

## 6 NaCl auf Cu(211) und Cu(311)

Das in der vorliegenden Arbeit aufgebaute STM wurde speziell für die gezielte Untersuchung von kleinen Strukturen auf atomarer Ebene konzipiert. Diese Strukturen sollten mit Hilfe von Manipulationstechniken zusammengesetzt oder modifiziert und ihre Eigenschaften untersucht werden. Viele Eigenschaften von Adsorbaten werden durch das darunterliegende Substrat maßgeblich beeinflusst. Die grundlegende Idee ist es nun, mit Hilfe einer isolierenden Schicht zwischen Substrat und Adsorbat den Einfluß der elektronischen Kopplung von beiden Systemen zu verringern.

Nun ist das STM auf die Untersuchung leitender Oberflächen beschränkt. Die isolierende Zwischenschicht darf den elektrischen Kontakt zum Substrat daher nicht vollständig abreißen lassen. Hier muß nach einer optimalen Schichtdicke gesucht werden. Um später zusätzliche Adsorbate auf die isolierende Schicht bringen zu können, müssen wir in der Lage sein, diese möglichst dick und defektfrei über große Bereiche zu wachsen. Dabei muß ein *'layer by layer'* Wachstum des Isolators erreicht werden, denn hohe Inseln aus Isolatormaterial sind für die Tunnelspitze unsichtbar und können diese bei Kontakt zerstören.

Natriumchlorid ist auf Grund seiner großen Bandlücke von 8.5eV [PJL75] ein sehr guter Isolator. Seine Struktur ist das Standardmodell für einen Ionenkristall und eignet sich daher sehr gut für eine theoretische Beschreibung um später Tunnelbilder oder elektronische Eigenschaften interpretieren zu können.

Ge(100) erschien uns anfänglich als sehr gutes Ausgangsmaterial für das Wachstum von NaCl-Schichten. Leider stellten sich uns große Probleme beim Wachsen großer geschlossener Isolatorflächen in den Weg, die uns veranlaßten, das Substrat zu wechseln.

Zunächst sollte geklärt werden, wie der Dipol NaCl auf der Kupferoberfläche aufwächst. Dazu haben wir NaCl zur Adsorbatplatzbestimmung bei tiefen Temperaturen auf unser Cu(211)-Substrat aufgebracht und manipuliert. Um die Ordnung der so erhaltenen Schicht zu verbessern, wurde das Substrat getempert. Zu unserer großen Überraschung stellten wir fest, das die Cu(211) dabei in NaCl-bedeckte Cu(311)-Facetten und unbedeckte Gegenfacetten umstrukturiert wird.

Wählt man hingegen einen Cu(311)-Kristall als Substrat, so ist perfektes Lagenwachstum zu beobachten. Dieses System bildet nun das gewünschte Substrat zur Untersuchung der anfangs erwähnten Nanostrukturen.

## **6.1 Wachstum von NaCl/Ge(100)**

Auf Grund der fast perfekten Übereinstimmung der Gitterkonstanten von NaCl ( $5.64\text{\AA}$ ) und Germanium ( $5.66\text{\AA}$ ) [AsM76], wurde ursprünglich Ge mit einer (100)-Orientierung als Substrat für das Wachstum von unpolaren isolierenden NaCl-Schichten ausgewählt. LEED Messungen von Fölsch et al. [FBH89] und Spa-LEED-Messungen von Schwennicke [SSP93] ließen auf ein perfektes Wachstum von Doppellagen im '*carpet mode*' über Stufen hinweg schließen. Auch STM-Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe [Hen] zeigten diese Art von Wachstum. Leider stießen wir auf ein anderes Hindernis: Die Ge(100) konnte nicht vollkommen sauber präpariert werden. In regelmäßigen Abständen waren kleine, elektrisch leitfähige Hügel auf der Oberfläche zu finden. Die maximale Inselgröße war daher auf die Flächen zwischen den Verunreinigungen von max.  $(100\text{\AA})^2$  beschränkt. Für viele lokale Untersuchungen ist das völlig ausreichend, für eine Grobstrukturierung der Oberfläche, etwa durch Lithographie, aber nicht. Hier liegen die kleinsten zu erzeugenden Strukturen im Bereich von  $0.1\text{...}1\mu\text{m}$ . Durch Variation der Präparationsbedingungen [POP94] gelang es zwar, die Dichte und Höhe der Hügel zu verändern, eine Lösung des Problems konnte jedoch nicht gefunden werden.

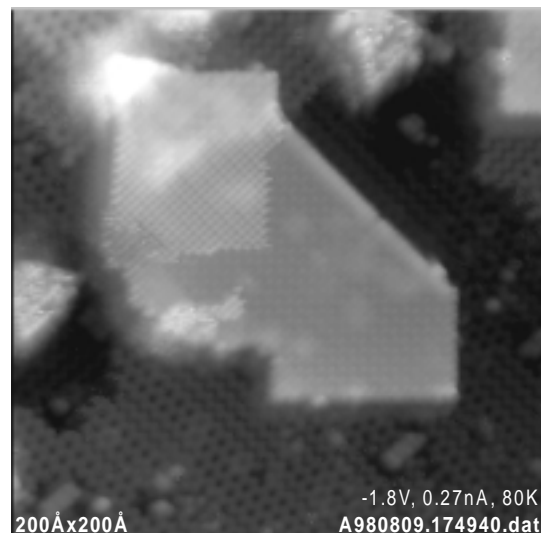
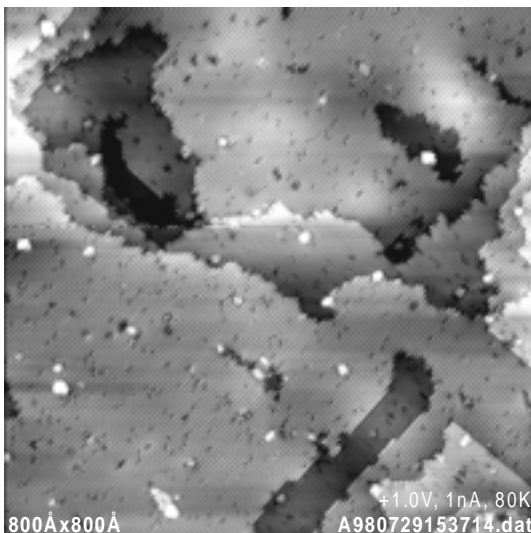


Abbildung 6.1 zeigt links die gereinigte Ge(100). Im Abstand von ca.  $100\text{\AA}$  sind Verunreinigungen auf der Probe zu finden, die nicht beseitigt werden konnten. Rechts wurden

ca. 0.5ML NaCl auf diese Oberfläche gebracht. Es bilden sich NaCl-Doppelschichten mit polaren und unpolaren Kanten, die in der Lage sind, Stufenkanten des Ge(100) zu überwachsen.

Gleichzeitig berichteten Hebenstreit et al. von STM-Messungen an isolierenden NaCl-Schichten auf Aluminiumoberflächen [Heb97], [HRV99]. Trotz der völlig verschiedenen Gitterstruktur beider Materialien wächst die NaCl-Schicht glatt auf dem Aluminiumsubstrat. Da Kupfer ebenfalls eine sehr geringe Korrugation der LDOS aufweist und präparativ einfach zu handhaben ist, wechselten wir auf Kupfer als Substrat für unsere weiteren Untersuchungen.

Vor kurzem wurden von Bennowitz et al. auch LEED- und dynamische AFM-Messungen am System NaCl/Cu(111) veröffentlicht [BBG99]. Auch hier erfolgt das Wachstum von NaCl im '*carpet mode*'.

## 6.2 Das Wachstum von NaCl/Cu(211) bei $T < 180\text{K}$

Um das initiale Wachstum von NaCl auf Kupfer zu testen, wurde es bei tiefen Temperaturen auf eine Cu(211)-Oberfläche aufgebracht. Bei Temperaturen unterhalb 300K wird die Diffusion von Kupferatomen aus Kinkplätzen völlig unterdrückt und so eine Beeinflussung des Wachstums durch diese ausgeschlossen.

Der Kupfereinkristall wurde mit den beschriebenen Sputter-Temper-Zyklen gereinigt, anschließend abgekühlt und NaCl aufgedampft. Die Messungen erfolgten bei der Basistemperatur des STM, d.h. 12K.

Auf Grund der völlig verschiedenen Gitterstrukturen von NaCl und Cu(211) bilden sich bei Temperaturen unter 180K unterschiedlich ausgerichtete Inseln mit leicht verzerrter NaCl-Struktur aus. Ihre gemeinsame Oberflächennormale hat (100)-Orientierung.

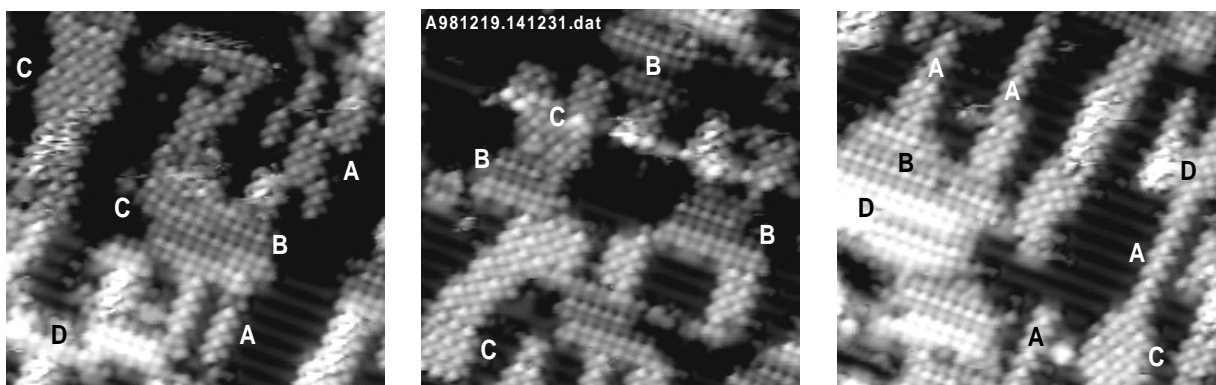


Abbildung 6.2 zeigt 0.2ML NaCl auf Cu(211) bei 180K aufgedampft. Die Inselformen A, B und C wurden im Text näher beschrieben. D kennzeichnet einzelne NaCl-Moleküle in der zweiten Lage.

