

RASTERTUNNELMIKROSKOPIE ZUR KEIMBILDUNG UND ZUM WACHSTUM  
DÜNNER COO-SCHICHTEN AUF AG(100) UND AU(111)



**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN FAKULTÄT  
(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHER BEREICH)  
DER MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG

von Diplom-Physikerin

**INA SEBASTIAN**

geb. am 29.06.1970 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Neddermeyer (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. U. Messerschmidt (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle)
3. Prof. Dr. K. Wandelt (Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn)

Halle (Saale), 29.05.2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Eigenschaften von CoO</b>	<b>7</b>
<b>2.1</b>	<b>Massives CoO</b>	<b>7</b>
2.1.1	Bindung und geometrische Struktur	7
2.1.2	Elektronenstruktur	9
<b>2.2</b>	<b>Oberflächeneigenschaften</b>	<b>12</b>
2.2.1	Stapeltypen nach TASKER	12
2.2.2	(100)-Oberfläche	13
2.2.3	(111)-Oberfläche	14
2.2.4	Oberfläche von Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Schichten	15
<b>3</b>	<b>Theorie der Rastertunnelmikroskopie</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>17</b>
<b>3.2</b>	<b>Rastertunnelmikroskopie an Metallen</b>	<b>19</b>
3.2.1	Tunnelstrom zwischen planaren Metallelektroden	19
3.2.2	Das Modell von TERSOFF und HAMANN	21
3.2.3	Erweiterung des Modells von TERSOFF und HAMANN	23
3.2.4	Rastertunnelspektroskopie	24
<b>3.3</b>	<b>Chemische Sensitivität des Rastertunnelmikroskops</b>	<b>25</b>
<b>3.4</b>	<b>Rastertunnelmikroskopie an dünnen Oxid-Schichten</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Aufbau der Apparatur</b>	<b>31</b>
4.1.1	Das UHV-System	31
4.1.2	Komponenten für die Probenpräparation	32
4.1.3	Das Rastertunnelmikroskop	32
4.1.4	RTM-Spitzen	38
<b>4.2</b>	<b>Präparation</b>	<b>39</b>
4.2.1	Ag(100)-Substrat	39
4.2.2	Au(111)-Substrat	40
4.2.3	CoO-Schicht	41

<b>5</b>	<b>Wachstum von Co und CoO auf Ag(100)</b>	<b>45</b>
<b>5.1</b>	<b>Charakterisierung der Ag(100)-Oberfläche</b>	<b>45</b>
<b>5.2</b>	<b>Co auf Ag(100)</b>	<b>52</b>
<b>5.3</b>	<b>Co und O auf Ag(100)</b>	<b>58</b>
5.3.1	Wachstum bei 300 K	58
5.3.2	Wachstum bei 390 K	65
5.3.3	Wachstum bei 470 K	68
5.3.4	Wachstum bei 570 K	76
<b>5.4</b>	<b>Spannungsabhängige RTM-Messungen an CoO</b>	<b>77</b>
<b>5.5</b>	<b>RTM-Abbildung mit atomarer Auflösung</b>	<b>84</b>
<b>5.6</b>	<b>Defektstrukturen auf dünnen CoO-Schichten</b>	<b>87</b>
<b>5.7</b>	<b>Auf dem Weg zum Modellkatalysator</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>Wachstum von Co und CoO auf Au(111)</b>	<b>91</b>
<b>6.1</b>	<b>Charakterisierung der Au(111)-Oberfläche</b>	<b>91</b>
<b>6.2</b>	<b>Co auf Au(111)</b>	<b>93</b>
<b>6.3</b>	<b>Co und O auf Au(111)</b>	<b>98</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>117</b>

# 1 Einleitung

Übergangsmetall-Verbindungen, insbesondere Übergangsmetall-Oxide, zeichnen sich durch ihre außergewöhnlich vielfältigen physikalischen und chemischen Eigenschaften aus [Hen94]. So treten Übergangsmetall-Oxide als Isolatoren ( $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), Halbleiter ( $\text{Fe}_{0,9}\text{O}$ ), Metalle ( $\text{CrO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$ ) und Supraleiter ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) auf [Cox95]. Sie bilden Ferromagnete ( $\text{CrO}_2$ ), Antiferromagnete ( $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ) und Ferrimagnete ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ). Viele Oxide kommen in verschiedenen Oxidationsstufen vor, so z.B. Vanadiumoxid (u.a.  $\text{VO}$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Monoxide wie  $\text{NiO}$  und  $\text{CoO}$  kristallisieren in NaCl-Struktur,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bilden die normale bzw. inverse Spinell-Struktur aus und  $\text{BaTiO}_3$  die Perowskit-Struktur [Wei89], um nur einige Beispiele für mögliche Kristallstrukturen zu nennen. Diese Vielfalt an elektronischen und strukturellen Eigenschaften ist für die weite Verbreitung der Übergangsmetall-Oxide maßgebend. Im folgenden Abschnitt soll nur auf ihre Anwendung in der chemischen Industrie und auf dem noch jungen Gebiet der Magnetoelektronik eingegangen werden.

## Heterogene Katalyse

In der chemischen Industrie sind die Übergangsmetall-Oxide auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse schon seit langem von Bedeutung [Yos94]. Die katalytische Wirkung von Übergangsmetall-Oxiden beruht häufig auf Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen an der Oxid-Oberfläche mit den beteiligten chemischen Komponenten (im allgemeinen Gase). Aufgrund ihrer variablen Oxidationsstufen können sie als niedervalente oder hochvalente Oxide vorkommen. An einer hochvalenten Oxid-Oberfläche beispielsweise kann ein zuvor adsorbierter Reaktant durch Sauerstoff oxidiert werden und nachfolgend desorbieren. Die Oberfläche wird dadurch vorübergehend reduziert. Um die Oxidationsaktivität der Oberfläche zu erhalten, wird kontinuierlich neuer Sauerstoff von außen zugeführt. Die Aktivität des Sauerstoffs an der Oberfläche stellt einen wesentlichen Faktor solcher Katalyse-Reaktionen dar.

