

4.7 Abhängigkeit des Schmelzpunktes von Bismutinseln von der Bismutbedeckung

In diesem Kapitel wird auf Beobachtungen eingegangen, die bei der Untersuchung von Bismutinseln erzielt wurden. Hierbei handelt es sich nur um vorbereitende Studien, die dementsprechend nicht weiter vertieft wurden. Das Bismut wurde auf eine 261 °C warme Si(111)-Oberfläche aufgedampft, auf der zuvor eine $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Bismutrekonstruktion erzeugt worden war. Die Vorgehensweise zur Erzeugung dieser Rekonstruktion wurde in Kapitel 2.2 beschrieben. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte über AFM-Aufnahmen der Oberflächen. Es wurde eine mittlere Inselhöhe, sowie die bedeckte Fläche bestimmt und damit eine Bedeckung in Monolagen berechnet. Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte, indem während des Aufheizens der Probe kontinuierlich RHEED-Beobachtungen stattfanden. Das Schmelzen der Inseln macht sich dann in einer Veränderung des RHEED-Bildes bemerkbar. Vor dem Schmelzen wird eine volumenartige Struktur beobachtet, die mit

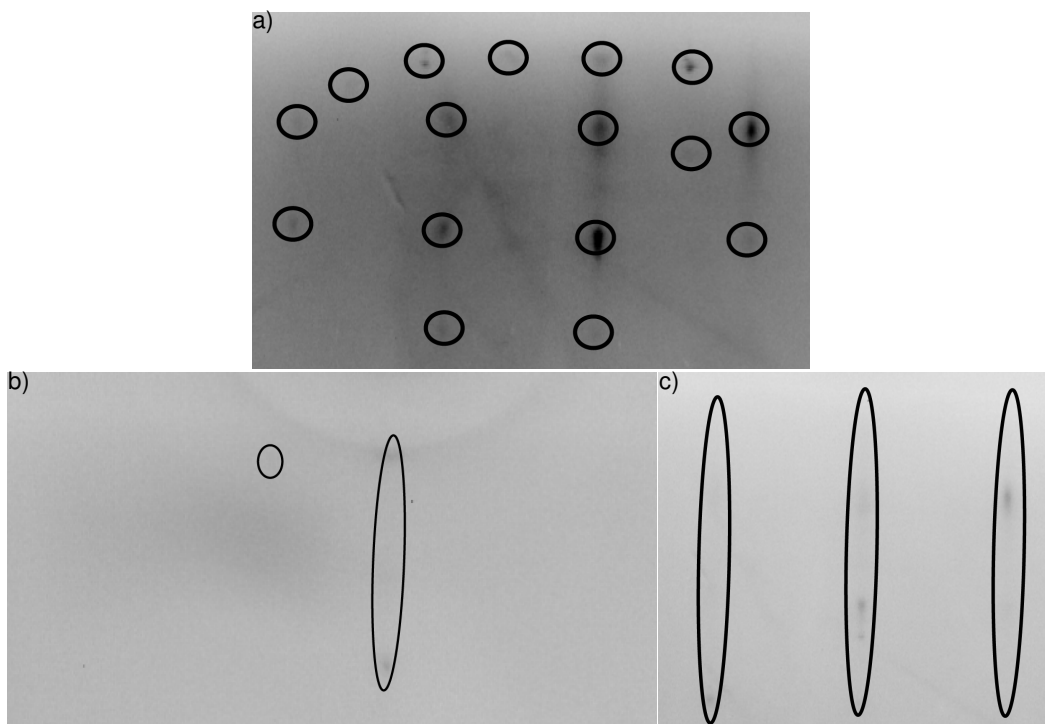


Abb. 4.7.1

- a) RHEED-Aufnahme vor dem Erwärmen einer mit 11 ML Bi beschichteten Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:Bi Probe.
- b) RHEED-Aufnahme einer mit 7 ML Bi beschichteten Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:Bi Probe bei 304 °C.
- c) RHEED-Aufnahme einer mit 11 ML Bi beschichteten Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:Bi Probe bei 296 °C.

dem Schmelzen entweder komplett verschwindet oder durch eine schwache 1×1 -Struktur ersetzt wird (s. Abb. 4.7.1). Dieses Verfahren wurde bereits in früheren Arbeiten verwendet [Deffke2002] und [Sommer2002]. Mit Hilfe dieses Auswahlkriteriums und der in Kapitel 3.4

