliches Ag-Adatom erhöht, diese Insel zu verlassen. Dadurch wird der Massentransport in die unteren Schichten verstärkt.

Würde es allen auf einer Insel auftreffenden Ag-Adatome gelingen, diese zu verlassen und in die unterste Lage zu gelangen, wäre das Wachstum 2-dimensional. Bei konstanter Aufdampftrate steigt mit zunehmender Inselgröße die Wahrscheinlichkeit, daß Ag-Adatome, die auf der Insel deponiert werden, auf andere Adatome auf der Insel treffen, bevor es ihnen gelingt, auf die Stufenkante zu treffen und herunterzuspringen. Je höher die Temperatur, um so größer muß die Insel sein, damit wieder 3-dimensionales Wachstum auf der Insel einsetzt. Dies erklärt das Verschieben des Maximum in der Depositionskurve zu höheren Bedeckungen mit steigender Temperatur. Das Wachstum entspricht nicht mehr dem 3-dimensionalen Wachstum, sondern besitzt durch den verstärkten Massentransport zwischen den Schichten einen ausgeprägten 2-dimensionalen Wachstumscharakter.

Bei Temperaturen oberhalb von 300K verschiebt sich die Position des Maximum nicht weiter, sondern bleibt an einer festen Position. Den meisten Ag-Adatomen aus den oberen Lagen gelingt es, auf die Pt(111)-Oberfläche herunterzuspringen. Dies entspricht einem annähernd 2-dimensionalen Wachstum. Solange sich aber Ag-Inseln bilden, ist das Wachstum nicht exakt 2-dimensional. Immer bleibt eine geringe Wahrscheinlichkeit für die Bildung von stabilen Keimen in der zweiten Lage.

Die Position des Maximums wird daher mit dem Erreichen einer vollen ML gleichgesetzt. Mit dieser Annahme ist die Eichung der Aufdampftrate durchgeführt worden. Bei anderen Aufdampftraten wurde analog verfahren. Stets wurde die Aufdampfzeit bis zum Maximum in der Intensität bestimmt. Da sich zu diesem Zeitpunkt noch Lücken in der ersten Schicht

befinden werden, obwohl bereits Keimung in der zweiten Lage stattfindet, ist die Aufdampfrate mit einem Fehler von 10% behaftet. Außerdem ist zu beachten, daß die Dichte in der ersten Monolage um 8.6% größer ist als in höheren Schichten [vgl. Kap.4]. Bei den meisten Auswertungen der Experimente wirkt sich dieser Fehler nicht aus, weil nur die relative Bedeckung entscheidend ist. In fast allen Fällen wird nur der Fehler in der Aufdampfzeit (Öffnungszeit des Ofens) in die Berechnungen eingehen.

Oberhalb von $T_p=300\text{K}$ wird angenommen, daß das Wachsen der Schicht durch Stufenanlagerung ("Stepfow") erfolgt, obwohl die Intensität in Abhängigkeit von der Bedeckung nicht konstant ist. Dies wird wie folgt begründet.

Im Gegensatz zum homogenen System, wo der zur diffusen Streuung beitragende Flächenanteil (Stufenränder) konstant bleibt, kann es im heterogenen System zu einer Erhöhung der diffusen Streuung durch die Ausbildung zusätzlicher Stufenkanten kommen. Zusätzliche Stufen entstehen aufgrund der geringfügig größeren geometrischen Höhe von Ag gegenüber Pt am Übergang von der Pt-Terrasse zum angrenzenden Ag-Gebiet, die neben der Stufenkante am Ende der Terrasse somit zusätzlich auftritt. Der Abfall der Intensität beruht dann (s. $T_p=373\text{K}$) auf dem größeren Flächenanteil, der diffus streut. Beim Erreichen der vollen Lage existiert diese zusätzliche Stufenkante nicht mehr, da jetzt alle Pt-Terrassen mit einer geschlossenen Ag-Schicht bedeckt sind und deshalb ausschließlich Stufen mit Pt-Stufenhöhe auf der Oberfläche vorhanden sind, so daß die Intensität wieder ansteigt.

Bei Temperaturen höher als $T_p=600\text{K}$ beobachtet man einen Kurvenverlauf, wie man ihn für ein annähernd ideales 2-dimensionales Wachstum erwartet. Der Intensitätsverlauf ist durch ein stark ausgeprägtes Minimum bei einer Ag-Bedeckung von ca. 0.5ML gekennzeichnet. Normalerweise sollte ein Wachstum durch Stufenanlagerung bei höherer Temperatur erhalten bleiben. Beim System Ag/Pt(111) entsteht beim Aufdampfen oberhalb von $T_p=600\text{K}$ eine Oberflächenlegierung. Bei kleinen Bedeckungen werden kleine Ag-Inseln in der oberste Lage des Pt-Substrats eingebettet [Bec93, Rö93a, Str93 Zep94]. Der starke Abfall der Intensität beruht daher auf der diffusen Streuung kleiner Ag-Inseln. Becker und Mitarbeiter [Bec93] haben mittels Heliumstreuung die Größe der anfänglich gebildeten Keime als Heptamere bestimmt. Nach den RTM-Messungen [Rö93a] wandern kleine Ag-Inseln von der Stufenkante in die oberste Lage, so daß sie in dieser eingebettet sind.

Beim Erreichen der vollen Monolage liegt wieder eine geschlossene Ag-Schicht vor, was durch das Erreichen der Anfangsintensität belegt wird (s. $T_p=673\text{K}$). Im Übergang muß durch daher eine Aufhebung der Oberflächenlegierung erfolgen, wobei der genaue Mechanismus nicht geklärt ist.

Die grobe Zuordnung zwischen Temperaturbereich und Wachstumsmodus ergibt folgendes Gesamtbild:

| <i>Probentemperatur</i> | <i>Wachstumsmodus</i> |
|-----------------------------------|---|
| $T_p < 50\text{K}$ | dreidimensionales Wachstum |
| $50\text{K} < T_p < 300\text{K}$ | Stranski-Krastanov Wachstum |
| $300\text{K} < T_p < 600\text{K}$ | "Stepflow" (Stufenanlagerung) |
| $T_p > 600\text{K}$ | Oberflächenlegierung bei kleinen Bedeckungen ($\ll 1\text{ML}$) |

Tabelle 1: Temperaturbereiche und Wachstumsmodi für das Wachsen von Ag auf Pt(111).

3.2.2 Unterschied zwischen realem und idealem kinetischem Inselwachstum

Aus dem Verlauf der spiegelnd gestreuten Intensität unter Anti-Phase-Bedingung wurde im vorherigen Kapitel auf einen kontinuierlichen Übergang vom 3-dimensionalen zum 2-dimensionalen Wachstum mit steigender Probentemperatur geschlossen. Im folgenden wird die unterschiedliche Verteilung der Adatome in den Schichten anhand von zwei Beispielen diskutiert. Dabei wird fast ideales dreidimensionales Wachstum bei einer Probentemperatur von $T_p=36\text{K}$ mit dem Stranski-Krastanov-Wachstum bei $T_p=120\text{K}$ verglichen. Beide liegen in einem Temperaturbereich, in dem sich bei höheren Bedeckungen eine stark terrassierte Oberfläche ausbildet, wobei sich das Ag auf mehrere Schichten verteilt.

Für ein solches Mehrschichtsystem wird in einem einfachen Modell die gestreute Intensität als Superposition der Streuphasen der verschiedenen Lagen berechnet:

$$I\left(\frac{n}{h}\right) = \left| \sum_k P(k) \cdot e^{i\left(\frac{n}{h} \cdot k\right)} \right|^2 \quad \text{mit} \quad \frac{n}{h} = 2 \cdot \cos(\vartheta) / \lambda \quad (3.7)$$

Dabei ist n die Beugungsordnung bei Streuung an einer Stufe mit die Stufenhöhe h (s. Kap. 2.3), k bezeichnet die Ag-Lage bzw. oberste Pt-Lage und P entspricht dem sichtbaren Flächenanteil in der jeweiligen Lage.

Neben den beiden Extremfällen völlig destruktiver bzw. konstruktiver Interferenz, der von allen Terrassen gestreuten Strahlen, treten aufgrund der unterschiedlichen Bedeckungsanteile der einzelnen Schichten weitere Interferenzeffekte zwischen Terrassen auf. Der Höhenunterschied der Schichten beträgt ein Vielfaches des Stufenabstandes einer monoatomaren Stufe.

In Abb. 13 ist die spiegelnd gestreute Heliumintensität in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Heliumatome ("Rocking-Kurve") für verschiedene Ag-Bedeckungen, die bei $T_F=36\text{K}$ bzw. 120K aufgebracht wurden, dargestellt. Durch den kontinuierlichen Übergang zwischen der In- und der Anti-Phase-Bedingung für die Streuung an einer monoatomaren Stufe ergeben sich starke Oszillationen in der Intensität. Die Position der Maxima verschiebt beim Aufbringen der zweiten Lage und beruht auf der höheren Stufenhöhe von Ag gegenüber Pt. Aus der Verschiebung wird eine Änderung der Stufenhöhe von etwa 10% abgeschätzt. Daneben fällt eine besondere Feinstruktur zwischen den Maxima dieser starken Oszillation auf.

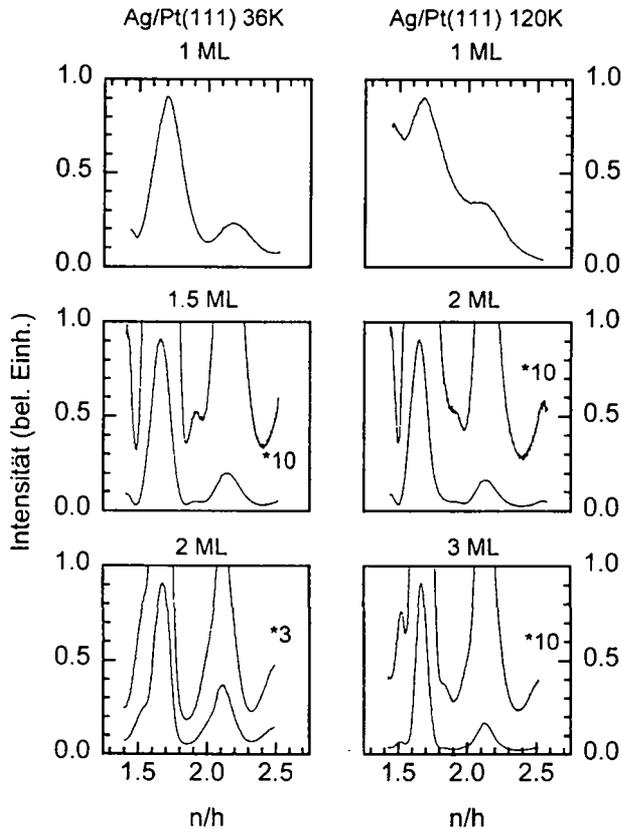


Abb. 13: Rocking-Kurven: Spiegelnd reflektierte Intensität als Funktion der Energie des Heliumstrahls ($E \approx 17.8\text{meV}-70\text{meV}$, $\theta = 45^\circ$) für verschiedene Bedeckungen. Die x-Achse (n/h) wurde so gewählt, daß Messungen ohne Berücksichtigung der Streugeometrie verglichen werden können (s. Gl.(3.7) und Text).

Bei einer Bedeckung von 1.5ML für $T_p=36\text{K}$ bzw. 3ML für $T_p=120\text{K}$ ist die Feinstruktur besonders gut ausgeprägt. Bei $T_p=36\text{K}$ liegt in der Mitte, zwischen den Hauptmaxima, ein zusätzliches kleines Nebenmaximum. Bei $T_p=120\text{K}$ sind zwei weitere Nebenmaxima auf etwa $1/3$ und $2/3$ des Abstandes der Hauptmaxima.

(a) 1.5 ML Ag/Pt(111) 36 K (b) 3 ML Ag/Pt(111) 120K

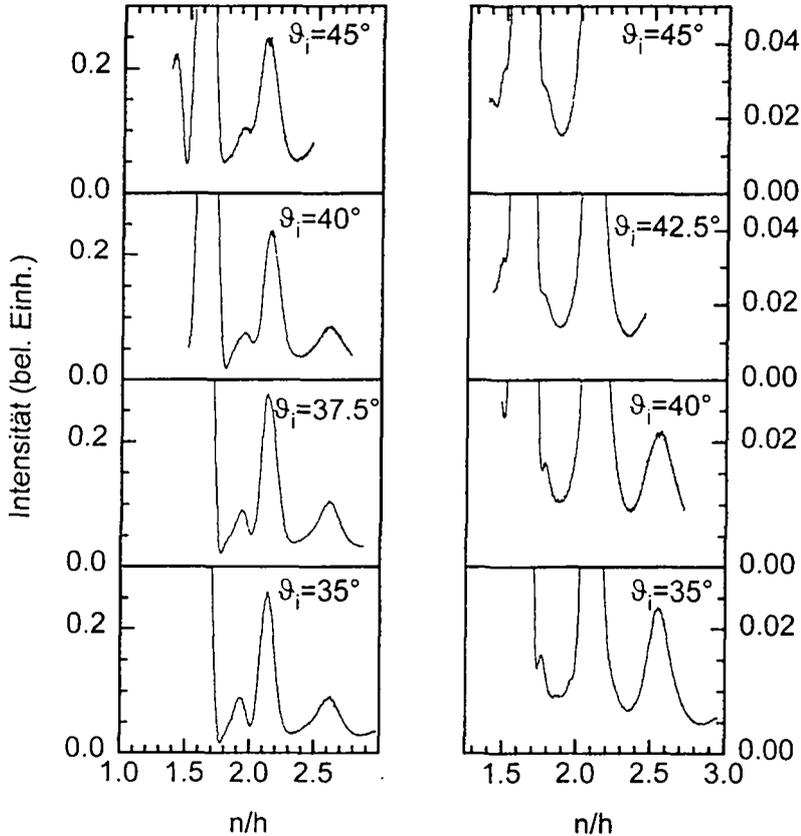


Abb. 14: Feinstruktur: Spiegelnd reflektierte Intensität als Funktion der Energie des Heliumstrahls ($E \approx 17.8\text{meV} - 100\text{meV}$) für verschiedene Einfallswinkel $\vartheta_i = 45^\circ - 35^\circ$ bei a) 1.5ML bei $T_p=36\text{K}$ und b) 3ML bei $T_p=120\text{K}$. Die x-Achse wurde so gesetzt, daß Messungen ohne Berücksichtigung der Streugeometrie verglichen werden können (s. Gl.(3.7) und Text).

Es besteht die Möglichkeit, daß es sich um Resonanzen ("bounding-states") handelt [Wol81]. Resonanzen treten auf, wenn ein Heliumatom im Oberflächenpotential eingefangen ist und die Oberfläche erst wieder verlassen kann, wenn es auf einen Defekt trifft. Durch Wiederholen der Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln ϑ , kann dies überprüft werden. In der Abb. 14 sind Messungen der spiegelnd reflektierten Intensitäten in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Heliumatome für verschiedene Einfallswinkel von $\vartheta = 35-45^\circ$ abgebildet bei

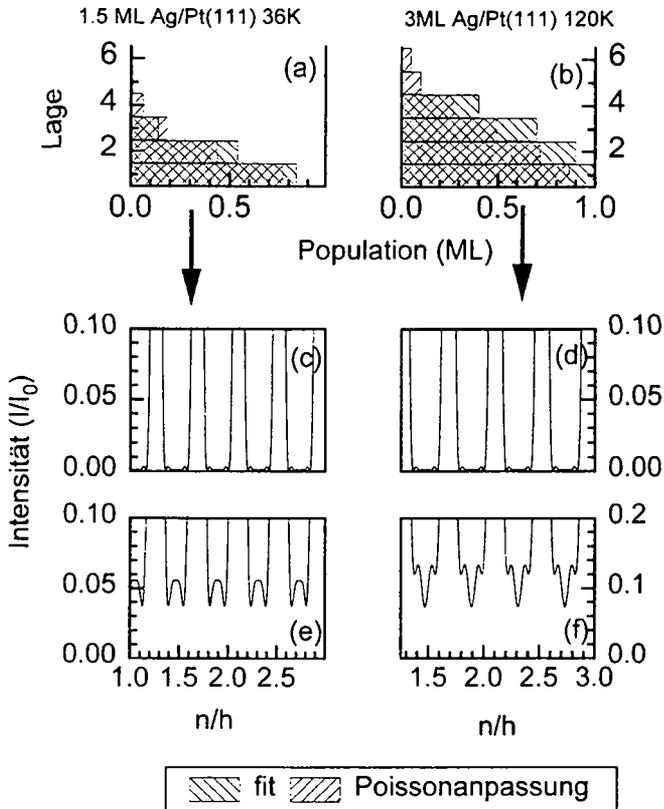


Abb. 15: Lagenverteilung von Ag auf Pt(111): a) + b) Angepaßte Lagenverteilung für $T_p=36K$ (1.5ML) bzw. $120K$ (3ML) im Vergleich zur Poissonverteilung, c)-f) Berechnete Intensität als Funktion der Energie für Poissonverteilung c)(1.5ML) bzw. d) (3ML) und der angepaßten Lagenverteilung e) ($T_p=36, 1.5ML$) bzw. f) ($T_p=120K, 3ML$).

einer Ag-Bedeckung von 1.5ML für $T_p=36K$ und 3ML für $T_p=120K$. Als x-Achse wurde n/h aufgetragen.

Es zeigt sich, daß bei dieser Auftragung, die Nebenmaxima an der gleichen Position auftreten, unabhängig vom gewählten Einfallswinkel ϑ_i . Somit verhält sich die Energie der Nebenmaxima proportional zum Cosinus des Einfallswinkels ϑ_i , wie es für einen Interferenzeffekt der Stufen erwartet wird (vgl. Gl.(3.7)). Die Energie einer Resonanz hingegen ist abhängig vom senkrechten Impulsübertrag und zudem läßt sich zeigen das die Energie der Resonanz proportional zum Sinus des Einfallswinkels ist (vgl. z.B. [Kir90]). Da dies hier nicht der Fall ist, kann angenommen werden, daß die auftretenden Nebenmaxima in den "Rocking-Kurven" auf Interferenzen der vorliegenden Struktur beruhen.

Es kann nun mit Gl.(3.7) eine Schichtverteilung angepaßt werden. In Abb. 15a,b sind die Verteilungen dargestellt, die am besten die typische charakteristische Form der gemessenen Intensitätskurve beschreiben mit den gleichen Positionen der Nebenmaxima (s. Abb. 15e,f). Zum Vergleich wurden die Berechnungen mit einer Poissonverteilung durchgeführt, die für ein ideales 3-dimensionales Wachstum erwartet wird [Poe90]. Diese Intensitätskurve kann jedoch die charakteristische Form der gemessenen Intensitätskurven nicht beschreiben (s. Abb. 15c,d). In beiden Fällen, bei $T_p=36K$ (1.5ML) und $T_p=120K$ (3ML), zeigt der Vergleich mit der Poissonverteilung, das kein perfektes 3-dimensionales Wachstum vorliegen kann (s. Abb. 15a)

Bei $T_p=36K$ sind die Abweichungen von der Poissonverteilung nur gering. Hier findet ein begrenzter Massentransport zwischen den Schichten statt. Die Bedeckung in den höheren Lagen ist etwas geringer als für eine Poissonverteilung erwartet, entsprechend ist die Bedeckung in den tieferen Lagen erhöht. Man kann dies als "reales" 3-dimensionales Wachstum bezeichnen.

Hingegen läßt die Verteilung bei $T_p=120K$ auf einen starken Massentransport in die tieferen Lagen schließen. Die geschlossene erste Schicht zeigt, daß der Übergang zum Stranski-Krastanov Wachstum eingesetzt hat.

An Hand dieser Beispiele zeigt sich die Möglichkeit aus Intensitätskurven in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Heliumstrahlen den Massentransport zwischen den Schichten qualitativ zu erfassen.

3.3 Die Größe des stabilen Keims

Die stabile Keimgröße ist eine wesentliche Größe bei Berechnungen im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie (s. z.B.[Ven84]). Bei der Heliumstreuung kann die stabile Keimgröße aus der Anfangssteigung der spiegelnd gestreuten He-Intensität bestimmt werden (s. Kap.2.4), die über Gl.(2.7) mit dem diffusen Streuquerschnitt verknüpft ist.

Der Beitrag eines einzelnen Atoms zur diffusen Streuung, d.h. sein *effektiver* diffuser Streuquerschnitt, hängt, infolge der Überlappung der diffusen Streuquerschnitte, von der Anordnung der Atome auf der Oberfläche und damit von der Größe der vorliegenden Keime ab.

Unter der Annahme, daß die stabilen Keime als isolierte Defekte auf der Oberfläche vorliegen, entspricht der gemessene diffuse Streuquerschnitt dem eines stabilen Keims. Diese Betrachtung gilt bei sehr kleinen Bedeckungen, wenn die Dichte der stabilen Keime noch nicht der Sättigungsdichte entspricht. Dann ist die Bildung neuer stabiler Keime wahrscheinlicher als das Wachsen der vorhandenen Keime. Je größer die Anzahl der Atome ist, die einen stabilen Keim bilden, umso kleiner ist der *effektive* Streuquerschnitt des einzelnen im Keim gebundenen Atoms. Die spiegelnd gestreute Intensität fällt demzufolge am Anfang linear mit der Bedeckung ab (s. Gl.(2.7)), bis daß ein Weiterwachsen der stabilen Keime einsetzt. Die Betrachtung gelten daher nur in einem kleinen Bedeckungsbereich, bis maximal 5% einer Monolage und sind durch eine Abweichung vom linearen Intensitätsabfall gekennzeichnet (s. Beispiele in Abb. 16).

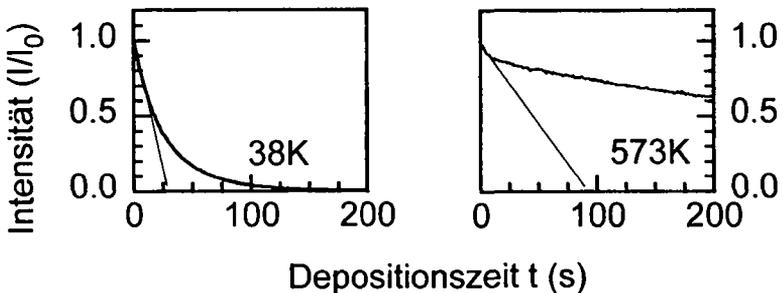


Abb. 16: Beispiele für die Bestimmung der Anfangssteigung aus Aufdampfkurven:

In Kap.3.2.1 wurden Messungen der spiegelnd gestreuten Intensität in Abhängigkeit von der Bedeckung bei fester Probentemperatur ($T_P=36-700\text{K}$) und konstanter Aufdampfprate ($R=1\text{ML}/570\text{s}$) vorgestellt (s. Abb. 12). Aus den Anfangssteigungen dieser und zahlreicher weiterer Messungen von Aufdampfkurven ist der diffuse Streuquerschnitt nach Gl.(2.7) berechnet worden. Dabei ist für die Dichte n_F der Ag-Adatome die einer Pt(111)-Oberfläche eingesetzt worden ($n_F^{-1}=6.67\text{\AA}^2$), wodurch berücksichtigt wird, daß die Ag-Adatome in der ersten Lage pseudomorph aufwachsen (vgl. Kap.4). In Abb. 17 sind die so ermittelten die Streuquerschnitte bezogen auf die geometrische Größe n_F^{-1} aufgetragen.

