

Aufbau eines Tieftemperaturrastertunnelmikroskops und
Messungen auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Stefan Degen
aus
Königsfeld

Bonn 2005

Angefertigt mit Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Erster Gutachter:	Prof. Dr. K. Wandelt
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. M. Sokolowski
Fachnaher Gutachter:	Prof. Dr. W. Mader
Fachfremder Gutachter:	Prof. Dr. K. Maier

Tag der Promotion: 09.01.2006

Erscheinungsjahr: 2006

Angefertigt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Die Apparatur	3
2.1 Überblick über den Gesamtaufbau.....	3
2.2 Die Probe und der Molybdänlauftring.....	5
2.3 Der Probenhalter.....	7
2.3.1 Die Messung der Probentemperatur während der Präparation.....	8
2.4 Das Rastertunnelmikroskop (STM).....	10
2.4.1 Die Piezokristalle.....	11
2.4.2 Innenkontaktierung der Piezokristalle.....	11
2.4.3 Verklebung der Piezokristalle mit Isolierkeramiken.....	12
2.4.4 Verklebung der Piezokristalle mit der Molybdänbasisplatte.....	12
2.4.5 Vorbereitung der Wolframkarbidkugeln.....	13
2.4.6 Vorbereitung des Spitzenhalters.....	14
2.4.6.1 Kontaktierung des AMP-Steckers (Version A).....	15
2.4.6.2 Kontaktierung des AMP-Steckers (Version B).....	15
2.4.7 Verklebung des Spitzenhalters und der Wolframkarbidkugeln.....	16
2.4.8 Anbringung der Kontaktstifte.....	16
2.4.9 Verkabelung des Scankopfes.....	17
2.4.9.1 Verbesserungen bei nachfolgenden Scankopfversionen.....	18
2.4.10 Die interne Dämpfung.....	19
2.4.11 Der Arretierungsmechanismus	20
2.4.12 Die Kabelführung vom STM zur Deckenplatte.....	21
2.4.13 Die Messung der Probentemperatur im STM.....	22
2.4.14 Die Spitzenpräparation.....	23
2.4.14.1 Die Spitzenpräparation: Methode A.....	23
2.4.14.2 Die Spitzenpräparation: Methode B.....	25
2.4.15 Der in situ Spitzenwechsel und die Spitzenheizung.....	26
2.5 Der Kryostat.....	27
2.5.1 Kabelführung von der Deckenplatte zu den Durchführungen.....	28
2.5.2 Die Türen in den Kälteschilden.....	30
2.5.3 Der Probentransfer.....	31
2.5.4 Effektivität der Kühlung.....	33
2.6 Die STM-Steuerelektronik.....	34
2.6.1 Der Vorverstärker.....	35
2.6.2 Kabelführung von der Elektronik zu den Durchführungen.....	35
2.6.3 Die Grobannäherung und die laterale Bewegung.....	36
2.7 Der Verdampfer.....	38
3 Verwendete Messmethoden	41
3.1 Die Rastertunnelmikroskopie (STM).....	41
3.2 Die Rastertunnelspektroskopie (STS).....	44
4 Testmessungen	47
4.1 HOPG an Luft.....	47

Inhaltsverzeichnis

4.2 Gold-(111).....	49
4.3 Driftstabilität und Verhalten des Scaniezokristalls.....	51
5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111).....	53
5.1 Literaturübersicht – Aluminiumoxide und Aluminiumoxidoberflächen.....	53
5.1.1 Volumenaluminiumoxide.....	53
5.1.1.1 Oberflächenuntersuchungen an Volumenaluminiumoxidoberflächen.....	56
5.1.2 Dünne Aluminiumoxidfilme auf metallischen Trägern.....	59
5.1.2.1 Allgemeine Betrachtungen zum Oxidationsprozess metallischer Oberflächen..	60
5.1.2.2 Strukturelle Charakterisierung dünner Aluminiumoxidfilme.....	66
5.1.2.3 Aluminiumoxid auf Aluminium.....	66
5.1.2.4 Aluminiumoxid auf hochschmelzenden Metallen.....	67
5.1.2.5 Aluminiumoxid auf aluminiumhaltigen Legierungen.....	69
5.2 Die reine Ni ₃ Al(111)-Oberfläche.....	73
5.2.1 STM der reinen Ni ₃ Al(111)-Oberfläche.....	74
5.2.2 STS der reinen Ni ₃ Al(111)-Oberfläche.....	77
5.3 Geschlossene, doppelagige Aluminiumoxidfilme auf Ni ₃ Al(111).....	80
5.3.1 SPA-LEED-Messungen.....	81
5.3.2 STM-Messungen.....	84
5.3.3 STS-Messungen.....	90
5.3.3.1 Lokale Unterschiede am Beginn des Leitungsbandes.....	96
5.3.4 Weitere Phasen des Aluminiumoxidfilms.....	99
5.3.4.1 STM-Messungen.....	99
5.3.4.2 STS-Messungen.....	103
6 Das Wachstum von Eisen auf Al₂O₃/Ni₃Al(111).....	107
6.1 Literaturübersicht – Metallwachstum auf Oxidoberflächen.....	107
6.1.1 Thermodynamische Betrachtungen.....	107
6.1.2 Kinetische Betrachtungen.....	110
6.1.2.1 Homogene Nukleation.....	110
6.1.2.2 Heterogene Nukleation.....	113
6.1.3 Weitere Wachstumsprozesse.....	114
6.2 Bisherige Studien zum Metallwachstum auf Al ₂ O ₃ /Ni ₃ Al(111).....	115
6.3 Das Wachstum von Eisen bei unterschiedlichen Bedingungen.....	118
6.4 STM-Messungen bei niedrigen Eisenbedeckungen und tiefen Temperaturen.....	120
6.5 STS-Messungen bei niedrigen Eisenbedeckungen und tiefen Temperaturen.....	126
7 Kupferphthalocyanin auf Al₂O₃/Ni₃Al(111).....	129
7.1 Kristalline Volumenphasen von Kupferphthalocyanin.....	130
7.2 STM-Messungen bei niedriger Kupferphthalocyaninbedeckung.....	131
7.3 STM-Messungen bei hoher Kupferphthalocyaninbedeckung.....	135
8 Zusammenfassung und Ausblick.....	137
Literaturverzeichnis.....	139
Anhang A: Wichtige Geräteparameter.....	143
Anhang B: Probentransferparameter.....	145
Anhang C: Abschrauben der Kälteschilde vom Kryostaten.....	147
Anhang D: Firmenverzeichnis.....	149

1

Einleitung

Das Interesse am Verständnis der Eigenschaften von Oxidoberflächen ist in den letzten Jahren enorm gestiegen. Die Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen zu diesem Thema beträgt alleine in den letzten fünf Jahren über 2500 [1]. Oxide dienen in vielen Fällen als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse, wobei oftmals das Trägermaterial selbst eine entscheidende Rolle im katalytischen Prozess spielt [2]. Die Oberflächen solcher technisch relevanter oxidischer Trägermaterialien sind sehr komplex und mit den gängigen Techniken der Oberflächenanalytik gar nicht oder nur schwer zu untersuchen. Aus diesem Grund sucht man nach einfachen Modellsystemen, die einerseits einer Analyse leichter zugänglich sind, andererseits aber mit „realen“ Systemen vergleichbare Eigenschaften haben. Viele der in der Oberflächenanalyse eingesetzten Methoden, wie zum Beispiel die Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS), die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) oder auch die Rastertunnelmikroskopie (STM), erfordern elektrisch leitende Probenoberflächen, was bei Volumenoxidoberflächen in den meisten Fällen nicht gegeben ist. Ein möglicher Ausweg ist die Präparation dünner, langreichweitig geordneter Oxidfilme auf einkristallinen, metallischen Trägern im Ultrahochvakuum (UHV), die dünn genug sind, dass die elektrische Leitfähigkeit durch Defektleitung und Elektronentunneln zum metallischen Substrat für die Anwendung der oben genannten Techniken ausreichend ist, die Eigenschaften der Oxidoberfläche aber weitgehend denjenigen der Volumenoxidoberfläche entsprechen [3]. An solchen Filmen lässt sich dann neben der Oxidoberfläche auch die Wechselwirkung des Oxids mit dem darunter liegenden Metall untersuchen, deren genaue Kenntnis zum Beispiel nötig ist, wenn man den Korrosionsprozess von Metallen auf atomarer Skala verstehen will. Weiterhin lassen sich durch Aufdampfen von Metallen auf solche Oxidfilme Modellkatalysatoren präparieren und deren katalytische Aktivität untersuchen [4].

Aluminiumoxid wird häufig als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse eingesetzt [2], weshalb an auf dünnen Aluminiumoxidfilmen aufgewachsenen Metallpartikeln als Modellsystem für katalytische Prozesse intensiv geforscht wird. Seit einiger Zeit besteht auch Interesse an dünnen Aluminiumoxidfilmen als Ersatz für Siliziumoxid [5], welches bisher als Isolatormaterial bei mikroelektronischen Bauelementen, zum Beispiel als gate-Dielektrikum in der CMOS-Technologie (CMOS steht für „*complementary metal oxide semiconductor*“), eingesetzt wird. Aufgrund der besseren dielektrischen Eigenschaften von Aluminiumoxid gegenüber Siliziumoxid, ließen sich so diese Bauelemente weiter miniaturisieren. Für die technische Umsetzung ist es von außerordentlicher Wichtigkeit, dass die Aluminiumoxidschichten sehr defektarm sind, um einen Stromfluss beispielsweise über vorhandene Korngrenzen durch die isolierende Schicht hindurch zu verhindern. In diesem Zusammenhang ist das Verständnis der Eigenschaften ultradünner Aluminiumoxidfilme ebenfalls entscheidend.

In früheren Arbeiten [6, 7] wurde gezeigt, dass sich durch Oxidation einer $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Kristall-

1 Einleitung

oberfläche bei einer Temperatur von 1000 K im UHV ein doppelagiger, langreichweitig geordneter Aluminiumoxidfilm präparieren lässt, dessen Bandstruktur bereits weitgehend derjenigen des Volumenaluminiumoxids entspricht [8]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die langreichweitige Überstruktur des Oxidfilms eine Templatfunktion auf die Nukleation und das Wachstum von diversen, aufgedampften Metallen ausübt, so dass sich nanostrukturierte Metallcluster-Anordnungen mit scharfer Größenverteilung präparieren lassen [9,10]. Das System Al_2O_3 auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ eignet sich also hervorragend als Modellsystem zum Studium der heterogenen Katalyse an oxidisch geträgerten Metallpartikeln mit ähnlicher Größe und gleicher struktureller Umgebung, zur Untersuchung einer reinen Aluminiumoxidoberfläche, zur Untersuchung der Wechselwirkung eines dünnen Aluminiumoxidfilms mit einem metallischen Substrat sowie zur Erzeugung geordneter Nanostrukturen.

In der vorliegenden Arbeit werden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Substrats und des auf diesem bei 1000 K gewachsenen Aluminiumoxidfilms mittels Tieftemperaturrastertunnelmikroskopie untersucht. Weiterhin wird der Einfluss dieses Oxidfilms auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von aufgedampftem Eisen und, im Vergleich dazu, von aufgedampften Kupferphthalocyaninmolekülen studiert.

Das für die Messung der hier gezeigten Daten verwendete Rastertunnelmikroskop wurde im Rahmen dieser Promotion aufgebaut, weshalb eine Vielzahl von Ausgangsmaterialien und Zusatzgeräten eingekauft werden mussten. Um den Aufbauprozess möglichst nachvollziehbar zu beschreiben, befindet sich im Anhang dieser Arbeit ein eigenes Firmenverzeichnis. Verweise auf dieses Verzeichnis sind in eckigen Klammern und alphabetisch nummeriert. Verweise auf das Literaturverzeichnis sind ebenfalls in eckigen Klammern, allerdings durch arabische Ziffern nummeriert.

Damit die gezeigten Daten leicht innerhalb aller vorhandenen Rohdaten gefunden werden können, ist zu jeder STM-Aufnahme der entsprechende Dateiname (ohne Erweiterung) angegeben. Hierbei ist zu beachten, dass, aufgrund der STM-Steuersoftware, eine Limitierung auf acht Zeichen besteht. Die Messungen auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ mit dreistelliger laufender Nummer (XXX) sind mit Ni_3AlXXX benannt, diejenigen mit vierstelliger (XXXX) hingegen mit Ni_3AlXXXX .

2

Die Apparatur

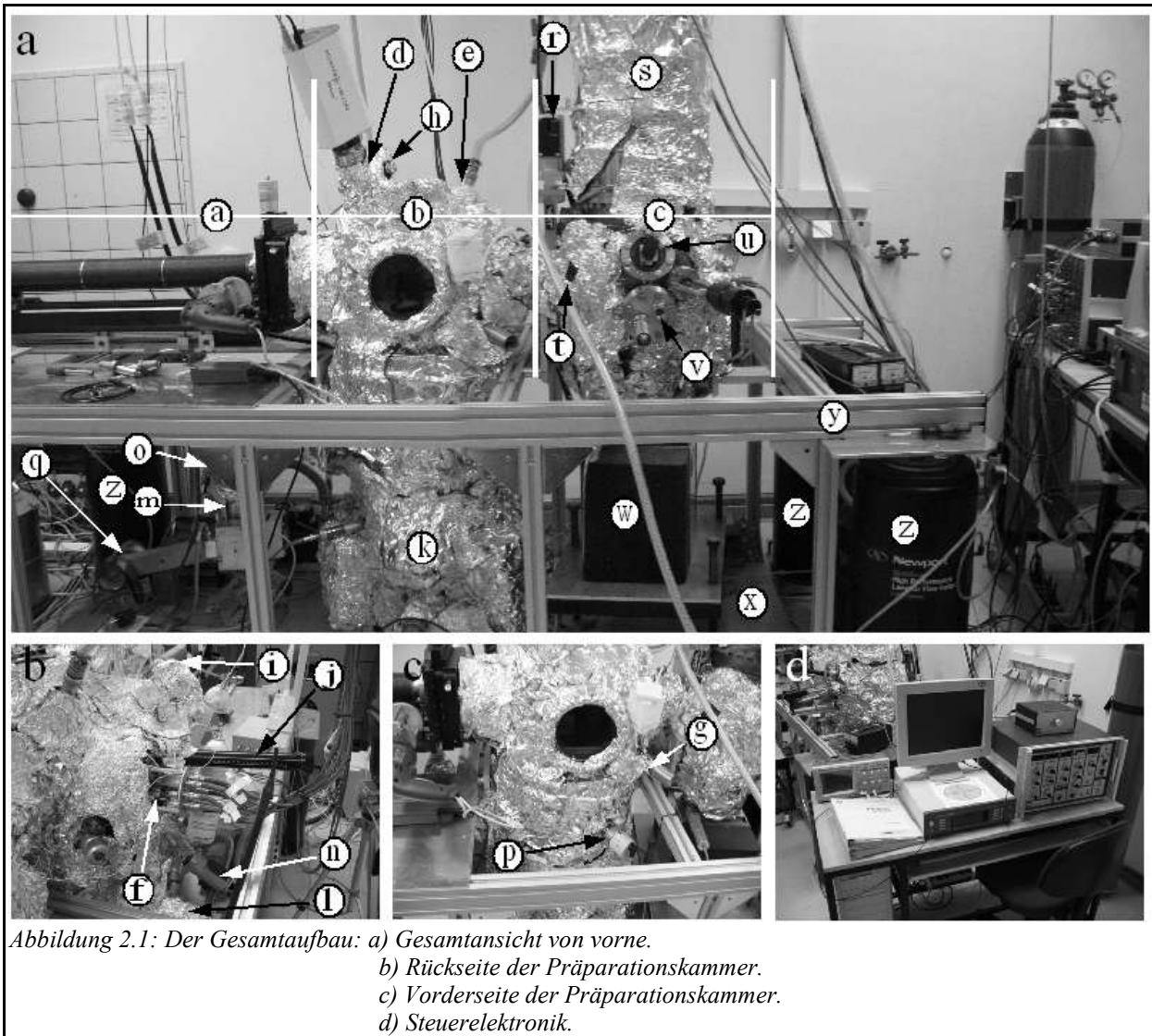
Im Rahmen der hier präsentierten Arbeiten wurde ein Tieftemperaturrastertunnelmikroskop aufgebaut, getestet und in Betrieb genommen. Ein großer Teil der dafür notwendigen Bauteile wurde in der institutseigenen feinmechanischen Werkstatt gefertigt. Bei der Durchführung dieses Projektes sind viele Erfahrungen gesammelt worden, was zum Beispiel die Konstruktion bei tiefer Temperatur arbeitender beweglicher Mechanismen, die Probenpräparation mit einem für die Durchführung eines Probentransfers im Ultrahochvakuum (UHV) geeigneten Probenhalters oder auch die Oberflächenbehandlung von Materialien betrifft. Viele Dinge haben sich hierbei als problematisch erwiesen und bedurften mehrerer Konstruktionsvarianten, um zum gewünschten Ziel zu gelangen. In diesem Kapitel soll die gesamte Ultrahochvakuumapparatur detailliert beschrieben werden, um möglichst alle gesammelten Erfahrungen zu erläutern und für nachfolgende Benutzer des Gerätes festzuhalten. Im Anhang dieser Arbeit befinden sich noch weitere, zur Bedienung der Apparatur notwendige Informationen.

2.1 Überblick über den Gesamtaufbau

Der Gesamtaufbau der UHV-Apparatur (siehe Abbildung 2.1) lässt sich grob in drei Teile einteilen: Probenmanipulator (a), Präparationskammer (b) und STM-Kammer (c).

In der Mitte befindet sich die Präparationskammer (b), an die alle zur Präparation der Probe notwendigen Geräte angebracht sind. Das Quadropol-Massenspektrometer (Modell *QME200*, [A]) (d), zur Durchführung von Restgasanalysen und Helium-Lecktests, ist über eine serielle Schnittstelle mit einem Rechner verbunden und ist mit der entsprechenden Software komplett über den Computer steuerbar. Die Ionenkanone (e) [B] erlaubt das Abtragen der obersten Probenschichten durch Beschießen der Probe mit beschleunigten Argonionen („Sputtern“). Zur Kontrolle der Sauberkeit der Probenoberfläche, steht ein Augerelektronenspektrometer (Modell *10-155/ 15-155 CMA* der Firma Perkin Elmer [C]) zur Verfügung (f). Der in Abschnitt 2.7 beschriebene Verdampfer (g) befindet sich unterhalb der Probe. Zur gezielten Dosierung von Gasen, sind zwei Feindosierventile (h und i) angebracht, von denen eines (h) zur Dosierung von Argon zum „Sputtern“ verwendet wird. Über eine 150 mm-Lineardurchführung [D] (j) lässt sich ein Magazin zur Ablage von bis zu vier Laufring-Proben-Kombinationen in Richtung Kammermitte bewegen, so dass es mit dem Probenhalter zugänglich wird. Unterhalb der Präparationskammer befindet sich eine *VT 114B*-Pumpeinheit [B] (k), bestehend aus einer Ionengetterpumpe und einer mit flüssigem Stickstoff kühlbaren Titansublimationspumpe, die durch ein über eine Drehdurchführung (l) bedienbares Ventil vom Rest der Präparationskammer abgetrennt werden kann. Über einen seitlich an der *VT 114B*-Pumpeinheit zusätzlich angeschweißten CF100-Flansch ist eine Turbomolekularpumpe des Typs *TMU 261P* [A] angebracht (m), die ebenfalls über ein Ventil (n) [E] von der Präparationskammer abgetrennt werden kann. Zur Druckmessung wird zwischen der Turbomolekularpumpe und dem Ventil (n) ein so genanntes „full range“-Druckmessgerät (o)

2 Die Apparatur



[A] des Typs *PKR251* zur Druckmessung im Druckbereich zwischen Atmosphärendruck und $1 \cdot 10^{-9}$ mbar verwendet, welches aus einer Kombination eines *PIRANI*-Manometers mit einem Kaltkathoden-Ionisationsmanometer besteht. Weiterhin befindet sich an der Präparationskammer ein Kaltkathoden-Ionisationsmanometer (p) [A] des Typs *IKR270*, mit einem Messbereich zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Der UHV-Manipulator [F] ist an einen CF150-Flansch der Präparationskammer angeschraubt und, über eine starke Edelstahlfeder (q), am Schwerpunkt unterstützt. Der Bewegungsspielraum von 600 mm in Z-Richtung, jeweils 50 mm in X- und Y-Richtung und die maximale Rotation von ca. 240° (eingeschränkt durch die Zu- und Ableitung der Probenhalter-Kühlung), reichen aus, um den Probenhalter an alle notwendigen Stellen in der UHV-Kammer zu positionieren.

An der dem Manipulator gegenüber liegenden Seite der Präparationskammer besteht über ein Ventil (r) eine Verbindung zu einer weiteren UHV-Kammer (c) (STM-Kammer). An den oberen CF250-Flansch der STM-Kammer ist der Kryostat (s) verschraubt. Weiterhin ist die in Abschnitt 2.4.15 beschriebene, zum Spitzenwechsel notwendige Flanschkonstruktion, angebracht. Zur

2 Die Apparatur

Durchführung des Spitzenwechsels und des Probentransfers, stehen ein CF38 (t), ein CF63 (u) und ein CF16-Fenster (v) zur Verfügung. Die STM-Kammer steht direkt auf einer Ionengetterpumpe (w) des Typs *StarCell* [B], so dass sie auch bei geschlossenem Ventil (r) weiter evakuiert wird.

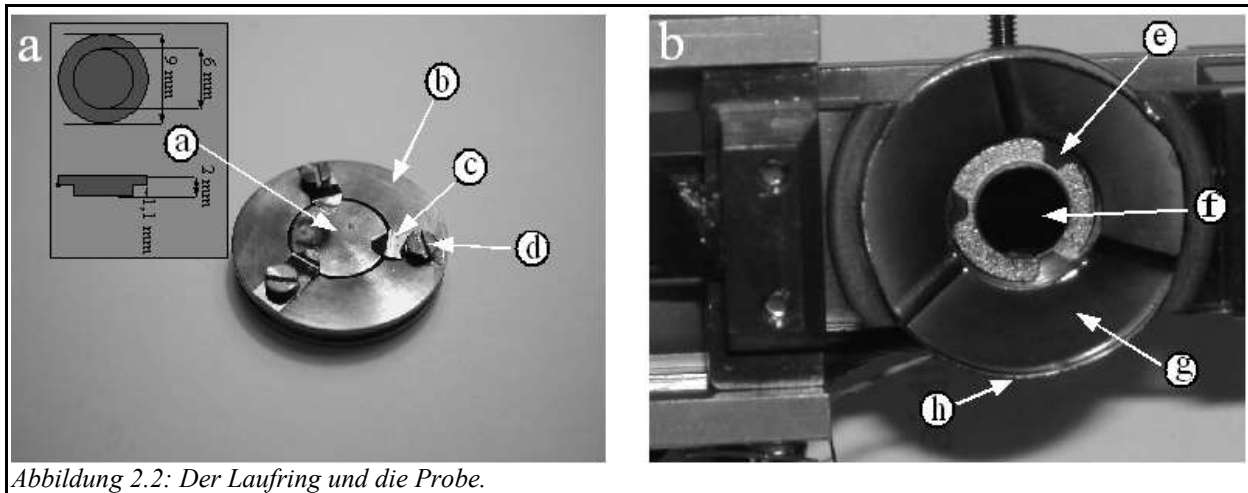
Die drei Hauptkomponenten des Gesamtaufbaus stehen auf einer 12 mm dicken Aluminiumplatte (x), in einem Gestell aus Aluminium-Profilbalken (y) [G]. Das Gestell mit der gesamten Apparatur steht wiederum auf Luftfüßen (z) [H], die mit Stickstoff aus einer Druckgasflasche betrieben werden können, so dass die gesamte Konstruktion einige Millimeter angehoben und schwingungsgedämpft getragen wird.

Alle im UHV befindlichen Oberflächen müssen zur Erreichung des gewünschten Kammerbasisdrucks ausgeheizt werden. Hierzu sind zwei je 7 m lange Heizbänder des Typs *S20* [I] mit einer Heizleistung von jeweils maximal 1,53 kW um die Präparationskammer, eines um die STM-Kammer und eines um den Kryostaten gewickelt. Ein weiteres, 1,5 m langes Heizband des Typs *MB 402/250/015* [I] mit einer Heizleistung von 0,375 kW, befindet sich um den Bereich zwischen Turbomolekularpumpe (m) und dem Ventil (n). Zur gleichmäßigeren Verteilung der Wärme beim Ausheizen, ist die gesamte, mit den Heizbändern versehene UHV-Apparatur, mit Aluminiumfolie umwickelt. Besonders wichtig ist dies bei den Fenstern, da diese bei sehr großen Temperaturgradienten eventuell zerspringen können. Der Manipulator-Federbalg kann mit einer entsprechenden Heizmanschette ausgeheizt werden. Zur Regelung des Ausheizens steht eine in der institutseigenen Elektronikwerkstatt zusammengestellte Ausheizsteuerung mit fünf Thermoelement Typ-K-Eingängen, fünf unabhängigen PID-Reglern, Zeitautomatik und einem mit dem Druckmessgerät (o) verbundenen Sicherheitsrelais zur Verfügung. Das Ausheizen des Manipulator-Federbalgs, des Bereichs zwischen Turbomolekularpumpe (m) und Ventil (n), der STM-Kammer, der Präparationskammer und des Kryostaten, kann so unabhängig voneinander geregelt werden. Einen Tag nach dem Start der Evakuierung der Apparatur, sollte zunächst bei geöffnetem Ventil (r) und eingeschalteten Pumpen (aller Pumpen, insbesondere auch der Titansublimationspumpe) mit einem 72-stündigem Ausheizen aller Komponenten bei 120°C begonnen werden. Danach sollte das Ventil (r) zwischen STM- und Präparationskammer geschlossen, und der Manipulator-Federbulk, der Bereich zwischen Turbomolekularpumpe (m) und Ventil (n), sowie die Präparationskammer, nochmals für 48 Stunden bei einer Temperatur von 160°C ausgeheizt werden. Danach beträgt der Kammerbasisdruck in der Regel zwischen 5 und $8 \cdot 10^{-11}$ mbar.

2.2 Die Probe und der Molybdänlaufring

Die Abbildung 2.2 zeigt die Probe (a), die mit dem Molybdänlaufring (b) eine Einheit bildet. Abbildung 2.2-a zeigt die Rückseite der Molybdänlaufring-Proben-Kombination. Die Probe wird mit Wolframblatfedern (c) aus 0,05 mm dickem Wolframblech [J] und M1,7 Tantalschrauben (d) mit dem Laufring (Durchmesser: 20 mm) verbunden. Die Probe ist 2 mm dick und hat eine Hutform, wobei der größere Durchmesser 9 mm und der kleinere 6 mm beträgt (s. Teilzeichnung in Abbildung 2.2-a). Die Probe liegt mit dem größeren Durchmesser auf drei hervorstehenden Stegen (e) auf, so dass die Probenoberfläche (f) in Richtung der Lauflächen (g) zeigt (vgl. Abbildung 2.2-b). Hierdurch wird die Kontaktfläche zwischen Probe und Laufring minimiert, so

2 Die Apparatur



dass beim Heizen der Probe möglichst wenig Wärme von der Probe zum Lauftring transportiert wird. Die Laufflächen werden von einem ca. 1 mm breiten, überstehenden Streifen aus 0,17 mm dickem Tantalblech [J] (h) umrandet, der seitlich durch Punktschweißen am Lauftring befestigt ist, so dass dieser nicht aufgrund von lateralen Bewegungen von den drei äußeren Piezokristallröhrchen des „beetle“-STMs herunterfallen kann. Die Steigung der propellerförmig angeschrägten Laufflächen beträgt $7,5 \mu\text{m}$ pro Winkelgrad; entsprechend einer Gesamthöhendifferenz von 0,9 mm bei einer Drehung um 120° . Im Laufe der ersten Tests des Probenhalters hat sich herausgestellt, dass es nicht sinnvoll ist den Lauftring aus reinem Molybdän zu fertigen, da dieses einen Rekristallisationspunkt von 800 bis 1200°C (je nach Verformungsgrad) hat [11], was bei einem Überschreiten dieser Temperatur zur Versprödung des Materials und zum Abbrechen der die Probe tragenden Stege führt. Aus diesem Grund wurden die nachfolgenden Lauftringe aus einer speziellen Molybdänlegierung (Molybdän - TZM [K]) gefertigt. Durch Einlegieren von etwa 0,5 % Titan, 0,08 % Zirkonium und ca. 0,01 – 0,04 % Kohlenstoff erhöht sich der Rekristallisationspunkt um ca. 300°C , was für die Probenpräparation natürlich wesentlich mehr Möglichkeiten bietet. Da Molybdän-TZM allerdings eine um ca. 20% höhere Härte als reines Molybdän besitzt [11], ist es wesentlich schwieriger zu polieren. Die Politur ist für ein problemloses Funktionieren des Trägheitsantriebs für die Grobannäherung sehr wichtig. Die nötige hohe Qualität der Politur wird durch Diamantschleifpasten verschiedener Körnung in Verbindung mit den entsprechenden Poliertüchern erreicht [L]. Die Politur wurde selbst durchgeführt:

Politurschritt	Körnung	Poliertuch
1	$30 \mu\text{m}$	Nylon
2	$15 \mu\text{m}$	Nylon
3	$6 \mu\text{m}$	Seide MM.414
4	$1 \mu\text{m}$	Lecloth B

Tabelle 2.1

Die Laufflächen des Lauftrings bewegen sich bei der Grobannäherung und bei lateraler Bewegung auf Wolframkarbidkugeln, die eine noch größere Härte als Molybdän-TZM aufweisen, was zur Folge hat, dass frisch polierte und weiterhin unbehandelte Laufflächen nach kurzer Zeit derart

2 Die Apparatur

verkratzen, dass eine Bewegung nicht mehr möglich ist. Um dies zu verhindern wurde die Lauffläche (nach erfolgter Politur) in einem Plasmabeschichtungsverfahren bei einer Beschichtungstemperatur von 450°C mit einer Titan-Aluminiumnitridschicht von zwei bis fünf µm Dicke beschichtet [M]. Es handelt sich hierbei um eine elektrisch gut leitende, grau blaue, extrem harte (Mikrohärte = 3600 kg/mm²) Schicht mit einer angegebenen Einsatztemperatur von 880°C. Im Experiment hat die Beschichtung jedoch problemlos Temperaturen bis 1000°C schadlos überstanden.

2.3 Der Probenhalter

Das Design des Rastertunnelmikroskops erfordert das Ablegen des Molybdänlauf rings mit der Probe auf den drei äußeren Piezoröhrchen des Mikroskops. Zu diesem Zweck wurde ein Probenhalter entwickelt (Abbildung 2.3), der den Molybdänlauf ring mit Hilfe einer Saphirzange aufnehmen kann.

Der Grundkörper des Probenhalters besteht aus einem halbzyylinderförmigen Edelstahlblock (a), der fest mit dem Manipulator [F] verschraubt ist. Der Manipulator besitzt in X- und Y-Richtung jeweils 50 mm und in Z-Richtung 600 mm Bewegungsspielraum. Eine zusätzliche, unabhängige 12 mm Linearbewegung (d.h. in Z-Richtung) wird dazu benutzt, die Saphirzange zu öffnen und zu schließen.

Abbildung 2.3-a zeigt den gesamten Probenhalter und Abbildung 2.3-b die Saphirzange (b) [N] mit aufgenommenem Molybdänlauf ring (c). Um bei der Probenpräparation in Bezug auf die Präparationstemperatur möglichst flexibel zu sein, werden die beiden Saphirzangenbacken gekühlt. Dazu sind sie jeweils fest mit einem Kupferblock (d) verschraubt, der wiederum durch Vespel SPI [O] (e) vom restlichen Probenhalter isoliert und über eine Kupferlitze (f) mit einem Stickstoffreservoir aus Kupfer (g) verbunden ist. Mit Hilfe einer Membranpumpe saugt man nun permanent flüssigen Stickstoff durch das Reservoir, wobei die Zu- und Ableitung bis dorthin über eine Edelstahlkapillare (h) erfolgt, die kurz vor dem Reservoir über mehrere Windungen spiralförmig gewickelt ist, um die nötige Flexibilität bei einer Drehung des Probenhalters mit dem Manipulator zu gewährleisten. Mit diesem Kühlmechanismus ist es möglich die Probe auf ungefähr 120 K abzukühlen. Ein weiterer Vorteil einer solchen Kühlung besteht darin, dass deren

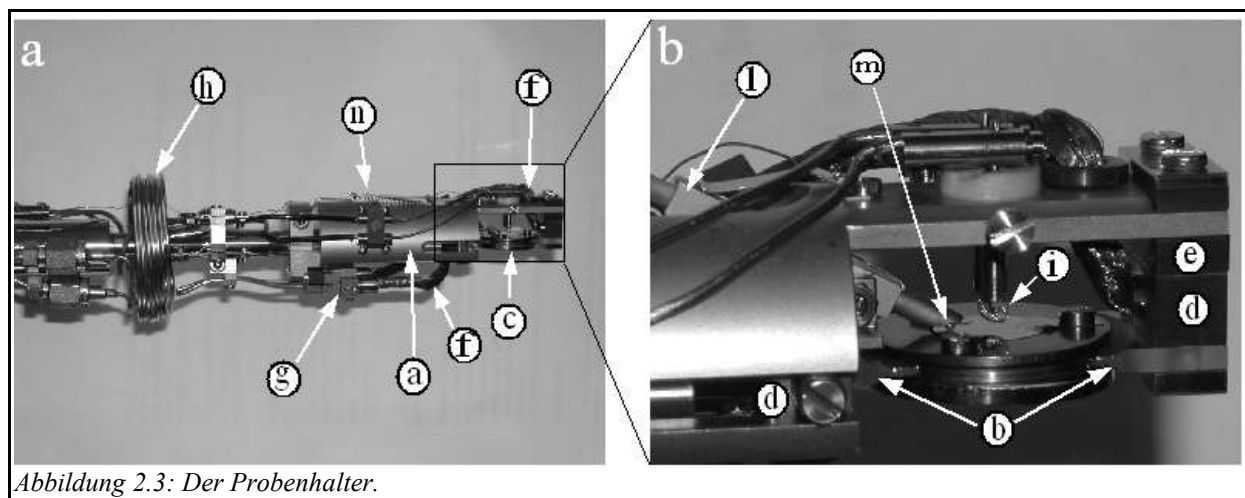


Abbildung 2.3: Der Probenhalter.

2 Die Apparatur

Betrieb während des Heizens der Probe ein zu starkes Erwärmen der gesamten Probenhalterkonstruktion und damit ein zu starkes Ausgasen verhindert. Erst dadurch wird es möglich die Probe zu heizen, ohne dass sich die Vakuumbedingungen wesentlich verschlechtern. Das Heizen der Probe erfolgt indirekt mit einem Filament aus 0,1 mm dickem Wolframdraht [P] (i), welches durch Wickeln (13 Windungen) über ein M1,4-Gewinde hergestellt wurde. Bei einer Polarisationsspannung von 350 V zwischen der Probe-Laufringkombination und dem Filament (die Probe ist hierbei auf positivem Potential), reichen Filamentströme bis 1,60 A aus, um die Probe auf Temperaturen bis zu 1250 K zu heizen. Der Emissionsstrom zwischen Filament und Probe erreicht hierbei Werte bis ungefähr 80 mA. Beim Heizen der Probe zeigen sich zwei große Vorteile, die die Verwendung einer Saphirzange bei der Aufnahme des Laufrings bietet. Zum einen stellt der Saphir die für eine indirekte Heizung notwendige elektrische Isolation gegenüber dem restlichen Probenhalter dar, zum anderen hat er für diese Anwendung hervorragende Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit von Saphir ist bei tieferen Temperaturen sehr gut, so dass ein schnelles Kühlen der Probe möglich ist; bei hohen Temperaturen ist die Leitfähigkeit jedoch äußerst schlecht, so dass der Wärmetransport beim Heizen zwischen Laufring und Probenhalter sehr gering ist. Das Anlegen der Polarisationsspannung erfolgt über einen zusätzlichen elektrischen Kontakt zum Molybdänlaufring durch seitliches Andrücken einer aus 0,05 mm dickem Wolframblech [J] gefertigten Blattfeder (vgl. (j)).

Zum Öffnen und Schließen der Saphirzange wird nur eine Zangenhälfte (auf dem Bild 2.3-b die linke) bewegt; die andere Zangenhälfte ist fixiert. Die Kraft, mit der der bewegliche Teil der Zange auf den Molybdänlaufring drückt, wird über eine Inconelfeder reguliert, die in einer Edelstahlhülse (k) montiert ist und die bewegliche Zangenhälfte nach außen drückt.

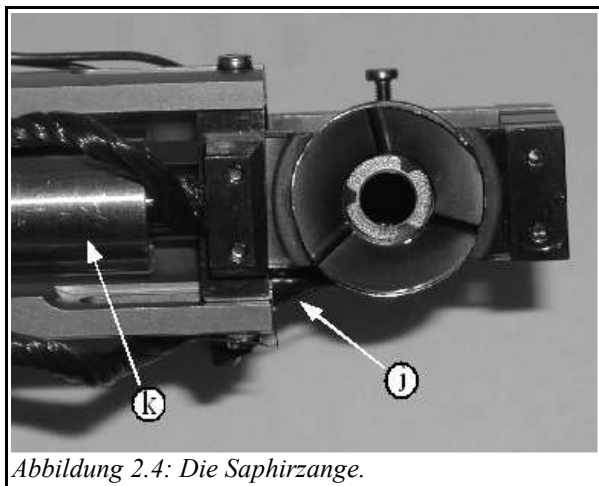


Abbildung 2.4: Die Saphirzange.

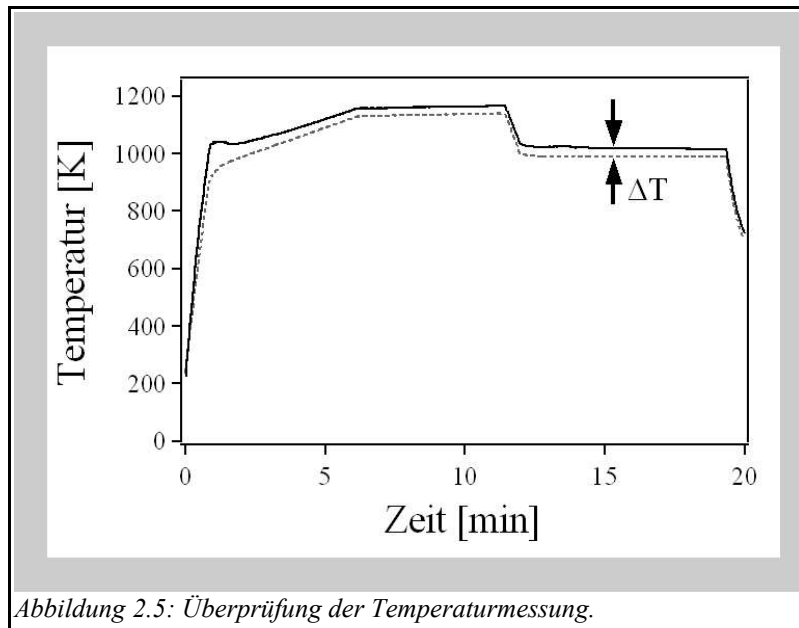
Die hierbei nötige Führung der Zange wird durch den Grundkörper des Probenhalters gewährleistet. Der Einsatz einer Feder aus herkömmlichen Federstahl an dieser Stelle hat sich nicht bewährt, da diese schon nach kurzer Zeit im Heizbetrieb ihre Elastizität verliert. Die benutzte Inconelfeder wird aus 0,5 mm dickem Inconeldraht [P] gefertigt. Der Draht wird unter einer Spannkraft von ca. 10 N (1 kg Gewicht) über ein Gewinde mit dem Durchmesser von 5 mm und einer Gewindesteigung von 1,7 Millimeter pro Windung gewickelt. Nun wird der aufgewickelte Draht unter Spannung eine

Stunde bei 500°C getempert und anschließend sofort in flüssigen Stickstoff geworfen. Die so entstandene Feder verliert auch bei hohen Temperaturen nicht ihre Elastizität und ist für den Dauereinsatz geeignet.

2.3.1 Die Messung der Probertemperatur während der Präparation

Nach dem Schließen der Saphirzange, lässt sich die oben beschriebene Hülse k noch wenige

2 Die Apparatur



Millimeter komprimieren. Der Hülsenrand drückt dabei gegen eine Blattfeder, welche wiederum an einer Wippe (l) befestigt ist. Das NiCr-Ni-Thermoelement (m) wird so mit konstanter Federkraft auf die Probenrückseite gedrückt. Beim Öffnen der Saphirzange zieht eine Inconelfeder (n) die Wippe in die entgegengesetzte Richtung, so dass das Thermoelement von der Probe wegbewegt wird, bevor die Saphirzange sich zu öffnen beginnt. Diese Inconelfeder wird ebenfalls nach dem oben be-

schriebenen Verfahren selbst hergestellt, es handelt sich jedoch um 0,25 mm dicken Inconeldraht [P], der über ein M2-Gewinde gewickelt wird. In den ersten Tests dieser Konstruktion wurde ein kugelförmiges Thermoelement verwendet. Die beiden Thermoelementdrähte [Q] aus teflonisoliertem Chromel bzw. Alumel (Thermoelement Typ K, Drahtdurchmesser jeweils 0,13 mm) wurden hierzu etwa vier bis fünf Zentimeter abisoliert, miteinander verzwirbelt und die beiden Enden im Plasmabrenner zu einer Kugel mit einem ungefähren Durchmesser von 0,6 bis 0,8 mm verschmolzen. Diese Kugel wurde dann mit der oben beschriebenen Wippenkonstruktion mit konstantem Federdruck auf die Probenrückseite gedrückt. Diese Vorgehensweise hatte jedoch den entscheidenden Nachteil, dass die Thermoelementkugel mit der zuerst verwendeten Gold-111-Probe im Heizbetrieb verschmolz, so dass sich das Thermoelement nicht mehr von der Probe lösen ließ. Diese Problematik kann dadurch umgangen werden, dass eine sehr kleine Thermoelementkugel mit dem Hammer etwas geplättet und anschließend mit einer Wolframkarbidkugel [R] (HRC 89-91) mit einem Durchmesser von 1,0 mm punktverschweißt wird, so dass nicht das Thermoelementmaterial, sondern Wolframkarbid in direktem Kontakt mit der Probe steht. Wolframkarbid hat sich als inert gegenüber den bisher verwendeten Proben (Au(111) bis ca. 1000 K, Ni₃Al(111) bis über 1350 K und Pt(111) bis ca. 900 K) erwiesen.

Die Temperaturmessung wurde mit einem seitlich am Kristall punktverschweißten weiteren NiCr-Ni-Thermoelement überprüft. Abbildung 2.5 zeigt den Temperaturverlauf des aufgedrückten (gestrichelte Linie) im Vergleich zu einem punktverschweißten (durchgezogene Linie) Thermoelement, wobei das aufgedrückte Thermoelement zur Regelung verwendet wurde. Die Regelung der Proben temperatur erfolgt mit einem programmierbaren PID-Regler [S] der Firma Eurotherm (Modell 2408). Die Heizrate sollte auf keinen Fall zu groß sein, da sonst die Gefahr besteht, dass die mit dem aufgedrückten Thermoelement gemessene Temperatur zu niedrig ist (vgl. erster Abschnitt des Temperatur-Zeitverlaufs). Bei einer Heizrate von ca. 100 K pro Minute ist die zeitliche Verzögerung des aufgedrückten Thermoelements ausreichend klein. Die Tempe-

2 Die Apparatur

raturdifferenz (ΔT) der beiden Thermoelemente beträgt bei Temperaturhaltezeiten und langsamen Heizrampen zwischen 15 und 30 K, so dass man sagen kann, dass die Temperaturmessung mit einem solchen nur aufgedrückten Thermoelement sehr wohl reproduzierbar und genau funktioniert. Es muss lediglich beachtet werden, dass die Temperaturmessung mit einer gewissen Verzögerung erfolgt, da es ein wenig dauert, bis die Wolframkarbidkugel die gleiche Temperatur wie die Probe erreicht hat.

Die zur programmierbaren Probenheizung verwendeten Geräte und deren Verkabelung sind in Abbildung 2.6 zu sehen. Das Mittelspannungsnetzgerät (Modell *MCN 350* [T]) liefert Spannungen von null bis +2000 Volt bei einem Strom von null bis 100 Milliampere. Es hat sich als

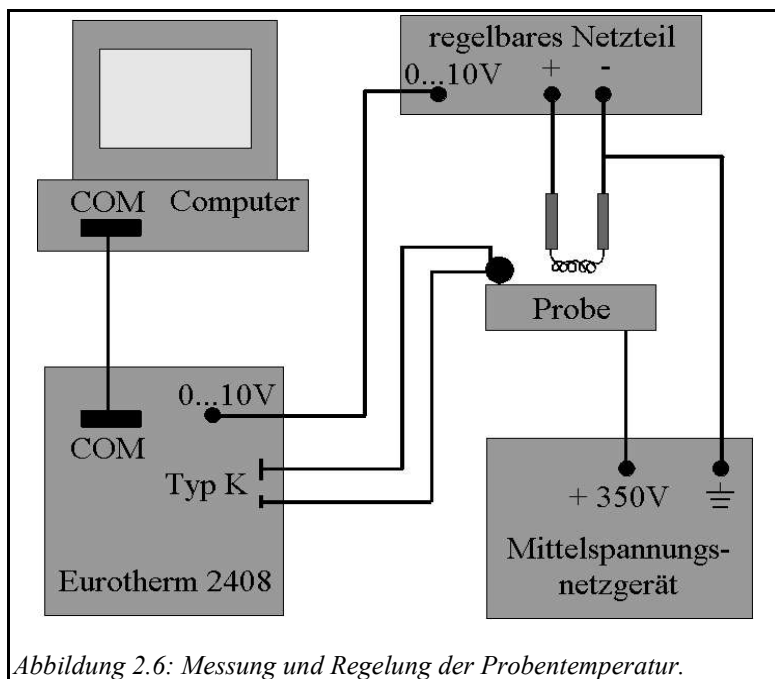


Abbildung 2.6: Messung und Regelung der Proben temperatur.

praktikabel erwiesen, die Beschleunigungsspannung zwischen Probe und Heizfilament konstant auf +350 V einzustellen, und den Filamentstrom zu regeln. Das hierfür verwendete Netzteil (Modell 3252.1 der Firma Statron [U]) liefert Spannungen zwischen null und 36 Volt bei Strömen zwischen null und 13 Ampere und wurde zur externen Regelung mit dem PID-Regler in der hauseigenen Elektronikwerkstatt mit einem analogen Eingang (ein Volt entspricht einem Ampere) versehen.

Alternativ kann die Proben temperatur auch mit einem Handpyrometer (Modell *OPT-PL1030; IRPL 1300 CL2*) [V] gemessen werden, wobei dann jedoch auf die PID-Regelung der Temperatur verzichtet werden muss, da das Pyrometer nicht über einen Signalausgang verfügt.

2.4 Das Rastertunnelmikroskop (STM)

Das Rastertunnelmikroskop wurde nach dem Vorbild des in der Gruppe von WILSON HO entwickelten Gerätes [12] gebaut. Es handelt sich hierbei um ein „beetle“-Typ-STM [13], bei dem die Probe zusammen mit dem Laufring auf die drei äußeren Piezobeinchen abgelegt wird. Der Scanzpiezo mit der Spitze befindet sich ebenfalls unter der Probe.

Da sich das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute STM in sehr vielen Details von dem Hoschen Design unterscheidet, insbesondere auch was die verwendeten Materialien (Drähte, Verbindungselemente, Keramiken, etc.) und die Techniken des Zusammenbaus (Klebehilfen, Kontakte, Spitzenhalter, etc.) betrifft, soll der Aufbau des STMs im Folgendem detailliert beschrieben werden.

2 Die Apparatur

2.4.1 Die Piezokristalle

Zur Realisierung der zum Betrieb eines Rastertunnelmikroskops notwendigen mechanischen Bewegungen der Tunnelspitze, mit Genauigkeiten bis in den Picometerbereich (siehe Abschnitt

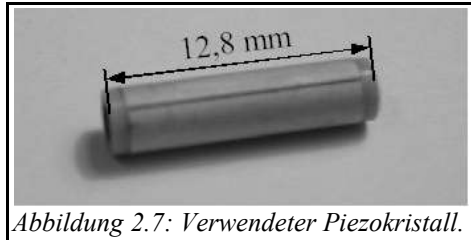


Abbildung 2.7: Verwendeter Piezokristall.

3.1), bedient man sich des piezoelektrischen Effektes. Kristalline Nichtleiter ohne Symmetriezentrum [14] (zum Beispiel Quarz) haben oftmals die Eigenschaft, dass sich beim Ausüben eines äußeren Drucks die Struktur leicht deformiert, so dass sich mikroskopische Dipole bilden, die sich nicht gegenseitig kompensieren können, und der gesamte Kristall so zu einem makroskopischen Dipol wird.

Dieser Effekt ist reversibel, d.h. das Anlegen einer Spannung zwischen verschiedenen Außenflächen des Kristalls führt zu einer mechanischen Verformung des gesamten Kristalls. Die verwendeten Piezokristalle, sowohl diejenigen für die Grobannäherung, als auch derjenige für den Scanner, sind alle vom Typ *EBL #2* [W] und haben die Maße $3,2 \text{ mm} \cdot 1,6 \text{ mm} \cdot 12,8 \text{ mm}$ (Außendurchmesser · Innendurchmesser · Länge). Die Außenflächen der Piezos sind mit je vier Goldelektroden beschichtet (90°-Segmentierung), wobei die letzten 0,8 mm jeweils am Piezoende unbeschichtet sind. Die Innenflächen der Piezoröhren sind komplett vergoldet. Die Piezokristalle sind radial polarisiert und haben eine Curie-Temperatur von 350°C. Beim Verlöten der Piezokontaktierung ist unbedingt darauf zu achten, dass diese Temperatur nicht überschritten wird.

2.4.2 Innenkontaktierung der Piezokristalle

Der erste Schritt im Aufbau des Scankopfes besteht in der Kontaktierung der inneren Piezoelektrode mit einem kaptonisolierten Kupferdraht ($\varnothing = 0,2 \text{ mm}$) [X]. Für alle Lötkontakte des Scankopfes und alle anderen im Ultrahochvakuum befindlichen Lötkontakte wurde ein flussmittelfreies Lötzinn aus 96% Zinn und 4% Silber verwendet [Y]. Alle Lötarbeiten wurden mit einer Lötstation des Typs *ERSA 60W* und passenden Lötspitzen des Typs *ERSA 832 UD* [Z] durchgeführt.

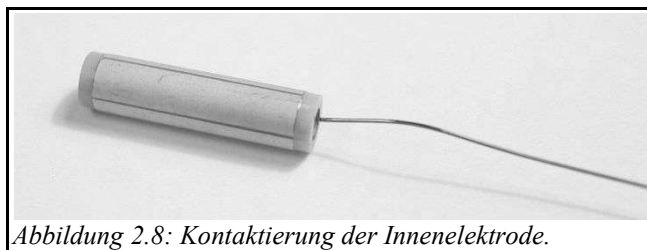


Abbildung 2.8: Kontaktierung der Innenelektrode.

Die verwendete Lötspitze hat eine sehr spitz zulaufende Form und einen Durchmesser von 0,4 mm am Spitzenende, so dass es möglich ist, einige mm innerhalb der Piezoröhre zu löten. Zur Entfernung der Kaptonisolierung, wurde das Ende des Kupferdrahtes kurz in die Flamme eines Feuerzeugs gehalten und danach sorgfältig gereinigt. Zuerst sollte man ein wenig Lötzinn an das Drahtende verlöten, dieses dann mit einem kleinen Hammer auf eine Dicke von ungefähr 0,5 mm plattklopfen und überflüssiges Material abschneiden. Nun muss man lediglich den Draht mit dem daran befestigten Lötzinn einige Millimeter in die Piezoröhre schieben, und mit der heißen (ca. 300°C) Lötspitze kurz andrücken bis das Lötzinn schmilzt. Wichtig ist, dass kein Lötzinn aus der Röhre herausragt, da sonst der nächste Arbeitsschritt unmöglich wird! Für einen Scankopf

2 Die Apparatur

werden vier Piezokristalle benötigt, wobei einer davon den Scanpiezo darstellt und die anderen drei für die Grobannäherung verwendet werden.

2.4.3 Verklebung der Piezokristalle mit Isolierkeramiken

Während des Zusammenbaus eines Scankopfes sind eine ganze Reihe von Klebeschritten notwendig. All diese Klebeschritte wurden mit demselben Zweikomponentenkleber des Typs *EPO-TEK H47* [AA] durchgeführt. Es handelt

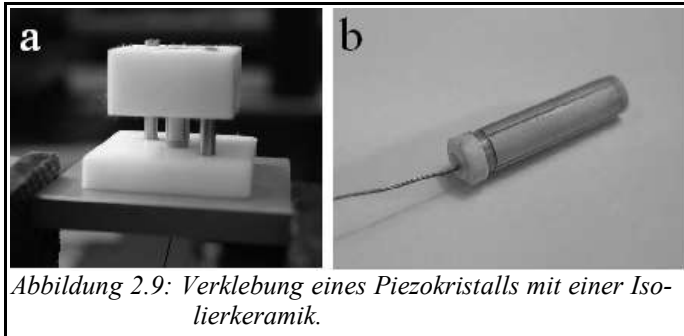


Abbildung 2.9: Verklebung eines Piezokristalls mit einer Isolierkeramik.

sich hierbei um ein Epoxidharz. Nach dem Verrühren der beiden Komponenten ist der Klebstoff ca. zwei Stunden einsetzbar. Die zu verklebenden Teile sind einseitig mit einem sehr dünnen (!) Klebstofffilm zu bestreichen und unter leichtem mechanischen Druck zu verbinden. Zur Aushärtung sollte das Teil eine

Stunde bei 100°C und danach etwa 12 Stunden bei 50°C in einem Trockenschrank gelagert werden. Auf die Unterseite, d.h. auf der Seite wo der Draht den Piezo verlässt, wird nun eine Aluminiumoxidisolierkeramik des Typs *BN809801* von Balzers [AB] geklebt. Diese Keramik zeichnet sich dadurch aus, dass sie auf der Seite, mit der sie mit dem Piezo verklebt wird, flach ist, während sie auf der anderen Seite einen 0,35 mm hohen und 0,30 mm starken Vorsprung aufweist (vgl. Abbildung 2.9-b). W. Ho verwendet an dieser Stelle wesentlich teurere Scheiben aus reinem Saphir. Die Abkühlung der auf den äußeren Piezos aufliegenden Probe während des Herunterkühlens des STMs erfolgt über Wärmestrahlung zu den Kälteschilden und über Wärmetransport in Richtung Basisplatte über die Piezos. Der limitierende Faktor des Letzteren ist die Wärmeleitfähigkeit des Piezokristalls, denn diese ist mit $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [15] deutlich kleiner als die von Aluminiumoxidkeramik mit 17 bis $28 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [16], weshalb ein Verzicht auf die Saphirscheiben zu keinen Einbußen in der Geschwindigkeit des Abkühlprozesses führen sollte.

Da es ausgesprochen wichtig ist, dass die Keramik zentrisch auf den Piezo geklebt wird, da sich nur so eine radialsymmetrische Anordnung der drei äußeren Piezos bezüglich des Scanpiezos ergibt, bedient man sich zur Ausrichtung des in Abbildung 2.9-a gezeigten Hilfselementes aus Teflon. Alle verwendeten Klebehilfen sind aus Teflon gefertigt, da dieses die Eigenschaft hat, dass der Klebstoff nicht daran haftet.

Nach dem Trocknungsprozess sind eventuell auf der Keramik befindliche Klebstoffreste unbedingt mit einer feinen Feile zu entfernen.

2.4.4 Verklebung der Piezokristalle mit der Molybdänbasisplatte

Die innen kontaktierten und mit einer Isolierkeramik versehenen Piezokristalle werden nun mit der Keramikseite mit der Basisplatte verklebt, wobei der Kontaktierungsdraht durch ein in der Molybdänbasisplatte (Molybdän-TZM) befindliches Loch nach unten geführt wird. Abbildung 2.10-a zeigt die Molybdänbasisplatte und die mit eins bis vier markierten Bohrungen, in die die Keramiken der Piezos (vgl. Abbildung 2.10-b) eingeklebt werden. Zur exakten Ausrichtung der

2 Die Apparatur

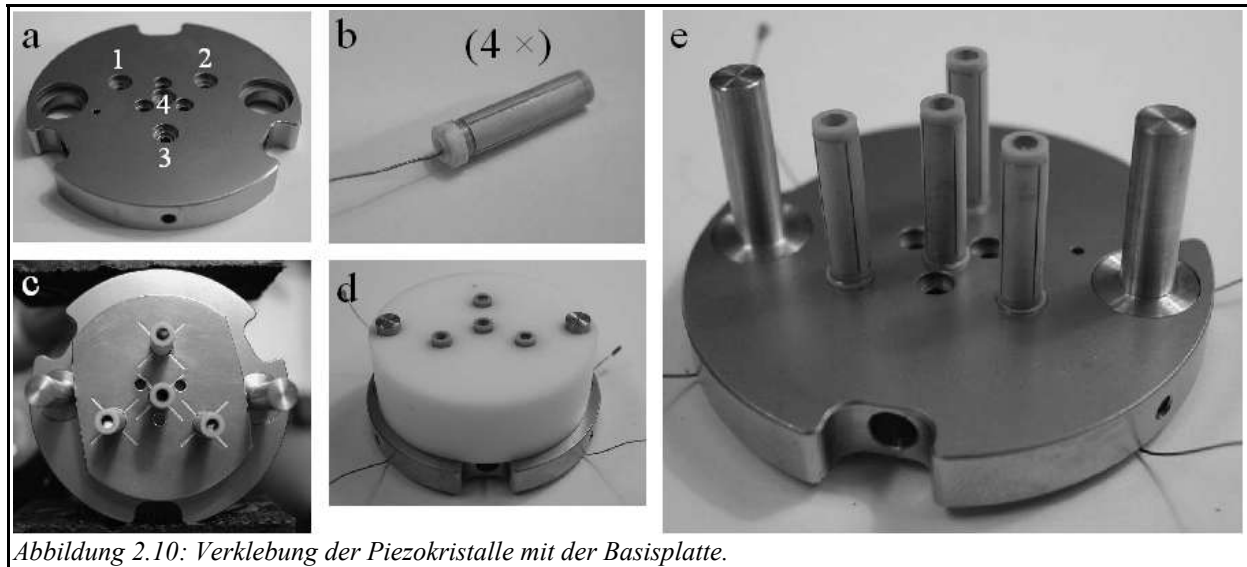


Abbildung 2.10: Verklebung der Piezokristalle mit der Basisplatte.

Elektroden verwendet man das in Abbildung 2.10-c gezeigte Hilfselement. Die Ausrichtung der Elektroden ist bezüglich der Basisplatte bei allen vier Piezokristallen die gleiche. Es sollte nur sehr wenig Klebstoff verwendet werden, da sonst das Loch in der Basisplatte zugeklebt werden könnte, was den Scankopf eventuell unbrauchbar macht, da durch dieses Loch im Folgendem weitere Drähte geführt werden müssen. Weiterhin sollten die Piezos während des Aushärtens des Klebstoffes von oben leicht beschwert werden. Damit die Piezos exakt senkrecht auf die Basisplatte aufgeklebt werden, verschraubt man zwei Messingführungsstifte mit der Basisplatte (vgl. Abbildung 2.10-c), die dazu dienen, das in Abbildung 2.10-d gezeigte Hilfselement aus Teflon, welches die Piezokristalle exakt senkrecht hält, gleichmäßig aufzustecken. Nach dem Trocknungsprozess des Klebstoffes, muss das Teflonhilfselement sehr vorsichtig entlang der Messingführungsstifte abgezogen werden.

2.4.5 Vorbereitung der Wolframkarbidkugeln

Im nächsten Schritt müssen die Wolframkarbidkugeln, auf denen später der Laufring abgelegt wird, vorbereitet werden. Im ursprünglichen Hoschen Design werden Kugeln mit einem Durchmesser von 3,2 mm aus reinem Wolfram verwendet, die allerdings extrem teuer sind. Da sich die Werte für Wärmeleitfähigkeit und thermische Ausdehnung von reinem Wolfram und Wolframkarbid kaum unterscheiden, spricht jedoch nichts gegen die Verwendung der wesentlich günstigeren Wolframkarbidkugeln [R] des Typs *HRC90*. Die Verwendung von Kugeln mit einem Durchmesser von 2 mm gegenüber 3,2 mm erlaubt außerdem einen größeren lateralen Bewegungsspielraum des Laufrings.

Die einfachste Möglichkeit, die Wolframkarbidkugeln zu kontaktieren, ist es sie mit einem teflonisolierten 0,13 mm dickem NiCr-Draht mit Hilfe eines Punktschweißgerätes zu verschweißen. Hierzu sollte die Kugel mit einem Diamanttrennblatt und einem Minidremel an einer Stelle leicht abgeflacht und aufgeraut werden. Die optimalen Parameter für die Punktverschweißung sind eine Spannung von 60 V und eine Kapazität von 100 μF . Die Erfahrung hat gezeigt, dass sich beim ersten Schweißversuch am Ende des Drahtes eine kleine Kugel bildet, und erst der zweite Schweißversuch zu einer dauerhaften Kontaktierung führt. Man sollte darauf achten, dass die

2 Die Apparatur

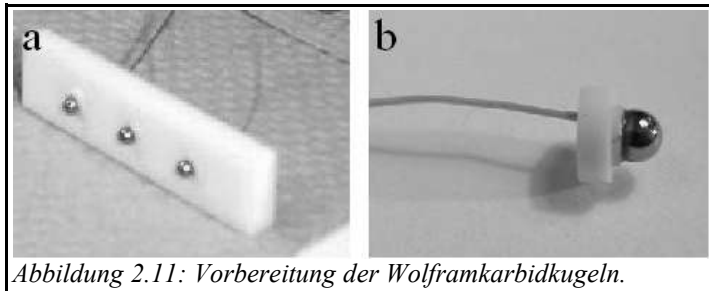


Abbildung 2.11: Vorbereitung der Wolframkarbidkugeln.

Teflonisolierung bis nah an die Kontaktstelle reicht, da sonst die Gefahr eines Kurzschlusses innerhalb der Piezoröhre besteht.

Die drei kontaktierten Wolframkarbidkugeln werden nun unter Verwendung des in Abbildung 2.11-a gezeigten Hilfselementes aus Teflon mit Aluminiumoxidkeramiken des bereits in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen Typs verklebt. Die Kugel wird dabei von dem Keramikvorsprung eingefasst, und die flache Seite der Keramik weist von der Kugel weg (siehe Abbildung 2.11-b). Der NiCr-Draht sollte mittig durch den Keramikring verlaufen. Während des Trocknungsprozesses empfiehlt es sich, die Kugeln durch Befestigung jeweils einer M8-Edelstahlmutter an die NiCr-Drähte zu beschweren, so dass sie fest auf den Keramiken aufliegen.

2.4.6 Vorbereitung des Spitzenhalters

Als Spitzenhalterung wird ein Stecker des Typs *AMP miniature spring socket A24849-ND* (*AMP part no. 50863*) [AC] verwendet. Es handelt sich hierbei um einen vergoldeten Miniaturstecker mit sehr langlebigen internen Kupfer-Beryllium-Blattfedern zur Kontaktierung von 0,5 mm dicken Pins oder Drähten. Der *AMP*-Stecker wird auf der Unterseite mit 0,2 mm dickem, kaptonisolierten Kupferdraht [X] kontaktiert. Die Art dieser Kontaktierung bestimmt die später zu verwendende Spitzenlänge. Der momentan eingebaute Scankopf (Stand: Juli 2005) besitzt einen Spitzenhalter, der nach dem in Abschnitt 2.4.6.1 beschriebenen Verfahren kontaktiert wurde. Diese Kontaktierungsart hat sich jedoch als nachteilig erwiesen, da ihre exakte Reproduzierbarkeit nahezu unmöglich ist. Alle nachfolgend gebauten Scanköpfe besitzen nach dem in Abschnitt 2.4.6.2 beschriebenen Verfahren kontaktierte Spitzenhalter.

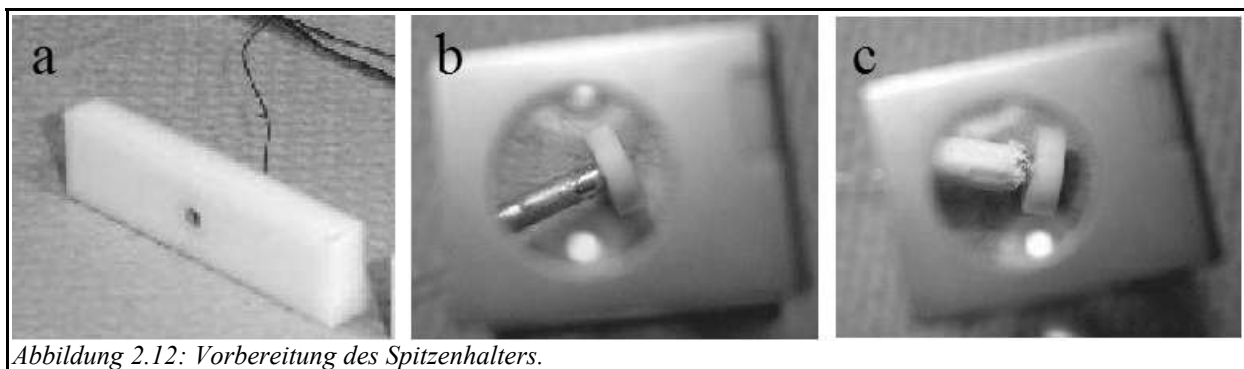


Abbildung 2.12: Vorbereitung des Spitzenhalters.

Der kontaktierte *AMP*-Stecker wird nun mit einer Aluminiumoxidkeramik, wie sie bereits für die Wolframkarbidkugeln und die Piezokristalle verwendet wurde, verklebt. Vorher muss jedoch der an der Keramik befindliche Vorsprung mit einem diamantbeschichteten Kugelfräser (Durchmesser 3 mm) soweit entfernt werden, dass das obere Ende des *AMP*-Steckers bündig mit der Keramik abschließt. Als Hilfselement dient das in Abbildung 2.12-a gezeigte Teflonbauteil. Auch hier sollte man während des Aushärtens des Klebstoffes den Stecker durch Befestigung

2 Die Apparatur

einer M8-Edelstahlmutter an den kaptonisierten Kupferdraht beschweren. Die verwendete Klebstoffmenge sollte möglichst gering sein, da überflüssiger Klebstoff am Stecker entlang nach unten läuft und diesen unnötig verdickt. Überflüssiger, ausgehärteter Klebstoff lässt sich nicht mehr von dem Stecker entfernen, ohne diesen zu beschädigen! Der Spitzenhalter muss natürlich gegenüber der Innenelektrode des Scanpiezos elektrisch isoliert werden, was am besten mit Teflonband zu bewerkstelligen ist. Überflüssiges Teflon schneidet man am besten mit einer Rasierklinge, wie in Abbildung 2.12-c gezeigt, kurz vor der Keramik ab.

2.4.6.1 Kontaktierung des AMP-Steckers (Version A)

Das Ende eines AMP-Steckers wird mit 0,2 mm dickem, kaptonisiertem Kupferdraht [X] derart verlötet, dass das Lötzinn den unteren Innenteil des Steckers komplett benetzt. Die zu verwendende Spitzenlänge wird natürlich dadurch bestimmt, wie weit sich die Spitze bis zum Anschlag in den Spitzenhalter hineinstecken lässt, was bei dieser Vorgehensweise von der Lage des im Stecker befindlichen Lötzinns bestimmt wird. Da diese sicherlich bei jedem Lötvorgang unterschiedlich ist, lassen sich so niemals zwei identische Spitzenhalter bauen. Außerdem ist das Lötzinn verglichen mit dem Spitzenmaterial (meistens Wolfram) sehr weich, so dass sich der Auflagepunkt der Spitze mit jeder Benutzung minimal nach unten verschiebt. Weiterhin ist die Form des Lötzinns ebenfalls nicht reproduzierbar, was den Auflagepunkt natürlich auch beeinflussen kann, so dass zwei identisch lange Spitzen, aufgrund einer unterschiedlichen Form ihres unteren Endes, eventuell unterschiedlich weit in den Stecker hineingesteckt werden können.

2.4.6.2 Kontaktierung des AMP-Steckers (Version B)

Aufgrund der oben beschriebenen Nachteile der ersten Spitzenhalterversion, wurde die Kontaktierung des AMP-Steckers bei nachfolgenden Modellen so verändert, dass sich der Auflagepunkt für die Spitze auch bei unterschiedlichen Spitzenhaltern immer exakt gleich tief im Stecker befindet. Hierzu wird ein vergoldeter Lötverbinder des Typs AL33G der Firma Assmann (Lieferant: Spörle [AD]) verwendet (siehe Abbildung 2.13).

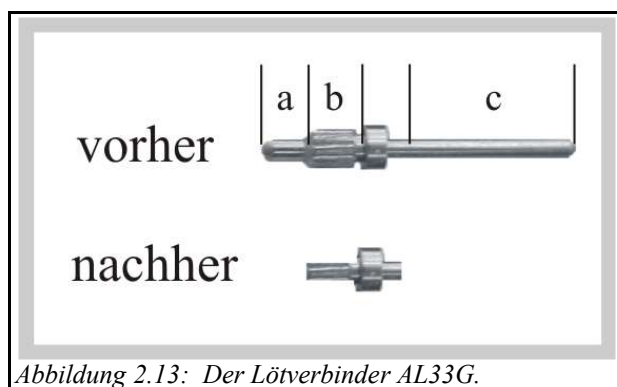


Abbildung 2.13: Der Lötverbinder AL33G.

Die ersten 1,0 mm des oberen Endes (a) werden mit einer sehr feinen Feile entfernt, und der Durchmesser des daran anschließenden Bereichs (b) soweit reduziert, dass er perfekt in das untere Ende eines AMP-Steckers passt. Nach Verlotung des Steckers mit dem Lötverbinder von außen, erhält man einen Spitzenhalter mit definierter Innenseite. Überflüssiges Lötzinn wird entfernt, und die letzten 4,0 mm der unteren Seite des Lötverbinders (c) abgeschliffen. Die Verlotung des Spitzenhalters mit dem kaptonisiertem Kupferdraht ist nun von außen möglich, wobei allerdings möglichst wenig Lötzinn verwendet werden sollte, damit der Durchmesser des Spitzenhalters nicht zu groß wird.

2 Die Apparatur

2.4.7 Verklebung des Spitzenhalters und der Wolframkarbidkugeln

Die Verklebung der vorbereiteten Wolframkarbidkugeln und des Spitzenhalters mit den Piezokristallen, erfolgt unter Verwendung des in Abbildung 2.14-a gezeigten Teflonhilfselementes.

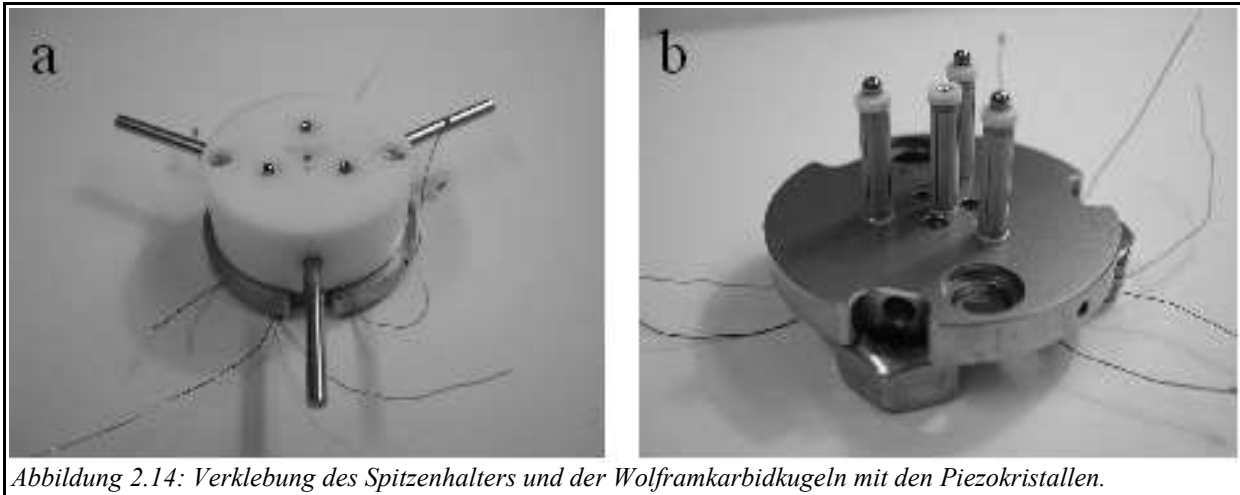


Abbildung 2.14: Verklebung des Spitzenhalters und der Wolframkarbidkugeln mit den Piezokristallen.

Die bereits in Abschnitt 2.4.3 erwähnten, an der Basisplatte anschraubbaren Messingstifte, geben auch diesem Hilfselement die nötige Führung. Nach dem Aufstecken des Hilfselementes und dem Bestreichen der Piezokristalloberseite mit wenig Klebstoff, werden die aufzuklebenden Teile aufgesteckt und die entsprechenden Kontaktaktierungsdrähte durch die Piezoröhren und die Basisplatte nach unten weggeführt. Damit die aufzuklebenden Teile richtig auf den Piezokristallen aufliegen, sollten sie während der Austrocknung des Klebstoffes leicht beschwert werden. Nach der Aushärtung ist das Teflonhilfselement mit besonderer Vorsicht entlang der Messingführstifte abzuziehen.

2.4.8 Anbringung der Kontaktstifte

Eine in Abbildung 2.15-a gezeigte Siebenlochkeramik [AE] mit einem Außendurchmesser von 8,00 mm und einer Dicke von 3,0 mm wird mit sechs Lötverbindern des Typs *AL33G* [AD] verklebt. Zwei solche mit Kontaktstiften versehene Aluminiumoxidkeramiken werden auf die Oberseite (Abbildung 2.15-b) und zwei auf die Unterseite (Abbildung 2.15-c) geklebt. Die Orientierung der Keramiken sollte so sein, dass jeweils ein Kontaktstift den kürzestmöglichen Abstand zum Mittelpunkt der Basisplatte besitzt.

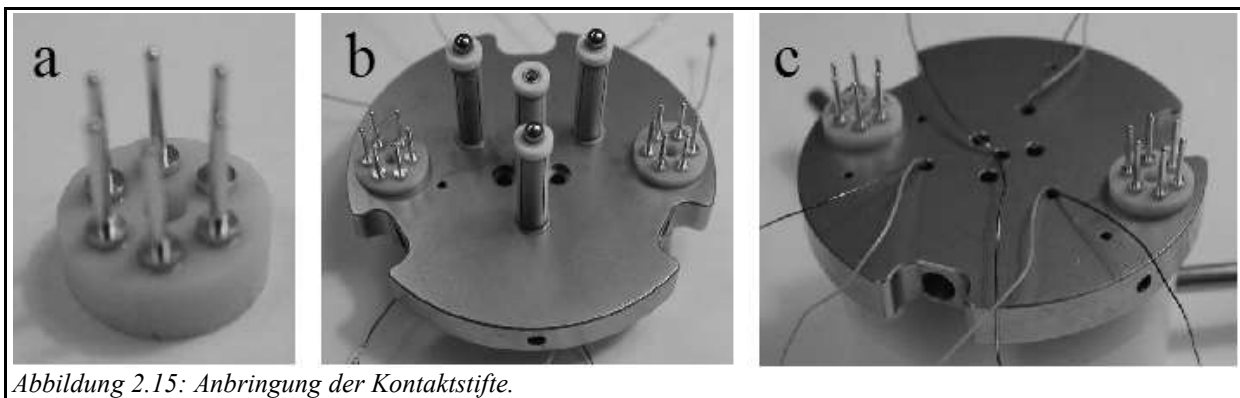


Abbildung 2.15: Anbringung der Kontaktstifte.

2 Die Apparatur

Es wurde besonders Wert darauf gelegt, dass das fertige Gerät leicht zugänglich ist. Sollte es einmal nötig werden den Scankopf auszubauen, so ist dies möglich, ohne einen einzigen Lötkontakt zu zerstören, da alle Kontaktierungsdrähte von den Piezokristallen aus zuerst mit dem entsprechenden Kontaktstift verlötet werden. Die Kontaktierung von dort erfolgt durch Aufstecken von AMP-Steckern des gleichen Typs, wie sie auch für den Spitzenhalter verwendet werden.

2.4.9 Verkabelung des Scankopfes

Die Kontaktierung zwischen den Piezokristallen und den auf den Keramikträgern befindlichen Kontaktstiften erfolgt mit kaptonisoliertem 0,2 mm dicken Kupferdraht [X]. Zuerst schneidet man Drahtstücke der entsprechenden Länge zurecht und entfernt an jeweils beiden Enden auf einer Länge von wenigen Millimetern die Kaptonisolierung.

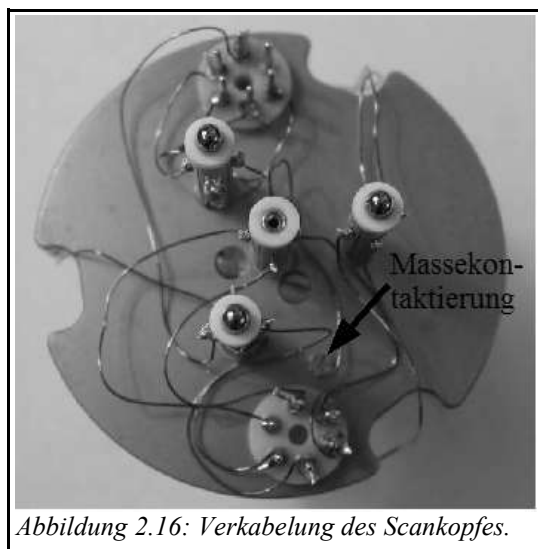


Abbildung 2.16: Verkabelung des Scankopfes.

Bei einer Löttemperatur von 300°C erfolgt nun die Kontaktierung aller Piezokristallelektroden. Die Lötzeit sollte hierbei so kurz wie möglich sein, um die Piezos zu schonen. Die anderen Enden der Kupferdrähte werden nun derart an die entsprechenden Kontaktstifte gelötet, dass der Lötkontakt möglichst nah an der Keramik sitzt, um die AMP-Stecker noch ungestört auf die Stifte aufstecken zu können. Man erreicht dies am besten dadurch, dass man das abisolierte Drahtende zu einer kleinen Schlaufe biegt, diese über den Kontaktstift führt und dann einen kleinen Tropfen Lötzinn auf die Drahtschlaufe und den Kontaktstift aufbringt. Da auf der Oberseite des STMs nur zwölf Kontaktstifte zur

Verfügung stehen, lässt es sich leider nicht vermeiden, dass vier Piezokontaktierungen an Kontaktstifte der STM-Unterseite verlötet werden müssen. Die in Abbildung 2.16 gut sichtbaren drei Einbuchtungen am Rand der Molybdänbasisplatte eignen sich dazu, die Drähte auf die STM-Unterseite zu führen. Alle Drähte sollten weder viel zu lang sein, noch unter mechanischer Spannung stehen. Sie sollten so gebogen sein, dass sie eng an der Basisplatte anliegen und sich so selten wie möglich kreuzen. Zur optimalen elektrischen Abschirmung des Tunnelstromdrahtes, muss dieser mit dem Kontaktierungsdraht der Innenelektrode des Scanpiezos zu einem „*twisted pair*“-Kabel verdreht werden. Die Innenelektrode des Scanpiezos liegt auf Masse-Potential und wird an dem entsprechenden Kontaktierungsstift verlötet, und von dort mit einem weiteren Draht gleichzeitig mit der in Abbildung 2.16 markierten M1-Edelstahlschraube an der Basisplatte kontaktiert.

In Abbildung 2.17 ist die exakte Verkabelung und die entsprechende Nomenklatur gezeigt. PX-I steht hierbei für Piezokristallinnenelektrode Nummer X und W für Wolframkarbidkugel. An die Kontaktstifte UL-1 und UL-2 müssen jeweils drei und an die Kontaktstifte UL-3 und UR-4 jeweils zwei Drähte gleichzeitig angelötet werden. Hier ist besonders darauf zu achten, dass die Lötstellen nicht zu dick werden.