Wenn beispielsweise O auf  $\text{NiO}$  oder  $\text{CoO}$  adsorbiert, findet ein Elektronentransfer von den teilweise gefüllten d-Bändern zum adsorbierten Sauerstoff statt. Infolgedessen entstehen  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen und negativ geladene  $\text{O}^-$ -Ionen. Die  $\text{O}^-$ -Ionen sind die aktive Spezies bei der Oxidationsreaktion auf  $\text{NiO}$ - oder  $\text{CoO}$ -Katalysatoren [Yos94].

Die meisten der industriell eingesetzten Katalysatoren sind jedoch Metall-Träger-Katalysatoren. Nicht das Oxid selbst bildet die katalytisch aktive Komponente, sondern das Oxid dient lediglich als Trägermaterial für fein verteilte Metall-Partikel, an denen die katalytische Reaktion abläuft. Die feine Verteilung der Metall-Partikel führt zur Vergrößerung des Oberfläche-Masse-Verhältnisses und damit zur Erhöhung der Effizienz des Katalysators.

Die Optimierung der Eigenschaften von heterogenen Katalysatoren wird seit Beginn ihrer Nutzung mit den verschiedensten Methoden angestrebt und auch erfolgreich durchgeführt. Meistens blieben aber die atomaren Prozesse an den Katalysator-Oberflächen unbekannt. Einen Fortschritt hat die Katalyse-Forschung in den vergangenen 20 Jahren durch den Einsatz der Ultrahochvakuum (UHV)-Technik erzielt. Seitdem sind neben Chemikern verstärkt auch Oberflächen-Physiker auf diesem technologisch wichtigen Gebiet beschäftigt [Yos94].

Reale Katalysatoren sind im allgemeinen so komplex aufgebaut, daß eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Reaktionsschritte mittels oberflächenphysikalischer Methoden praktisch unmöglich ist. Deshalb werden reale Katalysatoren durch einfachere Modell-Katalysatoren ersetzt. Durch die Betrachtung von einfachen Teilschritten der gesamten Katalyse-Reaktion wächst schrittweise das Verständnis für komplexere Reaktionsmechanismen. Ausgangspunkt der Untersuchungen kann beispielsweise die Präparation und Charakterisierung einer glatten, defektfreien Übergangsmetall-Oberfläche als Trägerschicht sein. Im nächsten

Schritt können mittels geeigneter Methoden Nanopartikel, z.B. mehratomige Metall-Cluster, aufgebracht werden. Die Wechselwirkung der einzelnen Cluster mit der Trägerschicht sowie ihre Größe (Anzahl der Atome pro Cluster) und ihre Dichte (Anzahl der Cluster pro Fläche) haben entscheidenden Einfluß auf die Reaktivität der Oberfläche. Letztlich läßt sich die Reaktivität durch gezieltes „engineering“ der Oberfläche, d.h. durch die gezielte Beeinflussung der strukturellen und elektronischen Parameter, optimieren. Am Ende könnte dann die Betrachtung einer konkreten Katalyse-Reaktion stehen. Die Reaktion soll auf atomarer Skala beschrieben werden. Dazu muß u.a. bestimmt werden, welches die aktiven Oberflächenplätze sind, die für die Adsorption der Edukte und die katalytische Transformation in die Produkte verantwortlich sind [Kis87].

CAPPUS et al. [Cap94] untersuchten mit Hilfe elektronenspektroskopischer Methoden verschiedene katalytische Modellsysteme. Sie betrachteten u.a. die Adsorption und Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  auf reinen und  $\text{OH}^-$ -bedeckten NiO- und CoO-Oberflächen. Auch FREUND et al. [Fre93] führten Adsorptionsexperimente an katalytischen Modellsystemen durch. Sie richteten ihre Aufmerksamkeit u.a. auf die  $\text{Cr}_2\text{O}_3(111)$ -Oberfläche, die durch Oxidation der Cr(110)-Oberfläche präpariert werden kann, und untersuchten den Einfluß von Alkali-Atomen auf die Oberflächeneigenschaften. Allerdings sind Ergebnisse, die an idealisierten Systemen unter UHV-Bedingungen gewonnen wurden, nicht ohne weiteres auf reale Katalysatoren anwendbar. CHRISTMANN [Chr91] geht auf diese Problematik ausführlich ein. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich jedoch nicht mit chemischen Aspekten. Vielmehr setzt sie bei der Präparation und Charakterisierung des Wachstums von Oxid-Schichten am Beispiel von CoO an.

In der praktischen Anwendung bestehen Katalysatoren meistens aus massiven isolierenden Oxiden. Den meisten oberflächenphysikalischen Untersuchungstechniken, z.B. den elektronenspektroskopischen Methoden, sind die Oberflächen von massiven Oxid-Kristallen wegen der schlechten Leitfähigkeit aber nicht zugänglich. Deshalb waren isolierende Oxid-Oberflächen in der Vergangenheit in viel geringerem Maße Gegenstand der Oberflächenphysik als reine Metall-Oberflächen. Infolgedessen liegt der Wissensstand auf dem Gebiet der Chemie und Physik der Oxid-Oberflächen etwa 10 Jahre hinter dem von Metall-Oberflächen zurück [Hen94, Fre95]. Ein Ausweg aus dem Dilemma der schlechten Leitfähigkeit besteht in der Präparation dünner Oxid-Schichten auf Metall-Substraten. Im Gegensatz zu massiven Oxiden laden sich dünne Oxid-Schichten während der Untersuchung mit elektronenspektroskopischen Methoden nicht auf, weil die Ladungsträger über das Metallsubstrat abfließen können.

Andere Wege zur Erhöhung der Leitfähigkeit von massiven Kristallen sind die Dotierung mit Fremdatomen, höhere Temperaturen [Cas96, Cas98] oder das Einbringen von Leerstellen [Die96]. Diese Wege werden in der vorliegenden Untersuchung allerdings nicht besprochen.

