

Nicole Reinecke

Adsorbatinduziert selbstorganisierende Nanostrukturen auf Cu(11n)-Oberflächen

Adsorbate-Induced Self-Organising
Nanostructures on Cu(11n)-Surfaces

IPP 9/130

Mai 2001

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
Boltzmannstraße 2, D-85748 Garching bei München

**Adsorbatinduziert selbstorganisierende
Nanostrukturen auf Cu(11n)-Oberflächen**

Adsorbate-Induced Self-Organising
Nanostructures on Cu(11n)-Surfaces

Nicole Reinecke

Dieser IPP-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt. Die Arbeit entstand im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen dem IPP und EURATOM auf dem Gebiet der Plasmaphysik. Alle Rechte vorbehalten.

This IPP-Report has been printed as author's manuscript elaborated under the collaboration between the IPP and EURATOM on the field of plasma physics. All rights reserved.

Mai 2001

Zusammenfassung

Bei der Strukturierung von Oberflächen sind die adsorbatinduziert selbstorganisierenden Nanostrukturen von besonderem Interesse. Gerade bei der Sauerstoffadsorption auf Metalloberflächen, die zunächst aufgrund einer gewünschten Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion untersucht wurde, treten vielseitige Rekonstruktionen auf. Die auftretenden Oxidationsprozesse sind dabei bisher weitgehend unbekannt.

Bei der Adsorption von Sauerstoff oberhalb Raumtemperatur zerfällt die gestufte Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche in drei verschiedene Facettenflächen. Das Ziel dieser Arbeit war es, auf atomarer Skala die Kinetik der sauerstoffinduzierten Facettierung der gestuften Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche zu untersuchen, um damit das Wachstum solcher Nanostrukturen erklären und beeinflussen zu können.

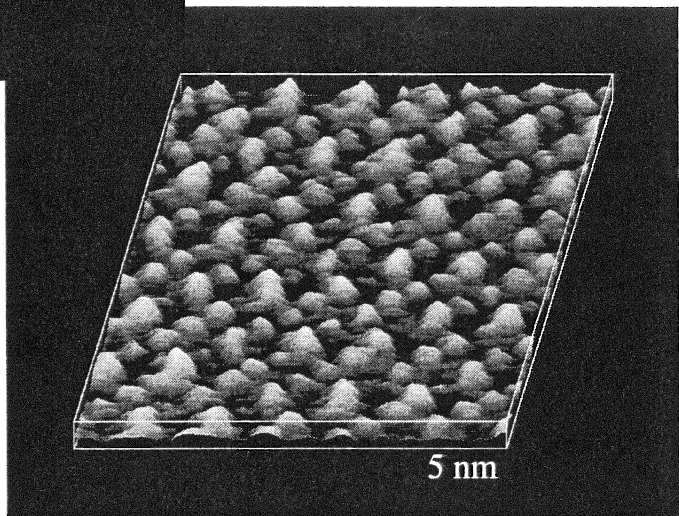
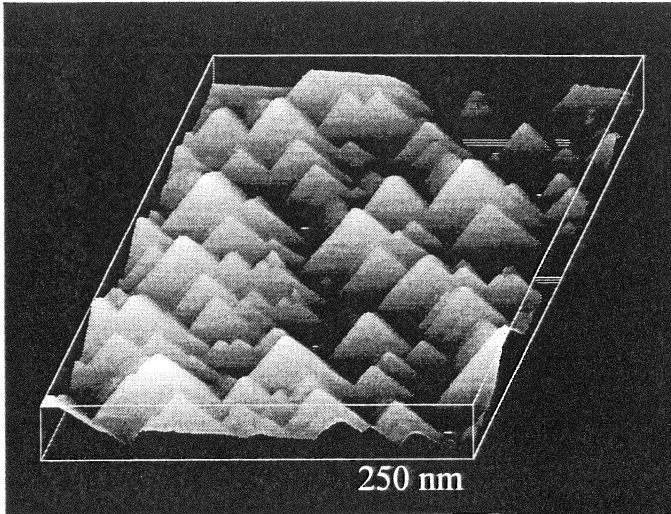
Aus Rastertunnelmikroskopie-Messungen konnte gefolgert werden, daß das Wachstum der Facetten auf einen Nukleations- und Wachstumsprozeß zurückzuführen ist. Es kommt anfangs zur Ausbildung von Cu-O-Cu-Ketten, die durch weiteres Wachstum und durch Selbstorganisation auf der Oberfläche zur letztendlichen Facettenstruktur und -größe führen. Mit Hilfe eines Nukleations- und Wachstumsmodells wurde eine Diffusionsbarriere von 1,4 eV für die Cu(115)-Oberfläche und von 1,05 eV für die Cu(119)-Oberfläche bestimmt. Die Größe dieser Facetten kann durch die Temperatur und den Sauerstoffpartialdruck während des Adsorptionsvorganges variiert werden. Dabei können Nanostrukturen mit typischen Längen von 5 nm bis 60 nm gezielt hergestellt werden.

Weiterhin stellte sich die Frage nach der Stabilität dieser Facettenstrukturen. Gegenüber thermischer Behandlung blieben sie bis 620 K stabil, außerdem zeigen sie Stabilität gegenüber Luft bei Atmosphärendruck.

Aufgrund der Variationsmöglichkeiten von Größe und Form (Cu(115)-O 2-dim., Cu(119) 1-dim.) dieser Nanostrukturen stellte sich die Frage nach der Verwendbarkeit als Substrat für nachfolgend aufwachsende Materialien. Hierzu wurde das Übergangsmetall Nickel gewählt.

Das Wachstum von Nickel auf den facettierten Oberflächen findet ohne eine Veränderung der Anordnung oder Orientierung der Facetten statt, diese bleiben gegenüber der Nickeldeposition stabil. Bei niedriger Bedeckung beobachtet man Lagenwachstum, die Facettenflächen werden gleichmäßig bedeckt, bei höherer Bedeckung setzt ein Stranski-Krastanov-Wachstum ein.

*Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Dezember 2000 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.



Das Bild ist ein Modell der Wirklichkeit.

Ludwig Wittgenstein

[1. Facettierte Cu(115)-O-Oberfläche, 2. (113)-O-Facette]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden und Einrichtungen	7
2.1	Die Rastersondenmikroskopie	7
2.1.1	Rastertunnelmikroskopie (STM)	7
2.1.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	9
2.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	10
2.3	Niederenergetische Ionenstreuung (ISS)	12
2.4	Das Experiment SORBAS	14
2.4.1	Die Vakuumapparatur	14
2.4.2	Rastertunnelmikroskop	15
2.4.3	Einrichtungen zur Probenpräparation	16
2.4.4	Nickel-Verdampfer	16
2.5	Probenpräparation	16
3	Strukturen der Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche	18
3.1	Reine Oberflächen	18
3.2	Facettenstrukturen nach Sauerstoffadsorption	20
3.2.1	Neue Ergebnisse zur (113)-Facettenstruktur	25
3.2.2	Höhenkorngation durch Facetten	29
4	Kinetik des Facettenwachstums	30
4.1	Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckvariation	30
4.2	Nukleations- und Wachstumsprozeß	34
4.3	Wachstumsmodell	38
4.3.1	Diskussion der Sauerstoffpartialdruckvariation	43
4.3.2	Diskussion der Temperaturvariation	45
4.4	Verteilung der Facettengrößen	47
4.5	Sauerstoffbedeckung	49
5	Stabilität der Facetten	54
5.1	Rasterkraftmikroskopie an Luft	54
5.2	Nickeldeposition	55

5.2.1	Die Systeme Ni/Cu und Ni/O/Cu	55
5.2.2	Oberflächenstruktur mit dem STM	57
5.2.3	Charakterisierung der Bindungszustände vor und nach Nickeldeposition	64
5.2.4	Oberflächenzusammensetzung	68
5.2.5	Wachstumsmoden: Diskussion	72
6	Diskussion der Ergebnisse	76
6.1	Struktur und Wachstum der Facetten	76
6.2	Nickeldeposition	80
6.3	Facettierte Cu(11n) Oberflächen : Nanostrukturierte Substrate?	81
6.4	Ausblick	81
7	Zusammenfassung	83

Abbildungsverzeichnis

1	Prinzip der Rastertunnelmikroskopie (STM)	7
2	Prinzip der Rasterkraftmikroskopie (AFM)	9
3	Potentialverlauf bei Annäherung der AFM-Spitze an die Oberfläche	10
4	Photoemissionsprozeß	11
5	Versuchsapparatur Sorbas	14
6	XPS Übersichtspektren vor und nach der Präparation	17
7	Kugelmodell der reinen Oberflächen	18
8	STM : saubere Oberflächen	19
9	STM: Facettierte Cu(119)-Oberfläche	20
10	STM + Strukturmodell: Cu(104)-O	21
11	STM: Facettierte Cu(115)-Oberfläche	22
12	STM + Modell: Vierfachreihenstruktur der (113)-Facette	23
13	Schema: Strukturmodell der Cu(113)-Oberfläche	23
14	STM + Modell: Doppelreihenstruktur der (113)-Facette	24
15	STM: (113)-Facette nach 400 L Sauerstoff	26
16	STM: Detailaufnahme aus Abbildung 15	26
17	STM: Änderung der Periodizität der Superatome auf der (113)-Facette	27
18	Schema: Strukturmodell der (113)-Facette nach einem hohen Sauerstoffangebot	28
19	Schema : Facettenhöhe	29
20	STM Cu(115) : Variation der Facettengröße	31
21	STM Cu(119) : Variation der Facettengröße	33
22	Schema : Keimbildung	34
23	Variation des Sauerstoffpartialdrucks	36
24	Temperaturvariation	37
25	Variation des Sauerstoffangebots	39
26	STM: 40 L Sauerstoff	40
27	Schema: Wachstumsmodell	41
28	Facettengrößenverteilung	48
29	XPS: Facettierte Cu(119)-Oberfläche	50
30	XPS: Facettierte Cu(115)-Oberfläche	52
31	STM + AFM: Stabilität der Cu(119)-Oberfläche an Luft	54

32	STM: 1 ML Nickel auf den facettierten Oberflächen	57
33	STM: 1ML Nickel auf der (104)-Facette	58
34	Nickelwachstum: Schema	61
35	STM: Wachstumsmoden	62
36	STM: Ni/Cu(119) + Sauerstoff bei 470 K	63
37	XPS Cu 2p-Signal: Facettierte Cu(119)-Oberfläche vor und nach Nickelbelegung	65
38	Lokale Adsorptionsgeometrie bei Cu(100)-O	66
39	XPS O 1s-Signal: Cu(119)-Oberfläche vor und nach Nickelbelegung	67
40	ISS: Cu(119)-Oberfläche vor und nach Nickelbelegung	69
41	ISS: Variation der Primärenergie bei Cu(119)/O	71
42	Schema: Wachstum von Nickel auf $c(2 \times 2)$ Ni(100)-O	73
43	Schema: Wachstum von Nickel auf $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Cu(100)-O	74
44	Schema: Wachstum von Nickel auf $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Cu(014)-O	75
45	STM 3-dim.: Facettierte Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche	76
46	Hybridisierung der O 2p und Ni/Cu 4 sp und 3d Zustände	77

Tabellenverzeichnis

1	χ -Werte für jeweilige Nukleationsmechanismen	44
2	Aktivierungsenergien für Oberflächenprozesse	46
3	Eigenschaften Nickel-Kupfer	56

1 Einleitung

Aus technologischer Sicht haben Mikrostrukturen in den letzten dreißig Jahren zunehmende Bedeutung erlangt. Auf ihnen basierende Anwendungen, wie zum Beispiel elektronische, optische und magnetische Bauelemente sowie komplexe Sensoren, sind nahezu in allen Bereichen unserer Gesellschaft zu finden. Das Ziel für die Weiterentwicklung dieser Strukturen ist die fortschreitende Miniaturisierung der Bauelemente, was zu immer komplexeren Anwendungsmöglichkeiten führt. Von der Strukturierung im Mikrometerbereich sind Physik und Technik mittels hochauflösender Meßmethoden und verbesserter Herstellungsverfahren in den Nanometerbereich vorgedrungen. Aufgrund ihrer besonderen mechanischen, elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften sind Nanostrukturen einerseits von hohem wissenschaftlichen Interesse und lassen andererseits eine Vielzahl neuer technischer Anwendungen erwarten.

Beispiele für die ungewöhnlichen Eigenschaften von Nanostrukturen lassen sich in einer Vielzahl von Publikationen finden. So beeinflusst zum Beispiel die geringe räumliche Ausdehnung eines Metall-Clusters direkt seine elektronische Struktur [*Li et al. (1999)*]. Anstelle der Energieverteilung, die gewöhnlich in einem Festkörper vorliegt, kommt es zur Ausbildung charakteristischer, diskreter elektronischer Zustände (engl.) „quantum size effect“. Zwischen den diskreten Zuständen können optische Übergänge stattfinden. Diese optischen Übergänge kann man zum Beispiel im Falle von Indiumarsenid-Quantenpunkten in einer Galliumarsenid-Matrix als Quantenpunkt-Laser nutzen [*Bimberg et al. (1996)*].

Auch unterscheiden sich die Transporteigenschaften, wie etwa die elektrische Leitfähigkeit und die magnetischen Eigenschaften kleiner Strukturen oft ganz erheblich von denen ausgedehnter Festkörper [*Padovani et al. (1999)*]. Einzelne, nanometergroße magnetische Teilchen besitzen nur eine einzige magnetische Domäne. Man erwartet daher in nanostrukturierten magnetischen Materialien, daß die Domänen den Körnern entsprechen. Somit ließen sich die Speicherdichten in magnetischen Speichern wesentlich erhöhen.

Auch die chemischen Eigenschaften, wie etwa die katalytische Aktivität und Selektivität, können entscheidend von der Größe und Form der Strukturen beziehungsweise deren Oberfläche abhängen. Zum Beispiel zeigen Gold-Cluster von ca. 3 nm Durchmesser im Gegensatz zu kleineren und größeren Teilchen auf TiO_2 bei 300 K eine stark erhöhte Aktivität bei der Oxidation von CO zu CO_2 [*Valden et al. (1998)*].

Nanostrukturen lassen sich auf ganz unterschiedliche Weise direkt oder indirekt auf Ober-

flächen erzeugen. Die direkte Methode der Elektronenstrahl-Lithographie ist eines der verbreitetsten Verfahren, bei der Strukturen bis zu 50 nm erreicht werden [Chou et al. (1996)]. Eine weitere Möglichkeit zur direkten Nanostrukturierung bietet die lokale Modifikation und Manipulation der Oberfläche mit dem Rasterkraftmikroskop und dem Rastertunnelmikroskop [Kent et al. (1993), Schumacher et al. (1999)].

Indirekt lassen sich Nanostrukturen über das Wachstum kleiner Strukturen durch Kontrolle der kinetischen Prozesse herstellen. Ein Beispiel hierfür ist das Wachstum dünner Palladium-Schichten auf Palladium-Oberflächen [Steltenpohl (1999)]. Aber auch durch die Ausbildung regelmäßig strukturierter Muster im thermodynamischen Gleichgewicht unter Einfluß langreichweitiger Wechselwirkungen lassen sich indirekt Nanostrukturen herstellen. Dies geschieht zum Beispiel bei der Adsorption von Sauerstoff auf Cu(110), wo sich langgestreckte Cu-O-Cu Streifen ausbilden, deren Breite von der Sauerstoffbelegung abhängt [Kern et al. (1991)].

Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Flexibilität, das heißt der Möglichkeit zur Erzeugung beliebiger Strukturen, sowie ihrer Komplexität, also des mit der Herstellung verbundenen technischen und zeitlichen Aufwands. Die direkten Verfahren der Lithographie bieten die Möglichkeit, nahezu beliebige Strukturen auf Oberflächen im Nanometerbereich zu erzeugen. Allerdings sind die apparativen Voraussetzungen sehr anspruchsvoll und der mit der Herstellung verbundene Zeitaufwand außerordentlich hoch (Stunden bis Tage). Bei indirekten Verfahren ist man auf die Eigenschaften der Oberflächen angewiesen, so daß sich nicht beliebig viele Strukturen auf beliebigen Oberflächen herstellen lassen. Allerdings ist oft der technische und zeitliche Aufwand geringer, wie zum Beispiel bei der Adsorption von Sauerstoff auf Kupferoberflächen. Innerhalb weniger Minuten kann eine solche Oberfläche mit Sauerstoff abgesättigt werden, wobei nur eine Sauerstoffquelle und eine sauber präparierte Oberfläche nötig sind.

Oberflächen, die auf eine der oben beschriebenen indirekten Weisen nanostrukturiert werden, lassen sich ihrerseits wiederum als Vorlagen für nachfolgend aufwachsende Schichten verwenden. Idealerweise kann so die vorgegebene Struktur einer Unterlage auf das eigentlich gewünschte Material übertragen werden. Ein Beispiel dafür geben Teichert et al. (1999), die auf facettierten SiGe-Filmen 2 nm Kobalt mit gepulster Laserdeposition aufgebracht haben, so daß auf den einzelnen Nanofacetten ein dünner magnetischer Kobaltfilm liegt.

Für potentielle Anwendungen sind neben der Qualität der erzeugten Nanostrukturen vor allem Stabilität und einfache, reproduzierbare Herstellungsverfahren die entscheidenden

Kriterien.

Daher ist für eine erfolgreiche Nanostrukturierung ein grundlegendes physikalisches Verständnis der Herstellungsprozesse sowie eine Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften der erzeugten Strukturen unerlässlich.

Bislang realisiert man solche Strukturen überwiegend auf den Oberflächen einkristalliner Substrate. Die Kenntnis der elektronischen und strukturellen Eigenschaften realer einkristalliner Oberflächen ist eine Voraussetzung für das Verständnis weiterer Prozeßabläufe auf diesen Oberflächen. Auf realen Oberflächen weicht die geometrische Struktur von der idealen Oberflächenstruktur aufgrund verschiedener Defekte ab. Eine Defektart sind Stufen, die aufgrund von Fehlorientierungen auf den Oberflächen vorkommen. Eine Möglichkeit zur gezielten Untersuchung dieser Defektart bieten Vizinalflächen z.B. gestufte (11n)-Oberflächen, da man hierbei sehr unterschiedliche Stufendichten auf der Oberfläche herstellen kann. Durch die Vorgabe des Winkels der Oberfläche zu einer niedrigindizierten Ebene kann die mittlere Stufendichte eingestellt werden. An den Stufenkanten ist die Anzahl der Koordinationen gegenüber regulären Oberflächenatomen reduziert, was zu einer erhöhten Anzahl freier Bindungspartner für Adsorbatatome führt. Die gestuften Oberflächen weisen außerdem eine erhöhte Oberflächenenergie gegenüber niedrigindizierten stufenlosen Oberflächen auf. Diese Eigenschaften wirken sich auf Oberflächenprozesse wie die Adsorption von Teilchen, die heterogene Katalyse, das Filmwachstum und die chemischen Reaktionen auf der Oberfläche aus [Wandelt (1991)]. Bei der Charakterisierung der gestuften Defektoberflächen richtet sich das Interesse einerseits auf die Struktur der Oberflächen, andererseits auf die Massentransportmechanismen auf mikroskopischer Skala und in diesem Zusammenhang auch auf die Dynamik von Stufen [Williams (1994)] und deren Wechselwirkungsenergien [Giesen-Seibert und Ibach (1994), Giesen-Seibert (1995), Schwartzentruber et al. (1995), Speller et al. (1994), Wang et al. (1990)].

So zeigen die gestuften vizinalen Cu(11n)-Oberflächen hinsichtlich der mittleren Stufendichte und der Richtung der Stufen Übereinstimmung mit einer aus der Volumenstruktur abgeleiteten Modellvorstellung [Liegl und Taglauer (1992), Taglauer et al. (1996), Ernst et al. (1995), Vetter (1998)]. Durch die Erzeugung von Kinken¹ findet eine Aufräumung der Oberfläche schon bei sehr niedrigen Temperaturen von $\sim 0,2 - 0,5 T_M$ (T_M : Schmelztemperatur) statt. Bei niedrigindizierten Oberflächen wird hingegen eine Aufräumung erst

¹Eine Kinke befindet sich dort, wo ein Teil einer Stufenkante um einen Atomabstand senkrecht zur Stufenrichtung versetzt wird (siehe Abbildung 8).

nahe der Schmelztemperatur beobachtet. Die Kinkwanderung entlang von Stufenkanten erwies sich hier als der dominierende Massentransportmechanismus [Reiter (1995), Vetter (1998)].

Durch die Anlagerung eines Adsorbats werden oft ausgeprägte Rekonstruktionen auf Oberflächen hervorgerufen. Auf einigen niedrigindizierten Metalloberflächen sind die sauerstoffinduzierten Überstrukturen und zum Teil auch deren Bildungsmechanismen im wesentlichen bekannt. Einen Überblick gibt Besenbacher (1993).

Bei der Sauerstoffadsorption auf der Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche kommt es zu einer langreichweitigen Umordnung. Die Oberfläche zerfällt vollständig in (014)-, (104)- sowie (113)- bzw. (001)-Facetten, wobei makroskopisch die ursprüngliche Orientierung erhalten bleibt. Die Größe der Facettenflächen liegt im Nanometerbereich (einige 10 nm), die Höhe dieser Strukturen beträgt ebenfalls einige 10 nm. Aus diesem Grund ist diese Art von Rekonstruktion mit einem erheblichen Massentransport verbunden. Eine ähnliche Facettierung der Oberfläche durch Sauerstoffadsorption zeigt die V(111)-Oberfläche, deren Facetten aus (433)-Ebenen besteht [Beutl et al. (2000)]. Durch diese Rekonstruktionen können die Oberflächen ihre Oberflächenenergie verringern. Ein weiteres Beispiel bei dem die Oberfläche durch Facettierung ihre Energie verringert, zeigt auch die Adsorption von Übergangsmetallen auf (111)-Oberflächen kubisch-raumzentrierter (bcc) Metalle [Madel et al. (1996)]. Eine Verringerung der Oberflächenenergie ist demnach nicht notwendigerweise verbunden mit einer Verkleinerung der Gesamtfläche. Die Strukturen der facettierten Cu(11n)-Oberflächen wurden in einer Reihe von Arbeiten mit unterschiedlichen Meßmethoden untersucht. Dabei liefert die Ortsraummethode der Rastertunnelmikroskopie (STM) detaillierte Ergebnisse über die Oberflächenstruktur auf atomarer Skala [Reiter und Taglauer (1996), Vetter (1998), Knight et al. (1997), Lloyd und Woodruff (1993)] in vorteilhafter Ergänzung zu den Beugungsmethoden [Sotto (1992)].

Bisher ist sehr wenig bekannt über die physikalischen Bedingungen und Mechanismen, die zur Facettierung führen und die Größe solcher Facetten bestimmen. Eine zentrale Rolle spielen dabei die Cu-O-Cu-Ketten, die auf allen untersuchten Kupferoberflächen nach Sauerstoffadsorption vorhanden sind [Zeng et al. (1989), Chua et al. (1989), Feidenhans et al. (1991), Vetter (1998), Jensen et al. (1990), Coulmann et al. (1990)]. Modellrechnungen, basierend auf der „effective-medium theory“, konnten zeigen, daß eine Reduzierung der Koordinationen der Cu-Atome und die Ausbildung von Cu-O-Cu-Ketten mit erheblichem Nettoenergiegewinn verbunden ist [Jacobsen und Nørskov (1990)]. Um das Wachstum der Facetten auf atomarer Skala beschreiben zu können, muß neben der Iden-

tifizierung der Parameter, die die Facettengröße bestimmen, auch eine Untersuchung des anfänglichen Facettenwachstum erfolgen.

Für einige niedrigindizierte Oberflächen konnte die sich ausbildende Rekonstruktion nach Sauerstoffadsorption durch einen Nukleations- und Wachstumsprozeß beschrieben werden. Ein Beispiel ist das Wachstum dreidimensionaler Cu_2O Inseln auf $\text{Cu}(001)$ [Yang et al. (1998)]. Auch die sauerstoffinduzierte (2×1) -Rekonstruktion auf $\text{Ni}(110)$ kann auf diese Weise beschrieben werden [Behm et al. (1986)].

Wie oben erläutert, verursacht die Adsorption von Sauerstoff auf Oberflächen einen erheblichen Transport der Atome. Auch beim homo- und heteroepitaktischen Wachstum dünner Filme auf sauerstoffbedeckten Metalloberflächen wird durch Sauerstoff ein erhöhter Atomtransport beobachtet, in diesem Fall sogar zwischen den Lagen. Bei vielen Metall/Metall Systemen wie $\text{Cu}/\text{Cu}(111)$ [Wulfhekel et al. (1996)], $\text{Pd}/\text{Pd}(111)$ [Steltenpohl (1999)], $\text{Ni}/\text{Ni}(100)$ und $\text{Ni}/\text{Cu}(100)$ [Egelhoff und Steigerwald (1989)] segregiert der Sauerstoff an die Oberfläche, zusätzlich wird das Wachstum glatterer Filme beobachtet. Materialien, die während des Wachstums aufschwimmen und dabei die Filme glätten, werden (engl.) Surfactants genannt. Egelhoff und Steigerwald (1989) konnten das Aufschwimmen auch bei C, N, CO und sogar H_2O am System $\text{Cu}/\text{Cu}(100)$ teilweise schon ab 80 K beobachten. Die Ursache der Surfactantwirkung ist allerdings bis heute nicht geklärt.

Fehlt der Sauerstoff auf den Oberflächen, wächst zum Beispiel Nickel auf $\text{Cu}(100)$ nicht glatt auf. Man beobachtet sowohl einen Transport von Nickel in tiefere oberflächennahe Lagen als auch die Agglomeration von Nickel auf der Oberfläche [Egelhoff und Steigerwald (1989)]. Bislang wurde der Einfluß des Sauerstoffs auf das Metall/Metall-Wachstum nur an niedrigindizierten Oberflächen untersucht. Hierbei stellt sich wiederum die Frage, welchen Einfluß Defekte wie Stufen mit einer sehr hohen Dichte auf der Oberflächen auf die Segregation des Sauerstoffs haben. Diese Fragestellung kann ebenfalls an der $\text{Cu}(115)$ - und $\text{Cu}(119)$ -Oberfläche untersucht werden. Denn die bei der Adsorption von Sauerstoff gebildeten (104) - und (014) -Facetten sind wieder gestufte Oberflächen, so daß sich diese Facetten zur Untersuchung der möglichen Sauerstoffsegregation eignen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, kontrolliert Nanostrukturen über die bekannte sauerstoffinduzierte Facettierung der gestuften $\text{Cu}(115)$ - und $\text{Cu}(119)$ -Oberfläche herzustellen. Dafür muß der Bildungsmechanismus, der zu diesen Überstrukturen führt, gefunden werden, mit dem Ziel, die Parameter zu identifizieren, die die Facettengröße vorgeben. Die Rastertunnelmikroskopie mit ihrer sehr hohen Ortsauflösung ($\approx 0,1 \text{ nm}$) ist die geeignete

Meßmethode, um die Facettengrößen zu bestimmen und auch mikroskopische Vorgänge des anfänglichen Facettenwachstums zu erfassen.

Weiterhin ist für Nanostrukturen die Stabilität von Interesse. Dies kann untersucht werden, indem man die facettierte Oberfläche verschiedenen Einflüssen aussetzt. Die Veränderungen der Oberfläche nach thermischer Behandlung oder durch Anbieten weiterer Gase können wiederum mit dem Rastertunnelmikroskop beobachtet werden.

Aufgrund des eventuell möglichen Interlagentransportes des Sauerstoffs an die Oberfläche beim heterogenen Filmwachstum auf den facettierten Oberflächen stellt sich die Frage nach der Stabilität der Facetten nach der Belegung mit einem Metall. Um dies zu untersuchen, wird Nickel auf die Oberfläche nach der Sauerstoffadsorption aufgebracht. Neben der Stabilität der Facetten, interessiert der Einfluß des Nickels auf das Wachstum und die daraus resultierenden Strukturen. Dies dient auch zur Klärung der Frage, ob sich die facettierten Kupferoberflächen als Vorlage für nachfolgend aufwachsende Schichten eignen, die dadurch wiederum nanostrukturiert sind.

Um elementspezifische Informationen von der Oberfläche zu bekommen, wird neben der Rastertunnelmikroskopie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Streuung niederenergetischer Ionen (ISS) eingesetzt. Mit XPS ist es möglich, Änderungen der chemischen Bindungen des Cu-O-Ni-Systems zu beobachten. ISS liefert Informationen über die Zusammensetzung der äußersten Atomlage der Oberfläche, wodurch eine mögliche Segregation studiert werden kann.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich folgende Fragen für diese Arbeit:

- Welche Parameter bestimmen die Facettengröße auf der Cu(115)-O- und Cu(119)-O-Oberflächen?
- Können Nanostrukturen definierter Größe präpariert werden?
- Durch welche Prozesse findet das anfängliche Wachstum der Facetten statt? Kann ein Wachstumsmodell bestimmt werden?
- Wie stabil sind die Facetten gegenüber thermischer Behandlung und gegenüber einer Gasatmosphäre?
- Können die Facetten als Substrat für andere Metalle dienen? Untersuchungen am Beispiel dünner Nickelfilme.
- Welche Umordnungsprozesse von Kupfer, Sauerstoff und Nickel finden statt?

2 Experimentelle Methoden und Einrichtungen

2.1 Die Rastersondenmikroskopie

Mit abbildenden Verfahren wie der Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Rasterkraftmikroskopie (AFM) lassen sich Informationen über die Morphologie der Oberfläche bis in den atomaren Bereich erhalten. Das Prinzip des STM/AFM beruht auf einer zeilenweisen Abtastung der Probenoberfläche mit einer atomar spitzen Sonde [Binnig *et al.* (1982), Binnig *et al.* (1986)]. Durch eine Steuerelektronik wird die relative Position von Oberfläche und Spitze mit Piezoelementen geregelt. Zwischen Oberfläche und Spitze besteht eine Wechselwirkung, durch die die Meßgröße als Funktion des Abstandes definiert ist.

2.1.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Meßmethode der Rastertunnelmikroskopie beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt: Zwischen einer feinen Metallspitze (hier elektrochemisch geätztes Wolfram) und einer elektrisch leitenden Oberfläche fließt bei ausreichender Annäherung (ca. 0,5 nm) und endlicher Potentialdifferenz ein Strom. Einen Überblick über die Meßtech-

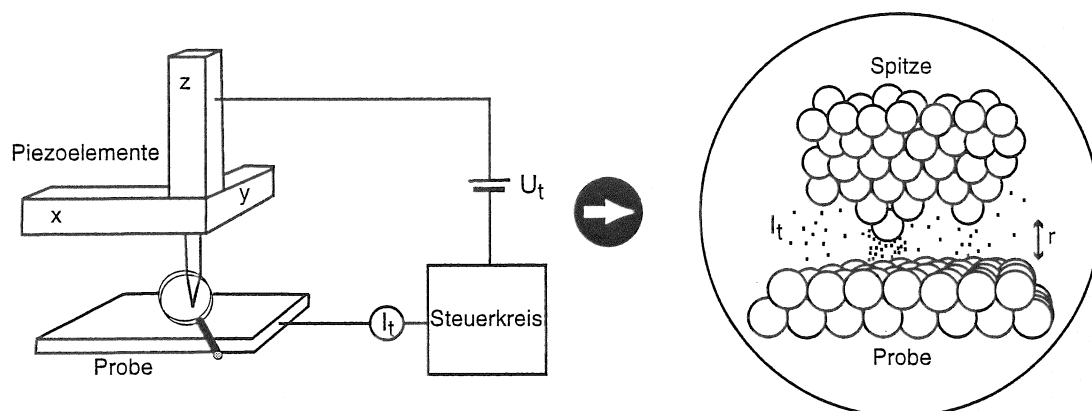


Abbildung 1: Meßprinzip des Rastertunnelmikroskops. Eine elektrisch leitende Spitze rastert die Oberfläche ab und hält dabei den Tunnelstrom durch Variation des Abstands zur Probe konstant. Die Höhenänderung z repräsentiert ein Abbild der Oberfläche.

nik bieten Chen (1993) und Wiesendanger (1994). Im Näherungsfall einer räumlich nur schwach variierenden Potentialbarriere ergibt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit und daraus folgend die Tunnelstromdichte j aus dem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche

und der mittleren Austrittsarbeit der Elektronen zu [Binning et al. (1982)]:

$$j = \frac{e\kappa}{2\pi\hbar r} \Phi_m \cdot e^{-2\kappa r} \quad \kappa = \frac{\sqrt{8\pi^2 m \Phi_m}}{h} \quad (1)$$

m ist die Elektronenmasse, e die Elementarladung, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum und Φ_m die mittlere Austrittsarbeit zwischen Spitze und Oberfläche. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit der Tunnelstromdichte j vom Abstand r zwischen Spitze und Oberfläche folgerten Binning und Rohrer [Quate (1986)], daß der Kontakt nur zwischen einem kleinen Bereich der Spitze und der Probe zustande kommen dürfe. Bei präziser Kontrolle des Tunnelstroms I müßte eine laterale Auflösung Δz auf der Oberfläche erzielt werden können, welche den Radius R der Spitzenkrümmung um ungefähr eine Größenordnung unterschreitet:

$$I(\Delta z) = I_0 e^{-2\kappa \frac{\Delta z^2}{R}} \quad (2)$$

Bei Spitzenradien von $R = 10$ nm könnte somit eine Auflösung von ca. 1 nm erreicht werden. Tatsächlich ist es aber möglich, atomare Auflösung zu erhalten. Die Erklärung lieferte die quantenmechanische Beschreibung des Tunnelkontaktes nach Tersoff und Hamann (1983) und (1985) in Form einer Störungsrechnung zur Übergangswahrscheinlichkeit zwischen schwach überlappenden Zuständen in Spitze und Oberfläche

$$I \propto R^2 e^{2\kappa R} \rho(E_F) \quad (3)$$

$\rho(E_F)$ ist die lokale Zustandsdichte der Elektronen am Ferminiveau E_F , für die ein exponentielles Abklingen oberhalb der Oberfläche gilt. Das STM bildet also die Oberflächen-topographie durch die Zustandsdichte ab. Bei der Verwendung von Übergangsmetallen als Spitzenmaterial bestimmt die Wechselwirkung nicht die Spitzenkrümmung, sondern nicht abgesättigte lokalisierte d-Zustände von hervorstehenden Metallclustern an der Spitzensoberfläche.

Adsorbatatome werden durch das STM je nach ihren elektronischen Eigenschaften und ihrem Einfluß auf die Zustandsdichte und die Form der Wellenfunktion am Ferminiveau abgebildet. Sauerstoffatome werden auf Nickel- und Kupferoberflächen aufgrund ihrer starken Elektronegativität, die einen Ladungstransfer zu den energetisch tieferliegenden p-Orbitalen des Sauerstoffs zur Folge hat, in STM-Messungen als Löcher abgebildet, obwohl bekannt ist, daß die Zentren der Sauerstoffatome zum Beispiel bei den (100)-Oberflächen oberhalb der ersten Lage lokalisiert sind [Kopatzki und Behm (1991), Lederer et al. (1993)]. Daher muß grundsätzlich für jeden Einzelfall eine Zuordnung der

relativen Maxima des Tunnelbildes zu Atompositionen beziehungsweise zur Atomsorte getroffen werden.

2.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop dient der Abbildung lokaler Kraft-Wechselwirkungen zwischen einer feinen Spitze und einer Probenoberfläche [Binnig et al. (1986)]. Dadurch ist es möglich, im Gegensatz zum STM, sowohl elektrisch leitende als auch isolierende Materialien zu untersuchen. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 2 dargestellt. Eine sehr

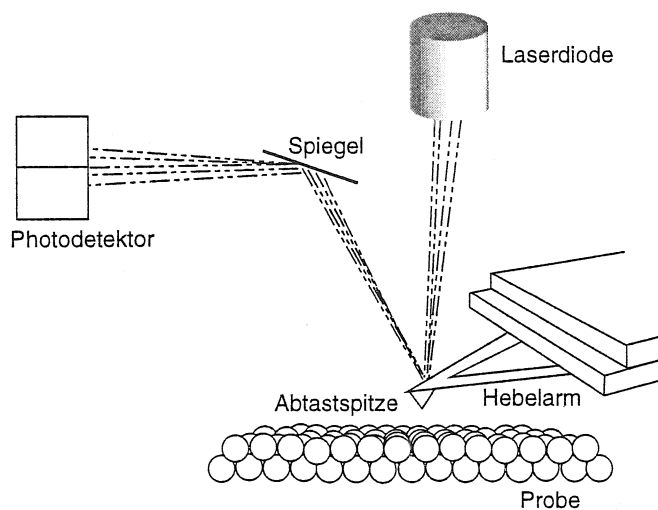


Abbildung 2: Funktionsprinzip des AFM. Die Ablenkung des Hebelarms wird mit Hilfe des Photodetektors über die Auslenkung des Laserstrahls gemessen.

feine Spitze, die sich an einem dünnen Hebelarm (engl. cantilever) mit extrem kleiner Federkonstante (10^{-2} - 1 N/m) befindet, tastet die Oberfläche ab, wobei Piezoaktuatoren, an denen der Hebelarm befestigt ist, die Auflagekraft der Spitze konstant halten. Die Auslenkung des Hebelarms beim Abtasten der Oberfläche wird mit Hilfe eines optischen Zeigers registriert. Dabei wird ein Laserstrahl auf die verspiegelte Rückseite des Hebelarms fokussiert, der reflektierte Strahl wird über einen Spiegel auf eine Photodiode gelenkt, der in zwei Segmente unterteilt ist. Wird der Laserstrahl durch die Bewegung des Hebelarms ausgelenkt, variiert die Differenz der Signale.

