

**MAX – PLANCK – INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**  
**GARCHING BEI MÜNCHEN**

**Struktur und Stufendynamik auf der reinen und  
der sauerstoffbedeckten Cu(115)–Oberfläche**

Structure and Step Dynamics on the Clean and  
Oxygen Covered Cu(115)–Surface

**Stephan Reiter**

IPP 9/109

Dezember 1995

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem  
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über  
die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

## Zusammenfassung

Stufen auf einkristallinen Oberflächen spielen für viele Prozesse auf der Oberfläche eine zentrale Rolle. Beispielsweise erweisen sie sich als bevorzugte Plätze bei der Adsorption und beim Schichtwachstum. Durch die Stufendynamik wird zum einen der für Umordnungsprozesse wie die Rekonstruktion oder die Facettierung notwendige Massentransport vermittelt. Zum anderen ist bekannt, daß der für die Stufendynamik charakteristische Parameter, nämlich die Energie zur Erzeugung einer Kinke, das Aufrauungsverhalten der Oberfläche weitgehend bestimmt.

Vor diesem Hintergrund wurden die Struktur und die Dynamik einer gestuften Cu(115)-Oberfläche sowie ihre Veränderungen unter dem Einfluß von Sauerstoffadsorption mit Rastertunnelmikroskopie bei Raumtemperatur untersucht.

Aus den Rastertunnelmikroskop-Messungen wird deutlich, daß neben den regulären Stufen, die geradlinig verlaufen und zeitlich stabil sind, Doppelstufen existieren, entlang derer ausgeprägte Kinkstrukturen (Aktivierungsenergie etwa 0,16 eV) auftreten, die starken zeitlichen Schwankungen unterliegen. Unter Benutzung einer makroskopischen Stufenbeschreibung und einer zeitabhängigen Analyse der Stufenpositionen wird als der für die Kinkenwanderung zugrundeliegende Massentransportmechanismus die Diffusion entlang der Stufenkanten identifiziert. Aus diesem Ergebnis wird dann ein Vorschlag für den mikroskopischen Entstehungs- und Vernichtungsprozeß von Kinken an Doppelstufen abgeleitet.

Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur bewirkt zunächst ein Einfrieren der Beweglichkeit an den Doppelstufen. Bereits nach einem Angebot von 15 Langmuir können eine Umordnung der Atome in eine flächenzentrierte Symmetrie und Ansätze einer beginnenden Facettierung nachgewiesen werden.

Es wird gezeigt, daß durch Erhöhung der Temperatur eine ausgeprägte, ausschließlich sauerstoffinduzierte Facettierung auftritt, die zur Ausbildung von (104)-O-, (014)-O- und (113)-O - Teilflächen führt. Die Oberflächenstruktur dieser Facetten wird auf der Basis atomar aufgelöster Rastertunnelmikroskop - Aufnahmen diskutiert. Aus diesen Analysen wird die Ausbildung von Cu—O—Cu - Ketten, welche auch in der sauerstoffinduzierten Rekonstruktion der Cu(100) - Oberfläche auftreten und energetisch besonders günstig sind, auf den (104)-O- und (014)-O - Flächen als Triebkraft der Facettierung identifiziert.

\* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im September 1995 an der Ludwig-Maximilians-Universität München eingereicht wurde.



**Abstract**

Steps on crystalline surfaces play an important role for many surfaces processes. They can, e.g. provide preferred sites for adsorbates and for additional atoms in the growth of new layers. Step dynamics on the one hand enables the mass transport necessary for reordering effects like surface reconstruction and faceting. On the other hand it is known that the characteristic parameter for the step dynamics, namely the energy for creating a kink, widely determines the roughening behaviour of the surface.

This is the background for the investigation of the structure and the dynamics of the stepped Cu(115)-surface as well as their changes under the influence of oxygen adsorption by means of scanning tunneling microscopy (STM) at room temperature.

The STM-measurements show that besides the regular steps which are straight and stable in time there exist double steps with pronounced and time variable kink structures (activation energy about 0.16 eV). A macroscopic step description and a time dependent analysis of step positions reveals that the diffusion along step edges is the responsible mechanism for the mass transport. Based on this result a proposal for the microscopic creation and annihilation process of kinks at double steps is deduced.

Adsorption of oxygen at room temperature first causes freezing of the double step mobility. After an exposure of 15 Langmuir a reordering of surface atoms into a face centered symmetry and indications for a beginning faceting can be seen.

It is further shown that at elevated temperatures strong oxygen induced faceting occurs which leads to the formation of (104)-O, (014)-O and (113)-O faces. The surface structure of these facets is discussed with STM-pictures showing atomic resolution. From such analyses the formation of Cu-O-Cu chains on the (104)-O and (014)-O faces, which also occur on the oxygen induced reconstruction on Cu(001) and are known to be energetically particularly favourable, is identified as the driving force for this faceting.

\* This report is identical with a PhD thesis of the same title which was submitted to the Ludwig-Maximilians-Universität München in September 1995.

# INHALT

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie</b> .....	<b>8</b>
2.1	Elemente des Mikroskopaufbaus .....	8
2.2	Tunnelprozeß und Bildentstehung .....	9
<b>3</b>	<b>Aufbau des Experiments</b> .....	<b>13</b>
3.1	Vakuuapparatur .....	13
3.1.1	Anforderungen an die Vakuuapparatur .....	13
3.1.2	Aufbau der Vakuuapparatur .....	14
3.2	Probenmanipulation .....	19
3.2.1	Probenhalter .....	19
3.2.2	Probentransfer .....	21
3.3	Rastertunnelmikroskop .....	22
3.3.1	Funktionsprinzip .....	22
3.3.2	Datenaufnahme .....	24
3.3.3	Tunnelspitze .....	25
3.4	Inbetriebnahme .....	26
3.5	Probe .....	26
3.5.1	Kristall .....	26
3.5.2	Probenpräparation .....	27
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>28</b>
4.1	Struktur der sauberen Cu(115) – Oberfläche .....	28
4.1.1	Kugelmodell .....	28
4.1.2	Abbildung der Oberflächenstruktur mit dem Rastertunnelmikroskop .....	29
4.1.3	Stufenstruktur .....	33
4.1.4	Dynamik .....	39
4.2	Sauerstoffadsorption auf der Cu(115) – Oberfläche .....	51
4.2.1	Adsorption bei Raumtemperatur .....	51
4.2.2	Facettierung .....	57
4.2.3	Facettenstruktur .....	63
4.2.3.1	Struktur der (104)–O- und (014)–O – Facetten .....	67
4.2.3.2	Struktur der (113)–O – Facetten .....	72
4.2.3.3	Diskussion der sauerstoffinduzierten Strukturen .....	81
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>86</b>

# 1 Einleitung

Die Kenntnis der elektronischen wie strukturellen Eigenschaften realer Oberflächen ist eine zentrale Zielsetzung der Oberflächenphysik. Auf realen Oberflächen weicht die geometrische Struktur aufgrund von Defekten von einer idealen periodischen Oberflächenstruktur ab. Diese Oberflächendefekte beeinflussen maßgeblich Prozesse auf der Oberfläche wie die Adsorption von Teilchen, die heterogene Katalyse, das Filmwachstum oder chemische Reaktionen auf der Oberfläche [Wandelt 91].

Eine wichtige Defektsorte sind Stufen, welche auf allen einkristallinen Oberflächen infolge geringer Fehlorientierungen vorkommen. Der Einfluß von Stufen auf Oberflächenprozesse läßt sich systematisch an gestuften Oberflächen untersuchen. Die mittlere Stufendichte kann dabei durch die Vorgabe des Winkels der Oberfläche zu einer niedrigindizierten Ebene festgelegt werden. In diesem Sinne werden gestufte Oberflächen auch als Vizinalflächen bezeichnet. An den Stufenkanten ist die Anzahl der Koordinationen gegenüber regulären Oberflächenatomen reduziert, was zu einer Erhöhung der freien Bindungspartner für Adsorbataome führt und sich auf den Ablauf der oben genannten Prozesse auswirkt.

Beispielsweise wurde in Molekülstrahlexperimenten die Adsorption von Wasserstoff auf der gestuften Ni(997)- und der Ni(111) – Oberfläche untersucht [Rendulic 89]. Dabei konnte u.a. gezeigt werden, daß der Haftkoeffizient bei Raumtemperatur auf der gestuften Oberfläche mehr als doppelt so groß wie auf der dicht gepackten Oberfläche ist und an den Stufenkanten die Adsorptionsbarriere erniedrigt ist.

Andere Experimente zeigten den Einfluß von Stufen auf chemische Reaktionen an Oberflächen und die heterogene Katalyse. So konnte mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) gezeigt werden, daß die Fragmentierung von Ethylen auf zur Pt(100) – Oberfläche vizinalen Oberflächen deutlich effizienter abläuft als auf der niedrigindizierten Oberfläche, woraus eine besondere Rolle der Stufen für diesen Prozeß geschlossen wurde [Morgan 69, Baron 74]. Dieser Befund konnte inzwischen mit rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen bestätigt werden, in denen sich Stufen und Korngrenzen als Reaktionskeime erwiesen [Hösler 86].

Während über den Einfluß von Stufen auf Oberflächen z.T. bereits umfangreiche Kenntnisse vorliegen (s.o.), stehen die Kenntnisse über die lokalen Eigenschaften dieser Defekte demgegenüber zurück [Wandelt 91]. Für ein vollständiges Verständnis der oben aufgezählten Oberflächenprozesse und deren Beeinflussung durch die Existenz von Stufen scheint eine Aufklärung der Eigenschaften dieser Defekte auf atomarer Skala notwendig.

Das Interesse richtet sich dabei einerseits auf die Charakterisierung der Dynamik von

Stufen [Williams 94] und von Massentransportmechanismen auf Oberflächen [Pimpinelli 93, 94]; dies ist grundlegend für das Verständnis von Umordnungsprozessen der Oberfläche wie die Rekonstruktion und die Facettierung. Beispielsweise konnte durch Messungen mit einem Rastertunnelmikroskop nachgewiesen werden, daß die zur Ausbildung der Cu(110)-p(2×1)-O Rekonstruktion notwendigen Atome von Stufenkanten stammen [Jensen 90]. Andererseits findet neben der Untersuchung solcher struktureller Phasenübergänge die Bestimmung von Aufrauungsübergängen auf reinen Oberflächen große Beachtung [Beijeren 87, Conrad 92, 94, Lapujoulade 94]. Derartige Phasenübergänge sind insbesondere wegen ihrer quasi - zweidimensionalen Natur von Interesse. Die Dimensionalität spielt auch bei kritischen Phänomenen eine wichtige Rolle, welche mit Röntgenbeugung unter streifendem Einfall ausführlich untersucht wurden [Dosch 92a, 92b]. Darüber hinaus konnte auch gezeigt werden, daß das Zeitverhalten beim Einebnen von artifiziell periodischen Oberflächenprofilen von der Aufrauungstemperatur bestimmt ist [Selke 88].

Die Aufrauung gestufter Oberflächen wird durch thermische Anregung von Kinken (Sprünge bzw. Knicke in den Stufenkanten) bewirkt, so daß die bei niedrigen Temperaturen geradlinigen Stufenkanten mit zunehmender Temperatur verstärkt mäandrieren. Bei einer für jede Oberfläche spezifischen Temperatur  $T_R$  verschwindet die freie Energie zur Erzeugung einer Kinke, während die freie Energie der Oberfläche nicht mehr analytisch ist [Weeks 80]; dabei divergiert eine zur Höhen - Höhen - Korrelationsfunktion analoge Stufenkorrelationsfunktion, die laterale Ordnung auf der Oberfläche bleibt aber erhalten [Villain 85, Lapujoulade 86]. Der zugehörige zweidimensionale kontinuierliche Phasenübergang wird als Rauigkeitsübergang bezeichnet [Burton 51, Kosterlitz 72, 73, Beijeren 77, Weeks 80].

Auf niedrigindizierten Oberflächen findet die Aufrauung insbesondere durch die Bildung von Adatom-Fehlstellen - Paaren statt. Während zur Erzeugung eines Adatom-Fehlstellen - Paares auf der (100) - Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls vier Bindungen aufzubrechen sind, bedarf es zur Bildung eines Kink-Antikinkenpaares lediglich einer aufgebrochenen Bindung. Daher findet eine Aufrauung auf gestuften Oberflächen bereits bei Temperaturen von  $T_R \approx 0,2 - 0,5 T_M$  ( $T_M$ : Schmelztemperatur), abhängig von der mittleren Terrassenbreite, statt [Lapujoulade 83, den Nijs 85, 86, Conrad 86, Liang 87, Salanon 88a, Blanchard 89, Frenken 90, Liegl 92b, Fink 93], während auf niedrigindizierten Oberflächen der Aufrauungsübergang erst bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur stattfindet [Gorse 85, Conrad 87a, Held 87, Yang 89, Zeppenfeld 89, Cao 90, Robinson 91, Albernathy 92].

Das große Interesse am Phänomen der Aufrauung prägt die experimentellen Aktivitäten an gestuften Oberflächen. Diese wurden hauptsächlich mit Beugungsmethoden wie z. B.

der He-Atomstreuung [Salanon 88, Blanchard 89], der Beugung niederenergetischer Elektronen [Cao 90, Wollschläger 91] und der Röntgenbeugung untersucht [Robinson 91, Abernathy 92]. Für die zur Ni(001) – Oberfläche vizinalen Flächen Ni(113), Ni(115) und Ni(117) wurden beispielsweise mit He-Atomstreuung Aufrauungstemperaturen von 750 K [Conrad 86], 450 K [Conrad 87b] und 400 K [Blanchard 89] gemessen, während für Ni(100) unterhalb von 1400 K keine Aufrauungserscheinungen zu beobachten waren [Conrad 87a].

Die Beugungsmethoden sind innerhalb ihrer Kohärenzlänge insbesondere empfindlich auf die periodischen Eigenschaften der Oberfläche. Daneben liefern sie durch Analyse der Linienformen [Lent 84] auch statistische Informationen über die kurzreichweitige Ordnung wie Terrassenbreiten- und Stufenhöhenverteilung [Henzler 76, Lagally 85]. Parallel zu den Experimenten wurden Modelle entwickelt, mit deren Hilfe die zugrundeliegenden physikalischen Zusammenhänge studiert wurden. Niedrigindizierte Metalloberflächen kubisch-flächenzentrierter und kubisch-raumzentrierter Kristalle werden gut durch das "solid-on-solid" – Modell (SOS) beschrieben [Chui 76, Beijeren 77, Weeks 80], wogegen gestufte Oberflächen im sogenannten "terrace-step-kink" – Modell (TSK) [Jayaprakash 84, Villain 85, Beijeren 87] diskutiert werden. Wichtigster Parameter des TSK – Modells ist die Energie zur Erzeugung einer Kinke. Außerdem wurde in das Modell eine repulsive Energie zwischen benachbarten Stufen eingeführt. Diese Energie hat ihren Ursprung in der elastischen Wechselwirkung zwischen den durch die Ausbildung von Stufen verursachten Relaxationen und wirkt stabilisierend auf die Vizinalflächen. Unter Annahme elastischer Wechselwirkung ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den Stufen näherungsweise indirekt proportional zur zweiten Potenz des mittleren Stufenabstandes [Bartelt 90]. Daraus läßt sich ableiten, daß die Stärke thermischer Fluktuationen der Stufen mit der mittleren Terrassenbreite skaliert [Bartelt 90, 92a].

Die Bestimmung der Aufrauungstemperatur  $T_R$  und der Modellparameter erfolgte durch eine Analyse der aus den o.g. Experimenten gewonnenen Daten, welche auch die Linienform der Streureflexe beinhaltete, und durch den Vergleich der daraus abgeleiteten Ergebnisse mit den Resultaten von auf den Modellvorstellungen basierenden Monte – Carlo Simulationen [Salanon 88b]. Die hierdurch gewonnenen Werte für die Modellparameter hängen stark von der Art der Datenanalyse ab: So wurden in einer Arbeitsgruppe für Cu(113) Kinkenerzeugungsenergien zwischen 800 K und 3400 K und Wechselwirkungsenergien zwischen 3,5 K und 560 K ermittelt [Villain 85, Salanon 88b].

Mit den Beugungsmethoden konnte also die Existenz von Aufrauungsübergängen auf verschiedenen Oberflächen nachgewiesen werden, obgleich die quantitative Bestimmung energetischer Parameter aufgrund der eben geschilderten Schwierigkeiten bei der Daten-



analyse mit großen Fehlern behaftet ist, so daß die Modellvorstellungen bei vereinfachten Annahmen bleiben mußten.

Eine Detaillierung der aus den Beugungsmethoden erhaltenen Modelle und weitere Kenntnisse über die Struktur sowie die Dynamik auf gestuften Oberflächen sind durch Untersuchungen mit auf kurzreichweitige Ordnung sensitiven Methoden wie der Ionenstreuungsspektroskopie (ISS) [Engelmann 85, Taglauer 85, Fauster 87, Niehus 91, Liegl 92b] und der Rastertunnelmikroskopie (RTM) [Frohn 91, Frenken 90, 93, 94a, Speller 94] zu erwarten, die zunehmend erfolgreich eingesetzt werden.

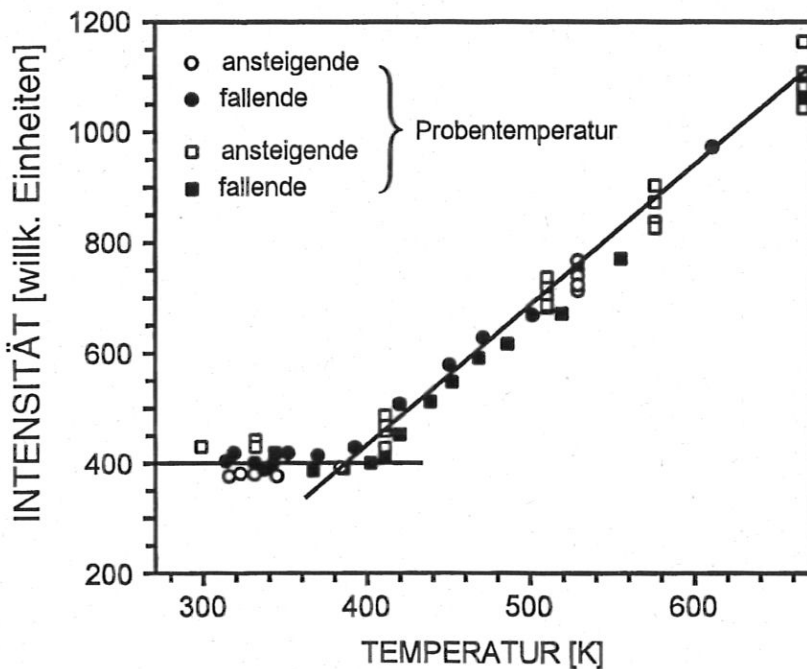
Ein wichtiger Gegenstand des Interesses ist dabei die Charakterisierung der Fluktuationen von Stufen und der zugrundeliegenden mikroskopischen Prozesse sowie der Kinkenerzeugungs- und Stufenwechselwirkungsenergien auf Halbleiter- und Metalloberflächen. Die bisherigen Arbeiten dazu basierten meist auf Untersuchungen mit Rastertunnelmikroskopie [Schwartzentruber 90, 95, Wang 90, Webb 91, Heller 93, Pai 94, Williams 94; Wolf 91, Giesen – Seibert 93, Kuipers 93, Speller 94], vereinzelt wurden aber auch andere Methoden wie die Reflektionselektronenmikroskopie herangezogen [Bartelt 93]. In diesen Arbeiten wurde u.a. festgestellt, daß wegen der endlichen Zeitauflösung des Rastertunnelmikroskops eine instantane Abbildung der Oberfläche nicht möglich ist, weil die geometrische Information von der Stufendynamik überlagert wird [Wolf 91, Poensgen 92]. Dies führt dazu, daß monoatomare Stufen nicht geradlinig abgebildet werden, sondern im Stufenverlauf plötzliche Sprünge ("frizzes") in der Stufenposition auftreten, welche auf die Wanderung von Kinken während des Rastervorgangs zurückgeführt wurden. Daraus wurde deutlich, daß in Tunneldaten immer eine Überlagerung von räumlicher und zeitlicher Information enthalten ist. Bei Temperaturen nahe der Raumtemperatur überwiegen aber oftmals die räumlichen Strukturen, so daß bereits Aussagen über die Aktivierungsenergien von Kinken getroffen werden konnten [Giesen – Seibert 93, Masson 94, 95]. Daneben wurden Stufenfluktuationen zeitlich charakterisiert und durch makroskopische Theorien [Hohenberg 77, Bartelt 92a] mit dem an den monoatomaren Stufen der Oberfläche vorherrschenden Massentransportmechanismus in Verbindung gebracht [Giesen – Seibert 94b, 95a].

Neben der Rastertunnelmikroskopie ist die Streuung niederenergetischer Ionen eine weitere Ortsraummethode, die Strukturbestimmungen an Oberflächen ermöglicht [Taglauer 91, 94, Niehus 93]. Damit wurden an der Cu(115) – Oberfläche Untersuchungen zu deren Aufrauungsverhalten angestellt [Liegl 92a, 92b]. Diese Oberfläche hat einen vergleichsweise geringen mittleren Stufenabstand, so daß aufgrund der damit verbundenen hohen repulsiven Wechselwirkung die Stufen sehr stabil sein und damit eine geringe Kinkendichte aufweisen sollten. Zur Charakterisierung des Aufrauungsübergangs wurden temperaturabhängige Untersuchungen in Rückstreu- sowie Channelinggeometrie durchgeführt und Streuintensi-



täten aus Winkelbereichen, die bei einem idealen Kristall abgeschattet sind, aufintegriert. Abbildung 1 zeigt die so gewonnene Kurve.

Die Spektren aus den beiden Streugeometrien stimmen überein und deuten auf eine Aufrau-  
 hungstemperatur von etwa 390 K hin. Oberhalb dieser Temperatur setzt verstärkt die  
 Bildung von Kinken und das Mäandrieren von Stufen ein, was sich in einem linearen An-  
 stieg der Streuintensität aus den bei niedrigeren Temperaturen abgeschatteten Bereichen  
 ausdrückt. Die Übereinstimmung der Werte für zunehmende und abnehmende Proben-  
 temperatur belegt die Reversibilität des Aufrauungsübergangs. Durch dieses Experiment  
 wird außerdem erkennbar, daß bereits bei Raumtemperatur eine deutlich nachweisbare  
 Defektdichte vorliegt, die auch durch Ausheilen der Probe über viele Stunden nicht redu-  
 ziert werden konnte. Die Natur dieser Defekte konnte im Rahmen der zitierten Arbeit nicht  
 geklärt werden, was aber mit Methoden hoher Ortsauflösung wie der Rastertunnelmikro-  
 skopie unter Umständen möglich sein könnte.



**Abbildung 1:** Streuintensitäten ( $Ne^+$ , 1-2 keV) der  $Cu(115)$  – Oberfläche aus Winkelbereichen, welche bei einem idealen Kristall abgeschattet sind, in Rückstreu- (Quadrate) und Channelinggeometrie (Kreise) als Funktion der Temperatur. Die Reversibilität der Aufrauung wird durch übereinstimmende Werte bei zunehmender wie abnehmender Proben-temperatur deutlich. Unterhalb von  $T_R = 390$  K ist eine temperatur-unabhängige Defektdichte festzustellen. Aus [Liegl 92a].

Andere Experimente zeigten die Wirkung von Adsorbaten auf die Dynamik von Stufen und die Struktur von gestuften Oberflächen: So konnte beispielsweise an monoatomaren Stufen auf Cu(110) gezeigt werden, daß durch Sauerstoffadsorption eine anfänglich deutlich ausgeprägte Bewegung der Stufen eingefroren wird, das Adsorbat also die Stufen fixiert [Niehus 91].

Durch Adsorption werden oft ausgeprägte Rekonstruktionen der Oberflächenstruktur, welche z.T. mit erheblichem Massentransport verbunden sind, verursacht. Auf einigen niedrigindizierten Metalloberflächen sind heute — nach oftmals lange andauernden kontroversen Diskussionen — die Strukturen sauerstoffinduzierter Überstrukturen und zum Teil auch deren Bildungsmechanismen im wesentlichen bekannt (einen Überblick bietet [Besenbacher 93]). So wurden auf Cu(100) eine und auf Cu(110) zwei wohlgeordnete sauerstoffinduzierte Rekonstruktionen mit Beugung niederenergetischer Elektronen, Röntgenbeugung, Ionenstreuung und Rastertunnelmikroskopie diagnostiziert. Es wurde festgestellt, daß in all diesen Strukturen Cu—O—Cu – Ketten, die weitgehend linear verlaufen, eine zentrale Rolle spielen [Zeng 89, 90; Chua 89, Feidenhans 190a, Coulman 90, Jensen 90; Feidenhans 190b, 91, Dorenbos 92, 93]. In auf der "effective-medium theory" basierenden Modellrechnungen konnte ferner gezeigt werden, daß eine Reduzierung der Koordinatationen der Cu – Atome und die Ausbildung von Cu—O—Cu – Ketten mit erheblichen Nettoenergiegewinnen verbunden sind [Jacobsen 90]. Daher ist zu erwarten, daß auch auf gestuften Oberflächen ähnliche Rekonstruktionen stattfinden.

Über den Einfluß von Adsorbaten auf die Struktur gestufter Oberflächen ist vergleichsweise wenig bekannt. In jedem Fall ist aber die Form der Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht durch das Minimum der freien Energie an der Oberfläche bestimmt. Eine Konsequenz daraus ist, daß die Oberfläche nur dann stabil gegenüber einem Adsorbat sein wird, wenn deren freie Energie nicht durch die Ausbildung einer Gebirgsstruktur, also einem Zerfall in verschiedene Teilflächen, herabgesetzt werden kann [Herring 51, Rottmann 84].

Auf einigen gestuften Oberflächen wurden derartige Facettierungen beobachtet [Somorjai 89]. Beispielsweise wurden einzelne zur (001) – Oberfläche vizinale Cu – Oberflächen mit LEED nach Sauerstoffadsorption untersucht und eine Facettierung in (014)- und (104)- sowie (001)- und (11 $n$ ) – Facetten festgestellt [Boulliard 86, Sotto 92]. Die Struktur der sauerstoffinduzierten Cu(104)–O – Oberfläche wird aber bis heute kontrovers diskutiert [Perdereau 71, Algra 83, Thompson 84, Robinson 90]. Vor kurzem wurde nach rastertunnelmikroskopischen Messungen ein neuer Strukturvorschlag publiziert, wonach es auf den Terrassen zu einer Ausbildung von Doppelreihen aus Cu—O—Cu – Ketten kommt [Lloyd 93].

Studien an der Cu(115) – Oberfläche mit Rastertunnelmikroskopie sind vor dem eben aufgezeigten Hintergrund ein interessanter und vielversprechender Ansatz, die vorhandenen Kenntnisse über die Eigenschaften gestufter Oberflächen zu erweitern:

Man erwartet aufgrund des vergleichsweise kleinen mittleren Stufenabstandes und der damit verbundenen hohen repulsiven Wechselwirkung auf dieser Oberfläche eine geringe Kinkendichte und damit eine stabile Stufenstruktur; Ionenstreuexperimente zeigten aber, daß bereits bei Raumtemperatur deutliche Defektkonzentrationen, deren Ursprung noch nicht verstanden ist, auf der Oberfläche nachweisbar sind. Ein weiterer Aspekt ist das Studium von Sauerstoffadsorption auf dieser Oberfläche. Zum einen erwartet man einen Einfluß auf die Dynamik der Oberfläche. Zum anderen soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen es zu Umordnungsvorgängen wie einer Rekonstruktion oder Facettierung auf der Oberfläche kommt und welche Struktur daraus resultiert.

Um Aufschluß über derartige Fragen zu gewinnen, scheint die Rastertunnelmikroskopie wegen ihrer sehr hohen Ortsauflösung ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ) bei einer Zeitauflösung von einigen Sekunden besonders geeignet zu sein, die Erkenntnisse, welche aufgrund anderer Experimente gewonnen wurden, zu überprüfen und zu erweitern.

Demzufolge gliederte sich die dieser Arbeit zugrundeliegende Aufgabenstellung folgendermaßen:

- Umrüstung einer vorhandenen Ionenstreuapparatur für den Einbau eines Rastertunnelmikroskops sowie Entwicklung und Aufbau von für den Betrieb der Apparatur notwendigen Komponenten.
- Untersuchung der regulären Stufen auf der Cu(115) – Oberfläche bei Raumtemperatur im Hinblick auf deren atomare Struktur und ihr Zeitverhalten sowie die Ermittlung der Terrassenbreitenverteilung.
- Analyse von Oberflächendefekten bei Raumtemperatur. Bestimmung von Kinkendichten, Kinkenerzeugungsenergien und Charakterisierung von Stufenfluktuationen.
- Sauerstoffadsorption bei verschiedenen Temperaturen und Studium der Auswirkungen auf die Dynamik sowie die Struktur der Oberfläche. Untersuchung der Facettierung und der Struktur auf den entsprechenden Teilflächen.

## 2 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Die Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig, Rohrer und ihre Mitarbeiter [Binnig 82a, 82b, 83] eröffnete neue Möglichkeiten zur Strukturaufklärung von Oberflächen und auch zur Untersuchung deren elektronischer Eigenschaften.

Mittels Tunneln von Elektronen durch die Vakuumbarriere zwischen einer feinen Spitze und der Probe wird eine Kontur der lokalen elektronischen Zustandsdichte an der Oberfläche der Probe dreidimensional abgebildet, was Rückschlüsse auf die geometrischen und elektronischen Strukturen der Probenoberfläche erlaubt. Hier wird nur auf die zum Verständnis der Arbeit unabdingbaren Tatsachen eingegangen; für detaillierte Informationen sei auf die Vielzahl von Übersichtsartikeln verwiesen, die zu diesem Thema erschienen sind [Golovchenko 86, Quate 86, Hansma 87, Feuchtwang 87, Kuk 89, Tromp 89, Leemput 92, Feenstra 94, Rohrer 94].

### 2.1 Elemente des Mikroskopaufbaus

Anhand von Abbildung 2 sei kurz das Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops beschrieben: Zwischen der zu untersuchenden Probe und der Tunnelspitze wird eine Spannung  $U_t$  angelegt. Sind sich Spitze und Probe hinreichend nahe, fließt ein Tunnelstrom  $I_t$ , der exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt. Die Tunnelspitze wird dann von Piezoelementen rasterförmig über die Oberfläche bewegt, wobei der Tunnelstrom und damit der Abstand zwischen Spitze und Probe mit Hilfe eines elektronischen Regelkreises konstant gehalten wird. Durch die Messung der relativen Spitzenbewegung senkrecht zur Oberfläche und deren Umsetzung in Grauwerte entsteht dann ein dreidimensionales "Konstant-Strom Bild" der Oberfläche.

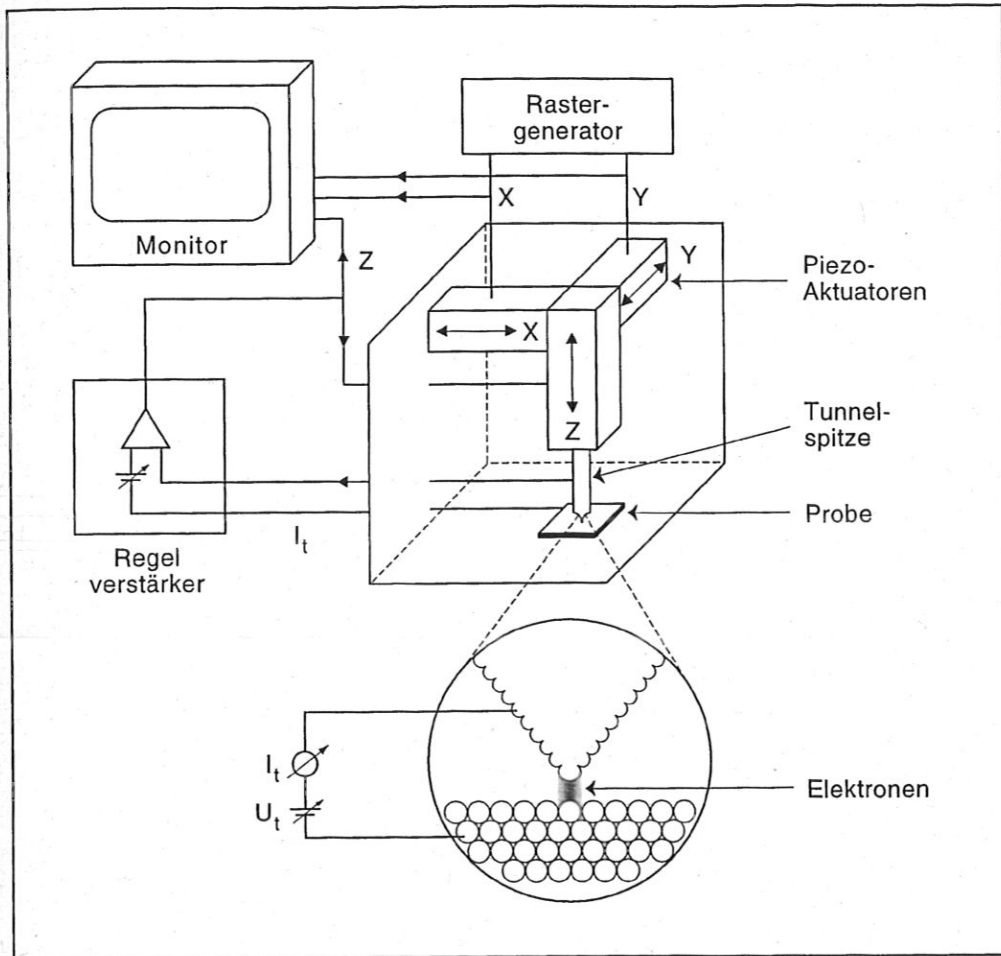


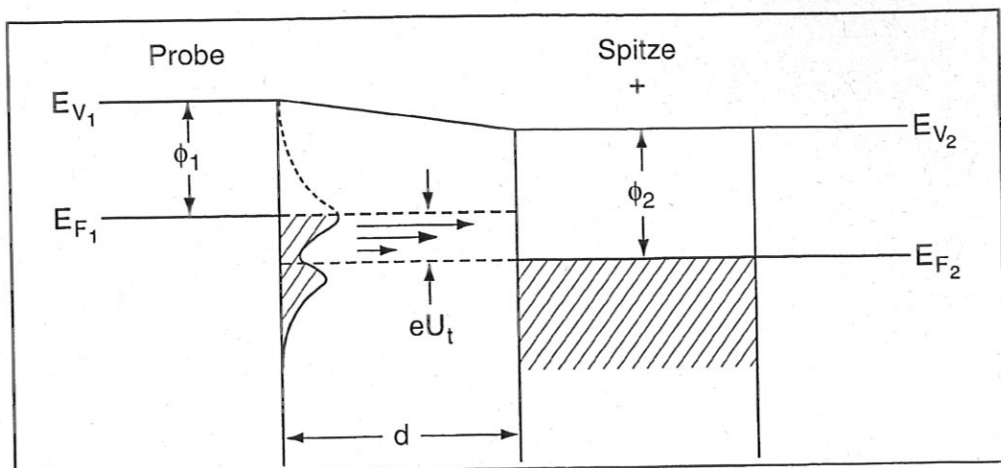
Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskops.

## 2.2 Tunnelprozeß und Bildentstehung

Physikalische Grundlage des Rastertunnelmikroskops ist der quantenmechanische Tunnel-effekt durch eine dünne Potentialbarriere [Fowler 28, Frenkel 30, Young 71], in dem die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes vom Abstand der Elektroden begründet liegt.

Viele Charakteristika des dreidimensionalen Tunnelvorgangs lassen sich anhand eines eindimensionalen Modells erklären. Dazu ist in Abbildung 3 der Potentialverlauf zwischen zwei Elektroden im Abstand  $d$ , an denen die Tunnelspannung  $U_t$  angelegt ist, schematisiert dargestellt. Für den Fall des Vakuumtunnels wird die Höhe der Potentialbarriere im wesentlichen durch die effektive Austrittsarbeit  $\Phi = \frac{1}{2} (\Phi_1 + \Phi_2)$ ,  $\Phi_{1,2}$ : Austrittsarbeit von Probe bzw. Spitze, bestimmt.





**Abbildung 3:** Energieschema für einen Tunnelübergang zwischen zwei metallischen Elektroden. Bei positiver Spitzenspannung tunneln Elektronen aus besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze. Die Zustandsdichte der Probe ist skizziert eingetragen; die Pfeile deuten die barrierenabhängige Tunnelwahrscheinlichkeit an [nach Behm 86].

In dieser Konfiguration können dann Elektronen aus besetzten Zuständen des Energieintervalls der Breite  $eU_t$  unterhalb der Fermienergie  $E_F$  der negativen Elektrode in unbesetzte Zustände eines entsprechenden Bereichs oberhalb der Fermienergie der positiven Elektrode tunneln. Typische Werte für Metalle sind  $U_t = 100 \text{ mV}$  und  $I_t = 1 \text{ nA}$  bei  $\Phi = 4 \text{ eV}$ .

Für den Tunnelstrom  $I_t$  durch diese Barriere gilt dann für kleine Spannungen  $U_t$  ( $U_t \ll \Phi$ ) und Barrieren der Dicke  $d$  [Simmons 63]

$$I_T \propto \frac{\sqrt{\Phi}}{d} * U_t * e^{-k\sqrt{\Phi}d} \quad \text{mit} \quad k = 2\sqrt{2m/\hbar} = \text{const.} \quad (1)$$

Dabei bezeichnet  $m$  die Elektronenmasse; der für Metalle typische Wert  $\Phi = 4 \text{ eV}$  liefert für  $k\sqrt{\Phi} = 2 \text{ \AA}^{-1}$ . Dies bedingt eine starke Abhängigkeit des Stromes  $I_t$  vom Elektrodenabstand  $d$ : Eine Abstandsänderung von  $\Delta d = 1 \text{ \AA}$  bewirkt eine Änderung des Tunnelstromes um nahezu eine Größenordnung. Hält man beispielsweise den Tunnelstrom bis auf 2 % konstant, kann man die Oberfläche auf 10 pm genau nachzeichnen.

Wie aus dem Energieschema deutlich wird, ist die gemessene Oberflächenkontur direkt mit den elektronischen Zuständen aus dem Energieintervall  $e * U_t$  verknüpft; der Beitrag all dieser Zustände ist dabei gemäß Gleichung (1) exponentiell gewichtet entsprechend der



effektiven Barrierenhöhe, die sich aus der Austrittsarbeit  $\Phi$  und der jeweiligen Energiedifferenz zum Fermi-niveau zusammensetzt.

Zur Erklärung atomar aufgelöster Bilder jedoch müssen die elektronischen Zustandsdichten von Spitze und Probe berücksichtigt werden. Deshalb wurde das dreidimensionale Tunnelproblem im Hinblick auf die Anwendung durch die Rastertunnelmikroskopie seit ihrer Erfindung in zahlreichen Arbeiten theoretisch untersucht [Tersoff 83, Tersoff 85, Lang 86, Lucas 92, Tsukada 91, Tsukada 93a].