## Magnetoelektronik

Während Oxid-Schichten für die Katalyse schon seit Jahrzehnten von Bedeutung sind, ist ihre Anwendung als Tunnelbarriere in neuartigen, magnetischen Speicherbausteinen (MRAMs) erst jüngst zum Gegenstand der Forschung geworden [Grü93, Grü95, Rei98]. Der Vorteil von MRAMs besteht darin, daß sie eine nichtflüchtige Informationsspeicherung erlauben. Sie werden künftig in Konkurrenz zu den etablierten dynamischen Schreib-Lese-Speichern (DRAMs) treten [Rei98]. Eine MRAM-Speicherezelle besteht aus einer hart- und einer weichmagnetischen Schicht, die durch eine (oxidische) Tunnelbarriere voneinander getrennt sind. Der Strom über die Tunnelbarriere, d.h. letztlich der Magnetowiderstand, hängt u.a. vom Winkel zwischen den Magnetisierungen der hart- und der weichmagnetischen Schicht ab. Durch ein äußeres Feld kann zwischen paralleler und antiparalleler Magnetisierung, d.h. zwischen

kleinem und großem Widerstand bzw. zwischen den Zuständen „0“ und „1“ umgeschaltet werden.

DOUDIN et al. [Dou97] betrachteten den Magnetowiderstand am Übergang Ni/NiO/Co (Ferromagnet-Isolator-Ferromagnet), um ein Beispiel aus der Literatur anzuführen. PLATT et al. [Pla97] untersuchten verschiedene Eigenschaften von MOM-Übergängen (M: magnetisches Übergangsmetall, O: Oxid), insbesondere deren Magnetowiderstand. Sie wählten die Übergangsmetalle Co, Fe sowie CoFe-Legierungen und u.a. die Oxide CoO, NiO und MgO.

Andere Anwendungen, die sich auf dem Gebiet der sogenannten Magnetoelektronik ergeben, sind Sensoren und Spin-Transistoren. Auch ihre Wirkungsweise basiert auf Magnetowiderstandseffekten [Rei98].

### Präparation von Oxid-Schichten

Die Optimierung von Oxid-Schichten für die genannten Anwendungen setzt die Kenntnis ihrer geometrischen und elektronischen Eigenschaften voraus. Das Wachstum und die Morphologie von Oxid-Schichten stehen im Mittelpunkt vieler Untersuchungen, weil die Präparation stöchiometrischer Oxid-Oberflächen noch immer ein großes Problem darstellt [Hen94, Fre96].

Das besondere Augenmerk liegt auf der Präparation kristallographisch verschieden orientierter Oberflächen. Es gibt Hinweise darauf, daß bei binären Oxiden mit NaCl-Struktur (z.B. CoO und NiO) die polaren (111)-Oberflächen reaktiver als die nichtpolaren (100)-Oberflächen sind ([Cap93], zit. nach [Roh94]). Aus massiven Kristallen lassen sich durch Spalten im Vakuum nur die nichtpolaren (100)-Oberflächen mit guter Qualität präparieren. Durch die Oxidation hochorientierter Metall-Oberflächen sind hingegen auch andere Oxid-Orientierungen herstellbar. Im Vordergrund stehen dabei die polaren (111)-Oberflächen [Fre96]. Nur BARBIER et al. [Bar97, Bar98] berichteten von der Präparation stabiler NiO(111)-Oberflächen auf massiven Kristallen. Die Oberfläche wurde durch Schneiden, Polieren und anschließendes Heizen bei 1300 K an Luft präpariert und mittels Röntgenbeugung charakterisiert.

Die Oxidation von Metall-Einkristall-Oberflächen ist eine weitverbreitete Methode zur Herstellung von Oxid-Schichten. Sie führt aber im allgemeinen zu relativ defektreichen Oxid-Oberflächen, weil die Gitterkonstanten von Metall und Oxid bis zu 20 % voneinander abweichen [Bäu91, Has95].

Defektarme, glatte Oxid-Schichten erhielten MARRE und NEDDERMEYER [Mar93], indem sie NiO(100)- und NiO(111)-Schichten auf Ag(100)- und Au(111)-Substraten herstellten. Die Gitterkonstanten von Ag und Au passen viel besser zu der von NiO als die des Ni-Einkristalles selbst. Die Fehlpassung beträgt nur 2 % gegenüber sonst 18 %. Dadurch sind die mechanischen Spannungen zwischen Schicht und Substrat geringer und die Schicht wächst mit besserer Ordnung auf. Wichtig war allerdings auch, auf welche Weise MARRE und NEDDERMEYER die Oxid-Schicht auf das Substrat aufbrachten – sie deponierten das Metall nämlich gleichzeitig mit dem Sauerstoff (Kodeposition). Dadurch erhielten sie bessere NiO-Schichten als durch die nachträgliche Oxidation reiner Ni-Lagen auf diesen beiden Substraten. Das konnte mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED), winkelaufgelöster Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (ARUPS) und AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES) [Mar93] sowie mittels RTM und LEED bestätigt werden [Ber94a, Ber96b].

Als dritte Methode zur Herstellung von Oxid-Schichten muß die Oxidation von metallischen Legierungen genannt werden. Bekannte Systeme dieser Art sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf NiAl(110) (u.a. [Jae91]) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Ni<sub>3</sub>Al(111) [Bec98, Ros99a, Ros99b]. Zwar wirkt sich auch in diesen Fällen die Gitterfehlpassung zwischen dem Oxid und der Legierung ungünstig auf das Wachstum der Oxid-Schichten aus. Allerdings können die Schichten bei mehr als 1000 K

geheizt werden, ohne daß das Substrat schmilzt. Dadurch läßt sich die Ordnung der Schichten erheblich erhöhen.