Mit zunehmender Probentemperatur von 36K nimmt der effektive Streuquerschnitt der Atome in den stabilen Keimen kontinuierlich ab. Dies entspricht einer steigenden Mobilität der Adatome auf der Oberfläche, was gleichbedeutend mit einer Zunahme der Größe des stabilen Keims ist.

Die höchsten Werte für den diffusen Streuquerschnitt werden im Temperaturbereich $T_P=36-48\text{K}$ gemessen. Der Mittelwert des diffusen Streuquerschnitts beträgt in diesem Temperaturbereich $\Sigma=168\text{\AA}^2$. Ein vergleichbar großer diffuser Streuquerschnitt wurde für immobile Fehlstellen auf der Pt(111)-Oberfläche ($\Sigma_F=150\text{\AA}^2$, $\vartheta_i=40^\circ$) [Poe85] und bei der

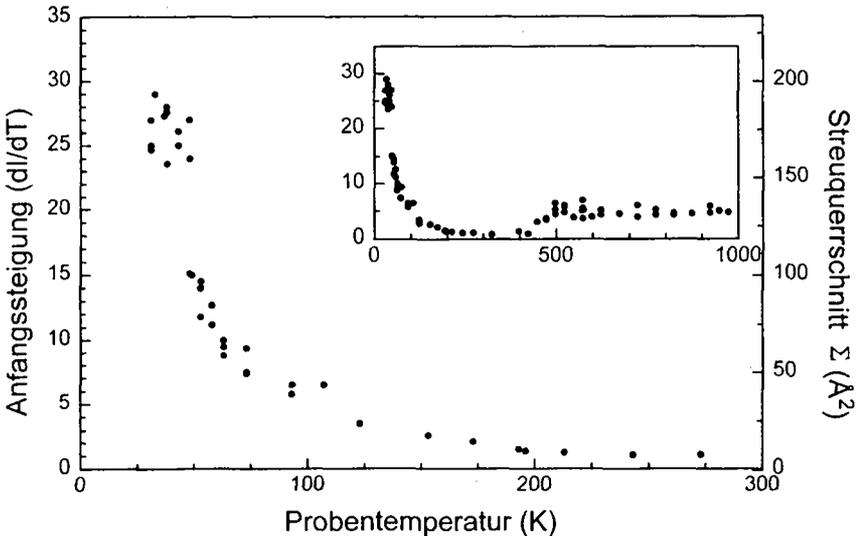


Abb. 17: Diffuser Streuquerschnitt: Anfangssteigung der Aufdampfkurven in Abhängigkeit von der Probentemperatur, bei der das Ag deponiert wurde. ($E \approx 25\text{meV}$, $\vartheta_i = 45^\circ$). Im Inset sind die gemessenen Anfangssteigungen bis zu einer Probentemperatur von $T_P=970\text{K}$ aufgetragen.

Adsorption von CO/Pt(111) für ein isoliertes CO-Molekül ($\Sigma_{\text{CO}}=123\text{\AA}^2$, $\vartheta_i=40^\circ$) [Poe82 u. 83] gefunden. Beim Vergleich der Streuquerschnitte muß allerdings die Streugeometrie, insbesondere des gewählten Einfallswinkels ϑ_i , bei der die Streuquerschnitte bestimmt wurden, berücksichtigt werden. Der hier gemessene Streuquerschnitt von $\Sigma=168\text{\AA}^2$ wurde mit einem Einfallswinkel von $\vartheta_i=45^\circ$ gemessen. Korrigiert man ihn um den geometrischen Faktor ($1/\cos \vartheta_i$) [Poe89], so würde er bei einem Einfallswinkel von $\vartheta_i=40^\circ$ einem Streuquerschnitt von $\Sigma=155\text{\AA}^2$ entsprechen. Die gute Übereinstimmung mit dem Streuquerschnitt einer immobilen Fehlstelle in der Pt(111)-Oberfläche (s.o) läßt vermuten daß der gemessene diffuse Streuquerschnitt einem einzelnen Ag-Adatom auf der Pt(111)-Oberfläche zuzuordnen ist. Diese Schlußfolgerung soll im folgenden weiter belegt werden.

Ausgehend von der Annahme, daß ein einzelnes isoliertes Ag-Adatom einen Streuquerschnitt von $\Sigma_A=168\text{\AA}^2$ besitzt, wurden im Rahmen eines Überlappungsmodells [Poe89] die Werte für den effektiven Streuquerschnitt eines Atoms im Dimer bzw. Trimer berechnet. Dabei wurde eine rein geometrische Überlagerung der diffusen Streuquerschnitte eines jeden Atoms angenommen. Die Anordnung der Atome zu einem Multimer erfolgte anhand der Geometrie der Pt(111)-Oberfläche. Zum Vergleich ist in einer zweiten Rechnung angenommen worden, daß der Wert $\Sigma_A=168\text{\AA}^2$ (Tabelle 2/ Spalte 3) dem effektiven Streuquerschnitt eines Atoms des Ag-Dimer statt den eines Ag-Monomer entspricht.

Im Rahmen dieses Überlappungsmodells kann die Annahme, daß der größte gemessene diffuse Streuquerschnitt von $\Sigma=168\text{\AA}^2$ einem Atom im Dimer entspricht, nicht aufrecht erhalten werden. Der in diesem Fall berechnete diffuse Streuquerschnitt für den Monomer von $\Sigma_A=280\text{\AA}^2$ liegt deutlich höher als im gesamten Temperaturbereich beobachtet (s. Tabelle 2). und ist auch wesentlich höher als dies nach bisherigen Messungen für einen isolierten Streuer zu erwarten ist (s.o) [Poe82,83 u. 85].

Die Werte für den diffusen Streuquerschnitt machen einen deutlichen Sprung auf $\Sigma=100\text{\AA}^2$ bei einer Temperatur von $T_P=48\text{K}$ und fallen bis zu einer Temperatur von $T_P=100\text{K}$ mehr oder weniger kontinuierlich auf einen Wert von $\Sigma\approx 43\text{\AA}^2$ ab. Bei der Temperatur von $T_P=100\text{K}$

| Ausgangswerte | Monomer= 166\AA | Dimer= 166\AA |
|---------------|----------------------------|----------------------------|
| Monomer | $\Sigma_A=168\text{\AA}^2$ | $\Sigma_A=280\text{\AA}^2$ |
| Dimer | $\Sigma_D=102\text{\AA}^2$ | $\Sigma_D=166\text{\AA}^2$ |
| Trimer | $\Sigma_T=64\text{\AA}^2$ | $\Sigma_T=99\text{\AA}^2$ |

Tabelle 2: Effektive Streuquerschnitte berechnet anhand verschiedener Ausgangswerte.

findet ein weiterer, weniger deutlicher Sprung in den Werten für den diffusen Streuquerschnitt auf $\Sigma \approx 20 \text{Å}^2$ statt.

Einen deutlichen Sprung in den Werten der berechneten diffusen Streuquerschnitte erwartet man nur für unterschiedliche Größen des stabilen Keims mit einer kleinen Anzahl von Atomen. Geht man davon aus, daß der größte gemessene diffuse Streuquerschnitt von $\Sigma_A = 168 \text{Å}^2$ dem diffusen Streuquerschnitt eines Monomers entspricht, so wird beim Übergang zum Dimer (s. Tabelle 2) ein Sprung auf $\Sigma_D = 102 \text{Å}^2$ erwartet, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Sprung bei $T_P = 48 \text{K}$ von $\Sigma = 168 \text{Å}^2$ auf $\Sigma = 100 \text{Å}^2$ (vgl. Abb. 17).

Einen zweiten Sprung würde man für den Übergang vom Dimer ($\Sigma_D = 102 \text{Å}^2$) zum Trimer ($\Sigma_T = 64 \text{Å}^2$) als stabilen Keim erwarten. Dieser Sprung wurde bei den gemessenen Daten nicht beobachtet. Erst bei $T_P = 100 \text{K}$ konnte in den hier vorliegenden Daten ein Sprung auf $\Sigma \approx 20 \text{Å}^2$ beobachtet werden. Dieser Streuquerschnitt entspricht bereits einer Größenordnung, die für den effektiven Streuquerschnitt eines Ag-Atoms in einem Multimer mit mehr als 10 Atomen erwartet wird. Die diffusen Streuquerschnitte vor dem Sprung bei $T_P = 100 \text{K}$ liegen andererseits höher als es für ein Atom im Tetramer ($\Sigma \approx 40 \text{Å}^2$) erwartet wird.

Die durchgeführte Auswertung ist jedoch nicht ganz unkritisch. Vorausgesetzt wurde, daß im Bedeckungsbereich, der zur Bestimmung des linearen Intensitätsabfalls betrachtet wird, kein Wachsen der stabilen Keime erfolgt. Dieser Bedeckungsbereich wird mit steigender Proben temperatur immer geringer werden. Aus den STM Messungen [Bru94a] läßt sich abschätzen, das oberhalb von $\sim 80 \text{K}$ bereits ab einer Ag Bedeckung von weniger als 1% ein Wachsen der stabilen Keime erfolgt. In den Aufdampfkurven bei Temperaturen oberhalb $\sim 80 \text{K}$ wird der lineare Intensitätsabfall nicht mehr aufgelöst und die bestimmte Anfangssteigung aus dem anfänglichen Intensitätsabfall ist nur eine grobe Abschätzung. Nur unterhalb von $\sim 80 \text{K}$ kann eine sichere Zuordnung der Größe der stabilen Keime und der Proben temperatur (s. Tabelle 3) erfolgen und insbesondere der Wechsel vom Monomer zum Dimer als stabilen Keim kann als gesichertes Ergebnis betrachtet werden.

Aus den mit Heliumstreuung gewonnenen Daten ergibt sich bei Probertemperaturen unterhalb $T_p=400\text{K}$ somit folgendes Bild:

| | <i>Stabiler Keim</i> |
|-----------------------------------|----------------------|
| $35\text{K} < T_p < 45\text{K}$: | Monomer ² |
| $45\text{K} < T_p < 80\text{K}$: | Dimer |
| $T_p \geq 100\text{K}$ | > Trimer |

Tabelle 3: Größe des stabilen Keims.

Bestätigt werden die Ergebnisse durch die Beobachtungen mit der RTM von Röder und Mitarbeiter [Röd93c, Bru94a], die im Temperaturbereich von 50~110K den Dimer als stabilen Keim angeben.

Ab etwa $T_p=400\text{K}$ wird ein erneutes Ansteigen des diffusen Streuquerschnitts beobachtet. Dies ist verwunderlich, da nicht zu erwarten ist, daß sich kleinere stabile Keime bei höheren Temperaturen bilden sollten. Der Anstieg kann jedoch anhand der besonderen Ausbildung der Oberflächenlegierung von Ag und Pt erklärt werden [Bec93, Str93 Röd93a, Zep94]. In der obersten Lage betten sich kleine Ag-Strukturen ein, deren stabiler Keim z.B. als Heptamer angenommen wird [Bec93].

² Ein einzelnes Atom kann eigentlich nicht als stabiler Keim bezeichnet werden, soll hier zum Vergleich dienen. Richtig ist: Das Ag-Atom ist bei tiefen Temperaturen nicht mobil auf der Pt(111)-Oberfläche.

3.4 Bestimmung der Diffusionsenergie an Hand des Inselabstandes

Im Anfangsstadium des Wachstums wird erwartet, daß nach Erreichen der Sättigungsdichte n_s eine Inselverteilung mit einem mittleren Abstand vorliegt der durch die mittlere freie Wegstrecke eines Adatoms auf der Oberfläche und der kritischen Keimgröße bestimmt ist [Em92, Iri90, Lew67]. Die Verteilung sollte unabhängig von der Bedeckung sein, da nach Erreichen der Sättigungsdichte nur die vorhandenen Keime weiterwachsen aber keine neuen mehr entstehen. Aus der Abhängigkeit der mittleren freien Wegstrecke von der Temperatur kann dann die Diffusionsenergie ermittelt werden (s.Gl.(3.3)).

Nach Aufdampfen kleiner Mengen Ag (0.13,0.25,0.5ML) unterhalb von $T_p=90K^3$ werden Satelliten im Anti-Phase-Beugungsprofil des (0,0)-Peak aufgelöst (s. Abb. 18). Da die Intensität der Satelliten bei einer Bedeckung von 0.25ML am stärksten war, ließen sie sich

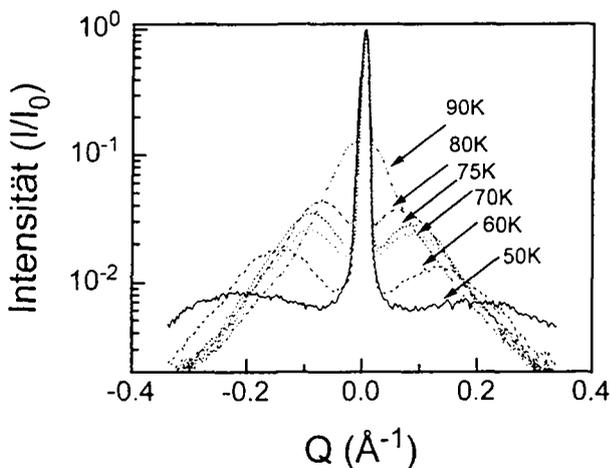


Abb. 18: He-Beugungsprofile bei Anti-Phase-Bedingung, aufgenommen entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung ($E \approx 30 \text{ meV}$, $\vartheta_i + \vartheta_f = 90^\circ$) nach Deposition von $\theta = 0.25 \text{ ML}$ bei der angegebenen Proben Temperatur. Die verwendete Aufdampftrate betrug $R = 1 \text{ ML} / 9400 \text{ s}$

³ Über das Wachstum von fraktalen Inseln, die besonders ausgeprägt sind im Temperaturbereich von 100-130K ist die Untersuchung mittels Heliumstreuung zwar erfolgt, aber noch nicht endgültig ausgewertet. Eindrucksvolle Beispiele liefern aber RTM-Messungen von Brune und Mitarbeitern [Bru94c,d]. Theoretische Arbeiten über die Streuung an fraktalen Inseln finden sich zum Beispiel in [Bar94, Ham94].

hier am besten auswerten und werden für die Darstellung der Ergebnisse in verwendet. Alle Aussagen gelten jedoch, sofern nicht ausdrücklich erwähnt, uneingeschränkt für die Bedeckungen von 0.13 und 0.5 ML.

Das Auftreten von Satelliten deutet auf eine relativ schmale Verteilung der Inselgröße bzw. des Inselabstands hin (s. Kap. 2.3). Aus einem einzigen Beugungsexperiment kann jedoch anhand der Form des Beugungsprofils nicht entschieden werden, welche der beiden Größen im Profil reflektiert wird und die schmale Verteilung hat. Aus der Unabhängigkeit der Position der Satelliten von der Bedeckung läßt sich schließen, daß es sich im vorliegenden Fall um den Inselabstand handelt. Dies wird im Folgendem erläutert:

Um zunächst aus den Beugungsprofilen die genaue Position der Satelliten zu bestimmen, wurde eine Kurve, die verschiedene Streuanteile beschreibt, an das Profil anpaßt. Die Anpassung der einzelnen Beiträge ist explizit in Abb. 19 für das Beugungsprofil bei $T_p=75K$ dargestellt. Bei den Streuanteilen handelt es sich um:

- eine Gaußkurve im Zentrum, die die kohärente Streuung an der Oberfläche (Delta-Peak) gefaltet mit der instrumentellen Funktion beschreibt und mit einer Energie der einfallenden Heliumatome von $E \approx 30\text{meV}$ eine Halbwertsbreite (FWHM) von $\sim 0,01\text{\AA}$ besitzt,
- eine Lorentzkurve zentriert um $Q=0$, die die inkohärente und diffuse Streuung

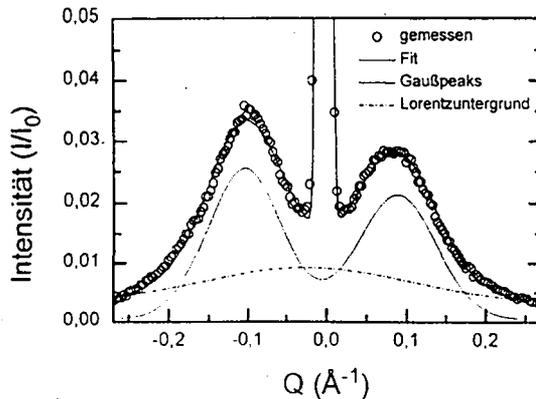


Abb. 19: Beispiel für das Anpassen von Heliumbeugungsprofilen ($E \approx 30\text{meV}$, $\vartheta_i + \vartheta_f = 90^\circ$) Profil des (0,0)-Peaks bei $T_p=75K$, $\theta=0.25\text{ML}$. Eingezeichnet sind die Fitkurve für das Gesamtprofil, sowie der im Text erläuterten Anteile für den inkohärenten und diffusen Untergrund (Lorentzkurve), und den beiden Satelliten (Gaußkurve).

berücksichtigt, sowie

- zwei gaußförmige Satelliten zentriert um $\pm Q_s$ ($Q_s=Q$ -Wert an der Position der Satelliten).

Die Anpassung einer Gaußkurve an die Satelliten ist streng genommen nicht richtig. Für eine exakte Beschreibung der Profilform müßte die genaue Verteilung der Inseln bekannt sein. Unabhängig von der speziellen funktionalen Form der Inselverteilung muß eine Peak im Beugungsprofil das Ergebnis sein, wozu eine enge Inselverteilung um einen mittleren Wert Voraussetzung ist. Es kann daher hier in guter Näherung die Position, die sich aus der Anpassung der Gaußkurven an die Satelliten ergibt, für die Berechnung des mittleren Inselabstandes bzw. Inselgröße verwendet werden. Der Fehler, der hierdurch entsteht, dürfte im Bereich weniger % ($\sim 2\%$) sein, da ausschließlich die Position des Zentrums in die Berechnung eingeht.

In der Abb. 20 ist die Position der Satelliten (gemittelt für die Satellitenpositionen in einem Beugungsprofil) in Abhängigkeit von der Proben temperatur für die drei Bedeckungen aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß die Position der Satelliten unabhängig von der Bedeckung ist. Die Annahme einer festen Inselgröße würde bedeuten, daß die Inseln nur bis zu einer bestimmten Inselgröße wachsen und anschließend wieder neue stabile Keime entstehen und widerspricht somit jeder herkömmlichen Nukleationstheorie. Es wird daher von einer Inselverteilung mit einem mittlerem Abstand zwischen den Inseln ausgegangen.

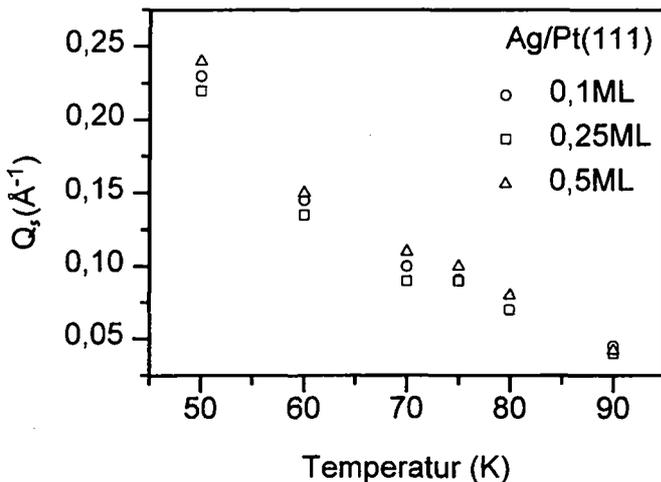


Abb. 20: Satellitenposition Q_s für Ag-Bedeckungen aus He-Beugungsprofilen des (0,0)-Peak, jeweils nach Deposition von $\theta=0,13, 0,25$ bzw. $0,5\text{ML}$ mit einer Rate von $R=1\text{ML}/9400\text{s}$ (vgl. Abb. 18)

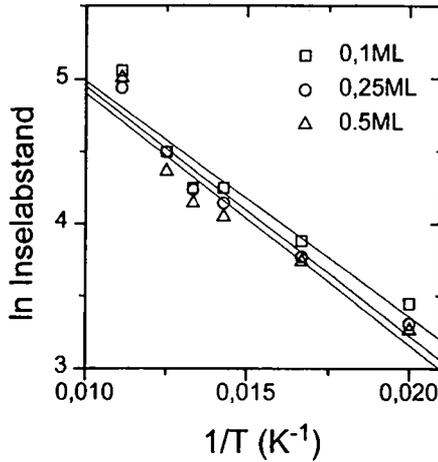


Abb. 21: Inselabstand: Aufgetragen ist der Inselabstand, der aus den Positionen der Satelliten in den Beugungsprofilen für Ag-Bedeckungen bei $\theta=0.13, 0.25, 0.5\text{ML}$ ermittelt wurden. Aufgetragen in Form eines Arrheniusplots.

Der mittlere Abstand der Inseln ist proportional zur freien Wegstrecke, die ein Adatom auf der Oberfläche zurücklegt. Unter der Annahme, daß der Dimer im betrachteten Temperaturbereich den stabilen Keim bildet (s. Tabelle 3) kann nach Gl.(4.3) aus dem Arrheniusplot des mittleren Inselabstands in Abb. 21 eine Aktivierungsbarriere für die Diffusion von $E_D=62\pm 12\text{meV}$ bestimmt werden. Dieser Wert ist deutlich zu niedrig im Vergleich mit dem aus RTM-Messungen [Bru94a] für das System Ag/Pt(111) ermittelten Wert von $E_D=157\text{meV}$ [Bru94a] oder dem im Rahmen einer "first-principles local-density-functional (FP-LDF)" Berechnung theoretisch bestimmten Wert von $E_D=200\text{meV}$ [Fei94a]. Auch für die Selbstdiffusion auf (111) Oberflächen der fcc-Kristalle Rh, Ni und Ir [Ehr91] sowie Ag [Jon90] wurden experimentell mittels FIM Aktivierungsbarrieren von 156, 300, 269 bzw. 150meV erhalten. Obwohl die im Rahmen einer "embedded-atom-method (EAM)" für das gleiche System Ag/Pt(111) bestimmte Aktivierungsbarriere von $E_D=58\pm 3\text{meV}$ [Bla92] in derselben Größenordnung liegt, kann diese nicht zum Vergleich herangezogen werden, da eine hohe Oberflächentemperatur (schnelle Diffusion) bei der Berechnung angenommen wird. Zudem ist bekannt, daß die EAM aufgrund intrinsischer Probleme bei der Modellierung der Koordination der Oberfläche in der Regel zu geringe Aktivierungsbarrieren für die Diffusion liefern [vgl. Fei94b]. Der hier aus der Heliumbeugung bestimmte Wert von $E_D=62\pm 12\text{meV}$ ist insgesamt deutlich zu niedrig für die Diffusion von Ag auf der dichtgepackten (111)

Oberfläche von Pt. Dies zeigt auch der Vergleich mit den für das System Pt/Pt(111) berechneten (FP-LDF) und gemessenen (FIM) Diffusionsenergien von $E_D=380\text{meV}$ bzw. 250meV [Fei94b]. Eine allgemeine Zusammenfassung über Diffusionsenergien verschiedenster Systeme findet sich in [Cha94].