Wie in Abbildung 6.2 zu sehen, gibt es sehr häufig lange Inseln, die in  $[-1\ 1\ 1]$ -Richtung, d.h. senkrecht zu den Kupferreihen, wachsen. Diese sind meist drei Moleküle breit, aber auch andere ungeradzahlige Breiten werden beobachtet. Die unpolare  $[0\ 1\ 0]$ -Richtung der NaCl-Oberfläche liegt hier parallel zu den Kupferreihen. Diese Inselnform wird speziell auf glatten Bereichen, d.h. Cu(211)-Terrassen ohne Defektstufen beobachtet.

Auch genau entgegengesetzt orientierte NaCl-Inseln sind zu finden. Diese in  $[0\ 1\ -1]$ -Richtung gestreckten Inseln treten bevorzugt an Defektstufen von Cu(211) auf. Hier liegt die  $[0\ 1\ 1]$ -Richtung des NaCl parallel zu den Kupferreihen. Neben meist nur zwei Moleküle breiten Inseln sind auch ausgedehntere Bereiche auf der Oberfläche zu erkennen.

Zusätzlich zu den beiden beschriebenen Orientierungen findet man auch Inseln, die schräg zum Substrat aufgewachsen sind. Sie sind in verschiedenen Winkeln zum Substrat orientiert, eine Regelmäßigkeit ist nicht zu erkennen.

Keine der drei Arten von NaCl-Inseln weist eine langreichweitige Überstruktur auf. Lokal können zwar periodische Modifikationen des NaCl-Gitters beobachtet werden, ihre Symmetrie wird jedoch nach wenigen Gitterabständen gebrochen. Die schlechte Anpassung von Substrat und NaCl-Gitter bewirkt neben der geringen Ausdehnung auch die Verbiegung von NaCl-Inseln beim Überwachsen von Stufenkanten oder beim Zusammentreffen von unterschiedlich orientierten Inseln. Der Übergang zwischen verschiedenen Inselorientierungen kann sowohl durch den Einbau von Gitterdefekten als auch durch eine allmähliche Krümmung der Gitters erfolgen.

Noch bevor die erste Lage vollständig geschlossen ist, bilden sich einige kleinere Inseln in der zweiten Lage des NaCl-Films.

Schränkt man die Mobilität der NaCl-Moleküle durch eine weitere Abkühlung des Substrats beim Aufdampfen ein, so kommt es nur noch zu Bildung sehr kleiner Inseln, die aus wenigen Molekülen bestehen. Bei 15...20K, den tiefsten mit unserem Aufbau zu erreichenden Temperaturen beim Aufdampfen von NaCl außerhalb des STM, findet man kleine Inseln, mit einer bevorzugten Ausrichtung senkrecht zu den Kupferreihen.

Um die senkrecht zu den dicht gepackten Reihen wachsenden nadelförmigen Inseln zu untersuchen, wurde mit Hilfe der lateralen Manipulation eine solche Struktur Molekül für Molekül bewegt. Dabei konnte auch die Breite der nicht atomar aufgelösten Struktur bestimmt werden. Die betrachtete Kette ist wieder drei Moleküle breit.

### 6.3 Das Wachstum von NaCl/Cu(211) bei $T > 300\text{K}$

Die bei tiefen Temperaturen erzeugten NaCl-Filme weisen nur eine lokale Ordnung auf. Um durchgehende (einkristalline) Filme zu erzeugen, wurde die aufgewachsene NaCl-Schicht auf 470K getempert. Zu unserer Überraschung bildete sich kein durchgehender NaCl-Film auf der Cu(211) aus, sondern die Oberfläche facettierte in mit NaCl bedeckte Cu(311)-Facetten und unbedeckte Cu(111)-Gegenfacetten. LEED-Messungen am System NaCl/Cu(211) belegen die beobachtete Facettierung.

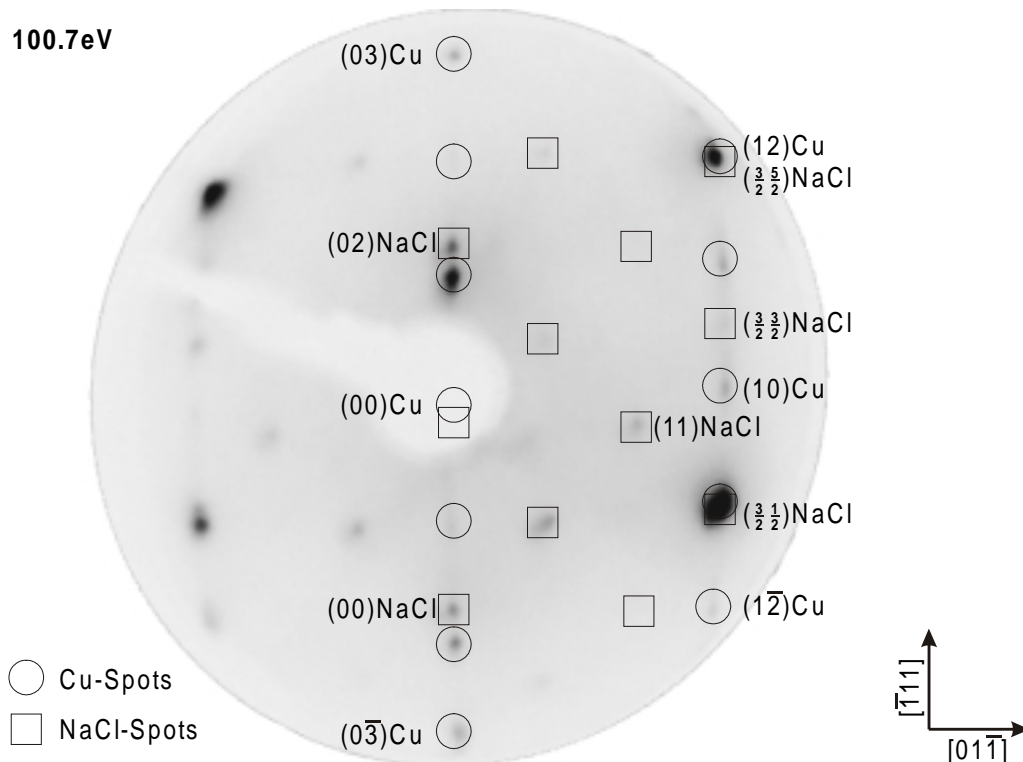
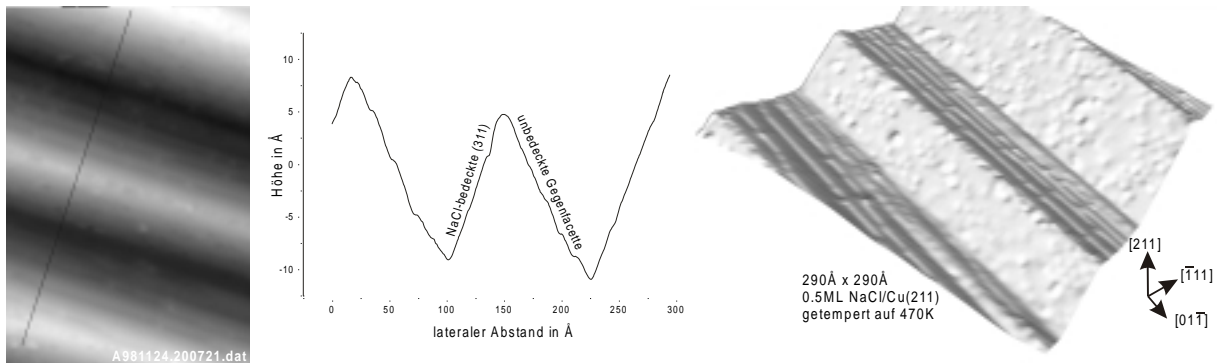
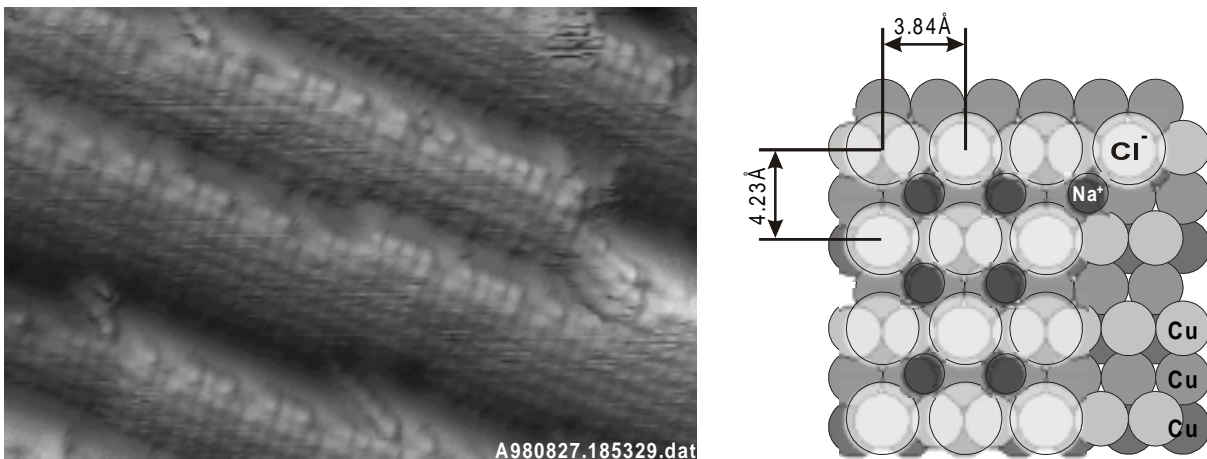


Abbildung 6.3 zeigt ein LEED-Bild vom System NaCl/Cu(211). Es wurden 0.4ML NaCl bei 370K aufgedampft und anschließend auf 470K getempert. Die zur Cu(211) gehörigen LEED-Spots wurden mit Kreisen, die des NaCl mit Quadraten eingetragen. Vom NaCl ist primär nur die später beschriebene  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur zu erkennen. Parallel zu den Kupferreihen, d.h. in  $[0\ 1\ -1]$ -Richtung, ist die anderthalbfache Überstruktur des NaCl sehr gut zu erkennen. In  $[-1\ 1\ 1]$ -Richtung stimmt der Abstand zweier NaCl-Reflexe mit drei Kupferabständen überein. Die (00)-Reflexe der Cu(211) und des NaCl verschieben sich mit steigender Elektronenenergie immer weiter voneinander, da sie auf unterschiedlichen Facetten liegen.



