

Abstract

In this work the growth behavior of ionic insulators on stepped and kinked metal surfaces was investigated. The substrate materials are the metals copper and silver while the deposits are the alkali halides sodium chloride and potassium chloride. As an inherent feature, stepped and kinked metal surfaces are characterized by a charge modulation due to the Smoluchowski smoothing effect. A geometrical matching between the ionic charges of the adlayer and the charge modulation of the template leads to an enhanced interfacial stability. This energetic preference was exploited (i) to grow smooth films on the original substrate, (ii) to create a one-dimensional “hill-and-valley” facet structure, and (iii) to fabricate a two-dimensional pyramidal facet structure. On stepped surfaces, alkali halide layers adopt the preferred (100)-termination with the polar $\langle 110 \rangle$ in-plane directions oriented parallel and perpendicular to the intrinsic steps of the underlying template. Consequently, the growth mode is determined by the ratio between the spacing of the intrinsic steps of the metal template and the lateral distance of equivalent ions in the adlayer.

If this ratio is close to one (or two), smooth layer growth occurs as described for the systems **NaCl/Cu(311)**, **KCl/Cu(311)**, and **NaCl/Cu(221)**. These systems show that for low coverages (~ 1 ML), the electrostatic interactions between adlayer and substrate are strong enough to overcome epitaxial strain up to 6% in the polar in-plane direction perpendicular to the steps. For higher coverages (> 3 ML) the adlayer induces the formation of defect steps in the metal template to compensate the strain.

If the substrate surface geometry does not favor smooth layer growth while there is a preferred substrate geometry available close to the macroscopic surface orientation, a one-dimensional faceting process can occur. This was shown for the system **KCl/Ag(211)**. In this case, the (311) facet orientation which fulfills the criterion for layer growth, is tilted by only 10° relative to the macroscopic surface. For deposition temperatures of room temperature or higher sufficient substrate adatom mobility allows for the required mass transport to achieve facets with a KCl overlayer in the desired (311) orientation and bare Ag(111) facets to preserve the overall macroscopic surface orientation.

The quasi one-dimensional faceting process found for stepped surfaces was extended to kinked surfaces to realize a two-dimensional facet structure. In detail, **NaCl** growth on the kinked surface **Cu(532)** was studied. For this system, a pyramidal facet structure is obtained which consists of three facet types: bare Cu(111), NaCl-covered (311), and NaCl-covered (531) facets. To match the charge modulation of the (531) facet with the ionic charges of the NaCl adlayer, regular defect steps are incorporated into this facet. The chemical selectivity of this facet structure was verified by adsorbing CO molecules on the Cu(111) facets only. No CO adsorption

was observed on the chemically inert NaCl-covered facets. Furthermore, by the deposition of a metal (Ag) onto the initial facet structure a new surfactant growth mode was found, where Ag diffuses into the interface between the NaCl adlayer and the Cu template. Hence, the NaCl layer stabilizes the growth of ultrathin Ag layers exhibiting an open structure.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Wachstumsverhalten von ionischen Isolatoren auf gestuften und gekinkten Metalloberflächen untersucht. Die Substratmaterialien sind die Metalle Kupfer und Silber, während als Adsorbate die Alkalihalogenide Natriumchlorid und Kaliumchlorid verwendet werden. Eine charakteristische Eigenschaft von gestuften und gekinkten Metalloberflächen besteht in einer Ladungsmodulation aufgrund des Smoluchowski-Effekts. Bei geeigneter geometrischer Anpassung zwischen den ionischen Ladungen der Ad-Lage und der Ladungsmodulation des Substrats kommt es zu einer erhöhten Grenzflächenstabilität. Diese energetische Stabilität wurde genutzt (i) um glatte Filme auf dem Substrat zu wachsen, (ii) um eindimensionale “Auf-und-Ab”-Facettenstrukturen zu erzeugen und (iii) um zweidimensionale Facettenanordnungen (d.h. Pyramidenstrukturen) herzustellen. Auf gestuften Oberflächen wachsen Alkalihalogenid-Filme in bevorzugter (100)-Orientierung auf, wobei die polaren $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in der Filmebene parallel und senkrecht zu den intrinsischen Substratstufen verlaufen. Wesentlich für den Wachstumsmodus ist damit das Verhältnis zwischen dem Abstand der intrinsischen Stufen des Substrats und dem Abstand gleicher Ionen des Films.