Ein Ziel der vorliegenden Untersuchung bestand darin, glatte und geordnete CoO-Schichten auf Ag(100) und Au(111) zu präparieren. Dabei sollten die an NiO-Schichten bereits gewonnenen Erfahrungen (vor allem [Ber96a]) genutzt und die Untersuchungen systematisch erweitert werden. CoO ( $a_0 = 4.26 \text{ \AA}$ ) hat mit etwa 4 % eine geringfügig größere Gitterfehlpassung zu den Substraten Ag ( $a_0 = 4.085 \text{ \AA}$ ) und Au ( $a_0 = 4.078 \text{ \AA}$ ) als NiO ( $a_0 = 4.17 \text{ \AA}$ ). Das kann bereits Unterschiede im Schichtwachstum zur Folge haben, obwohl CoO und NiO sonst ähnliche Eigenschaften haben [Man97].

Schon am Beispiel der NiO-Schichten auf Ag- und Au-Substraten wurde nachgewiesen, daß die Substrattemperatur während des Aufdampfens und der  $O_2$ -Partialdruck bzw. das absolute Angebot an  $O_2$  pro aufgedampfter Monolage (ML) Ni die Qualität der NiO-Schicht bestimmen [Mar93, Ber94a, Ber96b]. In Anlehnung daran untersuchte HEILER [Hei99a] systematisch das Wachstum von CoO-Schichten auf Ag(100) und Au(111) in Abhängigkeit von diesen zwei Parametern mittels ARUPS, AES, AED (AUGER-Elektronen-Beugung) und LEED. Der Schwerpunkt seiner Untersuchungen lag darauf, die Stöchiometrie, die geometrische Struktur und die Elektronenstruktur der CoO-Schichten zu bestimmen.

Die vorliegende Untersuchung bedient sich kombinierter RTM-LEED-Messungen. Es steht ein Raumtemperatur-RTM zur Verfügung, ergänzt durch ein hochauflösendes SPA-LEED (Spot-Profile-Analysis-LEED). Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt darauf, die Oberfläche der CoO-Schichten in Abhängigkeit von den Wachstumsparametern auf atomarer Skala zu charakterisieren. Die RTM als mikroskopische Methode erlaubt die direkte Abbildung der Oberfläche. Inselgrößen, Inselformen und Inselorientierungen können auf diese Weise charakterisiert werden. Korngrenzen, Stufen, Defekte u.a. werden sichtbar. LEED hingegen liefert als Beugungsmethode eher indirekte Informationen von der Oberfläche (reziproker Raum), mittelt dafür aber über große Bereiche der Oberfläche (mehrere  $\text{mm}^2$  beim SPA-LEED). Die RTM hat Vorteile für die Identifizierung und qualitative Interpretation von lokalen Strukturen, während LEED für die quantitative Analyse von Oberflächenstrukturen besser geeignet ist [Hen96].

Die Präparation der CoO-Schichten erfolgte im wesentlichen anknüpfend an die Ergebnisse von HEILER [Hei99a]. So wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchung von dem Wissen Gebrauch gemacht, daß für die Oxidation bei einer Aufdampftrate von 0.5 ML/min  $O_2$ -Partialdrücke von mindestens  $1 \times 10^{-6}$  mbar optimal sind. Bezüglich der Substrattemperatur diente der Bereich zwischen 300 K und 600 K als Orientierung für die eigenen Experimente. Denn HEILER konnte für das Wachstum auf Ag(100) zeigen, daß bei 600 K der Bereich optimalen Schichtwachstums bereits wieder verlassen wird. Letztlich lag also der Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchung auf der gezielten Variation der Substrattemperatur und der Bedeckung (s. Kap. 5.3). Der  $O_2$ -Partialdruck wurde im allgemeinen zu  $1 \times 10^{-6}$  mbar gewählt. Bei einer Aufdampftrate von 0.2 ML/min sollte so das optimale  $O_2$ -Angebot sichergestellt sein.

### Weitere Aspekte der vorliegenden Untersuchung

Neben der Charakterisierung des Schichtwachstums bestimmte noch ein weiterer Aspekt die vorliegende Untersuchung. Er steht im Zusammenhang mit dem Informationsgehalt der RTM, wie nachfolgend erläutert werden soll.

Die Rastertunnelmikroskopie ist derzeit die leistungsfähigste Methode zur Strukturanalyse im Realraum. Oberflächen lassen sich damit bis hinunter auf atomare Abstände direkt abbilden. Für die Entwicklung dieser Methode Anfang der 80er Jahre ([Bin82] und [Bin87], zit. nach [Che93]) erhielten BINNIG und ROHRER im Jahre 1986 den Nobelpreis. Ein erster großer Erfolg der Methode war die erstmalige atomare Abbildung der Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion ([Bin83],

zit. nach [Kuk94]) als Bestätigung des seit den 60er Jahren bestehenden Modells dieser Oberfläche. Mittlerweile beschränkt sich der Informationsgehalt der RTM-Messungen allerdings nicht mehr nur auf die Betrachtung rein geometrischer Parameter wie Atomabstand, Stufenhöhe, Überstrukturgröße u.ä., sondern es wird in zunehmendem Maße möglich, elektronische, magnetische, optische und chemische Eigenschaften von Oberflächen zu charakterisieren.

So konnte u.a. an isolierenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf  $\text{NiAl}(110)$  höchst eindrucksvoll gezeigt werden, daß RTM-Abbildungen Informationen über die elektronischen Eigenschaften der Schicht enthalten [Ber94b]. Als Folge davon ändert sich der RTM-Kontrast zwischen der Oxid-Schicht und dem Substrat in Abhängigkeit von der Tunnelspannung. Die vereinfachte Annahme, daß eine RTM-Abbildung die Topografie der Oberfläche widerspiegelt, ist für isolierende Schichten nicht gültig.