2 Die Apparatur

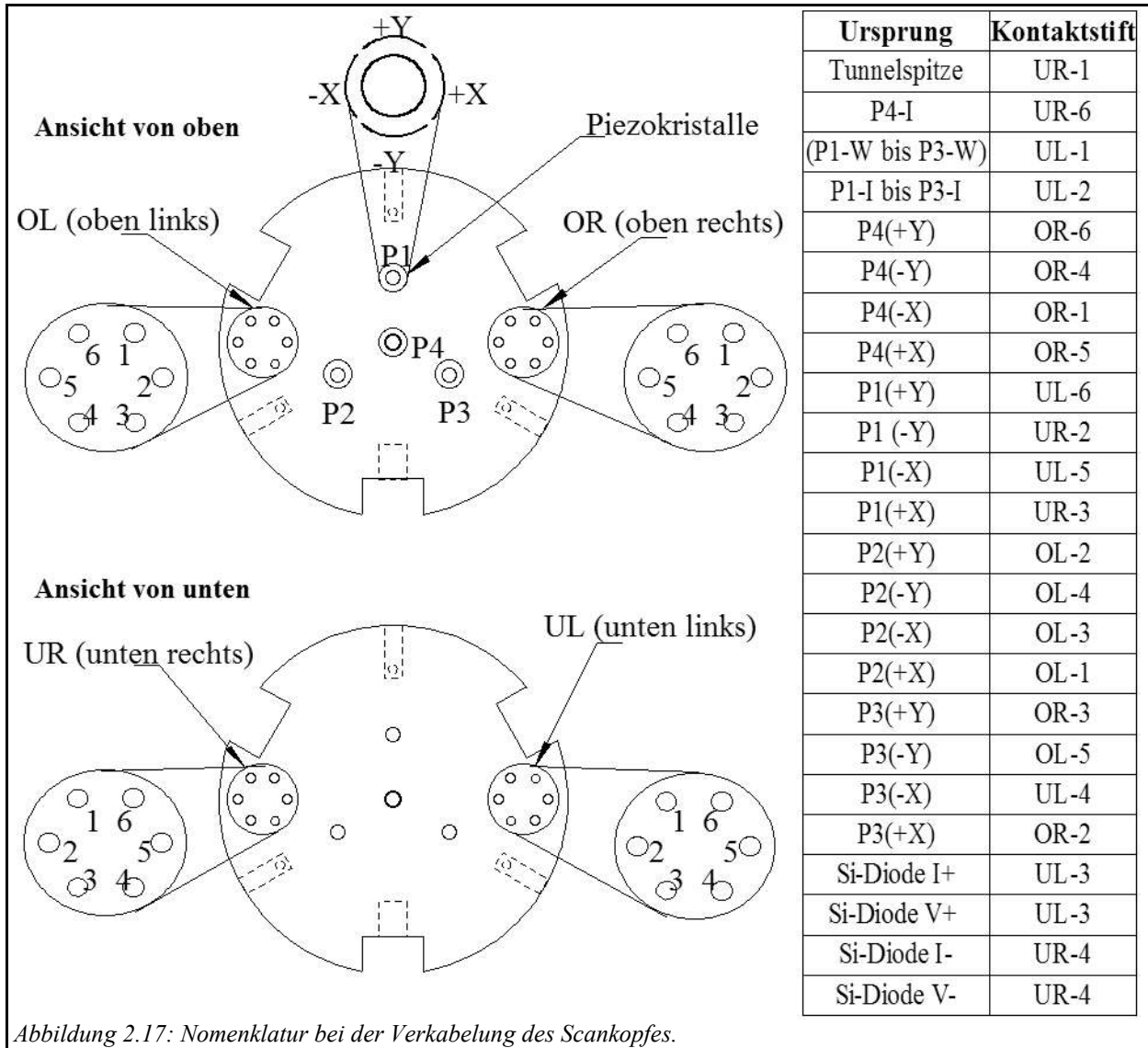


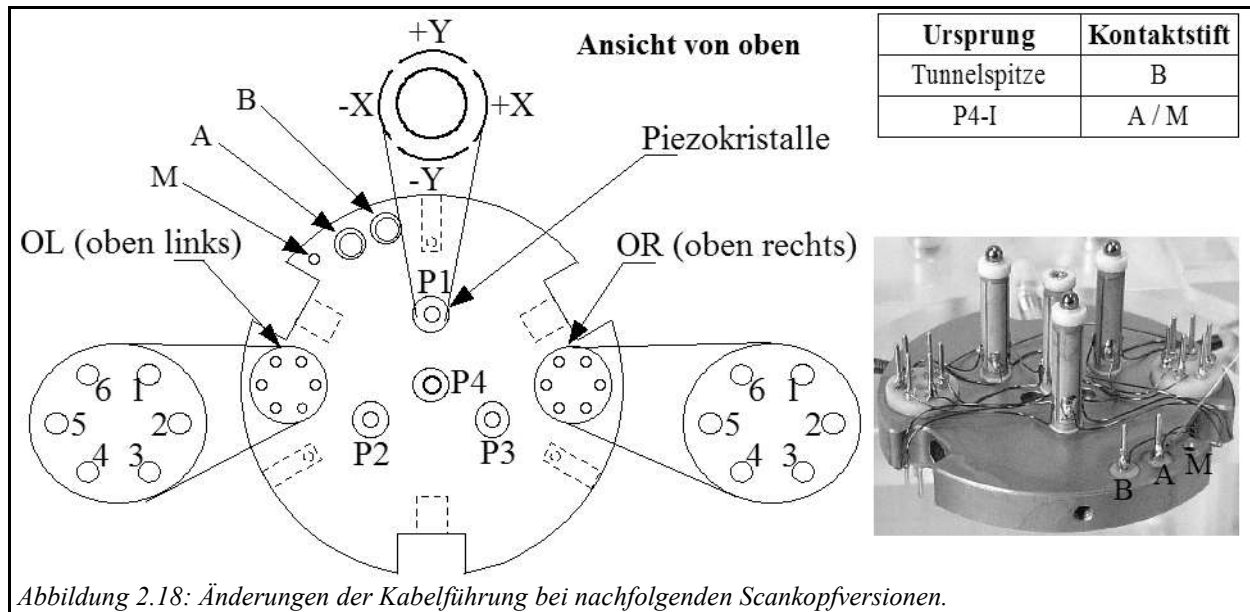
Abbildung 2.17: Nomenklatur bei der Verkabelung des Scankopfes.

Das in Abbildung 2.15-c gut sichtbare Loch auf der Seitenfläche der Molybdänbasisplatte in einer der drei Einbuchtungen mit einem Durchmesser von 3,20 mm und einer Tiefe von 4,00 mm dient dazu, eine Siliziumdiode zur Temperaturmessung aufzunehmen. Diese Diode wird in einer Vierpunktanordnung zur fehlerfreien Spannungsmessung verschaltet. Auf die Temperaturmessung mit der Siliziumdiode wird später noch detaillierter eingegangen.

2.4.9.1 Verbesserungen bei nachfolgenden Scankopfversionen

Um eventuelle Einkopplung anderer Signale auf das Tunnelstromsignal zu minimieren, werden für den Tunnelstromdraht und dessen Abschirmung zwei extra Kontaktstifte auf der Basisplatte angebracht. Hierzu verklebt man zwei zusätzliche AL33G-Kontaktstifte mit Einlochkeramiken (Innendurchmesser 1,0 mm, Außendurchmesser 3,0 mm, Dicke 1,1 mm [AE]). Diese beiden Kontaktstift-Keramik-Kombinationen werden dann in zwei entsprechende Bohrungen auf der Basisplatte verklebt (Abbildung 2.18 Loch B und Loch A). Die Position der beiden zusätzlichen Kontaktstifte ist so gewählt, dass sie möglichst weit von allen anderen elektrischen Kon-

2 Die Apparatur



taktierungen entfernt sitzen. Die Position der Massekontaktierung (M) befindet sich jetzt direkt neben Loch A. Die Kontaktstifte UR-1 und UR-6 bleiben bei Scanköpfen dieser Version unbenutzt.

2.4.10 Die interne Dämpfung

Zur Schwingungsdämpfung verfügt das Gerät unter anderem über einen internen Dämpfungsmechanismus. Dieser besteht aus der Kombination von einer Federaufhängung mit einer Wirbelstromdämpfung (siehe Abbildung 2.19). Alle im Folgendem beschriebenen Kupferteile sind aus Gründen einer optimierten Wärmeleitung aus sauerstofffreiem, hochreinen Kupfer [AF bzw. P] gefertigt. Die STM-Basisplatte wird mit drei M1,7-Edelstahlschrauben an ein Kupferkreuz (a) verschraubt, an dem mit Hilfe von entsprechenden Haltern aus Kupfer drei Cobalt-Samarium-Magnete (b) befestigt sind. Die drei Magnete bilden, zusammen mit den in einem Abstand von ca. drei Millimetern befindlichen Kupferblechen (c), eine Wirbelstrombremse. Das Prinzip der Wirbelstrombremse beruht darauf, dass in jedem elektrischen Leiter, der in einem magnetischen Feld bewegt wird, ein elektrischer Strom induziert wird, der seinerseits ein Magnetfeld induziert, welches nach der LENZschen Regel dem ursprünglichen Feld entgegengesetzt ist, so dass die Bewegung des Leiters, oder wie in diesem Fall die Bewegung des Magneten, gedämpft wird. Dazu muss das STM natürlich frei an Federn aufgehängt sein. Für diese Aufhängung werden drei aus 0,18 mm dickem, kalt gezogenen Inconeldraht [AG] selbst hergestellte Federn (d) verwendet. Der unter einer Spannkraft von ca. 10 N (ca. ein Kilogramm Gewicht) über ein Gewinde der Steigung 0,28 mm pro Windung (Gewindedurchmesser 3,1 mm) gewickelte und fixierte Draht wird eine Stunde bei 500°C getempert und anschließend sofort in flüssigen Stickstoff geworfen. Die Befestigung der Federn an der Basisplatte erfolgt durch seitliches Anschrauben von drei Kupferösen (e), an die die Federenden mit Hilfe je zweier Edelstahlplättchen und einer M1-Edelstahlschraube angeklemt werden. Direkt an den Boden des Heliumtanks (vgl. Abschnitt 2.5) ist eine runde Platte aus Kupfer (i), im Folgenden als Deckenplatte bezeichnet, befestigt, die zum einen als Träger für die Kontaktstifte, die die durch den Kryostat geführten mit den vom STM

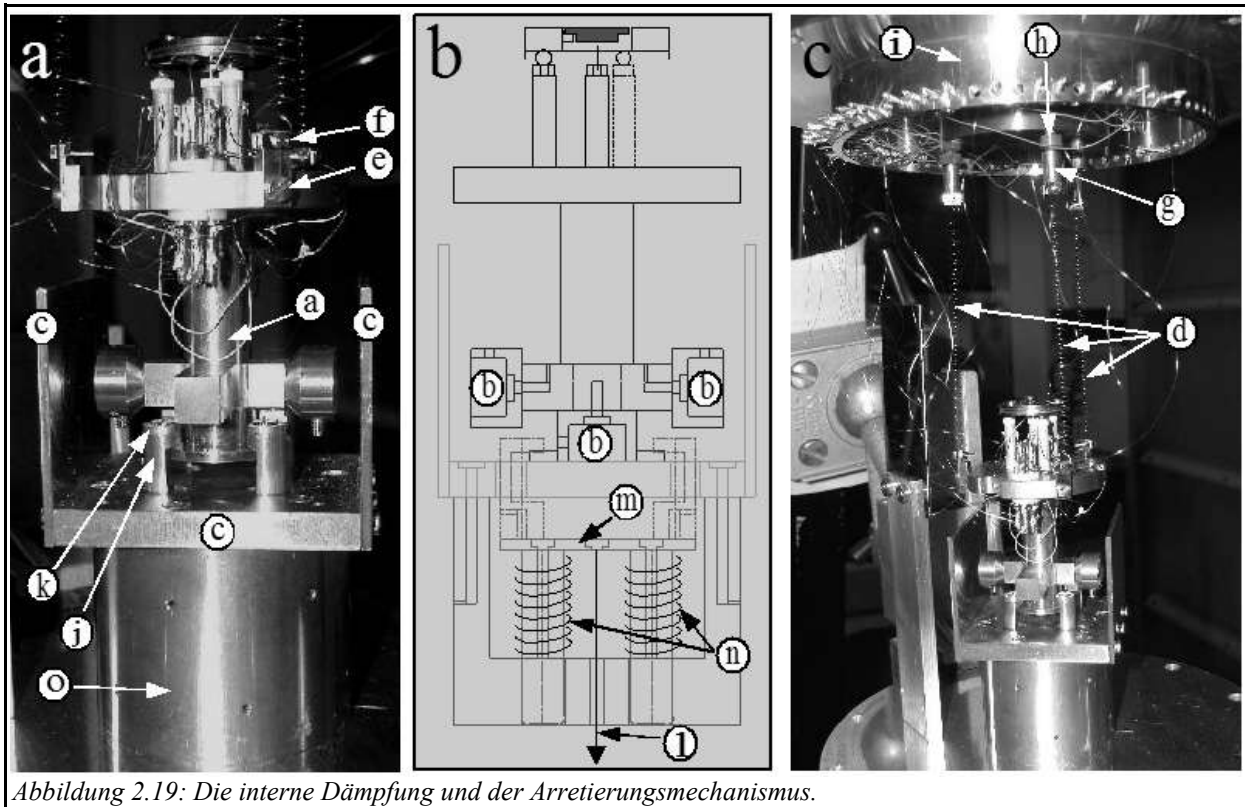


Abbildung 2.19: Die interne Dämpfung und der Arretierungsmechanismus.

kommenden Kabeln verbindet, und zum anderen als Aufhängungspunkt für die STM-Federn dient. Die Befestigung der Federn an den oberen Kupferösen (g) erfolgt auf die gleiche Weise wie an den unteren. Zwischen den oberen Kupferösen und der Deckenplatte befinden sich Vespelbauteile (h), die in der Deckenplatte mit Rechtsgewinde und in den Kupferösen mit Linksgewinde verschraubt sind, so dass sich das frei hängende STM in einem gewissen Rahmen bequem durch Drehen dieser Vespel-Zwischenteile austarieren lässt. Die Vespelteile isolieren gleichzeitig das frei hängende STM elektrisch gegen die Kammer, damit nur über die Abschirmung des Tunnelstromdrahtes eine definierte Massekontaktierung des STMs erfolgt. Es ist zu beachten, dass sich beim Herunterkühlen des STMs die Federn einige Millimeter zusammenziehen, weshalb diese so einjustiert werden sollten, dass der untere Magnet nur knapp über der unteren Kupferplatte hängt. Wird dies nicht beachtet, so kann es passieren, dass der untere Magnethalter im Tieftemperaturbetrieb in Kontakt mit dem Arretierungsmechanismus kommt, und das STM dann nicht mehr frei hängt, so dass zum einen Masseschleifen auftreten und zum anderen der Dämpfungsmechanismus nicht mehr effektiv funktioniert.

2.4.11 Der Arretierungsmechanismus

Im Messbetrieb hängt das STM lediglich an den drei oben beschriebenen Inconelfedern. Der Probentransfer (vgl. Abschnitt 2.5.3), der Spitzenwechsel (vgl. Abschnitt 2.4.15) und das Herunterkühlen des STMs (vgl. Abschnitt 2.5.4), erfordern jedoch ein fixiertes STM. Zur Arretierung des STMs wurde ein Arretierungsmechanismus entwickelt (siehe Abbildung 2.19-a bis c), mit dem es möglich ist, den unteren Magnethalter auf die untere Kupferplatte der Wirbelstrombremse aufzudrücken, so dass das gesamte STM absolut ohne Spiel und sehr fest aufsitzt. Unterhalb

2 Die Apparatur

der unteren Kupferplatte der Wirbelstrombremse befindet sich ein zylinderförmiger Kupferblock (Außendurchmesser = 40 mm), der diesen Mechanismus beinhaltet. Ein Kupferstempel (m) kann mit Hilfe eines 0,2 mm dicken Edelstahlseils [AH] entlang der eingezeichneten Richtung (l) nach unten bewegt werden. An diesem Kupferstempel sind vier Greifer aus Kupfer (j) angebracht, die bei einer Bewegung nach unten den Rand des unteren Magnethalters berühren und mit nach unten ziehen, bis er auf die Kupferplatte aufgedrückt wird. Damit das STM im arretierten Zustand nicht seitlich verrutschen kann, sind oben auf den Kupfergreifern Edelstahlkappen (k) aufgeschraubt, die auf der dem STM zugewandten Seite Spitzen haben, die 0,3 mm weiter nach unten ragen als die Kupfergreifer, so dass sie minimal in das weichere Kupfer des Magnethalters eindrücken und diesen dann fixieren. Beim Lösen der Arretierung wird der Kupferstempel von vier Inconelfedern (n) wieder nach oben gedrückt. Diese Inconelfedern werden nach dem bereits in den Abschnitten 2.3 und 2.4.10 beschriebenen Verfahren selbst hergestellt. Der Drahtdurchmesser beträgt 0,5 mm [P], der Gewindedurchmesser 7,8 mm, und die Gewindesteigung 1,3 mm pro Windung. Damit dieser Mechanismus auch noch bei tiefen Temperaturen funktioniert, sind alle erforderlichen Bauteile aus dem gleichen Kupferblock gefertigt, um sicherzustellen, dass alle den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizient besitzen. Der Nachteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass bei der Bewegung des Stempels Kupfer auf Kupfer bewegt werden muss, so dass die aneinander reibenden Teile sehr gut poliert und extrem passgenau sein müssen. Wird dies beachtet, so ist der Mechanismus sehr gut für den langfristigen Einsatz geeignet. Das Edelstahlseil ist mit einer, über eine Drehdurchführung (D3 in Abbildung 2.28) drehbaren, Spule verbunden, so dass der Arretierungsmechanismus von außen bedienbar ist. Über kugelgelagerte Umlenkrollen oberhalb des Bodens des äußeren Kälteschildes (vgl. Anhang C), wird das Seil so geführt, dass ein exakt senkrecht nach unten zeigender Kraftvektor am Zentrum des Kupferstempels wirkt.

2.4.12 Die Kabelführung vom STM zur Deckenplatte

Wie in Abbildung 2.19-c sehr gut zu sehen, erfolgt die Kontaktierung von den Kontaktstiften der STM-Basisplatte zu den Kontaktstiften der Deckenplatte über sehr dünne Kupferdrähte. Es handelt sich hierbei um kaptonisolierten Kupferdraht [X] mit einem Durchmesser von 0,05 mm.

Die runde Deckenplatte (vgl. Abbildung 2.20-b) besitzt außen einen drei Millimeter breiten und dreizehn Millimeter hohen Vorsprung (c), durch den in einem Abstand von fünf Grad insgesamt 72 M2,6-Gewindebohrungen angebracht sind. In die in Abbildung 2.20-c (Tabelle) angegebenen Bohrungen sind, zur elektrischen Isolation, Einsätze aus Vespel (b) eingeschraubt, die wiederum in der Mitte eine durchgängige 0,5 mm-Bohrung besitzen, durch die ein etwa zwölf Millimeter langer und 0,5 mm dicker Molybdänstift (a) [P] so gesteckt wird, dass er auf beiden Seiten gleich weit aus dem Vespelteil herausragt. Die nach außen ragende Seite des Molybdänstiftes dient als Kontaktstift für die vom STM kommenden Drähte, und die nach innen zeigende Seite als Kontaktstift für die durch die Kabelschächte KD1, KD2 und KD3 durch den Kryostaten (Abschnitt 2.5.1) geführten Drähte. Bei der Verkabelung geht man am besten so vor, dass man zunächst für die entsprechenden Verbindungen Drahtstücke mit der richtigen Länge schneidet, und diese dann, unter Verwendung einer geringen Menge Lötzinns, an beiden Enden mit einem AMP-Ste-

2 Die Apparatur

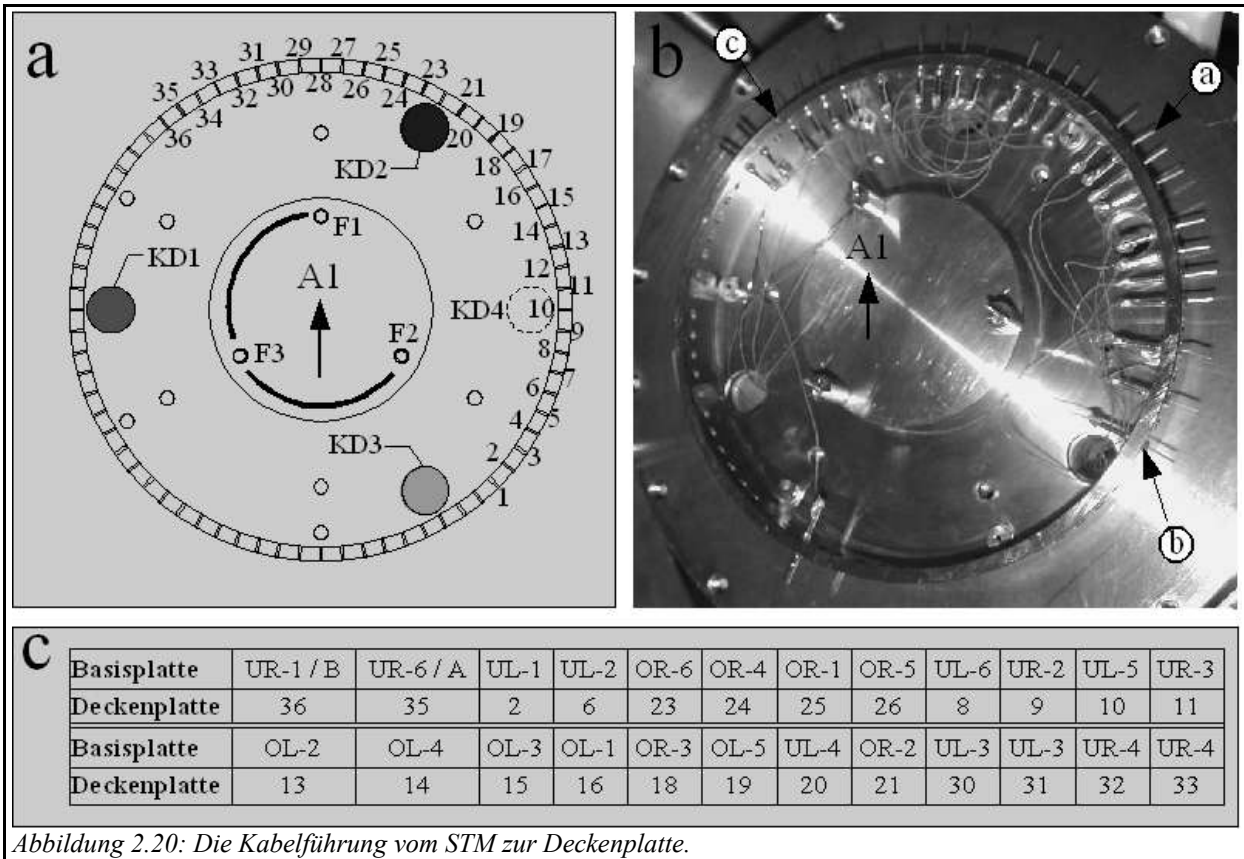


Abbildung 2.20: Die Kabelführung vom STM zur Deckenplatte.

cker verlötet. Zur Entfernung der Kaptonisolierung sollten die letzten zwei bis drei Millimeter des Drahtes kurz in eine Feuerzeugflamme gehalten und anschließend gereinigt werden. Die Länge des Drahtes muss so sein, dass er leicht nach unten durchhängt, bevor er zur Deckenplatte nach oben verläuft. Die vom Probenmanipulator wegweisende Seite ist mit A1 bezeichnet. Die Drähte müssen so geführt werden, dass die markierten Bereiche zwischen den Federn F2 und F3 sowie F3 und F1 für den Probentransfer und den Spitzenwechsel frei zugänglich bleiben. Die Verbindungen für den Tunnelstrom und dessen Abschirmung (UR-1 bzw. B zu 36 und UR-6 bzw. A zu 35) werden zu einem „*twisted pair*“-Kabel verdreht. Zur Realisierung der Vierpunktanordnung (siehe unten) zur Temperaturmessung mit der Diode, müssen an die AMP-Stecker, die auf die Kontaktstifte UL-3 und UR-4 aufgesteckt werden, je zwei Drähte angelötet werden.

2.4.13 Die Messung der Probertemperatur im STM

Die bereits in Abschnitt 2.4.9 erwähnte Siliziumdiode des Typs *Lakeshore DT-470-LR-12A* [AI] ist mit 0,0127 mm dicker Tantalfolie umwickelt und seitlich in die Molybdänbasisplatte geklemmt. Die Diode ist, wie in Abbildung 2.21 gezeigt, in Durchgangsrichtung mit einer 10 μ A Konstantstromquelle verbunden. Mit Hilfe einer Vierpunktanordnung wird der Spannungsabfall an der Diode gemessen. Der Spannungsabfall ist, wie in Abbildung 2.21 zu sehen, eine Funktion der Temperatur [17]. Je geringer die Temperatur, desto weniger Ladungsträger stehen zur Verfügung und desto höher ist die benötigte Spannung, um den konstanten Strom durch die Diode aufrechtzuerhalten. Die Änderung des Spannungsabfalls mit der Temperatur ist in dem Bereich zwischen null und 30 K besonders groß, so dass sich eine Siliziumdiode hervorragend zu Tempera-

2 Die Apparatur

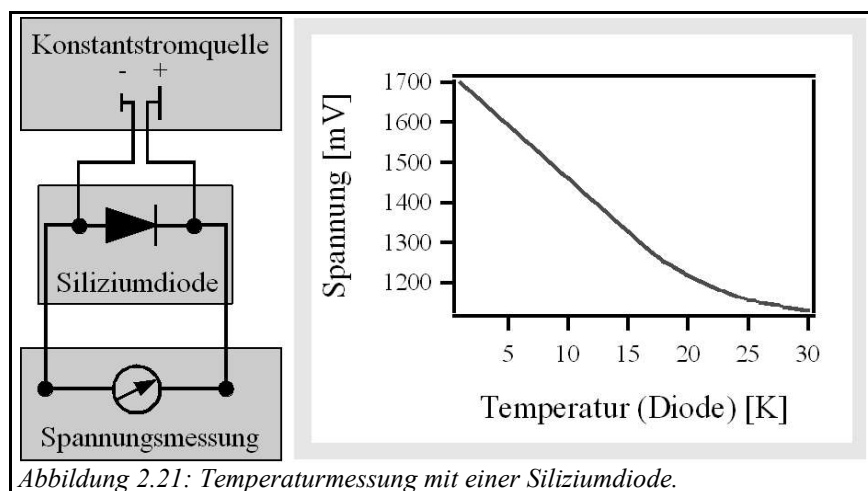


Abbildung 2.21: Temperaturmessung mit einer Siliziumdiode.

jedoch thermisches Gleichgewicht erreicht, und die Basisplatte sollte die gleiche Temperatur wie die Probe haben. Damit sich das STM durch die von der Siliziumdiode abgegebene Leistung nicht zusätzlich erwärmt, besteht die Möglichkeit, diese Leistung durch einen zeitlich gepulsten Betrieb der Konstantstromquelle zu minimieren. Während der Durchführung von STM-Messungen ist eine Temperaturmessung nicht möglich, da die dabei durch die entsprechenden Zuleitungen und die Diode fließenden Ströme große Störungen im Tunnelstromsignal induzieren.

2.4.14 Die Spitzenpräparation

Der Molybdänlaufing bewältigt eine Höhendifferenz von 0,9 mm bei maximaler Rotation von 120° , d.h. die Spitzenlänge sollte auf $\pm 0,1$ mm genau stimmen, wenn eine Spitze in den Scanner eingesetzt wird, um sicher zu stellen, dass mit der Grobannäherung der Tunnelstrombereich erreicht wird. Aufgrund des verwendeten Spitzenhalters (vgl. Abschnitt 2.4.6), müssen die verwendeten Spitzen einen Durchmesser von 0,5 mm haben. Im Laufe der experimentellen Arbeiten haben sich zwei unterschiedliche Methoden zur Spitzenpräparation bewährt, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

2.4.14.1 Die Spitzenpräparation: Methode A

Es wurde ein Mechanismus entwickelt, mit dem es möglich ist, eine Spitze direkt in der richtigen Länge vom Ende eines geraden 0,5 mm dicken Wolframdrahtes [P] abzuätzen, so dass ihre Länge nicht mehr korrigiert werden muss. Hierzu wird ein 200 mm langes Messingrohr (a) (siehe Abbildung 2.22-d) verwendet, welches von einem Ende aus über 185 mm mit einem 3,8 mm breiten seitlichen Schlitz versehen ist. Am anderen Ende des Rohres befindet sich innen ein Gewinde. Der 0,5 mm dicke gerade Wolframdraht (b) wird durch eine 0,5 mm Bohrung eines Tefloneinsatzes (c) bis durch das dünne Ende des in Abbildung 2.22-b gezeigten Messingbauteils (d) geschoben. Dieses Bauteil wird nun zusammen mit dem durchgefädelten Draht mit dem Messingrohr verschraubt. Durch die offene Seite des Messingrohres werden nun 7,5 mm dicke Messingscheiben (vgl. Abbildung 2.22-a) geschoben, wobei der gerade Draht jeweils durch die zentrische 0,5 mm Bohrung (e) geführt wird. Es können bis zu 25 Messingscheiben eingesetzt werden. Nun wird ein 15 mm dicker und 200 mm langer Aluminiumstab (f) in das Messingrohr auf die letzte Messingscheibe gedrückt, so dass das Ende des geraden Wolframdrahtes bündig

2 Die Apparatur

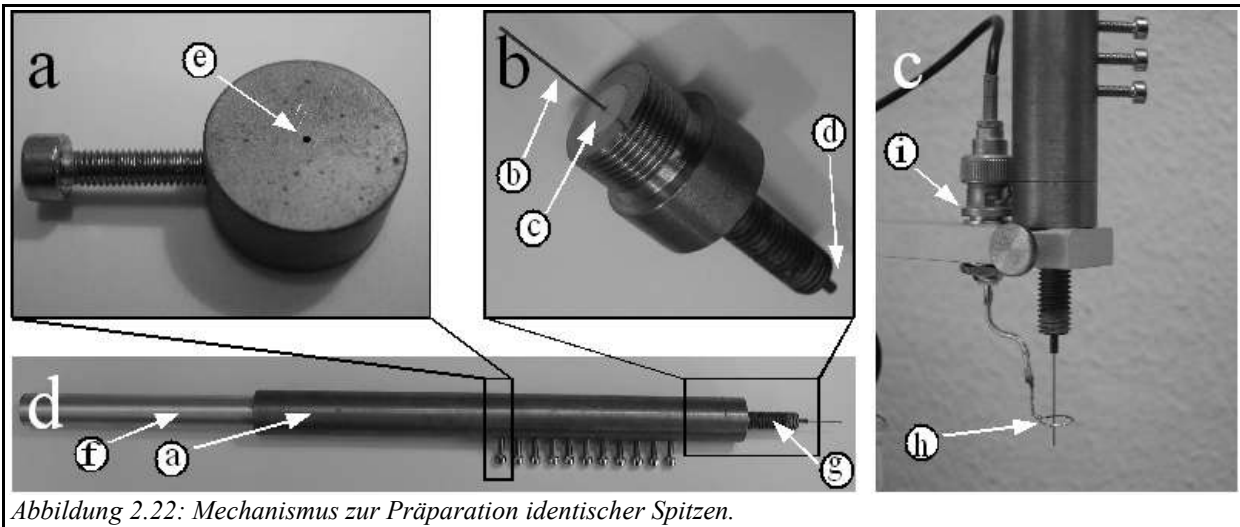


Abbildung 2.22: Mechanismus zur Präparation identischer Spitzen.

mit der Oberkante der letzten Messingscheibe abschließt. Diese gesamte Einheit wird nun mit Hilfe des am unteren Ende befindlichen M8-Gewindes (g) mit der in Abbildung 2.22-c gezeigten Ätzvorrichtung verschraubt. Die Gegenelektrode zur Spitze stellt eine aus 0,25 mm dickem Platindraht gebogene Schlaufe mit einem Durchmesser von ungefähr 8 mm dar. An diese Platindrahtschleife wird ein Rechtecksignal der Frequenz 100 Hz angelegt. Die Abschirmung des signalführenden Drahtes (i) steht dabei in Kontakt mit dem Wolframdraht, so dass das Rechtecksignal auf das Potential des Wolframdrahtes bezogen ist. Als Elektrolyt wird eine Lamelle aus drei molarer Kaliumhydroxidlösung verwendet, die sich durch kurzes Eintauchen des Platindrahtes in die Lösung in der Schlaufe ausbildet. Die ersten 15 Minuten des Ätzvorgangs wird eine Amplitude von 8 V (Spitze zu Spitze; symmetrisch um null) angelegt, die letzten fünf bis zehn Minuten sollte der Wert auf 4 V reduziert werden. Die erste Spitze einer Serie hat eine zufällige Länge und sollte aussortiert werden. Bei den nachfolgenden Spitzen geht man so vor, dass jeweils die oberste Messingscheibe herausgenommen wird, und der Wolframdraht mit dem Aluminiumstab bündig auf die Oberseite der nächsten Messingscheibe heruntergedrückt wird. Auf diese Weise schiebt man den Draht exakt in 7,5 mm-Schritten nach unten und erhält Spitzen deren Länge im geforderten Toleranzbereich liegen. Abbildung 2.23 zeigt schematisch eine nach dieser Methode hergestellte Spitze. Der Draht wird über einen sehr breiten Bereich geätzt, so dass die Spitze sehr langsam zuläuft und sehr lang ist. Auf einer Goldoberfläche (vgl. Abschnitt 4.2) konnte mit solchen Spitzen eine sehr gute Auflösung erzielt werden. Für Messungen auf einem ultradünnen Aluminiumoxidfilm

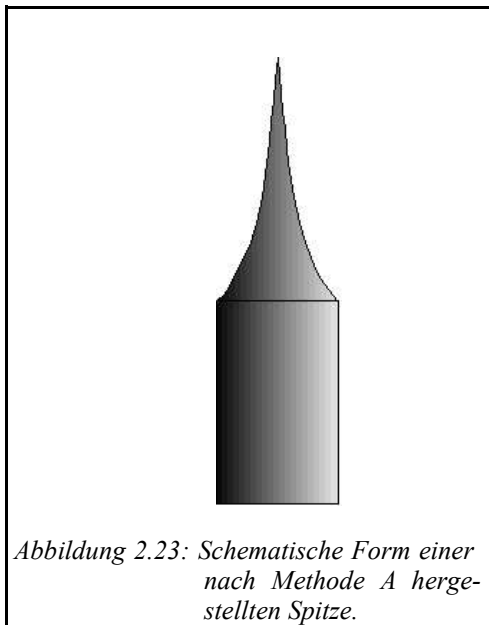


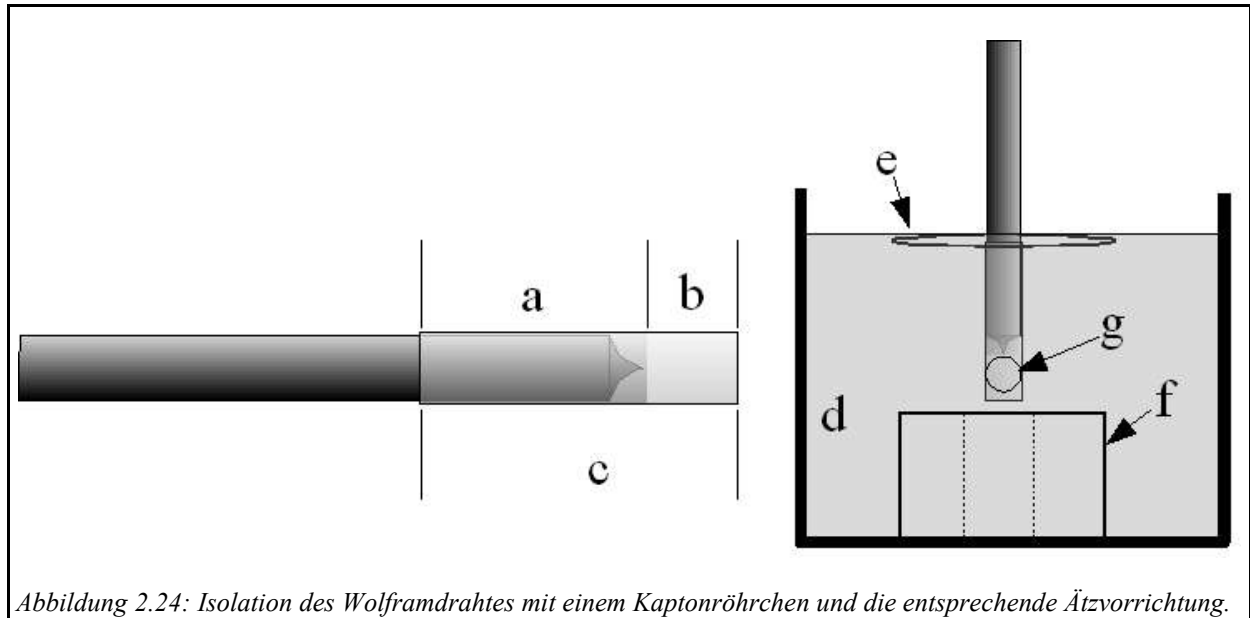
Abbildung 2.23: Schematische Form einer nach Methode A hergestellten Spitze.

auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$, mit zum Teil sehr großen Korrugationen (vgl. Abschnitt 5.3), haben sich Spitzen dieses Typs jedoch nicht bewährt.

2 Die Apparatur

2.4.14.2 Die Spitzenpräparation: Methode B

Die in Kapitel 5.3 präsentierten Ergebnisse wurden mit Spitzen gemessen, die nach einem völlig anderen Verfahren hergestellt wurden. Die letzten 7,5 mm (a) des spitz abgeätzten 0,5 mm di-



cken Wolframdrahtes werden zunächst, wie in Abbildung 2.24 gezeigt, mit einem Kaptonröhrchen (Innendurchmesser: 0,5 mm; Außendurchmesser: 0,55 mm [P]) isoliert. Dieses Maß sollte mit Hilfe einer Schieblehre möglichst genau eingestellt werden. Die Isolierung muss etwa zwei bis drei Millimeter über das Drahtende hinausragen (b), so dass sich ihre Gesamtlänge auf ungefähr zehn Millimeter (c) beläuft. Der Wolframdraht wird nun mit der Isolierung zuerst senkrecht in ein Becherglas mit drei molarer Kaliumhydroxidlösung getaucht, bis der nicht isolierte Teil des Drahtes gerade so mit Flüssigkeit benetzt. Hierbei bildet sich im überstehenden Teil der Isolierung eine Luftblase (g), so dass das Drahtende nicht mit der Lösung in Kontakt kommt. Als Halterung des Drahtes kann zum Beispiel das in Abbildung 2.22-b gezeigte Messingbauteil mit der entsprechenden Haltevorrichtung (Abbildung 2.22-c) benutzt werden. Als Gegenelektrode dient auch hier eine Platindrahtschleife (e) aus 0,25 mm dickem Platindraht. Diese Schleife befindet sich auf gleicher Höhe mit der Lösungsoberfläche, so dass sie so eben mit dieser in Berührung ist. Zwischen Platindraht und Spitze wird ein Rechtecksignal der Frequenz 100 Hz und

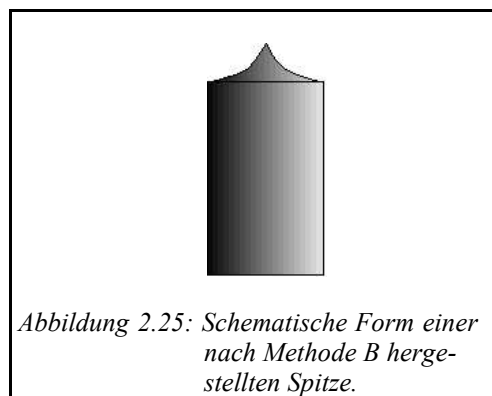


Abbildung 2.25: Schematische Form einer nach Methode B hergestellten Spitze.

einer Amplitude von vier Volt (Spitze zu Spitze; symmetrisch um null) angelegt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise, im Vergleich zu Methode A, besteht darin, dass viel weniger Material weggeätzt werden muss, da der Wolframdraht nur über eine sehr geringe Fläche mit der Lösung in Kontakt steht, was zur Folge hat, dass der Ätzvorgang deutlich schneller erfolgt. Nach sehr genau zehn Minuten ist der Draht durchgeätzt (sehr reproduzierbar), und die Spitze fällt nach unten, wo sie durch einen Teflonblock (f) mit zentraler Bohrung auf-

2 Die Apparatur

gefangen wird. Manchmal kommt es vor, dass seitlich aus der Isolierung kleine Gasblasen aufsteigen. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Kaptonisolierung seitlich gerissen ist. Dies führt dazu, dass an der falschen Stelle Material weggeätzt wird. Ein solcher Ätzvorgang sollte abgebrochen werden. Die Form der so hergestellten Spitzen unterscheidet sich deutlich von den zuerst beschriebenen. Diese Form ist schematisch in Abbildung 2.25 skizziert. Dadurch, dass der Wolframdraht über einen sehr dünnen Bereich geätzt wird, ist die Spitze selbst, im Vergleich zu Abbildung 2.23, insgesamt sehr kurz, d.h. sie läuft viel schneller spitz zu.

2.4.15 Der in situ Spitzenwechsel und die Spitzenheizung

Breibt man ein Rastertunnelmikroskop bei tiefer Temperatur, so ist die Möglichkeit eines in situ Spitzenwechsels unverzichtbar, da eine Belüftung der Kammer erst ungefähr eine Woche nach Verbrauch des flüssigen Heliums und Stickstoffs möglich ist. Zum Spitzenwechsel steht ein von außen bedienbarer „wobblestick“ (a) des Typs *MH150* [F] zur Verfügung, an dessen Ende eine Zange (b) montiert ist, mit der man Spitzen (0,5 mm dick, ca. 7,5 mm lang) aus einem Karussell (maximal für 22 Spitzen (c)) greifen kann, und mit Hilfe eines Fernglases (20fache Vergrößerung (d)) direkt in den AMP-Stecker des Scanners einsetzen kann (Abbildung 2.26). Das Fernglas wird auf den Scanner fokussiert, so dass die Abschätzung der richtigen Entfernung zum Scanner beim Einsetzen der Spitze über die Schärfentiefe des Fernglases erfolgen kann. Eine an der Zange montierte Halogenlampe (e) garantiert die hierfür notwendige Ausleuchtung.

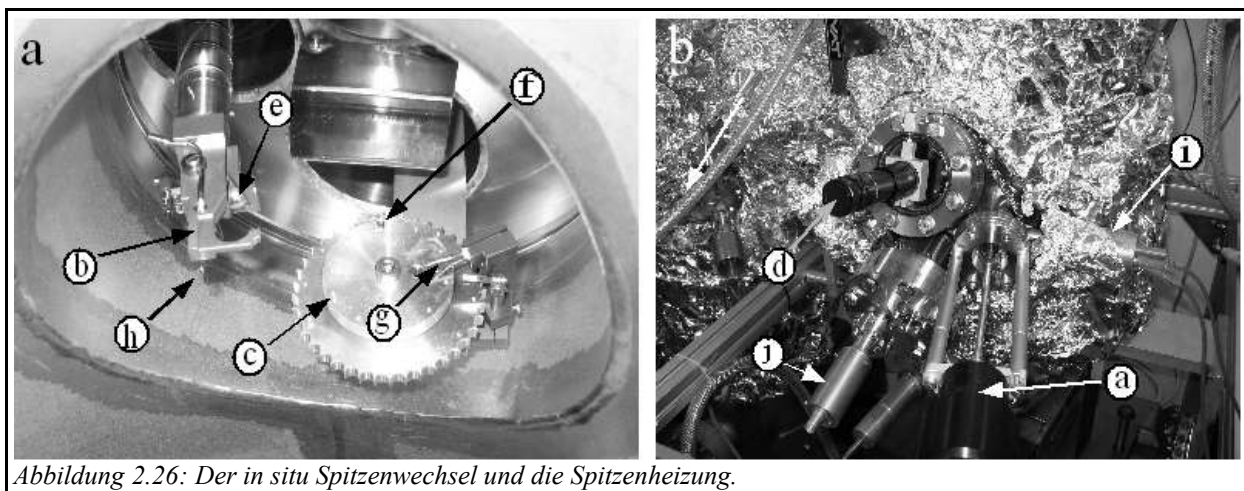


Abbildung 2.26: Der in situ Spitzenwechsel und die Spitzenheizung.

Auf dem Karussell besteht auch die Möglichkeit Spitzen zu heizen, um oberflächlich gebildete Oxide und Verunreinigungen auf der Spitze zu entfernen. Ein Steckplatz (f) des drehbaren Karussells ist gegenüber Masse isoliert. Die dort eingesetzte Spitze kann unter ein Heizfilament (g) gedreht und relativ zu diesem positiv polarisiert werden, so dass die Spitze mittels Elektronenstoßheizung erhitzt werden kann. Das Heizfilament besteht aus einem geraden, zwischen zwei Molybdänstiften punktverschweißtem, 0,1 mm dickem und etwa 3 mm langem Wolframdraht [P]. Es sind Filamentströme von ungefähr 5 A nötig, um bei einer Polarisationsspannung von 800 V einen Emissionsstrom von ca. vier Milliampere, und damit eine Heizleistung von ca. 3 Watt zu erreichen. Der Abstand zwischen Heizfilament und Spitzenende beträgt weniger als einen Millimeter.

2 Die Apparatur

An das Ende der Zange ist eine Dosierkapilare (h) montiert, über die Gase direkt auf die kalte Probe im STM dosiert werden können. Abbildung 2.26-b zeigt die gesamte Flanschkonstruktion zum Spitzenwechsel mit „wobblestick“ (a), Fernglas (d), den entsprechenden UHV-Durchführungen für die elektrischen Kontaktierungen der Halogenlampe (i) und der Spitzenheizung (j).

2.5 Der Kryostat

Der verwendete Heliumkryostat ist ein Badkryostat der Firma CryoVac [AJ] mit einem 8 Liter Tank für flüssiges Helium, der von einem 18-Liter-Tank für flüssigen Stickstoff ummantelt ist. Die Standzeit des Kryostaten beträgt im Messbetrieb ungefähr 72 Stunden.

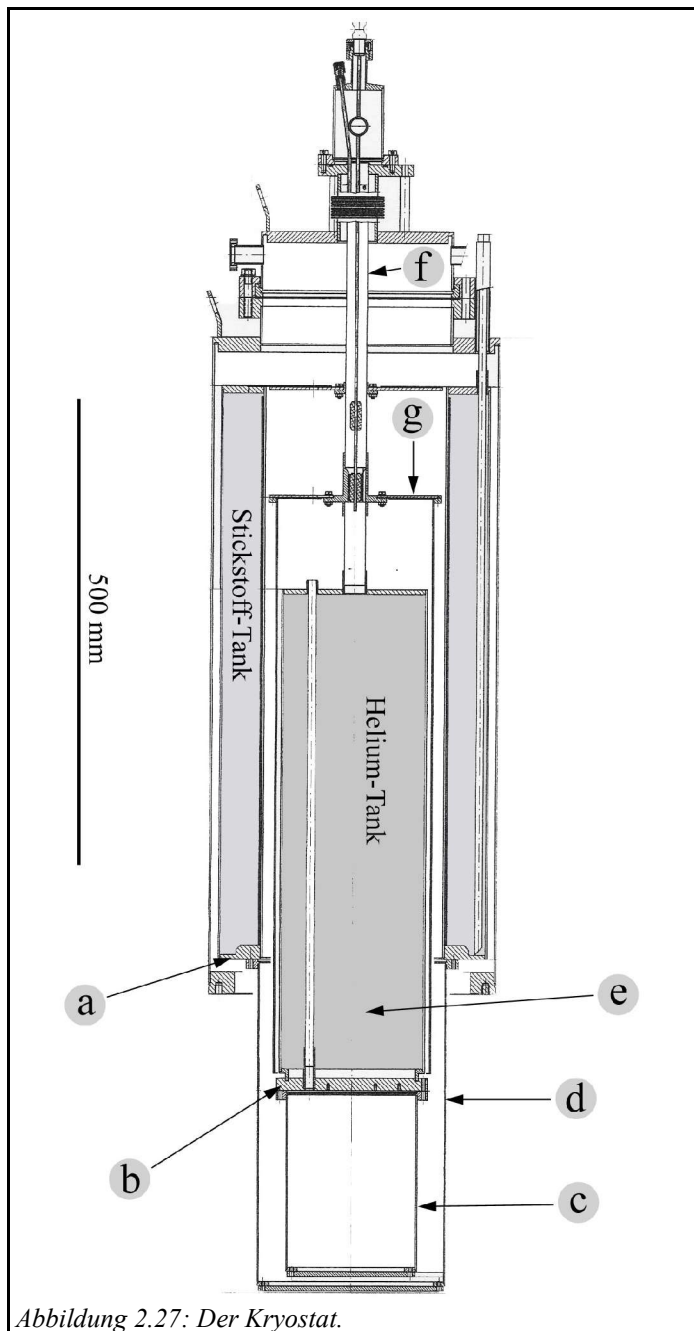


Abbildung 2.27: Der Kryostat.

Abbildung 2.27 zeigt eine Querschnittszeichnung des gesamten Kryostaten. An die Böden der beiden Kältereservoirs (a und b) sind entsprechende Kälteschilde aus Aluminium angeschraubt. Das innere Schild (c) befindet sich auf Flüssigheliumtemperatur (4 K) und beinhaltet das STM. Das 4 K-Schild ist von einem äußeren Schild (d), welches sich auf Flüssigstickstofftemperatur (77 K) befindet, ummantelt. Um möglichst effektiv äußere Wärmestrahlung zu reflektieren, sind die beiden Schilde von außen poliert. Der gesamte Heliumtank (e) hängt lediglich an einem Edelstahlrohr (f) mit einer Wandstärke von 0,2 mm und einem Durchmesser von 20 mm, so dass ein Wärmetransport zum Heliumtank quasi ausschließlich über Wärmestrahlung möglich ist. Zur weiteren Optimierung der Standzeit befindet sich zwischen den beiden Kältemittel-Tanks ein Schild (g), welches lediglich am unteren Ende des oben beschriebenen Edelstahlrohres (f) befestigt ist. Am oberen Ende des Kryostaten befinden sich alle notwendigen UHV-Durchführungen für die elektrischen Kontaktierungen, die notwendigen mechanischen Drehdurchführungen zur Bedienung des STM-Arretiermechanismus sowie diejenigen zum Öffnen und Schließen der Türen in

2 Die Apparatur

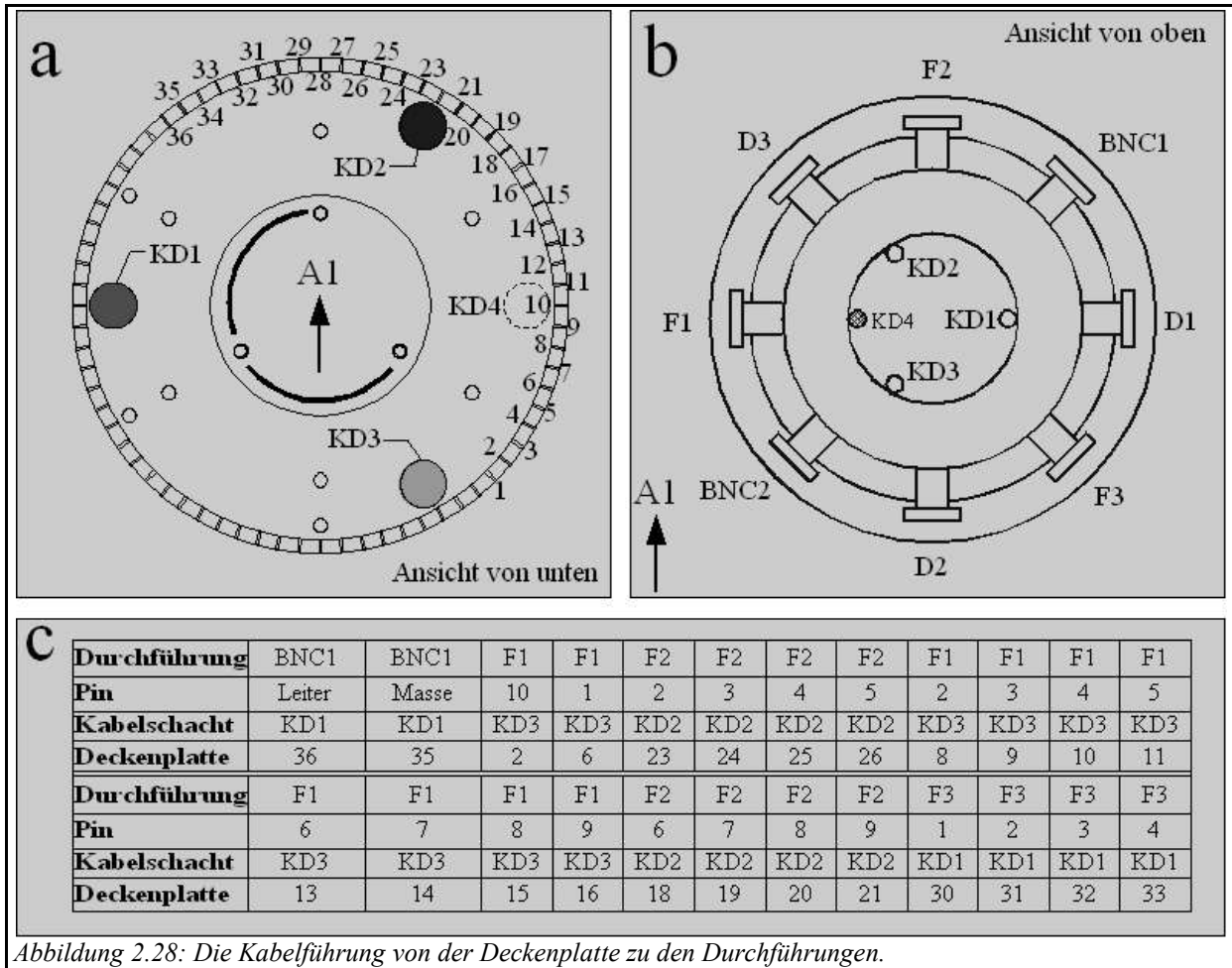
den Kälteschilden (vgl. Abschnitt 2.5.1 und Abschnitt 2.5.2). Bei der Befüllung des Kryostaten mit den Kältemitteln, sollte man so vorgehen, dass man zunächst den äußeren 18 l-Stickstofftank befüllt, und erst am nächsten Tag den inneren 8 l-Heliumtank, so dass dieser bereits auf ungefähr 200 K vorgekühlt ist. Hierbei muss allerdings unbedingt beachtet werden, dass der Heliumtank mit dem passenden Stopfen luftdicht verschlossen ist, da darin ansonsten Luftfeuchtigkeit ausfriert, was zum einen die Kühlleistung minimiert, und zum anderen zu Korrosion und damit auf Dauer zu Undichtigkeiten, insbesondere in dem sehr dünnen Edelstahlrohr (f), führen kann. Zur Heliumbefüllung steht eine Kanne für 60 Liter flüssiges Helium zur Verfügung, was einem Volumen von 42 m³ gasförmigem Helium bei Standardbedingungen entspricht. An dem an der Heliumrückführleitung angeschlossenen Gaszähler lässt sich also der Füllstand der Heliumkanne indirekt ablesen. Über einen entsprechenden Heber wird das flüssige Helium, mit Hilfe eines leichten (maximal 100 Millibar) Überdrucks in der Kanne, von der Heliumkanne in den Kryostaten transferiert. Ein Füllstand von 500 mm entspricht der Maximalbefüllung von 8 l. Zur Messung des Füllstandes ist ein supraleitender Peilstab bis auf den Boden des Heliumtanks eingetaucht, über dessen elektrischen Widerstand eine direkte Anzeige der Füllhöhe in Millimetern möglich ist.

2.5.1 Kabelführung von der Deckenplatte zu den Durchführungen

Alle elektrischen Kontakte werden von den entsprechenden UHV-Durchführungen an der Oberseite des Kryostaten durch insgesamt drei entsprechende Kabelschächte (KD1 bis KD3) durch den Heliumtank hindurch zur Deckenplatte geleitet. Der Kabelschacht KD4 kann aufgrund eines Fabrikationsfehlers leider nicht genutzt werden, was dazu führt, dass in dem Kabelschacht KD1 neben dem Tunnelstromdraht noch die vier Zuleitungen der Siliziumdiode verlegt werden mussten. Bei der Durchführung von STM-Messungen ist deshalb darauf zu achten, dass auf die Durchführung F3 der extra für diesen Zweck angefertigte Erdungsstecker aufgesteckt wird, der die Zuleitungen zur Siliziumdiode auf Masse legt und so das Einkoppeln von Störsignalen auf den Tunnelstrom deutlich reduziert.

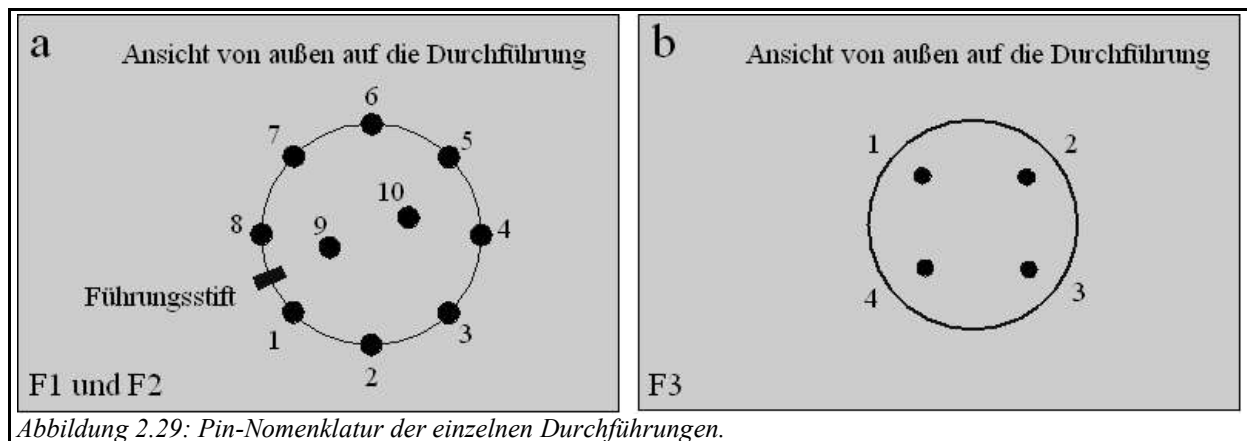
An der Oberseite des Kryostaten befinden sich 8 CF16-Flansche, an die fünf elektrische Durchführungen (F1 bis F3, BNC1 und BNC2), sowie drei mechanische Drehdurchführungen (D1 bis D3) angeschraubt sind. Bei den Durchführungen F1 und F2 handelt es sich um 10-fach, und bei der Durchführung F3 um eine 4-fach Durchführung. Die Verkabelung von der bereits in Abschnitt 2.4.12 beschriebenen Innenseite der in den Rand der Deckenplatte eingesetzten 0,5 mm dicken Molybdänstifte zu den entsprechenden Pins der UHV-Durchführungen, ist in den Abbildungen 2.28 und 2.29 beschrieben. Für das Tunnelstromsignal wird hierbei ein extra für Kälteanwendungen konzipiertes Koaxialkabel [AK] benutzt. Dieses Kabel besitzt einen 0,12 mm dicken Innenleiter aus Kupfer, der nicht, wie sonst bei Koaxialkabeln üblich, von einer aus feinen Kupferdrähten geflochtenen Abschirmung, sondern von einer solchen aus Edelstahl umgeben ist. Die Wärmeleitfähigkeit von Edelstahl ist natürlich deutlich schlechter als diejenige von Kupfer, was eine deutlich geringere Wärmezufuhr über das Kabel zum STM zur Folge hat, als bei der Verwendung eines herkömmlichen Koaxialkabels. Das Tunnelstromsignal wird über eine isolierte BNC-Durchführung (BNC1) durchgeführt, das bedeutet, die Abschirmung des Koaxial-

2 Die Apparatur



kabels hat keinen Kontakt zur Kammermasse. Alle anderen Kontakte erfolgen über teflonisolierten, 0,13 mm dicken Konstantandraht. Dieses Material besitzt eine ähnlich schlechte thermische Leitfähigkeit wie Edelstahl, so dass der Wärmetransport, über die Drähte durch die Kabelschächte, insgesamt möglichst gering ist.

Die benutzte Vierquadranten-Schlitzung des Scanpiezokristalls erfordert das Aufaddieren der Signale für das Z-Signal (vgl. Abschnitt 2.6.2) auf die Scansignale, so dass hierfür keine zusätzliche Leitung benötigt wird. Für den Fall, dass in Zukunft einmal ein Scanner mit einer Fünf-



2 Die Apparatur

elektroden-Schlitzung verwendet werden soll, ist bereits die hierfür nötige Verbindung für das dann separate Z-Signal, von Deckenplattenpin Nr. 4 bis zu einer BNC-Durchführung (BNC2), installiert. Ebenso besteht die Möglichkeit, über Deckenplattenpin Nr. 28 an F2 Pin Nr. 1 noch ein weiteres zusätzliches Signal durch den Kryostaten zu führen.

2.5.2 Die Türen in den Kälteschilden

Der in situ Spitzenwechsel (Abschnitt 2.4.15) und der Probentransfer (Abschnitt 2.5.3) erfordern den freien Zugang bzw. eine freie Sicht auf das im Zentrum des inneren Kälteschildes des Kryostaten befindliche Rastertunnelmikroskop. Hierzu befinden sich zwei entsprechende, über die Drehdurchführungen D1 und D2 (siehe Abbildung 2.28) bedienbare, Doppeltüren in den Kälteschilden, insgesamt also vier einzelne Türen. Genauso wie die Kälteschilde selbst, sind auch die einzelnen Türen aus Aluminium gefertigt, in das zur besseren Bearbeitbarkeit einige Prozent Magnesium einlegiert sind (Werkzeugaluminium). Die entsprechenden vier Segmente wurden aus 1,5 mm dickem Blech hergestellt. Zur Gewährleistung der nötigen Formstabilität, auch bei

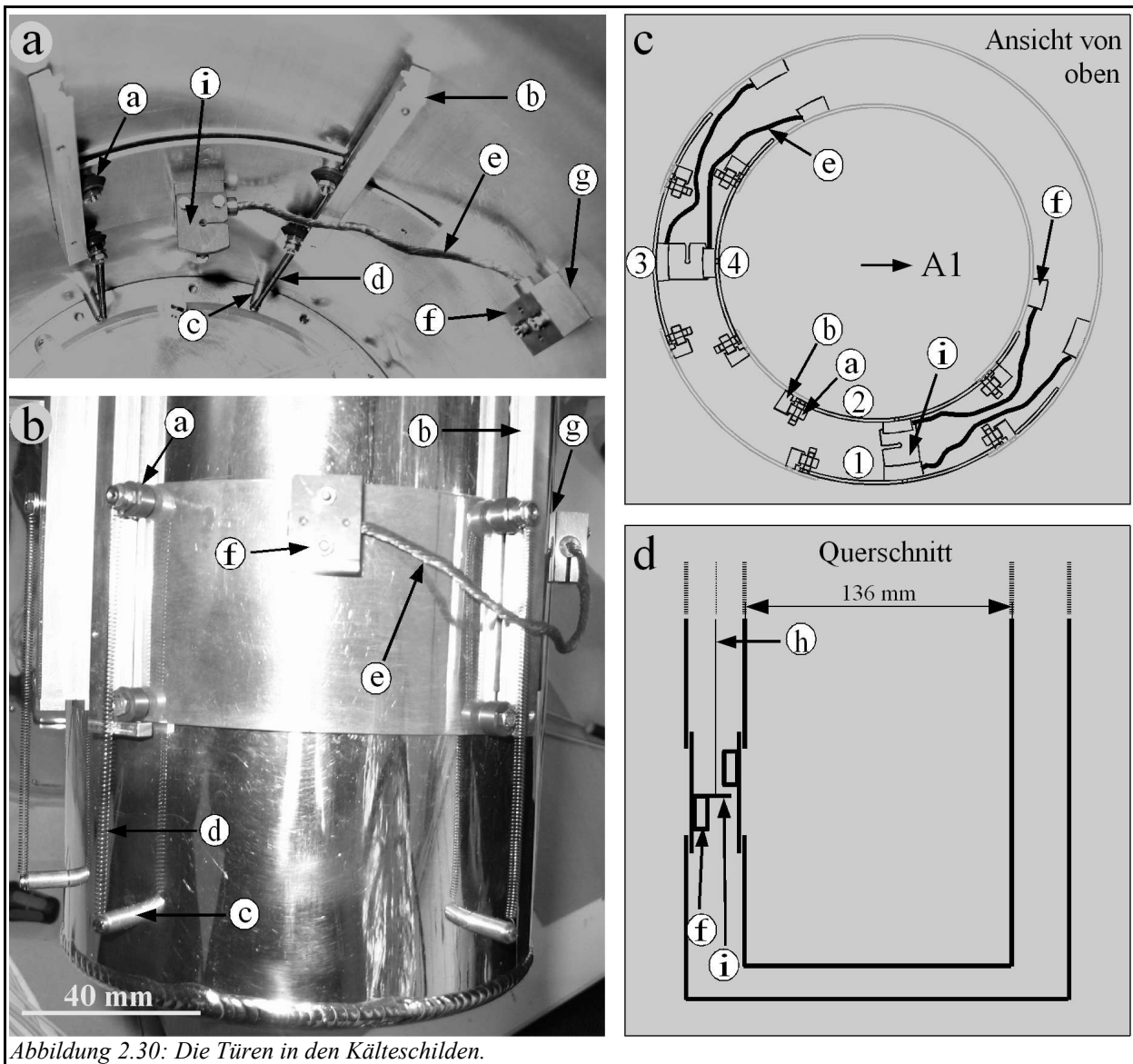


Abbildung 2.30: Die Türen in den Kälteschilden.

2 Die Apparatur

extremen Temperaturschwankungen, wurden sie auf eigens gefertigte Formen mit den entsprechenden Radien geschraubt und einige Stunden bei 400°C getempert. Werkzeugaluminium besitzt bei ca. 370°C einen Rekristallisationspunkt, so dass die Türen nach dem Abkühlen absolut frei von internen, mechanischen Spannungen sind. An die jeweils vier Ecken der Türen sind Rollen aus Vespel SP1 (a) [O] angeschraubt, die in Aluminiumleisten (b) mit entsprechender Profilfräsung geführt werden. Zwischen den Türen und den an den Kälteschilden verschraubten Abstandshaltern (c) sind jeweils zwei Federn (d), die nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren, durch Wickeln eines 0,2 mm dicken Inconeldrahtes [P] über ein M2-Gewinde, hergestellt werden, gespannt, so dass sie die Türen permanent nach unten ziehen. Bei geöffneter, das heißt nach oben geschobener Tür, erhöht sich die wirkende Federkraft, was das nachfolgende Schließen der Tür erleichtert. Es ist wichtig, dass die Türen im Tieftemperaturbetrieb ebenfalls sehr gut gekühlt sind, da sie sonst Wärmestrahlung auf das Rastertunnelmikroskop abgeben. Zu diesem Zweck sind alle Türen über drei Millimeter dicke Kupferlitzen (e) mit dem jeweiligen Kälteschild verbunden. Hierzu sind die Litzen mit Kupferblöcken (f) verbunden, die auf den Türen bzw. Kälteschilden aufgeschraubt werden. Zur Verbesserung des thermischen Kontakts befindet sich zwischen diesen Kontaktflächen 0,2 mm dicke Indiumfolie (g).

Die Türen Nummer eins und zwei bzw. drei und vier (siehe Abbildung 2.30-c) bilden über die Drehdurchführungen D1 und D2 (vgl. Abbildung 2.28-b) bedienbare Doppeltüreinheiten. Auf den Vakuumseiten dieser beiden Drehdurchführungen sind Spulen befestigt, mit denen durch Betätigung der Drehdurchführung ein 0,2 mm starkes Edelstahlseil (h) [AH] auf- und abgewickelt werden kann. Die beiden Edelstahlseile sind berührungsfrei zwischen Helium- und Stickstofftank geführt und mit auf den Kupferblöcken der äußeren Türen aufgeschraubten Vespelplättchen (i) verbunden. Die äußeren Türen sind entlang der Innenseite (vgl. Abbildung 2.30-a), und die inneren Türen entlang der Außenseite (vgl. Abbildung 2.30-b) des jeweiligen Kälteschildes geführt, so dass es möglich ist, mit nur einem Seilzug beide Türen einer Doppeltüreinheit zu öffnen und zu schließen. Im geschlossenen Zustand besteht, zur Minimierung des Wärmetransfers zwischen den äußeren und den inneren Türen, keinerlei mechanischer Kontakt. Beim Öffnen einer Doppeltüreinheit, durch Betätigung einer Drehdurchführung in die entsprechende Richtung, wird zunächst nur die äußere Tür angehoben (siehe Abbildung 2.30-d). Nach zwei bis drei Millimetern greift das Vespelplättchen (i) an die Unterseite des gegenüberliegenden Kupferblocks der inneren Tür, so dass diese bei weiterer Öffnung der Tür mit nach oben gezogen wird.

2.5.3 Der Probentransfer

Wie in Abbildung 2.31-b zu sehen, wird eine entsprechend präparierte Probe mit dem Probenmanipulator (a) durch eine der beiden in den Kälteschilden vorhandenen Doppeltüren in den Kryostaten im Abstand von einigen Millimetern direkt über das arretierte Rastertunnelmikroskop gefahren. Da sich das Heizfilament (b) des Probenhalters genau über dem Zentrum der Probenrückseite befindet, ist die Position des Laufrings richtig, wenn die Verbindungslinie zwischen Scanpiezokristall (c) und Filament eine senkrechte darstellt. Zur Kontrolle der Richtung, parallel zur Blickrichtung auf das STM, ist ein Spiegel (d) derart rechts neben dem STM angebracht, dass sich in diesem ein Blick auf die Vorderseite (e) des Probenhalters zusammen mit dem STM zeigt

2 Die Apparatur

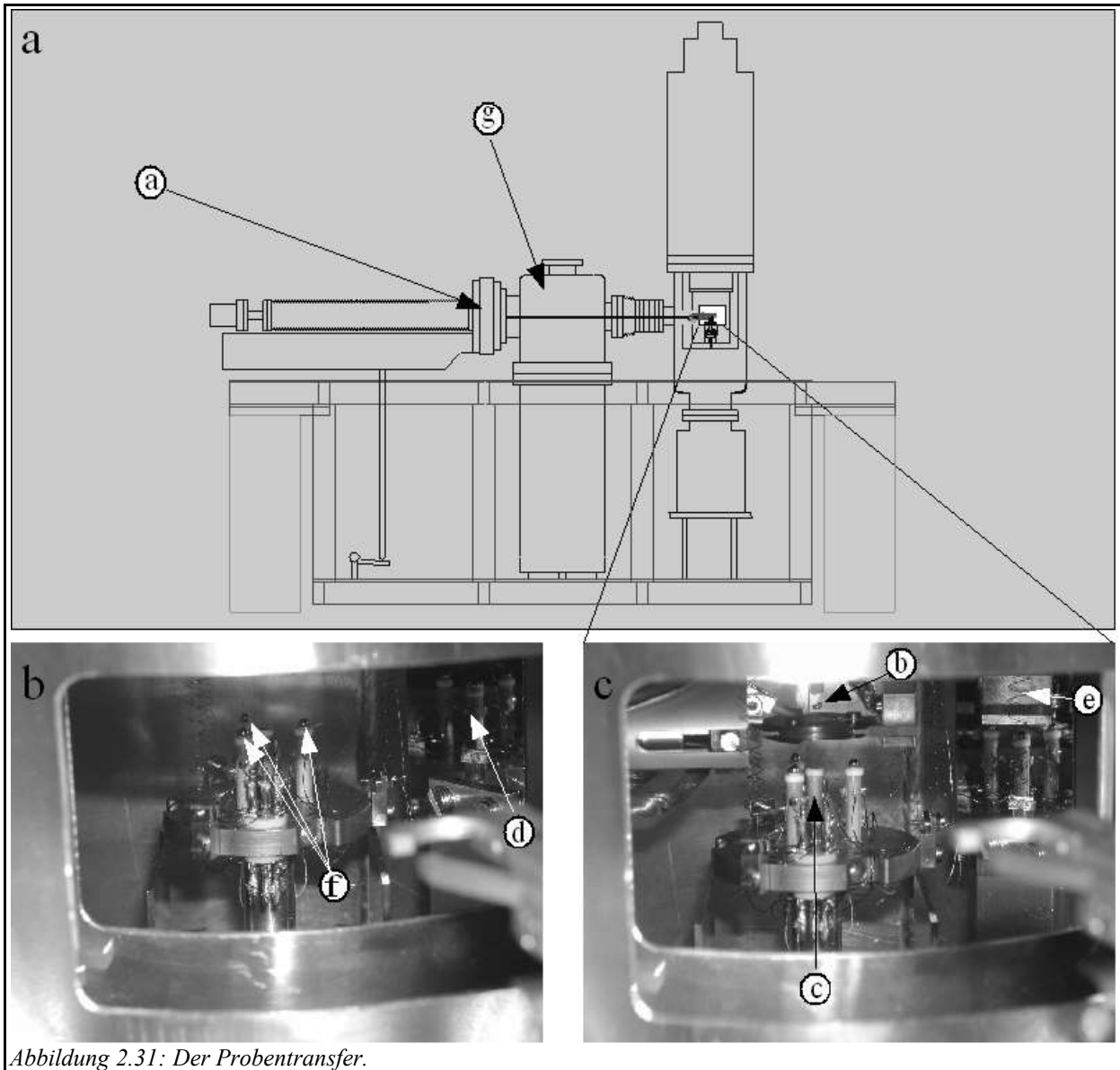


Abbildung 2.31: Der Probentransfer.

(für weitere Details siehe Anhang B). Nach der Einstellung der richtigen Position des Lauf rings, zentrisch über dem STM, wird der Probenhalter mit Hilfe des Manipulators soweit nach unten bewegt, bis sich zwischen Lauf ring und Wolframkarbidkugeln (f) der äußeren drei Piezokristalle ein elektrischer Kontakt messen lässt. Nach dem Öffnen der Saphirzange wird der Probenhalter etwa zwei Millimeter in Richtung des Spiegels und anschließend soweit nach oben bewegt, dass er, über die nun auf den Wolframkarbidkugeln abgelegte Lauf ring-Probenkombination hinweg, zurück in die Präparationskammer (g) gefahren werden kann. Der Rücktransfer der Probe-Lauf ringkombination erfolgt auf die gleiche Weise durch Aufnahme des Lauf rings mit der Saphirzange vom arretierten STM, und anschließender Zurückbewegung des Probenhalters über das STM hinweg in die Präparationskammer. Während der gesamten Dauer des Probentransfers müssen natürlich beide Doppeltüren in den Kälteschilden geöffnet, und die Halogenlampe an der Zange des „wobblesticks“ in Betrieb sein, was den Verbrauch an flüssigem Helium enorm steigert (erkennbar an der Eisbildung an der Heliumrückföhrleitung). Je nach Dauer des Trans-

2 Die Apparatur

fers, reduziert sich die Füllhöhe des Flüssigheliumtanks dabei um 10 bis 25 Millimeter (entsprechend 160 bis 400 Milliliter flüssigem Helium).

2.5.4 Effektivität der Kühlung

Abbildung 2.32-a zeigt den an der STM-Basisplatte, mit der in Abschnitt 2.4.13 beschriebenen Siliziumdiode, gemessenen Temperatur-Zeit-Verlauf, während der Befüllung des Heliumtanks. Hier zeigt sich, dass es wichtig ist, den 16-Liter-Stickstofftank bereits einen Tag vor der Befüllung des inneren Tanks zu füllen, so dass das STM bereits auf etwas über 200 K vorgekühlt ist. Die Erstbefüllung des Heliumtanks dauert unter diesen Voraussetzungen ungefähr 3,5 Stunden und verbraucht etwa 11 bis 12 m³ gasförmiges Helium (entsprechend 15,7 bis 17,1 Liter flüssiges Helium). Unter Berücksichtigung der, nach der Erstbefüllung mit der voll gefüllten 60 Liter-Heliumkanne, im Heliumtank befindlichen acht Liter flüssigem Helium, müssen also zur Erstbefüllung 23,7 bis 25,1 Liter flüssiges Helium aus der Kanne transferiert werden.

Trotz aller bisher beschriebener Maßnahmen zur Optimierung der Kühlung des Rastertunnelmikroskops, beträgt die tiefste erreichbare Temperatur mit arretiertem STM ca. 14 bis 16 K und mit frei hängendem STM ca. 23 bis 26 K.

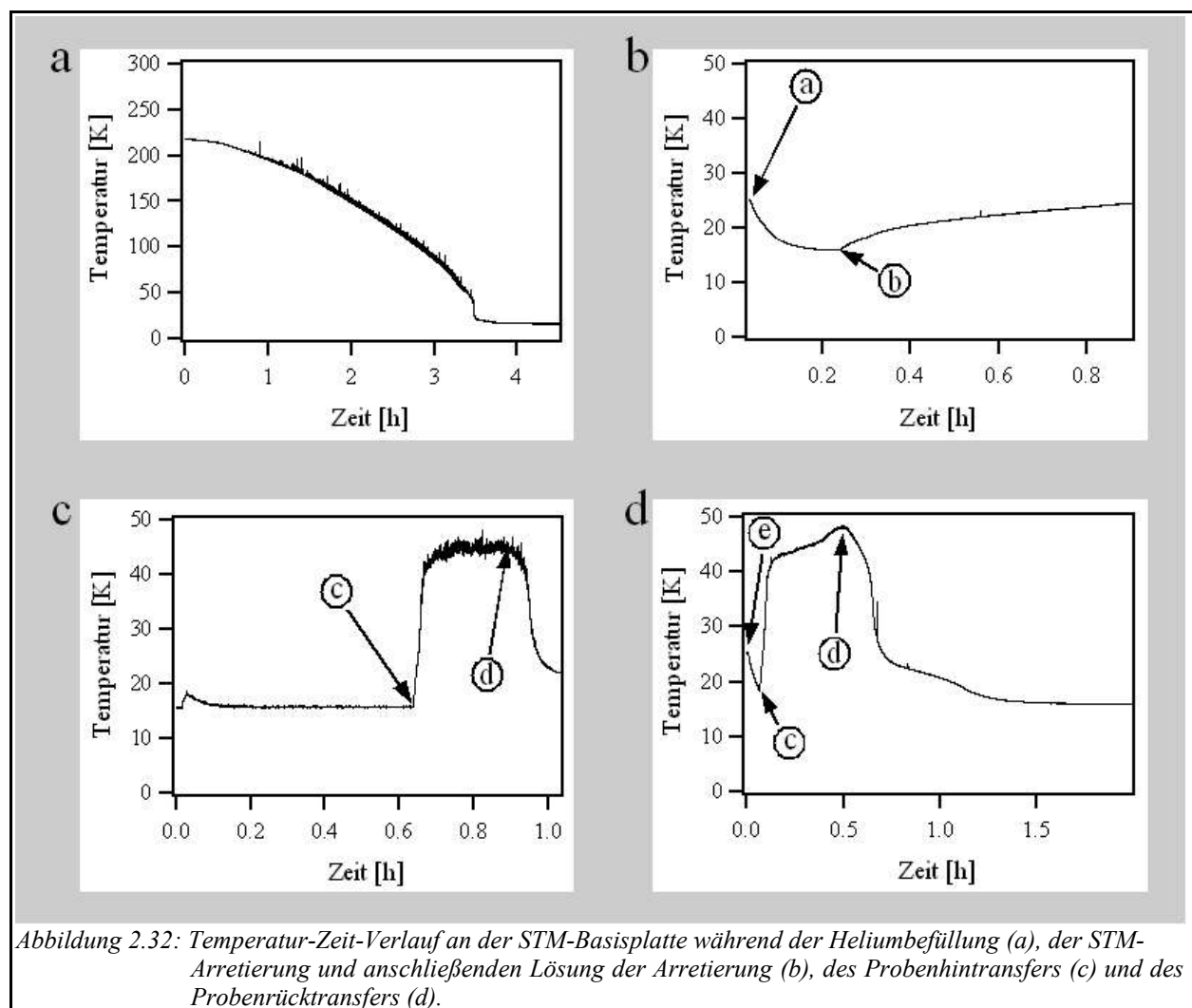


Abbildung 2.32: Temperatur-Zeit-Verlauf an der STM-Basisplatte während der Heliumbefüllung (a), der STM-Arretierung und anschließenden Lösung der Arretierung (b), des Probenhintransfers (c) und des Probenrücktransfers (d).