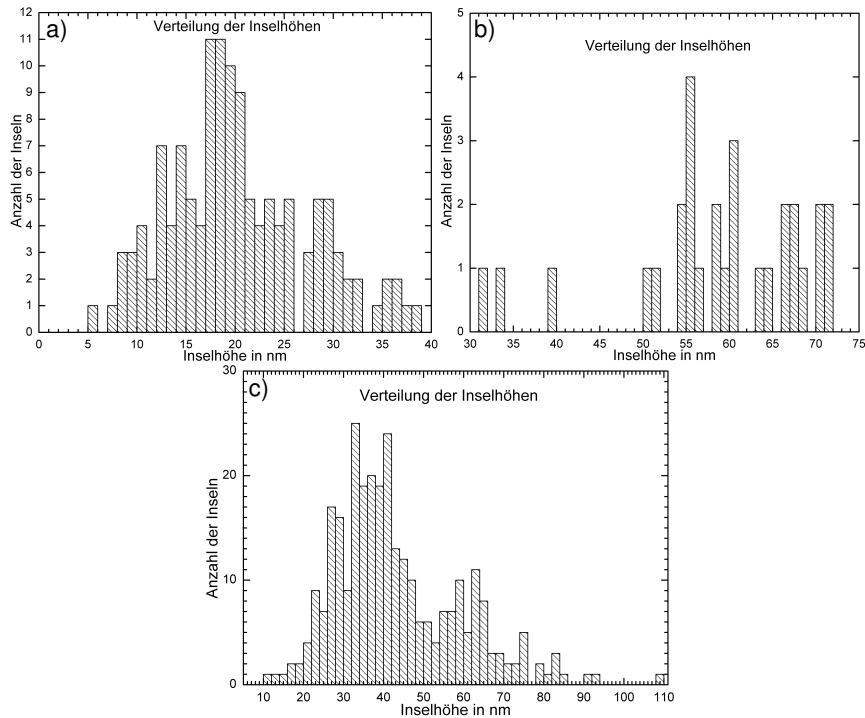


Abb. 4.7.2

- Verteilung der Inselhöhen auf der 7 ML Probe in 1 nm Schritten.
- Verteilung der Inselhöhen auf der 11 ML Probe in 1 nm Schritten.
- Verteilung der Inselhöhen auf der 76 ML Probe in 1 nm Schritten.

beschriebenen Temperaturmessung ist es möglich die Temperatur des Schmelzpunktes zu bestimmen. Die Messungen der Temperatur erfolgten nach dem beobachteten Verschwinden der RHEED-Reflexe und wurden für die Proben mehrfach durchgeführt. Untersucht wurden nur drei unterschiedliche Bedeckungen an fünf Proben, 7 ML, 11 ML und 76 ML. In Abbildung 4.7.3 sind AFM-Aufnahmen von mit Bi beschichteten Proben zu sehen. Erkennbar ist, dass zwischen mit 7 ML und 76 ML beschichteten Proben sowohl Inseldichte, als auch Inselgröße zur 76 ML Probe zunehmen. Dieses Verhalten wurde bereits in [Deffke2002] und [Sommer2002] beschrieben. Die 11 ML dicke Probe ist insofern eine Ausnahme, als dass die Inseldichte im Verhältnis zur dünneren Probe abnimmt und dafür die Inselgröße zunimmt. Die unterschiedlichen Inseldichten können mit unterschiedlichen Aufdampfraten erklärt werden [Sommer2002]. Die mittleren Inselhöhen betragen für die 7 ML Schicht 20,2 nm, für die 11 ML 58,5 nm und für 76 ML 43,1 nm. Die Histogramme sind in Abb. 4.7.2 zu sehen. Konsistent sind dagegen die bestimmten (gemittelten) Schmelzpunkte. Für 7 ML Bi ergibt sich ein Schmelzpunkt von 296 °C, für 11 ML 296 °C und für 76 ML 253 °C. Interessant ist dabei, dass der Schmelzpunkt für die geringeren Bismutbedeckungen oberhalb und der für die dickeren Schichten unterhalb von dem für Volumenmaterial liegt (271 °C). Selbst wenn man die 11 ML dicke Schicht als atypisch herausnimmt, so bleibt doch der Effekt, dass sich die ermittelten Schmelzpunkte zwischen den verschiedenen Bismutbedeckungen gravierend voneinander unterscheiden und das in der theoretisch falschen Richtung (s. u.). Nimmt man weiter an, dass die absolute Temperaturkalibrierung fehlerbehaftet ist, und der für 7 ML und 11 ML bestimmte Schmelzpunkt bei 271 °C liegt, so