**Abbildung 6.4 zeigt die mit 0.5ML NaCl bedeckte Cu(211) nach dem Tempern auf 470K. In der Graustufenendarstellung links wurde der Linescan eingezeichnet. Hier und in der 3D-Darstellung rechts läßt sich die regelmäßige Facettierung der Oberfläche sehr gut erkennen. Auf den Gegenfacetten liegen nur einige wenige NaCl-Moleküle, sie bleibt unbedeckt.**

NaCl wächst epitaktisch mit einer (100)-Oberflächennormalen auf den (311)-Facetten des Kupfers auf. Die [0 1 1]-Richtung des NaCl verläuft dabei in [0 1 -1]-Richtung der Kupferoberfläche, d.h. parallel zu den Kupferreihen. Da die gesamte (311)-Facette mit NaCl bedeckt wird, schließen polare Kanten die NaCl-Inseln ab.

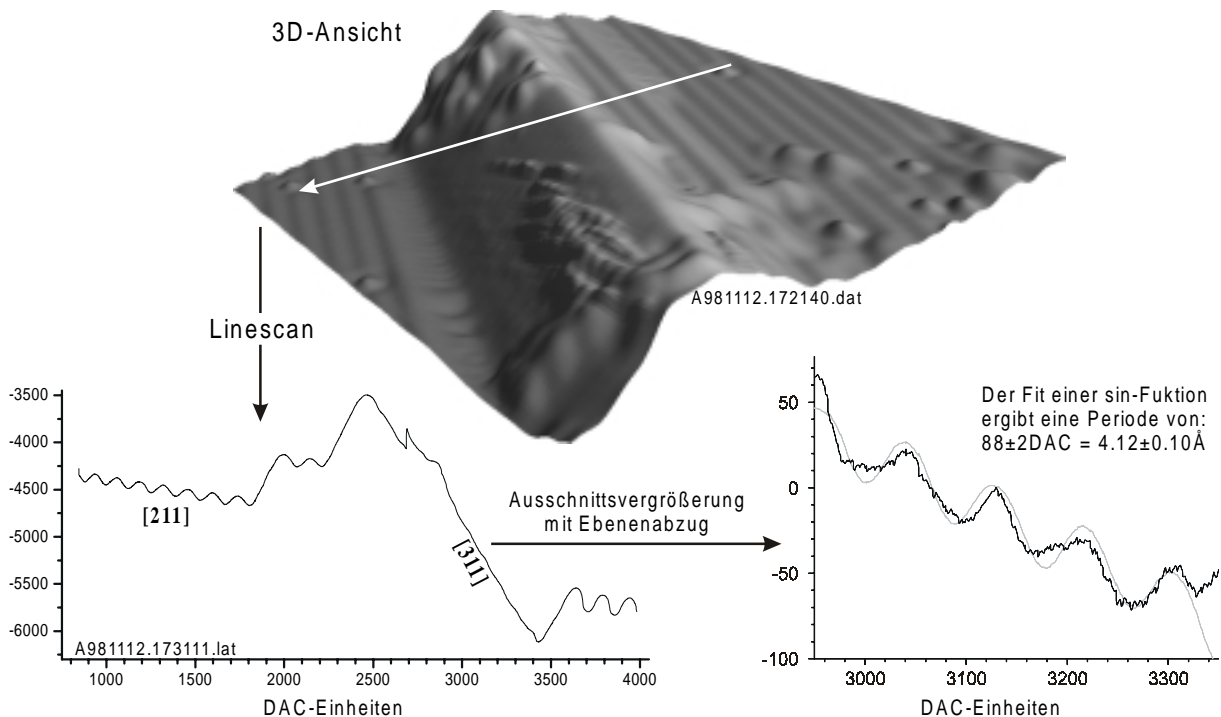


**Abbildung 6.5 zeigt mit 0.7ML NaCl bedeckte Cu(311)-Facetten. Mit dem STM werden nur die Cl<sup>-</sup>-Ionen des annähernd quadratischen Gitters der NaCl(100) abgebildet. Im nebenstehenden Modell wurden die Gitterabstände eingetragen. NaCl wurde bei Raumtemperatur aufgedampft und die Probe anschließend nicht getempert. Es ist ein leichtes Ausfransen der Begrenzung der NaCl-Inseln zu sehen. Bei getemperten Proben ist dies nicht zu beobachten.**

Die Kupferreihen der (311)-Facetten haben einen Abstand von 4.23Å voneinander. Dieser Abstand ist nur 6% größer als der Abstand gleicher Ionen im Kristallgitter des NaCl. Auf Grund der starken Korrugation der Kupferoberfläche in dieser Richtung erfolgt eine Anpassung des NaCl durch die Aufweitung seines Gitters. Parallel zu den Kupferreihen bildet das NaCl eine 3-fache Überstruktur aus, auf drei Kupferatomen liegen jeweils zwei NaCl-Moleküle. Die Fehlanpassung der Volumengitter beträgt in dieser Richtung nur 4%. Auf Grund der in den STM-Bildern gemessenen Abstände ist davon auszugehen, daß nur eine Spezies von Ionen abgebildet wird. Untersuchungen von Hebenstreit et al. [Heb97], [HRV99]

am System NaCl/Al(111) mit STM und begleitenden Dichtefunktionalrechnungen zeigten, daß bei diesem System Chlor mit dem STM abgebildet wird, während Natrium nicht zu sehen ist. Davon ausgehend nehmen wir an, daß auch im System NaCl/Cu(311) die Chlorionen abgebildet werden, denn auch in der dritten Lage zeigt NaCl noch dasselbe Erscheinungsbild. Hier sollte sich eine Beeinflussung durch das unterliegende Substrat kaum noch auswirken. Eine exakte Positionsbestimmung zwischen Kupfergitter und NaCl ist auf der facettierten (211)-Oberfläche nur schwer möglich, da auf Grund der Neigung beider Flächen gegeneinander die Abbildung im STM verzerrt werden kann. Die Position der Gitter zueinander wurde deshalb auf der Cu(311)-Fläche bestimmt (siehe Kapitel 6.4). Die Cl-Ionen liegen wie in Abbildung 6.19 dargestellt auf den Kupferreihen.

Die Neigung der NaCl bedeckten Facette kann mit dem STM recht einfach bestimmt werden. Der Linescan in Abbildung 6.9 zeigt eine Neigung von  $11.3^\circ$  gegen die Cu(211), was sehr gut mit der Neigung der (311) von  $10.0^\circ$  übereinstimmt. Zusätzlich kann auch der Abstand der Kupferreihen der (311)-Facette bestimmt werden. Dazu wurde die NaCl-Schicht durch das Anlegen einer hohen Tunnelspannung (+10V) desorbiert. Über die so freigelegte Facette wurde mit einem konstanten Strom von 70nA ein Linescan durchgeführt, der den Reihenabstand der Cu(311) bestätigt. Die gemessenen Gitterabstände und Neigungswinkel stimmen mit unseren LEED-Messungen überein.



**Abbildung 6.6 zeigt einen Linescan über eine unbedeckte (311)-Facette. Das NaCl wurde zuvor durch Elektronenbeschuß (10V, 100nA) dersorbiert. Anschließend wurde quer zur Facette ein Linescan bei niedrigem Tunnelwiderstand (100mV, 70nA) aufgezeichnet, in dem sich der**

Abstand der Kupferreihen der Cu(311) ablesen läßt. Komplette Bilder können mit diesen Parametern nicht aufgenommen werden, da Teile der Oberfläche bewegt werden. Höhen und Abstände in den Diagrammen wurden in den programminternen DAC-Einheiten belassen.

Die Facettierung der Cu(211) beginnt schon bei sehr geringen Bedeckungen mit NaCl. Anfangs sind zwischen den (311)-Facetten/Gegenfacetten noch große unbedeckte Cu(211) Bereiche vorhanden, die sich mit steigender Bedeckung immer weiter verkleinern. Die Ausdehnung der NaCl-Inseln ist in  $[0\ 1\ -1]$ -Richtung der Cu(211) (die Länge der Inseln) ist immer viel größer als die Ausdehnung in  $[-1\ 1\ 1]$ -Richtung (die Breite der Inseln). Abhängig von der Bedeckung und den Präparationsbedingungen ergaben sich Inselbreiten von 20 bis 150 Å. Für die Länge der Inseln kann nur ein unteres Limit von 500...1000 Å angegeben werden, da die meisten Inseln nicht vollständig auf einem Bild zu sehen waren.