2 Die Apparatur

Zu Beginn (a), des in Abbildung 2.32-b gezeigten, Temperatur-Zeit-Verlaufs, wurde das STM arretiert, worauf die Temperatur zügig unter 20 K abfällt. Nach etwa 15 Minuten (b) wurde die Arretierung des STMs wieder gelöst, worauf die Temperatur langsam wieder auf 25 K steigt. Da das STM im frei hängenden Zustand so gut wie keinen mechanischen Kontakt zu seiner Umgebung hat (lediglich über die drei sehr dünnen Inconelfedern), zeigt dieses Verhalten, dass das Rastertunnelmikroskop einer erhöhten Wärmestrahlung ausgesetzt ist, was zu einem langsamen Temperaturanstieg nach dem Lösen der Arretierung und schließlich zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts bei ungefähr 23 K führt. Im arretierten Zustand kann die über diese Strahlung transportierte Wärme über den mechanischen Kontakt mit dem Arretiermechanismus und damit dem inneren Kälteschild abgeführt werden, so dass sich in dem Fall das thermische Gleichgewicht bei 14 bis 16 K einstellt. Zur Verbesserung der Wärmeleitung über alle thermisch wichtigen Schraubkontakte, wurde zwischen die relevanten Kontaktflächen eine aus 1,5 mm dickem Indiumdraht [P] hergestellte, etwa 0,2 mm dicke, Folie gelegt. Relevante Kontaktflächen sind zum Beispiel die Verschraubung des inneren Kälteschildes an den Boden des Heliumtanks, der Kontakt des den Arretiermechanismus beinhaltenden Kupferzylinders mit dem Boden des inneren Kälteschildes, oder auch die Kontakte der die Türen kühlenden Kupferlitzen mit den Kälteschilden. Indium ist ein sehr weiches Material, welches sich beim Zusammenquetschen hervorragend an die beiden Kontaktflächen anpasst und so einen optimalen Wärmeleitkontakt herstellt. Auch die Verwendung von Indium an den benannten Stellen, führt zu keiner Verbesserung der Kühlung des STMs. Dies lässt nur den Schluss zu, dass eine schlechte Kühlung der Türen in den Kälteschilden die Hauptursache für die oben beschriebene Wärmestrahlung ist. Die verwendete, drei Millimeter dicke Kupferlitze, ist als Kältebrücke zwischen Kälteschild und Tür offensichtlich zu dünn. Zur Erreichung von Temperaturen unter zehn Kelvin, ist eine Neukonstruktion dieser Kältebrücken, sowie eventuell eine Graphitierung des 4 K-Schildes von innen, notwendig. Abbildung 2.32 c und d zeigen den Temperatur-Zeit-Verlauf während des Transfers der Probelaufringkombination ins heliumgekühlte STM bzw. aus dem heliumgekühlten STM heraus. Die Saphirzange des Probenhalters sollte dabei immer mit der vorhandenen Stickstoffkühlung bestmöglichst vorgekühlt werden. Die hier gezeigten Temperatur-Zeit-Verläufe sind während des ersten Transfers mit befülltem Kryostaten gemessen worden, der natürlich aufgrund fehlender Übung sehr lange gedauert hat. Mit etwas Übung ist das Ablegen bzw. Aufnehmen der Probe in weniger als fünf Minuten zu schaffen, was am grundsätzlichen Verlauf der Temperatur währenddessen jedoch nichts ändert. Nach dem Öffnen der Türen (c) steigt die Temperatur sehr schnell auf über 40 K und nach dem Schließen der Türen (d) kühlt das STM langsam wieder ab. Zum Zeitpunkt e wird das STM arretiert, wodurch die Temperatur zunächst schnell von ca. 25 K auf unter 20 K sinkt.

2.6 Die STM-Steuerelektronik

Das STM wird mit einer *SPM 100*-Einheit der Version 8G [AL, AM] angesteuert. Hierbei handelt es sich um eine sehr flexible Steuerelektronik für alle Arten von SPM-Methoden (SPM steht für „*scanning probe microscopy*“ und bezeichnet ganz allgemein alle Rastersonden-Methoden). Die *SPM 100*-Einheit selbst beinhaltet alle nötigen Komponenten, wie zum Beispiel einen

2 Die Apparatur

digitalen Signalprozessor (DSP), Hochspannungsendstufen, Digital-Analog-Wandler etc. in Form von Steckkarten, die einzeln entnommen werden können. Ein Rechner mit der entsprechenden Software (Version *SPM32 2002.7c*) kommuniziert sowohl über eine *Ethernet*-Verbindung, als auch über eine *DT2821*-ISA-Steckkarte [AN] mit der *SPM 100*, so dass, bis auf die Einstellungen für den Regler der Rückkopplungsschleife („*feedback loop*“), sowie für die Werte von Biasspannung und Tunnelstrom, alle Parameter über die Software eingestellt werden können, und der Computer also letztlich die zentrale Bedienungseinheit darstellt.

Die *SPM 100*-Einheit eignet sich auch zur Ansteuerung eines „*beetle*“-Typ STMs. In diesem Fall wird für das Grobannäherungssignal allerdings ein zusätzlicher Spannungsteiler (*PPC 100*) benötigt (vgl. Abschnitt 2.6.3).

Es stehen zwei, über die Software konfigurierbare, 12bit und ein 16bit Digital-Analog-Wandler zur Verfügung, die zum Beispiel dazu benutzt werden können, zusätzliche Signale auf die Biasspannung zu addieren, wozu wiederum zwei entsprechende Addierer vorhanden sind. Dies ist zum Beispiel notwendig bei einer Reinigung der Spitze durch einen kurzen Strompuls, oder auch bei der Durchführung tunnelspektroskopischer Messungen (siehe Abschnitt 3.2). Weiterhin bestehen Anschlussmöglichkeiten für diverse externe Geräte, wie zum Beispiel eines bei der Tunnelspektroskopie benötigten Lock-In-Verstärkers.

Insgesamt können bei der Durchführung von Messungen bis zu sieben Kanäle gleichzeitig aufgenommen werden. Dies können sowohl Bildinformationen, wie zum Beispiel Oberflächentopographie und das entsprechende Strombild, als auch spektroskopische Informationen sein.

2.6.1 Der Vorverstärker

Zur Verstärkung des Tunnelstromsignals dient ein zweistufiger Vorverstärker des Typs *IVP200* [AL], wobei die erste Verstärkerstufe einen Strom-Spannungswandler darstellt. Die Kombination aus beiden Verstärkungsstufen ergibt die Gesamtverstärkung des Eingangssignals von 10^9 V/A, d.h. ein Eingangssignal von zum Beispiel 100 pA entspricht einem Ausgangssignal von 100 mV. Der Vorverstärker verfügt – zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses – über einen Filter, dessen Bandbreite wahlweise auf unendlich (der Filter ist ausgeschaltet), 150 kHz, 50 kHz, 15 kHz, 5 kHz, 1,5 kHz oder 500 Hz eingestellt werden kann. Eine sehr große Bandbreite erlaubt zwar die Verarbeitung hochfrequenter Signale (z.B.: ein extrem schnelles Scannen), führt allerdings zu einem erhöhten Grundrauschen. Eine sehr kleine Bandbreite verringert hingegen das Grundrauschen, hochfrequente Signale können aber nicht mehr verarbeitet werden (es ist zum Beispiel nur noch eine sehr langsame Scanbewegung möglich).

Als guter Kompromiss hat sich eine Bandbreite von 5 kHz erwiesen. Hierbei ist das Signal-Rausch-Verhältnis hervorragend, es sind ausreichend schnelle Scanbewegungen möglich, und aufgrund der Dämpfung des Filters von 6dB pro Oktave, können bei der Tunnelspektroskopie (siehe Abschnitt 3.2) Modulationsfrequenzen bis ungefähr 15 kHz verwendet werden.

2.6.2 Kabelführung von der Elektronik zu den Durchführungen

Die zwölf Elektroden der drei äußeren Piezokristalle sind über die Durchführungen F1 und F2 in der in Tabelle 2.2 gezeigten Weise mit dem Spannungsteiler *PPC 100* verbunden. Die vier

2 Die Apparatur

Scansignale, das Signal für die Biasspannung und den Z-Offset gehen direkt von der *SPM 100* über die entsprechenden Pins der Durchführung F2 bzw. F1 zu den vier Quadranten des Scanpiezokristalls, den Wolframkarbidkugeln und den Innenelektroden der drei äußeren Piezokristalle.

Das Tunnelstromsignal geht zunächst von der isolierten BNC-Durchführung BNC1 in den oben beschriebenen Vorverstärker, und von dort gemeinsam mit der Vorverstärker-Spannungsversorgung in die mit Preamp bezeichnete Buchse der *SPM 100*.

Durchführung	Pin	PPC 100 [Kabelfarbe, Strang]	SPM 100
BNC1	Leiter	-	Preamp
F1	1	-	Z-Offset
F1	2	C [grün/ schwarz, #1]	-
F1	3	D [rot/ schwarz, #1]	-
F1	4	B [orange/ schwarz, #1]	-
F1	5	A [weiß/ schwarz, #1]	-
F1	6	H [grün, #1]	-
F1	7	J [rot, #1]	-
F1	8	G [orange, #1]	-
F1	9	F [weiß, #1]	-
F1	10	-	Bias
F2	2	-	Scan +Y
F2	3	-	Scan -Y
F2	4	-	Scan -X
F2	5	-	Scan +X
F2	6	N [grün, #2]	-
F2	7	P [rot, #2]	-
F2	8	M [orange, #2]	-
F2	9	L [weiß, #2]	-

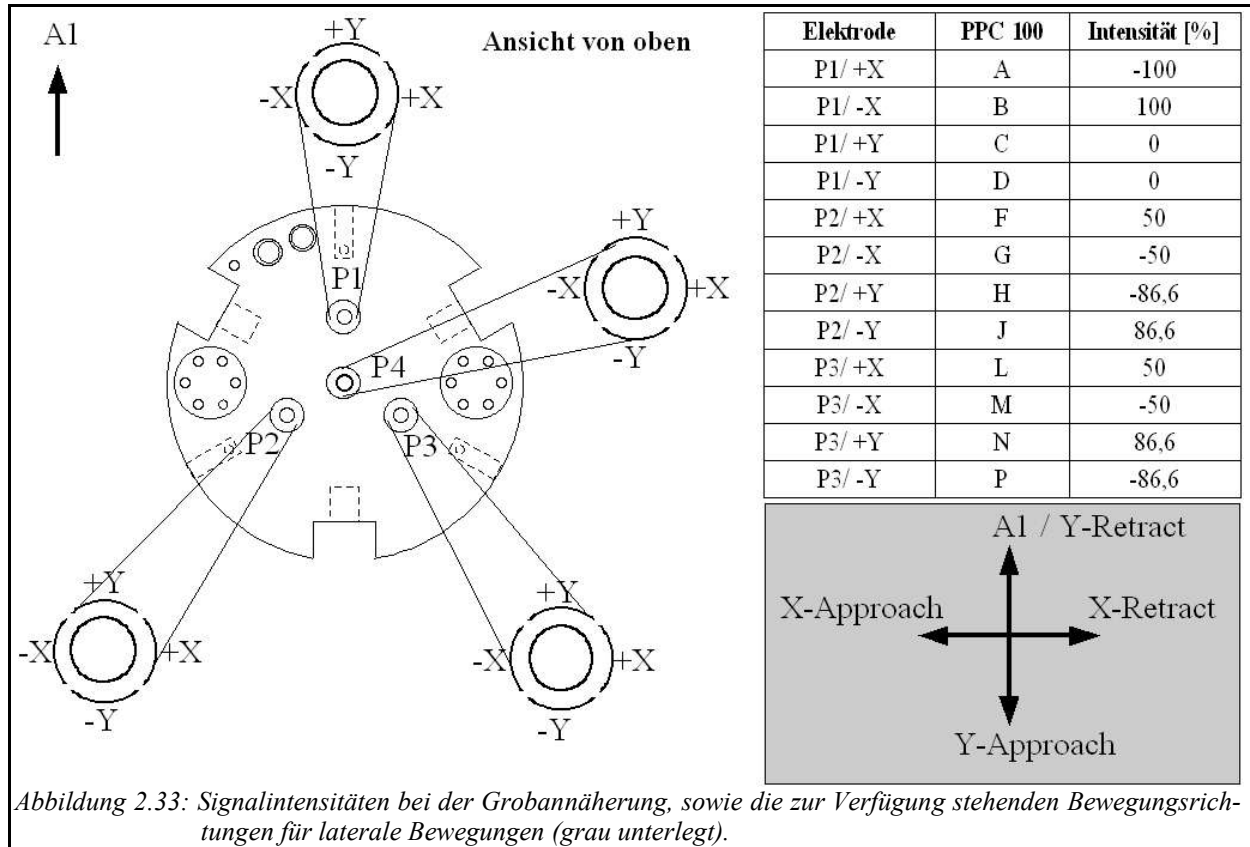
Tabelle 2.2

Es ist unbedingt zu beachten, dass bei der verwendeten Scankopf-Konfiguration (RHK-Nomenklatur: H) die Werte für X- und Y-Offset zu den vier Scansignalen hinzuaddiert werden, weshalb die entsprechende Funktion in der Steuersoftware aktiviert sein muss.

2.6.3 Die Grobannäherung und die laterale Bewegung

Die gewählte Orientierung der Piezokristallelektroden erfordert, zur Erzeugung einer Rotation des Lauftrings, wie sie bei der Annäherung und dem Zurückfahren der Spitze nötig ist, eine Aufspaltung des Grobannäherungssignals aus der *SPM 100*, wozu der zusätzliche Spannungsteiler (*PPC 100*) dient. Durch Anlegen sägezahnförmiger, phasengleicher und paarweise entgegengesetzt polarisierter Signale, mit der in Abbildung 2.33 gezeigten Intensitätsverteilung, an die zwölf

2 Die Apparatur



Elektroden der drei äußeren Piezokristalle, wird eine tangentielle Bewegung und damit eine Rotation des Laufrings erreicht. Es handelt sich hierbei um einen so genannten Trägheitsantrieb: Die Piezokristalle werden zunächst langsam tangential ein wenig ausgelenkt, wobei der Laufring um den gleichen Betrag rotiert. Danach führt ein schnelles Zurückbewegen der Piezokristalle auf ihre Ausgangspositionen dazu, dass der Laufring aufgrund seiner Trägheit in der rotierten Position verharrt. Die ständige Wiederholung dieses Vorgangs, lässt den Laufring makroskopisch sichtbar rotieren. Während des Annäherns der Spitze, ist der Scanzpiezokristall so weit wie möglich zurückgezogen, um ein unkontrolliertes Hereinfahren der Spitze in die zu untersuchende Oberfläche zu vermeiden. Nach drei bis fünf Annäherungsschritten wird der Scanzpiezokristall unter „feedback loop“-Kontrolle so weit wie möglich Richtung Oberfläche ausgelenkt, damit, im Falle der Detektion des Tunnelstroms, der Annäherungsvorgang rechtzeitig abgebrochen werden kann. Beim Zurückfahren der Oberfläche von der Spitze, kann dieser Zwischenschritt natürlich unterbleiben, da hier nicht die Gefahr einer Kollision mit der Spitze besteht. Bei Raumtemperatur reichen sowohl für die Annäherung, als auch für das Zurückfahren, Signalintensitäten bis maximal ± 60 V, bei einer Periodendauer des Sägezahnsignals von vier Millisekunden. Bei heliumbefülltem Kryostaten sind für die Annäherung Signalintensitäten bis ± 80 V, bei einer Periodendauer von ebenfalls vier Millisekunden, ausreichend. Für das Zurückfahren sind nun allerdings Signale mit Intensitäten bis ± 140 V und einer Periodendauer von zwei Millisekunden an den Quadranten, und das zusätzliche Anlegen eines weiteren, 60 V großen, phasengleichen Sägezahnsignals an die Innenelektroden der drei äußeren Piezokristalle (Z-Offset) notwendig. Das Anlegen dieses zusätzlichen Signals verursacht ein Anheben des gesamten Laufrings wäh-

2 Die Apparatur

rend der langsamen Auslenkphase, was einen Verbleib des Laufrings in der rotierten Position nach dem Zurückschnellen der Piezokristalle in die Ausgangslage begünstigt.

An dem Spannungsteiler *PPC 100* befindet sich ein Wahlschalter, um zwischen einer Rotation (Position Z) und einer lateralen Bewegung des Laufrings (Position X oder Y) auszuwählen. Zur lateralen Bewegung ist jedoch weder bei Raumtemperatur, noch bei tiefer Temperatur, ein zusätzliches Signal auf Z-Offset nötig. Es eignen sich die jeweils für die Annäherung benutzten Bewegungsparameter (siehe auch Anhang A). Das selbe Sägezahnsignal der *SPM 100*-Einheit, welches zur Annäherung bzw. zum Zurückfahren der Probe dient, wird auch für laterale Bewegungen genutzt. Durch Drehen des Wahlschalters auf die X- oder Y-Position, wird der Spannungsteiler überbrückt, und das Signal entweder gleichermaßen auf die in Abbildung 2.33 mit X oder auf die mit Y bezeichneten Elektroden gelegt, so dass entweder eine Bewegung des Laufrings in X- oder in Y-Richtung entsteht. Das Starten der Annäherung (approach) bzw. des Zurückfahrens (retract) in der SPM-Steuersoftware, entspricht nun dem Start einer Bewegung entlang den in Abbildung 2.33 grau unterlegten Richtungen. Bei der Benutzung des Zurückfahrens zur lateralen Bewegung, muss unbedingt darauf geachtet werden, dass die Entfernung zwischen Spitze und Probe groß genug ist, da diese Bewegung ohne „Feedback-Loop“-Kontrolle erfolgt, das heißt bei einem Kontakt zwischen Spitze und Probe würde die Bewegung nicht stoppen, und somit die Spitze völlig zerstört werden.

2.7 Der Verdampfer

An der Präparationskammer (vgl. Abschnitt 2.1) ist ein eigens konstruierter Verdampfer zur Durchführung von Epitaxieexperimenten angebracht. In Abbildung 2.34 b ist eine Schemazeichnung dieses Gerätes gezeigt. Die zentrale Einheit ist ein Aluminiumoxidtiegel (a) [AE], bestehend aus zwei voneinander durch eine etwa 1 mm starke Wand getrennten, unterschiedlich großen und an den Enden offenen Hohlzylindern. Der obere Hohlzylinder beinhaltet das Verdampfungsgut (b), in den unteren wird eine 2 mm dicke und ca 10 mm lange Zweilochkeramik [AE] (c) gesteckt. Durch die beiden Löcher der Keramik werden die beiden Drähte eines Typ-K-Thermoelementes geführt, deren Enden zu einer ungefähr 0,5 - 0,8 mm großen Kugel (d) verschweißt sind. Zwei in einer Aluminiumoxid-Keramik (e) verankerte Molybdänstifte (f),

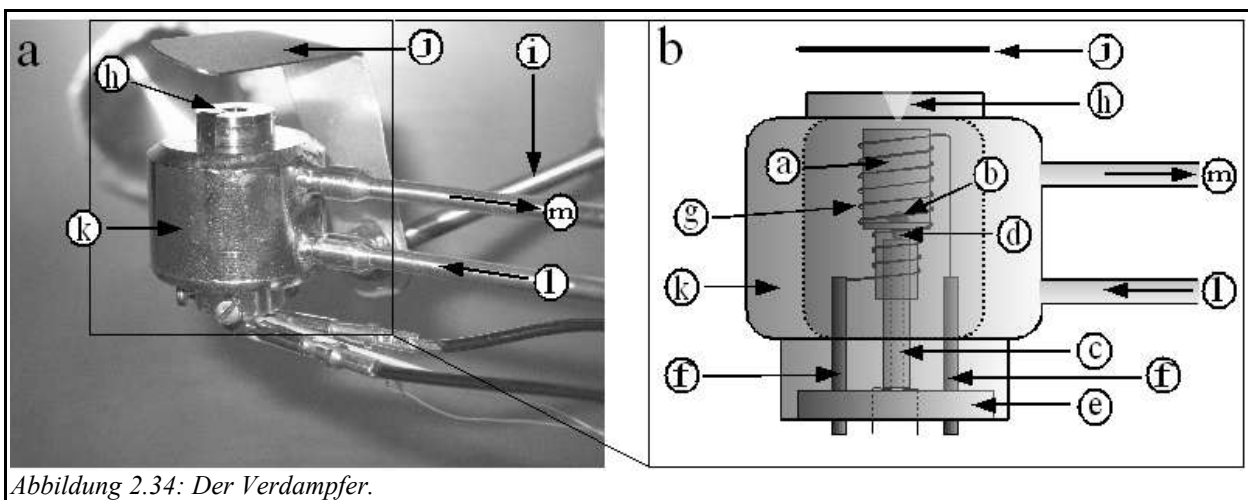


Abbildung 2.34: Der Verdampfer.

2 Die Apparatur

dienen als Stromzufuhr und Befestigungspunkte für das aus 0,25 mm dickem Wolframdraht [P] gefertigte Heizfilament (g). Zur Erzeugung eines guten thermischen Kontakts, muss das Heizfilament sehr eng um den Aluminiumoxidtiegel gewickelt sein. Die Punktverschweißung des Heizfilaments mit den Molybdänstiften muss so sein, dass der Tiegel unter Spannung auf der Zweilochkeramik steht, so dass das Thermoelement (d) fest auf die Zwischenwand des Tiegels gedrückt wird und sich in unmittelbarer Nähe zum Verdampfungsgut befindet. Das verdampfte Material tritt durch eine kegelförmige Blende (h) in die Kammer. Einige Millimeter oberhalb der Blende befindet sich ein über eine Drehdurchführung (i) bedienbarer „shutter“, mit dem der Strahl der verdampfenden Teilchen wahlweise durchgelassen oder abgeschattet, und so eine definierter Aufdampfzeit eingestellt werden kann.

Die zentrale Verdampfereinheit ist von einem doppelwandigen Edelmantel (k) umgeben, durch den, über zwei angelötete Edelstahlrohre, flüssiger Stickstoff zu- (l) und abgeführt (m) werden kann, um ein zu starkes Erwärmen des gesamten Verdampfers und damit einen Druckanstieg in der UHV-Kammer zu verhindern. Der flüssige Stickstoff wird während des Betriebs des Verdampfers, mit Hilfe einer Membranpumpe, permanent durch den Kühlmantel (k) gesaugt.

Heizfilamentstrom [A]	Temperatur [K]	Kammerdruck [mbar]
2	670	$1,1 \cdot 10^{-10}$
2,5	880	$1,3 \cdot 10^{-10}$
2,7	930	$1,3 \cdot 10^{-10}$
3	1030	$1,5 \cdot 10^{-10}$
3,2	1090	$1,6 \cdot 10^{-10}$
3,4	1150	$2,5 \cdot 10^{-10}$
3,5	1200	$3 \cdot 10^{-10}$
3,8	1300	$3 \cdot 10^{-9}$
4,7	1400	$4,5 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 2.3

Der Verdampfer zeigt, ohne Verdampfungsgut (mit leerem Aluminiumoxidtiegel) und bei Betrieb der Stickstoffkühlung, das in Tabelle 2.3 dargestellte Verhalten. Heizfilamentströme zwischen 2 und 4,7 A reichen aus, um den Tiegel auf Temperaturen zwischen 670 und 1400 K zu heizen. Es ist zu beachten, dass die Temperaturmessung mit dem Thermoelement (d), nach einer Änderung des Heizfilamentstroms, mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung verbunden ist, da es ein wenig dauert, bis thermisches Gleichgewichts zwischen dem Heizfilament, dem Tiegel und dem Thermoelement besteht. Bis zu einer Temperatur von 1150 K, arbeitet die Stickstoffkühlung so effektiv, dass der Kammerdruck kaum merklich ansteigt. Bei höheren Temperaturen reicht die Kühlleistung offensichtlich nicht mehr aus, um einen Temperaturanstieg und damit ein Ausgasen des gesamten Verdampfers zu verhindern, was dann zu einem deutlichen Druckanstieg bis auf $4,5 \cdot 10^{-8}$ mbar bei 1400 K führt. Zum Schutz des wenig temperaturstabilen Silberlots der Lötstellen zwischen dem Kühlmantel und den Kühlleitungen, wurde auf einen Test des Verdampfers bei Temperaturen über 1400 K verzichtet.

3

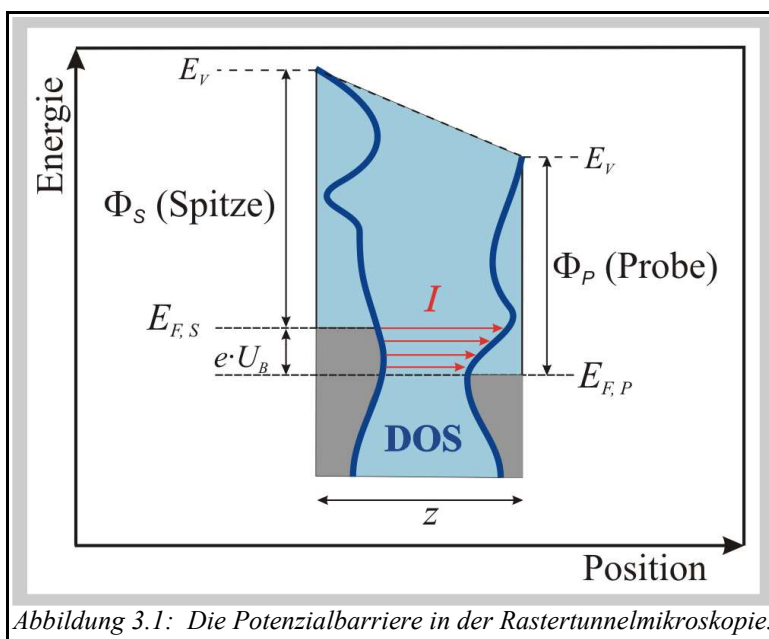
Verwendete Messmethoden

Das Quadropolmassenspektrometer (QMS) diente bei den in dieser Arbeit gezeigten Messungen lediglich zur Durchführung von Restgasanalysen, der Überprüfung der Reinheit von in die Kammer dosierten Gasen sowie zur Detektion von Helium bei der Suche nach Undichtigkeiten im Vakuumsystem. Mit dem Augerelektronenspektrometer (AES) wurde die Elementzusammensetzung der untersuchten Oberflächen qualitativ untersucht, zum Beispiel zur Prüfung auf Reinheit oder zur Detektion aufgedampfter Materialien. Die Massenspektroskopie und die Augerelektronenspektroskopie wurden also im Wesentlichen als Präparationshilfen verwendet und sind zum Verständnis der hier präsentierten Ergebnisse nicht unmittelbar notwendig. Aus diesem Grund sollen die diesen beiden Methoden zugrunde liegenden physikalischen Gesetze und Messprinzipien hier nicht näher erläutert, sondern nur auf die entsprechende Literatur verwiesen werden [z.B. 24].

Die zentralen Methoden dieser Arbeit sind die Rastertunnelmikroskopie, oder engl. „*scanning tunneling microscopy*“ (STM), und die damit eng verwandte Rastertunnelspektroskopie, oder engl. „*scanning tunneling spectroscopy*“ (STS). Diese beiden Methoden sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.1 Die Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde 1982 von BINNIG und ROHRER entwickelt [18]. Es handelt sich hierbei um eine oberflächensensitive Methode, mit der es möglich ist, Realraumbilder mit bis zu atomarer Auflösung von Oberflächenstrukturen elektrisch leitender Proben aufzunehmen.



Eine im Idealfall atomar scharfe Metallspitze (Präparation siehe Abschnitt 2.4.14), das heißt am äußersten Ende der Spitze befindet sich ein einzelnes Atom, wird bis auf einige hundert Picometer an eine elektrisch leitende Probenoberfläche angenähert. Abbildung 3.1 skizziert vereinfacht die elektronischen Verhältnisse einer solchen Situation. Die Bandstrukturen von Spitze und Probe sind schematisch als „*density of states*“ (DOS)-Kurven eingezeichnet.

3 Verwendete Messmethoden

Durch Anlegen einer Spannung U_B (Biasspannung) zwischen der Spitze und der Probe, verschieben sich deren FERMI-Niveaus um den Betrag eU_B gegeneinander. Elektronen können, bei entsprechend kleinem Abstand z zwischen Spitze und Probe, von besetzten elektronischen Zuständen des einen elektrischen Leiters in unbesetzte elektronische Zustände des anderen tunneln, ohne dass ein mechanischer Kontakt zwischen den beiden besteht. Der weitaus größte Teil der Elektronen tunnelt hierbei elastisch, d.h. sie tunnelt in einen Zustand gleicher Energie. Die Breite der durchtunnelten Potenzialbarriere wird durch den Abstand z zwischen Spitze und Probe, die Höhe durch die gemittelten Austrittsarbeiten Φ_S und Φ_P von Spitze und Probe und der angelegten Biasspannung bestimmt. Der aufgrund dieses quantenmechanischen Effekts fließende Tunnelstrom I , beträgt nach einem störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung [19]:

$$I = 2 \frac{\pi}{\hbar} e \sum_{\mu, \nu} [f(E_\nu) - f(E_\mu)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu + eU_B - E_\mu) \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Hierbei ist $f(E)$ die FERMI-Funktion, U_B die angelegte Biasspannung und $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den Zuständen Ψ_μ und Ψ_ν von Probe und Spitze, welches zusätzlich berechnet werden muss. E_μ ist der Energieeigenwert des Zustandes Ψ_μ , relativ zum FERMI-Niveau der Probe $E_{F,P}$ und E_ν der Energieeigenwert des Zustandes Ψ_ν , relativ zum FERMI-Niveau $E_{F,S}$ der Spitze. Durch Ersatz der FERMI-Funktionen durch ihre Null-Kelvin-Werte, also Stufenfunktionen, und Beschränkung auf kleine Biasspannungen, vereinfacht sich Gl. 3.1 zu:

$$I = 2 \frac{\pi}{\hbar} e^2 U_B \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad \text{Gleichung 3.2}$$

BARDEEN [20] konnte zeigen, dass sich das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ in Gleichung 3.2 unter bestimmten Voraussetzungen wie folgt beschreiben lässt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2} m \int dS \cdot (\Psi_\mu^{cc} \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^{cc}) \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Es wird über die gesamte Oberfläche S integriert. Der Zusatz cc steht für konjugiert komplex. Eine ideale Spitze stellt einen mathematischen Punkt r_S als Quelle für den Tunnelstrom dar. In diesem Fall ist $M_{\mu\nu}$ proportional zur Amplitude von Ψ_μ , wodurch sich aus Gleichung 3.2 für den Tunnelstrom I ergibt:

$$I \propto \sum_{\mu} |\Psi_\mu(r_S)|^2 \delta(E_\mu - E_F) \equiv \rho_P(r_S, E_F) \quad \text{Gleichung 3.4}$$

$\rho_P(r_S, E_F)$ steht für die lokale Zustandsdichte (LDOS) am FERMI-Niveau der Probenoberfläche. Die Spitze als mathematischen Punkt aufzufassen, ist physikalisch nicht sinnvoll, weshalb TERSOFF und HAMANN [21, 22] ein Modell für den Tunnelprozess unter Annahme einer ausgedehnten Spitze entwickelt haben. Das Ende der Spitze wird als halbkugelförmig (Radius = R) angenommen, und durch ein kugelsymmetrisches Potential modelliert (s-Wellen-Modell). Es zeigt sich, dass auch unter diesen Voraussetzungen Gleichung 3.4 ihre Gültigkeit behält. Zusätzlich besteht allerdings nun eine Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitzenradius R , da gezeigt

3 Verwendete Messmethoden

werden kann, dass $|\Psi_\mu(r_S)|^2$ proportional zu $e^{-2k(R+z)}$ ist. k ist hierbei die so genannte inverse Abklinglänge $\hbar^{-1}(2m\Phi)^{1/2}$ und z der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche. Φ ist das arithmetische Mittel aus den Austrittsarbeiten der Spitze und der Probenoberfläche und m die Masse des Elektrons.

Der Tunnelstrom ist also – für konstante Barrierenbreite – in erster Näherung proportional zu $\rho_P(r_S, E_F)$, der lokalen Zustandsdichte (LDOS) am FERMI-Niveau der Probenoberfläche. In analoger Weise, wie sich Gleichung 3.4 aus Gleichung 3.1 unter den beschriebenen Voraussetzungen, insbesondere unter der Annahme einer sehr kleinen Biasspannung, ableiten lässt, gelingt dies, wie durch LANG [23] gezeigt, auch wenn größere Biasspannungen und eine ausge dehnte Spitze angenommen werden:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+eU_B} dE \rho_P(r_S, E) \rho_S(E - eU_B) \quad \text{Gleichung 3.5}$$

$$\text{mit: } \rho_P(r_S, E) = \rho_P(E) T \approx \rho_P(E) \exp \left[-z \sqrt{4 \frac{m}{\hbar^2} (\Phi_P + \Phi_S + eU_B - 2E)} \right] \quad \text{Gleichung 3.6}$$

T steht hierbei für die Transmissionswahrscheinlichkeit. Die Integration in Gleichung 3.5 erfolgt über alle Zustände von Spitze und Probe, die bei einer angelegten Biasspannung von U_B zum Tunnelstrom beitragen können, wodurch sich näherungsweise eine lineare Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Biasspannung ergibt. ρ_P und ρ_S stehen für die Zustandsdichten von Probe und Spitze und z für den Abstand zwischen Spitze und Probe. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von z lässt sich dazu benutzen, Aussagen über die Oberflächenstruktur der Probe zu machen. Mit Hilfe piezoelektrischer Stellelemente (siehe Abschnitt 2.4.1) wird die Spitze bei konstanter Biasspannung zeilenweise über einen, von wenige Quadratnanometer bis etwa einen Quadratmikrometer großen Ausschnitt der Probenoberfläche bewegt, wobei der Tunnelstrom permanent gemessen und als Eingangsgröße für einen Regelkreis verwendet wird. Der Tunnelstrom liegt meist im Picoampere- bis niedrigen Nanoampere-Bereich und muss entsprechend verstärkt werden. Abbildung 3.2 zeigt die bei der Tunnelmikroskopie möglichen Rastermodi:

Im „*constant height*“-Modus ist die Z-Position (Höhe) der Spitze während der seitlichen Scanbewegung konstant. Aufgrund der vorhandenen Oberflächentopographie und eventueller lokaler Unterschiede in der elektronischen Zustandsdichte, ändert sich dabei der fließende Tunnelstrom. Trägt man nun in einem kartesischen Koordinatensystem die Position der Spitze in der X/Y-Ebene, und den entsprechenden, an dieser Stelle gemessenen Tunnelstrom auf der Z-Achse auf, so erhält man ein dreidimensionales Bild. Ein solches, so genanntes Strombild, zeigt Regionen, an denen ein großer Tunnelstrom gemessen wurde als Erhebungen und solche eines kleinen Stroms als Vertiefungen. In diesem „Rastermodus“ muss der Regler entweder ausgeschaltet oder so langsam eingestellt werden, dass er überhaupt nicht mehr auf eine Stromveränderung reagiert.

Der „*constant current*“-Modus erfordert hingegen eine sehr schnelle Regelung, da, durch Anlegen von entsprechenden Spannungen an den Piezokristall, die Spitze so über die Oberfläche

3 Verwendete Messmethoden

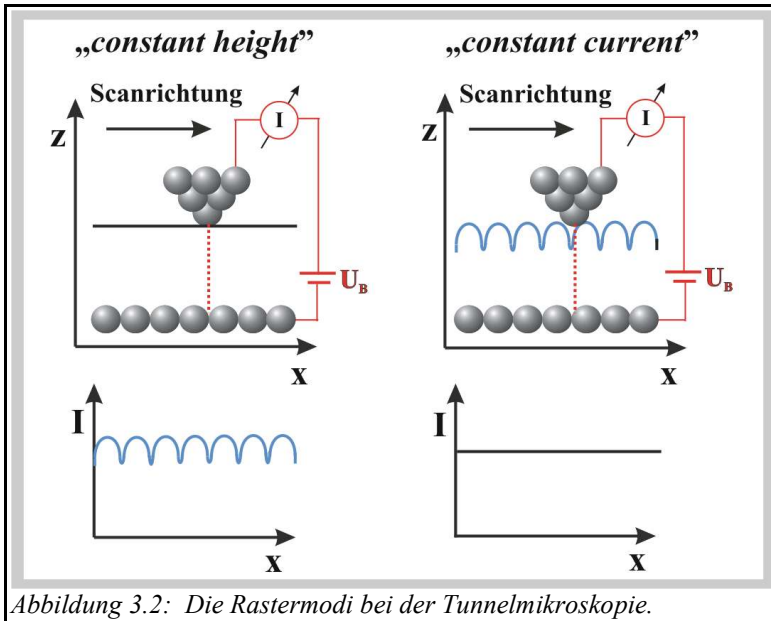


Abbildung 3.2: Die Rastermodi bei der Tunnelmikroskopie.

bewegt wird, dass der fließende Tunnelstrom dabei konstant ist. Die Information über die Oberflächenstruktur liegt nun in den zur Nachregelung der Spitzenhöhe erforderlichen Spannungswerten. Wurde der Piezokristall an einem bekannten Substrat in Z-Richtung geeicht, so ist die Z-Bewegung der Spitze bekannt. Die Auftragung der Spitzenposition in der X/Y-Ebene und der Spitzenhöhe auf der Z-Achse, ergibt ein dreidimensionales, so genanntes Topographiebild.

Da ein für solche Anwendungen benutzter PID-Regler, das heißt ein Regler mit Proportional-, Integral- und Differentialanteil, weder unendlich langsam, noch unendlich schnell ist, stellen die beiden beschriebenen Rastermodi natürlich lediglich Grenzfälle dar, die bei eingeschalteter Regelung nie erreicht werden. Durch entsprechende Wahl der Regelparameter bewegt man sich mal mehr in Richtung des einen oder in Richtung des anderen Modus. Ein gleichzeitiges Aufnehmen des Strom- und des Topographiebildes ist deshalb empfehlenswert. Da alle hier beschriebenen STM-Messungen mit Regelparametern, die mehr dem „constant current“-Modus entsprechen, aufgenommen wurden, sind nur Topographiebilder gezeigt.

Mit dem Rastertunnelmikroskop im „constant current“-Modus aufgenommene Bilder stellen Äquipotentialflächen – Flächen konstanter LDOS – dar. Bei reinen Metallen sind solche Äquipotentialflächen meist ein direktes Abbild der Oberflächentopographie. Bei Legierungsoberflächen, Halbleitern oder gar dünnen Oxidfilmen ist dies oft nicht der Fall, was die Interpretation solcher Bilder sehr erschwert.

Das laterale Auflösungsvermögen eines Rastertunnelmikroskops ist proportional zur Wurzel aus der Summe des Spitzenradius und des Abstandes zwischen der Spitze und der Probe [21]. Es liegt für eine einatomige Spitze bei Werten unterhalb von 0,1 nm. Das vertikale Auflösungsvermögen beträgt wenige Picometer [24]. Das Rastertunnelmikroskop gehört damit zu den Oberflächentechniken mit dem besten vertikalen Auflösungsvermögen.

3.2 Die Rastertunnelspektroskopie (STS)

Die Ableitung von Gleichung 3.5 nach der Biasspannung ergibt eine differentielle Leitfähigkeit von:

$$\frac{dI}{dU_B} = A \rho_P \rho_S T + B \frac{d\rho_S}{dU_B} + C \frac{dT}{dU_B} \quad \text{Gleichung 3.7}$$

A , B und C sind Proportionalitätsfaktoren. Angenommen, die Zustandsdichte der Spitze ist konstant, und die Transmissionswahrscheinlichkeit hängt nur geringfügig von der Biasspannung

3 Verwendete Messmethoden

ab, so ergibt sich aus Gleichung 3.7 folgende Proportionalität:

$$\frac{dI}{dU_B} \propto \rho_P \quad \text{Gleichung 3.8}$$

Die differentielle Leitfähigkeit ist also in erster Näherung proportional zur lokalen Zustandsdichte (LDOS) der Probenoberfläche. Durch Variation der Biasspannung, bei gleichzeitiger Konstanthaltung der Spitzenposition, erhält man eine Strom-Spannungs-Kurve, deren Ableitung die DOS-Kurve der Probenoberfläche an dem Ort der Spitze repräsentiert. Zur Ableitung von Gleichung 3.8 wurden die FERMI-Funktionen bei einer Temperatur von null Kelvin benutzt, weshalb tiefe Temperaturen zur Durchführung solcher tunnelspektroskopischer Messungen, auch wegen der dann geringen Verbreiterung der FERMI-Kante und der damit verbundenen besseren Auflösung, sinnvoll sind. Während der Messung eines Tunnelspektrums muss natürlich gewährleistet sein, dass die Position der Spitze konstant bleibt, was in der Regel wegen geringer Drift ebenfalls nur bei tiefen Temperaturen der Fall ist.

Alle hier gezeigten Messungen der differentiellen Leitfähigkeit wurden mit einem Lock-In-Verstärker des Typs *Signal Recovery 7265* [AO, AP] durchgeführt. Die lineare Rampe der Biasspannung U_B wird durch eine sinusförmige Wechselspannung (3 bis 15 kHz) mit einer Modulationsamplitude U_A zwischen 5 und 100 mV moduliert. Diese Modulation der Biasspannung, führt zu einer Modulation des Tunnelstromsignals mit der gleichen Frequenz. Abbildung 3.4 zeigt schematisch die Funktionsweise eines Lock-In-Verstärkers. Das interne Sinussignal wird zunächst durch einen Phasenschieber in Phase mit dem modulierten Eingangssignal gebracht. Die Phasenverschiebung Δ zwischen der internen Referenz und dem Eingangssignal wird durch diverse Bauteile, insbesondere im Vorverstärker und auch durch die Kapazitäten der Leitungen, verursacht. Ein Multiplikator multipliziert nun das modulierte Eingangssignal mit der internen Referenz, und ein dahinter geschalteter Integrator integriert dieses Produkt über die Zeit. Dieses

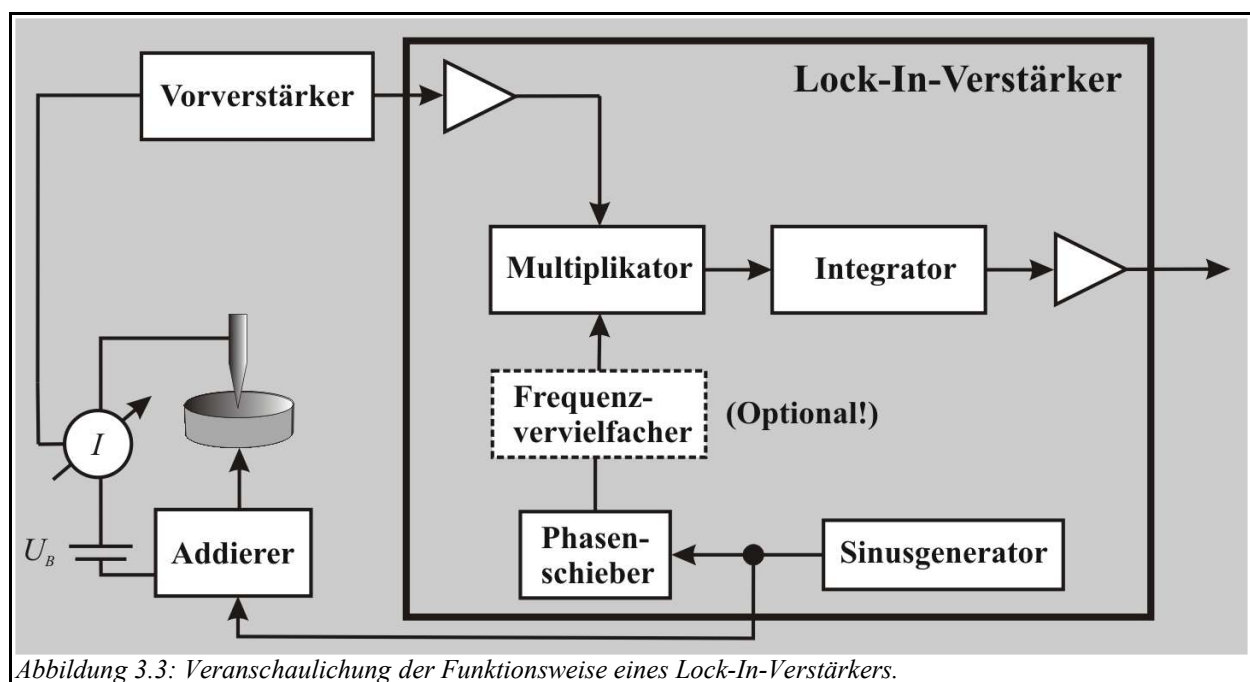


Abbildung 3.3: Veranschaulichung der Funktionsweise eines Lock-In-Verstärkers.

3 Verwendete Messmethoden

Integral stellt das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers dar. Optional kann die Frequenz der Referenz vor den Eingang in den Multiplikator mit einem ganzzahligen Faktor k vervielfacht werden, wobei die Modulationsfrequenz des Experiments aber immer unverändert bleibt. Der Lock-In-Verstärker berechnet also letztlich die Korrelationsfunktion R zwischen der internen Referenz $U_A \sin(k \omega t)$ und dem Messsignal $I_A \sin(\omega t + \Delta)$:

$$R(n\tau, \Delta, k) = \frac{I_A U_A}{(n\tau)} \int_0^{n\tau} \sin(k \omega t) \sin(\omega t + \Delta) dt \quad \text{Gleichung 3.9}$$

In der Korrelationsfunktion ist die obere Integrationsgrenze unendlich. Man muss also bedenken,

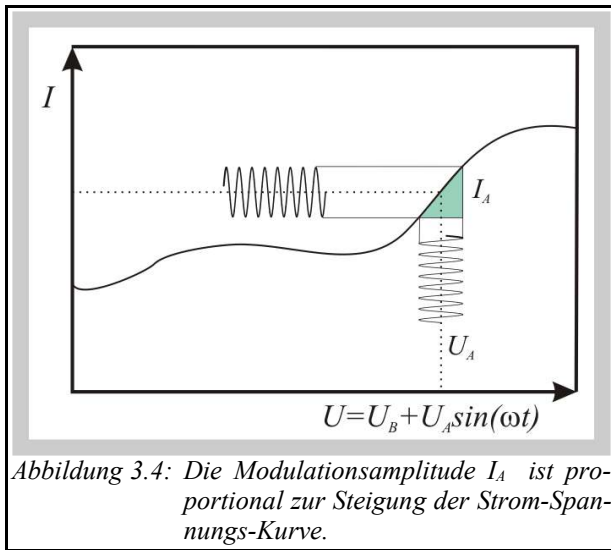


Abbildung 3.4: Die Modulationsamplitude I_A ist proportional zur Steigung der Strom-Spannungs-Kurve.

dass der Wert R im realen Experiment immer eine Näherung darstellt, die um so besser ist, je länger die Integrationszeit (Zeitkonstante = $n\tau$) ist. $n\tau$ steht für ein ganzzahliges Vielfaches der Periodendauer τ des internen Referenzsignals. Man kann allgemein zeigen [25], dass R proportional zur k -ten Ableitung des nicht modulierten Lock-In-Eingangssignals, nach der Größe, auf die man im entsprechenden experimentellen Aufbau die Modulation $U_A \sin(\omega t)$ aufaddiert hat, ist. Im Falle der Rastertunnelspektroskopie ist R also proportional zur k -ten Ableitung der Strom-Spannungs-Kurve an der Stelle U_B , was sich

für $k=1$ leicht graphisch zeigen lässt (siehe Abbildung 3.4). Für $k=1$ ist die Korrelationsfunktion um so größer, je größer die Modulationsamplitude des Tunnelstromsignals I_A ist. I_A hängt wiederum linear von der Steigung, also von der ersten Ableitung der Strom-Spannungskurve, ab. In diesem Fall wird der Einfluss einer Phasenverschiebung zwischen den beiden, multiplizierten Signalen auf R sofort deutlich: Nur bei $\Delta=0$ ist das Produkt zweier Sinusfunktionen mit gleichem Argument an jeder Stelle positiv, und das Integral über die Zeit damit maximal. Um nun die differentielle Leitfähigkeit über einen größeren Biasspannungsbereich zu messen, muss diese im Vergleich zur Modulation sehr langsam variiert werden, damit an jedem Punkt der Biasspannungsrampe eine Korrelation durchgeführt werden kann. Die Energie-Auflösung in der Tunnelspektroskopie mit Lock-In-Technik, hängt wesentlich vom Zusammenspiel zwischen der Modulationsamplitude U_A , der Geschwindigkeit der Biasspannungsrampe und der Zeitkonstante $n\tau$ des Integrierers ab. Die Verwendung der Lock-In-Technik hat, gegenüber der einfachen Messung einer Strom-Spannungskurve mit anschließender Differenzierung, den Vorteil eines deutlich verbesserten Signal-Rausch-Verhältnisses, da die Korrelationsfunktion, und damit das in dem Ausgangssignal befindliche Rauschen, proportional zur Wurzel aus der Bandbreite des Lock-In-Verstärkers ist [25]. Die Bandbreite hängt wiederum unmittelbar mit der Zeitkonstante des Integrierers zusammen. Bei geschickter Wahl der Parameter, ist eine Reduktion des Signal-Rausch-Verhältnisses um bis zu 60 dB möglich.

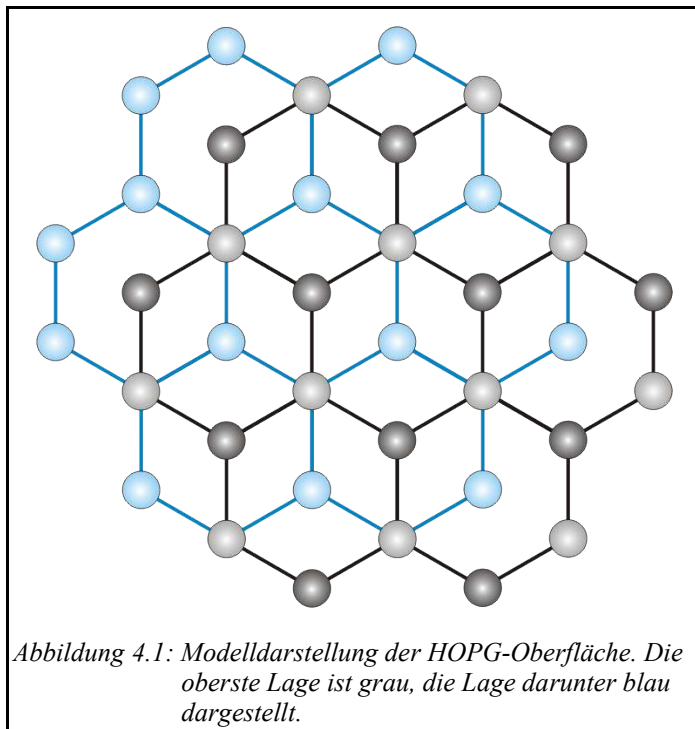
4

Testmessungen

Die Funktion des in Abschnitt 2.4 beschriebenen Rastertunnelmikroskops, wurde zunächst an leicht zu präparierenden Proben getestet. Der erste Test des Mikroskops erfolgte an einer HOPG-Oberfläche [AQ] an Luft (HOPG steht für hochorientierter pyrolytischer Graphit). Der nächste Schritt war dann der Test an einer Gold(111)-Oberfläche im UHV bei Stickstoffkühlung und danach bei Heliumkühlung. Die folgenden Abschnitte sollen einen kurzen Überblick über die hierbei erzielten Resultate geben.

4.1 HOPG an Luft

Die Oberfläche eines HOPG-Kristalls lässt sich durch Abziehen der obersten Lagen mit einem Klebestreifen sehr leicht präparieren. An der so erzeugten frischen Spaltfläche können einige Stunden STM-Messungen an Luft durchgeführt werden, ohne dass die Oberfläche durch aus der Umgebungsluft stammende Adsorbate merklich verunreinigt. Schon kurz nach der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops sind zahlreiche STM-Untersuchungen an HOPG-Oberflächen durchgeführt worden [zum Beispiel: 26, 27]. Graphit ist eine Kohlenstoffmodifikation und besteht aus hexagonal gepackten, im Wesentlichen durch *Van der Waals*-Wechselwirkungen zusammengehaltenen Schichten. Innerhalb



der Schichten sind die Kohlenstoffatome derart untereinander kovalent gebunden, dass sich ihre Anordnung als Netzwerk aus kantenverknüpften, regelmäßigen Sechsecken beschreiben lässt [28]. Aufgrund der hexagonalen Packung der Schichten, liegt jedes zweite Kohlenstoffatom an der Oberfläche über einem Atom in der zweiten Schicht. Diese Atome sind in Abbildung 4.1 hellgrau, die anderen Atome der ersten Lage dunkelgrau gezeichnet. Aufgrund dieser unterschiedlichen Koordination, unterscheidet sich auch die lokale elektronische Struktur in der unmittelbaren Umgebung der Atome. Die lokale Zustandsdichte ist an den hellgrau gezeichneten Atomen deutlich größer als an den dunkelgrau gezeichneten [29], weshalb sie auf STM-Bildern überhöht erscheinen. Aufgrund des in den Graphitschichten vorhandenen, ausgedehnten π -Elektronensystems, sind die Schichten, auch

4 Testmessungen

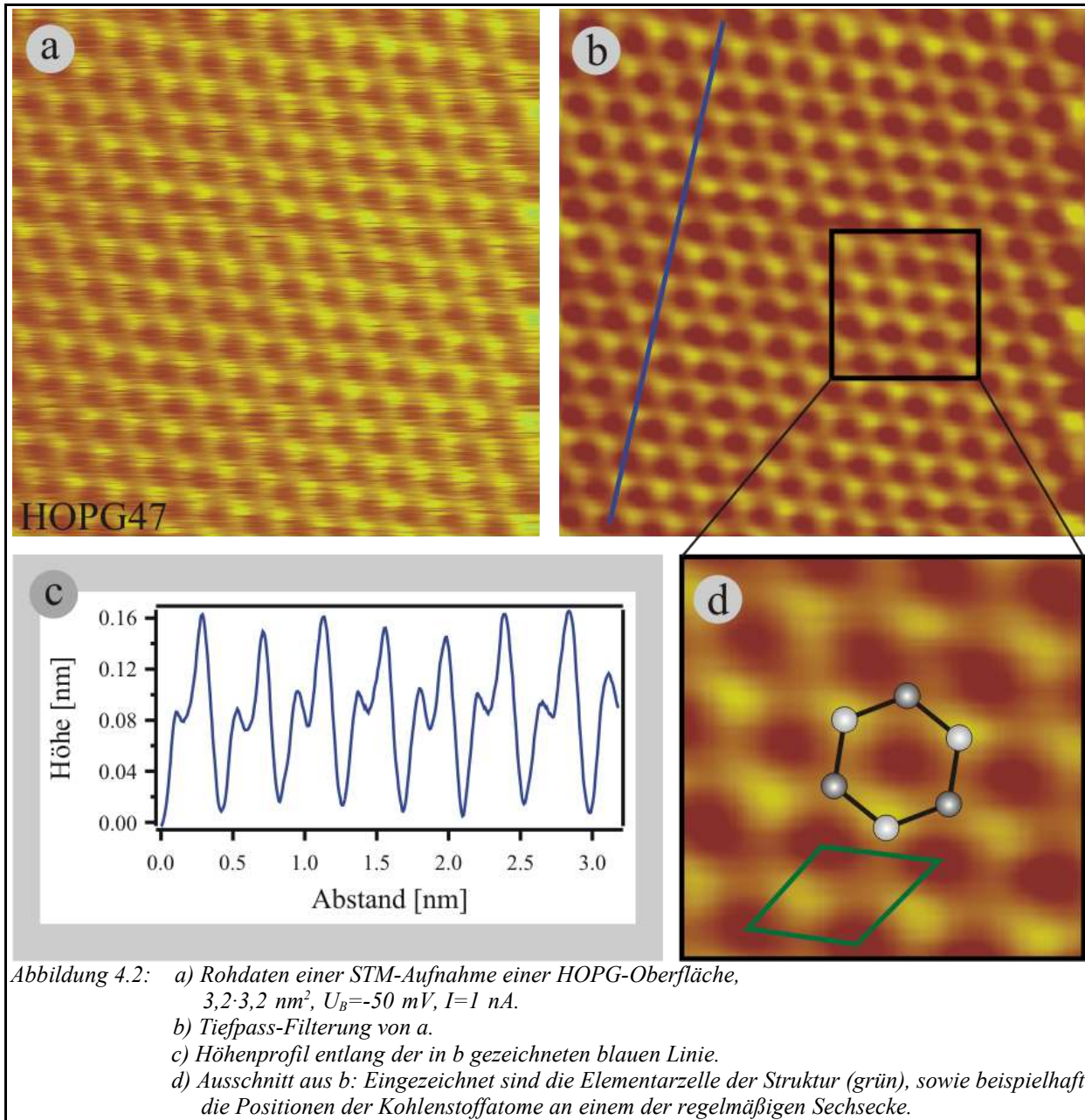


Abbildung 4.2: a) Rohdaten einer STM-Aufnahme einer HOPG-Oberfläche, $3,2 \cdot 3,2 \text{ nm}^2$, $U_B = -50 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$.
 b) Tiefpass-Filterung von a.
 c) Höhenprofil entlang der in b gezeichneten blauen Linie.
 d) Ausschnitt aus b: Eingezeichnet sind die Elementarzelle der Struktur (grün), sowie beispielhaft die Positionen der Kohlenstoffatome an einem der regelmäßigen Sechsecke.

die oberste, absolut eben, d.h. alle Kohlenstoffatome befinden sich auf gleicher Höhe [30]. Bei der überhöhten Abbildungscharakteristik jeden zweiten Kohlenstoffatoms handelt es sich also um einen rein elektronischen Effekt.

Abbildung 4.2-a zeigt die Rohdaten einer atomar aufgelösten STM-Aufnahme, und Abbildung 4.2-b die entsprechende Tiefpass-Filterung. Die Messung wurde mit einer Tunnelspitze aus einer Platin-Iridium-Legierung (90% Platin und 10% Iridium) durchgeführt. Das Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie (Abbildung 4.2-c) zeigt eindeutig, dass auch die Kohlenstoffatome ohne direkten Nachbarn in der darunterliegenden Schicht aufgelöst werden, allerdings scheinen diese bei den gewählten Tunnelparametern rund 80 pm tiefer zu liegen. Die Positionen der unterschiedlich koordinierten Kohlenstoffatome, sowie die Einheitszelle der Struktur sind in Abbildung 4.2-d eingezeichnet. Die Gittervektoren haben eine Länge von 0,246 nm und schließen

4 Testmessungen

einen Winkel von exakt 120° ein.

Der gemessene Winkel zwischen den Einheitsvektoren weicht, je nachdem wie die Scanrichtung relativ zu den Hauptsymmetrierichtungen der Struktur liegt, um bis zu drei Grad von dem Idealwert 120° ab. Ob diese Abweichung lediglich auf thermisch induzierte Relativbewegung zwischen der Spitze und der Probenoberfläche (thermische Drift) zurückzuführen ist, oder ob eventuell Nichtlinearitäten und/ oder Anisotropien im Verhalten des Scanzapiezokristalls mit dazu beitragen, lässt sich mit Messungen bei Raumtemperatur nicht klären. Die thermische Drift, verursacht durch kleinste Temperaturgradienten innerhalb des Scankopfes, ist bei Raumtemperatur immer merklich vorhanden. Der Einfluss anderer Effekte auf die Drift lässt sich erst dann untersuchen, wenn die thermische Komponente bei tiefen Temperaturen nahezu eliminiert ist.

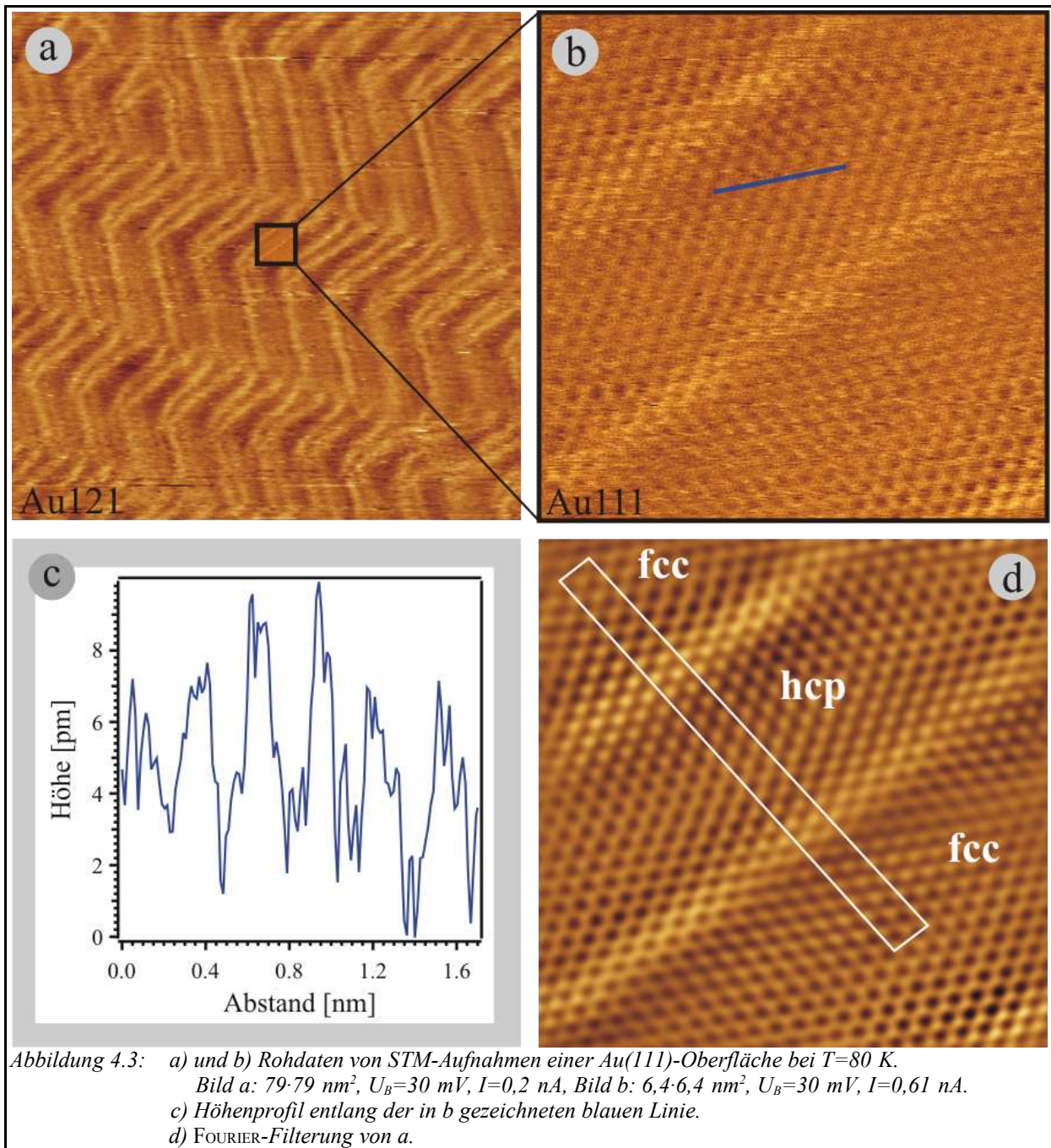
Aufgrund des starken, kovalenten Charakters der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen innerhalb einer Graphitlage und der damit unmittelbar zusammenhängenden starken Variation in der lokalen Zustandsdichte (LDOS), sind die mit dem STM gemessenen Oberflächenkorruptionen im Vergleich zu Metalloberflächen sehr groß. Die Anforderungen an die Qualität des Signal-Rausch-Verhältnisses im Tunnelstromsignal sind hier also nicht besonders hoch, weshalb HOPG auch so häufig als Test- und Eichsubstrat Verwendung findet. Messungen an Metalloberflächen stellen weitaus höhere Anforderungen an das Auflösungsvermögen und sind deshalb auch der nächste, logische Schritt im Testprozess des Gerätes.

4.2 Gold-(111)

Ein erster Test des Rastertunnelmikroskops im Ultrahochvakuum (UHV) erfolgte an der Gold-(111)-Oberfläche [AR], die ein seltenes Beispiel für eine rekonstruierte (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentriert (fcc) kristallisierenden, reinen Metalls darstellt. Die Gold-(111)-Rekonstruktion wurde erstmals vor bereits rund 30 Jahren von PERDEREAU et al. mit Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) nachgewiesen [31]. Die erstmalige Abbildung mit dem STM gelang WÖLL et al. im Jahre 1989 [32]. Schon durch wenige Zyklen, bestehend aus zehnmütigem Argonionenbeschuss mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einer Flächenstromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mit anschließendem fünfminütigen Tempern bei 1000 K, ist die Oberfläche sehr sauber und es lassen sich mit dem STM sehr viele, zum Teil bis zu 250 nm große, Terrassen finden. Die oberste Lage der (111)-Oberfläche ist entlang einer Hauptsymmetrieachse derart uniaxial komprimiert, dass entlang dieser Richtung 23 Atome auf nur 22 Atomen der zweiten Lage sitzen [33]. Diese Oberflächenrekonstruktion lässt sich in der Matrixnotation

als $\begin{pmatrix} 22 & 0 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$ -Überstruktur angeben. Die Kompression in der ersten Lage führt dazu, dass es neben den Bereichen, in denen die Oberflächenatome auf fcc-Plätzen sitzen, wie es für ein fcc-Metall natürlich zu erwarten ist, auch Bereiche gibt, in denen hcp-Plätze besetzt werden. fcc- und hcp-Bereiche sind durch so genannte „soliton walls“ von einander getrennt. In diesen Grenzbereichen sind die Oberflächenatome auf Zwischenplätzen, die weder fcc- noch hcp-Plätze darstellen, koordiniert. Die Oberflächenatome in den „soliton walls“ liegen ein wenig höher als diejenigen in den fcc- bzw. hcp-Bereichen. Die Gold-(111)-Oberfläche ist zwar uniaxial, parallel zu einer Hauptsymmetrierichtung komprimiert, doch die Kompressionsrichtung ist nicht über die

4 Testmessungen



gesamte Kristalloberfläche die selbe, sondern wechselt auf einer größeren Skala, aufgrund der Substratsymmetrie, zwischen den drei äquivalenten Richtungen, wodurch ein „Fischgräten“-Muster (engl.: „*herringbone-pattern*“) entsteht.

Abbildung 4.3-a zeigt die Rohdaten eines bei 80 K (der innere Tank des Badkryostaten ist mit flüssigem Stickstoff gefüllt) aufgenommenen STM-Bildes der „*herringbone*“-Rekonstruktion. Auf atomar aufgelösten Aufnahmen (vgl. Abbildung 4.3-b) erkennt man sowohl die Atompositionen, als auch die „*soliton walls*“ der „*herringbone*“-Rekonstruktion als Erhebungen. Die bei diesen Tunnelbedingungen gemessene atomare Korrugation beträgt ca. acht Picometer, und das auf dem Messsignal befindliche Rauschen lässt sich auf ungefähr ein bis zwei Picometer ab-

4 Testmessungen

schätzen (vgl. Höhenprofil in Abbildung 4.3-c). Somit ist gezeigt, dass das Auflösungsvermögen des in Abschnitt 2.4 beschriebenen STMs in der für gute Rastertunnelmikroskope üblichen Größenordnung liegt. Abbildung 4.3-d ist die FOURIER-Filterung von 4.3-b. Die Einheitszelle der Oberflächenrekonstruktion ist als weißes Rechteck eingezeichnet. Die Länge der langen Kante der Einheitszelle beträgt 6,33 nm, und die der kurzen 0,50 nm. Der Versatz von exakt einem halben Atomabstand zwischen den fcc- und den hcp-Plätzen ist deutlich sichtbar.

Die mit Hilfe von Autokorrelationen gemessenen Winkel zwischen den dichtest gepackten Atomreihen betragen $61^\circ \pm 0,3^\circ$ bzw. $119^\circ \pm 0,3^\circ$ und liegen damit sehr nahe an den, für eine um 4,55% uniaxial komprimierte, hexagonale Struktur zu erwartenden Winkeln von $118,86^\circ$ bzw. $61,14^\circ$. Hier zeigt sich, dass bereits bei einer Temperatur von 80 K so gut wie keine thermische Drift mehr erkennbar ist. Auch sind offensichtlich keine merklichen Inhomogenitäten im Verhalten des Scanpiezokristalls vorhanden. Auf die Drift wird im folgenden Abschnitt noch genauer eingegangen.

Der erste Test des STMs bei heliumbefülltem Kryostaten, wurde ebenfalls an der Gold-(111)-Oberfläche durchgeführt. Das Signal-Rausch-Verhältnis des Tunnelstromsignals ist hierbei ähnlich gut wie bei stickstoffbefülltem Kryostaten. Man beachte, dass eine Erniedrigung der Temperatur nicht zwangsläufig eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bedeutet, da sich zum Beispiel eine größere Steifigkeit der elektrischen Zuleitungen bei tieferen Temperaturen durchaus nachteilig auf die Signalqualität auswirken könnte.

4.3 Driftstabilität und Verhalten des Scanpiezokristalls

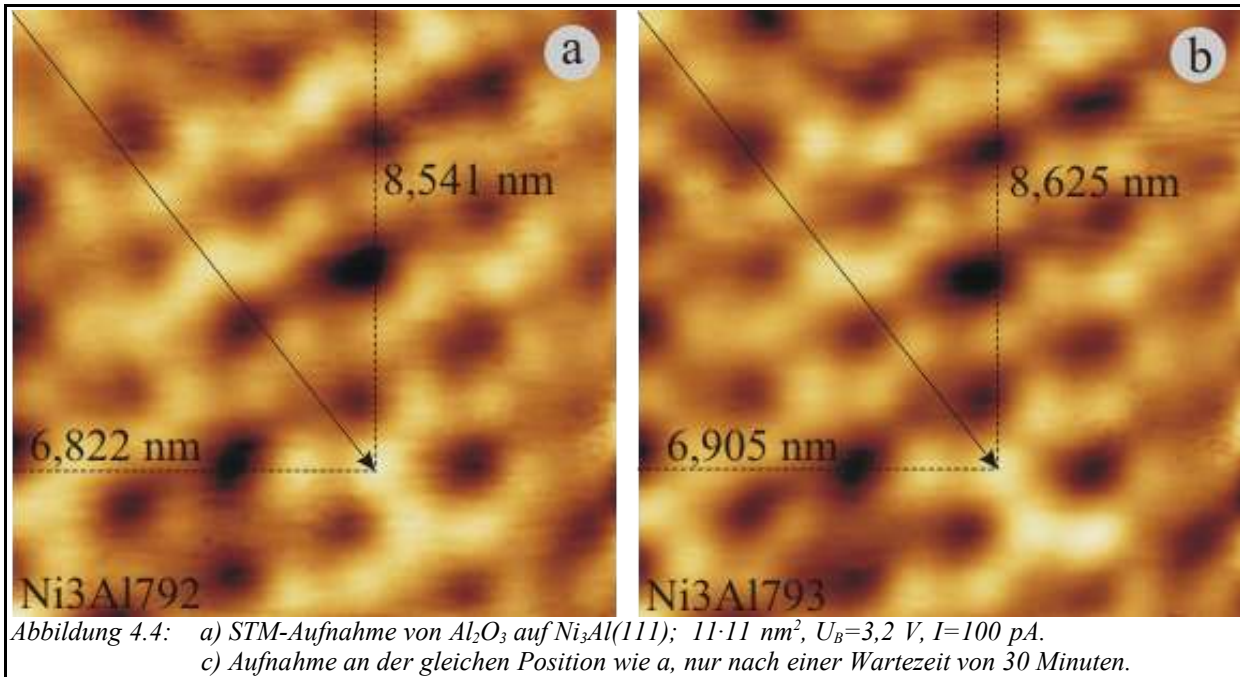
Bei der Durchführung einer tunnelspektroskopischen Messung ist es besonders wichtig, dass während der Messung die Position der Spitze sowohl lateral, als auch vertikal konstant bleibt. Abbildung 4.4 zeigt zwei STM-Aufnahmen eines Aluminiumoxidfilms auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$, die bei 23 K gemessen wurden. Auf dieses System wird in Abschnitt 5.3 noch ausführlich eingegangen. Bild b ist 30 Minuten nach Bild a mit den gleichen Tunnelparametern und den gleichen X- und Y-Offset-Einstellungen, was bei Abwesenheit von Drift der gleichen Stelle entspricht, aufgenommen worden. Auf den ersten Blick lässt sich kein signifikanter Unterschied der beiden Bilder feststellen, was auf eine extrem kleine Drift hindeutet. Die genaue Analyse zeigt, dass Bild b gegenüber Bild a leicht verschoben ist. Durch Definition eines Koordinatensystems mit Ursprung in der linken, oberen Ecke der Aufnahmen und Einzeichnen jeweils eines Vektors zu einem ausgezeichneten Punkt, erhält man zwei Vektoren deren Differenzvektor \vec{D} die Drift beschreibt:

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} 8,625 \text{ nm} \\ 6,905 \text{ nm} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 8,541 \text{ nm} \\ 6,822 \text{ nm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,084 \text{ nm} \\ 0,083 \text{ nm} \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

$$|\vec{D}| = 0,12 \text{ nm} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Der Betrag des Driftvektors ist 0,12 nm, was einer Driftbewegung von ungefähr 0,24 nm pro Stunde entspricht. Die Spitze bewegt sich also lateral, aufgrund von Drift, innerhalb einer Stunde ca. einen Atomdurchmesser relativ zur Probenoberfläche. Durch Abschalten des Regelkreises im Tunnelstrombereich und anschließender Messung des Tunnelstroms gegen die Zeit, lässt sich die vertikale Driftstabilität überprüfen. Innerhalb eines Zeitraums von 30 Minuten kann hierbei keine

4 Testmessungen



Variation des fließenden Tunnelstroms beobachtet werden, wodurch die für spektroskopische Messungen erforderliche Driftstabilität in allen Richtungen belegt ist.

Solche niedrigen Driftwerte können allerdings nur dann erreicht werden, wenn die Offset-Einstellungen des Scanpiezokristalls über einen längeren Zeitraum nicht, oder nur sehr wenig verändert werden, da man ansonsten eine durch den Piezokristall verursachte Driftbewegung („piezo creep“) beobachtet.

Die Addition der X- und Y-Offset-Werte auf die Scansignale (vgl. Abschnitt 2.6.2) hat, gegenüber der Nutzung der drei äußeren Piezokristalle für den X- und Y-Offset, den Vorteil eines gefahrlosen Umschaltens zwischen lateraler und Z-Bewegung des Laufrings. Der Hauptnachteil besteht darin, dass der Scanpiezokristall bei einem von der (0/0)-Position abweichenden lateralem Offset permanent in eine bestimmte Richtung ausgelenkt ist. Bei tiefen Temperaturen ist es nun so, dass, je nach Größe und Richtung des X/Y-Offsets, Nichtlinearitäten im Verhalten des Piezokristalls eine Rolle spielen. Diese Nichtlinearitäten führen zwar nicht zu einer zusätzlichen Driftbewegung, aber dazu, dass die Eichparameter eine Funktion des Offsets werden. Bei kleinen Offsets ist dies vernachlässigbar, bei größeren kann dieser Effekt zu Abweichungen von bis zu einigen Prozent bei den gemessenen Abständen führen. Besonders unangenehm wird die Situation, wenn der Wert für den X-Offset sehr stark von dem des Y-Offsets abweicht, denn dann ändern sich die Eichparameter auch noch richtungsabhängig unterschiedlich. Bei bekannten Strukturen stellt all dies kein Problem dar, da man die einzelnen Aufnahmen immer daran eichen kann. Bei der Vermessung unbekannter Strukturen muss man sich dieser Problematik jedoch bewusst sein und sollte so vorgehen, dass man versucht, Aufnahmen mit möglichst geringen lateralen Offsetwerten zu messen. Zur Eichung des Scanpiezokristalls an einer bekannten Struktur, sollte ähnlich vorgegangen werden. Die Abhängigkeit der Eichparameter von den Offsetwerten wurde nur bei tiefen Temperaturen beobachtet und spielt bei Raumtemperatur keine Rolle.

5

Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

5.1 Literaturübersicht – Aluminiumoxide und Aluminiumoxidoberflächen

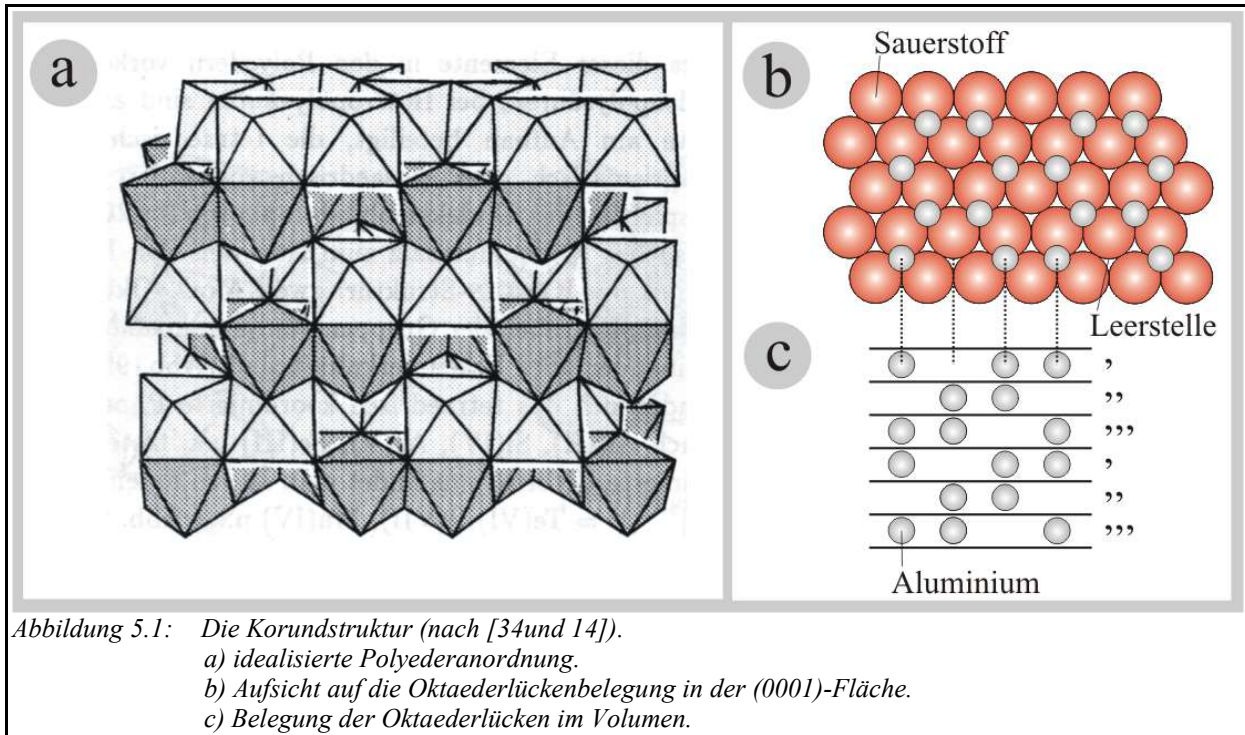
Bevor in Abschnitt 5.3 ausführlich auf Messungen an einem dünnen Aluminiumoxidfilm auf Ni₃Al(111) eingegangen wird, soll hier eine kurze, allgemeine Literaturübersicht über die Volumenstrukturen des Aluminiumoxids und Oberflächenuntersuchungen an Aluminiumoxidoberflächen erfolgen. Aufgrund der vielfältigen technologischen Anwendungen von Aluminiumoxiden, zum Beispiel als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse oder als Substrat zur Herstellung dünner Filme, besteht enormes Interesse an dem grundlegenden Verständnis der Eigenschaften des Aluminiumoxids und von Aluminiumoxidoberflächen. Entsprechend umfangreich ist die wissenschaftliche Literatur zu diesem Thema, so dass eine solche kurze Übersicht natürlich nur eine kleine Auswahl aus der über dieses Thema existierenden Literatur erfassen kann.

5.1.1 Volumenaluminiumoxide

Die einzige thermodynamisch stabile Phase des Aluminiumoxids ist α -Al₂O₃. Sie besitzt eine Standardbildungsenthalpie von -1677 kJ/mol [28] und gehört damit zu den stabilsten Metalloxiden mit einem Schmelzpunkt von 2596 K. Sowohl durch starke Säuren, als auch durch starke Laugen, lässt sich α -Aluminiumoxid nicht auflösen. α -Al₂O₃ kommt in der Natur als Korund in großen Mengen vor und findet in Pulverform Anwendung als Polier- und Schleifmittel (Mohs-Härte: 9). Aus α -Al₂O₃-Pulver unterschiedlicher Korngrößen lassen sich durch Sintern zwischen 1500 und 1800°C äußerst beständige keramische Werkstoffe herstellen, die aufgrund ihrer chemischen, thermischen und physikalischen Beständigkeit zum Beispiel als Drahtziehdüsen, Schneidgeräte, Säure- und Laugenpumpen-Teile, Tiegel, Mahlkugeln, Na-Dampfplattenrohre und Schmelztiegel, genutzt werden. Wegen seines ausgesprochen hohen elektrischen Widerstands werden aus solchen keramischen Werkstoffen gefertigte Teile oftmals auch als Isolatormaterial (z.B. in Zündkerzen) verwendet. Eine weitere Anwendung liegt, wegen der guten Bioverträglichkeit, in der Fertigung von Prothesen (z.B. Hüftprothesen).