Eine entscheidende Erkenntnis war, daß die elektronischen Eigenschaften der Spitze unter bestimmten Voraussetzungen das Bild nicht beeinflussen: Entsprechende Modellrechnungen im Rahmen einer Transfer Hamiltonian – Theorie für eine punktförmige Spitze von Tersoff und Hamann [Tersoff 83, Tersoff 85] zeigen unter Verwendung der *Bardeenschen* Näherung [Bardeen 61] für die Matrixelemente des Tunnelübergangs, daß der Tunnelstrom proportional zur Tunnelspannung und zur lokalen Zustandsdichte bei der Fermienergie am Ort der Spitze ist. Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß dieser Zusammenhang auch für Spitzen mit endlichem Krümmungsradius gilt, falls deren Wellenfunktionen als vollständig lokalisiert angenommen werden können. Damit lassen sich Rastertunnelmikroskop – Aufnahmen bei kleinen Tunnelspannungen als Höhenprofil konstanter lokaler Zustandsdichte am Fermi-niveau der Oberfläche verstehen.

Im Rahmen dieser Theorie wird darüberhinaus bewiesen, daß Oberflächenwellenfunktionen vom Zentrum der Oberflächenbrillouinzone zur Gesamtintensität des Tunnelstromes beitragen, während Wellenfunktionen vom Rand der Oberflächenbrillouinzone einen Bildkontrast hervorrufen.

Diese starke Verknüpfung von Tunneldaten mit der elektronischen Struktur der Oberfläche wirkt sich unmittelbar auf den Einfluß von Adsorbaten auf das Tunnelbild aus: Die Frage, in welcher Form Adsorbatatome abgebildet werden, hängt davon ab, wie das Adsorbat die Zustandsdichte und die Form der Wellenfunktionen am Fermi-niveau beeinflusst. Somit können Adsorbate je nach ihren elektronischen Eigenschaften als Erhebungen oder Vertiefungen in der Messung in Erscheinung treten. Beispielsweise zeigten sich Sauerstoffatome auf einer Ni (100) – Oberfläche wegen ihrer starken Elektronegativität, die einen Ladungstransfer zu den energetisch tieferliegenden p – Orbitalen des Sauerstoffs zur Folge hat, in RTM – Messungen als 0,3 Å tiefe Löcher, obwohl aus entsprechenden Experimenten u.a. mit niederenergetischer Elektronenbeugung bekannt ist, daß die Zentren der Sauerstoffatome 0,8 Å oberhalb der obersten Nickellage lokalisiert sind [Kopatzki 91, Wintterlin 92].

Dieses Beispiel verdeutlicht eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Interpretation von Rastertunnelmikroskop – Aufnahmen von Oberflächen mit chemisch unterschiedlichen

Spezii. Zum einen ist aus der beobachteten Oberflächenkontur eine Unterscheidung verschiedener Atomsorten in der Regel nicht möglich. Zum anderen sind die Zustandsdichten an der Oberfläche Ausfluß der chemischen Bindung zwischen diesen Atomen, weshalb für jeden Einzelfall eine Zuordnung der relativen Maxima des Tunnelbildes zu Atompositionen bzw. Atomsorte getroffen werden muß.

Für die Untersuchung des Systems Sauerstoff auf Kupfer, welche Teil der Aufgabenstellung war (siehe Kapitel 1), ist zu erwarten, daß Sauerstoffatome wie im obigen Beispiel wegen des o.g. Bindungseffektes als dunkle Stellen abgebildet werden und daher deren Positionen aus den Messungen nicht direkt bestimmt werden können. Helle Stellen sind vermutlich mit Cu – Positionen korreliert, da bekannt ist, daß die antibindenden  $O2p - Cu3d$  – Zustände am Cu eine hohe Zustandsdichte nahe des Fermi-niveaus besitzen.

## **3 Aufbau des Experiments**

Vor Beginn der Experimente war die Ionenstreuapparatur SORBAS [Taglauer 75] für den Betrieb eines Rastertunnelmikroskops umzurüsten. Die wesentlichen Maßnahmen waren neben dem Einbau des Rastertunnelmikroskops und geeigneter Präparationsmöglichkeiten die Entwicklung und der Aufbau eines Transfermechanismus für den Transport der Proben zwischen Präparationsstation und Mikroskop sowie die schwingungsisierte Lagerung der Apparatur.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die hier relevant gewesenen Anforderungen an die Apparatur dargestellt, bevor dann die einzelnen Komponenten beschrieben werden.

### **3.1 Vakuumapparatur**

#### **3.1.1 Anforderungen an die Vakuumapparatur**

An der Apparatur sollten nach dem Umbau insbesondere Untersuchungen an verschiedenen einkristallinen Probenoberflächen mit Rastertunnelmikroskopie bei Raumtemperatur im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden.

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen sind besonders empfindlich gegenüber äußeren Störeinflüssen. Während mechanische Schwingungen im Frequenzbereich oberhalb von etwa 1 kHz durch die interne Viton – Dämpfung des Mikroskops ausgeschaltet werden, ist zur Vermeidung der Übertragung von Gebäudeschwingungen auf das Mikroskop die schwingungsisierte Lagerung der gesamten Apparatur notwendig. Deshalb wurde für den Unterbau der Apparatur ein schwingungsisiertes Gestell vorgesehen.

Die Stöempfindlichkeit des Rastertunnelmikroskops macht es außerdem notwendig, daß die zu untersuchende Probe während der RTM – Messung ohne Kontakt zu anderen Elementen der Apparatur auf dem Mikroskop aufliegt. Erforderlich ist daher ein Proben-transfermechanismus zum Bewegen der Probe von einer Präparationsstation bzw. Analyseposition zum RTM und umgekehrt. Die Proben müssen dabei einerseits sehr genau positionierbar sein und andererseits muß der Mechanismus zuverlässig im UHV funktionieren.

Ein weiterer Gesichtspunkt war es, einen Probenwechsel ohne Belüftung des Rezipienten durchzuführen. Deshalb wurde der Bau einer Probenschleuse, in die mehrere Proben eingesetzt und mit einem dem in der Hauptkammer analogen Mechanismus transportiert werden können, in das Konzept aufgenommen. Für die Evakuierung der Schleuse wurde eine Turbopumpe vorgesehen, mit der auch das Vakuum in der Hauptkammer hergestellt

werden sollte, bevor dort Ionenzerstäuberpumpen hinzugeschaltet werden.

Zur Präparation der Proben wurde eine Ionenquelle zum Zerstäuben mit Edelgasionen sowie eine Elektronenstoßheizung zum Ausheilen und Tempern der Probe geplant. Um höhere Ionenflüsse beim Zerstäuben zu erreichen, wurde ein vormals zur Massenseparation des Ionenstrahls eingebauter Magnet und die dazugehörige Strahloptik entfernt, während die Ionenquelle [Grundner 83, Heiland 85] in der umgebauten Apparatur weiterverwendet werden sollte. Wie durch Simulation der Trajektorien gezeigt werden konnte, erfüllt diese Ionenquelle auch ohne Magnet und Strahloptik hinsichtlich der Energie- und Winkelverteilung die für Streuexperimente gängigen Kriterien [Grundner 83], so daß sie damit prinzipiell auch zur Durchführung von Ionenstreuungsspektroskopie (ISS) geeignet ist. Daher wurde auch der Einbau eines Ionenenergieanalysators berücksichtigt.

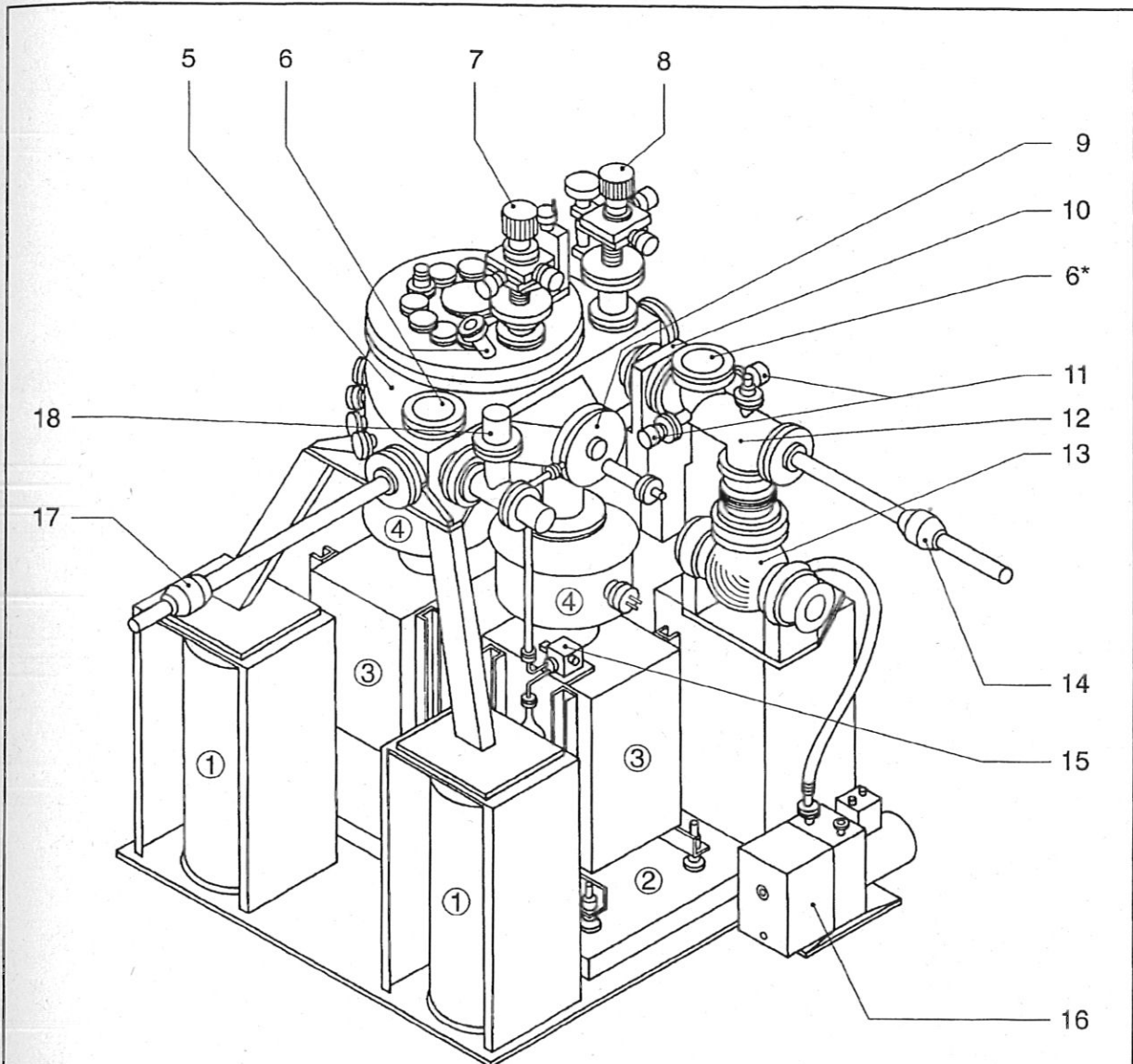
Zu einem späteren Zeitpunkt sollen die Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop mit anderen Analysemethoden, wie der Beugung niederenergetischer Elektronen, der Augerspektroskopie und der Thermodesorptionsspektroskopie, kombiniert werden, wofür entsprechende Flansche vorbereitet wurden.

### **3.1.2 Aufbau der Vakuumapparatur**

Die im vorigen Abschnitt dargestellten Anforderungen an die UHV-Apparatur hatten zahlreiche Änderungen am vorhandenen Rezipienten sowie die Erstellung zusätzlicher Komponenten zur Folge. Insbesondere betrafen diese die Trägerkonstruktion der Apparatur, das Anbringen zusätzlicher Flansche und eines Volumens zum Schleusen von Proben an die Hauptkammer sowie die Modifikation des Vakuumsystems.

In Abbildung 4 ist eine Gesamtansicht der umgebauten Apparatur gezeigt. Diese besteht aus einer Hauptkammer (5) und einer Schleusenkammer (12), die durch ein Plattenventil (10) voneinander getrennt werden. Dieses System ist auf einer Spezialplatte mit interner honigwabenartiger Versteifung aus Aluminium ("breadboard", (2)) montiert. Die Platte wiederum ist auf einer Edelstahl-Trägerkonstruktion aufgelegt, die auf vier gleichwertigen Schwingungsdämpfungselementen (1) vom Typ I-2000 der Fa. Newport ruht, so daß die gesamte Apparatur von Gebäudeschwingungen, die in der Regel im Bereich zwischen 1 Hz und 100 Hz liegen, isoliert ist. Die Eigenfrequenzen der Schwingungsdämpfer betragen horizontal und vertikal weniger als 0,8 Hz. Das Gewicht der Apparatur wird durch eine Edelstahlabstützung auf die Dämpfungsfüße abgeleitet.

Das Vakuum im Rezipienten wird durch zwei in der unteren Bildhälfte liegende Ionenzerstäuberpumpen (Saugleistung 400 bzw. 200 l/s, (3)) mit jeweils einer vorangestellten Titansublimationspumpe (4) erzeugt. Die Probenschleuse wird durch ein System bestehend



- |                                       |  |   |
|---------------------------------------|--|---|
| 1 Schwingungsdämpfungselemente        | 7 Präparationsmanipulator                    | 14 Magn. Dreh-/ Schiebedurchführung (Schleuse)    |
| 2 Breadboard                          | 8 Probenübergabemanipulator                  | 15 Gaseinlaß Dosierventil                         |
| 3 Ionenzerstäuberpumpen               | 9 Ionenquelle                                | 16 Vorpumpe                                       |
| 4 Titansublimationspumpe              | 10 Plattenventil                             | 17 Magn. Dreh-/ Schiebedurchführung (Hauptkammer) |
| 5 Hauptkammer                         | 11 Lineardurchführungen für Probenparkplätze | 18 Quadrupolmassenspektrometer                    |
| 6 Schaugläser                         | 12 Probenschleuse                            |   |
| 6* Schauglas zum Einsetzen der Proben | 13 Turbopumpe                                |   |

Abbildung 4: Schematische Ansicht der UHV-Apparatur SORBAS.



aus der Turbopumpe (13) zusammen mit der Vorpumpe (16) evakuiert, wobei mit dieser Anordnung bei geöffnetem Plattenventil auch das Vorvakuum in der Hauptkammer hergestellt werden kann. In dieser Konfiguration lassen sich nach dem Ausheizen der Anlage (48 Stunden bei ca. 160° C) im Hauptvakuum Drücke von etwa  $3 \cdot 10^{-11}$  mbar ohne bzw.  $1,5 \cdot 10^{-11}$  mbar mit Befüllung der Titansublimationskörper durch flüssigen Stickstoff erzielen; der Druck in der Probenschleuse beträgt nach ihrem Ausheizen  $4 \cdot 10^{-10}$  mbar. Mittels des an die Hauptkammer angeflanschten Quadrupol – Massenspektrometers (18) kann die Restgaszusammensetzung ermittelt werden.

Die Proben werden durch das Schauglas (6\*) in die Schleuse eingesetzt, wo bis zu vier Proben an zwei Lineardurchführungen (11) geparkt werden können. Der Transfer der Proben in der Apparatur wird durch die aufeinander senkrecht stehenden magnetischen Dreh-/ Schiebedurchführungen (14) und (17) vorgenommen. Die Übergabe der Probe zwischen diesen Langstäben sowie die Übergabe der Probe auf das RTM, welches in Verlängerung der Manipulatorachse (8) am Apparaturboden befestigt ist, erfolgt über eine Zwischenablageposition der Proben an dem Manipulator (8). Über verschiedene Schaugläser (6) kann der Probentransfer optisch beobachtet und kontrolliert werden.

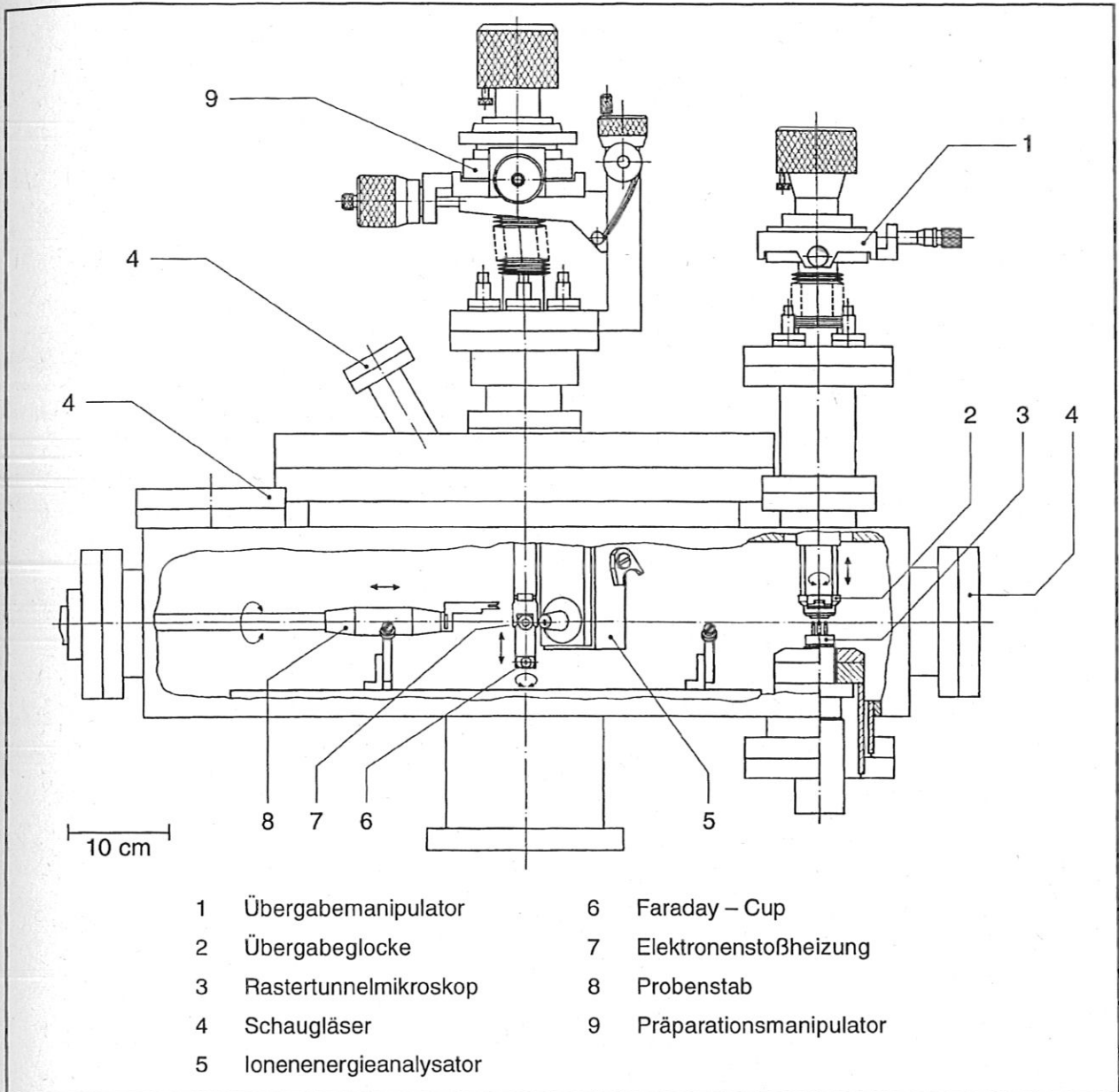
Die Präparation der Probe findet am heizbaren Manipulator (7) statt. Der Ionenstrahl wird in der Ionenquelle (9) erzeugt und über ein Extraktorsystem mit einer Einzellinse auf die Probe fokussiert. Die Ionenquelle arbeitet mit Elektronenstoßanregung der im Stoßraum vorhandenen Edelgasatome [Grundner 83] und kann mit Beschleunigungsspannungen von bis zu 3 kV betrieben werden. Derzeit kann sie wahlweise mit Neon oder Argon betrieben werden und liefert Flüsse von etwa  $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bzw. einen Gesamtstrom auf der Probe von ca. 3,5  $\mu\text{A}$ .

In Abbildung 5 ist die Hauptkammer in einer aufgebrochenen Seitenansicht dargestellt. Die Einbauten sind so angebracht, daß die Längsachsen des Rastertunnelmikroskops, des Übergabemanipulators (1), des Präparationsmanipulators (9) und des über einen magnetischen Durchgriff bedienbaren Probenstabes (8) in einer Ebene liegen.

Das Rastertunnelmikroskop ist in Verlängerung der Übergabemanipulatorachse (1) am Boden der Apparatur angeflanscht, so daß die Probe direkt vom Manipulator auf das RTM abgelegt werden kann. Mit Hilfe des Probenstabes kann die Probe vom Manipulator (1) auf den Präparationsmanipulator (9) und zurück gebracht werden.

An der Präparationsmanipulatorposition (9) wird die Probe durch Heizen und Zerstäuben präpariert. Dazu ist an dem Manipulator (9) eine Vorrichtung zur Aufnahme der Probe angebracht, so daß die Probenoberfläche auf der Drehachse des Manipulators liegt. Zusätzlich ist 40 mm unterhalb des Probenzentrums ein Faraday – Becher (6) zur





*Abbildung 5: Seitenansicht der UHV - Apparatur SORBAS.*

Bestimmung des Strahlprofils angebracht. Hinter der Probe befindet sich eine Elektronenstoßheizung mit Wehneltblende (7), womit die Proben auf bis zu 1200° C geheizt werden können. Die Probentemperatur wird mit einem Infrarot - Pyrometer (Meßbereich: 50° - 1200° C) bestimmt, welches mit einem NiCr - Ni Thermoelement geheizt wurde.

Durch vollständiges Zurückziehen des Bewegungsstabes (8) kann die Probe bis vor das Quadrupol – Massenspektrometer gebracht werden, so daß eine spätere Installation der Thermodesorptionsspektroskopie möglich ist.

An der Manipulatorposition (9) können auch Streuexperimente durchgeführt werden. Allerdings mußte aus geometrischen Gründen der zuvor vorhandene Schwenkmechanismus des Energieanalysators (5) für die Ionen entfernt und dieser auf eine feste Position gebracht werden. Der Ionennachweis ist nun bei einem Streuwinkel von  $40^\circ$  eingesetzt.

## 3.2 Probenmanipulation

Ein reibungsloser Probentransfer ist für den Betrieb der Apparatur eine wichtige Voraussetzung. Kernstück des Probentransferkonzeptes ist die Konstruktion eines Probenhalters, auf den die übrigen Komponenten abgestimmt sind.

### 3.2.1 Probenhalter

Der Probenhalter hat folgende Eigenschaften aufzuweisen:

- Kompatibilität mit dem Rastertunnelmikroskop,
- möglichst geringes Gesamtgewicht, da die Empfindlichkeit des Mikroskops gegenüber mechanischen wie akustischen Störeinflüssen mit dem Gewicht des Probenhalters zunimmt,
- größtmögliche Flexibilität bezüglich der Probenform,
- gleiches Niveau der Probenoberfläche für verschiedene Proben, weil der Justierbereich der Probe senkrecht zur Oberfläche am RTM weniger als 0,4 mm beträgt und daher stark eingeschränkt ist,
- Arretierbarkeit der Proben,
- Eignung für einen leicht handhabbaren, zuverlässigen Transfermechanismus,
- Eignung für spätere Ionenstreuuntersuchungen.

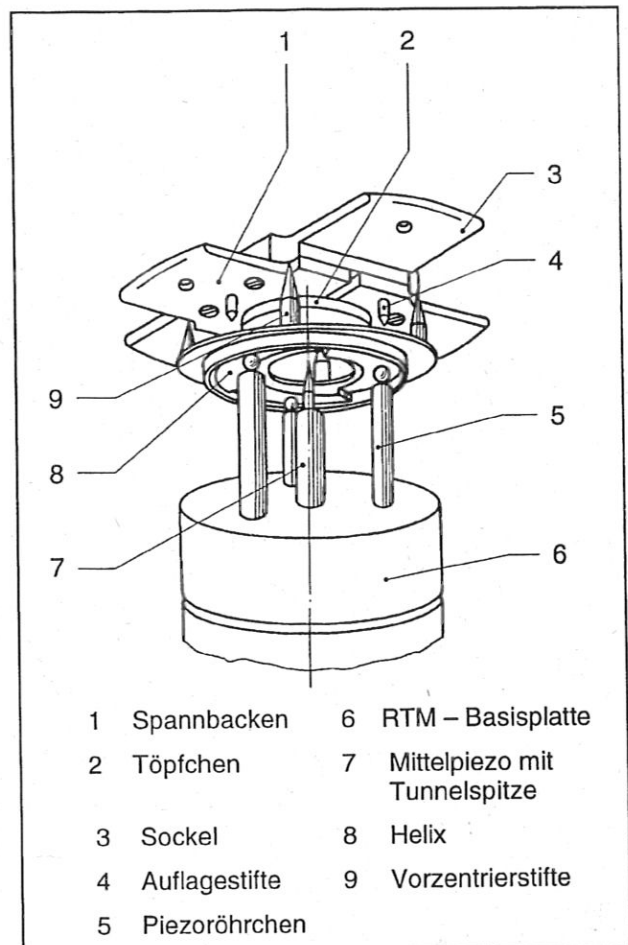
Diese Kriterien wurden bei der Konstruktion des Probenhalters berücksichtigt. Eine bloße Umarbeitung des mit dem RTM – Grundgerät gelieferten helixförmigen Standardprobenhalters (siehe Seite 23, Abb. 8) reichte aus folgenden Gründen nicht aus: Die Probenoberfläche wäre in einem derartigen Halter für Ionenstreuuntersuchungen zu wenig exponiert, was die möglichen Einfallswinkel eingeschränkt hätte; außerdem würde beim Zerstäuben der Proben auch die Beschichtung der Lauffläche des Probenhalters abgetragen, was möglicherweise zu einer Kontamination der Probe geführt hätte. Deshalb wurde eine zweiteilige Konstruktion entwickelt, in der ein Probenhalter von der für die Probenanäherung benötigten Helixfläche abgetrennt ist.

Der Probenhalter ist zusammen mit der umgearbeiteten Helix, die auf den drei Trägerpiezos des Rasterkopfes aufliegt, in Abbildung 6 gezeigt. Der Probenhalter besteht aus einem länglichen Sockel (3), über dessen kurzer Seite zwei Spannbacken (1) aufgeschraubt sind. Die Enden des Sockels und der Backen sind so ausgeführt, daß der Halter von einer Transportgabel gefaßt werden kann (siehe Abschnitt 1). Die Spannbacken klemmen eine Pro-

benaufnahmehilfe (2), in der wiederum die Probe montiert ist, ein. Die Probenaufnahmehilfe hat die Form eines Töpfchens mit Außendurchmesser 12,0 mm, dessen Boden eine Bohrung von 8,0 mm aufweist. In die 1,0 mm starke Wandung ist außen auf definierter Höhe eine Ringnut eingedreht, so daß das Töpfchen von den Spannbacken gefaßt werden kann. In das Töpfchen werden dann die zu untersuchenden Proben eingesetzt, die je nach Form mit einem Sprengring oder einem Bajonettverschluß fixiert werden können. Durch diese Anordnung befinden sich alle Probenoberflächen unabhängig von der eingesetzten Probe auf gleichem Niveau bezüglich der Tunnelspitze.

Um eine einfache und sichere Auflage des Halters auf der Helix zu erreichen, wurde diese folgendermaßen modifiziert. Der Kern der Helix (8) wurde separat hergestellt und in einen Ring eingepreßt. Der Ring besitzt der Symmetrie des Halters entsprechend vier kegelförmige Stifte (9), welche den Halter beim Ablegen auf die Helix vorzentrieren. Die definierte Auflage des Halters auf der Helix wird durch eine Dreipunkt-lagerung gewährleistet. Dazu sind in den Sockel des Halters an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks drei Stifte (4) eingietet, die an ihren Enden kegelförmig zulaufen. In einer ersten Experimentierphase wurden in die Helix entsprechende Bohrungen mit einem Zentrierbohrer eingelassen, in welche die Auflagestifte einrasten sollten. Es zeigte sich aber, daß damit keine stabile Auflage des Halters auf der Helix zu erzielen

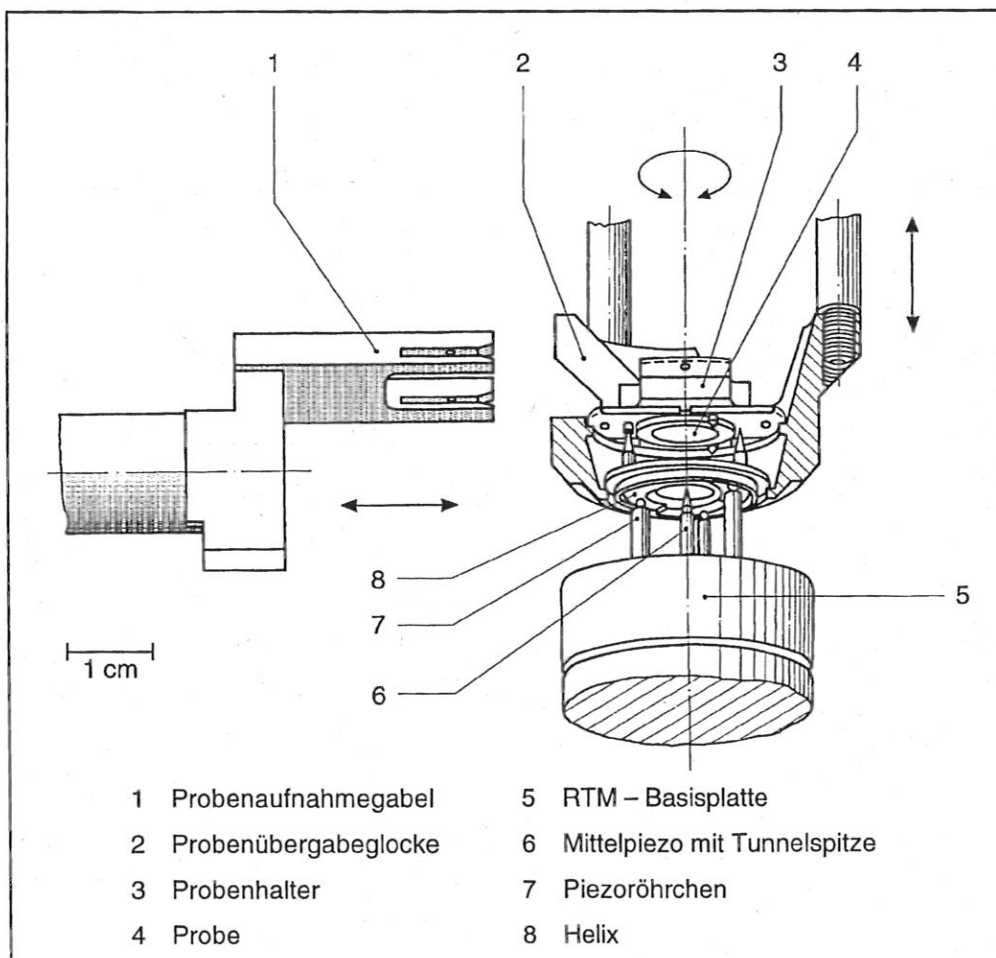
war. Deshalb sind nun anstatt der Bohrungen radial verlaufende Nuten vorhanden. Diese sind derart eingefräst, daß die Auflagestifte des Halters auf den Wänden der Nuten aufliegen und eine stabile Auflage ermöglichen, ohne daß der Halter andere Teile der Helix berührt.



**Abbildung 6:** Probenhalter mit der RTM – Helix auf dem Rasterdreibein.

### 3.2.2 Probentransfer

Zur Ablage des Probenhalters und der Helix auf das Rastertunnelmikroskop sowie zur Probenübergabe zwischen den beiden Transferstangen dient eine Probenübergabeglocke, die an einen Manipulator montiert ist. Die dafür wesentlichen Bauteile sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Übergabeglocke besitzt zwei Ebenen: In der unteren Ebene befindet sich eine RTM – Helix (8), in der oberen Ebenen liegt in einer Vertiefung der Probenhalter (3). Ein Absenken des Manipulators bewirkt, daß zunächst die Helix auf das Piezo – Dreibein gestreift wird. Weiteres Absenken führt zu einem Eintauchen des Halters in den Vorzentrierbereich der Helix, ehe die Auflagegestifte des Halters in die entsprechenden radialen Nuten einrasten und zu einer stabilen Probenposition führen. Die Glocke wird danach noch etwas weiter nach unten gefahren, so daß das System aus Probe und Helix frei ist.



*Abbildung 7: Darstellung der für die Probenübergabe erforderlichen Elemente.*

Das Entnehmen der Probe aus der Glocke durch eine der beiden Langstäbe wird durch Einrasten der Probenaufnahmegabel in den Sockel des Probenhalters, anschließendes leichtes Absenken des Probenhalters und Ausführen der Gabel aus der Glocke bewerkstelligt. Das Einsetzen einer Probe in die Übergabeglocke wird entsprechend durchgeführt.

Ähnlich funktioniert das Einbringen der Probe in die Präparationsposition. Dort wird die um 90° bezüglich der Stabachse gedrehte Probe an den Spannbacken von einer entsprechenden Aufnahmegabel des Präparationsmanipulators gefaßt. Um ein Hinabfallen der Probe zu verhindern und eine definierte Position im Manipulator zu gewährleisten, rasten zwei Saphirkugeln in dafür ausgesparte Löcher der Spannbacken ein.

### **3.3 Rastertunnelmikroskop**

Für die RTM – Untersuchungen wurde ein RTM – System bestehend aus einem RTM – Grundgerät, einer Steuereinheit sowie einer Datenaufnahme- und Analysesoftware der Firma Delta Phi GmbH angeschafft.

#### **3.3.1 Funktionsprinzip**

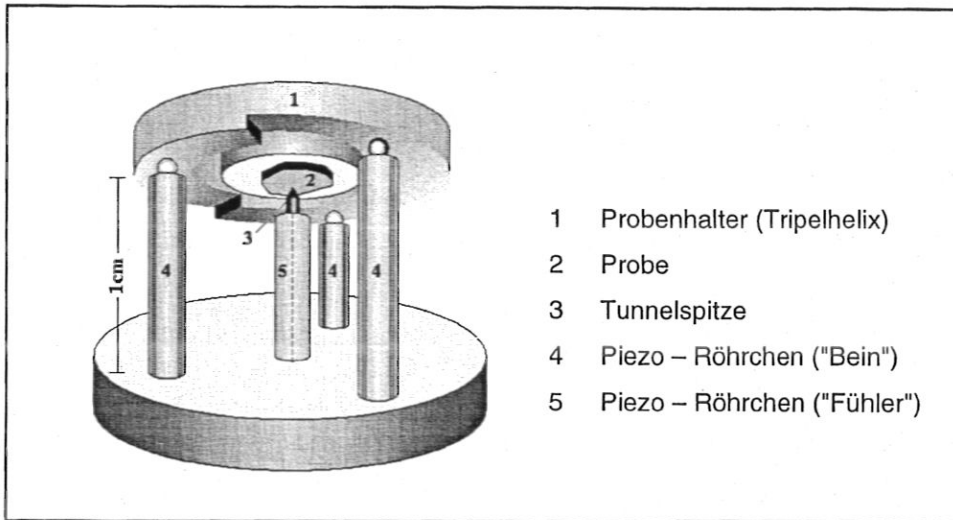
Das RTM – Grundgerät ist nach dem sogenannten "Beetle Prinzip" aufgebaut [Besokke 87]; diese Konstruktion erfüllt durch die symmetrische und starre Bauweise die Forderungen nach thermischer Driftkompensation, hoher Vibrationsdämpfung und freier Probenmanipulation [Park 93]. Der Rasterkopf des Mikroskops ist in Abbildung 8 dargestellt. Auf einer kreisförmigen Basisplatte aus Edelstahl sind vier identische Piezoaktuatoren, welche als Röhrchen ausgeführt sind, montiert; drei davon dienen als Probenträger und sind in Form eines gleichseitigen Dreiecks um das mittlere Piezoelement, das die Spitze aufnimmt, angeordnet. Dieser Rasterkopf liegt durch drei kleine Vitonzylinder gedämpft auf dem Mikroskopkörper auf, welcher auf einem 35 mm CF – Flansch mit 20 – poliger UHV – Durchführung montiert ist.

Die für die Probenbewegung vorgesehenen Piezoröhrchen sind außen mit vier Teilelektroden versehen, so daß sie in beliebige Richtungen ausgelenkt werden können. Sie schließen mit je einem mit Leitsilber überzogenen Metallkugelchen, das als Auflagepunkt für die Probe dient, ab. Das mittlere Piezoelement ist mit zwei Teilelektroden versehen, so daß nur Auslenkungen längs des Röhrchens möglich sind. An seinem Ende ist eine Metallhülse eingearbeitet, in welche die Tunnelspitze gesteckt wird.

Der Probenhalter liegt frei beweglich auf den äußeren Piezoelementen auf. Er ist in drei gleiche Segmente untergeteilt, welche jeweils eine Steigung von 0,5 mm besitzen, wodurch



der Probenhalter eine helixähnliche Form erhält. Mittels einer Drehbewegung des Probenhalters läßt sich der Abstand zwischen Probe und Tunnelspitze verändern und eine Annäherung der Probe an die Tunnelspitze durchführen. Um ein Verschweißen der Flächen an die Auflagekugeln zu verhindern, ist auf die Unterseite der Helix eine dotierte Titannitritschicht aufgebracht.



*Abbildung 8: Rasterkopf des verwendeten Rastertunnelmikroskops mit Standardprobenhalter.*

Zur Durchführung der Drehbewegung werden die Trägerpiezos langsam in die gewünschte Richtung gelenkt, wodurch die Probe der Bewegung folgt. Danach werden die Piezos ungleich schneller in ihre Ausgangslage gebracht, weshalb die Probe infolge der Trägheit an ihrer Position verbleibt und eine kleine Verrückung stattfindet. Wiederhol frequencies dieses Vorgangs bis zu ca. 1000 Hz bewirken dann eine Winkelgeschwindigkeit bis ca.  $0,5^\circ / \text{s}$ . Registriert die Steuerelektronik einen Tunnelstrom, so wird der Wiederholmechanismus unterbrochen und auf Einzelschrittbetrieb umgeschaltet. Die Feinannäherung von Probe und Spitze wird schließlich durch Anlegen einer Spannung von bis zu 200 V an den mittleren Piezo, welche eine Auslenkung von  $25 \text{ \AA} / \text{V}$  hervorruft, bewerkstelligt. Die laterale Bewegung der Probe auf dem Rastertunnelmikroskop funktioniert analog zum eben dargestellten Drehmechanismus.

Die Rasterbilder entstehen, indem die Probe zeilenweise über die Spitze geführt wird und die Spitze mit Hilfe der Elektronik die Oberflächentopographie entsprechend nachzeichnet (siehe Kapitel 2).