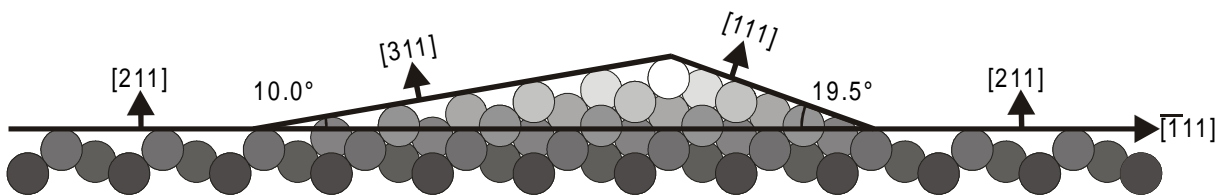
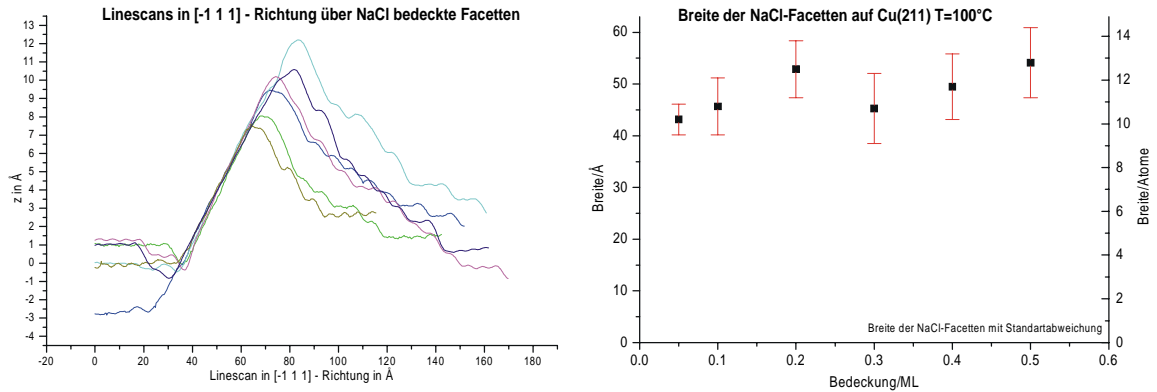


Abbildung 6.7 zeigt den schematischen Aufbau einer (311)-Facette mit (111)-Gegenfacette auf Cu(211). Um die Fläche der (311) zu vergrößern, müssen entsprechend viele Atome der Cu(211) umgelagert werden. Deren Anzahl steigt linear mit der Länge der Facette und quadratisch mit deren Breite.

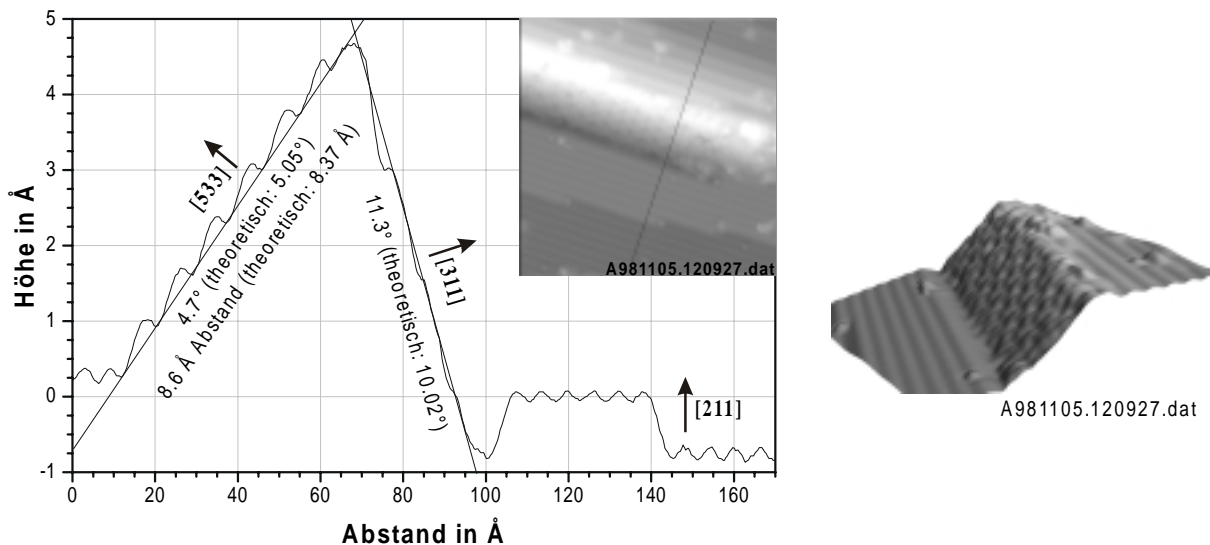
Die Facettierung der Cu(211) in mit NaCl bedeckte (311)-Facetten und unbedeckte Gegenfacetten liegt in der Bindung des NaCl zum Kupfer begründet. Diese ist offenbar so stark, daß der Energiegewinn durch die Bindungsenergie größer ist, als der Energieverlust durch die Facettierung der Oberfläche. Da der bei einer Vergrößerung der Inseln erforderliche Massentransport an Cu-Atomen linear mit der Länge der Inseln und quadratisch mit deren Breite anwächst (siehe Abbildung 6.7), ist das beobachtete Längenwachstum der Inseln zu erwarten. Auf Grund der geringen Korrugation der (211)-Oberfläche entlang der dicht gepackten Reihen und der hohen senkrecht zu ihnen, ist eine Diffusion von Atomen/Molekülen entlang der Reihen viel leichter möglich. Daher kann Material (Cu, NaCl) zur Verlängerung der Inseln (also parallel zu den Reihen) viel besser heran transportiert werden als zu deren Verbreiterung, was ebenfalls zur Bildung langer Inseln führt.





**Abbildung 6.8** zeigt die Breitenverteilung der NaCl-Inseln in Abhängigkeit von der Bedeckung bei einer Aufdampftemperatur von  $100^{\circ}\text{C}$ . Die Linescans senkrecht zu den Facetten wurden bei unterschiedlichen Bedeckungen gemacht. Sie zeigen nur eine geringe Streuung.

Die Breite der Inseln ist vor allem von der Wachstumstemperatur und nur sehr geringfügig von der Bedeckung abhängig. Aufdampfen von NaCl bei Zimmertemperatur führt zu einer mittleren Inselbreite von  $27\text{\AA}$ . Bei einer Aufdampftemperatur von  $370\text{K}$  erhalten wir bei Bedeckungen von  $0.05\dots 0.5\text{ML}$  eine Inselbreite von  $48\text{\AA}$  unabhängig von der Bedeckung. Anschließendes Tempern dieser Präparation auf  $470\text{K}$  vergrößerte die durchschnittliche Inselbreite auf  $106\text{\AA}$ . Aus der Breite der Inseln und der mittleren Bedeckung ergibt sich auf Grund der großen Länge der Inseln ein mittlerer Abstand. Dieser Abstand hat speziell für geringe Bedeckungen eine große Schwankungsbreite. Die Aufdampftemperatur definiert über die Inselbreite und die entsprechende Gegenfacette lediglich den Minimalabstand zwischen zwei Inseln. Über diesen Minimalabstand hinaus konnte man im Rahmen unserer Messungen keine Korrelation beim Wachstum der Inseln feststellen.



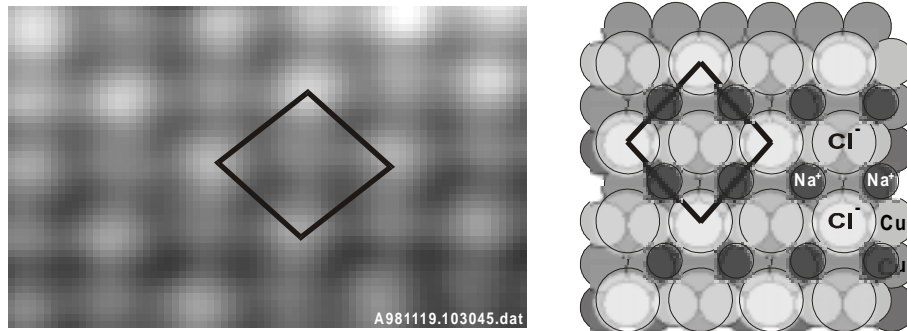
**Abbildung 6.9** zeigt die Orientierung einer Gegenfacette anhand eines Linescans, der im zugehörigen STM-Bild eingezeichnet wurde. Da der Scan über mehrere Cu(211)-Terrassen verläuft, können Länge und Höhe direkt geeicht werden, so daß deren Fehler nur ca. 2%

---

**beträgt. Die gemessenen Winkel bzw. der [533]-Reihenabstand stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten für die entsprechenden Facetten überein.**

Das Wachstum von NaCl auf den (311)-Facetten macht die Ausbildung von Gegenfacetten erforderlich, um im Mittel die ursprüngliche [211]-Oberflächennormale wieder herzustellen. Bei Bedeckungen über 0.3ML werden zwischen den Inseln ebene Gegenfacetten ausgebildet, die mit steigender Bedeckung immer steiler werden und jeweils die Oberkante einer (311)-Facette mit der Unterkante der nächsten durch eine vicinale (111)-Fläche verbinden. Bei einer Bedeckung von 0.34ML ist ihre Oberfläche (533)-, bei 0.45ML (322)- und bei 0.68ML (111)-orientiert. Facetten, die steiler als die (111), die stabilste aller Kupferoberflächen, sind, werden nicht gebildet. Auf Grund der großen Stabilität der (111) stellt die Bedeckung von 0.68ML die maximale Bedeckung für die erste Lage NaCl auf Cu(211) dar. Zusätzliches NaCl wächst dann in zweiter Lage auf der (311)-Facette. Für geringe Bedeckungen ist die Form der Gegenfacette nicht so stark ausgeprägt. Im oberen Bereich beginnen sie mit einer (111)-Fläche sehr steil, dann werden sie über weitere Vicinalflächen wie die (322) und (533) immer flacher und gehen schließlich wieder in die ursprüngliche (211) über.