Die Struktur des α -Aluminiumoxids (Korundstruktur) lässt sich als hexagonal dichteste Packung von Sauerstoffionen beschreiben, in der zwei Drittel aller vorhandenen Oktaederlücken durch Al³⁺-Ionen derart besetzt sind, dass die unbesetzten Oktaederlücken innerhalb einer Schicht, bezogen auf alle Oktaederlücken einer Schicht, eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Anordnung bilden (vgl. Abbildung 5.1-b). Hierdurch entsteht eine Struktur aus parallel zu den Sauerstofflagen ausschließlich kantenverknüpften AlO₆-Oktaedern, wie sie in der obersten Schicht des in Abbildung 5.1-a gezeigten Modells zu sehen ist. Jedes Sauerstoffion ist so tetraedrisch von vier Aluminiumkationen koordiniert. In der Richtung senkrecht zu den dichtest gepackten Sauerstofflagen sind die Oktaeder miteinander sowohl ecken- als auch paarweise flächenverknüpft. Jede dritte Aluminiumlage ist in der Anordnung der unbesetzten Oktaederlücken identisch, wie es in Abbildung 5.1-

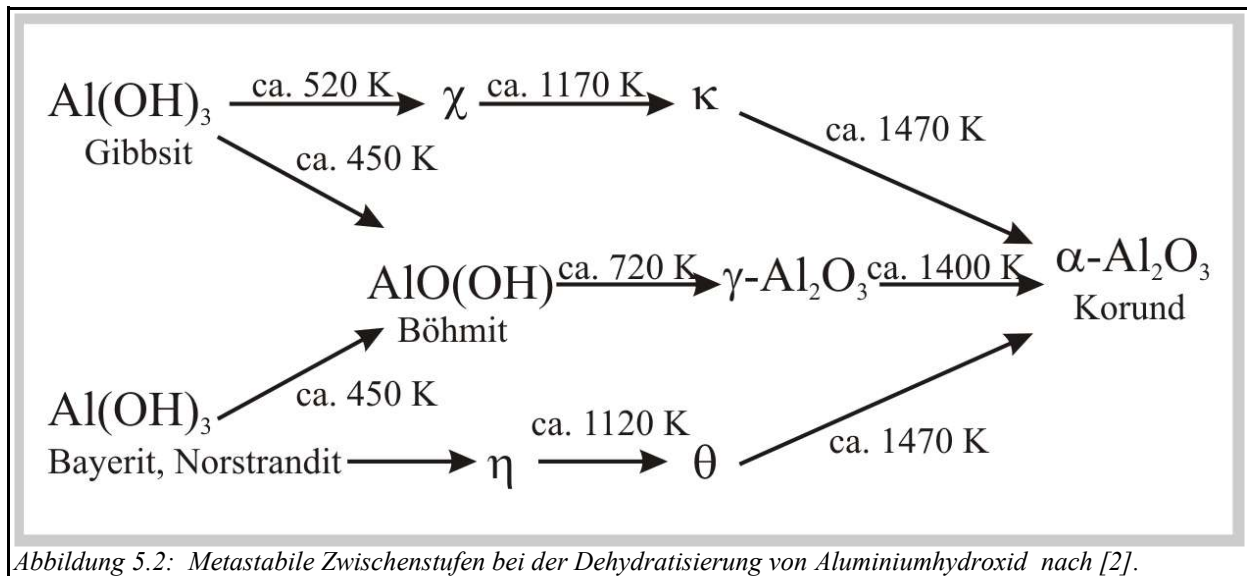
5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



c zu sehen ist. Hierdurch resultiert ein möglichst großer Abstand der unbesetzten Oktaederlücken, was aus elektrostatischen Gründen günstig ist. Es ergibt sich also für die Korundstruktur entlang eines Einheitszellenvektors in c-Richtung folgende Stapelfolge: -A a B b A c B a A b B c A- Großbuchstaben kennzeichnen dabei Sauerstoff-, und Kleinbuchstaben Aluminiumlagen. Da immer zwei AlO_6 -Koordinationspolyeder flächenverknüpft sind, kommen sich hier die Aluminiumkationen besonders nahe. Die elektrostatische Abstoßung zwischen beiden führt zu einer leichten Verzerrung der oktaedrischen Koordination. Auch die tetraedrische Koordination der Sauerstoffionen durch vier Aluminiumkationen wird so leicht verzerrt.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird oft fälschlicherweise als Saphir bezeichnet. Reiner, kristalliner Korund ist jedoch farblos. Die auf der Korundstruktur basierenden Strukturen der Edelsteine, wie Saphir oder Rubin, verdanken ihre Farbe dem Einbau von d-Metallionen wie Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} oder Cr^{3+} . Ein sehr geringer Prozentsatz der Al^{3+} -Ionen ist hier durch solche Fremdionen ersetzt. Die Energieaufspaltung der, in den neutralen, einzelnen Metallatomen entarteten, d-Zustände im durch die Sauerstoffionen aufgebauten, oktaedrischen Ligandenfeld, führt zum Auftreten von Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich der optischen Spektren und somit zu einer entsprechenden Farbgebung. Das Cr^{3+} -Ion ist zum Beispiel für die rote Farbe des Rubins verantwortlich. Weiterhin entsteht durch die Oktaederfeldaufspaltung der d-Niveaus dieses Cr^{3+} -Ions ein unbesetzter elektronischer Zustand, der durch entsprechende Anregung besetzt werden kann und eine verhältnismäßig lange Lebensdauer aufweist, so dass die für eine LASER-Anregung notwendige Besetzungsumkehr zwischen einem angeregten Zustand und einem relativ dazu energetisch tiefer liegenden Zustand erreicht werden kann. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen entspricht der Energie von rotem Licht, so dass sich Rubin zur Erzeugung roten LASER-Lichts eignet (Rubin-LASER).

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



Neben dem thermodynamisch stabilen α -Aluminiumoxid (Korund), gibt es eine ganze Reihe weiterer, metastabiler Phasen, wie γ -, δ -, κ -, η -, ρ - und χ -Aluminiumoxid, die alle als Zwischenprodukte bei der thermischen Dehydratisierung von Aluminiumhydroxid zu α -Aluminiumoxid, bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen, entstehen und mittels der Pulverdiffraktometrie unterschieden werden können [35].

Die γ -Aluminiumoxidphase unterscheidet sich von der α -Phase dadurch, dass eine kubisch dichteste Packung von Sauerstoffionen vorliegt, in welcher die Aluminiumkationen statistisch auf die oktaedrischen und tetraedrischen Lücken verteilt sind. Diese Struktur kann als defekte Spinellstruktur aufgefasst werden. Der Spinell (MgAl_2O_4) besitzt ebenfalls eine kubisch dichteste Packung der Sauerstoffionen. Ein Achtel der vorhandenen Tetraederlücken sind von Mg^{2+} -Ionen, und die Hälfte aller Oktaederlücken sind von Al^{3+} -Ionen in der Weise besetzt, dass jedes O^{2-} -Ion verzerrt tetraedrisch von einem Mg^{2+} - und drei Al^{3+} -Ionen umgeben ist. Die energetisch besonders günstige Spinellstruktur ist prototypisch für zahlreiche andere Doppeloxyde AB_2O_4 mit geeigneten Radienverhältnissen, wobei A und B häufig zwei- und dreiwertig sind. Es gibt aber auch Spinelle mit Kationen anderer Wertigkeiten, die Summe der Kationenladungen in der Summenformel muss lediglich acht betragen. Neben der Spinellstruktur kennt man auch eine inverse Spinellstruktur, in der die zweiwertigen Kationen Oktaederlücken und dafür die Hälfte der dreiwertigen Ionen Tetraederlücken besetzen. Nicht nur Doppeloxyde, sondern auch einfache Oxide, sind isostrukturell zum Spinell oder inversen Spinell. Der Magnetit (Fe_3O_4) gehört zum Beispiel zur Klasse der inversen Spinelle. Die Struktur der inversen Spinelle zählt man zu den Fehlstellenstrukturen, da gleichartige Ionen keine kristallographisch identischen Plätze einnehmen. In diesem Sinne ist auch die Struktur des γ -Aluminiumoxids eine solche fehlgeordnete Spinellstruktur, die man darüber hinaus als defekte Spinellstruktur bezeichnet, weil einige der sonst in Spinellen und inversen Spinellen belegten Oktaeder- und Tetraederlücken unbesetzt bleiben. Dies muss so sein, um die elektrische Neutralität des Kristallgitters zu gewährleisten. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ findet als „aktives“ Aluminiumoxid Anwendung als Adsorbens in der Dehydratisierung, in der Chromatographie und, aufgrund seiner oberflächenreichen Pulverform, als Katalysatorträger.

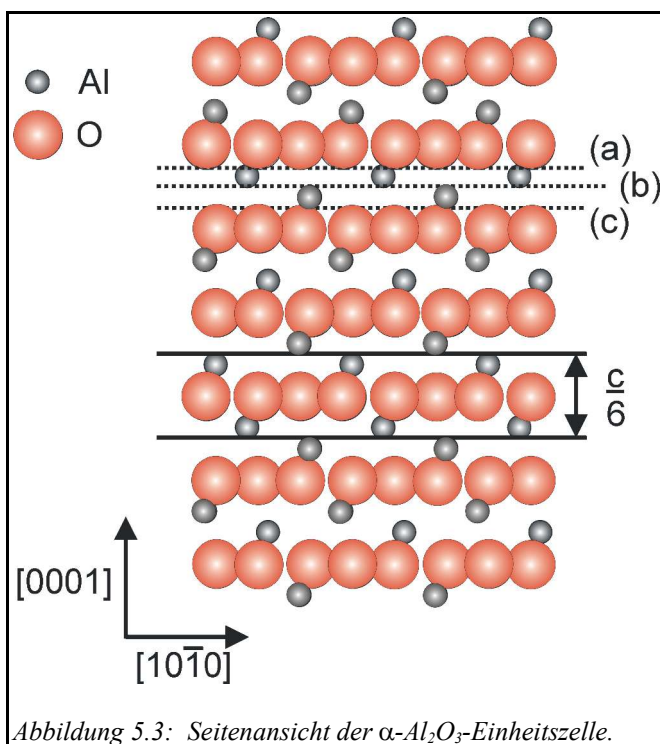
5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

Von γ -Aluminiumoxid leiten sich eine Reihe weiterer Al₂O₃-Modifikationen mit unterschiedlicher Ordnung der Al³⁺-Kationen in der kubisch dichtesten Sauerstoffionenpackung ab. Hierzu zählen die η -, δ - und θ -Phase.

In χ - und κ -Aluminiumoxid entspricht die Stapelfolge der dichtest gepackten Sauerstofflagen weder einer kubisch noch einer hexagonal dichtesten Packung. Die Stapelfolge ist ABAC-ABAC (χ -Phase) bzw. ABAC-CABA (κ -Phase). Alle metastabilen Aluminiumoxidphasen haben gemeinsam, dass sowohl Oktaeder- als auch Tetraederlücken durch Al³⁺-Ionen besetzt sind.

5.1.1.1 Oberflächenuntersuchungen an Volumenaluminiumoxidoberflächen

Aufgrund ihrer Bedeutung als Substrat für das Wachstum dünner Schichten, ist die (0001)-Oberfläche von α -Aluminiumoxid häufig untersucht worden. Abbildung 5.3 zeigt eine Seitenansicht der α -Al₂O₃-Einheitszelle. Die Längen der Einheitsvektoren der rhomboedrischen Einheitszelle sind $a = b = 0,4759$ nm und $c = 1,2990$ nm [36]. Die oben beschriebene Verzerrung der Koordinationspolyeder hat zur Folge, dass die Aluminiumkationen zwischen zwei dichtest gepackten Sauerstofflagen nicht auf einer, sondern auf zwei verschiedenen Ebenen liegen. Deshalb sind für die unrekonstruierte (0001)-Oberfläche (Schnitttrichtung parallel zu den Sauerstofflagen) drei verschiedene Terminierungen denkbar. Zwei davon sind aluminium- (a und b) und eine sauerstoffterminiert (c). Eine durch Ebene a terminierte Oberfläche besitzt eine zweilagige Aluminiumschicht an der Oberfläche, während eine durch Ebene b terminierte Oberfläche lediglich eine Aluminiumschicht mit halb so vielen Aluminiumatomen an der Oberfläche aufweist. Theoretische Rechnungen von BLONSKI et al. [37] zeigen, dass die Terminierung b die geringste und die Sauerstoffterminierung die größte Oberflächenenergie besitzt. Unter den drei möglichen Terminierungen ist Terminierung b also die thermodynamisch stabilste. Tatsächlich deuten



GIXD-Messungen an der unrekonstruierten (0001)-Oberfläche [38] auf eine Aluminiumterminierung hin.

Bereits vor über 35 Jahren sind erste Beugungsexperimente mit niederenergetischen Elektronen (LEED) von CHANG und FRENCH et al. an der (0001)-Oberfläche des α -Al₂O₃ durchgeführt worden [39, 40]. Eine negative Aufladung der Oberfläche durch den niederenergetischen Elektronenstrahl, und damit eine Reflexion der Elektronen vor dem Eintritt in die Kristalloberfläche, konnte in diesen Experimenten durch den zusätzlichen Beschuss der Oberfläche, mit Elektronen einer Energie zwischen 1 und 2 keV, im Winkel von 15° zur Oberfläche verhindert werden. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass der Fluss der sekun-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

däremittierten Elektronen unter diesen Bedingungen größer ist, als der Fluss des Primärstrahls. Wird die (0001)-Oberfläche im Ultrahochvakuum erhitzt, so lassen sich, je nach Temperatur, nach dieser Wärmebehandlung unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen nachweisen. Bis zu einer Temperatur von ungefähr 1270 K ist die unrekonstruierte (1×1)-Struktur stabil. Bei einer Temperatur von 1370 K beobachtet man eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur, die bei ca. 1420 K in eine $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur übergeht. Eine Temperatur von 1520 K führt zur Ausbildung einer $(3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3})R 30^\circ$ -Struktur, und ab einer Temperatur von 1570 K liegt eine $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R \pm 9^\circ$ -Struktur vor. Letztere ist bis zu einer Temperatur von 1970 K stabil. Sogar an Luft bleibt diese Hochtemperaturrekonstruktion erhalten [41]. Wird die Hochtemperaturrekonstruktion in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von mehr als $1\cdot 10^{-4}$ mbar bei etwa 1400 K getempert, so bildet sich die unrekonstruierte (1×1)-Struktur zurück. Umgekehrt lässt sich, während der Bildung der Hochtemperaturrekonstruktion, mit einem Massenspektrometer freiwerdender Sauerstoff, aber kein Aluminium, nachweisen [40]. Es muss also, im Vergleich zur unrekonstruierten Oberfläche, ein Sauerstoffmangel vorliegen.

Für die $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R \pm 9^\circ$ -Rekonstruktion haben bereits FRENCH et al. [40] einen Strukturvorschlag gemacht. Das LEED-Muster wurde als Überlagerung zweier reziproker Gitter interpretiert. Eines wurde dem hexagonalen Substrat und eines einer nahezu kubischen Lage einer Zusammensetzung Al₂O oder AlO zugeschrieben. Die übrigen Reflexe des Beugungsbildes wurden als Doppelbeugungsreflexe aufgefasst. Dieses Modell beschreibt die Überstrukturzelle völlig ohne Relaxation der einzelnen Atompositionen, lediglich als Koinzidenzgitter zwischen der nahezu kubischen Al₂O- bzw. AlO- und der darunter befindlichen unrekonstruierten (0001)-Schicht. Röntgenbeugungsmessungen unter streifendem Einfall (GIXD) von RENAUD et al. [41] führen jedoch zu einem Strukturmodell, in dem die Atompositionen innerhalb der Überstruktureinheit, verglichen zur unrekonstruierten Struktur, relaxiert sind. Beim Übergang von der unrekonstruierten Oberfläche zur Hochtemperaturrekonstruktion, werden die obersten beiden Sauerstofflagen desorbiert. Die verbleibenden fünf Aluminiumlagen, mit jeweils einer Aluminiumatomanzahl, die einem Drittel der Anzahl der Sauerstoffatome einer dichtest gepackten Lage entspricht, also insgesamt $5\cdot 1/3 = 1,67$ Monolagen, bilden eine Doppellage Aluminium auf der

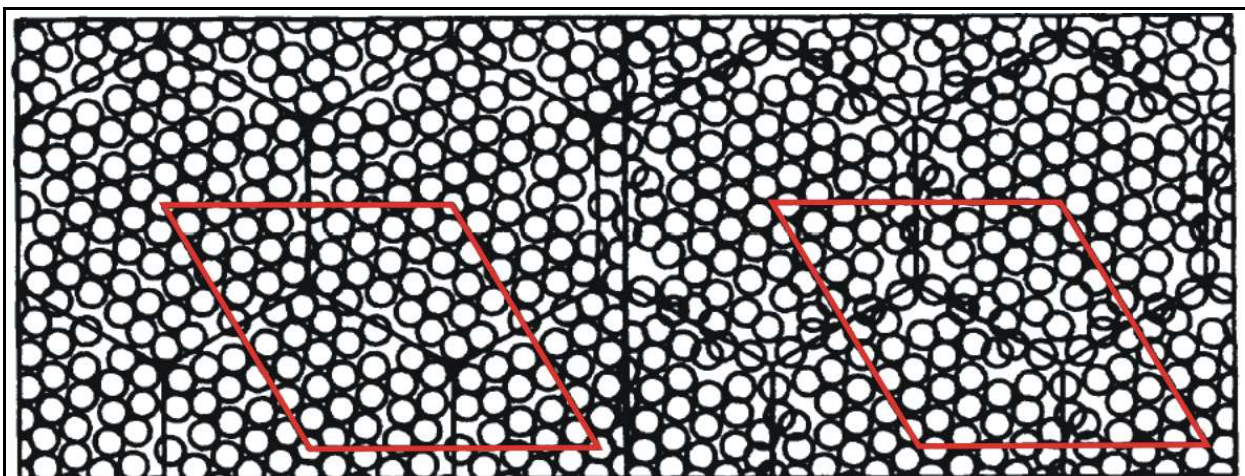


Abbildung 5.4: $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})R \pm 9^\circ$ -Rekonstruktion der (0001)-Oberfläche des α -Al₂O₃ nach [41].

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

darunter befindlichen Sauerstofflage mit einer komplexen Domänenstruktur, wie sie in Abbildung 5.4 gezeigt ist. Es sind Domänen vorhanden, innerhalb derer die Aluminiumdoppellage eine sehr gute hexagonale Ordnung zeigt. Diese gut geordneten Bereiche sind hexagonal angeordnet und durch wenig geordnete, einen Aluminiummangel aufweisende Bereiche der Aluminiumdoppellage, getrennt. Die wenig geordneten Bereiche können als Domänengrenzen aufgefasst werden. In Abbildung 5.4 ist links die obere und rechts die untere Lage der Aluminiumdoppellage abgebildet. Die untere, dem Volumen nähere Lage, hat einen geringeren Ordnungsgrad als die obere Aluminiumlage. Dieses Modell der Hochtemperaturrekonstruktion wird inzwischen auch durch theoretische Rechnungen von VILFAN et al. [42] bestätigt, lediglich die aus den Röntgenbeugungsdaten geschlossene Annahme eines unterschiedlichen Ordnungsgrades in den beiden Lagen der Aluminiumdoppellage, konnte nicht modelliert werden. Theoretische Rechnungen von DI FELICE et al. [43], auf Basis der Dichtefunktionaltheorie, schlagen eine vollständige fcc-Aluminiumlage an der Oberfläche und eine darunter befindliche, zu zwei Dritteln „gefüllte“, fcc-Aluminiumlage vor. Für die Aluminiumdoppellage wird ein metallischer Charakter vorhergesagt, der auch durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie experimentell gefunden wurde [44]. Die Ursache der langreichweitigen Rekonstruktion ist letztlich die Gitterfehlanspassung zwischen der obersten, dichtest gepackten Sauerstofflage und der Aluminiummetalldoppellage, die etwa 4% beträgt.

BARTH et al. [45] konnten durch atomar aufgelöste AFM-Messungen die oberste Atomlage der $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ -Rekonstruktion direkt im Realraum abbilden. Auch diese Messungen bestätigen das von Renaud et al. vorgeschlagene Strukturmodell. Die Domänengrenzen zwischen den gut geordneten Bereichen zeigen eine erhöhte Affinität zu Wasser, was vermutlich an der größeren Konzentration koordinativ ungesättigter metallischer Aluminiumatome in diesen Bereichen liegt. Nach Adsorption von Wasser bleibt die langreichweitige Rekonstruktion zwar grundsätzlich erhalten, es lassen sich jedoch lokal, an den ungeordneten Bereichen der Rekonstruktion, strukturelle Veränderungen nachweisen [45], die vermutlich auf die Bildung von Aluminiumhydroxidclustern zurückzuführen sind. Hydroxylgruppen sind auf der (0001)-Oberfläche des α -Al₂O₃ immer präsent, so lange die Oberfläche nicht über 1400 K getempert wurde [46]. Auch auf der frisch präparierten, hydroxylgruppenfreien Hochtemperaturrekonstruktion, lassen sich nach Wasseradsorption, mittels hochaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie (HR-EELS), zweifelsfrei Hydroxylgruppen nachweisen [47], was die durch BARTH et al. vorgeschlagene Hydroxidclusterbildung an den Domänengrenzen bestätigt.

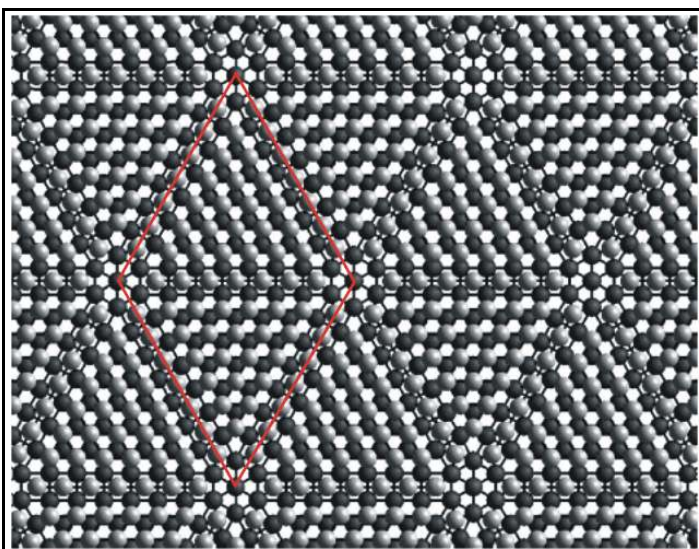


Abbildung 5.5: $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R 30^\circ$ -Rekonstruktion der (0001)-Oberfläche des α -Al₂O₃ nach [48].

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

Die Kombination theoretischer Rechnungen mit GIXD-Messungen durch VILFAN et al. [48], führt zu einem plausiblen Strukturmodell auch für die, bei einer Temperatur von 1520 K entstehende, $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R 30^\circ$ -rekonstruierte (0001)-Oberfläche des α -Al₂O₃-Kristalls. Abbildung 5.5 zeigt den aus dieser Studie resultierenden Strukturvorschlag. Ganz analog zur Hochtemperaturrekonstruktion befindet sich auch hier eine Doppellage Aluminium auf der obersten, dichtest gepackten Sauerstofflage, die allerdings eine andere Struktur aufweist. Die hellgrauen Kugeln repräsentieren die Aluminiumatome der obersten Lage, die dunkelgrauen diejenigen der zweiten Aluminiumlage. Es bildet sich eine aus gleichseitigen Dreiecken aufgebaute Struktur aus. Im Zentrum dieser Dreiecke sind die beiden Aluminiumlagen, wie zwei benachbarte Lagen von (111)-Ebenen eines fcc-Gitters, gepackt. In den Bereichen der Seiten der Dreiecke, entspricht die Packung zweier (001)-Ebenen eines fcc-Gitters. In der Nähe der Ecken der gleichseitigen Dreiecke, weist die Aluminiumkonzentration lokal ein Minimum auf. Generell muss man jedoch sagen, dass die langreichweitige Ordnung deutlich schlechter ist, als im Falle der $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R \pm 9^\circ$ -Rekonstruktion. Der Ordnungsgrad der $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R 30^\circ$ -Rekonstruktion hängt sehr von den Präparationsbedingungen ab.

Die exakten Strukturen der anderen, bei der Präparation der Hochtemperaturrekonstruktion als Zwischenstufen entstehenden Oberflächenrekonstruktionen der (0001)-Oberfläche des α -Al₂O₃, sind weniger bekannt. Es ist jedoch klar, dass alle, im Vergleich zur unrekonstruierten Oberfläche, einen Aluminiumüberschuss besitzen und aluminiumterminiert sind, was ihre Fähigkeit, Wasser dissoziativ zu adsorbieren, erklärt. Der Ordnungsgrad ist schlecht, was sowohl Beugungsmessungen als auch zum Beispiel lokale AFM-Messungen erschwert. Die Hochtemperaturrekonstruktion ist bislang die einzige Aluminiumoxidoberfläche, auf der atomar aufgelöste AFM-Messungen gelungen sind [45].

5.1.2 Dünne Aluminiumoxidfilme auf metallischen Trägern

Der ausgesprochen elektrisch isolierende Charakter des Aluminiumoxids erschwert oder verhindert gänzlich die Untersuchung von Aluminiumoxidoberflächen mit Methoden, die eine elektrisch leitende Probe benötigen. Zur Umgehung dieser Problematik bietet sich die Präparation dünner, kristalliner und geschlossener Aluminiumoxidfilme an, deren Eigenschaften denen des Volumenaluminiumoxids nahe kommen, und die gleichzeitig eine für alle gängigen Oberflächenmesstechniken ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Grundsätzlich sind hierbei drei unterschiedliche Vorgehensweisen denkbar:

- 1) Die Oxidation einer reinen Aluminiumoberfläche durch Sauerstoff.
- 2) Das Aufdampfen von Aluminium auf ein hochschmelzendes Nebengruppenmetall, mit anschließender Aluminiumoxidation durch Sauerstoff. Es ist auch denkbar, das Aluminium direkt in einer Sauerstoffatmosphäre aufzudampfen, so dass keine Oxidation nach dem Aufwachsen mehr nötig ist.
- 3) Die Oxidation einer aluminiumhaltigen binären Legierung, bei der das Aluminium die größere Affinität zu Sauerstoff besitzt.

Die dritte Möglichkeit ist in dieser Arbeit an der Oberfläche des Ni₃Al(111) angewendet worden.

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

Bevor jedoch im Detail auf dieses System eingegangen wird, sollen in den nächsten Kapiteln einige grundsätzliche Überlegungen zum Oxidationsprozess metallischer Oberflächen vorgestellt werden, sowie ein kurzer Überblick über die allgemeinen Möglichkeiten zur strukturellen Charakterisierung dünner Aluminiumoxidfilme, sowie die Eigenschaften anderer dünner Aluminiumoxidfilme auf unterschiedlichen metallischen Trägern gegeben werden.

5.1.2.1 Allgemeine Betrachtungen zum Oxidationsprozess metallischer Oberflächen

Die Kenntnisse über die Triebkräfte und Mechanismen bei der Oxidation metallischer Oberflächen sind von fundamentalem Interesse. Die durch Korrosion von Stahl und Eisenerzeugnissen verursachten volkswirtschaftlichen Schäden sind enorm. Das Verständnis solcher Korrosionsprozesse ist aber nur ein Motiv, warum Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Metalloxidation betrieben wird. Dünne Schichten aus Metall oder Halbleiteroxiden spielen eine entscheidende Rolle als Isolatorschichten bei elektronischen Halbleiterbauelementen, wie zum Beispiel bei Transistoren. Der ständige Trend zur Miniaturisierung solcher Bauelemente macht eine intensive Forschung auf dem Gebiet der Präparation sehr dünner, möglichst geordneter und defektfreier Oxidfilme, notwendig. Hierbei besteht insbesondere Interesse an dünnen Oxidfilmen mit hoher elektrischer Durchschlagsfestigkeit. Einige Metalloberflächen, so zum Beispiel auch die Aluminiumoberfläche, bilden bei der Oxidation durch Sauerstoff eine stabile Oxidschicht aus, die das darunter liegende Metall vor weiterer Korrosion dauerhaft schützt (Passivierung). Auch zum Verständnis der Entstehung solcher passivierender Oxidschichten sind grundlegende Erkenntnisse des Oxidationsprozesses notwendig.

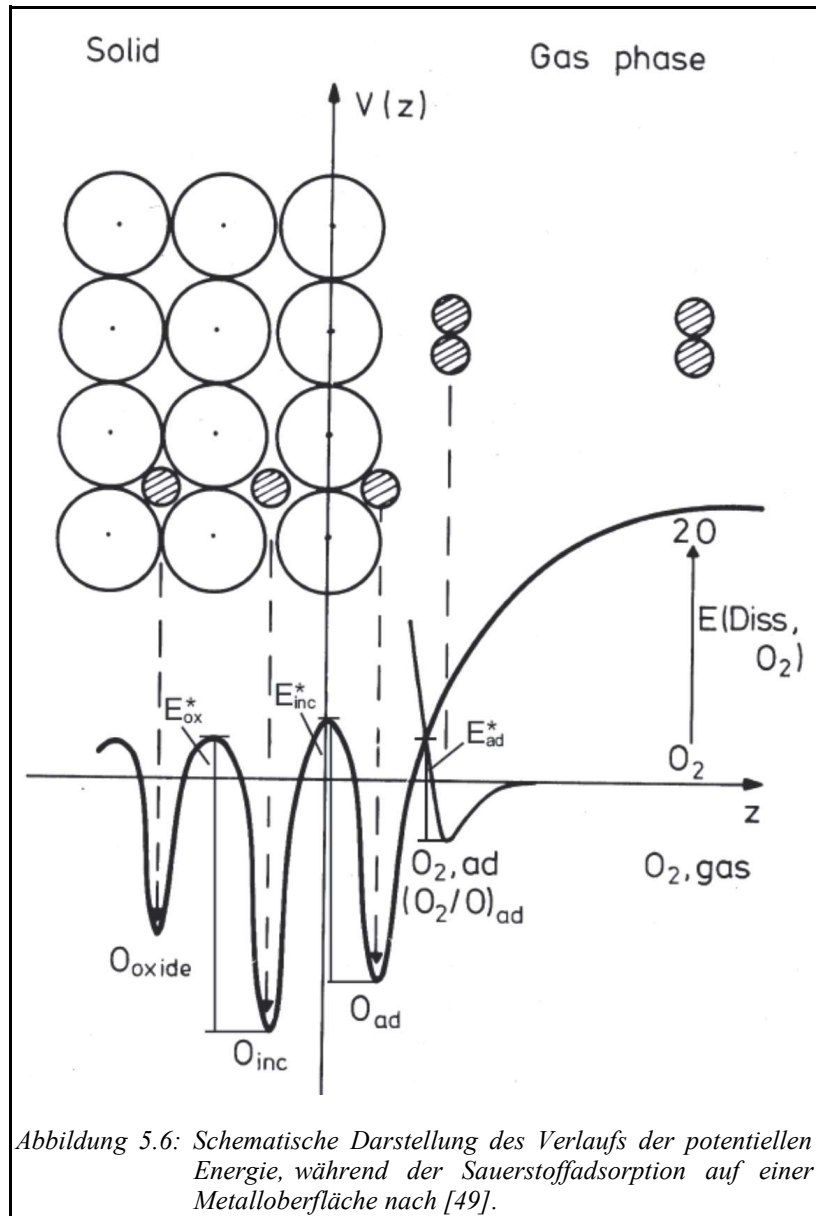
Thermodynamische Betrachtungen

Die Standardbildungsenthalpie nahezu aller Metalloxide ist negativ. Der Grund hierfür liegt in der hohen Gitterenergie der meisten Metalloxide. Nach rein thermodynamischen Gesichtspunkten sollte also die Oxidation einer Oberfläche eines Metalls, mit negativer Standardbildungsenthalpie seines Oxids, zur vollständigen Ausbildung des Volumenoxids führen. Da dies in den seltensten Fällen beobachtet wird, müssen kinetische Faktoren den Oxidationsprozess hemmen.

Kinetische Betrachtungen

Bei der Reaktion eines Metalls mit Sauerstoff zum Metalloxid muss theoretisch die gesamte Gitterenergie des Kristallgitters des Metalls aufgebracht werden, um dann durch die Reaktion mit Sauerstoff und die Ausbildung des Oxidkristallgitters einen Energiegewinn zu erzielen. Dies stellt natürlich eine kinetische Barriere dar, weshalb sich die entscheidenden Oxidationsprozesse zunächst nur an der Metalloberfläche abspielen und dann auf zum Teil extrem langsamer Zeitskala in Richtung Metallvolumen fortschreiten. So spielt die Gesamtoberfläche des Metalls eine entscheidende Rolle bei der Reaktionsgeschwindigkeit. Ein massiver Eisenblock zum Beispiel oxidiert in einer Sauerstoffatmosphäre zunächst nur oberflächlich, während feine Eisenspäne nach entsprechender Zündung in einer Sauerstoffatmosphäre regelrecht verbrennen.

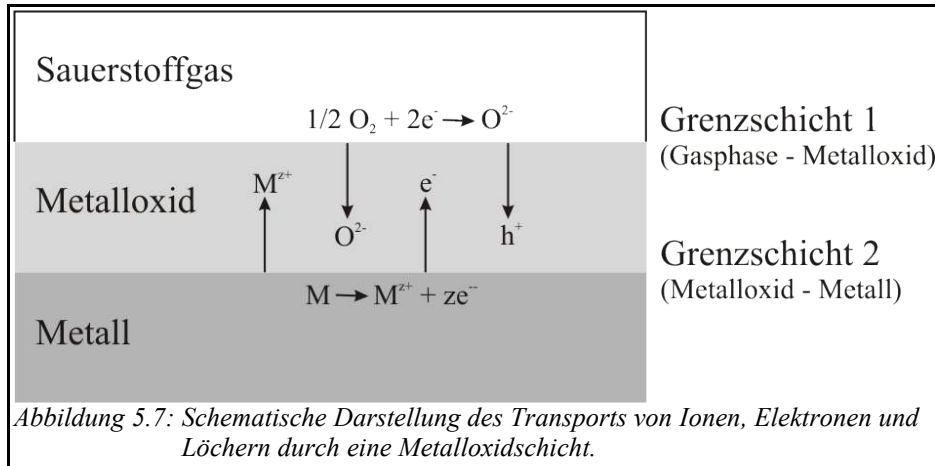
Möchte man die Mechanismen der Oxidation einer Metalloberfläche untersuchen, so muss man zunächst die Wechselwirkung von molekularem Sauerstoff mit einer Metalloberfläche betrachten. Abbildung 5.6 zeigt den qualitativen Verlauf der potentiellen Energie. Während der Annä-



herung eines Sauerstoffmoleküls entlang der Oberflächennormalen. Das Sauerstoffmolekül kann zunächst einen physi- oder chemisorbierten Zustand $O_{2,ad}$ einnehmen. Nach der Überwindung der Aktivierungsbarriere E_{ad}^* für die Dissoziation des physi- oder chemisorbierten Sauerstoffmoleküls, können die einzelnen Sauerstoffatome des Moleküls in einen chemisorbierten Zustand O_{ad} übergehen. Die Dissoziationsenergie des an der Oberfläche gebundenen Moleküls ist gegenüber der des Moleküls in der Gasphase deutlich reduziert. Die einzelnen Sauerstoffatome können, nach Überwindung einer entsprechenden Aktivierungsbarriere E_{inc}^* , in die Oberfläche eindringen und eine so genannte inkorporierte Phase bilden. Nach Reduktion durch das Metall, nehmen die Sauerstoffatome schließlich einen echten oxidischen Zustand O_{oxide} ein. So bildet sich mit der Zeit auf der Metalloberfläche eine sehr dünne Oxidschicht aus.

Eine detaillierte Beschreibung des Oxidationsprozesses metallischer Oberflächen findet sich zum Beispiel in [50] und [51]. Die dort erläuterten Modelle für das weitere Oxidwachstum sollen hier

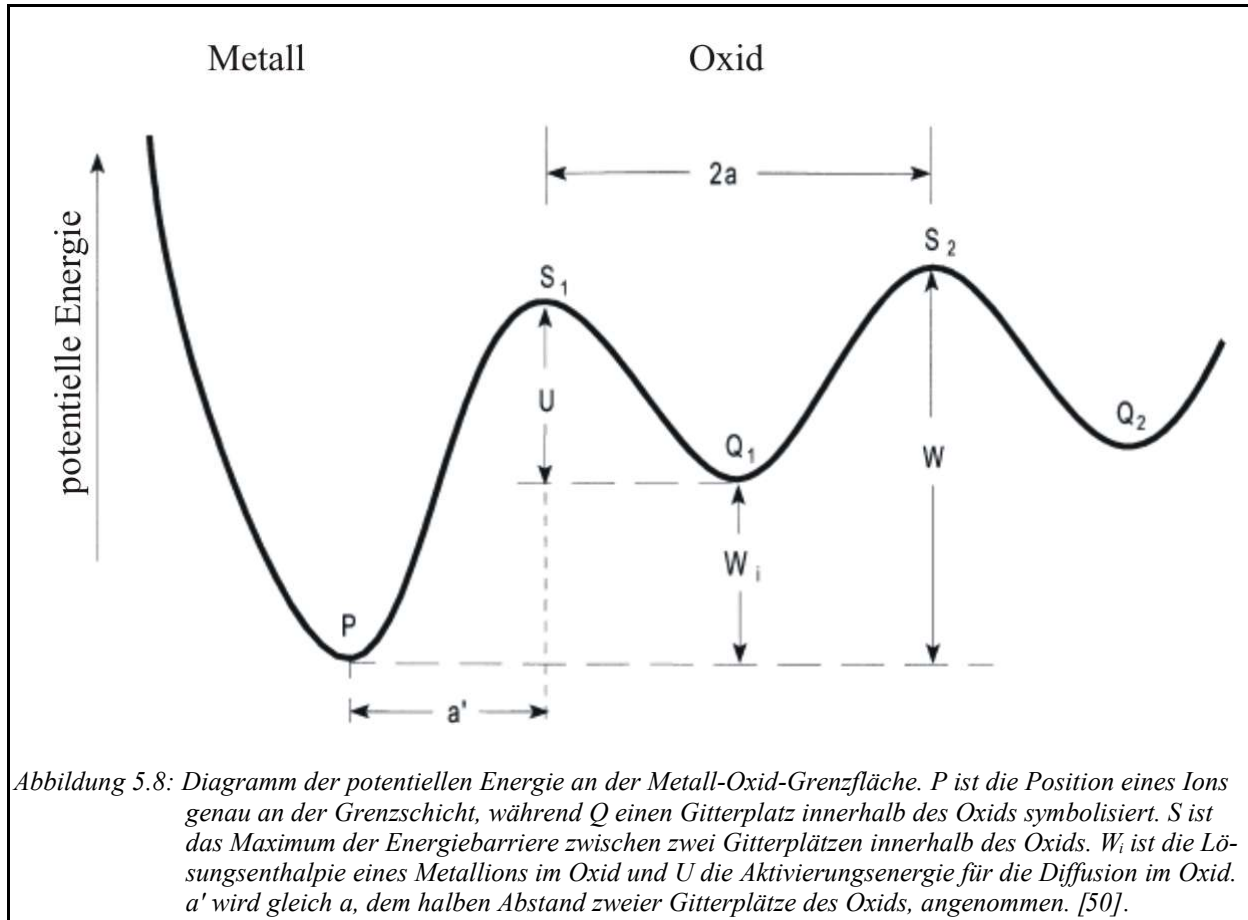
5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



kurz zusammengefasst werden. Eine weitere Zunahme der Schichtdicke des im ersten Schritt der Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Metalloberfläche gebildeten, sehr dünnen Oxidfilms, erfordert den Transport von Sauerstoff durch den Oxidfilm zur Grenzschicht 2 (vgl. Abbildung 5.7), oder den Transport von Metallatomen durch den Oxidfilm zur Grenzschicht 1. Obwohl es Hinweise darauf gibt, dass, zumindest im Falle der Siliziumoxidation, auch molekularer Sauerstoff durch das Oxid an die Grenzschicht 2 diffundieren kann [50], so geht man doch davon aus, dass in den meisten Fällen bevorzugt Metallkationen und Sauerstoffanionen durch den Oxidfilm diffundieren. Da die Beweglichkeit von Elektronen und positiv geladenen Löchern deutlich größer als die von Ionen ist, diffundieren diese schneller zur jeweiligen Grenzschicht und bauen zwischen den beiden Grenzschichten ein elektrisches Feld auf, welches die Ionendiffusion beschleunigt und die Diffusion der Elektronen bzw. positiven Löcher verlangsamt. Letztendlich bildet sich ein Gleichgewicht aus, so dass der Fluss der Metallkationen zur Grenzschicht 1, dem Fluss der Elektronen zur Grenzschicht 1, dividiert durch den Ladungszustand z des Metallkations, entspricht. In der entgegengesetzten Richtung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Fluss der Sauerstoffanionen und der positiven Löcher zur Grenzschicht 2 ein. Ob nun bevorzugt an der Grenzschicht 1 oder an der Grenzschicht 2 neues Metalloxid aufgebaut wird, hängt vom Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten des Sauerstoffanions und des Metallkations ab. Besitzt das Metallkation die größere Beweglichkeit, so wird neues Metalloxid bevorzugt an der Grenzschicht 1, anderenfalls an der Grenzschicht 2, aufgebaut. Bei gleicher Ionenbeweglichkeit wird an beiden Grenzschichten mit gleicher Geschwindigkeit neues Metalloxid aufgebaut. Das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten bestimmt auch die Richtung des resultierenden elektrischen Feldes zwischen den beiden Grenzschichten. Nur bei exakt gleicher Ionenbeweglichkeit verschwindet das resultierende elektrische Feld vollständig, weshalb bei der theoretischen Beschreibung der Ionendiffusion durch den Oxidfilm in der Regel die Stärke des resultierenden elektrischen Feldes E berücksichtigt werden muss. Somit ergibt sich für den Fluss J_i der geladenen Spezies i durch den Oxidfilm:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} + \mu_i E c_i(x, t) \quad \text{Gleichung 5.1}$$

D_i ist der Diffusionskoeffizient der Spezies i , $c_i(x, t)$ die zeitabhängige Konzentration der



Spezies i an der Stelle x des Oxidfilms und μ_i die Beweglichkeit der betrachteten Spezies. Abbildung 5.8 verdeutlicht qualitativ, am Beispiel der Metall-Oxid-Grenzfläche, welche Energiebarrieren ein Metallkation bei der Diffusion von der Grenzschicht 2 in und durch das Oxid überwinden muss. Man unterscheidet nun beim Wachstum des Oxidfilms zwei Grenzfälle, je nachdem welcher der beiden Terme in Gleichung 5.1 den Teilchenfluss bestimmt. Ist der erste Term deutlich größer als der zweite, dann bedeutet dies, dass sich die Ionen bevorzugt aufgrund thermisch induzierter Diffusion bewegen. In diesem Fall spricht man von Hochtemperaturoxidation, da die Temperatur so hoch sein muss, dass die Aktivierungsbarriere U für die Diffusion im Oxid allein durch thermische Anregung überwunden werden kann. Ist der zweite Term in Gleichung 5.1 deutlich größer als der erste, so ist das elektrische Feld zwischen den beiden Grenzschichten die Hauptursache für den Teilchenfluss. Dieser Fall wird häufig bei niedrigeren Temperaturen beobachtet, weshalb man auch von Tieftemperaturoxidation spricht.

A) Hochtemperaturoxidation

Die Metall-Oxid-Grenzfläche induziert eine Raumladungsschicht in dem darüber befindlichen Oxid, deren Dicke x_0 nach Cabrera und Mott [52, 53] folgendermaßen angegeben werden kann:

$$x_0 = \sqrt{\frac{\kappa kT}{8\pi n_c}} e^2 \quad \text{Gleichung 5.2}$$

κ ist die Dielektrizitätskonstante des Oxids und n_c die Konzentration der in der Nähe der Me-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

tall-Oxid-Grenzfläche im Oxid gelösten Metallionen.

Unter der Voraussetzung, dass die Dicke x des Oxidfilms größer als x_0 und die Metallkationendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Oxidationsprozess ist, ergibt sich für das Wachstum der Oxidschichtdicke ein parabolisches Gesetz:

$$x^2 = 4 \Omega D n_c t \quad \text{Gleichung 5.3}$$

Ω ist das Oxidvolumen pro Metallkation, D der Diffusionskoeffizient für die Diffusion der Metallkationen durch das Oxid und t die Dauer der Oxidation. Als Faustregel kann man sagen, dass dieses Gesetz für das Wachstum sehr dicker Oxidfilme ab einer Dicke von ca. einem Mikrometer gilt. Der Wert der Konzentration n_c wird wesentlich von der Aktivierungsenergie $W_i + \Phi$ bestimmt. W_i ist die Lösungsenthalpie von Metallkationen im Oxid und Φ die Energie, die notwendig ist, ein Elektron vom FERMI-Niveau ins Leitungsband zu befördern. Diese Energie liegt oft bei Werten um 1 eV, so dass Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius notwendig sind, um ein merkliches Wachstum zu beobachten. Das parabolische Wachstum solcher dicken Oxidfilme bei hohen Temperaturen ist wesentlich von Konzentrationsgradienten ionischer Spezies innerhalb des Films bestimmt. Der Einfluss des elektrischen Feldes auf den Teilchenfluss ist bei solch dicken Filmen ganz zu vernachlässigen.

Setzt man eine Oxidfilmdicke von x kleiner x_0 (meistens 50 nm oder weniger) voraus, so kann man den Einfluss des elektrischen Feldes nicht ohne weiteres vernachlässigen, sondern man muss sich das Verhältnis x_1 des Energiebeitrags des Feldes zu dem der thermischen Energie bei der Ionendiffusion durch das Oxid anschauen:

$$x_1 = \frac{EQa}{kT} \quad \text{Gleichung 5.4}$$

Q ist die Ladungsdifferenz zwischen den Grenzflächen 1 und 2, a der halbe Abstand zweier Gitterplätze im Oxid (vgl. Abbildung 5.8), k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Bei einem Wert von x_1 deutlich kleiner als eins, also bei höherer thermischer Energie, ergibt sich eine direkte Proportionalität der Ionendiffusionsgeschwindigkeit und damit auch der Wachstumsgeschwindigkeit des Oxidfilms zur elektrischen Feldstärke E :

$$\frac{dx}{dt} = n_c \mu \Omega E = n_c \mu \Omega \frac{V}{x} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

V ist die aus der Ladungsdifferenz Q resultierende elektrische Spannung zwischen den Grenzflächen 1 und 2. Die unbestimmte Integration, unter Berücksichtigung der Einstein-Beziehung zwischen der Ionenbeweglichkeit und des Diffusionskoeffizienten ($\mu kT = ZeD$), ergibt:

$$x^2 = 2 Z n_c D \Omega \frac{eV}{kT} t + c \quad \text{Gleichung 5.6}$$

Gleichung 5.6 unterscheidet sich von Gleichung 5.3 durch den linearen Einfluss des elektrischen Feldes auf das Quadrat der Schichtdicke.

B) Tieftemperaturoxidation

Bei sehr dünnen Oxidfilmen kann das Verhältnis x_1 , insbesondere bei geringeren Temperaturen,

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

deutlich größer als eins werden. Unter diesen Bedingungen ist die Ionendiffusionsgeschwindigkeit nicht mehr linear, sondern exponentiell von der elektrischen Feldstärke abhängig. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Feld die Aktivierungsbarriere für die Diffusion der Ionen in einer Richtung senkt und in die andere erhöht. Ohne ein elektrisches Feld gilt für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion die Diffusionsbarriere U für die Diffusion im Oxid überwindet:

$$v \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 5.7}$$

Der Frequenzfaktor v liegt in der Größenordnung von 10^{12} s^{-1} . Das elektrische Feld reduziert die Barriere U in Feldrichtung um QaE und erhöht sie in entgegengesetzter Richtung um den gleichen Betrag. Die Geschwindigkeit w , mit der sich die Ionen durch den Oxidfilm bewegen, ergibt sich dann zu [50]:

$$w = 2 v a \exp\left(-\frac{U - QaE}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 5.8}$$

Dies gilt für die Oxidation bei tiefen Temperaturen und für sehr dünne Oxidfilme mit einer Dicke von weniger als 5 nm. Die mobilste ionische Spezies passiert den Oxidfilm sehr schnell. Es stellt sich heraus, dass die Situation an den Grenzflächen mehr darüber bestimmt, welche Ionensorte unter welchen Bedingungen mobil ist, als die Verhältnisse im Oxidfilm selber, weshalb sich die Wachstumsgeschwindigkeit des Films angeben lässt als:

$$\frac{dx}{dt} = N \Omega v \exp\left(-\frac{W - QaE}{kT}\right) = N \Omega v \exp\left(-\frac{W - Qa \frac{V}{x}}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 5.9}$$

W ist die Energiebarriere für die Inkorporation eines Ions in das Oxidgitter (vgl. Abbildung 5.8), Ω das Oxidvolumen pro im Oxid „gelöstem“ Ion und N die Anzahl der potentiell mobilen Ionen an der Grenzfläche. Die Aktivierungsbarriere U kann unter diesen Bedingungen im allgemeinen vernachlässigt werden, d.h. ein Ion, welches in den Oxidfilm inkorporiert wird, erreicht quasi sofort die Grenzschicht auf der anderen Seite des Oxidfilms. Es wird angenommen, dass die Inkorporation von Metallionen in das Oxid bevorzugt an Kinkpositionen von Metallsubstratstufenkanten erfolgt, da hier die Aktivierungsenergie W für diesen Vorgang, verglichen mit der für Metallatome auf regulären Positionen an der Metall-Oxid-Grenzfläche, reduziert ist. *Cabrera* und *Mott* haben aus Gleichung 5.9 eine so genannte kritische Schichtdicke x_L abgeleitet, ab der die Wachstumsgeschwindigkeit des Oxidfilms kleiner als 10^5 s pro Lage und damit vernachlässigbar ist:

$$x_L = \frac{VaQ}{W - 39kT} \quad \text{Gleichung 5.10}$$

Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur $W/39k$ (Tieftemperaturoxidation), erfolgt ein sehr schnelles Wachstum, bis die kritische Schichtdicke erreicht ist. Danach findet kein weiteres Oxidwachstum mehr statt. Liegt die Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur, so geht das Oxidwachstum ab der kritischen Schichtdicke in ein, durch das für höhere Temperaturen abgeleiteten parabolische Wachstumsgesetz, beschreibbares Wachstum über (Hochtemperatu-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

roxidation). Diese kritische Temperatur beträgt für Aluminium ungefähr 300°C, für Silizium etwa 500°C und für Eisen 200-300°C, weshalb diese Metalle bei Raumtemperatur an Luftsauerstoff sehr stabil sind.

Man muss sich darüber bewusst sein, dass obige Modelle des Oxidationsprozesses lediglich für kristalline Oxidfilme gelten. Insbesondere dickere Oxidfilme brechen aufgrund eines zum Metall unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten oft auf, so dass letztlich ein polykristalliner Film entsteht, durch den, wegen vorhandener Defekte und Korngrenzen, ein wesentlich schnellerer Teilchentransport möglich ist. Auch die Gegenwart von Verunreinigungen (z.B. Wasser) kann das Wachstum erheblich beeinflussen.

5.1.2.2 Strukturelle Charakterisierung dünner Aluminiumoxidfilme

Die exakte strukturelle Charakterisierung ultradünner Aluminiumoxidfilme (dies gilt allgemein für alle ultradünnen Oxidfilme), erweist sich als außerordentlich schwierig. Selbst wenn eine atomare Auflösung der obersten Lage mit dem Rastertunnel- oder Rasterkraftmikroskop gelingt, so gibt dies im Allgemeinen eben nur strukturelle Informationen über die erste Lage. Von den verschiedenen Volumenaluminiumoxidphasen ist bekannt, dass die Aluminiumkationen sowohl Tetraeder- als auch Oktaederlücken der Sauerstoffionenpackung belegen. Bei dünnen Oxidfilmen ist die Bestimmung der Lückenbelegung jedoch schwierig. Durch Gitterfehlanspassungen zum metallischen Substrat, können weiterhin komplexe Rekonstruktionen und Überstrukturen entstehen, die eine Strukturaufklärung ebenfalls erschweren. Ähnlich wie bei der Strukturbestimmung der komplexen Rekonstruktionen der Volumenaluminiumoxidoberflächen, ist die Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GIXD) auch hier eine leistungsfähige Methode [54, 55], genauso wie die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) [56]. Eine weitere, vielfach verwendete Methode ist die hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS), mit der die Energie von Oberflächenphononen bestimmt werden kann. Durch Vergleich mit Spektren von Volumenaluminiumoxidoberflächen können Rückschlüsse auf die Strukturen dünner Oxidfilme gezogen werden [57]. Zur Ermittlung des Oxidationszustandes der Aluminiumkationen im Oxidfilm bietet sich die hochaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HR-XPS) an [58]. Die exakte Bestimmung der Schichtdicke von Oxidfilmen kann entweder durch Röntgenbeugung, durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [59], oder auch durch die Augerelektronenspektroskopie (AES) [60] erfolgen.

Doch trotz der Kombination all dieser oberflächensensitiven Methoden ist eine komplette Strukturaufklärung meistens nicht möglich. Kürzlich [61] gelang erstmalig die eindeutige Strukturaufklärung eines doppelagigen Aluminiumoxidfilms (Substrat: NiAl(110)) durch die Kombination experimenteller Arbeiten mit Dichtefunktionalrechnungen. Hierauf wird in Abschnitt 5.1.2.5 ausführlicher eingegangen. Eine eindeutige Strukturaufklärung eines ultradünnen Aluminiumoxidfilms, nur aufgrund experimenteller Daten, ist bisher noch nicht gelungen.

5.1.2.3 Aluminiumoxid auf Aluminium

Aufgrund der hohen Standardbildungsenthalpie des Aluminiumoxids wechselwirkt molekularer Sauerstoff sehr stark mit Aluminiumoberflächen. Im Falle von Al(100) und Al(110), beobachtet

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

man von Beginn an das gleichzeitige Ausbilden einer chemisorbierten und einer inkorporierten Phase [62]. Einen Beweis für die Inkorporation von Sauerstoff in Aluminiumlagen unterhalb der Oberfläche stellt die durch den Sauerstoff sofort nach Beginn der Wechselwirkung induzierte Absenkung der Austrittsarbeit auf beiden Oberflächen dar. Bei höheren Sauerstoffdosen entstehen Inseln aus amorphem Aluminiumoxid ohne langreichweitige Ordnung, die auch zum Verschwinden der Beugungsreflexe des Substrats in LEED-Aufnahmen führen [63].

Bei der Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Al(111)-Oberfläche beobachtet man bereits bei einer Temperatur von 30 K eine vollständige Dissoziation zu atomarem Sauerstoff auf der Oberfläche [64], was durch den für dissoziativ adsorbierten Sauerstoff typischen, sehr breiten Peak im Ultraviolettphotoelektronenspektrum (UPS) bei etwa 6,5 eV nachgewiesen werden kann. Bis zu einer Sauerstoffbedeckung von einer halben Monolage wird ausschließlich dieser Peak beobachtet. Erst bei höheren Bedeckungen kann man daneben auch zusätzlich im Ultraviolettphotoelektronenspektrum die für molekularen Sauerstoff typischen vier Peaks nachweisen. Es wird angenommen, dass der bei diesen tiefen Temperaturen molekular adsorbierte Sauerstoff über den chemisorbierten oder inkorporierten Sauerstoffatomen, und nicht etwa auf freier Metallfläche sitzt, da keine Energieverschiebung in der Position der Sauerstoffpeaks im Vergleich zu kondensiertem Sauerstoff beobachtet wird [62]. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie lassen sich ein inkorporiertes und ein chemisorbiertes Sauerstoffatom durch unterschiedliche Rumpfniveau-Verschiebungen nachweisen. Auf der Al(111)-Oberfläche findet man bei Raumtemperaturadsorption von Sauerstoff, bis zu einer Bedeckung von einer Monolage, eine chemisorbierte Phase, die in LEED-Aufnahmen (Beugung niederenergetischer Elektronen) eine sehr scharfe (1×1)-Struktur aufweist. Diese kann durch Untersuchung der Intensitäts-Energie-Kurven von der Struktur des Al(111)-Substrats unterschieden werden. Die Chemisorption der Sauerstoffatome findet in Dreifachmulden auf der Oberfläche statt. Eine Erwärmung auf 200°C führt zur vollständigen Inkorporation der chemisorbierten Phase. Die (1×1)-Struktur des chemisorbierten Sauerstoffs auf Al(111) ist inzwischen auch durch STM-Studien bestätigt worden [65, 66]. Die STM-Aufnahmen zeigen, dass die Inkorporation der chemisorbierten Phase durch eine Temperaturerhöhung zur Ausbildung tiefer Oxidlöcher führt, was die Präparation eines kristallinen, geschlossenen Aluminiumoxidfilms unmöglich macht. Man kann sagen, dass letztlich alle Schnittflächen eines Aluminiumeinkristalls als Substrate zur Präparation ultradünner, monokristalliner und geschlossener Aluminiumoxidfilme ungeeignet sind, da schon die durch das elektrische Feld bestimmte Oxidation bei niedrigen Temperaturen zur Ausbildung verhältnismäßig dicker Filme führt, die darüberhinaus einen schlechten Ordnungsgrad aufweisen. Desweiteren ist der Schmelzpunkt des Aluminiums mit 933 K [28] zu gering, um den oberflächlichen Oxidfilm durch Tempern ausreichend ausheilen zu können.

5.1.2.4 Aluminiumoxid auf hochschmelzenden Metallen

Die Präparation ultradünner, langreichweitig geordneter Aluminiumoxidfilme gelingt in einigen Fällen auf inerten, hochschmelzenden, einkristallinen Nebengruppenmetallen. Diese erlauben, aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes, ein Ausheilen der Filme bei sehr hohen Temperaturen. Die Dicke des Aluminiumoxidfilms wird nicht durch kinetische Parameter, sondern ganz einfach

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

durch die Menge des aufgetragenen Aluminiums bestimmt.

Aluminiumoxid auf Re(0001) [67]

Deposition einer 0,3 nm dicken Aluminiumlage auf der (0001)-Oberfläche des Rheniums mit anschließender Oxidation bei $1 \cdot 10^{-4}$ mbar Sauerstoffdruck und einer Temperatur von 970 K führt zu einem Oxidfilm mit einer (9×9)-Überstruktur, also einem Koinzidenzgitter, relativ zum unrekonstruierten hexagonalen Rheniumsubstrat. Entlang eines Gittervektors dieser Überstruktur liegen acht Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände auf neun Rhenium-Rhenium-Abständen, entsprechend einem Abstand von 0,32 nm zwischen den Sauerstoffionen. Aufdampfen von einer etwa 1,5 nm dicken Aluminiumschicht mit anschließender Oxidation bei einer Temperatur von 1170 K, führt zu einem Aluminiumoxidfilm mit einer komplexen $(\sqrt{79} \times \sqrt{79})R 17^\circ$ -Überstruktur zum Rheniumsubstrat. Dieser Film ist ca. 2 nm dick und bedeckt das Substrat allerdings nicht vollständig. Beide Filme lassen sich bei Temperaturen über 1600 K rückstandsfrei vom Substrat desorbieren.

Aluminiumoxid auf Ru(0001) [67]

Durch Deposition von Aluminium in einer Sauerstoffatmosphäre von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar auf einer Ruthenium(0001)-Oberfläche einer Temperatur von 1170 K, lässt sich ebenfalls ein ultradünner Aluminiumoxidfilm präparieren. Die langreichweitige Ordnung des Films lässt sich durch LEED nachweisen. Die Gitterkonstante ist ähnlich zu der des Substrats (0,27 nm). Im Unterschied zu den Filmen auf Re(0001), beginnen die Filme auf Ru(0001) schon ab Temperaturen von 1300 K von der Oberfläche zu desorbieren.

Aluminiumoxid auf Ta(110) [60]

Auf der auf 900 K geheizten Ta(110)-Oberfläche kann, durch Deposition von Aluminium mit einer Aufdampfrate von 0,2 bis 0,3 Nanometern pro Minute in einer Sauerstoffatmosphäre von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar ein 0,8 nm dicker, langreichweitig geordneter, kristalliner Aluminiumoxidfilm gewachsen werden. Sauerstoff chemisorbiert auf Ta(110) und bildet eine geordnete Überstruktur aus [68]. Es wird angenommen, dass diese chemisorbierte Sauerstofflage die Diffusion von weiterem Sauerstoff in den Tantalkristall, und damit dessen Oxidation, verhindert. Das LEED-Bild zeigt neben den Reflexen, die vom Ta(110)-Substrat stammen, eine Vielzahl von scharfen Reflexen, die durch den Aluminiumoxidfilm verursacht sind. Die (110)-Oberfläche des kubisch innen-zentriert (bcc) kristallisierenden Tantals lässt sich durch eine rechteckig zentrierte Einheitszelle beschreiben und verursacht ein Beugungsmuster mit verzerrt hexagonaler Symmetrie. Die durch den Oxidfilm verursachten zusätzlichen Reflexe werden größtenteils als Mehrfachbeugungsreflexe interpretiert. Lediglich sechs Reflexe, die eine zu den (1×1)-Reflexen des Substrats um $4,2^\circ$ rotierte, ansonsten der Substrateinheitszelle äquivalente, verzerrt hexagonale Struktur beschreiben, werden einer verzerrt hexagonal angeordneten Sauerstofflage mit Gittervektorklängen von 0,302 bzw. 0,305 nm zugeordnet. Dies entspricht einem, im Vergleich zu Volumenaluminiumoxiden, um etwa 9% größeren Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand. Die Autoren postulieren ein durch die Überlagerung der beiden rotierten Gitter verursachtes langreichweitiges Moiré-Muster, welches ein Koinzidenzgitter darstellt. Dieses Koinzidenzgitter dient als Erklärung für die Existenz der, ebenfalls im LEED-Bild erkennbaren, langreichweitigen Überstruktureinheits-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

zelle mit rechteckiger Symmetrie. Eine Rekonstruktion der Sauerstoffschichten des Oxidfilms, innerhalb der langreichweitigen Überstrukturzelle, wird nicht in Betracht gezogen.

Aluminiumoxid auf Mo(100) [69]

Auch hier gelingt die Präparation dünner, geordneter Filme durch Aufdampfen von Aluminium in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Dicke der Filme wurde mittels Augerelektrospektroskopie ermittelt. Die Filme einer Dicke von 1,5 nm weisen den größten Ordnungsgrad auf. Das LEED-Beugungsbild zeigt eine hexagonale Struktur, deren Gittervektorklänge dem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand in dichtest gepackten Sauerstofflagen in Volumenaluminiumoxiden vergleichbar ist, weshalb das Beugungsbild als durch hexagonal dichtest gepackte Sauerstofflagen verursacht angesehen wird.

5.1.2.5 Aluminiumoxid auf aluminiumhaltigen Legierungen

Die am häufigsten verwendete Methode, dünne und geordnete Aluminiumoxidfilme auf metallischen Trägern zu präparieren, ist die Oxidation von aluminiumhaltigen Legierungen. Hierbei haben sich insbesondere Eisen-Aluminium- und Nickel-Aluminium-Legierungen bewährt. Diese haben einen deutlich höheren Schmelzpunkt als reines Aluminium und bilden unter geeigneten Bedingungen, bei Oxidation durch Sauerstoff bei niedrigen Partialdrücken, reine Aluminiumoxidschichten an ihren Oberflächen aus.

Aluminiumoxide auf niedriginduzierten FeAl-Oberflächen [70]

FeAl ist eine geordnete Legierung mit CsCl-Struktur. Die Volumeneinheit zelle ist also kubisch, mit Eisenatomen auf den Ecken und einem Aluminiumatom im Zentrum der Einheitszelle. Die Oxidation der niedriginduzierten Oberflächen (100), (110) und (111) ist mit LEED und XPS studiert worden. Auf allen drei Oberflächen wird bei einer Oxidation durch Sauerstoff lediglich eine Bildung von Aluminiumoxid beobachtet, während das Eisen seinen metallischen Charakter vollständig beibehält. Dies wird dadurch nachgewiesen, dass die Intensität des metallischen Al 2p-Zustands mit zunehmender Sauerstoffdosis kontinuierlich abnimmt, während der ionische Al 2p-Zustand an Intensität zunimmt. Gleichzeitig kann an der energetischen Lage und der Peakform des Fe 2p_{3/2}-Zustandes keine Veränderung festgestellt werden. Das Oxidfilmwachstum kann bei allen drei Oberflächen in zwei Bereiche unterschiedlicher Wachstumskinetik eingeteilt werden. Zunächst erfolgt die Ausbildung einer geschlossenen, etwa 0,6 nm dicken Schicht, und danach, bei entsprechend hohem Sauerstoffpartialdruck, eine langsamere Zunahme der Schichtdicke. Die Tendenz zur Sauerstoffinkorporation ist für die (100)-Oberfläche am größten und für die (110)-Oberfläche am niedrigsten.

Die Oxidation der FeAl(100)-Oberfläche bei einer Temperatur von 970 K mit einer Sauerstoffdosis von 100 L führt zur Bildung eines geordneten Oxidfilms mit einer $c(6 \times 6)$ -Überstruktur. Das Vorhandensein eines zusätzlichen, diffusen Untergrunds in (010)- und (001)-Richtung in Form von Streifen spricht für eine gewisse Unordnung entlang dieser Richtungen. Ansonsten sind die Reflexe des LEED-Beugungsbildes sehr scharf. Bei einer Oxidationstemperatur von 1120 K bildet sich eine (2×1)-Überstruktur aus, die ebenfalls, entlang der (010)- und (001)-Richtung, eine anisotrope zusätzliche Unordnung zeigt. Ab Temperaturen über 1170 K beginnt die thermische Zersetzung des Films.

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

Nach Oxidation der FeAl(110)-Oberfläche mit 1000 L Sauerstoff bei einer Temperatur von 1120 K entsteht ein Aluminiumoxidfilm mit einer zum Substrat uniaxial kommensurablen Überstruktur.

Auf der FeAl(111)-Oberfläche entsteht durch Oxidation bei 970 K ein in allen Richtungen inkommensurabler Film mit einer $(6,4 \times 6,4)R 30^\circ$ -Überstruktur.

Aluminiumoxide auf Nickel-Aluminium-Legierungen

Der am häufigsten untersuchte ultradünne Aluminiumoxidfilm auf einem metallischen Träger ist sicherlich der doppellagige Aluminiumoxidfilm auf NiAl(110). NiAl ist, genauso wie FeAl, eine geordnete Legierung mit CsCl-Struktur. Die (110)-Oberfläche ist unrekonstruiert und lässt sich somit durch eine rechteckige Einheitszelle mit Nickelatomen auf den Ecken und einem Aluminiumatom im Zentrum beschreiben. Die Präparation des Films erfolgt durch Dosierung von etwa 3000 L Sauerstoff (Sättigung) bei einer Probertemperatur von 550 K und einem anschließenden kurzen Tempern auf 1100 bis 1300 K. Dieses System eignet sich hervorragend, um die Schwierigkeiten zu verdeutlichen, die sich ergeben, wenn man aus experimentellen Daten Aussagen über die atomare Struktur solcher Filme treffen möchte, weshalb es im Folgenden etwas detaillierter besprochen wird. Das System Aluminiumoxid auf NiAl(110) wurde bereits vor ca. 15 Jahren erstmals mit LEED, HREELS, XPS, ARUPS durch JAEGER et al. [57] und mit AES und LEED durch ISERN et al. [71] untersucht.

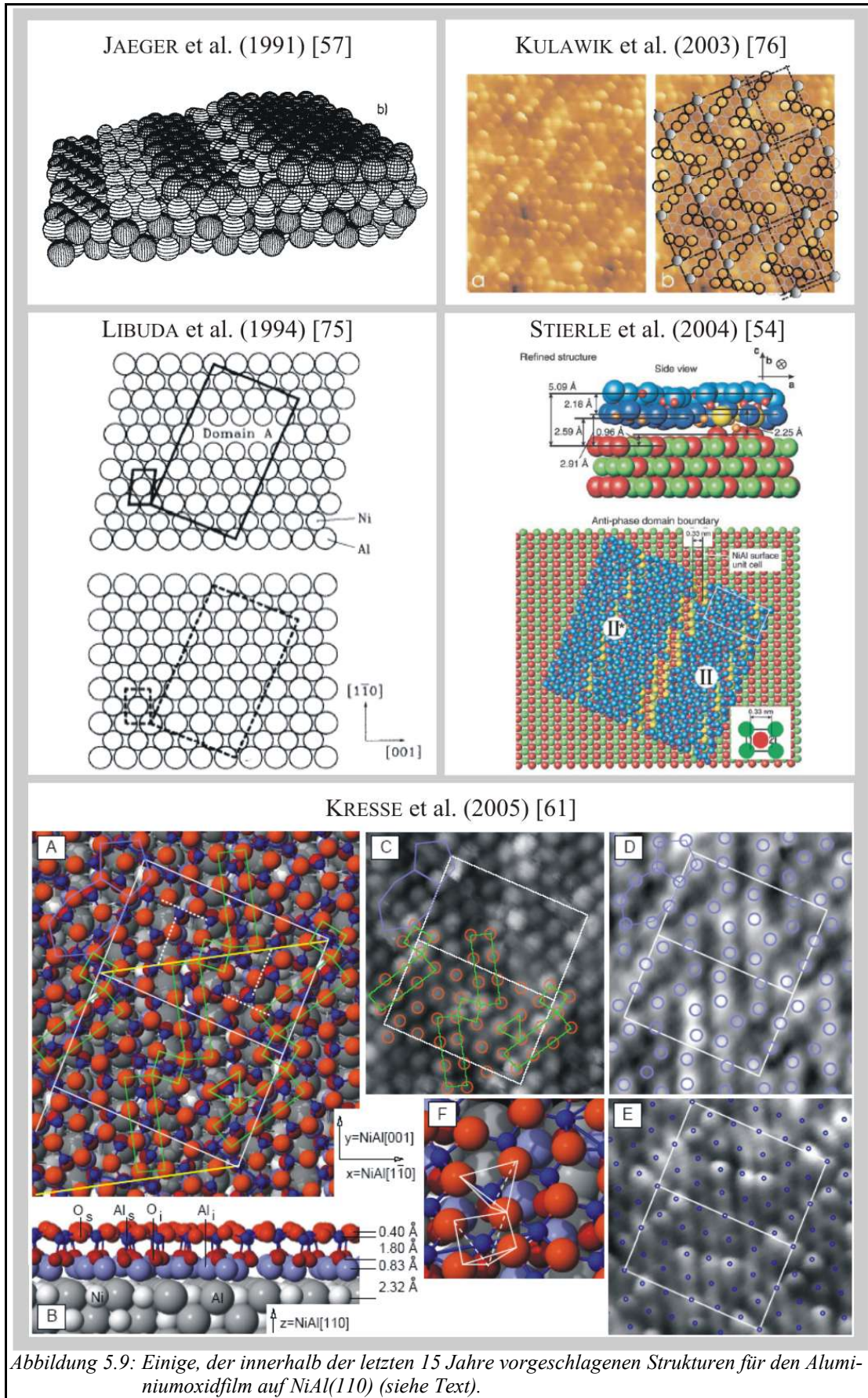
Aus den AES-, XPS- und ARUPS- Daten konnte die Dicke der Oxidschicht zu etwa 0,5 nm abgeschätzt werden, was der Dicke einer Aluminiumoxiddoppellage entspricht. Das LEED-Bild zeigt neben der klar erkennbaren rechteckigen Einheitszelle des NiAl(110)-Substrats zwei langreichweitige Domänen (Domänenwinkel ca. 48°) einer nahezu rechteckigen Oxidüberstruktur mit Gittervektorklängen von 1,055 bzw. 1,788 nm Länge, die einen Winkel von $88,7^\circ$ einschließen. Die Oxidüberstruktur ist uniaxial kommensurabel zum Substrat. Die Phononenspektren dieser ersten Arbeiten zeigen drei Maxima (bei Wellenzahlen von 425, 635 und 880 cm^{-1}), ganz ähnlich wie ein von FREDERICK et al. berechnetes Verlustspektrum eines γ -Aluminiumoxidfilms auf Al(111) [72]. Im Gegensatz dazu zeigt die Oberfläche eines α -Aluminiumoxidvolumenkristalls [73] lediglich zwei Maxima. Hieraus wurde geschlossen, dass im Falle des dünnen Films, ähnlich wie bei γ -Aluminiumoxid, sowohl Tetraeder- als auch Oktaederlücken besetzt sind, und dass die beiden Sauerstofflagen demzufolge dichtest gepackt sein müssen. Mittels Photoelektronenspektroskopie konnte bewiesen werden, dass lediglich Aluminium durch den Sauerstoff oxidiert wird. Zwei unterschiedlich stark oxidierte Aluminiumkationen konnten unterschieden werden, die zum einen einer Aluminiumkationenlage an der Grenzschicht zum Substrat, und zum anderen Aluminiumkationen im Oxidfilm zugeordnet wurden. Nickel wurde, unabhängig vom Präparationszustand, ausschließlich in metallischer Form gefunden. Aufgrund der ausgesprochen chemischen Inaktivität der Oxidfilmoberfläche wurde angenommen, dass der Film durch eine Schicht Sauerstoffanionen terminiert, die Stapelfolge also NiAl – Al – O – Al – O ist. Ausgehend von den Volumenaluminiumoxidstrukturen des γ - und α -Aluminiumoxids schlugen JAEGER et al. nun zwei unterschiedliche Strukturen vor. Diese beiden Strukturmodelle ergaben sich daraus, dass einfach ein entsprechend großes, doppellagiges und sauerstoffterminiertes

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

Stück aus den Volumenstrukturen an die rechteckige Oxidüberstrukturzelle angepasst wurde, derart, dass eine Hauptsymmetrierichtung der obersten hexagonal gepackten Sauerstofflage identisch mit der langen Kante der Überstrukturzelle ist. Hierzu musste der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand, verglichen mit dem in den Volumenstrukturen, um 5 bis 10% expandiert werden. Wegen der größeren Ähnlichkeit der Elektronenenergieverlustspektren zu denen der γ -Aluminiumoxidoberfläche favorisierten JAEGER et al. eine γ -Al₂O₃-artige Struktur.

Seit diesen ersten Arbeiten in den Jahren 1989 bzw. 1991 wurden eine ganze Reihe von Versuchen unternommen, die Struktur dieses Oxidfilms bis hin zu den atomaren Details aufzuklären. Erste STM-Aufnahmen wurden von BERTRAMS et al. [74] durchgeführt. Auch hier waren die beiden, bereits im LEED beobachteten Rotationsdomänen der Oxidüberstruktur sichtbar. Der Film erschien im STM zwar geschlossen, wies aber eine hohe Dichte an sogenannten Antiphasendomänengrenzen auf [3]. LIBUDA et al. [75] haben erstmals versucht mittels STM-Aufnahmen die strukturelle Beziehung zwischen Überstruktur und Substrat abzuleiten. Bei Biasspannungen von -1 V gelang die Abbildung einer Schicht, die eine ähnliche Symmetrie wie die des Substrats erahnen ließ, die jedoch, im Widerspruch zu den LEED-Messungen, in allen Richtungen kommensurabel zur Überstruktur ist. Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass nicht direkt das Substrat, sondern die erste Aluminiumlage des doppelagigen Films an der Grenze zum Substrat abgebildet wurde. KULAWIK et al. [76] gelang erstmals die Abbildung von atomaren Details innerhalb der langreichweitigen Oxidüberstruktur in hoher Qualität mit Hilfe der Tieftemperaturrastertunnelmikroskopie. Im Gegensatz zu LIBUDA et al. nahmen sie an, dass die oberste Sauerstofflage abgebildet wurde, die als hexagonale Schicht mit einer überlagerten, langreichweitigen und zickzackförmigen Korrugation interpretiert wurde. Die Antiphasendomänengrenzen zeichnen sich in diesem Modell durch eine zusätzliche zickzackförmige Reihe Sauerstoffatome aus. Transmissionselektronenmikroskopische Messungen von KLIMENKOV et al [77] führten zu dem Schluss, es müsse sich um eine γ -Al₂O₃-artige Schicht handeln. STIERLE et al. [54] haben den Film schließlich intensiv mittels oberflächensensitiver Röntgenbeugung (GIXD) untersucht und ein Modell vorgeschlagen, in dem die Hälfte der Aluminiumkationen in Tetraeder- und die andere Hälfte in Oktaederrücken sitzt, was einer κ -Al₂O₃-artigen Struktur entspricht. Durch eine erst kürzlich erschienene Arbeit von KRESSE et al. [61], konnten jedoch alle bis dahin vorgeschlagenen Strukturmodelle widerlegt werden. In einer Kombination aus experimentellen und theoretischen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die Struktur des Aluminiumoxidfilms auf NiAl(110) in keiner Weise mit irgendeiner Volumenaluminiumoxidphase vergleichbar ist, da keine dichtest gepackten Sauerstofflagen vorhanden sind. Es gelang bei unterschiedlichen Biasspannungen, mit dem Rastertunnelmikroskop unterschiedliche Lagen des Films abzubilden. So erkannte man bei -2,5 mV die oberste Sauerstofflage, bei -0,2 V die untere und bei -0,5 V die obere Aluminiumkationenlage. Die aus diesen Aufnahmen ermittelten lateralen Atompositionen stimmen exakt mit denen der theoretisch berechneten überein. Die von KULAWIK et al. [76] als oberste Sauerstofflage interpretierte Korrugation stellte sich als von der obersten Aluminiumlage verursacht heraus. Die oberste Sauerstofflage wies sowohl trigonale als auch quadratische Baueinheiten auf, die zu tetraedrischen oder quadratisch pyramidalen AlO₄ bzw. AlO₅-Koordinationspolyedern gehören. Die Stöchiometrie des Films beträgt nicht etwa Al₂O₃, sondern Al₁₀O₁₃.

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

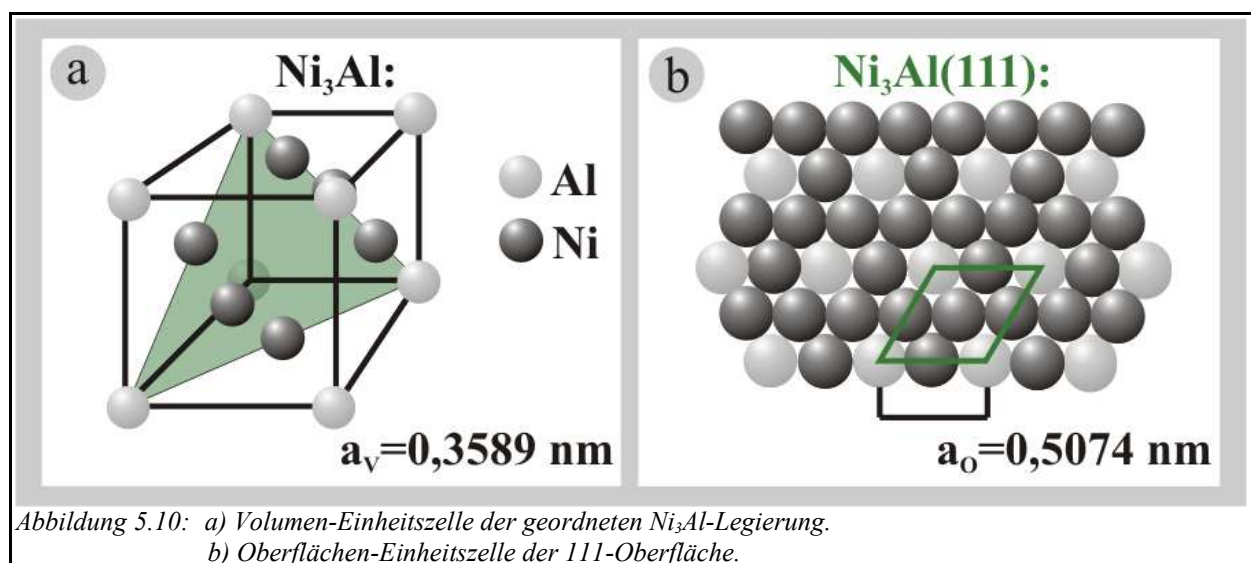
Zur Überprüfung ihres Strukturmodells haben KRESSE et al. des Weiteren das hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektrum (HREELS) berechnet und mit experimentellen Daten von FRANK et al. [78] verglichen. Bis auf eine Rotverschiebung von ca. 10 bis 20 cm⁻¹ besteht eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Es kann also davon ausgegangen werden, dass KRESSE et al. die atomare Struktur des gesamten Oxidfilms endgültig aufgeklärt haben.

An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass in der Literatur seit den Arbeiten von JAEGER et al. (siehe oben) ein Elektronenenergieverlustspektrum mit drei Energieverlusten in der Nähe von 425, 635 und 880 cm⁻¹ mit entsprechenden Intensitätsverhältnissen immer als Beweis für einen γ -Al₂O₃-artigen Oxidfilm angesehen wurde. Die sehr hoch aufgelösten HREELS-Messungen von FRANK et al. [78] an dem Film auf NiAl(110) zeigen jedoch, neben diesen drei Verlusten, noch 13 weitere mit geringeren Intensitäten. Es ist davon auszugehen, dass die drei intensiven Verluste tatsächlich typisch sind für doppelagige Aluminiumoxidfilme [79], dass die genaue atomare Struktur die energetischen Lagen und Intensitäten der weniger intensiven Verluste jedoch empfindlich beeinflusst. Das heißt, möchte man mittels HREELS, über die Feststellung einer Doppellage hinaus, weitere strukturelle Informationen gewinnen, so sind Messungen mit einer Auflösung von weniger als 10 cm⁻¹ notwendig.