Die Spannungsabhängigkeit des RTM-Kontrastes erschwerte die Charakterisierung des Oxidwachstums zu Beginn der Untersuchungen beträchtlich. Da z.B. die Stufenhöhe einer Oxid-Insel, d.h. der RTM-Kontrast, von der Tunnelspannung abhängt, konnte zunächst keine eindeutige Aussage zur Höhe einer Insel getroffen werden. Es war nicht einmal mit Sicherheit zu entscheiden, ob die gerade betrachtete Insel ein oder zwei Monolagen hoch ist. Zur Beseitigung dieser Zweifel war ein tieferes Verständnis der Spannungsabhängigkeit des RTM-Kontrastes erforderlich.

In der vorliegenden Untersuchung wurde deshalb systematisch der RTM-Kontrast zwischen den  $\text{CoO}$ -Inseln und dem  $\text{Ag}$ -Substrat in Abhängigkeit von der Tunnelspannung bestimmt und unter Berücksichtigung der Elektronenstruktur von  $\text{CoO}$  interpretiert. Die anfängliche Unsicherheit bei der Interpretation der RTM-Messungen konnte dadurch beseitigt werden und es eröffnete sich darüberhinaus ein Zugang zur Abschätzung der Bandlücke der  $\text{CoO}$ -Schichten (s. Kap. 5.4).

Wesentlich schwieriger als die allgemeine Charakterisierung des Oxidwachstums mittels RTM ist die atomar aufgelöste Abbildung von Oxid-Oberflächen. Als Folge davon sind in der Literatur nur wenige Artikel zu dieser Thematik bekannt. Deshalb bestand eine weitere Zielstellung der vorliegenden Untersuchung darin, geeignete Abbildungsbedingungen für die atomare Auflösung der  $\text{CoO}$ -Schichten zu finden (s. Kap. 5.5). Das ist auch eine Voraussetzung für die Beschreibung von Defektstrukturen auf den Oxid-Schichten (s. Kap. 5.6).

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Untersuchung und die Vorgehensweise bei deren Bearbeitung seien an dieser Stelle zusammengefaßt:

Den Ausgangspunkt bildet einerseits die Beschreibung relevanter Eigenschaften von  $\text{CoO}$  (Kap. 2). Dabei wird von massivem  $\text{CoO}$  (Kap. 2.1) zu  $\text{CoO}$ -Oberflächen (Kap. 2.2) übergegangen. Andererseits werden die theoretischen Grundlagen für das Verständnis von RTM-Kontrasten dargestellt (Kap. 3). Ausgehend von reinen Metall-Oberflächen, auf denen RTM-Abbildungen die Topografie der Oberfläche widerspiegeln (Kap. 3.2), wird der Übergang zur Abbildung von Adsorbat-Atomen auf solchen Oberflächen vollzogen (Kap. 3.3). Abschließend werden die Besonderheiten bei der RTM-Abbildung von dünnen Oxid-Schichten mit Isolator-Charakter erläutert (Kap. 3.4).

Im experimentellen Teil (Kap. 4) werden zunächst wichtige Komponenten der UHV-Apparatur vorgestellt sowie der Aufbau des RTMs und die Präparation der RTM-Spitzen beschrieben. Dann wird auf die Präparation der Substrat-Oberflächen  $\text{Ag}(100)$  und  $\text{Au}(111)$  sowie der  $\text{CoO}$ -Schichten eingegangen (Kap. 4.2).

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung werden in den Kapiteln 5 bzw. 6 für das Wachstum von  $\text{Co}$  und  $\text{CoO}$  auf  $\text{Ag}(100)$  bzw. auf  $\text{Au}(111)$  beschrieben und diskutiert. Es werden jeweils zuerst die reinen Substrat-Oberflächen betrachtet (Kap. 5.1 bzw. Kap. 6.1). Aufdampfexperimente mit reinem  $\text{Co}$  schließen sich an (Kap. 5.2 bzw. Kap. 6.2). Sie

dienen hauptsächlich dem Vergleich mit Experimenten, bei denen zusätzlich  $O_2$  angeboten wird, sind aber wegen der Kombination einer ferromagnetischen Schicht (Co) mit nichtmagnetischen Substraten (Ag, Au) auch von allgemeinerem Interesse.

Während die Keimbildung und das Wachstum von CoO auf Ag(100) systematisch in Abhängigkeit von der Substrattemperatur untersucht wurde (Kap. 5.3), sind die Experimente für CoO auf Au(111) von geringerem Umfang (Kap. 6.3).

Für CoO auf Ag(100) schließen sich darüberhinaus spannungsabhängige RTM-Messungen (Kap. 5.4), die CoO-Abbildung mit atomarer Auflösung (Kap. 5.5) sowie die Beschreibung von Defektstrukturen (Kap. 5.6) an. Zusätzlich wird die Oberfläche eines möglichen Modellkatalysators mit CoO als Trägerschicht beschrieben (Kap. 5.7). Die Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick bilden den Abschluß dieser Arbeit (Kap. 7).