Aus der repulsiven oder attraktiven Wechselwirkung (Abbildung 3) zwischen Spitze und Oberfläche ergeben sich die verschiedenen Arbeitsmodi des AFM. Im Kontaktmodus, bei dem Spitze und Probe bis auf interatomare Abstände angenähert werden, wirkt die elektrostatische Abstoßung der sich gegenüberstehenden Elektronenhüllen der äußersten Atome von Probe und Spitze. Folglich wird ein Profil konstanter Elektronendichte abgerastert.

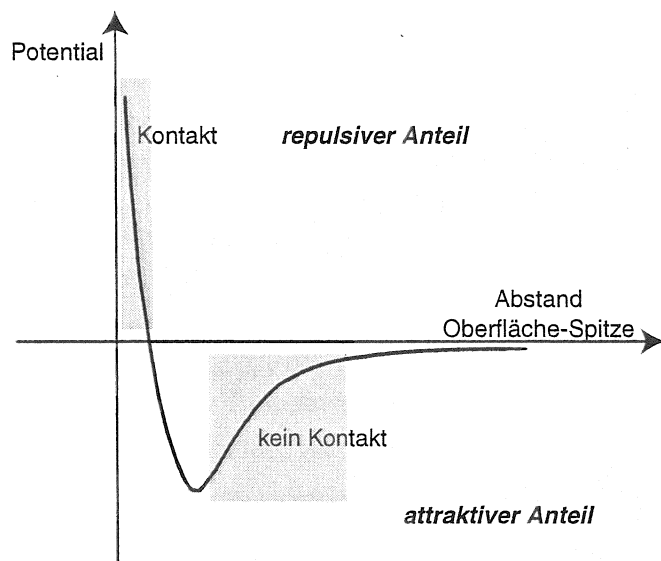


Abbildung 3: Potential mit attraktivem und repulsivem Anteil zur Beschreibung der Kräfte zwischen Oberfläche und AFM-Spitze.

Im Nichtkontaktmodus werden die langreichweitigen van-der-Waals-Kräfte ausgenutzt. Hierbei sind Probe und Spitze zwischen 10 nm und 100 nm entfernt. Mit Auflagekräften von etwa 10^{-9} N kann atomare Auflösung des Oberflächenprofils erreicht werden. Die AFM-Messungen zu dieser Arbeit wurden mit einem AFM des Typs DME Raster-scopie RS 4000 an Luft im Kontaktmodus durchgeführt.

2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie werden Atome in einer Probe mittels elektromagnetischer Strahlung im Röntgenbereich mit einer Energie von etwa 1,5 keV zur Emission von Photoelektronen angeregt (siehe Abbildung 4). Die kinetische Energie der emittierten Elektronen E_{kin} kann in einem Detektorsystem nachgewiesen werden. Mit der bekannten Anregungsenergie $h\nu$ ergibt sich daraus die Bindungsenergie E_b der Elektronen im Festkörper:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi \quad (4)$$

Φ ist die Austrittsarbeit des Spektrometers, wobei die Fermi-niveaus von Probe und Spektrometer gleich sind.

Die Eindeutigkeit der Bindungsenergie der Elektronen jedes Elements ermöglicht eine elementspezifische Charakterisierung der Probe. Auch können Aussagen über die chemischen Bindungen getroffen werden, da diese durch Änderung der lokalen Elektronendichte die Bindungsenergie beeinflussen [Siegbahn (1982), Engelhoff (1987)]. Deshalb wird die

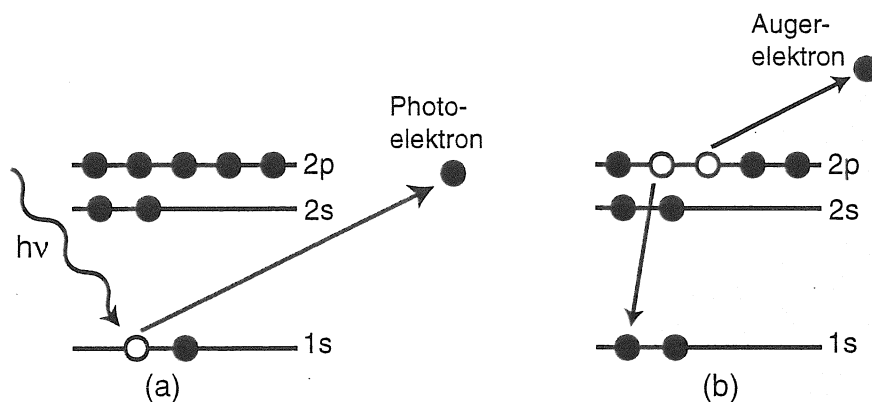


Abbildung 4: (a) Die Erzeugung eines Photoelektrons. Durch ein einfallendes Photon wird ein Elektron hier aus der K-Schale entfernt. (b) Das Loch kann im Relaxationsprozess zur Erzeugung eines Auger-Elektrons führen, hier der KLL-Übergang.

Methode oft als *Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse* (ESCA) bezeichnet.

Die Oberflächenempfindlichkeit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie beruht auf dem großen Wirkungsquerschnitt für einen inelastischen Streuprozess von Elektronen in einem Festkörper. Die mittlere freie Weglänge der freigesetzten Photoelektronen beträgt dadurch nur wenige Atomlagen, typisch sind 1 - 4 nm.

Zusätzlich zu den Photo- und Augeremissionslinien treten noch weitere Strukturen im XPS-Spektrum auf, die auf folgende sekundäre Effekte zurückzuführen sind:

- Die Spin-Spin-Kopplung und die Spin-Bahn-Kopplung von Elektronen bewirken eine Aufspaltung der Niveaus der entsprechenden Elemente. Beim Cu 2p-Niveau ergibt sich eine Differenz ΔE der Photoelektronensignale von 19,9 eV zwischen dem Cu $2p_{1/2}$ - und dem Cu $2p_{3/2}$ -Niveau.
- Während der Photoionisation kommt es zur Neuordnung der Valenzelektronen. Dabei kann ein weiteres Elektron in eine höhere Schale oder einen ungebundenen Zustand gehoben werden (Shake Up- oder Shake Off-Signal). Dies führt zu einer diskreten Erhöhung der Bindungsenergie des Photoelektrons. In leitenden Festkörpern kommt es aufgrund der kontinuierlichen Verteilung der Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus zu einer asymmetrisch verbreiterten Linienform.

Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethode findet sich bei *Briggs und Seah (1983)*. Die hier verwendete XPS-Apparatur wird bei *Miller (1997)* beschrieben. Bei den Messun-

gen zu dieser Arbeit wurde eine monochromatische Röntgenquelle ($\text{Al K}_\alpha = 1486,6 \text{ eV}$) genutzt.

Zur Auswertung der XPS-Spektren wurde die kommerzielle Software MultiPak V 5.0 A (Physical Electronics) verwendet. Dabei wird zunächst in allen Fällen ein integraler Untergrund nach Shirley (1972) abgezogen. Dieser Untergrund berücksichtigt die Elektronen, die durch inelastische Effekte ihre Energie verloren haben. Dann folgt die Anpassung der Spektren durch Minimierung der quadratischen Abweichung (χ^2) von den Daten. Die Anpassung kann gleichzeitig die gaußförmige Apparatefunktion des Spektrometers und auch die intrinsische lorentzförmige Verbreiterung der Spektrallinien berücksichtigen oder aber auch die Asymmetrie der Linien bei leitenden Festkörpern.

2.3 Niederenergetische Ionenstreuung (ISS)

Mit der Streuung von Ionen im Energiebereich zwischen 100 eV und 10 keV kann die Zusammensetzung der Oberfläche und bei geordneten Festkörpern deren Struktur bestimmt werden. Als Sonde verwendet man bei dieser Methode einen monoenergetischen, kollimierten Strahl von Edelgasionen oder Alkalimetallionen. Dieser wird auf die Oberfläche gerichtet und die rückgestreuten Ionen werden energie- und winkelaufgelöst nachgewiesen.

Die Informationstiefe bei diesen Energien ist wegen der hohen Neutralisation sehr gering und nur wenige gestreute Teilchen verlassen den Kristall wieder als Ion. Für Edelgasionen mit Energien von etwa 1 keV beträgt die Überlebenswahrscheinlichkeit am Kupfer etwa 10 % für einen Stoß in der ersten und weniger als 1 % in der zweiten Atomlage. Detektiert man daher nur Ionen und keine Neutralteilchen, z. B. mit einem elektrostatistischen Energieanalysator, so erhält man ausschließlich Informationen aus der obersten Atomlage. Verwendet man Ionen bei höherer Energie, verringert sich die Neutralisationswahrscheinlichkeit und man erhält zusätzlich Informationen aus größerer Tiefe.

Das getroffene Atom kann als ruhend betrachtet werden, da die Periode für Gitterschwingungen mit 10^{-13} s sehr lang ist gegenüber der Wechselwirkungszeit während des Stoßes mit $10^{-15} - 10^{-16} \text{ s}$. Innerhalb des für die niederenergetische Ionenstreuung verwendeten Energiebereichs treten keine Beugungseffekte auf. Die Gitterabstände im Festkörper (0,2-0,3 nm) sind gegenüber der Wellenlänge des Projektils (bei 1 keV $\text{He}^+ 10^{-3} \text{ nm}$) deutlich größer. Der Wechselwirkungsprozeß ist also mit einem klassischen Zweierstoß beschreibbar. Die Energie E_{kin} des Projektils nach dem Stoß läßt sich aus der Einfall-

energie E_0 , der Masse des Edelgases M_1 , der Masse des streuenden Atoms M_2 und des Streuwinkels ϑ berechnen :

$$E_{kin} = E_0 \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \left[\cos \vartheta \pm \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2 \vartheta} \right] \right)^2 \quad (5)$$

Die eigentliche Meßgröße ist die Streuintensität der rückgestreuten Ionen. Die Streuintensität I_i^+ , der an der Atomsorte i gestreuten Ionen, läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$I_i^+ = I_0^+ K N_i \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i \Delta\Omega P_i \quad (6)$$

I_0^+ ist der Primärionenstrom, K eine Apparatekonstante, N_i die Oberflächendichte des Elements i , $\Delta\Omega$ der Analysatorraumwinkel, P_i die Überlebenswahrscheinlichkeit für das an i gestreute Ion und $(d\sigma/d\Omega)_i$ der differentielle Streuquerschnitt des Elements i . Dieser hängt von der Primärenergie des einfallenden Ions und den Massen und Kernladungszahlen der Stoßpartner ab. Die Überlebenswahrscheinlichkeit der gestreuten Ionen kann durch eine exponentielle Abhängigkeit von der senkrechten Komponente der Projektilgeschwindigkeit v_{\perp} angenähert werden:

$$P = \exp(-v_c/v_{\perp}) \quad (7)$$

Die Konstante v_c liegt in der Größenordnung von 10^7 cm/s und hängt ab von dem rückgestreuten Ion und von dem streuenden Atom [Heiland und Taglauer (1976)]. Der Unterschied im Neutralisationsprozeß ist danach abhängig von der Projektil-Target Kombination und deren relativen Energien.

Neben den Streuprozessen kommt es durch den Beschuß der Oberfläche mit Ionen auch zur Zerstäubung von Atomen. Man kann dadurch Tiefenprofile der Elementverteilung erhalten. Um möglichst nur Informationen über die Zusammensetzung der ersten Atomlage zu erhalten, bedeutet dies einen nicht erwünschten Nebeneffekt, der durch die Verwendung niedriger Stromdichten gering gehalten werden kann.

Eine ausführliche Darstellung der Meßmethode findet sich bei Niehus et al. (1993), Taglauer (1991) oder Fauster (1988).

Die Experimente wurden in der Meßapparatur DESPERADO durchgeführt (siehe Labich (1997)). Für die niederenergetische Ionenstreuung wird ein Zylinderspiegelanalysator (CMA) verwendet, in dessen Achse die Ionenkanone eingebaut ist. Durch den Analysator ist der Streuwinkel auf 137° festgelegt. Der Einfallswinkel des Primärstrahls zur Probenoberfläche beträgt 60° . Durch Elektronenstoß werden die Edelgasionen erzeugt

und danach auf die Primärenergie beschleunigt. Ein elektrostatisches Linsensystem führt zu einem gaußförmigen Strahlprofil mit einer Halbwertsbreite von 0,8 mm [Linsmeier (1994)] bei der Verwendung von He^+ -Ionen mit einer Energie von 500 eV. Die rückgestreuten Ionen werden nach der Energieseparierung in einem Channeltron im Zählmodus nachgewiesen.

2.4 Das Experiment SORBAS

2.4.1 Die Vakuumanlage

Die Rastertunnelmikroskopieaufnahmen wurden in der von Reiter (1995) beschriebenen Ultrahochvakuumapparatur SORBAS (siehe Abb. 5) durchgeführt. Der Basisdruck beträgt ca. $p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Gepumpt wird in der Hauptkammer mit zwei Ionenzerstäuberpumpen mit jeweils einer vorangestellten Titanverdampferpumpe. Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (2) kann die Restgaszusammensetzung ermittelt werden. Zum Probenwechsel ohne Belüften der Apparatur steht eine Probenschleuse (11)

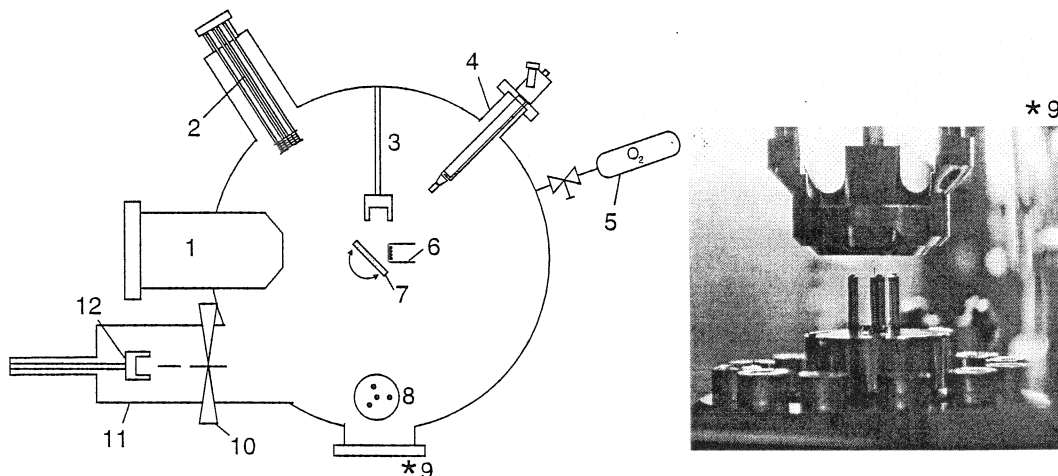


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Versuchsanlage SORBAS und Blick auf das Rastertunnelmikroskop.

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1 Ionenquelle zur Zerstäubung | 7 Probe auf Manipulator |
| 2 Quadrupol-Massenspektrometer | 8 Rastertunnelmikroskop (STM) |
| 3 Transferstab (Transfer : STM - Manipulator zur Probenpräparation) | 9 Sicht auf das Rastertunnelmikroskop |
| 4 Omicron Verdampfer (Nickel) | 10 Absperrschieber |
| 5 Dosierventil + Gasflasche für Sauerstoffeinlaß | 11 Probenschleuse |
| 6 Probenheizung | 12 Transferstab |

mit einem Transfersystem (12) zur Verfügung. In der Schleuse ist es möglich, gleichzeitig mehrere Proben aufzubewahren. Die Evakuierung der Schleuse geschieht über eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe, bis zu einem Druck von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Um von Gebäudeschwingungen isoliert zu sein, befindet sich die Apparatur auf vier pneumatischen Schwingungsdämpfern (Newport Typ I-2000).

2.4.2 Rastertunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop (8) ist nach dem Beetle-Prinzip [Besocke (1987)] aufgebaut und kann bei Raumtemperatur betrieben werden. Das Foto in Abbildung 5 rechts zeigt die Rastertunnelmikroskopie-Einheit. Auf einer Basisplatte aus Edelstahl sitzen vier Piezoaktuatoren. Drei davon dienen als Probenträger und zur Annäherung der Probe an die Tunnelspitze. Im mittleren Piezoelement befindet sich die Tunnelspitze. Zum Annähern der Probe an die Spitze wird die Probe, die in einem Halter befestigt ist, auf eine Helix gesetzt, die drei schräge Teilflächen besitzt. Durch Drehen der Helix mittels der Piezoelemente nähert sich die Probe der Spitze. Die Rasterbilder entstehen, indem die Probe zeilenweise über die Spitze geführt wird. Der Tunnelstrom wird konstant gehalten, indem auch der Abstand zwischen Probe und Spitze konstant bleibt. Dies wird mit dem Piezoelement, auf dem die Spitze sitzt, geregelt.

Oberhalb dieser Anordnung in Abbildung 5 erkennt man die Probenübergabeglocke, die zur Ablage des Probenhalters und der Helix auf das STM sowie zur Probenübergabe zwischen den Transferstangen (3) und (12) dient. Die Tunnelspitzen wurden aus 0,25 mm starkem Wolframdraht durch Gleichstromätzen in zweimolarer KOH-Lauge hergestellt (Melmed (1991)). Typische Tunnelparameter sind : Tunnelspannung $U = 0,5 - 1$ V, Tunnelstrom $I = 1 - 2$ nA. Die maximale Bildgröße beträgt $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. Pro Bild werden 512×512 Bildpunkte aufgenommen. Je nach Rastergeschwindigkeit beträgt die Aufnahmedauer hierfür 35 bis 50 Sekunden. Das Meßsignal kann über einen in Reihe geschalteten Hochpaß ausgekoppelt werden, so daß die Bilddarstellung längs der Rasterrichtung differenziert wird und ein dreidimensionaler Effekt entsteht. Die absolute Höheninformation geht dabei verloren, kleinere Strukturen treten aber besser hervor. Alle STM-Aufnahmen in dieser Arbeit, die nicht mit dieser Methode aufgenommen wurden, sind extra gekennzeichnet. Die Datenaufnahme und Datenanalyse erfolgte mit dem Programm PRODAS [Schummers (1991)], das eine Verwendung verschiedener Filterfunktionen ermöglicht.

2.4.3 Einrichtungen zur Probenpräparation

Zur Präparation der Proben steht eine Ionenquelle (1) zum Zerstäuben der Oberfläche mit Edelgasionen zur Verfügung. Dazu wird die Probe auf den Manipulator (7) gebracht. Der Ionenstrahl wird in der Ionenquelle erzeugt und über ein Extraktorsystem mit einer Einzellinse auf die Probe fokussiert. Die Ionenquelle arbeitet mit Elektronenstoßanregung der im Stoßraum vorhandenen Edelgasatome und kann mit Beschleunigungsspannungen von bis zu 3 kV betrieben werden. Weiterhin steht eine Elektronenstoßheizung (6) zum anschließenden Ausheilen und Tempern der Probe zur Verfügung. Sind die Präparationschritte abgeschlossen, wird die Probe durch ein Transfersystem [Reiter (1995)] auf das STM (8) gesetzt. Für die Experimente mit Sauerstoff wird die Kammer über ein Dosierventil (5) mit 99,999 % reinem Sauerstoff geflutet (bis zu $2 \cdot 10^{-5}$ mbar).

2.4.4 Nickel-Verdampfer

Zum Aufbringen der Nickel-Schichten wurde ein kommerziell erhältlicher Elektronenstrahlverdampfer (4) der Firma Omicron (EFM 3) eingebaut. Bei der Verdampfung wird ein 2 mm dicker Nickel-Stab mit einer Reinheit von 99,99+% durch Elektronenstoß erhitzt. Mit Hilfe eines Flußmonitors können die erzeugten Ionen, die ein Maß für die Aufdampftrate sind, nachgewiesen werden. Typische Werte bei einer Aufdampftrate von $5,7 \cdot 10^{-4}$ ML/s (ML = Monolagen) sind: Filamentstrom 2 A, Emissionsstrom 15 mA, Beschleunigungsspannung 720 V, Flußmonitor 20 nA. Während des Aufdampfens beträgt der Druck in der Kammer $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Messungen mit Rutherford-Rückstreuung (RBS) zeigten eine homogene Verteilung der aufgetragenen Nickel-Menge, die die Cu(111) Oberflächen vollständig bedeckt. Auch hier sitzt die Probe während des Verdampfens auf dem Manipulator (7). Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Austrittsblende des Verdampfers beträgt ca. 30 cm.

2.5 Probenpräparation

Beide Kupfereinkristalle, Cu(115) und Cu(119), haben eine Reinheit von 99,999% und eine Fehlorientierung von $< 0,5^\circ$. Die Verunreinigungen auf der Oberfläche bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff. Abbildung 6a zeigt ein XPS-Übersichtsspektrum der Cu(119)-Oberfläche nachdem sie 45 min bei 620 K geheizt und dann 5 Tage in UHV bei $7 \cdot 10^{-10}$ mbar belassen wurde. Neben den Signalen des Kupfers, findet man Signale von Sauerstoff² und Kohlenstoff², die aus dem Restgas auf der Ober-

²Aus den jeweiligen Bindungsenergien lassen sich Kohlenwasserstoffe und Wasser erkennen.

fläche adsorbieren, aber keinen Schwefel (siehe Ausschnitt in Abb. 6). Schwefel, der aus dem Volumen ab etwa 520 K segregiert und bei denselben Kristallen bei *Reiter (1995)* und *Vetter (1998)* nachgewiesen wurden, konnte weder in XPS- noch in ISS-Messungen bei einer maximalen Heizzeit von 1 h über 520 K nachgewiesen werden.

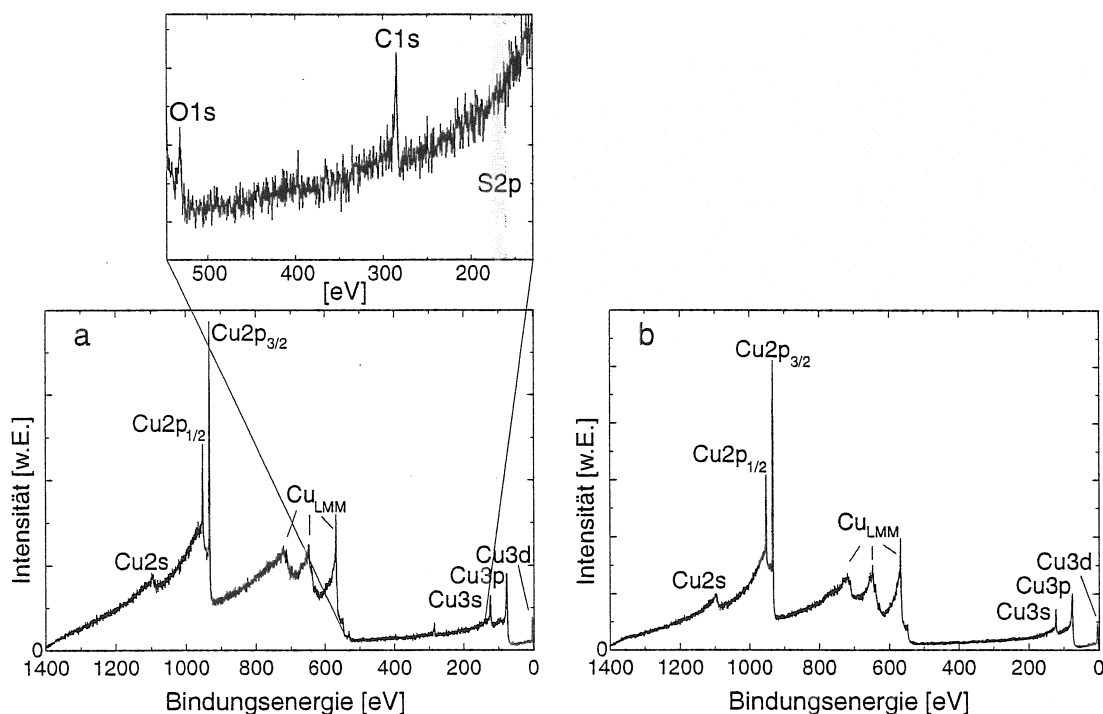


Abbildung 6: XPS Übersichtsspektren (a) Oberfläche 45 min bei 620 K geheizt und 5 Tage unbehindert im UHV bei $7 \cdot 10^{-10}$ mbar belassen, (b) nach der Präparation.

Die Präparation der Probe im UHV erfolgt üblicherweise durch wiederholte Heiz- und Zerstäubungszyklen mittels Ionenbeschuß [*Taglauer (1990)*]. Dabei wurden Erfahrungen genutzt, die schon bei früheren Arbeiten an denselben Kristallen in der Apparatur SORBAS erlangt wurden.

Die Oberflächen wurden mit 0,5 keV Ar⁺ - Ionen bei einem Einfallswinkel von 35° und einer Probentemperatur von 490 K etwa 1 h lang zerstäubt. Der totale Targetstrom betrug etwa 2 μ A; bei einem Strahldurchmesser von ca. 10 mm ergibt dies einen Fluß von etwa $1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nach der Zerstäubung blieb die Temperatur etwa 30 min auf 490 K, um ein Ausheilen der Probe zu ermöglichen. Ein XPS-Übersichtsspektrum nach der Probenpräparation zeigt Abbildung 6b. Neben den Signalen des Kupfers sind keine weiteren Signale mehr von Kohlenstoff oder Sauerstoff zu erkennen.

3 Strukturen der $Cu(115)$ - und $Cu(119)$ -Oberfläche

3.1 Reine Oberflächen

Kupfer kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Struktur mit einer Gitterkonstanten von 0,3615 nm. Schneidet man einen Einkristall in einem kleinen Winkel bezüglich einer niedrigindizierten Ebene an, so erhält man eine gestufte Oberfläche (Vizinalfläche). Die $(11n)$ Vizinalflächen bestehen aus (001) -Terrassen, die durch monoatomare Stufen getrennt sind. Je nach Schnittwinkel zwischen der niedrigindizierten (001) -Oberfläche und der $(11n)$ -Oberfläche ergibt sich eine andere Stufendichte und Terrassenbreite. In Abbildung 7 ist in Seitenansicht die Geometrie der $Cu(115)$ - und $Cu(119)$ -Oberfläche und eine Draufsicht auf die $Cu(119)$ -Oberfläche gezeigt.

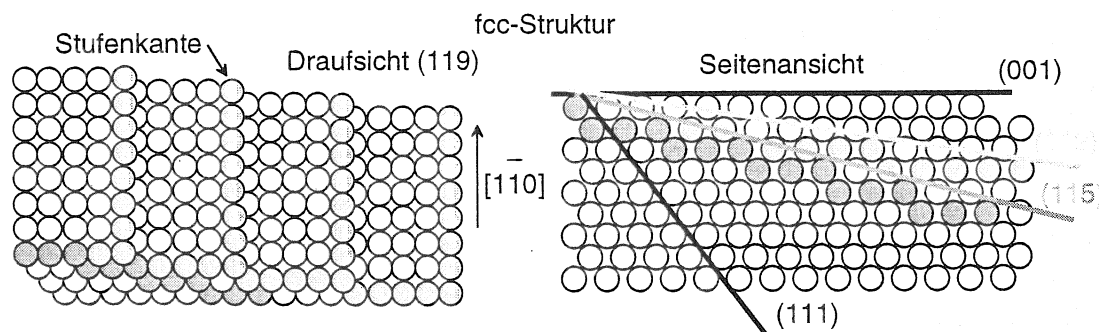


Abbildung 7: Kugelmodell der $Cu(115)$ - und $Cu(119)$ -Oberflächen. Links: Schräge Aufsicht auf die $Cu(119)$ -Oberfläche mit markierten Stufenkantenatomen. Rechts: Seitenansicht der $Cu(115)$ - und $Cu(119)$ -Schnittebenen bezüglich der (001) -Oberfläche.

Die (115) -Oberfläche hat eine Terrassenbreite von 0,638 nm (entsprechend 2,5 Atomreihen), die (119) -Oberfläche hat eine Terrassenbreite von 1,150 nm (entsprechend 4,5 Atomreihen). Die monoatomaren Stufen verlaufen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung und haben zueinander einen Abstand von 0,6641 nm auf der (115) -Oberfläche und 1,168 nm auf der (119) -Oberfläche. Die Atome innerhalb der Terrassen in $[1\bar{1}0]$ - und $[110]$ -Richtung liegen in einer (001) -Ebene und sind jeweils 0,2556 nm voneinander entfernt.

In Abbildung 8a und b sind STM-Bilder der beiden Oberflächen dargestellt. 8a zeigt die $Cu(115)$ -Oberfläche mit einer Bildgröße von 27 nm \times 23 nm. Die monoatomaren Stufen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, die vom Kugelmodell vorausgesagt werden, sind deutlich zu erkennen. Die Repulsion zwischen den monoatomaren Stufen ist so groß, daß an diesen keinerlei Kinken beobachtet werden, die reguläre Stufenstruktur ist ortsfest. Zusätzlich

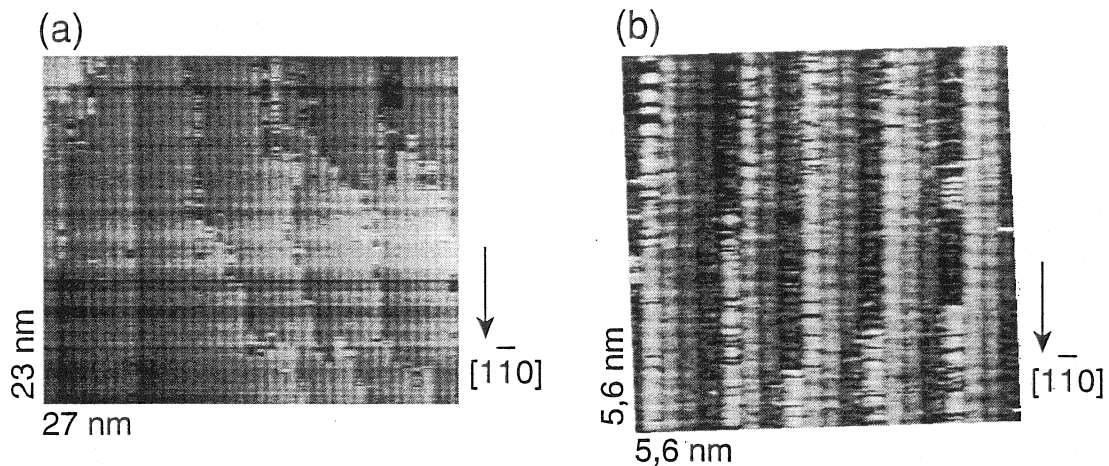


Abbildung 8: (a) Undifferenzierte STM-Aufnahme der sauberen Cu(115)-Oberfläche bei $T = 295 \text{ K}$, $U_t = 0,86 \text{ V}$, $I_t = 0,5 \text{ nA}$ [Reiter (1995)]. (b) Undifferenzierte STM-Aufnahme der sauberen Cu(119)-Oberfläche $U_t = 9,6 \text{ mV}$, $I_t = 9,0 \text{ nA}$ [Vetter (1998)].

existieren Doppelstufen, die eine Kinkenstruktur aufweisen. Durch die Analyse von Stufenkorrelationsfunktionen konnte die Aktivierungsenergie zur Erzeugung einer Kinke zu $0,16 \text{ eV}$ bestimmt werden. Als dominierender Massentransportmechanismus wurde die Diffusion entlang von Stufenkanten identifiziert. Im Rastertunnelmikroskop zeigt sich dies als Wanderung der Kinken. Eine ausführliche Abhandlung über die Struktur, die Stufendynamik und die Rauigkeitsübergänge der Cu(115)-Oberfläche finden sich in Taglauer *et al.* (1996) und Ernst *et al.* (1995).

Abbildung 8b zeigt eine $5,6 \text{ nm} \times 5,6 \text{ nm}$ große, atomar aufgelöste STM-Aufnahme der Cu(119)-Oberfläche. Auch hier ist die Stufenstruktur deutlich zu erkennen. Im Unterschied zu der (115)-Oberfläche gibt es hier allerdings keine Doppelstufen. Die Diffusion der Cu-Atome findet hierbei entlang der monoatomaren Stufen statt. Dies zeigt sich anhand der Ausbildung von Kinken an den Stufen. Für die Erzeugung einer Kinke ergab sich eine Aktivierungsenergie von $0,11 \text{ eV}$. Eine ausführliche Behandlung der Cu(119)-Oberfläche gibt Vetter (1998).

Für beide Oberflächen bestätigen sich also die aus der Volumenstruktur abgeleiteten Modellvorstellungen hinsichtlich der mittleren Stufendichte und der Richtung der Stufen.

3.2 Facettenstrukturen nach Sauerstoffadsorption

Nach der Adsorption von Sauerstoff oberhalb der Raumtemperatur³ ändert sich die Struktur der beiden Oberflächen drastisch. Abbildung 9 zeigt eine 45 nm × 45 nm

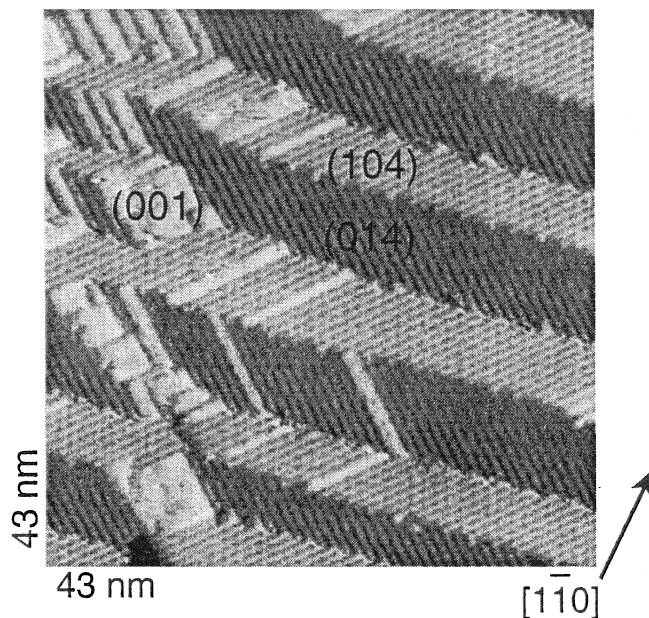


Abbildung 9: STM-Aufnahme der facettierten Cu(119)-Oberfläche. Bei einer Temperatur von 470 K wurden der Oberfläche 500 L [1 L (Langmuir) = 10^{-6} Torr·s] Sauerstoff angeboten bei einem Sauerstoffpartialdruck von $4 \cdot 10^{-6}$ mbar.

große STM-Aufnahme der sauerstoffrekonstruierten Cu(119)-Oberfläche. Auf der monoatomar gestuften Oberfläche haben sich prismenähnliche Strukturen, die sich senkrecht zur ehemaligen $[1\bar{1}0]$ -Stufenkante erstrecken, entwickelt. Die Oberfläche ist in drei unterschiedliche Facetten zerfallen. Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop identifizieren diese Facetten aufgrund ihrer Orientierung und Struktur als (104)-, (014)- und (001)-Facetten [Vetter (1998)]. Durch die Vorgabe, daß die makroskopische Oberflächenorientierung aufrechterhalten bleiben muß, ergeben sich aus den Neigungen der einzelnen Facetten zueinander die Flächenanteile der einzelnen Facettentypen, die in den STM-Aufnahmen bestätigt wurden: $A_{(104)} = A_{(014)} = 45\%$ und $A_{(001)} = 10\%$. Die Projektion in die (119)-Ebene wurde dabei berücksichtigt.