Obwohl bisher noch keine genaue Erklärung für Probleme bei dem hier vorgestellten Verfahren zur Bestimmung der Aktivierungsbarriere für die Diffusion existiert muß bei der Bewertung der hier erzielten Ergebnisse noch folgendes bedacht werden:

Bartelt und Evans [Bar93] haben die Nukleation und das Wachstum von Inseln in Simulationen untersucht und dabei gezeigt, daß die Zuordnung zwischen dem Inselabstand im Realraum und dem Abstand der Beugungsmaxima im reziproken Raum nicht immer eine simple Verknüpfung ist, wie sie hier angenommen wurde. Erst wenn man in der Lage ist aus dem Beugungsprofil *Inselform* und die zugrundeliegende Verteilung vollständig zu bestimmen kann man eine exakte Aussage erwarten. Daher ist die hier durchgeführte Auswertung und die erhaltenen Ergebnisse in erster Linie als Vergleich mit bestehenden und neu zu entwickelnden Theorien zu sehen.

Eine weitere Möglichkeit die Diffusionsenergie zu bestimmen ist ein Vergleich der gemessenen und mittels Ratengleichungen (vgl. [Ven84]) berechneten Inseldichten als Funktion der Bedeckung (vgl. z.B. [Bru94a]). Hier besteht jedoch das Problem, daß bei den notwendigen Messungen bei sehr kleinen Bedeckungen ($\ll 1\%$) keine ausgeprägten Beugungseffekte in den Beugungsspektren auftreten und keine ausreichende Abschätzung für den Inselabstand (Inseldichte) erfolgen kann.

3.5 Ausheilen von kleinen Ag Inseln

Nachdem in den bisherigen Kapiteln die Charakterisierung des Wachstums Hauptthema war, soll hier nun das Ausheilverhalten deponierten Ag-Inseln untersucht werden. Die Ag-Inseln werden durch Aufdampfen kleiner Mengen Ag bei niedriger Proben­temperatur erzeugt. Bei Erhöhung der Oberflächentemperatur können verschiedene Prozesse angeregt werden:

- die Diffusion entlang der Stufenkanten,
- die Überwindung der Potentialbarriere zum Sprung über die Stufenkante,
- das Auslösen von Atomen aus Kinkpositionen,
- die verstärkte Diffusion auf der Oberfläche,

Alle Prozesse werden zu einem Ausheilen (Reifung) der Inseln beitragen. Die theoretische Beschreibung des gesamten Ausheilvorgangs erfordert eine recht komplexe Verknüpfung dieser Prozesse und ist nur schwer zugänglich [Ker79, Zin92].

Hier werden im wesentlichen die experimentellen Ergebnisse aufgezeigt und qualitativ diskutiert.

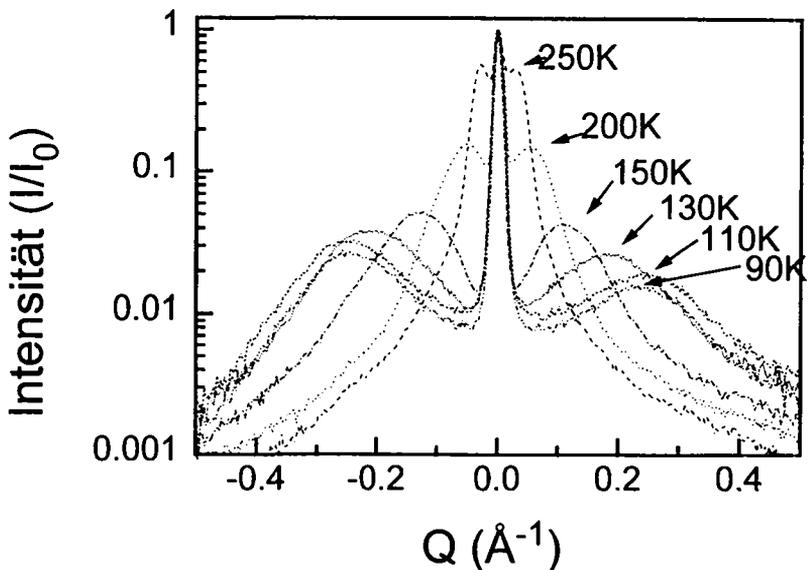


Abb. 22: He-Beugungsprofile unter Anti-Phase, aufgenommen entlang der $[112]$ -Richtung ($E \approx 30 \text{ meV}$, $\vartheta_i + \vartheta_f = 90^\circ$), nach Deposition von $\theta = 0.25 \text{ ML}$ bei einer Proben­temperatur von $T_p = 50 \text{ K}$ und anschließendem Heizen. Die verwendete Aufdampf­rate betrug $R = 1 \text{ ML}/9400 \text{ s}$

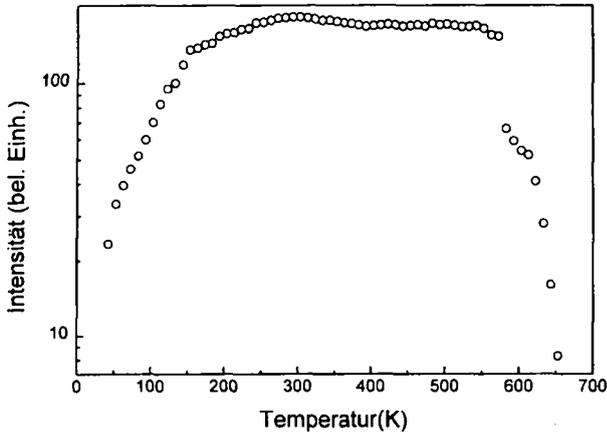


Abb. 23: Spiegelnd reflektierter He-Strahl bei In-Phase Bedingung ($E=17.8\text{meV}$, $\vartheta_i+\vartheta_f=90^\circ$): 0.5ML Ag bei $T_p=50\text{K}$ deponiert und anschließend hochgeheizt (Erläuterungen s. Text).

Die Informationen über das Ausheilverhalten der Ag-Inseln auf Pt(111) nach Erhöhen der Proben­temperatur entnimmt man aus:

- der Änderung der Position der Satelliten im Beugungsprofil des (0,0)-Peaks (bis zu einer Proben­temperatur von $T_p\approx 300\text{K}$) (vgl. Abb. 22):
- dem Anstieg der spiegelnd gestreuten In-Phase-Intensität (vgl. Abb. 23): Der Anstieg beruht auf der Verringerung des Anteils der diffusen Streuung bedingt durch eine Verkürzung der gesamten Stufenrandlänge.

Die Ausgangsstrukturen wurden durch Aufdampfen von 0.13, 0.25 bzw 0.5ML Ag bei einer Proben­temperatur von $T_p=50\text{K}$ und einer Aufdampf­rate von $R = 1.75 \cdot 10^{-3} \text{ ML/s}$ erzeugt. Es wird erwartet, daß sich bei dieser Temperatur 3-dimensionale Ag-Inseln bilden (s. Kap. 3.2.1). Allerdings sollten sich bei der Bedeckung von 0.13ML nur wenige Adatome in der zweiten Lage befinden. Nach jeder Erhöhung der Proben­temperatur wird ein Beugungsprofil des (0,0)-Peaks in $[11\bar{2}]$ -Richtung aufgenommen. Das Heizen zwischen zwei Meßpunkten erfolgte mit

einer Heizrate von ca. 10K/min. Durch das notwendige Justieren der Probe (Thermische Verspannungen am Manipulator) nach jeder Temperaturerhöhung betrug die Zeit bis zur Aufnahme des ersten Beugungsprofils bereits 2-3 Min. Weitere Beugungsprofile, die zu späteren Zeitpunkten (ca. 10-15min) aufgenommen wurden, zeigten keine signifikanten Änderungen, weder in Profilform noch bei der Position der Satelliten.

Zur Bestimmung der Position der Satelliten wurden die Beugungsprofile auf die gleiche Weise ausgewertet, wie dies im vorigen Kapitel auch geschehen ist. Das Beispiel in Abb. 24 zeigt die Anpassung der Kurve an das Beugungsprofil, daß bei der Temperatur von $T_p=300\text{K}$ aufgenommen wurde. Die aus den Beugungsprofilen bestimmten Positionen und die berechneten Inselabstände sind in Abb. 25 dargestellt.

Die spiegelnd reflektierte Intensität unter In-Phase Bedingung liegt nur für eine Ag-Bedeckung von 0.5ML vor und ist in Abb. 23 dargestellt. Die Deposition vom Ag wurde bei einer Proben temperatur von $T_p=50\text{K}$ durchgeführt, anschließend wurde die Proben temperatur mit einer Heizrate von ca. 10K/min erhöht, wobei jedoch an jedem Meßpunkt ca. 1min für das Justieren auf das Maximum der spiegelnd reflektierten Intensität benötigt wurde.

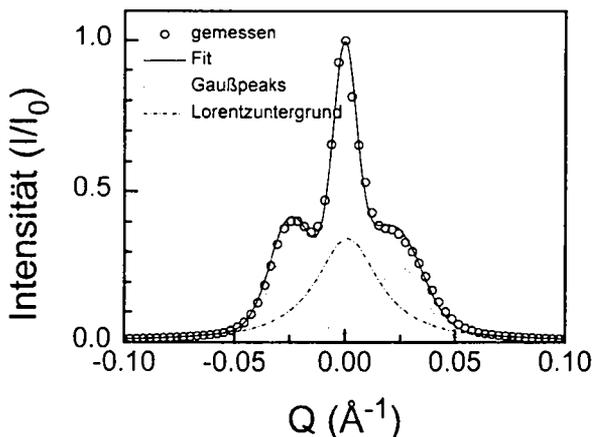


Abb. 24: Beispiel für Anpassung: He-Beugungsprofil unter Anti-Phase bei $T_p=300\text{K}$, aufgenommen entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung ($E \approx 30\text{meV}$), nach Deposition von $\theta=0.25\text{ML}$ bei einer Proben temperatur von $T_p=50\text{K}$ und anschließendem Heizen. Die verwendete Aufdampf rate betrug $R=1\text{ML}/9400\text{s}$. Eingetragen sind die angepaßte Kurve und ihre einzelnen Anteile: Deltapeak gefaltet mit Instrumentenauf lösung (Gaußkurve), Inkohärente und diffuse Streuung (Lorentz), Satelliten (Gaußkurven).

Probentemperatur $T_p < 120\text{K}$:

Bis zu einer Probentemperatur von $T_p=120\text{K}$ beträgt der für alle Bedeckungen gleiche Inselabstand $d \approx 30\text{Å}$. Daraus wird geschlossen, daß kein Ablösen von Adatomen aus den Inseln erfolgt, da dies zum Wachsen der großen Inseln auf Kosten der kleinen Inseln führen würde. Die Folge wäre, daß sich der Inselabstand vergrößert.

Die In-Phase-Intensität steigt jedoch im gleichen Temperaturbereich exponentiell an (s. Abb. 23). Dieser exponentielle Anstieg entspricht, da die Anzahl der Ag-Inseln konstant bleibt, einer Abnahme des diffus streuenden Randes jeder einzelnen Ag-Insel und somit auch ihrer Kantenrauigkeit. Das Ausheilen der ortsfesten Inseln kann durch zwei Prozesse erfolgen: a) durch eine erhöhte Diffusion entlang des Randes der Ag-Insel und b) bei den höheren Bedeckungen auch durch einen stärkeren Massentransport zwischen den Schichten. Man bedenke, daß ein auf einer Insel befindliches einzelnes Ag-Adatom mit seinem gesamten diffusen Streuquerschnitt zur diffusen Streuung der Oberfläche beiträgt. Durch Herunterspringen an die Stufenkante geht dieser Beitrag fast vollständig verloren.

Probentemperatur $T_p > 120\text{K}$:

Ab einer Probentemperatur von $T_p=120\text{K}$ verschiebt sich mit steigender Heiztemperatur die Position der Satelliten zu immer kleineren Q -Werten, d.h. das der mittlere Inselabstand sich vergrößert. Die Temperatur $T_p=120\text{K}$ markiert das Einsetzen des Zusammenwachsens der Inseln. Für die beiden kleineren Ag-Bedeckungen (0.13 und 0.25ML) setzt der Prozeß bei derselben Temperatur ein, was darauf hinweist, daß der gleiche Prozeß hier angeregt wird. Für die höhere Bedeckung liegt die Temperatur um etwa 15K höher, allerdings ist bei dieser Bedeckung nicht mehr von kleinen isolierten Inseln bei der Ausgangsstruktur auszugehen, so daß dieser Fall gesondert zu betrachten ist.

Die Vergrößerung des Inselabstandes erklärt sich wie folgt: Erst eine Oberflächentemperatur von 120K reicht aus, um in hinreichender Zahl Adatome aus den Inseln abzulösen. Bei diesen relativ hohen Temperaturen diffundieren die abgelösten Adatome schnell auf der Oberfläche, treffen wieder auf eine Insel und können sich dort wieder anlagern. Aufgrund der größeren Wahrscheinlichkeit für den Zerfall kleiner Inseln gegenüber dem Zerfall einer großen Insel, wachsen so die großen Inseln auf Kosten der kleinen Inseln (Oswald-Reifung, vgl. [Zin92]) und gleichzeitig vergrößert sich der mittlere Abstand der Inseln.

Da sich in diesem Temperaturbereich bereits ausgeheilte flache Inseln ausgebildet haben, ist jetzt der Anstieg bei der spiegelnd gestreuten In-Phase-Intensität schwächer (vgl. Abb. 23). Es erfolgt nur eine geringe Verminderung des gesamten, diffus streuenden Randes durch das Zusammenwachsen bzw. ein Auflösen kleiner Inseln.

Die höhere Temperatur für den Beginn des Prozesses bei der Ag-Bedeckung von 0.5ML wird auf die großen Inseln der Ausgangsstruktur, die zum Großteil schon einander berühren, zurückgeführt. In dem verbliebenen Freiraum zwischen den großen Inseln ist daher nur ein geringer Anteil kleiner Inseln zu erwarten, so daß hier erst ein Effekt entritt wenn große Insel aufgelöst werden bzw. an die Stufen wandern.

Das Zusammenwachsen der Inseln soll qualitativ durch die Bestimmung der Inseldichte n erfolgen. Diese ist proportional zum reziproken Quadrat des Inselabstands d :

$$n \propto \frac{1}{d^2}. \quad (3.8)$$

Trägt man die Inseldichte n gegen die Oberflächentemperatur T_p bei konstanter Bedeckung in Form eines Arrheniusplots auf (s. Abb. 25), so ergibt sich bei allen drei Ag-Bedeckungen, oberhalb von 120K ein linearer Zusammenhang, der sich durch folgende Gleichung beschreiben läßt:

$$n \propto e^{\frac{-E_K}{kT_p}} \quad (3.9)$$

Hierbei ist E_K als eine „effektive“ Aktivierungsenergie des Reifungsprozesses aufzufassen und ist auf nicht näher bekannte Weise mit der Ablösungs- und Diffusionsenergie verknüpft.

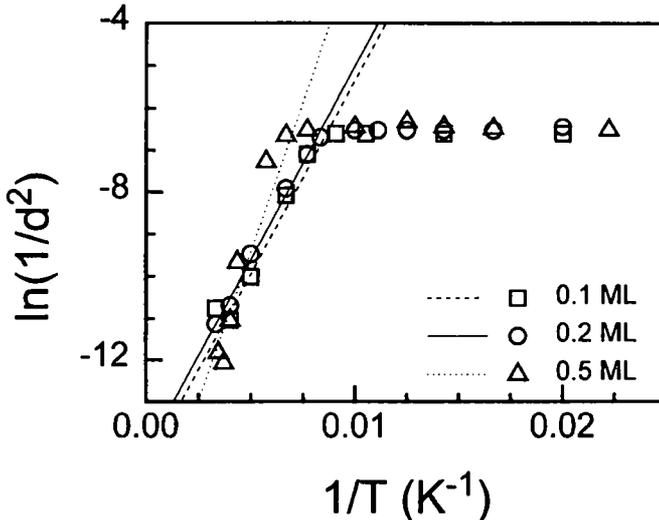


Abb. 25: Inselabstand in Abhängigkeit von der Temperatur: Aufgetragen ist der aus den Positionen der Satelliten berechnete Inselabstand in Form eines Arrheniusplots. Ausgewertet wurden Beugungsprofile für Bedeckungen von $\theta=0.13, 0.25, 0.5\text{ML}$.

Aus den Steigungen der Anpassung im Arrheniusplot ergibt sich:

- 0.13 ML $E_K=78 \pm 5\text{meV}$,
- 0.25 ML $E_K=78 \pm 5\text{meV}$,
- 0.5 ML $E_K=122 \pm 9\text{meV}$,

Die eingeführte Aktivierungsenergie dient als Vergleichsgröße zu einem analogen Experiment von Röder und Mitarbeitern [Röd93c], indem das Ausheilen von Ag-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche mit dem RTM untersucht wurde. Die Ausgangsstruktur wurde durch Aufdampfen von 0.12ML Ag bei einer Proben temperatur von 40K mit einer Rate von $R = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ML} / \text{s}$ erzeugt. Das Einsetzen der Reifung wird bei einer Proben temperatur von $T_P=100\text{K}$ beobachtet. Trägt man die in Referenz [Röd93c] angegebenen Inselgrößen als Inseldichten in Form von GL.(3.9) auf, so ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_K=80\text{meV}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem hier aus Heliumstreuungsdaten ermittelten Wert bei kleineren Bedeckungen (0.13ML und 0.25ML) überein.

Proben temperatur $T_P > 350\text{K}$:

Ab $T_P=350\text{K}$ können keine Satelliten in den Beugungsprofilen mehr aufgelöst werden. Der Ausheilprozess ist jedoch noch nicht abgeschlossen. Die In-Phase-Intensität steigt bis zu einer Proben temperatur von $T_P=600\text{K}$ weiter an (es ist zu beachten das auf Grund des Debye-Waller-Effekts eine Steigung „null“ noch ein Ansteigen der In-Phase-Intensität bedeutet). Der plötzliche starke Abfall der In-Phase-Intensität bei $T_P=600\text{K}$ markiert das Einsetzen der Legierungsbildung. Das an der Stufenkante angelagerte Ag wandert als kleine Inseln in die Pt-Terrasse und führt zu einer starken Erhöhung der diffusen Streuung sowie zu Beugungseffekten auf grund einer regelmäßigen Anordnung eingebetteter Ag-Strukturen (vgl. [Bec93, Röd93a, Str93, Zep94]).

4 Spannungsabbau in Ag-Schichten auf Pt(111)

In diesem Teil der Arbeit wird das Schicht-für-Schicht-Wachstum des heterogenen Systems Ag/Pt(111) mittels Heliumstreuung untersucht. Die untere Temperaturgrenze des Schicht-für-Schicht-Wachstums ist durch das Einsetzen der Stufenanlagerung deponierter Ag-Adatome bei $T_p \approx 300\text{K}$ definiert. Die obere Temperaturgrenze wird durch die Desorption des Ag bei einer Proben temperatur von $T_p \approx 850\text{K}$ ⁴ vorgegeben.

Gitterfehlpassung:

Jeder Kristall besitzt sein eigenes, durch die Wechselwirkung zwischen den Kristallatomen fest vorgegebenes Kristallgitter, d.h. Symmetrie und Gitterabstand liegen fest. Bei unterschiedlichen Kristallgittern (z.B. unterschiedlicher nächster-Nachbar-Abstand) von Adsicht und Substrat bestimmt die Korrigation der Adatom-Substrat-Wechselwirkung im Vergleich zur Adatom-Adatom-Wechselwirkung, ob es gelingt, das angestrebte eigene Kristallgitter aufzubauen oder ob das Kristallgitter der Unterlage angenommen wird.

Im Fall einer großen Gitterfehlpassung gelingt es in der Regel nicht, der Adsicht das Gitter des Substrats aufzuzwingen. Die Adsicht baut dann ein Kristallgitter mit vom Substrat verschiedenem Gitterparameter oder verschiedener Symmetrie auf. Eine kleine Gitterfehlpassung hingegen führt bei kleinen Bedeckungen dazu, daß sich die Adatome auf den Gitterplätzen des Substrats anlagern. Dies nennt man pseudomorphes Wachstum. Mit

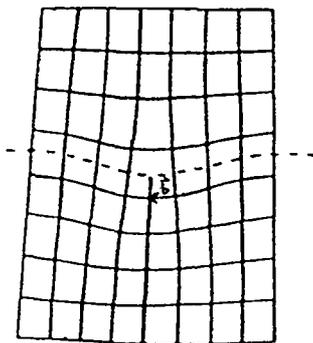


Abb. 26: Gitterdeformation bei Abbau der Spannungen durch Stufenversetzungen (aus [Nab67]).

⁴ Die Desorption kann mit der spiegelnd reflektierten Intensität nachgewiesen werden, die ansteigt sobald die stark schwingenden Ag-Atome die Pt- Oberfläche verlassen (Debye-Waller-Effekt). Davies und Mitarbeiter erhalten aus ihren AES Studien eine Desorptionstemperatur für Ag von einer Pt(111)-Oberfläche von $\sim 900\text{K}$ [Dav82].

zunehmender Schichtdicke sinkt jedoch der Einfluß des Substrats. Die Adatom-Adatom-Wechselwirkung führt dann zur Ausbildung des für die Adatome typischen Kristallgitters. Durch die Gitterverzerrung kommt es zu Verspannungen, die in einem Übergangsbereich bei der kritischen Schichtdicke zwischen den beiden Kristallgittern abgebaut werden müssen. Der Spannungsabbau kann z.B. durch die Ausbildung von Versetzungen erfolgen (s. Abb. 26).