Wie schon erwähnt, wird durch eine Erhöhung der Wachstums- bzw. Tempertemperatur die Breite der mit NaCl bedeckten Facetten und damit auch der Gegenfacetten größer. Dabei verändert sich die Form der Gegenfacette bei Bedeckungen über 0.3ML nicht, sie ist eine Ebene aus (111)-Vicinalflächen. Bei geringen Bedeckungen vergrößert sich der Bereich der Gegenfacette überproportional, sie flacht immer weiter ab. Auch hier ist die Tendenz zur Bildung einer Minimalfläche zwischen zwei Inseln zu erkennen. Auf Grund des großen Abstandes der Inseln zueinander muß hier jedoch ein sehr großer Massentransport stattfinden, um die Fläche zwischen zwei Inseln komplett zu glätten, so daß dieser Prozeß kinetisch gehemmt wird. Für die Größe der Facetten ist es nur von untergeordneter Bedeutung, ob die Temperatur beim initialen Wachstum oder beim späteren Tempern erhöht wird, entscheidend ist die Höhe der Temperatur. Einmal gebildete Inseln können zu Gunsten anderer wieder aufgelöst werden, die Keimbildung ist an keine speziellen Bereiche des Substrats gebunden.



**Abbildung 6.10 zeigt einen Bereich des NaCl-Films mit lokaler  $c(2 \times 2)$ -Struktur. Im Modell rechts ist die Raute des STM-Bildes eingetragen. Sie verbindet  $\text{Cl}^-$ -Ionen, die jeweils 'on top' auf Cu-Atomen der darunterliegenden Cu(311)-Facette gebunden sind. Benachbarte  $\text{Cl}^-$ -Ionen sind auf Brückenplätzen gebunden und erscheinen daher  $0.05 \text{ \AA}$  tiefer, was zur beobachteten Struktur führt. Im Modell sind diese etwas transparenter eingezeichnet.**

Neben unrekonstruierten (100)-Flächen des NaCl sind Bereiche mit einer  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur auszumachen. Sie sind im Abstand von  $65 \dots 100 \text{ \AA}$  als Streifen senkrecht zu Kupferreihen zu erkennen. Da der Unterschied der Korrugation zwischen den abgebildeten benachbarten  $\text{Cl}^-$ -Ionen nur ca.  $0.05 \text{ \AA}$  beträgt, ist diese Überstruktur nur bei sehr guten Tunnelbedingungen auszumachen. Sie ist durch eine Anpassung der Gitterstruktur des NaCl an das Kupfer zu erklären. Im Modell (Abbildung 6.10) ist zu sehen, daß die  $\text{Cl}^-$ -Ionen sowohl senkrecht als auch parallel zu den Kupferreihen immer abwechselnd auf 'on top' und Brückenplätzen liegen. Senkrecht zu den Kupferreihen wird das NaCl-Gitter auf Grund der großen Korrugation der Cu(311) gestreckt. Parallel zu den Kupferreihen kann sich das NaCl wegen der geringen Korrugation des Kupfers wie ein Teppich anpassen und bildet ein Moire-muster mit den beobachteten Streifen, da der Abstand gleicher Ionen im NaCl nicht genau dem eineinhalbfachen Kupferabstand entspricht. In Bereichen mit  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur 'rasten' die  $\text{Cl}^-$ -Ionen gemäß dem Modell ein, in den unrekonstruierten Bereichen liegen sie zwischen 'on top' und Brückenplätzen, so daß ein kontinuierlicher Übergang stattfindet. Wenn die Verschiebung der beiden Gitter genau eine halbe Cu-Gitterkonstante beträgt, können die Strukturen wieder 'einrasten'. Deshalb sind benachbarte Bereiche einer Insel mit  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur um  $\frac{1}{2} a_{\text{Cu}}$  (nächster Nachbarabstand des Cu) phasenverschoben (siehe Abbildung 6.11).

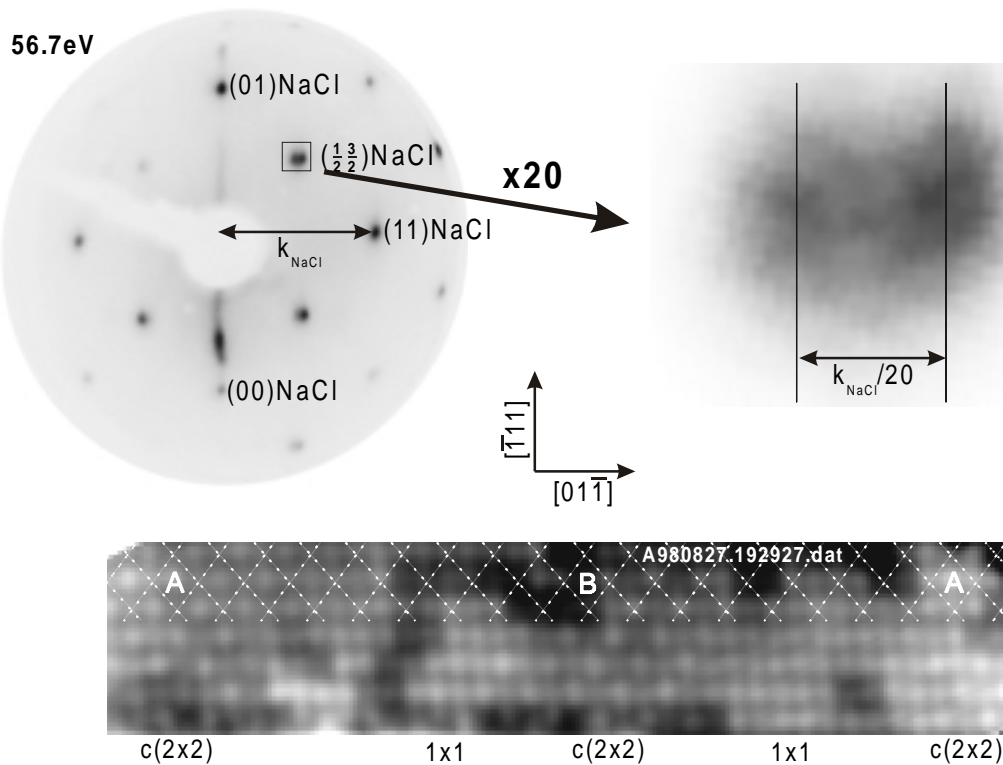


Abbildung 6.11 zeigt eine Modulation der Überstruktur des NaCl. In der LEED-Aufnahme bei 56.7eV ist die Aufspaltung einiger  $c(2 \times 2)$ -NaCl-Reflexe zu erkennen, was auf eine langreichweitige Periodizität hinweist. Die Breite der Aufspaltung beträgt  $1/20$  des Abstands der NaCl-Reflexe, umgerechnet  $77 \text{ \AA}$ . Im STM-Bild darunter ist der Wechsel zwischen  $1 \times 1$  und  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur des NaCl-Films zu erkennen. Im Bereich A liegen die erhöht abgebildeten Cl-Ionen genau in der Mitte des eingezeichneten Gitters, im Bereich B genau auf den Gitterlinien. Das entspricht dem im Text beschriebenen erneuten 'Einrasten' des NaCl-Gitters in das Cu-Gitter nach einer Verschiebung der Gitter um  $\frac{1}{2}a_{\text{Cu}}$ . Der Abstand von zwei benachbarten  $c(2 \times 2)$ -Strukturen beträgt hier 16-17 NaCl-Abstände in dieser Richtung, was gut mit den LEED-Daten übereinstimmt.

Auch im LEED-Bild ist diese langreichweitige Überstruktur erkennen. Die Aufspaltung der Reflexe wird in Abbildung 6.11 gezeigt, ihr reziproker Abstand liefert eine Periode von  $77 \text{ \AA}$ .

Der Volumenabstand gleichnamiger Ionen im NaCl-Kristall beträgt  $3.99 \text{ \AA}$  [AsM76]. Ab-initio-Rechnungen von Hebenstreit [Heb97] zeigen, daß sich der Gitterabstand von nur einer Monolage NaCl/Al um 5.7% auf  $3.75 \text{ \AA}$  verringert.

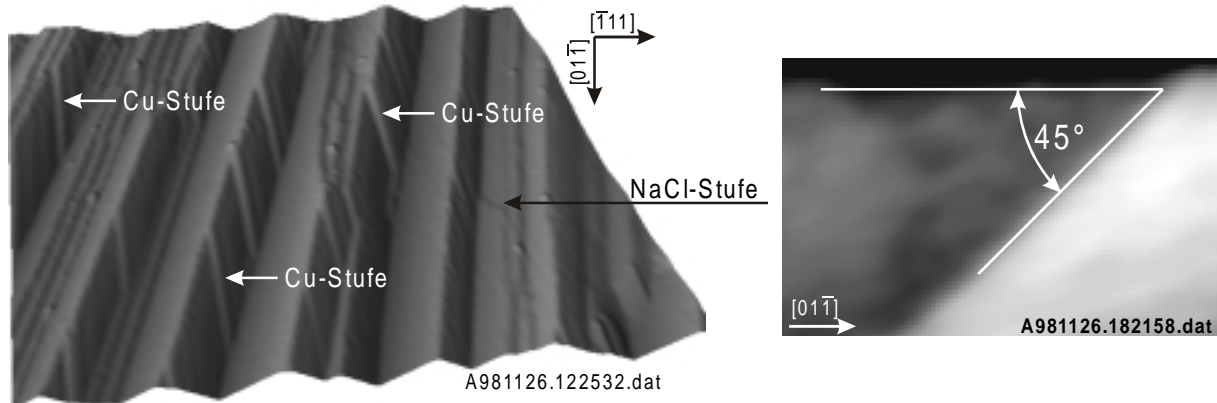
Da die  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur genau dann auftritt, wenn beide Gitter 'einrasten', erhalten wir für den Abstand gleichnamiger Ionen des NaCl-Gitters parallel zu den Kupferreihen:

$$a_{\text{NaCl}} = \frac{3}{2} a_{\text{Cu}} \left( 1 \pm \frac{a_{\text{Cu}}}{2l_{\text{Moiree}}} \right) \quad \text{mit } l_{\text{Moiree}} = 77 \text{ \AA} \text{ (aus der LEED-Messung)}$$

$$a_{\text{NaCl}} = 3.89 \text{ \AA} \text{ bzw. } 3.77 \text{ \AA} \quad \text{(d.h.: 1.6% Fehlanpassung an das Kupfergitter)}$$

In beiden Fällen bedeutet dies analog zu Hebenstreits Berechnungen eine Kontraktion des NaCl-Gitters im Vergleich zum Volumenwert. Der Unterschied zwischen beiden Größen ist jedoch zu klein, um durch Messungen mit dem STM einen der beiden auszuschließen.