Die (104)- und (014)-Facetten zeigen wieder eine Terrassenstruktur, deren (001) orientierte Terrassen ebenso wie die (001)-Facette eine $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Überstruktur zeigt (Abb. 10b). In verschiedenen Arbeiten wurde mit niederenergetischer Ionenstreuung, Photoelektronenbeugung, Röntgenbeugung und der Rastertunnelmikroskopie die Überstruktur

³Bei 400 K wurde die Facettierung beobachtet, niedrigere Temperaturen wurden in dieser Arbeit nicht gemessen. Bei RT zeigt sich keine Facettierung der Oberfläche [Reiter (1995)].

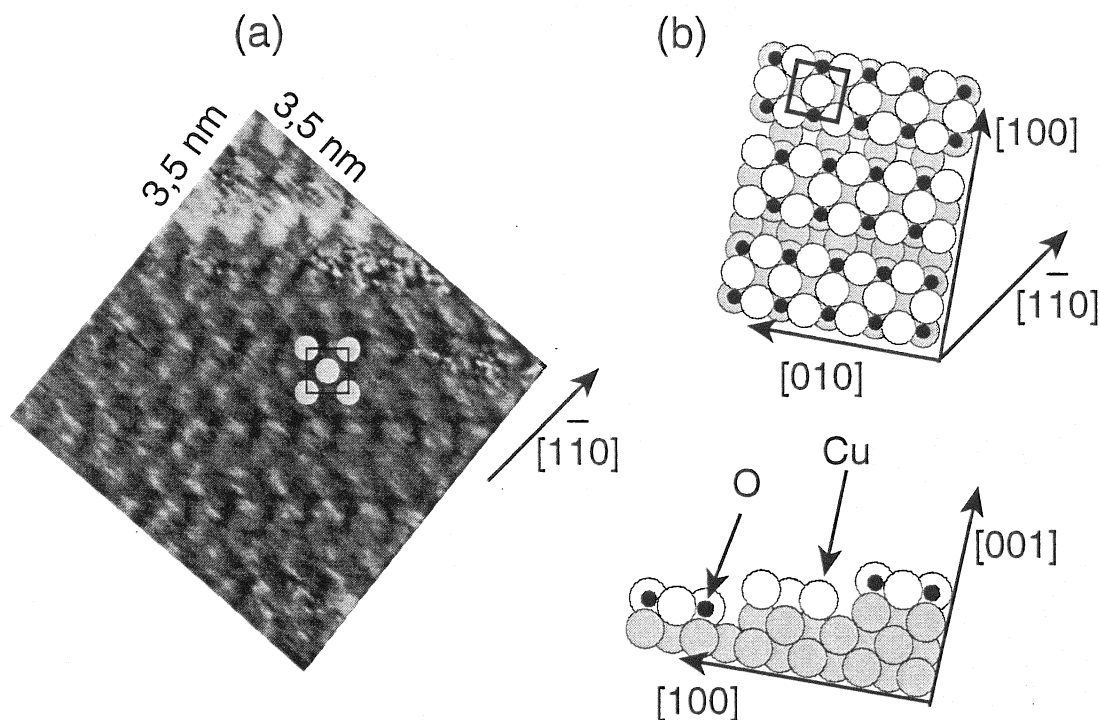


Abbildung 10: (a) STM-Aufnahme der Cu(104)-O Fläche, $U_t = 14,1$ mV, $I_t = 9,3$ nA. Eine Einheitszelle innerhalb einer (001)-Terrasse ist eingezeichnet. (b) Strukturmodell der Cu(104)-O Fläche in Auf- und Seitenansicht.

dieser Terrassen eingehend untersucht [Algra et al. (1983), Thompson und Fadley (1984), Robinson et al. (1990), Lloyd und Woodruff (1993)]. In Abbildung 10a ist eine atomar aufgelöste STM-Aufnahme der (104)-Facette abgebildet. Helle Stellen verkörpern in den STM-Bildern Erhebungen, während dunkle Stellen Vertiefungen kennzeichnen. Bei den Erhebungen handelt es sich um Kupferatome. Dies wird auch durch STM-Messungen von sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen auf anderen Metallen [Chua et al. (1989) und Kopatzki und Behm (1991)] bestätigt. Auf einer Terrasse sind drei Atomreihen zu erkennen. Der Abstand benachbarter Kupferatome in einer Stufenkante ergibt sich zu 0,36 nm, die Stufenkanten selbst haben zueinander einen Abstand von 0,74 nm. Das Strukturmodell für diese Rekonstruktion einschließlich der Sauerstoffplätze ist in Abbildung 10b dargestellt. Jeweils an der Stufenkante fehlt eine in [010]-Richtung verlaufende Kupferatomreihe, es ergibt sich die sogenannte „missing row“-Struktur. Das bedeutet, daß jede Terrasse aus drei Atomreihen besteht, im Unterschied zu den Terrassen der reinen, unrekonstruierten (104)- und (014)-Oberflächen, die aus vier Atomreihen bestehen.

Die beiden der fehlenden Reihe benachbarten Reihen bilden Cu-O-Cu-Ketten in $[010]$ -Richtung aus. Die Sauerstoffbedeckung beträgt in diesem Modell eine halbe Monolage, dies entspricht einer Stöchiometrie von Cu_2O in der ersten Lage.

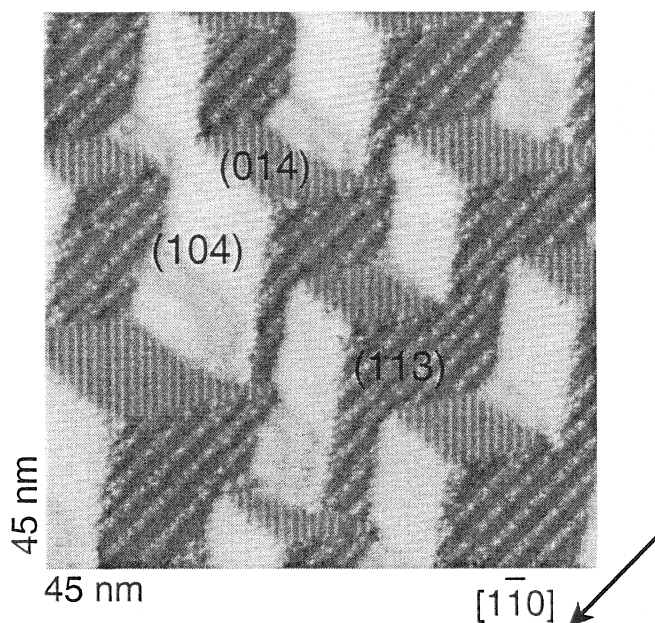


Abbildung 11: STM-Aufnahme der facettierten $\text{Cu}(115)$ -Oberfläche. Die Präparation erfolgte durch Anbieten von Sauerstoff bei Raumtemperatur und anschließendem Heizen. [Reiter (1995)].

Auch die $\text{Cu}(115)$ -Oberfläche rekonstruiert durch die Adsorption von Sauerstoff indem sie Facetten ausbildet. Abbildung 11 zeigt eine $62,5 \text{ nm} \times 62,5 \text{ nm}$ große Aufnahme der $\text{Cu}(115)$ -Oberfläche. Drei unterschiedliche Facetten bilden hier eine dreiseitige Pyramiden aus. Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop, der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und der Ionenstreu-spektroskopie (ISS) [Reiter und Taglauer (1996), Sotto (1992)] identifizierten ebenfalls die schon erwähnten (104)- und (014)-Facetten und eine (113)-Facette. Die Flächenanteile der einzelnen Facettentypen ergeben sich zu $A_{(104)} = A_{(014)} = 31,1 \%$ und $A_{(113)} = 37,8\%$, wobei auch hier wieder die Projektion in die (115)-Ebene berücksichtigt wurde.

Struktur der (113)-O-Facetten

Auf der (113)-Facette liegen weitaus kompliziertere Strukturen vor als auf den (104)- und (014)-Facetten. Reiter (1995) zeigte die Existenz zweier unterschiedlicher Rekonstruktionen, die im folgenden kurz erläutert werden sollen.

In Abbildung 12 ist eine Detailaufnahme der (113)-Facette zu erkennen. Im unteren Teil haben sich Vierfachreihen ausgebildet, die parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen. Der

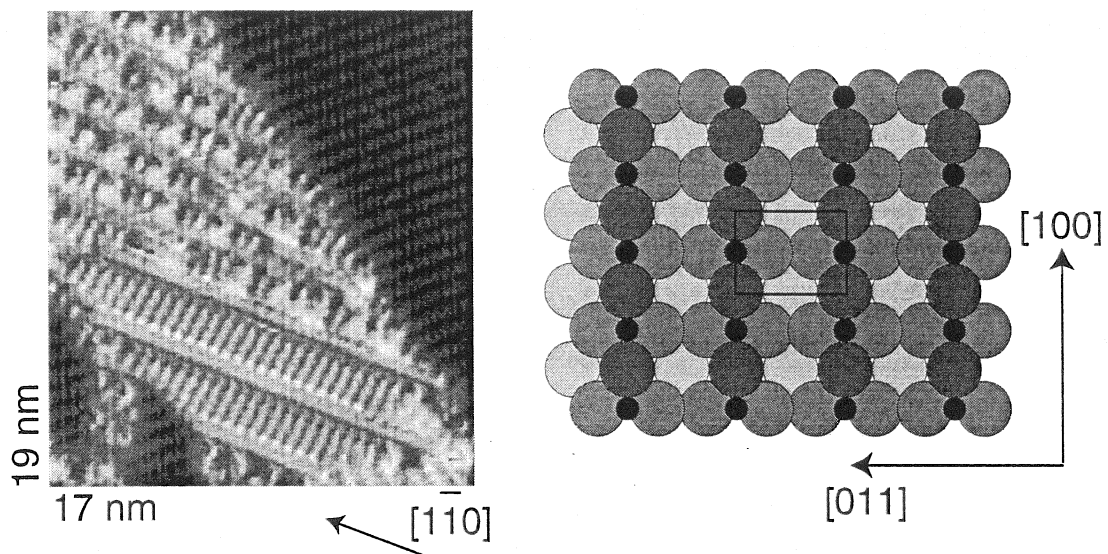


Abbildung 12: Links: Detailaufnahme der facettierten Cu(113) Facette nach einem Sauerstoffangebot von 100 L bei 480 K. Rechts: Modell der Cu(110)-(2 x 1)-O Oberfläche in einer Aufsicht. Kleine Kugeln stellen den Sauerstoff dar, große die Kupferatome, eine Einheitszelle ist eingetragen [Reiter (1995)].

Abstand benachbarter Vierfachreihen ist $2,54 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$ und damit sechsmal so groß, wie der Stufenabstand auf der unrekonstruierten Cu(113)-Oberfläche mit $0,42 \text{ nm}$ (siehe Abb. 13). Der Abstand der Reihen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung beträgt $0,51 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$. Der Atomabstand senkrecht dazu ist $0,41 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$, dies entspricht dem Stufenabstand der unrekonstruierten Cu(113)-Oberfläche.

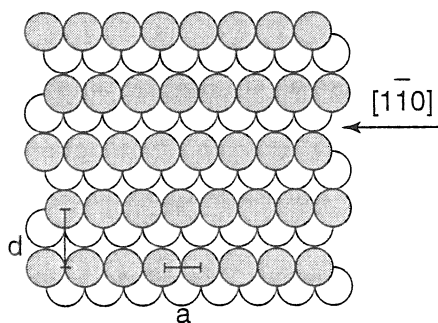


Abbildung 13: Schematisches Strukturmodell der Cu(113)-Oberfläche. Die Stufenkanten sind schattiert dargestellt, $d = 0,42 \text{ nm}$, $a = 0,256 \text{ nm}$.

Diese atomare Konfiguration ähnelt der sauerstoffinduzierten $p(2 \times 1)$ -O-Struktur auf Cu(110)[van der Riet et al. (1989), Robinson et al. (1990), Dürr et al. (1991)]. Die Sauerstoffbedeckung im Falle dieser Struktur ist 0,5 ML. Ein Atommodell ist in Abbildung 12 dargestellt. In der ersten Lage fehlt im Vergleich zur sauberen (110)-Oberfläche

jede zweite Reihe in $[001]$ -Richtung. Die übrigen Reihen bilden mit dem Sauerstoff Cu-O-Cu-Ketten aus.

In den Viererreihen entspricht der Abstand benachbarter Atome entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung dem Doppelten des Nächsten-Nachbar-Abstandes auf der unrekonstruierten Fläche. Daher fehlt auch hier eine Reihe senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung analog zum missing row Modell von $\text{Cu}(110)$ - $p(2 \times 1)$ -O. Daher wird angenommen, daß sich Cu-O-Cu-Ketten senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf dieser $\text{Cu}(113)$ -Facettenstruktur ausbilden, wie es auch auf der $\text{Cu}(110)$ -Oberfläche der Fall ist.

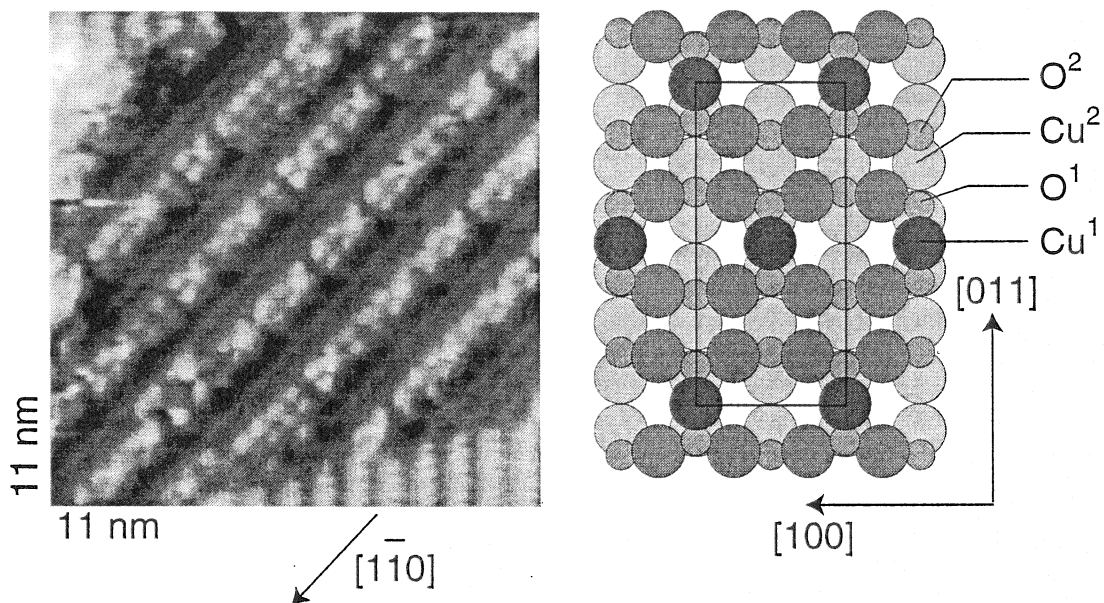


Abbildung 14: Links: $\text{Cu}(113)$ -O Teilfläche auf der facettierten $\text{Cu}(115)$ Oberfläche. Ausschnitt von Abb. 12. Rechts: Kugelmodell der $\text{Cu}(110)$ - $c(6 \times 2)$ -O Struktur. Höher gelegene Kupferatome sind mit dunkleren Schattierungen versehen. Neben den kristallographischen Hauptrichtungen sind je ein Vertreter der Atome mit nicht äquivalenten Plätzen sowie eine Einheitszelle eingezeichnet [Reiter (1995)].

Als weitere Rekonstruktion auf der (113) -Facette ergab sich eine Doppelreihenstruktur. Diese ist in Abbildung 12 oberhalb der Vierfachreihen zu erkennen. Abbildung 14 zeigt eine STM-Aufnahme mit besserer Auflösung. Der Abstand der Doppelreihen voneinander beträgt dabei immer ein ganzzahliges Vielfaches des regulären Stufenabstands der (113) -Oberfläche. Zwischen den Doppelreihen sind schwächer ausgeprägte Reihen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu erkennen, die einen Abstand von $0,44 \text{ nm}$ besitzen und somit als die Stufenkanten der $\text{Cu}(113)$ -Oberfläche identifiziert wurden. Die Doppelreihen selber sind

in Blöcke unterteilt, die 0,16 nm voneinander entfernt sind. Zwischen den beiden Reihen einer Doppelreihe findet man häufig in einem vierfach koordinierten Muldenplatz ein sogenanntes Superatom, was oberhalb der übrigen Atome sitzt.

Ähnliche Konfigurationen sind auf der Cu(110)-c(6×2)-O-Oberfläche beobachtet worden. Die Sauerstoffbedeckung beträgt hier, gegenüber der Cu(110)-p(2 × 1)-O-Oberfläche mit 1/2 ML, 2/3 ML [Feidenhans *et al.* (1991)]. Ein Strukturmodell zeigt Abbildung 14: Auf drei Gitterabstände entlang der [110]-Richtung entfallen je eine fehlende Reihe und zwei Cu-O-Cu-Reihen. Eine Analogie zur beobachteten Doppelreihenstruktur besteht nun insoweit, als dort ebenfalls Superatome auftreten, welche im Zentrum von vier Kupferatomen lokalisiert sind. Die Position des Sauerstoffs wird demnach bei den Doppelreihen zwischen den Reihen vermutet.

Die Vierfachreihen- wie auch die Doppelreihenstruktur wurde ebenfalls bei der Sauerstoffadsorption auf Cu(113)-Einkristallen beobachtet [Vetter (1998)]. Daher kann geschlossen werden, daß diese Strukturen durch die Geometrie der (113)-Oberfläche vorgegeben werden und keine Folge der Ausbildung der Cu(104)-O und Cu(014)-O Flächen auf der facettierten Cu(115)-Oberfläche sind, wie zunächst von Reiter (1995) vermutet wurde.

3.2.1 Neue Ergebnisse zur (113)-Facettenstruktur

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Strukturen der Cu(113)-O Facetten sind auch auf der durch Sauerstoff rekonstruierten Cu(113)-Oberfläche wiederzufinden. Vetter (1998) vermutete hierbei, daß sich die Doppelreihenstruktur nur in Bereichen ausbildet, in denen eine große lokale Abweichung von der (113)-Orientierung vorliegt.

STM-Untersuchungen an der Cu(115)-Oberfläche im Rahmen dieser Arbeit zeigten, daß die zwei unterschiedlichen Rekonstruktionen auf der (113)-Facette abhängig vom Sauerstoffangebot auftreten. Bei ansonsten gleichen Präparationsbedingungen (Temperatur und Sauerstoffpartialdruck) war bei 50 L [1 L (Langmuir) = 10⁻⁶ Torr·s] nur die Vierfachreihenstruktur zu beobachten. Bei 100 L traten die beiden Rekonstruktionen in etwa gleichen Anteilen auf und ab 150 L rekonstruierte die Oberfläche ausschließlich in Form der Doppelreihenstruktur. Geht man zu einem noch höheren Sauerstoffangebot, so nimmt die Anzahl der Doppelreihen wieder ab und die Oberfläche scheint atomar „glatt“ zu sein.

Abbildung 15 zeigt die (113)-Facette nach einem Sauerstoffangebot von 400 L. In der oberen rechten Ecke sind zwei Doppelreihen zu erkennen (siehe Pfeil), ansonsten erkennt man zunächst keine weitere Überstruktur.

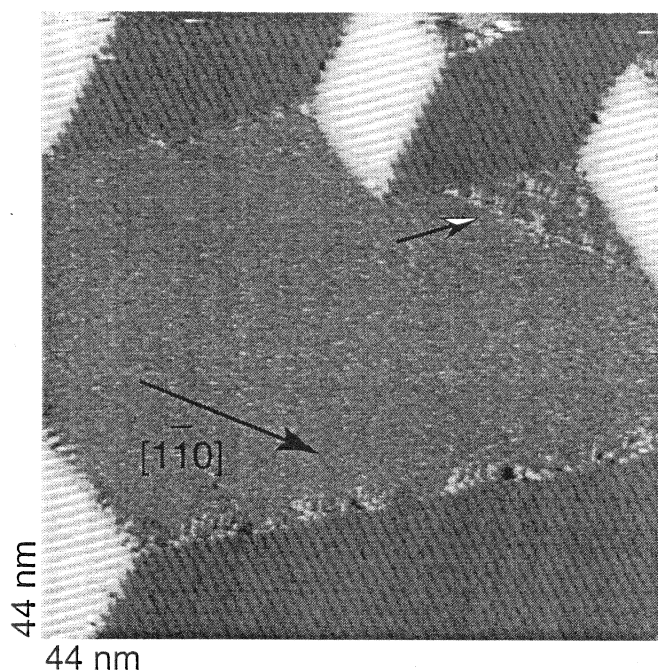


Abbildung 15: (113)-Facette auf der sauerstoffrekonstruierten Cu(115)-Oberfläche nach einem Sauerstoffangebot von 400 L, präpariert bei 470 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Markiert ist die Rekonstruktion mit der Doppelreihenstruktur.

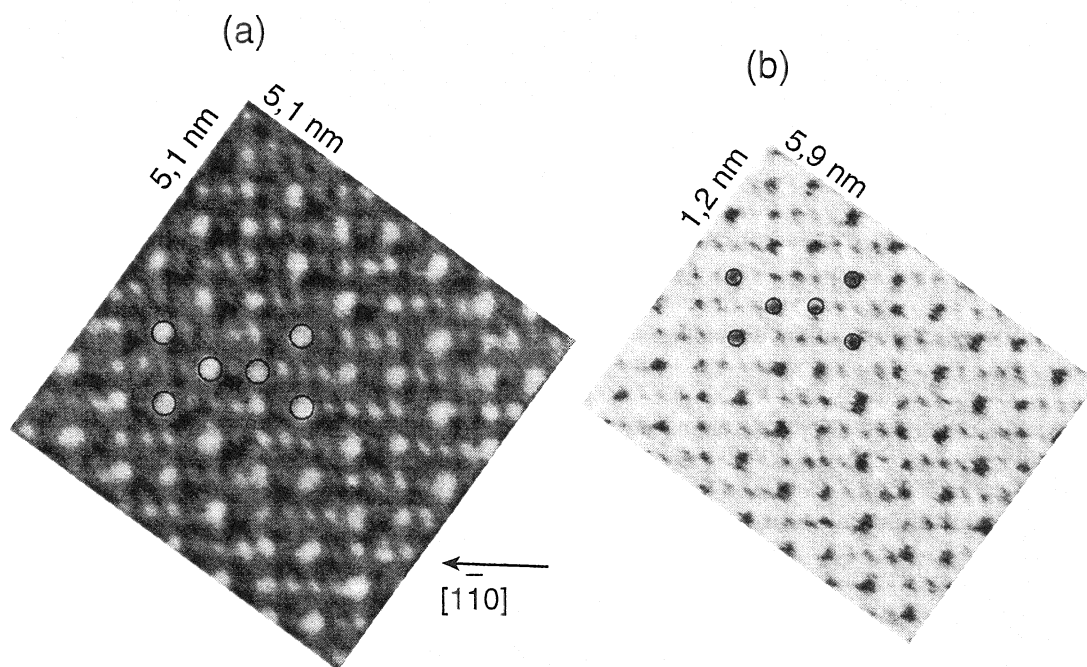


Abbildung 16: (a) Detailaufnahme der Cu(113) Facette aus Abb. 15. Eine Einheitszelle der Überstruktur ist eingezeichnet. (b) Gleiches STM-Bild, nachträglich bearbeitete invertierte Graustufendarstellung. Eine Einheitszelle ist ebenfalls markiert.

Abbildung 16a zeigt eine atomar aufgelöste STM-Aufnahme der mit 400 L bedeckten Cu(113)-Facette. In Abbildung 16b ist zur besseren Auflösung der Atompositionen diese Oberfläche mit invertierten Graustufen dargestellt. Die Struktur zeigt typische Merkmale der sauberen gestuften (113)-Fläche (siehe Abbildung 13). Die Atomreihen, die in $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen, haben zueinander einen Abstand von $0,43 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$, was in etwa dem Stufenkantenabstand von $0,42 \text{ nm}$ auf der (113)-Fläche entspricht. Der Abstand benachbarter Atome in einer Reihe ergibt sich durchschnittlich zu $0,28 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$, im Vergleich zu dem auf der unrekonstruierten (113)-Fläche von $0,256 \text{ nm}$. Entlang einer Reihe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung befinden sich die Atome auf energetisch nicht gleichwertigen Plätzen, denn einige Atome in einer solchen Reihe werden heller abgebildet. Es ist anzunehmen, daß diese oberhalb der übrigen Atome liegen. Undifferenziert aufgenommene STM-Bilder zeigen gegenüber den Reihenatomen bei einer Tunnelspannung von $-0,94 \text{ V}$ eine Erhöhung der hell abgebildeten Atome von $0,05 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$. Solche Superatome wurden auch schon bei der Doppelreihenstruktur beobachtet. Der Abstand dieser Atome beträgt in $[1\bar{1}0]$ -Richtung entweder $1,68 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$ und entspricht damit dem sechsfachen Atomabstand auf der unrekonstruierten Oberfläche und in den senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung benachbarten Reihen entspricht der Abstand abwechselnd einem zweifachen ($0,56 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$) und dann vierfachen ($1,13 \pm 0,02 \text{ nm}$) Atomabstand auf der unrekonstruierten Oberfläche. Insgesamt läßt sich für diese Superatome eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur angeben.

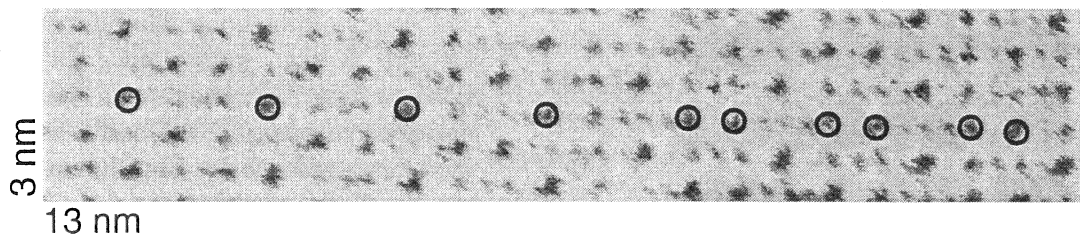


Abbildung 17: Invertierte Graustufendarstellung der Cu(113)-Facette aus Abb. 15. Innerhalb einer Atomreihe in $[1\bar{1}0]$ Richtung sind die „Superatome“ markiert.

Abbildung 17 zeigt ein graustufeninvertiertes STM-Bild, in dem in einer längeren Atomreihe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung jedes Superatom markiert wurde. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Periodizität innerhalb einer Reihe ändert. Zunächst liegen sie im Abstand von sechs Nächsten Nachbarn vor, dann wechselt der Abstand zum abwechselnd zweifachen

und vierfachen Nächsten-Nachbar-Abstand. Die Reihen oberhalb und unterhalb machen diesen Periodizitätswechsel mit, so daß immer eine Einheitszelle, wie in Abbildung 18 dargestellt ist, entsteht.

Weiterhin fällt auf, daß die Atome innerhalb einer Stufenkante bei der unrekonstruierten (113)-Oberfläche gegenüber denen in den benachbarten Stufenkanten um einen halben Nächsten-Nachbar-Abstand seitlich verschoben sind. Bei der vorliegenden Rekonstruktion beobachtet man dagegen keinen Versatz der Atomreihen. Wenn die Atome trotzdem auf energetisch äquivalente Plätze sitzen, bedingt dies eine Rekonstruktion von tieferen Lagen. Dies kann hier nicht eindeutig geklärt werden, da dieser Bereich dem Raster-tunnelmikroskop nicht zugänglich ist und deshalb in Abbildung 18 nicht berücksichtigt wurde.

Da diese Rekonstruktion erst nach höherem Sauerstoffangebot auftritt, ist davon auszugehen, daß die Sauerstoffbedeckung größer als $2/3$ ML ist, die bei der Doppelreihenstruktur vorliegt. Über die Plätze des adsorbierten Sauerstoffs kann hier nur aufgrund der unterschiedlichen Helligkeitswerte der Stufenkantenatome eine Aussage gemacht werden. Der Kontrast der Nächsten-Nachbarn neben den Superatomen, die der sechsfa-

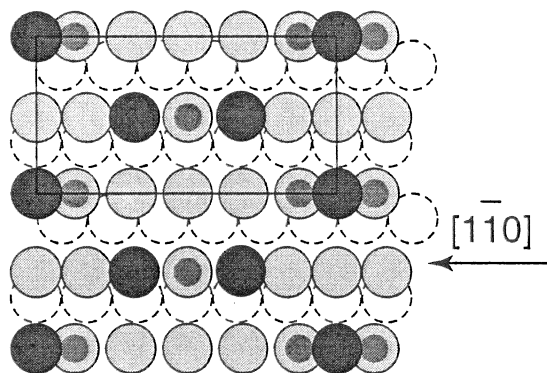


Abbildung 18: Modell der Überstruktur der $Cu(113)$ -Facette nach 400 L O_2 . Höher gelegene Kupferatome sind mit dunkleren Schattierungen versehen. Wahrscheinliche Sauerstoffpositionen sind durch kleinere Kugeln dargestellt. Die Position der Terrassenatome der unrekonstruierten (113)-Oberfläche wird durch gestrichelte Umrahmungen der Kreise angedeutet.

chen Nächsten-Nachbar-Periodizität folgen, ist sehr gering. Daher wird hier Sauerstoff vermutet. Dies führt zu einer ähnlichen Konfiguration, wie bei den Superatomen der Doppelreihen, bei denen auch in direkter Nachbarschaft Sauerstoff entlang der [011]-Richtung adsorbiert ist. Als Weiteres kann sich Sauerstoff auch aufgrund des geringen Kontrastes des Kupferatoms zwischen den Superatomen, die einen doppelten Nächsten-Nachbar-Abstand zueinander haben, befinden. Ohne die genaue Kenntnis der konkre-

ten Sauerstoffpositionen, ist eine Ausbildung von Cu-O-Cu -Ketten in [100]-Richtung wahrscheinlich, da diese bei allen untersuchten Rekonstruktionen vizinaler und auch niedrigindizierter Kupferoberflächen beobachtet wurden. Dennoch ist aber eine genaue Positionsbestimmung des Sauerstoffs nicht möglich, da die Rekonstruktion der zweiten Lage nicht bekannt ist, und deswegen äquivalente Plätze des Sauerstoffs nicht bestimmt werden können.

3.2.2 Höhenkorrugation durch Facetten

Daß bei der Adsorption von Sauerstoff eine essentielle Umordnung der Oberfläche stattfindet, zeigt auch ein Vergleich der Strukturgrößen auf der reinen Oberfläche (Stufenabstand ca. 1 nm) mit denen auf der facettierten Oberfläche. Dies soll für den Fall der facettierten Cu(119)-Oberfläche demonstriert werden. Die Höhe berechnet sich wie folgt

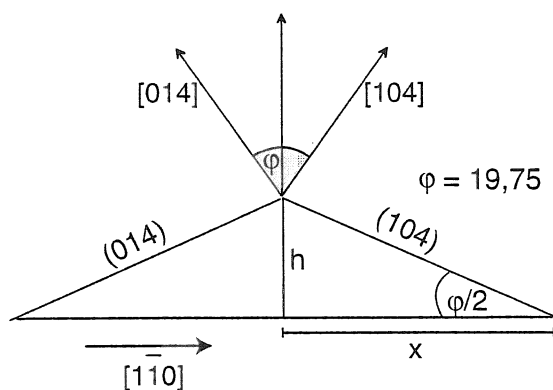


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Facettenhöhe, die sich bei der facettierten Cu(119)-Oberfläche ergibt. Blickrichtung ist senkrecht zur (119)-Ebene.

aus der Facettenlänge x in $[1\bar{1}0]$ -Richtung und dem Winkel φ zwischen den Normalen der (014)- und (104)-Oberflächen (siehe Abbildung 19):

$$h = x \cdot \tan \frac{\varphi}{2} \quad (8)$$

Bei dieser Berechnung wird der geringe Oberflächenanteil der (001)-Facetten vernachlässigt, da dieser einen geringen Einfluß auf die Höhe hat. Bei einer Facettenlänge von maximal 61 nm, die in dieser Arbeit gefunden wurde, ergibt sich eine Höhe von 10,6 nm. Der Wert stimmt mit Werten aus undifferenziert aufgenommenen STM-Messungen, die eine Höheninformation beinhalten, überein.

Durch Sauerstoffdesorption bei ca. 720 K können die Facetten wiederum vollständig rückgängig gemacht und die ursprüngliche Stufenstruktur hergestellt werden. Die hier gezeigten strukturellen Eigenschaften der durch Sauerstoffadsorption facettierten Oberflächen konnten auch in allen folgenden Experimenten bestätigt werden.

4 Kinetik des Facettenwachstums

Im folgenden wird das Wachstum der Facetten auf der Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche untersucht. Mit Hilfe der für die Facettengröße entscheidenden Parameter und der Kenntnis der Prozesse in der Anfangsphase des Facettenwachstums bei der Adsorption von Sauerstoff kann ein Wachstumsmodell entwickelt werden, welches atomare Wachstumsschritte und Diffusionsprozesse auf der Oberfläche beschreiben kann.

4.1 Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckvariation

Zunächst wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Facettengröße von der angebotenen Sauerstoffmenge durchgeführt. Dazu wurde bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die angebotene Sauerstoffmenge zwischen 60 L und 1000 L variiert. Die Oberfläche war danach jeweils mit Sauerstoff gesättigt. Zwar ändert sich die Rekonstruktion der (113)-O-Facette (Kapitel 3.2), eine Veränderung der Facettengröße wurde aber nicht festgestellt.

In weiteren Experimenten stellte sich die Frage nach dem Einfluß der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks auf die Facettengröße. Hierfür wurde einer sauber präparierten Oberfläche bei einer vorgegebener Temperatur Sauerstoff im Durchfluß mit gewünschtem Sauerstoffpartialdruck angeboten. Nach Ablauf der Angebotszeit (zwischen 2 min und 45 min) wurde die Probenheizung abgeschaltet und die Sauerstoffzufuhr unterbrochen, wobei durch Zuschalten einer vorher abgeschalteten Ionenzerstäuberpumpe der Druck sehr schnell wieder abfiel.

Ab 40 L - 60 L ist die Oberfläche bei Raumtemperatur mit Sauerstoff gesättigt (siehe Kapitel 4.3), das heißt, daß die Facetten dann vollständig ausgebildet sind. Eine Überprüfung der Sauerstoffsättigung der Oberfläche erfolgte direkt mit dem STM. Um sicher zu stellen, daß auch bei höheren Temperaturen die Oberfläche mit Sauerstoff gesättigt ist, wurde das Sauerstoffangebot zwischen 100 L und 1000 L variiert. Bei den gewählten Kombinationen aus Temperatur und Partialdruck überwiegt jeweils die Adsorption gegenüber der Desorption. Die STM-Aufnahmen erfolgten hingegen wieder bei Raumtemperatur. Die Oberflächen befanden sich jeweils im thermischen Gleichgewicht, da auch bei längerem Heizen bei gleicher Temperatur keine weitere Veränderung der Facettengrößen mehr zu beobachten war.

