

1 Einleitung

Viele alltägliche Vorgänge, wie z. B. Materialabrieb oder Korrosion, haben eine wichtige gemeinsame Eigenschaft: Sie laufen an Oberflächen fester Körper ab. Das Verständnis der mikroskopischen Vorgänge, die Gewinnung von Informationen über die Position der Atome, Diffusionspfade, Bindungsenergien und Wechselwirkungen ist daher nicht nur von rein theoretischem Interesse (z. B. bei zweidimensionalen Phasenübergängen), sondern auch von praktischem. Insbesondere die zunehmende Miniaturisierung elektrischer, optischer und auch mechanischer Bauteile, von Datenspeichern und nicht zuletzt auch die (Weiter-)Entwicklung von Katalysatoren, chemischen Sensoren und Energiespeichern (man denke etwa an Wasserstoffspeicher), hat die Untersuchung von Festkörperoberflächen zu einem weit verzweigten Forschungsgebiet wachsen lassen.

Obwohl viele technische Prozesse unter Umgebungsbedingungen oder auch bei sehr hohen Drücken und Temperaturen ablaufen, wird ein Großteil der Forschung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV; Drücke um 10^{-10} hPa) durchgeführt. Ein wichtiger Grund ist, dass reaktive Oberflächen ansonsten sehr schnell¹ durch eine Adsorbatschicht bedeckt werden, und dann in einem undefinierten Zustand sind.

Viele der möglichen Messverfahren, wie Realraum- und Beugungsmethoden, aber auch indirekte, wie z. B. die Untersuchung von Wachstumsprozessen mittels Biegebalkenmethode [1], sind prinzipiell auf Vakuum angewiesen, z. B. wegen der eingesetzten Teilchenstrahlen bei Atomstrahl- [2] oder Elektronenbeugung (LEED² [3]), oder aber im UHV deutlich einfacher anzuwenden. Auch die 1951 von E. W. Müller entwickelte Feld-Ionen-Mikroskopie [4, 5] kann wegen der starken elektrischen Felder und wegen des Bildgases nicht unter Atmosphärenbedingungen angewandt werden. Entsprechend verhält es sich bei den verschiedenen Arten

¹selbst im UHV schon nach einigen Stunden

²engl. low-energy electron diffraction

der Elektronenmikroskopie (z. B. LEEM³ [6], REM⁴ usw.).

Das 1982 von Binnig und Rohrer entwickelte STM (engl. scanning tunneling microscope; Rastertunnelmikroskop) [7–9] lässt auch Untersuchungen unter Umgebungsbedingungen zu [10, 11], z. T. sogar auf atomarer Skala. Geeignete Systeme sind Au(111) [10, 11] und Graphit (HOPG⁵) [12]. Da sich aus der Luftfeuchtigkeit unter der STM-Spitze stets ein Meniskus aus Wasser bildet, wird eigentlich nicht an Luft, sondern „unter Wasser“ gemessen. Auf Au(001) kann auch in wässriger Lösung von HClO₄ atomare Auflösung erzielt werden [13].

Erst unter UHV-Bedingungen kommt die Fähigkeit des STMs, elektrisch leitfähige Proben großflächig atomar abbilden zu können, voll zum Tragen. Obwohl inzwischen auch verschiedene andere Rastersondenverfahren, wie SNOM⁶ (1984 [14]), oder AFM⁷ (1986 [15]) entwickelt wurden, die auch die Untersuchung nichtleitender Proben erlauben, ist das STM für leitfähige Proben noch unerreicht. Damit ist erstmals atomar aufgelöste Realraumabbildung zahlreicher, vorher nur durch Beugungsexperimente bekannter Rekonstruktionen möglich geworden (z. B. Si(111)-(7 × 7) [16], Au(110)-(1 × 2)-Missing-Row (MR) [8]). Ebenso können durch eine ständige Erweiterung des zugänglichen Temperaturbereichs seit einigen Jahren Phasenübergänge (Si(111)-(7 × 7) ↔ quasi (1 × 1) bei etwa 1100 K [17, 18], Aufrauung von Au(110) [19] bei etwa 700 K, 2D-Ising-Übergang von Pt(110) bei 725 K [20]) und andere temperaturabhängige Prozesse [21, 22] sowohl unterhalb als auch oberhalb Raumtemperatur untersucht werden.