Neben der NiAl(110)- und der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ni₃Al(111)-Oberfläche gibt es noch eine ganze Reihe weiterer Ni-Al-Legierungsoberflächen, die sich zur Präparation dünner, geordneter Oxidfilme eignen. Die Eigenschaften der Filme sind in [51] zusammengefasst. Geeignete Oberflächen sind NiAl(100), NiAl(111), Ni₃Al(100) und Ni₃Al(110).

5.2 Die reine Ni₃Al(111)-Oberfläche

Das Phasendiagramm des Systems Aluminium/Nickel zeigt eine Vielzahl von stabilen und geordneten Phasen [80]. Bei einem Anteil von 75% Nickelatomen ist die stabilste Phase über den gesamten Temperaturbereich, bis zum Schmelzpunkt von 1658 K, die geordnete Ni₃Al-Legierung. Hierbei handelt es sich um eine Legierung vom Cu₃Au-Typ. Die Aluminiumatome besetzen die Ecken und die Nickelatome die Flächenmitten der kubischen Elementarzelle. Die



5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

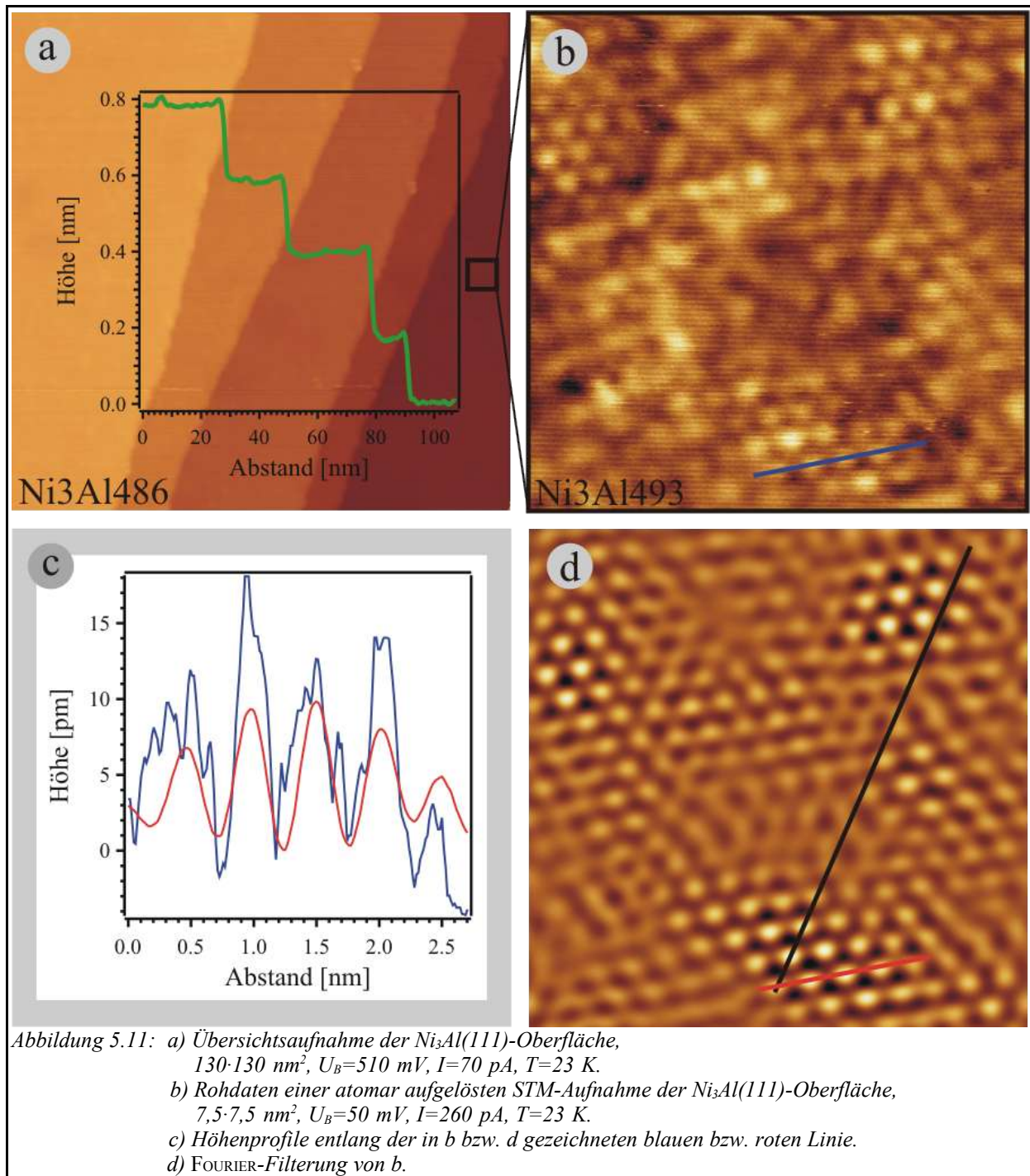
Länge des Gittervektors der Volumeneinheitszelle beträgt 0,3589 nm [80]. Die (111)-Schnittfläche der geordneten Ni₃Al-Legierung weist demnach eine hexagonale Symmetrie mit einer (2×2)-Überstruktur auf, derart, dass jedes Aluminiumatom innerhalb der (111)-Ebene von sechs Nickelatomen koordiniert ist. Die aus der Volumeneinheitszelle berechnete Länge des Gittervektors der Oberflächeneinheitszelle der (111)-Ebene beträgt 0,5074 nm.

Sowohl die (2×2)-Überstruktur, als auch die im Wesentlichen unrekonstruierte Struktur der (111)-Schnittfläche, konnte durch Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) bzw. mittels der systematischen Untersuchung der Abhängigkeit der Reflexintensitäten von der Elektronenenergie (I/V-LEED-Messungen) von SONDERICKER et al. [81] bestätigt werden. Die Aluminiumatome sind lediglich entlang der Oberflächennormalen um 6 ± 3 pm aus der Ebene heraus bewegt. Innerhalb der Ebene sind die Atome nicht relaxiert. Alle tieferen Lagen weisen eine gänzlich unrekonstruierte Struktur auf.

5.2.1 STM der reinen Ni₃Al(111)-Oberfläche

Vor der Durchführung von STM-Messungen auf der reinen Ni₃Al(111)-Oberfläche muss die Kristalloberfläche [AR] durch eine ganze Reihe von Zyklen, bestehend aus Argonionenbeschuss einer kinetischen Energie von 2,5 keV und einer Flächenstromdichte von $9,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zur Abtragung der obersten Atomlagen und anschließend etwa siebenminütigen Tempern bei 1150 K und weiterem siebenminütigen Tempern bei 1000 K, präpariert werden. Das verwendete computergesteuerte Temperprogramm ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Da die Masse eines Aluminiumatoms nur 46% der Masse eines Nickelatoms beträgt, werden bei dem Beschuss mit Argonionen bevorzugt Aluminiumatome abgetragen, so dass die Oberfläche nach einem Argonionenbeschuss einen Aluminiummangel aufweist, der beim anschließenden Tempern bei 1150 K durch Segregation von Aluminium aus dem Volumen wieder ausgeglichen wird. Beim Tempern auf 1000 K soll sich das exakte 3:1-Verhältnis zwischen der Anzahl der Nickelatome und der Anzahl der Aluminiumatome an der Oberfläche wieder einstellen. Bei wenig verschmutzter Oberfläche hat sich bewährt, den Kristall jeweils dreimal 20 Minuten, 10 Minuten und 5 Minuten mit Argonionen zu beschießen und nach jedem Beschuss obiges Temperprogramm zu durchlaufen. Da die Ni₃Al(111)-Fläche sehr reaktiv ist und schnell mit Adsorbaten, wie zum Beispiel dem immer in geringen Mengen im Restgas von UHV-Apparaturen vorhandenen Wasser, belegt wird, muss unmittelbar vor jedem Experiment neu präpariert werden. In Abbildung 5.11-a ist eine Übersichtsaufnahme der frisch präparierten Ni₃Al(111)-Oberfläche zu sehen. Es sind Terrassengrößen bis über 100 nm erkennbar. Der Höhenunterschied zwischen benachbarten Terrassen beträgt fast ausnahmslos ca. 0,2 nm, was sehr genau dem aus der Volumeneinheitszelle berechneten Schichtabstand zwischen den (111)-Ebenen von 0,2055 nm entspricht. Man findet also fast ausschließlich monoatomare Stufen. Abbildung 5.11-b zeigt ein auf einer solchen ebenen Terrasse aufgenommenes STM-Bild, welches eine hexagonale Struktur mit einer Gittervektorlänge von etwa 0,5 nm erkennen lässt. Dies ist genau die Länge des Gittervektors, die für die (2×2)-Überstruktur einer nahezu unrekonstruierten (111)-Schnittfläche zu erwarten ist. Die auf solchen Aufnahmen gemessenen Korrugationen entlang der Hauptsymmetrierichtungen liegen zwischen 10 und 20 pm. Die durch LEED-Messungen gefundene Oberflächeneinheitszelle

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



ist also auch auf STM-Aufnahmen zu sehen, was zuvor bereits durch ROSENHAHN [6] und ADDEPALLI et al. [82] bestätigt wurde. Es liegt also nahe anzunehmen, dass auf STM-Bildern lediglich die Aluminiumatome, nicht jedoch die zwischen diesen befindlichen Nickelatome, aufgelöst werden. Diese Annahme wurde inzwischen von JURCZYSZYN et al. [83] durch theoretische Berechnungen belegt. Diese zeigten, dass eine intraatomare Interferenz der über die s- und p_z-Orbitale der Nickelatome laufenden Tunnelstrombeiträge zu einer Reduktion des über diese Orbitale fließenden Tunnelstroms führt. Als Konsequenz ist die auf STM-Aufnahmen abgebildete Korugation im Wesentlichen eine Folge des Tunnelns über s- und p_z-Orbitale des Aluminiums.

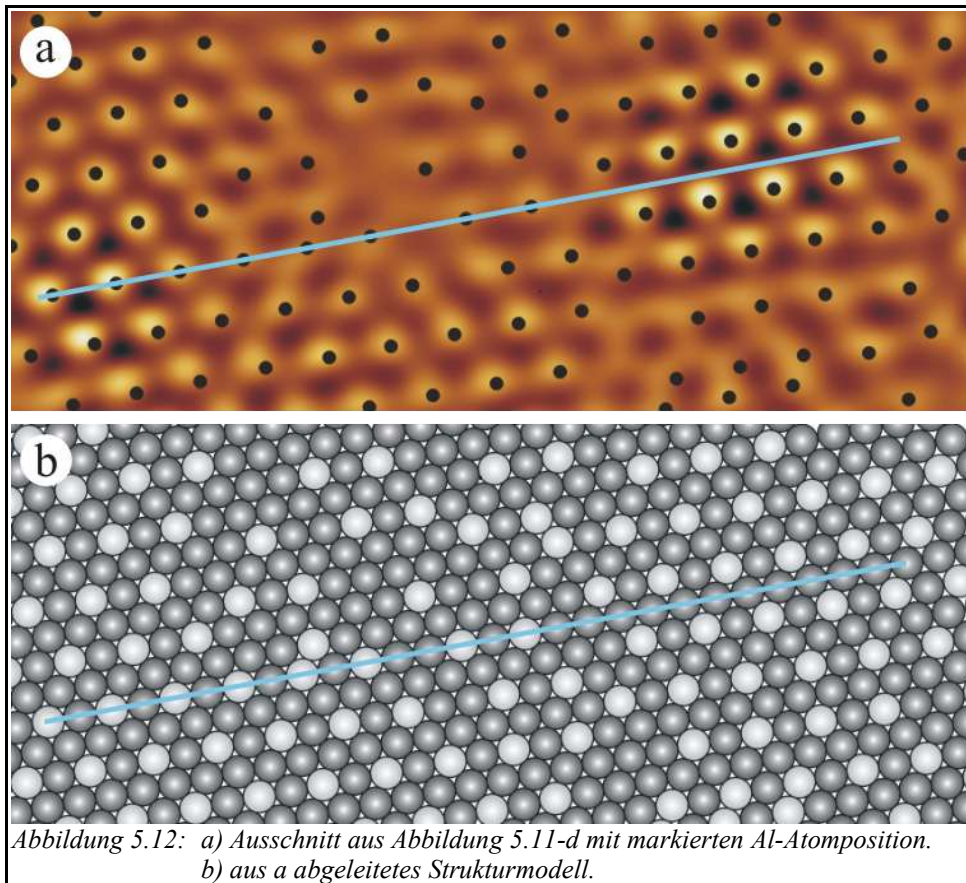


Abbildung 5.12: a) Ausschnitt aus Abbildung 5.11-d mit markierten Al-Atomposition. b) aus a) abgeleitetes Strukturmodell.

Diese Tunnelstrombeiträge haben scharfe Maxima exakt über den Positionen der Aluminiumatome, was die gesamte Abbildungscharakteristik im STM wesentlich beeinflusst. Da über d-Orbitale des Nickels fließender Tunnelstrom nur wenige Prozent des gesamten Tunnelstroms ausmacht, können d-Orbital-Beiträge komplett vernachlässigt werden. Zusätzlich zu dem aufgrund der intraatomaren Interferenz reduzierten Tunnelstrombeiträge der s- und p_z -Orbitale des Nickels ist der Tunnelstrombeitrag des Nickel p_z -Orbitals, im Vergleich zu dem des Aluminium p_z -Orbitals, über die gesamte Oberfläche sehr konstant und weist interessanterweise über Aluminiumatompositionen Maxima auf. All dies führt dazu, dass auf theoretisch simulierten STM-Aufnahmen der Ni₃Al(111)-Oberfläche lediglich an den Positionen der Aluminiumatome Maxima zu sehen sind, während die Nickelatompositionen unsichtbar bleiben [83].

Eine genaue Betrachtung der atomar aufgelösten STM-Aufnahmen lässt erkennen, dass die (2×2)-Ordnung an der Oberfläche nicht sehr langreichweitig ist. Abbildung 5.12-a zeigt eine FOURIER-gefilterte, atomar aufgelöste STM-Aufnahme. Man sieht, dass die (2×2)-Ordnung lediglich in etwa zwei bis vier Nanometern großen Bereichen perfekt ausgebildet ist. Alle, als Erhebung sichtbaren, Aluminiumatompositionen sind markiert und in Abbildung 5.12-b, zusammen mit den im STM-Bild unsichtbaren Nickelatomen, als Modell dargestellt. Die perfekt geordneten Bereiche sind durch Bereiche voneinander getrennt, in denen offensichtlich ein Aluminiummangel herrscht. Oft beobachtet man zwischen den verschiedenen perfekt geordneten Bereichen einen Versatz von genau einer halben Einheitszellenlänge, wie er zum Beispiel durch die eingezeichnete blaue Linie markiert ist. Solch ein Versatz lässt sich durch eine Verschiebung des

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

(2×2)-Untergitters der Aluminiumatome um eine Atomreihe innerhalb der Nickelatommatrix erklären.

Ob nun der geringe Aluminiummangel an der Oberfläche die Folge einer mangelhaften Präparation oder eine generelle Eigenschaft diese Oberfläche darstellt, lässt sich schwer sagen. Von BIKONDOA durchgeführte Röntgenbeugungsexperimente unter streifendem Einfall (GIXD) [55] ergeben jedoch das gleiche Resultat. Da bei den experimentellen Arbeiten auch andere Vorgehensweisen als die oben beschriebene ausprobiert wurden, zum Beispiel ein Tempern bei höheren Temperaturen als 1150 K, und kein Unterschied festgestellt werden konnte, erscheint eine mangelhafte Präparation als Ursache für den Aluminiummangel als unwahrscheinlich. Es handelt sich somit um eine intrinsische Eigenschaft der Ni₃Al(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen.

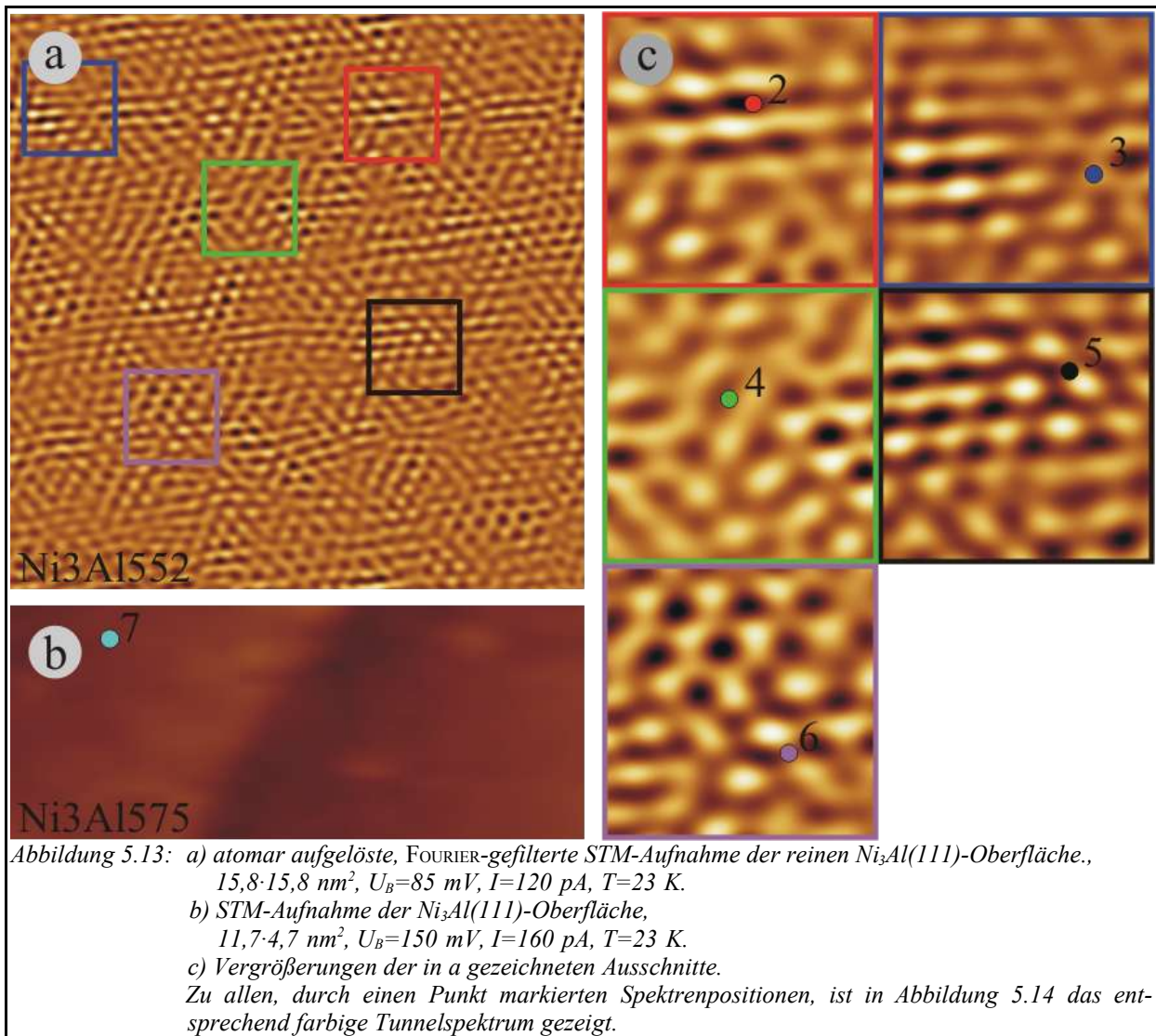
5.2.2 STS der reinen Ni₃Al(111)-Oberfläche

Die bereits oben erwähnte hohe Reaktivität der reinen Ni₃Al(111)-Oberfläche führt dazu, dass nach erfolgtem Transfer der Probe auf das Rastertunnelmikroskop, selbst bei einem Kammerdruck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar, etwa nach 1,5 Stunden die Probe bereits mit so vielen Adsorbaten belegt ist, dass keine atomare Auflösung mehr erzielt werden kann. Zur Erreichung der maximalen Driftstabilität muss die Probe am besten über Nacht auf dem kalten STM liegen. Die Einhaltung einer solch langen Wartezeit ist hier logischerweise also nicht möglich, weshalb man leider eine nicht vernachlässigbare Driftbewegung von etwa 0,01 nm/s akzeptieren muss. Die Aufnahme eines Rastertunnelspektrums dauert üblicherweise ungefähr zehn Sekunden, so dass die thermische Drift während der Aufnahme eines Spektrums ca. 0,1 nm beträgt. Dieser Wert entspricht etwa einem halben Atomdurchmesser, so dass immer noch atompositionsgenaue Spektroskopie durchgeführt werden kann. Insbesondere da die Tunnelspektroskopie während der regulären Aufnahme eines Tunnelbildes erfolgt, indem an der entsprechenden Position die Spitze für etwa zehn Sekunden angehalten und die „*feedback loop*“ zur Messung des Spektrums geöffnet und direkt anschließend mit der Bildaufnahme fortgefahren wird, so dass die Spektralposition auf dem Tunnelbild mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 nm angegeben werden kann. Es ist allerdings nicht möglich, die Spektralpositionen anhand eines zuvor aufgenommenen Bildes systematisch auszuwählen, da die Drift zu groß ist, um diese dann während der nächsten Bildaufnahme wieder exakt zu treffen. Man kann lediglich die Positionen willkürlich wählen und im Nachhinein analysieren.

Abbildung 5.13 zeigt eine atomar aufgelöste STM-Aufnahme, sowie die Positionen, an denen Tunnelspektren gemessen wurden. Die entsprechenden Tunnelspektren sind in Abbildung 5.14 zu sehen. Die Kurve eins ist eine von JURCZYSZYN [84] berechnete „*density of states*“-Kurve (DOS-Kurve) einer zweidimensional periodischen, aus neun Ni₃Al(111)-Lagen aufgebauten Schicht. Die Zustandsdichte ist hierbei nicht lokal, sondern über die Einheitszelle gemittelt. Sie weist ein Maximum bei -450 mV, welches eine Schulter bei -650 mV erkennen lässt, auf. Weitere Maxima der Zustandsdichte liegen am F_{ERMI}-Niveau und bei 410 mV.

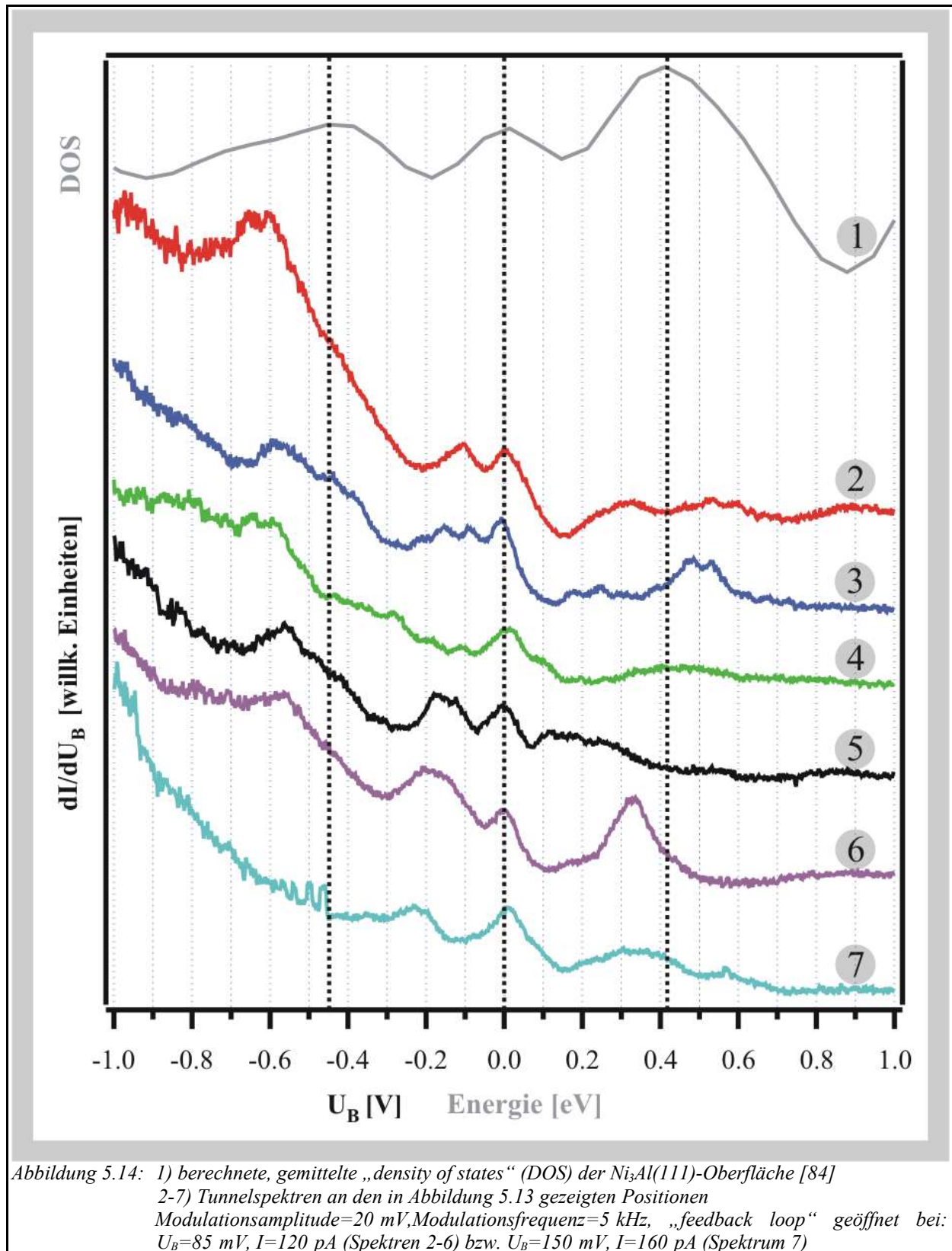
Die gemessenen Tunnelspektren haben mit der berechneten Zustandsdichte gemeinsam, dass sie allesamt ein Maximum am F_{ERMI}-Niveau aufweisen. Ansonsten weisen sie jedoch eine wesentlich komplexere Struktur auf. Den am besten mit der berechneten Zustandsdichte vergleichbaren

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



Verlauf weist Spektrum 3 auf, welches exakt über einem Aluminiumatom gemessen wurde. Es zeigt, neben dem Maximum am FERMI-Niveau, weitere Maxima bei -600 mV (berechnete Kurve: -650 mV), -430 mV (berechnete Kurve: -450 mV) und 470 mV (berechnete Kurve: 410 mV). Es finden sich also alle Merkmale des berechneten Spektrums wieder. Auch der Kurvenverlauf mit den sehr breiten Maxima ist vergleichbar. Während die Maxima der berechneten Kurve jedoch einen desweiteren unstrukturierten Verlauf zeigen, weist Spektrum 3 eine Feinstruktur dieser breiten Maxima auf. Die Maxima bei -154 mV, -90 mV und 0 mV liegen alle innerhalb des breiten Maximums um das FERMI-Niveau der berechneten Kurve und die Maxima bei 174 mV, 246 mV, 392 mV, 480 mV und 525 mV, alle innerhalb des sehr breiten Maximums bei 410 mV der berechneten Kurve. Der Verlauf aller anderen gemessenen Tunnelspektren ist ebenfalls sehr gut vergleichbar mit dem Verlauf der berechneten Kurve. Lediglich die Feinstruktur der breiten Maxima ist eine Funktion der Spektronposition. Spektrum 6 ist zum Beispiel genau über einem Nickelatom gemessen und weist nahezu den gleichen Verlauf wie Spektrum 3 auf. Anstelle der bei Spektrum 3 vorhandenen beiden kleinen Maxima bei -154 mV und -90 mV ist bei Spektrum 6 ein größeres Maximum bei -190 mV zu sehen. Das breite Maximum bei 335 mV (berechnete

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



Kurve: 410 mV) lässt, im Vergleich zu Spektrum 3, keine Feinstruktur erkennen. Die Tatsache, dass die gemessenen Tunnelspektren an Positionen über Nickelatomen und Zwischenplätzen den

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

Spektren über Aluminiumatomen sehr ähnlich sind, ist ein weiterer Beleg dafür, dass die elektronische Struktur an der Oberfläche sehr stark von Aluminiumzuständen bestimmt wird, wie es auch die theoretischen Rechnungen von JURCZYSHYN et al. vorhersagen [83].

Die zwischen der berechneten DOS-Kurve und den gemessenen Spektren gefundenen Unterschiede könnte man damit begründen, dass die berechnete Kurve eine räumliche Mittelung über viele Atome darstellt, während die Rastertunnelspektroskopie eine ausgesprochen lokale Methode ist. Des Weiteren muss bedacht werden, dass der Ordnungsgrad der Oberfläche, im Gegensatz zu dem in der Theorie, nicht perfekt ist.

5.3 Geschlossene, doppelagige Aluminiumoxidfilme auf Ni₃Al(111)

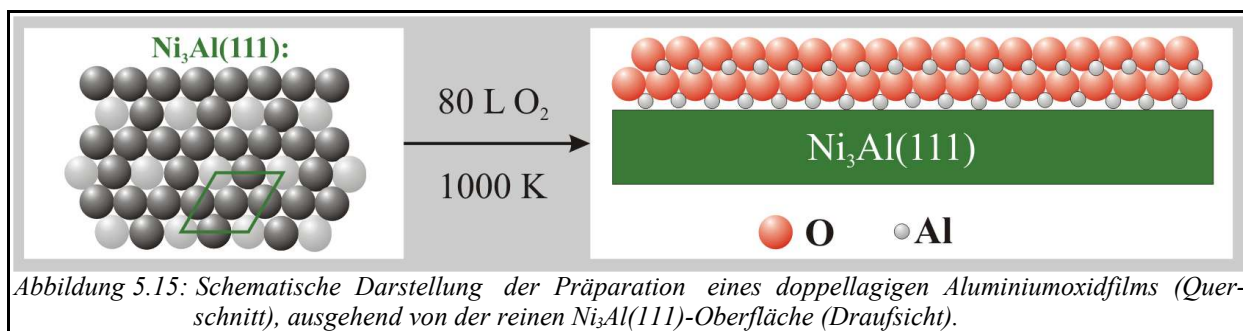
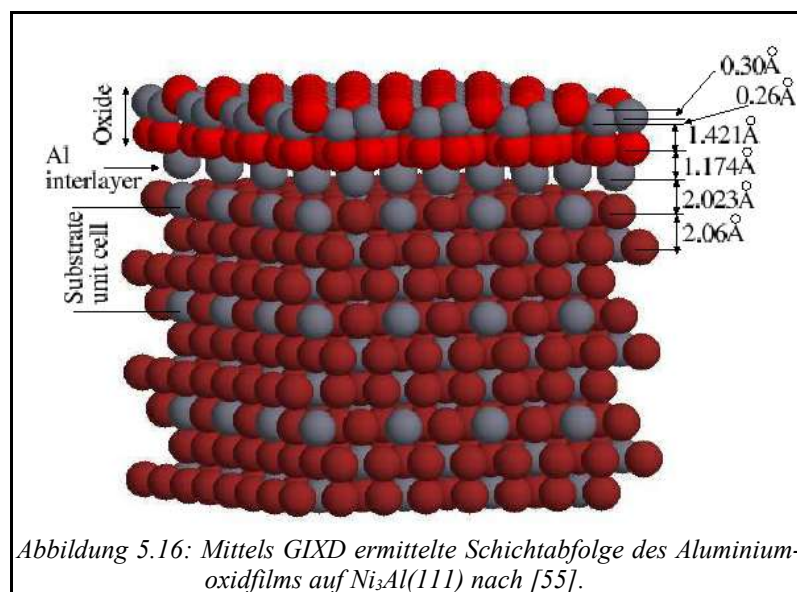


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung der Präparation eines doppelagigen Aluminiumoxidfilms (Querschnitt), ausgehend von der reinen Ni₃Al(111)-Oberfläche (Draufsicht).

In Abschnitt 5.1.2.5 wurde bereits auf die Verwendung diverser Ni/Al-Legierungen und auch verschiedener Kristallschnittflächen der Ni₃Al-Legierung als Substrat für das Wachstum geordneter, ultradünner Aluminiumoxidfilme eingegangen. Die Oxidation der Ni₃Al(111)-Fläche wurde bereits bei unterschiedlichen Proben temperaturen und verschiedenen Sauerstoffmengen mittels HREELS, LEED, XPS, UPS, TDS, PAX und STM studiert [6, 7, 59, 85, 86, 87]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich auch die (111)-Oberfläche der Ni₃Al-Legierung als Substrat zur Präparation eines geordneten, doppelagigen Aluminiumoxidfilms eignet. Eine Oxidation der reinen Oberfläche mit ungefähr 80 Langmuir Sauerstoff bei einem Sauerstoffpartialdruck von $3 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Proben temperaturen von 1000 K führt zu einem solchen Resultat. Die genaue Präparationsvorschrift für diesen Film ist bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben [6, 9]. Hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektren (HREELS-Spektren) der so präparierten Oberfläche zeigen intensive Peaks bei 440 cm^{-1} , 647 cm^{-1} und 909 cm^{-1} . Die Peaklagen und auch die Verhältnisse der Peakintensitäten stimmen sehr gut mit den Messungen von JAEGER et al. [57] an dem Oxidfilm auf NiAl(110) überein, dessen doppelagige Struktur in allen atomaren Details inzwischen ja von KRESSE et al. [61] eindeutig geklärt wurde. Dass es sich bei dem, wie zuvor beschrieben, hergestellten Oxidfilm auf Ni₃Al(111) ebenfalls um einen doppelagigen Aluminiumoxidfilm handelt, wie er in Abbildung 5.15 schematisch skizziert ist, wird auch von ROSENHAHN et al. [58] mittels hochaufgelöster Röntgenphotoelektronenspektroskopie (HR-XPS) bestätigt. Es kann Aluminium in drei unterschiedlichen Oxidationszuständen nachgewiesen werden: Neutrales Aluminium, wie es im Substrat vorliegt, einfach positiv geladenes Aluminium und dreifach positiv geladenes Aluminium. Das einfach positiv geladene Aluminium wird hierbei den Aluminiumatomen an der Grenzschicht zwischen Substrat und Oxidfilm, und das dreifach positiv geladene den Aluminiumatomen zwischen den beiden Sauerstofflagen zugeordnet.

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



Die Doppellagenstruktur des Films wurde inzwischen auch durch GIXD-Messungen von BIKONDOA [55] bestätigt (siehe Abbildung 5.16). Die oberste Sauerstofflage liegt etwa 0,03 nm oberhalb der ersten Aluminiumlage. 0,142 nm unter dieser ist die zweite Sauerstofflage, die wiederum 0,117 nm oberhalb der Aluminiumlage an der Grenzschicht zum Substrat liegt. Die Gesamtdicke der Schicht beträgt nach diesen Messungen 0,53 nm. Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich auch durch Schichtdickemessungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [59]. Aus den Röntgenbeugungsdaten lassen sich, bezogen auf eine Substrateinheit zelle, für die unterschiedlichen Lagen Besetzungszahlen ermitteln:

		Besetzungszahl
Oxid	O	2,733±0,178
	Al	2,586±0,103
	O	2,600±0,121
	Al	1,641±0,158
Substrat	Ni	3
	Al	1

Tabelle 5.1 [55]

Aus diesen Besetzungszahlen ergibt sich für den Oxidfilm eine Stöchiometrie von ungefähr Al₄O₅.

5.3.1 SPA-LEED-Messungen

LEED-Messungen an diesem doppellagigen Aluminiumoxidfilm auf Ni₃Al(111) von BARDI et al. [87] und BECKER et al. [7] zeigten, dass die (2×2)-Ordnung des Substrates erhalten bleibt und zusätzliche Reflexe durch den Aluminiumoxidfilm verursacht werden, was zeigt, dass dieser eine langreichweitige Ordnung aufweist. BARDI et al. schlugen eine $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R 30^\circ$ -Überstruktur vor, während BECKER et al. zwei Domänen einer hexagonalen Sauerstofflage mit einem Domänenwinkel von etwa 13° und einem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von 0,302 nm, als Ursache für die zusätzlichen Reflexe in Betracht zogen. Aus der Kombination der Interpretation des Beugungsbildes von BECKER et al. mit in STM-Messungen sichtbaren langreichweitigen Überstrukturen leitete ROSENHAHN [6] ein Strukturmodell mit zum Substrat kommensurablen, hexagonalen Einheitszellen mit Gittervektorklängen von 2,68 nm (Netzwerkstruktur) bzw. 4,65 nm (Punkt-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

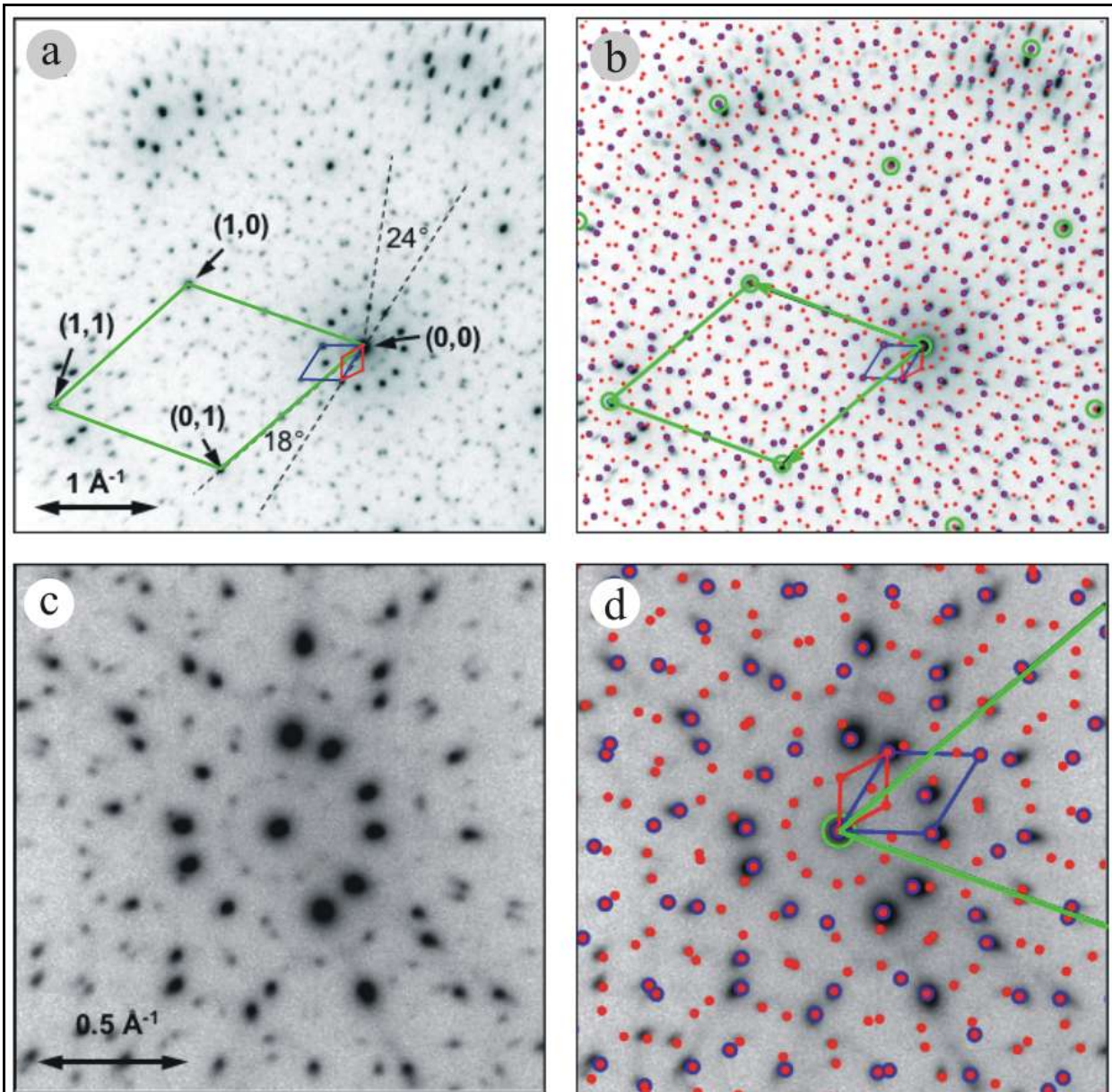


Abbildung 5.17: a) Übersicht-SPA-LEED-Bild des Aluminiumoxidfilms auf Ni₃Al(111) bei einer Elektronenenergie von 110 eV gemessen.
 b) Simulation des LEED-Bildes.
 c) SPA-LEED-Bild der Region um den (1,1)-Reflex.
 d) Simulation mit der Netzwerk- (blau) und der Punktstruktur (rot).

struktur) ab, auf das in Abschnitt 5.3.2 noch genauer eingegangen wird.

Von LANGNER et al. durchgeführte hochaufgelöste, niederenergetische Elektronenbeugung (SPA-LEED) [56] bestätigt keines der vorgeschlagenen Modelle, lässt aber deutlich die bereits durch STM-Messungen gefundenen Überstrukturen erkennen.

Abbildung 5.17-a zeigt ein bei einer Elektronenenergie von 110 eV aufgenommenes, hochaufgelöstes Beugungsbild. Auch hier erkennt man deutlich die (2×2) -Ordnung des Substrats, die unter dem Aluminiumoxidfilm also erhalten bleibt. Die Einheitszelle des Substrates ist grün eingezeichnet, sie dient im Folgenden als Bezugspunkt, an deren Gittervektorlänge alle weiteren ge-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

messenen Abstände geeicht werden. Man erkennt zentrisch um den (0,0)-Reflex herum zwölf intensive Reflexe, die zwei Domänen einer hexagonalen Struktur mit einer Gittervektorlänge von 2,40 nm zugeordnet werden. Der Winkel zwischen den Domänen beträgt 24°. Diese Struktur wird aus Gründen der einfacheren Vergleichbarkeit mit früheren STM-Messungen als „Netzwerkstruktur“ bezeichnet (sie ist blau eingezeichnet). In Abschnitt 5.3.2 wird gezeigt, dass die Abweichung von etwa 10% von den STM-Ergebnissen von ROSENHAHN auf einen Kalibrierungsfehler des Scanners zurückzuführen ist. Eine einfache geometrische Simulation des Beugungsbildes auf Grundlage der Substrateinheitszelle (grün) und der „Netzwerkstruktur“ (blau) reproduziert das gemessene Beugungsbild sehr gut. Die blau umrandeten Reflexe in Abbildung 5.17-b und d sind die von dieser Simulation erfassten Reflexe, wobei es sich um die intensivsten des experimentellen Beugungsbildes handelt. Die Einheitsvektoren im Realraum des Substrats \vec{a}_{Sub1} und \vec{a}_{Sub2} lassen sich durch folgende Matrixtransformation in die Einheitsvektoren \vec{b}_{Netz1} und \vec{b}_{Netz2} der „Netzwerkstruktur“ im Realraum überführen:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_{Netz1} \\ \vec{b}_{Netz2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{16}{3} & \frac{5}{3} \\ -\frac{5}{3} & \frac{11}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{Sub1} \\ \vec{a}_{Sub2} \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 5.11}$$

Die Einträge der Überstrukturmatrix der „Netzwerkstruktur“ im Realraum sind Vielfache von einem Drittel und nicht, wie von ROSENHAHN behauptet, ganze Zahlen. Dies bedeutet, dass die Einheitszelle erst nach drei Gittereinheiten kommensurabel zum Substrat ist. Eine genaue Analyse des mit Hilfe der „Netzwerkstruktur“ und der Substrateinheitszelle simulierten Beugungsbildes ergibt, dass exakt ein Drittel aller gemessenen Reflexe durch die Simulation erfasst werden.

Analysiert man das gemessene Beugungsbild genauer, so erkennt man, zentrisch um den (0,0)-Reflex angeordnet, zwölf weitere, weniger intensive, Reflexe, die zwei Domänen einer weiteren hexagonalen Struktur mit einer Gittervektorlänge von 4,16 nm zuzuordnen sind (Punktstruktur), wobei der Winkel zwischen den Domänen erneut 24° beträgt. Zwischen Punkt- und „Netzwerkstruktur“ besteht eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ -Beziehung. Die Einheitszelle der Punktstruktur ist rot eingezeichnet. Erneut beträgt die Abweichung etwa 10% von dem durch ROSENHAHN bestimmten Wert. Simuliert man nun das Beugungsbild auf Grundlage der Substrateinheitszelle und der Punktstruktur, erhält man eine perfekte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Das so simulierte Beugungsbild ist in Abbildung 5.17-b und d in Form von roten Punkten dargestellt. Die entsprechende Matrixtransformation im Realraum zur Überführung der Substrateinheitsvektoren in die Einheitsvektoren \vec{b}_{Punkt1} und \vec{b}_{Punkt2} der Punktstruktur lautet:

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_{Punkt1} \\ \vec{b}_{Punkt2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & -2 \\ 2 & 9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{Sub1} \\ \vec{a}_{Sub2} \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 5.12}$$

Die Einträge in der Überstrukturmatrix der Punktstruktur sind ganzzahlig, die Punktstruktur ist also kommensurabel zum Substrat. Die kristallographische Einheitszelle des Aluminiumoxid-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

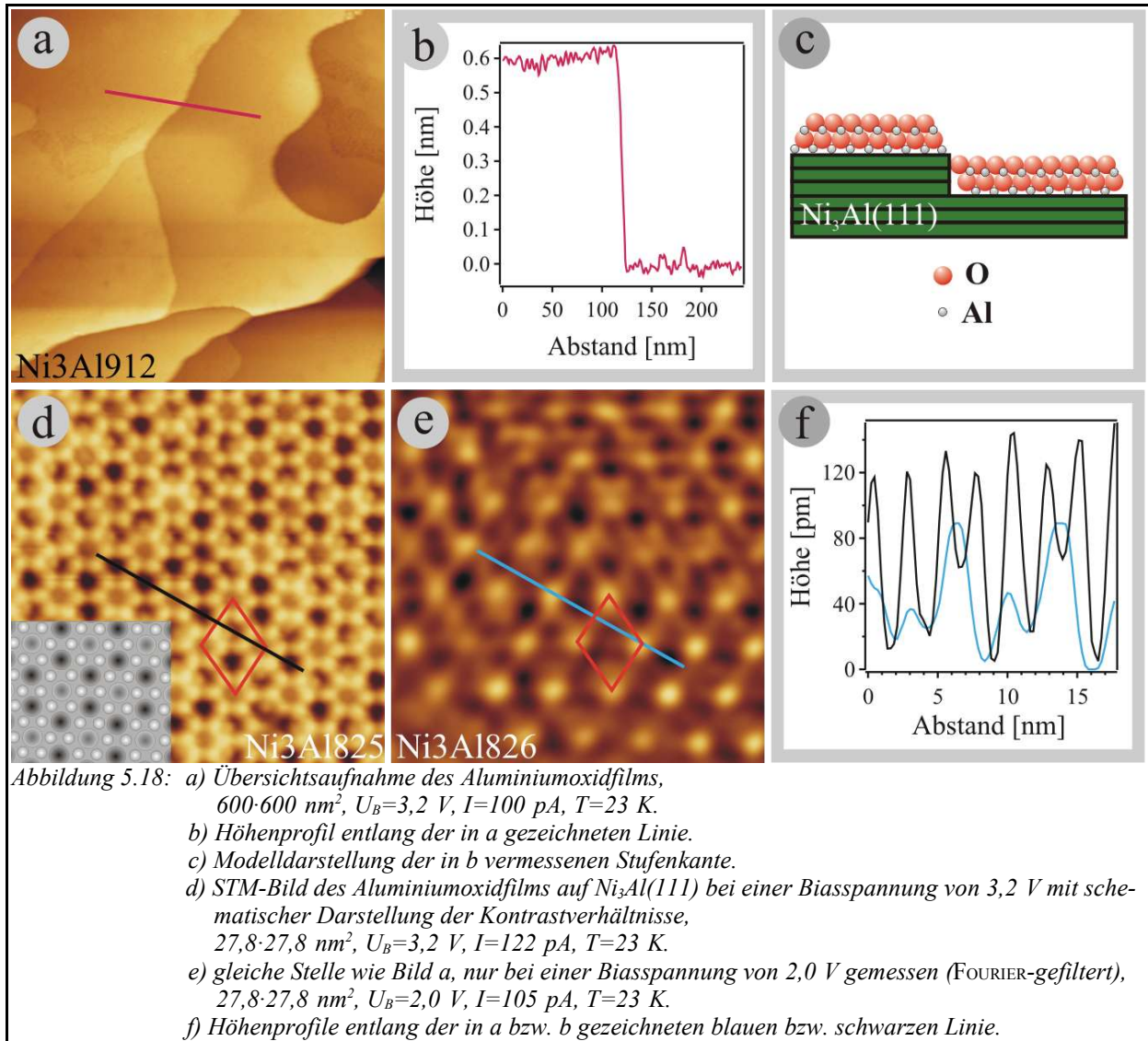
films ist also die Einheitszelle der Punktstruktur, die ein Koinzidenzgitter zum Substrat beschreibt. Es ist jedoch sinnvoll, die Bezeichnung „Netzwerkstruktur“ als Strukturmerkmal des Films weiter zu verwenden, auch wenn es sich dabei nicht um eine wirkliche Einheitszelle des Oxidfilms handelt, weil es eine ganze Reihe von Hinweisen darauf gibt, dass Punkt- und „Netzwerkstruktur“ unterschiedliche Ursachen haben. Darauf wird in Abschnitt 5.3.2 noch genauer eingegangen.

Interessanterweise lässt sich das gesamte Beugungsbild durch das Substrat und die Überstruktur des Aluminiumoxidfilms allein verstehen. Es gibt, im Gegensatz zur Interpretation des konventionellen LEED-Bildes durch BECKER et al., keine Reflexe, die sich eindeutig einem periodischen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand zuordnen lassen. Dies bedeutet, dass die Überstruktur nicht als Moiré-Muster interpretiert werden kann, da hierfür neben dem Substrat eine weitere primitiv geordnete Schicht, wie zum Beispiel eben eine dichtest gepackte Sauerstofflage, existieren müsste, was definitiv nicht der Fall ist. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass die Sauerstoff-Sauerstoff- bzw. Aluminium-Aluminium-Abstände innerhalb der Überstruktureinheitszelle nicht konstant sind, so dass sie keinen Beugungsreflex verursachen. Es muss sich also um eine stark verzerrte Struktur handeln. Aufgrund der eindeutigen strukturellen Beziehung zwischen Oxidüberstruktur und Substrat in Form eines Koinzidenzgitters kann die langreichweitige Überstruktur nicht als völlig intrinsische Rekonstruktion des Oxidfilms selbst betrachtet werden, sondern das Substrat übt eindeutig einen Einfluss auf die Struktur des Films aus.

5.3.2 STM-Messungen

STM-Messungen des bei 1000 K durch Oxidation mit Sauerstoff auf der Ni₃Al(111)-Oberfläche hergestellten Aluminiumoxidfilms zeigen, dass der Film die gesamte Oberfläche vollständig bedeckt, da die später in diesem Abschnitt beschriebene, langreichweitige Überstruktur überall auf der Oberfläche erkennbar ist. In Abbildung 5.18-a ist eine 600-600 nm² große Übersichtsaufnahme gezeigt. Man erkennt bis zu 200-300 nm große Terrassen, deren Höhen sich um ganzzahlige Vielfache von 0,2 nm unterscheiden. Der weitaus am häufigsten gefundene Höhenunterschied zwischen benachbarten Terrassen beträgt 0,6 nm, ein entsprechendes Höhenprofil ist in Abbildung 5.18-b zu sehen. Dieser Wert entspricht genau drei atomaren Stufen des Substrats und auch der durch XPS und GIXD bestimmten Dicke des Oxidfilms. Die an Stufenkanten stabilste Situation scheint also die in Abbildung 5.18-c skizzierte Anordnung zu sein, in der die Oxid-doppellagen benachbarter Terrassen sich nicht berühren, aber auch keine oxidfreien Substratstufenkanten vorliegen. Die Tatsache, dass auf der reinen Ni₃Al(111)-Fläche nur monoatomare Stufen gefunden werden, während auf der oxidierten Fläche solch eine Substrat-Dreifachstufe die häufigste Anordnung darstellt, zeigt ganz eindeutig, dass während des Oxidationsprozesses ganz massive Umlagerungsprozesse an der Substratoberfläche stattfinden. Es ist natürlich schwer zu sagen, warum der Oxidationsprozess ausgerechnet nach der Bildung einer Oxiddoppellage aufhört (eine weitere Dosierung von Sauerstoff unter den gleichen Bedingungen hat keine Veränderung der Oxidstruktur mehr zur Folge). Nach thermodynamischen Gesichtspunkten sollte der Oxidationsprozess wegen der stark negativen Standardbildungsenthalpie von Aluminiumoxid eigentlich fortgeführt werden. Es muss also eine kinetische Hemmung für eine weitere Oxidation

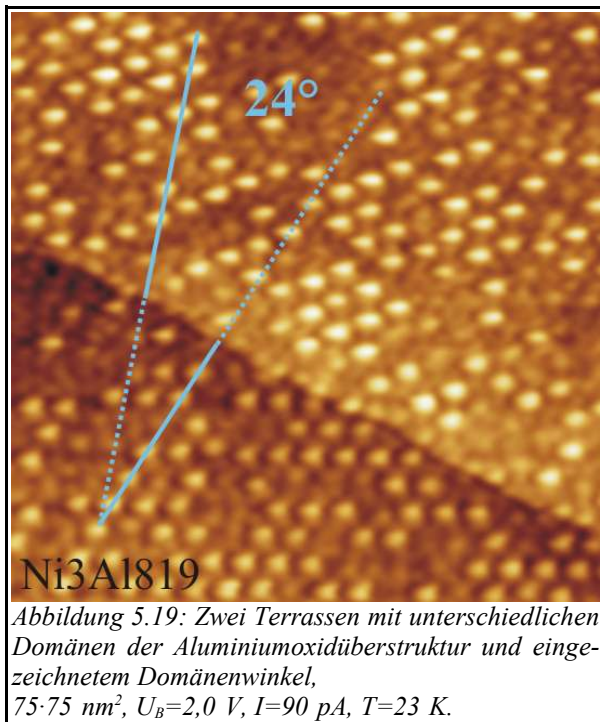
5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



der Oberfläche vorliegen.

Kleinere STM-Aufnahmen lassen, wie auch in den hochaufgelösten Beugungsbildern, eine langreichweitige Überstruktur erkennen. Die starke Abhängigkeit der im STM abgebildeten Korrugation dieser Überstruktur von der Biasspannung, ist in den Abbildungen 5.18-d und e dokumentiert. Bei einer Biasspannung von 3,2 V, erkennt man auf den ersten Blick eine „Netzwerkstruktur“, die sich als hexagonale Anordnung von Mulden, wobei jede Mulde von einem kleineren Hexagon aus intensiven Punkten umgeben ist, beschreiben lässt. Der Abstand zwischen benachbarten Mulden ist, im Gegensatz zu vorherigen STM-Messungen [6, 86], 2,40 nm und damit genauso groß, wie der in den Beugungsbildern erkennbare Abstand. Eine genaue Analyse der STM-Aufnahmen zeigt, dass nicht alle Mulden gleich tief abgebildet werden. Das schwarze Höhenprofil in Abbildung 5.18-f belegt, dass jede dritte Mulde weniger tief erscheint (siehe auch die schematische Darstellung in Abbildungen 5.18-d), so dass man, genauso wie aus den SPA-LEED-Messungen, schließen muss, dass die „Netzwerkstruktur“ keine alle Eigenschaften des Films erfassende Struktur darstellt. Die weniger tief abgebildeten Mulden liegen auf den Ecken

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

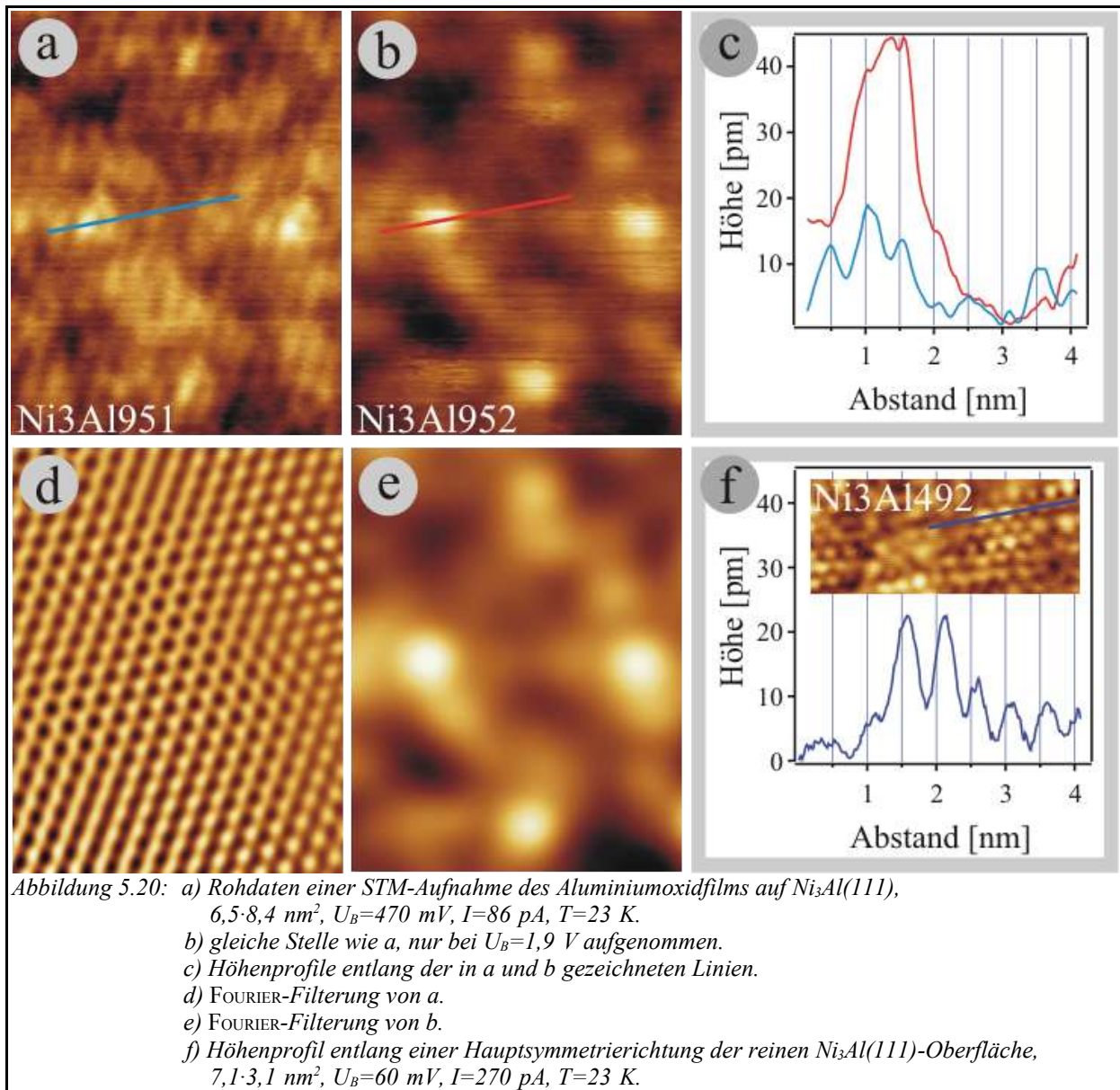


eines hexagonalen Gitters, welches zur „Netzwerkstruktur“ in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Relation steht und eine Länge der Einheitsvektoren von 4,16 nm besitzt. Es ergibt sich also die gleiche kristallographische Einheitszelle wie aus den SPA-LEED-Messungen. Abbildung 5.18-e ist an der gleichen Stelle auf der Oberfläche gemessen wie Abbildung 5.18-d, nur die Biasspannung beträgt nun 2,0 V. Man erkennt, dass an den bei einer Biasspannung von 3,2 V weniger tief abgebildeten Mulden, beim Übergang zur Bildaufnahme mit einer Biasspannung von 2,0 V, eine Kontrastumkehr stattfindet [8], so dass sie als helle Punkte abgebildet werden. Nun ist die, in beiden Fällen rot eingezeichnete Einheitszelle der Überstruktur, deutlicher erkennbar (Punktstruktur). Abbildung 5.19 zeigt die Oxidstruktur auf zwei unterschiedlichen

Terrassen, auf denen der Film in unterschiedlichen Domänen aufgewachsen ist. Der Winkel zwischen den Domänen entspricht mit 24° exakt dem durch die Beugungsmessungen bestimmten Wert.

Die Struktur des Oxidfilms wird, wie es für periodisch geordnete Strukturen natürlich sein muss, durch eine einzige Einheitszelle beschrieben, dies ist die Einheitszelle der Punktstruktur. Es ist aber sinnvoll, weiterhin von der „Netzwerkstruktur“, nicht als eigenständige Überstruktur des Films, aber als Strukturmerkmal des Films, zu sprechen, weil sich in STM-Aufnahmen zeigt, dass die „Netzwerkstruktur“ eine andere Ursache als die Punktstruktur haben muss. ROSENHAHN [6] konnte zeigen, dass an Stellen, an denen die „Netzwerkstruktur“ perfekt geordnet erscheint, die Punktstruktur durchaus Defekte, wie „fehlende Punkte“ oder Versetzungen, aufweisen kann. Als Erklärung wurde angegeben, dass der Tunnelstrom bei 3,2 V über Sauerstoffzustände, und bei Spannungen um 2,0 V über Aluminiumzustände fließt, so dass STM-Aufnahmen bei 2,0 V wesentlich vom Aluminiumuntergitter des Films beeinflusst sind, welches Defekte aufweisen kann, ohne dass das Sauerstoffgitter merklich dadurch beeinflusst wird. Ob diese Erklärung zutrifft, kann endgültig nur durch theoretische Rechnungen geklärt werden. In Abschnitt 5.3.3.1 werden aber tunnelspektroskopische Messungen vorgestellt, die diese Theorie unterstützen. Generell kann man sagen, dass die langreichweitige Ordnung der „Netzwerkstruktur“ deutlich besser als diejenige der Punktstruktur ist. Dies zeigt sich auch in den Beugungsbildern durch die schwache Intensität der durch die Punktstruktur verursachten Reflexe, im Gegensatz zu den sehr intensiven Reflexen der „Netzwerkstruktur“. Je nach Präparationsqualität des Films kann dies sogar soweit gehen, dass die Punktstruktur gar nicht mehr im Beugungsbild erkennbar ist [88]. Dies ist konsistent mit STM-Messungen, auf denen bei schlechter Qualität des Oxidfilms ebenfalls nur die „Netzwerkstruktur“ zu sehen ist.

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



Bei wenigen hundert Millivolt aufgenommene STM-Aufnahmen des Oxidfilms zeigen, neben der mit stark verminderter Korrugation abgebildeten Oxidüberstruktur, eine weitere hexagonale Struktur mit einer Gitterkonstanten von 0,5 nm. Die gemessene Korrugation dieser Struktur (vgl. Abbildung 5.20-c) beträgt zwischen zwei und fünf Picometern. Bei diesem Wert der Gitterkonstanten liegt es natürlich nahe, zu vermuten, dass es sich hierbei um die Abbildung des unter dem Oxidfilm befindlichen Ni₃Al(111)-Substrats handelt. Um dies zu prüfen, bietet es sich an, die selbe Stelle des Oxidfilms einmal mit Tunnelparametern aufzunehmen, bei denen man die Oxidüberstruktur (Abbildung 5.20-b), und einmal mit Tunnelparametern bei denen man die vermeintliche Substratstruktur (Abbildung 5.20-a) sehr gut sehen kann. Aufgrund der sehr kleinen thermischen Drift (0,24 nm·h⁻¹) ist es möglich, durch Überlagerung beider Aufnahmen, die strukturelle Beziehung zwischen den beiden Strukturen zu ermitteln. Dabei geht man am besten so vor, dass man die beiden Bilder zunächst FOURIER-filtet (Abbildungen 5.20-d und e) und

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

anschließend mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogramms überlagert. Das Ergebnis einer solchen Vorgehensweise ist in Abbildung 5.21-a zu sehen. Es wird sofort deutlich, dass die 0,5 nm-Struktur ein Koinzidenzgitter mit der Oxidüberstruktur (Punktstruktur) ausbildet. Die bereits in Gleichung 5.12 angegebene Matrixtransformation überführt die Einheitsvektoren der 0,5 nm-Struktur in diejenigen der Punktstruktur. Bei der im STM bei einigen hundert Millivolt sichtbaren hexagonalen Struktur einer Gitterkonstante von 0,5 nm handelt es sich also tatsächlich um die Abbildung des unter dem Film befindlichen Substrats. Es kann also durch zwei voneinander unabhängige Methoden (SPA-LEED und STM) gezeigt werden, dass die Punktstruktur kommensurabel zum Substrat ist. Beide Methoden führen zur Ermittlung von exakt der selben Überstrukturbeziehung.

Durch die STM-Messungen wird die bereits aus den SPA-LEED- und konventionellen LEED-Messungen [7] gewonnene Erkenntnis, dass das Substrat unter dem Oxidfilm die gleiche (2×2)-Ordnung aufweist wie auf der reinen nicht oxidierten Oberfläche, eindeutig bestätigt. Interessanterweise ist der Ordnungsgrad des Substrats unter dem Oxidfilm sogar wesentlich besser, was

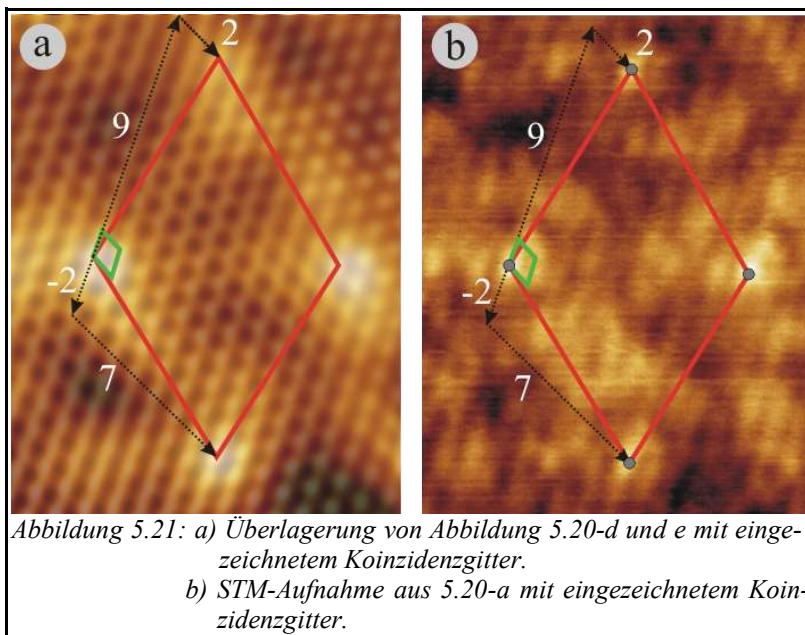


Abbildung 5.21: a) Überlagerung von Abbildung 5.20-d und e mit eingezeichnetem Koinzidenzgitter.
b) STM-Aufnahme aus 5.20-a mit eingezeichnetem Koinzidenzgitter.

auch durch die GIXD-Messungen bestätigt wird [55], als auf der freien Ni₃Al(111)-Fläche. Anders als auf dieser, werden unter dem Oxidfilm keine Aluminiummangelgebiete, keine Versetzungen und kaum Punktdefekte gefunden. Die Abbildungscharakteristik ist mit derjenigen der freien Fläche vergleichbar, lediglich die gemessene atomare Korugation ist etwa um den Faktor drei geringer (vgl. Abbildungen 5.20-c und f), was aber auf den größeren Abstand zur Tunnelspitze und der im Vergleich

zum oxidfreien Substrat veränderten LDOS zurückgeführt werden kann. Der Oxidfilm verhält sich in diesem Biasspannungsbereich wie Vakuum. Eine genaue Betrachtung des ungefilterten Bildes in Abbildung 5.20-a, lässt das Koinzidenzgitter bereits hier erkennen. Die Aluminiumatome des Substrats, an denen die Koinzidenz mit der Punktstruktur des Oxids besteht, werden überhöht abgebildet. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 5.21-b in diese Aufnahme das Koinzidenzgitter eingezeichnet.

Das von ROSENHAHN [6] formulierte, detaillierte Strukturmodell des doppellagigen Aluminiumoxidfilms, im Folgendem als „bisheriges Strukturmodell“ bezeichnet, steht im Widerspruch zu den hier dargestellten Ergebnissen und muss in einer ganzen Reihe von Punkten korrigiert werden, die in Tabelle 5.2 zusammengefasst sind.

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

	bisheriges Strukturmodell	Korrektur
$\alpha_1(\text{Netz/Substrat})$	19,11°	17,78°
$\alpha_2(\text{Punkt/Substrat})$	10,9°	12,22°
Domänenwinkel	21,8°	24,44°
Punktstruktur	4,65 nm	4,16 nm
„Netzwerkstruktur“	2,68 nm	2,40 nm
$\ddot{U}M_{1(\text{Netz})}$	$\begin{pmatrix} 6 & 2 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{16}{3} & \frac{5}{3} \\ -\frac{5}{3} & \frac{11}{3} \end{pmatrix}$
$\ddot{U}M_{1(\text{Punkt})}$	$\begin{pmatrix} 8 & -2 \\ 2 & 10 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 7 & -2 \\ 2 & 9 \end{pmatrix}$
$\ddot{U}M_{\text{primitive Oxidzelle}}$	$\begin{pmatrix} \frac{64}{79} & \frac{-44}{79} \\ \frac{44}{79} & \frac{108}{79} \end{pmatrix}$	existiert nicht

Tabelle 5.2

Das bisherige Strukturmodell geht von einer fehlerhaften Interpretation des Beugungsbildes aus, die die Existenz einer „primitiven Oxidzelle“ mit einer Gitterkonstanten von 0,302 nm aufgrund dichtest gepackter Sauerstofflagen annimmt. Weder im Beugungsbild, noch auf den STM-Aufnahmen gibt es einen eindeutigen Hinweis auf eine solche primitive Oxidzelle, weshalb die im bisherigen Strukturmodell vorgeschlagene Transformationsmatrix $\ddot{U}M_{\text{primitive Oxidzelle}}$ für die Transformation der Substrateinheitsvektoren in die Einheitsvektoren der vermeintlichen primitiven Oxidzelle als nicht existent betrachtet werden muss. Die Länge des Gittervektors der Punktstruktur beträgt nicht 4,65 nm, sondern 4,16 nm. Die „Netzwerkstruktur“ ist ebenfalls entsprechend kleiner. Die Eichung der Oxidüberstrukturgitterkonstanten am Substrat belegt eindeutig, dass die in [6] gemessenen Werte aufgrund eines Kalibrierungsfehlers des Scanners um etwa 10% zu groß sind. Die Kommensurabilität der Punktstruktur zum Substrat konnte bestätigt werden, allerdings mussten die Transformationsmatrizen $\ddot{U}M_{1(\text{Punkt})}$ und $\ddot{U}M_{2(\text{Punkt})}$ für die Transformation der Substrateinheitsvektoren in die Einheitsvektoren der beiden Domänen der Punktstruktur leicht verändert werden. Das bisherige Strukturmodell schlägt auch für die „Einheitszelle“ der „Netzwerkstruktur“ eine Kommensurabilität zum Substrat vor, was widerlegt werden konnte, da die entsprechenden Transformationsmatrizen $\ddot{U}M_{1(\text{Netz})}$ und $\ddot{U}M_{2(\text{Netz})}$ nicht ganzzahlig sondern drittelzahlig sind. Aus den veränderten Überstrukturbeziehungen ergeben sich ebenfalls andere Winkel zwischen der „Netzwerkstruktur“ und dem Substrat ($\alpha_1(\text{Netz/Substrat})$), zwischen der Punktstruktur und dem Substrat ($\alpha_2(\text{Punkt/Substrat})$) und ein anderer Domänenwinkel.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich durch die Kombination hochaufgelöster Beugungsmessungen mit STM-Messungen bei tiefer Temperatur die Einheitsvektoren der Oxidüberstruk-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

tur (Punktstruktur) sowie deren Relation zum Substrat eindeutig bestimmen lassen. Die aus diesen Messungen gewonnenen Informationen reichen allerdings nicht aus, Aussagen über die atomare Struktur des Films zu treffen. Es kann lediglich gesagt werden, dass die Anordnung der Sauerstoff- und Aluminiumatome innerhalb der Überstrukturzelle nicht dichtest gepackten hexagonalen Schichten entspricht, sondern dass es sich um eine stark verzerrte Anordnung handeln muss.

5.3.3 STS-Messungen

Tunnelspektroskopische Messungen bieten sich an, um zu verstehen, wie es möglich ist, durch die vier atomaren Lagen des Oxidfilms hindurch zu tunneln, und dabei das Substrat mit atomarer Auflösung abzubilden. Abbildung 5.23 zeigt zwei Übersichtsspektren, die über den Biasspannungsbereich zwischen -6 V und +4 V aufgenommen wurden. In diesen Übersichtsspektren ist ganz deutlich die Oxidbandlücke zu erkennen. Die genaue Ausmessung der Bandlücke erweist sich jedoch als schwierig, da verschiedene Vorgehensweisen denkbar sind. Eine lineare Verlängerung der Hauptanstiege von Valenz- und Leitungsband und Definition der jeweiligen Schnittpunkte mit der Energieachse als Bandkanten führt zu einem Wert für die Oxidbandlücke von 8,6 eV, was fast genau der Größe der Bandlücke in Volumenaluminiumoxid von $8,8 \pm 0,1$ eV

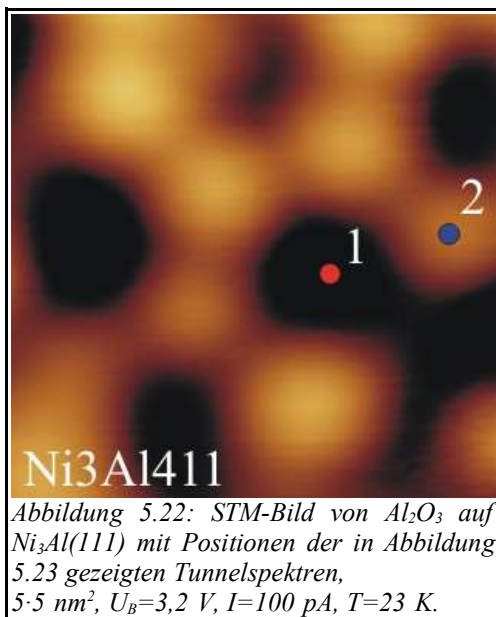
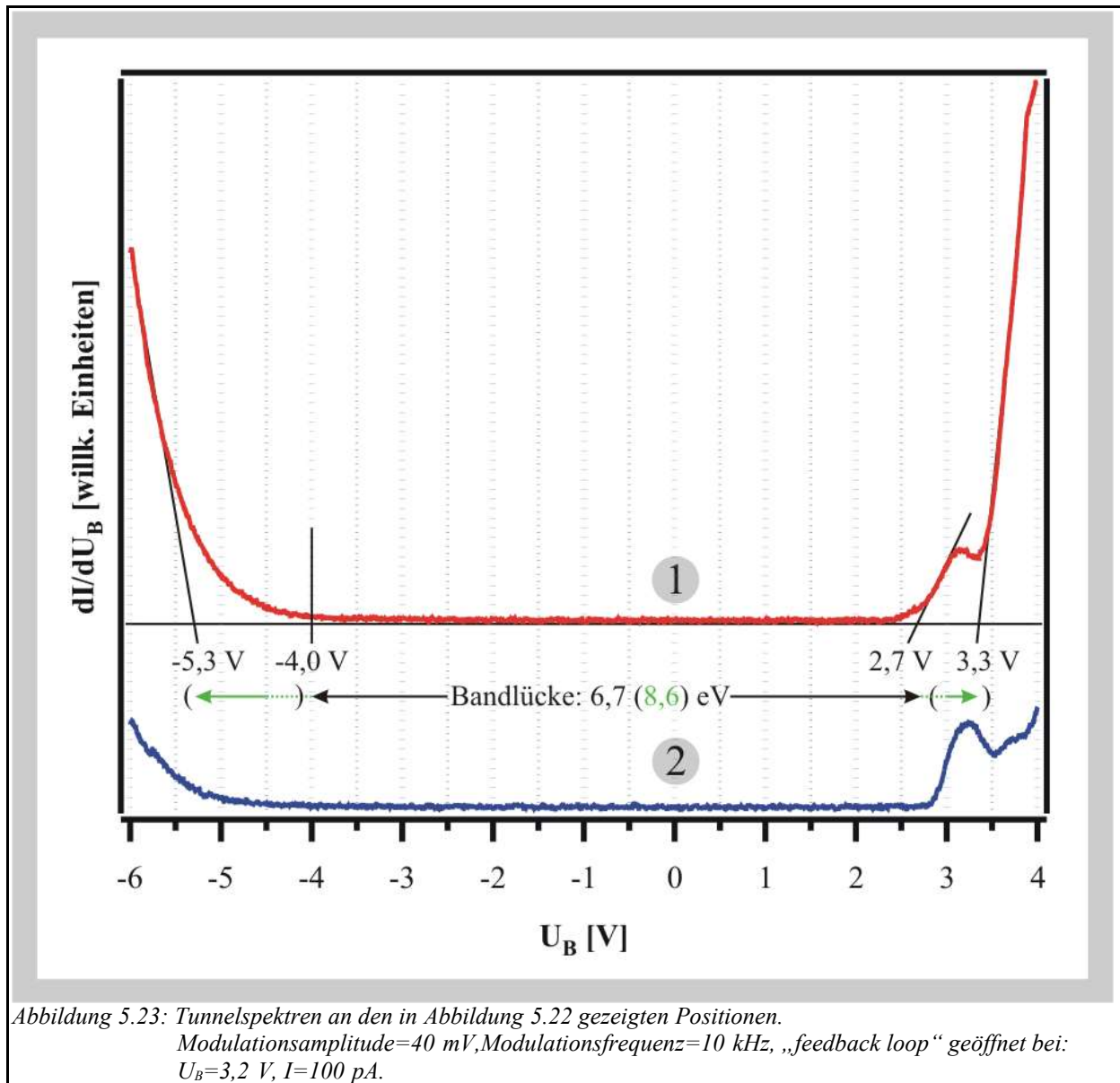


Abbildung 5.22: STM-Bild von Al₂O₃ auf Ni₃Al(111) mit Positionen der in Abbildung 5.23 gezeigten Tunnelspektren, $5,5 \text{ nm}^2$, $U_B=3,2 \text{ V}$, $I=100 \text{ pA}$, $T=23 \text{ K}$.

[89] entspricht. Vor dem Hauptanstieg des Oxidleitungsbandes beobachtet man einen elektronischen Zustand, auf dessen genaue Eigenschaften in Abschnitt 5.3.3.1 noch detailliert eingegangen wird. Ebenso fällt auf, dass der Anstieg des Valenzbandes über einen sehr breiten Energiebereich erfolgt. Misst man nun die Größe des Bereiches, in dem das Tunnelspektrum tatsächlich eine Zustandsdichte von null anzeigt, so kommt man auf eine Bandlückengröße von 6,7 eV. Exakt dieser Wert wurde zuvor durch die systematische Untersuchung der Biasspannungsabhängigkeit des Höhenunterschieds zwischen Oxidinseln und dem Substrat und der Kombination dieser Ergebnisse mit photoelektronenspektroskopischen Messungen (UPS) [6, 90] erhalten. Die Kombination von Röntgenabsorptionsspektroskopie- (XAS) mit UPS-Messungen an dem doppellagigen Aluminiumoxidfilm auf NiAl(110) [91] führt zu dem selben Ergebnis, weshalb im Folgendem der Wert von 6,7 eV als Bandlücke angenommen wird. Die Größe der Bandlücke erweist sich nicht als für alle Orte des Films gültige Konstante, vielmehr stellt sie in geringem Maß eine Funktion des Ortes dar. Spektrum 1 in Abbildung 5.23 ist über dem Zentrum einer bei 3,2 V tief abgebildeten Mulde der „Netzwerkstruktur“ aufgenommen und zeigt eine Bandlücke von 6,7 eV. Spektrum 2 ist über einem intensiven Punkt des diese Mulde umgebenden Hexagons gemessen und weist eine Bandlücke von etwa 7 eV auf. Die Größe der Oxidbandlücke hängt also von der lokalen Struktur des Films ab.