Abbildung 20a - c zeigt STM-Aufnahmen der facettierten Cu(115)-O-Oberfläche, die bei konstantem Sauerstoffpartialdruck ($5 \cdot 10^{-8}$ mbar) und unterschiedlichen Temperaturen

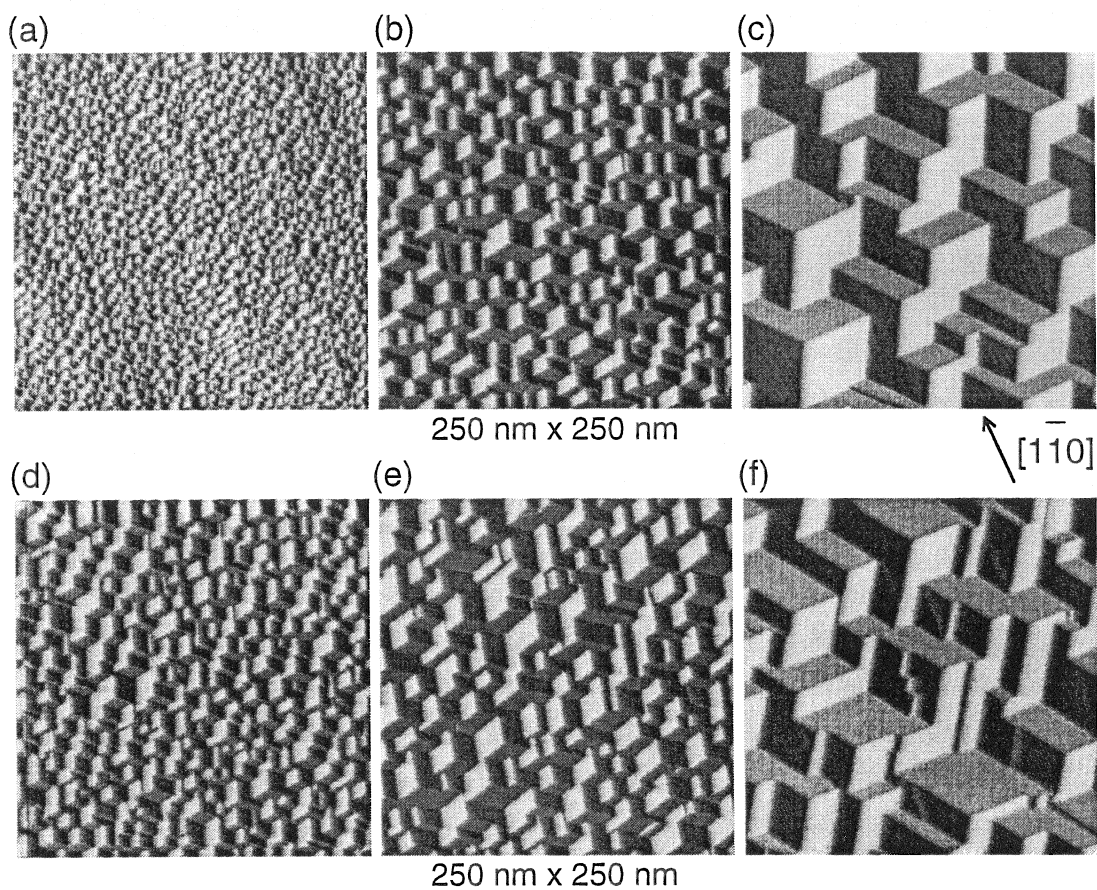


Abbildung 20: 250 nm × 250 nm große STM-Aufnahmen der sauerstoffgesättigten Cu(115)-Oberfläche, präpariert mit konstantem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und unterschiedlichen Temperaturen: (a) 411 K, (b) 489 K und (c) 617 K, sowie bei konstanter Temperatur von 493 K und unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck: (d) $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, (e) $8 \cdot 10^{-7}$ mbar und (f) $5,6 \cdot 10^{-9}$ mbar.

präpariert wurden. Dabei ist eindeutig zu erkennen, daß die Flächen aller Facettentypen mit zunehmender Temperatur größer werden. Hält man dagegen die Temperatur konstant (hier bei 490 K) und verändert den Sauerstoffpartialdruck, so werden die Facettenflächen mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck größer (siehe Abbildung 20d - f). Da sich makroskopisch immer eine (115)-Orientierung der Oberfläche ergeben muß, ändern sich die Flächenanteile der einzelnen Facettentypen nicht. Auch zeigen die Abbildungen keine Änderung der Geometrie der Facetten, das heißt, daß die Verhältnisse der Kantenlängen für jeden Facettentyp gleich bleiben. Betrachtet man die atomare Struktur der Facetten (siehe Kapitel 3.2), so bedeutet eine Vergrößerung der Facette eine Verlängerung der Cu-O-Cu-Ketten und eine Erhöhung der Anzahl der Cu-O-Cu-Ketten innerhalb einer Facette. Die Länge der Facettenkanten variiert bei diesen Experimenten zwischen 5,5 nm und 39 nm. Zur Erfassung der Facettengrößen wird bei der Cu(115)-Oberfläche die Facettendichte D aus den STM-Aufnahmen errechnet. D ist die Anzahl der Facetten aller drei Facettentypen pro Gesamtfläche des gerasterten STM Bildes. Für jede Präparation wurde dann eine mittlere Facettendichte aus etwa zwanzig STM-Aufnahmen, die verteilt über einen möglichst großen Bereich der Oberfläche⁴ aufgenommen wurden, bestimmt.

Die Facettenflächen der Cu(119)-O-Oberfläche zeigen die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck (Abbildung 21a - c und d - f). In diesem Fall gestaltet sich die Betrachtung einer Veränderung der Facettenfläche allerdings schwierig, da sich die Facetten aufgrund des geringen Flächenanteils der (001)-Facetten in [110]-Richtung nahezu eindimensional erstrecken. Daher wird hier zur Erfassung einer Facettengröße die Facettenlängendichte L berechnet. L ist definiert als die Anzahl der Facetten pro Gesamtlänge der gezählten Facetten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Auch hierbei wurde eine durchschnittliche Facettenlängendichte aus ca. zwanzig STM-Aufnahmen errechnet. Die betrachtete Facettenlänge ist ebenfalls wieder ein Maß für die Länge der Cu-O-Cu-Ketten. Bei diesen Experimenten lag die Facettenlänge zwischen 4,1 nm und 61,3 nm.

Reiter (1995) und *Vetter (1998)* beobachteten, daß die Oberflächen auch dann facetten, wenn den Oberfläche zunächst bei Raumtemperatur Sauerstoff angeboten wird und sie erst dann mit einer bestimmten Anlaßtemperatur geheizt werden. Daraufhin stellt sich die Frage, ob bei dieser Abfolge der Präparationsschritte ebenfalls eine Abhängigkeit der Facettengröße von der Anlaßtemperatur beobachtet werden kann. Dies

⁴Die Meßanordnung erlaubte einen Bereich von 3 mm × 3 mm

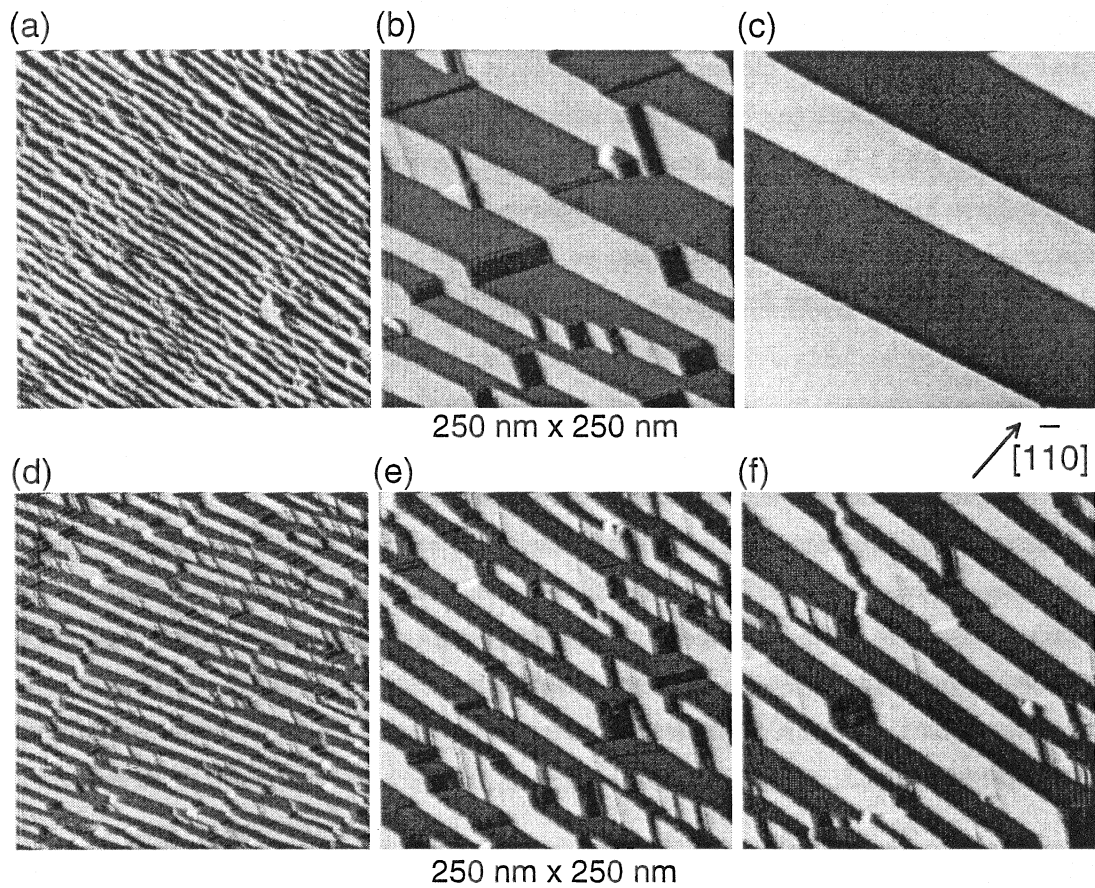
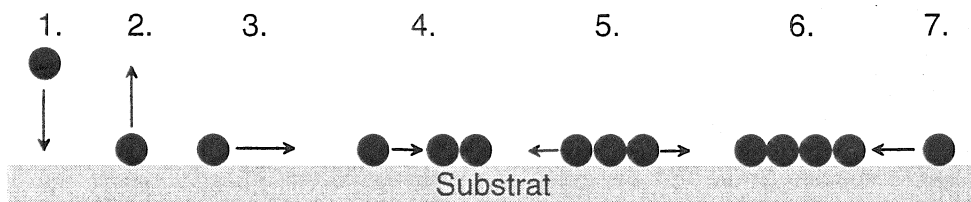


Abbildung 21: 250 nm \times 250 nm große STM-Aufnahmen der sauerstoffgesättigten Cu(111)-Oberfläche, präpariert bei einem konstanten Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und unterschiedlichen Temperaturen: (a) 396 K, (b) 533 K und (c) 685 K, sowie bei konstanter Temperatur von 457 K und unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck: (d) $4 \cdot 10^{-6}$ mbar, (e) $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und (f) $1,7 \cdot 10^{-8}$ mbar.

wurde anhand der Cu(119)-Oberfläche überprüft. Es zeigt sich, daß sich die Facettengrößen mit der Temperatur analog zu den oben beschriebenen Experimenten ändert. Bei der Betrachtung sämtlicher Temperatur- und Druckvariationen stellt sich heraus, daß die Facettenlängendichte für jede Temperatur dann einen maximalen Wert erreicht, wenn der Sauerstoff bei Raumtemperatur angeboten wird und die Oberfläche dann erst geheizt wird. Wird dagegen während des Heizens Sauerstoff angeboten, so nähert sich die Facettenlängendichte diesem maximalen Wert mit steigendem Sauerstoffpartialdruck P_{O_2} an. Für die Facettengröße ist also entscheidend, wie groß die Adsorptionsrate $R = N_{O_2}/t_{0,5} \propto P_{O_2}$ (N_{O_2} ist die gesamte Sauerstoffmenge hier 0,5 ML und $t_{0,5}$ die Zeit, in der diese halbe Monolage adsorbiert) während der Heizphase ($T = \text{konstant}$) ist. Die maximale Facettengröße stellt sich also ein, wenn der Sauerstoffpartialdruck so groß ist, daß die Adsorption ohne Zeitverlust ($t_{0,5} \Rightarrow 0$) erfolgt.

4.2 Nukleations- und Wachstumsprozeß

Um das Skalenverhalten dieser facettierten Oberflächen mit der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck zu interpretieren, müssen die atomaren Prozesse, also die Wachstumskinetik, bestimmt werden. Dazu soll als vereinfachtes Modell der Nukleations- und Wachstumsprozeß beim homoepitaktischen Wachstum auf Metalloberflächen betrachtet werden. Dabei handelt es sich um einen oberflächenlimitierten Prozeß, bei dem nur eine Spezies auf einer glatten Oberfläche diffundiert. Das Wachstum findet durch Aufdampfen der Adatome statt.



- 1 Teilchenfluß auf die Oberfläche
- 2 Abdampfen, Desorption
- 3 einzelne Atome diffundieren
- 4 Inselbildung (Wachstumskeim)
- 5 Inseln lösen sich auf
- 6 stabile Inseln
- 7 Anlagerung an stabile Inseln

Abbildung 22: Mikroskopische Vorgänge bei der homogenen Keimbildung.

In Abbildung 22 ist gezeigt, welche Prozesse während eines Aufdampfvorganges auf der Oberfläche ablaufen. Aus der Gasphase treffen Atome mit einer bestimmten Rate auf die Oberfläche. Zwar können Atome wieder abdampfen, da aber im Falle der Sauerstoffadsorption auf den vizinalen Oberflächen die Temperaturen so gewählt wurden, daß die Desorption vernachlässigbar ist, wird dieser Fall hierbei nicht betrachtet. Die aufgedampften Atome führen statistische Platzwechsel aus, und die Bewegung kann durch einen sogenannten „Random Walk“ beschrieben werden [Brune (1998)]. Bei dieser Diffusion können sich Atome treffen und sich zu einer Insel zusammenschließen. Entstandene Inseln können sich allerdings durch Teilchenverlust wieder auflösen. Beim Erreichen einer bestimmten Inselgröße können diese dann nicht mehr zerfallen. Die größten Inseln, die noch zerfallen können, haben die sogenannte *kritische Inselgröße* i , eine Insel mit mehr als i Atomen ist demnach stabil. Die Anzahl solcher Inseln nimmt zu und zwar so lange, bis die Wahrscheinlichkeit für ein Atom-Atom-Treffen im Vergleich zum Atom-Insel-Treffen verschwindend gering ist. Danach bleibt die Inseldichte n_x nahezu konstant, und es ändert sich nur noch die Inselgröße. Nach Beendigung des Aufdampfprozesses sollte die Dichte der Inseln konstant bleiben, d.h. Systeme bei denen Ostwald-Reifung auftritt, werden ausgeschlossen. Diese Bedingung wird bei der Facettierung der vizinalen Kupferoberflächen erfüllt.

Das geschilderte Verhalten läßt sich mathematisch mit Hilfe von Ratengleichungen beschreiben. Eine ausführliche Schilderung findet man bei Lewis und Anderson (1978), Barábasi und Stanley (1995) und Venables et al. (1994). Insbesondere wird hier berechnet, wie die Inseldichte n_x von den Aufdampfbedingungen (Fluß F der einfallenden Teilchen, Probertemperatur T) abhängt:

$$n_x \propto F^\chi \cdot e^{\frac{\chi E}{kT}} \quad (9)$$

Ereignisse, bei denen Atome direkt auf oder neben einer Insel auftreffen, werden vernachlässigt. Der Skalierungsexponent χ und die Energie E hängen von den Eigenschaften der Inseln ab [Villain et al. (1992)]. Tritt der Zerfall von Inseln bis zu einer Größe i auf, so gilt bei eindimensionaler beziehungsweise zweidimensionaler Diffusion der Atome auf der Oberfläche:

$$\begin{aligned} 1 - dim : \quad & \chi = \frac{i}{2i + 2} \quad , \quad E = E_D + E_i/i \\ 2 - dim : \quad & \chi = \frac{i}{i + 2} \quad , \quad E = E_D + E_i/i \end{aligned} \quad (10)$$

(E_D : Diffusionsbarriere der Atome, E_i : Bindungsenergie der kritischen Insel). Ist die zweidimensionale Diffusion der Inseln bis zu einer Größe von i^* Atomen von größerer Bedeutung als der Zerfall der Inseln, so ist:

$$\chi = \frac{i^*}{1 + 2i^*} \quad , \quad E = \frac{1}{i^*} \left(E_D + \sum_{j^*=2}^{i^*} E_{j^*} \right) \quad (11)$$

(E_{j^*} : Diffusionsbarriere für Inseln der Größe j^*).

Dieses Modell kann nun auf die sauerstoffinduzierte Rekonstruktion der Cu(115)- und Cu(119)-Oberflächen angewendet werden, um zu bestimmen, ob das Facettenwachstum einem derartigen Nukleations- und Wachstumsprozeß entspricht. Zur Charakterisierung

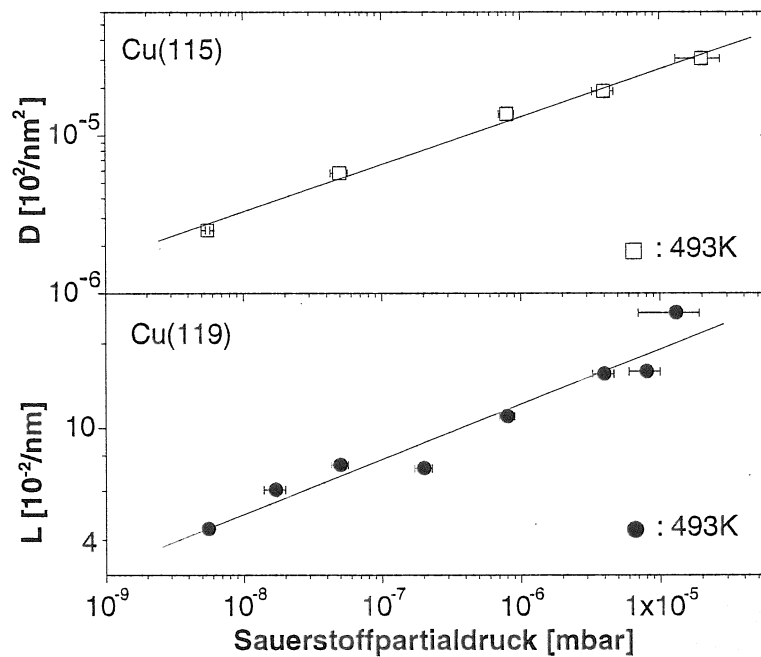


Abbildung 23: Änderung der Facettendichte D der Cu(115)-Oberfläche und der Facettenlängendichte L der Cu(119)-Oberfläche in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

der Facettengrößen der Cu(115)-O-Oberfläche wurde die durchschnittliche Facettendichte $D(T, P)$ (Anzahl der Facetten jeder Orientierung/ Gesamtfläche) für jede Präparation berechnet. Im Fall der Cu(119)-O-Oberfläche ist die Längendichte $L(T, P)$ (Anzahl der Facetten jeder Orientierung/ Gesamtlänge der Facetten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung) die charakteristische Größe. Abbildung 23 zeigt eine doppelt logarithmische Darstellung der experimentell ermittelten Facettendichten $D(P)$ und Facettenlängendichten $L(P)$ als

Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bei einer Temperatur von 493 K. Es ergibt sich in dieser Darstellung in beiden Fällen ein linearer Anstieg. Daher sind $D(P)$ und $L(P)$ vom Sauerstoffpartialdruck P folgendermaßen abhängig:

$$D(P), L(P) \propto P^\chi \quad (12)$$

Für die Cu(115)-O-Oberfläche ergibt sich $\chi = 0,30 \pm 0,02$, im Fall der berechneten Facettenlängendichten der Cu(119)-O-Oberfläche ist $\chi = 0,20 \pm 0,02$. Aufgrund der besonderen Facettenstruktur der Cu(119)-Oberfläche wird hier eine eindimensionale Größe zur Charakterisierung der Facettengröße betrachtet. Damit die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Facettierung auf beiden Oberflächen vergleichbar wird, wird die Facettenlängendichte L auf eine Flächendichte D umgerechnet: $D(P) \sim L(P)^2 \propto P^{2a}$ und es ergibt sich demzufolge $\chi = 2a = 0,40 \pm 0,04$ für Cu(119).

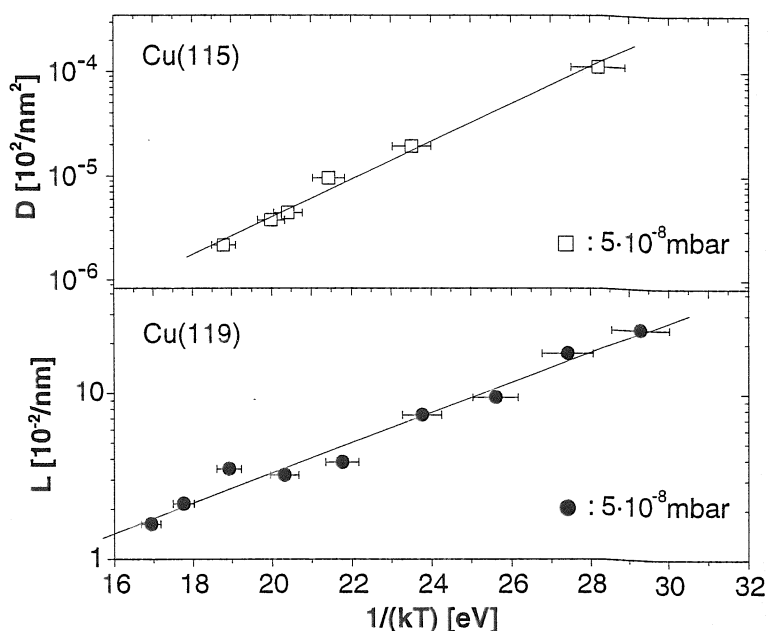


Abbildung 24: Arrhenius Auftragung der Facettendichte D der Cu(115)-Oberfläche und der Facettenlängendichte L der Cu(119)-Oberfläche.

Zur Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Facettengrößen ist in Abbildung 24 halblogarithmisch $D(T)$ und $L(T)$ (Präparation bei konstantem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar) gegen $1/kT$ aufgetragen. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$D(T), L(T) \propto e^{\frac{E^*}{kT}} \quad (13)$$

Mit $E^*(115) = 0,42 \pm 0,02$ eV und $E^*(119) = 0,42 \pm 0,02$ eV. Auch hier wurde im Fall der Cu(119) Oberfläche die Facettenlängendichte in eine Flächendichte umgerechnet. Ein Vergleich der Zusammenhänge (12) und (13) mit der Skalierungsfunktion (9) kann nun folgen. Aufgrund des beschränkten Temperaturbereichs und damit annähernd konstantem Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf der Oberfläche, ist die Rate der adsorbierten Sauerstoffatome proportional zum Sauerstoffpartialdruck. Daher ist die Facettendichte wie auch die Facettenlängendichte in gleicher Weise von der Temperatur und dem Fluß einfallender Teilchen abhängig, wie die Inseldichte beim Wachstum von Metalloberflächen. Das Facettenwachstum läßt sich also durch die Ratengleichungen des Nukleations- und Wachstumsprozesses beschreiben. Die Verhältnisse bei der Sauerstoffadsorption auf den untersuchten Kupferoberflächen unterscheiden sich von der Homoepitaxie insofern, als zwei verschiedene Spezies, nämlich Sauerstoff und Kupfer, auf der Oberfläche diffundieren. Dennoch sind wesentliche Bedingungen, die eine Anwendung der Ratengleichungen erlauben, erfüllt. Und zwar muß das Facettenwachstum ein oberflächenlimitierter Prozeß sein, und obwohl die Facettenstruktur dreidimensional ist, wird in Kapitel 4.3 gezeigt, daß diese Bedingung erfüllt ist. Auch darf keine Ostwaldreifung eintreten. Dies wird hierbei ebenfalls nicht beobachtet: Eine längere Heizdauer bewirkt nicht ein Wachstum der Facetten. Somit sind die Ratengleichungen anwendbar.

4.3 Wachstumsmodell

In weiteren Experimenten wurde anhand der Cu(119)-Oberfläche die Keimbildung, also das Einsetzen der Facettierung, untersucht. Dazu wurde der Oberfläche bei einer Temperatur von 490 K und einem Partialdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar Sauerstoff zwischen 5 L und 40 L angeboten. In allen Fällen ist die Oberfläche nicht mit Sauerstoff gesättigt. Es wurde auch sichergestellt, daß sich die Oberflächen im Gleichgewichtszustand befinden, indem durch weiteres Heizen bei konstanter Temperatur ohne Sauerstoffzufuhr keine Veränderung der Rekonstruktion beobachtet wurde.

In Abbildung 25 sind STM-Aufnahmen für die unterschiedlichen Sauerstoffmengen dargestellt. Jeweils auf der linken Seite befindet sich eine Übersichtsaufnahme und rechts ein Detailbild mit höherer Auflösung. Bei einem Angebot von 5 L ist die bekannte makroskopische Facettierung nicht zu erkennen. Allerdings haben sich entlang der Stufenkanten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung der sauberen Oberfläche (siehe Abb. 8) teilweise neue monoatomare Stufenkanten in $[100]$ - und $[0\bar{1}0]$ -Richtung ausgebildet. Bei einem Sauerstoffangebot

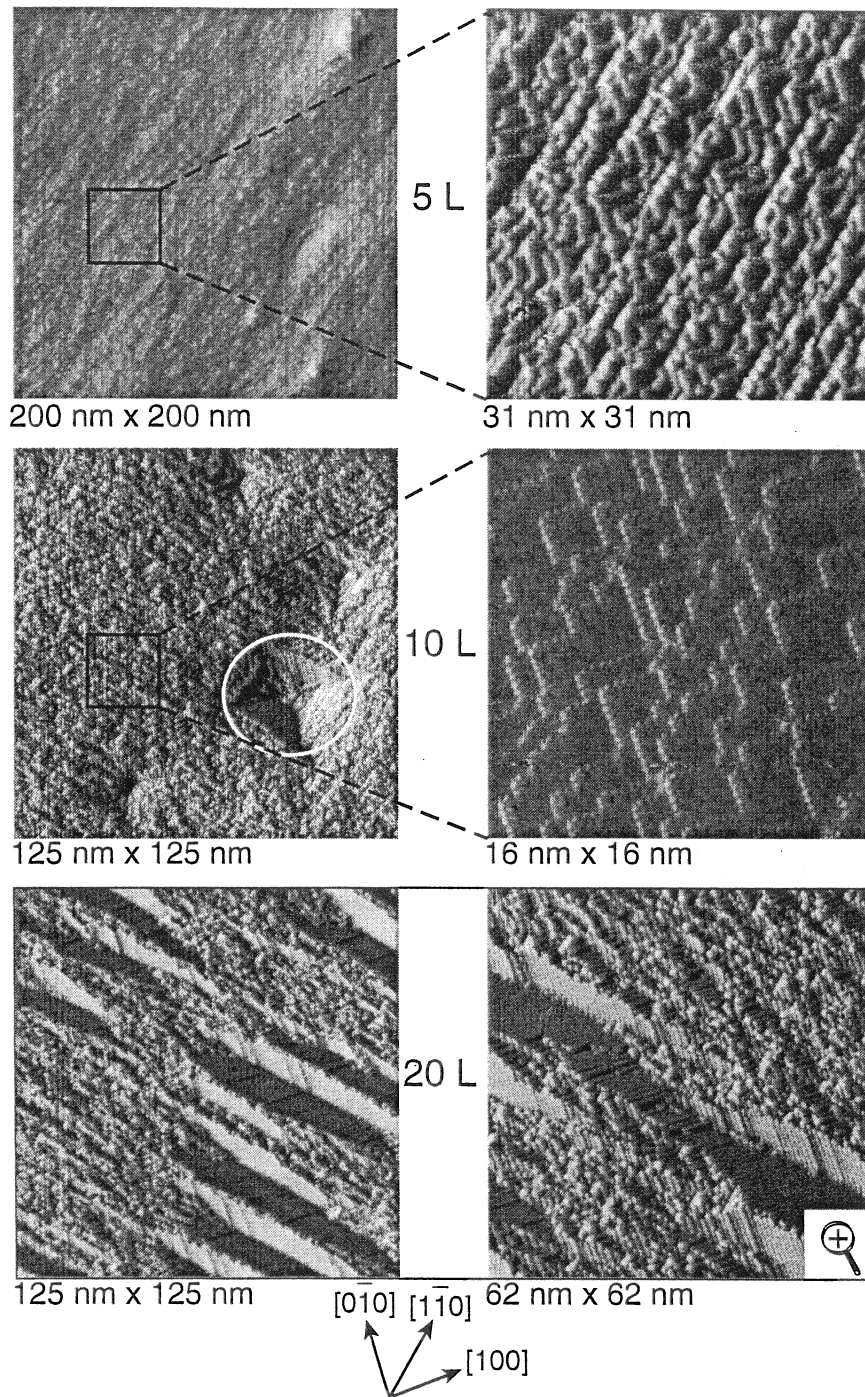
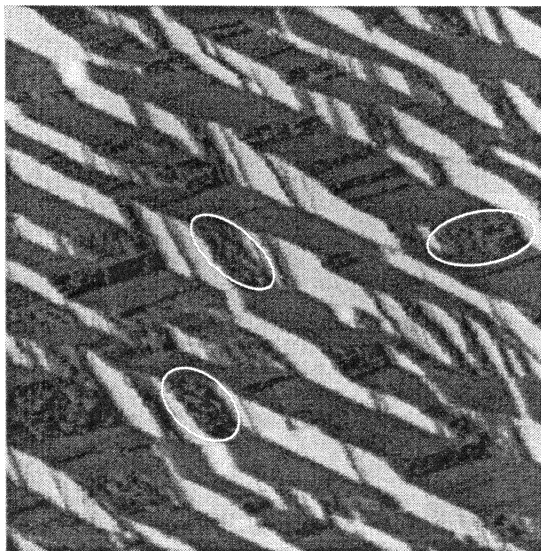


Abbildung 25: STM-Aufnahmen der Cu(119) Oberfläche, der bei 490 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar unterschiedliche O_2 -Mengen (5 L - 20 L) angeboten wurden. Links sind jeweils Übersichtsaufnahmen und rechts Detailaufnahmen abgebildet.

von 10 L ist die ursprüngliche regelmäßige Stufenstruktur völlig verschwunden. In einigen Bereichen (ein Beispiel ist eingekreist) ist die Oberfläche bereits mit der bekannten Struktur facettiert. Die Detailaufnahme zeigt einen Ausschnitt der nicht vollständig facettierten Oberfläche. Die neu ausgebildeten Stufenkanten sind atomar aufgelöst. Helle Stellen verkörpern auch hier Kupferatome (siehe Kapitel 3.2). In noch höherer Auflösung lassen sich auf den neu ausgebildeten dreiecksförmigen (001)-Terrassen drei benachbarte Atomreihen atomar aufgelöst erkennen, jeweils in [100]- und $[0\bar{1}0]$ -Richtung. Der Abstand zwischen benachbarten Atomen in einer Reihe ist $0,36 \pm 0,02$ nm und der Abstand zwischen zwei Reihen ist $0,21 \pm 0,02$ nm. Die Struktur dieser drei Atomreihen entspricht der Rekonstruktion, wie sie auf einer (001)-Terrasse der (104)-O-Facette besteht (Kapitel 3.2). Der Sauerstoff sitzt auf den entsprechenden Plätzen und bildet mit Kupfer die bekannten Cu-O-Cu-Ketten. Der unterschiedliche Kontrast auf den Terrassen läßt sich dadurch erklären, daß Sauerstoff wahrscheinlich nur in diesen ersten drei atomar aufgelösten Atomreihen vorhanden ist. Denn Sauerstoff bewirkt eine höhere Korrugation in der Abbildung der Oberfläche, da er aufgrund der hohen Elektronegativität als dunkle Stelle zwischen den Kupferatomen dargestellt wird. Bei gleichem Kontrast werden also Gebiete ohne Sauerstoff mit geringerer Korrugation abgebildet, eben dies wurde auf den (001)-Terrassen hinter den drei Atomreihen beobachtet.

Geht man zu einem höheren Sauerstoffangebot von 20 L, sind große Bereiche mit einer vollständig facettierten Oberfläche zu erkennen. In der $62 \text{ nm} \times 62 \text{ nm}$ großen Aufnah-



250 nm x 250 nm

Abbildung 26: STM-Aufnahme der Cu(119)-Oberfläche, der bei 490 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar 40 L Sauerstoff angeboten wurde. Einige Bereiche mit noch nicht vollständiger Facettierung sind markiert.

me erkennt man neben diesen Facetten, daß im Vergleich zur Oberfläche mit 10 L die anfängliche dreiecksförmigen (100)-Facetten mit den Cu-O-Cu-Ketten eine viel größere Dichte auf der Oberfläche zeigen. Die Kanten, bestehend aus den drei Atomreihen mit Cu-O-Cu-Ketten, sind länger und der Abstand der Facetten jeweils zueinander geringer geworden. Dies ist gleichbedeutend mit einer höheren Sauerstoffbedeckung.

Bietet man noch mehr Sauerstoff an (40 L in Abbildung 26), dann ist die Oberfläche nahezu vollständig facettiert, und nur an wenigen Stellen (einige Beispiele sind markiert) gleicht die Oberfläche dem 16 nm × 16 nm großen Ausschnitt mit 10 L Sauerstoff.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich ein Modell für das Facettenwachstum entwickeln (Abb. 27a): Der Sauerstoff trifft auf die Oberfläche und bildet mit Kupfer, das durch Kinkwanderung entlang der Stufen nachgeliefert wird, Cu-O-Cu-Ketten. Diese bilden

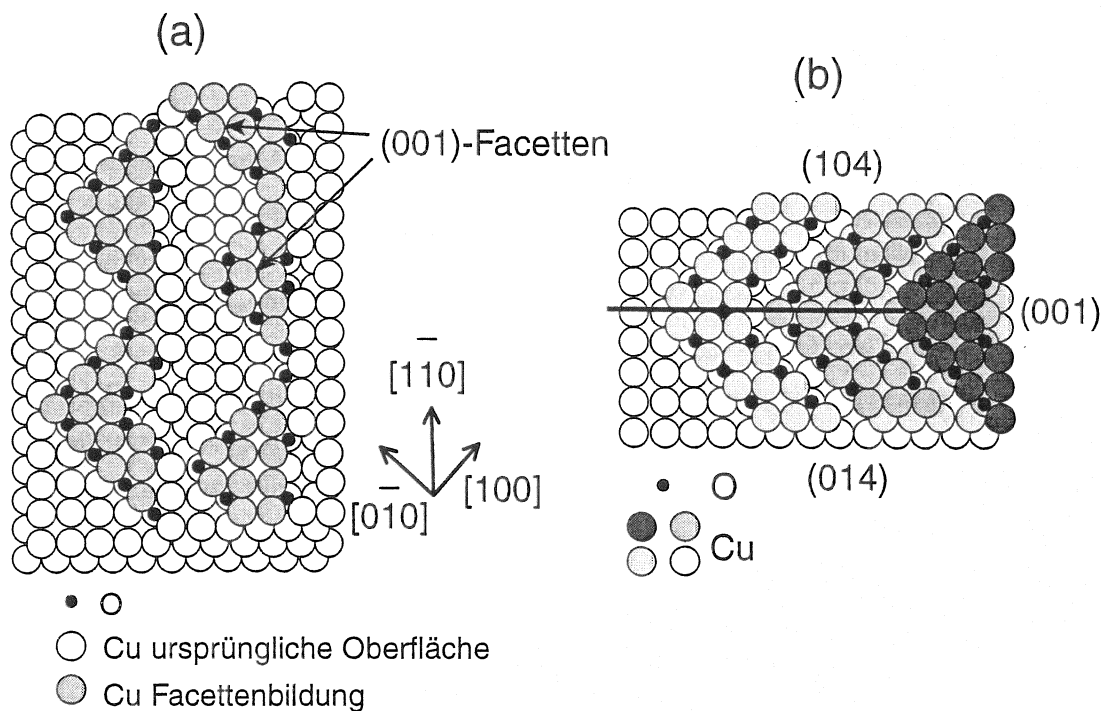


Abbildung 27: (a) Modell des anfänglichen Facettenwachstums bei der Cu(119)-Oberfläche. Die ehemalige Stufenstruktur wird durch weiße Kugeln dargestellt, grau schattierte stellen die sich durch O₂-Adsorption bildenden Facetten dar. Kleine Kugeln sind die Sauerstoffatome. (b) Kugelmodell der vollständig facettierten Oberfläche. Die größeren Kugeln stellen Kupferatome dar. Je dunkler sie schattiert sind, umso höher liegen sie. Kleine Kugeln sind Sauerstoffatome. Die Linie markiert die Grenze zwischen den unterschiedlich orientierten (104)- und (014)-Facetten.

kleine dreiecksförmige (001)-Facetten, deren Stufenkanten entlang der [100]- und $[0\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen. Diese Facetten wachsen dann durch Anlagerung weiterer Cu-O-Cu-Ketten, auch unter Ausbildung der „missing rows“. Dabei wirkt die bevorzugte Vierfachkoordination des Sauerstoffs, die gerade die „missing rows“ hervorruft, als Wachstumsbarriere, denn die Facetten können nicht über die „missing rows“, also auch nicht über die mit Sauerstoff rekonstruierten Facetten wachsen. Der Sauerstoff liegt demnach nur auf der Oberfläche vor, so daß die gesamte Sauerstoffbedeckung eine halbe Monolage mit einer Cu_2O Stöchiometrie ist. In Kapitel 4.5 wird aufgrund von XPS-Messungen dieses Ergebnis noch einmal bestätigt. Also müssen zur Vergrößerung der Facetten Sauerstoff oder auch Cu-O-Cu-Ketten immer wieder an die Stufenkante diffundieren. Die Mobilität von Cu-O-Cu-Ketten konnte auch auf der sauerstoffrekonstruierten Cu(110)-Oberfläche beobachtet werden [Winterlin et al. (1991), Jensen et al. (1990), Besenbacher et al. (1991)]. Hier bilden sich entlang der [001]-Richtung ebenfalls Cu-O-Cu-Ketten aus, die bei 300 K auf der Oberfläche mobil sind und erst beim Aufeinandertreffen zweier Ketten ihre Mobilität verlieren. Es muß also auch eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Ketten geben, allerdings ist diese schwächer ausgeprägt als die Bindung zwischen Kupfer und Sauerstoff, was die Experimente in sofern bestätigten, als daß die Kettenlänge immer größer war als die Anzahl der sich berührenden Ketten. Besenbacher et al. (1991) fanden für die attraktive Wechselwirkung dieser Ketten eine „Adhäsionsenergie“ von etwa 10 meV pro Cu-O-Segment.