## 2 Eigenschaften von CoO

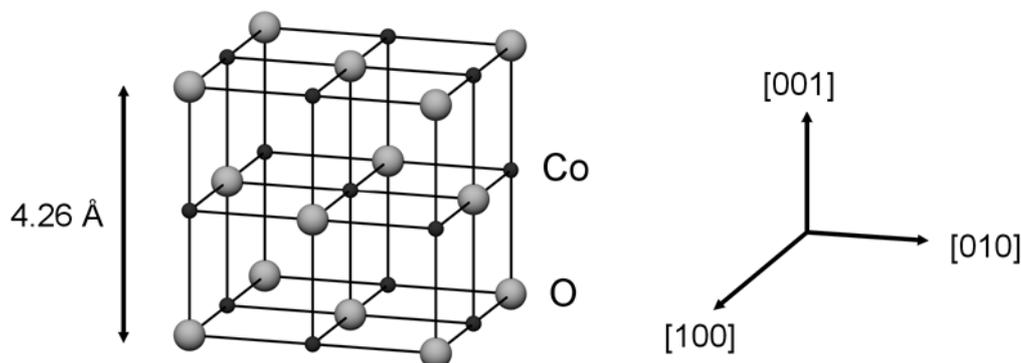
### 2.1 Massives CoO

#### 2.1.1 Bindung und geometrische Struktur

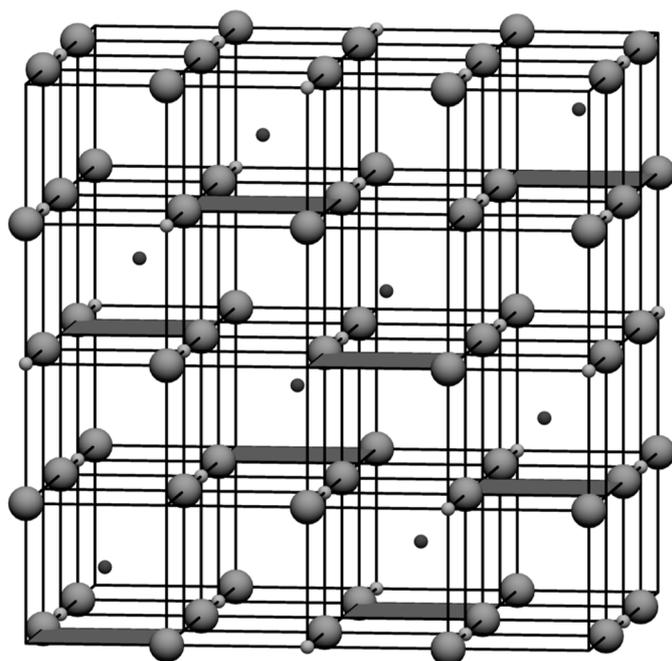
**CoO.** Zunächst sei die Bindung in massivem CoO betrachtet. In einem einfachen Bild wird der Bindungscharakter zwischen Sauerstoff und einem anderen Element aus den Elektronegativitätswerten abgeschätzt. Sauerstoff weist eine Elektronegativität von 3.5 auf der PAULING-Skala auf. Elemente mit Elektronegativitäten kleiner als 1 bilden mit Sauerstoff nahezu reine Ionenkristalle aus, wie die meisten Elemente der I. und II. Hauptgruppe. Für Co beträgt der Wert 1.88 [Jan87]. Aus diesem Grund ist CoO zwar noch zu den Ionenkristallen zu zählen, allerdings mit teilweise kovalentem Bindungscharakter [Jan87, Wei89].

Bei Metallmonoxiden kann im allgemeinen nicht davon ausgegangen werden, daß die Ladung der Sauerstoff-Ionen der Größe von zwei Elementarladungen entspricht. Vielmehr müssen sowohl für die Metall- als auch für die Sauerstoff-Ionen effektive Ladungen angesetzt werden. Die effektiven Ladungen nehmen mit steigendem kovalentem Bindungsanteil vom Betrage her ab. Konkret bedeutet das für CoO, daß die beiden Co-4s-Elektronen nicht vollständig in den O-2p-Zustand übergehen. In Röntgenbeugungsexperimenten wurde die effektive Ladung des Sauerstoffs in CoO zu 1.4e (NiO: 0.9e) bestimmt [Sas80].

CoO kristallisiert in der NaCl-Struktur mit einer Gitterkonstante von 4.26 Å [Wei89]. Die Kristallstruktur von CoO kann näherungsweise als kubisch dichteste Packung von starren, kugelförmigen Sauerstoff-Ionen (kubisch-flächenzentrierte Struktur (fcc)) angesehen werden, wobei die wesentlich kleineren Co-Ionen alle oktaedrischen Gitterlücken dieser Kugelpackung besetzen [Kle63]. Es gibt ebensoviele oktaedrische Lücken wie O-Ionen. Die Einheitszelle enthält vier Co- und vier O-Ionen und ist daher nicht primitiv (Abb. 1).



**Abb. 1** Einheitszelle von CoO. Sowohl das O-, als auch das Co-Untergitter bilden eine fcc-Struktur. Die Ionen sind der besseren Übersicht wegen symbolisch als kleine Kugeln dargestellt. Jedes Ion ist von 6 nächsten Nachbarn entgegengesetzter Ladung (im Abstand  $L = 2.13 \text{ \AA}$ ), von 12 zweitnächsten Nachbarn gleicher Ladung (im Abstand  $L\sqrt{2}$ ) und von 8 dritt nächsten Nachbarn wiederum entgegengesetzter Ladung (im Abstand  $L\sqrt{3}$ ) umgeben.



**Abb. 2** Einheitszelle von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (normale Spinell-Struktur). Die Einheitszelle besteht aus 32  $\text{O}^{2-}$ -Ionen (groß, hell), 8  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen (klein, dunkel) und 16  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen (klein, hell). Die grau unterlegten Flächen dienen der besseren Orientierung des Auges und markieren die Grundflächen jener gedachten Teilwürfel, in deren Mitte sich jeweils ein  $\text{Co}^{2+}$ -Ion (klein, dunkel) befindet.

Obwohl die effektive Ladung der Co-Ionen von „+2“ bzw. die der O-Ionen von „-2“ abweicht, ergibt sich die Gitterkonstante von CoO recht gut aus einer Addition der Ionenradien nach PAULING. Für  $r(\text{Co}^{2+}) = 0.72 \text{ \AA}$  und  $r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$  ergibt sich die Gitterkonstante zu  $4.24 \text{ \AA}$ . Die Abweichung zum experimentell bestimmten Wert von  $4.26 \text{ \AA}$  ist damit erstaunlich gering.

**$\text{Co}_3\text{O}_4$ .** CoO, bei dem Co- und O-Atome im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 auftreten, ist nicht die einzige binäre Oxidphase. Vielmehr kann Co mit O auch die thermodynamisch stabile Spinell-Struktur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Abb. 2) mit einer Gitterkonstante von  $8.08 \text{ \AA}$  ausbilden ([Lan61], Bd. III/7b1, S. 574). In der normalen Spinell-Struktur sind die O-Ionen ebenfalls in fcc-Struktur angeordnet, allerdings mit einer Fehlpassung von 5 % gegenüber der Anordnung in CoO.  $\text{Co}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen treten im Verhältnis 1:2 auf ( $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ ). Die Spinell-Einheitszelle besteht aus 8  $\text{Co}^{2+}$ -, 16  $\text{Co}^{3+}$ - und 32  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Die  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen besetzen die Hälfte aller vorhandenen oktaedrischen Gitterlücken, die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen ein Achtel aller vorhandenen tetraedrischen Gitterlücken [Kit93, Kle63].