Bei Raumtemperatur gewachsene Filme zeigen ein leichtes 'Ausfransen' der polaren Kanten. Die Ursache dafür ist jedoch nicht in einer Energieminimierung durch die geringere Energie der unpolaren Kanten des NaCl sondern eher in der ungenügenden Mobilität des Substrats zu suchen. Anschließend getemperte Filme zeigen dieses Verhalten nicht.



**Abbildung 6.12 zeigt die mit 1.5ML NaCl bedeckte Cu(211). Nur sehr vereinzelt sind Stufen mit einem Winkel von  $45^\circ$  gegen die Richtung der Kupferreihen in den NaCl-Filmen zu finden, die auf das Wachstum der nächsten NaCl-Lage hinweisen. Die Filme sind glatt bis an das Ende der jeweiligen Facette. In den Gegenfacetten sind Stufen zu beobachten, die alle einen Winkel von  $30^\circ$  aufweisen, der nur von Stufen in den (111)-Gegenfacetten herrühren kann.**

Bis zu einer Bedeckung von 0.68ML wurden nur einfache NaCl-Lagen auf den (311)-Facetten beobachtet. Bei höheren Bedeckungen konnten vereinzelt Stufen auf den NaCl-Flächen ausgemacht werden. Diese verlaufen in einem Winkel von  $45^\circ$  zu den Kupferreihen, sind also unpolare Kanten, wie sie für eine zweite Lage NaCl zu erwarten sind. Da ihre Häufigkeit jedoch sehr gering ist und kleinere Inseln in der zweiten Lage nie zu beobachten sind, ist davon auszugehen, daß auch die zweite Lage 'layer by layer' wächst. Die Gegenfacette bleibt weiterhin unbedeckt. Höhere Bedeckungen als 1.5ML wurden nicht mehr auf den (311)-Facetten der Cu(211) sondern direkt auf der Cu(311) untersucht.

Neben den hier vorgestellten STM-Messungen wurden daraufhin in unserer Arbeitsgruppe ergänzende SPA-LEED<sup>11</sup>-Messungen durchgeführt [Hel], [FHR99]. Diese Methode ist bei der statistischen Untersuchung von Inselgröße und -verteilung von Vorteil. Speziell temperaturabhängige Messungen lassen sich viel einfacher durchführen, da eine Präparation mit anschließender Abkühlung der Probe im STM jeweils ein bis zwei Tage dauert, während SPA-LEED-Daten unmittelbar nach dem Aufdampfen von NaCl bzw. nach dem Tempern der Probe gewonnen werden können. Das STM hat seine Vorteile vor allem bei niedrigen Bedeckungen, wo keine ausreichende Beugungsintensität im LEED vorliegt, und bei der

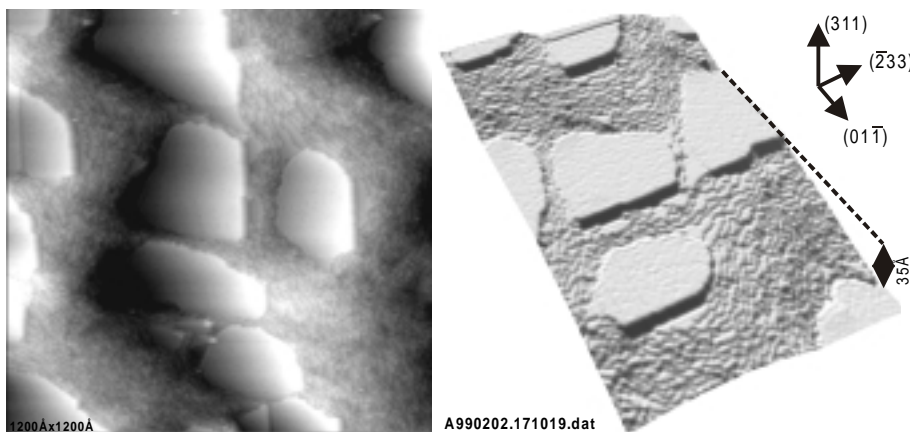
<sup>11</sup> SPA-LEED: Spot Profile Analysis of Low Energie Elektron Diffraction

Untersuchung der lokalen Morphologie der Strukturen. Die mit beiden Systemen gemessenen Größen zeigen eine hervorragende Übereinstimmung.

## 6.4 Das Wachstum von NaCl/Cu(311)

Der untersuchte Cu(311)-Kristall wurde wie der Cu(211) mit  $\text{Ne}^+$ -Ionen (1000eV, 3...5 $\mu\text{A}$ ) gesputtert und anschließend auf 400°C getempert. Dann wurde in der Präparationskammer NaCl aufgedampft und die Probe nach dem Tempern und dem anschließenden Abkühlen in das heliumgekühlte STM transferiert.

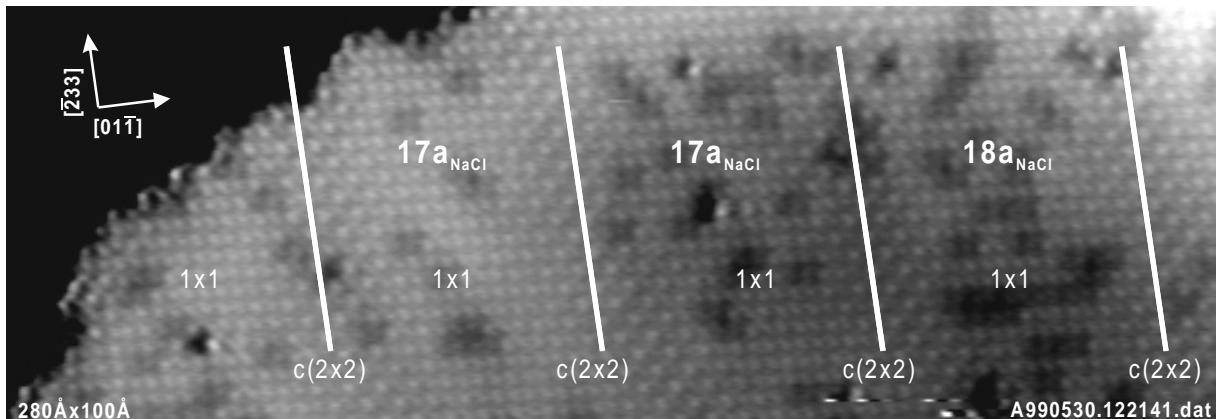
Der Kristall zeigte nach der beschriebenen Präparation deutlich mehr Stufen als der Cu(211)-Einkristall. Dies ist jedoch nicht auf einen stärkeren Fehlschnitt sondern auf Volumendefekte bzw. plastische Verformungen zurückzuführen. Diese äußern sich z.B. durch Mosaikstrukturen im LEED-Bild, die von der Position der Probe abhängig sind.



**Abbildung 6.13 zeigt das Wachstum von 0.5ML NaCl/Cu(311), das bei Raumtemperatur aufgedampft und auf 200°C getempert wurde. Auf Grund der starken Fehlneigung des Cu(311) wird das Wachstum größerer NaCl-Filme behindert. Am Rand der Inseln wird das Substrat aufgestellt, dort kommt es in  $[-2\ 3\ 3]$ -Richtung zur Bildung polarer Kanten an den NaCl-Inseln.**

Nach den Experimenten am vorgestellten System NaCl/Cu(211) war zu erwarten, daß NaCl auf der Cu(311) epitaktisch aufwächst und die Cu(311) bei Temperaturen über Raumtemperatur zusätzlich glättet. Das wird durch STM-Aufnahmen von 0.5ML NaCl bestätigt: Auf die ansonsten stark gestufte Oberfläche mit nur sehr kleinen (311)-Terrassen sind sehr große, atomar flache NaCl-Inseln aufgewachsen (siehe Abbildung 6.13). Der Inseldurchmesser ist dabei stark von der lokalen Fehlneigung der Cu(311) abhängig und schwankt deshalb zwischen 100Å und mehreren 1000Å. Während für das Inselwachstum parallel zum Gradienten der Oberfläche ein großer Massentransport von Cu notwendig ist,

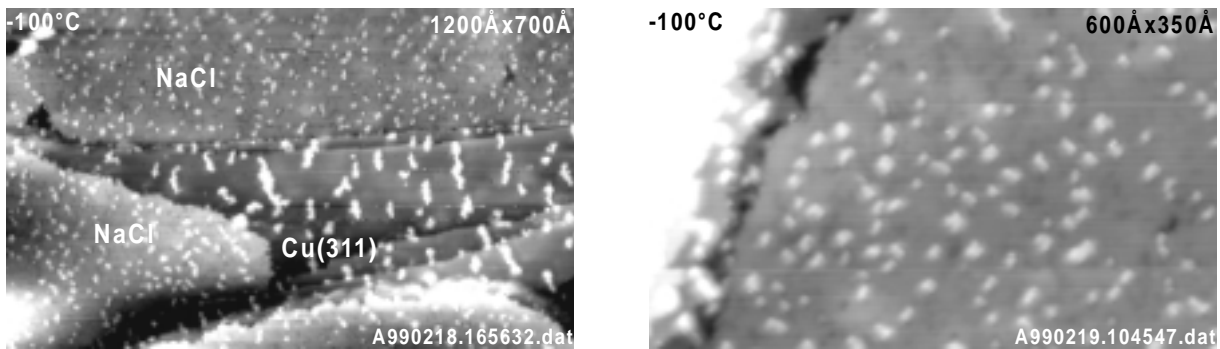
kann sich die Insel senkrecht zum Gradienten ungehindert ausbreiten. Daher ist auch die Form der Inseln primär von der lokalen Struktur der Oberfläche abhängig, an stark fehlgeneigten Stellen werden senkrecht zum Gradienten längliche ansonsten eher große, runde Inseln gebildet. Generell ist eine leichte Tendenz zur Ausbildung polarer Kanten in  $[-2\ 3\ 3]$ -Richtung zu erkennen. Da diese jedoch meist senkrecht zum Gradienten der Oberfläche verlaufen, kann dieser Effekt genau wie bei der Facettierung der Cu(211) auch durch den zur Glättung des Kupfersubstrats nötigen Materialtransport hervorgerufen werden.