### 3.3.2 Datenaufnahme

Die Steuereinheit kontrolliert den gesamten Rastervorgang durch digitale und analoge Elektronik. Ein angeschlossener Personalcomputer dient zum Auslesen und späteren Verarbeiten der Meßdaten. So werden alle für die Bildaufnahme benötigten Parameter wie Tunnelspannung und Tunnelstrom, Zeitkonstanten für die Rückkoppelungsschleife, Bildgröße, Rasterrichtung, Kontrast und Helligkeit sowie die Anzahl der Bildpunkte an der Elektronik eingestellt. Die Tunnelspannung kann von [-5V ... +5V] in Schritten von 0,01 V, der Tunnelstrom von [0,2 nA ... 32 nA] gewählt werden. Zur Erzeugung kleinerer Tunnelspannungen wurde eine Spannungsteilerschaltung in das System integriert. Damit sind Tunnelspannungen ab 0,2 mV möglich. Die maximale Bildgröße beträgt 5000 Å x 5000 Å. Standardmäßig werden pro Bild 512 x 512 Bildpunkte (Pixel) aufgenommen; je nach Rastergeschwindigkeit beträgt die Aufnahmedauer hierfür 35 bis 50 Sekunden. Die Anzahl der Bildpunkte kann auf 256 x 256 bzw. 128 x 128 verringert werden, was eine entsprechende Verkürzung der Aufnahmedauer auf ca. 20 bzw. 10 Sekunden zur Folge hat.

Darüberhinaus kann das Meßsignal über einen in Reihe geschalteten Kondensator, der als Hochpaß wirkt, ausgekoppelt werden. Dabei stehen zwei verschiedene Kapazitäten zur Auswahl. Dies hat den Vorteil, daß störende Offseteinflüsse eliminiert werden, während kleinere Strukturen weitgehend unbeeinflusst bleiben und deutlicher hervortreten. Deshalb wird üblicherweise mit einem dieser Filter gearbeitet. Andererseits geht dadurch die echte Höheninformation verloren. Zur Bestimmung von absoluten Höhen wurde daher auf die Anwendung des Filters verzichtet.

Im Laufe der Bearbeitungszeit sind mehrere Überarbeitungen des Datenaufnahme- und Analyseprogramms PRODAS [Schummers 91] erschienen, wodurch das Mikroskop zunehmend auch vom Computer aus gesteuert werden konnte. Bedeutsam ist dies vor allem bei der Aufnahme wiederholter Bilder ("Movies") und bei der Tunnelspektroskopie, die aber hier nicht systematisch zum Einsatz kam.

Die Daten können nach der Messung mit o.g. Bildverarbeitungsprogramm bearbeitet werden, wobei eine Signalprozessorkarte die intensiven Rechenoperationen übernimmt. Insbesondere stehen eine schnelle Fouriertransformation, frei wählbare lineare und nicht-lineare Filterfunktionen, Kontrastverschiebungsfunktionen und Falschfarbendarstellung zur Verfügung.

### 3.3.3 Tunnelspitze

Die Qualität der Tunnelspitze ist von entscheidender Bedeutung für Rastertunnelmikroskop – Aufnahmen, weil die Morphologie der Spitze das Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops beeinflusst (siehe Kapitel 2.2). Darüberhinaus kann eine ungünstige Spitzenform Artefakte in Form zusätzlicher Strukturen im Tunnelbild hervorrufen. [Park 87, 88, Kuk 88, van Loenen 90]. Die besten Bilder werden erzielt, wenn der Tunnelprozeß nur zwischen einem Atom am Ende der Spitze und der Probe stattfindet. Deshalb ist die sorgfältige Präparation der Tunnelspitzen für das Experiment von großer Wichtigkeit. Über den Herstellungsprozeß finden sich in der Literatur zahlreiche Berichte [Ibe 90, Melmed 91, Sharma 92, Watanabe 93, Cricenti 94]. Üblicherweise — wie auch in dieser Arbeit — werden geätzte Wolframspitzen für Rastertunnelmikroskop – Messungen verwendet [Park 93].

Die Tunnelspitzen wurden aus polykristallinem Wolframdraht (Durchmesser: 0,25 mm, Reinheit: 99,95 %) durch Gleichstromätzen in zweimolarer KOH – Lauge [Ibe 90] hergestellt. Dabei wurde im wesentlichen nach dem in [Melmed 91] beschriebenen Verfahren vorgegangen. Als Gegenelektrode wurde ein ca. 1 cm breiter Streifen eines dünnen Wolframbleches verwendet; die Gegenelektrode wurde auf negatives Potential gelegt.

Die Form der Spitzen wurde nach der Beendigung des Ätzvorgangs in einem Lichtmikroskop unter 400 facher Vergrößerung kontrolliert. Danach wurden sie in das Rastertunnelmikroskop eingebaut und auf die gewünschte Höhe justiert.

Nach dem Einbau in das Vakuum sind die Wolframspitzen zunächst mit einer 30 – 100 Å dicken Oxidschicht behaftet [Garnaes 90], was eine Instabilität des Tunnelstroms und eine schlechte Auflösung zur Folge hat. Zur Konditionierung der Spitze gibt es verschiedene Methoden [Park 93]. Oft verbessert sich die Spitze durch wiederholtes Rastern, weil die Spitze wegen der isolierend wirkenden Oxidschicht die Probe berührt und somit ein Abtrag der Schicht stattfindet. Eine weitere Möglichkeit ist die Felddesorption der Spitze. In der Regel reicht hierzu die von der Steuerelektronik maximal lieferbare Spannung von 5 V aus. Da an dem hier eingesetzten Gerät der Vorverstärker extern angebracht ist und abgebaut werden kann, können bei Bedarf auch höhere Spannungen an die Spitze gelegt werden. Üblich sind hierfür Spannungen von etwa 300 V bei einem Abstand Spitze – Probe von ca. 10000 Å. Zur Beseitigung kleiner Verunreinigungen der Spitze bewährte sich ein selbst-erstelltes Gerät zur Erzeugung von 5 V – Spannungspulsen an die Spitze.

### 3.4 Inbetriebnahme

Die Funktionsfähigkeit des Rastertunnelmikroskops in der UHV – Apparatur wurde anhand der Si (111) –  $7 \times 7$  – Überstruktur gezeigt. Diese Struktur ist hierfür besonders geeignet, da sie zum einen eine sehr große Korrugation von ca.  $0,7 \text{ \AA}$  besitzt, und zum anderen die Abmessungen der Einheitszelle an der Oberfläche sehr genau bekannt sind, so daß bei dieser Gelegenheit eine Eichung des Geräts vorgenommen werden kann [Binnig 83, Becker 93]. Bei diesem Experiment konnte atomare Auflösung erzielt und die erwartete Oberflächenstruktur beobachtet werden. Außerdem wurde die Si (100) –  $2 \times 1$  Überstruktur präpariert und mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Dabei wurden die bekannten Dimerreihen und die charakteristischen Stufentypen A und B beobachtet [Zandvliet 92, Becker 93].

Bei diesen ersten Experimenten traten im Tunnelbild störende Frequenzen auf, weshalb eine Untersuchung von Metalloberflächen, welche bekannterweise Korrugationen von etwa  $0,1 \text{ \AA}$  aufweisen, nicht aussichtsreich erschien. Daher wurde die Störquelle über eine Fourieranalyse des Tunnelstroms charakterisiert. Die Hauptfrequenz lag dabei meist bei etwa 1000 Hz, wobei die Halbwertsbreite ca. 80 Hz betrug. In vielfältigen Experimenten wurde die Quelle für diese Anregung gesucht. Nacheinander wurden mögliche mechanische und elektrische Störeinflüsse ausgeschlossen. Schließlich konnte ein geringfügiger mechanischer Kontakt zwischen Probenhalter und Helix, der infolge einer Nachbearbeitung der Helix zusätzlich zu den vorgesehenen Auflagepunkten auftrat, als Störquelle identifiziert und beseitigt werden.

### 3.5 Probe

#### 3.5.1 Kristall

Die zu untersuchende Probe war ein zylinderförmiger Kupfer – Einkristall (Reinheit 5N) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 2 mm. Die Oberfläche wurde so angeschnitten und poliert, daß sie eine (115) – Orientierung besaß. Zur Überprüfung der Orientierung wurde eine Laue – Aufnahme des Kristalls angefertigt. Die Auswertung der Aufnahme ergab eine Fehlorientierung von  $0,08^\circ$  gegenüber der theoretischen Orientierung [Liegl 92a].

### 3.5.2 Probenpräparation

Die Präparation der Probe im UHV erfolgt üblicherweise durch wiederholte Heiz- und Zerstäubungszyklen mittels Ionenbeschuß [Taglauer 90, 93].

In der Literatur wird zur Präparation gestufter Kupferoberflächen von Zyklen bestehend aus  $\text{Ar}^+$  – Ionenbeschuß bei 400 eV und Ausheilphasen bei 800 K berichtet [Fabre 86]. An anderen Stellen wird von 1 keV  $\text{Ne}^+$  – Beschuß kombiniert mit Ausheilphasen bei 700 K bis 900 K berichtet [Giesen 92, Frohn 91].

In die hier angewandte Probenpräparationsmethode flossen Erfahrungen ein, die an dem selben Kristall in Zusammenhang mit Ionenstremessungen gemacht wurden [Liegl 92a, Schömann 94]. Danach bestehen die Verunreinigungen, die durch den Ionenbeschuß abgetragen werden, hauptsächlich aus Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel. Die beiden erstgenannten Spezii gelangen von außen auf die Oberfläche und können durch einige Präparationszyklen leicht entfernt werden. Schwefel hingegen segregiert aus dem Volumen an die Oberfläche. Die Segregation ist ein stark temperaturabhängiger Prozeß und setzt verstärkt bei ca. 250° C ein. Nach einer Zerstäubung mit 1 keV – Neonionen bei einer Proben temperatur von ca. 200° C konnten Verunreinigungen von mehr als  $10^{-3}$  Monolagen nicht mehr nachgewiesen werden [Taglauer 93].

In dieser Arbeit wurde die Oberfläche des untersuchten Kupfereinkristalls mit 500 eV  $\text{Ar}^+$  – Ionen bei einem Einfallswinkel von 30° und einer Proben temperatur von etwa 200° C zerstäubt. Der Druck im Rezipienten betrug vor dem Ar – Einlaß etwa  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar. Zum Zerstäuben wurde dann die Kammer mit Argon geflutet und ein Druck von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar eingestellt. Der totale Targetstrom betrug meist 3,0  $\mu\text{A}$ ; bei einem Strahldurchmesser von ca. 10 mm ergibt dies einen Fluß von etwa  $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Nach einer anfänglichen intensiven Reinigungsprozedur genügte im weiteren Verlauf der Experimente eine tägliche, etwa 45 Minuten andauernde Zerstäubungsphase der Probe, was einem Abtrag von etwa 35 Monolagen entspricht. Sodann wurde der Ionenstrahl abgeschaltet, die Proben temperatur aber noch ungefähr weitere 30 Minuten auf erhöhtem Niveau belassen, um ein Ausheilen der Proben zu ermöglichen.



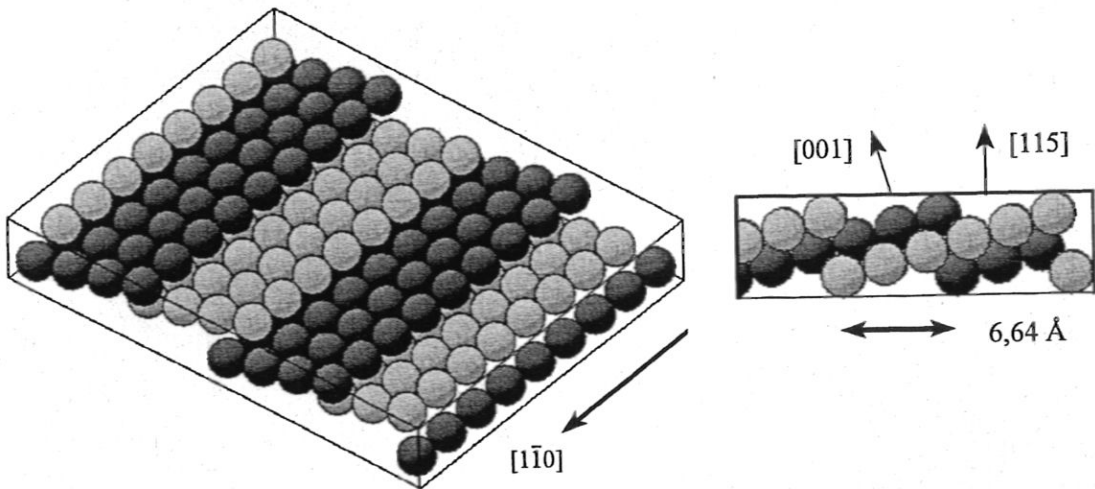
## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Struktur der sauberen Cu(115) – Oberfläche

#### 4.1.1 Kugelmodell

Schneidet man einen Einkristall in einem kleinen Winkel bezüglich einer niedrigindizierten Ebene an, so erhält man eine gestufte Oberfläche (auch: Vizinalfläche). Diese besteht aus Terrassen, welche die Orientierung der niedrigindizierten Ebene aufweisen und durch monoatomare Stufen getrennt sind. Durch entsprechende Wahl des Schnittwinkels mit der niedrigindizierten Oberfläche erhält man eine definierte Stufendichte bzw. Terrassenbreite [Eisner 93].

Kupfer kristallisiert in der kubisch – flächenzentrierten Struktur; die Gitterkonstante beträgt  $3,615 \text{ \AA}$  [Lide 94]. In Abbildung 11 wird in einer Schräg- sowie Seitenansicht die Geometrie der (115) – Ebene des kubisch – flächenzentrierten Gitters gezeigt. Die (115) – Ebene ist bezüglich der  $[110]$  – Richtung um  $15,79^\circ$  zur (001) – Ebene geneigt. Die Struktur besteht aus schmalen (001) – orientierten Terrassen der Breite  $6,390 \text{ \AA}$  (entsprechend 2,5 Atomreihen) und monoatomaren, entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung verlaufenden Stufen der Höhe  $1,391 \text{ \AA}$  des Typs (111); der Abstand benachbarter Stufenkanten beträgt  $6,641 \text{ \AA}$ . Die Atompositionen in den Terrassen entsprechen denen in einer (001) – Ebene; entlang der  $[1\bar{1}0]$ - und der  $[110]$  – Richtung beträgt der Abstand benachbarter Atome  $2,556 \text{ \AA}$ .



*Abbildung 11: Kugelmodell einer Cu(115) – Oberfläche mit wesentlichen kristallographischen Richtungen und eingetragenem Abstand benachbarter Stufenkanten.*

*Links: Schrägansicht. Rechts: Seitenansicht.*

#### 4.1.2 Abbildung der Oberflächenstruktur mit dem Rastertunnelmikroskop

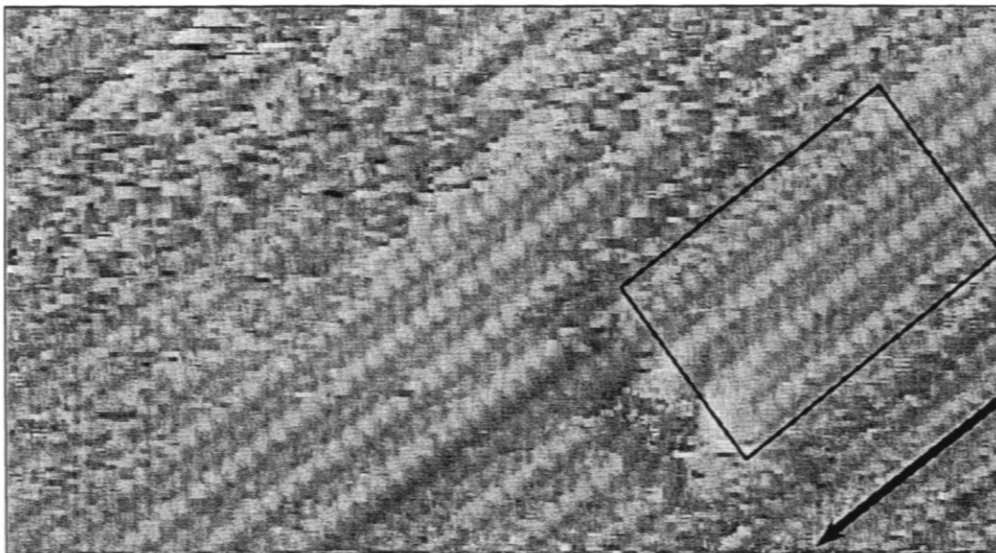
Im folgenden werden Strukturen beschrieben, wie sie auf der sauberen Cu(115) – Oberfläche typisch sind.

In Abbildung 12 ist eine  $126 \text{ \AA} \times 69 \text{ \AA}$  große Rastertunnelmikroskop – Aufnahme der sauberen Cu(115) – Oberfläche dargestellt. Die zugehörigen Tunnelparameter lauten  $U_t = 50 \text{ mV}$  und  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ .

In dieser atomar aufgelösten Messung sind die Merkmale des im vorigen Abschnitt eingeführten Kugelmodells wiederzufinden:

Rechts im Bild sind monoatomare Stufen, die parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung verlaufen, zu erkennen; links neben einer Versetzung in der Bildmitte trennt eine Doppelstufe zwei regelmäßig gestufte Bereiche. Der Abstand benachbarter Stufenkanten beträgt  $6,5 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$ , was im Einklang mit der Modellvorstellung steht. Die Stufenkanten ober- und unterhalb der Doppelstufe sind  $11,5 \text{ \AA} \pm 0,5 \text{ \AA}$  voneinander entfernt. Die einzelnen Atome entlang der Stufenkanten sind deutlich voneinander getrennt abgebildet und formen eine gut erkennbare Linie, so daß die Richtung parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung dadurch definiert ist. Der Abstand benachbarter Stufenkantenatome ergibt sich zu  $2,6 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$ , was der Modellvorstellung entspricht. Der Verlauf des Tunnelstromes über den Stufenkantenatomen kann gut durch Gauß – Funktionen beschrieben werden, deren Halbwertsbreiten parallel und senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung  $1,2 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  und  $1,6 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  betragen.

Zwischen benachbarten Stufenkanten ist jeweils eine Reihe von Terrassenatomen abge-



**Abbildung 12:** Atomar aufgelöstes Tunnelbild der Cu(115) – Oberfläche. Rastergröße  $126 \text{ \AA} \times 69 \text{ \AA}$ ,  $U_t = 50 \text{ mV}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ . Der Pfeil deutet die  $[1\bar{1}0]$  – Richtung an.

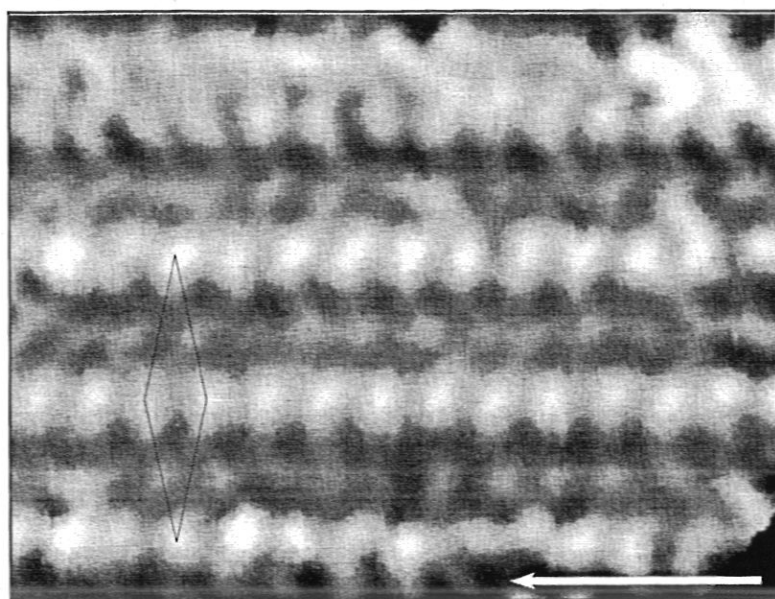
bildet. Die zweiten Atomreihen, die sich gemäß dem oben dargestellten Kugelmodell auf den  $[001]$  – orientierten Terrassen befinden, liegen mit den darauffolgenden Stufenkanten in einer  $(111)$  – Mikrofacette, so daß man schon allein wegen der endlichen Krümmung der Tunnelspitze eine Abbildung dieser Atome nicht erwarten kann. Die abgebildeten Terrassenatome treten weit weniger stark hervor als die Stufenkantenatome, weil auf den Terrassen die Korrugation wesentlich geringer als über die Stufenkanten ist.

Um diese Strukturen hervorzuheben, wurde der in Abbildung 12 markierte Bereich tiefpaßgefiltert und in Abbildung 13 vergrößert dargestellt.

Hier ist die Einheitszelle der Oberfläche, die sich wegen des aus dem Kugelmodell bekannten Versatzes von Stufenkantenatomen zu den entsprechenden Atomen in der benachbarten Stufenkante über zwei monoatomare Stufen erstreckt, besonders gut zu erkennen.

Die Position der Terrassenatome läßt sich nicht eindeutig Gitterplätzen zuordnen. Der mittlere Abstand dieser Atome entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung ergibt sich analog den Stufenkantenatomen zu  $2,6 \text{ \AA}$ , jedoch liegen sie nicht einheitlich auf der Senkrechten durch das benachbarte Stufenkantenatom. Senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung werden die Abstände zur benachbarten Stufenkante zu  $2,8 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  und  $3,7 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  entnommen, während die entsprechenden Werte aus der Modellvorstellung unter Berücksichtigung der Projektion auf die  $(115)$  – Ebene  $2,47 \text{ \AA}$  und  $4,19 \text{ \AA}$  betragen.

Die Ursache für diese Abweichungen vom Modellbild liegt in dem engen Stufenabstand der Oberfläche verbunden mit den Abbildungseigenschaften des Rastertunnelmikroskops. Rastert die Spitze senkrecht über eine Stufe, so ergibt sich durch die starke Korrugation ein entsprechender Bildkontrast. Fährt die Spitze fort, so ändert sich ihre z-Koordinate zur Oberfläche hin, um der bezüglich der Oberfläche geneigten Terrasse zu folgen. Durch die endliche Krümmung der Spitze macht sich dann sehr schnell der Einfluß der Tunnelwahrscheinlichkeit der benachbarten Stufenkante auf die Spitze bemerkbar: Je nach Radius und Form der Spitze tragen Elektronen, die von der Stufenkante an die Flanke der Spitze tunneln, zum Gesamtstrom bei. Die Terrassenatome werden deshalb nicht exakt an den ihren Gitterpositionen entsprechenden Orten abgebildet, sondern geringfügig parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung verschoben.



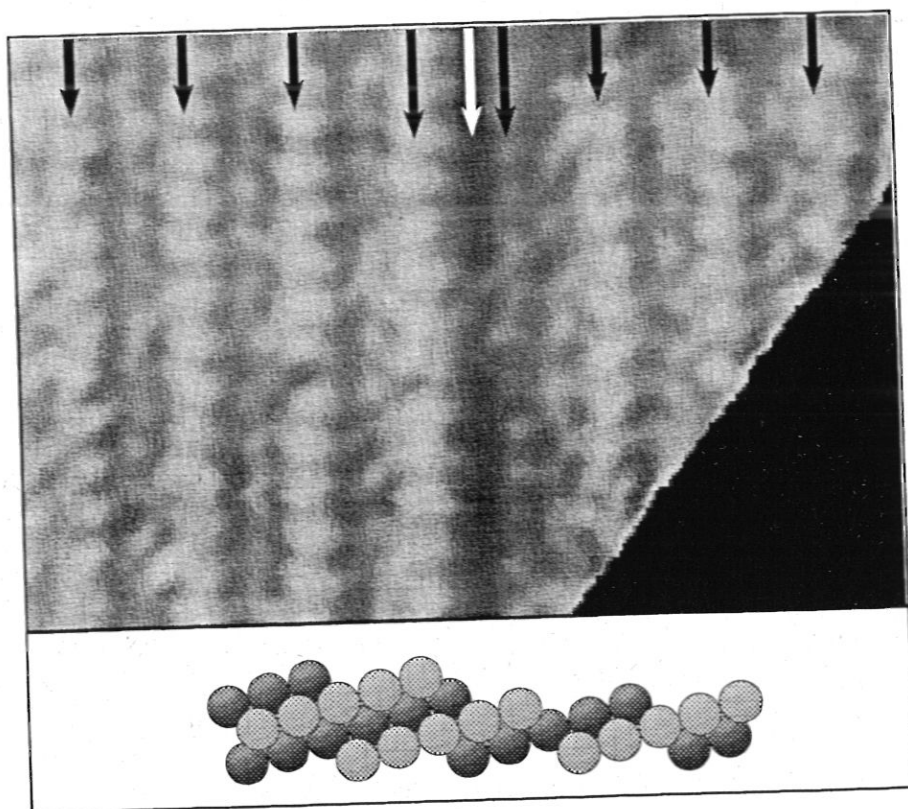
*Abbildung 13: Vergrößerte Darstellung des in Abbildung 12 markierten Bereiches. Ausschnittsgröße  $33 \text{ \AA} \times 28 \text{ \AA}$ . Eingezeichnet sind eine Oberflächen-Einheitszelle und die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Pfeil).*

Damit sind diejenigen Atome einer gemeinsamen (001) – Terrasse zuzuordnen, welche  $2,8 \text{ \AA}$  in  $[110]$  – Richtung voneinander entfernt sind. Die Tatsache, daß diese Terrassenatome nicht auf dem Lot zur Stufenkante durch das zugehörige Stufenkantenatom liegen, ist auf den eben geschilderten Spitzeneffekt zurückzuführen. Durch die so erfolgte Identifizierung einzelner Terrassen und die deutlich erkennbare Stufenrichtung wurde die Ermittlung der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung aus den RTM – Daten, so wie sie in den Abbildungen 12 und 13 eingetragen ist, möglich.

Doppelstufen, wie eine in Abbildung 12 aufgelöst ist, spielen im weiteren Verlauf der Arbeit noch eine wichtige Rolle, weswegen anhand dieser Messung ein Strukturmodell für die Doppelstufen entwickelt wurde. Dazu ist in Abbildung 14 die entsprechende Stelle aus Abbildung 12 vergrößert dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung ist ein Kugelmodell für die beobachtete Struktur in einer Seitenansicht eingetragen.

Die geordnete Stufenstruktur wird unterbrochen von einer Doppelstufe des Typs (111), auf die eine im Vergleich zur mittleren Terrassengröße um eine Atomreihe verkürzte (001) – Terrasse folgt. Die gesamte Extrastruktur läßt sich daher als eine (112) – Mikrofacette beschreiben, die ihrerseits aus einer schmalen (111) – Terrasse (2,5 Atomreihen, langer weißer Pfeil) und einer (001) – Stufe (langer schwarzer Pfeil) besteht.

Der Abstand der beiden, die (112) – Mikrofacette begrenzenden Stufenkanten ergibt sich in der RTM – Messung zu  $5,7 \text{ \AA}$ . Dieser Wert stimmt gut mit der Projektionslänge der entsprechenden Verbindungslinie in der (115) – Ebene von  $5,90 \text{ \AA}$  überein. Wie schon bei der Positionsbestimmung der (001) – Terrassenatome wird aber auch hier die Position der zur (001) – Stufe gehörenden Atome parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung nicht eindeutig wiedergegeben, so daß die Verbindungslinie sich entsprechender Stufenkantenatome der (112) – Mikrofacette nicht genau auf der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung senkrecht steht.



*Abbildung 14: Oben: RTM – Aufnahme von Cu(115) mit einer Doppelstufenstruktur als Ausschnitt aus Abbildung 12, Bildgröße  $49 \text{ \AA} \times 33 \text{ \AA}$ . Reguläre Stufenkanten sind mit kurzen schwarzen Pfeilen in  $[1\bar{1}0]$  – Richtung gekennzeichnet. Lange Pfeile heben die Einzelelemente der Doppelstufe, welche als (112) – Mikrofacette in Erscheinung tritt, hervor: Weiß: (111) – Terrasse, Schwarz: Stufenkanten der (112) – Facette. Unten: Seitenansicht eines Kugelmodells, welches die oben beschriebene Struktur wiedergibt. Die Grundlinie liegt parallel zur (115) – Ebene.*



### 4.1.3 Stufenstruktur

Im vorigen Abschnitt wurden Einzelheiten der lokalen Struktur der Cu(115) – Oberfläche dargestellt. Dabei zeigte sich, daß an der Oberfläche im wesentlichen die vom Volumen abgeleitete Struktur vorherrscht. Außerdem wurden einzelne Defektstrukturen in Form von Doppelstufen beobachtet. Diese Erscheinungen wurden in weiteren Messungen untersucht. Zur Charakterisierung der Stufung auf größerer Skala ist in Abbildung 15 ein undifferenziert aufgenommenes typisches Bild der Cu(115) – Oberfläche gezeigt; die Rastergröße beträgt  $313 \text{ \AA} \times 313 \text{ \AA}$ .

Im Bild sind regelmäßig aufeinanderfolgende Stufen sichtbar, welche aufgrund ihres Abstandes von  $6,6 \text{ \AA}$  und ihrer Richtung als die regulären monoatomaren Stufen identifiziert werden können. Bereiche regulärer Stufenstruktur sind durch Stufen höherer Ordnung voneinander getrennt. Die monoatomar gestuften Bereiche besitzen eine Ausdehnung über  $200 \text{ \AA}$  parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung und bis zu ca.  $100 \text{ \AA}$  senkrecht dazu. Die Mehrfachstufen bewirken eine lokale Verkipfung der Oberfläche von  $1 - 2^\circ$  bezüglich der nominalen Oberfläche.

Die Existenz der Doppelstufen auf dieser Oberfläche war zuvor unbekannt; sie sind in einer Anzahl vorzufinden, welche die in den Ionenstreuexperimenten bei Raumtemperatur gefundene Defektintensität erklärt (siehe Kapitel 1).

Das Linienprofil zeigt, daß die vorherrschenden Mehrfachstufen als Doppelstufen, wie sie auch schon früher zu sehen waren (Seite 29ff.) mit einer Stufenhöhe von  $2,1 \text{ \AA}$  identifiziert werden können. Die unterhalb der Doppelstufe gelegene Stufenkante der (112) – Mikrofacette wird in der Regel wegen der großen Korrugation an der Stufe nicht abgebildet. Der Abstand von der Oberkante der Doppelstufe bis zur nächsten regulären Stufe beträgt  $11,5 \text{ \AA} \pm 0,5 \text{ \AA}$ . Dieser Wert liegt etwas unterhalb des geometrischen Wertes von  $12,72 \text{ \AA}$ , was aber grundsätzlich durch die Projektion dieser Länge auf die Oberfläche erwartet werden muß.

Die Korrugation auf regulär gestuften Bereichen beträgt etwa  $0,7 \text{ \AA}$  und ist damit deutlich geringer als der geometrische Wert von  $1,39 \text{ \AA}$  aus dem Kugelmodell. Dies liegt — ähnlich wie bei den in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Projektionseffekten — hauptsächlich an der endlichen Krümmung der Tunnelspitze: Bevor die Spitze den tiefsten Punkt der Terrasse erreicht, steigt bereits die Tunnelwahrscheinlichkeit von der benachbarten Stufe zur Flanke der Spitze an. Dieser Effekt wurde auch von *Frenken et al.* an Ag(115) beobachtet, wo sich eine Korrugation von etwa  $0,3 \text{ \AA}$  bei einer geometrischen Stufenhöhe von  $1,6 \text{ \AA}$  ergab [Frenken 93a].

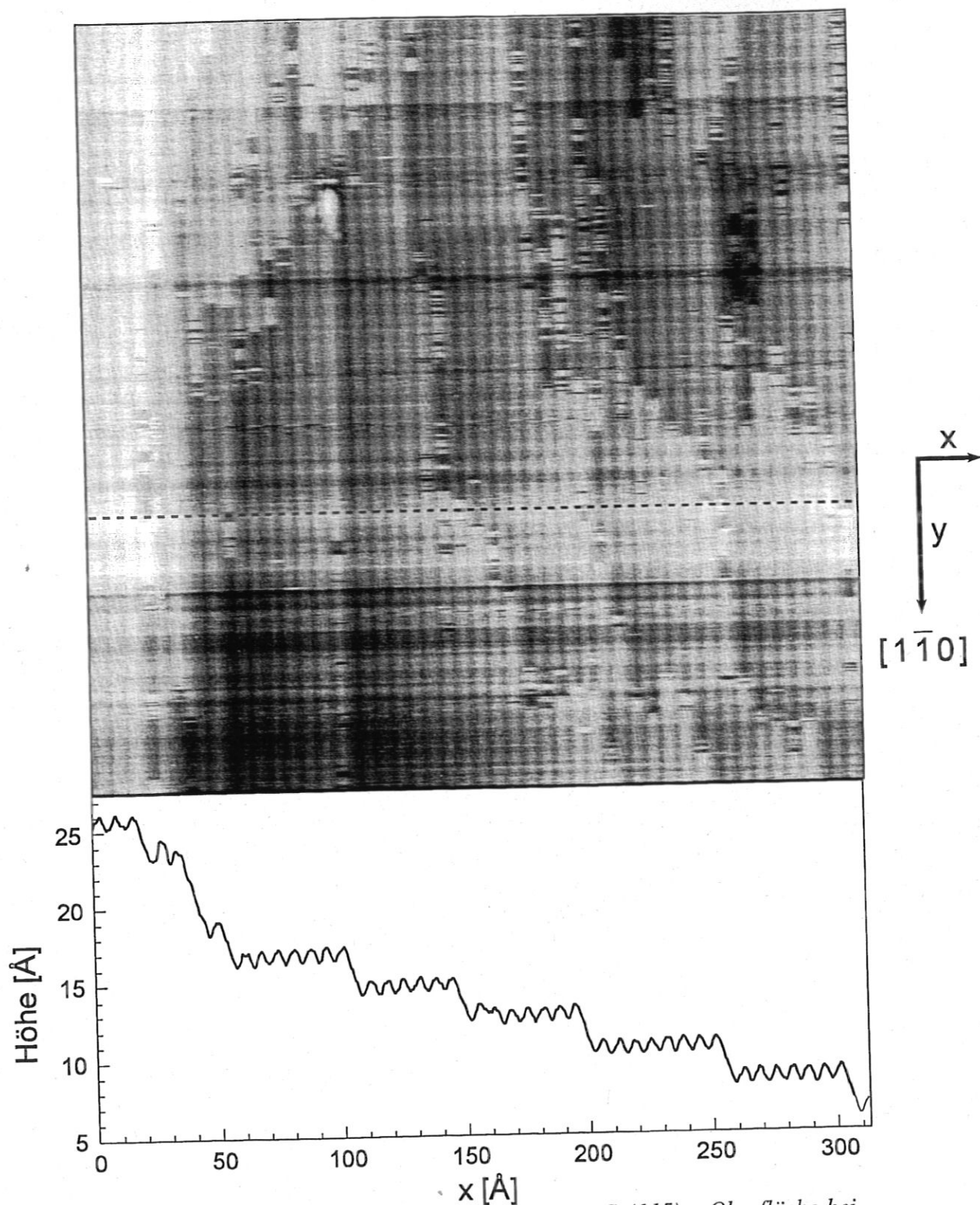


Abbildung 15: RTM – Aufnahme der sauberen Cu(115) – Oberfläche bei  $T = 295$  K. Rastergröße  $313 \text{ \AA} \times 313 \text{ \AA}$ ;  $U_t = 0,86$  V,  $I_t = 0,5$  nA. Die  $[1\bar{1}0]$  – Richtung ist durch den Pfeil angedeutet. Unten: Linienprofil, das entlang der gestrichelt eingetragenen Linie nach einem geeigneten Rampenabzug gewonnen wurde. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die monoatomaren, regulären Stufen verlaufen streng geradlinig, wodurch die  $[1\bar{1}0]$  – Richtung eindeutig identifiziert werden kann. Die Doppelstufen hingegen zeigen markante kinkenartige Strukturen, deren Länge jeweils über einen monoatomaren Stufenabstand reicht. Die einzelnen Kinken treten dabei in unterschiedlicher Weise in Erscheinung: In der rechten oberen Bildhälfte sind besonders gut plötzliche Positionswechsel der Doppelstufen zu beobachten; die Stufe verharrt dabei z.T. auf einer Länge von weniger als einem Nächsten-Nachbar-Abstand auf einer Position, wodurch die Stufe in der RTM – Aufnahme als ausgefranst erscheint. Vor allem in der unteren rechten Bildhälfte sind jedoch auch einzelne Kinken zu finden, die nicht durch einen plötzlichen Grauwertübergang, sondern durch eine runde Form zu identifizieren sind. Diese Erscheinung, die in der Literatur als "frizzes" diskutiert wird [Wolf 91], hat ihre Ursache in der endlichen Zeitauflösung des Rastertunnelmikroskops und wird an anderer Stelle noch eingehend diskutiert (siehe Seite 38).

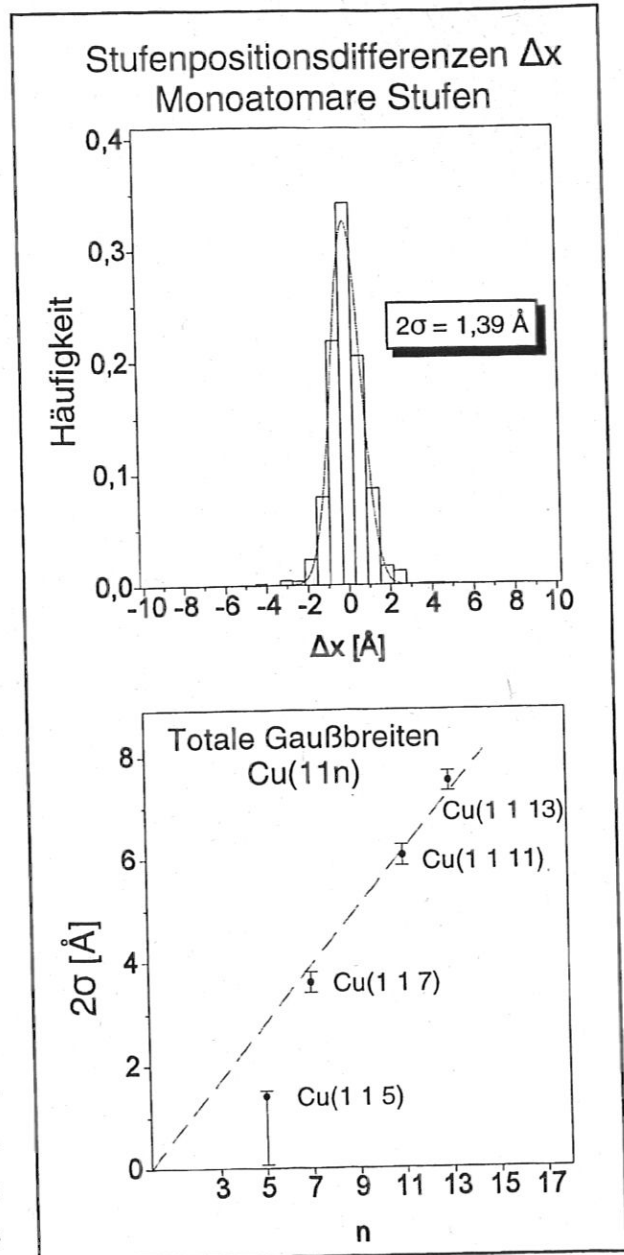
Einzelne Doppelstufen weisen Abschnitte auf, in denen positive wie negative Kinken offensichtlich gleichwahrscheinlich sind, so daß die Stufe makroskopisch parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung verläuft (siehe insbes. rechte obere Bildhälfte); daneben existieren auch Abschnitte, in denen mehrere Kinken eines Vorzeichens aufeinanderfolgen, so daß sich die Positionen einzelner Stufen auf einer Länge von etwa  $250 \text{ \AA}$  um bis zu  $80 \text{ \AA}$  verschieben. Dieses Verhalten könnte durch Verunreinigungscluster, die weit außerhalb des untersuchten Rasterbereiches liegen und dort diese Doppelstufen fixieren, hervorgerufen sein. Dies führt zur Ausbildung der erzwungenen Kinken, weshalb dann die mittlere Stufenrichtung nicht parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung verläuft. Eine Ausnahme hiervon bildet diejenige Doppelstufe, deren eines Ende durch eine Verunreinigung, die links oben im Bild als heller Fleck zu sehen ist, fixiert wird und im Mittel linear verläuft.