Bei der Untersuchung von Festkörperoberflächen mit dem STM ist es möglich, dass die Wechselwirkung zwischen STM-Spitze und Substrat derart stark wird, dass Atome mitbewegt statt abgebildet werden. In zahlreichen Tieftemperatur-Untersuchungen wird dies zur gezielten Manipulation ausgenutzt, so dass Atome und Moleküle auf atomarer Skala mit phantastischer Präzision bewegt werden können. Einen Überblick gibt das nachfolgende Kapitel. Durch gezieltes Aufspalten und Zusammenfügen von Molekülen können sogar chemische Reaktionen an einzelnen Molekülen (anstatt an einigen 10²³) nachvollzogen werden [23, 24].

Bei höheren Temperaturen werden die Oberflächenatome beweglicher und ermöglichen die direkte Bestimmung von Diffusionskonstanten, Bindungsenergien etc. mit dem STM [25–28].

³engl. low-energy electron microscopy

⁴engl. reflection electron microscopy

⁵engl. highly oriented pyrolytic graphite

⁶engl. scanning near-field optical microscope

⁷engl. atomic force microscope

Eine Beeinflussung der Messungen durch die STM-Spitze wird meist ausgeschlossen. Sind jedoch die typischen Energien des Systems vergleichbar mit dem stets unvermeidlichen Einfluss durch die STM-Spitze, ist Vorsicht angebracht, besonders, da der Einfluss nicht immer deutlich ist [29–31]. Gerade bei erhöhten Temperaturen und damit zunehmender Beweglichkeit der Oberflächenatome steigt der relative Einfluss der STM-Spitze an. Dieser wird in der vorliegenden Arbeit mit Hochtemperatur-Experimenten an verschiedenen Proben untersucht.

Das System Ag(110) ist besonders interessant, da in jüngster Zeit mehrere Studien gezeigt haben, dass die STM-Spitze die Probe schon bei Raumtemperatur selbst unter typischen *Abbildungsbedingungen* beeinflusst [29–31]. In meiner Diplomarbeit [32] wurde insbesondere die Stabilität von Ag(110)-Stufenkanten untersucht. Diese werden wegen der großen Mobilität und der verglichen damit geringen Rastergeschwindigkeit des STMs im Allgemeinen fransig abgebildet [21, 33]. Es zeigt sich aber, dass Stufenkanten *ohne* intrinsische Kinks, d. h. solche, die ideal entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen, auf der Zeitskala eines STM-Scans stabil sind und erst durch den Einfluss der STM-Spitze aufrauen. Dies wird auch durch realistische Monte-Carlo-Simulationen (MC) der Oberfläche, die die scannende Spitze berücksichtigen, untermauert [34]. Die Simulationen sagen vorher, dass *einzelne* Atome aus der Stufenkante und zwar nur um einen Gitterplatz mitgezogen werden. Vor der Stufenkante aggregieren sie zu größeren, mäandrierenden Strukturen, die schließlich zur fransigen Abbildung Anlass geben. Die Frage, wie es die relativ weit entfernte Spitze schafft, Atome gegen die Bindung der nächsten Nachbaratome mitzuziehen, wird in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 4 diskutiert.