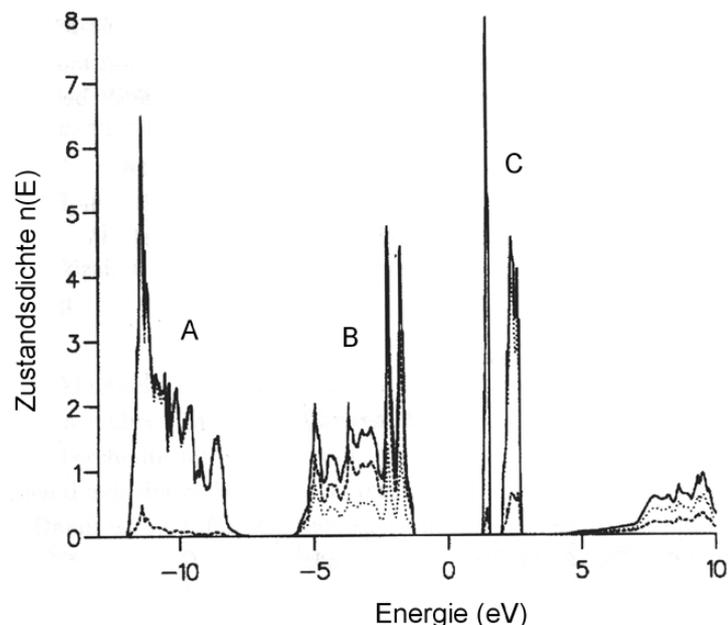
**$\text{Co}_2\text{O}_3$ .** Ob das binäre Oxid  $\text{Co}_2\text{O}_3$  als stabiler massiver Kristall wirklich existiert, ist unsicher. In einer Quelle aus dem Jahre 1928 ([Nat28] zit. nach [Lan61], Bd. III/7b1, S. 575) wurde aus Röntgenbeugungsmessungen an einem Pulver geschlossen, daß  $\text{Co}_2\text{O}_3$  in hexagonaler Struktur vorliegt. Als Gitterparameter werden  $a = 4.64 \text{ \AA}$  und  $c = 5.75 \text{ \AA}$  angegeben. Ähnliche Angaben machte AGGARWAL 1961 für  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  ( $a = 4.61$ ,  $c = 5.61$ ) [Agg61]. Demgegenüber berichten BRUNDLE et al. [Bru76], daß kommerziell bezogene „ $\text{Co}_2\text{O}_3$ “-Proben tatsächlich nur aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bestanden. Es ist BRUNDLE et al. auch nicht gelungen,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  selbst herzustellen oder XPS-Spektren in der Literatur zu finden, die die Existenz von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  beweisen würden.

### 2.1.2 Elektronenstruktur

Übergangsmetalloxide haben abhängig von der Zahl ihrer d-Elektronen sehr unterschiedliche elektronische Eigenschaften und treten sowohl mit metallischen als auch mit halbleitenden oder isolierenden Eigenschaften auf. CoO ist ein Übergangsmetalloxid mit Isolator-Charakter. Die Bandlücke wird mit  $2.5 \pm 0.3$  eV [Van91] angegeben. Die theoretische Beschreibung der Elektronenstruktur dieser Oxide hat in der Vergangenheit zu kontroversen Diskussionen geführt. Es soll an dieser Stelle nur angedeutet werden, worin die Schwierigkeiten bestanden und noch bestehen.

In CoO gehen die beiden Co-4s-Elektronen in die O-2p-Zustände über. Infolgedessen sind die Co-4s-Zustände leer und die O-2p-Zustände mit 6 Elektronen voll besetzt. Die Co-3d-Zustände sind mit sieben Elektronen nur teilweise besetzt. Nach dem Ein-Elektronen-Modell der einfachen Bandtheorie müßte CoO metallische Eigenschaften aufweisen. Das ist mit dem experimentell nachgewiesenen Auftreten einer Bandlücke nicht vereinbar. Die Bestimmung der Bandstruktur mittels DFT-LSDA (Dichte-Funktional-Theorie in lokaler Spin-Dichte-Näherung) versagt in diesem Fall, weil die starke gegenseitige Wechselwirkung der an den Co-Ionen lokalisierten d-Elektronen nicht ausreichend berücksichtigt wird [Ter84a, Ter84b, Köd99].

**MOTT-HUBBARD-Modell.** Das Modell von MOTT und HUBBARD berücksichtigt die Elektronen-Wechselwirkung und kann damit die Aufspaltung des d-Bandes in zwei Teilbänder voraussagen – in ein vollbesetztes unteres d-Band mit Valenzbandcharakter und ein leeres oberes d-Band mit Leitungsbandcharakter. Es entsteht eine Bandlücke zwischen den beiden Teilbändern, deren Größe  $U$  (HUBBARD-Term) von der Stärke der Elektronen-Wechselwirkung abhängt. Für CoO beschreibt das MOTT-HUBBARD-Modell den Übergang vom Valenz- ins Leitungsband als d-d-artig. Tatsächlich ist dieser Bandübergang aber vom p-d-Typ, wie mittels