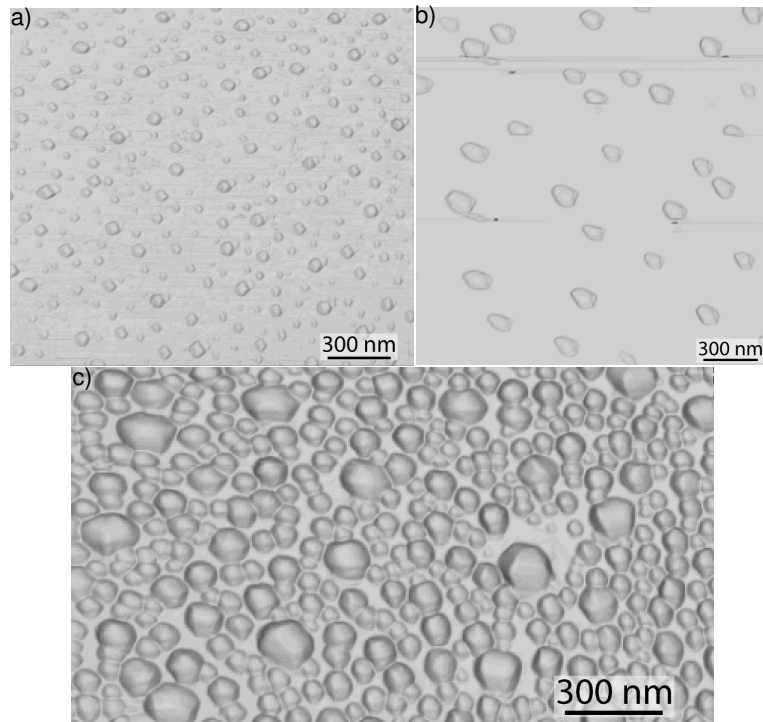


Abb. 4.7.3

AFM-Aufnahmen verschiedener Proben.

- a) Eine mit 7 ML Bi beschichtete Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:Bi Probe, vor dem Erwärmen.
- b) Eine mit 11 ML Bi beschichtete Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:Bi Probe, vor dem Erwärmen.
- c) Eine mit 76 ML Bi beschichtete Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$:Bi Probe, vor dem Erwärmen.

bleibt die eben genannte Abweichung für die dickeren Schichten. Abweichungen dieser Art sind bei dem System Bismut auf Silizium neu und bedürfen weiterer Untersuchungen. In der Literatur findet man zwar Studien zu größenabhängigen Schmelzpunkten von kleinen Strukturen, allerdings beschreiben diese eine Abnahme des Schmelzpunktes mit der Inselgröße oder aber ein Ansteigen oder Abnehmen bei in einer Matrix eingebetteten Clustern [Nanda2002]. Die Änderung des Schmelzpunktes bei kleinen Strukturen wird beschrieben durch:

$$\frac{T_M}{T_{MV}} = 1 - \frac{\beta}{d} \quad (4.7.1)$$

Mit T_M dem Schmelzpunkt, T_{MV} dem Volumenschmelzpunkt, d dem Durchmesser der Insel und β einer Materialkonstanten. Die Materialkonstante β wurde in [Nanda2002] zu 2,1273 nm bestimmt. Da die hier betrachteten Inseln Durchmesser zwischen 80 und 160 nm aufweisen, erwartet man einen Schmelzpunkt zwischen 256°C und 264°C. Diese Werte liegen dichter an den Werten, die für die 76 ML Schicht bestimmt wurden.