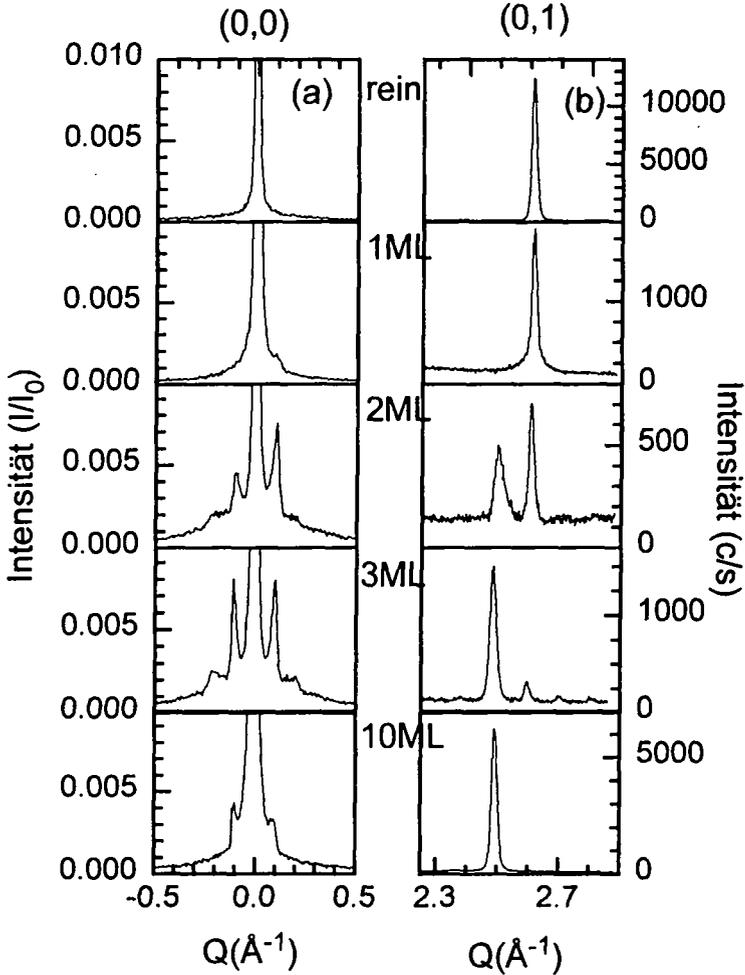


Abb. 27: He-Beugungsprofile entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung von Ag/Pt(111), $\theta=1$ -10ML, aufgebracht bei $T_p=500\text{K}$, $E=19,8\text{meV}$, $\vartheta_i+\vartheta_f=90^\circ$: a) (0,0)-Peak b) (0,1)-Peak

Von besonderem Interesse ist daher die Struktur im Übergangsbereich zwischen dem Kristallgitter der Unterlage und dem Kristallgitter der Adschicht, da dieser Bereich Informationen über die Art des Spannungsabbaus liefert.

Beim hier betrachteten System Ag/Pt(111) haben die beiden Kristallgitter eine kleine Fehlanpassung von 4.3% entlang der dichtgepackten Reihen. Die erste Ag-Schicht wächst pseudomorph auf. Beim anschließenden Übergang zum Ag-Kristallgitter bildet sich ein besonders strukturiertes Netzwerk aus, das im folgenden Kapitel charakterisiert wird.

4.1 Der Übergang vom Pt- zum Ag- Kristallgitter

Um das Multilagenwachstum von Ag auf Pt(111) insbesondere, in dem oben erwähnten Übergangsbereich der aufgedampften Ag-Schichten von einem Pt-Gitter in ein Ag-Gitter zu untersuchen, wurden bei $T_p=500\text{K}$ zwischen einer und 20 ML Ag auf der reinen Pt(111)-Oberfläche deponiert. In Abb. 27 sind Beispiele für die Beugungsprofile des (0,0)- und (0,1)-Peaks entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung für verschiedene Ag-Bedeckungen abgebildet.

Bis zu einer Bedeckung von einer ML Ag beobachtet man einen Beugungspeak an exakt der gleichen Position des Pt(0,1)-Peaks. Das bedeutet, daß die erste Lage Ag pseudomorph auf der Pt-Unterlage aufwächst und die Gitterkonstante der Ag-Schicht der darunterliegenden Pt(111)-Schicht entspricht. Die Ag-Schicht wird isotrop komprimiert und hat eine um 8.6% größere Dichte als eine (111)-Schicht eines Ag-Kristalls.

Ab einer Ag-Bedeckung von 1.5ML (vgl. Abb. 28) tritt im Beugungsprofil des (0,1)-Peak ein zweiter Peak bei $Q=2.51\text{\AA}^{-1}$ auf. Dieser weicht nur geringfügig von der erwarteten Position für den für den Ag(0,1)-Peak von $Q=2.50\text{\AA}^{-1}$ ab. Der Peak wird im folgenden als Ag(0,1)-Peak bezeichnet. Mit der Ausbildung der zweiten ML setzt also bereits der Übergang zum Ag-Kristallgitter ein, d.h. der laterale Abstand der Ag-Atome in der zweiten ML vergrößert sich im Vergleich zu der pseudomorph aufgewachsenen ersten Lage.

Mit zunehmender Bedeckung steigt die Intensität des Ag(0,1)-Peaks stetig an, während die Intensität des Peaks an der Pt(0,1)-Position stark abfällt. Dabei verschiebt sich innerhalb eines schmalen Bedeckungsbereiches der Ag(0,1)-Peak um $\Delta Q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ auf die Position des (0,1)-Peaks einer Ag(111)-Oberfläche. Aus dem Intensitäts- und ΔQ -Verlauf in Abb. 28 ist zu ersehen, daß bereits ab der dritten ML die Intensität des Ag(0,1)-Peaks deutlich höher ist als die des Pt(0,1)-Peaks. Ab der dritten ML ändert sich die Position nicht mehr, und es kann somit von einem gut relaxierten Ag-Kristallgitter ausgegangen werden.

Bei Bedeckungen oberhalb einer ML sind außerdem Satelliten um den (0,0)-Peak zu erkennen (vgl. Abb. 27). Die Existenz der Satelliten sowie die Aufspaltung des (0,1)-Peaks deuten auf eine regelmäßig geordnete Ag-Überstruktur hin, deren Periode ein Vielfaches des Pt-Abstandes beträgt. Bei einer Bedeckung von einer ML liegen die Satelliten bei $Q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ (Abb. 28a), was im Realraum in etwa dem 26-fachen Abstand der Pt Atome entlang der $[11\bar{2}]$ Richtung entspricht. In Analogie zur Position des Ag(0,1)-Peaks, verschiebt sich im Bedeckungsbereich zwischen einer und drei ML auch die Position der Satelliten zu $Q = 0.105 \text{ \AA}^{-1}$, was einer Periodizität mit einem 25-fachen Abstand der Pt-Atome entlang der $[11\bar{2}]$ -Richtung, entspricht. Bei Bedeckungen über 3 ML bleibt die Position konstant (vgl. Abb. 28c) und es entsteht eine Ag-Überstruktur mit einer Einheitszelle der Größe einer (25×25) Pt-Einheitsmasche. Die Überstruktur kann noch bis zu einer Bedeckung von ~ 15 ML nachgewiesen werden. Bei noch höheren Bedeckungen liegt dann eine relaxierte (entspannte) Ag-Schicht vor. Weitere Satelliten werden zudem in den Beugungsprofilen des (0,1)-Peaks bei Bedeckungen größer als 3 ML beobachtet. Dies weist auf eine gute Ordnung der

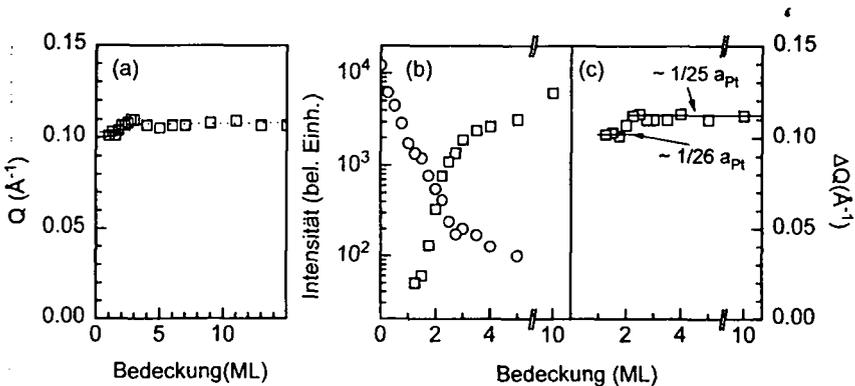


Abb. 28: Peakverschiebungen, Intensität der (0,1)-Peaks: a) Position des Überstrukturpeaks erster Ordnung, b) Intensität an Ag(0,1)- bzw. Pt(0,1) Position, c) ΔQ der beiden Peaks an Ag(0,1)- bzw. Pt(0,1) Position

Überstruktur hin. Der Abstand benachbarter Satelliten beträgt ebenfalls 0.11 \AA^{-1} .

Die bisherigen Beobachtungen beschreiben im wesentlichen nur Veränderungen beim Aufwachsen der zweiten und dritten Lage. Dies führt zu dem Schluß, daß der Übergang der beiden Kristallgitter von Pt und Ag in einem engen Bedeckungsbereich, fast ausschließlich beim Wachsen der zweiten und dritten Lage⁵, abläuft. Bei den höheren Bedeckungen wird noch eine Überstruktur nachgewiesen, die aber als ein "Durchscheinen der Struktur", der im Bedeckungsbereich um zwei ML vorliegenden Struktur, zu deuten ist und bereits eine relaxierte Schicht ab der dritten ML vorliegt.

Zudem fällt bei einer Ag-Bedeckung von etwa zwei ML eine Asymmetrie der Intensitäten der Satelliten um den spiegelnd reflektierten He-Strahl auf. Oberhalb der dritten ML wird diese Asymmetrie nicht mehr beobachtet. Verursacht wird diese Asymmetrie durch die Ausbildung eines langreichweitig geordneten Netzwerkes, welches im folgenden charakterisiert wird.

4.2 Symmetrie der Ag-Schichten auf Pt(111)

Überstrukturen mit 6- oder 3-zähliger Symmetrie:

Die Atome in der obersten Lage der (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls haben eine hexagonal dichtgepackte Anordnung und besitzen somit ein hexagonales Grundgitter mit 6-zähliger Symmetrie, was im reziproken Raum ebenfalls zu einer 6-zähligen Symmetrie führt (s. Abb. 29).

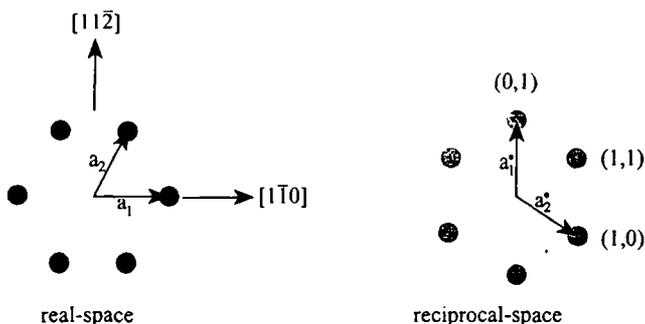


Abb. 29: Gitter einer fcc-(111)-Fläche im realen bzw. reziproken Raum

⁵ Für das System Ag/Pd(111) haben Eisenhut und Mitarbeiter [Eis93] beim Multilagenwachstum pseudomorphes Wachstum in der ersten Lage beobachtet. Jedoch wächst bereits die zweite Ag-Lage mit Stapelfehlern auf.

Bei einem Schicht-für-Schicht-Wachstum von Ag auf Pt(111) mit isotropen Verspannungen entlang der Symmetrieachsen erwartet man das Beibehalten der 6-zähligen Symmetrie.

Die erste ML Ag wächst pseudomorph auf, und die 6-zählige Symmetrie bleibt erhalten. Die erste ML ist demnach isotrop verspannt. Wie oben erwähnt, ist bei einer Ag-Bedeckung von zwei ML das Beugungsprofil in der $[11\bar{2}]$ -Richtung (s. Abb. 27) asymmetrisch, wodurch eine 6-zählige Symmetrie nicht mehr gegeben ist. Stattdessen liegt nur eine 3-zählige Symmetrie vor.

Zur Untersuchung dieser Auffälligkeit wurden bei einer Ag-Bedeckung von zwei ML Beugungsprofile des (0,0)-Peaks für verschiedene azimutale Kristallorientierungen von $\phi=0^\circ$ ($\equiv[11\bar{2}]$ -Richtung) bis $\phi=60^\circ$ ($\equiv[3\bar{1}\bar{2}]$ -Richtung) aufgenommen (s. Abb. 30). Dabei ergaben sich folgende Resultate:

- Die Beugungsprofile für $\phi=0^\circ$ und $\phi=60^\circ$ (senkrecht zu den dichtgepackten Reihen) zeigen dieselbe charakteristische Asymmetrie in den Intensitätsverhältnissen der Satelliten um $Q=0$, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen für die Q -Werte. Gleiches gilt für die Beugungsprofile bei $\phi=45^\circ$ bzw. $\phi=15^\circ$, in denen aufgrund der azimutalen Auflösung des Instruments die Ausläufer der Satelliten bei $\phi=0^\circ$ bzw. $\phi=60^\circ$ zu erkennen sind.
- Das Beugungsprofil bei $\phi=30^\circ$ ($\equiv[\bar{1}10]$ -Richtung) ist symmetrisch um $Q=0$. Die Peakpositionen dieser Überstrukturpeaks liegen bei $Q=0.18\text{\AA}^{-1}$, was im Realraum einer $\sim(26\times 26)$ -Überstruktur entspricht. Die Intensität der Überstrukturpeaks ist sehr gering ($I/I_0 < 0.01$), und ein Überstrukturpeak zweiter Ordnung kann in dieser Richtung nicht aufgelöst werden.

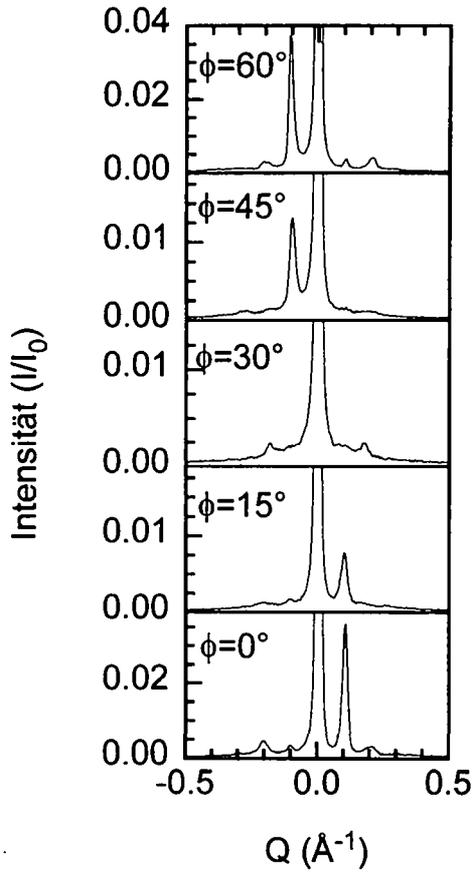


Abb. 30: He-Beugungsprofile in Abhängigkeit der azimuthalen Kristallorientierungen (s. Text). Aufgebracht und gemessen bei $T_p=650^\circ$, $\theta=2\text{ML}$, $E=19.8\text{meV}$, $\vartheta_i+\vartheta_f=90^\circ$

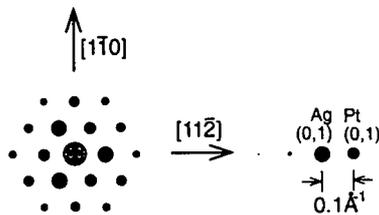


Abb. 31: 3-Fache Symmetrie im Schema: Dargestellt ist die Stärke der Satelliten um den $(0,0)$ -Peak sowie im Bereich des $(0,1)$ -Peaks.

In Abb. 31 sind die Intensitäten aller beobachteten Überstrukturpeaks schematisch dargestellt. Daraus geht deutlich die 3-zählige Symmetrie der entstandenen Oberflächenstruktur hervor. Dies muß in einem Strukturmodell der Ag-Bilage auf Pt(111) berücksichtigt werden. Bei höheren Bedeckungen wird in den Beugungsprofilen senkrecht zu den dichtgepackten Reihen keine Asymmetrie beobachtet. Ab einer Bedeckung von drei ML liegt demzufolge wieder eine Oberflächenstruktur mit 6-zähliger Symmetrie vor. Diese Beobachtung wird im übrigen auch durch RTM-Messungen bestätigt [Bru94b]. Dabei wurde bei Bedeckungen unterhalb drei ML ebenfalls eine trigonale Struktur beobachtet, die bei höherer Bedeckung in eine hexagonale Struktur übergeht. Schmiedeskamp und Mitarbeitern [Sch89] beobachten am selben System bei Spin-aufgelöster Photoemission ab der dritten Ag-Lage bereits ein Verhalten, wie es für einen Ag-Kristall erwartet wird. Man muß zu dem Schluß kommen, daß die zweite Lage wesentliche Informationen über den Spannungsabbau enthält.

4.3 Modell eines 3-zähligen Versetzungsnetzwerk für die Ag-Bilage

Im folgenden wird ein Modellansatz für ein Versetzungsnetzwerk mit 3-zähliger Symmetrie vorgestellt, welches die Beobachtung asymmetrischer Beugungsprofile in den Richtungen senkrecht zu den dichtgepackten Reihen erklären kann. Die zu erwartenden

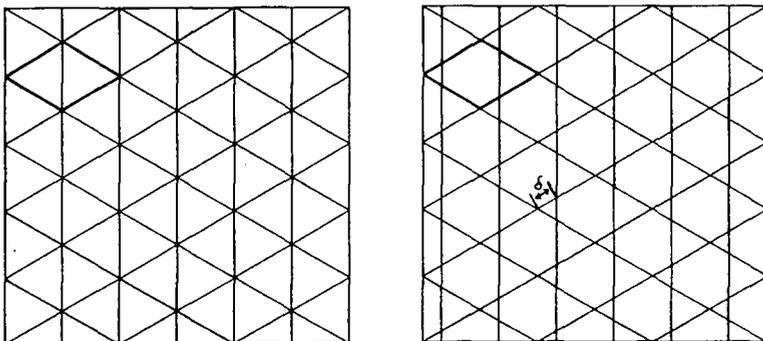


Abb. 32 Hexagonales Gitter mit und ohne Asymmetrieparameter δ : Die Linien zeigen den Verlauf der Versetzungen; a) $\delta=0$, b) $\delta \neq 0$

Intensitätsverhältnisse werden im Rahmen einer zweidimensionalen Eikonalnäherung diskutiert.

Versetzungsnetzwerk aus Stufenversetzungen

Eine ähnliche Asymmetrie der Beugungsprofile, wie sie bei der Ag-Bilage auf Pt(111) beobachtet wird, tritt auch beim Wachstum von Ge auf Si(111) auf [Hor93], welches mit SPA-LEED untersucht wurde. Das System Ge/Si(111) besitzt eine Gitterfehlpassung von etwa 4%. Si und Ge kristallisieren beide in einer Diamantstruktur, so daß die (111)-Oberflächen ebenfalls ein hexagonales Grundgitter haben. Die Spotprofile der ausgebildeten Überstruktur zeigen eine Reduktion der 6-zähligen- auf eine 3-zählige Symmetrie. Die Beobachtungen wurden an dicken Ge-Schichten (16-40ML) erzielt, wobei die Ausbildung einer Stufenversetzung in tieferen Schichten (< 8ML) angenommen wurde. Im Vergleich mit einer kinematischen Rechnung wurde gezeigt, daß sich das Beugungsmuster erklären läßt als ein Versetzungsnetzwerk aus drei Sätzen von Stufenversetzungen entlang der dichtgepackten Richtungen. Der Abstand der Stufenversetzungen eines Satzes entspricht der Periode der Überstruktur. Die 3-fache Symmetrie der Spotprofile ergibt sich unter der Bedingung, daß sich drei Stufenversetzungen nie in einem Punkt kreuzen (vgl. Abb. 32) [Hor93].

Bei dem folgenden Modell wird vom gleichen Ansatz, wie bei dem oben beschriebenen Modell ausgegangen.

Die Deformation des Kristallgitters wird in einer einfachen Theorie unter der Annahme eines elastischen Kontinuums beschrieben [Nab67]. Eine Versetzungslinie, die in y -Richtung verläuft und durch einen Burgers Vektor von \mathbf{b} in x -Richtung charakterisiert ist, führt zu vertikalen Positionsveränderungen der umliegenden Atome. Die Höhenfunktion $h(x,y)$, die die Auslenkung der Atompositionen im Abstand d von der Versetzungslinie beschreibt, ist gegeben durch [Nab67]:

$$h(x,y) = \frac{b}{4\pi(1-\nu)} \cdot \frac{d^2}{x^2 + d^2} = z \cdot \frac{d^2}{x^2 + d^2} \quad (5.1)$$

Dies entspricht einer Lorentzkurve (s. Abb. 33) mit einer Halbwertsbreite $x_{1/2}=d$ und einer Höhe z , die durch die Poissonsche Zahl ν (und damit durch die elastischen Konstanten des Mediums) bestimmt wird (s. [Nab87] und [Hor93]). Für das Beispiel Ge/Si(111) ergibt sich ein Wert von $z=-0.53\text{\AA}$, wobei Ge als nicht komprimierbar angenommen wird ($\nu=0.5$).

Die Höhenfunktion in der elastischen Theorie beschreibt die Atomposition und nicht die Korngation der Elektronendichteverteilung, an der die Heliumatome gestreut werden. Ferner ist auch ν unbekannt für das bimetallische System Ag-Pt. Daher wird nur die Kurvenform

übernommen und die Höhe als weiterer freier Parameter betrachtet. Die Näherung, die im Fall von Ge/Si(111) für große Schichtdicken durchgeführt wurden und zu einer Beschreibung der Höhenfunktion in Form einer Fourierreihe führten, können jedoch nicht übernommen werden. Im vorliegenden Fall beträgt die Ag-Bedeckung nur zwei ML, d.h. die Versetzungen liegen unmittelbar in der beobachteten Schicht.

Die Berechnung der Intensitätsverhältnisse der Satelliten um den (0,0)-Peak erfolgte durch eine zweidimensionale Eikonalnäherung.

Die Einheitszelle der Überstruktur auf der fcc (111)-Oberfläche bildet ein Parallelogramm, daß durch die zwei in Abb. 32b eingezeichneten Einheitsvektoren aufgespannt ist. Die Korrugation der Oberfläche wird beschrieben als eine Überlagerung von drei Sätzen sich periodisch angeordneter Stufenversetzungen, die entlang der dichtgepackten Reihen (s. Abb. 32) verlaufen und durch Gl.(5.1) beschrieben werden.