Im folgenden werden die soeben beschriebenen Stufentypen hinsichtlich der Häufigkeit von Stufenpositionswechseln quantitativ untersucht. Zur Erfassung der Stufenpositionen wird daher ein Koordinatensystem eingeführt, in dem die Rasterrichtung mit  $x$ , die Richtung parallel zur Stufenkante mit  $y$  bezeichnet wird (siehe Abb. 15).

Entlang der jeweiligen Stufen wurde die Differenz  $\Delta x$  der gemessenen Stufenpositionen in aufeinanderfolgenden Rasterlinien bestimmt. Die Untersuchung der monoatomaren Stufen sowie der Doppelstufen erfolgte anhand der in Abbildung 15 gezeigten Daten auf einer Länge von jeweils etwa  $1000 \text{ \AA}$ ; dabei betrug der Rasterabstand senkrecht sowie parallel zur Stufenkante  $0,61 \text{ \AA}$ . Die gepinnte Doppelstufe wurde auf einer Länge von ca.  $6,6 \mu\text{m}$  in zeitlich wiederholten Aufnahmen dieser Rasterstelle ( $313 \text{ \AA} \times 313 \text{ \AA}$ ,  $128 \times 128$  Pixel; s.u.) untersucht, wobei wegen der Neigung der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung zur Rasterrichtung der Rasterabstand senkrecht zur Stufenkante  $1,99 \text{ \AA}$  und parallel dazu  $3,01 \text{ \AA}$  betrug.

In Abbildung 16 ist die Verteilung der Differenzen  $\Delta x$  von monoatomaren Stufen dargestellt. Die in Abbildung 15 deutlich gewordene Geradlinigkeit monoatomarer Stufen äußert sich in einer scharfen Verteilung, die durch eine Gaußkurve mit einer totalen Breite von  $1,39 \text{ \AA} \pm 0,04 \text{ \AA}$  wiedergegeben wird. Entlang der regulären Stufen befinden sich somit keine nachweisbaren monoatomaren Kinken. Diese würden sich einerseits in einem Sprung der Stufenposition um  $2,5 \text{ \AA}$  und andererseits in einer um  $0,7 \text{ \AA}$  höher liegenden Stufenkante zeigen. Die gemessene Stufenposition ist also innerhalb einer engen Bandbreite stochastisch um einen Mittelwert verteilt.

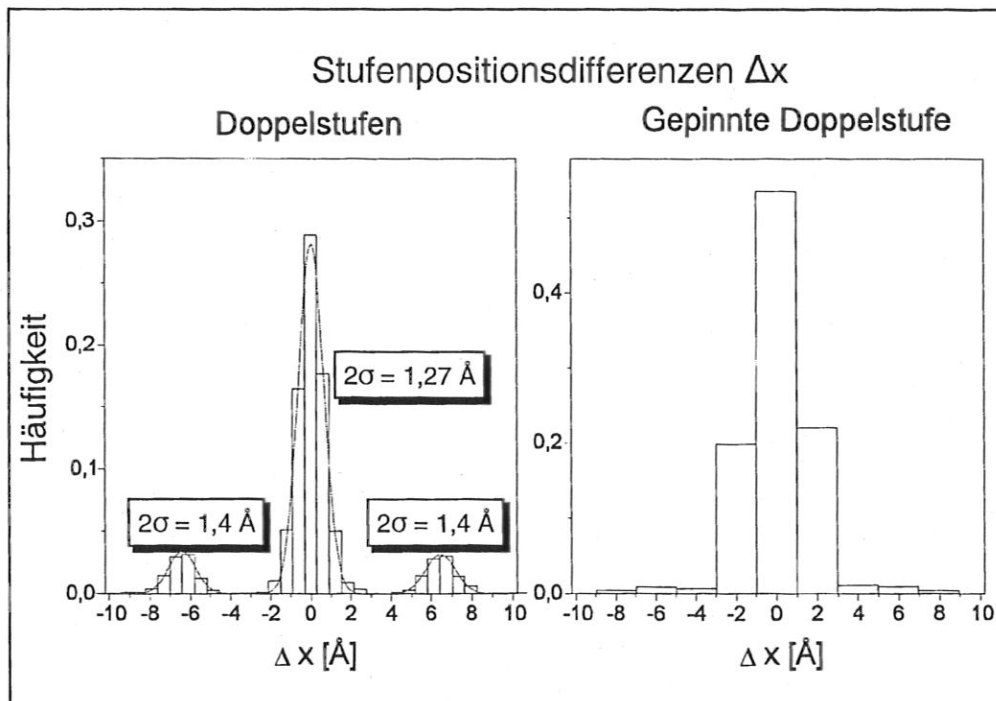
Die Interpretation dieses Ergebnisses erfolgt nun durch den Vergleich entsprechender Werte für die Vizinalflächen Cu(1 1 7) [Frohn 91], Cu(1 1 11) [Masson 94, 95] und Cu(1 1 13) [Giesen – Seibert 95c]. Für ein Potential der Form  $V(x) = cx^2$ , welches eine elastische Wechselwirkung zwischen den Stufen beschreibt, skaliert die Breite dieser Verteilung linear mit der mittleren Terrassengröße, so daß die jeweiligen Breiten auf einer Geraden durch den Ursprung liegen müßten [Bartelt 90]. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, liegen die Werte für Cu(1 1 7), Cu(1 1 11) und Cu(1 1 13) nahezu auf einer Ursprungsgeraden. Die für Cu(115) bestimmte Verteilungsbreite liegt deutlich unterhalb dieser Geraden, so daß daraus die Existenz eines zusätzlichen repulsiven Anteils in der Wechselwirkung zwischen den



**Abbildung 16:** Oben: Häufigkeitsverteilung für Stufenpositionsdifferenzen in aufeinanderfolgenden Rasterzeilen an monoatomaren Stufen der Cu(115) – Oberfläche mit angefitteter Gaußfunktion der totalen Breite  $2\sigma$ . Unten: Gaußbreiten entsprechender Verteilungen anderer gestufter Cu – Oberflächen.

regulären Stufen vermutet werden kann. Berücksichtigt man, daß die gemessene Verteilungsbreite von  $1,39 \text{ \AA}$  aus einer Faltung der Stufenpositionsverteilung und der Auflösungsfunktion des Rastertunnelmikroskops hervorgeht, so wird deutlich, daß bei dem hier zugrundeliegenden Pixelabstand von  $0,61 \text{ \AA}$  der auf die Stufenpositionsverteilung entfallende Anteil wesentlich geringer ausfällt, so daß der entsprechende Punkt in Abbildung 16 vermutlich noch tiefer liegt, was durch den elongierten Fehlerbalken angedeutet ist.

Die entsprechenden Verteilungen von Doppelstufe und gepinnter Doppelstufe sind in Abbildung 17 dargestellt. Das Histogramm für die Doppelstufe ist achsensymmetrisch zu  $\Delta x = 0$  und besitzt neben einem zentralen Maximum zwei ausgeprägte Nebenmaxima, die deutlich vom Zentralpeak getrennt sind. Aus der Anpassung von Gauß – Funktionen ergeben sich die Peakpositionen zu  $0,0 \text{ \AA}$  bzw.  $\pm 6,4 \text{ \AA}$ . Während das zentrale Maximum durch diejenigen Zeilenpaare zustande kommt, in denen die Doppelstufe sich an gleicher Position befindet, spiegeln die Nebenmaxima Positionsänderungen um einen monoatomaren Stufenabstand wider. Daher muß bei der Wanderung einer Kinke an einer Doppelstufe mehr als ein einzelnes Atom involviert sein, worauf noch an anderer Stelle eingegangen wird (siehe Seite 49). Das Summieren über die zu den einzelnen Peaks gehörenden Werte ergibt, daß die Stufenposition mit einer Häufigkeit von 79% zwischen zwei aufeinanderfolgenden Rasterzeilen unverändert bleibt, während Positionsveränderungen, die zu den Nebenmaxima



**Abbildung 17:** Relative Häufigkeiten, eine gewisse Differenz  $\Delta x$  der Stufenposition in aufeinanderfolgenden Rasterzeilen an Doppelstufen bzw. der einseitig gepinnten Doppelstufe zu finden.



beitragen, mit insgesamt 21% auftreten. Zwischen den einzelnen Peaks fällt die Häufigkeit immer auf Null ab. Die totale Breite der an das zentrale Maximum angepaßten Gaußkurven beträgt  $1,27 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$ ; bezüglich der Nebenmaxima ergibt sich für die Breite der Gaußkurven jeweils  $1,4 \text{ \AA}$ . Der Vergleich der Breite des Zentralpeaks mit der entsprechenden Breite an monoatomaren Stufen läßt auf ähnlich starke Repulsion zwischen der Doppelstufen und deren Nachbarstufen schließen, was auch wegen der zugrundeliegenden Abstandsverhältnisse erwartet werden kann (siehe Seite 31 f.).

Die Verteilung der Positionsveränderungen der gepinnten Doppelstufe besitzt ein stark ausgeprägtes Maximum. Verglichen mit den übrigen Doppelstufen sind Positionsveränderungen infolge von Kinken mit wesentlich geringeren Beiträgen vorhanden. Diese belaufen sich auf einen Anteil von zusammen 5%, der damit deutlich unter dem entsprechenden Anteil der übrigen Doppelstufen liegt. Daher ist zu erwarten, daß entlang der gepinnten Doppelstufe die räumliche Kinkendichte geringer ist als an den übrigen Doppelstufen.

Allein aufgrund der eben vorgestellten Analyse ist jedoch eine quantitative Aussage über die Kinkenkonzentration nicht möglich, weil — abhängig vom Verhältnis der Zeitskala, auf der die Wanderung von Kinken abläuft und die für verschiedene Stufentypen unterschiedlich sein kann, zur Rastergeschwindigkeit des Mikroskops — die beobachteten Kinkenstrukturen auf einer Überlagerung von räumlichen wie zeitlichen Fluktuationen der Stufen beruhen [Winterlin 91, Wolf 91, Poensgen 92]: Ist die Verweilzeit einer Kinke deutlich größer als die Zeit zwischen zwei Rasterlinien, so wird diese infolge der endlichen Auflösung der Spitze mit einer runden Form abgebildet. In diesem Fall erhält man daher die räumliche Struktur der Stufe. Liegt die Verweilzeit einer Kinke in der Größenordnung der Zeit zwischen zwei Rasterlinien, führt dies zu Sprüngen in der Stufenposition zwischen zwei aufeinanderfolgenden Rasterlinien. Diese plötzlichen Positionsänderungen treten immer dann auf, wenn eine Kinke den Gitterplatz verläßt, bevor seine Position parallel zur Stufenkante vollständig abgerastert wurde. Die Stufenposition wird dabei aber immer an diskreten Gitterpositionen gefunden. Eine Verweilzeit, die kürzer als die Rasterzeit über einen atomaren Abstand senkrecht zur Stufe ist, würde demzufolge eine kontinuierliche Verteilung der Stufenpositionen bedingen. In den beiden letztgenannten Fällen erhält man somit keine instantanen Tunnelbilder, sondern eine Überlagerung aus räumlicher und zeitlicher Struktur.

Die Kinken an den Doppelstufen in Abbildung 15 sind überwiegend durch scharfe Grauwertübergänge gekennzeichnet, was darauf hindeutet, daß ihre mittlere Verweilzeit in der Größenordnung der benötigten Zeit zwischen zwei Rasterlinien liegt. Daneben sind aber auch einige Kinken mit runder Form erkennbar, deren Position also während des Raster-

vorgangs unverändert blieb. Die Mobilität der Kinken führt dazu, daß wegen der endlichen Rasterzeit einzelne Kinken mehrfach abgebildet werden und daher im Rasterbild eine im Vergleich zur räumlichen Kinkendichte in einem bestimmten Zeitpunkt wesentlich höhere Anzahl an Stufenpositionssprüngen auftritt. Diese Schwierigkeit kann auch nicht durch eine Erniedrigung der Probertemperatur umgangen werden, weil dann zwar die Kinken eingefroren wären, aber die Oberfläche das thermische Gleichgewicht nicht erreichen würde. Wie im folgenden Kapitel dargelegt wird, ist aufgrund von Modellvorstellungen und einer quantitativen Analyse von Stufenpositionen eine Trennung von räumlichen und zeitlichen Fluktuationen möglich.

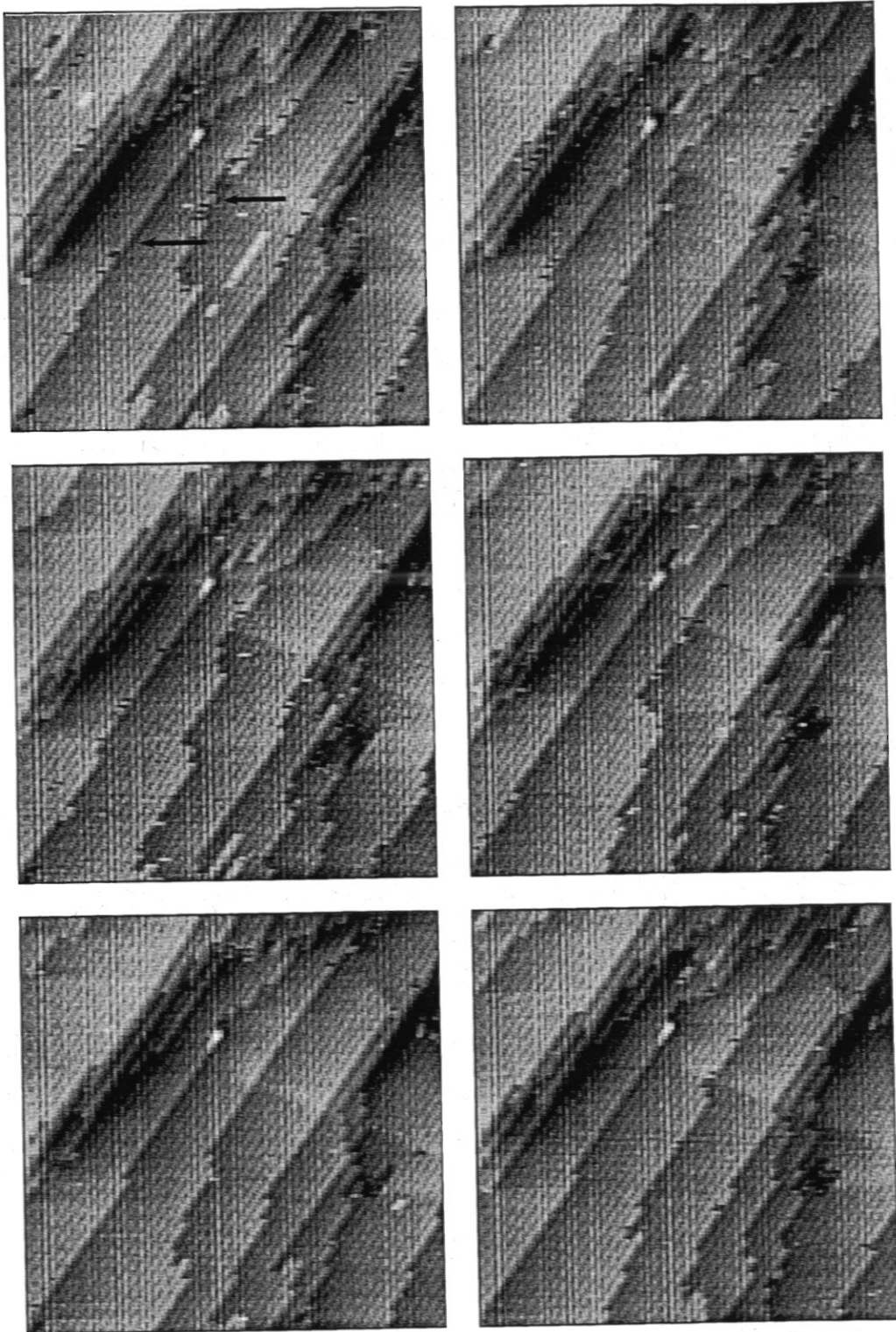
#### 4.1.4 Dynamik

In den vorigen Abschnitten wurden reguläre Stufen und Doppelstufen auf der Cu(115) – Oberfläche hinsichtlich ihres Erscheinungsbildes in Rastertunnelmikroskopaufnahmen besprochen. Dabei zeigten sich u.a. grundlegende Unterschiede in der Häufigkeit von Positionswechseln zwischen benachbarten Rasterzeilen, die durch verschiedene Bewegungsmechanismen an den Stufen begründet sein können [Pimpinelli 93].

Im folgenden wird versucht, anhand von Stufenkorrelationsfunktionen, die aus zeitlich wiederholten Aufnahmen einer Rasterstelle berechnet werden, Aussagen über die Aktivierungsenergie der beobachteten Kinken und den zugrundeliegenden Transportmechanismus zu treffen.

Dazu wurden von der in Abbildung 15 dargestellten Rasterstelle 403 zeitlich aufeinanderfolgende Aufnahmen angefertigt. Die Anzahl der Pixel wurde hierbei von der Standardzahl  $512 \times 512$  auf  $128 \times 128$  reduziert, so daß die Rasterzeit pro Bild 9,0 s betrug. Die thermische Drift konnte durch den schon mehrfach erwähnten Verunreinigungscluster zu  $1,15 \text{ \AA} / \text{Minute}$  bestimmt und in der Analyse entsprechend berücksichtigt werden. In Figur 18 sind exemplarisch sechs aufeinanderfolgende Bilder dieser Sequenz dargestellt.

Durch einen Vergleich dieser Aufnahmen läßt sich feststellen, daß monoatomare Stufen zeitlich stabil sind. Dieser Befund ist aufgrund der im vorigen Abschnitt diagnostizierten hohen Repulsion verbunden mit der Tatsache, daß keine monoatomaren Kinken an diesen Stufen auftraten, auch zu erwarten. Doppelstufen erfahren hingegen in aufeinanderfolgenden Aufnahmen infolge eines ausgeprägten Massentransports deutliche Veränderungen von bis zu  $25 \text{ \AA}$  in ihren Positionen senkrecht zur Stufenkante. Auffallend stabil ist diejenige Doppelstufe, welche an einem Ende durch eine Verunreinigung, die in den Rasterbildern im oberen linken Quadranten durch einen hellen Fleck sichtbar ist, gepinnt wird, während



*Abbildung 18: Sechs aufeinanderfolgende Rasterbilder aus einer 403 Aufnahmen umfassenden Sequenz der sauberen Cu(115) – Oberfläche. Rastergröße  $313 \text{ \AA} \times 313 \text{ \AA}$ ;  $U_t = 0,86 \text{ V}$ ;  $I_t = 0,5 \text{ nA}$ ,  $T = 295 \text{ K}$ . Im linken oberen Bild sind diejenigen Stufen, welche im folgenden analysiert werden, markiert.*

$[1\bar{1}0]$

das andere Ende der Stufe, wie in Aufnahmen größerer Rasterweite zu sehen ist, nicht durch Fremdatome o.ä. markiert wird.

Um Aufschluß über die Kinkenkonzentration und Aktivierungsenergien für die Kinkenwanderung zu erhalten, hat sich bewährt, die Stufenkorrelationsfunktion  $F(y)$

$$F(y) = \langle [x(y) - x(y_0)]^2 \rangle \quad (2)$$

also die mittlere quadratische Abweichung der Stufenposition von einem festen Startpunkt der Stufe aus, heranzuziehen [Burton 51, Bartelt 90, Frohn 91]. Die Koordinaten  $x$  und  $y$  bezeichnen dabei die Richtung senkrecht bzw. parallel zu den Stufen. Als Einheiten werden dabei die Einheitslänge einer Kinke verwendet, d.h.  $x$  wird hier in Einheiten eines monoatomaren Stufenabstandes ( $6,64 \text{ \AA}$ ) angegeben, während  $y$  in Einheiten des Nächsten – Nachbar – Abstandes entlang der Stufenkanten ( $2,56 \text{ \AA}$ ) gemessen wird.

Der erwartete Verlauf der Stufenkorrelationsfunktion hängt in erster Linie davon ab, wie sich die zeitliche Dynamik auf der Oberfläche zur Rasterzeit verhält. Grundsätzlich werden mit dem Rastertunnelmikroskop keine instantanen Bilder der Oberfläche erzeugt. Die in der RTM – Messung beobachteten Veränderungen der Stufenpositionen werden daher sowohl durch räumliche Fluktuationen der Stufenposition infolge von Kinken als auch durch stark zeitabhängige Mechanismen der Stufenbewegung wie Diffusion und Anlagerung von Adatomen hervorgerufen (siehe Seite 38). Überwiegt der Einfluß der räumlichen Stufenfluktuationen, so bildet  $F(y)$  unter der Annahme, daß positive wie negative Kinken gleich wahrscheinlich sind, analog dem sog. Random-Walk Modell folgende Gerade [Bartelt 90, Poensgen 92]:

$$F(y) = b^2 y \quad (3)$$

Der Parameter  $b^2$  bezeichnet dabei die mittlere quadratische Länge der Kinken pro Gitterabstand senkrecht zur Stufe. Herrschen Einzelkinken vor, beschreibt  $b^2$  die Kinkenkonzentration  $P_k$ , aus der wiederum die Energie  $E_a$  zur Erzeugung einer Kinke gemäß

$$P_k = 2 e^{-\frac{E_a}{k_b T}} \quad (4)$$

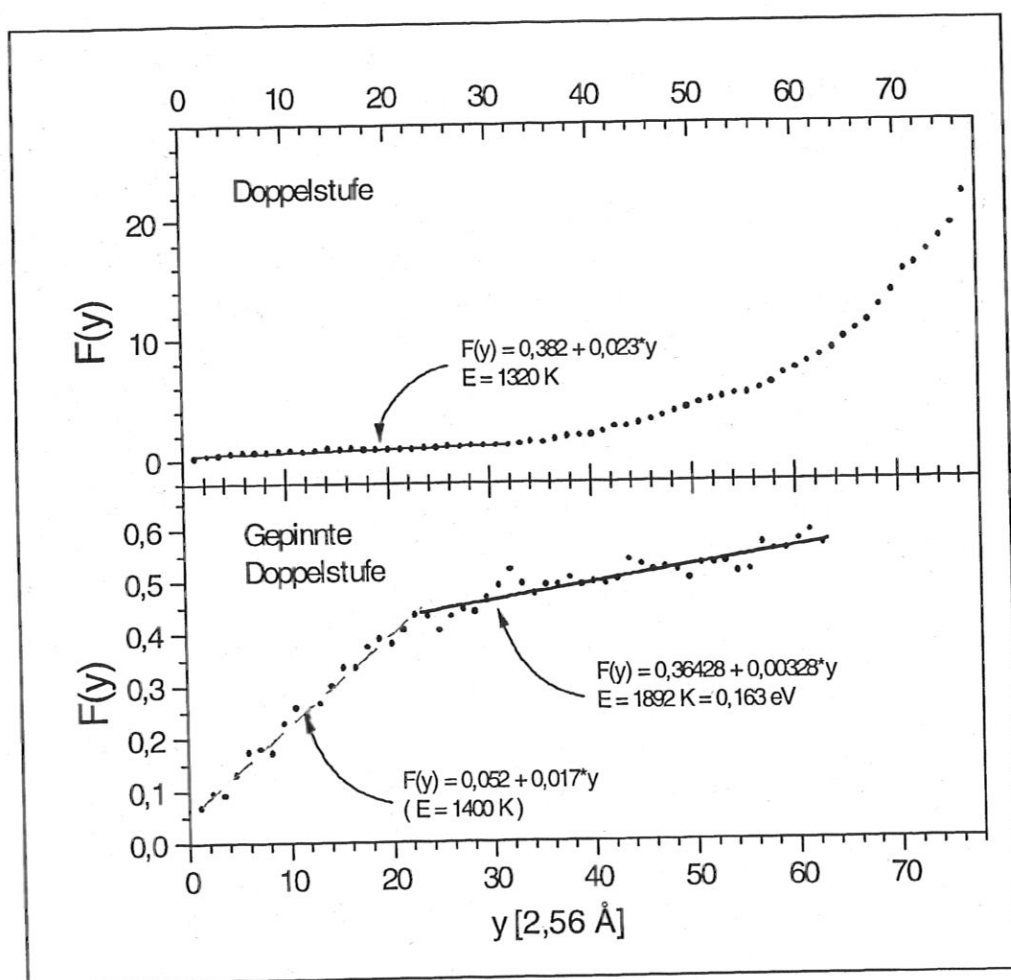
berechnet werden kann.

Zur Positionsbestimmung der Doppelstufen wurden die Rasterbilder in Rasterrichtung differenziert, wodurch an den Doppelstufen eine starke Kontrastüberhöhung entstand. Als Stufenposition wurde dann der Ort mit maximaler Helligkeit gewertet. Die hierfür entwik-

kelte Programmroutine berücksichtigt dabei insbesondere Abweichungen der Stufenrichtung zur Senkrechten der Rasterrichtung und die thermische Drift.

Für eine Analyse wurden exemplarisch zwei Doppelstufen, die in Abbildung 18 markiert sind, herausgegriffen, nämlich die einseitig gepinnte Doppelstufe und die dazu benachbarte Doppelstufe. Diese Stufen sind im gesamten analysierten Bereich zwischen 15 Å und 70 Å voneinander entfernt; der mittlere Abstand der Stufen beträgt 35 Å. Daher sollte eine Wechselwirkung dieser Stufen unwahrscheinlich sein.

In Abbildung 19 sind die Stufenkorrelationsfunktionen  $F(y)$  für diese beiden Doppelstufen eingetragen.



**Abbildung 19:** Stufenkorrelationsfunktion  $F(y)$  für eine Doppelstufe (oben). Zum Vergleich die entsprechende Kurve für die gepinnte Doppelstufe (unten).

In diesen Kurven spiegeln sich die sichtbar unterschiedlichen Eigenschaften der gepinnten



und der übrigen Doppelstufen wider: Die Stufenkorrelationsfunktion  $F(y)$  der Doppelstufe steigt nach einem flachen linearen Verlauf über etwa 30 Atomabstände näherungsweise quadratisch an, so daß nach ca. 70 Atomabständen die Stufenposition um durchschnittlich etwa vier Stufenabstände von der Anfangsposition abweicht. Der Wertebereich von  $F(y)$  der gepinnten Doppelstufe ist um nahezu zwei Größenordnungen kleiner. Nach einem linearen Verlauf der Kurve, der ca. 18 Atomabstände umfaßt, knickt die Kurve ab und wird mit verminderter Steigung fortgesetzt.

In Abbildung 19 ist im linearen Bereich der Kurven eine Ausgleichsgerade eingetragen. Wie oben dargestellt, läßt sich aus deren Steigung  $b^2$  unter der Annahme statischer Kinken die Aktivierungsenergie  $E_a$  zur Kinkenerzeugung berechnen. Dabei ergibt sich für die Doppelstufe bzw. für die gepinnte Doppelstufe

$$b_{\text{Doppelstufe}}^2 = 0,0228 \pm 0,0018 ; \quad E_{a, \text{Doppelstufe}} = 1320 \text{ K} \pm 20 \text{ K} \approx 0,11 \text{ eV}$$

$$b_{\text{gep. Doppelstufe}}^2 = 0,0174 \pm 0,0007 ; \quad E_{a, \text{gep. Doppelstufe}} = 1400 \text{ K} \pm 20 \text{ K} \approx 0,12 \text{ eV}$$

Demzufolge existiert in den analysierten Bereichen der Doppelstufen gegenüber denen der gepinnten Doppelstufe eine um 31% erhöhte Kinkendichte, die sich jedoch nur in einer geringfügigen Differenz der Aktivierungsenergien zur Kinkenerzeugung von weniger als 0,01 eV ausdrückt.

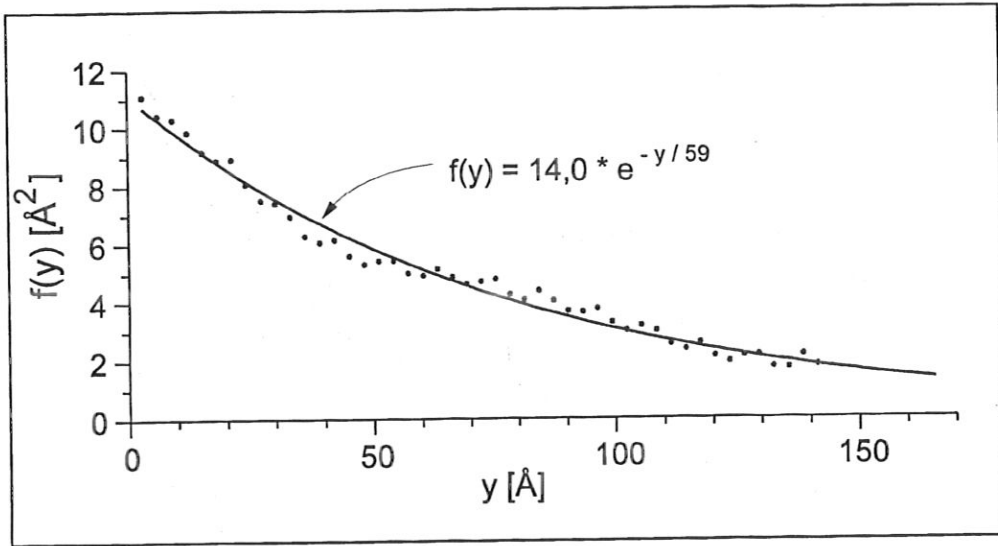
Durch Vergleich der Kurven mit den zugrundeliegenden Meßdaten erkennt man, daß  $F(y)$  der Doppelstufe solange linear verläuft, wie Einzelkinken an der Stufe dominieren und positive sowie negative Kinken gleich wahrscheinlich sind. Die starken Positionsänderungen im unteren Bereich der Stufe jedoch werden vermutlich durch eine weit außerhalb des Rasterbereiches liegende Verunreinigung hervorgerufen, die das Stufenende fixiert und daher zu erzwungenen Kinken führt. Die dadurch bewirkte Abweichung der Stufenrichtung von der  $[1\bar{1}0]$  - Richtung äußert sich in  $F(y)$  mit einem entsprechenden quadratischen Anteil. Die Existenz von erzwungenen Kinken bedeutet aber, daß die Stufe nicht im thermischen Gleichgewicht ist, also zumindest in diesem Bereich keine Gleichgewichtsfluktuationen ausführt.

Zur weiteren Untersuchung des Verlaufs der oben dargestellten Funktionen  $F(y)$  wird im folgenden die Korrelationslänge  $\xi$  der gepinnten Doppelstufe bestimmt (abfallende Korrelationen sind bei den übrigen Doppelstufen wegen der erzwungenen Kinken nicht zu erwarten). Die Korrelationslänge ist bei Annahme eines harmonischen Potentials, wie es bei

elastischer Wechselwirkung zwischen den Stufen vorliegt, gegeben durch

$$f(y) = \langle \delta x(0) * \delta x(y) \rangle = \langle \delta x^2 \rangle e^{-\frac{y}{\xi}}$$

Dabei bezeichnet  $\delta x(y)$  die Abweichung der Stufe von ihrer mittleren Position  $\bar{x} = \langle x(y;t) \rangle$ ; der präexponentielle Faktor gibt die mittlere quadratische Abweichung der Stufenposition von ihrem Mittelwert an [Bartelt 90, Kariotis 91, Rousset 92].



*Abbildung 20: Korrelationsfunktion  $f(y)$  der gepinnten Doppelstufe zur Bestimmung der Korrelationslänge  $\xi$ .*

Die Korrelationsprodukte wurden aus den Stufenpositionen der 403 vorhandenen Rasterbilder für zehn verschiedene Startpositionen der Stufe gebildet und gemittelt. Die so gewonnenen Datenpunkte, welche jeweils aus einer Mittelung über 4030 Werte hervorgehen, ist in Abbildung 20 dargestellt.

Wie der in die Abbildung eingetragene Fit zeigt, fallen die Korrelationen entlang der gepinnten Doppelstufe gemäß einem Exponentialgesetz nach Null ab. Die Korrelationslänge  $\xi$  ergab sich zu  $\xi = (59 \pm 2) \text{ Å}$ . Der präexponentielle Faktor, also die Varianz der Stufenpositionen, wurde direkt aus den zugrundeliegenden Daten ermittelt, was einen Wert von  $14,0 \text{ Å}^2$  lieferte.

Da die direkte Ermittlung der Varianz aus den Daten aus der Mittelung von über 15000 Werten erfolgte und daher sehr genau ist, die Güte des Fits aber noch durch Mittelung über zusätzliche Anfangszeilen verbessert werden hätte können, was aber auf Kosten des nutzbaren Bereiches längs der Stufe gegangen wäre, erscheint es sinnvoll, für die Korrela-

tionslänge einen Wert von  $\xi = (59 \pm 5) \text{ \AA}$  festzulegen.

Dieses Ergebnis läßt eine weitergehende Interpretation der Korrelationsfunktion  $F(y)$  zu (siehe Abbildung 19). Es zeigt sich, daß der beobachtete Knick in der Korrelationsfunktion  $F(y)$  bei etwa  $y = 22$  Nachbarabständen (entsprechend  $56,3 \text{ \AA}$ ) liegt. Gerade außerhalb der Korrelationslänge sollten die Kinken jedoch einen Random-Walk ausführen. Daher liegt es nahe, daß die Stufe bezüglich der Kinkenkonzentration durch diesen zweiten Abschnitt zutreffend beschrieben wird, während die anfänglich größere Steigung durch die Überlagerung eines Zeitanteils zustande kommt, der aber bei größeren Werten für  $y$  nicht mehr relevant ist <sup>1</sup>. Deshalb wird zur Ermittlung der Kinkenkonzentration  $b^2$  und Kinkenerzeugungsenergie  $E_a$  die Steigung der zweiten Ausgleichsgerade herangezogen. Dabei ergibt sich

$$b_{\text{gep. Doppelstufe}}^2 = 0,0033 \pm 0,0003 ; \quad E_{a, \text{ gep. Doppelstufe}} = 1890 \text{ K} \pm 30 \text{ K} \approx 0,16 \text{ eV} .$$

Die zunächst aus den linearen Anfangsbereichen der Korrelationsfunktionen  $F(y)$  für  $E_a$  erhaltenen Werte liegen im Bereich dessen, was als Energie zur Kinkenerzeugung an monoatomaren Stufen auf anderen gestuften Cu – Oberflächen erhalten wurde. So wurden für Cu(1 1 11), Cu(1 1 13) und Cu(1 1 19) im Rahmen ihrer Fehler übereinstimmende Werte von  $E_a = 1470 \text{ K}$ ,  $E_a = 1463 \text{ K}$  und  $E_a = 1486 \text{ K}$  ermittelt [Masson 94, 95, Giesen – Seibert 93, 95a]. Die hier gefundenen Energien sind aber nicht mit diesen vergleichbar, da es sich im vorliegenden Fall um Kinken an Doppelstufen handelt, deren Länge einem regulären Stufenabstand entspricht und zu deren Erzeugung demzufolge mehrere atomare Einzelprozesse notwendig sind. Aufgrund dieser anderen Verhältnisse ist sogar eine andere Aktivierungsenergie zu erwarten. Die aus dem zweiten Teil von  $F(y)$  der gepinnten Doppelstufe erhaltene Energie von  $E_a = 1890 \text{ K}$  beschreibt daher die Aktivierungsbarriere für die Summe der Einzelprozesse, die zur Bildung einer Kinke führen.

Weiteren Aufschluß über die Stufendynamik erhält man durch eine Analyse des vorherrschenden Massentransportmechanismus auf der Oberfläche. Dieser kann durch eine quantitative Analyse der zeitlichen Komponente der im RTM beobachteten Stufenfluktuationen charakterisiert werden. Dazu wurde aus den vorhandenen Daten die zeitliche Stufenkorrelationsfunktion  $F(t)$  gemäß

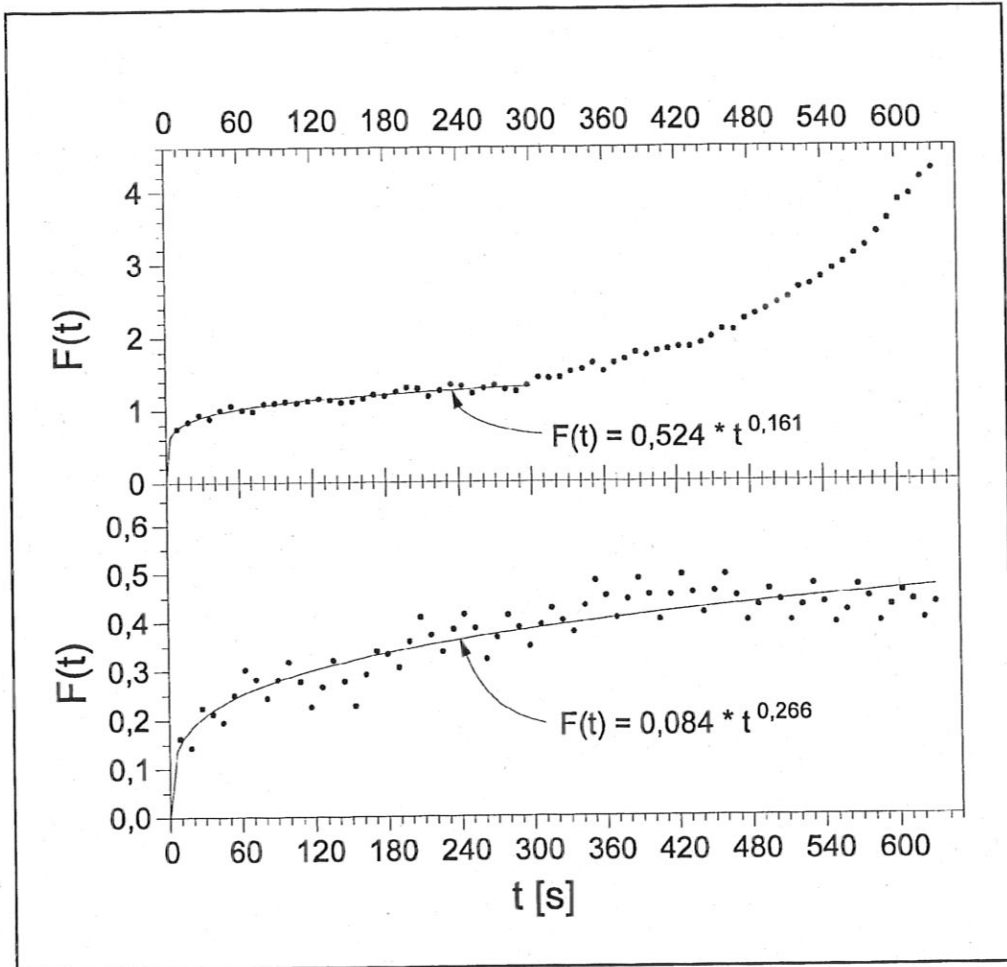
$$F(t) = \langle [x(y_0, t) - x(y_0, t_0)]^2 \rangle \quad (6)$$

---

<sup>1</sup> Wie im folgenden dargestellt wird, ist die zeitliche Komponente der Stufenfluktuationen durch eine Potenzfunktion charakterisiert, deren Beitrag zu großen Zeiten hin rasch abnimmt.

errechnet [Kariotis 91, Bartelt 92a, Kuipers 93].