Diese Ergebnisse sind auf die hier untersuchten Facettenflächen übertragbar. Cu-O-Cu-Ketten sind mobil, und erst bei Berührung mit anderen Ketten erlangen sie eine gewisse Stabilität. Ist ein Bereich von Ketten einmal stabil, wird dieser nur noch im Laufe der Adsorption wachsen und damit eine endliche Facettengröße vorgeben. Abbildung 27b zeigt das Ergebnis: Die (001)-orientierten Facetten liegen in einem Abstand von 0,74 nm hintereinander und bilden die auf der Oberfläche vorliegenden (104)-, (014)- und (100)-Facetten.

Aus dem Vergleich der STM-Aufnahme mit niedrigster Bedeckung mit STM-Aufnahmen mit steigendem Sauerstoffangebot können stabile Einheiten ausgemacht werden. Dabei stellte sich heraus, daß eine stabile Einheit aus einer Vielzahl von Kupfer- und Sauerstoffatomen besteht, die in Ketten angeordnet sind. Eine Abschätzung ergibt etwa eine Anzahl von 50 bis einige 100 Atome. Ganz im Gegensatz hierzu besteht eine stabile Insel beim epitaktischen Wachstum auf Metalloberflächen aus teilweise nur zwei oder drei Atomen [Steltenpohl (1999), Günther et al. (1994)].

Die eben ausführlich diskutierten Vorgänge auf der Cu(119)-Oberfläche lassen sich auch auf die Cu(115)-Oberfläche übertragen: Man beobachtet hierbei ebenfalls ein Nukleationskeimwachstum entlang der Stufen und im späteren Verlauf Bereiche mit der vollständig rekonstruierten Oberfläche. Auch hier bilden sich (104)-O- und (014)-O-Facetten aus, nur muß sich zusätzlich die (113)-O-Facette formieren.

Die Facettierung der Oberfläche ist also sowohl eine Folge der Ausbildung von Cu-O-Cu-Ketten in [100]- und [010]-Richtung als auch eine Folge der Ausbildung von „missing rows“, die zeigen, daß Sauerstoff bevorzugt vierfach koordiniert ist und eine höhere Koordination weitaus energieaufwendiger ist, als das Herauslösen von Kupfer aus der Oberfläche. Die „missing rows“ selber limitieren das Wachstum, da die (001)-Facetten nicht über sie hinweg wachsen können, somit bewirken sie die dreidimensionale Struktur der rekonstruierten Oberfläche.

Diese Beobachtungen zeigen auch, daß es sich bei der sauerstoffinduzierten Facettierung der Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche trotz der Ausbildung dreidimensionaler Strukturen um einen oberflächenlimitierten Prozeß handelt. Cu-O-Cu-Ketten nukleieren auf der Oberfläche, diffundieren, können wieder zerfallen und es kommt ab einer gewissen Größe zu stabilen Einheiten von Cu-O-Cu-Ketten. Diese Eigenschaften ermöglichen eine Anwendung der Ratengleichungen aus Kapitel 4.2, und damit auch eine Interpretation des Skalierungsexponenten, der sich aus der Abhängigkeit der Facettendichten von dem Sauerstoffpartialdruck ergibt, und eine Interpretation der Energie, die man aus der Arrhenius-Auftragung erhält. In den beiden folgenden Kapiteln werden diese Aspekte diskutiert.

4.3.1 Diskussion der Sauerstoffpartialdruckvariation

Gemäß Gleichung (9) läßt sich aus der Abhängigkeit der Facettendichten ($D(P), L(P) \propto n_x$) vom Sauerstoffpartialdruck ($P \propto R$) der Skalierungsexponent χ bestimmen, der Auskunft über die dominierenden Prozesse bei der Nukleation von Wachstumskeimen gibt.

Im Fall der Cu(115)-Oberfläche wurde experimentell ein Wert von $\chi = 0,3$ bestimmt. Für die jeweilig dominierenden Wachstumsprozesse kann aus Gleichung (10) und (11) der theoretische Wert χ ermittelt werden (Tabelle 1). Der theoretische Wert $\chi = 1/3$ kommt dem experimentell ermittelten dabei am nächsten. Das bedeutet, daß der Dimerzerfall bei eindimensionaler Diffusion ($i = 2$), Dimere stabil bei zweidimensionaler Diffusion ($i =$

Tabelle 1: Mögliche Werte für den Exponenten χ je nach dominierendem Nukleationsprozeß bei eindimensionaler und zweidimensionaler Diffusion der Adatome auf der Oberfläche.

	χ	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$...	$i = \infty$
Clusterzerfall (1-dim Diff.)	$i/(2i + 2)$	1/4	1/3	3/8	...	1/2
Clusterzerfall (2-dim Diff.)	$i/(i + 2)$	1/3	1/2	3/5	...	1
Clusterdiffusion (2-dim Diff.)	$i^*/(1 + 2i^*)$	1/3	2/5	3/7	...	1/2

1) oder Adatomdiffusion ($i = 1$) der dominierende Wachstumsprozeß auf der Oberfläche sein kann. Bei der Betrachtung des Wachstums der Facetten im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, daß stabile Einheiten aus einer Vielzahl von Atomen bestehen müssen. Auch wenn keine genaue Angabe über die Anzahl der Atome möglich ist, kann ausgeschlossen werden, daß schon eine Einheit aus zwei oder drei Atomen stabil ist. Aus dem Modell geht jedoch nicht hervor, ob eventuell nur die Anzahl der Kupfer- oder Sauerstoffatome alleine die entscheidende Größe ist, da es bislang nur auf Systeme angewendet wurde, wo ausschließlich eine Atomsorte diffundiert und Inseln bildet. Dann bestünde eine stabile Cu-O-Anordnung aufgrund des Exponenten χ bei Cu(115) aus sechs oder sieben Atomen. Auch eine solche Anzahl von Atomen ist aufgrund der STM-Untersuchungen noch nicht stabil. Daher ist anzunehmen, daß die Adatomdiffusion ($i = 1$) mit $\chi = 1/3$ die dominierende Größe auf der Oberfläche ist.

Bei der Cu(119)-Oberfläche ist $\chi = 0,4$. Hierbei ergibt sich die beste Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von $\chi = 2/5$, was eine dominierende Dimerdiffusion ($i = 2$) auf der Oberfläche beim Facettenwachstum bedeutet. Da Kupfer und Sauerstoff auf der Oberfläche diffundieren können, ist es nicht von vornherein klar, welche Dimere auf der Oberfläche mobil sind. Sauerstoff dissoziiert auf den Kupferoberflächen schon bei Raumtemperatur [Reiter (1995), Vetter (1998)], so daß die Diffusion adsorbierter Sauerstoffmoleküle als dominierender Prozeß ausscheidet. Die Existenz von Kupferdimeren über einen längeren Zeitraum ist ebenfalls unwahrscheinlich, da auf der Cu(119)-Oberfläche Adatome entlang von Stufen diffundieren und wieder an Kinken adsorbiert werden. Kupferdimere auf den Terrassen oder an den Stufenkanten wurden nicht beobachtet [Vetter (1998)]. Somit werden die Dimere, deren Diffusion auf der Oberfläche dominierend beim Facettenwachstum der Cu(119)-Oberfläche ist, aus Sauerstoff und Kupfer bestehen. Daß Cu-O Dimere und sogar längere Cu-O-Cu Ketten einerseits eine gewisse Stabilität auf-

weisen andererseits auch auf der Oberfläche diffundieren können, zeigten *Wintterlin et al. (1991)*.

Da die Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche beide (001) orientierte Terrassen besitzen, kann eine Ursache für die unterschiedlich dominierenden Diffusionsprozesse die unterschiedliche Stufendichte auf den Oberflächen sein. Die verschiedenen Stufendichten wirken sich auf die Massentransportmechanismen aus. Auf der (115)-Oberfläche findet die Diffusion von Kupferatomen an Doppelstufen statt und nicht an den monoatomaren Stufen. Um eine Kinke zu bewegen, sind gleich drei Atome beteiligt [*Reiter (1995)*]. Die (119)-Oberfläche zeigt keine Doppelstufenstruktur. Kinkbewegung findet an monoatomaren Stufen statt, und es ist nur ein Atom nötig, um eine Kinke zu verschieben [*Vetter (1998)*]. Beim Auftreffen von Sauerstoff auf die Cu(115)-Oberfläche adsorbiert dieser zunächst an den Doppelstufen [*Reiter (1995)*]. Der Sauerstoff, der nicht auf Doppelstufen trifft, diffundiert, um erst dann auf die Doppelstufen zu treffen und zu rekonstruieren. Also ist die Adatomdiffusion des Sauerstoffs zunächst dominierend.

Bei der Cu(119)-Oberfläche kann Sauerstoff an jeder Stufe adsorbieren, da hier Kinken vorhanden sind. Cu-O-Dimere können schneller als auf der Cu(115)-Oberfläche gebildet werden, denn der Sauerstoff muß hierfür nicht weit auf der Oberfläche diffundieren.

Auch kann die kompliziertere Rekonstruktion der (113)-Facette auf der Cu(115)-Oberfläche dazu führen, daß die Diffusion von Cu-O-Dimeren eingeschränkt ist. Wie in Kapitel 3.2 gezeigt wurde, ist auch die zweite Lage an der Rekonstruktion der (113)-Facette beteiligt. Das Aufbrechen von Bindungen und das Umordnen von Sauerstoff und Kupfer wird hierbei dominierender sein, als die Diffusion von Cu-O-Dimeren.

4.3.2 Diskussion der Temperaturvariation

Durch die Kenntnis des Skalierungsexponenten χ läßt sich die Energie E , mit Hilfe der Gleichungen (9) bis (11) berechnen. Man erhält für Cu(115) $E = 1,4$ eV und für Cu(119) $E = 1,05$ eV. Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse bedeutete das für die Cu(115)-Oberfläche eine Energiebarriere für Adatomdiffusion von 1,4 eV und für die Cu(119)-Oberfläche 1,05 eV für die Summe der Barrieren der Adatomdiffusion und Dimerdiffusion. Hierbei zeigen sich die Grenzen in der Anwendung dieser Ratengleichungen. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Literaturwerte für die Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion von Kupfer auf einer gestuften Kupferoberfläche zwischen 0,26 eV und 0,83 eV variieren, je nachdem ob die Diffusion auf der Terrasse oder entlang einer Stufenkante erfolgt.

Wenn Sauerstoff auf die Kupferoberfläche trifft, findet unmittelbar eine Rekonstruktion statt. Bei einer Cu(100)-Oberfläche werden 0,3 eV pro zwei Einheitszellen für die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O-Rekonstruktion benötigt. Die Sauerstoff-Chemisorptionsenergie ist aber um 1,42 eV größer als auf einer unrekonstruierten Oberfläche [Jacobsen und Nørskov (1990)], so daß 1,12 eV durch die Rekonstruktion gewonnen werden.

Jensen et al. (1990) sahen bei STM-Aufnahmen auch teilweise isolierten atomaren Sauerstoff auf einer Cu(110)-Oberfläche. Über einen gewissen Zeitraum kann dieser also ohne Beeinflussung auf der Oberfläche diffundieren. Grundsätzlich bewirkt Sauerstoff auf den Kupferoberflächen aber immer letztendlich eine Rekonstruktion, daher gestaltet sich die Bestimmung einer Diffusionsbarriere schwierig. Denn wenn Sauerstoff einen Platzwechsel durchführt, finden Diffusionsprozesse statt, bei denen mehr als ein Atom beteiligt ist [Besenbacher (2000)]. Eine Diffusionsbarriere, die einen Platzwechsel des Sauerstoffs beschreibt, muß schon wegen der höheren Bindungsenergie der Cu-O-Bindung (2,7 eV⁵) im Vergleich zur Cu-Cu-Bindung (1,8 eV⁵) deutlich höher sein als die Kupferdiffusion. Die hohe Adatomdiffusionsbarriere auf der Cu(115)-Oberfläche von 1,4 eV beinhaltet

Tabelle 2: ¹Berechnete Aktivierungsenergien für Adatomdiffusion auf der Cu(117)-Oberfläche [Tia und Rahman (1993)]. ²Experimentell ermittelte Energien zur Erzeugung einer Kinke [Taglauer et al. (1996), Vetter (1998)]. ³Berechnete Chemisorptionsenergie relativ zu atomarem Sauerstoff und einer sauberen unrekonstruierten Oberfläche [Jacobsen und Nørskov (1990)].

Aktivierungsenergien für Adatomdiffusion ¹	auf der Terrasse	0,49 eV
	entlang der Stufenkante	0,26 eV
	weg von der Stufenkante auf die Terrasse	0,83 eV
	von der Terrasse an die Stufenkante	0,46 eV
Kinkerzeugungsenergie ²	Cu(115)	0,16 eV
	Cu(119)	0,11 eV
Chemisorptionsenergie ³	O auf Cu(100)	-10,5 eV

somit nicht nur den Diffusionsprozeß eines Atoms, sondern wird den für die Rekonstruktion geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsschritt erfassen. Dieser setzt sich bei einem Platzwechsel eines Atoms aus mehreren einzelnen Diffusionsprozessen zusammen,

⁵Es handelt sich hierbei um die Bindungsenergie zweiatomiger Moleküle [CRC Handbook of Chemistry und Physics (1995)]

bei dem mehr als ein Atom beteiligt ist.

Im Vergleich dazu ist die aus dem Modell bestimmte Energiebarriere für Adatomdiffusion und Dimerdiffusion auf der Cu(119)-Oberfläche von 1,05 eV um 0,35 eV niedriger als die reine Adatomdiffusion auf der Cu(115)-Oberfläche. Diese Energiedifferenz ist sehr hoch, denn sowohl die Kinkenerzeugungsenergie als auch die Diffusionsbarriere der Kupferatome sind auf beiden Oberflächen sehr ähnlich. Außerdem treten auch die charakteristischen Cu-O-Cu-Ketten auf beiden Oberflächen auf, die sogar größtenteils in der gleichen Umgebung ((014)- und (104)-Facetten) vorliegen. Eine Berücksichtigung der Diffusion zweier Atomsorten auf der Oberfläche und der sich ausbildenden Rekonstruktionen muß daher in den Ratengleichungen folgen, um eine bessere Interpretation der Energien und des Exponenten χ zu ermöglichen.

4.4 Verteilung der Facettengrößen

Die Facettengrößenverteilung kann Aufschluß darüber geben, ob der Nukleationsmechanismus für verschiedene Präparationsbedingungen unverändert bleibt. Im folgenden wird die Cu(119)-O-Oberfläche betrachtet, hierbei war das geeignete Maß zur Untersuchung der Facettengrößen die Facettenlänge in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Verteilung der Facettenlängen n_l ist definiert als die jeweilige Zahl der Facetten mit der Länge l . Die gesamte Anzahl der Facetten N ergibt sich aus dieser Verteilung durch :

$$N = \sum_l n_l \quad (14)$$

Die durchschnittliche Facettengröße $\langle l \rangle$ ist:

$$\langle l \rangle = \frac{\sum_l l \cdot n_l}{\sum_l n_l} \quad (15)$$

Ändert sich der Nukleationsmechanismus nicht, konnten *Amar et al. (1994)* zeigen, daß beim homoepitaktischen Wachstum auf Metalloberflächen die Inselgrößenverteilung einer universellen Verteilungsfunktion folgt, wenn auf die mittlere Inselgröße normiert wird. Übertragen auf das Wachstum der Facetten bedeutet dies eine Normierung auf die durchschnittliche Facettenlänge $\langle l \rangle$. Die Verteilung der Facettengrößen folgt dann für jede der unterschiedlichen Präparationen (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck) der nachstehenden universellen Verteilungsfunktion:

$$n_l = A \cdot g \left(\frac{l}{\langle l \rangle} \right) \quad (16)$$

Es gilt dann mit Gleichung 14:

$$N = \sum_l n_l = A \cdot \langle l \rangle \int_0^\infty g(u) du \quad (17)$$

Durch Normierung des Intergrals auf eins erhält man mit Gleichung (15) und (17) $A = N / \langle l \rangle$ und :

$$g\left(\frac{l}{\langle l \rangle}\right) = \langle l \rangle \cdot \frac{n_l}{N} \quad (18)$$

In Abbildung 28 sind die gemessenen Verteilungen der Facettengrößen exemplarisch

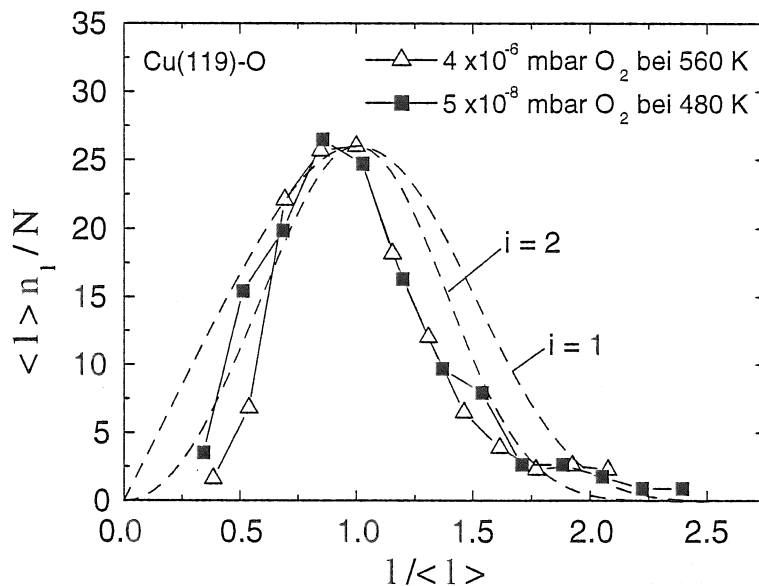


Abbildung 28: Universelle Kurve der Facettengrößenverteilung für Cu(119)-O bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen. Theoretische Funktionen für unterschiedlich große kritische Inselgrößen sind mit eingezeichnet (gestrichelt).

für zwei unterschiedliche Präparationsbedingungen aufgetragen. Die Datenpunkte fallen recht gut übereinander, wobei auch für andere Präparationsbedingungen eine Übereinstimmung mit diesen Kurven gefunden wurde. Die Halbwertsbreiten der Verteilungen betragen etwa 70 % des Maximalwertes. Zum Beispiel ergab sich für die bei 560 K und mit einem Sauerstoffpartialdruck von $4 \cdot 10^{-6}$ mbar präparierte facettierte Cu(119)-Oberfläche mit einer mittleren Facettenlänge von 13 nm eine Halbwertsbreite von 8,9 nm. Der in den vorangegangenen Kapiteln ermittelte Nukleationsmechanismus bleibt aufgrund dieses Ergebnisses über den gesamten Präparationsbereich unverändert.

Amar und Family (1995) haben für den Fall des homoepitaktischen Wachstums auf Metalloberflächen durch Monte-Carlo-Simulationen eine empirische Formel für eine Skalierungsfunktion gefunden. Diese Funktion ermöglicht eine Aussage über die kritische Inselgröße i (siehe Kapitel 9), also über die Stabilität der Wachstumskeime. Diese Funktion ist für den Fall $i = 1$ und $i = 2$ nach Normierung auf den Maximalwert der gemessenen Facettenverteilung ebenfalls in Abbildung 28 eingezeichnet. Ein Vergleich dieser Skalierungsfunktion mit den Facettenverteilungen ist nur bedingt möglich, da die beiden Nukleationsmechanismen nicht völlig identisch sind (siehe Kapitel 9 und 4.3). Es zeigt sich bei dem Vergleich der theoretischen Kurven für $i = 1$ und $i = 2$ mit den Meßdaten, daß die Verteilung der Facettengrößen schmaler ist als beide Skalierungsfunktionen. Wie die Abbildung 28 deutlich macht, wird die Halbwertsbreite dieser theoretischen Kurven mit wachsendem i geringer. Ein größeres i bedeutet eine größere Anzahl von Atomen eines Nukleationskeimes der Stabilität erreicht. Dies stärkt das Ergebnis aus Kapitel 4.3.1, welches besagt, daß eine stabile Wachstumseinheit aus einer weit größeren Anzahl von Atomen als zwei besteht.

4.5 Sauerstoffbedeckung

Die Sättigungsbedeckung wird für beide Oberflächen zu 0,5 ML angegeben [*Sotto (1992)* und *Vetter (1998)*]. Das würde bedeuten, daß nur in der ersten Lage Sauerstoff zu finden ist. Diese Annahme wird auch durch das Wachstumsmodell aus Kapitel 4.3 bestätigt. Dieses zeigte, daß das Facettenwachstum nur durch Umordnungs- und Diffusionsprozesse auf der Oberfläche stattfindet, und es kommt zu keiner Überlagerung der Cu-O-Cu-Ketten. Damit befindet sich auch kein Sauerstoff in tieferen Lagen. Fände man Sauerstoff auch in tieferen Lagen vor, so erfolgte das Wachstum durch Überlagerung von Facetten. Dann müßte die gesamte Sauerstoffmenge von der Facettengröße abhängen, da bei größeren Facetten mehr Cu-O-Cu-Ketten von anderen Cu-O-Cu-Ketten abgedeckt würden als bei kleineren Facetten.

XPS-Messungen an der Cu(119)-Oberfläche mit jeweils unterschiedlichen Facettengrößen wurden zur Bestimmung der deponierten Sauerstoffmenge durchgeführt. Die Energiekalibrierung der XPS-Spektren erfolgte auf die Cu $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie von 932,67 eV [*Moulder et al. (1995)*].

Bei den durch Sauerstoffadsorption facettierten Oberflächen wurde konsistent eine Verschiebung des Cu $2p_{3/2}$ -Signals zu einem Wert von 932,8 eV beobachtet. Die Spektren

der mit Sauerstoff bedeckten Oberflächen wurden daher immer auf diese, gegenüber dem Wert der elementaren Oberfläche verschobene Cu $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie, normiert. Der Fehler bei allen XPS Messungen wird empirisch auf etwa 0,1 eV abgeschätzt.

Abbildung 29 zeigt ein Spektrum des Cu $2p_{3/2}$ - und des O 1s-Bindungsenergiebereichs. Der Winkel zwischen Röntgenquelle und Probenoberfläche betrug 10° , um eine möglichst hohe Oberflächensensivität zu erhalten. Eine genauere Analysentiefe kann nicht zuverlässig abgeschätzt werden, da die Facettenstruktur eine hohe Oberflächenrauigkeit besitzt.

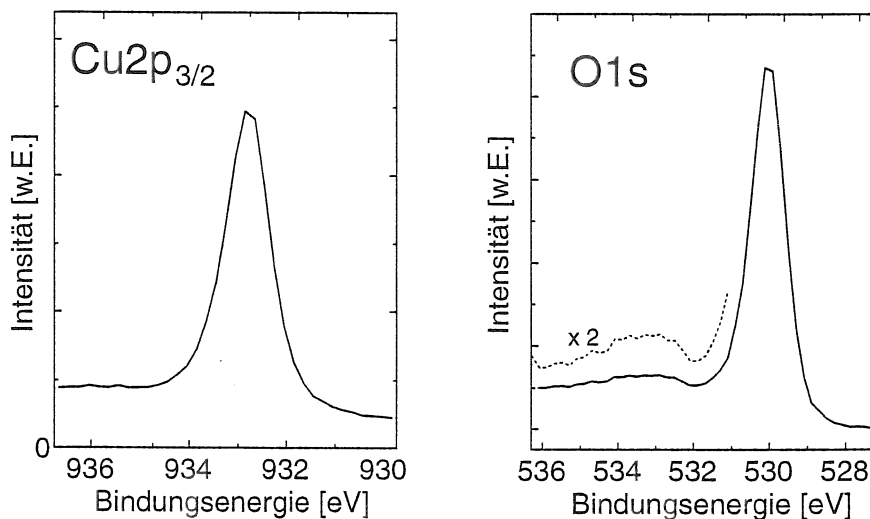


Abbildung 29: XPS-Spektren der facettierten Cu(119) Oberfläche. Dargestellt sind die Bindungsenergiebereiche der Cu $2p_{3/2}$ und O 1s Photoelektronen.

Für den in der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Umgebung vierfach-kordinierten Sauerstoff auf der facettierten Oberfläche ergibt sich eine Bindungsenergie von 530,0 eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von *Tillborg et al. (1993)* (530,1 eV) für die O/Cu(100) rekonstruierten Oberfläche, wo sich ebenfalls eine $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion ausbildet. Zusätzlich zu diesem Hauptsignal tritt eine schwache Satellitenstruktur, ein sogenannter „Shake-up“, bei einer 3 eV höheren Bindungsenergie als die O1s-Linie auf. Diese erklärt sich durch die vorhandene Zustandsdichte an der Fermikante, die durch die Hybridisierung der O 2p- und Cu 3d-Zustände entsteht. In Abbildung 29 ist der „Shake-up“ zusätzlich noch einmal mit doppelter Intensität dargestellt. Die Satellitenstruktur ist typisch für eine Cu_2O -Stöchiometrie des Sauerstoffs [*Ghijzen et al. (1988)*] und konnte daher auch bei den facettierten Oberflächen erwartet werden, da wie in Kapitel 3.2 gezeigt wurde, der Sauerstoff in den Cu-O-Cu-Ketten eine Cu_2O -Stöchiometrie besitzt.

Bei CuO taucht diese Satellitenstruktur nicht auf.

Für den Vergleich der Sauerstoffmengen wird das O 1s- zu Cu 2p_{3/2}-Intensitätsverhältnis zweier Oberflächen mit unterschiedlicher Facettengröße betrachtet:

$$\frac{I_{O1s}^*}{I_{Cu2p_{3/2}}^*} \quad (19)$$

Jede Intensität entspricht dabei der integrierten Fläche unter dem jeweiligen Signal nach Untergrundabzug (Details zum Untergrundabzug siehe Kapitel 2.2).

Verglichen werden im folgenden die XPS-Signal-Intensitäten einer Oberfläche, die bei 460 K mit einem Partialdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und einem Sauerstoffangebot von 100 L präpariert wurde, und einer Oberfläche die, mit einem Sauerstoffangebot von 100 L bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Temperatur von 510 K O₂ hergestellt wurde.

Der Intensitätsvergleich ergibt hierfür einen Unterschied kleiner 4%. Dieser Unterschied ist vernachlässigbar klein, da neben den systematischen Fehlern, ein weiterer existiert, der durch die Präparation der Oberflächen hervorgerufen wird. Denn bei der Adsorption von Sauerstoff in der hier verwendeten XPS-Apparatur wird auch ein geringer Teil von Hydroxylgruppen adsorbiert (etwa 5%), die in den XPS-Spektren bei einer Bindungsenergie von 531,0 eV zu finden sind; bei dieser Bindungsenergie zeigt sich auch Intensität, wenn die Oberfläche der Luft ausgesetzt wurde. Die Hydroxylgruppen stammen vermutlich aus den Gaszuleitungen und auch aus den Verunreinigung im Sauerstoffgas. Der sich durch diese zusätzliche Intensität ergebende Fehler überwiegt gegenüber der Abweichung der verglichenen Intensitätsverhältnisse der Cu 2p_{3/2}- und des O 1s-Signale.

Bei einem ähnlichen Experiment wurde zusätzlich das Sauerstoffangebot von 100 L auf 200 L ohne Änderung der Präparationsbedingungen erhöht. Auch hier wurde keine abweichende Sauerstoffmenge gefunden.

Dies ermöglicht die Schlußfolgerung, daß die facettierten Cu(115)- und Cu(119)-Oberflächen nach 0,5 ML mit Sauerstoff gesättigt sind und daß sich im Volumen kein Sauerstoff befindet. Durch diese XPS-Messungen wird auch das Wachstumsmodell aus Kapitel 4.3 für die Facettierung der vizinalen Kupferoberflächen bestätigt mit der Annahme, daß die Cu-O-Cu-Ketten nicht überlagert werden und während des Wachstums diffundieren müssen.

Bei XPS Messungen an der Cu(115)-Oberfläche wurden die gleichen Ergebnisse erzielt. Hierbei konnte zusätzlich noch eine weitere strukturelle Eigenschaft der Oberfläche bestätigt werden: Die facettierte Cu(115)-Oberfläche weist mindestens zwei unterschiedliche Adsorbatplätze für den Sauerstoff auf [Reiter und Taglauer (1996)], und zwar den in der

($2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-O rekonstruierten Umgebung auf den (104)- und (014)-Facetten, der auf der facettierten Cu(119)-Oberfläche ebenfalls vorliegt, und abhängig vom Sauerstoffangebot ein oder zwei weitere Plätze auf der Cu(113)-Facette (siehe Kapitel 3). Abbildung

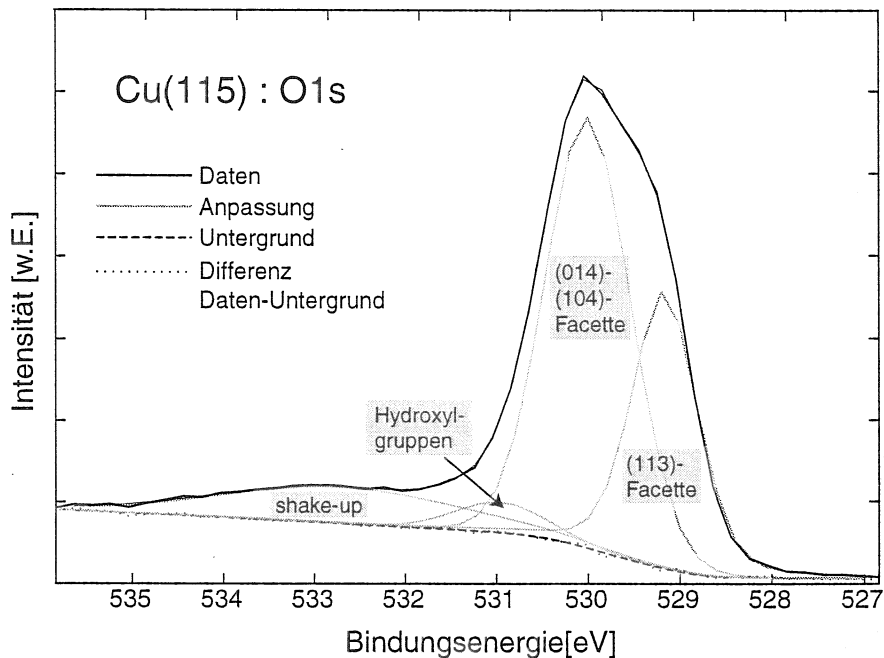


Abbildung 30: XPS-Spektrum des O 1s Bindungsenergiebereichs der facettierten Cu(115)-Oberfläche. Vier unterschiedliche Bindungszustände des Sauerstoffs konnten in dem Spektrum identifiziert werden.

30 zeigt das O 1s-Signal der facettierten Cu(115)-Oberfläche nach einem Sauerstoffangebot von 100 L. Das Spektrum setzt sich aus den Intensitäten der bekannten „Shake-up“ Struktur, einem geringen Anteil der erwähnten adsorbierten Hydroxylgruppen bei 531,0 eV, dem Adsorbatplatz auf den (104)-O und (014)-O Teilfacetten bei 530,0 eV und einem vierten, neuen Intensitätsanteil bei 529,1 eV zusammen. Dieser repräsentiert den bzw. die Adsorbatplätze des Sauerstoffs auf der (113)-Facette. Bei diesen Facetten wurde bei 100 L in den STM-Aufnahmen sowohl die „Vierfachreihenstruktur“ als auch ein geringer Anteil der „Doppelreihenstruktur“ (siehe Kapitel 3.2) beobachtet. Nach *Reiter und Taglauer (1996)* müßten sich zwei unterschiedliche Adsorbatplätze des Sauerstoffs auf der (113)- Facette befinden (siehe Abb. 14). Tatsächlich findet man aber nur eine zusätzliche Bindungsenergie im O 1s-Spektrum, diese hat allerdings mit 1,09 eV eine größere Halbwertsbreite als das Signal des ersten Adsorptionsplatzes mit 0,85 eV. Daher

könnte in diesem Signal ein geringer Anteil eines weiteren Bindungszustandes vorliegen, der jedoch aufgrund der nur geringfügig abweichenden Bindungsenergie nicht vom Signal des ersten Platzes getrennt werden kann.

Vergleicht man die Intensitäten des Signals für den Sauerstoffplatz auf der (104)- und (014)-Facette mit dem Signal für die (113)-Facette, so ergibt sich $I_{(104)+(014)} = 64,3\%$ und $I_{(113)} = 35,7\%$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den sich aufgrund der makroskopischen Oberflächenorientierung von (115) theoretisch ergebenden Flächenanteilen der einzelnen Facettentypen, die von *Reiter und Taglauer (1996)* zu $A_{(104)+(014)} = 62,2\%$ und $A_{(113)} = 37,8\%$ bestimmt wurden.

Die geringere Bindungsenergie der Rumpfelektronen auf der (113)-Facette im Vergleich zu der Bindungsenergie auf den (104)-O und (014)-O Facetten, ergibt sich aufgrund der größeren Länge der Cu-O-Bindungen [*Reiter (1995)*]. Denn durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs bewirkt ein größerer Cu-O Abstand, daß die Elektronen, die an der Bindung beteiligt sind, dichter am Sauerstoff liegen. Offenbar sehen die O 1s-Elektronen daher ein geringeres effektives Kernpotential beziehungsweise eine stärkere Abschirmung des positiven Kerns und sind somit schwächer gebunden.

Die Abhängigkeit der Sauerstoffbindungsenergien vom Bindungsabstand zum Kupfer wird auch bei CuO und Cu₂O beobachtet. Der O 1s Zustand hat eine geringere Bindungsenergie (529,6 eV) und einen größeren Bindungsabstand (0,195 nm), wenn Sauerstoff in einer CuO Umgebung vorliegt als in der Cu₂O Umgebung mit einer Bindungsenergie von 530,3 eV [*McIntyre et al. (1981)*] und einem Bindungsabstand von 0,184 nm [*Zeng et al. (1989)*].

Mit den XPS-Messungen an der facettierten Cu(115)-Oberfläche ist demnach ebenfalls die Identifizierung von verschiedenen Sauerstoffplätzen auf den jeweiligen (104)- bzw. (014)- und (113)-Facetten möglich. Außerdem bestätigen sich die gleichen Flächenanteile der einzelnen Facetten über einen im Verhältnis zu den STM-Messungen großen Oberflächenbereich. Mit dem STM erfaßt man lediglich einige μm^2 , mit XPS sind es etwa 4 nm^2 .

5 Stabilität der Facetten

5.1 Rasterkraftmikroskopie an Luft

Wird die mit Sauerstoff gesättigte und vollständig facettierte Cu(11n)-Oberfläche aus dem Ultrahochvakuum genommen und der Atmosphäre ausgesetzt, so können Hydroxylradikale und Kohlenstoffverbindungen adsorbieren. Dabei könnten Oberflächenreaktionen auftreten, die dazu führen, daß die unter Kapitel 3 und 4 erläuterte Facettenstruktur, bestehend aus (104), (014) und (001) orientierten Flächen, nicht mehr die Anordnung mit der geringsten Oberflächenenergie ist.