Die Korrugationsfunktion $\xi(x,y)$ ergibt sich somit zu:

$$\xi(x,y) = \sum_{j=1}^3 \sum_{l=-k}^k z \cdot \frac{d^2}{\left(\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \cdot \vec{e}_j - k - \frac{\delta}{3} \right)^2 + d^2} \quad (5.2)$$

wobei die \vec{e}_j die drei um 120° gegeneinander gedrehten Einheitsvektoren senkrecht zu den Versetzungslinien sind und der Asymmetrieparameter δ die Verschiebung des Zentrums der Lorentzkurve in Richtung von \vec{e}_j angibt (s. Abb. 32). k gibt die Anzahl der Perioden an, um die die Lorentzkurven verschoben sind. Der Abstand der Versetzungslinien, d. h. die Periode der Überstruktur, beträgt bei einer Ag-Bedeckung von zwei ML das 26-fache



Abb. 33: 2-D Plot der Oberflächenkorrugation; Netzwerk aus Stufenversetzungen mit 3-zähliger Symmetrie. Berechnet nach Gl.(5.2) mit den Parametern: $d=2 \text{ \AA}$, $z=0.3 \text{ \AA}$, $\delta=0.35$.

des Abstandes der dichtgepackten Pt-Reihen, also 62.8Å.

In Abb. 33 ist ein Beispiel für eine mit Gl.(5.2) berechnete Oberflächenkorugation gezeigt. In dem Beispiel beträgt der Asymmetrieparameter $\delta=0.35$. Es ergibt sich eine dreifache Symmetrie, da sich nicht alle drei Versetzungslinien in einem Punkt schneiden, sondern ein Satz der Stufenversetzungen gegenüber dem Schnittpunkt der beiden anderen eine Verschiebung ($\delta \neq 0$) erhalten hat. Die resultierende Einheitszelle besteht jetzt aus einem Parallelogramm, daß durch die Versetzungslinien in drei Teile getrennt wird (s. Abb. 32). Es ergibt sich eine trigonale Struktur, bestehend aus einem Sechseck und zwei angrenzenden Dreiecken unterschiedlicher Größe.

Berechnung der Beugungsintensitäten

Im folgenden werden qualitativ die Intensitätsverhältnisse der Überstrukturpeaks anhand von Beispielen diskutiert. Vor allem soll der Einfluß des Asymmetrieparameters untersucht werden. Die Berechnung im Rahmen einer Eikonalnäherung erfordert eine Integration über eine ganze Einheitszelle (s. Gl. 2.6), so daß aufgrund des hohen Rechenaufwandes bisher keine

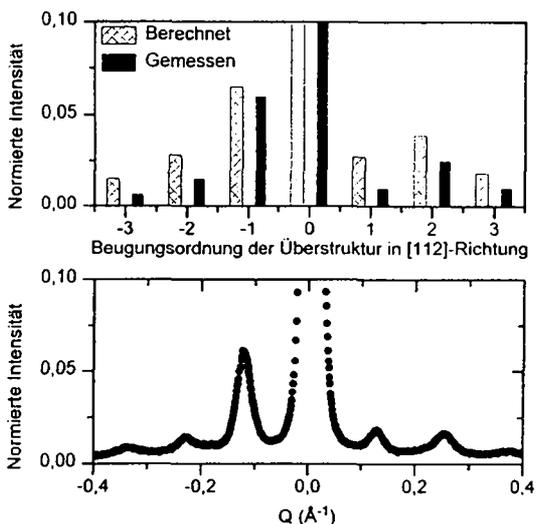


Abb. 34: Strukturparameter: oben) berechnete und gemessene Intensitäten im Vergleich, berechnet für $d=2$ Å, $z=-0.3$ Å, $\delta=0.3$, als gemessenen Intensitäten wurde die Peakfläche genommen. Man erhält eine qualitativ gute Übereinstimmung. unten: gemessenes He-Beugungsprofil entlang der $[11\bar{2}]$ - Richtung bei einer Ag-Bedeckung von $\theta=2\text{ML}$ ($T_p=600\text{K}$, $E=19,8\text{meV}$, $\vartheta_i+\vartheta_f=90^\circ$).

endgültige Bestimmung der drei Parameter z , d , und δ erfolgen konnte.

Abschätzung der Strukturparameter:

Die Berechnung der Intensitäten erfolgte mit Hilfe der Eikonalnäherung für die in Gl.(5.2) angegebene Korrugationsfunktion und verschiedene Parameter von z , d , und δ . Alle Berechnungen wurden mit einer Energie der einfallenden Heliumatome von $E_{He} \approx 20 \text{ meV}$ ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$) durchgeführt, die auch bei der Aufnahme der He-Beugungsprofile verwendet wurde. Aus dem Vergleich mit den Messungen (s. Abb. 34) ergibt sich eine grobe Abschätzung der Höhe z und der Halbwertsbreite d der Lorentzkurve. Daraus ergab sich, daß die Halbwertsbreite d im Bereich zwischen 2 und 5 \AA und die Höhe z im Bereich zwischen -0.15 und -0.3 \AA liegen. Der Asymmetrieparameter δ betrug bei der besten Anpassung etwa 0.3. Eine geringe Veränderung von δ führt zu charakteristischen Änderungen bei den Intensitätsverhältnissen und wird im folgenden genauer diskutiert.

Einfluß der Asymmetrie auf die Intensitäten der Satelliten

Obwohl bei keinem bisher untersuchten Wertetriplets (d , z , δ) eine exakte Übereinstimmung erzielt werden konnte, wurde $d=2 \text{ \AA}$ und $z=-0.3 \text{ \AA}$ als Basis für die Diskussion des Asymmetrieparameters angenommen. In der Abb. 34 sind die Intensitäten der drei ersten Ordnungen der Satelliten als Funktion des Asymmetrieparameters dargestellt.

Folgende Symmetrie-Merkmale lassen sich feststellen:

- Bei einer 6-fach symmetrischen Oberflächenkorrugation ($\delta=0$, $\delta=0.5$ und $\delta=1$) sind die Intensitäten der Überstrukturpeaks gleicher Ordnung identisch, und es liegt eine 6-fache Symmetrie im Beugungsbild vor.

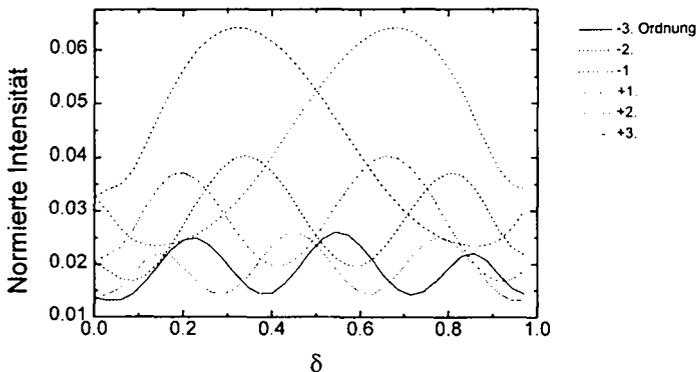


Abb. 35: Intensitäten der Überstrukturpeaks in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter: Berechnete Intensität der Überstrukturpeaks (Erläuterungen s. Text). Parameter: $d=2 \text{ \AA}$, $z=-0.3 \text{ \AA}$, $\delta=0.3$

- Bei einer trigonalen Oberflächenstruktur erkennt man die 3-zählige Symmetrie des simulierten Beugungsbildes an der Asymmetrie der Beugungsintensitäten bezüglich des (0,0)-Peaks. Das Vorzeichen der Asymmetrie wechselt, je nachdem ob $\delta > 0.5$ oder $\delta < 0.5$ ist.

Als Funktion des Asymmetrieparameters oszillieren die Intensitäten der einzelnen Überstrukturpeaks stark (s. Abb. 35). Außerdem kann z. B. im Bereich von $\delta = 0.25-0.35$ die Intensität der ersten Ordnung geringer sein als die der zweiten Ordnung, was auch tatsächlich beobachtet wird (Abb. 30). Beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergab sich für $\delta = 0.33 \pm 0.03$

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Asymmetrie der gemessenen Beugungsprofile durch das obige Modell qualitativ gut beschrieben wird.

Vergleich mit den Ergebnissen der RTM-Untersuchungen [Bru94b]:

Das hier beschriebene Modell eines Versetzungennetzwerks aus Stufenversetzungen soll nun mit dem aus RTM-Daten entwickelten Modell von Domänenwänden verglichen werden [Bru94b]. Abb. 36 zeigt eine Pt(111)-Oberfläche, die bei einer Probertemperatur von $T_p = 800\text{K}$ mit 1.55 ML Ag bedampft wurde. Auf dem RTM-Bild ist eine Netzwerkstruktur mit trigonaler Symmetrie zu erkennen.

Diese Struktur wird als ein Netzwerk aus Domänenwänden entlang der Richtungen der dichtgepackten Pt(111)-Reihen interpretiert, wobei die Domänenwände hcp- und fcc-gestapelte Bereiche trennen. Die Domänenwände werden im RTM als 0.5\AA tiefe, enge Gräben abgebildet. Da sich nie drei Domänenwände in einem Punkt schneiden, ergibt sich eine 3-zählige Symmetrie. Der Asymmetrieparameter beträgt dabei $\delta = 0.3$.

Soweit besteht also sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Heliumstreuung und der RTM. Aber die Auswertung der RTM-Messungen ergibt, daß die Einheitszelle von einem Parallelogramm mit einer Seitenlänge von (16×16) Pt-Atomen aufgespannt wird. Diese Größe der Einheitszelle ist weder mit den hier vorgestellten He-Beugungsmessungen noch mit Heliumstreuungen und SPA-LEED Messungen [Poe94] kompatibel, die etwa eine Größe von $(25 \pm 3 \times 25 \pm 3)$ angeben.

Im Modell von Brune und Mitarbeiter [Bru94b] wird die Einheitszelle durch die Domänenwände in ein kleines und ein großes Dreieck sowie in ein Sechseck geteilt. Es wird vermutet, daß die Ag-Atome in den dreieckigen Domänen auf hcp-Plätzen, in den sechseckigen Domänen auf fcc-Plätzen sitzen.

In dem auf den RTM-Daten basierenden Modell werden die beobachteten Vertiefungen nicht als geometrischer Höhenunterschied gedeutet, denn sowohl hcp- als auch fcc- Plätze sind Muldenplätze mit derselben geometrischen Höhe. Erklärt wird die Vertiefung der

Domänenwand durch eine Kompression der Ag-Atome in der ersten Lage gegenüber einer entspannten Ag(111)-Lage, so daß die Zustandsdichte in den Domänen, gegenüber der in den Domänenwänden, erhöht ist. Da in RTM Messungen die Zustandsdichteverteilung abgebildet wird, erscheinen die Domänenwände tiefer als die Domänen.

Berechnet man mittels kinematischer Streutheorie die Streuintensitäten einer entsprechenden Domänenwandstruktur, so zeigen einfache Symmetriüberlegungen, daß sich aufgrund der gleichen geometrischer Höhe der Atome in den Domänen bzw. Domänenwänden keine Asymmetrie der Beugungsprofile ergäbe. Nur wenn ein Höhenunterschied der Atome vorliegt, kommt es zu einem zusätzlichen Phasenunterschied, der im Beugungsprofil zu einer Asymmetrie führt.

Die Anwendung der kinematischen Streutheorie läßt sich im Rahmen von SPA-LEED-Messungen [Poe94] rechtfertigen. Im Gegensatz zur He-Beugung beschreibt die Beugung niederenergetischer Elektronen die Positionen der Atomrümpfe und nicht die Korrigation der Elektronendichteverteilung. Da in den Experimenten mit SPA-LEED ebenfalls im

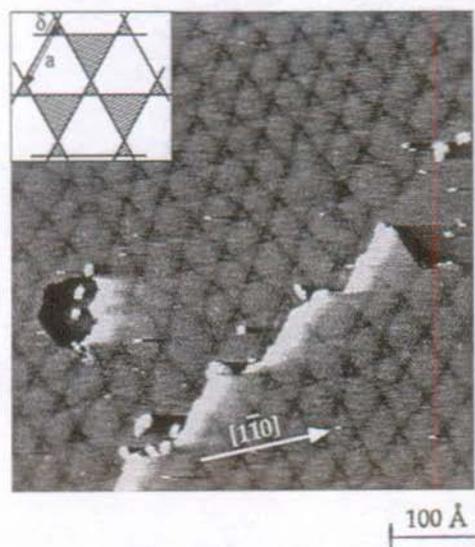


Abb. 36: RTM-Bild (aus [Bru94b]) eines Netzwerks zum Spannungsabbau von Ag auf Pt(111): aufgenommen nach Ausheilen bei einer Probertemperatur von $T_p=800\text{K}$ ($\theta=1.5\text{ML}$, $520\times 520\text{Å}$). Im Inset ist das Schema des Netzwerks zu sehen. Die Domänenwände (schwarze Linien) trennen fcc- und hcp- (schraffiert) gestapelte Domänen.

Bedeckungsbereich um zwei ML die Asymmetrie beobachtet wurde, muß im Bereich der Domänenwand eine Verschiebung der Ag-Atome senkrecht zur Oberfläche vorhanden sein, was für das Modell der Stufenversetzung spricht, jedoch nicht im direkten Widerspruch zum Domänenwand-Modell steht.

Betrachtet man andererseits das vorgeschlagene Modell (best-fit), erkennt man die sehr gute Übereinstimmung mit dem RTM-Bild- vergleiche Abb. 33 und Abb. 36

Da bisher weder die RTM- noch die He-Beugungsdaten eine genaue Bestimmung der Atompositionen in den ersten beiden Ag-Lagen erlauben kann noch kein endgültiges Strukturmodell angegeben werden. Sicher ist, daß es sich um eine sehr lokale Störung mit linearer Ausdehnung entlang der dichtgepackten Reihen handelt. Im Prinzip lassen sich die Modelle vergleichen, wenn im Domänen-Wand-Modell zusätzlich eine Relaxation senkrecht zur Oberfläche im Bereich der Domänen-Wand berücksichtigt wird, wie sie auch bei anderen Domänen-Wand Modellen, z.B. dem System Xe/Pt(111) [Zep88, Zep92], eingeführt wurden. Es wird daher angestrebt in einem nächsten Schritt, durch eine Kombination der Modelle, d.h. hcp- und fcc-Plätze für die Atome in den Domänen und eine Relaxation in einem engen Bereich an der Domänengrenze, weitere Berechnungen durchzuführen.

5 TEIL II

Röntgenbeugung an Oberflächen

1895 entdeckte Conrad Wilhelm Röntgen (erster Nobelpreisträger für Physik 1901) die nach ihm benannte Röntgenstrahlung. Bereits Anfang unseres Jahrhunderts setzte Max von Laue (Nobelpreis 1914) erstmals die Röntgenbeugung zur Bestimmung der Kristallstruktur ein. Durch den geringen Streuquerschnitt der Röntgenstrahlung mit Materie dringt diese tief in den Festkörper ein. Nur mit hohem technischen Aufwand und experimentellen Tricks ist es möglich, auch Informationen von zweidimensionalen Schichten zu erlangen, was jedoch meist einen Verzicht auf einen Großteil des Signals bedeutet und zu langen Meßzeiten führt. Dennoch wird seit den 70er Jahren Röntgenstrahlung intensiv zur Untersuchung von Oberflächen verwendet. Grund hierfür ist die Bereitstellung der intensiven Synchrotronstrahlung, deren hohe Brillanz die Meßzeiten um einen Faktor von 100 und mehr verringert.

Synchrotronstrahlung entsteht immer, wenn ein geladenes relativistisches Teilchen senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung beschleunigt wird. Auf der Erde beobachtet man dies in Teilchenbeschleunigern, wo relativistische Elektronen durch Magnetfelder abgelenkt werden. Seit den 70er Jahren werden sogar Positronen- und Elektronen-Speicherringe ausschließlich zur Produktion von Synchrotronstrahlung gebaut. Einige der größten multinationalen Zentren sind BESSY in Berlin (Deutschland), die "Photon Factory" in Tsukuba (Japan) und die NSLS in Brookhaven (USA).

Als Röntgenstrahlung bezeichnet man elektromagnetische Strahlung im Energiebereich von 1keV bis 100keV. Sie wird z.B. in Röntgenröhren von der Cu-K_α-Linie zur Verfügung gestellt, die eine Energie von 7.3keV ($\lambda=1.7\text{\AA}$) besitzt. Synchrotronstrahlung, welche elektromagnetische Strahlung ist, überdeckt ein viel größeres und zudem kontinuierliches Spektrum von Infrarotstrahlung mit einigen meV bis zur harten Röntgen- und Gammastrahlung mit Energien bis zu einigen 100keV. Will man mit monochromatischer Strahlung arbeiten, wie es z.B. bei Strukturanalysen von Oberflächen erforderlich ist, muß die geeignete Energie der Strahlung mit Hilfe von Kristallmonochromatoren ausgewählt werden. Die Monochromasie des Strahls ist um Größenordnungen besser als die von Heliumstrahlen. Die große Vorteil der Röntgenbeugung für die Strukturbestimmung von Oberflächen liegt im geringen Streuquerschnitt der Röntgenstrahlen mit Materie, so daß im allgemeinen Vielfachstreuung in den Berechnungen nicht berücksichtigt werden muß. Es ist daher möglich eine einfache kinematische Theorie anzuwenden. Im folgenden werden kurz die wesentlichen Aspekte der Röntgenbeugung an Oberflächen vorgestellt. Für Details wird auf die Referenz [Rob91] verwiesen.

5.1 Theoretische Grundlagen

Beugung am zweidimensionalen Kristallgitter:

Bei der Streuung einer Welle an einer Oberfläche wird in der kinematischen Theorie jedes Atom als ein unabhängiges lokalisiertes Streuzentrum mit einer zugehörigen Elektronenverteilung angenommen. Betrachtet man eine Kristalloberfläche, die aus $n_1 \cdot n_2$ Einheitszellen besteht, so ergibt sich bei einem einfallenden Strahl mit der Intensität A_0^2 für die gestreute Intensität I_S :

$$\begin{aligned}
 I_S &= A_0^2 r_e^2 |F(\mathbf{q})|^2 \left| \sum_{j_1=1}^{n_1} \sum_{j_2=1}^{n_2} e^{i\mathbf{q}(j_1 \mathbf{a}_1 r_1 + j_2 \mathbf{a}_2 r_2)} \right|^2 \\
 &= I_0 r_e^2 |F(\mathbf{q})|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} n_1 q_1 a_1\right) \sin^2\left(\frac{1}{2} n_2 q_2 a_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} q_1 a_1\right) \sin^2\left(\frac{1}{2} q_2 a_2\right)} \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

Die Vektoren $a_1 r_1$ und $a_2 r_2$ spannen eine primitive Einheitszelle der Oberfläche auf, a_1 und a_2 sind die Gitterabstände dieser Einheitszellen. $F(\mathbf{q})$ ist der Strukturfaktor der Einheitszelle, und r_e ist der klassische Elektronenradius. Der Impulsübertrag ist im Basissystem der Einheitsvektoren der Oberfläche gegeben durch $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_f = \sum \mathbf{r}_j q_j$.

Befinden sich n_K Atome in der Einheitszelle, so gilt für den Strukturfaktor $F(\mathbf{q})$:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^{n_K} f_j(q) \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (5.2)$$

Hier ist $f_j(q)$ der atomare Formfaktor, wobei \mathbf{r} die Position des Atoms in der Einheitszelle angibt.

Genau wie im dreidimensionalen Fall ergeben sich Maxima, wenn zwei Laue Bedingungen erfüllt sind:

$$\begin{aligned}
 q_1 a_1 &= 2\pi h \\
 q_2 a_2 &= 2\pi k
 \end{aligned} \quad (5.3)$$

wobei h und k ganze Zahlen sind. Für die Intensität I_M gilt:

$$I_M(\mathbf{q}) = I_0 r_e^2 |F(\mathbf{q})|^2 n_1^2 n_2^2 \quad (5.4)$$

Da keine Laue Bedingung für q_3 zu erfüllen ist erhält man auf Grund der Laue Konstruktion "diffraction rods" (Beugungs Stäbe). Diese sind ein besonderes Charakteristikum der Beugung an einem zweidimensionalen Kristallgitter.

"Crystal truncation rods"

Die Informationstiefe der Röntgenstrahlung besteht nicht aus einer einzigen Atomlage, sondern hat eine endliche Ausdehnung in der dritten Dimension. Ein Kristall, der aus n_3 Lagen mit $n_1 \cdot n_2$ Einheitszellen besteht, hat eine totale Streuintensität I_K analog zu Gl.(5.1) von:

$$I_K(\mathbf{q}) = I_0 r_e^2 |F(\mathbf{q})|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}n_1q_1a_1\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}n_2q_2a_2\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}n_3q_3a_3\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}q_1a_1\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}q_2a_2\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}q_3a_3\right)} \quad (5.5)$$

Sind die beiden Laue Bedingungen aus Gl.(2.12) erfüllt und zusätzlich die für die Beugung an einem dreidimensionalen Gitter erforderliche Laue Bedingung für q_3 :

$$q_3a_3 = 2\pi l \quad (5.6)$$

hat man einen Bragg-Peak des Kristalls. Für den Fall, daß diese Bedingung nicht erfüllt ist, aber die Dicke der Schicht n_3a_3 sehr groß ist im Vergleich zur instrumentellen Auflösung kann über $\sin^2\left(\frac{1}{2}n_3q_3a_3\right)$ gemittelt werden, und man erhält für die Intensität der "Crystal truncation rods (CTR)" in Abhängigkeit von q_3 :

$$I_K\left(\frac{2\pi h}{a_1}, \frac{2\pi k}{a_2}, q_3\right) = I_0 r_e^2 |F|^2 n_1^2 n_2^2 \frac{1}{2 \sin^2\left(\frac{1}{2}q_3a_3\right)} \quad (5.7)$$

Die "CTR" haben die gleiche Größenordnung in der Intensität wie die "diffraction rods" einer einzelnen Monolage (vgl. Gl.(5.1)). Sie haben jedoch einen typischen Kurvenverlauf entsprechend dem von q_3 abhängenden Faktor $\sin^2\left(\frac{1}{2}q_3a_3\right)^{-2}$, während entlang der "diffraction rods" die Intensität konstant ist. Es folgt daher, daß bei Strukturen, die mehr als eine Monolage dick sind, eine mehr oder weniger ausgeprägte Modulation in Abhängigkeit von q_3 erfolgt. Ein Beispiel für CTR's ist in Abb. 37 gezeigt. Aus dem Kurvenverlauf der Intensitätsvariation entlang der "diffraction rods" können wichtige Aussagen über die Rauigkeit der Oberfläche und die Dicke der Struktur gewonnen werden.