Für diese Analyse wurde die schon früher gezeigte Datensequenz (siehe Abbildung 18) herangezogen und die Stufenpositionen aus 200 aufeinanderfolgenden Aufnahmen verwendet, wobei die Zeitauflösung entsprechend der Rasterzeit für eine Aufnahme 9 s beträgt. In Abbildung 21 sind die so errechneten Kurven in einem Zeitintervall von 9 s bis 630 s für die Doppelstufe bzw. die gepinnte Doppelstufe dargestellt.



*Abbildung 21: Stufenkorrelationsfunktion  $F(t)$  für eine Doppelstufe bzw. eine gepinnte Doppelstufe mit entsprechenden Fitkurven (siehe Text).*

Die beiden Kurven weisen im Zeitintervall von 9 s bis ca. 300 s einen ähnlichen Verlauf auf, wobei sich die Funktionswerte jeweils etwa um den Faktor zwei unterscheiden. Während jedoch die Kurve für die Doppelstufe für  $t \geq 300$  s in einen deutlichen Anstieg übergeht, mündet die Kurve für die gepinnte Doppelstufe in eine Sättigung ein.

An die gezeigten Kurven kann eine Potenzfunktion der Form  $c * t^{\alpha}$  angepaßt werden. Die hierfür zugrundegelegten Daten wurden im Fall der Doppelstufe auf das Zeitintervall von 9 s bis 300 s eingeschränkt. Die entsprechenden Funktionen sind in Abbildung 21 als durchgezogene Linien eingetragen; die Funktionsgleichungen lauten

$$F(t)_{\text{Doppelstufe}} = 0,524 * t^{0,161} ; \quad \Delta c = 0,024 \quad \Delta \alpha = 0,009$$

für die Doppelstufe und

$$F(t)_{\text{gep. Doppelstufe}} = 0,084 * t^{0,266} ; \quad \Delta c = 0,009 \quad \Delta \alpha = 0,018$$

für die gepinnte Doppelstufe.

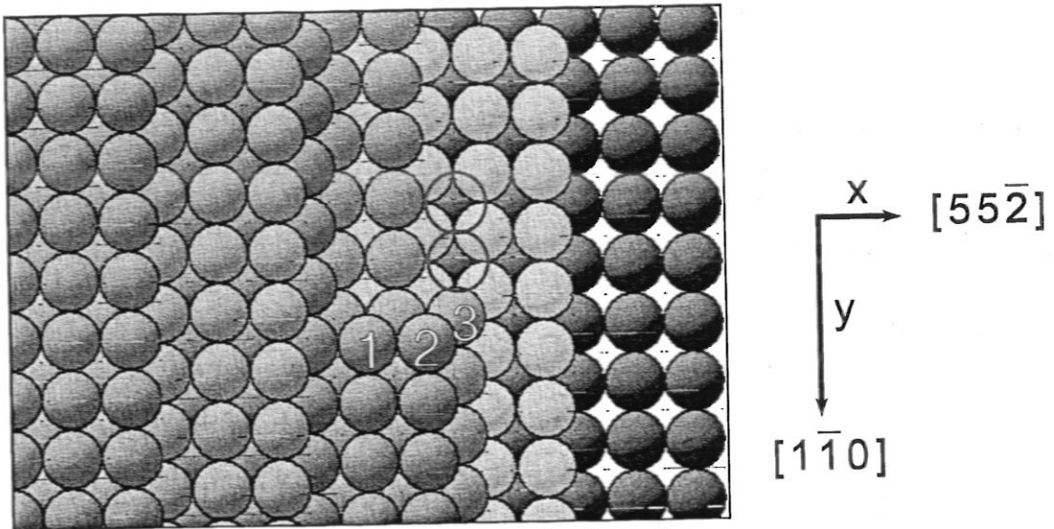
Unter den vielen möglichen Mechanismen [Bartelt 92b, Pimpinelli 93], die für die Stufenbewegung ursächlich sein können, sind die Stufenbewegung durch Massentransport entlang den Stufenkanten einerseits sowie durch Austausch von Stufenkantenatomen mit den Terrassen andererseits ausgezeichnete Spezialfälle. Dafür wurden im Rahmen der Langevin – Beschreibung für lineare Systeme [Hohenberg 77] Berechnungen angestellt [Bartelt 92a], denenzufolge sich  $F(t)$  im Fall von Massentransport entlang der Stufenkanten proportional zu  $t^{1/4}$  verhält, während sich ein Austausch von Stufenkantenatomen mit den Terrassen in einem  $t^{1/2}$  – Gesetz widerspiegelt. Der Vorfaktor  $c$  hängt jeweils von der Proben temperatur sowie der Kinkenkonzentration ab und ist daher ein Maß für die Beweglichkeit der Stufe.

Damit sind die hier analysierten Stufenfluktuationen der gepinnten Doppelstufe in jedem Fall der Diffusion von Atomen entlang der Stufenkante zuzuordnen. Der ermittelte Exponent für die gepinnte Doppelstufe stimmt im Rahmen des Fehlers gut mit der theoretischen Vorhersage für Kinkenwanderung entlang den Stufenkanten überein, so daß dies hier der für die Stufenbewegung dominierende Mechanismus sein dürfte. Die Form der übrigen Doppelstufen wird vermutlich von komplizierten Randbedingungen, wie z.B. weit außerhalb des Rasterbereiches liegenden Verunreinigungen, geprägt, weshalb sich die Stufe nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Wie die vorangegangenen Auswertungen gezeigt haben, führt dies zu einem komplexen Transportmechanismus entlang der Doppelstufen, der sich in einem wesentlich kleineren Exponenten bei gleichzeitig deutlich erhöhter Stufenmobilität äußert. Die makroskopische Form der Doppelstufen ergibt sich vermutlich aus einer Überlagerung atomarer Einzelprozesse, weshalb der Transportmechanismus an den Doppelstufen keinem der beiden o.g. Spezialfälle zugeordnet werden kann. Massentransport an Doppelstufen hingegen, die Gleichgewichtsfluktuationen ausführen — wie dies bei der gepinnten Doppelstufe allem Anschein nach der Fall ist — ist bei Raumtemperatur (295 K) durch Diffusion entlang den Stufenkanten verursacht.



In diesem Zusammenhang wird nun anhand des Kugelmodells in Abbildung 22 eine Modellvorstellung für die durch Massentransport entlang der Doppelstufe verursachte Wanderung von Kinken entwickelt. Dabei wird auf die bereits früher entwickelte Strukturvorstellung für eine Doppelstufe (Abbildung 14, Seite 33) Bezug genommen.

Danach ist die Doppelstufe vom Typ (111) mit einer verkürzten (001) – Terrasse verknüpft, so daß die gesamte Struktur als (112) – Mikrofacette beschrieben werden kann. Eine Kinke bewirkt nun eine Verschiebung dieser Mikrofacette um einen regulären Stufenabstand ( $6,6 \text{ \AA}$ ) parallel zur  $[55\bar{2}]$  – Richtung.



**Abbildung 22:** Kugelmodell einer Doppelstufe auf einer fcc (115) – Oberfläche, deren Position sich infolge einer Kinke senkrecht zur Stufe um einen regulären Stufenabstand verschiebt.

Dieses Kugelmodell legt nahe, daß an der Verschiebung einer Kinke der Länge eines monoatomaren Stufenabstandes um einen Gitterabstand genau drei Atome beteiligt sind, welche in der Abbildung 22 numeriert sind. Durch Entfernen dieser drei Atome verschiebt sich die Kinke um einen Gitterabstand nach unten. Die Bewegung der Kinke könnte dann durch die Wanderung der Atome 1 und 2 auf Positionen an der Stufenkante (offene Kreise) hervorgerufen werden. Diese Konfiguration wurde aber zu keiner Zeit im RTM beobachtet, was darauf hindeutet, daß diese Anordnung instabil ist und die Atome von dort entlang der Stufenkante diffundieren. Bei der Verschiebung der Atome auf die offenen Positionen sind effektiv keine Bindungen zu lösen, weil die Gesamtzahl von 20 Koordinationen der Atome 1 bis 3 unverändert bleibt, so daß die Bewegung lediglich aktiviert werden muß.

Die Wanderungsbewegung der Atome über die Stufe geht dabei vermutlich durch Platzwechselprozesse vonstatten, die energetisch oftmals günstiger sind als "Hopping" – Prozesse [Hansen 91, Kellog 91, Stumpf 94]. Grundsätzlich sind in der  $t^{1/4}$  – Abhängigkeit von  $F(t)$  auch Transportprozesse enthalten, bei denen ein Atom auf der Terrasse wandert, infolge der Schwoebel – Barriere an den Stufenkanten [Schwoebel 66, 69] aber nicht auf die tieferliegende Terrasse diffundiert, sondern wieder an die ursprüngliche Stufenkante zurückkehrt. Jedoch sind diese Prozesse relativ unwahrscheinlich, da die Diffusion entlang von Stufenkanten energetisch deutlich günstiger ist als auf Terrassen [Stoltze 94].

Die Aufklärung der tatsächlichen mikroskopischen Prozesse auf der Oberfläche kann nicht allein mit dem RTM geschehen, da diese Vorgänge auf wesentlich kürzerer Zeitskala ablaufen als die beobachtbaren makroskopischen Fluktuationen. Weitere Kenntnis über die Natur der Stufenfluktuationen könnten numerische Simulationen [Bartelt 94, Giesen – Seibert 94] der mikroskopischen Prozesse, deren Ausfluß die makroskopischen Bewegungen sind, liefern.

Für die untersuchte Doppelstufe kann aus den RTM – Aufnahmen eine Abschätzung hinsichtlich des Diffusionskoeffizienten  $D$  an der Oberfläche durchgeführt werden. Im Fall von Oberflächendiffusion ist die Zeitkonstante  $\tau$  einer Stufenfluktuation verknüpft mit ihrer charakteristischen Länge  $\lambda$  gemäß

$$\tau \approx \frac{k_b T \lambda^4}{D \gamma \delta \Omega (2\pi)^4} \quad (7)$$

wobei  $\gamma$  die Oberflächenenergie,  $\delta$  den atomaren Abstand und  $\Omega$  das Volumen eines einzelnen Atoms bezeichnet [Bonzel 83, Rousset 92]. Im Fall der Cu(115) – Oberfläche ist  $\gamma = 1,4 \text{ Jm}^{-2}$  [Tian 93],  $\Omega \approx 1 \text{ \AA}^3$  und  $\delta \approx 2,6 \text{ \AA}$ , so daß sich der Diffusionskoeffizient nach

$$D [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}] \approx 7,24 * 10^{-21} \lambda [\text{\AA}]^4 / \tau [\text{s}] \quad (8)$$

berechnet. In den in Abbildung 18 gezeigten Aufnahmen sind typische Positionsveränderungen von etwa  $20 \text{ \AA}$  im unteren Bereich der Doppelstufe zu erkennen. Aus der verstrichenen Zeit zwischen zwei Messungen von  $9 \text{ s}$  ergibt sich damit der Diffusionskoeffizient zu  $D \approx 1,3 * 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert liefert aber allenfalls einen Anhaltspunkt. Zum einen gehen nur die im RTM beobachtbaren Prozesse in den Koeffizienten ein; schnellere Prozesse, die im RTM nicht abgebildet werden, finden dabei keine Berücksichtigung. Zum anderen

ist es schwierig, eine charakteristische Länge  $\lambda$  für die beobachteten Fluktuationen anzugeben. Diese Größe geht aber mit der vierten Potenz in das Ergebnis ein. Eine vergleichbare Abschätzung für Fluktuationen monoatomarer Stufen auf Cu(1 1 1) ergab  $D \approx 2,5 * 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [Rousset 92].

## 4.2 Sauerstoffadsorption auf der Cu(115) – Oberfläche

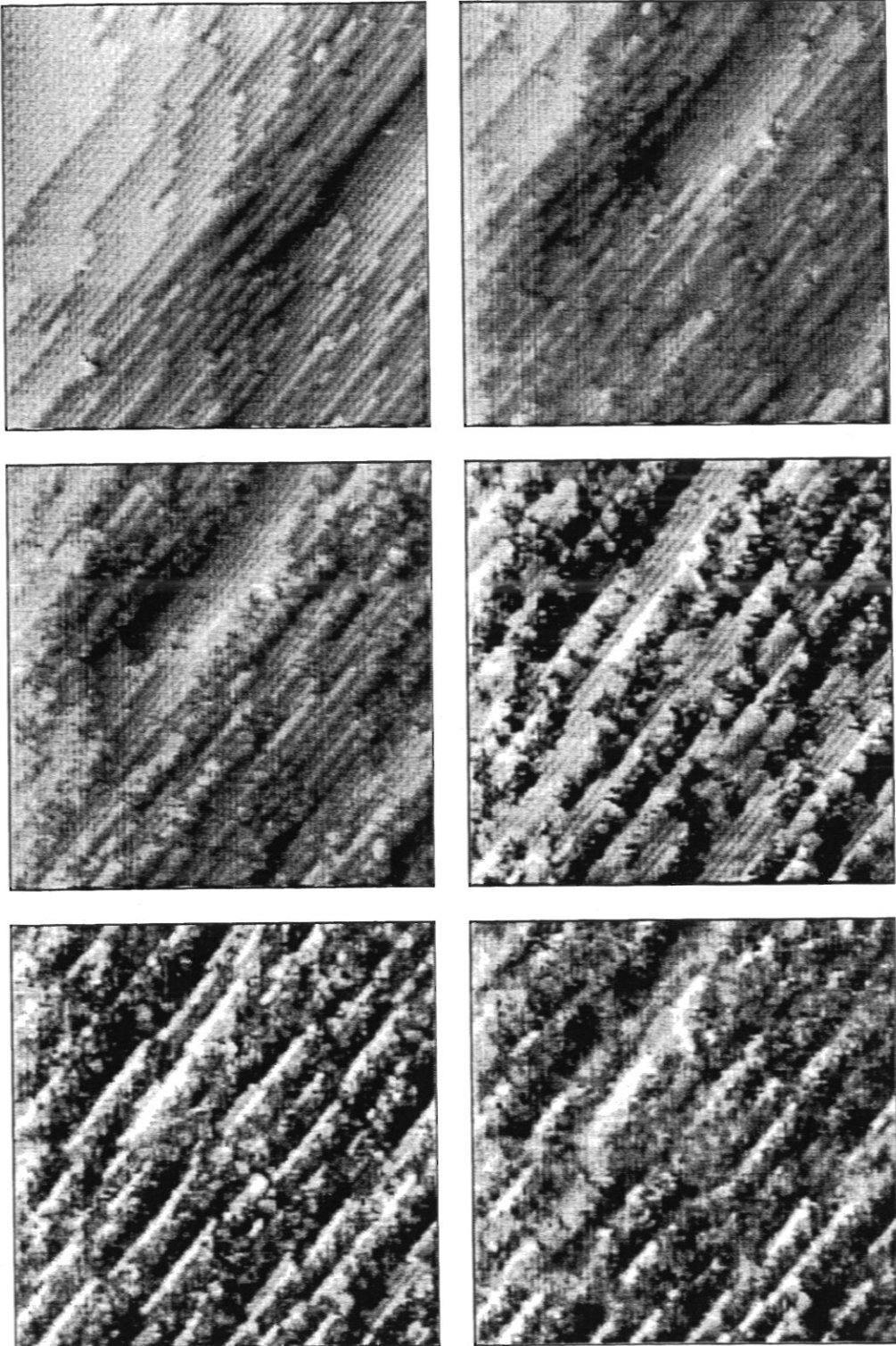
### 4.2.1 Adsorption bei Raumtemperatur

Der sauber präparierten Cu(115) – Oberfläche wurde durch Einstellung eines konstanten Sauerstoffpartialdrucks im Vakuumgefäß von  $5 \times 10^{-9}$  mbar 4150 s lang Sauerstoff angeboten. Während dieser Zeit wurden im Abstand von 9,0 s Rasterbilder eines ausgewählten  $313 \text{ \AA} \times 313 \text{ \AA}$  großen Bereichs der Oberfläche aufgenommen. Am Ende des Experiments waren dann insgesamt 15,5 L Sauerstoff angeboten worden ( $1 \text{ L} = 1 \text{ Langmuir} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$ ).

In Abbildung 23 sind sechs ausgewählte Aufnahmen dieser Sequenz dargestellt, die Sauerstoffangeboten von 0, 2,5, 5, 7,5, 10 und 12,5 L entsprechen. Ohne Sauerstoffbelegung findet man die in Abschnitt 4.1.4 dargestellten charakteristischen zeitlichen Veränderungen der Doppelstufen durch Kinkenwanderung und Diffusion, während die regulär gestuften Gebiete zeitlich stabil sind. Bei Raumtemperatur dissoziieren die auftreffenden Sauerstoffmoleküle; in den Rasteraufnahmen ist adsorbierter Sauerstoff zunächst in Form einzelner dunkler Stellen sichtbar auf Bereichen regelmäßiger Stufenstruktur, wo er offenbar überwiegend entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung diffundiert. Vermehrtes Anlagern von Sauerstoff an Stufenenden bewirkt ein zunehmendes Einfrieren der Beweglichkeit der Doppelstufen. Von den Rändern und Enden der Doppelstufen bilden sich dann überwiegend in  $[1\bar{1}0]$  – Richtung wachsende sauerstoffbedeckte Bezirke aus.

Bei einem Angebot von 7,5 L sind neben diesen sauerstoffbedeckten Bereichen noch deutlich unbedeckte Stellen zu sehen, welche die Stufenstruktur der sauberen Oberfläche zeigen. Auffallend dabei ist, daß die verbleibenden unbedeckten Gebiete ausschließlich aus monoatomaren Stufen bestehen und keine Doppelstufen aufweisen, was zeigt, daß Doppelstufen bevorzugt mit Sauerstoff dekoriert werden.

Mit weiter zunehmendem Angebot werden dann auch die bislang sauberen Bereiche bedeckt. Bei einem Angebot von 10 L erscheint beinahe die gesamte Oberfläche bedeckt; lediglich rechts unten in der entsprechenden Aufnahme ist noch ein kleiner unbedeckter Bereich zu sehen. Daneben scheint sich eine neue Periodizität von ca.  $25 \text{ \AA}$  auszubilden, welche durch in  $[1\bar{1}0]$  – Richtung verlaufende helle Linien sichtbar wird. In der nach 12,5 L Sauerstoffangebot aufgenommenen RTM – Messung sind keinerlei unbedeckte Stellen mehr nachweisbar. Die nach einem Angebot von 10 L deutlich erkennbare neue Periodizität ist hier stellenweise nicht mehr so stark ausgeprägt. Möglicherweise ist infolge der Sauerstoffbedeckung der lokale Tunnelwiderstand so groß, daß eine topographische Abbildung der Oberfläche nicht mehr gegeben ist.



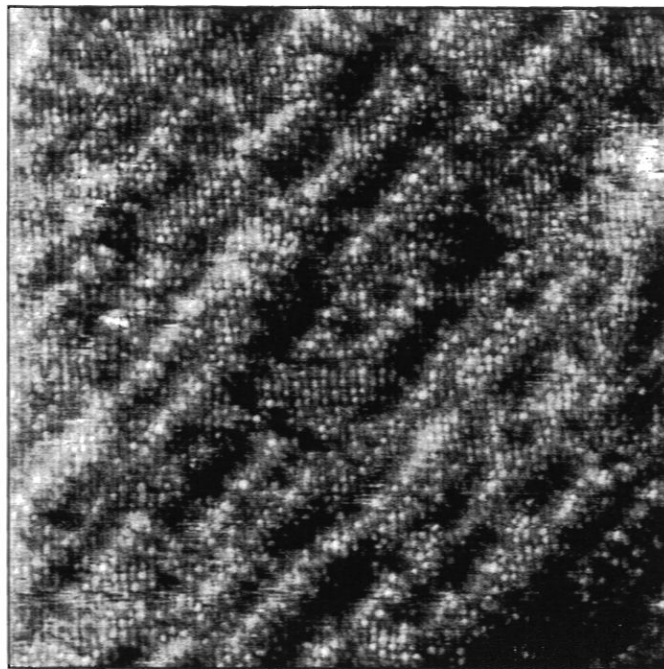
*Abbildung 23: Ausgewählte RTM – Aufnahmen der in-situ Adsorption von Sauerstoff auf Cu(115) bei Raumtemperatur. Rastergröße  $313 \text{ \AA} \times 313 \text{ \AA}$ .  $U_t = 1,08 \text{ V}$ ;  $I_t = 1,5 \text{ nA}$ . Die dargestellten Bilder entsprechen der sauberen Oberfläche bzw. Sauerstoffangeboten von 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 und 12.5 Langmuir (v. l. n. r.)*



Dieses Adsorptionsexperiment zeigt insbesondere, daß Sauerstoff auch schon bei Raumtemperatur auf der sauberen Cu(115) – Oberfläche adsorbiert; die Gründe für anderslautende Erfahrungen, die im Zusammenhang mit der Beugung langsamer Elektronen (LEED) an dieser Oberfläche gemacht wurden [Moritz 93], sind in unterschiedlichen Präparationsmethoden zu suchen.

Des weiteren wird deutlich, daß der Haftkoeffizient deutlich von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängt. Die stationäre Anlagerung von Sauerstoff findet bevorzugt an Doppelstufen und deren Kinken statt, so daß der Haftkoeffizient stark von der Dichte dieser Defekte auf der Oberfläche abhängen dürfte. Dies zeigte sich bei der Reproduktion des oben geschilderten Experiments auf einer Rasterstelle, die infolge einer lokalen Verkipfung der (115) – Oberflächennormalen hin zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung um  $1,5^\circ$  eine hohe Dichte an Stufenenden aufwies. Dort wurde bereits bei einem Sauerstoffangebot von etwa 6 L eine vollständig bedeckte Oberfläche gefunden, was die besondere Bedeutung der Doppelstufen für die Adsorption bestätigt.

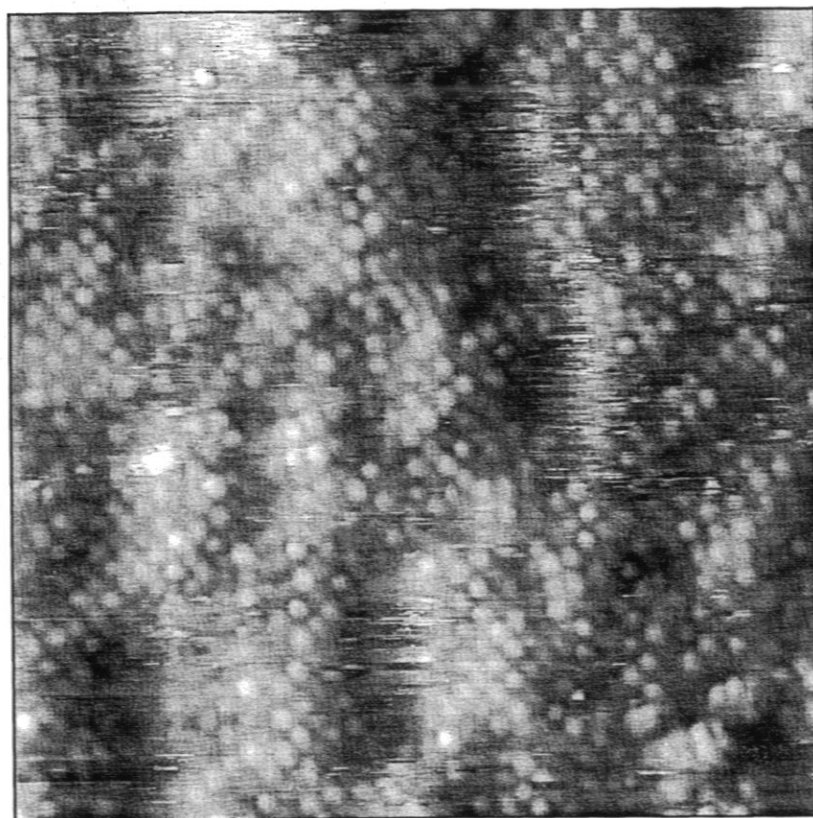
Nach Beendigung der Adsorption wurde die Probe im Hinblick auf ihre Oberflächenstruktur weiter mit Rastertunnelmikroskopie untersucht. In Abbildung 24 ist eine  $313 \text{ \AA} \times 313 \text{ \AA}$  große, atomar aufgelöste Aufnahme der Oberfläche gezeigt. Wie schon im vorigen Adsorptionsexperiment ist auch hier die  $[1\bar{1}0]$  – Richtung deutlich als Vorzugsrichtung erkennbar. Die entsprechenden streifenartigen Strukturen sind durch Gräben voneinander getrennt, was sich in einer vergleichsweise unebenen Oberfläche ausdrückt. Die Strukturen verlaufen aber nicht streng geradlinig, sondern ändern sich in ihrer Breite, knicken ab oder verzweigen stellenweise, wodurch domänenartige Bereiche entstehen, innerhalb derer die Oberfläche atomar korrigiert ist.



**Abbildung 24:** RTM – Aufnahme der Cu(115) – Oberfläche nach 15,5 L Sauerstoffangebot. Rastergröße  $313 \text{ \AA} \times 313 \text{ \AA}$ ;  $U_t = 0,63 \text{ V}$ ,  $I_t = 1,8 \text{ nA}$ .

$[1\bar{1}0]$

Der in Abbildung 25 gezeigten Detailaufnahme ist zu entnehmen, daß in einzelnen Domänen, die bis zu  $30 \text{ \AA}$  groß sind, die Atome regelmäßig entlang der  $[010]$ - und der  $[100]$  – Richtung angeordnet sind. Während die Terrassen der sauberen  $\text{Cu}(115)$  – Oberfläche in  $(001)$  – Ebenen liegen und daher eine  $p(1 \times 1)$  Oberflächensymmetrie zeigen, ist auf der sauerstoffbelegten Oberfläche eine zentrierte Struktur vorzufinden. Die nächsten Nachbarn liegen in  $[100]$ - und  $[010]$  – Richtung; der Abstand zwischen diesen beträgt  $4,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$ . Entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung sind die Atome im Abstand von  $6,4 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  voneinander angeordnet. Dieser Abstand steht mit der Kantenlänge der ursprünglichen primitiven Oberflächeneinheitszelle der  $(001)$  – Terrassen ( $2,55 \text{ \AA}$ ) in einem Verhältnis von  $2,5 : 1$ , also nicht in einem ganzzahligen Verhältnis. Die beobachtete Überstruktur läßt sich daher als  $c(5 \times 5)$  klassifizieren.



**Abbildung 25:** RTM – Aufnahme der  $\text{Cu}(115)$  – Oberfläche nach  $15,5 \text{ L}$  Sauerstoffangebot bei Raumtemperatur. Rastergröße  $156 \text{ \AA} \times 156 \text{ \AA}$ ;  $U_t = 1,12 \text{ V}$ ,  $I_t = 2,1 \text{ nA}$ .

In aufeinanderfolgenden Aufnahmen konnte gezeigt werden, daß die eben beschriebenen atomaren Strukturen zeitlich stabil sind. Dazu wurde die Oberfläche über einen Zeitraum

von etwa elf Minuten, während denen 74 Aufnahmen dieser Rasterstelle aufgezeichnet wurden, beobachtet und festgestellt, daß weder eine systematische Entwicklung der Oberflächenstruktur noch eine Variation von Nachbarabständen auf der Oberfläche stattfindet. Hingegen konnte das Verschwinden einzelner Oberflächenatome beobachtet werden, deren Plätze aber in späteren Aufnahmen wieder besetzt waren.

Die Ränder zusammenhängender Gebiete, innerhalb derer die Atome gemäß der  $c(5 \times 5)$  Überstruktur angeordnet sind, verlaufen überwiegend parallel zur  $[100]$ - und  $[010]$  – Richtung, in einzelnen Fällen auch parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung. Damit treten zur durch den Verlauf der Stufen auf der sauberen  $\text{Cu}(115)$  – Oberfläche ausgezeichneten  $[1\bar{1}0]$  – Richtung zwei weitere Richtungen hinzu.

Wie sich später zeigt (siehe Kapitel 4.2.2), zerfällt die  $\text{Cu}(115)$  – Oberfläche durch Sauerstoffadsorption bei erhöhten Temperaturen unter anderem in  $(104)$ - und  $(014)$  – Facetten. Diese Teilflächen sind wie  $\text{Cu}(115)$  vizinal zur  $(001)$  – Oberfläche und besitzen monoatomare Stufen parallel zur  $[010]$ - und  $[100]$  – Richtung. Insoweit könnten die beobachteten Begrenzungslinien im Zusammenhang mit einer beginnenden Facettierung interpretiert werden. Ein Einsetzen der Facettierung aber, wie es nach Adsorption von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen auftritt (siehe folgender Abschnitt), wurde bei Raumtemperaturadsorption ( $T = 295 \text{ K}$ ) auch nicht nach einem Sauerstoffangebot von 1400 L bzw. einem Sauerstoffpartialdruck von  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  beobachtet.

In den *in-situ* Adsorptionsexperimenten zeigte sich die wichtige Rolle der Doppelstufen für die Adsorption. Deutlich waren das bevorzugte Anlagern des Adsorbats an diesen Stufen und das Wachstum der sauerstoffbedeckten Bereiche von dort aus zu beobachten, was in die Ausbildung der Periodizität von etwa  $25 \text{ \AA}$  mündete. In den zuletzt gezeigten atomar aufgelösten Aufnahmen wird erkennbar, daß diese Periodizität mit der Größe der umgeordneten Domänen identifiziert werden kann. Die Beobachtungen lassen darauf schließen, daß die Doppelstufen wegen ihres ausgeprägten Adsorptionsvermögens auch die Keimzelle für die Rekonstruktion darstellen.

Die Adsorption von Sauerstoff auf der niedrigindizierten  $\text{Cu}(001)$  – Oberfläche wurde in den vergangenen Jahren eingehend untersucht, während über die Adsorption an dazu vizinalen Oberflächen vergleichsweise wenige Arbeiten publiziert wurden. Bezüglich der auftretenden Überstrukturen nach Sauerstoffadsorption auf  $\text{Cu}(001)$  wurde lange Zeit kontrovers von einer  $c(2 \times 2)$  – Struktur bzw. einer  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ$  – Struktur berichtet [Kono 78, Holland 79, Onuferko 80, Tobin 82, Yang 83, Richter 83, Döbler 85, Scheidt 88]. Untersuchungen mit Beugung niederenergetischer Elektronen und hochauflösender Elektronenenergieverlust – Spektroskopie zeigten schließlich, daß oberhalb von 300 K eine  $c(2 \times 2)$  – Struktur nicht existiert [Mayer 86, Wuttig 89a, 89b], während

die Frage bezüglich deren Existenz bei niedrigeren Temperaturen noch nicht letztlich geklärt scheint. Vor kurzem wurde die Diskussion darüber durch eine Arbeit von *Sotto* neu belebt, der von einer  $c(2 \times 2)$  – Rekonstruktion in einem Temperaturbereich zwischen 220 K und 350 K sowohl auf Cu(001) wie auch auf Cu(11*n*),  $5 \leq n \leq 15$ , berichtet [Sotto 92]. Aus den Beugungsaufnahmen der gestuften Oberflächen ergaben sich demzufolge darüberhinaus Hinweise auf eine beginnende Umordnung der Atome in (104)- und (014) – Teilflächen.

Die in der vorliegenden Arbeit angestellten Untersuchungen an einer sauerstoffbelegten Cu(115) – Oberfläche stützen zum Teil die oben zitierten Aussagen. Eine Anordnung von Atomen entlang der [010]- bzw. der [100] – Richtung wurde in den Rastertunnelmikroskop – Aufnahmen tatsächlich beobachtet und mit einer beginnenden Facettierung in Verbindung gebracht. Die Symmetrieänderung der Oberfläche ergibt sich ähnlich, wie sie aus den Beugungsexperimenten abgeleitet wurde; die Abstände zwischen den Atomen sprechen jedoch nicht für die vorgeschlagene  $c(2 \times 2)$  – Struktur. In diesem Fall würde der Abstand benachbarter Atome in  $[1\bar{1}0]$  – Richtung  $5,1 \text{ \AA}$ , parallel zur [100] – Richtung  $3,6 \text{ \AA}$  betragen. Die hier ermittelten Werte von  $6,4 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  bzw.  $4,5 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  weichen signifikant davon ab und sprechen für die höher kommensurable Überstruktur  $c(5 \times 5)$ .

#### 4.2.2 Facettierung

In weiteren Experimenten wurde das Verhalten der Cu(115) – Oberfläche gegenüber Sauerstoffadsorption bei erhöhten Temperaturen systematisch untersucht.

Dazu wurde auf eine sauber präparierte Probe bei einer Temperatur von ca. 210° C Sauerstoff durch Einstellung eines Partialdrucks in der UHV – Kammer von  $5 \times 10^{-8}$  mbar im Durchfluß angeboten. Vor dem Beginn des Gaseinlassens wurde die größere der beiden Ionenzerstäuberpumpen (siehe Abbildung 4, Seite 15) abgeschaltet, während die übrigen Pumpen weiter betrieben wurden. Nach Ablauf der Angebotszeit wurde die Probenheizung abgeschaltet, die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und die zuvor abgeschaltete Ionenzerstäuberpumpe wieder in Betrieb genommen, was einen sehr raschen Druckabfall zur Folge hatte.

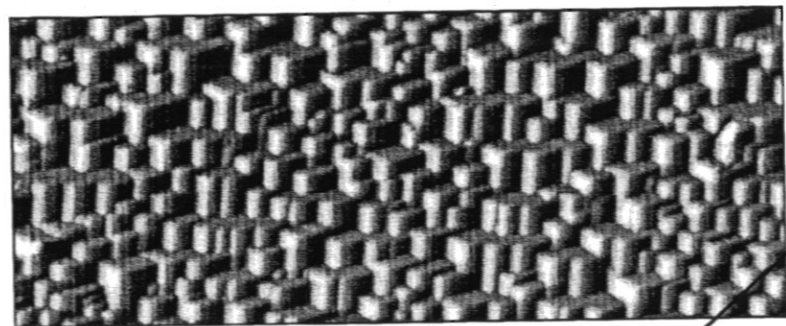
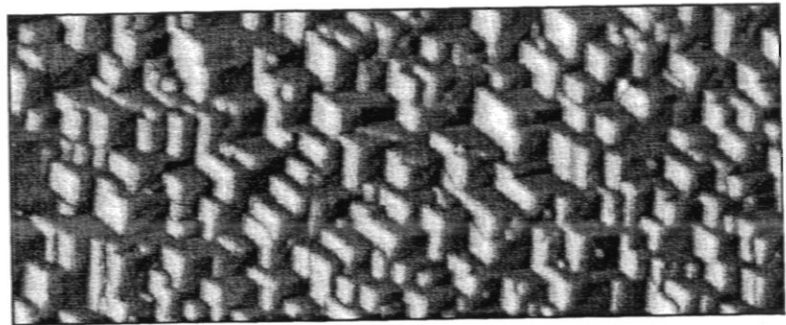
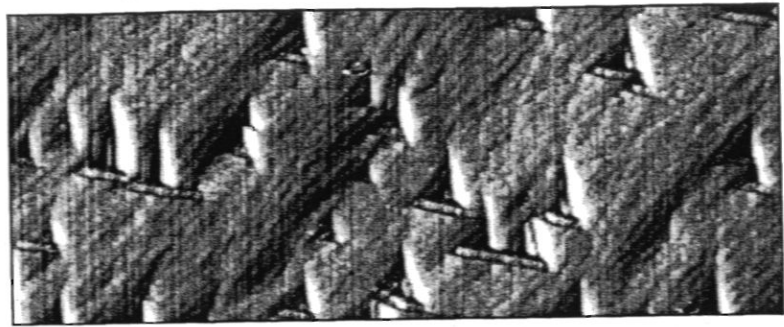
In Abbildung 26 sind Ausschnitte repräsentativer Rastertunnelmikroskop – Aufnahmen der Oberfläche nach Sauerstoffangeboten von 10 L, 30 L und 100 L dargestellt; die Messungen wurden nach dem Auskühlen der Probe bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Nach einem Angebot von 10 L sind offensichtlich einzelne Bereiche der Oberfläche in drei verschiedene Teilflächen zerfallen. Diese Facetten sind so angeordnet, daß sie auf der Oberfläche orientierte pyramidenförmige Strukturen ausbilden, die hinsichtlich ihrer Größe und Position zufällig verteilt sind. Eine der Facettenkanten verläuft parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung und schließt mit den anderen beiden Facetten näherungsweise einen Winkel von 60° ein. Die Länge der Facettenkanten ist um einen mittleren Wert von etwa 400 Å verteilt. Vereinzelt ragen einzelne Teilflächen aus dem durch die Pyramide begrenzten Bereich heraus. Diese Strukturen besitzen eine Breite von etwa 25 Å und einen Abstand von ca. 30 Å senkrecht zu ihrer Längsrichtung. Die zu beobachtenden Doppelkantenstrukturen sind reell, da sie unter verschiedenen Rasterrichtungen zu beobachten waren.

Nach einem Sauerstoffangebot von 30 L ist die Oberfläche nun vollständig facettiert und damit die vormalige (115) – Oberfläche aufgehoben. Die Existenz dreier verschiedener Facettentypen führt zur Ausbildung von drei unterschiedlichen Schnittgeraden, von denen eine parallel zur  $[5\bar{5}\bar{2}]$  – Richtung verläuft. Die typische Facettengröße beträgt nunmehr ca. 200 Å.

Nach einem Angebot von 100 L Sauerstoff findet man die gleichen Merkmale der Facettierung wie nach einem Angebot von 30 L; die typische Facettengröße der vollständig facettierten Oberfläche geht allerdings auf ca. 100 Å weiter zurück.



O <sub>2</sub> -Angebot T ≈ 210°C	Facettengröße
10 L	≈ 400 Å
30 L	≈ 200 Å
100 L	≈ 100 Å



500 Å

[1 $\bar{1}$ 0]

[55 $\bar{2}$ ]

*Abbildung 26: RTM – Aufnahmen von Cu(115) bei Raumtemperatur nach einem Angebot von 10, 30 und 100 L Sauerstoff bei einer Temperatur von 210° C. Die Rastergröße beträgt in jedem Bild 5000 Å × 2000 Å. Die eingetragenen Richtungen auf der Oberfläche gelten für alle gezeigten Aufnahmen. Mit zunehmendem Sauerstoffangebot wächst der Anteil der facettierten Bereiche, während die Facettengröße stark abnimmt (siehe nebenstehende Tabelle).*

Zur Untersuchung der Reversibilität der Facettierung wurde folgendes Desorptionsexperiment durchgeführt: Auf eine sauber präparierte Probe wurden bei 210° C 30 L Sauerstoff angeboten und anschließend mit dem Rastertunnelmikroskop bei Raumtemperatur die oben

beschriebene Facettierung nachgewiesen (s.o.). Danach wurde die Probe für eine Zeit von 600 s auf 465° C geheizt und nach ihrem Abkühlen auf Raumtemperatur abermals mit dem RTM untersucht. Dabei zeigte sich eine saubere Cu(115) – Oberfläche mit der bekannten Stufenstruktur und -dynamik, wie sie üblicherweise nach einer Präparation durch Zerstäuben und Heizen vorliegt (siehe Abschnitt 4.1.3).