**Abbildung 6.14** zeigt eine NaCl-Insel auf Cu(311). Der Abstand der typischen Überstrukturstreifen mit  $c(2 \times 2)$ -Symmetrie, die senkrecht zu den Kupferreihen verlaufen, beträgt ca.  $70\text{Å}$ .

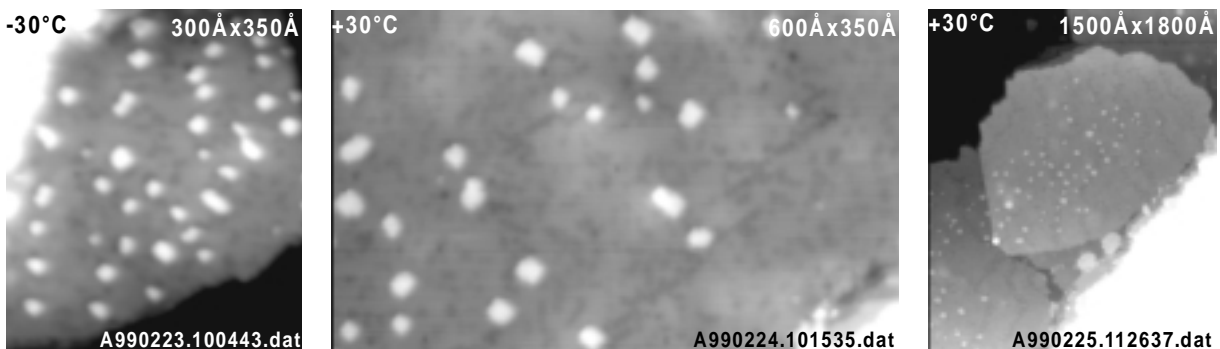
Die auf den mit NaCl bedeckten (311)-Facetten der Cu(211) gefundene  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur ist auch auf dem System NaCl/Cu(311) zu finden (siehe Abbildung 6.14). Der Abstand der senkrecht zu den Kupferreihen verlaufenden Überstrukturstreifen ist wiederum ca.  $70\text{Å}$ .

Zur Untersuchung des Wachstumsprozesses wurde auf eine solche getemperte Fläche mit großen Inseln (ca.  $0.6\text{ML}$ ) weiteres NaCl ( $0.06\text{..}0.07\text{ML}$ ) bei tieferen Temperaturen (ca.  $-100^\circ\text{C}$ ) aufgebracht, und so die Bildung von NaCl-Inseln in der zweiten Lage erreicht. Die Inseln in der zweiten Lage haben eine rechteckige Form mit unpolaren Kanten und sind im regelmäßigen Abstand verteilt. Die NaCl-Inseln auf dem Cu(311)-Substrat sind etwas größer als die in der zweiten Lage und in Richtung senkrecht zu den dicht gepackten Reihen ausgedehnt. Die Größe der Inseln läßt darauf schließen, daß die Diffusionsbarriere des NaCl auf Cu(311) nicht so hoch ist, wie auf einer Schicht NaCl/Cu(311). Das ist auch nicht weiter verwunderlich, denn auch die Korrugation der LDOS des Cu ist viel geringer als auf der ionischen NaCl-Oberfläche. Die Form der auf dem Substrat bei tiefen Temperaturen gewachsenen Inseln unterstützt das vorher vorgestellte Wachstumsmodell von NaCl/Cu(211). Auch hier ist eine bevorzugte Diffusion von NaCl-Molekülen entlang der Kupferreihen für die Form der Inseln verantwortlich.



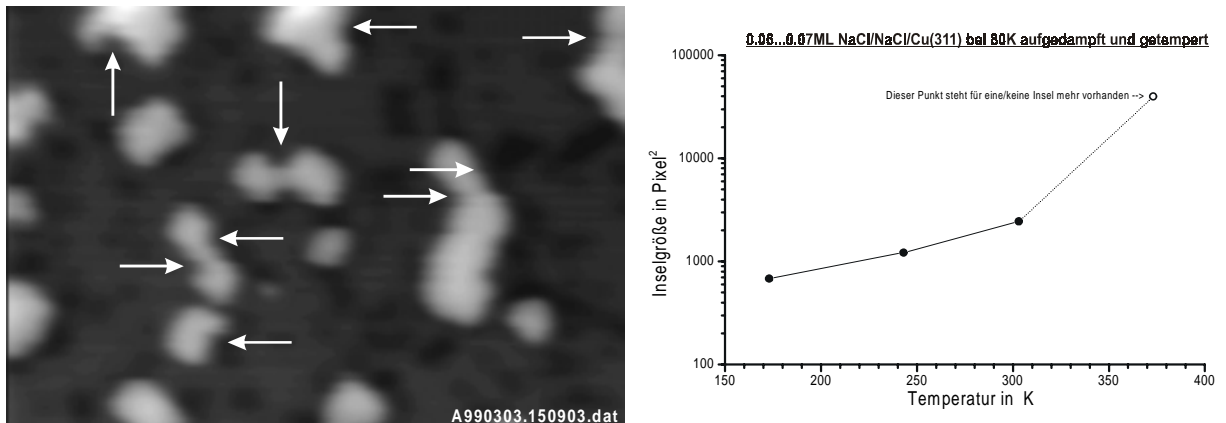
**Abbildung 6.15 zeigt das Wachstum von NaCl-Inseln in erster und zweiter Lage auf Cu(311) bei einer Aufdampftemperatur von  $-100^{\circ}\text{C}$ .**

Anschließend wurde diese Konfiguration sukzessive auf  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  getempert. Dabei wurde ein Reifungsmechanismus beobachtet. Während die kleinen NaCl-Inseln auf dem Substrat schon nach dem Tempern auf  $-30^{\circ}\text{C}$  verschwunden sind, werden die Inseln der zweiten Lage sukzessive kleiner und weniger. Auf Grund der Form der Inseln scheint eine Koaleszenz die Ursache für die Reifung zu sein. Bei der Ostwaldreifung [Ost00], [Bru98], [RMC99] haben alle Inseln ständig ihre Gleichgewichtsform während bei Koaleszenz ein gewisser Zeitraum verstreichen muß, bis zwei Inseln, die gerade zusammengelaufen sind, in eine gemeinsame Gleichgewichtsform übergegangen sind. Auf den Bildern sind aber nicht nur rechteckige Inseln sondern auch einzelne Inseln mit konkaver Begrenzung (siehe Abbildung 6.17), die nicht durch einen Defekt hervorgerufen wurde, zu finden. Hier muß deshalb von einem Zusammenlaufen der Inseln ausgegangen werden.



**Abbildung 6.16 zeigt die bei  $-100^{\circ}\text{C}$  in der zweiten Lage präparierten NaCl-Inseln nach dem Tempern auf  $-30^{\circ}\text{C}$  und  $+30^{\circ}\text{C}$ . Der Maßstab der Bilder bei  $-100^{\circ}\text{C}$  (in Abbildung 6.15),  $-30^{\circ}\text{C}$  und  $+30^{\circ}\text{C}$  wurde für einen Größenvergleich beibehalten. Im rechten Bild ist eine Verarmung von Inseln der zweiten Lage am Rand des einlagigen NaCl-Films zu sehen.**





**Abbildung 6.17 zeigt die Koaleszenz von Inseln der zweiten Lage nach dem Tempern der Probe auf  $-30^{\circ}\text{C}$ . Im Diagramm wurde die Abhängigkeit der Inselgröße von der Temperatortemperatur dargestellt. Alle Punkte wurden mit derselben Präparation mit sukzessivem Tempern aufgenommen. Nach der Auswertung der Inselgrößen in den STM-Bildern wurde zur Kontrolle die Bedeckung bestimmt. Sie betrug in allen Bildern  $0.065 \pm 0.007 \text{ ML}$ .**

Ab einer Temperatur von  $30^{\circ}\text{C}$  sind Inseln in der zweiten Lage nur noch im Zentrum großer Inseln zu finden. In einem Bereich von  $100 \text{ \AA}$  um die Kanten der Inseln sind keine zweite-Lagen-Inseln zu finden. Hier war die thermische Energie des NaCl offenbar schon hoch genug, um die Diffusionsbarriere über die Kante der NaCl-Insel zu überwinden. Ab  $100^{\circ}\text{C}$  gibt es auch auf sehr großen Inseln keine Zusatzinseln in zweiter Lage mehr. Das Wachstum der ersten Lage NaCl auf Cu(311) ist bei einer Temperatur von über  $100^{\circ}\text{C}$  vollständig.