Korrekturen für raue Oberflächen

Unter Berücksichtigung eines Parameters β ($0 < \beta < 1$), der nach einem Modell von Robinson [Rob86] ein Maß für die atomare Rauigkeit der Oberfläche ist, können Abweichung vom erwarteten Kurvenverlauf der CTR's (Gl.(5.7)) erklärt werden. Dabei gibt β die

Bedeckungsanteile in den aufgedeckten Lagen der Oberfläche an. Ausgehend von der letzten voll besetzten Lage sind die folgenden i Lagen zu einem Anteil von β^i belegt.

Unter Berücksichtigung der Rauigkeit erhält man für den Intensitätsverlauf I_R der CTR's:

$$I_R \left(\frac{2\pi h}{a_1}, \frac{2\pi k}{a_2}, q_3 \right) = I_0 r_e^2 |F| n_1^2 n_2^2 \frac{(1-\beta)}{1+\beta^2 - 2\beta \cos(q_3 a_3)} \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{1}{2} q_3 a_3 \right)} \quad (5.8)$$

Die Streuung an einer so erzeugten Oberfläche führt zu einer stärkeren Konzentration der Intensität an den Bragg-Peaks und einer Verringerung in der Zonenmitte (s. Beispiel in Abb. 37).

Debye-Waller-Effekt:

Bei der Berechnung der Strukturfaktoren muß zudem auch die thermische Bewegung der Atome berücksichtigt werden. Deren Einfluß auf den Strukturfaktor kann einfach durch Multiplikation des atomaren Formfaktors mit einem Debye-Waller Faktor erfolgen [Deb14]. Für eine Streuung in x -Richtung ergibt sich:

$$e^{-M} = e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} = e^{-\frac{1}{2} q^2 \langle u_x^2 \rangle} \quad (5.9)$$

wobei $B = 8\pi^2 \langle u_x^2 \rangle$ der Temperaturfaktor und $\langle u_x^2 \rangle$ die mittlere quadratische Auslenkung aus der Ruhelage ist. Je nach Güte der Daten kann ein gemeinsamer B -Faktor für alle Atome der

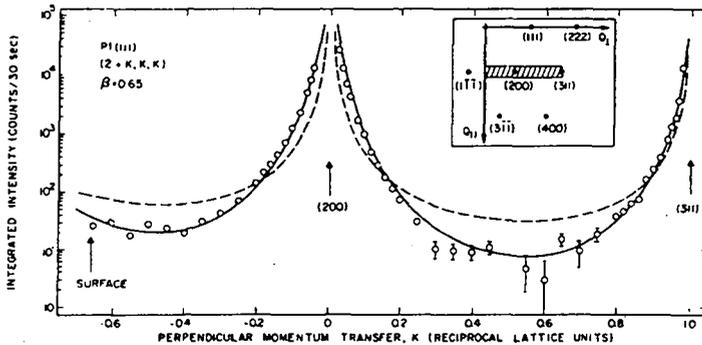


Abb. 37: Beispiel für "Crystal truncation rods": "Crystal truncation Rods" gemessen an einer Pt(111)-Oberfläche. Im Inset ist der gemessene Bereich (reziproker Raum) schraffiert. Die gestrichelte Kurve zeigt den erwarteten Verlauf für eine glatte Oberfläche. Unter Berücksichtigung der atomaren Rauigkeit ergibt sich die durchgezogene Kurve, die die Meßdaten gut beschreibt. Entnommen aus [Rob86].

Struktur oder für jedes Atom ein eigener B -Faktor ermittelt werden.

Wann ist Röntgenbeugung oberflächensensitiv ?

Um die Informationen, die aus den tieferen Lagen des Kristalls stammen, zu unterdrücken, nutzt man bei der Röntgenbeugung das Phänomen der externen Totalreflexion an einer Festkörper-Vakuum Grenzfläche aus. Bei Einfallswinkeln α_i (die Einfallswinkel werden gegen die Oberfläche gemessen, vgl. Abb. 38b) unterhalb des Einfallswinkels für Totalreflexion α_c treten im Innern des Festkörpers exponentiell in z -Richtung gedämpfte Röntgenwellenfelder auf, die nur den oberflächennahen Bereich bis zu einer Tiefe von 50\AA ausleuchten. Man arbeitet daher bei der Röntgenbeugung für oberflächensensitive Untersuchungen im Bereich der Totalreflexion. Bei den meisten Materialien liegt der Einfallswinkel α_c der Totalreflexion für Röntgenwellen im Bereich von $0.1^\circ < \alpha_c < 0.6^\circ$. Da der Einfallswinkel durch die Nebenbedingung der Totalreflexion vorgegeben wird, sind insgesamt mindestens 4 Freiheitsgrade zur Einstellung der Streugeometrie erforderlich, um den reziproken Raum zu erfassen [Rob91].

5.2 Experimenteller Aufbau der UHV-Röntgenstreuapparatur

Die für die hier beschriebenen Experimente benutzte Röntgenstreuapparatur [Fuo84] ist an der "X16a beamline" der National Synchrotron Light Source (NSLS), in Brookhaven (USA) installiert und wird von den AT&T Bell Laboratories betrieben. Das Prinzip beruht auf einem "four-cycle" Mechanismus (vier Freiheitsgrade für die Bewegung im Raum). Die UHV-Apparatur ist mit einer Ionenstäuberkanone zur Präparation des Kristalls sowie einem konventionellen LEED-System und einem CMA-Auger-System ausgerüstet.

Neben der räumlichen Bewegung der Probe wird der vierte Freiheitsgrad durch eine Bewegung

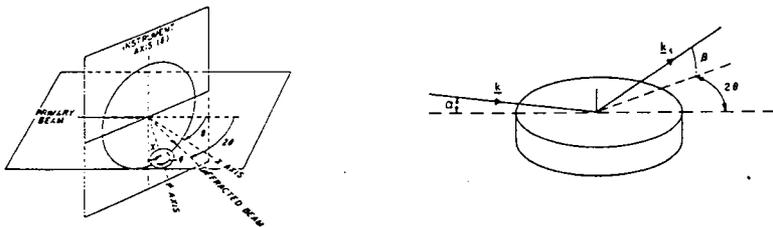


Abb. 38: a) Winkelkonvention für Röntgenstreuung bei einem "four-circle" Mechanismus, entnommen aus [Bus67], b) Streuung unter streifendem Einfall, Einfallswinkel α und Ausfallswinkel β liegen im Bereich des Winkels α_c für Totalreflexion

des Detektors erzielt. Der Streuwinkel zwischen Detektor und einfallendem Strahl ist als (2θ) definiert und die Probe kann um die Eulerwinkel (θ, χ, ϕ) gedreht werden. Die Winkelkonventionen sind aus Abb. 38a zu ersehen. Durch die Vorgabe einer Nebenbedingung für die Bewegung, wie z.B. der Streuung unter streifendem Einfall (Einfallswinkel α und Ausfallswinkel β liegen im Bereich des Winkels α_c für Totalreflexion), ist ein Scan im reziproken Raum mit einer nicht-linearen Transformation auf die vier Drehwinkel $(2\theta, \theta, \chi, \phi)$ verbunden und wird hier nicht explizit behandelt. Zur Strahlseite ist ein Berylliumblech in die Wand der UHV-Kammer eingesetzt, damit die Röntgenstrahlen ein- und austreten können. Zwischen dem Austrittsspalt des Synchrotron-Speicherrings und der Probe befindet sich ein Monochromator, ein Fokussierungsspiegel sowie weitere Blenden zur Positionierung und Kollimation des einfallenden Strahls.

Aus dem Aufbau des Experiments ergeben sich Korrekturen der Daten. Der zur Streuung beitragende Teil der Probenoberfläche, der durch eine Eintrittsblende vor und eine Austrittsblende nach der Probe begrenzt wird, ergibt sich aus den beiden Spaltbreiten L_1 und L_2 zu $L_1 L_2 \sin(2\theta)$. Zudem ist die Synchrotronstrahlung in der horizontalen Ebene stark polarisiert. Liegt die Streuebene in der Horizontalen, so muß die gemessene Intensität durch einen Faktor $\cos^2(2\theta)$ dividiert werden. Im Fall, daß 2θ im Bereich von 90° ist, muß dieser Faktor entsprechend der Polarisation des Strahls modifiziert werden. Weitere Korrekturen hängen von dem jeweiligen Meßdurchführung ab.

6 (1xn)-Rekonstruktionen der Pt(110)-Oberfläche

Die Strukturen der (110)-Oberflächen von Pt, Au und Ir sind seit vielen Jahren intensiv untersucht worden. Neben der (1x2)-Rekonstruktion der reinen Pt(110)-Oberfläche wird auch von anderen stabilen (1xn, n=3,4,5,7,..)-Rekonstruktionen berichtet. In diesem Kapitel werden die mittels Röntgenbeugung beobachtete (1x2)- bzw. (1x3)-Rekonstruktion, ihre Präparation und der Übergang zwischen der (1x2) und (1x3)-rekonstruierten Oberfläche beschrieben. Die Beobachtungen werden ergänzt und verglichen mit Beobachtungen in der Heliumstreuung und der Rastertunnelmikroskopie [Hor94]. Eine detaillierte Strukturanalyse der (1x3)-Rekonstruktion konnte mittels der Röntgenbeugung durchgeführt werden.

6.1 Beobachtung von (1xn)-Rekonstruktionen

6.1.1 Struktur der reinen Pt(110)-Oberfläche:

Für die reinen und ausgeheilten Pt, Au und Ir (110)-Oberflächen ist mit LEED eine (1x2)-Rekonstruktion entsprechend dem "missing-row"-Modell bestimmt worden [Fer88, Mor85, Cha86]. In dem Modell der "missing-row"-Struktur fehlt jede zweite der dichtgepackten Reihen in der obersten Lage (s. Abb. 39). Die "missing-row"-Struktur der Pt- und Au(110)-Oberfläche ist ebenfalls mit Hilfe der Röntgenbeugung bestimmt worden [Vli90].

| | Δd_{12} | Δd_{23} | p_2 | p_4 | b_3 |
|---------------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|
| x-ray [Vli90] | -0.27 | -0.11 | 0.05 | 0.04 | - |
| LEED [Fer88] | -0.28 | -0.10 | 0.04 | 0.05 | 0.17 |

Tabelle 4: In der Tabelle sind die vertikalen (Δd) und horizontalen (p) Atomverschiebungen für die Pt-Einheitszelle in Bezug auf die Lage (1-5) angegeben.

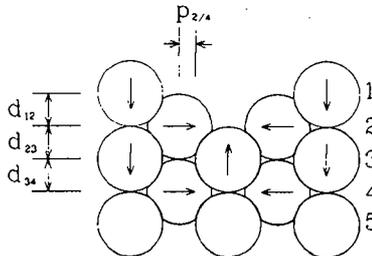


Abb. 39: Schematische Darstellung der Atomanordnung für die Einheitszelle der (1x2)-rekonstruierten (110)-Oberfläche vom "missing-row"-Typ.

In Tabelle 4 sind zum Vergleich die mit Röntgenbeugung [Vli90] bzw. LEED [Fer88] bestimmten Atomverschiebungen innerhalb der Einheitszelle der "missing-row"-Struktur angegeben.

Durch das Fehlen eines Atoms der obersten Lage im Zentrum der Einheitszelle liegt im Vergleich zur (1x1)-rekonstruierten Oberfläche eine starke Korrugation der Elektronendichteverteilung an der Oberfläche vor. Das System ist immer bestrebt die freie Oberflächenenergie zu minimieren, so daß der, durch die Lücke entstandene Freiraum, zu leichten Verschiebungen der Atompositionen führt. Die Atome in der zweiten und dritten Lage verschieben zur Mitte der Einheitszelle. Am Rand der Einheitszelle wird, die durch diese Verschiebung entstandene elektronische Lücke, durch eine Verschiebung der Atome am Rand der Einheitszelle nach unten kompensiert. Der Vergleich, der mit Röntgenbeugung bestimmten Atomverschiebungen, mit dem hier ausgewählten LEED-Experiment (s. Tabelle 4) zeigt, daß von einer gut bestimmten Struktur der reinen Pt(110)-Oberfläche ausgegangen werden kann.

6.1.2 Präparation von (1xn)-Rekonstruktionen

Im folgenden werden die in der Literatur beschriebenen Beobachtungen vorgestellt, wo außer der (1x2)-Rekonstruktion weitere (1xn)-Rekonstruktionen auftraten. In vielen Fällen werden die (1xn, n>2)-Rekonstruktionen nur bei Verwendung neuer Proben während der anfänglichen Probenpräparation beobachtet und sind in anderen Experimenten meist nicht reproduzierbar.

Salmerón and Somorjai [Sal80] beobachteten mittels LEED auf der Pt(110)-Oberfläche neben der (1x2)- auch eine (1x3)-, (1x5)- und (1x7)-Rekonstruktion. Die Rekonstruktionen traten nach *Heizen in einer Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen über 800°C* auf. Mit AES konnte kein Sauerstoff auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Während die (1x2)-rekonstruierte Oberfläche durch Adsorption von CO in die (1x1)-Phase überging, blieb die (1x3)-Rekonstruktion im wesentlichen unverändert.

Eine (1x3)-Rekonstruktion wurde auch schon von Moritz und Wolf 1979 [Mor79] mittels LEED auf der Au(110)-Oberfläche beobachtet. Die Erzeugung dieser Struktur schien jedoch von speziellen Bedingungen der *Ionenerstäubung* und den Kühlraten abzuhängen.

Mundschauf und Vanselow [Mun84] beobachteten ebenfalls eine (1x3)-Rekonstruktion auf der Pt(110)-Oberfläche, die nach *Heizen der Probe auf über 800°C* auftrat. Sie erklärten dies mit geringen Verunreinigungen von Si und S, die auch mittels AES nachgewiesen werden konnten.

1987 berichteten Fery, Moritz und Wolf [Fer88] sowohl vom Auftreten einer (1x2)- als auch einer (1x3)-Rekonstruktion auf der Pt(110)-Oberfläche bei ihren LEED Messungen. Die Präparation der (1x3)-Rekonstruktion erforderte ein *Heizen in einer Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen oberhalb von 1200K*. Heizen über 1800K erzeugte wieder die (1x2)-Rekonstruktion. Es wurden drei verschiedene Modelle für die Atomanordnung der (1x3)-Rekonstruktion vorgeschlagen. Alle beruhen auf dem Fehlen von dichtgepackten Reihen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung und werden als "facet"-, "one missing row"- und "two missing row"-Modell bezeichnet. Als am besten mit den LEED-Daten vereinbar zeigte sich das "facet"-Modell, bei dem zwei Reihen in der ersten und eine in der zweiten Lage fehlen. Dabei sind die Seiten der Einheitszelle (111)-Facetten (s. Abb. 40b).

Stock und Mitarbeiter [Sto90] beobachteten mit RHEED (1xn)-Rekonstruktionen ($n=2-5$) auf der Pt(110)-Oberfläche, also auch eine (1x4)-Rekonstruktion. Die (1x3)- und (1x5)-Rekonstruktionen entstanden nach *Heizen der Probe auf über 800°C*, jedoch unterschiedlichen Kühlzyklen. Auf der Probe konnte mit AES eine Ca Verunreinigung im Prozentbereich nachgewiesen werden, welches offensichtlich aus dem Festkörper an die Oberfläche segregiert war. (1x2)- und (1x4)-Rekonstruktion wurden nach verschiedenen Heiz-

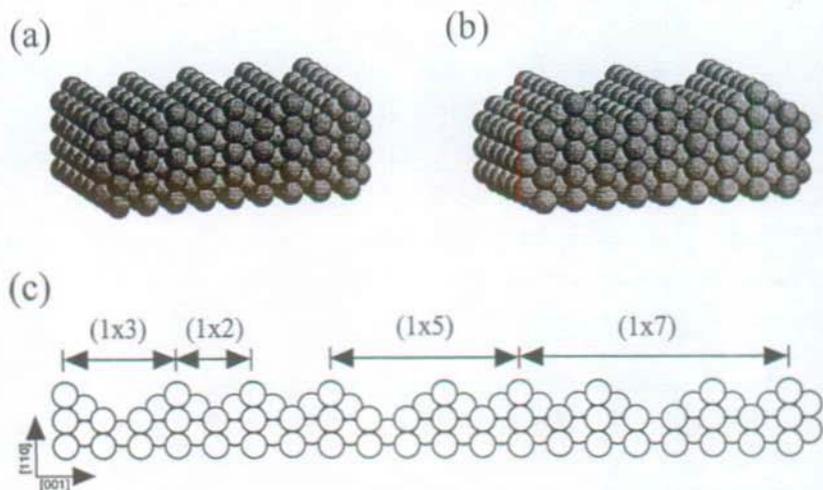


Abb. 40: Schematische Darstellung von (1xn)-Rekonstruktionen der Pt(110)-Oberfläche: a) "missing-row"-Modell der (1x2)-Rekonstruktion, b) "facet"-Modell der (1x3)-Rekonstruktion, c) Einheitszelle von (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktion, Abwechselnde Anordnung von (1x2)- und (1x3)-Einheitszellen ergibt eine (1x5)-Rekonstruktion.

und Kühlzyklen unterhalb 800°C auf einer Ca freien Oberfläche beobachtet. Allerdings wurde im Falle der (1x4)-Rekonstruktion eine Si-Verunreinigung festgestellt [Tha92].

Masson und Rabalais [Mas91] erzeugten eine (1x3)-Rekonstruktion durch *mehrere Heizzyklen bei 1300°C*. Durch Sauerstoffbegasung konnte diese wieder in eine (1x2)-Phase überführt werden. Die (1x3)-Rekonstruktion war auch hier mit Verunreinigungen (Ca, K und P) verbunden, die aus dem Festkörper an die Oberfläche segregiert waren und mittels AES und XPS nachgewiesen werden konnten.

Betrachtet man alle Präparationsangaben zur Erzeugung der (1xn)-Rekonstruktionen, so fällt auf, daß fast alle mit einem Heizen der Probe auf eine sehr hohe Temperaturen, in der Regel oberhalb 1100K, verbunden sind. Betrachtet man die weiteren *experimentellen Details*, so kommt man zu der Vermutung, daß die von der (1x2)-Rekonstruktion abweichenden (1xn)-Rekonstruktionen durch geringe Verunreinigungen, die aus dem Festkörper an die Oberfläche segregieren, verursacht werden. Die (1xn)-Rekonstruktionen (n=3-7) werden also durch geringe Mengen von Verunreinigungen an der Oberfläche stabilisiert. Dies erklärt warum in den Untersuchungen nach vielen Zyklen des Reinigens nur noch die (1x2)-Rekonstruktion beobachtet wird. Auch für die (1x3)-Rekonstruktion von Au(110) sprechen Beobachtungen für eine Stabilisierung durch Verunreinigungen [Häb89, Hel89, Fly91, Ock92].

6.2 Beobachtungen von (1xn)-Rekonstruktionen in der Heliumstreuung und der Rastertunnelmikroskopie

In der Heliumstreuapparatur wurde eine bereits früher für andere Untersuchungen verwendete Pt(110)-Probe wieder eingebaut. Der Pt(110)-Kristall wurde durch Zyklen von Ionenzerstäuben mit Ar⁺-Ionen mit einer Energie von 0.7keV und Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre von ($p_{O_2}=1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T_p=900$ K) gereinigt. Zunächst wurde eine(1x2)-Rekonstruktion beobachtet, jedoch nach einer längeren Beobachtung der Probe mit LEED entstanden verschiedene (1xn)-Rekonstruktionen. Es wird vermutet, daß Verunreinigungen vom Filament der Elektronenkannone an die Oberfläche gelangten. In Abb. 41 sind He-Beugungsprofile senkrecht zu den dichtgepackten Reihen, der [001]-Richtung, abgebildet. Die Anordnung der Überstrukturpeaks zeigt eine (1x2)-, eine (1x3)-, eine (1x5)-Rekonstruktion sowie eine Kombination von (1x2)- und (1x5)-Rekonstruktion. Im letzten Fall liegt eine Superposition von (1x2)- oder (1x5)-rekonstruiertem Bereich auf der Oberfläche vor.

Eine genaue Vorstellung über die Atomanordnung in der Einheitszelle existiert nur von den Einheitszellen der (1x2)- und der (1x3)-Rekonstruktion. Modelle für die (1x2)- und (1x3)-

rekonstruierte (110)-Oberfläche, wie sie zum Beispiel von Fery und Mitarbeiter [Fer88] bestimmt wurden, sind in Abb. 40 abgebildet. Das "facet" Modell soll in der folgenden Betrachtung als ein Beispiel dienen. Es kann bei den folgenden Betrachtungen auch durch die anderen vorgeschlagenen Modelle, dem "one missing row"- oder "two missing row"-Modell ersetzt werden.

In einem einfachen Ansatz lassen sich aus den beiden Grundbausteinen der (1x2)- und der (1x3)-Einheitszelle verschiedene (1xn, n=5,7,...)-Einheitszellen zusammensetzen (Ausnahme ist z.B. die (1x4)-Rekonstruktion). Zum Beispiel ergibt die Aneinanderreihung einer (1x2)- und einer (1x3)-Einheitszelle eine (1x5)-Einheitszelle (s. Abb. 40c)

Eine RTM-Messung [Hor94] einer Pt(110)-Oberfläche zeigt das Auftreten von (1x2)- und

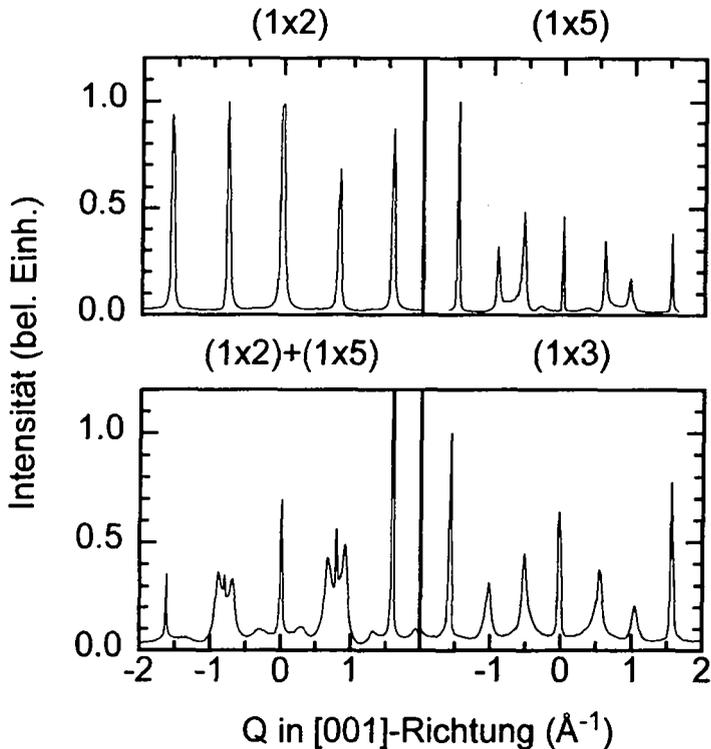


Abb. 41: Beugungsbilder kontaminierter Pt(110)-Oberflächen: Heliumbeugungsspektren entlang der {001}-Richtung bei einer Oberflächentemperatur von $T_F=300\text{K}$ und einer Strahlenergie von $E_{He}=17.8\text{ meV}$ ($\theta_i+\theta_f=90^\circ$) aufgenommen.