Die Facettierung kann also durch Sauerstoffdesorption rückgängig gemacht werden. Dies bedeutet, daß die Facettierung nur in Verbindung mit Sauerstoff stattfinden kann, die Facettierung mithin allein durch den adsorbierten Sauerstoff hervorgerufen wird.

In einem weiteren Experiment wurde die Temperaturabhängigkeit des Einsetzens der Facettierung untersucht. Dazu wurde Sauerstoff bei Raumtemperatur *in situ* angeboten. Gleichzeitig wurden zeitlich wiederholte RTM – Aufnahmen eines  $1250 \text{ \AA} \times 1250 \text{ \AA}$  großen Gebietes aufgezeichnet. Zunächst wurde mit einem kleinen Sauerstoffdruck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar begonnen; im weiteren Verlauf des Experiments wurde dieser stufenweise auf  $2,5 \times 10^{-6}$  mbar erhöht, bis schließlich ca. 1400 L Sauerstoff angeboten waren. Aus den RTM – Bildern ergaben sich dabei keinerlei Hinweise auf eine Facettierung, wie sie bei Anbieten von Sauerstoff bei 210° C festzustellen war. Anschließend wurde die Probe dann von Raumtemperatur ausgehend mit einer hohen Rate von 3,5 K / s geheizt und sofort nach Erreichen einer Temperatur von ca. 205° C die Heizung abgeschaltet, so daß die Proben­temperatur schon 75 s nach Erreichen des Temperaturmaximums unter 150° C gefallen war. Durch eine derart kurze Heizphase sollte der Effekt der Sauerstoffdesorption so klein wie möglich gehalten werden. In der folgenden Untersuchung mit Rastertunnel­mikroskopie zeigte sich daraufhin eine vollständig facettierte Oberfläche. Die durchschnittliche Facettengröße betrug wie nach einem Angebot von 100 L bei 210° C ca. 100 Å.

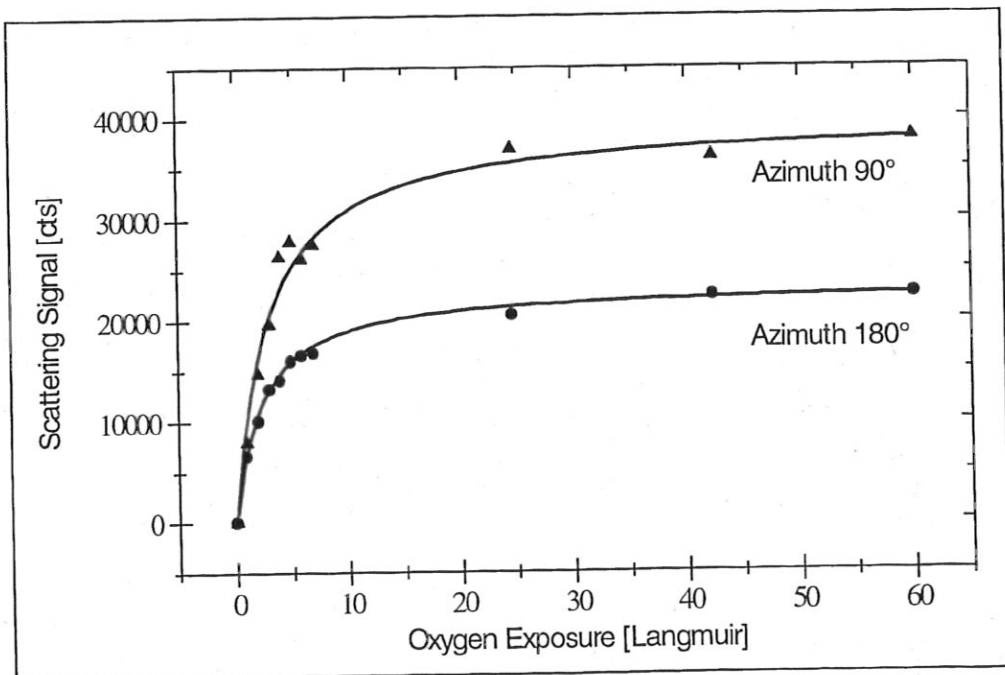
Das Einsetzen der Facettierung ist somit ein thermisch aktivierter Prozeß. Die Tatsache, daß Sauerstoffadsorption schon bei Zimmertemperatur eine Umordnung der Atome auf der Oberfläche bewirkt, zeigt, daß bereits bei dieser Temperatur Cu—Cu – Bindungen gebrochen werden können, was für die Massentransportprozesse, die mit der Facettierung einhergehen, eine notwendige Voraussetzung darstellt. Daß derartige Prozesse bei Raumtemperatur möglich sind, zeigen auch die ausgeprägten Fluktuationen an Doppelstufen der sauberen Cu(115) – Oberfläche, die auf der Wanderung von Kinken und damit dem Aufbrechen einzelner Cu—Cu – Bindungen und der Diffusion von Atomen entlang der Stufenkanten beruhen (siehe Seite 48).

Der Grund für das Ausbleiben größerer Nettoverschiebungen nach Raumtemperaturadsorption liegt vermutlich in der Diffusionsbarriere, die demzufolge deutlich größer zu sein scheint als die Energie zum Brechen von Bindungen, so daß erst bei höheren Temperaturen genügend Diffusionsprozesse stattfinden können. Dies erscheint plausibel, da

beispielsweise auf sauberen gestuften Cu – Oberflächen aus RTM – Messungen die Energie zum Brechen einer Cu—Cu – Bindung zu etwa 3000 K bestimmt wurde, während sich aus Monte–Carlo Simulationen die "Hopping"–Energie zu  $5200 \text{ K} \pm 1000 \text{ K}$  ergab [Giesen – Seibert 94].

Die hier gefundenen Charakteristika der Facettierung stimmen mit den Ergebnissen anderer Experimente überein. Der Befund, daß die Facettierung erst bei erhöhten Temperaturen einsetzt, steht in Einklang mit Ergebnissen von *Sotto* an Cu(11*n*) – Oberflächen ( $5 \leq n \leq 15$ ), denen zufolge bei  $T = 420 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$  ein Übergang von einer  $c(2 \times 2)$ - in eine  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ$  – Struktur stattfindet, was mit dem Einsetzen der Facettierung einhergeht [Sotto 92].

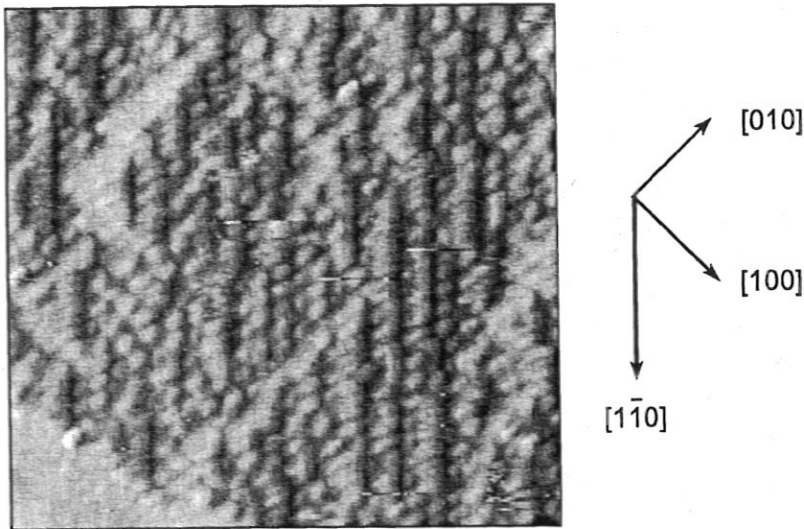
In diesen Experimenten wurden auch kritische Werte für die Sauerstoffbedeckung bestimmt, unterhalb denen eine Facettierung nicht auftritt. Mittels Auger–Elektronenspektroskopie an den genannten Cu(11*n*) – Oberflächen zeigte sich, daß die Sättigungsbedeckung  $\Theta_s$  für all diese Oberflächen unabhängig von der Temperatur 0,5 Monolagen (ML) beträgt und eine Facettierung erst ab einer Bedeckung von 0,33 ML einsetzt [Sotto 92]. *Schömann* untersuchte das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff an dem für diese RTM – Messungen benutzten Cu(115) – Kristall mittels Streuung von  $\text{He}^+$ –Ionen unter verschiedenen Azimutwinkeln [Schömann 94]. In Abbildung 27 sind diese Kurven dargestellt.



**Abbildung 27:** Adsorptionsskurve von Sauerstoff auf Cu(115), gemessen mit  $\text{He}^+$  – Ionen (1 keV, Streuwinkel  $38^\circ$ , Einfallswinkel  $19^\circ$ ) [Schömann 94]. Die durchgezogenen Kurven entsprechen einem Kinetikmodell zweiter Ordnung nach Langmuir.

Aus diesen Daten geht hervor, daß die Adsorption bei etwa 30 Langmuir in eine Sättigung übergeht. Das gesamte Adsorptionsverhalten läßt sich gut durch ein Kinetikmodell zweiter Ordnung nach Langmuir unter der Annahme dissoziativer Adsorption beschreiben. Aus diesem Modell ergibt sich ein Anfangshafteffizient von  $S(0) = 0,30 \pm 0,02$ , der gegenüber dem entsprechenden Wert für Cu(001) etwa um den Faktor zehn erhöht ist [Hoffmann 78] und den starken Einfluß der Stufen auf die Adsorption zeigt. Dies führt zu einem raschen Anwachsen der Sauerstoffbedeckung, so daß nach einem Angebot von 10 L Sauerstoff bereits 0,42 Monolagen Sauerstoff (entsprechend  $0,83 \Theta_s$ ) adsorbiert sind, also der Wert für das Einsetzen der Facettierung nach *Sotto* bereits überschritten ist.

Tatsächlich zeigt sich in den Rastertunnelmikroskop – Aufnahmen, daß offensichtlich genügend Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert ist, so daß einzelne Bereiche der Oberfläche in große Facetten zerfallen, während — wie Abbildung 28 zeigt — die übrigen Bereiche unregelmäßig rekonstruieren, zum Teil aber auch bereits Ansätze für eine beginnende Facettierung zeigen.



**Abbildung 28:** RTM – Aufnahme von Cu(115) nach 10 L Sauerstoffangebot ( $210^\circ \text{C}$ ) in einem Bereich außerhalb facettierter Bereiche. Bildgröße  $284 \text{ \AA} \times 349 \text{ \AA}$ ,  $U_t = 2,39 \text{ V}$ ,  $I_t = 3,0 \text{ nA}$ . Die Atome sind vorzugsweise entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung angeordnet, daneben sind aber auch einzelne Mikrofacetten sichtbar.

Hingegen zeigten RTM – Messungen an der Cu(115) – Oberfläche nach einem Sauerstoffangebot von 1 L, was nach der oben gezeigten Adsorptionskurve einer Bedeckung von 0,14 Monolagen entspricht, keine Anzeichen für eine Facettierung.

Den Ergebnissen der Ionenstreuung zufolge sind nach einem Angebot von 30 L Sauerstoff bereits 95 % der Sättigungsbedeckung erreicht. Dies entspricht einer Zunahme der Bedeckung gegenüber einem Angebot von 10 L von lediglich 0,06 Monolagen, was sich aber hinsichtlich der Facettierung entscheidend auswirkt. Wie oben dargestellt, facettiert die Probe durch die zusätzlich adsorbierten Sauerstoffatome nun auf ihrer gesamten Oberfläche, was mit einer Reduktion der mittleren Facettengröße auf etwa die Hälfte einhergeht.

Nach den Ionenstreuergebnissen zu urteilen, bewirkt ein Sauerstoffangebot von 100 L im Vergleich zu einem Angebot von 30 L eine weitere Zunahme der Bedeckung um 0,05 Monolagen, was aber eine erhebliche Reduzierung der Facettengröße von zuvor etwa 200 Å auf einen mittleren Wert von etwa 100 Å bewirkt.

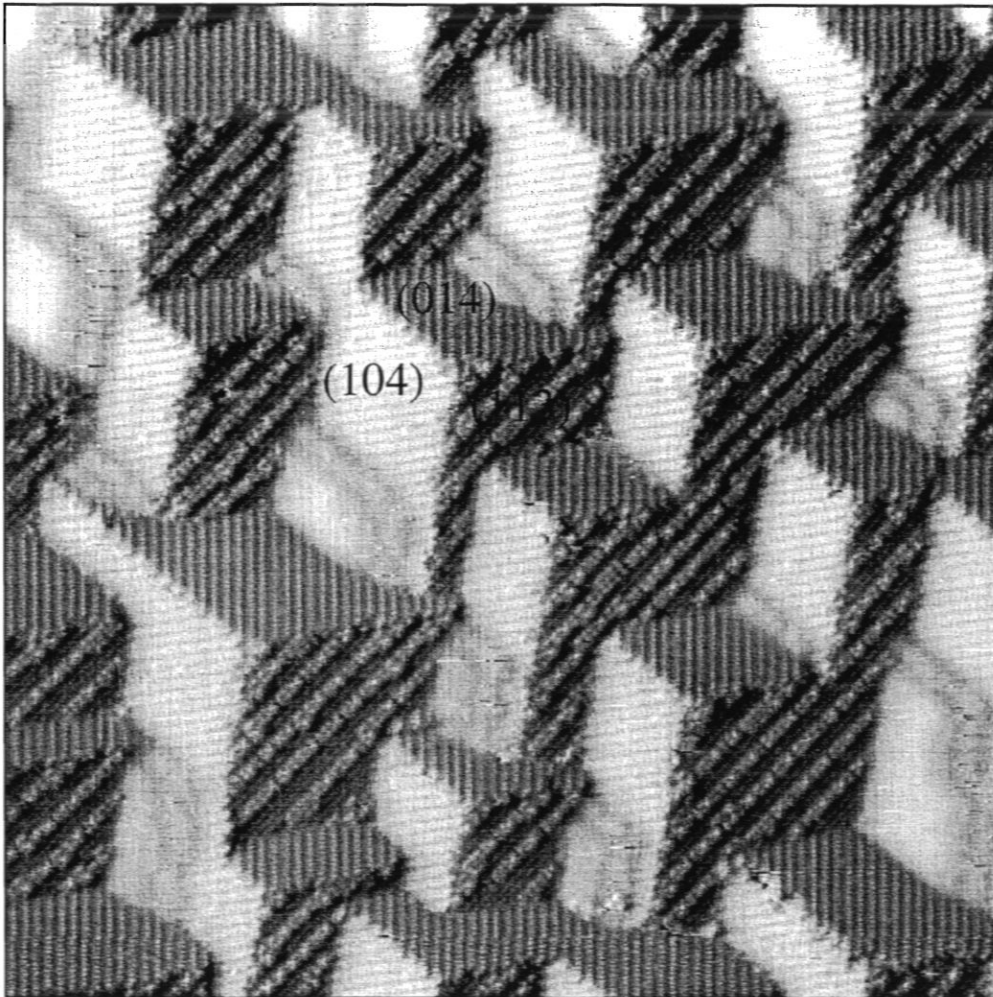
Aus diesen Überlegungen wird klar, daß die Facettengröße sehr empfindlich von der Sauerstoffbedeckung abhängt. Der Grund hierfür liegt in den adsorbatinduzierten Spannungen auf der Oberfläche, welche mit steigender Bedeckung zunehmen und durch eine Verringerung der Facettengröße abgebaut werden [Herring 53, Sander 92]. Die hohe Sensitivität der Facettengröße bezüglich der Bedeckung läßt den Schluß zu, daß die Oberflächen, welche durch Anbieten von 100 L Sauerstoff bei 210° C bzw. dem Anbieten von 1400 L bei Raumtemperatur und anschließendem Heizen präpariert wurden, gleiche Sauerstoffbedeckungen aufweisen. Unter Berücksichtigung der Adsorptionskurve kann festgestellt werden, daß die beiden so präparierten Oberflächen mit Sauerstoff gesättigt sind. Daher ist zu erwarten, daß etwaige Rekonstruktionen auf den Teilflächen dieser Oberflächen vollständig entwickelt und gleichermaßen ausgebildet sind. Anhand hochaufgelöster Aufnahmen dieser Flächen werden nun die Facettenstruktur und Details der Rekonstruktion auf den Teilflächen diskutiert.



### 4.2.3 Facettenstruktur

In Abbildung 30 ist eine RTM – Aufnahme der vollständig entwickelten Gebirgsstruktur auf einer Skala von  $625 \text{ \AA} \times 625 \text{ \AA}$  dargestellt. Es tritt deutlich hervor, daß hier drei verschiedene Facettentypen vorliegen, deren Begrenzungslinien geradlinig verlaufen.

Die einzelnen Facetten lassen sich zunächst durch die Richtungen ihrer Stufenkanten unterscheiden. Diese verlaufen parallel zur  $[100]$ - und  $[010]$  – Richtung einerseits und parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung andererseits. Die zwischen den Stufenkanten eingeschlossenen Winkel weichen von denen auf einer  $(001)$  – Oberfläche um bis zu  $8^\circ$  ab, weil sie nicht in der zur makroskopischen Oberflächennormalen gehörenden Ebene liegen, sondern in diese projiziert sind.



*Abbildung 30: RTM – Aufnahme der facettierten Cu(115) – Oberfläche, welche durch Anbieten von  $1400 \text{ L O}_2$  bei Raumtemperatur und anschließendem Heizen präpariert wurde. Rastergröße  $625 \text{ \AA} \times 625 \text{ \AA}$ .  $U_t = -0,98 \text{ V}$ ;  $I_t = 2,2 \text{ nA}$ .*

$[1\bar{1}0]$

Da die Reihen parallel zur [100]- und [010] – Richtung verlaufen, liegt die Schnittgerade der zugehörigen Facetten in der (110) – Ebene, d.h. sie steht senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung. Der Abstand der abgebildeten Stufenkantenatome von ihren benachbarten Atomen beträgt jeweils ca. 3,6 Å entsprechend einer Gitterkonstante. Benachbarte Stufenkanten sind im Abstand von etwa 7,5 Å angeordnet.

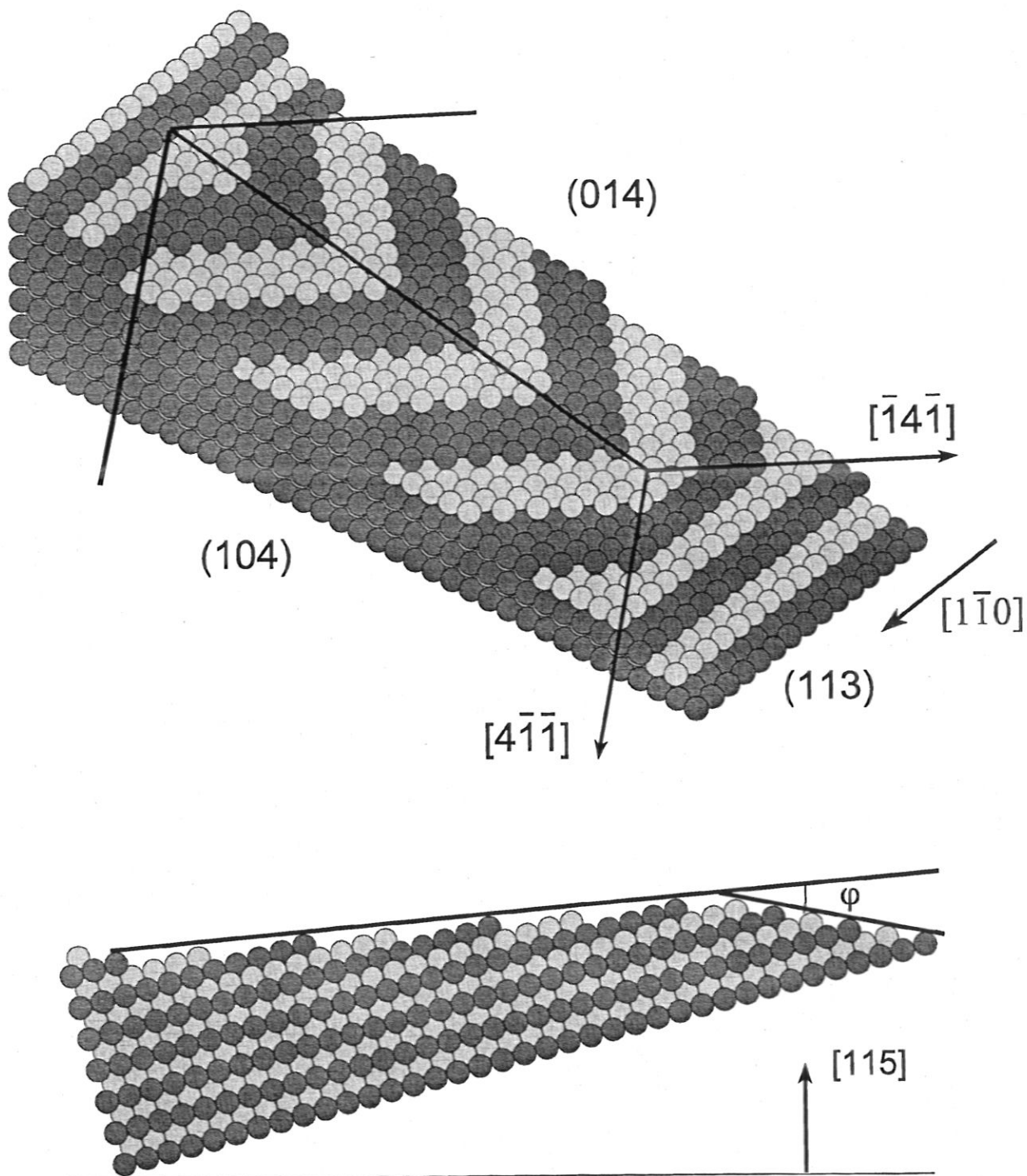
Entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung sind überwiegend Doppelreihen, die in der Regel ca. 17,6 Å voneinander entfernt sind, vorzufinden. Darüberhinaus sind auch einzelne Dreifachreihen zu sehen bzw. Doppelreihen, denen abschnittsweise eine dritte Reihe hinzugefügt ist. Zwischen diesen Doppelreihen sind meistens eine, stellenweise bis zu vier weitere, wesentlich schwächer ausgeprägte Reihen erkennbar, die einen Abstand von etwa 4,4 Å zueinander aufweisen.

Diese Tatsachen erlauben eine vorläufige Identifizierung dieser Flächen als (014)- bzw. (104) – Facetten; wegen der Aufrechterhaltung einer makroskopischen (115) – Oberfläche ergibt sich für die übrigen Flächen mit Stufenkanten parallel zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung eine (113) – Orientierung. Dies steht weitgehend in Einklang mit Untersuchungen mittels niederenergetischer Elektronenbeugung an diesem System [Sotto 92, Moritz 93], in denen ebenfalls die Existenz von (014)-, (104)- und (113) – Facetten nachgewiesen wurde. In den Untersuchungen von *Moritz et al.* ergaben sich zusätzliche Hinweise auf einen geringen Anteil von (001) – Facetten.

In Abbildung 31 ist eine idealisierte Darstellung einer derartig facettierten Cu – Oberfläche ohne Berücksichtigung von Adsorbatplätzen dargestellt. Die Terrassen aller Flächen liegen parallel zu (001) – Ebenen. Die zu den (104)- und (014) – Flächen gehörenden Terrassen enthalten vier Atomreihen im Abstand von 1,807 Å, so daß sich insgesamt eine Terrassenbreite von 7,229 Å ergibt; die Terrassen der (113) – Fläche sind im Vergleich zu denjenigen der (115) – Fläche um eine Atomreihe auf 1,5 Atomreihen bzw. 3,834 Å verkürzt.

Die Stufenkanten der (104)- und (014) – Facetten verlaufen parallel zur [010]- und [100] – Richtung, diejenigen der (113) – Facetten in  $[1\bar{1}0]$  – Richtung. Der Stufenabstand auf der (113) – Facette ergibt sich aus dem Modell zu 4,239 Å, auf den übrigen Flächen zu 7,452 Å.

Der Abstand benachbarter Atome in einer Stufenkante ist auf der (113) – Facette wie auf der Cu(115) – Oberfläche 2,556 Å, während der entsprechende Abstand auf den übrigen Flächen 3,615 Å lautet. Da im Modell nur monoatomare Stufen vorkommen, gilt für alle Flächen, daß Stufenkantenatome zu den nächstgelegenen Atomen in benachbarten Stufenkanten um einen halben Nachbarabstand entlang der Stufe versetzt sind. Für die (104)- und (014) – Flächen beträgt dieser Versatz somit 1,808 Å, für die (113) – Fläche 1,278 Å.



**Abbildung 31:** Kugelmodell einer (115) – Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls, die in (104)-, (014)- und (113) – Facetten facettiert ist. **Oben:** Bereiche einzelner Facettentypen und zugehörige Trennlinien sind markiert. **Unten:** Schnitt des Modells parallel zur (110) – Ebene. Die Schnittlinie von (104)- und (014) – Facetten schließt mit der (113) – Facette einen Winkel von  $\varphi = 15,2^\circ$  ein.

Die Trennlinien zwischen den (104)- und (014) – Facetten einerseits und den (113) – Facetten andererseits verlaufen — wie in der Abbildung 31 angedeutet — in  $[4\bar{1}\bar{1}]$ - und  $[\bar{1}4\bar{1}]$  – Richtung. Dadurch ergibt sich die Längendifferenz von benachbarten Stufen auf der (113) – Facette zu  $12,78 \text{ \AA}$  gemäß fünf dichten Nachbarabständen.

Die (104)- und (014) – Facetten schneiden sich in der (110) – Ebene. Der untere Teil von Abbildung 31 zeigt einen Schnitt des Modells entlang dieser Ebene. Der durch das Zusammentreffen der Stufenkanten von (014)- und (104) – Flächen entstehende Grad liegt parallel zur Schnittgeraden einer (118)- und einer (110) – Ebene, die mit der (113) – Ebene einen Winkel von  $\varphi = 15,2^\circ$  einschließt. Dieser aus der Modellvorstellung erhaltene Wert konnte in undifferenziert aufgenommenen RTM – Aufnahmen, in denen die Rasterrichtung senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung verlief, verifiziert werden.

Durch die Maßgabe, die makroskopische Oberfläche aufrechtzuerhalten, ergeben sich aus den Neigungen der einzelnen Facetten zueinander die Flächenanteile für die einzelnen Facettentypen, wobei die angegebenen Werte die Projektion in die (115) – Ebene berücksichtigen:

$$A_{(104)} = A_{(014)} = 31,1 \% \qquad A_{(113)} = 37,8 \%$$

In den RTM – Aufnahmen ergaben sich für die Zusammensetzung der Oberfläche Werte von 28,5%, 28,7% und 42,8% für die in die mittlere Oberfläche projizierten Flächenanteile. Die festgestellte Abweichung zu den Modellwerten könnte durch eine Fehlorientierung der Oberfläche von  $0,7^\circ$  erklärt werden. Für die Anteile der (104)- und (014) – Facetten ergeben sich gleiche Werte, woraus geschlossen werden kann, daß die Oberfläche zur  $[110]$  – Richtung hin verkippt ist.

#### 4.2.3.1 Struktur der (104)-O und (014)-O – Facetten

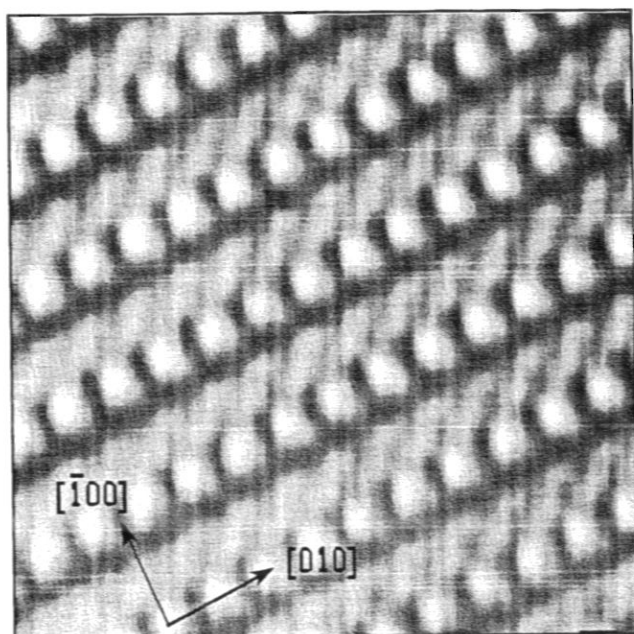
Die Struktur dieser Flächen ist von großem Interesse, da sich bei der Untersuchung anderer zur (001) – Ebene vizinalen Kupferoberflächen zeigte, daß dieser Typ als einziger gegenüber Sauerstoffadsorption bei erhöhten Temperaturen stabil ist, während die übrigen Vizinalflächen in verschiedene Facetten zerfallen [Sotto 92, Lloyd 93]. Die Terrassenstruktur dieser Oberflächen wurde daher bereits in verschiedenen Arbeiten mit Ionenstreuung, Photoelektronenbeugung und Röntgenbeugung sowie zuletzt mit Rastertunnelmikroskopie untersucht [Perdreau 71, Algra 83, Thompson 84, Robinson 90, Lloyd 93]. Die neueren Arbeiten diskutieren die Struktur der Cu(104)-O- bzw. Cu(014)-O – Oberfläche in Zusammenhang mit der sauerstoffinduzierten Rekonstruktion der Cu(001) – Oberfläche, die eine  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ$  – Überstruktur zeigt [Zeng 89].

In dieser Arbeit wird die Struktur der (104)-O- bzw. der (014)-O – Flächen anhand einer in Abbildung 32 gezeigten RTM – Aufnahme einer (104) – Facette diskutiert. Im gesamten Rasterbereich von  $39 \text{ \AA} \times 39 \text{ \AA}$  (entsprechend  $256 \times 256$  Pixel) sind atomar aufgelöste Strukturen an den Stufenkanten und auf den Terrassen zu erkennen. Helle Stellen verkörpern Erhebungen, während dunkle Stellen Vertiefungen kennzeichnen. Bei den sichtbaren Erhebungen handelt es sich vermutlich um Kupferatome, da in Modellrechnungen gezeigt wurde, daß nahe der Fermienergie eine hohe Zustandsdichte von antibindenden O  $2p$ -Cu  $3d$  – Zuständen, welche stark von Kupferatomen dominiert sind, auftritt [Jacobson 90, Colbourn 91]. Dies ist in Übereinstimmung mit Rastertunnelmikroskopuntersuchungen der sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen von Cu(110), Cu(100), Ni(100) und Ni(110), in denen die hellen Punkte ebenfalls als Metallatome gedeutet wurden [Chua 89, Wöll 90, Kopatzki 91]. Die Stufenkanten zeigen die typischen Merkmale des in Abbildung 31 dargestellten Modells einer sauberen Cu(104) – Fläche: Der Abstand benachbarter Atome in einer Stufenkante ergibt sich zu  $3,6 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$ ; zwischen benachbarten Stufenkanten (Abstand  $7,4 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$ ) sind die Atome um jeweils  $1,8 \text{ \AA}$  versetzt, während bezüglich der übernächsten Stufenkanten kein Versatz auftritt. Diese RTM – Aufnahme ist geringfügig verzerrt, so daß die [010] – Richtung mit der [100] – Richtung einen Winkel von  $87,5^\circ$  einschließt. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in einem geometrischen Effekt, da die Oberflächennormale der Facette nicht parallel zur makroskopischen Oberflächennormale ist und die Stufenkanten nicht senkrecht zur Rasterrichtung liegen; die thermische Drift beträgt hier etwa  $1 \text{ \AA} / \text{Minute}$  und spielt eine untergeordnete Rolle. Die Atome in den Stufenkanten sind deutlich voneinander getrennt. In undifferenziert aufgenommenen Rasterbildern ( $U_t = -0,98 \text{ V}$ ,  $I_t = 2,2 \text{ nA}$ ) wurde eine Korrugation von  $0,4 \text{ \AA}$  entlang der Stufenkanten festgestellt.

Auf den (001) – Terrassen sind neben den Stufenkanten noch jeweils zwei weitere Atom-



reihen parallel zur  $[010]$  – Richtung aufgelöst. Zur Charakterisierung der Atompositionen auf diesen Terrassen ist ein Koordinatensystem so gelegt, daß die oben erwähnte Abwei-



**Abbildung 32:**  
RTM – Aufnahme der Cu(104)–O Fläche. Rastergröße  $39 \text{ \AA} \times 39 \text{ \AA}$ ,  $U_t = 9,9 \text{ mV}$ ,  $I_t = 0,9 \text{ nA}$ . Zur Charakterisierung der Atompositionen auf den Terrassen ist ein Koordinatensystem mit Ursprung in einem Stufenkantenatom und Achsen parallel zur  $[010]$ - und zur  $[\bar{1}00]$ -Richtung gelegt.

chung von  $2,5^\circ$  zum rechtwinkligen Koordinatensystem berücksichtigt ist. Der Koordinatenursprung liegt in einem beliebigen Stufenkantenatom, während die x – Richtung parallel zur  $[010]$  – Richtung verläuft und y in  $[\bar{1}00]$  – Richtung zeigt. Aus den RTM – Daten ergeben sich so folgende relative Positionen für die Atome innerhalb einer Terrasse:

**Tabelle 1:** Atompositionen auf den Terrassen von Cu(104)–O – Facetten relativ zu den Stufenkantenatomen.

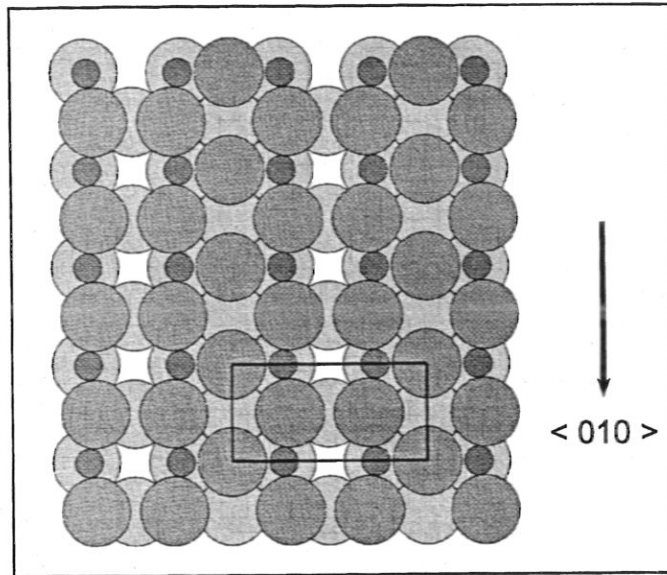
Atompositionen	x [ $\text{\AA}$ ]	y [ $\text{\AA}$ ]
Reihe 1 (Stufenkanten)	0	0
Reihe 2	$2,2 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$
Reihe 3	$0 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$

Ein Vergleich dieser Terrassen mit denen einer unrekonstruierten Cu(104) – Oberfläche, wie sie im Modell auf Seite 65 dargestellt ist, zeigt, daß auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche die vierte Atomreihe auf den Terrassen fehlt. Der Abstand von Atomen einer Reihe in  $[010]$  – Richtung ist gegenüber dem Modell unverändert (s.o.). Die Distanz der dritten

Reihe zur Stufenkante ist um etwa  $0,3 \text{ \AA}$  vergrößert, während in  $[010]$  – Richtung keine Verschiebung festzustellen ist. Die Atome der zweiten Reihe liegen näherungsweise im Flächenzentrum der aus erster und dritter Reihe gebildeten Rechtecke.

Diese beobachtete Terrassenstruktur weist eine starke Ähnlichkeit mit der sauerstoffinduzierten Rekonstruktion auf der  $\text{Cu}(001)$  – Oberfläche auf, die in einem Strukturmodell in Abbildung 33 dargestellt ist. Wie mit LEED beobachtet wurde, findet auf dieser Oberfläche eine Umordnung der Atome statt, die zur Ausbildung einer  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ$  – Struktur führt [Zeng 89].

In jeder Einheitszelle fehlt eine von vier in  $[010]$  – Richtung verlaufenden Reihen; die der fehlenden Reihe benachbarten Reihen bilden  $\text{Cu—O—Cu}$  – Ketten aus, die lateral jeweils um ca.  $0,3 \text{ \AA}$  zur fehlenden Reihe, also parallel zur  $[100]$  – Richtung verschoben sind [Zeng 90, Robinson 90, Wöll 90, Jensen 90, Besenbacher 91]. Die Sauerstoffbedeckung  $\Theta$  beträgt in diesem Modell genau eine halbe Monolage.



**Abbildung 33:** Strukturmodell der  $\text{Cu}(100)-(2\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ - \text{O}$  Rekonstruktion. Cu – Atome sind durch große Kreise (dunkel: 1. Lage, hell: 2. Lage), O – Atome durch kleine Kreise symbolisiert; eine Einheitszelle ist eingetragen.

In auf der "effective-medium" Theorie basierenden Modellrechnungen konnte gezeigt werden, daß diese Art der Rekonstruktion aus energetischen Gründen besonders stabil ist.

Dem Energieaufwand von  $0,3 \text{ eV}$ , um eine  $\text{Cu—Cu}$  – Bindung zu brechen, steht eine Bindungsenergie der Sauerstoffatome von  $1,42 \text{ eV}$  gegenüber, so daß sich ein Energiegewinn von  $1,12 \text{ eV}$  gegenüber der unrekonstruierten Oberfläche ergibt [Jacobsen 90].