Auch Au(110)-Stufenkanten werden bei höheren Temperaturen im Allgemeinen nicht mehr glatt abgebildet. Sie zeigen vielmehr fjordartige Strukturen, die kontrovers diskutiert werden. Die Au(110)-Oberfläche, die bei Raumtemperatur (1×2) -MR rekonstruiert ist, vollführt mit zunehmender Temperatur mehrere Phasenumwandlungen, die auch direkt mit dem STM dargestellt werden konnten. Einer der Phasenübergänge wird von Sturmat et al. dem Aufrauen der Stufenkanten zugeordnet [19], im Gegensatz zu Rost und Frenken, die die Befunde als Mess-Artefakt interpretieren [35]. Obwohl einige 2D Modelle für Phasenübergänge analytisch lösbar und daher aus theoretischer Sicht von fundamentalem Interesse sind, existieren nur wenige Realraumdaten zu zweidimensionalen Phasenübergängen. Die entscheidende Stabilität und Form der Au(110) Stufenkanten ist daher Thema des Kapitels 5.

Die MR-Struktur der Au(110)-Oberfläche, die auch als Abfolge von Terrassen der Breite eines Atoms aufgefasst werden kann, ist verglichen mit den leicht zu beeinflussenden Stufenkanten von Ag(110) selbst bei erhöhten Temperaturen erstaunlich stabil. Entsprechendes gilt auch für Pt(110). Für die Ir(110)-Oberfläche, von der lange Zeit ebenfalls angenommen wurde, dass sie (1×2) -MR rekonstruiert [3, 36–39], werden in der Literatur verschiedene, widersprüchliche Angaben zur Gleichgewichtsstruktur gemacht [40–47]. Die in Kapitel 6 vorgestellten Hochtemperatur-Untersuchungen erlauben eine Aufklärung dieser Widersprüche mittels eines anschaulichen Modells, das darüber hinaus alle niedrig-indizierten Oberflächen von Au, Pt und Ir erfasst und so auch die Stabilität der Au(110)-MR verständlich macht.

So wie die verschiedenen Präparationsweisen für Ir(110) in verschiedenen Arbeitsgruppen verschiedene „Gleichgewichtsstrukturen“ stabilisieren, ist auch für Si(001) das jeweilige Verfahren beispielsweise für nachfolgende Epitaxie-Experimente entscheidend. Da Silicium das Standardmaterial der Elektronikindustrie ist, gibt es eine unüberschaubare Anzahl von Untersuchungen dazu. Für die Präparation der reinen Si(001)-Oberfläche in wissenschaftlichen Experimenten sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, die meist auf der Abspaltung eines passivierenden Oxides im UHV basieren. Sie unterscheiden sich vorwiegend in der notwendigen Heiztemperatur. Insbesondere bei dotierten Substraten sollten möglichst niedrige Temperaturen eingesetzt werden, um die Diffusion der Dotierstoffe zu vermeiden. Daher werden für technologische Anwendungen bevorzugt nass-chemisch vorpräparierte Proben eingesetzt. Erstaunlicherweise sind offenbar derartig präparierte Si(001)-Oberflächen bisher aber noch nicht in situ (d. h. im UHV) charakterisiert worden. In Kapitel 7 werden erstmals atomar aufgelöste STM-Resultate präsentiert.

Unter einem technischen Gesichtspunkt war es auch ein Ziel der vorliegenden Arbeit, den zugänglichen Temperaturbereich des verwendeten Hochtemperatur-STMs nach oben zu erweitern, da bisher nur eine sehr begrenzte Anzahl von STM-Untersuchungen zu Phasenübergängen, insbesondere hochschmelzender Substanzen, vorliegt (Si(111)- $(7 \times 7) \leftrightarrow$ quasi (1×1) bei etwa 1100 K [17, 18], Aufrauung von Au(110) [19] bei etwa 700 K, 2D-Ising-Übergang von Pt(110) bei 725 K [20], Aufrauung von Ag(115) bei 465 K [48]). Um dafür die Messgeschwindigkeit und Stabilität zu erhöhen, wurde die Elektronik vollkommen umgerüstet [Kapitel 3], sowie für Silicium-Proben eine direkte Heizung entworfen [Kapitel 7].