(1x3)-Rekonstruktionen in einer periodischen Anordnung (s. Abb. 42), so daß ein (1x5)-rekonstruiertes Gebiet (Rechteck b) entsteht. Ferner sind auch ausschließlich (1x3)-rekonstruierte Gebiete (Rechteck a) auf der Oberfläche zu finden. Es liegt eine Koexistenz von verschiedenen (1xn)-Rekonstruktionen auf einem kleinen Raum vor.

Auch bei der Probe, die bei den RTM-Messungen verwendet wurde, sind die Umstände, die zum Auftreten der verschiedenen (1xn)-Rekonstruktionen führen, nicht wohldefiniert. Nach vielen Reinigungszyklen konnte jedoch nur noch eine (1x2)-Rekonstruktion beobachtet werden.

Im Rahmen des vorgeschlagenen einfachen Modells kann das Auftreten der (1xn)-Rekonstruktionen wie folgt erklärt werden. Es gibt zwei besonders stabile Rekonstruktionen, die (1x2)-Rekonstruktion und die (1x3)-Rekonstruktion. Im Koexistenzbereich der beiden Strukturen ergeben sich die anderen (1xn)-Rekonstruktionen, wenn sich in einem Gebiet eine feste Abfolge von (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktion einstellt. Auch theoretisch sind die (1x2)-

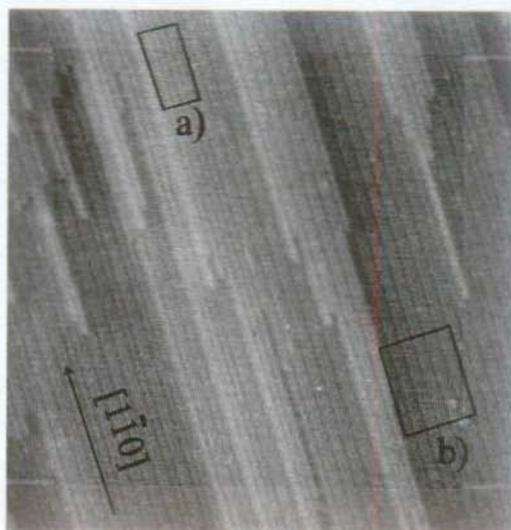


Abb. 42: RTM-Bild einer Pt(110)-Oberfläche ($(770\text{\AA})^2$, $U=-0.4\text{V}$, $I=2\text{nA}$) mit verschiedenen (1xn)-Rekonstruktionen, aufgenommen bei Raumtemperatur. Der Pfeil markiert die $[1\bar{1}0]$ -Richtung. a) (1x3)-Rekonstruktion (Fehlen von zwei Reihen in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung), b) (1x5)-Rekonstruktion, gebildet aus (1x2) und (1x3)-Rekonstruktion (Abwechselnd fehlt eine bzw. zwei Reihen in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung).

und die (1x3)-Rekonstruktion von Pt(110) und Au(110) gegenüber anderen (1xn)-Rekonstruktionen favorisiert [Foi87,Erc87] und haben beide ähnliche Energien. Es ist daher leicht vorstellbar, daß bereits kleinste Mengen von Verunreinigungen die treibenden Kräfte für den Wechsel zwischen den beiden Strukturen sind.

6.3 Beobachtung der (1x3)-Rekonstruktion in der Röntgenbeugung

Es wurde eine frisch polierte Pt(110)-Probe in die Röntgenstreuapparatur eingebaut. Die Orientierung der Probe wurde anhand zweier Bragg-Peaks des Kristalls bestimmt. Auf diese Weise wird die exakte Kenntnis des Kristallgitterabstands für eine Eichung der Drehwinkel genutzt. Die tetragonale Anordnung zur Indizierung des Kristalls mit Miller Indizes hkl erfolgte so, daß eine Variation von h den Wellenvektorübertrag in [001]-Richtung, d.h. senkrecht zu den dichtgepackten Reihen und l den Wellenvektorübertrag senkrecht zur

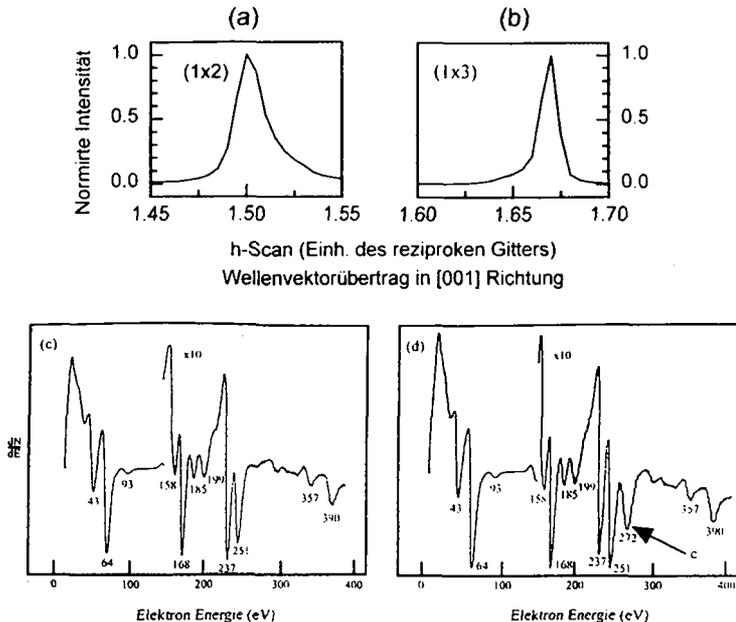


Abb. 43: Röntgenbeugungsprofile in [001]-Richtung aufgenommen mit einer Energie von 7.5keV: a) (1x2)-Rekonstruktion, b) (1x3)-Rekonstruktion, c) Auger Spektrum bei (1x2)-Rekonstruktion, d) Auger Spektrum bei (1x3)-Rekonstruktion, Erläuterungen s. Text.

Oberfläche ändert. Die instrumentelle Auflösung wird durch einen 2-mm breiten Spalt definiert, der 600mm von der Probe entfernt direkt vor dem Detektor positioniert ist. Diese Anordnung ergibt eine Halbwertsbreite (HWHM) des gestreuten Strahls von $w=0.006\text{\AA}^{-1}$.

Die Reinigung der Oberfläche erfolgte durch Zyklen von Ionenzerstäuben mit Ar^+ -Ionen bei einer Energie von 1keV ($T_p=500^\circ\text{C}$), Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre von $1\cdot 10^{-6}$ mbar bei $T_p=600^\circ\text{C}$ und abschließendem Heizen bei $T_p=600^\circ\text{C}$ unter UHV-Bedingungen.

Betrachtet man die Probe nach dem Sauerstoffglühen, so zeigen Röntgenbeugungsprofile eine (1x2)-Rekonstruktion. In Abb. 43a ist ein Röntgenbeugungsprofil um die (1.5,0,0,0.05)-Position in [001]-Richtung dargestellt. Das Peakmaximum liegt bei 1.501 ± 0.002 .

Anschließendes Heizen der Probe bei 600-800°C führt zu einer gut geordneten (1x3)-Rekonstruktion. Das in Abb. 43b gezeigte Röntgenbeugungsprofil um den Punkt (1.5,0,0,0.05) hat sein Peakmaximum bei 1.66 ± 0.002 .

Der Übergang zwischen Pt(110)(1x2) und Pt(110)(1x3)

1. (1x2) nach (1x3):

Der Übergang zwischen der (1x2)- und der (1x3)-Rekonstruierten Oberfläche wurde in beide Richtungen untersucht. Nach jedem Präparationsschritt wurde die Zusammensetzung der Oberfläche mittels AES bestimmt. Abb. 43b zeigt ein typisches Augerspektrum nach Ionenzerstäuben. Durch das Heizen der Probe steigt das Signal bei 272eV stark an (s. Abb.

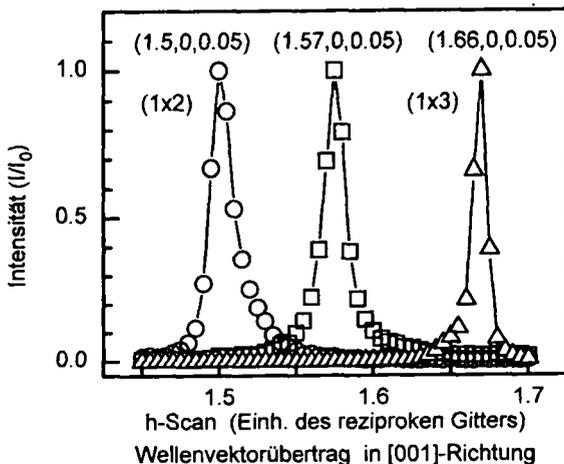


Abb. 44: Röntgenbeugungsprofile entlang der [001]-Richtung, gemessen mit einer Energie der Röntgenstrahlen von 7.5keV: (1x2)-Rekonstruktion geht durch Heizen oberhalb 600°C kontinuierlich in eine (1x3)-Rekonstruktion über.

43c). Dieses Signal entspricht einer Kohlenstoffkontamination (C) der Oberfläche. Der Kohlenstoff segregierte aus dem Kristall an die Oberfläche. Ein starker Peak bei 272eV entsteht immer in Verbindung mit einer (1x3)-rekonstruierten Oberfläche.

Eine (1x2)-rekonstruierte Oberfläche wurde auf eine Temperatur von 600°C geheizt und dort gehalten. Dabei wurden um die (1.5,0,0.05)-Position Beugungsprofile in [001]-Richtung (h-Scans) mit einer Meßzeit von etwa 2min/Profil aufgenommen. Die zeitliche Entwicklung der Peakprofile von der Kohlenstofffreien (1x2)- zur Kohlenstoffreichen (1x3)-Rekonstruktion wurde verfolgt. Eine kontinuierliche Peakverschiebung von der halbzahligen zur drittelzahligen Position wurde dabei beobachtet (s. Abb. 44).

Die Peakform konnte gut durch eine Hendrick-Teller Profilform [Hen42] wiedergegeben werden. Das Hendrick-Teller Profil beschreibt die Beugung (speziell die Röntgenbeugung) an einer Oberfläche, bestehend aus Einheitszellen, deren Anordnung jedoch nicht streng periodisch ist, so daß ein zusätzlicher Phasenunterschied auftritt. Durch Mischen von (1x2)-, (1x3)- und (1x5)- Einheitszellen (unterschiedliche Strukturaktoren) konnten die Profile im gesamten Übergang angepaßt werden.

In Abb. 45 sind die Anteile der einzelnen (1xn)-Rekonstruktionen aufgetragen. Man erkennt, daß während des Übergangs ein großes Gebiet einer geordneten (1x5)-Rekonstruktion

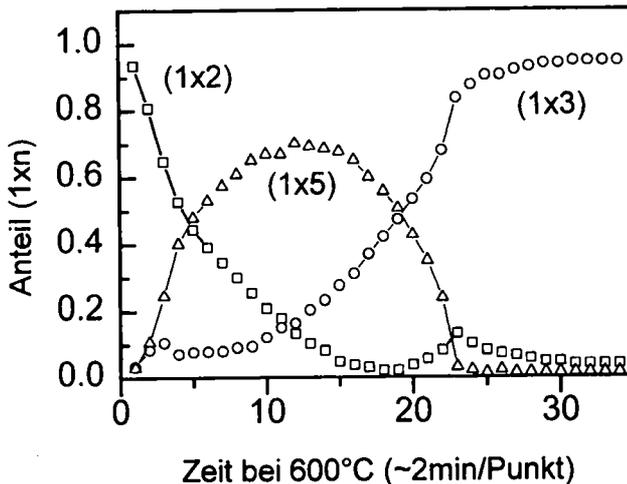


Abb. 45: Übergang von der Pt(110)-(1x2)-Rekonstruktion zur Pt(110)-(1x3)-Rekonstruktion. Aufgetragen sind die (1x2)-, (1x3)- bzw. (1x5)- rekonstruierten Anteile, die aus einer Anpassung der Peakprofile mit einer Hendrik-Teller-Profilform bestimmt wurden. Erläuterungen siehe Text.

entsteht. Da sich die (1x5)- aus einer (1x2)- und (1x3)-Rekonstruktion (s. Abb. 40) zusammensetzen läßt, kann vermutet werden, daß sich auf einem Teil der Oberfläche eine exakte Aufeinanderfolge von (1x2)- und (1x3)- Rekonstruktionen einstellt. Für eine gute Anpassung der theoretischen Profile an die gemessenen Peakprofile war eine Berücksichtigung großer Einheitszellen (z.B. (1x7)) nicht notwendig.

Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Röntgen- und der Heliumbeugung- (vgl. Abb. 41) sowie der RTM-Untersuchung (vgl. Abb. 42).

2. (1x3) nach (1x2):

Bei einer Probertemperatur von 600°C wurde Sauerstoff in die Kammer eingelassen ($p_{O_2}=2 \cdot 10^{-8}$ mbar) und wiederum eine Folge von Beugungsprofilen in [001]-Richtung (h-Scans) aufgenommen. Mit Hilfe der Adsorption von Sauerstoff bei hohen Temperaturen (600-800°C) kann der Kohlenstoff nach Bildung von CO desorbiert werden. Dabei findet gleichzeitig ein Übergang von der (1x3)- zur (1x2)-Rekonstruktion statt. Die gemessenen Beugungsprofile zeigen die gleichen Charakteristiken wie beim Heizen und lassen sich in analoger Weise zu den vorher erklärten Peakprofilen interpretieren. Hier erfolgte bisher noch keine Anpassung der Peakprofile durch ein Hendrick-Teller Profil.

Unter Berücksichtigung aller in den letzten Kapiteln zusammengetragenen Informationen gelangt man zu dem Schluß, daß die reine Pt(110)-Oberfläche (1x2)-rekonstruiert ist und alle (1xn)-Rekonstruktionen von der Art und der Höhe der Verunreinigungen auf der Oberfläche abhängen. Mit Ausnahme der (1x4)-Rekonstruktion [Tha92], die auch bei den hier beschriebenen Experimenten nicht beobachtet werden konnte, lassen sich die (1xn)-Einheitszellen mit ($n=5,7,\dots$)⁶ durch Kombination von (1x2)- und (1x3)-Einheitszellen erzeugen. Die Konzentrationen der Verunreinigung bestimmt damit das Verhältnis von (1x2)- zu (1x3)- rekonstruierten Bereichen der Oberfläche. Dabei bilden sich Gebiete aus, die über mehrere Einheitszellen eine feste Abfolge von (1x2)- und (1x3)- haben und im wesentlichen (1x5), seltener (1x7)-rekonstruiert sind.

⁶ Eine (1x7)-Einheitszelle kann durch eine Abfolge von Einheitszellen (1x2)+(1x3)+(1x2) erzeugt werden. Gleiches kann für weitere (1xn, n=ungerade)-Rekonstruktionen durchgeführt werden.

Modulation der Strukturfaktoren:

In Abb. 46 sind die gemessenen Intensitäten als offene Halbkreise für "in plane" ($L=0.05$) und "out of plane" ($L=0.8$) abgebildet. Auffällig ist die große Variation der Strukturfaktoren entlang der "rods" von nahezu null bis zu sehr großen Werten (100% Modulation). Beispiele für die Modulation der rods sind in Abb. 47 aufgetragen. Die starke Modulation der Strukturfaktoren zeigt, daß es sich bei der (1x3)-Rekonstruktion um keine reine zweidimensionale Struktur handelt, sondern daß es mindestens in zwei Lagen zu Positionsverschiebungen der Pt-Atome kommt. Modulationen entlang der rods wurden für $Au(110)(1 \times 2)$ [Vli90] und $W(001)(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ [Alt88] ebenfalls mit Positionsänderungen in den beiden obersten Lagen erklärt.

Berechnung der Einheitszelle:

Die gemessenen Strukturfaktoren eignen sich, um an Hand eines Modells die Positionen der Atome innerhalb einer Einheitszelle zu bestimmen. Ausgangsmodell war das "facet"-Modell, wie es von Fery und Mitarbeitern [Fer88] bestimmt wurde (vgl. Abb. 40).

Zur Bestimmung der Struktur der Einheitszelle wird ein Vergleich zwischen den gemessenen und den an Hand des Modells berechneten Strukturfaktoren durchgeführt. Dabei erfolgte die Beurteilung der Anpassung durch einen χ^2 -Test.

Ohne Positionsverschiebungen gegenüber den Kristallpositionen des "facet"-Modells ergibt sich ein Wert für χ^2 von 16.6, was bereits eine gute Übereinstimmung zeigt. Zum Vergleich ergibt das "double missing row"-Modell (nur zwei fehlende Reihen in der obersten Lage) mit Positionen, wie sie von Masson und Rabalais [Mas91] bestimmt wurden, ein χ^2 von 49. Dies

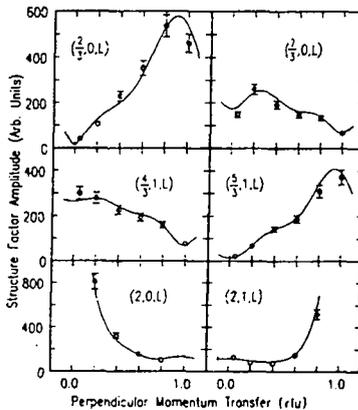


Abb. 47: Beispiele für Strukturfaktoren entlang der rods

ist eine deutlich schlechtere Übereinstimmung.

Die aus den LEED Messungen [Fer88] bestimmten Werte für die Positionsverschiebungen im "facet" Modell ergeben mit $\chi^2=9.4$ jedoch noch keine zufriedenstellende Übereinstimmung. Auch die Positionsverschiebungen, die mit MEIS [Hüb89] für eine (1x3)- Struktur von Cs/Au(110) bestimmt wurden, geben mit $\chi^2=11.4$ noch keine optimale Übereinstimmung.

Beste Übereinstimmung konnte erzielt werden, wenn die Atompositionen und Debye-Waller Faktoren (s. Kap.5.1) variiert wurden. Ferner wurde ein Parameter f eingeführt, der den Anteil der Fläche angibt, der rekonstruiert ist. Dies ist nötig, weil die Daten der ganzzahligen Peaks, die "crystal truncation rods" (CTR's), Beiträge des Kristalls enthalten. Die nicht rekonstruierten Gebiete tragen zu den CTR's bei, aber nicht zu den Daten an den drittelzahligen Positionen. Der bestimmte Wert von $f=89\%$ zeigt die gute Präparation der Oberfläche. Als weiterer Parameter wurde die Rauigkeit β eingeführt, die den Teil innerhalb der kohärenten Fläche angibt, der auf einer anderen Höhe startet (vgl. Kap.5.1). Der Wert, der sich für β ergibt, liegt bei 7% und zeigt wiederum, wie gut die Struktur ausgeheilt ist.

Alle Werte für die beste Übereinstimmung sind in Tabelle 5 aufgeführt und ergeben ein χ^2 von 2.6. Die mit diesen Werten berechneten Strukturparameter sind in Abb. 46 als gefüllte Halbkreise aufgetragen und zeigen die gute Anpassung an die gemessenen Daten.

Der Vergleich mit den aus LEED Daten bestimmten Atomverschiebungen (s. Tabelle 5) zeigt zudem eine Übereinstimmung für das "facet" Modell, wenn man die jeweiligen instrumentellen Fehler berücksichtigt. Röntgenbeugung und LEED haben unterschiedliche Genauigkeiten vertikal (0.1Å gegenüber 0.02Å) bzw. horizontal (0.01Å gegenüber 0.04Å).

Beschreibung der Einheitszelle:

In Abb. 48 ist die (1x3)-Einheitszelle mit ihren Spiegelebenen in der x-z-Ebene abgebildet. Aus ihr gehen die Verschiebungen hervor. Die x-Verschiebung läuft entlang der [001]-Richtung, senkrecht zu den dichtgepackten Reihen, und die z-Verschiebung senkrecht zur Oberfläche. Unter Berücksichtigung der p2mm Symmetrie wurden Verschiebungen und Debye-Waller Faktor der 6 Atome der ersten vier Lagen sowie eine x-Verschiebung des Atoms 7 in der fünften Lage berechnet.

Im Einzelnen verschieben sich die ersten beiden Lagen, d.h. die Atome 1 und 2 nach innen, während die dritte und die vierte Lage ein "buckling" (Welligkeit) zeigen:

| Parameter | X-ray | LEED [Fer88] | MEIS [Hüb89] |
|-----------|--------------------|--------------|--------------------|
| x_2 | 0.014(5) | 0.04 | -0.04(4) |
| x_3 | 0.019(4) | 0.01 | |
| x_6 | 0.029(5) | | |
| x_7 | 0.045(4) | | |
| z_1 | -0.08(3) | -0.18 | -0.034(6) |
| z_2 | -0.05(3) | 0.11 | -0.16(4) |
| z_3 | 0.10 | 0.18 | 0.03 |
| z_4 | 0.26 | 0.04 | |
| z_5 | -0.02(3) | 0.00 | -0.11(4) |
| z_6 | -0.05(2) | -0.01 | |
| B_1 | $4.1(4)\text{Å}^2$ | | |
| B_2 | $3.4(3)\text{Å}^2$ | | |
| B_3 | $2.7(3)\text{Å}^2$ | | |
| B_4 | $2.4(3)\text{Å}^2$ | | $1.4(4)\text{Å}^2$ |
| B_5 | $3.0(3)\text{Å}^2$ | | |
| B_6 | $2.6(3)\text{Å}^2$ | | |
| β | 0.07(2) | | |
| f | 0.89(1) | | |

Tabelle 5: Verschiebung der Atompositionen in Å für die berechnete Pt(110)(1x3) Struktur und Vergleich mit den Ergebnissen aus [Fer88] und [Hüb89]. Die Numerierung der Atome in der Einheitszelle entspricht denen in Abb. 48, und für den thermischen Parameter B gilt $B=8\pi^2\langle u^2 \rangle$. Freie Felder bedeuten, daß der jeweilige Parameter in der Berechnung nicht berücksichtigt wurde.

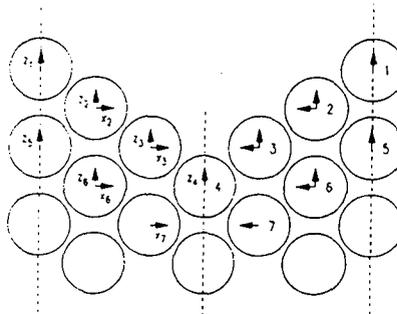


Abb. 48: "facet"-Modell der (1x3) Einheitszelle.