Wenn dieses Verhältnis ungefähr eins (oder zwei) ist, findet Lagenwachstum statt, wie es für die Systeme **NaCl/Cu(311)**, **KCl/Cu(311)** und **NaCl/Cu(221)** gefunden wurde. Diese Systeme zeigen, dass für geringe Bedeckungen (~ 1 ML) die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat stark genug ist, um epitaktische Verzerrungen von bis zu 6% zu stabilisieren. Bei höheren Bedeckungen (> 3 ML) entstehen Adsorbat-induzierte Defektstufen in der Metalloberfläche, um die Verzerrung abzubauen.

Wenn die Oberflächengeometrie des Substrats Lagenwachstum nicht zulässt, es aber eine bevorzugte Substratgeometrie in der Nähe der makroskopischen Oberflächenorientierung gibt, kann es zu einem eindimensionalen Facettierungsprozess kommen. Dies wurde anhand des Systems **KCl/Ag(211)** gezeigt. Bei diesem System ist die (311)-Facettenorientierung, die für Lagenwachstum geeignet ist, nur um 10° relativ zur makroskopischen Oberfläche verkippt. Für die Deposition bei Raumtemperatur oder darüber ist eine ausreichende Mobilität der Substrat-Adatome gegeben, um die Umordnung zu einer Facettenstruktur aus KCl-bedeckten Ag(311)-

Facetten und unbedeckten Ag(111)-Facetten zu ermöglichen.

Der quasi ein-dimensionale Facettierungsprozess bei gestuften Oberflächen wurde auf gekinkte Oberflächen erweitert, um eine zwei-dimensionale Facettenstruktur zu erzeugen. Konkret wurde das Wachstum von **NaCl** auf der gekinkten Oberfläche **Cu(532)** untersucht. Die erhaltene pyramidale Facettenstruktur besteht aus drei Facettenarten: reine Cu(111)-, NaCl-bedeckte (311)- und NaCl-bedeckte (531)-Facetten. Zur Anpassung der Ladungsmodulation der (531)-Facetten an die ionischen Ladungen der NaCl-Lage sind regelmäßige Defektstufen in diese Facette eingebaut. Die chemische Selektivität dieser Facettenstruktur wurde verifiziert mittels der Adsorption von CO ausschließlich auf den Cu(111)-Facetten. Keine CO Adsorption wurde hingegen auf den chemisch passivierten NaCl-bedeckten Facetten beobachtet. Weiterhin wurde durch die nachfolgende Dekoration der Facettenstruktur mit einem Metall (Ag) ein neuer Surfactant-Wachstumsmodus gefunden. In diesem Fall diffundiert Ag in die Grenzfläche zwischen NaCl-Adlage und Cu-Substrat. Die NaCl-Lage stabilisiert das Wachstum von ultradünnen Ag-Filmen, die durch eine offene Oberflächenorientierung charakterisiert sind.

TO MY FAMILY

Contents

Abstract	3
Zusammenfassung	4
Introduction	11
1 Experimental	13
1.1 Scanning Tunneling Microscopy	13
1.2 Low-Energy Electron Diffraction	15
1.3 UHV Systems and Sample Preparation	20
1.3.1 SPA-LEED System	20
1.3.2 LT-STM System	21
1.3.3 Sample Preparation	21
1.3.4 Calibration	22
1.3.5 Image Editing	22
2 Theoretical Basics	23
2.1 Growth Modes	23
2.2 Smoluchowski Effect	26
3 Substrate Surface Geometries and Deposits	29
3.1 Cu(211) and Ag(211)	29
3.2 Cu(311)	30
3.3 Cu(221)	31
3.4 Cu(532)	31
3.5 Facet Geometry: Cu(531)	32
3.6 Deposits	33

4	Layer Growth	37
4.1	NaCl on Cu(311)	38
4.2	KCl on Cu(311)	44
4.3	NaCl on Cu(221)	48
4.4	Summary for Layer Growth	54
5	One-dimensional Faceting	55
5.1	KCl on Ag(211)	56
6	Two-dimensional Faceting	65
6.1	NaCl on Cu(532)	65
6.1.1	Cu(532) Surface	66
6.1.2	NaCl Deposition	67
6.2	Chemical Selectivity	85
6.2.1	CO Adsorption	85
6.2.2	Ag Deposition onto the Facet Structure	87
6.3	Summary for Two-dimensional Faceting	95
	Summary and Outlook	97
	A Diffraction Patterns and Bragg Point Energies	99
	Bibliography	105
	Resume	115
	Publications	117
	Acknowledgment	119