Im Folgenden soll kurz eine Hypothese dargestellt werden, die die Änderung des Schmelzpunktes mit der Inseldichte erklärt. Ansatzpunkt hierfür sind wieder die bereits zitierten Arbeiten [Deffke2002, Sommer2002] und die in [Nanda2002] vorgestellten Theorien. Nimmt man, wie oben gesagt, an, dass die 296°C dem theoretisch berechneten Schmelzpunkt entsprechen (also um 260°C), so bleibt zu erklären warum der Schmelzpunkt für die höhere Inseldichte bei 76 ML absinkt. Das kann damit erklärt werden, dass die Inseln bei 76

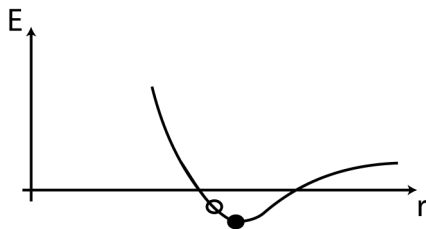


Abb. 4.7.4
Schematische Darstellung der Bindungsenergie in Abhängigkeit von dem Abstand der Atome. Der geschlossene Kreis zeigt den Normalzustand im Minimum. Verzerrungen können die Bindungsenergie reduzieren (offener Kreis).

ML so dicht aneinander liegen, dass auftretende Verspannungen nicht durch Relaxationsprozesse behoben werden können. So ein ähnliches Verhalten ist bei in einer Matrix eingebetteten Kristalliten beobachtet worden [Nanda2002]. Diese Verspannungen wirken sich nun auf die Bindungsenergie aus, die dadurch verringert wird (vergleiche Abb. 4.7.4). Diese Verringerung der Bindungsenergie führt dann zu der Reduzierung des Schmelzpunktes. Eine Abschätzung, ob Verspannungen eine so deutliche Änderung des Schmelzpunktes liefern

können, ist mit der Arbeit [Umnov1992] möglich. Dort wird zwar das Verhalten von flüssigem Bismut unter Druck untersucht, es findet sich aber auch ein Phasendiagramm ([Umnov1992], Abb. 3), dem zu entnehmen ist, dass der Schmelzpunkt mit zunehmendem Druck sinkt. Dies passiert im Bereich von GPa. Schätzt man nun mit Hilfe der elastischen Konstanten von Bismut (Youngs Modul $E=32$ GPa, entnommen: www.webelements.com) den Druck ab, den eine 1%ige Verzerrung des Kristallgitters bewirken würde, so erhält man einen Druck von 0,48 GPa. Eine Abschätzung des Schmelzpunktes bei diesem Druck aus dem Phasendiagramm in [Umnov1992] ergibt eine Absenkung um 18 K. Das heißt, dass die hier diskutierte Erklärung zumindest die richtige Größenordnung in der Temperaturänderung liefern kann.

Wie aus der kurzen Diskussion zu ersehen ist, sind zu diesem System noch tiefer gehende Untersuchungen nötig. So sollten Untersuchungen im Bereich zwischen den 11 ML und den 76 ML dicken Schichten durchgeführt werden. Aber auch das Studium deutlich dickerer Schichten erscheint relevant, da sich der Schmelzpunkt wieder dem theoretischen Wert annähern sollte, wenn die dickeren Schichten relaxiert sind. Interessant wären auch Untersuchungen in einem Hochtemperatur STM/AFM, um den Prozess des Schmelzens besser charakterisieren zu können. Damit könnte ebenfalls unterschieden werden, ob die Insel nach dem Schmelzen verlaufen oder als „Tropfen“ auf der Oberfläche liegen bleiben. Bisherige Untersuchungen von Bismut auf einer $W(110)$ -Oberfläche [Pavlovska1993] zeigen, dass kein Oberflächenschmelzen stattfindet. Möglicherweise könnte mit dieser Methode auch geklärt werden, ob es unterhalb des Schmelzpunktes oder im Bereich des Schmelzpunktes mobiles Bismut gibt, das für einen Austausch zwischen den Inseln verantwortlich ist. Insgesamt bietet dieses System also noch ausreichend Potential für weitere Untersuchung. Auch die Möglichkeit der Größenquantisierung sollte noch eingehender untersucht werden. In den hier gezeigten Histogrammen ist eine Festlegung auf eine Aussage nicht möglich, allerdings sind bei den Höhenverteilungen in Abb. 4.7.2 a) und c) durchaus zwei Höhenbereiche erkennbar, die eine Größenquantisierung zulassen würden.