Die Atome 3 und 4 bewegen sich nach außen, Atom 5 und 6 dagegen nach innen. Atom 4 hat die größte Positionsverschiebung, obwohl es nominell in der vierten Lage liegt. Betrachtet man jedoch seine spezielle Lage unter dem Zentrum der drei fehlenden Reihen, ist ein so starker Effekt durchaus verständlich. Das Verschiebungsmuster führt zudem zu einer Komprimierung der aus den Atomen 1-4 gebildeten (111)-Facette gegenüber einer typischen (111)-Oberfläche, wo der Abstand der Atomreihen 2.77\AA beträgt. Die Komprimierung beträgt zwischen Atom 1 und 2 etwa 2%, zwischen 2 und 3 etwa 2.7%, zwischen 3 und 4 etwa 3.1%. In gleicher Weise ist auch die atomare Dichte größer. Die horizontalen Verschiebungen x_2 , x_3 , x_5 , und x_6 der Atome, die nicht auf den Spiegelebenen liegen, zeigen ebenfalls einen klaren Trend. Ihre Positionsverschiebungen in Richtung der fehlenden Reihen nehmen von der zweiten ($x_2=0.014$) bis zur fünften Lage ($x_7=0.045$) immer weiter zu. Die horizontale Verschiebung der Atome zur Mitte der Einheitszelle zeigt also gleiche Tendenz, wie sie auch schon bei der Pt(110)(1x2)-Rekonstruktion zu beobachten war (vgl. Abb. 39).

Die große x-Verschiebung des Atoms 7 kann verstanden werden, wenn man berücksichtigt, daß die durch die starke z-Verschiebung von Atom 4 entstandene "Lücke" zu füllen ist. Es bleibt jedoch im Vergleich zum Wert im Kristallgitter ein um 3.9% größerer Abstand zwischen Atom 4 und 7. Die x-Verschiebungen sind im Vergleich zu den Werten, die bei der (1x2)-Rekonstruktion (s. Tabelle 4) bestimmt wurden (0.05\AA für die zweite bzw. 0.04\AA für die vierte Lage) etwas geringer.

Auffallend ist auch der klare Trend bei den B-Faktoren, die von außen ($B_1=4.1\text{\AA}^2$) nach innen ($B_6=2.6\text{\AA}^2$) abnehmen. Die Werte sind im Vergleich zu anderen Messungen groß. Für die Pt(110)(1x2)-Rekonstruktion wurde früher auf dieselbe Weise ein B-Faktor von 1.5\AA^2 für die erste und 1.4\AA^2 für die zweite Lage bestimmt [Vli90]. Der B-Faktor unterscheidet jedoch nicht thermische Schwingungen von statischer Unordnung. Aber gerade letztere erwarten wir im Falle der (1x3)-Rekonstruktion, die durch kleine lokale Verunreinigungen stabilisiert ist, und ein Wert von umgerechnet 0.23\AA^2 für die mittlere quadratische Abweichung der Atompositionen scheint daher durchaus möglich. Der mit MEIS [Hüb89] erhaltene Wert von 1.4\AA^2 ist nicht direkt mit den hier vorgestellten Ergebnissen zu vergleichen, da bei MEIS die relative Position zweier aufeinanderfolgender Lagen gemessen wird. Die Methode ist daher sensitiv auf die Korrelationen verschiedener Lagen bei Vibrationen oder statischer Unordnung.

7 Zusammenfassung

Im Teil Ia ist das Wachstum von Ag auf Pt(111) bei tiefen Temperaturen mittels Heliumstreuung studiert worden. Im einzelnen ergaben sich dabei folgende Ergebnisse:

- Im Temperaturbereich unterhalb von 50K wachsen 3-dimensionale Ag-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche, wobei nur ein sehr geringer Massentransport zwischen den Schichten stattfindet (Volmer-Weber-Wachstum). Mit steigender Temperatur wird das Wachstum immer besser durch ein Stranski-Krastanov-Wachstum beschrieben. Bei $T_p=120\text{K}$ kann explizit ein Stranski Krastanov-Wachstum nachgewiesen werden. Ab ca. 300K erfolgt das Wachstum durch eine Anlagerung der Ag-Atome an die prä-existierenden Stufenkanten der Pt-Oberfläche („Stepflow“). Oberhalb von 600K bildet sich beim Aufwachsen der ersten Ag-Lage eine Ag-Pt Oberflächenlegierung.
- Für Temperaturen unterhalb $T_p=45\text{K}$ sind Ag-Monomere auf der Pt(111)-Oberfläche nicht mobil. Bei Temperaturen zwischen ca. 45 und 80K ist der Dimer der kleinste stabile Keim. Für Temperaturen oberhalb von $T_p=100\text{K}$ sind die stabilen Keime deutlich größer.
- Beim Ausheilen ist der mittlere Abstand der Ag-Inseln, die bei tiefer Temperatur ($T_p=50\text{K}$) auf der Pt(111)-Oberfläche erzeugt wurden, bis zu einer Temperatur von $T_p=120\text{K}$ konstant. Erst oberhalb von $T_p=120\text{K}$ können Adatome mit hinreichender Rate aus den Inseln ausgelöst werden, so daß ein Zusammenwachsen der Inseln erfolgt. Die *effektive* Aktivierungsenergie für das Zusammenwachsen der Ag-Inseln beträgt bei kleinen Bedeckungen $E_A=78\pm 5\text{meV}$.

Im Teil Ib wurde das Schicht-für-Schicht-Wachstum von Ag/Pt(111) bei hohen Temperaturen untersucht und folgende Resultate erhalten:

- Die erste Ag-Schicht wächst pseudomorph auf der Pt(111)-Oberfläche auf.
- Bei einer Bedeckung zwischen zwei und drei ML findet der Übergang vom Pt-Kristallgitter zum Ag-Kristallgitter statt. Im Übergangsbereich bildet sich ein Netzwerk mit einer 3-zähligen Symmetrie aus, was zu einer Asymmetrie der Beugungsprofile senkrecht zu den dichtgepackten Reihen führt. Die Netzwerkstruktur wird bezüglich der Pt(111)-Oberfläche durch eine (26x26)-Einheitszelle charakterisiert. Die Beschreibung des Netzwerks kann

durch ein Versetzungsnetzwerk aus drei Sätzen von Stufenversetzungen erfolgen. Aus der Asymmetrie der Beugungsprofile ergibt sich:

1. Es schneiden sich nie drei Versetzungslinien in einem Punkt. Bei einer starken Asymmetrie der Beugungsprofile ergibt einem Asymmetrieparameter $\delta \approx 0.3 \text{ \AA}$.
2. Die Versetzungslinien induzieren ein geometrisches Höhenprofil und bilden daher Gräben entlang der dichtgepackten Reihen. Eine Analyse der Streuintensitäten mittels Eikonalnäherung ergibt eine ungefähre Tiefe der Gräben von $z = -0.15 - -0.3 \text{ \AA}$ und eine Breite von $d = 2 - 5 \text{ \AA}$.

Im Bedeckungsbereich oberhalb drei ML wird keine Asymmetrie in den Beugungsprofilen beobachtet. Es liegt eine hexagonale Überstruktur vor, bei der der Ag-Ag-Atomabstand dem einer (111)-Fläche des Ag-Kristalls entspricht. Mit steigender Bedeckung verschwinden die Satelliten und der Einfluß der Versetzungen nimmt langsam ab. Die Versetzung ist nahe der Grenzfläche Pt-Ag lokalisiert. Allerdings kann bis zu Bedeckungen von ca. 20 ML die Verzerrung der Versetzungen nachgewiesen werden. Es ist geplant den Einfluß der Versetzungen mit steigender Filmdicke aus der Abnahme der Beugungsintensitäten und dem Vergleich mit den Eikonalkalkulationen zu bestimmen. Nach Möglichkeit soll auch ein Vergleich mit der elastischen Kontinuumstheorie erfolgen [Nab67, Hor93].

Im Teil II wurden die $(1 \times n)$ -Rekonstruktionen einer Pt(110) Oberfläche untersucht und es ergab sich folgendes Bild :

- Die stabile (1×3) -Rekonstruktion wird durch Kohlenstoffverunreinigungen, die aus dem Festkörper bei hohen Probertemperaturen ($> 1100\text{K}$) an die Oberfläche segregieren, erzeugt.
- Die Einheitszelle, der durch Kohlenstoff stabilisierten Pt(110) (1×3) -Rekonstruktion, kann durch ein „facet“-Modell beschrieben werden.
- Die Kohlenstoffinduzierte (1×3) -Rekonstruktion kann durch Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre wieder in die (1×2) -Rekonstruktion der reinen Pt(110)-Oberfläche überführt werden.
- Das Auftreten von $(1 \times n, n=5,7,\dots)$ -Rekonstruktionen kann durch eine periodische Aufeinanderfolge von (1×2) und (1×3) Einheitszellen erfolgen, die beim Übergang der beiden favorisierten (1×2) - und (1×3) -Rekonstruktionen auftreten.

8 Literaturverzeichnis

- [Alt88] M.S. Altmann, P.J. Estrup und I.K. Robinson, Phys. Rev. B 38 (1988) 5211.
- [Arm79] G. Arnaud und J.R. Manson, Phys. Rev. B 19 (1979) 4091.
- [Arm88] G. Armand und J.R. Manson, Phys. Rev. B 37 (1988) 4363.
- [Bar93] M.C. Bartelt und J.W. Evans, Surf. Sci 298 (1993) 421.
- [Bar94] M.C. Bartelt und J.W. Evans, a) Surf. Sci. 314 (1994) L829; b) Surf. Sci. 314 (1994) L835.
- [Bec35] R. Becker, und W. Döring, Ann. der Phys. [5] 24 (1935) 719.
- [Bec93] A.F. Becker, G. Rosenfeld, B. Poelsema und G.Comsa, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 477.
- [Bla83] G. Blatter und T.M. Rice, Phys. Rev. B 27 (1983) 12.
- [Bla92] P. Blandin und C. Marsico, Surf. Sci. 279 (1992) L219.
- [Bru94a] H. Brune, H. Röder, C. Boragno und K. Kern, Phys. Rev. Lett., eingereicht bei Phys. Rev. Lett., Februar (1994).
- [Bru94b] H. Brune, H. Röder, C. Boragno und K. Kern, Phys. Rev. B 49 (1994) 2997
- [Bru94c] H.Brune, C. Romainczyk, H. Röder und K. Kern, Nature 369 (1994) 469;
- [Bru94d] H. Brune, H. Röder, C. Romainczyk, C. Boragno und K. Kern, eingereicht bei Appl. Phys., Juni (1994).
- [Bus67] W.R. Busing und H.A. Levy, Acta Crystallogr. A 22 (1967) 457.
- [Cha86] C.-M. Chan und M.A. van Hove, Surf. Sci. 171 (1986) 226.
- [Com81] G. Comsa, R. David und B.J. Schumacher, Rev. Instrum. 52 (1981) 789.
- [Com85] G. Comsa und B. Poelsema, Appl. Phys. A 38 (1985) 153.
- [Dav82] P.W. Davies, M.A. Quinlain und G.A. Somorjai, Surf. Sci. 121 (1982) 290.

- [Dav86] R. David, K. Kern, P. Zeppenfeld und G. Comsa, *Rev. Instrum.* 57(1986) 2771.
- [Deb14] P.W.J. Debye *Ann. d. Phys.* 43 (1914) 49.
- [Eis93] B. Eisenhut, J. Stober, G. Ransgelov und Th. Fasuter, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 12980.
- [Eng82] T. Engel und K.H. Rieder, *Structural Studies of Surfaces with Atomic Molecular Beam Diffraction*, Springer Tracts in Modern Physics 91, Springer Verlag 1982.
- [Erc87] F. Ercolessi, A. Bartolini, M. Garofalo und E. Tosatti, *Surf. Sci.* 189/190 (1987) 636.
- [Ern92] H.-J. Ernst, F. Fabre, und J. Lapujoulade, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1929.
- [Ert85] G. Ertl und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, 2. Aufl. (1985).
- [Fei94a] P.J. Feibelman, *Surf. Sci.* (1994) L801.
- [Fei94b] P.J. Feibelman, J.S. Nelson und G.L. Kellogg, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 10548.
- [Fer88] P.Fery, W.Moritz und D. Wolf, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 7275.
- [Fly91] D.K. Flynn-Sanders, K.D. Jamison, J.V. Barth, J. Winterlin, P.A. Thiel, G. Ertl und R.J. Behm, *Surf. Sci.* 253 (1991) 270.
- [Foi87] S.M. Foiles, *Surf. Sci.* 191 (1987) L779.
- [Fuo84] P.H. Fuoss und I.K. Robinson, *Nucl. Instrum. & Methods* 222 (1984) 171
- [Gro82] K.D. Gronwald und M. Henzler, *Surf. Sci.* 117 (1982) 180.
- [Häb89] P. Häberle, P. Fenter und T. Gustafsson, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 5810.
- [Ham94] D.A. Hamburg, A.T. Yinnon, I. Farbman, A. Ben-Shaul und B. Gerber, eingereicht bei *Surf. Sci.*
- [Här93] Th. Härtel, U. Strüber und J. Küppers, *Thin Solid Films* 229 (1993) 163.

- [Hel89] G.A. Held, J.L. Jordan-Sweet, P.M. Horn, A. Mak und R.J. Birgeneau, *Solid State Commun.* 72 (1989) 37.
- [Hen42] S. Hendricks und E. Teller, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 147
- [Hor93] M. Horn-von Hoegen, A. Al-Falou, H. Pietsch, B.H. Müller und M. Henzler, *Surf. Sci.* 298 (1993) 29.
- [Hor94] S. Horsch und Mitarbeiter (Forschungszentrum Jülich) haben mir das RTM-Bild zur Verfügung gestellt. Untersucht wurde die Pt(110)-Probe, die zuvor für die Heliumbeugungsexperimente verwendet wurde.
- [Iri90] T. Irisawa, Y. Arima und T. Kuroda, *J. Cryst. Growth* 99 (1990) 491.
- [Jon90] G.W. Jones, J.M. Marcano, J.K. Nørskov und J.A. Venables, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 3317.
- [Ker79] R. Kern, G. Lelay und J.J. Metois, *Current Topics in Material Science Vol 3*, herausgegeben von E. Kaldis, Amsterdam (1979).
- [Kir90] E. Kirsten, G. Parschau und K.H. Rieder, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 5392.
- [Kuh91] K.-E. Kuhnke, Dissertation Universität Bonn, Bericht Jül-2490.
- [Kuh92] K. Kuhnke, K. Kern, W. Moritz und G. Comsa, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 14388.
- [Len84] C.S. Lent und P.I. Cohen, *Surf.Sci.* 139 (1984) 121.
- [Lev79] A.C. Levi und H. Suhl, *Surf. Sci.* 88 (1979) 221.
- [Lev81] A.C. Levi, R. Spadacini und G.E. Tommei, *Surf.Sci.* 108 (1981) 181.
- [Lew67] B. Lewis und D.S. Champbell, *J. Vac. Sci. Technol.* 4 (1967) 209.
- [Man84] M. Manninen, J. K. Norskov, M.J. Puska und C. Umrigar, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 2314.
- [Man92] J.R. Manson, in *"Helium Atom Scattering from Surfaces"*, herausgegeben von E. Hulpke und A.M. Lahee, Springer Berlin (1992) 173.
- [Mas91] F. Masson und J.W. Rabalais, *Surf. Sci.* 258 (1991) 253.

- [Mor79] W. Moritz und D. Wolf, Surf. Sci. 88 (1979) L29.
- [Mor85] W. Moritz und D. Wolf, Surf. Sci. 163 (1985) L655.
- [Mun84] M. Mundschau und R. Vanselow, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1084.
- [Nab87] F.R.N. Nabarro, *Theory of Crystal Dislocations*, Dover, New York (1987).
- [Ock92] B.M. Ocko, G. Hegelsen, B. Schardt, J. Wang und A. Hamelin, Phys. Rev. Lett. 63 (1992) 3350.
- [Poe82] B. Poelsema, S.T. de Zwart und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 578.
- [Poe83] B. Poelsema, S.T. de Zwart und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 522.
- [Poe85] B. Poelsema, K. Lenz, L.S. Brown, L.K. Verheij und G. Comsa, Surf. Sci. 162 (1985) 1011.
- [Poe89] B. Poelsema und G. Comsa, *Scattering of Thermal Energy Atoms*, herausgegeben von G. Höhler, Springer Berlin (1989).
- [Poe90] B. Poelsema, R. Kunkel, L.K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. B 41 (1990) 11609.
- [Poe94] B. Poelsema (Forschungszentrum Jülich), persönliche Mitteilung: Die Heliumstreuexperimente wurden in der Gruppe von Poelsema durchgeführt. Die SPA-LEED Messungen sind von T. Schmidt (Technische Universität Hannover) durchgeführt worden.
- [Rob86] I.K. Robinson, Phys. Rev. B 33 (1986) 3830.
- [Rob89] I.K. Robinson, E. Vlieg und K. Kern, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 2578.
- [Rob91] I.K. Robinson, *Handbook of Synchrotron Radiation*, herausgegeben von D.E. Moncton und G.S. Brown, Amsterdam (1991), Vol.III, Kap. 7, S. 221-266).
- [Rod92] J.A. Rodriguez, C.M. Truong und D. W. Goodman, Surf. Sci. Lett. 271 (1992) L331.
- [Röd93a] H. Röder, R. Schuster, H. Brune und K. Kern, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2086.
- [Röd93b] H. Röder, H. Brune, J.P. Bucher und K. Kern, Surf. Sci. 298 (1994) 121.

- [Röd93c] H. Röder, H. Brune, J.P. Bucher und K. Kern, *Nature* 366 (1993) 141.
- [Ros94] G. Rosenfeld, Dissertation Universität Bonn, Bericht Jül -2914.
- [Sal80] M. Salmerón und G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 91 (1980) 373
- [Sch82] D. Schumaker und D. Stark, *Surf. Sci.* 123 (1982) 384.
- [Sch89] B. Schmiedkamp, B. Kessler, B. Vogt und U. Heinzmann, *Surf. Sci.* 223 (1989) 465.
- [Sto90] M. Stock, J. Risse, U. Korte und G. Meyer-Ehmsen, *Surf. Sci. Lett.* 233 (1990) L243.
- [Str93] U. Strüber und J. Küppers, *Surf. Sci.* 294 (1993) L294.
- [Tha92] W. Thale, U. Korte, und G. Meyer-Ehmsen, *Surf. Sci. Lett.* 276 (1992) L19.
- [Ven84] J.A. Venables, G.D.T. Spiller und M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984) 399.
- [Ver85] L.K. Verheij, B. Poelsema und G. Comsa, *Surf. Sci.* 162 (1985) 858.
- [Vli90] E. Vlieg, I.K. Robinson und K. Kern, *Surf. Sci.* 233 (1990) 248.
- [Wen78] J.F. Wendelken und D.M. Zehner, *Surf. Sci.* 71 (1978) 178.
- [Wol81] K. Wolfe-Barannon und J.H. Weare, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 5753.
- [Zar76] E. Zaremba und W. Kohn, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 2270.
- [Zep88] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David und G. Comsa, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 3918.
- [Zep92] P. Zeppenfeld, G. Comsa und J. Baker, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 8806.
- [Zep93] P. Zeppenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk und R. David, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993) 1520.
- [Zep94] P. Zeppenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk, G. Comsa und M. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 2737.
- [Zin92] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman und M.H. Grabow, *Surf. Sci. Rep.* 16 (1992) 377.

Curriculum vitae

Nom et prénom: Romainczyk, Christoph

Date de naissance: 8 Juin 1965

Lieu de naissance: Remagen (Allemagne)

Origine: Allemagne

Etat civil: Célibataire

Adresse actuelle: Peter-Zepp-Straße 29

D 53489 Sinzig

Formation

1971-1975 École primaire à Sinzig (Allemagne)

1975-1984 Gymnase à Sinzig (Allemagne)

1984-1985 Service militaire

1985-1991 Études de Physique à l'Université de Bonn (Allemagne)

1990-1991 Travail de diplôme, effectué sous la direction de Prof.G.Comsa
KFA Jülich (Allemagne)

Titre "Diplom-Physiker" obtenu en 1991

1991-1994 Travail de la thèse de doctorat au KFA Jülich au coopération à
l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne sous la direction
de Prof.K.Kern

Domaines de recherche

"Untersuchung zur Aufhebung der Rekonstruktion bei der Pt(110)-Oberfläche" (Travail de diplôme)

"Struktur und Kinetik von reinen und mit Silber bedeckten Platinoberflächen" (Thèse de doctorat)

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die mich während meiner Doktorandenzeit unterstützt haben.

Prof. K. Kern und Prof G. Comsa danke ich für die Möglichkeit eine Doktorarbeit im Rahmen Ihrer Co-Operation anfertigen zu können.

Mein besonderer Dank geht an Dr. P. Zeppenfeld, der mit seinem unermüdlichen Einsatz immer mit Rat und Tat zur Stelle war. "Danke Peter".

Ein besonderes Wort des Dankes geht auch an meine Mit-Doktoranden aus Büro-136, die immer zur Stelle waren, wenn die Not am größten war. "Weiter so".

Prof. I.K. Robinson und Dr.P. Eng danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Röntgenstreuungs-Experimente.

Den vielen Diplomanden und Doktoranden des IGV's danke ich für die vielen geselligen Unternehmungen ("Tangente"), die das Arbeitsklima im Forschungszentrum um ein Vielfaches verbessern. Grillen und Fußball sind mittlerweile "State of the art".

Dr. H. Brune und Holger Röder gilt mein Dank für die vielen fachlichen Diskussionen. Der Doktoranden- und Diplomanden-Gemeinschaft in Lausanne danke ich für die gute Betreuung während meines Gastaufenthaltes bei wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Unternehmungen. "Merci"

Bei allen Angestellten des IGV's möchte ich mich für die ständige Bereitschaft bedanken, immer tatkräftig einzugreifen, wenn es galt Probleme zu lösen.

Meinen WG-Mitbewohnern gilt mein Lob dafür, das sie es drei Jahre lang mit mir ausgehalten haben. Die spontanen Unternehmungen haben das WG-Leben besonders geprägt. "Prost Martin & Carsten"

Meiner Tante und meinem Onkel danke ich für die herzliche Aufnahme bei meinen Gastaufenthalten in Lausanne. "Vielen Dank !"

Das wichtigste "Dankeschön" geht an meine Eltern und Geschwistern, die mir immer zur Seite standen, wenn es persönliche Probleme oder Nöte ("Money makes the world go around") gab.