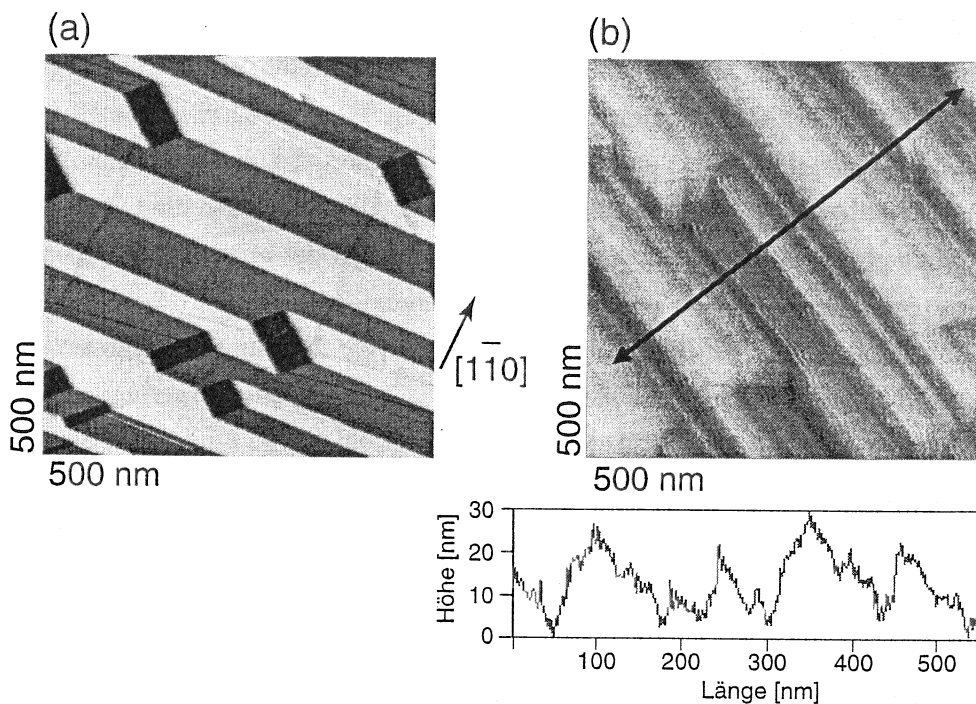


Abbildung 31: (a) STM-Aufnahme im UHV der facettierten Cu(119)-Oberfläche, präpariert bei $T = 660$ K und einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die durchschnittliche Facettenlänge in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist 46 nm. (b) Im Kontaktmodus an Luft aufgenommenes AFM-Bild an einer identisch präparierten Oberfläche. Die durchschnittliche Facettenlänge ist 52 nm. Unter b: Linienprofil entlang der eingetragenen Linie.

Daher wird mit Hilfe eines unter Atmosphärenbedingungen arbeitenden Rasterkraftmikroskops überprüft, ob sich strukturelle Änderungen auf der Oberfläche ergeben, wenn sie der Luft ausgesetzt wird.

Abbildung 31 zeigt den Vergleich einer facettierten Cu(119)-Oberfläche vor und nach

dem Einfluß der Atmosphäre. Zuvor wurde der Oberfläche in der Apparatur SORBAS $5 \cdot 10^{-8}$ mbar O_2 (100 L) bei 660 K angeboten. Links (a) ist das STM-Bild, rechts (b) ist eine AFM-Aufnahme, nachdem die Probe etwa 2 h an Luft belassen wurde, abgebildet. Die für die facettierte Cu(119)-Oberfläche typische Gebirgsstruktur (Kapitel 3.2) ist wiederzuerkennen. Außerdem findet keine Änderung der Flächenanteile der (104), (014) und (001) orientierten Facetten statt. Das zur AFM-Aufnahme zugehörige Linienprofil in Abbildung 31 zeigt eine Facettenhöhe von bis zu ca. 30 nm. Die Winkel im dargestellten Profil stimmen mit dem Winkel der wirklichen Oberflächenstruktur, bei der die (104)- und (014)-Facette einen Winkel von 160° einschließen, bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Maßstäbe überein. Die Auswertung mehrerer AFM-Aufnahmen ergab eine mittlere Facettenlänge in $[1\bar{1}0]$ -Richtung von ca. 52 nm und eine Höhe von 10 - 30 nm. Bei den STM-Bildern ergab sich eine mittlere Facettenlänge von 46 nm und Facettenhöhen ebenfalls im Bereich zwischen 10 und 30 nm. Die Strukturierung der Facettenoberflächen konnte nicht beobachtet werden, denn aufgrund des Adsorbatfilms, der sich auf der Probe an Luft angelagert hat und im wesentlichen aus Wasser besteht, sind der Kontrast und die Schärfe der Bilder deutlich geringer.

Die makroskopische Struktur der facettierte Cu(119)-Oberfläche bleibt demnach an Luft erhalten. Die Adsorbate und Verunreinigungen auf der Oberfläche bewirken keine Umstrukturierung der makroskopischen Facettenanordnung.

Weiterhin ist auch die thermische Stabilität der Facetten von Interesse. Diese ist durch die Desorptionstemperatur von Sauerstoff begrenzt. Zwischen 600 K und 700 K desorbiert der Sauerstoff soweit, daß die ursprüngliche gestufte Oberfläche der Cu(119)-Oberflächen wieder ausgebildet wird.

5.2 Nickeldeposition

5.2.1 Die Systeme Ni/Cu und Ni/O/Cu

Das Verhalten der facettierte Cu(119)-Oberfläche nach dem Aufbringen von Nickel im Monolagenbereich wird im folgenden betrachtet. Über das System Ni/Cu(100) findet man eine Reihe von Arbeiten, die unter Ausnutzung verschiedener Meßmethoden die Wachstumsmoden und Oberflächenstrukturen sowie die magnetischen Eigenschaften des Systems behandeln. Tabelle 3 zeigt, daß sich Kupfer und Nickel in ihrer Kristallstruktur nicht unterscheiden und auch ihre Gitterkonstanten nur um 0,01 nm voneinander abweichen. Nickel besitzt im Vergleich die größere Oberflächenenergie, was dazu führt,

Tabelle 3: Struktureigenschaften von elementarem Nickel und Kupfer im Vergleich, sowie die Bindungsenergie zweiatomiger Moleküle (Metall/Sauerstoff) [*CRC Handbook of Chemistry and Physics (1995)*].

	Nickel	Kupfer
Kristallstruktur	fcc	fcc
Gitterkonstante	0,3524 nm	0,3615 nm
Oberflächenenergie	0,31 mJ/cm ²	0,23 mJ/cm ²
Bindungsenergie	Ni-O: 3,82 eV	Cu-O: 2,69 eV

daß bei der Belegung von Kupfer mit Nickel im Monolagenbereich Nickelatome ab 250 K die Oberfläche verlassen und oberflächennahe Gitterplätze besetzen können. Ebenfalls beobachtet wurde eine Agglomeration des Nickels bei Raumtemperatur [*Egelhoff und Steigerwald (1989), Hernnäs et al. (1994)*]. Allerdings zeigen Rastertunnelmikroskopieaufnahmen von *Shen et al. (1995)* wiederum, daß Nickel bei Raumtemperatur auf Cu(100) bis zu einer Dicke etwa 4 ML in Lagen aufwächst. Die Gründe für diese scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse könnten unter anderem in der jeweils unterschiedlichen Präparationsart der Proben liegen. So haben *Egelhoff und Steigerwald (1989)* Nickel mit einem Molekularstrahl deponiert, wohingegen *Shen et al. (1995)* einen Elektronenstrahlverdampfer verwendeten. Bei den unterschiedlichen Methoden kann das Verhältnis der Aufdampftrate zur Diffusionsgeschwindigkeit der Adatome, die Teilchenenergie der Adatome und die Verunreinigungen des Aufdampfmaterials einen wesentlichen Einfluß auf den Wachstumsmodus haben.

Das Wachstum von Nickel auf Kupfer ist (1 × 1) pseudomorph, zwischen 3 und 5 ML ergibt sich ein Gitterparameter in der (100)-Ebene von 0,253 nm (Kupfer = 0,256 nm, Nickel = 0,249 nm [*Müller et al. (1996)*]).

Wird Nickel auf die c(2 × 2) sauerstoffrekonstruierte Cu(100)-Oberfläche deponiert, so wirkt Sauerstoff als „Surfactant“ und Nickel wächst glatt auf. Der Sauerstoff setzt sich auf das Nickel und bildet wieder eine c(2 × 2)-O Struktur aus [*Egelhoff und Steigerwald (1989), Sambu et al. (1994)*]. Auch bei der Adsorption von Sauerstoff auf reinem Ni(100) wird eine c(2 × 2)-O Überstruktur, aber auch eine p(2 × 2)-O Überstruktur beobachtet [*Kopatzki und Behm (1991)*].

Die (104)- und (014)-Facetten, die sich auf der Cu(119)- und Cu(115)-Oberfläche aus-

bilden, sind zwar gestufte Oberflächen, aber sie besitzen (001)-Terrassen. Daher bieten die Untersuchungen am System Ni/Cu(100) einige Anhaltspunkte für die kommenden Experimente. Allerdings kann die Stufenstruktur auf die ablaufenden Prozesse Einfluß haben, da sich sowohl die Oberflächenenergie durch die Stufenkanten ändert, als auch die Bindungszustände an den Stufenkanten von der glatten Oberfläche unterscheiden. Um strukturelle Informationen zu erhalten, wird wieder die Methode der Rastertunnelmikroskopie genutzt. Die chemischen Bindungen von Nickel, Kupfer und Sauerstoff werden mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt. Die Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung erfolgt mit der niederenergetischen Ionenstreuung (ISS).

5.2.2 Oberflächenstruktur mit dem STM

Abbildung 32 zeigt STM-Aufnahmen beider facettierter Cu(11n)-Oberflächen nach der nominellen Belegung mit 1 ML Nickel. Es wurde folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurde durch die schon in Kapitel 3 geschilderten Präparationsmethoden die Facettierung der Oberfläche mittels Sauerstoffadsorption bewirkt. Die Deposition von Nickel erfolgte dann bei Raumtemperatur in situ mit der in Kapitel 2.4 beschriebenen experimentellen

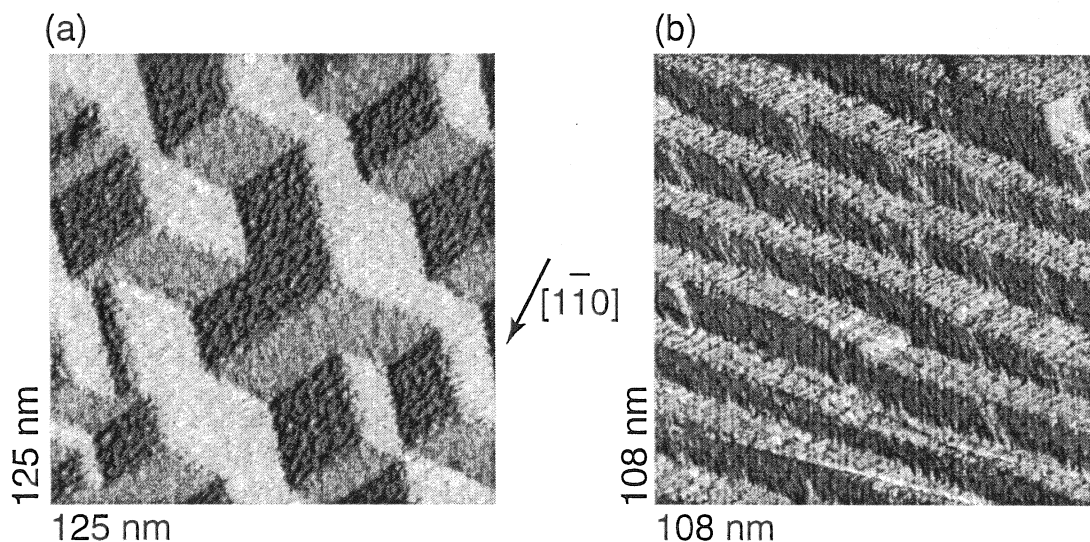


Abbildung 32: STM-Aufnahmen der bei Raumtemperatur mit 1 ML Nickel belegten facettierten Cu(11n)-Oberflächen. (a) Cu(115): Sauerstoffpräparation bei 570 K und $4 \cdot 10^{-6}$ mbar. (b) Cu(119): Sauerstoffpräparation bei 530 K und $4 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Anordnung.

Die makroskopische Struktur der Oberflächen bleibt nach der Nickel-Deponierung erhalten, das heißt, es liegen wieder (104) und (014) orientierte Facetten auf beiden Oberflächen vor, ebenso die (100)-Facetten im Falle der Cu(119)-Oberfläche und die (113)-Facetten auf der Cu(115)-Oberfläche. Sowohl die prozentualen Anteile der Facetten auf der Oberfläche wie auch die mittleren Größen der Facetten bleiben unverändert.

Ob die Mikrostruktur der (104)- und (014)-Facetten, also die in Kapitel 3.2 beschriebene Stufenstruktur, erhalten bleibt und welchen Wachstumsmoden das Nickel folgt, wird im folgenden untersucht.

Abbildung 33(a) zeigt eine Detailaufnahme der (104)-Facette auf der Cu(119)-Oberfläche nach Deposition von 1 ML Nickel. Es ist deutlich zu sehen, daß auch hier eine gestufte

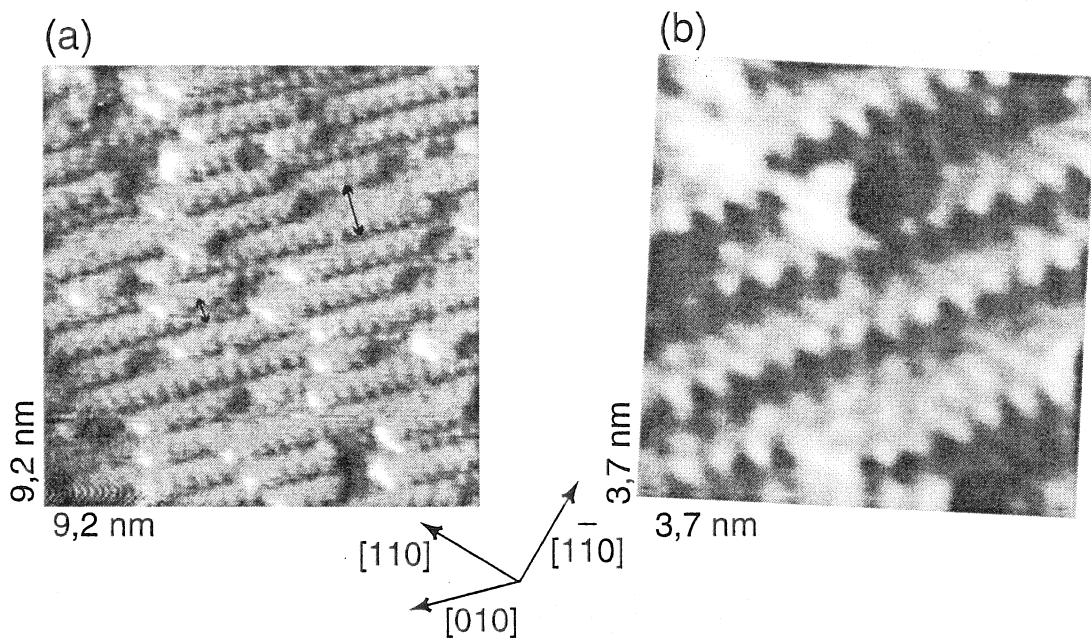


Abbildung 33: (a) STM-Aufnahme einer mit 1 ML Nickel bedeckten sauerstoffrekonstruierten (104)-Facette. Zwei Stufenkantenabstände, die von 0,74 nm abweichen, sind markiert. (b) Atomar aufgelöste STM-Aufnahme der Facette aus (a).

Oberfläche vorliegt. Die Stufenkanten verlaufen parallel zur [010]-Richtung. Da die STM-Aufnahmen keine elementspezifischen Kontraste liefern, können Nickel- von Kupferatomen nicht unterschieden werden. Eine Unterscheidung, ob eine Nickelterrasse wieder auf einer Nickel- oder aber auf einer Kupferterrasse vorliegt, ist also nicht möglich.

Die Stufenabstände zeigen unterschiedliche Größen. Der auf der Oberfläche größte Anteil hat eine Länge von 0,72 nm. Dieser Abstand entspricht dem Stufenabstand einer unrekonstruierten (104)-Fläche und ist damit 0,02 nm kleiner als der Stufenabstand auf den $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O rekonstruierten (104)- und (014)-Facetten. Zusätzlich findet man Stufenabstände von $1,08 \text{ nm} \pm 0,03 \text{ nm}$ und $0,37 \text{ nm} \pm 0,03 \text{ nm}$. Beispiele sind in Abbildung 33 mit Pfeilen markiert. Die Differenz dieser Stufenabstände zu dem 0,72 nm großen Stufenabstand entspricht dem doppelten Atomreihenabstand auf den Terrassen der unrekonstruierten (104)-Fläche. Auch eine geringe Anzahl von ca. $0,2 \text{ nm} \approx 1/4 \times 0,72 \text{ nm}$ großen Stufenabständen wurde gefunden. Mittelt man die Stufenkantenabstände über einen größeren Bereich der Facette, so ergibt sich allerdings wieder ein Wert von 0,72 nm. Das heißt, im Mittel wird keine Veränderung der Terrassengröße gegenüber der Terrassengröße auf einer unrekonstruierten (104)-Facette beobachtet. Somit gibt es ein bevorzugtes Wachstum von Nickel entlang der Stufenkanten, welches sich zu höheren Bedeckungen hin fortsetzt. Bei einem bevorzugten Wachstum auf den Terrassen würde man die Bildung von Inseln auf diesen erwarten, dies wurde in den STM-Aufnahmen nicht beobachtet. Zusätzlich zu den auch schon vor der Nickelbelegung bereits vorhandenen Stufenkanten bilden sich auf den Terrassen neue, monoatomare Stufenkanten in $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung aus.

In Abbildung 33(b) ist eine atomar aufgelöste STM-Aufnahme der (104)-Facette mit 1 ML Nickelbedeckung gezeigt. Auch hier sind, wie bei den sauerstoffbedeckten Kupferoberflächen, die hellen Punkte Nickelatomen zuzuordnen. Dies kann geschlossen werden, da STM-Aufnahmen von sauerstoffbedeckten Nickeloberflächen zeigten, daß Nickelatome wie Kupferatome als helle Erhebung und Sauerstoffatome als dunkle Löcher abgebildet werden [Doyen *et al.* (1988)].

Zwischen den 0,72 nm großen Stufenkanten sind auf der Terrasse drei Atomreihen im Abstand von $0,19 \text{ nm} \pm 0,03 \text{ nm}$ zu erkennen. Der Abstand benachbarter Atome innerhalb einer Reihe ergibt sich zu $0,36 \text{ nm} \pm 0,03 \text{ nm}$. Dieser Abstand hat sich gegenüber dem Atomabstand auf der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O rekonstruierten (104)- und (014)-Facette nicht geändert. Dies trifft nicht für den Abstand benachbarter Atomreihen zu. Denn bei der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion auf der (104)- und (014)-Facette ergab sich gegenüber der unrekonstruierten Facette eine Relaxation der dritten Atomreihe zur Stufenkante von $0,03 \text{ nm}$ ($0,39^{(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-O} \text{ nm} - 0,3614^{unrek} \text{ nm} = 0,03 \text{ nm}$). Diese Relaxation hat sich nach der Deposition von Nickel verringert. Hierbei ist der Abstand der dritten Reihe zur Stufenkante 0,38 nm groß, wobei bemerkt werden muß, daß die

STM-Aufnahmen nach der Deposition von Nickel einen deutlich geringeren Kontrast verglichen mit den nur mit Sauerstoff bedeckten Facetten zeigen. Daher ergibt sich hier ein größerer Fehler in der Abstandsmessung von ca. 0,02 nm - 0,03 nm.

Eine Ursache für den geringeren Abstand der Atomreihen auf den Terrassen könnte darin liegen, daß die zuvor fehlende Kupferreihe („missing row“ Kapitel 3.2) mit Nickel besetzt wird. Aufgrund dieser zusätzlichen Nickelreihe wäre eine Relaxation der anderen Reihen in dem Ausmaß wie zuvor nicht mehr möglich.

Diese Vermutung wird bestärkt durch Ergebnisse am System Ni/Cu(100)-O. *Fujita und Tanaka (1998)* untersuchten mit der Rastertunnelmikroskopie das Wachstum von Nickel auf der durch Sauerstoff ($2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° rekonstruierten Cu(100)-Oberfläche bei geringer Bedeckung bis 0,4 ML. Die STM-Aufnahmen zeigten ebenfalls einen sehr schwachen Kontrast nach Deposition von Nickel auf der Oberfläche, wobei auch hier keine schlüssige Erklärung dafür gefunden werden konnte. Sie beobachteten, daß sich das Nickel zunächst in die fehlenden Kupferreihen an den Stufenkanten („missing rows“) entlang der [001]- oder [010]-Richtung setzt. Dann folgt ein Wachstum von Nickelreihen entlang der zuvor eingebetteten Nickelatome. Es setzt sich ein extrem anisotropes Wachstum fort, und zwar beobachtet man Inseln, die bevorzugt aus drei Atomreihen bestehen und sich in [001]- oder [010]-Richtung erstrecken. Das Nickel sitzt auf den Kupfergitterplätzen, wohingegen der Sauerstoff aufschwimmt und auf dem Nickel eine $c(2 \times 2)$ -O Überstruktur ausbildet. Die Besetzung der „missing rows“ durch Nickelatome konnte bei den Messungen auf den ($2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° rekonstruierten Facetten nicht bestätigt werden, da nur drei Atomreihen in den STM-Aufnahmen aufgelöst wurden. Zum einen lag dies an der schon erwähnten niedrigeren Auflösung, zum anderen an der Stufenstruktur. Denn diese Atomreihe läge teils verdeckt unter der darauffolgenden Stufenkante und durch die endliche Krümmung der Tunnelspitze ist eine Abbildung dieser Atome daher nicht zu erwarten. Außerdem treten die abgebildeten Terrassenatome weit weniger stark hervor als die Stufenkantenatome, weil auf den Terrassen die Korrugation wesentlich geringer ist als über den Stufenkanten. Dennoch liegt auch bei den (104)- und (014)-Facetten die Vermutung nahe, daß die „missing rows“ mit Nickel aufgefüllt werden, denn dies würde die geringere Relaxation der anderen Terrassenreihen erklären.

Aufgrund der beobachteten Strukturen und der Ergebnisse aus der Literatur läßt sich die Position des Nickels auf den (104)- und (014)-Facetten durch Schlußfolgerungen bestimmen. Abbildung 34 zeigt das Modell einer Cu(119)-Oberfläche mit unrekonstruierten (104)- und (014)-Facetten ohne Berücksichtigung der Adsorbatplätze. Atome höher

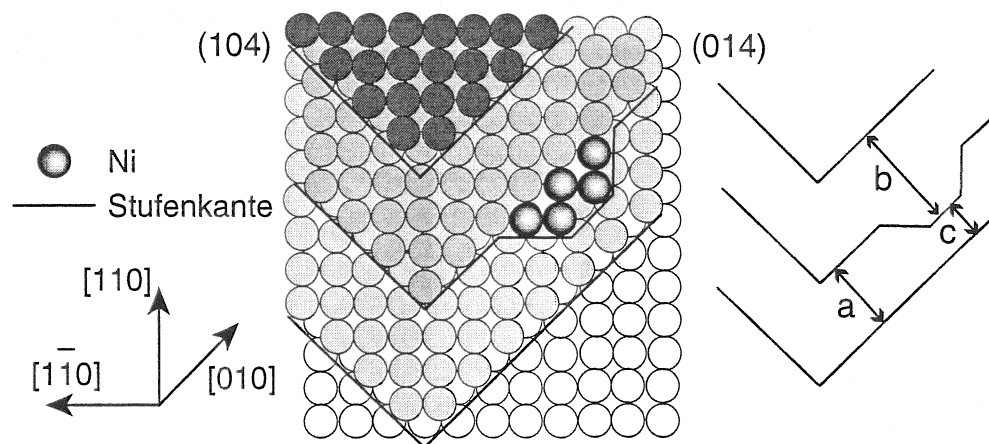


Abbildung 34: Strukturmodell des Wachstums von Nickel auf den sauerstoffrekonstruierten (104)- und (014)-Facetten. Rechts sind schematisch die Stufenkanten nachgezeichnet. Bei Besetzung der Gitterplätze auf den reinen (104)- und (014)-Oberflächen mit Nickel ist $a = 0,72$ nm, $b = 1,08$ nm und $c = 0,36$ nm.

gelegener Terrassen sind dunkler schattiert. Nickel sitzt entlang der Stufenkanten auf den Gitterplätzen des Kupfers (Gitterverzerrungen und Relaxationen sind hier vernachlässigt) und bildet die mit dem STM beobachteten neuen Stufenkanten in $[110]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung. Die Stufenkantenabstände in $[001]$ -Richtung, die sich hier am Beispiel von fünf Atomen auf der Terrasse ausbilden, sind in Abbildung 34 rechts dargestellt. Für a , b und c ergeben sich Werte von $0,72$ nm, $1,08$ nm und $0,36$ nm, was mit den diskutierten STM-Aufnahmen übereinstimmt. Die Nickelreihen bestehen also bevorzugt aus zwei oder vier Atomreihen, unter der Annahme, daß keine „missing row“-Rekonstruktion auftritt.

Um aussagen zu können, ob der Sauerstoff bei diesem Wachstum eine Rolle spielt, muß zunächst geklärt werden, ob dieser einen Platzwechsel durchführt und an die Oberfläche segregiert. Diese Frage wird in den nächsten beiden Kapiteln behandelt.

Im weiteren stellt sich die Frage, welchem Wachstumsmodus das Nickel bei größerer Bedeckung folgt und ob auch dabei die Stufenabstände erhalten bleiben. In Abbildung 35(a) ist eine Detailaufnahme der (014)-Facette der Cu(115)-Oberfläche aus Abbildung 32 gezeigt. Hierbei ist die Bedeckung 1 ML. Die erste Lage ist fast komplett geschlossen, allerdings läßt sich auch schon das Wachstum einer zweiten Lage erkennen und zwar dadurch, daß drei unterschiedliche Grauwerte der Terrassen zu erkennen sind. Terrassen mit dem hellsten Kontrast befinden sich in der zweiten Lage, in Abbildung 35(a)

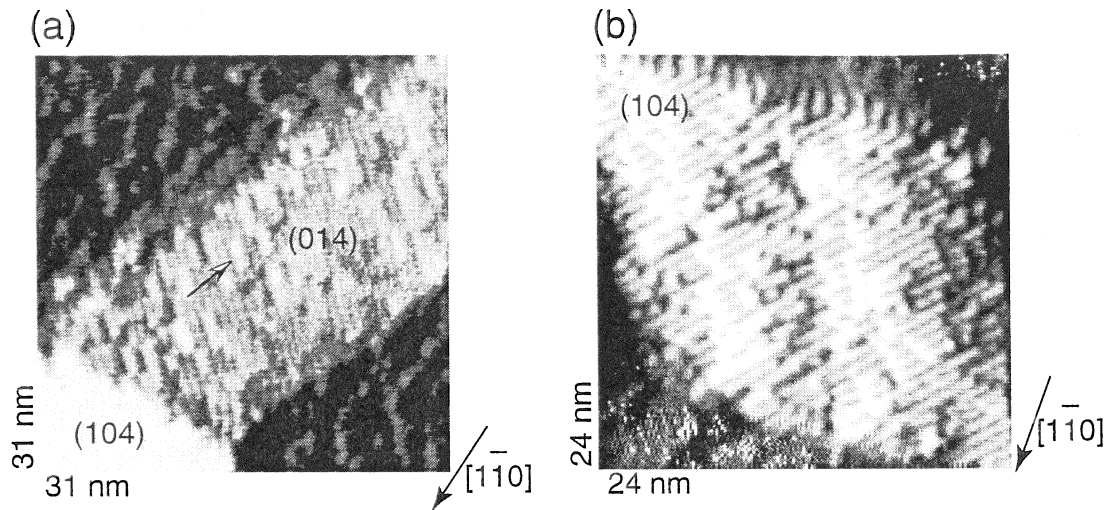


Abbildung 35: (a) (014) Facette mit einer nominellen Bedeckung von 1 ML. Das Einsetzen des Wachstums der zweiten Monolage Nickel ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. (b) (104)-Facette mit einer nominellen Bedeckung von 6 ML.

ist diese an einer Stelle mit einem Pfeil gekennzeichnet. Dies deutet auf ein *Lage für Lage Wachstum* (*Frank-Van-der-Merwe-Wachstum*) hin. Das heißt, die Wechselwirkung zwischen dem Substrat Cu-O und Nickel ist stärker als zwischen den Nickelatomen.

Abbildung 35(b) zeigt eine (104)-Facette nach einer nominellen Bedeckung mit 6 ML Nickel. Eindeutig sieht man, daß neue Lagen zu wachsen beginnen, bevor weiter unten liegende abgeschlossen werden. Damit setzt sich das Wachstum durch die Bildung von Inseln fort. Ein solches Wachstum, bei dem sich nach anfänglichem Lagenwachstum ein Inselwachstum fortsetzt, wird als *Stranski-Krastanov-Wachstum* bezeichnet. Nähere Erläuterungen zu Wachstumsmoden auf Oberflächen findet man bei *Bauer (1958)*.

Allgemein liegt bei der Homoepitaxie ein glatteres Wachstum vor, wenn zuvor Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert wurde. *Kopatzki et al. (1993)* fanden ein *Lage für Lage Wachstum* bei der Homoepitaxie von Nickel auf einer zuvor mit Sauerstoff belegten Ni(100)-Oberfläche. Bei dem heterogenen System Ni/Cu(100)-O beobachteten *Egelhoff und Steigerwald (1989)* ebenfalls ein *Lage für Lage Wachstum*, allerdings basieren diese Ergebnisse auf XPS-Messungen, eine direkte Ortsraummethode wurde nicht verwendet. Daß sich das Lagenwachstum bei höheren Bedeckungen auf den facettierten Oberflächen nicht fortsetzt, kann durch die vorliegende Stufenstruktur hervorgerufen werden. An den Stufen ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Nickel gegenüber der auf der glatten

Oberfläche verändert, das bedeutet gleichzeitig auch, daß sich die Substrat-Adsorbat Wechselwirkung geändert hat. Die Ni-Ni Wechselwirkung nimmt letztendlich an Stärke zu und dies führt insgesamt zu einem *Stranski-Krastanov-Wachstum*. Trotz des nicht reinen Lagenwachstums wird die Terrassenbreite davon nicht beeinflusst und behält die mittlere Größe von 0,72 nm.

Die mit Nickel belegten Facetten sind bis etwa 570 K stabil, wie Messungen an der Cu(119)-Oberfläche zeigten. Danach zerfallen die Facetten und man beobachtet auf der Oberfläche Bereiche mit der bekannten Stufenstruktur der Cu(119)-Oberfläche, aber auch Terrassen mit einer ungewöhnlich großen Breite. Dadurch ergibt sich eine sehr große Rauigkeit der Oberfläche. Die facettierten Oberflächen ohne Nickel blieben dagegen bei diesen Temperaturen noch stabil, obwohl die Cu-O Bindung schwächer ist als die Ni-O Bindung (siehe Tabelle 3). Man beobachtet allerdings ab 470 K eine Lösung des Sauerstoffs ins Volumen eines Nickelkristalls [Taylor und Park (1983)]. Ohne über den Verbleib des Sauerstoff hier eine Aussage treffen zu können, ist es dennoch vorstellbar, daß ein Aufbrechen der Ni-O Bindung möglich ist. Dann wird Nickel in den Kupferkristall hinein diffundieren, was nach Kim et al. (1997) bekanntlich ohne Sauerstoff ab 250 K möglich ist, und die Facetten zerfallen aufgrund massiver Umordnungsprozesse.

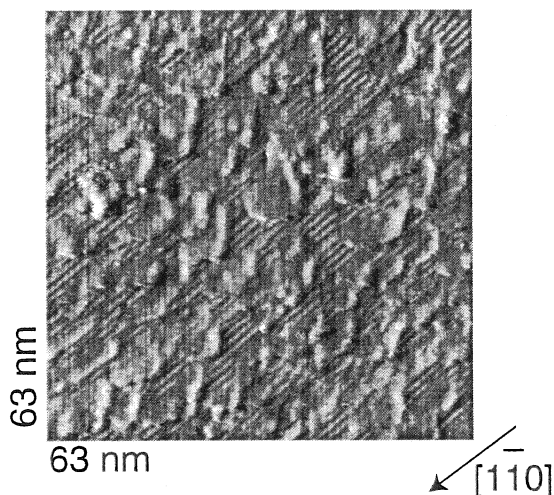


Abbildung 36: STM-Aufnahme der Cu(119)-Oberfläche. Bei Raumtemperatur wurde 1 ML Nickel deponiert. Anschließend wurde der Oberfläche bei 470 K und einem Partialdruck von $4 \cdot 10^{-6}$ mbar 100 L Sauerstoff angeboten.

Als Weiteres wurde untersucht, ob eine Facettierung der Oberfläche abhängig von der Reihenfolge der Präparationsschritte (Sauerstoffadsorption und Nickelbelegung) ist. Im Kapitel 4.3 wurde gezeigt, daß aufgrund der Bildung von Cu-O-Cu-Ketten, begleitet von der Ausbildung der „missing rows“, die Facetten die resultierende Oberflächenstruktur darstellen. Wie bereits erwähnt, bildet Nickel mit Sauerstoff eine $c(2 \times 2)$ und $p(2 \times 2)$ -

Rekonstruktion aus. Ist kein Sauerstoff auf einer Kupferoberfläche vorhanden, agglomeriert Nickel oder diffundiert in oberflächennahe Gitterplätze des Kupfers. Daher ist eine Facettierung, wie sie bei den in dieser Arbeit untersuchten vizinalen Kupferoberflächen auftritt, nicht zu erwarten, wenn auf die Kupferoberfläche in umgekehrter Reihenfolge zunächst Nickel aufgedampft und ihr danach Sauerstoff angeboten wird. Das heißt, dem Nickel wird keine facettierte, sondern nur eine gestufte Oberfläche zur Verfügung gestellt. Folgendermaßen wurde das Experiment in diesem Fall an der Cu(119)-Oberfläche durchgeführt. Zunächst wurde bei Raumtemperatur 1 ML Nickel auf die saubere Oberfläche deponiert und dann bei 470 K Sauerstoff eingelassen. Abbildung 36 zeigt das Ergebnis: Entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist die Stufenstruktur der (119)-Oberfläche zu erkennen, darauf haben sich Inseln gebildet, die vermutlich aus agglomeriertem Nickel und Sauerstoff bestehen. Weder ist also die vollständige Facettierung der Oberfläche zu beobachten, noch eine ähnliche Facettenbildung an den Stufenkanten des Kupfers, wie es in Kapitel 4.3 beobachtet wurde. Daher ist davon auszugehen, daß sämtlicher Sauerstoff ans Nickel gebunden ist, was nicht ungewöhnlich wäre, da Nickel die größere Bindungsenergie zum Sauerstoff hat als Kupfer.

Damit Nickel auf der Oberfläche in solch einer prismenförmigen Facettenstruktur vorliegt, muß also zunächst die Facettierung der Kupferoberfläche durch Sauerstoff erfolgen. Nickel selber zeigt keine selbstorganisierende Nanostrukturierung in dieser Form.

Um zu einer abschließenden Vorstellung über die Vorgänge auf der Oberfläche zu gelangen, muß das Verhalten des Sauerstoffs bei der Nickeldeposition untersucht werden. Da Sauerstoff in STM-Aufnahmen nicht sichtbar ist, wurden Untersuchungen mit den Methoden der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und der niederenergetischen Ionenstreuung zu den Bindungszuständen der beteiligten Elemente und der Oberflächenzusammensetzung aus diesen Elementen vorgenommen.

5.2.3 Charakterisierung der Bindungszustände vor und nach Nickeldeposition

Mit Hilfe von XPS-Messungen soll der chemische Bindungszustand der Elemente auf den facettierten Oberflächen nach der Belegung mit 1 Monolage Nickel untersucht werden. Für die XPS-Messungen wurde die Cu(119)-Oberfläche verwendet, da hier der Sauerstoff nur einen Bindungszustand besitzt und daher die Interpretation der Spektren einfacher ist.