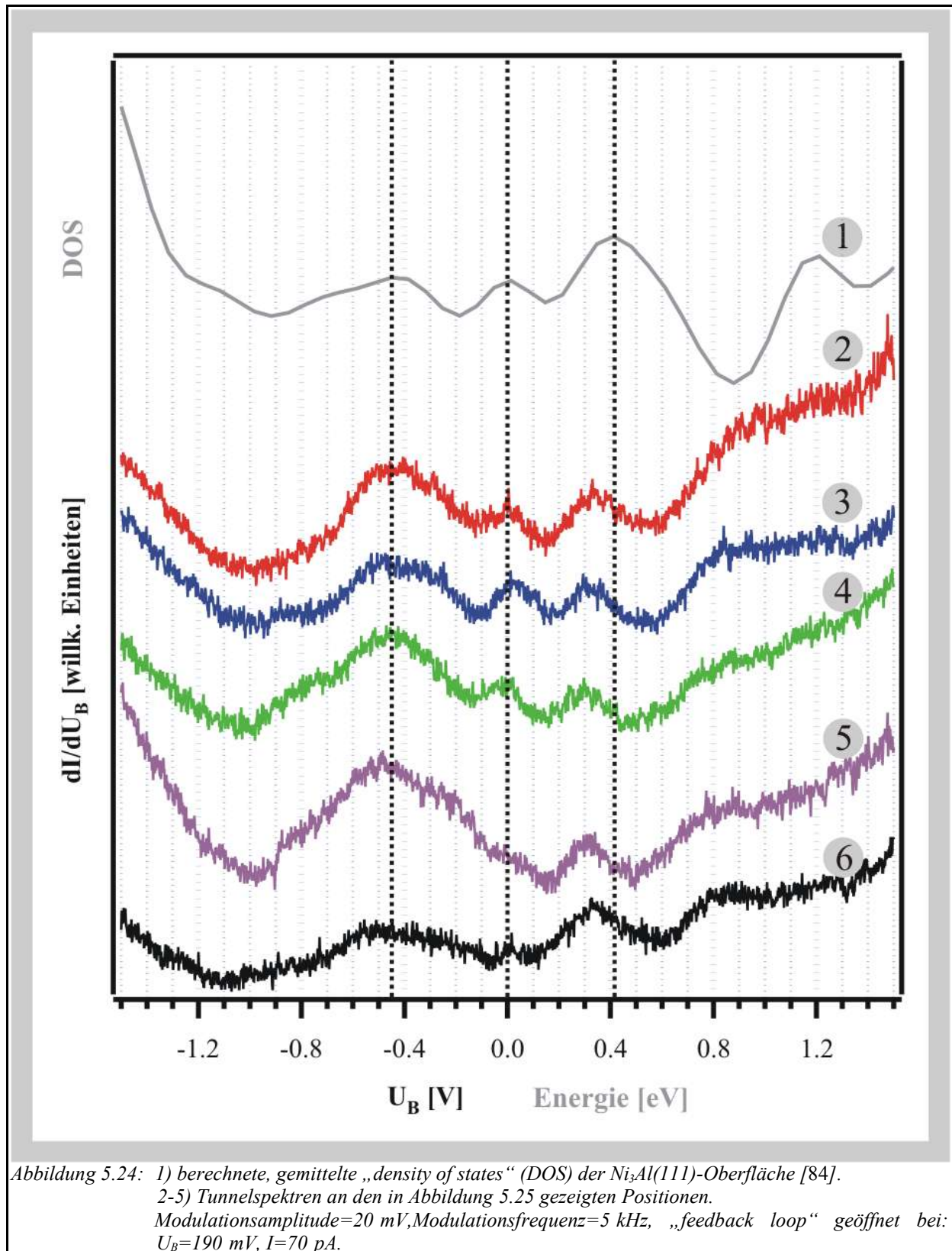


Die Tatsache, dass die lineare Verlängerung der Hauptanstiege von Valenz- und Leitungsband einen Wert für die Bandlücke ergeben, der nahezu demjenigen des Volumenoxids entspricht, zeigt, dass die elektronische Struktur dieses Films der des Volumenoxids sehr ähnlich ist. Lediglich der sehr breite Anstieg der Zustandsdichte an der Valenzbandkante, und das Auftreten eines zusätzlichen elektronischen Zustandes vor dem Hauptanstieg zum Leitungsband, dessen Ursache später diskutiert wird, führen zur Reduktion der Bandlücke im Vergleich zur Volumenoxidbandlücke. An dieser Stelle muss aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die experimentelle Bestimmung der Bandlücke des Volumenaluminiumoxids durch optische Absorptionsspektroskopie [89] keinesfalls eindeutig ist. Der Wert von etwa 8,8 eV beruht auf einer linearen Extrapolation der Hauptbandkanten bis zur Energieachse. Die theoretisch berechnete Bandlücke [92] ist um etwa 2,5 eV kleiner. Die gleiche lineare Extrapolation der Hauptbandanstiege der theoretisch berechneten DOS-Kurven bis zur Energieachse führt, genauso wie bei den experimentellen Absorptionsspektren und auch den Tunnelspektren, zu einem Wert für die Band-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

lücke von etwa 9 eV. Der Fehler durch die lineare Extrapolation ist also beträchtlich. Weiterhin ist nicht klar, welche Rolle eine in der Nähe der Absorptionskante befindliche Exzitonenanregung [92] bei der Ermittlung der wahren Größe der Bandlücke durch optische Absorptionsspektroskopie spielt. Des Weiteren führen Defekte, die in einem realen Kristallgitter immer vorhanden sind, zur Reduktion der Bandlücke [92], so dass der durch die optische Absorptionsspektroskopie [89] ermittelte Wert von den vorhandenen Defekten beeinflusst ist. Unter Berücksichtigung der genannten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Bandlücke des Volumenaluminiumoxids muss man sagen, dass der durch die Tunnelspektroskopie ermittelte Wert von 6,7 eV nur wenig vom tatsächlichen Wert der Bandlücke des Volumenaluminiumoxids abweicht.

Der Biasspannungsbereich von einigen hundert Millivolt oberhalb des FERMİ-Niveaus, in dem die Abbildung des Substrats mit atomarer Auflösung durch den Film hindurch gelingt, befindet sich also innerhalb der Bandlücke des Oxidfilms. Dies erklärt, warum der Oxidfilm auf solchen Aufnahmen den Tunnelprozess kaum beeinflusst. Abbildung 5.24 zeigt eine Serie von Tunnelspektren, die im Biasspannungsbereich zwischen -1,4 V und +1,4 V aufgenommen wurden. Im Vergleich zu den Spektren in Abbildung 5.23 befindet sich die Tunnelspitze während der Spektrenaufnahme deutlich näher an der Oberfläche. Unter diesen Bedingungen können sehr wohl elektronische Zustände innerhalb der Oxidbandlücke detektiert werden, was ja auch so sein muss, denn ansonsten würde sich das System wie ein Isolator verhalten, und die Aufnahme von Tunnelbildern wäre nicht möglich. Ein Vergleich der gemessenen Tunnelspektren mit der von JURCZYSZYN [84] berechneten gemittelten DOS-Kurve der reinen Ni₃Al(111)-Fläche zeigt sofort, dass die elektronischen Eigenschaften innerhalb der Oxidbandlücke sehr stark von denen des Ni₃Al(111)-Substrats bestimmt werden. Interessanterweise ist die Übereinstimmung der gemessenen mit der berechneten Kurve nun deutlich besser als bei den auf dem reinen Substrat gemessenen Tunnelspektren. Dies kann daran liegen, dass die (2×2)-Ordnung des Substrats unter dem Oxidfilm besser ist als auf der freien Oberfläche, so dass der Einfluss von durch Defekte und Fehlordnung verursachten elektronischen Zuständen minimiert wird. Es ist aber auch vorstellbar, dass aufgrund des zwischen Spitze und Substrat befindlichen Oxidfilms und des damit verbundenen größeren Abstandes zwischen Tunnelspitze und Substrat die Auflösung geringer ist, und somit über mehr Zustände gemittelt wird, so dass das erhaltene Tunnelspektrum eher der gemittelten berechneten DOS-Kurve entspricht. Die berechnete Kurve besitzt Maxima bei -450 mV (mit einer Schulter bei -650 mV), 0 mV, 410 mV und 1200 mV. Die gemessenen Tunnelspektren zeigen Maxima bei -470 mV (mit einer Schulter bei -730 mV), 0 mV, 350 mV und 850 mV. Nicht nur die Position der meisten Maxima, sondern auch deren sehr breite Form, stimmt sehr gut mit der berechneten Zustandsdichte überein. Die in den Spektren auf der reinen Ni₃Al(111)-Fläche beobachtete Feinstruktur der breiten Maxima kann hier nicht beobachtet werden. Abbildung 5.25-a zeigt eine durch den Oxidfilm hindurch gemessene Aufnahme des Substrats. Die atomare Auflösung wird durch die klar in der FOURIER-Transformation (Abbildung 5.25-b) erkennbaren hexagonalen Symmetrie dokumentiert. Abbildung 5.25-d zeigt die gleiche Stelle wie Abbildung 5.25-a, nur bei einer Biasspannung von 3,2 V aufgenommen. Es ist also eine atompositionsgenaue Spektroskopie am Substrat möglich, wobei gleichzeitig der strukturelle Zusammenhang zwischen Substrat und Oxidüberstruktur bekannt ist. Wie nicht anders zu erwarten,



ist kein Einfluss der Oxidüberstruktur auf die Spektrenform erkennbar. So sind zum Beispiel die Spektren 2 und 3 in Abbildung 5.24 fast identisch, obwohl Spektrum 3 in einer Netzwerkmulde

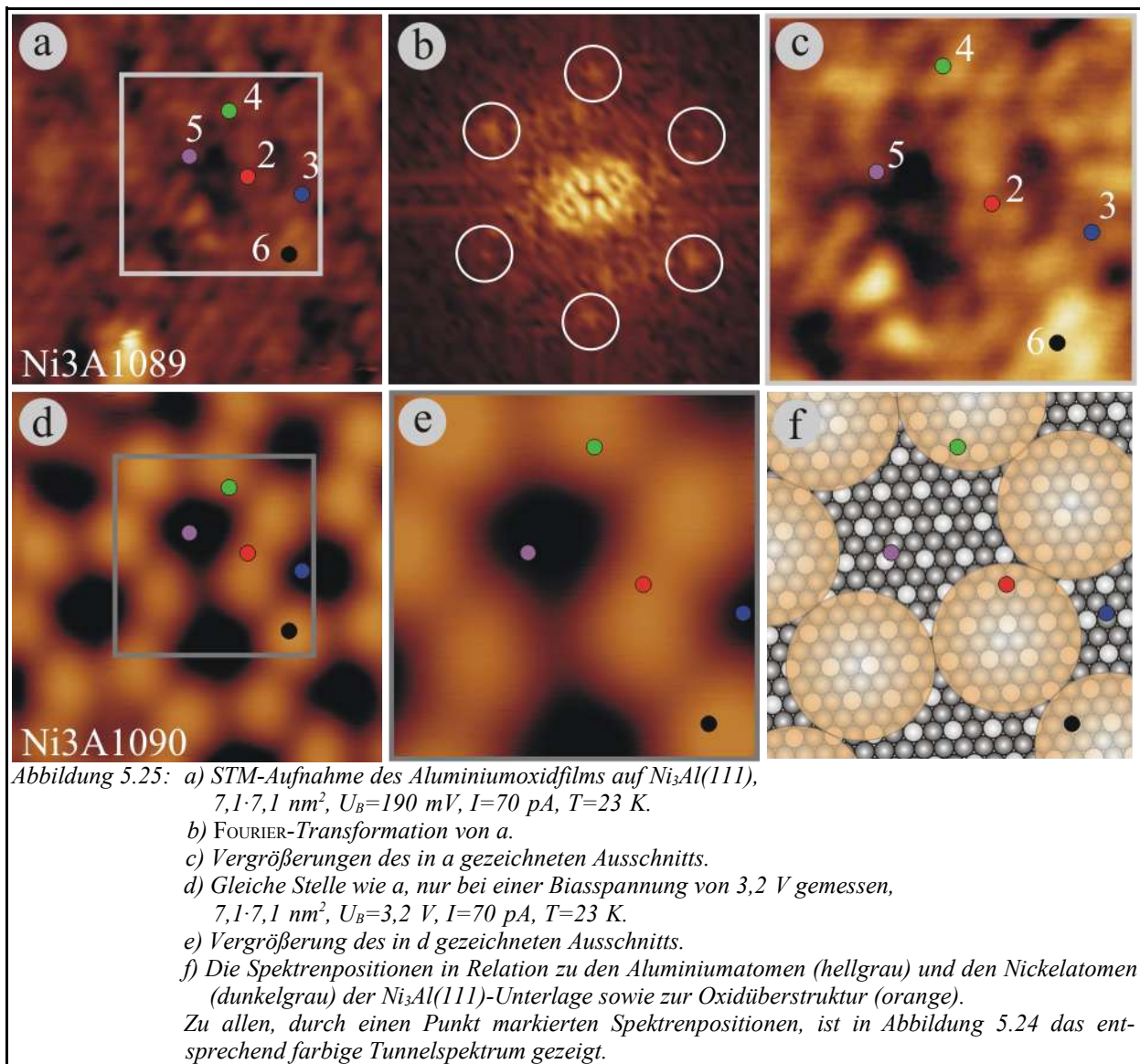
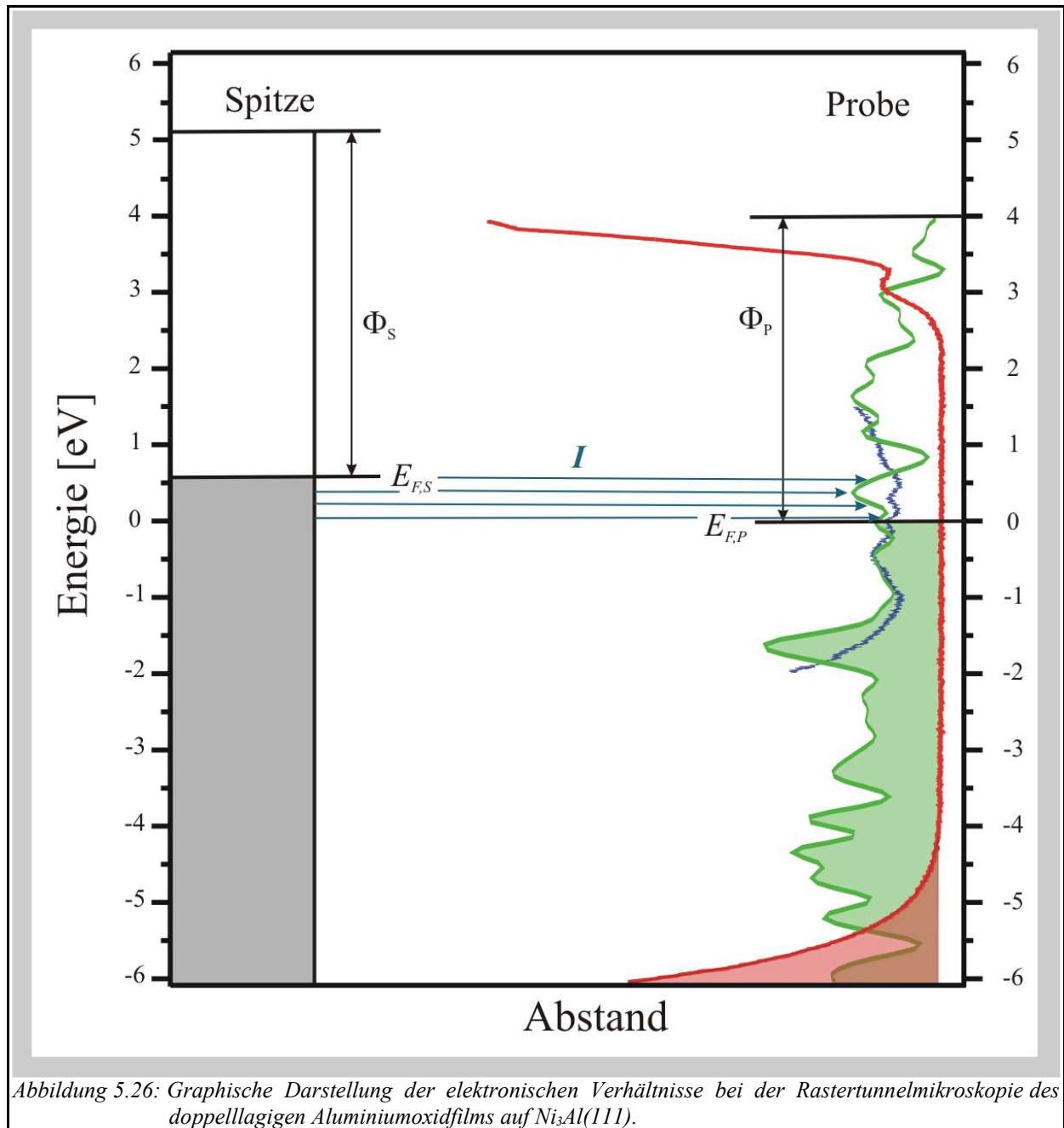


Abbildung 5.25: a) STM-Aufnahme des Aluminiumoxidfilms auf Ni₃Al(111), 7,1·7,1 nm², U_B=190 mV, I=70 pA, T=23 K.
 b) FOURIER-Transformation von a.
 c) Vergrößerungen des in a) gezeichneten Ausschnitts.
 d) Gleiche Stelle wie a, nur bei einer Biasspannung von 3,2 V gemessen, 7,1·7,1 nm², U_B=3,2 V, I=70 pA, T=23 K.
 e) Vergrößerung des in d) gezeichneten Ausschnitts.
 f) Die Spektrenpositionen in Relation zu den Aluminiumatomen (hellgrau) und den Nickelatomen (dunkelgrau) der Ni₃Al(111)-Unterlage sowie zur Oxidüberstruktur (orange). Zu allen, durch einen Punkt markierten Spektrenpositionen, ist in Abbildung 5.24 das entsprechend farbige Tunnelspektrum gezeigt.

und Spektrum 2 auf einem höher abgebildeten Bereich der „Netzwerkstruktur“ gemessen wurde. Die Tunnelspektren sind weiterhin nahezu unabhängig von der Position innerhalb der Substrateinheitszelle. Spektrum 6 ist genau über einem Aluminiumatom und Spektrum 4 zwischen zwei Nickelatomen gemessen. Beide Spektren zeigen exakt an den gleichen Positionen Maxima, lediglich die Intensitätsverhältnisse sind verschieden. Die Intensitätsverhältnisse von Spektrum 6 sind fast identisch mit denen der berechneten Kurve.

Aus den Übersichtstunnelspektren, der berechneten DOS-Kurve (grüne Kurve) und den Tunnelspektren um das FERMI-Niveau, sowie den bekannten Austrittsarbeiten des Wolframs [93] und des Aluminiumoxidfilms [85], lässt sich eine schematische Darstellung der elektronischen Verhältnisse bei der Tunnelmikroskopie von Al₂O₃/Ni₃Al(111) erstellen, die in Abbildung 5.26 gezeigt ist. Die Zustandsdichte der Wolframspitze wird hierbei über den gesamten betrachteten Energiebereich als näherungsweise konstant angesehen, wie es auch in der Herleitung von Gleichung 3.8 angenommen wird. Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im



Bereich zwischen -1,4 V und +1,4 V, sowie die klare Erkennbarkeit der Oxidbandlücke in den Übersichtsspektren, zeigen, dass diese Annahme durchaus gerechtfertigt ist. Im Bereich des Oxidleitungsbandes werden die Abbildungseigenschaften des Systems von der elektronischen Struktur des Oxidfilms bestimmt, während innerhalb der Bandlücke lediglich die elektronischen Zustände des Substrats die Abbildungseigenschaften bestimmen und der Oxidfilm den Tunnelprozess nicht beeinflusst. Die atomare Auflösung des Substrats, durch den Film hindurch, gelingt am besten im Biasspannungsbereich zwischen 150 mV und etwa 550 mV. Dies entspricht genau der Lage des breiten Maximums der Zustandsdichte um 350 mV.

Der bei der Aufnahme von Tunnelbildern in der Oxidbandlücke üblicherweise verwendete Tunnelstrom von etwa 100 pA oder weniger ist so gering, dass der Abstand zwischen Spitze und

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

Substrat immer deutlich größer als 0,5 bis 0,6 nm (Dicke des Oxidfilms) ist, da die Spitze den Oxidfilm bei solchen Tunnelparametern niemals berührt, was sich sofort durch die Zerstörung der Spitze bemerkbar machen würde.

Bei einer annähernd konstanten Zustandsdichte der Probe gilt näherungsweise eine lineare Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Biasspannung (siehe Gleichung 3.5). Dies gilt hier, aufgrund des plötzlichen Anstiegs der Zustandsdichte an den Bandkanten, nur innerhalb der Bandlücke. Das macht sich dadurch bemerkbar, dass der Abstand zwischen Spitze und Probe bei einem Tunnelstrom von 100 pA und einer Biasspannung von 3,2 V größer ist als beispielsweise bei einem Tunnelstrom von 70 pA und einer Biasspannung von 190 mV, da nur bei dem über letztgenannte Bedingungen eingestellten Abstand die in Abbildung 5.24 gezeigten Ergebnisse erhalten werden, während bei dem über erstgenannte Bedingungen eingestellten Abstand lediglich Tunnelspektren, die eine Nulllinie darstellen, gemessen werden. Das heißt aber auch, dass der Abstand zwischen Oxidoberfläche und Spitze bei der Abbildung der Oxidüberstruktur sehr groß ist. Das erklärt wiederum die hohen Anforderungen an die Spitzenqualität, weil das Auflösungsvermögen der Spitze mit zunehmendem Abstand abnimmt. Die Abbildung der Oxidüberstruktur gelingt nur mit nach Methode B (Abschnitt 2.4.14.2) geätzten Spitzen.

KRESSE et al. [61] haben auf Messungen an einem Aluminiumoxidfilm auf NiAl(110), die in der Oxidbandlücke bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen aufgenommen wurden, von der Oberfläche aus betrachtet, die erste Lage Sauerstoffatome, die erste Lage Aluminium und die Aluminiumatome an der Grenzschicht zwischen Oxid und Metall differenziert voneinander mit dem STM sichtbar machen können. Die komplette Durchtunnelung des Oxidfilms gelang jedoch in diesem Fall nicht. Die rechteckige Einheitszelle des Substrats wird bei keinen Tunnelbedingungen abgebildet. Aufgrund der LEED-Messungen von JAEGER et al. [57] weiß man jedoch, dass auch unter diesem Oxidfilm die Substratoberfläche unverzerrt vorliegt. Im Falle des Aluminiumoxidfilms auf NiAl(110) muss also in der Bandlücke des Oxids, im Biasspannungsbereich von einigen hundert Millivolt um das FERMI-Niveau herum, also der Bereich, in dem die oben beschriebenen Aufnahmen gelingen, durch den Oxidfilm induzierte Zustandsdichte vorhanden sein. Im Falle des Aluminiumoxidfilms auf Ni₃Al(111) konnte eindeutig gezeigt werden, dass dies nicht der Fall ist und der Oxidfilm in der Bandlücke nahezu keinen Einfluss auf den Tunnelprozess hat. Der Film auf NiAl(110) hat beim Tunneln in die Oxidbandlücke offensichtlich sehrwohl einen Einfluss auf den Tunnelprozess, da sonst keine mit dem Oxidfilm verbundenen, strukturellen Details abgebildet würden. Dies ist ein ganz entscheidender Unterschied zwischen den beiden Oxidfilmen. Der Film auf Ni₃Al(111) zeigt ganz eindeutig elektronische Eigenschaften, die mehr denjenigen des Volumenaluminiumoxids entsprechen, da hier eine Bandlücke vorliegt, in der keine mit dem Oxidfilm verbundene Zustandsdichte vorliegt. Die einzige Ausnahme besteht an den Koinzidenzpunkten der Punktstruktur, denn hier wird ja das Aluminiumatom des Substrats beim Tunneln in der Oxidbandlücke überhöht abgebildet.

5.3.3.1 Lokale Unterschiede am Beginn des Leitungsbandes

Bereits in früheren Arbeiten [8, 9] konnte gezeigt werden, dass lokale Unterschiede in der energetischen Lage des elektronischen Zustandes kurz vor dem Hauptanstieg des Oxidleitungs-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

bandes eine große Rolle bei der Kontrastgebung der Oxidüberstruktur im STM spielen.

Dieser auch auf den Übersichtsspektren in Abbildung 5.23 erkennbare elektronische Zustand vor dem Hauptanstieg zum Oxidleitungsband findet sich überall auf der Oberfläche. Das Maximum befindet sich, mit einer einzigen Ausnahme, auf die später eingegangen wird, stets in einem Bereich von ± 100 mV um 3 V. Spektrum 6 in Abbildung 5.27 ist zum Beispiel im Zentrum einer tieferen Mulde, und Spektrum 5 auf einem intensiven Punkt des diese Mulde umgebenden Hexagons gemessen. Die beiden Spektren unterscheiden sich kaum, was dafür spricht, dass die abgebildete Höhendifferenz zwischen den beiden Punkten (5 und 6) nicht durch die elektronische Struktur, sondern von der realen Oberflächentopographie beeinflusst ist.

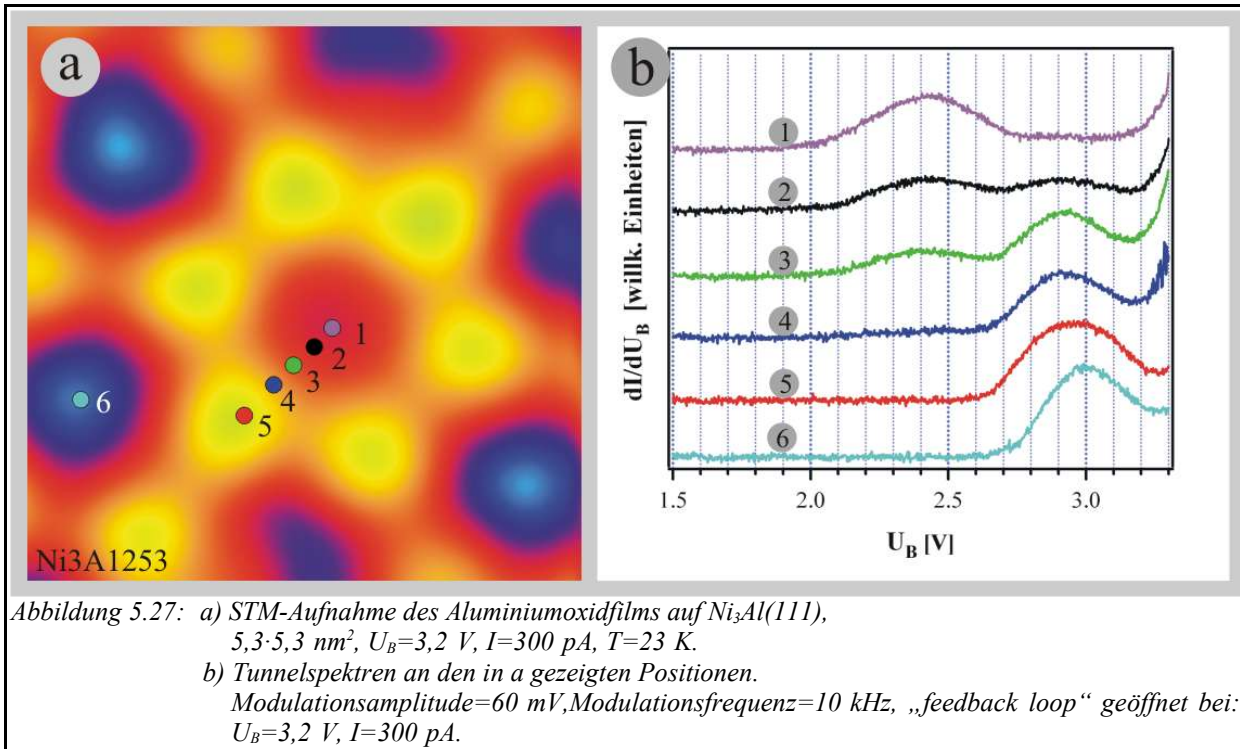
In der Literatur werden zwei unterschiedliche Ursachen für elektronische Zustände innerhalb der Bandlücke von Isolatoren diskutiert:

1) XU et al. [92] konnten durch theoretische Rechnungen zeigen, dass Sauerstofffehlstellen in α -Al₂O₃ zur Ausbildung von zusätzlichen Zuständen innerhalb der Oxidbandlücke, hauptsächlich in der Nähe des Hauptanstiegs zum Leitungsband, führen. NILIUS et al. [94] konnten, durch tunnelsepektroskopische Messungen auf einem dünnen Aluminiumoxidfilm auf NiAl(110) einen solchen Zustand, in diesem Fall mit einem Maximum der Zustandsdichte bei 2,6 V, lokal an einem Liniendefekt an der Domänengrenze zwischen zwei unterschiedlichen Antiphasendomänen des Oxidfilms nachweisen. Defektfreie Bereiche des Films zeigen einen derartigen Zustand nicht.

2) Tunnelsepektroskopische Messungen von SCHINTKE et al. [95] an auf Ag(001) epitaktisch aufgewachsenen MgO-Filmen verschiedener Dicke weisen auf einen durch die Grenzschicht zwischen Magnesiumoxid und Silber verursachten, so genannten „*interface state*“ hin. Ebenfalls kurz vor dem Hauptanstieg des Oxidleitungsbandes kann bei einer Oxidfilmdicke von einer Monolage ein elektronischer Zustand innerhalb der Bandlücke des Films nachgewiesen werden, der bei zwei Monolagen dicken Filmen nur noch schwach und bei Filmen ab einer Dicke von drei Monolagen gar nicht mehr erkennbar ist. Hieraus schließen die Autoren, dass es sich um einen „*interface state*“ handeln muss, der bei größeren Schichtdicken aufgrund des größeren Abstandes zwischen der Tunnelspitze und der Metall-Oxid-Grenzschicht nicht mehr in den Tunnelspektren in Erscheinung tritt. Die Existenz solcher „*interface states*“ an der Grenzschicht zwischen Silber und Magnesiumoxid wird auch durch theoretische Rechnungen [95, 96, 97] bestätigt. Als Grund für deren Entstehung werden sowohl eine Hybridisierung des Sauerstoff 2p-Bandes mit dem Silber sp-Band [98], als auch lediglich exponentiell mit der Oxidschichtdicke gedämpfte Silberwellenfunktionen [97] diskutiert. Solche MIGS („*metal induced interface states*“) sind ein generelles Phänomen an der Grenzschicht zwischen Metallen und Oxiden und werden auch bei vielen anderen Systemen beobachtet [99].

Im Zentrum von Abbildung 5.27-a ist eine weniger tief abgebildete Mulde (ein Punktstrukturpunkt) zu sehen. Ausgehend von Spektrum 5 ist die Spektrumentenposition der Spektren 4, 3 und 2 in kleinen Schritten Richtung Zentrum der weniger tief abgebildeten Mulde, also Richtung des Koinkidenzpunktes zwischen Oxidüberstruktur und Substrat, verändert. Hierbei nimmt die Intensität des Maximums nahe 3 V kontinuierlich ab, während die eines anderen Zustandes, mit einem Maximum der Zustandsdichte bei einer Biasspannung von etwa 2,4 V, kontinuierlich zunimmt.

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



Spektrum 1 ist schließlich exakt über dem Koinzidenzpunkt gemessen. Dies ist die einzige Position auf der Oberfläche, an der das Maximum nahe 3 V gar nicht erkennbar ist, sondern lediglich der Zustand um 2,4 V. Dieser Zustand ist für die beobachtete Kontrastumkehr (Punktstruktur) an den Koinzidenzpunkten in den STM-Aufnahmen, beim Übergang von einer Biasspannung von 3,2 V zu 2,0 V, verantwortlich. Die Spektren zeigen deutlich, dass der nur in der Nähe der Koinzidenzpunkte beobachtete elektronische Zustand bei 2,4 V ein anderer Zustand ist, als der bei 3 V, und es sich nicht etwa um eine Verschiebung des Maximums nahe 3 V handelt, da neben dem Koinzidenzpunkt beide Zustände nachgewiesen werden können (vgl. Abbildung 5.28). Die in [8] diskutierten tunnelsektroskopischen Messungen an dieser Oxidüberstruktur zeigen ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis und eine deutlich schlechtere Ortsauflösung, so dass aus diesen Daten ein solcher Schluss nicht zweifelsfrei gezogen werden konnte.

An den Koinzidenzpunkten zwischen Oxidüberstruktur und Substrat existiert also sehr lokal ein zusätzlicher elektronischer Zustand bei einer Biasspannung von etwa 2,4 V. Ob dieser Zustand durch die Koinzidenz selbst verursacht wird, oder ob die durch die SPA-LEED-Messungen eindeutig nachgewiesene Andersartigkeit des Films an den Koinzidenzpunkten, im Vergleich zu den Zentren der bei 3,2 V tiefer abgebildeten Mulden der „Netzwerkstruktur“, eine solche elektronische Veränderung zur Folge hat, lässt sich mit Hilfe der vorliegenden Messungen alleine nicht klären. Dass der Film an den Koinzidenzpunkten strukturell anders ist, erscheint auch aus den STS-Ergebnissen plausibel, da dadurch das Verschwinden des elektronischen Zustandes um 3 V an den Koinzidenzpunkten erklärt werden kann. Mittels GIXD-Messungen [55] kann das Koinzidenzgitter, im Gegensatz zur hochaufgelösten Elektronenbeugung, nicht nachgewiesen werden, da die hierdurch verursachten Reflexintensitäten leider unterhalb der Nachweisgrenze liegen [100]. Das sehr lokale Auftreten des Zustandes um 2,4 V, in einem Radius von weniger

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

als einem Nanometer um die Koinzidenzpunkte herum, sowie die zu dem durch die Antiphasendomenengrenzen auf Al₂O₃/NiAl(110) verursachten Defektzustand [94] sehr ähnliche energetische Lage, lassen einen defektinduzierten elektronischen Zustand an den Koinzidenzpunkten als sehr wahrscheinlich erscheinen. Da der elektronische Zustand um 2,4 V direkt mit der Punktstruktur korreliert ist, und da es Hinweise auf eine Beziehung der Punktstruktur zum Aluminiumuntergitter gibt (siehe Abschnitt 5.3.2), könnte man vermuten, dass es sich hierbei um einen durch die Aluminiumkationen des Oxidfilms verursachten Zustand handelt.

Über die Ursache des elektronischen Zustandes um 3,0 V, der überall, außer an den Koinzidenzpunkten, auf dem Oxidfilm existiert, lassen sich letztlich nur einige Spekulationen anstellen. Da es sich nicht um einen nur lokal auftretenden elektronischen Zustand handelt, kommt zumindest kein durch null- oder eindimensionale Defekte induzierter Zustand in Frage. Eine denkbare Ursache ist ein elektronischer Zustand, der durch die starke, langreichweitige zweidimensionale Rekonstruktion des Oxidfilms selbst induziert wird, also quasi ein zweidimensionaler Defektzustand. Warum dieser Zustand aber ausgerechnet an den Koinzidenzpunkten verboten sein soll, leuchtet nicht unmittelbar ein. Ebenso ist denkbar, dass es sich bei dem Zustand um 3,0 V um einen durch die Grenzschicht zum metallischen Substrat induzierten „*interface state*“ handelt, der aufgrund der an den Koinzidenzpunkten vorhandenen strukturellen Defekten dort nicht auftritt. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass der Zustand durch lokale Baueinheiten des Films (z.B. spezielle Koordinationspolyeder) verursacht wird, die an den Koinzidenzpunkten nicht vorkommen.

Die genauen Ursachen für die im STM beobachteten Abbildungseigenschaften und für die lokalen Unterschiede der Zustandsdichte vor dem Beginn des Oxidleitungsbandes lassen sich nur endgültig verstehen, wenn die Struktur des Oxidfilms in allen atomaren Details verstanden ist. Möglicherweise ist dies, ähnlich wie auf dem Aluminiumoxidfilm auf NiAl(110) [61], nur in Kombination mit theoretischen Rechnungen möglich.

5.3.4 Weitere Phasen des Aluminiumoxidfilms

Die in den Abschnitten 5.3.1 bis 5.3.3 diskutierte Phase des Aluminiumoxidfilms auf Ni₃Al(111) bedeckt die Kristalloberfläche nahezu vollständig, was sich auch in der hohen Qualität der SPA-LEED-Bilder ausdrückt. Zu einem geringen Prozentsatz konnte jedoch eine weitere Oxidphase beobachtet werden, deren Struktur mit derjenigen der dominierenden Phase ähnlich sein muss. In den beiden nächsten Abschnitten soll diese Minoritätsphase eingehender analysiert werden.

5.3.4.1 STM-Messungen

Abbildung 5.28-a zeigt eine Übersichtsaufnahme des Aluminiumoxidfilms auf Ni₃Al(111). Der größte Teil der Oberfläche wird von der oben beschriebenen Phase des Oxidfilms bedeckt. Man erkennt aber auch sehr deutlich Bereiche, in denen eine Struktur aus parallelen Streifen vorherrscht. Die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 5.28-b zeigt einen Bereich, auf dem sowohl die bereits beschriebene Phase, als auch die so genannte „Streifenphase“ zu sehen sind. Man erkennt deutlich, dass die Streifen in einem Winkel von 30° zu den drei Hauptsymmetrierichtungen der bereits beschriebenen Oxidphase verlaufen (parallel zu gedachten, kürzesten Verbindungs-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

linien zwischen den bei 3,2 V sichtbaren, verschieden tiefen Mulden). Entsprechend den beiden Domänen der bekannten Oxidüberstruktur beobachtet man Streifenphasen in sechs verschiedenen Richtungen. Ähnlich wie bei der „Netzwerkstruktur“ sind auch bei der Streifenphase die hoch abgebildeten Bereiche aus intensiven Punkten aufgebaut, nur dass diese nicht in einem hexagonalen Netzwerk, sondern in parallelen Streifen angeordnet sind. Innerhalb eines Streifens sind jeweils drei benachbarte intensive Punkte so angeordnet, dass sie einen Winkel von 90° einschließen. Alle $6,65 \pm 0,05$ nm werden die aus den intensiv abgebildeten Punkten aufgebauten Streifen im Winkel von exakt 120° von durchgehend abgebildeten, dünneren Streifen gekreuzt (siehe gestrichelte weiße Linien in Abbildung 5.28-c), so dass sich als Einheitszelle die in Abbildung 5.28-c und d eingezeichnete Raute ergibt. Die Länge der Einheitsvektoren betragen $6,65 \pm 0,05$ nm bzw. $4,5 \pm 0,05$ nm. Die beiden Vektoren schließen einen Winkel von 120° ein. Zwischen den intensiv abgebildeten Punkten der „Netzwerkstruktur“ und denen der Streifenphase besteht keine Höhendifferenz, weswegen man davon ausgehen kann, dass es sich auch bei der Streifenphase um einen doppellagigen Aluminiumoxidfilm handelt, lediglich mit einer etwas anderen atomaren Struktur.

Ähnlich wie die bereits bekannte Phase zeigt auch die Streifenphase stark von der Biasspannung abhängige Abbildungseigenschaften im STM. Bei Biasspannungen um 2 V wird jeder dritte der bei 3,2 V gleich intensiv abgebildeten Punkte intensiver abgebildet als die anderen, was zu einer deutlicheren Erkennbarkeit der Einheitszelle dieser Struktur führt. Hierbei handelt es sich um die intensiven Punkte, die auf den bei 3,2 V erkennbaren, die Hauptstreifen im Winkel von 120° kreuzenden, dünneren Streifen sitzen.

Es ist leider nicht möglich, durch die Streifenphase hindurch das Substrat mit atomarer Auflösung abzubilden. Die Tatsache, dass die Hauptsymmetrierichtungen der Streifenphase parallel zu gedachten, kürzesten Verbindungslinien zwischen den bei 3,2 V sichtbaren, verschieden tiefen, hexagonal angeordneten Mulden der bekannten Oxidphase laufen, legt aber den Schluss nahe, dass auch unter der Streifenphase das Substrat einen ähnlichen Ordnungsgrad aufweist, auch weil der gleiche Winkel zwischen Domänen wie bei der bekannten Oxidüberstruktur vorliegt (24°) (vgl. Abbildung 5.28-a).

Da die Überstrukturbeziehung zwischen dem Substrat und der bereits beschriebenen Phase sehr genau bekannt ist, lässt sich durch Aufnahmen wie Abbildung 5.28-b, auf denen beide Phasen zu sehen sind, auch eine sehr genaue Überstrukturbeziehung zum Substrat für die Streifenphase angeben. Abbildung 5.29 zeigt nochmals die kommensurable Überstrukturbeziehung der bereits beschriebenen Phase (rote Einheitszelle) zum Substrat. Die lila Zelle stellt die an dieser Struktur geeichte Einheitszelle der Streifenphase dar. Es wird sofort klar, dass die Struktur entlang der langen Kante der Einheitszelle inkommensurabel ist, da innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0,05$ nm, und noch weit darüber hinaus, keine Kommensurabilität in Frage kommt. Entlang der kurzen Kante der Einheitszelle käme auf den ersten Blick eine Kommensurabilität in Frage. (siehe Vergrößerung in Abbildung 5.29) Dann müsste der Winkel zwischen den beiden Einheitsvektoren allerdings um $0,8^\circ$ von 120° abweichen. Genauso müssten die Hauptsymmetrierichtungen der Streifenphase nicht um 30°, sondern um $30^\circ - 0,8^\circ = 29,2^\circ$ von denen des Koinzidenzgitters (Punktstruktur) abweichen. Dies lässt sich, anhand von Aufnahmen wie Abbildung 5.28-b, je-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

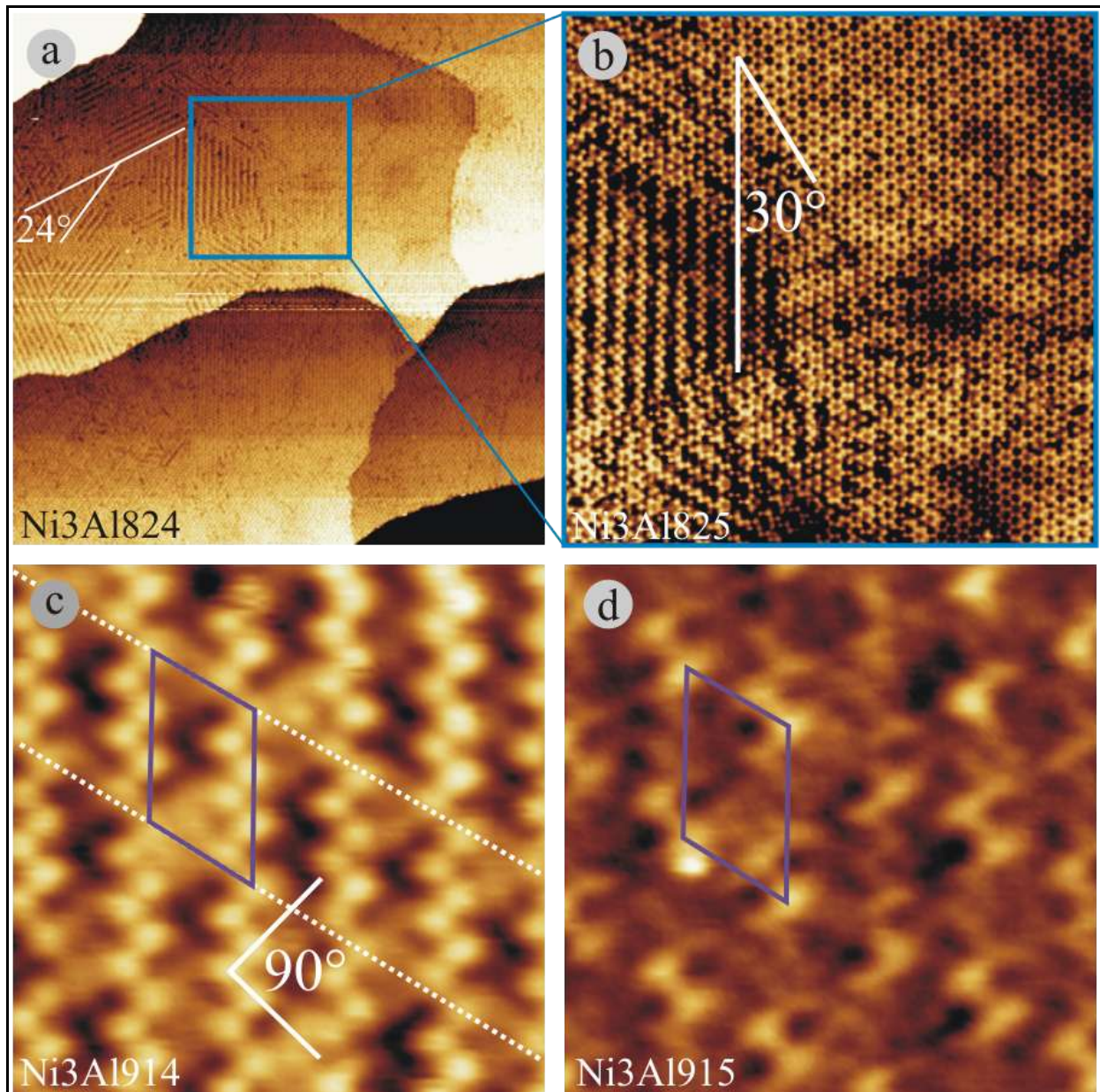


Abbildung 5.28: a) Übersichtsaufnahme des Aluminiumoxidfilms auf der Ni₃Al(111)-Oberfläche, 284·284 nm², U_B=3,2 V, I=95 pA, T=23 K.
 b) Ausschnitt aus a, 102·102 nm², U_B=3,2 V, I=120 pA, T=23 K.
 c) Streifenphase des Aluminiumoxidfilms auf Ni₃Al(111) mit eingezeichneter Elementarzelle, 21·21 nm², U_B=3,2 V, I=120 pA, T=23 K.
 d) gleiche Stelle wie c, nur bei einer Biasspannung von 2,16 V gemessen, 21·21 nm², U_B=2,16 V, I=120 pA, T=23 K.

doch eindeutig ausschließen. Somit kann man sicher sagen, dass die Einheitszelle der Streifenphase in allen Richtungen inkommensurabel zum Substrat ist. Im Folgenden wird also die weiter oben bereits beschriebene Phase als kommensurable und die Streifenphase als inkommensurable Phase des Aluminiumoxidfilms auf Ni₃Al(111) bezeichnet.

Die exakten Präparationsbedingungen, bei denen bevorzugt die kommensurable oder die inkommensurable Phase des doppellagigen Aluminiumoxidfilms entsteht, lassen sich nicht so leicht er-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

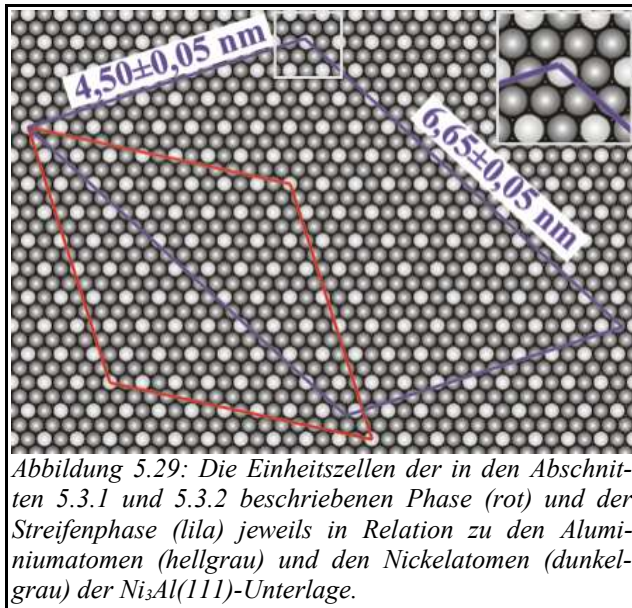


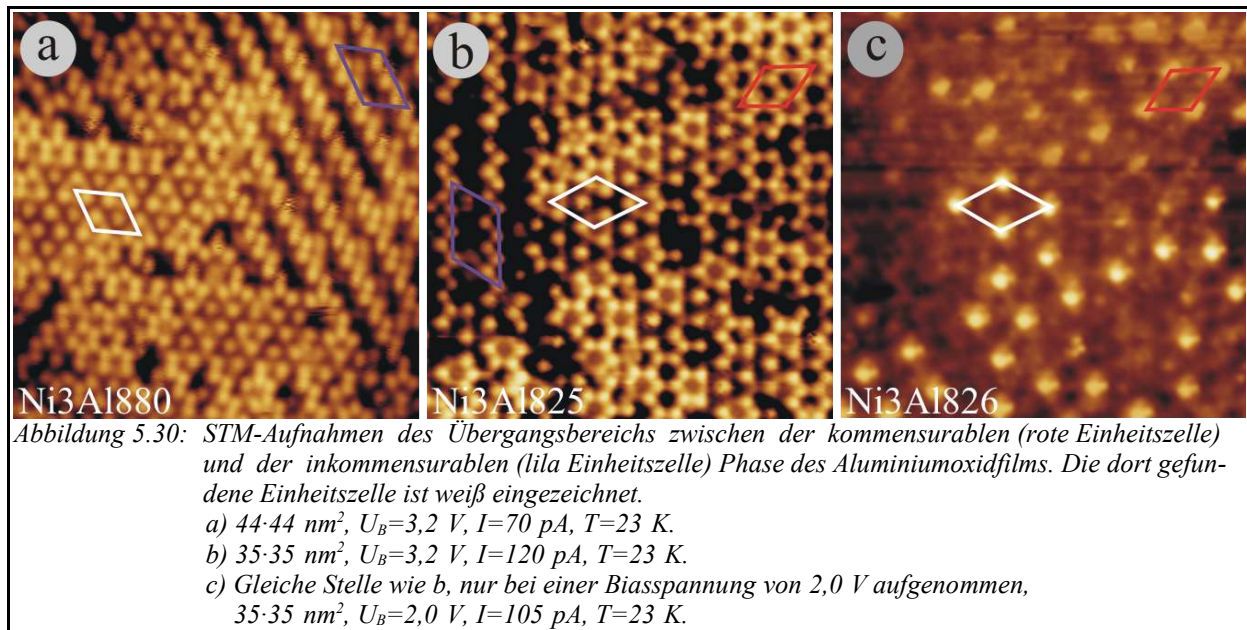
Abbildung 5.29: Die Einheitszellen der in den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 beschriebenen Phase (rot) und der Streifenphase (lila) jeweils in Relation zu den Aluminiumatomen (hellgrau) und den Nickelatomen (dunkelgrau) der Ni₃Al(111)-Unterlage.

mitteln, da während der Filmpräparation immer darauf geachtet wurde, konstante Präparationsbedingungen einzuhalten, die inkommensurable Phase aber immer mit wechselnden Anteilen etwa zwischen 5 und 20% die Oberfläche bedeckte. Die Temperaturmessung wurde mehrfach, sowohl mit einem geeichten Pyrometer, als auch mit einem zusätzlich am Kristall punktverschweißten Thermoelement, überprüft und ist lediglich mit einem Fehler von ± 10 K behaftet. Entweder beeinflussen Temperaturschwankungen im genannten Fehlerbereich die beobachteten Unterschiede im Mengenverhältnis der beiden Phasen, oder aber leichte

Schwankungen im Sauerstoffpartialdruck, die sich niemals ganz vermeiden lassen. Man kann lediglich sagen, dass die Präparationsbedingungen für beide Phasen sehr ähnlich sein müssen. Um die beiden Phasen gänzlich unabhängig voneinander präparieren zu können, ist eine Einstellung der Oxidationsbedingungen mit höherer Präzision erforderlich. Eine mögliche Ursache für das Entstehen der Streifenphase kann ein niedriger Ordnungsgrad des Substrats sein, so dass sich keine langreichweitige Kommensurabilität ausbilden kann. Dafür spricht auch die Tatsache, dass beim Versuch das Substrat durch die inkommensurable Phase hindurch mit atomarer Auflösung abzubilden, lediglich Strukturen ohne langreichweitige Ordnung zu sehen sind.

Abbildung 5.30 zeigt STM-Aufnahmen des Übergangsbereichs zwischen den beiden Oxidphasen. In diesem Übergangsbereich findet man eine aus gleichseitigen Dreiecken aufgebaute, hexagonale Struktur, im Folgenden als Übergangsphase bezeichnet, die mit der kommensurablen Phase sehr eng verwandt ist (weiße Einheitszelle). Bei 3,2 V erkennt man eine „Netzwerkstruktur“, bei der jeder zweite des in Form eines Hexagons die Mulden umgebenden intensiven Punkte fehlt. Auch bei dieser Struktur findet ein Kontrastwechsel an einem Teil der Mulden statt, wenn die Biasspannung auf 2,0 V reduziert wird, so dass eine Punktstruktur abgebildet wird. Diese Punktstruktur hat allerdings eine (2×2) -Relation zur „Netzwerkstruktur“, so dass sich Einheitsvektoren einer Länge von 4,8 nm ergeben. Die Einheitszelle der regulären Punktstruktur (der kommensurablen Phase) ist rot eingezeichnet. Nun ist eine (2×2) -angeordnete Punktstruktur nicht an jedem Eckpunkt ihrer Einheitszelle kommensurabel zum Substrat. Da die „Netzwerkstruktur“ kommensurabel in der dritten Ordnung zum Substrat ist (siehe Abschnitt 5.3.1), ist eine (2×2) -Anordnung entlang der „Hauptsymmetrierichtungen“ der „Netzwerkstruktur“ kommensurabel in der sechsten Ordnung zum Substrat, also nach $6 \cdot 2,4 = 14,4$ nm. Weil die Übergangsbereiche zwischen der kommensurablen und der inkommensurablen Phase kaum eine solche Größe erreichen, kann die Übergangsphase als inkommensurabel betrachtet werden. Die Tatsache, dass aber auch die inkommensurable Übergangsphase eine Punktstruktur mit gleicher Abbildungscharakteristik wie das Koinzidenzgitter der kommensurablen Phase zeigt, gibt neue Antworten,

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



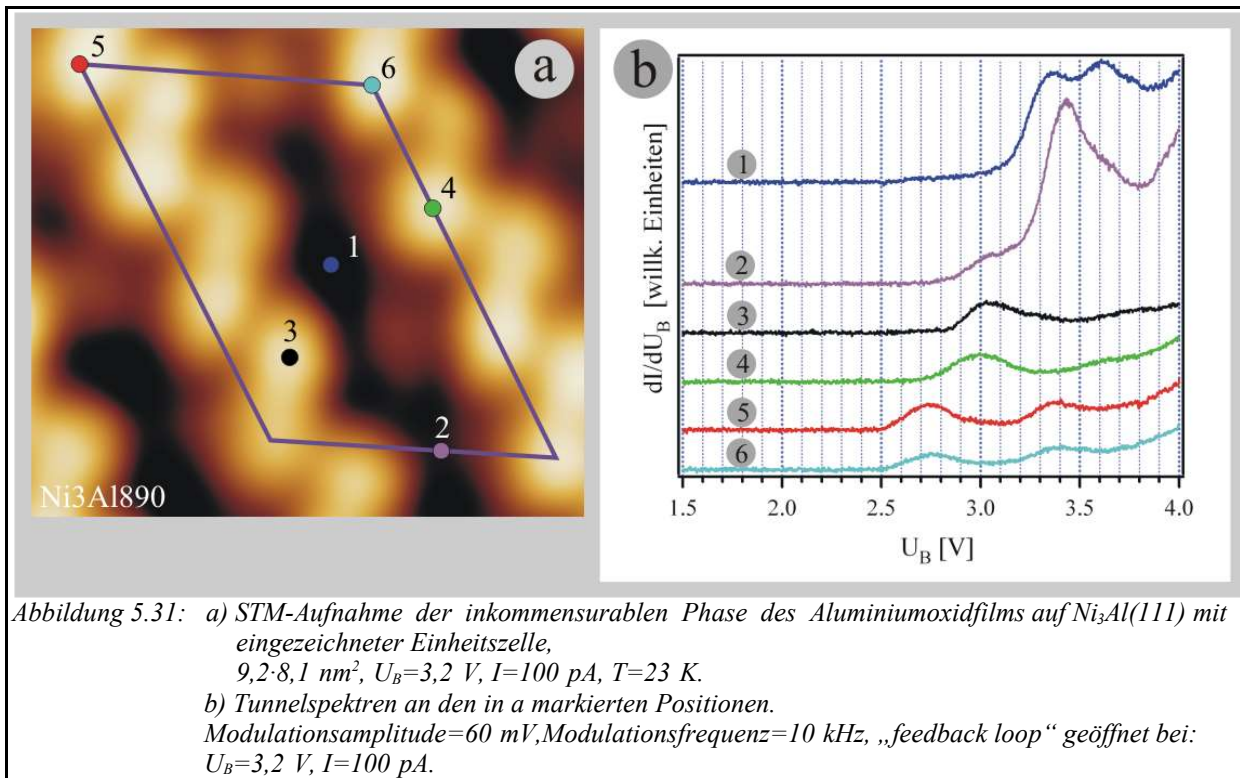
was die Ursache der Punktstruktur am Koinzidenzgitter betrifft:

Die Koinzidenz zwischen Substrat und der kommensurablen Oxidphase kann nicht alleinige Ursache für den elektronischen Zustand bei $2,4 \text{ V}$, und damit der Punktstruktur sein, weil er auch an Stellen des Oxidfilms gefunden wird, die eindeutig keine Koinzidenzpunkte darstellen. Der elektronische Zustand muss überwiegend durch eine intrinsische, strukturelle Eigenschaft des Oxidfilms verursacht sein, was, nach den Überlegungen in Abschnitt 5.3.3.1, nur ein Defekt sein kann. Die Punktstruktur stellt also eine hexagonale Anordnung von strukturellen, nulldimensionalen Defekten (Punktdefekten) dar. Diese Punktdefekte sind offensichtlich auch dafür verantwortlich, dass die an den Koinzidenzpunkten der kommensurablen Phase vorhandenen Aluminiumatome auch bei in der Bandlücke liegenden Biasspannungen, verglichen zu den anderen Aluminiumatomen des Substrats, überhöht abgebildet werden, so dass der Film, im Gegensatz zu allen anderen Positionen, an den Koinzidenzpunkten einen Einfluss auf den Tunnelprozess in der Bandlücke hat. Der Punktdefekt muss also, neben der Ausbildung des Zustandes um $2,4 \text{ V}$, lokal noch weiteren Einfluss (überhöhte Abbildung der darunter befindlichen Substrataluminiumatome) auf die elektronische Struktur innerhalb der Bandlücke haben.

5.3.4.2 STS-Messungen

Die elektronischen Eigenschaften der inkommensurablen Oxidphase um den Leitungsbandanstieg herum sind deutlich komplexer als diejenigen der kommensurablen Phase, in einigen Punkten aber durchaus vergleichbar. Abbildung 5.31 zeigt einige Tunnelspektren, die über unterschiedlichen Stellen innerhalb der rautenförmigen Einheitszelle aufgenommen wurden. Das über dem Zentrum der Einheitszelle gemessene Spektrum 1, zeigt vor dem Hauptanstieg zum Leitungsband, der bei etwa $3,2 \text{ V}$ liegt, keinen zusätzlichen Zustand. Das Leitungsband selbst besitzt eine recht komplexe Struktur mit mehreren Maxima. Der Verlauf des Spektrums 2 ist ähnlich, nur dass der Anstieg zum Leitungsband bei etwa $3,0 \text{ V}$ eine Schulter zeigt. Bei über den die Streifen aufbauenden, bei einer Biasspannung von $3,2 \text{ V}$ intensiv erscheinenden Punkten ge-

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)



messenen Spektren 3 bis 6, findet man zwei unterschiedliche Sorten von Spektren. Die über den Ecken der Einheitszelle gemessenen Spektren 5 und 6 zeigen zwei Maxima; eines bei etwa 2,75 V und ein weiteres bei ca. 3,4 V. Die Spektren 3 und 4 weisen nur ein Maximum bei etwa 3,0 V auf. Das Leitungsband erscheint in den Spektren 3 bis 6 insgesamt deutlich flacher als in den Spektren 1 und 2. Die Spektren 3 und 4 zeigen exakt den gleichen Verlauf wie die über den die Mulden der „Netzwerkstruktur“ in Form eines Hexagons umgebenden, intensiven Punkten gemessenen Spektren (vgl. Spektrum 5 in Abbildung 5.27-b). Man kann also annehmen, dass der Oxidfilm sowohl an den bei 3,2 V intensiv erscheinenden Punkten der „Netzwerkstruktur“, als auch an denjenigen der inkommensurablen Streifenphase, lokal aus den gleichen Baueinheiten aufgebaut ist. An den bei 3,2 V intensiv abgebildeten Punkten an den Ecken der Einheitszelle liegt, ähnlich wie an den Koinzidenzpunkten der kommensurablen Phase, eine durch leichte strukturelle Veränderungen in der Oxidstruktur verursachte andere elektronische Struktur vor, die zum Verschwinden des Zustandes um 3,0 V und zum Auftreten neuer Zustände um 2,75 V und 3,4 V führt. Der Zustand um 2,75 V ist für die andere Abbildungscharakteristik dieser Stellen bei etwas niedrigeren Biasspannungen verantwortlich. Aus der Tatsache, dass der Zustand um 3,0 V hier nur lokal gefunden wird, es sich aber aufgrund des exakt identischen Spektrenverlaufs um den gleichen Zustand wie den auf der kommensurablen Oxidphase, außer an den Koinzidenzpunkten, überall präsenten Zustand um 3,0 V handeln muss, lässt sich schließen, dass der in Abschnitt 5.3.3.1 diskutierte zweidimensionale Defektzustand als Ursache für das Maximum um 3,0 V nicht zutreffen kann. Auch ein „interface state“ erscheint wegen des extrem lokalen Auftretens auf der inkommensurablen Phase als unwahrscheinlich. Somit bleibt, als einzige plausible Erklärung für den Zustand um 3,0 V, ein durch ein bestimmtes lokales Strukturmerkmal des Oxidfilm intrinsisch verursachter Zustand.

5 Aluminiumoxid auf Ni₃Al(111)

Insgesamt kann man also sagen, dass die kommensurable Phase innerhalb ihrer Einheitszelle strukturell deutlich homogener ist als die inkommensurable Phase, da das den elektronischen Zustand um 3,0 V induzierende Strukturmerkmal hier, außer an den Koinzidenzpunkten, überall vorhanden ist.

An dieser Stelle ist es angebracht, die aus allen bisher vorgestellten Experimenten gewonnenen, wesentlichen Erkenntnissen über die dominierende, kommensurable Phase des Aluminiumoxidfilms auf Ni₃Al(111) in Stichworten zusammenzufassen:

- Die Struktur ist kommensurabel zum Substrat.
- Es gibt keine hexagonal dichtest gepackten Sauerstofflagen.
- An den Koinzidenzpunkten liegt eine strukturelle Veränderung der Struktur des Films vor, die einen elektronischen Zustand um 2,4 V induziert, der wiederum für die unterschiedlichen Abbildungseigenschaften im STM bei unterschiedlichen Biasspannungen verantwortlich ist. Diese strukturelle Veränderung kann als Punktdefekt aufgefasst werden.
- Die Kommensurabilität zum Substrat ist keine notwendige Bedingung für den elektronischen Zustand um 2,4 V.
- Es gibt mindestens eine Baueinheit des Films, die, außer an den Koinzidenzpunkten, überall anzutreffen ist. Diese Baueinheit verursacht ein Maximum der Zustandsdichte um 3,0 V.
- Ein Vergleich der Struktur des Films mit bekannten Volumenaluminiumoxidphasen, oder der Versuch eine bekannte Volumenaluminiumoxidstruktur an die Überstruktureinheitszelle des Oxidfilms anzupassen, ist nicht sinnvoll.

6

Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

6.1 Literaturübersicht – Metallwachstum auf Oxidoberflächen

Bevor die Ergebnisse konkreter Wachstumsuntersuchungen auf dem oben beschriebenen Aluminiumoxidfilm vorgestellt und diskutiert werden, soll hier ein Überblick über die beim Wachstum auf Oxidoberflächen wesentlichen Prozesse gegeben werden [3, 101]. Die Betrachtungen beschränken sich hierbei auf das Wachstum bei der Abscheidung aus der Gasphase, wie es bei der Epitaxie mittels eines Verdampfers im Ultrahochvakuum gegeben ist.

Das Aufwachsen dünner Metallfilme oder Metallpartikel auf wohlgeordneten Oxidoberflächen, unter sehr sauberen Bedingungen im Ultrahochvakuum, bietet die Möglichkeit, die Oxid-Metall-Grenzfläche sowie die Eigenschaften von Metallfilmen und Metallpartikeln unter sehr definierten und reproduzierbaren Bedingungen zu untersuchen.

6.1.1 Thermodynamische Betrachtungen

Um zu verstehen, wie nun ein Metall, welches durch Abscheidung aus der Gasphase auf einer Oxidoberfläche aufgebracht wird, aufwächst, empfiehlt es sich, zunächst ein System anzunehmen, welches sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Eventuelle kinetische Barrieren werden in diesem Abschnitt nicht berücksichtigt. Die erste Frage, die sich stellt, ist die nach der stabilsten Oxidphase. Deponiert man ein Metall A auf einem Oxid BO, so erfolgt nur dann ein Wachstum des reinen Metalls A auf der Oxidoberfläche BO, wenn die Bildungsenthalpie für das Metalloxid BO bei den Aufwuchsbedingungen negativer ist als die für das Metalloxid AO, da ansonsten eine Reduktion des Oxids BO durch das aufgebrachte Metall A erfolgen würde. Erfolgt ein Wachstum des reinen Metalls A auf dem Oxid BO, so lässt sich mit Hilfe weiterer thermodynamischer Betrachtungen herausfinden, ob die Oxidoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht durch das Metall komplett benetzt wird, oder ob sich dreidimensionale Metallpartikel auf der Oxidoberfläche bilden:

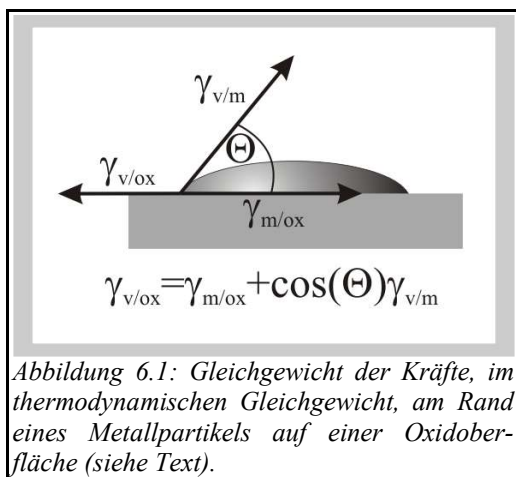


Abbildung 6.1: Gleichgewicht der Kräfte, im thermodynamischen Gleichgewicht, am Rand eines Metallpartikels auf einer Oxidoberfläche (siehe Text).

Abbildung 6.1 zeigt schematisch ein Metallpartikel auf einer Oxidoberfläche. Im thermodynamischen Gleichgewicht lässt sich seine Stabilität über ein Gleichgewicht der am Kontakt Oxid/ Metall/ Vakuum angreifenden, eingezeichneten Kraftvektoren begründen. Für dieses Kräftegleichgewicht gilt die gezeigte Beziehung. Θ wird als Kontaktwinkel bezeichnet. Wenn das Metall die Oxidoberfläche benetzt, dann sollte die freie Grenzflächenenergie der Metall-Oxid-Grenzfläche ($\gamma_{m/ox}$) genauso groß wie die Differenz aus den freien Grenzflächenenergien der Oxid-Vakuum-Grenzfläche

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

($\gamma_{\text{v/ox}}$) und der Metall-Vakuum-Grenzfläche ($\gamma_{\text{v/m}}$) sein, denn in diesem Fall ist der Kontaktwinkel 0° , und $\cos(\Theta)$ damit eins. Es liegt dann ein kontinuierlicher Metallfilm vor, dessen Dicke proportional zur aufgetragenen Menge ist. Das Kriterium für 3-D-Wachstum ist also erfüllt, wenn diese Differenz kleiner als die freie Grenzflächenenergie der Metall-Oxid-Grenzfläche ist, wenn also gilt:

$$\gamma_{\text{m/ox}} > \gamma_{\text{v/ox}} - \gamma_{\text{v/m}} \quad \text{Gleichung 6.1}$$

Alle realen Grenzflächenenergien sind positiv und eine gute Bindung zwischen Metall und Oxid führt zu einem kleinen positiven Wert von $\gamma_{\text{m/ox}}$. Da die freie Oberflächenenergie von Metallen in der Regel größer oder vergleichbar mit denjenigen für Oxide ist [102] bedeutet dies, dass die freie Metall-Oxid-Grenzflächenenergie, im Falle einer Benetzung der Oberfläche, sehr klein sein muss. Anders ausgedrückt: Die Bindung an der Metall-Oxid-Grenzfläche muss für eine Benetzung sehr gut sein. Die Adhäsionsenergie E_{adh} ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um die Metall-Oxid-Grenzfläche zu trennen. Im Vakuum ist sie gegeben durch [101]:

$$E_{\text{adh}} = \gamma_{\text{v/ox}} + \gamma_{\text{v/m}} - \gamma_{\text{m/ox}} \quad \text{Gleichung 6.2}$$

Mit der Relation in Gleichung 6.1 ergibt sich daraus folgendes Kriterium für ein 3-D-Wachstum:

$$E_{\text{adh}} < 2\gamma_{\text{v/m}} \quad \text{Gleichung 6.3}$$

Ist die Adhäsionsenergie kleiner als die doppelte freie Oberflächenenergie des Metalls, dann findet ein 3-D-Wachstum statt. Adhäsionsenergien sind für eine ganze Reihe von Metallen auf Oxidoberflächen mittels der Kontaktwinkel-Methode bestimmt worden [102]. Die Adhäsionsenergien der mittleren bis späten Übergangsmetalle betragen in der Regel nur 20 bis 70% der freien Oberflächenenergie des jeweiligen Metalls, und sind damit um mindestens den Faktor drei zu klein, um die Oberfläche zu benetzen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass diese Metalle auf Silizium- und Aluminiumoxid-Oberflächen in nahezu allen Fällen ein Wachstum von dreidimensionalen Partikeln zeigen.

Der Zusammenhang zwischen der Adhäsionsenergie E_{adh} und der in der Oberflächenforschung geläufigeren Adsorptionsenergie H_{ad} , lässt sich mit einem einfachen Gedankenexperiment verstehen (siehe Abbildung 6.2):

Betrachtet man eine Oxidoberfläche und n davon getrennte, im Vakuum befindliche, gasförmige Metallatome, so lässt sich auf zwei unterschiedlichen Wegen zu einer metallbelegten Oxidoberfläche gelangen. Stellt man sich vor, dass die Metallatome nacheinander an der Oberfläche adsorbieren, so ist die Änderung der Gesamtenthalpie bei diesem Prozess, die Summe der Adsorptionsenthalpien eines jeden Metallatoms. Dieser Vorgang lässt sich gedanklich auch in zwei hintereinander erfolgenden Schritten durchführen. In einem ersten Schritt soll aus den n gasförmigen Metallatomen eine ausgedehnte Schicht aus mehreren Metalllagen entstehen, die jedoch noch nicht mit der Oxidoberfläche wechselwirkt. Für diesen Teilschritt beträgt die Änderung der Gesamtenthalpie $-n \cdot \Delta H_{\text{sub}} + 2A\gamma_{\text{v/m}}$, wobei ΔH_{sub} die Sublimationsenthalpie pro Metallatom darstellt. Die Metallschicht soll so groß sein, dass Randeffekte nicht berücksichtigt werden müssen, sondern nur die Energie, die zur Bildung der beiden Oberflächen der ausgedehnten Metallschicht aufgebracht werden muss. In einem zweiten Schritt soll nun die Metallschicht an die Oxidober-

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

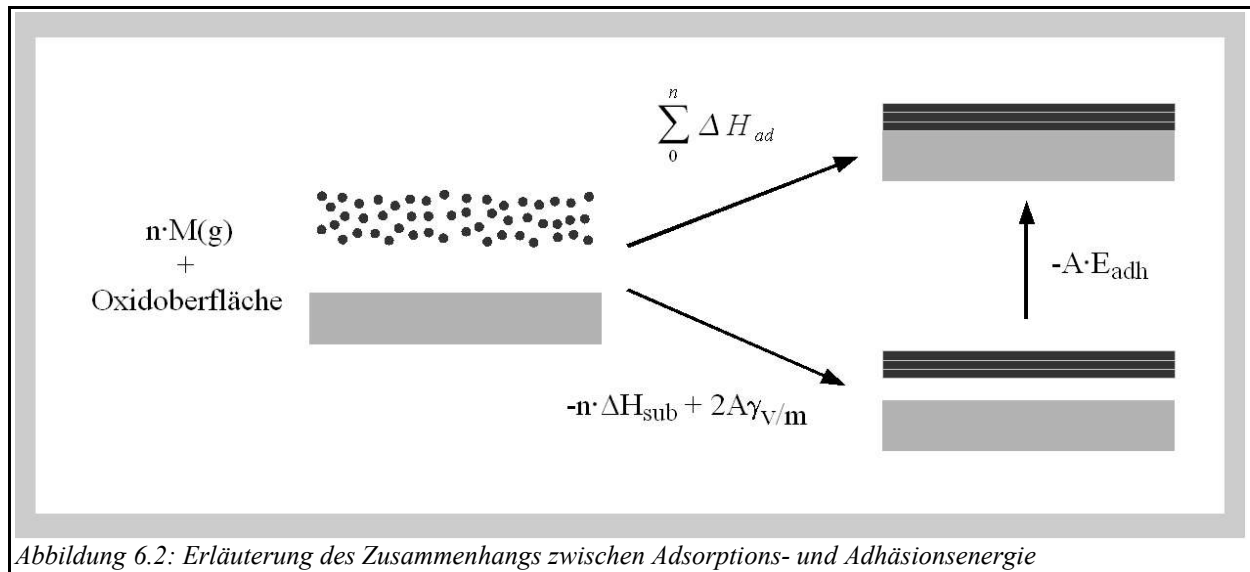


Abbildung 6.2: Erläuterung des Zusammenhangs zwischen Adsorptions- und Adhäsionsenergie

fläche gebunden werden. Die Energie dieses Schritts ist $-A \cdot E_{adh}$. A ist die Fläche der ausgedehnten Metallschicht, die an die Oberfläche bindet. Nach dem *Heßschen* Satz über die Wegunabhängigkeit thermodynamischer Funktionen, lassen sich die Änderungen der Gesamtenthalpien des Prozesses aus beiden Wegen gleichsetzen:

$$\sum_0^n \Delta H_{ad} = (-n \cdot \Delta H_{sub} + 2A\gamma_{v/m}) - A \cdot E_{adh} \quad \text{Gleichung 6.4}$$

Nimmt man nun an, dass in allen Lagen, außer der ersten, die Adsorptionsenergie eines Metalls auf einer Oxidoberfläche gleich seiner Sublimationsenergie ($H_{ad} = -\Delta H_{sub}$) ist, dann fallen alle Terme, die die Adsorptions- bzw. Sublimationsenergie enthalten, weg, bis auf diejenigen der ersten Metallatomlage, und Gleichung 6.4 vereinfacht sich zu:

$$\sum_0^m \Delta H_{ad} = (-m \cdot \Delta H_{sub} + 2A\gamma_{v/m}) - A \cdot E_{adh} \quad \text{Gleichung 6.5}$$

Die Summation erfolgt nun über alle Atome m der ersten Metallatomlage. Definiert man $\Delta H_{ad(\text{gemittelt})}$ als gemittelte Adsorptionsenergie in der ersten Monolage, vereinfacht sich die Beziehung weiter:

$$\Delta H_{ad(\text{gemittelt})} = \Delta H_{sub} + (A/m)(2\gamma_{v/m} - E_{adh}) \quad \text{Gleichung 6.6}$$

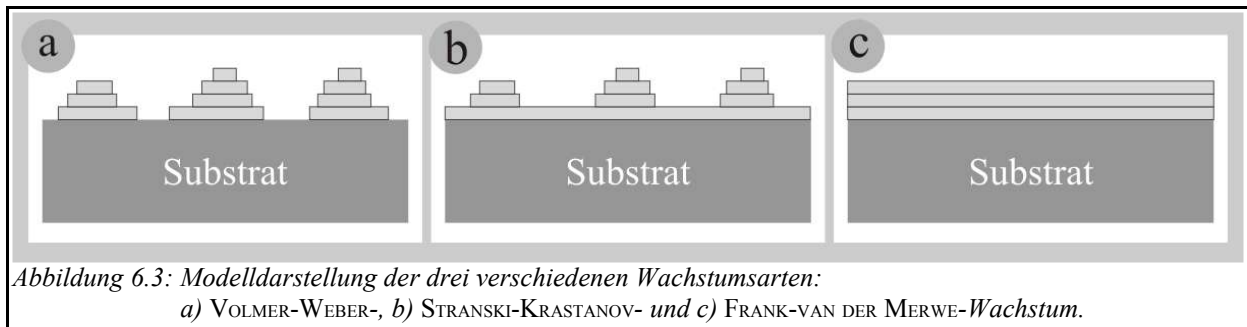
Durch Einsetzen von Gleichung 6.3 in Gleichung 6.6 lässt sich das Kriterium für ein 3-D-Wachstum des Metalls auf der Oxidoberfläche auch formulieren als:

$$|\Delta H_{ad(\text{gemittelt})}| < |\Delta H_{sub}| \quad \text{Gleichung 6.7}$$

Der Betrag der gemittelte Adsorptionsenergie pro Atom in der ersten Monolage muss kleiner sein als der Betrag der Sublimationsenergie pro Atom des reinen Metalls, anderenfalls erfolgt ein 2-D-Wachstum.

Generell sind drei unterschiedliche Wachstumsarten eines Metalls auf einer Oxidoberfläche vorstellbar, die in Abbildung 6.3 schematisch abgebildet sind. Das Wachstum dreidimensionaler Metallpartikel wird als *VOLMER-WEBER-*, und reines Lagenwachstum als *FRANK-VAN DER MERWE-*

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$



Wachstum bezeichnet. In einigen Fällen beobachtet man, dass die erste Metalllage geschlossen aufwächst und erst danach ein 3-D-Wachstum einsetzt, man spricht dann von STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum.

Im Falle der mittleren und späten Übergangsmetalle auf Oxidoberflächen handelt es sich bei einem nach STRANSKI-KRASTANOV aufgewachsenen Metall meist jedoch um einen kinetisch stabilisierten, metastabilen Zustand, da sich die erste Monolage bei moderater Erwärmung sofort in 3-D-Partikel umwandelt [103, 104, 105]. Die thermodynamischen Daten der mittleren und späten Übergangsmetalle auf Oxidoberflächen sprechen ausnahmslos für ein VOLMER-WEBER-Wachstum.

6.1.2 Kinetische Betrachtungen

Führt man konkrete Wachstumsexperimente von Metallen auf Oxidoberflächen durch, so kommt es hin und wieder vor, dass der beobachtete Wachstumsmodus nicht mit dem thermodynamisch vorhergesagten übereinstimmt. Dies liegt natürlich daran, dass nicht nur thermodynamische, sondern auch kinetische Aspekte das Wachstum entscheidend beeinflussen. Da Aufdampfexperimente im Vakuum sehr oft bei Raumtemperatur oder Temperaturen darunter durchgeführt werden, spielen Diffusionsbarrieren eine große Rolle. Sie verhindern, dass die thermodynamisch stabilste Anordnung des Metalls auf der Oxidoberfläche angenommen werden kann.

Abbildung 6.4 zeigt eine schematische Übersicht über alle bei der Nukleation von Metallen auf Oxidoberflächen relevanten Vorgänge.

6.1.2.1 Homogene Nukleation

Unter homogener Nukleation versteht man die Keimbildung aufgrund der Bildung stabiler Metallatomverbände auf als defektfrei betrachteten Oxidoberflächen. Die Mindestanzahl an Metallatomen, mit denen ein diffundierendes Metallatom gleichzeitig zusammentreffen muss, um einen stabilen Nukleationskeim zu bilden, heißt kritische Keimgröße.