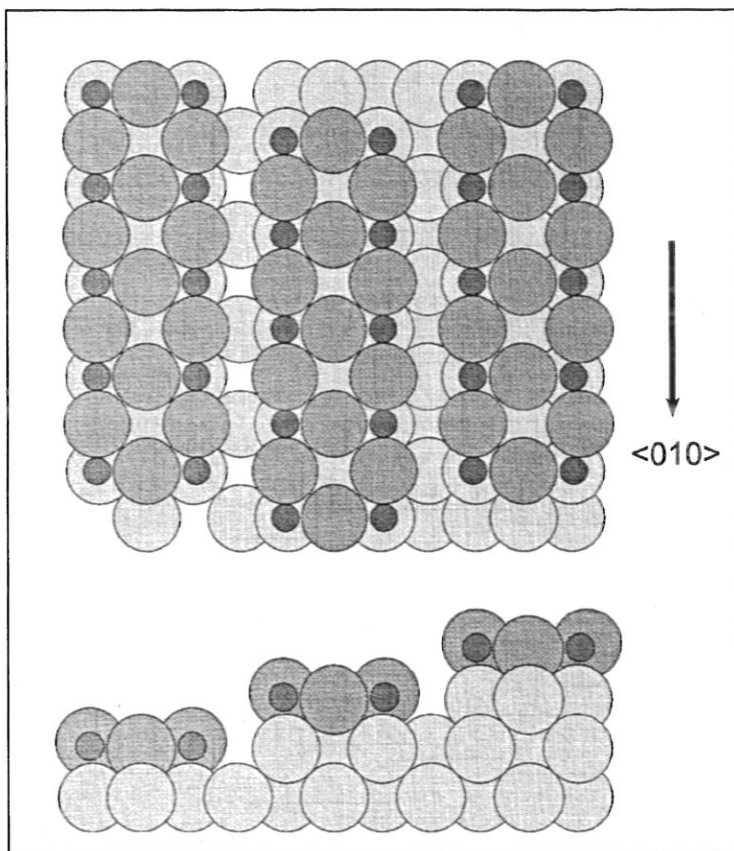
Vergleicht man diese Struktur mit der beobachteten sauerstoffinduzierten Rekonstruktion der  $\text{Cu}(104)\text{—O}$  – Facetten, so findet man hinsichtlich der Cu – Positionen weitgehende Übereinstimmung. Auf den  $(104)$  – Facetten ergibt sich jedoch aus den RTM – Daten eine nicht so stark ausgeprägte Relaxation der ersten und dritten Reihe zu den benachbarten fehlenden Reihen hin.

Aufgrund des starken Energiegewinns, den die  $\text{Cu}(001)$  – Oberfläche durch den Einbau

von Sauerstoffatomen in lineare Ketten erfährt, ist es wahrscheinlich, daß die Sauerstoffatome, die aus elektronischen Gründen mit dem Rastertunnelmikroskop nicht abgebildet werden (siehe Kapitel 2.2), auf den Terrassen der (104) – Oberfläche auf entsprechenden Plätzen lokalisiert sind. Dies würde bedeuten, daß sich entlang der Stufenkanten und der dritten Atomreihe auf den Terrassen Cu—O—Cu – Ketten ausbilden.

Damit ergibt sich aus der RTM – Analyse eine ähnliche Strukturvorstellung für die Cu(104)–O – Fläche, wie sie bereits aus Röntgenbeugungsexperimenten abgeleitet wurde [Robinson 90]. Im Unterschied zu diesem Modell sprechen die RTM – Daten für eine gegenüber der Cu(001) – Oberfläche auf etwa 0,1 Å pro Reihe reduzierte laterale Relaxation. Die Sauerstoffatome befinden sich diesen Experimenten zufolge in Cu—O—Cu – Ketten der ersten und dritten Terrassenreihe. Da aber die z-Komponente der Sauerstoffpositionen nicht eindeutig bestimmt werden konnte, ist unklar, inwieweit und in welche Richtung eine Relaxation aus den idealen Brückenplätzen heraus stattfindet.

Die Cu—O—Cu – Ketten besitzen auf dieser Oberfläche eine ähnliche lokale Umgebung wie entsprechende Ketten auf der sauerstoffinduzierten Cu(110)–(2×1) Struktur, so daß Analogien in der Art dieser Ketten zwischen den beiden Strukturen erwartet werden können. Auch für diese Struktur gibt es unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Sauerstoffpositionen [Feidenhans'1 90a, Coulman 90, Chua 89], jedoch verdichten sich die Hinweise dafür, daß die Sauerstoffatome ca. 0,05 Å unterhalb der Cu – Atome liegen. Dies würde



**Abbildung 34:** Strukturmodell der Cu(104)–O Fläche in Auf- und Seitenansicht, wie es sich aus den RTM – Messungen ergibt.

eine entsprechend geringe laterale Relaxation der Sauerstoffatome zur zweiten Reihe auf den Terrassen sowie unterhalb der ersten Cu – Lage bedeuten.

Die beobachtete Struktur der rekonstruierten Cu(104)–O Oberfläche steht im Widerspruch zu neueren, ebenfalls auf Rastertunnelmikroskop – Untersuchungen basierenden Resultaten [Lloyd 93]. In diesen Messungen wurde die sauerstoffinduzierte Rekonstruktion von (410) – Facetten untersucht. Neben den Stufenkanten wurde lediglich eine weitere Atomreihe pro Terrasse beobachtet, die von der Stufenkante  $3,1 \text{ \AA}$  entfernt liegt und mit dieser eine Doppelreihe ausbildet. Aus dieser Beobachtung wurden zwei alternative Strukturmodelle für diese Oberfläche entwickelt, denenzufolge die zweite bzw. dritte Atomreihe auf den Terrassen fehlt und die Cu—O—Cu – Ketten in der ersten und dritten bzw. zweiten und vierten Atomreihe, welche zueinander relaxieren, gebildet werden.

In den hier angestellten Untersuchungen zeigte sich aber deutlich, daß eine Doppelreihenstruktur ausgeschlossen werden kann. Diese Struktur wurde möglicherweise durch ein Artefakt der Tunnelspitze hervorgerufen. Eine nicht ideale Tunnelspitze würde auch den vergleichsweise geringen Kontrast in den Aufnahmen von *Lloyd et al.* erklären. Die Diskussion eines elektronischen Effektes kann hier nicht geführt werden, da die Autoren die verwendeten Tunnelparameter in ihrer Arbeit nicht nannten.

Vieles spricht dafür, daß die abgebildeten Atome der hier diskutierten RTM – Messungen stark mit Positionen von Kupferatomen korreliert sind. Die Tunnelbedingungen ( $U_t = 9,9 \text{ mV}$ ) waren so gewählt, daß nur besetzte Zustände unmittelbar unterhalb der Fermikante erfaßt wurden. Die dort angesiedelten antibindenden Zustände sind ein Ergebnis der Cu—O—Cu – Bindungen auf der Oberfläche, die entlang der [010] – Richtung relativ stark delokalisiert sind [Jacobsen 90], weshalb die beobachteten Erhebungen nicht allein den Cu – Atomen zugeordnet werden können. Jedoch ist eine Entsprechung der beobachteten Erhebungen mit den Positionen der Cu – Atome wahrscheinlich, da sich andernfalls stärkere Verschiebungen der Positionen in der zweiten Atomreihe, die ausschließlich von Cu – Atomen besetzt ist, entlang der [010] – Richtung zeigen würden.

#### 4.2.3.2 Struktur der (113)-O - Facetten

Abbildung 35 zeigt eine RTM - Aufnahme, die nach Sauerstoffangebot von 100 L bei 210° C aufgenommen wurde. In dieser Messung ist neben den bereits diskutierten (104)- und (014) - Facetten eine (113) - Facette enthalten, deren Rekonstruktion eine Koexistenz von Doppelreihen einerseits sowie Vierfachreihen andererseits enthält. Während die Mehrfachreihen mit hohem Kontrast abgebildet werden, sind die Doppelreihen lediglich an den charakteristischen "Superatomen" erkennbar. Auf die Doppelreihenstruktur wird weiter unten eingegangen.

Die Vierfachreihen verlaufen parallel zur  $[1\bar{1}0]$  - Richtung und erstrecken sich teilweise auf eine Länge von über 130 Å. Der Abstand der beiden benachbarten Reihen wurde zu  $25,4 \text{ Å} \pm 0,2 \text{ Å}$  bestimmt, was dem sechsfachen des Stufenabstandes auf der unrekonstruierten Cu(113) - Oberfläche entspricht. Der Abstand von Atomen einer Reihe längs der  $[1\bar{1}0]$  - Richtung beträgt  $5,1 \text{ Å} \pm 0,2 \text{ Å}$ , während der Abstand senkrecht dazu  $4,1 \text{ Å} \pm 0,2 \text{ Å}$  beträgt und dem Stufenabstand einer unrekonstruierten Cu(113) - Oberfläche ( $d = 4,23 \text{ Å}$ ) entspricht.

Zwischen entsprechenden Viererketten in benachbarten Reihen ist längs der  $[1\bar{1}0]$  - Richtung deutlich ein Versatz um einen halben Nächsten-Nachbar - Abstand ( $2,55 \text{ Å}$ ) zu erkennen.

Die hier gefundene Geometrie ist sehr genau an die Rahmenbedingungen angepasst, welche durch die Ausbildung der (104)- und (014) - Facetten vorgegeben sind: Die Periodizität der beiden Reihen entspricht dem sechsfachen des monoatomaren Stufenabstandes auf der sauberen Cu(113) - Oberfläche. Wie

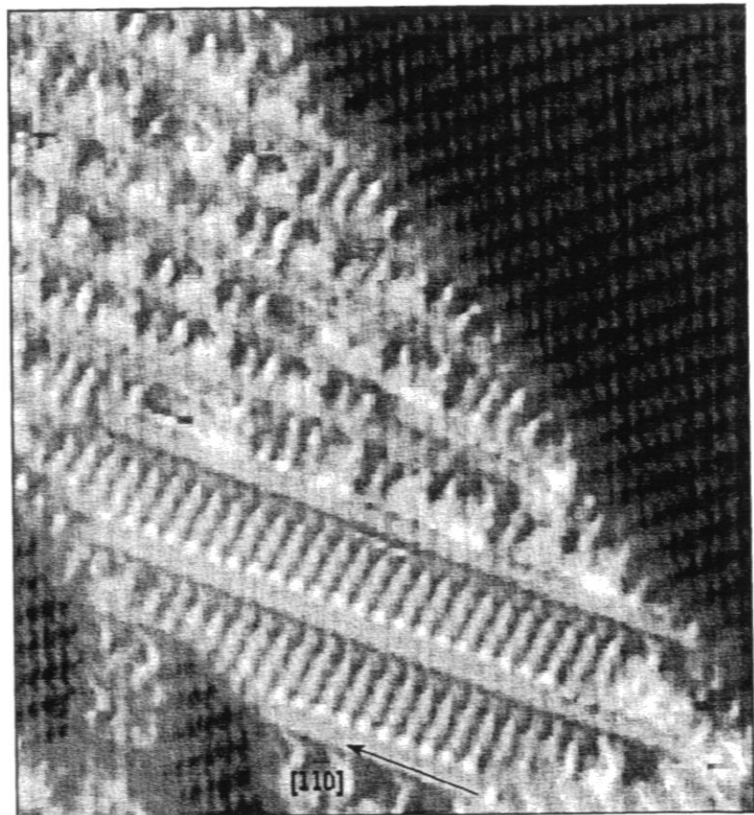


Abbildung 35: Detailaufnahme der facettierten Cu(115) - Oberfläche nach einem Sauerstoffangebot von 100 L bei 210° C. Rastergröße  $169 \text{ Å} \times 186 \text{ Å}$ ,  $U_t = 0,75 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,9 \text{ nA}$ . Der Verlauf der  $[1\bar{1}0]$  - Richtung ist in die Aufnahme eingetragen.



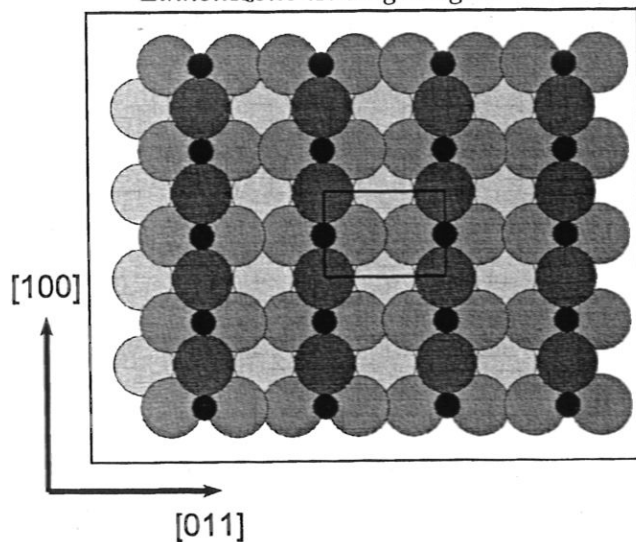
aus dem Modell einer facettierten Cu(115) – Oberfläche ersichtlich ist (siehe Seite 65), ist durch die Existenz der (104)- und (014) – Facetten eine Änderung der Stufenlänge auf der (113) – Facette um fünf Nächste-Nachbar – Abstände pro monoatomarer Stufe bedingt. Dies führt im Fall der Vierfachreihen (gemäß sechs monoatomarer Stufen) zu einer Stufenlängenänderung von 30 Gitterabständen, was bei der hier vorliegenden Rekonstruktion 15 Viertupeln aus Cu – Atomen entspricht.

Die atomare Konfiguration auf den Vierfachreihen ist der gut untersuchten sauerstoffinduzierten p(2x1)-O – Struktur auf Cu(110) [Ertl 67, Yarmoff 86, Döbler 86, Bader 86, Riet 89, Robinson 90, Feidenhans'1 90a, Dürr 91] sehr ähnlich. Diese Struktur, die eine Sauerstoffbedeckung von 0,5 ML aufweist, ist in Abbildung 36 in einem atomistischen Modell dargestellt. Darin fehlt in der ersten Lage im Vergleich zur unrekonstruierten sauberen Oberfläche jede zweite Reihe in [001] – Richtung. Die übrigen Reihen sind in Form von Cu—O—Cu – Ketten ausgebildet, wobei der Sauerstoff vierfach koordiniert ist und sich in der langen Brücke zwischen den Cu – Atomen befindet [Dio 84, Jacob 86, Bertel 91]. Die zweite Lage dieser Struktur erfährt keine wesentlichen Verschiebungen. Bezüglich der vertikalen Position des Sauerstoffs ergeben sich aus unterschiedlichen Experimenten kleine Differenzen, im Mittel wird aber eine Position von 0,08 Å unterhalb der Cu – Atome, die wiederum verglichen zum Lagenabstand im Volumen um 0,22 Å nach oben relaxieren [Wever 89], erhalten [Riet 89, Feidenhans'1 90, Parkin 90, Dürr 91, Dorrenbos 93].

Der Energiegewinn, also die Differenz zwischen der Energie, die aufgebracht werden muß, um die saubere Oberfläche umzuordnen, verglichen mit der Chemisorptionsenergie, wurde für dieses System in "effective-medium" – Rechnungen zu 0,44 eV bestimmt [Jacobson 90]. Dies zeigt, daß diese Rekonstruktion — wie dies auch für Cu(100)-(2√2 × √2) R 45° – O der Fall ist — energetisch sehr günstig ist.

In den beobachteten Vierreihen auf der rekonstruierten Cu(113)-O Teilfläche beträgt der Abstand be-

**Abbildung 36:** Modell der Cu(110)-(2x1)-O Oberfläche in einer Aufsicht. Große Kugeln verkörpern Cu – Atome, kleine Kugeln stellen Sauerstoffatome dar; eine Einheitszelle ist eingetragen.



nachbarter Atome entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung  $5,1 \text{ \AA}$  und damit das Doppelte des Nächsten-Nachbar – Abstandes auf der unrekonstruierten Oberfläche. Dies entspricht einer fehlenden Reihe senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung analog zum Missing-Row Modell von  $\text{Cu}(110)\text{-p}(2\times 1)\text{-O}$ . Senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung ist der Atomabstand in den Vierfachreihen von  $4,1 \text{ \AA}$  deutlich gegenüber dem Abstand von Cu – Atomen längs der Cu—O—Cu – Ketten von  $3,6 \text{ \AA}$  vergrößert.

Diese Analogie zwischen der Struktur der Viererreihen auf der  $\text{Cu}(113)\text{-O}$  – Teilfläche und der  $\text{Cu}(110)\text{-p}(2\times 1)\text{-O}$  – Oberfläche läßt eine Ausbildung von Cu—O—Cu – Ketten senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung als möglich erscheinen. Alternative Sauerstoffpositionen, wie z.B. die Ausbildung von Cu—O—Cu – Ketten längs der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung, hätten wegen des großen Bindungsabstandes von  $2,6 \text{ \AA}$  zwischen O- und Cu – Atomen eine stark geschwächte Bindung zur Folge, so daß diese Anordnung als unwahrscheinlich gelten kann. Darüberhinaus ist diese Konfiguration auch auf anderen Cu – Oberflächen bisher nicht beobachtet worden. Gleiches gilt auch für Sauerstoffpositionen in der vierfach – Mulde zwischen den Kupferatomen. Hier würde die Bindungslänge etwa  $3,1 \text{ \AA}$  betragen, so daß auch diese Möglichkeit ausscheidet. Somit erscheint die oben skizzierte Anordnung des Sauerstoffs in Cu—O—Cu – Ketten als wahrscheinlichste Konfiguration, obwohl als sicher gelten kann, daß die Bindung des Sauerstoffs zu den benachbarten Cu – Atomen gegenüber den entsprechenden Bindungen auf  $\text{Cu}(110)\text{-p}(2\times 1)\text{-O}$  wegen des vergrößerten Abstandes längs der Ketten geschwächt sein dürfte.

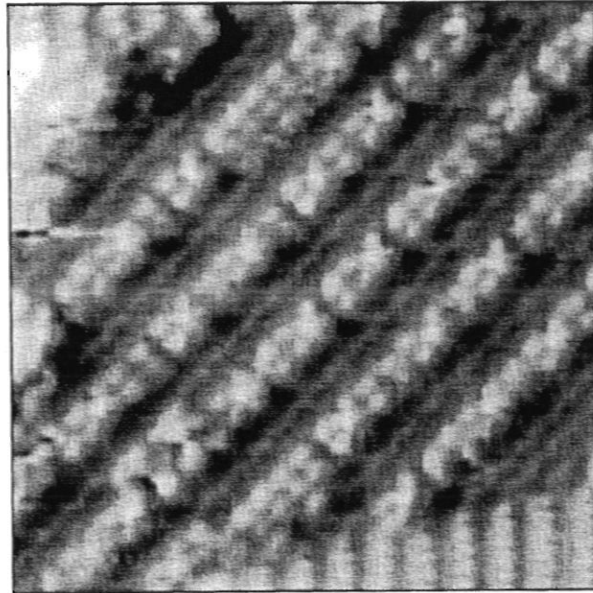
Der auf  $4,1 \text{ \AA}$  vergrößerte Abstand von Cu – Atomen in den Cu—O—Cu – Ketten ist mit dem Stufenabstand des Substrates zu identifizieren und vermutlich durch die Ankoppelung der Rekonstruktion an dieses bedingt. Wie aber aus dem Modell einer sauberen  $\text{Cu}(113)$  – Oberfläche hervorgeht (siehe Abbildung 31, Seite 65), sind die Atome in einer Stufenkante gegenüber denen in den benachbarten Stufenkanten um einen halben Nächsten-Nachbar – Abstand verschoben. Weil aber die Cu—O—Cu – Ketten senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung verlaufen, ist es nicht zuletzt wegen der Analogie zur  $\text{Cu}(110)\text{-p}(2\times 1)\text{-O}$  – Struktur wahrscheinlich, daß zumindest die Atome der beiden inneren Cu – Reihen energetisch äquivalente Plätze belegen. Dies ist auf einem unrekonstruierten Substrat jedoch nicht realisierbar, woraus eine Rekonstruktion von tieferen Lagen folgt, die aber an dieser Stelle nicht aufgeklärt werden kann.

Im folgenden wird auf die zuvor schon angesprochene Doppelreihenstruktur auf den  $\text{Cu}(113)\text{-O}$  – Facetten eingegangen. Dazu ist ein vergrößerter Ausschnitt von Bild 30 in Abbildung 37 eingetragen.

Die Doppelreihen sind in einem Abstand von  $17,6 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  angeordnet. Außer den Doppelreihen sind andere, schwächer ausgezeichnete Reihen entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung zu

erkennen. Während zwischen den Doppelreihen genau eine derartige Reihe in der Mitte platziert ist, sind am rechten unteren Bildrand vier dieser schwach ausgeprägten Atomreihen in einem Abstand von  $4,4 \text{ \AA}$  zu sehen. Es zeigt sich, daß die sichtbaren Reihen zwischen den Doppelreihen offensichtlich aus einer periodischen Fortsetzung der Reihen rechts unten hervorgehen. Daher ist es naheliegend, diese Reihen mit den monoatomaren Stufen einer Cu(113) – Oberfläche in Analogie zu setzen.

**Abbildung 37:** Cu(113)-O – Teilfläche auf der facettierten Cu(115)- Oberfläche. Ausschnitt von Abb. 30, Rastergröße  $109 \text{ \AA} \times 109 \text{ \AA}$ .  $U_t = -0,98 \text{ V}$ ;  $I_t = 2,2 \text{ nA}$ . Ausgezeichnete Richtungen sind durch Pfeile symbolisiert.



Der Abstand der Atome in den Doppelreihen beträgt senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung  $3,6 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$ . Entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung sind die Atome nicht äquidistant verteilt: Man erkennt eine Organisation der Dimere in Blockstrukturen, die durch Lücken von  $1,6 \text{ \AA}$  voneinander getrennt sind und in denen in der Regel drei Atompaare angeordnet sind. Innerhalb der Blöcke befinden sich die Atome auf energetisch nicht gleichwertigen Plätzen. Auf einem der beiden möglichen vierfach koordinierten Muldenplätze befindet sich ein weiteres Atom, das heller als die übrigen Atome in den Doppelreihen abgebildet ist, weshalb anzunehmen ist, daß dieses "Superatom" oberhalb der übrigen Atome in den Doppelreihen liegt; undifferenziert aufgenommene Daten zeigen gegenüber diesen bei einer Tunnelspannung von  $U_t = -0,98 \text{ V}$  eine Erhöhung von  $0,8 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$ .

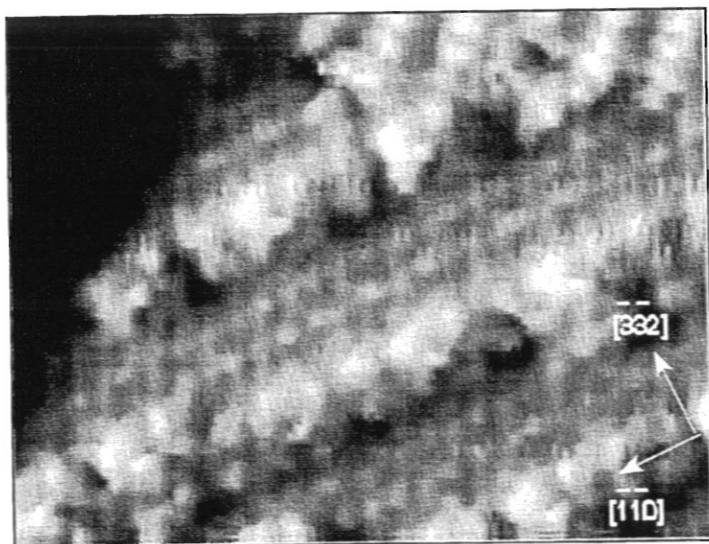
Der Abstand benachbarter Atome längs der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung beträgt innerhalb einzelner Blöcke im Mittel  $5,3 \text{ \AA}$ ; die Streuung beträgt dabei  $0,5 \text{ \AA}$ . Aufgrund der durch die Superatome innerhalb der Blöcke eingeführten Asymmetrie wären auch ungleiche Abstände innerhalb der Blöcke denkbar gewesen, was sich aus diesen Daten aber nicht signifikant ergibt. Mittelt man längs einer Doppelreihe über mehrere Blöcke hinweg, so ergibt sich

durchschnittliche Atomdichte von  $(5,9 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA})^{-1}$ .

Eine Doppelreihe läßt sich nun durch eine Aneinanderreihung der eben beschriebenen Blöcke bei einer Periodenlänge von  $17,7 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  darstellen. Dieser Abstand entspricht sieben Gitterabständen auf der unrekonstruierten Cu(113) – Oberfläche in  $[1\bar{1}0]$  – Richtung. Daneben sind aber auch Blöcke zu beobachten, die aus mehr als drei Atompaaaren bestehen, wodurch sich der Abstand zwischen diesem und dem benachbarten Superatom entsprechend vergrößert. Superatome regulärer Blöcke sind in benachbarten Doppelreihen um  $2,9 \text{ \AA} \pm 0,2 \text{ \AA}$  längs der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung zueinander verschoben, so daß eine volle Periode in  $[\bar{3}\bar{3}2]$  – Richtung durch sechs Doppelreihen (entsprechend  $106,2 \text{ \AA}$  oder 24 Stufenabständen auf der unrekonstruierten Cu(113) – Oberfläche) charakterisiert ist. Die zu beobachtende Rekonstruktion ist daher als  $c(7 \times 12)$  – Überstruktur zu klassifizieren.

Die Geometrie der Doppelreihenstruktur ist — wie dies auch für die alternative Vierfachreihenstruktur festgestellt wurde — an die Randbedingungen angepaßt, welche durch die übrigen Facetten geprägt werden. Der Doppelreihenabstand entspricht einem Abstand von vier aufeinanderfolgenden monoatomaren Stufen des Substrats. Die Stufenlänge benachbarter Doppelreihen ändert sich daher um 20 Gitterabstände bzw.  $51,0 \text{ \AA}$ , etwa dem dreifachen Wert einer "Blocklänge".

An einzelnen Stellen der rekonstruierten Oberfläche weisen die Doppelreihen einen auf  $22,1 \text{ \AA}$  vergrößerten Abstand auf. Demzufolge können im RTM statt einer zwei der Basisreihen beobachtet werden. In Abbildung 38 ist ein solcher Bereich dargestellt, in dem nebeneinanderliegende Basisreihen atomar aufgelöst werden konnten. Die Reihen weisen einen Abstand von  $4,4 \text{ \AA}$  auf, was aufgrund der zuvor beobachteten Periodizität auch erwartet werden konnte. Längs der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung sind die Atome ähnlich wie in Doppel-



**Abbildung 38:** Ausschnitt einer RTM – Aufnahme der sauerstoffinduzierten Rekonstruktion auf einer Cu(113) – Facette. Die (113) – Teilfläche wird von einer (104)- und einer (014) – Fläche eingegrenzt. Rastergröße  $77 \text{ \AA} \times 59 \text{ \AA}$ ,  $U_t = -0,98 \text{ V}$ ,  $I_t = 2,2 \text{ nA}$ . Zwischen drei erkennbaren Doppelreihen liegen jeweils zwei atomar aufgelöste Basisreihen.

reihen angeordnet. Die Atomabstände in dieser Richtung sind jedoch nicht regelmäßig, sondern variieren zwischen 4,5 Å und 7,5 Å. Im Mittel ergibt sich ein Abstand von  $5,8 \text{ Å} \pm 0,2 \text{ Å}$ , was dem beobachteten mittleren Atomabstand längs der Doppelreihen entspricht. Der Grund für diese teilweise sehr großen Abstände liegt vermutlich in den Randbedingungen, unter denen sich diese Struktur ausbildet. Sicher scheint, daß die Atome an ihren Positionen zeitlich stabil sind, da sie andernfalls wegen der endlichen Zeitauflösung des RTM nicht abgebildet worden wären.

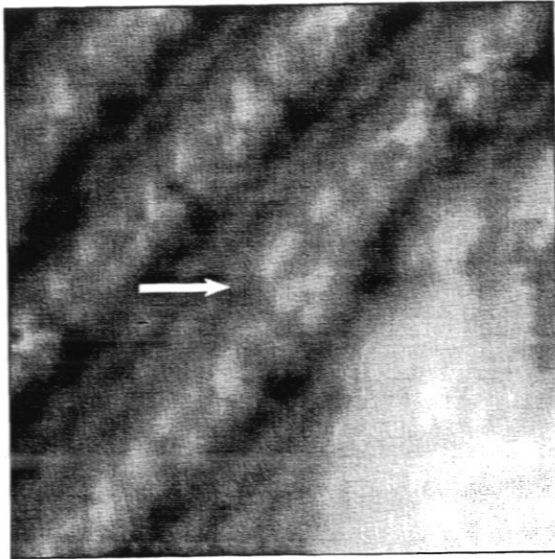
Über die Sauerstoffpositionen innerhalb dieser Reihen kann hier nur spekuliert werden. Positionen in Brückenplätzen entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung wären meist mit sehr großen Abständen von bis zu 3,8 Å zwischen Cu- und O-Atomen verbunden. Vergleicht man diesen Wert mit den Volumenwerten für die mittleren Bindungslängen von CuO ("Tenorit", 1,96 Å [Wells 85]) und  $\text{Cu}_2\text{O}$  ("Kuprit", 1,84 Å [Wells 85]), so kann man schließen, daß bei diesen großen Abständen keine Bindung mehr zustande käme. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Position zwischen den Reihen, wo sich eine Bindungslänge von wenigstens 2,1 Å ergäbe, was verglichen mit der Bindungslänge von CuO noch als sinnvoller Wert erachtet werden kann.

Wie schon bei der Vierfachreihenstruktur gezeigt werden konnte, werden auch der Doppelreihenstruktur Elemente eines  $\text{Cu}(113)$  – Substrats aufgeprägt. Oben wurde bereits deutlich, daß der Abstand von benachbarten Doppelreihen immer ein ganzzahliges Vielfaches eines regulären Stufenabstandes des Substrats beträgt. Diese Basisreihen sind in den RTM – Aufnahmen zu erkennen. Der Abstand nebeneinanderliegender Basisreihen konnte oben als regulärer Stufenabstand des Substrates identifiziert werden. Eine Erhöhung des Doppelreihenabstandes führt dazu, daß zwischen den Doppelreihen eine gemäß dem größeren Abstand zusätzliche Anzahl von Basisreihen erkennbar wird. Dies läßt den Schluß zu, daß die Doppelreihenstrukturen von derartigen Reihen unterlegt sind.

Eine Gemeinsamkeit der Doppelreihenstruktur mit der Struktur der Viererreihen besteht in der Tatsache, daß sich senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung "Atomketten" ausbilden. Während der Abstand von Cu – Atomen in Ketten der Viererreihen etwa 4,1 Å betrug, ist der entsprechende Abstand innerhalb der Doppelreihen auf 3,6 Å verkürzt. Dieser Abstand ist identisch mit dem Abstand von Cu – Atomen in den energetisch günstigen Cu—O—Cu – Ketten der  $\text{Cu}(110)\text{-p}(2\times 1)\text{-O}$  Struktur. Auf der rekonstruierten  $\text{Cu}(113)\text{-O}$  – Teilfläche scheint daher die Ausbildung von Doppelreihen energetisch günstiger zu sein als die Anordnung in Viererreihen, da dort der Abstand benachbarter Cu – Atome in den Cu—O—Cu – Ketten senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  – Richtung noch vom Abstand benachbarter Stufenkanten des Substrats bestimmt wird. In Doppelreihen hingegen kann eine Relaxation der beiden Reihen zueinander stattfinden, so daß ein energetisch günstigerer Abstand



eingonnen werden kann. Wie Abbildung 39 zeigt, kann diese Relaxation mit den Rastertunnelmikroskop – Aufnahmen verifiziert werden. Wahrscheinlich ist daher vor diesem Hintergrund, daß Sauerstoffatome in der Brücke zwischen den Cu – Dimeren lokalisiert sind.



*Abbildung 39: RTM – Aufnahme der sauerstoffinduzierten Rekonstruktion auf einer Cu(113) – Facette. Rastergröße  $69 \text{ \AA} \times 69 \text{ \AA}$ ,  $U_t = -0,98 \text{ V}$ ,  $I_t = 2,2 \text{ nA}$ . Im Verlauf einer Doppelreihe springt der Abstand zur benachbarten Doppelreihe um  $4,4 \text{ \AA}$  gemäß einem elementaren Stufenabstand. Die Relaxation der Doppelreihe zeigt sich in einem kleinen Versatz der gemeinsamen Reihe um ca.  $0,6 \text{ \AA}$  (Pfeil).*

Im Unterschied zu der Vierfachreihen – Struktur weisen die Doppelreihen als zusätzliches Strukturmerkmal sogenannte "Superatome" auf. Ähnliche Konfigurationen sind auf der Cu(110)–c(6×2)–O Oberfläche, die eine im Vergleich zur Cu(110)–p(2×1)–O Fläche von 1/2 Monolage erhöhte Sauerstoffbedeckung von 2/3 Monolagen aufweist und deren Strukturmodell in Abbildung 40 dargestellt ist, beobachtet worden [Feidenhans'1 90b, 91].

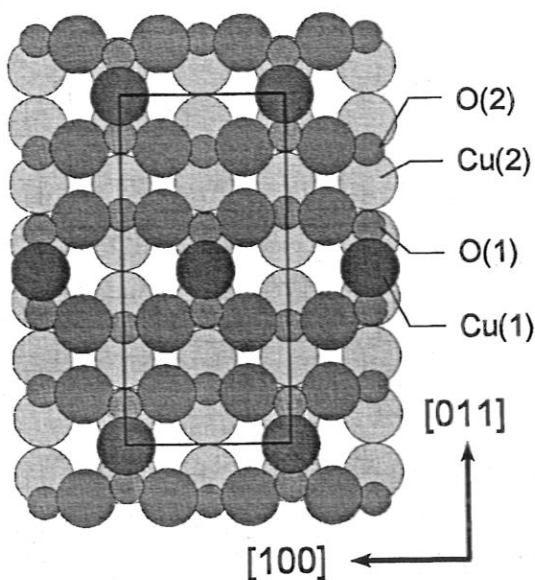
Das Strukturmodell, welches aus einer Kombination von Studien mit Rastertunnelmikroskopie, Röntgenbeugung und "effective-medium" – Rechnungen entwickelt wurde, läßt sich kurz folgendermaßen beschreiben: Auf drei Gitterabstände entlang der [110] – Richtung entfallen je eine fehlende Reihe und zwei Cu–O–Cu – Reihen, im Gegensatz zur Cu(110)–p(2×1)–O Struktur, wo jede zweite Reihe fehlt und Cu–O–Cu – Reihen in den übrigen Reihen gebildet werden. Dies bedingt die höhere Sauerstoffbedeckung von 2/3 Monolagen. Die Cu–O–Cu – Ketten auf der Cu(110)–c(6×2)–O Oberfläche sind paarweise durch Cu – Atome, welche Koordinationen mit jedem zweiten Sauerstoffatom entlang der Kette eingehen, verbunden. Diese "Superatome" befinden sich zwischen  $0,45 \text{ \AA}$  [Dorenbos 93] und  $0,87 \text{ \AA}$  [Zuschke 93] oberhalb der übrigen Atome und spannen die c(6×2) – Überstruktur auf. Der Abstand von Cu – Atomen, die mit Superatomen koordiniert sind, beträgt längs der [100] – Richtung gemessen ähnlich wie auf der Cu(110)–p(2×1)–O Struktur  $3,57 \text{ \AA}$  [Feidenhans'1 91] und liegt damit nahe am Volumenwert. Entlang der im Volumen dichten [110] – Richtung wurden alternierende Abstände

von 4,55 Å bzw. 3,12 Å zwischen den Cu - Atomen gefunden [Feidenhans'191]. Die Sauerstoffatome sind in zwei unterschiedlichen Plätzen angeordnet, wodurch es zu einem "buckling" der Cu—O—Cu - Ketten kommt. Während als sicher gilt, daß der Sauerstoff in dem einen Platz ("O(2)") vierfach koordiniert ist und sehr den Sauerstoffplätzen auf der Cu(110)-p(2×1)-O Oberfläche ähnelt [Besenbacher 93], wurde für den anderen Platz in einer Ionenstreuanalyse relativ zum Cu(1) - Atom eine laterale Verschiebung von 1,76 Å in [110] - Richtung und eine vertikale Verschiebung von -0,05 Å diagnostiziert [Dorenbos 93].

Eine Analogie zur beobachteten Doppelreihenstruktur besteht nun insoweit, als dort ebenfalls Superatome auftreten, welche im Zentrum von vier weiteren

Cu - Atomen lokalisiert sind. Wie bereits festgestellt, beträgt der Abstand von Cu - Atomen der zweiten Lage senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$  - Richtung 3,6 Å, was diesem Modell entspricht. Längs der  $[1\bar{1}0]$  - Richtung ist allerdings der Abstand dieser Cu - Atome gegenüber dem entsprechenden Abstand von 4,55 Å in der Cu(110)-c(6×2)-O Struktur auf ca. 5,3 Å vergrößert. Dadurch ergibt sich hier unter Zugrundelegung der aus den RTM - Messungen erhaltenen z-Koordinate für Cu(1) ein größerer Abstand  $d(\text{Cu}(1)\text{—Cu}(2))$  von 3,3 Å gegenüber dem entsprechenden Modellwert von 2,92 Å. Weil aber der Abstand zwischen den Cu - Atomen in den Dimeren mit 3,6 Å analog zur Modellvorstellung der Cu(110)-c(6×2)-O Fläche ist, kann geschlossen werden, daß der Abstand  $d(\text{Cu}(1)\text{—O}(1))$ , der für die Bindung auf Cu(110) als wesentlich vermutet wird und dem daher eine für den Abstand der Cu—O—Cu - Ketten stabilisierende Wirkung zugeschrieben wird [Feidenhans'191], sich nicht wesentlich davon unterscheidet.

Die Dichte der Cu - Atome in den Doppelreihen parallel zur  $[1\bar{1}0]$  - Richtung unterscheidet sich zur Cu(110)-c(6×2)-O Struktur: Auf der rekonstruierten Cu(113)-O Teilfläche sind innerhalb einer Periode von 17,7 Å (sieben Gitterabstände) drei



**Abbildung 40:** Kugelmodell der Cu(110)-c(6×2)-O Struktur. Kleine Kreise stellen Sauerstoffatome dar, große Kreise Kupferatome. Höher gelegene Cu - Atome sind mit dunkleren Schattierungen versehen. Neben der kristallographischen Haupttrichtungen sind je ein Vertreter der nicht äquivalenten Atome Cu(1), Cu(2), O(1) und O(2) sowie eine Einheitszelle gekennzeichnet.

Cu – Atompaae lokalisiert, zwischen denen sich vermutlich jeweils ein Sauerstoffatom befindet. An Cu(110)-c(6x2)-O sind jedoch auf einer Periodenlänge von 15,34 Å (sechs Gitterabstände) vier Cu—O—Cu – Ketten festzustellen. Die Dichte dieser Cu—O—Cu – Paare entlang dieser Richtung ist damit gegenüber der entsprechenden Dichte auf der Cu(110)-c(6x2)-O Fläche um etwa die Hälfte von  $(3,84 \text{ Å})^{-1}$  auf  $(5,9 \text{ Å} \pm 0,2 \text{ Å})^{-1}$  reduziert. In den großen Atomabständen an sich und der Tatsache, daß ein Cu-Paar pro Periode nicht an stabilisierende Superatome angebunden ist, liegt vermutlich der Grund für die in den RTM – Messungen beobachtete starke Streuung der Atomabstände längs der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung.

Diese vergrößerten Atomabstände haben darüberhinaus zur Folge, daß die Sauerstoffbedeckung in den Doppelreihen entsprechend reduziert ist. Eine Abschätzung der Sauerstoffbedeckung für in Doppelreihen rekonstruierten Cu(113) – Facetten ist schwierig, weil über die Struktur der unterhalb der Reihen befindlichen Lage zu wenig bekannt ist. Oben konnte zwar gezeigt werden, daß in den sichtbaren Reihen unterhalb der Doppelreihen der mittlere Atomabstand längs der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung etwa ebenso groß ist wie in den Doppelreihen, was aber bei einer Annahme von Sauerstoffplätzen in der langen Brücke ebenso zu einer Reduzierung der gebundenen Sauerstoffatome führt.