Die Präparation zur Facettierung der Oberfläche erfolgte in gleicher Weise wie für die STM-Untersuchung im vorangegangenen Kapitel. Auch hier wurde Nickel in situ mittels eines Elektronenstrahlverdampfers (Omicron EFM 3: Beschreibung siehe Kapitel 2.4) auf die Oberfläche gebracht. Die Schichtdicke konnte mittels XPS-Messungen überprüft werden. Die Energiekalibrierung erfolgte wieder auf die Cu $2p_{3/2}$ -Bindungsenergie von 932,67 eV [Moulder *et al.* (1995)] bzw. bei der sauerstoffbedeckten facettierten Oberfläche auf 932,79 eV (siehe Kapitel 4.5). Der Signalbereich der Cu $2p_{3/2}$ - und Cu $2p_{1/2}$ -

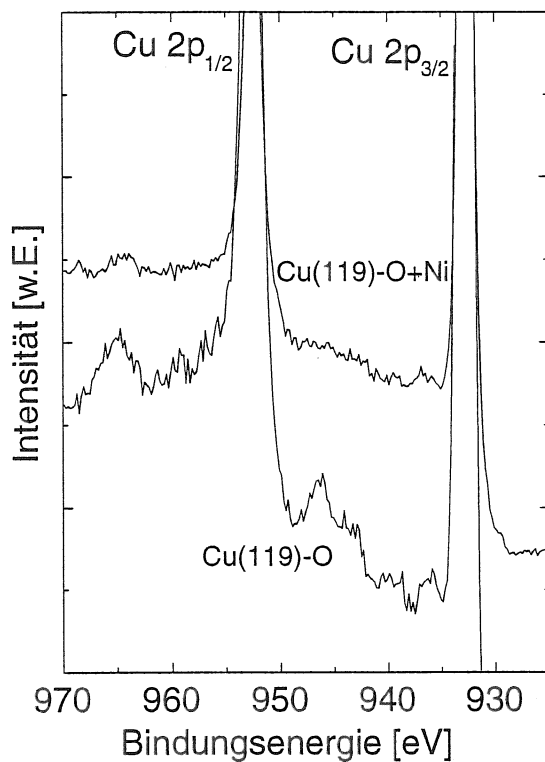


Abbildung 37: XPS-Spektren der facettierten Cu(119)-Oberfläche vor und nach der Belegung mit 1 ML Nickel. Der Cu $2p$ -Bindungsenergiebereich ist so dargestellt, daß die Intensität zwischen dem Cu $2p_{1/2}$ - und Cu $2p_{3/2}$ -Signal deutlich wird.

Photoelektronen ist in Abbildung 37 für die sauerstoffrekonstruierte Cu(119)-Oberfläche vor und nach der Belegung mit 1 ML Nickel dargestellt. Gemessen wurde unter einem Winkel von 10° zwischen Röntgenquelle und Oberfläche, um eine möglichst hohe Oberflächensensitivität zu erhalten. Die Intensitäten der Cu $2p_{3/2}$ -Signale sind normiert. Kupfer zeigt nach der Sauerstoffadsorption jeweils eine schwach ausgeprägte Satellitenstruktur des Cu $2p_{3/2}$ -Signals im Abstand von ca. 11 eV und des Cu $2p_{1/2}$ -Signals im Abstand von ca. 12 eV. Nach der Deposition von Nickel sind diese Strukturen nicht bzw. nur noch schwach vorhanden, lediglich der Cu $2p_{1/2}$ -Satellit ist noch schwach zu erkennen.

In der Literatur finden sich XPS-Messungen von CuO und Cu₂O [Ghijsen *et al.* (1988)]

und Yoon *et al.* (2000)]. Bei Cu_2O ergibt sich nur eine geringfügige (etwa 0,1 eV) Verschiebung des Cu $2p_{3/2}$ -Signals gegenüber reinem Kupfer. Hingegen zeigt sich bei CuO im Spektrum jeweils eine Satellitenstruktur des Cu $2p_{3/2}$ - und des Cu $2p_{1/2}$ - Signals mit einer in beiden Fällen etwa 9 eV höheren Bindungsenergie. Die Intensität der Satelliten ist etwa halb so groß wie die der Cu $2p$ -Signale. Diese Satelliten sind charakteristisch für Materialien mit einer d^9 -Konfiguration der Elektronen im Grundzustand [van der Laan *et al.* (1981), Hüfner *et al.* (1975)]. Bei Cu_2O und Kupfer liegt eine d^{10} -Konfiguration vor und man beobachtet daher keine Satelliten.

Inwiefern lassen sich die hier gewonnen Ergebnisse nun mit den Ergebnissen aus der Literatur in Zusammenhang bringen? Bei der facettierten Cu(119)-Oberfläche ergab sich stöchiometrisch eine Cu_2O Umgebung für den Sauerstoff, trotzdem wird eine schwache Satellitenstruktur beobachtet. Die Betrachtung der Bindungslängen von Kupfer zu Sauerstoff bei allen Kupferatomen, die in Nächster-Nachbarschaft zum Sauerstoff liegen, erklären die vorhandene Satellitenstruktur. Bei Cu_2O beträgt die Bindungslänge zwi-

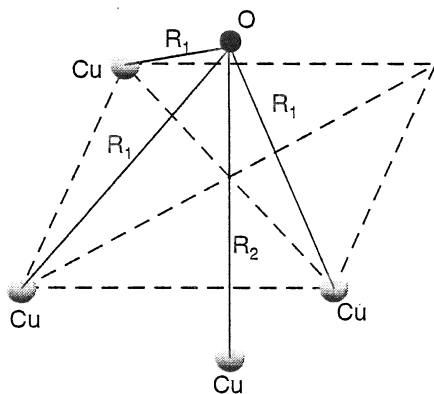


Abbildung 38: Strukturmodell der lokalen Adsorptionsgeometrie bei der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ sauerstoffrekonstruierten Cu(100)-Oberfläche. Relaxationen der einzelnen Atome wurden nicht berücksichtigt. Eingezeichnet sind die Nächsten-Nachbar-Abstände des Sauerstoffs zu Kupfer in der ersten (R_1) und zweiten (R_2) Lage.

schen Kupfer und Sauerstoff 0,184 nm, im Fall von CuO mißt sie 0,195 nm [Zeng *et al.* (1989)]. Die Bindung ist in beiden Fällen kovalent. An der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Rekonstruktion der Cu(100)-Oberfläche wurde eine Cu-O Bindungslänge in der ersten Lage von 0,191 nm [Wöll *et al.* (1990), Zeng *et al.* (1989)] gefunden, eine neuere Untersuchung ergab 0,186 nm [Lederer *et al.* (1993)]. In Abbildung 38 ist dies der Abstand R_1 . In der gleichen Untersuchung ergibt sich der Abstand R_2 von Sauerstoff zu Kupfer in der zweiten Lage zu 0,207 nm.

Die Kupferatome der ersten Lage sehen eine Cu_2O Umgebung, in der die Bindungslängen etwa denen in einer reinen Cu_2O Umgebung entsprechen. Im Cu $2p$ -Spektrum erkennt

man aber eben doch, wenn auch schwach ausgeprägt, eine für die CuO-Konfiguration typische Satellitenstruktur. Hierfür sind wahrscheinlich die Kupferatomen unterhalb des Sauerstoffs verantwortlich, die etwa den Abstand sehen, der auch bei CuO zu finden ist (R_2 in Abb. 38). Die schwache Ausprägung der Satelliten ist auf die geringe Sauerstoffbedeckung von 0,5 ML und die im Verhältnis große reine Cu-Cu-Umgebung, die mit aus tieferen Lagen erfaßt wird, zurückzuführen.

Auch ohne Kenntnis der genauen elektronischen Struktur und somit der genauen Zuordnung der Satellitenstruktur kann dennoch geschlossen werden, daß diese aufgrund von Bindungen zum Sauerstoff zustande kommt.

Nach der Nickeldeposition sind die Satelliten nicht mehr vorhanden. Da die Nickelschicht keinesfalls dick genug ist, um das Signal abzuschirmen, muß also eine reine Cu-Cu-Umgebung vorliegen, d.h. die Cu-O-Bindungen werden aufgebrochen. Zusammen mit der Tatsache, daß die Bindungsenergie von NiO höher ist als die von CuO/Cu₂O (siehe Tabelle 3) läßt sich folgern, daß Sauerstoff nach der Nickeldeposition eine Bindung mit Nickel eingeht.

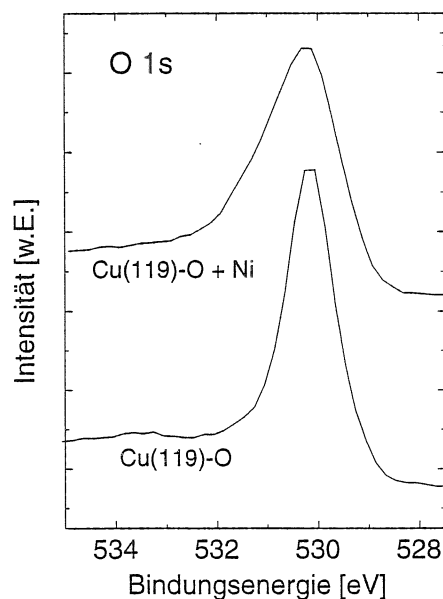


Abbildung 39: O 1s Signale der facettierten Cu(119)-Oberfläche vor und nach der Belegung mit 1 ML Nickel.

Zur Bestätigung dieser Schlußfolgerung wird das O 1s Signal vor und nach der Deposition von Nickel betrachtet. Abbildung 39 zeigt die XPS-Spektren des O 1s-Rumpfniveaus. Die Zusammensetzung des O 1s-Spektrums für die sauerstoffrekonstruierte Cu(119)-Oberfläche wurde in Kapitel 4.5 beschrieben. Die Bindungsenergie liegt für die $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -O Struktur bei 530,0 eV und bei höherer Energie im Abstand von 3 eV ist

die für Cu_2O typische Satellitenstruktur zu erkennen. Nach der Deposition von 1 ML Nickel beobachtet man eine geringe Verschiebung der Bindungsenergie zu 530,1 eV. Wesentlich aussagekräftiger ist allerdings, daß der Satellit bei 533 eV verschwunden ist und daß das Signal stark asymmetrisch ist. Ein identisches Spektrum wurde von *Tillborg et al.* (1993) auf der $c(2 \times 2)$ sauerstoffrekonstruierten Ni(100)-Oberfläche beobachtet. Diese hohe Asymmetrie ist auf die Zustandsdichte am Fermienergielevel der gebildeten Hybridorbitale von Nickel und Sauerstoff zurückzuführen. Nahe der Fermienergie existieren besetzte und unbesetzte 2p3d-Zustände. Zwischen diesen Zuständen können Übergänge stattfinden, für die nur eine geringe Anregungsenergie nötig ist. Die O 1s-Photoelektronen bewirken solche Übergänge und dadurch wird ihre Bindungsenergie zu höherer Energie verschoben. Bei Cu/O sind die 2p3d-Zustände nahezu gefüllt. Durch das Fehlen eines Rumpfelektrons erwartet man zusätzlich eine noch geringere Anzahl freier Zustände. Eine Anregung muß also aus dem gefüllten 2p3d-Zustand 3 eV unterhalb der Fermienergie stattfinden, was zu einem diskreten „Shake-up“ führt.

Zusammenfassend kann also aus den XPS-Messungen gefolgert werden, daß nach der Deposition von Nickel auf die facettierten Kupferoberflächen der Sauerstoff an das Nickel gebunden ist. Sowohl bei Kupfer als auch bei Sauerstoff zeigten die Bindungsenergiespektren keine Bindungszustände mehr, die auf eine Bindung zwischen Kupfer und Sauerstoff schließen lassen.

5.2.4 Oberflächenzusammensetzung

Die niederenergetische Ionenstreuung (ISS) wird zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung der Oberfläche verwendet. Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, liefert die Methode mit den hier verwendeten He^+ -Ionen bei 1 keV aufgrund der hohen Neutralisationswahrscheinlichkeit der Ionen nur Information von der äußersten Atomlage. Dadurch ist es möglich, zwischen einer Abdeckung der facettierten Cu-O-Oberfläche mit Nickel und einer durch Sauerstoffsegregation sauerstoffterminierten Ni-Cu-Oberfläche zu unterscheiden.

Die Präparation der Oberfläche erfolgte in der UHV-Apparatur DESPERADO [*Labich (1997)*]. Die einzelnen Präparationsschritte verliefen identisch zu denen, die in der Apparatur SORBAS für die STM-Messungen durchgeführt wurden. Zunächst wurde die Oberfläche von Oberflächenkontaminationen mit dem He^+ -Ionenstrahl gereinigt. Nach dem Reinigungsprozeß waren in den ISS-Spektren keine Verunreinigungen mehr zu er-

kennen. Die Facettierung der Oberfläche erfolgte wieder durch Heizen des Kristalls bei 470 K und gleichzeitigem Sauerstoffluten des Rezipienten. Um sicherzustellen, daß nach der Belegung mit Nickel Sauerstoff nur dann im ISS-Spektrum erscheint, wenn dieser an die Oberfläche segregiert, wurden 3 ML Nickel aufgedampft. Die Nickeldeposition erfolgte in situ bei Raumtemperatur mit einem Elektronenstrahlverdampfer (Omicron EFM 3: Beschreibung siehe Kapitel 2.4). Die absolute Schichtdicke wurde an einer gleichartigen Probe mittels Rutherford-Rückstreuenspektroskopie in einer weiteren Apparatur überprüft. Die Zuordnung der Signale zu den Elementen in den ISS-Spektren erfolgt über die kinematische Streuformel (5). Zur Intensitätsauswertung wird jeweils eine Gaußfunktion an die Signale angepaßt.

Die ISS-Energiespektren der so präparierten Oberflächen sind in Abbildung 40 zu sehen. Abbildung 40(a) zeigt ein ISS-Spektrum nach der Adsorption von Sauerstoff auf der

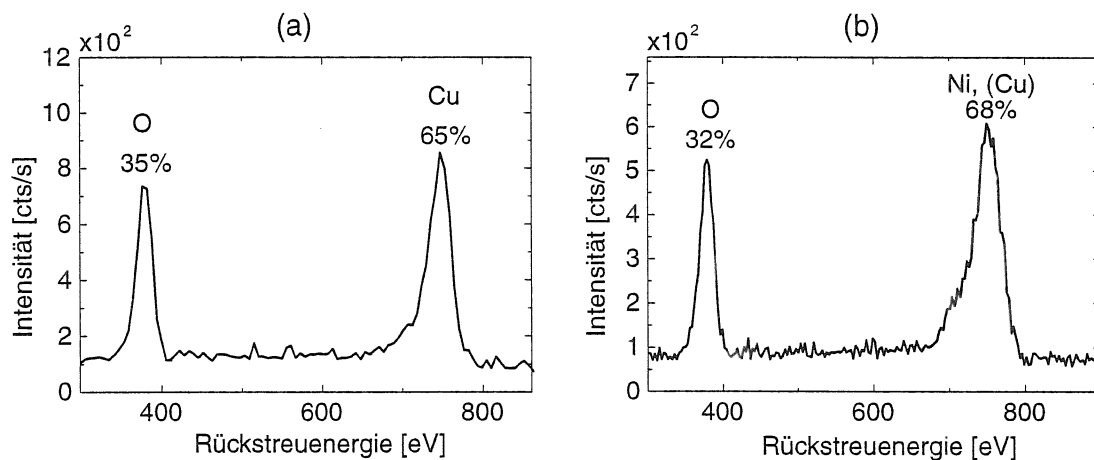


Abbildung 40: ISS-Energiespektren - Es wurden Heliumionen mit einer Primärenergie von 1 keV verwendet. Der Strom auf der Probe betrug in beiden Spektren ca. 1,4 nA. (a) Facettierte Cu(119)-O Oberfläche. (b) + 1 ML Nickel bei Raumtemperatur.

Cu(119)-Oberfläche. Sauerstoff hat einen Anteil von 35 % an der Gesamtintensität und Kupfer von 65 %. Die Anteile spiegeln hierbei in etwa die Anteile von Sauerstoff und Kupfer auf der Oberfläche wieder (Cu_2O : 2/3 Cu und 1/3 O). Im allgemeinen trifft dies nicht zu, da die Wirkungsquerschnitte wie auch die Neutralisation der Heliumionen für Kupfer und Sauerstoff sehr unterschiedlich sind. Dies wird im nächsten Abschnitt ausführlicher erklärt. Auch die Oberflächengeometrie hat Einfluß auf die „sichtbaren“ Atome, die zur Intensität beitragen. Trotzdem ist bei gleichen Streubedingungen (Streu-

und Analysewinkel, Projektil, Projektilenergie) eine Aussage über die Änderung der Oberflächenzusammensetzung vor und nach der Nickeldeposition mit Hilfe der relativen Intensitätsab- oder -zunahme möglich.

Abbildung 40(b) zeigt das ISS-Energiespektrum nach der Belegung mit 1 ML Nickel. Da aus den STM-Messungen bekannt ist, daß die Oberflächengeometrie (Facetten und Stufenstruktur) gleich bleibt, sollte dies zu keiner Veränderung der Intensitäten führen. Auch die Wirkungsquerschnitte und Neutralisationswahrscheinlichkeiten⁶ [Beikler (2000)] von Nickel und Kupfer unterscheiden sich nicht wesentlich, so daß sich auch hieraus keine Änderung der Intensitätsverhältnisse O/Cu und O/Ni ergeben sollte.

Die Auswertung ergab für den Sauerstoff einen Anteil von 31 % an der Gesamtintensität. Nickel hat einen Anteil von 68 %. Zusätzlich beobachtet man eine Zunahme der Halbwertsbreite um 9 eV im Vergleich zum Kupfersignal. Da sich die Rückstreuenergien für Nickel und Kupfer bei 1 keV He⁺ nur um 14 eV unterscheiden und die eigentliche Halbwertsbreite beider Signale jeweils etwa 40 eV beträgt, ist davon auszugehen, daß ein geringer Anteil der He⁺-Ionen an Kupferatomen rückgestreut wurden und zur Intensität beitragen.

Die nahezu gleichbleibend hohe Sauerstoffintensität zeigt, daß sich dieser nach der Nickelbelegung nach wie vor auf der Oberfläche befindet. Er führt also einen Platzwechsel durch und segregiert an die Oberfläche, wie auch schon auf der niedrigindizierten Cu(100)-Oberfläche bei der Deposition von Nickel beobachtet wurde [Fujita und Tanaka (1998)]. Im Vergleich sinkt die Intensität um weniger als 9 %. Diese Abnahme kann auf verschiedene Ursache zurückgeführt werden. Ein geringer Teil des Sauerstoffs wird während der ISS-Messungen zerstäubt. Da der Analysestrahl vor und nach der Deposition von Nickel an derselben Stelle der Oberfläche lokalisiert war, ist die Zerstäubung nach der Nickelbelegung insgesamt größer. Daher kann es zu einer Intensitätsabnahme des Sauerstoffs nach der Nickelbelegung kommen. Auch kann ein gewisser Anteil von Sauerstoff natürlich nicht an die Oberfläche segregiert sein. Dies zeigten Egelhoff und Steigerwald (1989). Sie beobachteten, daß das Aufschwimmen des Sauerstoffs bei Ni/O/Ni(100) und Cu/O/Ni(100) nach ca. 10 ML nicht mehr vollständig sondern nur zu 90 % stattfindet.

⁶Der Vergleich von MARLOWE-Rechnungen und ISS-Messungen zeigte, daß bei einem Streuwinkel von 145° und einem Einfallswinkel von 22,5° die Neutralisationswahrscheinlichkeiten von 1 keV He⁺-Ionen bei Nickel und Kupfer vergleichbar sind. Das Programm MARLOWE ermöglicht die Simulationen von Spektren durch die Berechnung von Stoßkaskaden [Robinson und Torrens (1974)].

Diskussion: Energieabhängige Detektion von Sauerstoff auf Kupfer

Bei einer Primärenergie von 1 keV zeigten die Intensitäten der Signale in den ISS-Spektren der facettierten Cu-O-Oberflächen einen Sauerstoffanteil von 35 % und einen Kupferanteil von 65 % auf der Oberfläche. Dies entspricht in etwa der tatsächlichen nominellen Oberflächenbedeckung des Sauerstoffs mit einer Stöchiometrie von Cu_2O . Im allgemeinen läßt sich aber eine Oberflächenzusammensetzung aus den Intensitäten der rückgestreuten Ionen nicht direkt ermitteln. Dies verdeutlicht die Abbildung 41, in der ISS-Spektren von der Cu(119)-O-Oberfläche bei unterschiedlichen Primärenergien aufgetragen sind. Bei 500 eV steht einer schwachen Intensität des Sauerstoffs eine hohe Intensität des Kupfer entgegen. Bei Verwendung höherer Primärenergien der Heliumprojektele wird die Differenz der Intensitäten geringer.

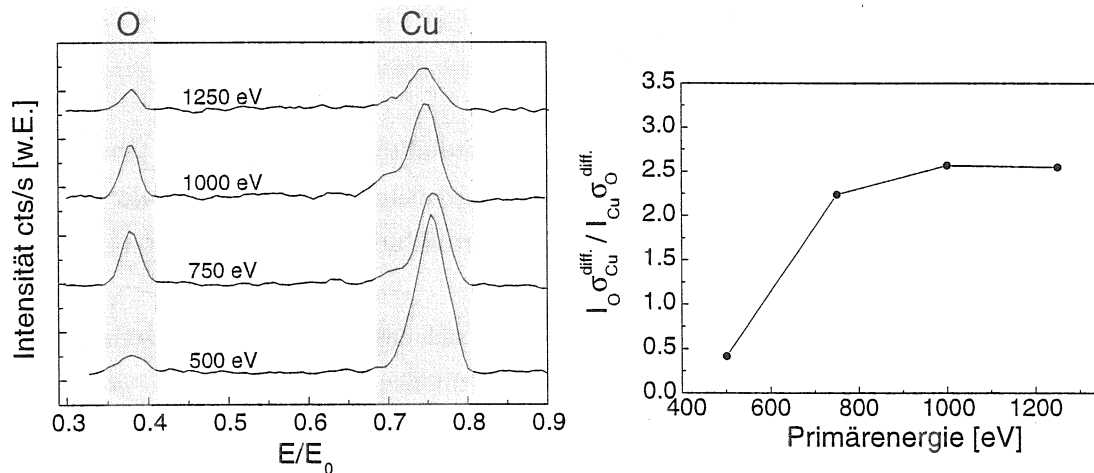


Abbildung 41: Links: ISS-Spektren der Cu(119)/O Oberfläche mit verschiedenen Primärenergien. Rechts: Auftragung der Intensitätsverhältnisse von Cu und O unter Berücksichtigung der energieabhängigen Wirkungsquerschnitte gegen die Primärenergie der rückgestreuten Ionen.

Die Streuintensität ist demnach von der Primärenergie der Heliumionen abhängig. In Gleichung (6) Kapitel 4.2 sind die Parameter aufgeführt, von denen die Streuintensität abhängig ist. Im wesentlichen ist der differentielle Streuquerschnitt der Elemente und die Überlebenswahrscheinlichkeit des an dem Atom i gestreuten Ions (Gleichung 7) von der Primärenergie abhängig. In Abbildung 41 rechts ist das Verhältnis der Intensitäten

dividiert durch die differentiellen Streuquerschnitte für Kupfer und Sauerstoff

$$\frac{I_O \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Cu}}{I_{Cu} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_O} \quad (20)$$

gegen die Primärenergie aufgetragen. Die differentiellen Streuquerschnitte wurden mit dem numerischen Programm MARLOWE berechnet. Daraus geht hervor, daß die Überlebenswahrscheinlichkeit P der an Kupfer oder Sauerstoff gestreuten Ionen im Bereich zwischen 500 eV und 900 eV sehr unterschiedlich ist. Die Auftragung gibt das Verhältnis P_O/P_{Cu} wieder. Ab etwa 900 eV tritt keine wesentliche Änderung der Überlebenswahrscheinlichkeiten bzw. Neutralisationswahrscheinlichkeiten der an Kupfer und Sauerstoff gestreuten Ionen mehr auf.

Diese Betrachtungen zeigen, daß im allgemeinen erst durch die Berücksichtigung der energieabhängigen Empfindlichkeitsfaktoren die Rückstreuspektren eine Aussage über die Elementzusammensetzung auf der Oberfläche ermöglichen.

5.2.5 Wachstumsmoden: Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Stabilität der facettierten Oberflächen nach der Deposition von Nickel untersucht. Es wurden Informationen über die Position des Nickels wie auch über das Verhalten des Sauerstoffs auf den rekonstruierten Facetten der Cu(119)-Oberfläche gewonnen.

Die Auswertung der STM-Daten ergab, daß Nickel sich entlang der Stufenkanten auf Gitterplätze des Kupfers setzt. Die Abstände dieser Stufenkanten auf den (014)- und (104)-Facetten voneinander blieben im Mittel auch nach der Bedeckung von 6 ML 0,72 nm groß. Dies entspricht dem Stufenabstand auf den unrekonstruierten (104)- und (014)-Flächen und ist etwa 0,02 nm kleiner als der Stufenabstand auf den sauerstoffrekonstruierten Flächen.

Beim epitaktischen Wachstum auf gestuften Oberflächen wird im allgemeinen die neue Stufenform durch die Anlagerungsrate an die Stufe und durch die Diffusionsgeschwindigkeit längs der Stufe bestimmt. Zum Beispiel führt das Wachstum von Palladium auf gestuften Palladiumoberflächen zu unterschiedlichen Auswachsungen der Stufen, wenn diese in unterschiedlichen Richtungen auf der Oberfläche verlaufen [Steltenpohl (1999)]. Bei einem Substrat, das dem Adsorbatatom energetisch unterschiedliche Plätze zur Verfügung stellt, wie es auf den facettierten Kupferoberflächen der Fall ist, kann auch dies einen Einfluß auf das Wachstum haben. In den in dieser Arbeit untersuchten Fällen

wurde allerdings weder eine Veränderung der Stufenform noch eine Inselbildung auf den Terrassen beobachtet. Das bedeutet, daß Nickel entlang der Stufen diffundiert und bevorzugt an den Stufenkanten aufwächst.

Die XPS- und ISS-Messungen haben gezeigt, daß Sauerstoff nach der Deposition von Nickel an die Oberfläche segregiert. Die vormals vorhandenen Cu-O-Bindungen werden gebrochen und der Sauerstoff geht eine Verbindung mit Nickel ein.

Um zu einer abschließenden Betrachtung des Wachstums von Nickel auf den facettierten Kupferoberflächen zu gelangen, wird zunächst das Wachstum von Nickel auf Ni(100)-O und von Nickel auf Cu(100)-O in einem Modell betrachtet. Mit dem Vergleich dieser aus der Literatur bekannten Wachstumsmoden mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit ist es möglich, das Wachstum auf den gestuften (104)- und (014)-Facetten in einem Modell zu beschreiben.

Kopatzki et al. (1993) haben das Wachstum von Nickel auf sauerstoffbedecktem $c(2 \times 2)$ rekonstruiertem Ni(100) mit der Rastertunnelmikroskopie untersucht. Sie beobachteten ein anisotropes rechteckiges Wachstum entlang der [001]-Richtung. Abbildung 42 zeigt

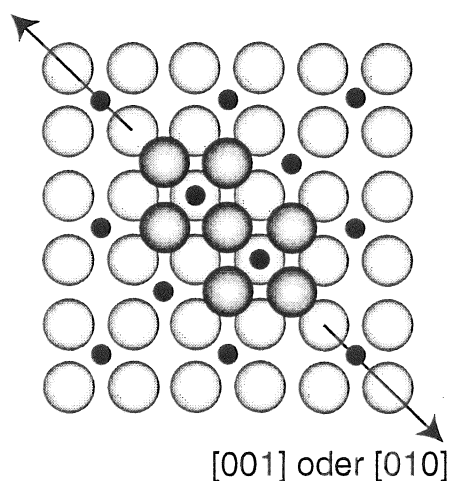


Abbildung 42: Atommodell des Inselwachstums von Nickel auf einem sauerstoffrekonstruierten $c(2 \times 2)$ Ni(100)-Substrat. Die großen dunklen Kugeln sind Nickel Atome in der wachsenden zweiten Lage, die hellen bilden die erste Lage. Sauerstoff (kleine schwarze Kugeln) sitzt in $c(2 \times 2)$ Struktur dazwischen. Die leichte Wachstumsrichtung wird durch die Pfeile markiert.

ein Atommodell der Inselbildung für diesen Fall. Auch hier wird durch das Anlagern von Nickel Sauerstoff an die Oberfläche getrieben. Die gebildeten Inseln haben wieder eine $O-c(2 \times 2)$ Überstruktur, demnach ist Sauerstoff fünffach koordiniert. Die Inselkanten enthalten keinen Sauerstoff und sind thermodynamisch stabiler als Inselkanten mit Sauerstoff. Das Wachstum findet also bevorzugt entlang der sauerstoffreichen Nickelreihen entweder in [001]- oder in [010]-Richtung statt und ist damit stark anisotrop. Die Inseln setzen sich in der Breite bevorzugt aus einer ungeraden Anzahl von Adsorbatatomen zu-

sammen, denn dann sind die Stufenkanten immer sauerstofffrei. In Abbildung 42 ist dieser Fall gezeigt. Drei Atomreihen sind als kleinste Insel energetisch am günstigsten, da damit die äußersten Nickelreihen der Insel sauerstofffrei sind und entlang der sauerstoffreichen Nickelreihen des Substrats wachsen. Weiteres Wachstum findet entlang der $[001]$ - bzw. $[010]$ -Richtung statt, indem sich Nickel auf die dementsprechenden Gitterplätze setzt und Sauerstoff an die Oberfläche in die Mitte der drei Atomreihen treibt.

Im Fall der Heteroepitaxie von Nickel auf der nach Sauerstoffadsorption $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ rekonstruierten Cu(100)-Oberfläche wurde ebenfalls ein bevorzugt anisotropes in $[001]$ - und $[010]$ -Richtung verlaufendes Wachstum beobachtet. *Fujita und Tanaka (1998)* untersuchten nur Fälle mit einer niedrigen Nickelbedeckung (unter 0,5 ML) und beobachteten ausschließlich kleine Inseln, die immer aus einer Anzahl von drei Atomen bestanden. In Abbildung 43 ist ein Atommodell dieses Wachstums dargestellt. Die „missing rows“

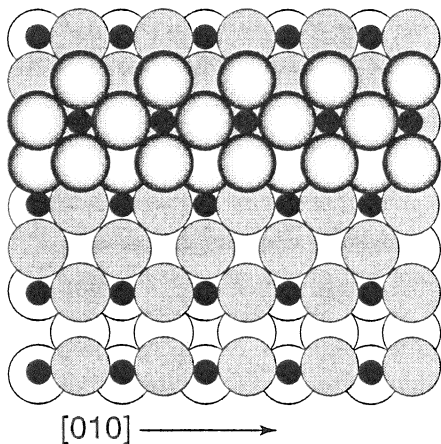


Abbildung 43: Strukturmodell der Inselbildung von Nickel auf der $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ rekonstruierten Cu(100)-O Oberfläche, erstellt aufgrund der Rastertunnelmikroskopieaufnahmen von *Fujita und Tanaka (1998)*.

werden zunächst mit Nickel gefüllt. Entlang dieser Reihen nukleiert Nickel dann auf der Oberfläche und bildet eine $c(2 \times 2)$ Überstruktur aus. Die Inseln bestehen laut Messungen aus drei Atomreihen, das bedeutet, daß auch hierbei die Inselkanten bevorzugt sauerstofffrei sind.

Aufgrund der Ergebnisse aus der Literatur und aus der vorliegenden Arbeit kann ein Modell für die Atomanordnung und das Wachstum von Nickelschichten auf den facettierten (104)- und (014)-Facetten vorgeschlagen werden. Abbildung 44 verdeutlicht dieses Modell am Beispiel zweier Terrassen der (014)-Facette. Die Terrassen bestehen aus vier Atomreihen, das bedeutet, daß die „missing rows“ mit Nickel aufgefüllt werden. Der Sauerstoff sitzt nicht wie bei der sauerstoffrekonstruierten Cu(014)-Facette an den Stufenkanten und in der letzten dritten Kupferreihe auf der Terrasse (siehe Abb. 10, Kapitel 3.2),

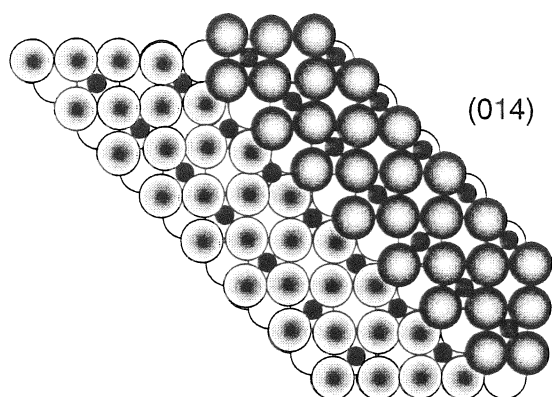


Abbildung 44: Strukturmodell des Wachstums von Nickel auf der sauerstoffrekonstruierten (014)-Facette. Weiße große Kugeln sind Kupfer. Die grau schattierten großen Kugeln sind Nickel und die dunkleren liegen in der höheren Stufe. Sauerstoff (kleine schwarze Kugeln) sitzt in einer $c(2 \times 2)$ rekonstruierten Umgebung.

sondern jeweils um eine Atomreihe versetzt, was einen Platzwechsel des Sauerstoffs nicht nur senkrecht sondern auch parallel zur Oberfläche bedeutet. Der Sauerstoff bildet auf dem Nickel eine $c(2 \times 2)$ -O Überstruktur und ist fünffach koordiniert. Die Stufenkanten grenzen, bezogen auf die darunterliegende Terrasse, an eine sauerstoffreiche Nickelreihe an.

Die leichte Wachstumsrichtung liegt in diesem Modell parallel zu den Stufenkanten. Bei weiterem Wachstum von Nickel ist nach den Ergebnissen von *Kopatzki et al. (1993)* eine Anordnung von zwei oder vier Atomreihen auf den Terrassen an den Stufenkanten energetisch am günstigsten, denn dann sind die neuen Stufenkanten wieder sauerstofffrei und das Wachstum findet entlang von sauerstoffreichen Nickelreihen statt. Die STM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 5.2.2) bestätigen ein solches Wachstum und damit das Modell. Es konnte entweder eine vollständige Belegung der Terrassen der Facetten beobachtet werden, das entspricht vier Atomreihen, oder die Stufen wurden mit zwei Nickelreihen belegt. Das Modell stellt somit eine mögliche Konfiguration der Atome auf den (014)- (104) und (100)-Facetten dar.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Struktur und Wachstum der Facetten

Die in dieser Arbeit untersuchte Facettierung der Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche durch Sauerstoffadsorption zeigt eine Abhängigkeit von den kinetischen Prozessen auf der Oberfläche, die durch die Präparation beeinflussbar sind. Die zuvor monoatomar⁷ gestuften Oberflächen, deren Struktur der aus der Volumenstruktur abgeleiteten Modellvorstellung hinsichtlich der Stufenrichtung und Stufendichte entspricht, sind nach der Adsorption von 0,5 ML Sauerstoff über 400 K in drei Teilflächen [(104), (014), (100) bzw. (113)] zerfallen. Die undifferenzierten STM-Aufnahmen in Abbildung 45 verdeutlichen

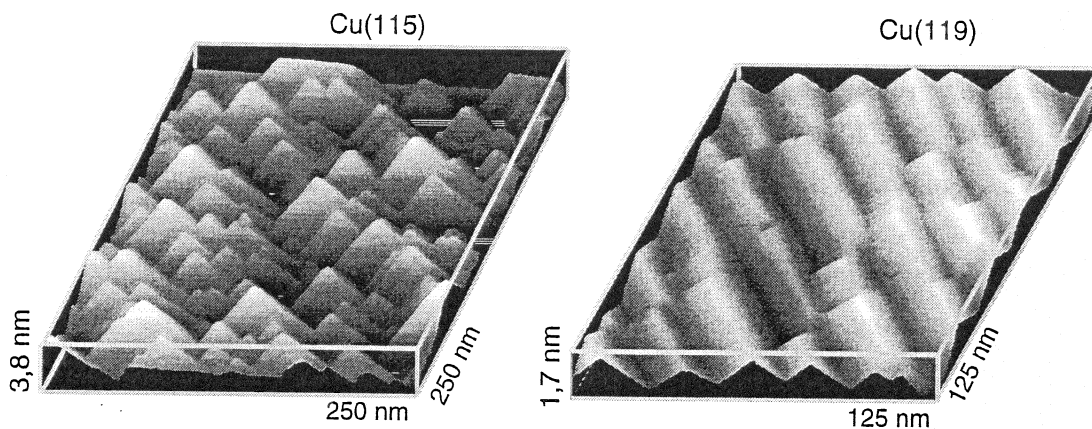


Abbildung 45: Dreidimensionale Darstellung undifferenzierter STM-Aufnahmen der Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche. Aufgrund der gewählten Überhöhung der z-Achse, ist die Abbildung nicht winkeltreu.

die Größenverhältnisse auf den facettierten Oberflächen. Auf der Cu(115)-Oberfläche bilden sich dreiseitige Pyramiden aus, auf der Cu(119)-Oberfläche entstehen eindimensional ausgedehnte Prismen. Die Größe der Facettenflächen ist abhängig von der Probertemperatur und dem Sauerstoffpartialdruck während der Präparation. Der Temperaturbereich, in dem die Facettierung auftritt, ist nach oben durch die Desorption des Sauerstoffs begrenzt (zwischen 600 K - 700 K). In dieser Arbeit wurden bei der Cu(115)-Oberfläche Kantenlängen der Facetten zwischen 5,5 nm und 39 nm hergestellt bzw. auf der Cu(119)-Oberfläche Facettenlängen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zwischen 4,1 nm und 61,3 nm. Bei der maximalen Facettenlänge von 61,3 nm ergibt sich eine Facettenhöhe, also eine maximale

⁷Auf der Cu(115)-Oberfläche werden auch Doppelstufen beobachtet

Korrugation auf der Oberfläche, von ca. 10 nm. Dies verdeutlicht den großen über Kupferatome stattfindenden Massentransport während der Facettierung. Die Diffusion von Atomen ist dabei auf die Oberfläche limitiert, das heißt, daß eine Diffusion zwischen den Lagen nicht stattfindet.