Möchte man die Kinetik des Metallwachstums auf Oxidoberflächen beschreiben, muss man sich zunächst fragen, wie groß der Anteil derjenigen Metallatome ist, die die Oberfläche aus der Gasphase treffen und daran haften bleiben. Es gibt keine Hinweise darauf, dass aufgedampfte Metallatome von Oxidoberflächen elastisch reflektiert werden [101], weshalb davon auszugehen ist, dass jedes Metallatom, welches die Oberfläche trifft, zunächst auf der Oberfläche diffundiert. Wenn ein solches auf der Oberfläche diffundierendes Metallatom von der Oberfläche desorbiert, bevor es an einem stabilen Adsorptionsplatz haften bleibt, so führt dies zur Reduktion des Haft-

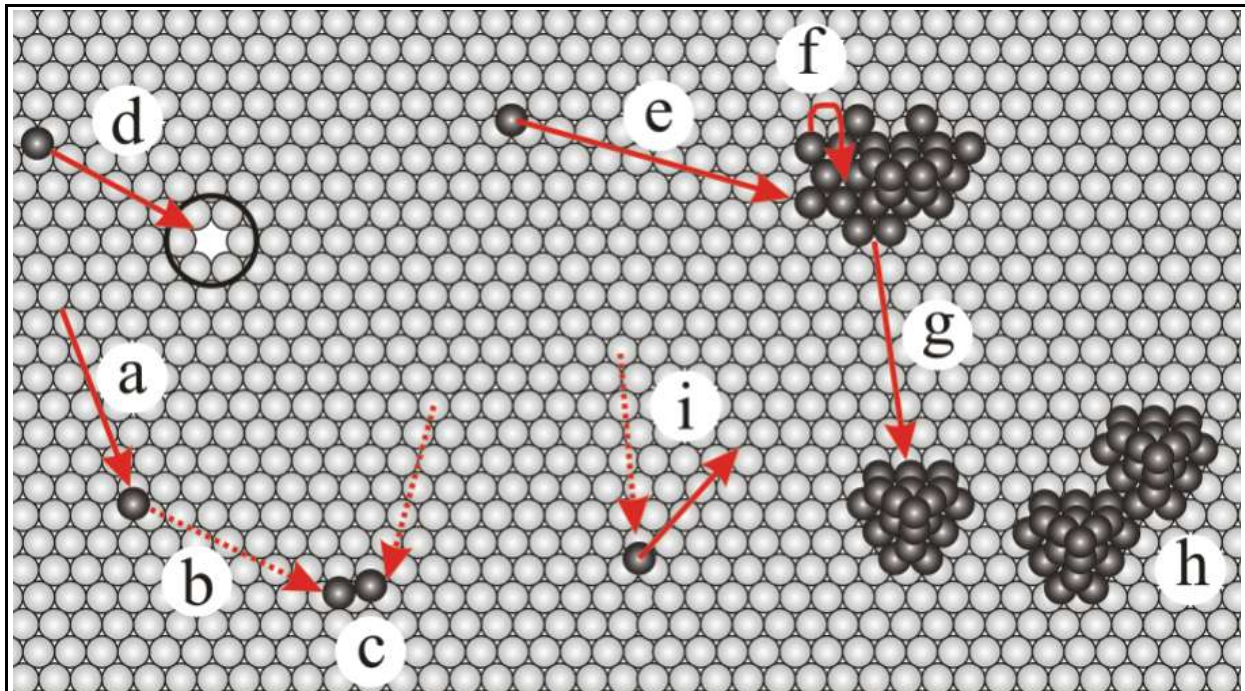


Abbildung 6.4: Übersicht über die bei der Nukleation von Metallen auf Oxidoberflächen relevanten Vorgänge:

- a) Adsorption
- b) Diffusion
- c) homogene Nukleation
- d) heterogene Nukleation
- e) Nukleation an bestehenden Keimen
- f) Interlagendiffusion
- g) Reifungsprozesse
- h) Koaleszenz einzelner Cluster
- i) Desorption

koeffizienten. Dieser stellt das Verhältnis aus der Anzahl der die Oberfläche treffenden Metallatome zur Anzahl der tatsächlich auf der Oberfläche adsorbierten Metallatome dar. Für die Übergangsmetalle auf den meisten sauberen Oxidoberflächen beträgt der Haftkoeffizient bei Raumtemperatur oder darunter nahezu eins [106, 107]. Die Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten wurde zum Beispiel für Silber auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ systematisch untersucht [106]. Bei Temperaturen der Aluminiumoxidoberfläche bis 800 K liegt er bei Werten nahe eins, um dann bei noch höheren Temperaturen stark abzunehmen. Bei Temperaturen ab 1000 K liegt er nahe null. Es ist also durchaus gerechtfertigt, bei Aufdampfexperimenten von Übergangsmetallen auf Oxidoberflächen, die bei Raumtemperatur oder noch geringeren Temperaturen durchgeführt wurden, einen Haftkoeffizienten von eins anzunehmen.

Die in diesem Abschnitt angestellten Überlegungen gehen von folgenden Voraussetzungen aus:

- a) Der Haftkoeffizient ist eins.
- b) Die kritische Keimgröße ist eins, das heißt ein Dimer ist bereits stabil und dissoziiert nicht mehr.
- c) Ein einmal gebildeter Nukleationskeim ist nicht mehr mobil.
- d) Es werden nur kleine Bedeckungen betrachtet, so dass ein aus der Gasphase auftreffendes Me-

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

tallatom mit hoher Wahrscheinlichkeit die unbedeckte Oxidoberfläche trifft.

- e) Es wird ein perfektes, defektfreies quadratisches Gitter von Adsorptionsplätzen auf der Oxidoberfläche angenommen. Ein hexagonales Gitter würde qualitativ zum gleichen Ergebnis führen.

Ein auf der Oxidoberfläche diffundierendes Metallatom hat also unter den genannten Voraussetzungen die Möglichkeit, durch Zusammenstoß mit einem weiteren einzelnen Metallatom, einen neuen stabilen Nukleationskeim zu bilden, oder sich an einen bereits existierenden stabilen Nukleationskeim anzulagern. Eine Sättigung der Keimdichte, das heißt der Anzahl der Keime pro Fläche, ist erreicht, wenn die Wahrscheinlichkeit für einzelne, diffundierende Metallatome, sich an bereits existierenden Keimen anzulagern, wesentlich größer ist, als untereinander neue Keime zu bilden. Wenn die bereits auf der Oberfläche befindlichen stabilen Keime einen mittleren Abstand L besitzen, so muss ein auf der Oberfläche diffundierendes, einzelnes Metallatom im Mittel auch eine Distanz zurücklegen, die in der Größenordnung von L ist. Die hierfür benötigte Zeit τ_L ergibt sich als [101]:

$$\tau_L = L^2 / D \quad \text{Gleichung 6.8}$$

D ist hierbei der Diffusionskoeffizient des Metallatoms auf der Oxidoberfläche. Nimmt man nun an, dass ein Metallatom, welches einen stabilen Keim trifft, auch mit einer Wahrscheinlichkeit von eins an diesem haften bleibt, so ist τ_L auch die Zeitkonstante, oder die inverse Rate R , mit der Metallatome aus der Menge der diffundierenden Metallatome pro Fläche n_{2D} (auch als 2-D-Gaskonzentration bezeichnet), in fester Form auf der Oxidoberfläche aufwachsen:

$$R_{\text{aufwachs}} = A \cdot n_{2D} / \tau_L \quad \text{Gleichung 6.9}$$

Die Aufwachsrate ist natürlich proportional zur Größe des betrachteten Oberflächenausschnitts A und der 2-D-Gaskonzentration. Die Rate, mit der neue diffundierende Metallatome gebildet werden, ergibt sich aus dem die Oberfläche treffenden Metallatomfluss F und dem betrachteten Oberflächenausschnitt zu:

$$R_{\text{Fluss}} = A \cdot F \quad \text{Gleichung 6.10}$$

Für den Fall, dass die Sättigungskeimdichte bereits erreicht ist, besteht Gleichgewicht zwischen der Aufwachsrate und R_{Fluss} , somit lässt sich aus den Gleichungen 6.8, 6.9 und 6.10 die 2-D-Gaskonzentration berechnen:

$$n_{2D} = (L^2 / D) \cdot F \quad \text{Gleichung 6.11}$$

Wenn man davon ausgeht, dass ein neuer stabiler Keim immer dann gebildet wird, wenn zwei benachbarte Adsorptionsplätze der Oxidoberfläche gleichzeitig mit einem Metallatom belegt sind, dann ergibt sich als Keimbildungsrate R_{dimer} :

$$R_{\text{dimer}} = A \cdot n_{2D} \cdot k_{\text{Schritt}} \cdot P_{\text{bes}} \quad \text{Gleichung 6.12}$$

k_{Schritt} ist hierbei die Rate, mit der ein einzelnes, diffundierendes Metallatom unterschiedliche Adsorptionsplätze durchläuft. In Analogie zu Gleichung 6.8, lässt sich für einen solchen elementaren Diffusionsschritt eine mittlere benötigte Zeit τ_{Schritt} angeben:

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

$$\tau_{\text{Schritt}} = a^2 / D \Rightarrow k_{\text{Schritt}} = D / a^2 \quad \text{Gleichung 6.13}$$

a beträgt der Abstand zwischen zwei benachbarten Adsorptionsplätzen des Oxidfilms. Die Wahrscheinlichkeit P_{bes} , dass bei einer 2-D-Gaskonzentration von n_{2D} der benachbarte Adsorptionsplatz eines Metallatoms ebenfalls belegt ist, beträgt für kleine 2-D-Gaskonzentrationen näherungsweise:

$$P_{\text{bes}} = 4 \cdot n_{2D} \cdot a^2 \quad \text{Gleichung 6.14}$$

Kombination der Gleichungen 6.12, 6.13 und 6.14 ergibt für die Rate der Entstehung neuer Keime:

$$R_{\text{dimer}} = 4 \cdot A \cdot D \cdot n_{2D}^2 \quad \text{Gleichung 6.15}$$

In der Nähe der Sättigungskeimdichte muss die Rate der Entstehung neuer Keime wesentlich kleiner sein, als die Aufwachsrate an bereits existierenden Keimen:

$$R_{\text{dimer}} = 4 \cdot A \cdot D \cdot n_{2D}^2 \ll R_{\text{aufwachs}} = A \cdot n_{2D} / \tau_L \quad \text{Gleichung 6.16}$$

Bei einem angenommenen Verhältnis von eins zu zehn zwischen R_{dimer} und R_{aufwachs} ergibt sich mit Gleichung 6.11 für den mittleren Abstand zwischen benachbarten Keimen:

$$L = [D / (40 F)]^{1/4} \quad \text{Gleichung 6.17}$$

Da diese Betrachtungen in der Nähe der Sättigungskeimdichte gültig sind, ist der Fehler gering, wenn man diesen Abstand als mittleren Keimabstand der Sättigungskeimdichte N annimmt. Dies bedeutet, in einem L^2 großen Areal befindet sich im Mittel ein Nukleationskeim:

$$N = 1 / L^2 = \sqrt{40 F / D} \quad \text{Gleichung 6.18}$$

Die Sättigungskeimdichte bei der homogenen Nukleation nimmt also mit zunehmendem Fluss zu und sinkt mit zunehmender Diffusionskonstante. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante lässt sich sehr gut über einen ARRHENIUS-Ansatz beschreiben [108]:

$$D = \nu a^2 e^{-E_{a(\text{diff})} / RT} \quad \text{Gleichung 6.19}$$

ν ist der Vorfaktor für die Diffusion, $E_{a(\text{diff})}$ die Aktivierungsenergie für die Diffusion und R die allgemeine Gaskonstante. Aufgrund der exponentiellen Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten liegt bei der homogenen Nukleation unter den genannten Voraussetzungen auch eine empfindliche Temperaturabhängigkeit der Sättigungskeimdichte vor. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Abnahme der Sättigungskeimdichte.

6.1.2.2 Heterogene Nukleation

Unter heterogener Nukleation versteht man die Keimbildung an Oberflächendefekten, wie zum Beispiel Punktdefekten oder Stufenkanten. Für den Fall der heterogenen Nukleation von Gold auf Alkalimetallhalogenidoberflächen [109] konnten ROBINSON und ROBINS zeigen, dass die Keimdichte n bei geringem Fluss und hoher Temperatur im Wesentlichen eine Funktion der Aufdampfzeit t und der Sättigungskeimdichte N darstellt, die im Falle einer rein heterogenen Nukleation gleich der Defektdichte ist:

$$n = N \cdot \tanh(t / \gamma) \quad \text{Gleichung 6.20}$$

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

γ ist hierbei ein Parameter, der in geringer Weise von der Temperatur und des Metallatomflusses abhängt. Die Keimdichte nähert sich also mit der Aufdampfzeit asymptotisch der Defektdichte. Dieses Modell konnte von CHAPON et al. [110] erfolgreich zur Beschreibung der Nukleation von Palladium an Punktdefekten auf $\text{MgO}(100)$ angewendet werden. Die Punktdefekte fungieren dabei als „trapping-center“, an denen diffundierende Metallatome mit hoher Wahrscheinlichkeit haften bleiben. Ein an einem solchen Punktdefekt fixiertes Metallatom stellt wiederum einen stabilen Keim für die weitere Anlagerung von Metallatomen dar. Im Gegensatz zur homogenen Nukleation hängt bei der heterogenen Nukleation die Sättigungskeimdichte nicht vom Fluss der die Oberfläche treffenden Metallatome und auch nicht von der Temperatur ab. Voraussetzung für das Auftreten eines rein heterogenen Nukleationsmechanismus ist allerdings, dass die Defektdichte deutlich größer ist als die Sättigungskeimdichte, wie sie für eine rein homogene Nukleation zu erwarten wäre.

Liegt die Sättigungskeimdichte, wie sie bei reiner homogener Nukleation zu erwarten wäre, in der gleichen Größenordnung wie die Defektdichte, dann liegt ein komplexes Zusammenspiel aus homogener und heterogener Nukleation vor, welches einer theoretischen Beschreibung kaum zugänglich ist.

6.1.3 Weitere Wachstumsprozesse

Obige Betrachtungen über die homogene und heterogene Nukleation erfassen nur die Vorgänge während der Nukleation in der ersten Lage. Ein Wachstum der Metallpartikel in die Höhe erfordert die Überwindung der Aktivierungsenergie für die Interlagendiffusion in die zweite Lage, die meist wesentlich größer als die Aktivierungsenergie für die Diffusion auf einer ebenen Terrasse ist. ERNST et al. [103] konnten die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Kupferatomen auf $\text{ZnO}(000\bar{1})$ für die Interlagendiffusion auf die zweite Kupferlage und für die Diffusion auf der zweiten Kupferlage abschätzen. Die Aktivierungsenergie für die Interlagendiffusion auf die zweite Lage ist um ein Vielfaches größer als die Aktivierungsenergie für die Diffusion auf einer Oxidterrasse, die wiederum etwas kleiner als diejenige auf der ersten Kupferlage ist. Die thermodynamische Betrachtung des Systems Kupfer auf $\text{ZnO}(000\bar{1})$ lässt ganz eindeutig ein VOLMER-WEBER-Wachstum erwarten. Experimentell wird jedoch beobachtet [103, 111], dass zunächst die erste Kupferlage zu 55% die Oberfläche bedeckt. Ab dieser so genannten kritischen Bedeckung erfolgt ein Kupferwachstum in der zweiten Lage. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die Aktivierungsenergie für die Interlagendiffusion in die zweite Lage deutlich größer ist, als diejenige für die Interlagendiffusion von der zweiten Lage in die erste, die sogenannte SCHWOEBEL-Barriere. Dadurch wird ein Wachstum der Nukleationskeime in die Breite kinetisch begünstigt, obwohl die thermodynamischen Daten dagegen sprechen. In einem solchen Fall spricht man von Pseudo-Lagenwachstum. Dass es sich hierbei um einen kinetisch stabilisierten Zustand handelt, sieht man daran, dass bereits eine kurze Erwärmung der Probe auf 800 K eine Umwandlung in 3-D-Partikel mit deutlich kleinerem Durchmesser und dafür größerer Höhe führt. Die kritische Bedeckung ist erreicht, wenn die 2-D-Gaskonzentration in der zweiten Lage so groß ist, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung neuer Keime in der zweiten Lage größer ist als die Wahrscheinlichkeit für ein in der zweiten Lage diffundierendes Metallatom, die

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

SCHWOEBEL-Barriere zu überwinden.

Die endgültige, dreidimensionale Form von auf Oxidoberflächen aufgewachsenen Metallpartikeln wird nicht immer während des Aufdampfprozesses bereits endgültig ausgeprägt, sondern sie kann sich durchaus nach Abschaltung des Metallatomflusses noch als Funktion der Zeit verändern. Geht man von einer einlagigen, kinetisch stabilisierten Insel der Fläche $A_{1,0}$ aus, so lässt sich die Zeitabhängigkeit für den Übergang in die thermodynamisch begünstigte Partikelform näherungsweise wie folgt formulieren [101]:

$$A_1(t) = \frac{A_{1,0}}{2} \frac{1}{\sqrt{Rt}} \quad \text{Gleichung 6.21}$$

$A_1(t)$ ist die Größe der Fläche in der ersten Metalllage nach der Zeit t des betrachteten Metallpartikels. R ist die Rate, mit der ausgehend von der einlagigen Insel neue Lagen begonnen werden. Diese Rate nimmt natürlich mit der Temperatur zu. Dieser Reifungsprozess findet an einer einzelnen Metallinsel statt. Bei genügend hohen Temperaturen ist ein weiterer Reifungsprozess zu berücksichtigen, bei dem einzelne Metallatome von Inselrändern dissoziieren, über die Oberfläche diffundieren und sich an anderen Metallinseln anlagern. Einen solchen Reifungsprozess nennt man OSTWALD-Reifung. Während des Metallwachstums beim Aufdampfen, oder auch bei danach erfolgenden Reifungsprozessen, kann die Keimdichte durch Koaleszenz von zwei oder mehreren Partikeln zu einem größeren Partikel abnehmen, so dass die Anzahl der Metallpartikel auf der Oxidoberfläche während des Aufwachsprozesses ein Maximum durchlaufen kann.

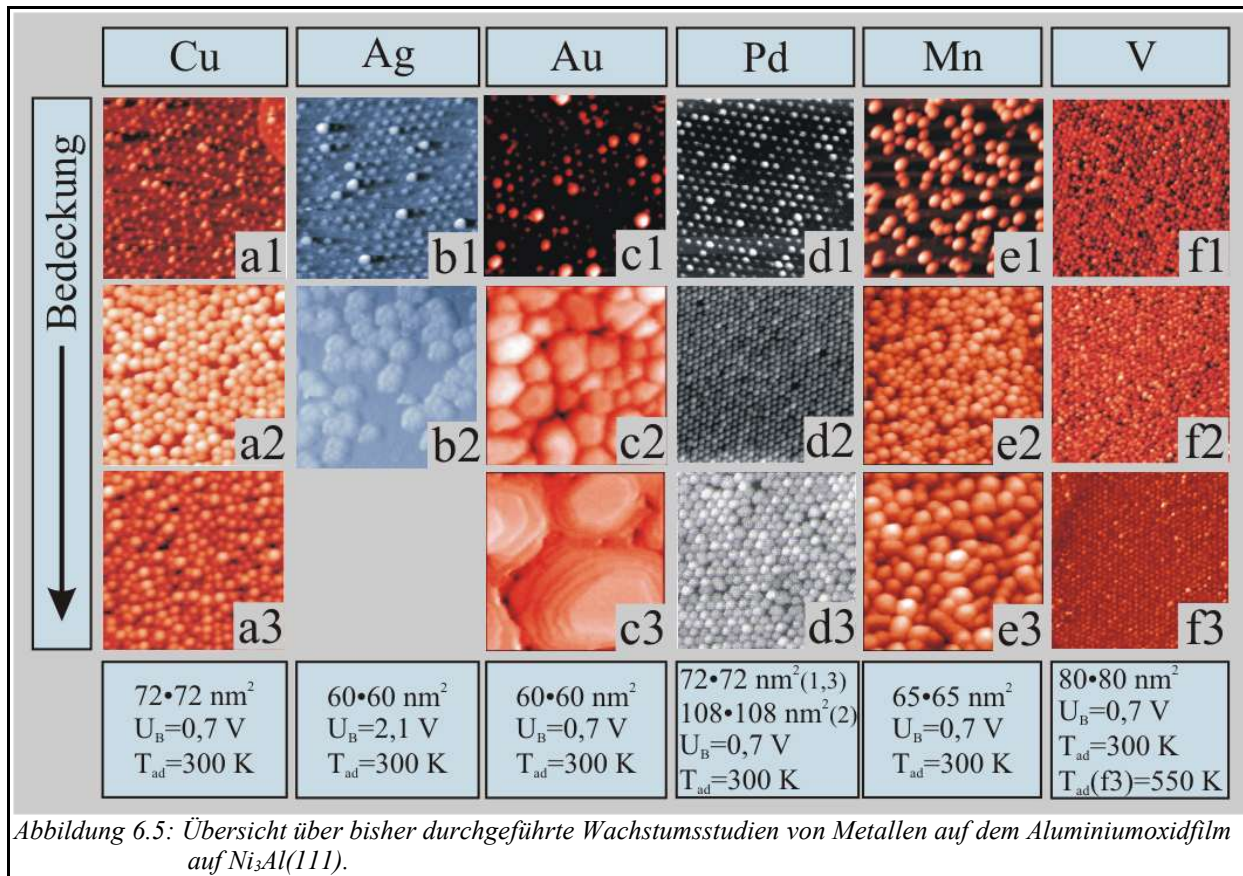
6.2 Bisherige Studien zum Metallwachstum auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ stellt bislang die einzig bekannte Oxidoberfläche dar, auf der ein durch eine langreichweitige Überstruktur beeinflusstes, selbstorganisiertes Metallwachstum erfolgt. Erst kürzlich konnte von BERDUNOV et al. [112] gezeigt werden, dass ein ähnlicher Effekt, wenn auch weniger stark ausgeprägt, beim Wachstum von Eisen auf einer $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche beobachtet werden kann. Auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ sind bisher Wachstumsstudien mit Kupfer [113], Silber [6], Gold [6], Palladium [9, 10], Mangan [114] und Vanadium [113] durchgeführt worden.

Die Edelmetalle Silber und Gold zeigen zu Beginn der Nukleation, also bei sehr kleinen Bedeckungen, eine ausgeprägte Tendenz, an den Koinzidenzpunkten (Punktstruktur) des Aluminiumoxidfilms mit dem Substrat stabile Keime zu bilden (Abbildung 6.5-b1 und c1). Die Überstruktur des Oxidfilms fungiert also als Templat für die Bildung von Nukleationskeimen. Bei größeren Bedeckungen ist das Ergebnis des Wachstumsprozesses jedoch eine Anordnung aus Partikeln, deren mittlere Größe deutlich größer ist als der Abstand von 4,16 nm, wie er zwischen den Koinzidenzpunkten der Oxidüberstruktur besteht (Abbildung 6.5-b2 und c2). Im Falle von Gold entsteht bei sehr großen Bedeckungen sogar ein granularer Film mit deutlich erkennbarer Lagenstruktur einzelner Inseln (Abbildung 6.5-c3).

Kupfer zeigt eine gegenüber den Metallen Silber und Gold viel ausgeprägtere Tendenz, an den Koinzidenzpunkten des Oxidfilms zu nukleieren (Abbildung 6.5-a1 bis a3). Die hexagonale Anordnung der Cluster ist nicht nur bei kleinen Bedeckungen erkennbar, sondern bleibt auch, zu-

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$



mindest in Bereichen, bei großen Bedeckungen erhalten.

Aufwachsexperimente mit Palladium ergaben, dass sich der Templateffekt des Koinzidenzgitters zur Präparation nahezu perfekt geordneter Palladiumcluster-Anordnungen (siehe Abbildung 6.5-d1 bis d3) verwenden lässt [10], wobei ein nach Gleichung 6.20 beschreibbarer, rein heterogener Nukleationsmechanismus vorliegt. Die Sättigungskeimdichte ist exakt so groß wie die Anzahl-dichte der Koinzidenzpunkte des Oxidfilms mit dem Substratgitter.

In Abschnitt 5.3.2 wurde gezeigt, dass der Aluminiumoxidfilm auf STM-Aufnahmen bei einer Biasspannung von 3,2 V als Netzwerk von hexagonal angeordneten Mulden mit einem Abstand von 2,4 nm abgebildet wird („Netzwerkstruktur“), wobei die Mulden an den Koinzidenzpunkten, einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Untermenge aller Mulden, weniger tief erscheinen. Beim Wachstum von Vanadium auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ zeigt sich, dass in diesem Fall nicht nur die Koinzidenzpunkte des Oxidfilms, sondern auch die anderen Mulden des Netzwerks als Nukleationszentrum für die Bildung von Vanadiumclustern fungieren. Es entsteht also eine wiederum nahezu perfekte hexagonale Anordnung von Vanadiumclustern mit einem Clusterabstand von 2,4 nm. Das Vanadium unterscheidet also nicht zwischen den sowohl strukturell, als auch elektronisch unterschiedlichen Mulden des Netzwerks. Die Sättigungskeimdichte ist nahezu identisch mit der Anzahl-dichte der entsprechenden Strukturmerkmale der Oxidüberstruktur.

Die Nukleation und das Wachstum von Palladium und Vanadium stellen also quasi Idealfälle der Ausnutzung oben beschriebener, unterschiedlicher Strukturmerkmale des Oxidfilms als Templat für das Wachstum dar. Mangan zeigt bei niedrigen Bedeckungen eine deutliche Tendenz zur Nu-

6 Das Wachstum von Eisen auf Al₂O₃/Ni₃Al(111)

kleation an den Koinzidenzpunkten. Die radiale Verteilungsfunktion der Cluster zeigt aber neben dem Maximum bei 4,16 nm ein weiteres Maximum bei 2,40 nm, was dafür spricht, dass das Manganwachstum durch beide Strukturmerkmale beeinflusst wird und die langreichweitige Ordnung deshalb nicht so ausgeprägt ist. Bei höheren Bedeckungen findet man ausschließlich größere Partikel ohne erkennbare Ordnung in der Partikelanordnung.

Möchte man das templatgesteuerte Metallwachstum auf diesem Oxidfilm verstehen, so ist es sinnvoll, streng zwischen kinetischen und thermodynamischen Effekten zu trennen.

Thermodynamische Betrachtung

Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass aus rein thermodynamischen Gesichtspunkten für das Wachstum von Nebengruppenmetallen auf Oxidoberflächen das endgültige Ergebnis des Wachstumsprozesses ein Film aus 3D-Partikeln sein sollte. Eine thermodynamische Größe, die die makroskopische Wechselwirkung des Metalls mit der Oxidoberfläche beschreibt, ist die Adhäsionsenergie. Adhäsionsenergien sind für eine Vielzahl von Metallen auf Aluminiumoxid bestimmt worden [101]. Sie betragen für die bisher untersuchten Metalle (Einheit: mJ/m²):

Cu	Ag	Au	Pd	Mn	V
490	323	265	735	1285	?

Tabelle 6.1

Die freien Oberflächenenergien dieser Metalle betragen (Einheit: mJ/m²) [101]:

Cu	Ag	Au	Pd	Mn	V
1220-1350	814-926	1131	1470-1500	1200	?

Tabelle 6.2

Bei all diesen Metallen ist Gleichung 6.3 erfüllt, was bei rein thermodynamischer Betrachtungsweise, zur Bildung von 3D-Partikeln führen sollte. Genau dies wurde auch bei allen Metallen gefunden, was aber nicht unbedingt heißt, dass die beobachteten Metallclusteranordnungen in allen Fällen einen Gleichgewichtszustand darstellen. Eine weitergehende Korrelation des Wachstums- und Nukleationsverhaltens zu makroskopischen, thermodynamischen Daten ist zum einen nicht möglich und zum anderen auch nicht sinnvoll, da es eine unzulässige Verknüpfung makroskopisch ermittelter Daten zu mikroskopischen Effekten darstellen würde. Man kann zwar versuchen, zum Beispiel die Adhäsionsenergie mit der Mobilität einzelner Metallatome auf der Oxidoberfläche zu korrelieren, mit dem Argument, dass Metalle, die stark wechselwirken und eine hohe Adhäsionsenergie besitzen, weniger mobil sein sollten und umgekehrt. Dies ist aber dann nur eine Aussage über eine über die gesamte Oxidoberfläche gemittelte Mobilität, mit der mikroskopische Aussagen zum Beispiel über das bevorzugte Nukleationsverhalten nicht möglich sind. Man sollte generell mit solchen Überlegungen sehr vorsichtig sein.

Kinetische Betrachtungen

Der Prozess der Nukleation und das anschließende Keimwachstum stellen bei den üblicherweise eingestellten Wachstumsbedingungen kinetisch kontrollierte Prozesse dar. Für die Metalle Kupfer, Silber, Gold und Palladium bilden die Punktdefekte an den Koinzidenzpunkten des Oxids zum Substrat die Nukleationszentren. Die Metalle Vanadium und Mangan nukleieren

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

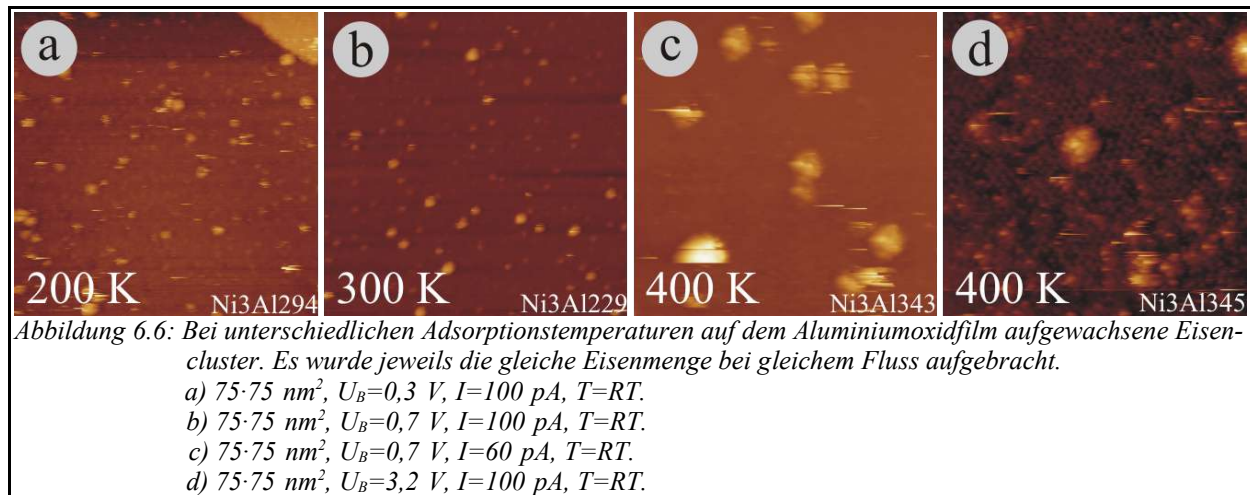
ebenfalls an diesen Stellen, zusätzlich und mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit aber auch in den anderen zwei Dritteln der Mulden. Das weitere Wachstum und damit das endgültige Ergebnis des Wachstumsprozesses ist wesentlich durch kinetische Parameter wie Aufdampftemperatur und Metallatomfluss bestimmt. Im Falle des Palladiums ist die Nukleation ausschließlich heterogen, weshalb eine nur geringe Abhängigkeit des Nukleationsverhaltens vom Palladiumfluss vorliegt. Bei allen anderen Metallen muss man davon ausgehen, dass, wie es letztlich bei nahezu allen Systemen der Fall ist, eine komplizierte Mischung zwischen heterogener und homogener Nukleation vorliegt. Dies ist besonders evident im Falle des Golds. Zu Beginn des Wachstums findet auch hier eine bevorzugte Nukleation an den Koinzidenzpunkten statt. Unter den in [6] beschriebenen Wachstumsbedingungen wachsen die Keime, sicherlich auch durch Koaleszens einzelner Cluster, zu sehr großen Partikeln an. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es nicht auch für das Wachstum von Gold Wachstumsbedingungen gibt, durch die ein dem Palladiumwachstum vergleichbares Ergebnis erzielt werden könnte. Von HAMM et al. [115] durchgeführte Experimente, bei denen die Oxidoberfläche vor dem Aufdampfen von Gold mit Palladium vorbelegt wurde, so dass an jedem Koinzidenzpunkt ein kleiner Palladiumcluster sitzt, zeigen, dass unter solchen Bedingungen sehrwohl perfekt geordnete Goldclusteranordnungen erzeugt werden können. Es liegt dann eine rein heterogene Nukleation des Goldes an den bereits vorhandenen, kleinen Palladiumclustern vor. Entscheidend für das Ergebnis des Wachstumsprozesses ist also die Keimbildungsphase. Wenn es gelingt, Bedingungen zu finden, bei denen das Gold rein heterogen an den Koinzidenzpunkten nukleiert, sollte es auch möglich sein, reine, geordnete Goldclusteranordnungen zu präparieren.

6.3 Das Wachstum von Eisen bei unterschiedlichen Bedingungen

Es ist natürlich außerordentlich interessant, den Templateffekt, den die Überstruktur des Aluminiumoxidfilms auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ auf das Wachstumsverhalten von aufgedampften Metallen ausübt, auch bei einem magnetischen Metall wie Eisen zu untersuchen, da dies eventuell eine Möglichkeit darstellt, hexagonale Anordnungen von monodispersen magnetischen Nanopartikeln herzustellen. Diese sind wiederum interessant für die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der magnetischen Datenspeicherung. Die thermodynamischen Daten wie Adhäsionsenergie (1205 mJ/m^2) und freie Oberflächenenergie (1787 mJ/m^2 [101]) sprechen auch hier für ein 3D-Wachstum.

Abbildung 6.6 zeigt das Wachstum von Eisen auf dem Aluminiumoxidfilm bei unterschiedlichen Aufdampftemperaturen und ansonsten gleichen Aufdampfbedingungen, also einem gleichen Eisenatomfluss und gleicher Eisenbedeckung. Bei Proben temperaturen von 200 und 300 K findet sich nahezu die gleiche Anzahldichte von Nukleationskeimen auf der Oberfläche. Die geringe Temperaturabhängigkeit in diesem Temperaturbereich spricht für einen durch heterogene Nukleation bestimmten Wachstumsmechanismus bei diesen Temperaturen. Eine Erhöhung der Proben temperaturen auf 400 K führt jedoch zu einer drastischen Abnahme der Keimdichte, wie es bei einer homogenen Nukleation zu erwarten wäre. Abbildung 6.6-d ist bei einer Biasspannung von 3,2 V gemessen. Es fällt auf, dass die Oxidüberstruktur in den Bereichen um die Eisenpartikel stark gestört, und dass die Eisenpartikel selbst stark aufgeraut erscheinen. Aufgrund der

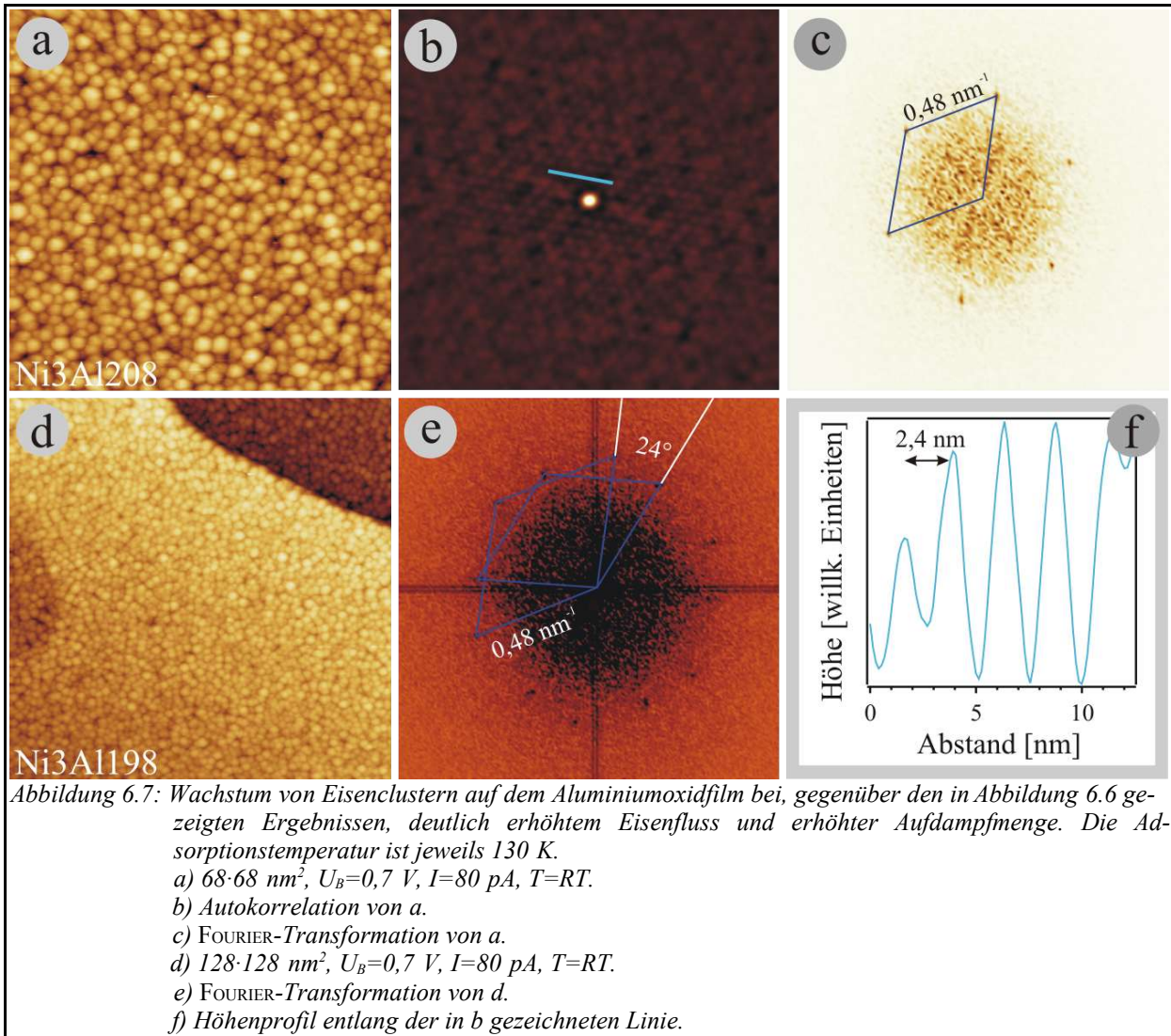
6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$



Standardbildungsenthalpien von Aluminiumoxid (ca. 550 kJ pro Mol Sauerstoff) und Eisenoxid (ca. 250 kJ pro Mol Sauerstoff), ist eine Reduktion der Aluminiumoxidoberfläche durch Eisen nicht zu erwarten. Natürlich gelten diese Zahlenwerte für ausgedehnte Volumenphasen und nicht für dünne Filme bzw. kleine Partikel. Da die Standardbildungsenthalpien der doppelagigen Aluminiumoxidschicht und der partiell oxidierten Eisenpartikel unbekannt sind, kann eine teilweise Reduktion des Films bei einer Aufdampftemperatur von 400 K an dieser Stelle nicht ausdrücklich ausgeschlossen werden. Eine Klärung dieser Frage ist nicht durch rastertunnelmikroskopische Messungen möglich. Zur Bestimmung der Oxidationszustände der beteiligten Metallatome würde sich zum Beispiel die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) anbieten.

Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Wachstumsverhaltens, das heißt die Abnahme der Keimdichte mit zunehmender Temperatur, wurde auch beim Wachstum von Palladium auf diesem Film beobachtet.

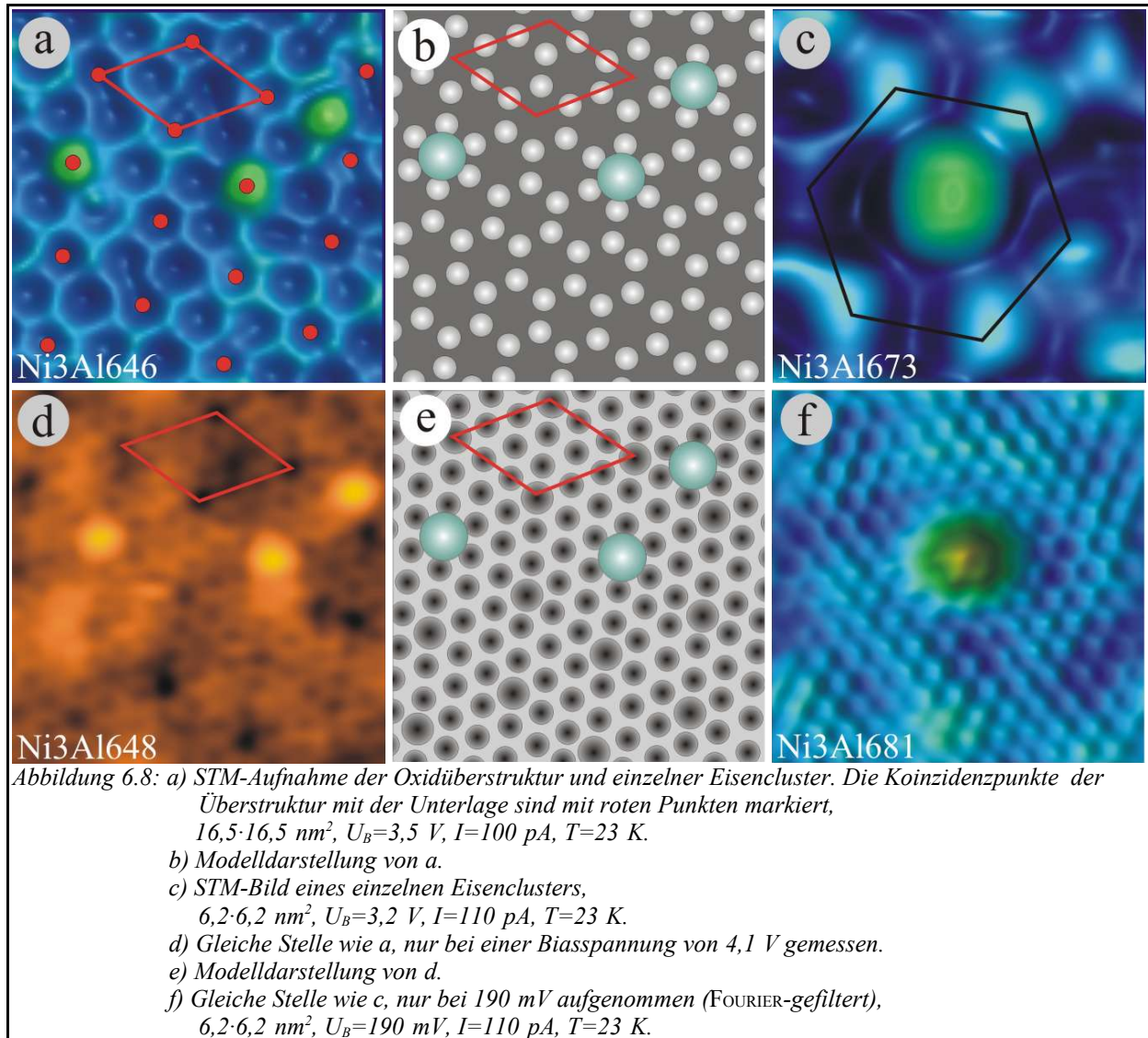
Um nun Aussagen über die langreichweitige Ordnung der Eisenclusteranordnungen zu treffen, muss die Eisenbedeckung deutlich erhöht werden. Da die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Keimdichte den Schluss nahelegen lässt, dass bei geringeren Aufdampftemperaturen ein eher durch heterogene Nukleation dominiertes Wachstumsverhalten vorliegt, wurde die Aufdampftemperatur auf 130 K reduziert und gleichzeitig der Eisenatomfluss stark erhöht. Eine STM-Aufnahme nach einem Aufwachsexperiment unter diesen Bedingungen ist in Abbildung 6.7-a zu sehen. Man erkennt sehr deutlich Bereiche mit hexagonalen Clusteranordnungen. Der vorhandene Ordnungsgrad wird auch in der Autokorrelation der STM-Aufnahme sichtbar. Ein Höhenprofil entlang einer der Hauptsymmetrierichtungen der in der Autokorrelation erkennbaren hexagonalen Symmetrie (Abbildung 6.7-f) zeigt eine Länge des Gittervektors von 2,4 nm. Auch die FOURIER-Transformation (Abbildung 6.7-c) lässt eine hexagonale Struktur mit einer Gittervektortlänge von 2,4 nm (entsprechend $0,48 \text{ nm}^{-1}$ im reziproken Raum) erkennen. Natürlich ist es nicht so, dass jeder Cluster auf einem durch die „Netzwerkstruktur“ vorgegebenen Ort nukleiert, was durch den intensiven, diffusen Hintergrund in der FOURIER-Transformation deutlich wird. Man erkennt viele Abstände zwischen benachbarten Clustern, die größer als 2,4 nm sind. Auch ist die Größenverteilung nicht exakt monodispers. Ein Einfluss der „Netzwerkstruktur“ auf das Eisenwachstum ist aber deutlich vorhanden. Abbildung 6.7-d zeigt einen etwas größeren Probenaus-



schnitt. Man erkennt deutlich, dass es keine bevorzugte Nukleation an Stufenkanten gibt. Abbildung 6.7-e ist die FOURIER-Transformation von d. Man sieht anstatt sechs nun zwölf Punkte, was darauf schließen lässt, dass auf dem vermessenen Ausschnitt beide Domänen der Oxidüberstruktur vorhanden sind. Diese These wird durch den gemessenen Winkel von exakt 24° zwischen den beiden Domänen erhärtet. Dies ist genau der Domänenwinkel, wie er auch mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen, sowie durch STM-Messungen an der reinen Oxidoberfläche ermittelt wurde.

6.4 STM-Messungen bei niedrigen Eisenbedeckungen und tiefen Temperaturen

Obwohl der Einfluss der „Netzwerkstruktur“ auf das Wachstum der Eisencluster sehr deutlich ist, so ist die langreichweitige Ordnung doch schlechter als diejenige der Vanadiumcluster. Um Aussagen über die Ursachen der Abweichungen von der perfekten hexagonalen Ordnung machen zu können, bieten sich STM-Untersuchungen bei sehr kleinen Eisenbedeckungen an, da die bereits in diesem Stadium des Wachstums beobachteten Abweichungen von einer monodispersen Größenverteilung entscheidend für den späteren Ordnungsgrad bei höheren Eisenbedeckungen



sind. STM-Messungen bei tiefen Temperaturen bieten überdies den Vorteil einer stabileren Messsituation ohne thermische Driftbewegung.

Der Einfluss der „Netzwerkstruktur“ auf die Keimbildung kann anhand solcher Messungen sicher bestätigt werden. Bei einer Biasspannung von $3,2 \text{ V}$ werden sowohl die Eisencluster als auch die Oxidüberstruktur abgebildet. Abbildung 6.8-a zeigt eine solche Aufnahme. Die Eisennukleation findet in den Mulden der „Netzwerkstruktur“ statt. Die Frage, ob innerhalb der Netzwerkmulden eine Bevorzugung oder Benachteiligung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ -Untermenge derjenigen Mulden besteht, an denen eine Koinzidenz mit der Unterlage vorliegt, lässt sich dadurch klären, dass man Aufnahmen bei Biasspannungen um vier Volt macht. Es ist bekannt, dass bei solchen Spannungen sowohl das Koinzidenzgitter als auch die „Netzwerkstruktur“ deutlich sichtbar sind [6]. Eine genaue Betrachtung zeigt (Abbildung 6.8-d und e), dass bei dieser Biasspannung, gegenüber den Aufnahmen bei $3,2 \text{ V}$ (Abbildung 6.8-a und b), eine Kontrastumkehr an den die Netzwerkmulden in Form eines regelmäßigen Sechsecks umgebenden Bereichen erfolgt. Dadurch erscheinen diese Bereiche als ebenso große und tiefe Mulden, wie die Mulden der

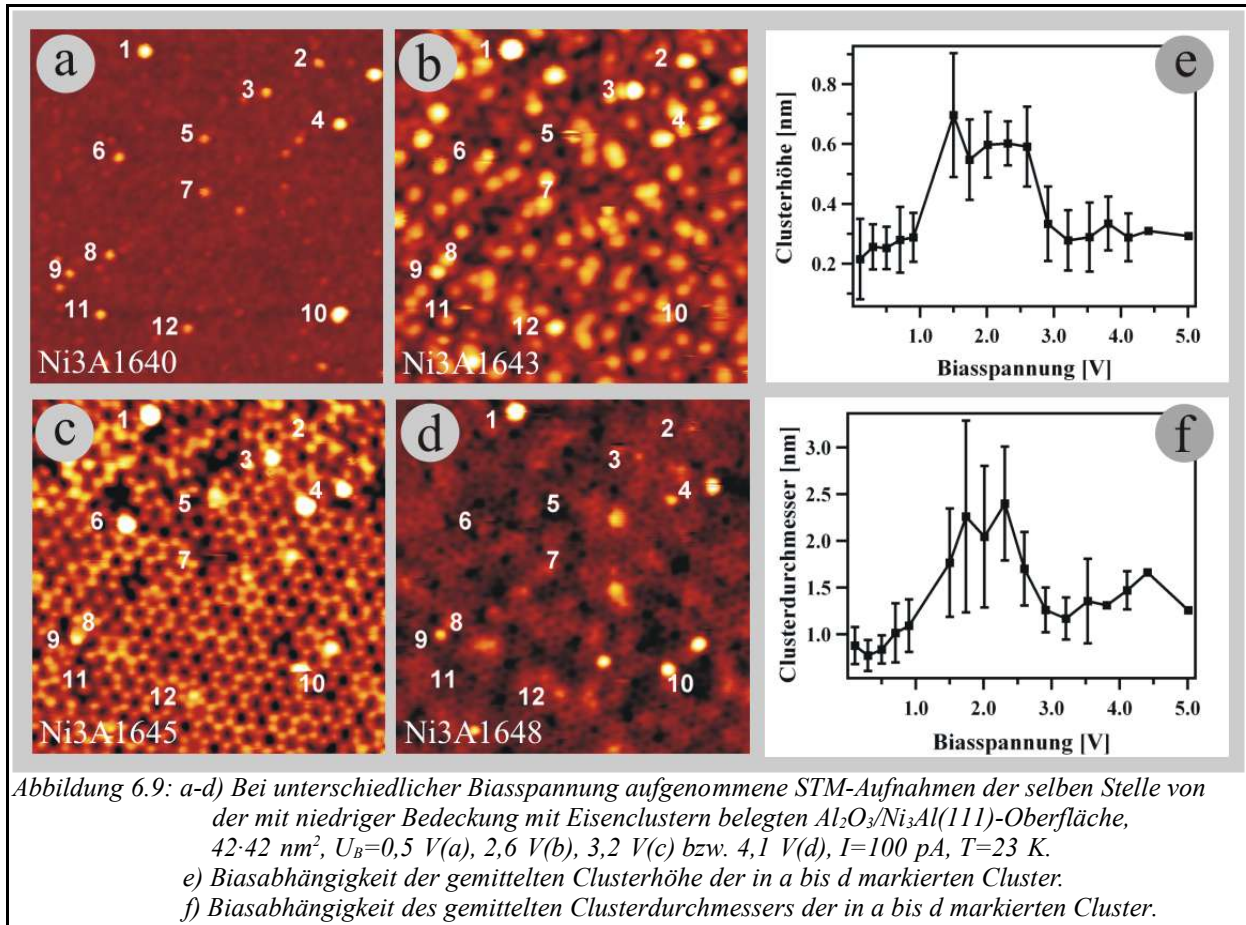
6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

„Netzwerkstruktur“, an denen keine Koinzidenz besteht. Relativ dazu erscheinen die Mulden an den Koinzidenzpunkten deutlich tiefer. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 6.8-e zur Verdeutlichung schematisch skizziert. Insgesamt erscheint der Film also als hexagonale Anordnung von Mulden mit einem Abstand von 1,39 nm, wobei nun jede neunte der vorhandenen Mulden tiefer abgebildet ist, so dass das Koinzidenzgitter deutlich erkennbar ist. Die Einheitszelle ist aber auch hier die gleiche wie diejenige des Koinzidenzgitters. Sie ist rot eingezeichnet. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.8-b die Kontrastverhältnisse, wie sie bei einer Biasspannung von 3,2 V beobachtet werden, skizziert. Im Gegensatz zu den Aufnahmen des reinen Oxids, erscheinen die „Netzwerkstruktur“-Mulden hier alle gleich tief. Abbildung 6.8-d zeigt die gleiche Stelle wie Abbildung 6.8-a, nur bei einer Biasspannung von 4,1 V gemessen. Da das Koinzidenzgitter sehr gut sichtbar ist (siehe markante Vertiefungen an den Ecken der Einheitszelle), sieht man nun sofort, welche Eisencluster auf einem Koinzidenzpunkt aufwachsen und welche nicht. Mit dieser Information lässt sich auch in Abbildung 6.8-a das Koinzidenzgitter einzeichnen. Aus dieser und ähnlichen Aufnahmen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass eine leichte Präferenz für die Nukleation an den Punktdefekten der Koinzidenzpunkte vorhanden ist. Diese nur leichte Präferenz ist vermutlich mitverantwortlich für die Tatsache, dass bei großen Bedeckungen keine exakt monodisperse Größenverteilung der Eisencluster beobachtet wird. Denn dadurch kommen, bereits in einem sehr frühen Wachstumsstadium, Asymmetrien in der Größenverteilung der Cluster zustande, die aufgrund der Clustergrößenabhängigkeit des Einfangquerschnitts für diffundierende Metallatome im weiteren Verlauf des Wachstums nicht mehr ausgeglichen werden. Es liegt also eine sehr ähnliche Situation wie bei der Nukleation des Mangans vor. Es ist ein wichtiges Ergebnis, dass ein Metall, welches bei größeren Bedeckungen eine von der „Netzwerkstruktur“ beeinflusste Clusteranordnung zeigt, sehr wohl eine, wenn auch geringe, Präferenz zur Nukleation an den Koinzidenzpunkten zeigt. Dies belegt, dass auch solche Metalle an den Koinzidenzpunkten anders mit der Oberfläche wechselwirken, als an den anderen „Netzwerkstruktur“-Mulden. Der Unterschied in der Wechselwirkung ist aber zu gering, um das Wachstumsverhalten, mal abgesehen von den erwähnten Asymmetrieffekten, nachhaltig zu beeinflussen.

Abbildung 6.8-c zeigt die gleiche Stelle wie Abbildung 6.8-f, lediglich bei einer Biasspannung von 190 mV aufgenommen. Genauso wie auf dem reinen Oxidfilm gelingt auch hier die Abbildung des $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Substrats mit atomarer Auflösung durch den Film hindurch. Der Eisencluster besitzt keine Bandlücke, weshalb er weiterhin abgebildet wird. Die in den Cluster tunnelnden Elektronen müssen von diesem weiter in das Ni_3Al -Substrat gelangen, da sich der Cluster ansonsten negativ aufladen würde. Dies kann durch einen weiteren Tunnelprozess erfolgen.

Eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Eisencluster erweist sich als sehr schwierig, da während der Spektrenaufnahme sehr oft eine Veränderung der Spitze oder des Clusters erfolgt. Die elektronische Struktur der Cluster spiegelt sich aber auch in deren Abbildungseigenschaften wider. Eine systematische Untersuchung der Clusterhöhe und des Clusterdurchmessers von der Biasspannung ist in Abbildung 6.9 zu sehen. Es wurden STM-Aufnahmen bei 17 verschiedenen Biasspannungen zwischen 0,1 und 5 V von der gleichen Stelle auf der Oberfläche gemacht (hiervon sind vier Aufnahmen beispielhaft in Abbildung 6.9 gezeigt). Inge-

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$



samt zwölf Cluster sind auf allen 17 Aufnahmen erkennbar. Die Höhe der Cluster wurde durch Höhenprofile bestimmt. Der Clusterdurchmesser wurde dadurch ermittelt, dass ein GAUSS-Fit des Höhenprofils gemacht wurde, und die Halbwertsbreite dieses Fits als Clusterdurchmesser angenommen wurde. Es ist klar, dass die Abbildungseigenschaften solch kleiner Partikel sehr von der Spitzenform abhängen, weshalb die ermittelten Clusterdurchmesser nicht dem tatsächlichen Wert entsprechen. Für eine gegebene Spitzenform sollten die Werte jedoch mit einem Fehler ähnlicher Größe behaftet sein, so dass sie miteinander verglichen werden können. Höhe und Durchmesser sind für alle zwölf Cluster bei allen 17 Biasspannungen bestimmt worden. Für jede Biasspannung wurden die gemessenen Werte über die zwölf Cluster gemittelt, und die Standardabweichung als Fehlerbalken in den Diagrammen eingezeichnet. Im Biasspannungsbereich zwischen 0,1 und 1 V ist die abgebildete Höhe der Cluster nahezu konstant und steigt bei Biasspannungen über 1 V stark an. Bei 1,5 V wird die größte Höhe gemessen. Zwischen 1,9 und 2,5 V ist die abgebildete Clusterhöhe wiederum nahezu konstant, um bei Werten über 2,5 V wieder stark abzunehmen. Bei Spannungen ab 3 V bis 5 V werden die Cluster, ähnlich wie im Bereich zwischen 0,1 und 1 V, mit einer mittleren Höhe von etwa 0,25 nm abgebildet, was etwa der Höhe einer Eisenlage entspricht. Schon für Palladiumcluster konnte gezeigt werden [9, 10], dass bei Biasspannungen unterhalb von einem Volt die Clusterhöhe korrekt vermessen werden kann, da die Höhe der Palladiumcluster Vielfache der atomaren Stufenhöhe sind. Auch die Höhe der Eisencluster scheint in diesem Biasspannungsbereich korrekt abgebildet zu werden. Als Cluster

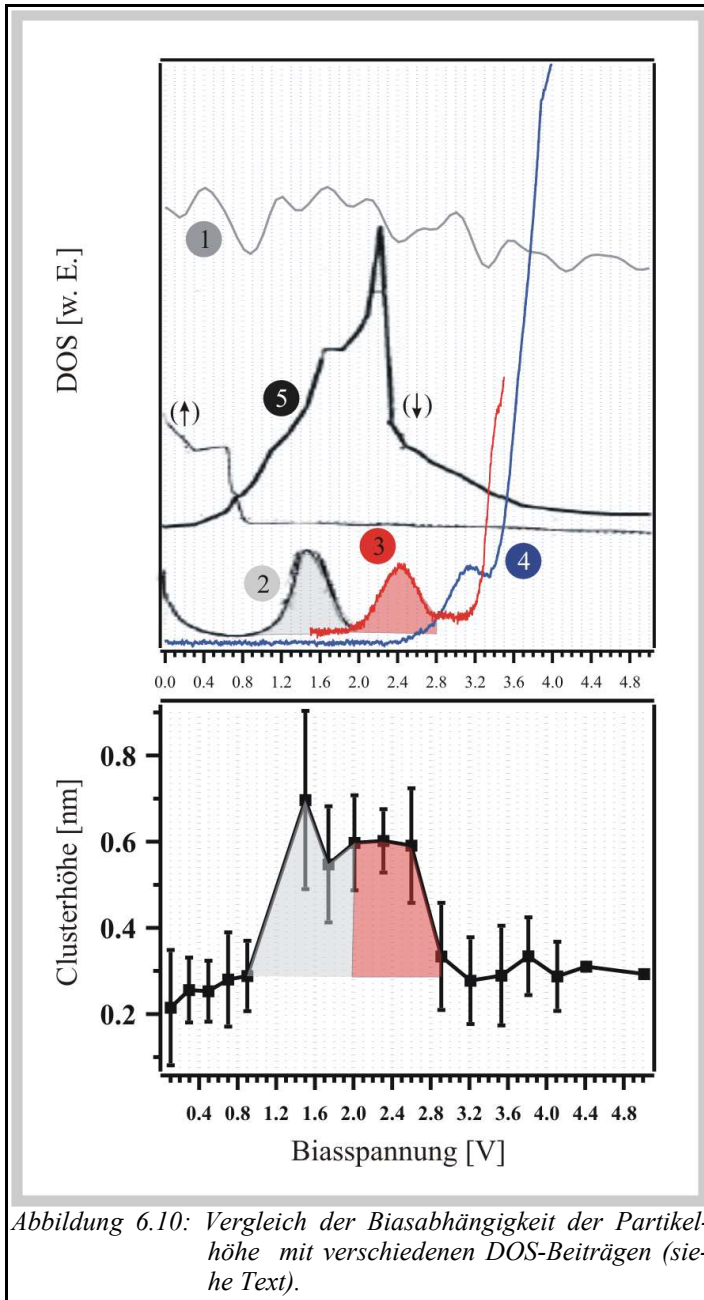
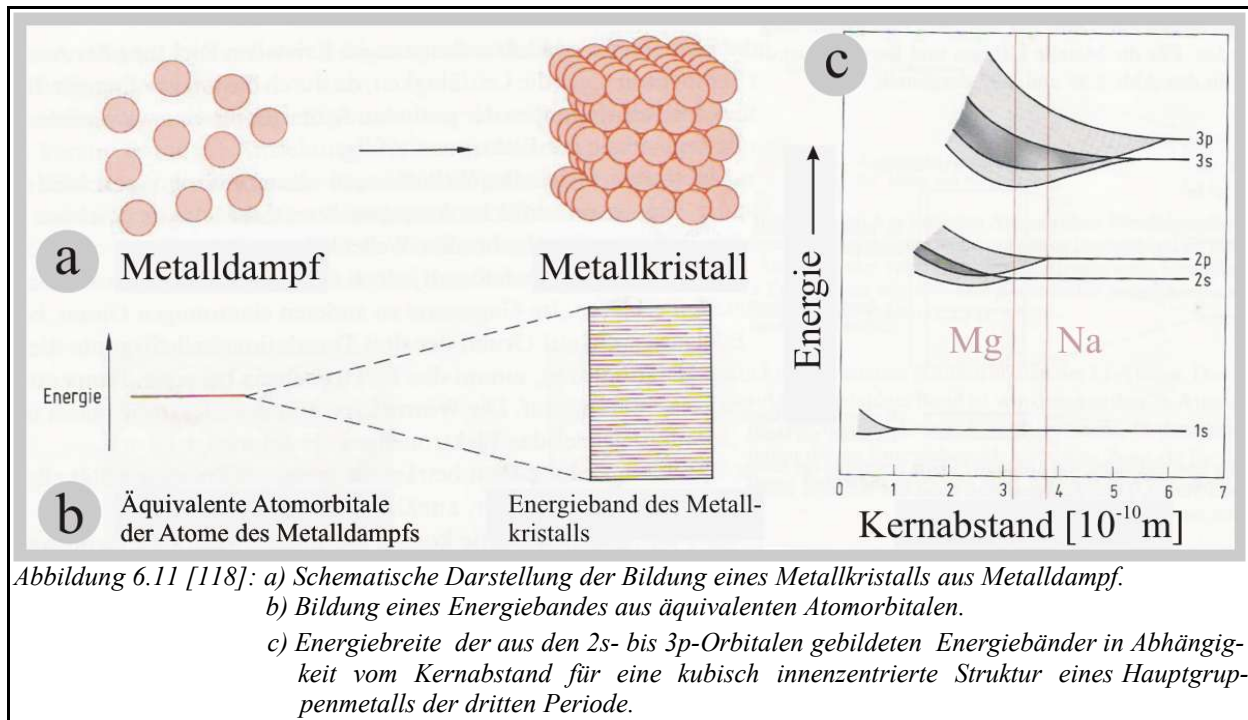


Abbildung 6.10: Vergleich der Biasabhängigkeit der Partikelhöhe mit verschiedenen DOS-Beiträgen (siehe Text).

bezeichnet man, zumindest bei einer Atomanzahl von größer als drei, eine dreidimensionale Atomanordnung. Bei der hier untersuchten niedrigen Eisenbedeckung liegen zu einem sehr hohen Anteil „einlagige Cluster“, also zweidimensionale Atomanordnungen vor. Formal handelt es sich dabei also nicht um Eisencluster, sondern um kleine Eiseninseln. Da auch wenige mehrlagige Eisenatomanordnungen vorliegen, werden die bei dieser Bedeckung vorhandenen Eisenatomanordnungen im Folgenden allgemein als Eisenpartikel bezeichnet. Da diese Eisenpartikel natürlich eine ganz bestimmte physikalische Höhe haben, ist die beobachtete Biasabhängigkeit bei Biasspannungen oberhalb von einem Volt eine Folge der elektronischen Eigenschaften. Es liegt allerdings eine äußerst komplexe Situation vor, denn man muss bedenken, dass nicht nur die elektronische Struktur der Eisenpartikel, sondern auch die des Oxidfilms, und, zumindest innerhalb der Bandlücke des Films, die des Substrats, Tunnelkanäle zur Verfügung stellen. Die Biasabhängigkeit des abgebildeten Partikeldurchmessers ist vom qualitativen Verlauf her mit derjenigen der Partikelhöhe identisch.

In Abbildung 6.10 ist die Biasabhängigkeit der Partikelhöhe mit verschiedenen DOS-Beiträgen beteiligter elektronischer Strukturen verglichen. Kurve 1 ist die von JURCZYŹYŹYN [84] berechnete DOS-Kurve des reinen $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Substrats. Kurve 2 ist eine von M. Castro [116] berechnete DOS-Kurve eines aus sieben Eisenatomen aufgebauten Clusters. Die Atome dieses Clusters sind in Form einer verzerrten pentagonalen Bipyramide angeordnet. Die Kurven 3 und 4 sind auf der eisenfreien Oxidoberfläche gemessene Tunnelspektren. Spektrum 3 ist über einem Koinzidenzpunkt des Oxidfilms und Spektrum 4 über einer Mulde, die keinen Koinzidenzpunkt zum Substrat darstellt, gemessen. Kurve 5 ist eine berechnete DOS-Kurve eines ausgedehnten Eisenkristalls [117], die spinaufgelöst aufgetragen ist.

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$



Die elektronische Struktur des $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Substrats scheint nicht für die beobachtete Biasabhängigkeit der Partikelhöhe verantwortlich zu sein. Die Zustandsdichte des Substrats steigt zwar auch ab einer Energie von 1 eV oberhalb des FERMII-Niveaus an, was aber nicht der Grund für den Anstieg der gemessenen Partikelhöhe sein kann, da die Zustandsdichte des Substrats auch bei 0,41 V ein Maximum aufweist (Kurve 1), welches sich nicht in der Biasabhängigkeit der Partikelhöhe widerspiegelt. Da die berechnete Zustandsdichte des Substrats s- und p-Zustände aller Symmetrien enthält, p_z -Zustände aber aus Symmetriegründen mehr zum Tunnelstrom beitragen als zum Beispiel p_x - oder p_y -Zustände, kann aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass das Maximum bei 0,41 V zwar keinen, das Maximum bei 1,2 V aber sehr wohl einen Einfluss auf die Partikelabbildungseigenschaften hat.

Wahrscheinlicher ist jedoch, dass der Anstieg der gemessenen Partikelhöhe ab 1 V tatsächlich mit Eisenzuständen zusammenhängt. Die für einen aus sieben Eisenatomen aufgebauten Cluster berechnete Zustandsdichte (Kurve 2) weist tatsächlich, genau wie die gemessene Partikelhöhe, bei 1,5 V ein Maximum auf. Hierbei handelt es sich um unbesetzte sp-Zustände und nicht etwa um d-Zustände, so dass ein Beitrag dieser Zustände zum Tunnelstrom wahrscheinlich ist. Es ist schwierig zu sagen, aus wie vielen Eisenatomen die vermessenen Partikel im Mittel aufgebaut sind. Geht man von einlagigen Inseln aus, so lässt sich die Atomanzahl pro Insel auf etwa 20 bis 50 Atome abschätzen. Natürlich stellt sich dann die Frage, ob der Vergleich mit einem dreidimensionalen siebenatomigen Cluster sinnvoll ist, da die Koordinationsverhältnisse in einer zweidimensionalen Insel natürlich anders sind. Stellt man sich die Bildung eines ausgedehnten Eisenkristalls beginnend bei einem Atom durch sukzessive Anlagerung weiterer Atome vor, so erfolgt ein kontinuierlicher Übergang von diskreten Zuständen (Atomorbitalen) zu einem Quasi-kontinuum von Energiezuständen (Energiebändern). Dies ist in Abbildung 6.11-a und b schematisch skizziert. Abbildung 6.11-c zeigt beispielhaft die für ein Hauptgruppenmetall der dritten Pe-

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

riode in einer kubisch innenzentrierten Anordnung entstehenden Energiebänder in Abhängigkeit vom Kernabstand. Es zeigt sich, dass die entstehenden Energiebänder energetisch stets in der Nähe der ursprünglichen Atomorbitale liegen, was auch für das unbesetzte sp-Band des Eisens angenommen werden kann. Weitgehend unabhängig davon, ob es sich um einen siebenatomigen Cluster, eine kleine Insel oder einen ausgedehnten Kristall handelt, liegen die entstandenen Energiebänder energetisch stets in der Nähe der ursprünglichen Atomorbitale. Natürlich hängt die Energiebreite (siehe auch Abbildung 6.11-c) und auch die Symmetrie der Bänder von der Geometrie der Atomanordnung ab, was aber nichts daran ändert, dass nur in der energetischen Nähe von Atomorbitalen Bänder entstehen können. Vor diesem Hintergrund ist ein Vergleich der elektronischen Struktur der vorliegenden Eiseninseln mit derjenigen eines siebenatomigen Clusters durchaus gerechtfertigt. Das unbesetzte sp-Band erstreckt sich im Falle eines ausgedehnten Eisenkristalls über einen größeren Energiebereich (Kurve 5 in Abbildung 6.10). Der „spin up“-Beitrag ist gering, während der „spin down“-Beitrag genau in dem Energiebereich, in dem die Eisenpartikel überhöht abgebildet werden, Zustandsdichte aufweist.

Für den Bereich bis 2 V kann eine Beeinflussung der gemessenen Partikelhöhe durch Oxidzustände ausgeschlossen werden. Zwischen 2 und 2,8 V könnte die überhöhte Abbildung der Eisenpartikel durch den Oxidzustand an den Koinzidenzpunkten bei 2,4 V beeinflusst sein. Wäre dem so, dann würde dadurch ebenfalls bestätigt, dass ein Teil der untersuchten Cluster auf Koinzidenzpunkten sitzt, da dieser Zustand ja nur lokal auftritt. In diesem Bereich könnten aber genauso gut auch Eisenzustände vorhanden sein. Es ist auch denkbar, dass der Tunnelstrom in diesem Energiebereich sowohl über Eisen- als auch über Oxidzustände fließt. Der Oxidzustand bei 3 V (Kurve 4) hat offensichtlich keinen Einfluss auf die Abbildung der Partikelhöhe. Dies kann man aber dadurch erklären, dass dies kein lokaler Zustand ist, so dass er auch an den Stellen neben den Partikeln, auf die die Partikelhöhen bezogen sind, vorhanden ist, und so in der Summe keinen Effekt auf die gemessenen Partikelhöhen hat. Interessanterweise wird die Partikelhöhe nur im Bereich zwischen 1 und 2,8 V überhöht abgebildet. Sowohl bei kleineren, als auch bei größeren Biasspannungen, misst man eine mittlere Partikelhöhe von 0,25 nm. Die sehr hohe Zustandsdichte des Oxidleitungsbandes bei Biasspannungen höher als 3,2 V hat, mit der gleichen Begründung wie für den Zustand bei 3 V, keinen Einfluss auf die gemessenen Partikelhöhen.

6.5 STS-Messungen bei niedrigen Eisenbedeckungen und tiefen Temperaturen

Wie schon erwähnt wurde, sind tunnelspektroskopische Messungen an einzelnen Eisenpartikeln schwierig, da sehr oft plötzliche Spitzenveränderungen während der Messung erfolgen, insbesondere dann, wenn der Spannungsbereich, über den spektroskopiert wird, größer als ± 1 V ist. In dem Biasspannungsbereich von ± 1 V um das FERMI-Niveau gelang die Tunnelspektroskopie an einzelnen Eisenpartikeln in einigen Fällen. Zunächst wurde auf der mit wenigen kleinen Eisenpartikeln belegten Oberfläche an Stellen ohne Eisen spektroskopiert. Abbildung 6.12-a zeigt eine bei einer Biasspannung von 180 mV gemessene STM-Aufnahme. An der durch den grünen Kreis markierten Stelle befindet sich eine sehr kleine Eiseninsel, bestehend aus einigen Eisenatomen. In der Nähe der Insel ist das $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Substrat mit atomarer Auflösung erkennbar. Die Einheitszelle des Substrats ist grün eingezeichnet. Das direkt über einem Aluminiumatom des

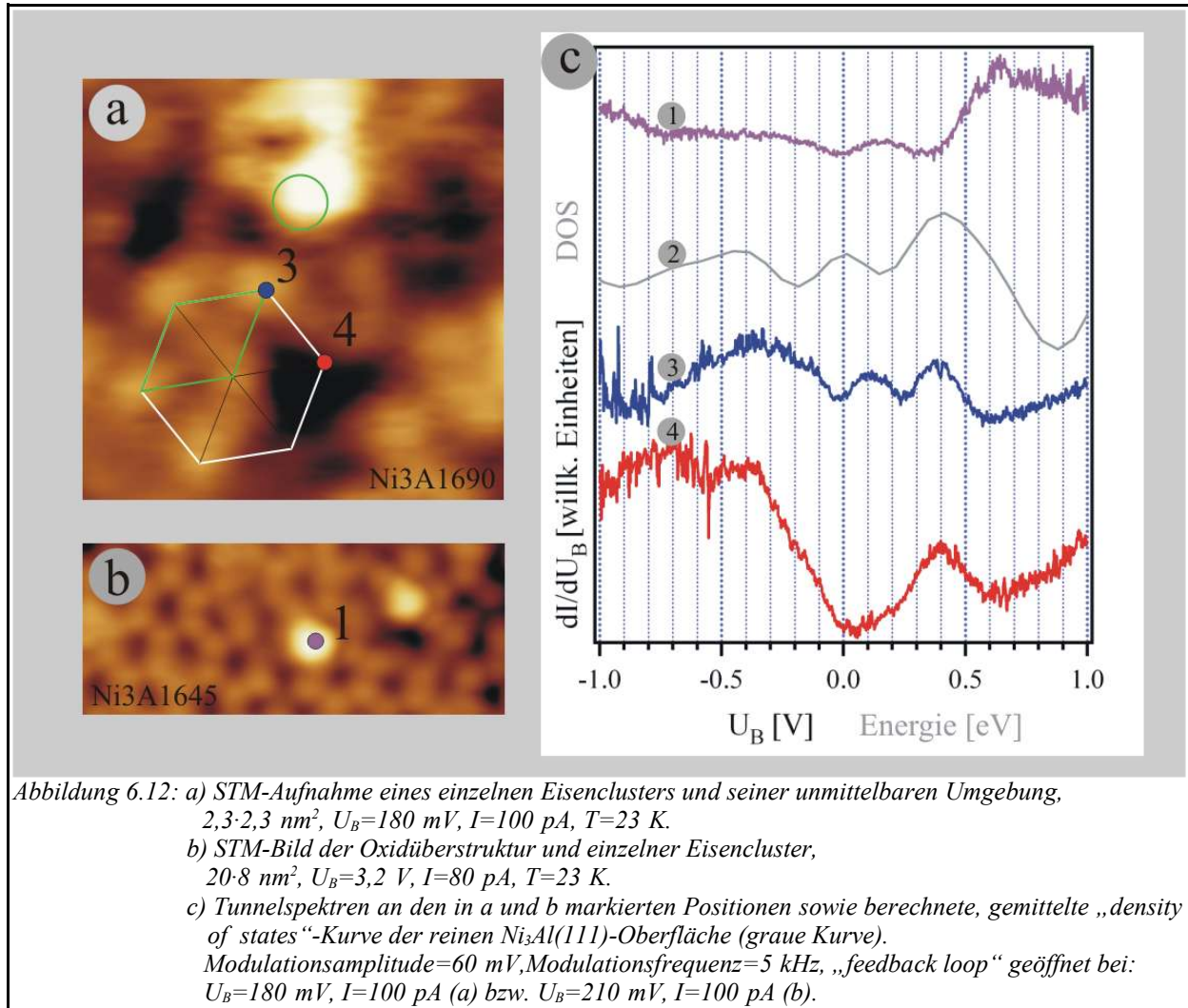


Abbildung 6.12: a) STM-Aufnahme eines einzelnen Eisenclusters und seiner unmittelbaren Umgebung, $2,3 \times 2,3 \text{ nm}^2$, $U_B=180 \text{ mV}$, $I=100 \text{ pA}$, $T=23 \text{ K}$.
 b) STM-Bild der Oxidüberstruktur und einzelner Eisencluster, $20 \times 8 \text{ nm}^2$, $U_B=3,2 \text{ V}$, $I=80 \text{ pA}$, $T=23 \text{ K}$.
 c) Tunnelspektren an den in a und b markierten Positionen sowie berechnete, gemittelte „density of states“-Kurve der reinen $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche (graue Kurve).
 Modulationsamplitude=60 mV, Modulationsfrequenz=5 kHz, „feedback loop“ geöffnet bei: $U_B=180 \text{ mV}$, $I=100 \text{ pA}$ (a) bzw. $U_B=210 \text{ mV}$, $I=100 \text{ pA}$ (b).

Substrates gemessene Spektrum 3 zeigt auf den ersten Blick den gleichen Verlauf wie die in Abbildung 5.24 gezeigten Spektren des reinen Oxids in diesem Biasspannungsbereich. Es spiegelt also in erster Linie die elektronische Struktur des Substrats wider. Der genaue Vergleich mit der berechneten Zustandsdichte des Substrats (Kurve 2) ergibt jedoch, dass die Maxima bei -450 mV und 0 V um etwa 100 mV in Richtung positiverer Biasspannung verschoben sind. Ohne Anwesenheit von Eisenclustern ist dies nicht der Fall. Die Anwesenheit der Eisencluster beeinflusst also die elektronische Struktur des Substrats in der Weise, dass die energetische Lage einiger Zustände leicht verschoben wird. Eine direkte Wechselwirkung von Eisenzuständen mit den Zuständen des Metallsubstrats kommt wegen des Abstandes von über 0,5 nm nicht als Ursache für diese Verschiebung in Frage. Eine mögliche Ursache könnte beispielsweise ein Ladungstransfer von den Clustern zum Oxidfilm und eine dadurch verursachte Änderung der Ladungsverhältnisse des Systems sein.

An der in Abbildung 6.12-a rot markierten Position fehlt offensichtlich ein Aluminiumatom im Gitter des Substrats. Ein an dieser Stelle gemessenes Spektrum (Spektrum 4) besitzt am FERMI-Niveau (bzw. bei 100 mV) kein Maximum, während alle anderen Merkmale des Spektrums mit Spektrum 3 vergleichbar sind. Hieraus kann man schließen, dass das Maximum der Zustands-

6 Das Wachstum von Eisen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

dichte des Substrats am FERMI-Niveau von Aluminiumzuständen verursacht wird.

Spektrum 1 ist direkt über dem Zentrum einer zweilagigen Eiseninsel gemessen. In diesem Fall kann man also durchaus von einem Eisencluster sprechen. Bis auf das Maximum bei 400 mV, sind alle Merkmale von Spektrum 3 auch hier erkennbar. Im Vergleich zu diesem sind die Intensitäten allerdings deutlich schwächer, was aber mit dem größeren Abstand zur Substrat-Oxid-Grenzfläche erklärt werden kann. Es ist aber eindeutig, dass selbst hier die Zustände des Substrats, zumindest im Biasspannungsbereich zwischen -1 und 0,4 V, am Tunnelprozess beteiligt sind. Die Verschiebung der Maxima der Zustandsdichte des Substrats bei -450 und 0 mV um etwa 100 mV, wird auch hier beobachtet. Eisen besitzt als Nebengruppenmetall mit d^6 -Konfiguration ein teilweise gefülltes d-Band. Um das FERMI-Niveau herum sollten also d-Zustände den Großteil der Zustandsdichte ausmachen. Im Bereich von -1 bis etwa 0,4 V ist jedoch überhaupt kein Beitrag des Eisens zur Zustandsdichte im Tunnelspektrum zu sehen. Es ist allerdings ein oft beobachtetes Phänomen, dass aufgrund ihres lokalen Charakters d-Elektronen, insbesondere bei größerem Abstand zwischen Spitze und Probe, keinen bedeutenden Beitrag zum Tunnelstrom liefern, was auch theoretisch von JURCZYSZYN et al. untersucht wurde [119]. Der Anstieg der Zustandsdichte in Spektrum 1 oberhalb 0,4 V kann eindeutig als durch Eisenzustände verursacht identifiziert werden, da der Substratbeitrag oberhalb 0,4 V ab- und nicht zunimmt. Im Vergleich mit der berechneten Zustandsdichte eines siebenatomigen Eisenclusters (Kurve 2 in Abbildung 6.10), beginnt der Anstieg 0,6 V zu früh. Man kann aber trotzdem davon ausgehen, dass es sich um unbesetzte sp-Zustände des Eisens handelt. Der hier spektroskopierte Cluster (markierter Cluster in Abbildung 6.12-b) ist deutlich größer als sieben Atome, weshalb ein Vergleich des Tunnelspektrums mit der Zustandsdichte eines ausgedehnten Eisenkristalls sinnvoller ist. Der Anstieg des unbesetzten sp-Bands beginnt bei Volumeneisen genau bei 0,4 V (vgl. Kurve 5 in Abbildung 6.10), wie es auch im Tunnelspektrum beobachtet wird. Ab 650 mV bis 1 V zeigt das Tunnelspektrum eine leicht abnehmende Zustandsdichte an. Dies lässt sich verstehen, wenn man bedenkt, dass die Tunnelspektroskopie, so wie sie hier durchgeführt wurde, nicht spinaufgelöst ist. Das gemessene Spektrum muss also mit der Summe aus „spin up“- und „spin down“-Beitrag verglichen werden. Der „spin up“-Beitrag nimmt ab 600 mV stark ab, was den beobachteten Spektrenverlauf erklärt.

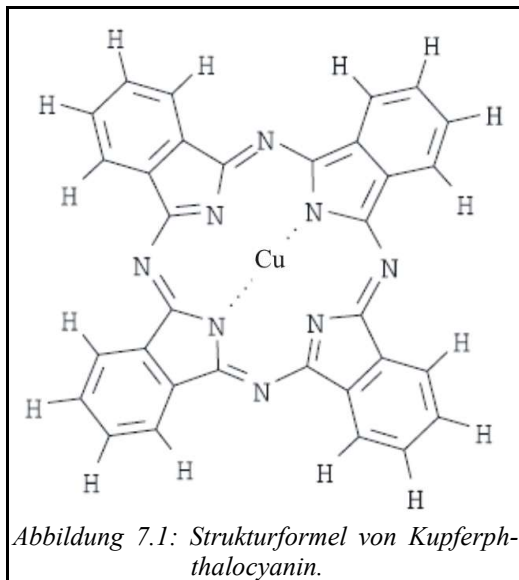
7

Kupferphthalocyanin auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

In den letzten Jahren hat das Interesse an der Erforschung der Eigenschaften von aus organischen Molekülen aufgebauten, dünnen Schichten enorm zugenommen [120]. Ziel ist die Entwicklung neuartiger organischer Halbleiter, die sich zur Produktion elektronischer Bauelemente eignen. Mittlerweile gibt es bereits eine ganze Reihe von elektronischen Bauteilen auf organischer Basis, wie zum Beispiel organische Feldeffekttransistoren (OFETs) oder organische Leuchtdioden (OLEDs). Einige davon haben sogar den Sprung zur Anwendung in kommerziellen Produkten geschafft. Von solchen organischen Elektronikkomponenten verspricht man sich einige mit herkömmlicher Halbleitertechnik nicht realisierbare Anwendungen. Das Spektrum denkbarer Produkte reicht hierbei von biegsamen OTFT („*organic thin film transistor*“)-Bildschirmen, über äußerst billige „Wegwerfchips“, bis hin zum funktionierenden elektronischen Schaltkreis, der von einem herkömmlichen Tintenstrahldrucker ausgedruckt werden kann.