### 4.2.3.3 Diskussion der sauerstoffinduzierten Strukturen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Experimente beschrieben, die zur Ausbildung einer facettierten Oberfläche nach Adsorption von Sauerstoff auf einer Cu(115) – Oberfläche führten. Es zeigte sich, daß auf den einzelnen Facetten Rekonstruktionen auftreten, in die z.T. auch tiefere Lagen involviert sind.

Die Auswertung der RTM – Daten ergab, daß auf den rekonstruierten Facetten Strukturelemente vorhanden sind, wie sie auch auf den niedrigindizierten Cu(100)–O- und Cu(110)–O – Flächen auftreten. Diese Strukturen sind gekennzeichnet durch die Ausbildung von Cu—O—Cu – Ketten, welche eine Reduzierung der Koordinationszahl dieser Cu – Atome bedingt, was erwiesenermaßen energetisch eine sehr günstige Konfiguration ist. Modellrechnungen legen nahe, daß der Energiegewinn durch die Ausbildung derartiger Ketten auf der Cu(100)–( $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R 45 °–O – Fläche nahezu das Dreifache des entsprechenden Wertes von Cu(110)–p(2×1)–O beträgt. Bei der Analyse der Oberflächenstrukturen der auftretenden Facetten trat hervor, daß die Strukturen auf den (104)- und (014) – Facetten stark mit der sauerstoffinduzierten Rekonstruktion auf der Cu(100) – Oberfläche assoziiert ist, während die übrigen Strukturen auf den (113) – Facetten Gemeinsamkeiten mit den p(2×1)–O- und c(6×2)–O – Rekonstruktionen der Cu(110) – Oberfläche zeigten.

Es erscheint daher plausibel, daß die Triebkraft für die Facettierung in der Ausbildung dieser energetisch günstigen, nahezu eindimensionalen, Strukturen auf den (014)- und (104) – Facetten liegt und daß dadurch die Randbedingungen für die Rekonstruktion auf den Cu(113)–O – Teilflächen festgelegt werden.

Die festgestellten Korrelationen der geometrischen Anordnung der Atome auf den (113)–O – Facetten bestätigen diese Vermutung. Auf diesen Teilflächen sind nur Strukturen zu beobachten, deren Periodizität senkrecht und entlang der  $[1\bar{1}0]$  – Richtung derart ausgeprägt ist, daß sie mit der Änderung der Stufenlänge in  $[1\bar{1}0]$  – Richtung kompatibel sind. Dies führt im Fall der Doppelreihen sogar zu einer Bildung von Lücken, welche wegen der damit verbundene hohen Atomabstände energetisch aufwendig sein dürfte. Im Gegensatz dazu ist die Struktur auf den Terrassen der (104)- und (014) – Teilflächen im Vergleich zu der prägenden Cu(100)–( $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R 45 °–O – Struktur wenig verändert.

Die komplexe Struktur auf diesen Facetten ist damit vermutlich eine Folge der Ausbildung der Cu(104)–O und Cu(014)–O Flächen und deren Cu—O—Cu – Ketten in den Terrassen. Diese Vermutung wird gestützt durch kürzlich angestellte Adsorptionsexperiment von Sauerstoff auf einer sauberen Cu(113) – Oberfläche, bei denen die hier auftretenden Strukturmerkmale wie die Doppelreihenbildung nicht gefunden wurde [Wolf 95].

## 5 Zusammenfassung

Im Hinblick auf die grundsätzliche und praktische Bedeutung von Stufen in der Oberflächenphysik war es Ziel dieser Arbeit, die Struktur der gestuften Cu(115) – Oberfläche auf atomarer Skala zu analysieren sowie die Stufendynamik und das Adsorptionsverhalten auf dieser Oberfläche zu charakterisieren. Dies ist mittels Rastertunnelmikroskopie gelungen.

In diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß diese Oberfläche stabile monoatomare Stufen ausbildet. Als neuartiges Phänomen wurden Doppelstufen gefunden, welche das dynamische Verhalten bei Raumtemperatur bestimmen; die physikalischen Parameter dieser Stufen wurden im Rahmen einer makroskopischen Theorie analysiert. Die Adsorption von Sauerstoff setzt an Stufenkanten ein und führt zu einer vollständigen Facettierung der Oberfläche. Die Struktur der dabei auftretenden Facettenflächen wurde auf atomarer Skala aufgeklärt. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

In den RTM – Untersuchungen an der sauber präparierten Oberfläche konnte zunächst die aus der Volumenstruktur abgeleitete Modellvorstellung hinsichtlich der mittleren Stufendichte und der Richtung der Stufen bestätigt werden. Anhand atomar aufgelöster Aufnahmen konnte indirekt nachgewiesen werden, daß die detektierten Stufen monoatomare Höhe aufweisen. Allerdings wurde auch deutlich, daß es durch den endlichen Radius der Tunnelspitze bei der Abbildung von Oberflächenstrukturen in unmittelbarer Nähe von Stufenkanten zu Projektionseffekten kommen kann, welche die Interpretation derartiger Aufnahmen erschweren.

Durch die Analyse der Positionen regulärer Stufen wurde die Wechselwirkung zwischen diesen charakterisiert. Die experimentell gewonnenen Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei der elastischen Wechselwirkung neben dem harmonischen Anteil zusätzlich repulsive Anteile höherer Ordnung existent sind. Die Repulsion zwischen den monoatomaren Stufen ist so groß, daß an diesen keinerlei Kinken beobachtet werden, weshalb sich die reguläre Stufenstruktur als ortsfest darstellt.

Des Weiteren konnte in den RTM – Messungen an der sauberen Cu(115) – Oberfläche die Ursache für die in vorausgegangenen Ionenstreuexperimenten an dieser Oberfläche gefundene Defektintensität identifiziert werden. Die Messungen zeigen, daß neben der regulären Stufenstruktur Doppelstufen existieren, deren Dichte einer lokalen Fehlorientierung der Oberfläche von bis zu  $2^\circ$  entspricht. An diesen Doppelstufen findet eine ausgeprägte Wanderung von Kinken, deren Länge senkrecht zur Stufenrichtung einem regulären Stufenabstand entspricht, statt. Aufgrund einer atomar aufgelösten RTM – Messung konnte dargelegt werden, daß sich eine Doppelstufe als eine (112) – Mikrofacette beschreiben



läßt.

Die Doppelstufen wurden auf der Basis von über 400 zeitlich aufeinanderfolgenden RTM – Aufnahmen einer Rasterstelle charakterisiert. Es zeigte sich, daß eine Doppelstufe durch die Fixierung eines Endes mit einem Verunreinigungscluster ausgezeichnet war, und ein Verhalten aufwies, welches für Gleichgewichtsfluktuationen typisch ist. An dieser Stufe, deren Korrelationslänge sich zu  $\xi = 59 \text{ \AA}$  ergab, wurde aus der Analyse einer adäquaten Stufenkorrelationsfunktion die Aktivierungsenergie zur Erzeugung einer Kinke von  $E_a = 1890 \text{ K}$  gemäß einer Kinkenkonzentration von 0,33 % konstatiert. Die zeitliche Entwicklung der Stufenpositionen an festen Orten der Stufe wurde durch eine weitere Stufenkorrelationsfunktion quantitativ erfaßt. Dabei wurde sichtbar, daß diese sich gut durch ein Potenzgesetz beschreiben läßt, aus dessen Exponenten ( $\alpha = 0,27$ ) als dominierender Massentransportmechanismus die Diffusion entlang von Stufenkanten identifiziert werden konnte.

Sauerstoff adsorbiert leicht auf der gestuften Cu(115) – Oberfläche. Entsprechende Ionenstreuergebnisse konnten durch die *in situ* Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur bestätigt werden. In verschiedenen derartigen Adsorptionsexperimenten wurde deutlich, daß Sauerstoffatome bevorzugt an Doppelstufen adsorbieren, weshalb die Adsorptionskinetik und damit der Haftkoeffizient stark von Fehlorientierungen der Oberfläche abhängen. Untersuchungen an einer mit Sauerstoff gesättigten Rasterstelle zeigten eine Umordnung der Atome in eine  $c(5 \times 5)$  – Struktur, innerhalb derer Ansätze zur Ausbildung von Mikrofacetten in der Größenordnung von bis zu  $25 \text{ \AA}$  feststellbar sind.

Eine Erhöhung der Temperatur auf  $210^\circ \text{ C}$  führte zu einer ausgeprägten Facettierung der Oberfläche in (104)–O-, (014)–O- und (113)–O – Facetten. Durch Sauerstoffdesorption bei ca.  $460^\circ \text{ C}$  kann die Facettierung vollständig rückgängig gemacht und die ursprüngliche Stufenstruktur wiederhergestellt werden. Wie kurzes Anlassen ( $210^\circ \text{ C}$ ) nach Adsorption bei Raumtemperatur gezeigt hat, ist die Facettierung ein thermisch aktivierter Prozeß.

Die Analyse der Oberflächenstrukturen auf den rekonstruierten Teilflächen ergibt z.T. deutliche Analogien zu den gut untersuchten sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen Cu(100)–( $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R  $45^\circ$ –O, Cu(110)–p(2×1)–O und Cu(110)–c(6×2)–O. So fanden sich auf den (104)–O- und (014)–O – Teilflächen die charakteristischen Cu–O–Cu – Ketten, von denen bekannt ist, daß sie energetisch sehr günstig sind. Aus den RTM – Daten ergab sich, daß die auf Cu(100)–( $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ) R  $45^\circ$ –O stark ausgeprägte laterale Relaxation der Cu – Atome in den Cu–O–Cu – Ketten von  $0,3 \text{ \AA}$  senkrecht zur Kettenrichtung im Fall der (104)–O- und (014)–O – Teilflächen auf einen Wert von ca.

0,1 Å zurückgeht.

Für die (113)-O - Facetten wurde eine sehr komplexe  $c(7 \times 12)$  Rekonstruktion ausgemacht, welche bis in tiefere Lagen reicht. Zum überwiegenden Teil bestehen die zentralen Strukturelemente dieser Rekonstruktion in Doppelreihen, welche in Blöcke unterteilt sind und pro Block ein "Superatom" in einem vierfach koordinierten Platz lokalisiert haben. Die Periodizität längs der Doppelreihen erweist sich in Verbindung mit ihrem Abstand kompatibel zu der durch die (104)-O- und die (014)-O - Teilflächen vorgegebenen Geometrie. Bezüglich des Abstandes der Cu - Atompaaire in den Doppelreihen und des Auftretens der Superatome existieren Gemeinsamkeiten mit den bekannten genannten Überstrukturen. Längs der Stufenrichtung aber ist der mittlere Abstand der Atompaaire gegenüber dem entsprechenden Wert auf den Überstrukturen der Cu(110)-O Oberflächen auf nicht kommensurable Weise erhöht.

Die Überstruktur auf den (104)-O- und (014)-O - Flächen ist also weitgehend an die energetisch sehr günstige Cu(100)- $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ$ -O Überstruktur angepaßt, während die übrigen Facetten längs der Stufenrichtung Merkmale aufweisen, die auf niedrigindizierten Oberflächen nicht zu beobachten sind. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß die Triebkraft der Facettierung in der Ausbildung der Cu—O—Cu - Ketten auf den symmetrisch zur (110) - Ebene angeordneten Teilflächen liegt und die Rekonstruktion auf den (113) - Facetten durch die dadurch vorgegebenen Randbedingungen geprägt ist.

#### *Ausblick*

Gestufte Oberflächen zeigen eine Reihe von Eigenschaften, in denen sie sich von niedrigindizierten Einkristalloberflächen unterscheiden. Zum einen betrifft dies Prozesse an der Oberfläche wie die heterogene Katalyse, chemische Reaktionen oder das Filmwachstum, die durch das an den Stufenkanten erhöhte Adsorptionsvermögen beeinflusst werden. Zum anderen zeigen derartige Oberflächen eine unterschiedliche Entwicklung der Morphologie bei zunehmenden Temperaturen, was sich auch auf Massentransportprozesse, wie sie für Oberflächenrekonstruktionen notwendig sind, auswirkt.

Diese Tatsachen wurden durch die hier vorgestellten Untersuchungen an der Cu(115) - Oberfläche bestätigt. An der sauberen Oberfläche wurden neben einer ortsfesten Stufenstruktur Doppelstufen diagnostiziert, entlang derer ausgeprägte Massentransporte zu beobachten waren. An diesen Stufen findet eine bevorzugte Anlagerung von Sauerstoff statt, so daß sie als Keimzellen für die der Facettierung vorausgehenden Umordnungsprozesse ausgemacht werden konnten.

Die geometrische Struktur auf den Facetten konnte mittels Rastertunnelmikroskopie

weitgehend aufgeklärt werden. Bezüglich der (104)-O – Flächen existierten bereits Strukturvorschläge, welche auf die Facetten weitgehend übertragen werden konnten. Die wesentlichen Merkmale der sehr komplexen Überstruktur auf den Cu(113)-O Teilflächen, deren Beschreibung mit Beugungsmethoden wegen ihrer großen Einheitszellen vermutlich sehr schwierig gewesen wäre, konnten hier mittels Rastertunnelmikroskopie gefunden werden.

Auf der Grundlage aus den hieraus gewonnenen Ergebnisse ist nun eine Erweiterung der Kenntnisse über diese Strukturen denkbar, wofür verschiedene Methoden in Betracht kommen. Die Atompositionen auf den Teilflächen, welche in dieser Arbeit z.T. durch einen auf den bekannten sauerstoffinduzierten Überstrukturen von Cu(100) und Cu(110) basierenden Analogieschluß qualitativ bestimmt wurden, könnten mittels Ionenstreuungsspektroskopie überprüft und quantifiziert werden. Als besonderer Vorteil dieser Methode sollte sich hier neben der Tatsache, daß die Daten im Zweierstoßmodell interpretiert werden und daher die Experimente mit relativ niedrigem Aufwand simuliert werden können, die Massenempfindlichkeit erweisen, welche eine getrennte Aufnahme von an Kupfer- bzw. an Sauerstoffatomen gestreuten Ionen ermöglicht.

Eine weitergehende Charakterisierung der Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs ist durch Untersuchungen mit Thermodesorptions – Spektroskopie zu erwarten. Ergänzend hierzu erscheinen auch Adsorptionsexperimente sinnvoll, in denen die katalytische Selektivität des Adsorbats vom Bindungszustand des Kupfers dominiert wird. Weil Kupferatome in Cu—O—Cu – Ketten im Gegensatz zu regulären Oberflächenatomen nahezu einwertig vorliegen, wären daher derartige Experimente auf die Struktur der Oberfläche selektiv [Schubert 95].

Durch einen Einsatz von Beugungsmethoden könnten die periodischen Strukturen der Oberfläche über die bisherigen Experimente an Cu(104)-O hinaus erfaßt werden. Detaillierte Aussagen über die mittleren Atompositionen sowie über etwaige Lagenrelaxationen sollten zusammen mit den Ergebnissen der übrigen vorgeschlagenen Experimente zu einem umfassenden Verständnis der Facettenstrukturen führen, während ein erfolversprechender Ansatz zur Untersuchung der Bildungsmechanismen der Facettierung in weiteren rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen, in denen bei erhöhten Proben Temperaturen die Adsorption *in situ* beobachtet wird, zu sehen ist.

## 6 Literaturverzeichnis

- Abernathy D. L., Mochrie S. G. J., Zehner D. M., Grübel G., Gibbs D., *Physical Review Letters* 69 (1992) 941
- Algra A. J., Suermeijer E. P. T., Boers A., *Surface Science* 128 (1983) 207
- Bader M., Puschmann A., Ocal C., Haase J., *Physical Review Letters* 57 (1986) 3273
- Bardeen J., *Physical Review Letters* 6 (1961) 57
- Baron K., Blakely D. W., Somorjai G. A., *Surface Science* 41 (1974) 45
- Bartelt N. C., Einstein T. L., Williams E. D., *Surface Science Letters* 240 (1990) L591
- Bartelt N. C., Goldberg J. L., Einstein T. L., Williams E. D., *Surface Science* 273 (1992a) 252
- Bartelt N. C., Einstein T. L., Williams E. D., *Surface Science* 276 (1992b) 308
- Bartelt N. C., Goldberg J. L., Einstein T. L., Williams E. D., Heyraud J. C., Metois J. J., *Physical Review B* 48 (1993) 15453
- Bartelt N. C., Einstein T. L., Williams E. D., *Surface Science* 312 (1994) 411
- Becker R., Wolkow R., in: *Scanning Tunneling Microscopy, Solid Surfaces VI*, Eds. G. Ertl, R. Gomer (Springer, Berlin, 1986) S. 149
- van Beijeren H., *Physical Review Letters* 38 (1977) 993
- van Beijeren H., Nolden I., in: *Structure and Dynamics of Surfaces, Vol. II*, Eds. Schommers W., von Blanckenhagen P. (Springer, Berlin, 1987) S. 259
- Bertel E., *Applied Physics A* 53 (1991) 356
- Besenbacher F., Jensen F., Laegsgaard E., Mortensen K., Steensgaard I., *Journal of Vacuum Science & Technologie B* 9 (1991) 874

- Besenbacher F., Norskov J. K., Progress in Surface Science 44 (1993) 5
- Besocke K. H., Surface Science 181 (1987) 145
- Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., Applied Physics Letters 40 (1982a) 178
- Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., Physical Review Letters 49 (1982b) 57
- Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E., Physical Review Letters 50 (1983) 120
- Blanchard D. L., Thomas D. F., Xu H., Engel T., Surface Science 222 (1989) 477
- Bonzel H. P., in: Surface Mobilities on Solid Materials, Ed. Binh V. T., NATO ASI Series, Vol. 86, (Plenum Press, New York, London, 1983) S. 195
- Boulliard J. C., Sotto M. P., Surface Science 177 (1986) 129
- Breeman M., Boerma D. O., Surface Science 270 (1992) 224
- Breeman M., Boerma D. O., Surface Science 287 (1993) 881
- Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., Philosophical Transactions of the Royal Society of London 243A (1951) 299
- Cao Y., Conrad E. H., Physical Review Letters 64 (1990) 447
- Chua F. M., Kuk Y., Silverman P. J., Physical Review Letters 63 (1989) 386
- Chui S. T., Weeks J. D., Physical Review B 14 (1976) 4978
- Colbourn E. A., Inglesfield J. E., Physical Review Letters 66 (1991) 2006
- Conrad E. H., Aten R. M., Kaufman D. S., Allen L. R., Engel T., den Nijs M., Riedel E. K., Journal of Chemical Physics 84 (1986) 1015
- Conrad E. H., Allen L. R., Blanchard D. L., Engel T., Surface Science 184 (1987a) 227
- Conrad E. H., Allen L. R., Blanchard D. L., Engel T., Surface Science 187 (1987b) 227



- Conrad E. H., Progress in Surface Science 39 (1992) 65
- Conrad E. H., Engel T., Surface Science 300 (1994) 391
- Coulman D. J., Wintterlin J., Behm R. J., Ertl G., Physical Review Letters 64 (1990) 1761
- Cricenti A., Paparazzo E., Scarselli M. A., Moretto L., Selci S., Review of Scientific Instruments 65 (1994) 1558
- di Dio R. A., Zehner D. M., Plummer E. W., Journal of Vacuum Science & Technologie A 2 (1984) 852
- Döbler U., Baberschke K., Stöhr J., Outka D. A., Physical Review B 31 (1985) 2532
- Döbler U., Baberschke K., Vedensky D. D., Pendry J. B., Surface Science 178 (1986) 679
- Dorenbos G., Breeman M., Boerma D. O., Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B 64 (1992) 88
- Dorenbos G., Breeman M., Boerma D. O., Physical Review B 47 (1993) 1580
- Dosch H., Mailänder L., Johnson R.L., Peisl J., Surface Science 279 (1992a) 367
- Dosch H., Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces, Vol. 126 of Springer Tracts in Modern Physics (Springer, Heidelberg, 1992b)
- Dürr H., Fauster T., Schneider R., Surface Science 244 (1991) 237
- Eisner D. R., Einstein T. L., Surface Science 286 (1993) L559
- Engelmann G., Taglauer E., Surface Science 162 (1985) 921
- Ertl G., Surface Science 6 (1967) 208
- Fabre F., Gorse D., Salanon B., Lapujoulade J., Surface Science 175 (1986), L393

- Fauster T., Schneider R., Dürr H., Engelmann G., Taglauer E., Surface Science 189 (1987) 610
- Feenstra R. M., Surface Science 300 (1994) 965
- Feidenhans'l R., Grey F., Johnson R. L., Mochrie S. G. J., Bohr J., Nielsen M., Physical Review B 41 (1990a) 5420
- Feidenhans'l R., Grey F., Nielsen M., Besenbacher F., Jensen F., Laegsgaard E., Stensgaard I., Jacobsen K. W., Norskov J. K., Johnson R. L., Physical Review Letters 65 (1990b) 2027
- Feidenhans'l R., Grey F., Johnson R. L., Nielsen M., Physical Review B 44 (1991) 1875
- Feuchtwang T. E., Cutler P. H., Physica Scripta 35 (1987) 132
- Fink R., Krausch G., Luckscheiter B., Platzer R., Wohrmann U., Schatz G., Physical Review Letters 70 (1993) 2455
- Fowler R. H., Nordheim L., Proceedings of the Royal Society of London A 119 (128) 173
- Frenkel J., Physical Review 36 (1930) 1604
- Frenken J. W. M., Hamers R. J., Demuth J. E., Journal of Vacuum Science & Technology A 8 (1990) 293
- Frenken J. W. M., Kuipers L., Sanders J. B., Faraday Discussions 95 (1993), 27-36
- Frenken J. W. M., Kuipers L., Hoogeman M. S., Berichte der Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie 98 (1994a) 307
- Frenken J. W. M., van Pinxteren H. M., Surface Science 309 (1994b) 728
- Frohn J., Giesen M., Poensgen M., Wolf J. F., Ibach H., Physical Review Letters 67 (1991) 3543
- Garnaes J., Kragh F., Morch K. A., Thölen A. R., Journal of Vacuum Science & Technology A 8 (1990) 441

- Giesen M., Frohn J., Poensgen M., Wolf J. F., Ibach H., *Journal of Vacuum Science & Technology A* 10 (1992) 2597
- Giesen-Seibert M., Jentjens R., Poensgen M., Ibach H., *Physical Review Letters* 71 (1993) 3521
- Giesen-Seibert M., Jentjens R., Poensgen M., Ibach H., *Physical Review Letters* 73 (1994a) 911
- Giesen-Seibert M., Ibach H., *Surface Science* 316 (1994b) 205
- Giesen-Seibert M., *Surface Science* 329 (1995a) 83
- Giesen-Seibert M., Jülich-Report 3051, (1995b)
- Giesen-Seibert M., private Mitteilung (1995c)
- Golovchenko J. A., *Science* 232 (1986) 48
- Gorse D., Lapujoulade J., *Surface Science* 162 (1985) 847
- Grundner M., Heiland W., Taglauer E., IPP-Report 9/8 (1983)
- Hansen L., Stoltze P., Jacobsen K. W., Norskov J. K., *Physical Review B* 44 (1991) 6523
- Hansma P. K., Tersoff J., *Journal of Applied Physics* 61 (1987) R1
- Heiland W., Taglauer E., in: *Solid State Physics, Series Methods of Experimental Physics, Vol. 22*, Eds. Park R. L., Lagally M. G., (Academic Press, Orlando, 1985) S. 299
- Held G. A., Jordan-Sweet J. L., Horn P. M., *Physical Review Letters* 59 (1987) 2075
- Heller E. J., Zhang Z. Y., Lagally M. G., *Physical Review Letters* 71 (1993) 743
- Henzler M., *Applied Physics* 9 (1976) 11
- Herring C., *Physical Review* 82 (1951) 87
- Herring C., in: *Structure and Properties of Solid Surfaces*, Eds. Gomer R., Smith C. S.

(Universtiy of Chicago Press, 1953) S. 5

Hösler W., Behm R. J., Ritter E., IBM Journal of Research and Development 30 (1986)  
403

Hoffmann P., Unwin R., Wyrobisch W., Bradshaw A. M., Surface Science 72 (1978) 635

Holland S. P., Garrison B. J., Winograd N., Physical Review Letters 43 (1979) 220

Ibe J. P., Bey P. P., Brandow S. L., Brizzolara R. A., Burnham N. A., Di Lella D. P., Lee  
K. P., Marrian C. R. K., Colton R. J., Journal of Vacuum Science & Technology  
A 8 (1990) 3570

Jacob W., Dose V., Goldmann A., Applied Physics A 41 (1986) 145

Jacobsen K. W., Norskov J. K., Physical Review Letters 65 (1990) 1788

Jayaprakash C., Rottman C., Saam W.F., Physical Review B 30 (1984) 6549

Jensen F., Besenbacher F., Laegsgard E., Stensgard I., Physical Review B 41 (1990)  
10233

Kariotis R., Lagally M. G., Surface Science 248 (1991) 295

Kellog G. L., Voter A. F., Physical Review Letters 67 (1991) 622

King B. V., O'Connor D. J., Shen Y., Mac Donald R. J., Katayama M., Aono M., Applied  
Surface Science 48-49 (1991) 246

Kono S., Goldberg S. M., Hall N. F. T., Fadley C. S., Physical Review Letters 41 (1978)  
1831

Kopatzki E., Behm R. J., Surface Science 245 (1991) 255

- Kosterlitz J. M., Thouless D. J., J Phys C 5 (1972) L124
- Kosterlitz J. M., Thouless D. J., J Phys C 6 (1973) 1181
- Kuipers L., Hoogeman M. S., Frenken J. W. M., Physical Review Letters 71 (1993) 3517
- Kuk Y., Silverman P. J., Nguyen H. Q., Journal of Vacuum Science & Technology A 6 (1988) 524
- Kuk Y., Silverman P. J., Review of Scientific Instruments 60 (1989) 165
- Kuk Y., Chua F. M., J. Silverman P., Meyer J.A., Physical Review B 41 (1990) 12393
- Lagally M. G., in: Solid State Physics, Series *Methods of Experimental Physics*, Vol. 22, Eds. Park R. L., Lagally M. G., (Academic Press, Orlando 1985) S. 237
- Lang N. D., Physical Review Letters 56 (1986) 1164
- Lapujoulade J., Perreau J., Kara A., Surface Science 129 (1983) 59
- Lapujoulade J., Surface Science 178 (1986) 406
- Lapujoulade J., Surface Science Reports 20 (1994) 191
- van de Lemput L. E. C., van Kempen H., Reports on Progress in Physics 55 (1992) 1165
- Lent C. S., Cohen P. I., Surface Science 139 (1984) 121
- Liang K. S., Sirota E. B., Damic K. L., Hughes G. J., Sinha S. K., Physical Review Letters 59 (1987) 2447
- Lide D. R., Frederikse H. P. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1992)
- Liegl A., Dissertation, Technische Universität Wien, (1992a)
- Liegl A., Taglauer E., Communications Symposium of Surface Science, La Plagne 1992, Ed. Aluot M. (1992b)



- Lloyd G. W., Woodruff D. P., Surface Science 285 (1993) L503
- van Loenen E. J., Dijkkamp D., Hoeven A. J., Lenssinck J. M., Dieleman J., Applied Physics Letters 56 (1990), 1755-1757
- Lucas A. A., Vigneron J. P., Lambin P., Laloyaux T., Derycke I., Surface Science 270 (1992), 74
- Masson L., Barbier L., Cousty J., Salanon B., Surface Science 317 (1994) L 1115
- Masson L., Barbier L., Cousty J., Salanon B., Surface Science 324 (1995) L 378
- Mayer R., Zhang C. S., Lynn K. G., Physical Review B 33 (1986) 8899
- Melmed A. J., Journal of Vacuum Science & Technology B 9 (1991) 601
- Morgan A. E., Somorjai G. A., Journal of Chemical Physics 51 (1969) 3309
- Moritz W., Zuschke R., Pflanz S., Wever J., Wolf D., Surface Science 272 (1992) 94
- Moritz W., Ludwig-Maximilians-Universität München, private Mitteilung (1993)
- Niehus H., Applied Physics A 53 (1991) 388
- Niehus H., Heiland W., Taglauer E., Surface Science Reports 17 (1993) 213
- den Nijs M., Riedel E. K., Conrad E. H., Engel T., Physical Review Letters 55 (1985) 1689
- den Nijs M., Riedel E. K., Conrad E. H., Engel T., Physical Review Letters 57 (1986) 1279
- Onuferko J. H., Woodruff D. P., Surface Science 95 (1980) 555

- Park S. I., Nogami J., Quate C. F., *Physical Review B* 36 (1987) 2863
- Park S. I., Nogami J., Mizes H. A., Quate C. F., *Physical Review B* 38 (1988) 4269
- Park S. I., in: *Scanning Tunneling Microscopy, Series Methods of Experimental Physics, Vol. 27*, Eds. Stroscio J. A., Kaiser W. J. (Academic Press, Boston, 1993) S. 31
- Parkin S. R., Zeng H. C., Zhou M. Y., Mitchell K. A. R., *Physical Review B* 41 (1990) 5432
- Pai W. W., Ozcomert J. S., Bartelt N. C., Einstein T. L., Reutt-Robey J. E., *Surface Science* 309 (1994) 747
- Perderau J., Rhead G. E., *Surface Science* 24 (1971) 555
- Pimpinelli A., Villain J., Wolf D. E., Metois J. J., Heyraud J. C., Elkinani I., Uimin G., *Surface Science* 295 (1993), 143
- Pimpinelli A., Elkinani I., Karma A., Misbah C., Villain J., *Journal of Physics* 6 (1994) 2661
- Poensgen M., Wolf J. F., Frohn J., Giesen M., Ibach H., *Surface Science* 274 (1992) 430
- Quate C. F., *Physics Today* 26 (1986) 26
- Rendulic K. D., Winkler A., *International Journal of Modern Physics B* 7 (1989) 941
- Richter H., Gerhardt U., *Physical Review Letters* 51 (1983) 1570
- van de Riet E., Smeets J. B. J., Fluit J. M., Niehaus A., *Surface Science* 214, (1989) 111
- Robinson M. T., Torrens I. M., *Physical Review B* 9 (1974) 5008
- Robinson I. K., Vlieg E., Ferrer S., *Physical Review B* 42 (1990) 6954
- Robinson I. K., Vlieg E., Hornis H., Conrad E.H., *Physical Review Letters* 67 (1991)

- Rohrer H., Surface Science 300 (1994) 956
- Rottmann C., Wortis M., Physics Reports 103 (1984) 59
- Rousset S., Gauthier S., Siboulet O., Girard J. C., Decheveigne S., Huertagarnica M., Sacks W., Belin M., Klein J., Ultramicroscopy 42 A (1992) 515
- Salanon B., Fabre F., Gorse D., Lapujoulade J., Selke W., Journal of Vacuum Science & Technologie A 6 (1988a) 655
- Salanon B., Fabre F., Lapujoulade J., Selke W., Physical Review B 38 (1988b) 7385
- Sander D., Linke U., Ibach H., Surface Science 272 (1992) 318
- Scheidt A., Richter H., Gerhardt U., Surface Science 205 (1988) 38
- Schömann S., Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (1994)
- Schummers A., Jülich Report N2541 r., (1991)
- Schubert H., Tegtmeyer U., Herein D., Bao X., Muhler M., Schlögl R., Catalysis Letters, im Druck
- Schwartzentruber B. S., Mo Y. M., Kariotis R., Lagally M. G., Webb M. B., Physical Review Letters 65 (1990) 1913
- Schwartzentruber B. S., Matzke C. M., Kendall D. L., Houston J. E., Surface Science 329 (1995) 83
- Schwoebel R. L., Journal of Applied Physics 37 (1966) 3682
- Schwoebel R. L., Journal of Applied Physics 40 (1969) 614
- Schubert H., Tegtmeyer U., Herein D., Bao X., Muhler M., Schlögl R., Catalysis Letters (1995), im Druck

- Selke W., Oitmaa J., Surface Science Letters 198 (1988) L346
- Sharma A. K., Vispute R. D., Ogale S. B., Joag D. S., Journal of Vacuum Science & Technology B 10 (1992) 1208
- Simmons J., Journal of Applied Physics 34 (1963) 1793
- Somorjai G. A., van Hove M. A., Progress in Surface Science 30 (1989) 201
- Sotto M., Surface Science 260 (1992) 235
- Speller S., Molitor S., Röthig C., Bomermann J., Heiland W., Surface Science 312 (1994) L748
- Stoltze P., Journal of Physics 6 (1994) 9495
- Stumpf R., Scheffler M., Surface Science 307 (1994) 501
- Taglauer E., Journal of Physics E 8 (1975) 768
- Taglauer E., Applied Physics A 38 (1985) 161
- Taglauer E., Applied Physics A 51 (1990a) 238
- Taglauer E., in: Ion Spectroscopies for Surface Analysis, Series *Methods of Surface Characterisation*, Vol. 2, Eds. Czanderna A. W., Hercules D. M., (Plenum Press, New York, 1991) S. 363
- Taglauer E., Matematisk - fysike Meddelelser 43 (1993) 643
- Taglauer E., Surface Science 300 (1994) 64
- Tersoff J., R. Hamann D., Physical Review Letters 50 (1983) 1998
- Tersoff J., R. Hamann D., Physical Review B (1985) 805
- Thompson K. A., Fadley C. S., Surface Science 146 (1984) 281
- Tian Z. J., Rahman T. S., Physical Review B 47 15 (1993) 9751

- Tobin J. G., Klebanoff L. E., Rosenblatt D. H., Davis R. F., Umbach G., Baca A. E., Shirley D. A., Huang Y., Kang W. M., Tong S. Y., *Physical Review B* 26 (1982) 7076
- Tromp R. M., *Journal of Physics* 1 (1989) 10211
- Tsukada M., Kobayashi K., Isshiki N., Kageshima H., *Surface Science Reports* 13 (1991) 265
- Tsukada M., Schimizu T., Watanabe S., Isshiki N., Kobayashi K., *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993a) 1352
- Tsukada M., Kobayashi K., Isshiki N., Watanabe S., Kageshima H., Schimizu T., in: *Scanning Tunneling Microscopy III*, Eds. Wiesendanger R., Güntherrodt H. J. (Springer, Berlin, Heidelberg, 1993b) S. 77
- Villain J., Greppe D. R., Lapujoulade J., *J. Phys. F* 15 (1985) 809
- Wandelt K., *Surface Science* 251 (1991) 387
- Wang X. S., Goldberg J. L., Bartelt N. C., Einstein T. L., Williams E. D., *Physical Review Letters* 65 (1990) 2430
- Watanabe M. O., Kinno T., *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993) L1266
- Webb M. B., Men F. K., Schwartzentruber B. S., Kariotis R., Lagally M. G., *Surface Science* 242 (1991) 23
- Weeks J. D., in: *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, Ed. Riste T., (Plenum, New York, 1980) S. 293
- Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, (Oxford University Press, Oxford, 1985)
- Wever J., *Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München* (1989)
- Williams E. D., *Surface Science* 300 (1994) 502



- Wintterlin J., Schuster R., Coulman D. J., Ertl G., Behm R. J., *Journal of Vacuum Science & Technology B* 9 (1991) 902
- Wintterlin J., Behm R. J., in: *Scanning Tunneling Microscopy I*, Eds. Wiesendanger R., Güntherrodt H. J., (Springer, Berlin, Heidelberg, 1992) S. 39
- Wöll Ch., Wilson R. L., Chiang S., Zeng H. C., Mitchell K. A. R., *Physical Review B* 42 (1990) 11926
- Wolf J. F., Vicenzi B., Ibach H., *Surface Science* 249 (1991) 233
- Wolf S., private Mitteilung, 1995
- Wollschläger J., Luo E. Z., Henzler M., *Physical Review B* 44 (1991) 13031
- Wuttig M., Franchy R., Ibach H., *Surface Science* 213 (1989a) 103
- Wuttig M., Franchy R., Ibach H., *Surface Science* 224 (1989b) L979
- Yang W. S., Jona F., Marcus P. M., *Physical Review B* 27 (19983) 1394
- Yang H. N., Lu T. M., Wang G. C., *Physical Review Letters* 63 (1989) 1621
- Yarmoff J. A., Cyr D. M., Huang J. H., Kim S., Williams R. S., *Physical Review B* 33 (1986) 3856
- Young R., Ward J., Scire F., *Physical Review Letters* 27 (1971) 922
- Zandvliet H. J. W., Elswijk H. B., van Loenen E., Tsong I. S. T., *Physical Review B* 46 (1992) 7581
- Zeng H. C., McFarlane R. A., Mitchell K. A. R., *Surface Science* 208 (1989) L7
- Zeng H. C., Mitchell K. A. R., *Surface Science* 239 (1990) L571
- Zeppenfeld P., Kern K., David R., Comsa G., *Physical Review Letters* 62 (1989) 63

Zuschke R., Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (1993)

# Dank

Ein herzliches Dankeschön an alle, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. J. Peisl danke ich für seine spontane Bereitschaft, die akademische Betreuung dieser Dissertation zu übernehmen, womit er die Voraussetzung für die Entstehung dieser Arbeit schuf.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. E. Taglauer für den interessanten Themenvorschlag sowie die Betreuung und Unterstützung während der letzten Jahre. Indem er große fachliche Kompetenz mit hoher menschlicher Qualität vereint, schafft er eine gelöste wie angenehme Arbeitsatmosphäre, in der Diskussionen jederzeit möglich sind. Diese finden zielführend, konstruktiv und auch humorvoll statt, was die Grundlage für die stets fruchtbare Zusammenarbeit bildete. Seine Aufgeschlossenheit und Toleranz ermöglichten mir die Realisierung vieler meiner Vorstellungen hinsichtlich der Konzeption der Apparatur und den Besuch von Fortbildungsveranstaltungen.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. V. Dose für die freundliche Aufnahme in die Abteilung und die Unterstützung der Vortragsarbeit.

Die umfangreichen apparativen Arbeiten wären ohne den außerordentlichen Einsatz, die Kreativität, die Fertigkeiten und den Humor von Franz Schuster nicht so effektiv und präzise erfolgt. Ganz herzlich sei ihm dafür gedankt.

Auch bei den Mitarbeitern der Werkstätten bedanke ich mich für die Anfertigung vieler feinmechanischer Werkstücke.

Gemeinsam mit den Herren Dr. Ch. Linsmeier und St. Labich wurde so manches Computerproblem gelöst, wofür ich ihnen dankbar bin.

Frau Treske und Frau Sombach halfen dankenswerterweise zügig und sorgfältig bei der Aufbereitung einiger Graphiken.

Für den Austausch von Erfahrungen und konstruktive wissenschaftliche Diskussionen danke ich den Herren Prof. Dr. I. S. T. Tsong, Prof. Dr. H. Ibach, Prof. Dr. E. Bertel sowie Dr. M. Schmid. Herr Prof. Tsong hat darüberhinaus großen Anteil an der erfolgreichen Inbetriebnahme des Rastertunnelmikroskops, indem er mich in der Kunst des

Spitzenätzen unterwies und entscheidend mithalf, atomare Auflösung an Si-Überstrukturen an dieser Apparatur zu zeigen.

Darüberhinaus sei allen weiteren Mitarbeitern in der Abteilung für die kollegiale Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft gedankt.

Schließlich bin ich auch dem Sonderforschungsbereich 338 der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankbar für die finanzielle Unterstützung während eines Abschnitts dieser Arbeit.