An den Enden der NaCl-Inseln wird die fehlgeneigte Cu(311)-Oberfläche aufgestellt, es findet sogenanntes 'step bunching' statt. Diese 'step bunches' werden bei steigender Bedeckung ab einer Höhe von ca.  $10 \text{ \AA}$  ebenfalls von NaCl überwachsen. Erst wenn die gesamte Fläche mit NaCl bedeckt ist, beginnt das Wachstum der nächsten Lage. Um NaCl-Schichten mit größerer Dicke zu erzeugen, haben wir zuerst eine Monolage NaCl auf die Cu(311) gebracht, und dieses System auf ca.  $200^{\circ}\text{C}$  getempert. Auf den so entstandenen durchgehenden NaCl-Film wurde nun eine weitere Monolage NaCl bei Raumtemperatur aufgebracht. Als Resultat erhält man auf diesem Film NaCl-Inseln, die insgesamt 2, 3 und 4 Lagen dick sind. Auch hier führt ein Tempern der Oberfläche auf  $100^{\circ}\text{C}$  zum Verschwinden der höheren Inseln bis auf die zweite Lage. Bei den übriggebliebenen Inseln mit dritter Lage bildet häufig eine Doppelstufe den Abschluß.

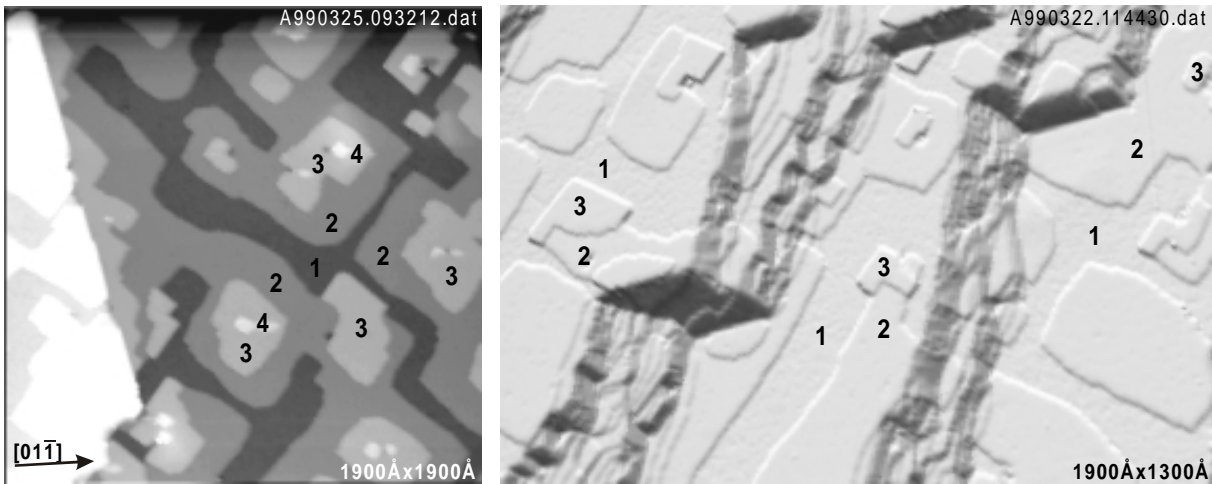


Abbildung 6.18 zeigt das Wachstum von weiteren NaCl-Schichten. Durch Aufdampfen bei Raumtemperatur könnten höhere Inseln auf einen durchgehenden NaCl-Film gewachsen werden. Durch Tempern auf 100°C nimmt die Fläche der zusätzlichen Inseln ab. Inseln mit mehr als zwei Lagen sind nur noch selten zu beobachten. Diese werden oft durch Doppelstufen abgeschlossen.

Für eine genaue Positionsbestimmung der Chlorionen relativ zum Cu(311)-Substrat wurde eine NaCl-Insel herangezogen, die eine Terrasse tiefer als die zum Vergleich verwendete Cu-Terrasse adsorbiert ist. Das hat den Vorteil, daß beide Gitter etwa auf der selben Höhe liegen und damit Verzerrungen durch eine eventuelle x-z-Kopplung der Piezos ausgeschlossen werden. Aus dem STM-Bild und dem Modell in Abbildung 6.19 ist zu erkennen, daß die Chlorionen des NaCl-Films genau über den Kupferreihen liegen.

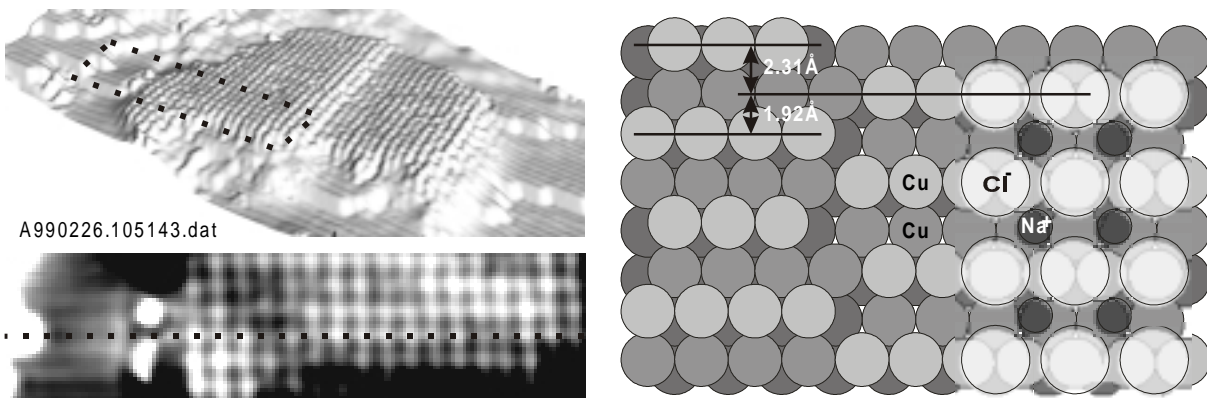


Abbildung 6.19 zeigt die Platzbestimmung am System NaCl/Cu(311). Links ist eine STM-Aufnahme in 3D-Ansicht und der markierte Ausschnitt in der Ansicht von oben zu sehen. Die gestrichelte Linie links verläuft zwischen zwei Kupferreihen und liegt dann genau auf den Cl<sup>-</sup>-Ionen der auf der darunterliegenden Cu(311)-Terrasse adsorbierten NaCl-Insel. Rechts wurde zur Verdeutlichung der Adsorptionsgeometrie ein Modell des System erstellt.

Die scheinbare Schichtdicke der NaCl-Inseln ist nur sehr gering von Strom und Spannung abhängig. Im Bereich von -3...+1V bleibt sie konstant, erst bei Spannungen über +1 Volt steigt die Schichtdicke leicht an. Bei einem Strom von 0.3nA erscheint die erste Lage ca.  $1.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$  hoch, weitere Lagen sind ca.  $1.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$  dick. Genauere spektroskopische Untersuchungen wurden von J. Repp im Rahmen seiner Diplomarbeit [Rep99] in unserer

Arbeitsgruppe durchgeführt. Er stellte auch eine logarithmische Abnahme der Schichtdicke in Abhängigkeit des Stromes von  $0.13\text{\AA}$  pro Stromdekade fest. Für die hier gemachten Wachstumsuntersuchungen heißt dies, daß anhand der jeweiligen Inselhöhen eine eindeutige Zuordnung der Schichtdicke in ML möglich ist. Da die reale Dicke einer NaCl-Schicht von  $2.88\text{\AA}$  mit dem STM um mehr als  $1\text{\AA}$  dicker ist als die beobachtete, bedeutet dies gleichzeitig, daß sich die Spitze viel näher am Film befindet als beobachtet. Trotzdem lassen sich bei Strömen von weniger als  $0.5\text{nA}$  noch 4ML dicke NaCl-Inseln durchtunneln und damit abbilden. Höhere Inseln führen entweder zu Störungen auf dem Tunnelbild bzw. zur Zerstörung der Spitze. Deshalb wurden die meisten Bilder mit relativ geringen Strömen d.h. weniger als  $0.1\text{nA}$  und Spannungen von  $-1\text{...}-2\text{V}$  aufgenommen.

## **6.5 Weiterführende Experimente**

Das Wachstum von NaCl auf Cu(211) führt zu NaCl-bedeckten (311)-Facetten und unbedeckten (111)-Gegenfacetten. Auf diese im Abstand von ca.  $100\text{\AA}$  vorstrukturierten Fläche können nun weitere Stoffe aufgebracht werden, die entweder nur auf NaCl oder nur auf Cu(111) haften. Das Ergebnis sind entsprechend der Facettierung eindimensionale Nanostrukturen, die nach der Präparation sowohl mit dem STM als auch durch andere z.B. magnetische oder spektroskopische Methoden untersucht werden können. Jüngste SPA-LEED-Messungen von Fölsch [FHR00] zeigen, daß die beobachtete Facettierung nicht auf Kupferoberflächen und NaCl beschränkt ist. Er konnte auch mit anderen Halogeniden eine entsprechende Tendenz bei passender Gitterkonstante nachweisen.

Das System NaCl/Cu(311) zeigt ein gutes *'layer by layer'* Wachstum und stellt damit eine sehr gute Ausgangsbasis für die anfangs angestrebte Trennung von Adsorbat- und Substrateigenschaften dar. Als nächstes muß ein geeignetes Adsorbat gefunden werden, das *'in situ'* aufgedampft werden kann, ohne die NaCl-Schicht zu beeinflussen. Gleichzeitig muß es eine Manipulation mit dem STM auf atomarer Ebene und damit den Aufbau von Nanostrukturen erlauben. Erste Versuche mit Ag bzw. Fe zeigten eine bei 12K noch beträchtliche Mobilität der Adsorbate. Sie bildeten sofort größere Cluster auf der NaCl-Schicht bzw. diffundierten auf das Kupfersubstrat. Nach dem letzten Umbau betrug die Basistemperatur des STM nur noch 9.5K. Die Experimente wurden aber noch nicht wiederholt.