Die treibende Kraft für die beobachteten Rekonstruktionen ist nicht die Minimierung der Gesamtoberfläche, sondern die Ausbildung einer energetisch bevorzugten Atomkonfiguration von Sauerstoff und Kupfer. Die Strukturen sind gekennzeichnet durch die Ausbildung von Cu-O-Cu Ketten. Modellrechnungen zeigen einen großen Energiegewinn durch die Ausbildung solcher Ketten [Jacobsen und Nørskov (1990)]. Die (104)- und (014)-Facetten, die auf beiden Kupferoberflächen auftreten, zeigen eine weitere, für einige sauerstoffrekonstruierte Kupferoberflächen typische Struktureigenschaft: Kupferatome treten aus der Oberfläche heraus, so daß nicht besetzte Reihen in der obersten Lage, sogenannte „missing rows“, entstehen.

Was sind nun die Ursachen für die aufwendige Rekonstruktion nach der Adsorption von Sauerstoff auf Kupferoberflächen? Im Vergleich mit Kupfer rekonstruiert z.B. die Ni(100)-Oberfläche nicht bei der Adsorption von Sauerstoff. Nickel bildet aber ähnliche elektronische Zustände mit Sauerstoff aus. Es besitzt die gleiche Kristallstruktur wie Kupfer und einen nur 0,01 nm kleineren Gitterabstand.

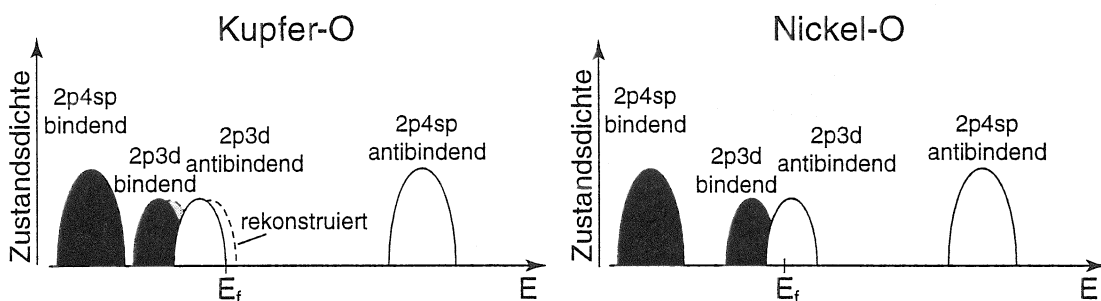


Abbildung 46: Schematische Darstellung eines einfachen Modells der Hybridisierung der O 2p und Ni und Cu 4sp- und 3d-Zustände. Aus Tillborg et al. (1993)

Eine Rekonstruktion der Oberfläche findet im allgemeinen statt, wenn der Gewinn an Chemisorptionsenergie durch den adsorbierenden Sauerstoff größer ist, als der energetische Aufwand zur Rekonstruktion der sauberen Metalloberfläche [Besenbacher (1993)]. Die elektronischen Zustandsdichten nahe und an der Fermienergie bei Cu-O und Ni-O können das unterschiedliche Verhalten auf der Oberfläche bei der Adsorption von Sauerstoff aufklären. Zur Erläuterung ist ein Modell der Energieschemata der entstandenen

Molekülorbitale in Abbildung 46 dargestellt. Zwischen den O 2p- und den 4sp- und 3d-Metallzuständen bilden sich sogenannte Hybridorbitale aus. Die bindenden Zustände liegen 5-6 eV unterhalb der Fermienergie. Die antibindenden 2p3d-Zustände liegen nahe der Fermienergie. Bei Nickel sind sie nur teilweise gefüllt. Bei Kupfer hingegen, bei dem die d Bänder bei niedrigeren Energien als bei Nickel lokalisiert sind, sind die 2p3d-Zustände zu niedrigeren Energien verschoben. Dadurch sind diese nahezu vollständig besetzt⁸ und etwa 2 eV unterhalb der Fermienergie lokalisiert. Diese hohe Besetzung der antibindenden Zustände sorgt für das Bestreben der Cu/O-Oberflächen zu rekonstruieren. Die Rekonstruktion bewirkt nun eine Verschiebung der d-Bänder zu höheren Energien und dadurch eine geringere Besetzung der antibindenden Zustände [Jacobsen und Nørskov (1990), Tillborg et al. (1993), Colbourn und Inglesfield (1991)]. Insgesamt ergibt sich durch die Chemisorption eines Sauerstoffatoms ein Energiegewinn von 1,12 eV gegenüber der unrekonstruierten Oberfläche.

Aufgrund von Untersuchungen zu Beginn der Facettierung ist es möglich, ein Modell des Facettenwachstums zu erstellen. Zu Beginn der Sauerstoffadsorption nukleieren Cu-O-Cu-Ketten an den Stufenkanten der vizinalen Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche, diese können durch weitere Anlagerung von Cu-O-Cu-Ketten wachsen. Es entstehen Bereiche, die eine vollständige Facettierung aufweisen. Diese Bereiche sind stabil und wachsen bei weiterer Sauerstoffadsorption. Die Facettierung ist vollständig ausgebildet, wenn eine halbe Monolage Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert ist. Ein solches Nukleations- und Wachstumsverhalten tritt auch bei der Homoepitaxie auf Metalloberflächen auf. Das dafür entwickelte Wachstumsmodell [Venables et al. (1994)] kann auch an dem vorliegenden System mit Einschränkungen verwendet werden.

Aus dem Arrhenius-Verhalten der Facettengröße mit der Temperatur konnten Energiebarrieren von 1,4 eV bei der Cu(115)-Oberfläche und von 1,05 eV bei der Cu(119)-Oberfläche bestimmt werden. Die Interpretation dieser Energien ist modellabhängig. Durch den Vergleich der Ergebnisse aus dem Modell mit den STM-Untersuchungen zu Beginn der Facettierung kann ausgeschlossen werden, daß diese Energien Bindungsenergien von Cu-O Clustern enthalten, was nach dem Modell möglich wäre. Bei den Energie handelt es sich in beiden Fällen um Diffusionsbarrieren für Adatome. Die Diffusion des Sauerstoffs ist aufgrund der Rekonstruktion der Oberfläche kein Einzelprozeß, somit sind durch den Platzwechsel des Sauerstoffs auch benachbarte Oberflächenatome involviert.

⁸Rieger et al. (1987) und Jacob et al. (1986) beobachteten bei experimentellen Untersuchungen an O/Cu-Oberflächen keine unbesetzten Zustände nahe der Fermienergie.

Aus diesem Grund konnte bisher keine Diffusionsbarriere von Sauerstoff auf Kupferoberflächen bestimmt werden [Besenbacher (2000)]. Die errechneten Diffusionsbarrieren sind vielmehr Mittelungen über mehrere thermisch aktivierte Umordnungsprozesse bei der Diffusion eines Atoms auf der Oberfläche. Die Diffusionsbarriere der Cu(119)-Oberfläche enthält aufgrund der Ergebnisse aus dem Modell zusätzlich die Aktivierungsenergie für Dimerdiffusion. Die gesamte Energiebarriere für Adatom- und Dimerdiffusion von 1,05 eV erscheint zu niedrig, da sich eine 1,4 eV große Energiebarriere nur für Adatomdiffusion bei der Cu(115)-Oberfläche ergab. Daher ist es notwendig, aber im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die Ratengleichung für den Fall der Diffusion von zwei unterschiedlichen Atomsorten einschließlich resultierender Rekonstruktion der Oberfläche umfassend zu betrachten.

Behm et al. (1986) haben eine Aktivierungsenergie von 0,25 eV direkt aus der Arrheniusauftragung ohne Betrachtung eines Wachstumsmodells für die Wachstumsratenkonstante bei der sauerstoffinduzierten (2×1)-Rekonstruktion auf Ni(110) bestimmt. Bei dieser Rekonstruktion findet zwar ebenfalls eine Umordnung der Nickelatome statt [Niehus und Comsa (1985)], allerdings tritt keine Facettierung der Oberfläche mit einem vergleichbaren Massentransport auf, wie er auf den vizinalen Kupferoberflächen beobachtet wird. Somit ist auch eine geringere Aktivierungsenergie als auf den facettierten Kupferoberflächen zu erwarten. Ein Vergleich der Rekonstruktionen auf der Nickeloberfläche mit den vizinalen Kupferoberflächen wird durch die Auftragung der Facettengröße gegen $1/T$ ermöglicht. Dies ergibt einen Energiewert von 0,42 eV für beide facettierten Kupferoberflächen. Für die Facettierung der vizinalen Kupferoberflächen ist also eine fast doppelt so große Aktivierungsenergie nötig. Die Temperaturen, die für diese thermisch aktivierten Rekonstruktionen nötig sind, bestätigen das Ergebnis. Bei Ni(110) rekonstruiert die Oberfläche bereits ab 250 K, bei den Cu(115)- und Cu(119)-Oberflächen erst ab 420 K.

Die vorliegenden Ergebnisse demonstrieren anhand der Facettierung der Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche, daß auch durch eine aufwendige Umstrukturierung der Oberfläche während der Sauerstoffadsorption mittels Ausbildung von energetisch günstigen Metall-Adsorbat Bindungen die Oberflächenenergie herabgesetzt wird. Mit Hilfe von STM-Untersuchungen wurden die atomaren Abläufe auf der Oberfläche beobachtet, und es konnte ein Wachstumsmodell erstellt werden, das die Rekonstruktion der Oberfläche von Beginn der Umordnung der Oberfläche bis zur fertigen Facettenstruktur beschreibt.

6.2 Nickeldeposition

Das Wachstum von Nickel auf den in dieser Arbeit untersuchten facettierten Cu(11n)-Oberflächen bei Raumtemperatur erfolgt ohne eine Veränderung der makroskopischen Struktur der Oberfläche. Die Orientierung, die Größe und die Flächenanteile der Facetten werden durch die Deposition von Nickel nicht beeinflusst. Nickel wächst zunächst annähernd lagenweise auf, bei höherer Bedeckung setzt das Wachstum von Inseln ein (*Stranski-Krastanov-Wachstum*). Für die gestuften (104)- und (014)-Facetten bedeutet das Lagenwachstum auch die Erhaltung der vorliegenden Stufenstruktur.

XPS- und ISS-Messungen zeigen, daß Nickel eine Segregation von Sauerstoff an die Oberfläche bewirkt. Durch Vergleiche mit Messungen am System Ni/Ni(100)-O und Ni/Cu(100)-O, die in der Literatur zu finden sind, ist anzunehmen, daß Sauerstoff auf dem Nickel eine $c(2 \times 2)$ Überstruktur bildet. Ein direkter Nachweis der Sauerstoffposition ist durch STM-Messungen allerdings nicht möglich.

Obwohl die zur Facettierung nötigen Cu-O-Cu-Ketten nicht mehr vorhanden sind und obwohl Nickel keine solche Überstruktur zeigt, sondern sich bei Sauerstoffadsorption auf Ni(100) eine $c(2 \times 2)$ und $p(2 \times 2)$ Rekonstruktion ausbildet, bleiben die Facetten stabil und zerfallen nicht. Diese Tatsache ist auf das Lagenwachstum des Nickels zurückzuführen und läßt sich sehr gut an der besonderen Struktur der (104)- und (014)-Facetten erläutern. Nickel belegt jede einzelne Terrasse auf dieser Stufenstruktur und bildet dabei gleichzeitig eine stabile Ni-O Bindung. Trotz des fehlenden Sauerstoffs am Kupfer kann dieser nicht aus der rekonstruierten Umgebung heraustreten. Ein Platzwechsel der Kupferatome kann aufgrund der behinderten Diffusion nicht stattfinden, und die Stufenstruktur bleibt stabil.

Aufgrund dieser Ergebnisse erwartet man, daß die Oberfläche nicht facettiert, wenn zunächst Nickel auf die reine Cu(115)- bzw. Cu(119)-Oberfläche gebracht wird, und erst dann Sauerstoff bei den zur Facettierung nötigen Temperaturen adsorbiert wird, oder zunächst Sauerstoff adsorbiert wird und dann die Oberfläche geheizt wird. Diese Annahme wurde durch STM-Messungen bestätigt. Sauerstoff adsorbiert fast ausschließlich auf Nickel, wenn es die Oberfläche erreicht und bildet mit Nickel die bekannte $c(2 \times 2)$ und $p(2 \times 2)$ Überstruktur, die nicht zu einer Facettierung der Oberfläche führt.

6.3 Facettierte Cu(11n) Oberflächen : Nanostrukturierte Substrate?

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß es möglich ist, gezielt nanostrukturierte Oberflächen zu erzeugen, so daß diese Nanostrukturen innerhalb einer Größenordnung (typische Längen 5 nm - 60 nm) in beliebiger Größe auf der Oberfläche vorliegen. Man kann direkt über die Präparationsbedingungen (Temperatur und Sauerstoffpartialdruck) Einfluß auf die kinetischen Prozesse nehmen, wodurch die Herstellung und Reproduzierbarkeit solcher Strukturen sehr vereinfacht wird. Die durch Sauerstoffadsorption facettierten Cu(115)- und Cu(119)-Oberflächen sind bis zu einer Temperatur von ca. 620 K stabil. Auch bei Atmosphärendruck an Luft bleiben sie stabil.

Zur Demonstration der Verwendbarkeit der Facetten als Vorlage für nachfolgend aufwachsende Schichten und damit zur Nanostrukturierung dieses nachfolgend aufgebracht Materials konnte ein erstes Beispiel erfolgreich getestet werden. Nach der Belegung mit Nickel blieben die facettierten Oberflächen stabil. Die Facetten wurden gleichmäßig belegt, und bei niedriger Bedeckung wächst Nickel epitaktisch in Lagen auf. Somit konnte Nickel auf nanometergroße Flächen verschiedener Orientierung innerhalb einer Oberfläche aufgebracht werden. Bei thermischer Behandlung der mit Nickel belegten Oberflächen wurde eine Stabilität bis 570 K im UHV beobachtet.

Die adsorbatinduziert selbstorganisierenden Nanostrukturen auf den Cu(115)- und Cu(119)-Oberflächen eignen sich demnach als Substrat für die Belegung mit Nickel und somit zur Erzeugung von skalierbaren Nickel-Nanostrukturen. Es ist zu erwarten, daß zumindest Übergangsmetalle mit ähnlichen Kristall- und Oberflächenstrukturen wie Nickel auch ähnliche Wachstumsmoden auf den facettierten Kupferoberflächen zeigen.

6.4 Ausblick

Kupferoberflächen zeigen teilweise sehr ausgeprägte Rekonstruktionen der Oberfläche bei der Adsorption von Sauerstoff. Es zeigte sich, daß die elektronischen Eigenschaften der Cu-O-Bindung hauptsächlich dafür verantwortlich sind.

Alkalimetalle sind im Gegensatz zu Sauerstoff elektropositiv, das bedeutet hinsichtlich einer Adsorption solcher Atome auf Kupfer einen anderen Ladungstransfer zwischen den Atomen und andere aus der Alkalimetall-Cu Bindung resultierende Molekülorbitale.

Daher stellt sich die Frage, welche Rekonstruktionen treten bei der Adsorption von Alkalimetallen auf Kupfer auf, gibt es ähnliche Umordnungsmechanismen, wie bei der Adsorption von Sauerstoff, so daß es zu Diffusionsprozessen kommt, die möglicherweise sogar

wieder zu einer Facettierung der Oberfläche führen?

STM-Untersuchungen zeigten, daß Kalium auf einer Cu(110)-Oberfläche zwei bis drei Kupferatome in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ersetzt, so daß auch eine Art „missing row“ Rekonstruktion entsteht [Schuster et al. (1991)].

Der Einfluß von Stufen wurde im Fall der Adsorption von Kalium auf der Cu(115)-Oberfläche mit der Methode der Heliumatomstreuung untersucht. Schwenger und Ernst (1996) sahen zwischen 0,2 ML und 0,4 ML aufgedampften Kaliums eine Ausbildung von (114)-Facetten, die durch weitere Adsorption von Kalium wieder verschwanden.

Die ab 0,4 ML mit Kalium bedeckte Cu(115)-Oberfläche weist besondere katalytische Eigenschaften auf. Onsgaard et al. (2000) zeigten, daß CO auf dieser Oberfläche nahe der Stufen dissoziiert. Ohne Stufen und auch bei der sauberen, gestuften Cu(115) Oberfläche dissoziiert CO nicht. Hierbei müssen also zwei Oberflächeneffekte zusammenspielen, die mit Kalium und den Stufen zusammenhängen.

Auf den mit Kalium bedeckten stufenlosen Cu(100)- und Cu(110)-Oberflächen wird eine erhöhte Molekül - Substrat Adsorptionsenergie und eine Schwächung der C-O -Bindung beobachtet [Dubois et al. (1987), Paolucci et al. (1986)]. Eine Dissoziation tritt aber auch hier nicht auf.

Durch die Anwesenheit von Stufen wird ein elektrisches Dipolfeld an den Stufen ausgebildet, da dort ein Ladungsdefizit herrscht, auf den Terrassen aber ein Ladungsüberschuß. Dieses Feld beeinflusst Adsorbate und es wird vermutet, daß dies der Grund für die Dissoziation ist.

Vor diesem Hintergrund ist eine genaue strukturelle Untersuchung der Adsorption von Alkalimetallen auf den gestuften Kupferoberflächen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie notwendig. Erst die Kenntnis der Überstrukturen und lokalen Anordnung der Alkalimetalle ermöglicht eine Beschreibung der elektronischen Zustände auf den Oberflächen und somit auch eine Erklärung der katalytischen Eigenschaften der mit Kalium bedeckten Cu(115)-Oberfläche.

7 Zusammenfassung

Bei der Strukturierung von Oberflächen sind die adsorbatinduziert selbstorganisierenden Nanostrukturen von besonderem Interesse. Gerade bei der Sauerstoffadsorption auf Metalloberflächen, die zunächst aufgrund einer gewünschten Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion untersucht wurde, treten vielseitige Rekonstruktionen auf. Die auftretenden Oxidationsprozesse sind dabei bisher weitgehend unbekannt.

Das Ziel dieser Arbeit war es, auf atomarer Skala die Kinetik der sauerstoffinduzierten Facettierung der gestuften Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche zu untersuchen, um damit das Wachstum solcher Nanostrukturen erklären und beeinflussen zu können. Weiterhin stellte sich die Frage nach der Stabilität dieser Facettenstrukturen gegenüber thermischer Behandlung und Änderung der die Oberflächen umgebenden Gasphase und unter dem Einfluß des heteroepitaktischen Wachstums von Nickel.

Um einen mikroskopischen Einblick in die Vorgänge auf den Oberflächen zu erhalten, wurde die Rastertunnelmikroskopie verwendet. Durch diese können atomare wie auch bis zu einem halben Mikrometer große Strukturen und strukturelle Veränderungen beobachtet werden. Um Informationen über den chemischen Bindungszustand der Elemente und die Elementzusammensetzung der ersten Atomlagen zu gewinnen, wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt. Mit Hilfe der Ionenstreu-spektroskopie (ISS), die hochempfindlich auf die Elementzusammensetzung der obersten Atomlage ist, konnte das für die Facettierung ausgesprochen wichtige Verhalten des Sauerstoffs während des Wachstums von Nickel auf den facettierten Oberflächen untersucht werden. Folgende Ergebnisse wurden in dieser Arbeit im einzelnen erzielt:

- Bei der Adsorption von Sauerstoff oberhalb Raumtemperatur zerfällt die gestufte Cu(115)- und Cu(119)-Oberfläche in drei verschiedene Facettenflächen. Die Größe dieser Facetten kann durch die Temperatur und den Sauerstoffpartialdruck während des Adsorptionsvorganges variiert werden. Dabei können Nanostrukturen mit typischen Längen von 5 nm bis 60 nm gezielt hergestellt werden.
- Das Wachstum der Facetten ist auf einen Nukleations- und Wachstumsprozeß zurückzuführen. Es kommt anfangs zur Ausbildung von Cu-O-Cu-Ketten, die durch weiteres Wachstum und durch Selbstorganisation auf der Oberfläche zur letztendlichen Facettenstruktur und -größe führen. Mit Hilfe eines Nukleations- und Wachstumsmodells wurde eine Diffusionsbarriere von 1,4 eV für die Cu(115)-Oberfläche

und von 1,05 eV für die Cu(119)-Oberfläche bestimmt.

- Die Facetten sind bis zu einer Temperatur von etwa 620 K stabil, außerdem zeigen sie Stabilität gegenüber Luft bei Atmosphärendruck.
- Das Wachstum von Nickel auf den facettierten Oberflächen findet ohne eine Veränderung der Anordnung oder Orientierung der Facetten statt, diese bleiben gegenüber der Nickeldeposition stabil. Bei niedriger Bedeckung beobachtet man Lagenwachstum, die Facettenflächen werden gleichmäßig bedeckt, bei höherer Bedeckung setzt ein *Stranski-Krastanov-Wachstum* ein.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit ermöglichten wichtige Einblicke in die atomaren Prozeßabläufe bei der Umstrukturierung von Oberflächen. Dabei konnte über die Präparationsparameter erfolgreich auf diese Prozesse Einfluß genommen werden, was die Herstellung gezielt großer Nanostrukturen bestimmter Größe ermöglicht. Die Nanostrukturierung von Nickel auf diesen Oberflächen ermöglicht die Untersuchung weiterer Fragen wie zum Beispiel nach den magnetischen Eigenschaften solcher Nanostrukturen und ihrer Anwendbarkeit für technologische Zwecke.

Literatur

A.J. Algra, E.P.T. Suermeijer und A. Boers.

Surf. Sci., **128** (1983) S. 207.

J.G. Amar und F. Family.

Phys. Rev. Lett., **74**, 11 (1995) S. 2066.

J.G. Amar, F. Family und P.M. Lam.

Phys. Rev. B, **50**, 12 (1994) S. 8781.

A.L. Barábasi und H.E. Stanley.

Fractal Concepts in Surface Growth, Bd. 1. Auflage.

Cambridge University Press, Cambridge, (1995).

E. Bauer.

Zeitschrift für Kristallographie, **110** (1958) S. 372.

R.J. Behm, G. Ertl und J. Wintterlin.

Bericht der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, **90** (1986) S. 294.

R. Beikler.

Persönliche Mitteilung.

(2000).

F. Besenbacher.

Prog. Surf. Sci., **44** (1993) S. 5.

F. Besenbacher.

persönliche Mitteilung, (2000).

F. Besenbacher, F. Jensen, E. Lgsgaard und I. Stensgaard.

J. Vac. Sci. Technol. B, **9** (1991) S. 874.

K.H. Besocke.

Surf. Sci., **181** (1987) S. 145.

M. Beutl, J. Lesnik, E. Lundgren, C. Konvicka, P. Varga und K.D. Rendulic.

Surf. Sci., **447** (2000) S. 245.

- D. Bimberg, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O.G. Schmidt, M.H. Mao, V.M. Ustinov, A.YU. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kopev, Z.I. Alferov, S.S. Ruvimov, U. Gösele und J. Heydenreich.
physica status solidi (b), **194** (1996) S. 159.
- G. Binning, C.F. Quate und C. Gerber.
Phys. Rev. Lett., **56**, 9 (1986) S. 930.
- G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel.
Appl. Phys. Lett., **40** (1982) S. 178.
- D. Briggs und M. Seah.
Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelektron Spectroscopy.
John Wiley & Sons, Chichester, (1983).
- H. Brune.
Surf. Sci. Rep., **31** (1998) S. 121.
- C.J. Chen.
Introduction to Scanning Tunneling Microscopy.
Oxford University Press, New York, (1993).
- S.Y. Chou, P.R. Krauss und L. Kong.
J. Appl. Phys., **79** (1996) S. 6101.
- F.M. Chua, Y. Kuk und P.J. Silvermann.
Phys. Rev. Lett., **63** (1989) S. 386.
- E.A. Colbourn und J.E. Inglesfield.
Phys. Rev. Lett., **66** (1991) S. 2006.
- D.J. Coulmann, J. Wintterlin, R.J. Behm und G. Ertl.
Phys. Rev. Lett., **64** (1990) S. 1761.
- G. Doyen, D. Drakova, E. Kopatzki und R.J. Behm.
J. Vac. Sci. Technol. A, **6** (1988) S. 327.
- H. Dürr, T. Fauster und R. Schneider.
Surf. Sci., **244** (1991) S. 237.

- L.H. Dubois, B.R. Zegarski und H.S. Luftman.
J. Chem. Phys., **87** (1987) S. 11367.
- W.F. Egelhoff und D.A. Steigerwald.
J. Vac. Sci. Technol. A, **7**, 3 (1989) S. 2167.
- W.F. Engelhoff.
Surface Science Reports, **6** (1987) S. 253.
- H.-J. Ernst, R. Folkerts und L. Schwenger.
Phys. Rev. B, **52**, 11 (1995) S. 8461.
- T. Fauster.
Vacuum, **38** (1988) S. 129.
- R. Feidenhans'l, F. Grey, R.L. Johnson und M. Nielsen.
Phys. Rev. B, **44** (1991) S. 1875.
- T. Fujita und K. Tanaka.
Surf. Sci. Lett., **418** (1998) S. L45.
- J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. van Elp und H. Eskes.
Phys. Rev. B, **38**, 16 (1988) S. 11322.
- M. Giesen-Seibert.
Surf. Sci., **329** (1995) S. 83.
- M. Giesen-Seibert und H. Ibach.
Surf. Sci., **316** (1994) S. 205.
- S. Günther, E. Kopatzki, M. Bartelt, J. Evans und R. Behm.
Phys. Rev. Lett., **73**, 4 (1994) S. 553.
- W. Heiland und E. Taglauer.
Nucl. Instr. Meth., **132** (1976) S. 535.
- B. Hernnäs, M. Karolewski, H. Tillborg, A. Nilsson und N. Mårtensson.
Surf. Sci., **302** (1994) S. 64.
- S. Hüfner, G.K. Wertheim und J.H. Wernick.
Solid State Commun., **17** (1975) S. 417.

- W. Jacob, V. Dose und A. Goldmann.
Appl. Phys. A, 41 (1986) S. 145.
- K.W. Jacobsen und J.K. Nørskov.
Phys. Rev. Lett., 65, 14 (1990) S. 1788.
- F. Jensen, F. Besenbacher, E. Lgsgaard und I. Stensgaard.
Phys. Rev. B, 42, 14 (1990) S. 9206.
- A.D. Kent, D.M. Shaw, S.V. Molnar und D.D. Awschalom.
Science, 262 (1993) S. 1249.
- K. Kern, H. Nirhus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. George und G. Comsa.
Phys. Rev. Lett., 67 (1991) S. 855.
- S.H. Kim, K.S. Lee, H.G. Min, J. Seo, S.C. Hong, T.H. Rho und J.S. Kim.
Phys. Rev. B, 55, 12 (1997) S. 7904.
- P.J. Knight, S.M. Driver und D.P. Woodruff.
Surf. Sci., 376 (1997) S. 374.
- E. Kopatzki und R.J. Behm.
Surf. Sci., 245 (1991) S. 255.
- E. Kopatzki, S. Günther, W. Nichtl-Pecher und R.J. Behm.
Surf. Sci., 284 (1993) S. 154.
- S. Labich.
Untersuchungen zur Metall-Träger-Wechselwirkung an Rhodium-Modellkatalysatoren.
Dissertation, Universität München, (1997).
- T. Lederer, D. Arvanitis, G. Comelli, L. Tröger und K. Barberschke.
Phys. Rev. B, 48, 20 (1993) S. 15390.
- B. Lewis und J. Anderson.
Nucleation and Growth of Thin Films.
Academic Press, London, (1978).
- J. Li, W.D. Schneider, S. Crampin und R. Berndt.
Surf. Sci., 422 (1999) S. 95.

- A. Liegl und E. Taglauer.
Communications Symposium of Surface Science.
Ed. M. Aluot, La Plagne, (1992).
- C. Linsmeier.
Oberflächenanalytische Untersuchungen von getragenen Rhodium- Modellkatalysatoren.
Dissertation, Universität München, (1994).
- G.W. Lloyd und D.P. Woodruff.
Surf. Sci., **285** (1993) S. 285.
- T.E. Madey, J. Guan, C.-H. Nien, C.-Z. Dong, H.-S. Tao und R.A. Campbell.
Surf. Rev. Lett., **3** (1996) S. 1315.
- N.S. McIntyre, S. Sunder, D.W. Shoesmith und F.W. Stanchell.
J. Vac. Sci. Technol., **18** (1981) S. 714.
- A.J. Melmed.
Journal of Vacuum Science & Technology B, **9** (1991) S. 601.
- S. Miller.
Untersuchung der chemischen Wechselwirkung von Titan und Kohlenstoff mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie.
Dissertation, Universität Bayreuth, (1997).
- S. Müller, B. Schulz, G. Kostka, M. Farle, K. Heinz und K. Baberschke.
Surf. Sci., **364** (1996) S. 235.
- J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Chastain und R.C. King.
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.
Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota, (1995).
- H. Niehus und G. Comsa.
Surf. Sci., **151** (1985) S. L171.
- H. Niehus, W. Heiland und E. Taglauer.
Surf. Sci. Rep., **17**, 4/5 (1993) S. 213.

CRC Handbook of Chemistry und Physics.

Bd. 75. Auflage.

ED. D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton, (1995).

J. Onsgaard, S.V. Hoffmann, P.J. Godowski, P. Mller, J.B. Wagner, A. Groso, A. Baraldi,
G. Comelli und G. Paolucci.

Chem. Phys. Lett., **322** (2000) S. 247.

S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer und J.P. Bucher.

Phys. Rev. B, **59** (1999) S. 11887.

G. Paolucci, M. Surman, K.C. Prince, L. Sorba, A.M. Bradshaw, C.F. McConville und
D.P. Woodruff.

Phys. Rev. B, **34** (1986) S. 1340.

C.F. Quate.

Physics Today, **August** (1986) S. 26.

S. Reiter.

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

Dissertation, Universität München, Chichester, (1995).

S. Reiter und E. Taglauer.

Surf. Sci., **367** (1996) S. 33.

D. Rieger, T. Wegehaupt und W. Steinmann.

Phys. Rev. Lett., **58** (1987) S. 1135.

I.K. Robinson, E. Vlieg und S. Ferrer.

Phys. Rev. B, **42** (1990) S. 6954.

M.T. Robinson und I.M. Torrens.

Phys. Rev. B, **9** (1974) S. 5008.

M. Sambì, L. Zaratin, G. Granozzi, G.A. Rizzi, E. Tondello und A. Santaniello.

Surf. Sci., **321** (1994) S. L214.

H.W. Schumacher, U.F. Keyser, U. Zeitler, R.J. Haug und K. Eberl.

Appl. Phys. Lett., **75** (1999) S. 1107.

- A. Schummers.
Bd. N2541 r.
Jülich Report, (1991).
- R. Schuster, J.V. Barth, G. Ertl und R.J. Behm.
Surf. Sci Lett., **247** (1991) S. L229.
- B.S. Schwartzentruber, C.M. Matzke, D.L. Kendall und J.E. Houston.
Surf. Sci., **329** (1995) S. 83.
- L. Schwenger und H.-J. Ernst.
Surf. Sci., **347** (1996) S. 25.
- J. Shen, J. Giergiel und J. Kirschner.
Phys. Rev. B, **52**, 11 (1995) S. 8454.
- D. Shirley.
Phys. Rev. B, **5**, 12 (1972) S. 4709.
- K. Siegbahn.
Reviews of Modern Physics, **54** (1982) S. 709.
- M. Sotto.
Surf. Sci., **260** (1992) S. 235.
- S. Speller, S. Molitor, C. Röthig, J. Bomermann und W. Heiland.
Surf. Sci., **312** (1994) S. L748.
- A. Steltenpohl.
Wachstum von Palladium auf Palladium(111).
Dissertation, Universität Bayreuth, (1999).
- E. Taglauer.
Appl. Phys. A, **51** (1990) S. 238.
- E. Taglauer.
Ion Spectroscopies For Surface Analysis, Bd. 2, von Methods Of Surface Characterization, herausgegeben von A.W. Czanderna, D.M. Hercules.
Plenum Publishing Corporation, New York, (1991).

- E. Taglauer, St. Reiter, A. Liegl und St. Schömann.
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, **118** (1996) S. 456.
- D.E. Taylor und R.L. Park.
Surf. Sci. Lett., **125** (1983) S. L73.
- C. Teichert, J. Barthel, H.P. Oepen und J. Kirschner.
Appl. Phys. Lett., **74**, 4 (1999) S. 588.
- J. Tersoff und D.R. Hamann.
Phys. Rev. Lett., **50** (1983) S. 1998.
- K.A. Thompson und C.S. Fadley.
Surf. Sci., **146** (1984) S. 281.
- Z.J. Tia und T.S. Rahman.
Phys. Rev. B, **47**, 15 (1993) S. 9751.
- H. Tillborg, A. Nilsson, T. Wiell, N. Wassdahl, N. Mårtensson und J. Nordgren.
Phys. Rev. B, **47**, 24 (1993) S. 16464.
- M. Valden, X. Lai und D.W. Goodman.
Science, **281** (1998) S. 1647.
- G. van der Laan, C. Westra, C. Haas und G.A. Sawatzky.
Phys. Rev. B, **23** (1981) S. 4369.
- E. van der Riet, J.B.J. Smeets, J.M. Fluit und A. Niehaus.
Surf. Sci., **214** (1989) S. 111.
- J.A. Venables, G.D.T. Spiller und M. Hanbücken.
Rep. Prog. Phys., **47** (1994) S. 399.
- S. Vetter.
Struktur und Dynamik von reinen und sauerstoffbedeckten gestuften Kupferoberflächen.
Dissertation, Universität Bayreuth, (1998).
- J. Villain, A. Pimpinelli und D. Wolf.
Comments Cond. Mat. Phys., **16**, 1 (1992) S. 1.

K. Wandelt.

Surf. Sci., **251** (1991) S. 387.

X.S. Wang, J.L. Goldberg, N.C. Bartelt, T.L. Einstein und E.D. Williams.

Phys. Rev. Lett., **65** (1990) S. 2430.

R. Wiesendanger.

Scanning Probe Microscopy.

Cambridge University Press, Cambridge, (1994).

E.D. Williams.

Surf. Sci., **300** (1994) S. 502.

J. Wintterlin, R. Schuster, D.J. Coulmann und G. Ertl.

J. Vac. Sci. Technol. B, **9** (1991) S. 902.

C. Wöll, R.J. Wilson, S. Chiang, H.C. Zeng und K.A.R. Mitchell.

Phys. Rev. B, **42** (1990) S. 11926.

W. Wulfhekel, N.N. Lipkin, J. Kliewer, G. Rosenfeld, L.C. Jorritsma, B. Poelsema und
G. Comsa.

Surf. Sci., **348** (1996) S. 227.

J.C. Yang, B. Kolasa, J.M. Gibson und M. Yeadon.

Appl. Phys. Lett., **73**, 19 (1998) S. 2841.

K.H. Yoon, W.J. Choi und D.H. Kang.

Thin Solid Films, **372** (2000) S. 250.

H.C. Zeng, R.A. McFarlane und K.A.R. Mitchell.

Surf. Sci., **208** (1989) S. L7.