Zur Anwendung in der organischen Elektronik kommen zum einen spezielle Polymere mit halbleitenden Eigenschaften, zum anderen aber auch einzelne Moleküle, die sich zur Herstellung geordneter Schichten mit den entsprechenden Eigenschaften eignen. Geeignet sind in erster Linie größere Moleküle mit einem ausgedehnten π -Elektronensystem, wie zum Beispiel Antrazen, Tetracen, Pentacen, Perylene, Diindenoperylen, 3,4,9,10-Perylen-tetracarboxylsäure-dianhydrid (PTCDA), Phenylene oder eben auch Phthalocyanine.

Kupferphthalocyanin hat eine Summenformel von $\text{CuN}_8\text{C}_{32}\text{H}_{16}$, entsprechend einem Molekulargewicht von 576 g/mol. Das Molekül ist planar, hat



D_{4h} -Symmetrie und besitzt ein ausgedehntes π -Elektronensystem. Bereits kurz nach der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops sind von GIMZEWSKI et al. [121] im Jahre 1987 erste STM-Aufnahmen einzelner Kupferphthalocyaninmoleküle auf polykristallinen Silberfilmen gemessen worden. Eine submolekulare Auflösung konnte allerdings noch nicht erzielt werden. Dies gelang LIPPEL et al. im Jahre 1989 [122] auf einem $\text{Cu}(100)$ -Substrat. In der Folge sind eine Vielzahl von Studien verschiedener Phthalocyanine auf diversen Substraten veröffentlicht worden. Geordnete Monolagen von Kupferphthalocyaninmolekülen bilden sich zum Beispiel auf einem $\text{Au}(111)$ -Substrat [123]. Zur Herstellung organischer Halbleiterbauelemente sollten

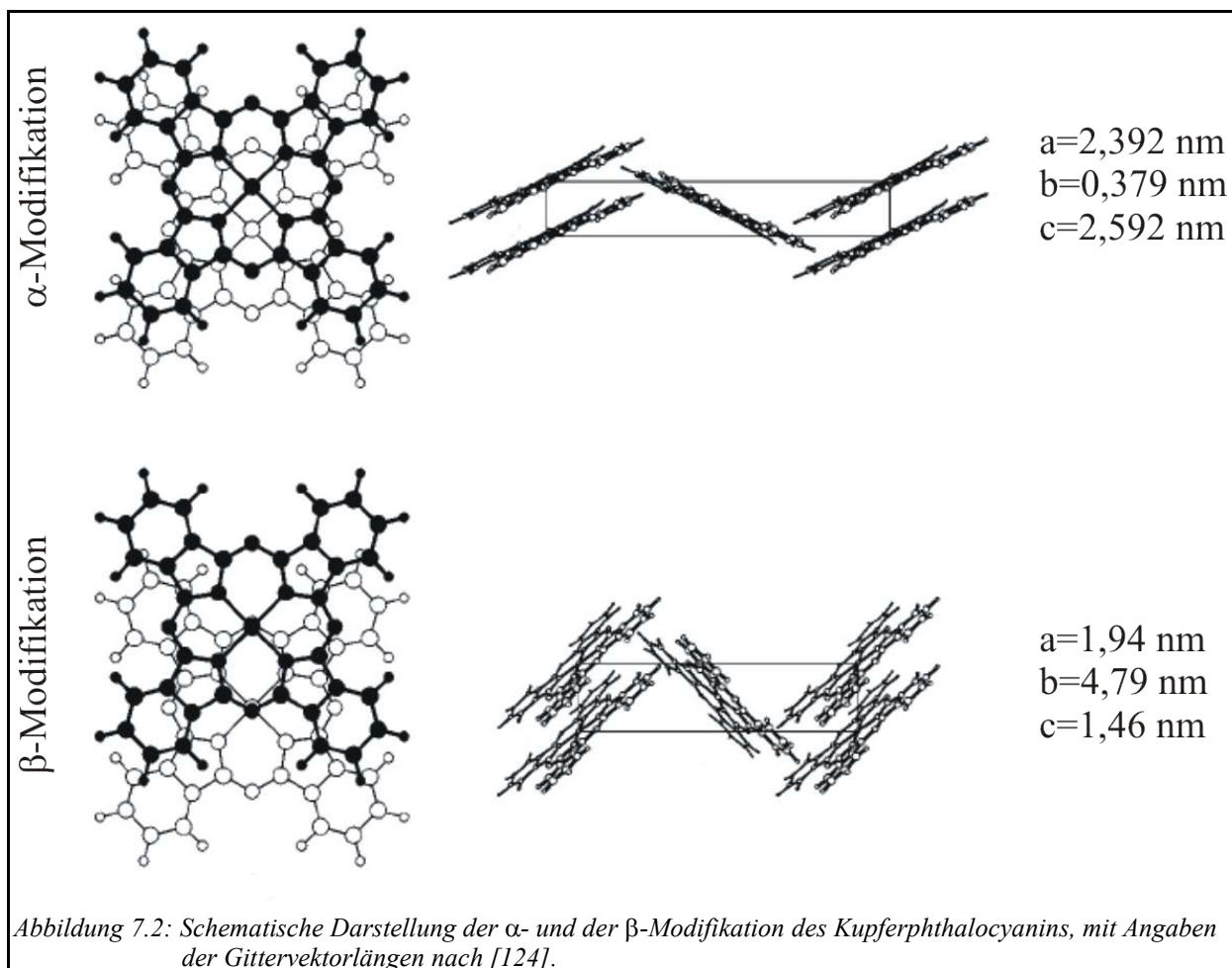
die organischen Schichten idealerweise langreichweitig geordnet sein, da letztlich nur so Schichten mit exakt definierten Eigenschaften reproduzierbar hergestellt werden können. Zur Herstel-

7 Kupferphthalocyanin auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

lung zum Beispiel eines Feldeffekttransistors müssen die organischen Schichten auf isolierenden Schichten, meist Silizium- oder Aluminiumoxid, geträgert werden. Der Aluminiumoxidfilm auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ bietet sich als Modellsystem für eine solche isolierende Oxidschicht an, da so zum Beispiel STM-Untersuchungen möglich werden. In den nächsten Abschnitten werden die Ergebnisse der bisher durchgeführten Untersuchungen der Wechselwirkung von Kupferphthalocyanin mit dem Oxidfilm auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ vorgestellt. Zuvor sollen allerdings noch kurz die Volumenstrukturen von kristallinem Kupferphthalocyanin erläutert werden.

7.1 Kristalline Volumenphasen von Kupferphthalocyanin

Kupferphthalocyaninmoleküle kristallisieren in zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen. Die thermodynamisch stabile Modifikation ist das β -Kupferphthalocyanin, es entsteht bei Temperaturen oberhalb von 210°C und bildet nadelförmige Kristalle. Die α -Modifikation bildet hingegen würfelförmige Kristalle. Beide Modifikationen lassen sich als gestapelte Schichten mit unterschiedlicher Verkipfung beschreiben. Die ebenen Moleküle liegen mit ihrer flachen Seite übereinander, wobei die relative Position zweier benachbarter Moleküle in solchen gestapelten Schichten bei den beiden Modifikationen etwas unterschiedlich ist, wie in Abbildung 7.2 gezeigt. Jeweils benachbarte, gestapelte Schichten sind entgegengesetzt verkippt, so dass ein Fischgrätenmuster entsteht. Die Verkipfung ist im Falle der β -Modifikation $45,8^\circ$ und bei der α -Modifika-

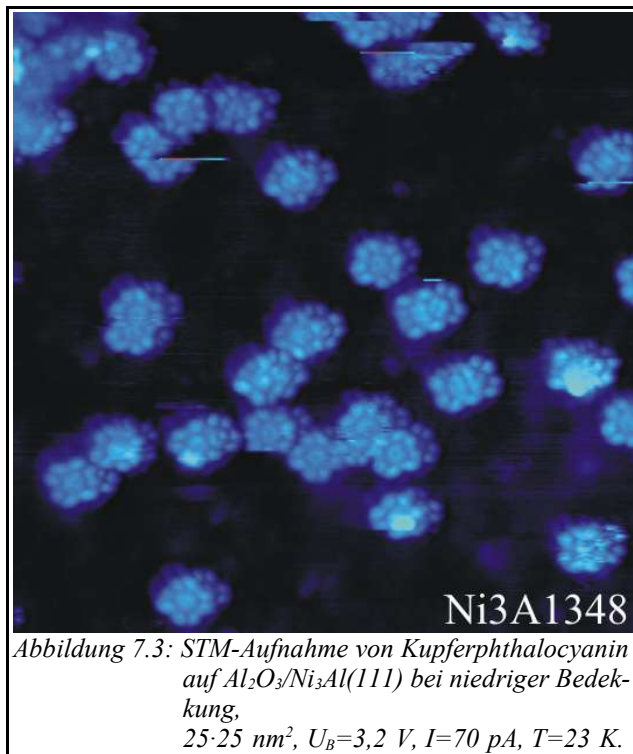


7 Kupferphthalocyanin auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$

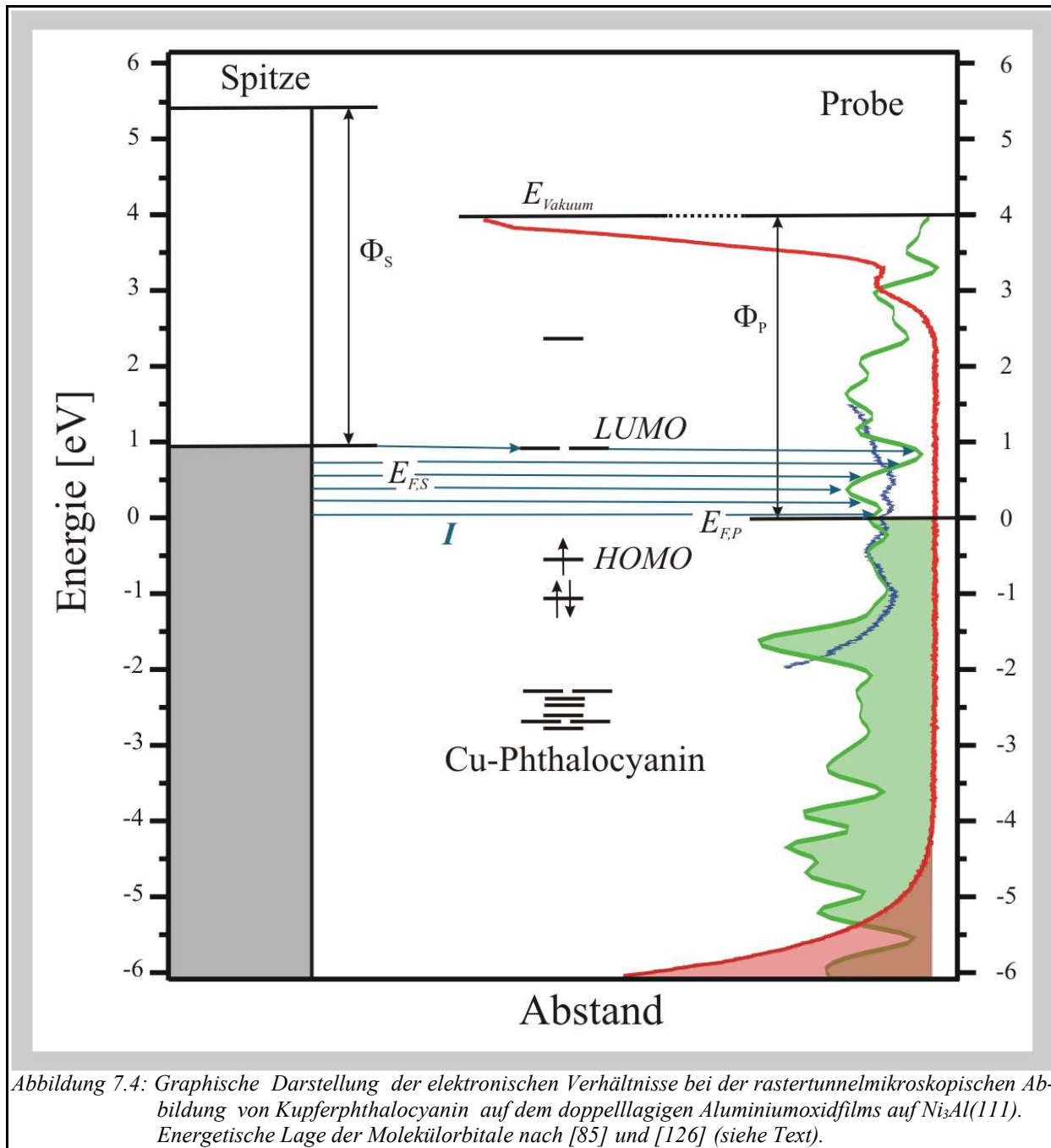
on $26,5^\circ$, weshalb auch die relative Verschiebung zweier benachbarter Moleküle zueinander innerhalb einer gestapelten Schicht beim β -Kupferphthalocyanin größer ist. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Molekülen innerhalb einer gestapelten Schicht beträgt bei der α -Modifikation 0,34 nm.

7.2 STM-Messungen bei niedriger Kupferphthalocyaninbedeckung

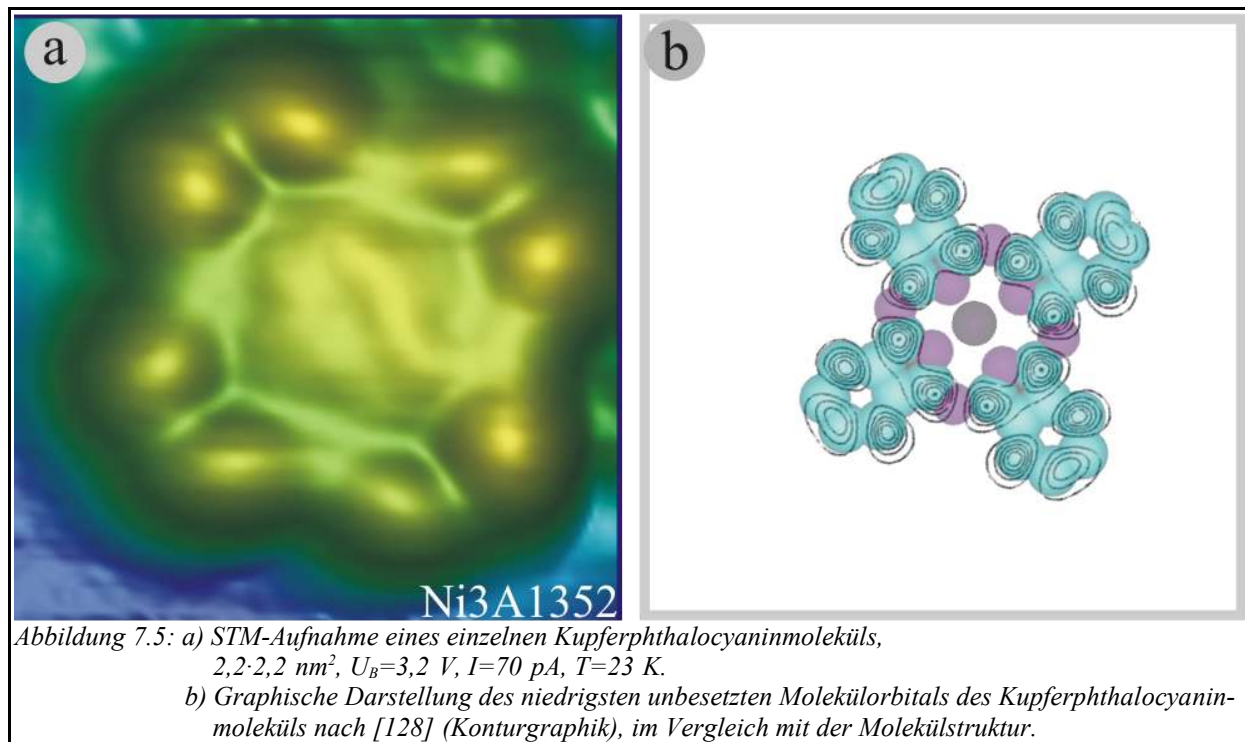
Kupferphthalocyanin lässt sich zerstörungsfrei sublimieren und besitzt bei Raumtemperatur einen sehr niedrigen Dampfdruck, weshalb es sich ausgezeichnet für Aufdampfexperimente im Ultrahochvakuum eignet. Eine Motivation für diese Experimente war, zu untersuchen, ob der bei den unterschiedlichen Metallen gefundene, wachstumssteuernde Templateffekt der Oxidüberstruktur auch die Nukleation und das Wachstum organischer Moleküle beeinflusst, und sich so geordnete Molekülschichten auf einer Oxidoberfläche präparieren lassen. Zunächst wurden geringe Bedeckungen im Submonolagenbereich präpariert. Die Proben temperatur während des Aufdampfens betrug 130 K. Abbildung 7.3 zeigt eine STM-Aufnahme einer solchen niedrigen Bedeckung. Die einzelnen Moleküle werden mit submolekularer Auflösung abgebildet. Es hat den Anschein, als würden nicht einzelne Moleküle, sondern Ansammlungen von Molekülen auf der Oberfläche vorliegen. Bei genauer Betrachtung erweist sich dies jedoch als ein Spitzeneffekt. Es fällt nämlich auf, dass Moleküle, die die gleiche Orientierung zur Unterlage haben, mit den exakt gleichen „Schatten“ abgebildet werden, was sehr für eine Doppelspitze spricht. Leider treten solche Spitzeneffekte bei der Abbildung dieser Moleküle recht häufig auf, was aber auch bei Kupferphthalocyanin auf Aluminiumoxid auf NiAl(110) der Fall ist [125]. Man kann also davon ausgehen, dass bei solchen Bedeckungen einzelne Moleküle, isoliert voneinander, auf dem Oxid-



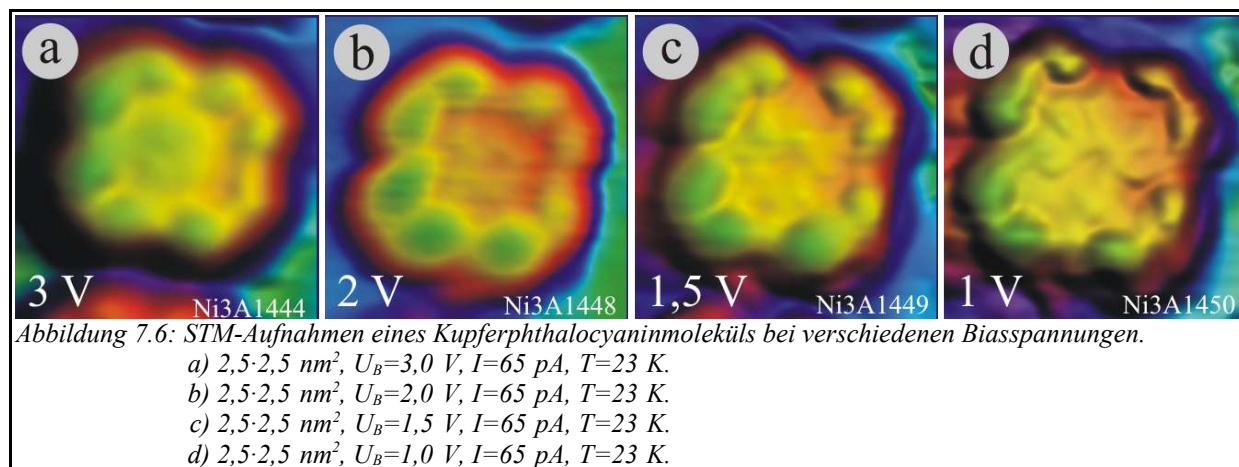
film sitzen. Dabei kann kein Einfluss der Oxidüberstruktur auf das Nukleationsverhalten festgestellt werden. Die Moleküle sind regellos über die Oberfläche verteilt, es wird kein bevorzugter zwischenmolekularer Abstand gefunden. Die Moleküle liegen ausnahmslos mit ihrem ausgedehnten π -Elektronensystem eben auf der Oberfläche. Ihre D_{4h} -Symmetrie ist deutlich erkennbar. Generell kann man sagen, dass die Moleküle nur äußerst schwach mit der Oxidoberfläche wechselwirken, denn nach kurzem Erwärmen der Probe auf lediglich 370 K, kann kein Molekül mehr auf der Oberfläche gefunden werden. Dies spricht für eine Physisorption des Kupferphthalocyanins auf der Oxidoberfläche. Liao et al. [126] haben die energetische Lage der wichtigsten Molekülorbitale des isolierten Kupferphthalocyanins, bezogen



auf das Vakuumniveau, berechnet. Aufgrund der Tatsache, dass das Molekül lediglich schwach auf der Oberfläche physisorbiert, kann man davon ausgehen, dass, ähnlich wie beim $5_{1/2}$ und $5_{3/2}$ -Zustand des physisorbierten Xenons [127], nahezu keine substratinduzierte, chemische Verschiebung der Energieniveaus vorliegt. Die mittels PAX (Photoelektronenspektroskopie an adsorbiertem Xenon) ermittelte Austrittsarbeit des Oxidfilms [85] beträgt 4,0 eV. Setzt man nun dieses durch die lokale Austrittsarbeit festgelegte Vakuumniveau mit dem Vakuumniveau der theoretischen MO-Berechnungen gleich, so lassen sich die energetischen Lagen der berechneten Molekülorbitale, wie in Abbildung 7.4 zu sehen, in das bereits in Abschnitt 5.3.3 erläuterte Schema der elektronischen Zustände bei der rastertunnelmikroskopischen Abbildung des Oxidfilms



einzeichnen. Relaxationseffekte beeinflussen, anders als bei der Photoelektronenspektroskopie, die energetische Lage der Orbitale des adsorbierten Moleküls im Vergleich zu denen des gasförmigen Moleküls nicht, da natürlich keine positiv geladenen Lochzustände erzeugt werden. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) liegt unterhalb des FERMI-Niveaus der Probe. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupfers, welches, wegen der energetischen Aufspaltung der d-Orbitale des Kupfers im quadratischen Ligandenfeld, das d-Orbital mit der höchsten energetischen Lage ist. Demzufolge ist dieses Orbital wegen der d^9 -Konfiguration von Cu^{2+} einfach besetzt. Aufgrund der einfachen Besetzung ist eine Beteiligung dieses Orbitals am Tunnelprozess grundsätzlich denkbar, wegen seines d-Charakters und seiner Symmetrie (keine z-Komponente) aber sehr unwahrscheinlich. Aufgrund seiner energetischen Lage kann dies, wenn überhaupt, allerdings nur bei Biasspannungen unterhalb von $-0,7 \text{ V}$ der Fall sein. Im Bereich positiver Biasspannungen zwischen 0 und $0,9 \text{ V}$ befindet sich kein Molekülorbital. Dies erklärt, warum bei solchen Biasspannungen die Abbildung der Moleküle nicht gelingt. Es ist sogar so, dass bei solchen Tunnelbedingungen keine stabilen STM-Aufnahmen möglich sind, was daran liegen könnte, dass die Moleküle von der Spitze weggeschoben werden. Bei $0,9 \text{ V}$ liegt das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Bei dieser und höheren Biasspannungen ist also eine Beteiligung des LUMO am Tunnelprozess möglich. Die Ladungsdichteverteilung des LUMO wurde von SHARP et al. [128] nach der HÜCKEL-Methode berechnet, sie ist in Abbildung 7.5-b als Konturgraphik, zusammen mit einem Strukturmodell des Kupferphthalocyanins, gezeigt. Ein Vergleich mit dem gemessenen STM-Bild in Abbildung 7.5-a zeigt, dass in der STM-Aufnahme die wesentlichen geometrischen Details des LUMO abgebildet werden. Insbesondere das Minimum der Ladungsdichte im Zentrum des LUMO, spiegelt sich auch in der STM-Aufnahme wider. Abweichungen zwischen der Ladungsdichteverteilung des LUMO des freien Mole-



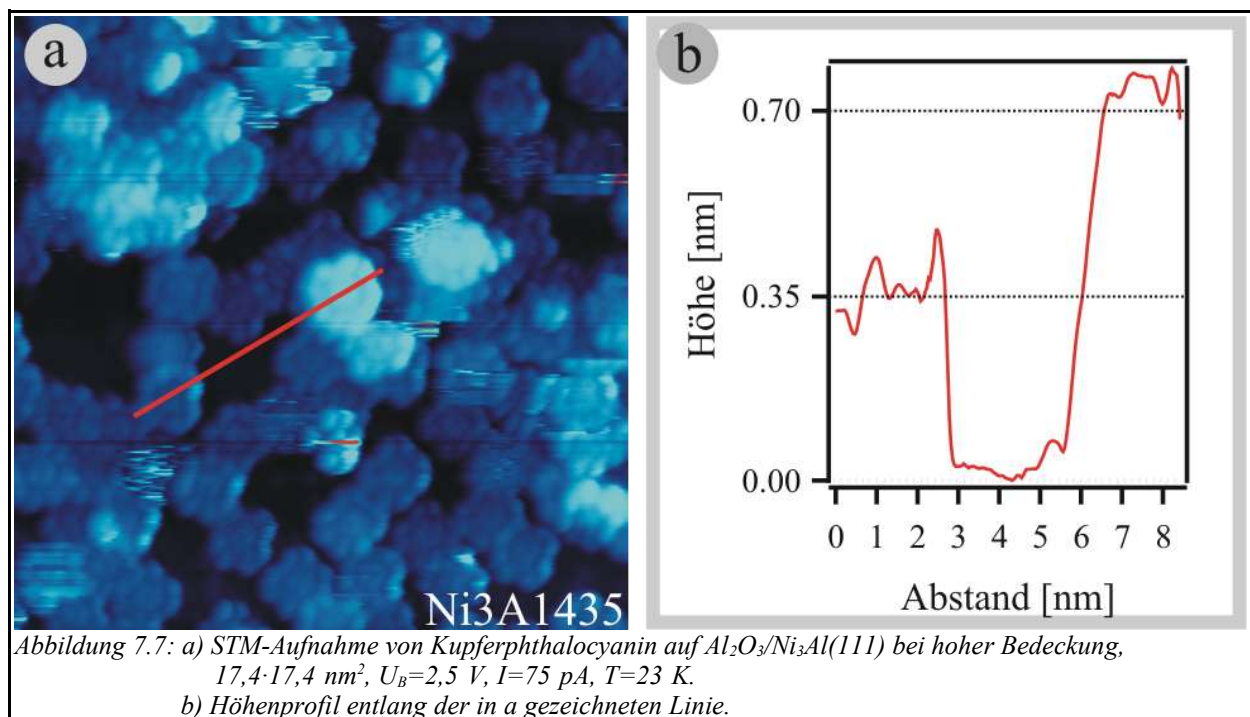
küls, von der im STM abgebildeten, könnten durch die Physisorption verursacht sein. Man bedenke, dass die Physisorption an einer Oberfläche letztlich eine Symmetriereduktion darstellt, was sich auch in der Geometrie der Molekülorbitale widerspiegeln muss. Die STM-Aufnahme zeigt große Ähnlichkeit mit von SAUTET et al. theoretisch berechneten STM-Bildern von Kupferphthalocyanin auf $\text{Cu}(100)$ [129]. Das Strukturmodell in Abbildung 7.5-b steht im korrekten Größenverhältnis zur STM-Aufnahme in Abbildung 7.5-a. Es fällt auf, dass das Molekül in der STM-Aufnahme deutlich größer abgebildet wird, als die intramolekularen Atompositionen vermuten lassen. Dies ist ein Phänomen, welches sehr häufig bei der rastertunnelmikroskopischen Abbildung organischer Moleküle beobachtet wird [129]. Es wird damit erklärt, dass der Überlapp zwischen Spitzen- und Molekülorbitalen auch bei größerem lateralen Abstand nicht null ist, so dass die Molekülorbitale auch dann am Tunnelprozess beteiligt sind, wenn die Spitze nicht exakt über dem Molekül steht.

Abbildung 7.6 zeigt STM-Aufnahmen eines Moleküls bei verschiedenen Biasspannungen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der STM-Aufnahme bei 3 V und der bei 2 V ist nicht zu erkennen. Auch die Aufnahmen bei 1,5 V und 1 V zeigen die selben submolekularen Details. Auffällig ist lediglich, dass das Molekül bei kleineren Biasspannungen größer erscheint, was aber durch den größeren Überlapp zwischen Spitzenorbitalen und dem LUMO erklärt werden kann. Man bedenke, dass der Abstand zwischen Spitze und Probe bei geringeren Biasspannungen und gleichem Tunnelstrom kleiner ist. Im untersuchten Biasspannungsbereich zwischen 1 und 3 V, besteht also keine wesentliche Abhängigkeit der Abbildungseigenschaften des Kupferphthalocyanins von der Biasspannung. Spätestens bei Biasspannungen über 2,5 V sollten aber auch noch andere Orbitale als das LUMO am Tunnelprozess beteiligt sein, was sich aber nicht auf den STM-Aufnahmen bemerkbar macht. Der Großteil des Tunnelstroms fließt demnach, auch bei Biasspannungen deutlich über 0,9 V, über das LUMO des Moleküls. QIU et al. [130] konnten durch tunnelspektroskopische Messungen an einzelnen Kupferphthalocyaninmolekülen auf dem System Aluminiumoxid auf $\text{NiAl}(110)$ zeigen, dass erst oberhalb einer Biasspannung von etwa 1 V ein messbarer Beitrag von Molekülzuständen zum Tunnelstrom erfolgt, was die hier angestellten Überlegungen zur energetischen Lage des LUMO bestätigt, da die Austrittsarbeit des Oxidfilms auf $\text{NiAl}(110)$ wenig von der des Aluminiumoxidfilms auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ abweichen sollte.

7.3 STM-Messungen bei hoher Kupferphthalocyaninbedeckung

Zur Herstellung organischer Halbleiterbauelemente sind natürlich Schichten im Submonolagenbereich nicht relevant, sondern es sind Schichtdicken von vielen Monolagen notwendig, allein schon, um die notwendigen Kontaktierungen realisieren zu können. Der Aluminiumoxidfilm auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ bietet nun die Möglichkeit, das Wachstumsverhalten von Kupferphthalocyanin oder anderer organischer Moleküle auf einer Aluminiumoxidoberfläche zu studieren.

Um nun erste Aussagen über das Wachstumsverhalten von Kupferphthalocyanin auf dieser Oxidoberfläche machen zu können, wurde die Kupferphthalocyaninbedeckung auf schätzungsweise etwas mehr als eine Monolage erhöht. Die Proben temperatur während des Aufdampfens betrug weiterhin 130 K. In Abbildung 7.7 ist das Ergebnis eines solchen Aufwuchsprozesses zu sehen. Man erkennt deutlich, dass, bevor sich eine geschlossene Monolage gebildet hat, das Wachstum in der zweiten Lage beginnt. Dies ist natürlich eine schlechte Voraussetzung, wenn langreichweitig geordnete Schichten erzeugt werden sollen. Aus thermodynamischer Sicht lässt sich dieses Verhalten dadurch erklären, dass die Wechselwirkung des Kupferphthalocyanin mit der Oberfläche geringer ist, als die Wechselwirkung der einzelnen Moleküle untereinander. Gleichwohl kann man natürlich nicht davon ausgehen, dass die so erhaltenen Kupferphthalocyaninfilme eine thermodynamische Gleichgewichtssituation darstellen. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden bei Molekülen mit einem ausgedehnten, planaren π -Elektronensystem oft durch die Wechselwirkung ihrer π -Elektronensysteme miteinander („ π -stacking“) bestimmt, was auch in vielen Fällen ihre Kristallstrukturen erklärt. Diese Art Wechselwirkung scheint auch hier vorzuliegen, da auch die Moleküle in der zweiten Lage, genauso wie die in der ersten, eben zur Oxidoberfläche liegen, so dass eine optimale Wechselwirkung der π -Elektronensysteme der Moleküle in den unterschiedlichen Lagen ermöglicht wird. Das in Abbildung 7.7-b dargestellte Höhenprofil verdeutlicht, dass die bei einer Biasspannung von 3,2 V gemessene Höhendifferenz zwischen



7 Kupferphthalocyanin auf Al₂O₃/Ni₃Al(111)

den Molekülen in der ersten und zweiten Lage von etwa 0,35 nm ziemlich genau dem Molekül-
abstand von 0,34 nm [124] in den gestapelten Schichten des α -Kupferphthalocyanins entspricht,
so dass man von einer ähnlichen Wechselwirkungsstärke ausgehen kann.

Interessant ist, dass auch die Moleküle in der zweiten Lage mit gleicher Qualität der submoleku-
laren Auflösung abgebildet werden, wie die in der ersten. LIPPEL et al. [122] haben hingegen be-
richtet, dass weder auf einem Cu(100)-, Si(111)- noch auf einem Au(111)-Substrat die Abbil-
dung von Kupferphthalocyanin in der zweiten Lage mit dem STM gelingt. Es bietet sich also hier
die Möglichkeit, das Wachstum über das in der ersten Lage hinaus mit dem STM mit hoher Prä-
zision zu untersuchen. Eine bevorzugte relative Orientierung der Moleküle in der zweiten Lage,
zu der von denen der ersten, wird nicht beobachtet. Auch die Orientierung der Moleküle in der
zweiten Lage scheint also zufällig zu sein. Man kann davon ausgehen, dass eine Abhängigkeit
des Ergebnisses solcher Aufdampfexperimente von den Aufdampfbedingungen (Probentempera-
tur und Fluss) vorliegt. Die Tatsache, dass die Moleküle der zweiten Lage ebenfalls planar zur
Oberfläche aufwachsen, lässt hoffen, dass bei geeigneter Wahl der Aufdampfparameter planare,
wenn auch nicht unbedingt kristallin geordnete, Kupferphthalocyaninfilm präpariert werden
können.

8

Zusammenfassung und Ausblick

In Abschnitt 2 wurde der Aufbau des zur Messung der hier gezeigten Ergebnisse verwendeten Tieftemperaturrastertunnelmikroskops detailliert beschrieben. Hierbei ist besonderer Wert auf die Erfassung aller zum Bau eines Scankopfes erforderlichen Informationen gelegt worden. Mit Hilfe dieser Beschreibung sollte es möglich sein, im Bedarfsfall weitere Scanköpfe zu produzieren, oder eventuelle Fehlfunktionen des Gerätes aufgrund von Kabelbrüchen oder ähnlichem zu beheben.

Nach einer kurzen Beschreibung der verwendeten Messmethoden, und der Vorstellung einiger Testmessungen an Graphit und Gold-(111) in den Kapiteln 3 und 4, erfolgte in Kapitel 5 die ausführliche Erläuterung von Messungen an einer reinen $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche, sowie an einem doppelagigen Aluminiumoxidfilm auf diesem Substrat. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die langreichweitige, hexagonale Überstruktur des Oxidfilms kommensurabel zum Substrat ist. Dies gelang, weil die Abbildung des Substrats mit atomarer Auflösung durch den Oxidfilm hindurch glückte. So konnte, aufgrund der sehr geringen Drift des Rastertunnelmikroskops, die exakte strukturelle Beziehung zwischen der Oxidüberstruktur und dem Substrat ermittelt werden. Der mittels STM gefundene, strukturelle Zusammenhang, wurde durch SPA-LEED-Messungen bestätigt, so dass er nun als gesichert gelten kann. Weiterhin konnte durch Vergleich von tunnel-spektroskopischen Messungen mit der theoretisch berechneten Zustandsdichte der reinen $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche gezeigt werden, dass innerhalb der Bandlücke des Oxidfilms die elektronischen Eigenschaften des Systems vom reinen Substrat bestimmt werden, und der Oxidfilm im Wesentlichen den Tunnelprozess nicht beeinflusst, wodurch die Möglichkeit der Abbildung des Substrats mit atomarer Auflösung durch den Film hindurch verstanden werden kann. Die STM-Messungen ergaben weiterhin, dass die langreichweitige Ordnung des Substrats unter dem Oxidfilm deutlich besser ist, als auf der nicht oxidierten, reinen $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche. Des Weiteren wurden Hinweise dafür gefunden, dass die Struktur des Oxidfilms an den Koinzidenzpunkten einen strukturellen Punktdefekt aufweist. Es gibt keine Hinweise auf dichtest gepackte Sauerstofflagen innerhalb des Oxidfilms, so dass die langreichweitige Oxidüberstruktur nicht das Ergebnis einer Überlagerung zweier primitiver hexagonaler Gitter (Sauerstofflage und Substratgitter) im Sinne einer Moiré-Struktur sein kann. Aufgrund der fehlenden hexagonalen Ordnung der Sauerstofflagen des Films, erübrigt sich jeder Vergleich der Struktur des Films mit bekannten Volumenaluminiumoxidstrukturen. Es konnte gezeigt werden, dass der Oxidfilm mit Terrassengrößen von bis zu 200-300 nm präpariert werden kann, wobei allerdings, mit wechselnden Anteilen zwischen 5 und 20%, eine zum Substrat in allen Richtungen inkommensurable Phase des Oxidfilms auftritt, deren elektronische Eigenschaften deutlich von denen der kommensurablen Phase abweichen. Eine Aufklärung der atomaren Struktur des Films ist vermutlich nur durch theoretische Rechnungen möglich, die wegen der Größe der Einheitszelle allerdings ver-

8 Zusammenfassung und Ausblick

mutlich extrem aufwendig sein werden.

In Kapitel 6 sind schließlich Wachstumsstudien von Eisen auf dem Aluminiumoxidfilm auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ vorgestellt worden. Die Koinzidenzpunkte stellen, wie generell für Punktdefekte auf Oxidoberflächen angenommen, bevorzugte Nukleationszentren dar. Daneben nukleiert das Eisen, mit einer etwas geringeren Präferenz, an den anderen „Netzwerkstruktur“-Mulden, so dass bei größeren Bedeckungen eine im Wesentlichen von der „Netzwerkstruktur“ bestimmte hexagonale Clusteranordnung mit einem Clusterabstand von 2,4 nm entsteht. Eine systematische Untersuchung des Wachstumsverhaltens als Funktion der Aufdampfbedingungen, um noch bessere Bedingungen für das Wachstum hexagonaler Eisenclusteranordnungen zu finden, stellt eine Aufgabe für die Zukunft dar. Man muss allerdings anmerken, dass solche systematischen Wachstumsstudien mit der hier vorgestellten Apparatur, wegen des recht aufwendigen Probentransfers, äußerst zeitaufwendig sind. Die beobachtete Biasspannungsabhängigkeit der Clusterabbildungseigenschaften konnte mit diversen DOS-Beiträgen korreliert und erklärt werden. Tunnelspektroskopische Messungen an einzelnen Eisenclustern haben sich als schwierig erwiesen. Ein Beitrag des unbesetzten Eisen sp -Bandes konnte in den Spektren nachgewiesen werden.

Im letzten Abschnitt wurden erste Wachstumsstudien des organischen Moleküls Kupferphthalocyanin auf dem Oxidfilm erläutert. Der Oxidfilm übt, jedenfalls bei den hier untersuchten Wachstumsbedingungen, keinen Templateffekt auf das Wachstum der Moleküle aus. Eine Abbildung der Moleküle gelingt mit submolekularer Auflösung. Bei höheren Bedeckungen gelingt dies sogar in der zweiten Lage, was systematische Wachstumsstudien mittels STM über den Monolagenbereich hinaus grundsätzlich ermöglicht. Es gilt jedoch auch hier das bereits für die noch durchzuführenden, systematischen Wachstumsstudien des Eisens Gesagte. Ein sehr interessantes Experiment, mit dem der Ordnungsgrad der Kupferphthalocyaninfilme eventuell verbessert werden könnte, wäre zunächst ein Aufwachsen geringer Mengen Palladium, so dass jeder Koinzidenzpunkt mit einem kleinen Palladiumcluster belegt ist, und ein anschließendes Aufdampfen von Kupferphthalocyanin. Es ist durchaus vorstellbar, dass unter diesen Voraussetzungen eine bevorzugte Nukleation der Moleküle an den Koinzidenzpunkten erfolgt. Hierzu müsste allerdings ein zweiter Verdampfer an die Präparationskammer angebracht werden.

Das laterale und vertikale Auflösungsvermögen des hier aufgebauten Rastertunnelmikroskops ist ausgezeichnet, auch das Signal-Rausch-Verhältnis der spektroskopischen Strom-Spannungskurven, sowie die Driftstabilität, sind hervorragend. Eine Herausforderung für die Zukunft ist die Durchführung inelastischer tunnelspektroskopischer Messungen an einzelnen, adsorbierten Molekülen. Hierbei sollte allerdings zunächst mit einem System begonnen werden, dessen inelastische Verluste bereits bekannt und hinreichend untersucht sind, um den Umgang mit dieser Technik gründlich zu lernen, und die Leistungsfähigkeit des Gerätes auf diesem Gebiet richtig einschätzen zu können. Ein erster Schritt wäre zum Beispiel die Reproduktion der Ergebnisse von LAUHON et al. [131]. In dieser Arbeit konnte die C-O-Streckschwingung von auf $\text{Cu}(001)$ adsorbiertem Kohlenmonoxid in den Tunnelspektren nachgewiesen werden. Erst wenn die Reproduktion dieser oder ähnlicher Ergebnisse in entsprechender Qualität gelungen ist, ist eine Untersuchung unbekannter Systeme mit dieser Methode sinnvoll.

Literaturverzeichnis

- 1) Ergebnis einer Recherche bei Scifinder Scholar zum Thema "oxide surface".
- 2) J.M. Thomas, W.J. Thomas; Principles and Practice of heterogeneous catalysis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1997).
- 3) M. Bäumer, H.J. Freund; Progr. in Surf. Sci. **61** (1999) 127.
- 4) C.R. Henry; Surf. Sci. Rep. **31** (1998) 231.
- 5) D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony; J. Appl. Phys. **89** (2001) 5243.
- 6) A. Rosenhahn; Dissertation, Universität Bonn (2000).
- 7) C. Becker, J. Kandler, H. Raaf, R. Linke, T. Pelster, M. Dräger, M. Tanemura, K. Wandelt; J. Vac. Sci Technol. A **16** (3) (1998) 1000.
- 8) T. Maroutian, S. Degen, C. Becker, K. Wandelt, R. Berndt; Phys. Rev. B **68** (2003) 155414.
- 9) S. Degen; Diplomarbeit, Bonn (2001).
- 10) S. Degen, C. Becker, K. Wandelt; Faraday Discuss. **125** (2003) 343.
- 11) Informationsbroschüre "Molybdän" der Firma Metallwerk Plansee GmbH; A-6600 Reutte
- 12) B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho; Rev. Sci. Instrum. **70** (1999) 137.
- 13) K. Besocke; Surf. Sci. **181** (1987) 145.
- 14) U. Müller; Anorganische Strukturchemie; Teubner Verlag Stuttgart (1996).
- 15) Datenblatt zu Piezokristall-Typ *EBL#2* der Firma Staveley Sensors [N].
- 16) Informationsbroschüre "Aluminiumoxidkeramik" der Firma Dynamic Ceramic LTD, Weston Road, Crewe, CW1 6UA; UK.
- 17) www.lakeshore.com.
- 18) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel; Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 57; **50** (1983) 120.
- 19) H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger (ed.); Scanning Tunneling Microscopy I-III, (Springer, Heidelberg, 1994-1996).
- 20) J. Bardeen; Phys. Rev. Lett. **6** (1961) 57.
- 21) J. Tersoff, D.R. Hamann; Phys. Rev. B **31** (1985) 805.
- 22) J. Tersoff, D.R. Hamann; Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1998.
- 23) N.D. Lang; Phys. Rev. B **34** (1986) 5947.
- 24) M. Henzler, W. Göpel; Oberflächenphysik des Festkörpers; Teubner Verlag, Stuttgart (1994).
- 25) <http://134.34.144.11/LockIn/lip190/intro.pdf> ("Advanced Lab Lock-In Project" der Universität Ulm, © Dr. M. Stachel.)
- 26) J.M. Soler, A.M. Baro, N. Garcia, H. Rohrer; Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 444.
- 27) H.W.M. Salemink, P. Batra, H. Rohrer, E. Stoll, E. Weibel; Surf. Sci. **181** (1987) 139.
- 28) A.F. Hollemann, E. Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Verlag Walter de Gruyter, Berlin (1995).
- 29) D. Tomanek, S.G. Louie; Phys. Rev. B **37** (1988) 8327.
- 30) G. Boato, P. Cantini, C. Guidi, R. Tatarek, G.P. Felcher; Phys. Rev. B **20** (1979) 3957.
- 31) J. Perdureau, J.P. Biberian, G.E. Rhead; J. Phys. F **4** (1974) 798.
- 32) Ch. Wöll, S. Chiang, R.J. Wilson, P.H. Lippel; Phys. Rev. B **39** (1989) 7988.
- 33) J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R.J. Behm; Phys. Rev. B **42** (1990) 9307.

Literaturverzeichnis

- 34) N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990).
- 35) "Comprehensiv Inorganic Chemistry", Vol. 1, Pergamon Press (1973).
- 36) P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings; J. Appl. Cryst. **20** (1987) 79.
- 37) S. Blonski, S.H. Garofalini; Surf. Sci. **295** (1993) 263.
- 38) P. Guenard, G. Renaud, A. Barbier, M. Gautier-Soyer; Surf. Rev. Lett. **5** (1997) 321.
- 39) C.C. Chang; J. Appl. Phys. **39** (1968) 5570.
- 40) T.M. French, G.A. Somorjai; J. Phys. Chem. **74** (1970) 2489.
- 41) G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, A. Bourret; Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1825.
- 42) I. Vilfan, F. Lancon, J. Villain; Surf. Sci. **392** (1997) 62.
- 43) R. Di Felice, J.E. Northrup; Phys. Rev B **60** (1999) R16287.
- 44) M. Gaultier, J.P. Durand, L. Pham Van, M.J. Guittet; Surf. Sci. **250** (1991) 71.
- 45) C. Barth, M. Reichling; Nature **414** (2001) 54.
- 46) J. Ahn, J.W. Rabalais; Surf. Sci. **388** (1997) 121.
- 47) V. Coustet, J. Jupille; Surf. Sci. **307-309** (1994) 1161.
- 48) I. Vilfan, T. Deutsch, F. Lancon, G. Renaud; Surf. Sci. **505** (2002) L.215.
- 49) B. Gumhalter, M. Milun, K. Wandelt; Selected Studies of Adsorption on Metal and Semiconductor Surfaces; German-Yugoslav-Cooperation in scientific research and technological development, Forschungszentrum Jülich (1990).
- 50) F.P. Fehlner; Low-Temperature Oxidation, Wiley, New York, 1985.
- 51) R. Franchy; Surf. Sci. Rep. **38** (2000) 195.
- 52) N. Cabrera, N.F. Mott; Rep. Progr. Phys. **12** (1948-1949) 163.
- 53) N.F. Mott; Trans. Faraday Soc. **43** (1947) 429.
- 54) A. Stierle, F. Renner, R. Treitel, H. Dosch, W. Drube, B.C. Cowie; Science **303** (2004) 1652.
- 55) O. Bikondoa del Barrio; "Structural properties of oxide thin films on alloys", Dissertation, Universität Bilbao (2003).
- 56) S. Degen, A. Krupski, M. Kralj, A. Langner, C. Becker, M. Sokolowski, K. Wandelt; Surf. Sci. **576** (2005) L57.
- 57) R.M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach; Surf. Sci. **259** (1991) 235.
- 58) A. Rosenhahn; mündliche Mitteilung.
- 59) U. Bardi, A. Atrei, G. Rovida; Surf. Sci. Lett. **239** (1990) L511.
- 60) P.J. Chen, D.W. Goodman; Surf. Sci. Lett. **312** (1994) L767.
- 61) G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shishkin, L. Köhler, P. Varga; Science **308** (2005) 1440.
- 62) K. Wandelt; Surf. Sci. Rep. **2** (1982) 1.
- 63) C.W.B. Martinson, S.A. Flodström, J. Rundgren, P. Westrin; Surf. Sci. **89** (1979) 102.
- 64) P. Hofmann, K. Horn, A.M. Bradshaw, K. Jacobi; Surf. Sci. **82** (1979) L610.
- 65) H. Brune, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, J. Wiechers, R.J. Behm; J. Chem. Phys **99** (3) (1993) 2128.
- 66) J. Trost, H. Brune, J. Wintterlin, R.J. Behm, G. Ertl; J. Chem. Phys. **108** (4) (1998) 1740.

Literaturverzeichnis

- 67) Y. Wu, E. Garfunkel, T.E. Madey; *J. Vac. Sci. A* **14** (4) (1996) 2554.
- 68) J.E. Boggio, H.E. Farnsworth; *Surf. Sci.* **1** (1964) 399.
- 69) M.C. Wu, D.W. Goodman; *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 9874.
- 70) H. Graupner, L. Hammer, K. Heinz, D.M. Zehner; *Surf. Sci.* **380** (1997) 335.
- 71) H. Isern, G.R. Castro; *Surf. Sci.* **211/212** (1989) 865.
- 72) B.G. Frederick, G. Apai, T.H. Rhodin; *Surf. Sci.* **244** (1991) 67.
- 73) M. Liehr, P.A. Thiry, J.J. Pireaux, R. Caudano; *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 953.
- 74) Th. Bertrams, A. Brodde, H. Neddermeyer; *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (3) (1994) 2122.
- 75) J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.J. Freund, Th. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller; *Surf. Sci.* **318** (1994) 61.
- 76) M. Kulawik, N. Nilius, H.-P. Rust, H.J. Freund; *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 256101-1.
- 77) M. Klimenkow, S. Nepijko, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund; *Surf. Sci.* **385** (1997) 66.
- 78) M. Frank, K. Wolter, N. Magg, M. Heemeier, R. Kühnemuth, M. Bäumer, H.-J. Freund; *Surf. Sci.* **492** (2001) 270.
- 79) R.L. Strong, B. Firey, F.W. de Wette, J.L. Erskine; *Phys. Rev. B* **26** (1982) 3483.
- 80) M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, 2. Auflage, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1958).
- 81) D. Sondericker, F. Jona, P.M. Marcus; *Phys. Rev. B* **34** (1986) 6770.
- 82) S.G. Addepalli, B. Ekstrom, N.P. Magtoto, J.S. Lin, J.A. Kelber; *Surf. Sci.* **442** (1999) 385.
- 83) L. Jurczyszyn, A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, K. Wandelt; *Phys. Rev. B* **68** (2003) 115425.
- 84) L. Jurczyszyn, unveröffentlichtes Ergebnis.
- 85) J. Kandler, Dissertation, Universität Bonn (1997).
- 86) A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, K. Wandelt; *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (2000) 1923.
- 87) U. Bardi, A. Atrei, G. Rovida; *Surf. Sci.* **268** (1992) 87.
- 88) A. Langner, mündliche Mitteilung.
- 89) M.E. Innocenzi, R.T. Swimm, M. Bass, R.H. French, A.B. Villaverde, M.R. Kokta; *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 7542.
- 90) A. Rosenhahn, J. Schneider, J. Kandler, C. Becker, K. Wandelt; *Surf. Sci.* **433-435** (1999) 705.
- 91) S. Andersson, P. A. Brühwiler, A. Sandell, M. Frank, J. Libuda, A. Giertz, B. Brena, A.J. Maxwell, M. Bäumer, H.J. Freund, N. Martensson; *Surf. Sci.* **442** (1999) L964.
- 92) Y.N. Xu, Z.Q. Gu, X.F. Zhong, W.Y. Ching; *Phys. Rev. B* **56** (1997) 7277.
- 93) H. Iwasaki, K. Sudoh; *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 7496.
- 94) N. Nilius, M. Kulawik, H.P. Rust, H.J. Freund; *Phys. Rev. B* **69** (2004) 121401 (R).
- 95) S. Schintke, S. Messerli, M. Piretta, F. Patthey, R. Libioulle, M. Stengel, A. DeVita, W.D. Schneider; *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 276801.
- 96) C. Li, R. Wu, C.L. Fu, A.J. Freeman; *Phys. Rev. B* **48** (1993) 8317.
- 97) G. Butti, M.I. Trioni, H. Ishida; *Phys. Rev. B* **70** (2004) 195425.
- 98) S. Altieri, L.H. Tjeng, G.A. Sawatzky; *Phys. Rev. B* **61** (2000) 16948.
- 99) G. Bordier, C. Noguera; *Phys. Rev. B* **44** (1991) 6361.

Literaturverzeichnis

- 100) W. Moritz; persönliche Mitteilung.
- 101) C.T. Campbell; Surf. Sci. Rep. **27** (1997) 1-111.
- 102) S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G. A. Somorjai; Chem. Rev. **75** (1975) 547.
- 103) K.H. Ernst, A. Ludviksson, R. Zhang, J. Yoshihara, C.T. Campbell; Phys. Rev. B **47** (1993) 13782.
- 104) H. Cordatos, T. Bunloesin, R. J. Gorte; Surf. Sci. **323** (1995) 219.
- 105) F. Didier, J. Jupille; Surf. Sci. **307-309** (1994) 587.
- 106) D.G.V. Campen, J. Hrbek; J. Phys. Chem. **99** (1995) 16389.
- 107) J.B. Zhou, H.C. Lu, T. Gustafsson, E. Garfunkel; Surf. Sci. **293** (1993) L887.
- 108) G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH-Verlag, Weinheim (1987).
- 109) V.N.E. Robinson, J.L. Robins, Thin Solid Films **20** (1974) 155.
- 110) C. Chapon, C.R. Henry, A. Cheman; Surf. Sci. **162** (1985) 747.
- 111) C.T. Campbell, A. Ludviksson; J. Vac. Sci. Technol. A **12** (1994) 1825.
- 112) N. Berdunov, G. Mariotto, S. Murphy, K. Balakrishnan, I.V. Shvets; Phys. Rev. B **71** (2005) 113406.
- 113) A. Wiltner, Diplomarbeit Universität Bonn (2001).
- 114) K.v. Bergmann, Diplomarbeit, Universität Bonn (2000).
- 115) G. Hamm, C. Becker, C. Henry; eingereicht bei Nature Materials.
- 116) N.E. Zein, V.P. Antropov; Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 126402-1.
- 117) M. Castro; Int. J. of Quant. Chem. **64** (2) (1997) 223.
- 118) E. Riedel; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Verlag Walter de Gruyter, Berlin (1994).
- 119) L. Jurczyszyn, B. Stankiewicz; Vacuum **54** (1999) 131.
- 120) G. Witte, C. Wöll, J. Mater. Res. **19** (7) (2004) 1889.
- 121) J.K. Gimzewski, E. Stoll, R.R. Schlittler; Surf. Sci. **181** (1987) 267.
- 122) P.H. Lippel, R.J. Wilson, M.D. Miller, Ch. Wöll, S. Chiang; Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 171.
- 123) M. Stöhr, T. Wagner, M. Gabriel, B. Weyers, R. Möller; Adv. Funct. Mater. **11** (2001) 175.
- 124) A. Hoshino, Y. Takenake, H. Miyaji; Acta Cryst. B **59** (2003) 393.
- 125) W. Ho; persönliche Mitteilung.
- 126) M.S. Liao, S. Scheiner; J. Chem. Phys. **114** (2001) 9780.
- 127) K. Wandelt, Studies in Surface Science and Catalysis, 32, P. Wissmann, Ed., (Elsevier, Amsterdam 1987) 280.
- 128) J.H. Sharp, M. Abkowitz; J. Phys. Chem. **77** (1972) 477.
- 129) P. Sautet, C. Joachim; Surf. Sci. **271** (1992) 387.
- 130) X.H. Qiu, G.V. Nazin, W. Ho; Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 206102-1.
- 131) L.J. Lauhon, W. Ho; Phys. Rev. B **60** (1999) R8525.

Anhang

Anhang A: Wichtige Geräteparameter

Sputterposition:

X (Höhe)	= 43,70
Y	= 39,80
Z	= 70,00(1.0)
Winkel	= 150°

Augerposition:

X (Höhe)	= 23,00
Y	= 47,80
Z	= 95,6(0.6)
Winkel	= 90°

Übliche Probenheizparameter:

Zur Erreichung von Probertemperaturen zwischen 500 bis 1350 K, sind Filamentströme von etwa einem bis 1,65 A ausreichend. Der Emissionsstrom vom Filament zur Probe beträgt dann etwa fünf (bei 500 K) bis 70 μ A (bei 1350 K). Die Beschleunigungsspannung sollte konstant auf 350 V eingestellt werden.

Optimale Einstellung des PID-Reglers zur Probenheizung (*Eurotherm 2408*):

Prop Band	= 584 K
Integral time	= 11 s
Derivative time	= off
Cutback high	= auto
Cutback low	= auto

STM-Bewegungsparameter bei 23 K:

a) Approach

Approach Steps:	4	
Wave 1:		Wave 2:
Approach:	77 V	nicht aktiv
Retract:	77 V	
Fast Approach:	77 V	

Anhang

Fast Retract: 77 V
Adjust Amplitude: 123 V
Period: 4,0 ms

b) Retract

Approach Steps:	4	Wave 2:	
Wave 1:		Approach:	61 V
Approach:	138 V	Retract:	61 V
Retract:	138 V	Fast Approach:	61 V
Fast Approach:	138 V	Fast Retract:	61 V
Fast Retract:	138 V	Adjust Amplitude:	61 V
Adjust Amplitude:	123 V	Period:	2,0 ms
Period:	2,0 ms		

STM-Bewegungsparameter bei Raumtemperatur:

a) Approach:

Approach Steps:	3	Wave 2:	
Wave 1:		Approach:	nicht aktiv
Approach:	61 V	Retract:	
Retract:	61 V	Fast Approach:	
Fast Approach:	61 V	Fast Retract:	
Fast Retract:	61 V	Adjust Amplitude:	
Adjust Amplitude:	61 V	Period:	
Period:	4,0 ms		

b) Retract

Approach Steps:	3	Wave 2:	
Wave 1:		Approach:	nicht aktiv
Approach:	61 V	Retract:	
Retract:	61 V	Fast Approach:	
Fast Approach:	61 V	Fast Retract:	
Fast Retract:	61 V	Adjust Amplitude:	
Adjust Amplitude:	61 V	Period:	
Period:	4,0 ms		

Anhang

STM-Eichparameter bei Raumtemperatur:

Bewegung des Scanpiezokristalls in Z-Richtung pro Volt: 2,9 nm

Bewegung des Scanpiezokristalls in X- bzw. Y-Richtung pro Volt: 18,5 nm

STM-Eichparameter bei 23 K:

Die Auslenkungen des Scanpiezokristalls sind bei 23 K, verglichen mit denen bei Raumtemperatur, in Z-Richtung um den Faktor 4,2 und in X- bzw. Y-Richtung um den Faktor 3,6 geringer.

Eichparameter des Pyrometers (Modell *OPT-PL1030; IRPL 1300 CL2*) [V]:

Das Pyrometer wurde mit Hilfe eines fest an der Probe verschweißten Typ-K-Thermoelementes an einem Pt(111)-Kristall geeicht:

Probentemperatur [K]	Emissivität	Probentemperatur [K]	Emissivität
600	0,5	750	0,19
610	0,45	800	0,18
620	0,38	850	0,19
630	0,35	900	0,2
640	0,31	950	0,2
650	0,29	1000	0,19
660	0,26	1050	0,18
670	0,24	1100	0,18
680	0,23	1150	0,18
690	0,22	1200	0,19
700	0,21		

Zur Messung einer bestimmten Solltemperatur der Probe mit dem Pyrometer, muss der zu dieser Temperatur gehörende Emissivitätswert eingestellt sein.

Anhang B: Probentransferparameter

Die nachfolgende Liste beschreibt die zum Transfer der Probe auf das heliumgekühlte STM einzustellenden Manipulatorpositionen. X ist die Höhe und Y die Tiefe der Probenhalterposition. Z_1 bezeichnet die Probenhalterposition auf der 600 mm langen Manipulatorhauptachse, und Z_2 die Position der beweglichen Saphirzangenhälfte, innerhalb des 12 mm-Bewegungsspielraums der zusätzlichen Lineardurchführung, mit der die Zange geöffnet bzw. geschlossen werden kann. Die Drehdurchführung des Manipulators steht während des gesamten Probentransfers immer exakt auf 0° , da der Probenhalter nicht verkippt sein darf. Vor dem Beginn des Probentransfers, sollte unbedingt ein Widerstandsmessgerät zwischen dem Hochspannungskontakt des Probenhalters und dem entsprechenden BNC-Kabel, welches die Wolframkarbidkugeln des Scankopfes kontaktiert, geschaltet werden, so dass ein mechanischer Kontakt zwischen Laufring und Wolf-

Anhang

ramkarbidkugeln beim Ablegen des Laufrings über den elektrischen Widerstand detektiert werden kann.

X [mm]	Y [mm]	Z ₁ [mm]	Z ₂ [mm]
Startposition			
24,65	25	70	8,6
1. Lösen des Thermoelementkontaktes			
24,65	25	70	8
2. Stopp vor dem Vakuumventil und Öffnen des Vakuumventils			
24,65	25	204	8
3. Stopp vor der Kryostattür und Öffnen der Kryostattür			
24,65	25	412	8
4. Positionskorrektur vor der Kryostattür			
28,65	25	412	8
5. Position über dem STM-Scanner			
28,5	25	540,5	8
6. Korrektur der Position über dem Scanner			
28,5	29,5	540,5	8
7. Kontaktierung mit den Wolframkarbidkugeln			
24,12	29,5	540,5	8
8. Öffnen der Saphirzange			
24,12	29,5	540,5	1
9. Bewegung der rechten Zangenhälfte aus der Nut			
24,12	29,5	542,75	1
10. Bewegung nach oben			
31	29,5	542,75	1
11. Vor dem Verlassen des Kryostaten			
28,5	29,5	501	1
12. Vor dem Verlassen der STM-Kammer			
24,65	25	204	1

Nach Schritt 12 kann der Probenhalter in die STM-Kammer zurückbewegt werden. Das Schließen der Türen und des Ventils zur Präparationskammer sollte schnellstmöglich erfolgen, ebenso wie das Ausschalten der Halogenbeleuchtung. Beim Transfer der Probe von dem STM zurück in die Präparationskammer sind obige Schritte in umgekehrter Reihenfolge durchzuführen. Hat der Kryostat Raumtemperatur, so ist zu beachten, dass sich, aufgrund der Längenausdehnung des Kryostaten, das STM auf einer rund drei Millimeter tieferen Position befindet,

Anhang

weshalb dann die Höhe beim Eintritt des Probenhalters in den Kryostaten 25,5 mm betragen sollte.

Anhang C: Abschrauben der Kälteschilde vom Kryostaten

Nachdem der Kryostat von der STM-Kammer abgeschraubt und mit Hilfe der vorhandenen Krankonstruktion auf das passende Dreibein gestellt wurde, kann mit dem Abbau der Kälteschilde begonnen werden.

Zuerst müssen die zwölf Schrauben (a) des unteren Deckels des 77 K-Schildes herausgeschraubt, und der Deckel entfernt werden. Der in Abbildung A.1 sichtbare Aluminiumsteg (b) dient als Träger für zwei Umlenkrollen (c), die dem Seilzug zur Bedienung der STM-Arretierung (vgl. Abschnitt 2.4.11) die richtige Richtung geben. Zwischen den beiden Umlenkrollen ist das Edelstahlseil über eine Vespelverschraubung trennbar. Bei getrenntem Edelstahlseil lässt sich der Aluminiumsteg durch zwei seitliche Verschraubungen lösen, und der zur STM-Arretierung laufende Teil des Seils ausfädeln. Die beiden zum Öffnen und Schließen der Türen notwendigen Edelstahlseile sind mit je einer M2-Schraube mit einem an den äußeren Türen befestigten Vespelteil (vgl. Abschnitt 2.5.2) verschraubt. Diese Schraube (d) muss gelöst, und der Seilzug durch den entsprechenden Schlitz des Vespelteils ausgefädelt werden. Nun ist es möglich, das 77K-Schild durch Lösen der 18 Schrauben vom Boden des Stickstofftanks abzuschrauben. Das Her-

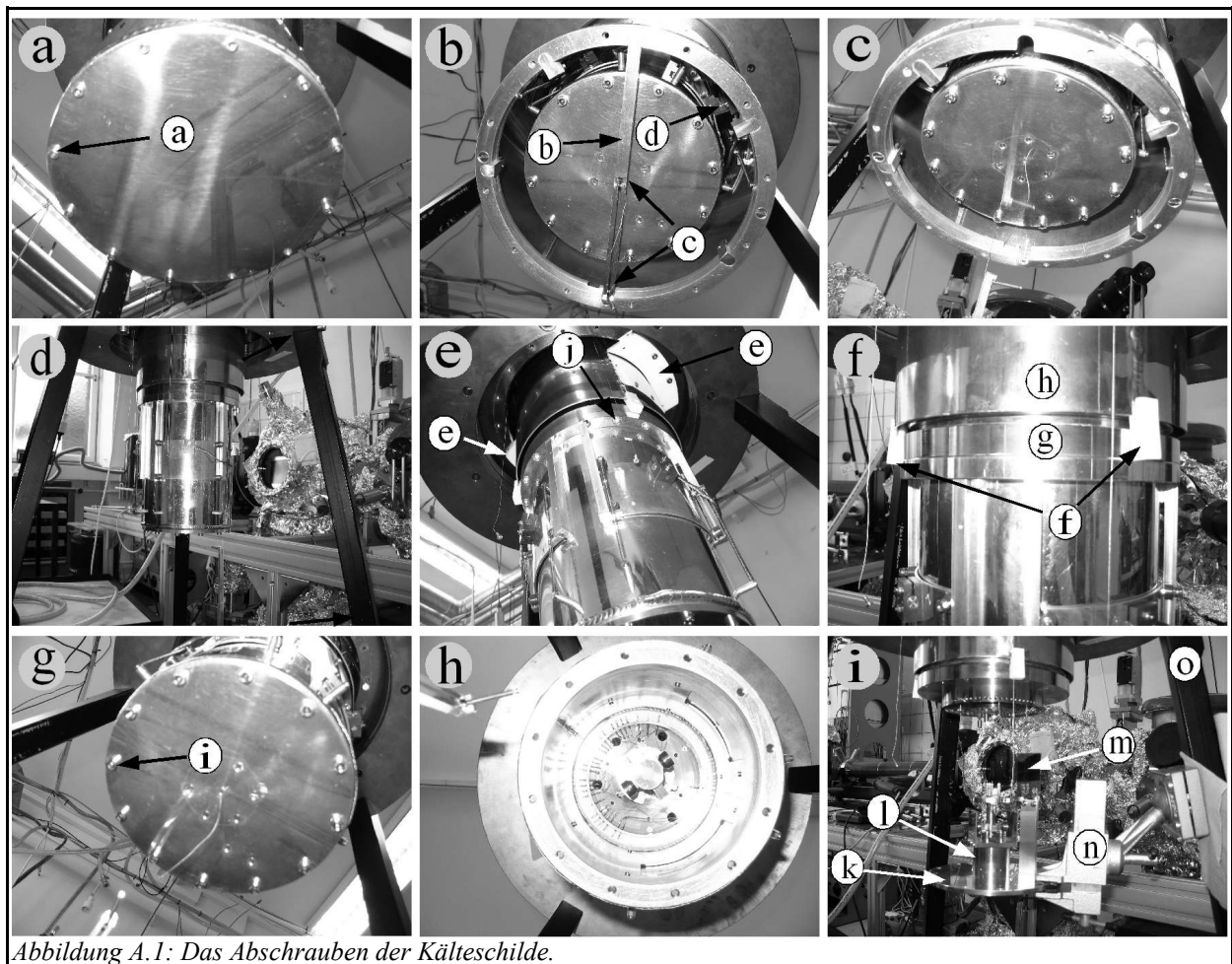


Abbildung A.1: Das Abschrauben der Kälteschilde.

unterziehen des Schildes sollte möglichst senkrecht und ohne seitliche Verkipfung erfolgen, um das zu diesem Zeitpunkt zwangsläufig unfixierte STM und den Heliumtank, der ja nur an einem sehr dünnen Edelstahlrohr hängt, möglichst keinen großen Erschütterungen auszusetzen. Nach dem Abschrauben des äußeren Kälteschildes, sollte man den Heliumtank sofort durch Anschrauben zweier passender Teflonblöcke (e) fixieren. Zur zusätzlichen Fixierung sollten drei weitere Teflonblöcke (f) zwischen den Boden des Heliumtanks (g) und der zusätzlichen Abschirmung (h) gesteckt werden. Mit Hilfe einer langen Pinzette kann man jetzt durch eine der beiden Türen hindurch den unteren Magnethalter des STMs vorsichtig aus der Greiferkonstruktion herausnehmen. Hierzu greift man das STM mit der Pinzette an der Basisplatte, drückt es nach hinten und anschließend so weit wie möglich nach unten, bevor man es nach hinten verkippt und in dieser Position nach oben zieht. Im nächsten Schritt entfernt man die zwölf Schrauben (i) des unteren Deckels des 4 K-Schildes und zieht dann den Deckel mitsamt des kompletten Arretiermechanismus und des für den Probentransfer benötigten Spiegels langsam und gerade nach unten. Währenddessen schaut man am besten durch eine der beiden Türen, um den Spiegel so zu führen, dass man damit keinen der dünnen Kupferdrähte, die vom STM zur Deckenplatte laufen, abreißt. Nun kann auch die Verbindung des 4 K-Schildes mit dem Boden des Heliumtanks (g) mit den dafür vorgesehenen 16 Schrauben (j) gelöst werden. Zur Durchführung eventueller Reparaturarbeiten oder Testmessungen empfiehlt es sich, den Deckel des 4 K-Schildes (k) zusammen mit dem Arretiermechanismus (l) und dem Spiegel (m) mit einem Schraubstock (n) so an einem der Beine (o) der Kryostalthalterung zu befestigen, dass das STM in den Arretiermechanismus eingehängt werden kann und bei gelöster Arretierung frei hängt.

Anhang D: Firmenverzeichnis

Vorpumpe, Turbomolekularpumpe, QMS, Druckmessgeräte:

- A) Pfeiffer Vacuum Technology AG, Postfach 1280, D-35608 Asslar; www.pfeiffer-vacuum.de.

Ionengerätumpfen:

- B) Varian Deutschland GmbH, Alsfelder Straße 6, D-64289 Darmstadt; www.varianinc.de.

AES:

- C) Die Firma Perkin und Elmer existiert nicht mehr, Ersatzfilamente sind nur noch bei folgender Firma zu haben: RBD Enterprises, 563 SW 13th Street, Suite 201 Bend, OR 97702 / USA; www.rbdenter.com.

Diverse Durchführungen:

- D) Kurt J. Lesker Company, PO Box 951677 Cleveland, OH 44193; www.lesker.com.
Deutschlandvertretung: ISOMED GmbH, Birkenweg 10, D-65510 Idstein.

Absperrventile:

- E) VAT Deutschland GmbH, Bretonischer Ring 7, D-85630 Grasbrunn; www.vatvalve.com.

Manipulator, „wobblestick“:

- F) Vacuum Generators, Siemensstraße 5, D-63512 Hainburg; www.vacgen.com.

Aluminiumprofilrohre des Kammergestells:

- G) Altratec Montagesysteme GmbH, Herrenwiesenweg 22, D-71701 Schwieberdingen; www.altratec.de.

Luftfüsse:

- H) Newport GmbH, Guerickeweg 7, D-64291 Darmstadt; www.newport.com.

Heizbänder:

- I) VWR International GmbH, Bahnhofstraße 35, 40738 Langenfeld; www.vwr.com.

Tantalblech, Wolframblech:

- J) Alfa Aesar, Zeppelinstraße 7, D-76185 Karlsruhe; www.alfa-chemcat.com.

Molybdän-TZM:

- K) PLANSEE Aktiengesellschaft, A-6600 Reutte; www.plansee.com.

Diamantschleifpaste, Poliertücher:

- L) LECO Instrumente GmbH, Marie-Bernays-Ring 31, D-41199 Mönchengladbach; www.leco.com.

Beschichtung des Laufrings:

- M) PlasmOTec GmbH, Maarweg 30, D-53619 Rheinbreitbach; www.plasmotec.com.

Saphir:

- N) TBL-Kelpin, Lehninger Str. 10-12, D-75242 Neuhausen; www.tbl-kelpin.de.

Anhang

Vespel:

O) ENSINGER SINTIMID, Werkstraße 3, A-4860 Lenzing; www.ensinger-online.com.

Diverse Drähte, sauerstofffreies Kupfer, Tantal, Molybdän, Kaptonschlauch:

P) Goodfellow GmbH, Postfach 13 43, D-61213 Bad Nauheim; www.goodfellow.com.

Thermoelementdraht:

Q) Newport Electronics GmbH, Daimlerstraße 26, D-75392 Deckenpfronn; www.newport.co.uk.

Wolframkarbidkugeln:

R) Kugel Pompel Regina Geider GmbH & CoKG, Eisnergasse 12, A-1160 Wien;
www.kugelpompel.at.

Temperaturcontroller:

S) Eurotherm Deutschland GmbH, Ottostrasse 1, D-65549 Limburg; www.eurotherm-deutschland.de.

Mittelspannungsnetzteil:

T) F.u.G. Elektronik GmbH, Florianstraße 2, D-83024 Rosenheim; www.fug-elektronik.de.

Netzteil zur Stromversorgung des Probenheizfilaments:

U) Statron Gerätetechnik GmbH, Ehrenfried-Jopp-Straße 59, D-15517 Fürstenwalde;
www.statron.de.

Pyrometer:

V) Optris GmbH, Strasse 49, Nr 14, D-13127 Berlin; www.optris.de.

Piezokeramiken:

W) Staveley Sensors INC., 91 Prestige Park Circle, East Hartford, CT 06108-1918 / USA;
www.staveleyndt.com.

Diverse kaptonisierte Kupferdrähte:

X) DETAKTA GmbH, Hans-Böckler-Ring 19, D-22851 Norderstedt; www.detakta.de.

UHV-taugliches Lötzinn:

Y) Castolin GmbH, Gutenbergstraße 10, D-65830 Kriftel; www.castolin.de

Lötspitzen, LötKolben:

Z) Ersa GmbH, Leonhard-Karl-Straße 24, D-97877 Wertheim; www.ersa.de.

Wärmeleitkleber:

AA) Poytec PT GmbH, Polytec-Platz 1-7, D-76337 Waldbronn; www.polytec-pt.com.

Isolierkeramik für Scanner:

AB) Die Firma Balzers gehört mittlerweile zur Firma Pfeiffer Vacuum Technology AG [AF].

AMP-Stecker:

AC) Digi-key Corporation, 701 Brooks Ave. S., P.O. Box 677, Thief River Falls, MN 56701-0677 / USA; www.digikey.com.

Anhang

Lötverbinder:

AD) SPOERLE Electronic GmbH, Max-Planck-Straße 1-3, D-63303 Dreieich; www.spoerle.de.

Diverse Keramiken:

AE) FRIATEC AG, Steinzeugstraße 50, D-68229 Mannheim; www.friatec.de.

Sauerstofffreies Kupfer:

AF) Heitmann Stahl u. Metall Handels-GmbH, Hansekai 3, D-50735 Köln.

Inconeldraht für die STM-Federn:

AG) California Fine Wire Company, 338 South Fourth Street, Grover Beach, CA 93483-0446 / USA; www.califinewire.com.

Edelstahlseil:

AH) Frank Jakob Edelstahl Spiraldraht GmbH, Am Mühlhof 5a, D-58840 Plettenberg.

Siliziumdiode zur Temperaturmessung:

AI) Cryophysics GmbH, Dolivostraße 9, D-64293 Darmstadt; www.cryophysics.de.

Kryostat:

AJ) CryoVac, Heuserweg 14, D-53842 Troisdorf; www.cryovac.de.

Koaxialkabel für Kryoanwendungen:

AK) Desert Cryogenics, 1665 East 18th Street, Suite 112, Tucson AZ, 85719-6808 / USA.

STM-Steuerelektronik:

AL) RHK Technology, Inc, 1050 East Maple Road, Troy Michigan 48083; www.rhk-tech.com.

AM) Vertrieb von RHK-Produkten in Deutschland: Schäfer Technologie GmbH, Mörfelder Landstraße 33, D-63225 Langen; www.schaefer-tec.com.

Messkarte zur Computersteuerung der *SPM-100*:

AN) Data Translation GmbH, Im Weilerleben 10, D-74321 Bietigheim-Bissingen; www.datx.de.

Lock-In-Verstärker:

AO) Signal Recovery, 1 Millars Buiseness Centre, Wokingham, RG41 2TZ / UK; www.signalrecovery.com.

AP) Vertrieb: AMETEK, Rudolf-Diesel-Straße 16, 40670 Meerbusch.

HOPG-Kristall:

AQ) Schäfer-Technology (siehe AD).

Diverse Einkristalle:

AR) MaTeck GmbH, Im Langenbroich 20, D-52428 Jülich; www.mateck.de.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Klaus Wandelt für die Möglichkeit der Promotion in einem spannenden und interessanten Forschungsgebiet, die Gelegenheit am Aufbau einer sehr kostenintensiven UHV-Apparatur mit einem hohen Maß an Eigenverantwortlichkeit beteiligt gewesen zu sein, sowie für die Möglichkeit, dass ich die erhaltenen Ergebnisse, auch international, auf Tagungen präsentieren durfte.

Den Herren Prof. Dr. Moritz Sokolowski, Prof. Dr. Werner Mader und Prof. Dr. Karl Maier für die freundliche Übernahme der Koreferate.

Herrn Dr. Conrad Becker für die vielen motivierenden Diskussionen, seine große Hilfsbereitschaft und für die vielen wertvollen Ratschläge, sowohl bei technischen als auch bei wissenschaftlichen Problemen.

Herrn Dr. Jörg Schneider für die sehr angenehme Zusammenarbeit in den ersten sieben Monaten des Aufbaus der Apparatur. Seiner strukturierten und effektiven Arbeit ist es zu einem großen Anteil zu verdanken, dass letztlich ein sehr gut funktionierendes Gerät entstanden ist.

Herrn Prof. Dr. Wilson Ho (Irvine) für die Bereitstellung aller technischen Pläne und Bauanleitungen der STM-Einheit.

Allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, insbesondere den Herren Peter Königshoven und Rolf Backhausen, für die geleistete, sehr gute Arbeit. Innerhalb der rund zweijährigen Aufbauzeit sind hunderte von Werkstücken angefertigt worden. Die hervorragende Zusammenarbeit, die große Hilfe bei der technischen Realisierung von oft noch unausgereiften Ideen, die oft auch sehr kurzfristig geleistete Hilfe bei technischen Schwierigkeiten und die vielen motivierenden Gespräche bei auftretenden Problemen werde ich in bester Erinnerung behalten.

Allen Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt für den Aufbau neuer und die Reparatur bestehender, diverser Elektronikkomponenten, der geleisteten Hilfestellungen bei Fehlersuchen und die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Leszek Jurczyszyn für die Berechnung der Zustandsdichte der $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ -Oberfläche.

Herrn Andreas Langner für die Durchführung der SPA-LEED-Messungen und der Simulation des Beugungsbildes des Aluminiumoxidfilms auf $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$.

Den Herren Dr. Aleksander Krupski (auch für die Durchsicht des Manuskripts) und Dr. Marko Kralj für die große Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten, die vielen Diskussionen und die nette Zusammenarbeit.

Allen Mitgliedern der Abteilung für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Moritz (München) für die Bereitstellung der Röntgenbeugungsergebnisse.

Herrn Prof. Dr. Michael Schmid (Wien) für die Bereitstellung der neuesten Ergebnisse über den Aluminiumoxidfilm auf $\text{NiAl}(110)$.

Jan Haubrich für die Durchsicht des Manuskripts.

Meinen Eltern für ihre stete Unterstützung während der Zeit meiner Ausbildung.

Und schließlich meiner Frau Michelle, für ihr Verständnis in der nicht immer einfachen Zeit während der Promotion.

Lebenslauf

Name: Stefan Degen

Eltern Ursula Degen
Peter Degen

02.09.1974: geboren in Bad Neuenahr-Ahrweiler

09.06.1994 Abitur am Peter-Joerres-Gymnasium Ahrweiler

01.07.1994-
30.06.1995: Grundwehrdienst bei der Bundeswehr

01.10.1995: Beginn des Studiengangs Diplom-Chemie an der Universität Bonn

02.10.1997: Vordiplom in Chemie

20.10.2001: Abschluss als Diplom-Chemiker, Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Wandelt.

01.11.2001: Beginn der Arbeiten zur Promotion am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn

Bonn, Juni 2005