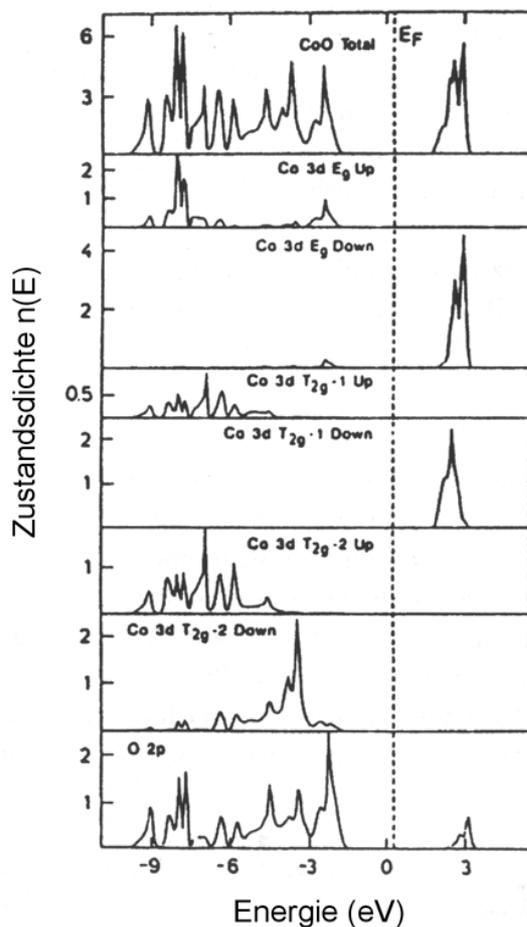
**Abb. 3** Zustandsdichte von CoO berechnet nach dem LSDA-SIC-Formalismus (nach [Szo93]). Durchgezogene Linie: totale Zustandsdichte, gestrichelte Linie: partielle Zustandsdichte von O, gepunktete Linie: partielle Zustandsdichte von Co. A: besetztes Co-3d-Teilband mit sehr geringem O-Anteil, B: besetztes O-2p-Band mit Co-Anteil (Valenzband), C: unbesetztes Co-3d-Teilband (Leitungsband).

Photoemission nachgewiesen wurde [She90].

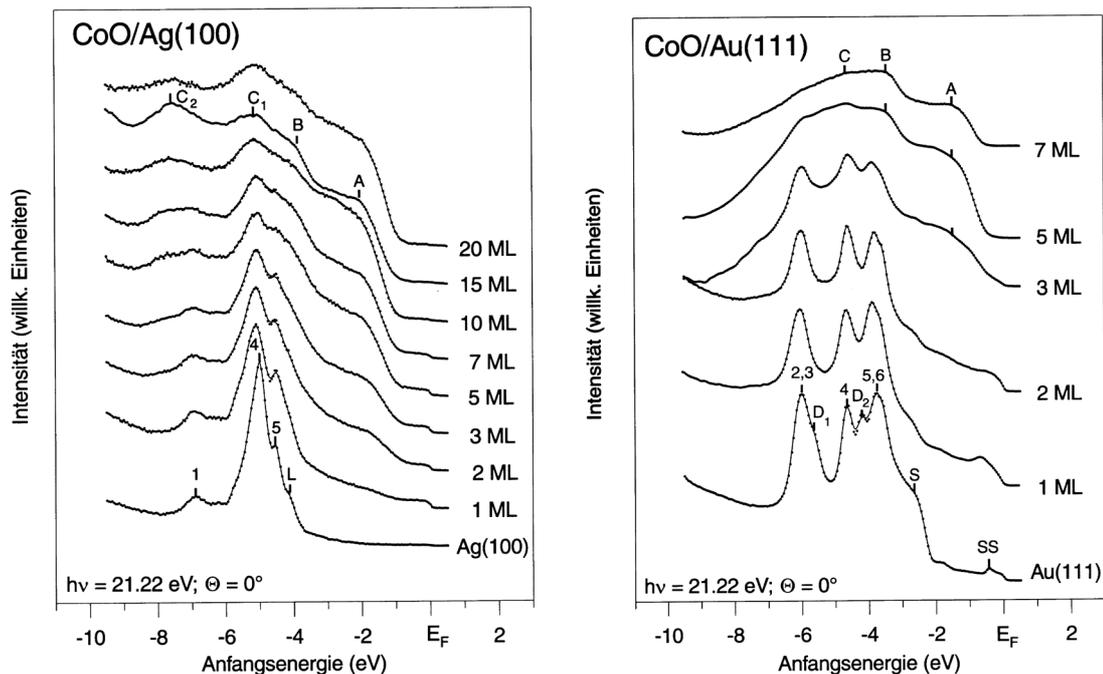
**Ladungstransfer-Isolator.** In einer Erweiterung des MOTT-HUBBARD-Modells durch ZAANEN et al. wird zusätzlich die Wechselwirkung zwischen den Co- und O-Ionen, ausgehend vom ANDERSON-Modell, berücksichtigt ([Zaa85], zit. nach [Hei99a]). Die Aufspaltung des Co-3d-Bandes wird dadurch etwa 10 eV groß [She90], so daß das untere Co-3d-Band noch unter dem O-2p-Band liegt. Die Größe der Bandlücke wird somit nicht durch den Abstand zwischen den zwei 3d-Teilbändern, sondern durch den Abstand zwischen dem oberen Co-3d-Band und dem O-2p-Band bestimmt. In diesem Zusammenhang wird CoO auch als Ladungstransfer-Isolator, im Unterschied zum MOTT-HUBBARD-Isolator, bezeichnet. Auch  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gehört zu den Ladungstransfer-Isolatoren [Lan99]. Für eine ausführlichere Diskussion der Problematik sei auf HEILER [Hei99a] verwiesen.

**LSDA-SIC und LSDA+U.** Zwei erfolgreiche Ansätze, das Bändermodell in seiner Beschreibung durch die DFT-LSDA auf stark korrelierte Systeme zu erweitern, stellen die LSDA-SIC und LSDA+U dar [Köd99]. Beide Ansätze führen zu einer besseren Beschreibung der Bandstruktur von Übergangsmetalloxiden als die DFT-LSDA. Sie sind allerdings auch mit der Vergrößerung des Rechenaufwandes verbunden.

Im SIC-Formalismus wird die unphysikalische Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst subtrahiert. Dieser Ansatz beschreibt CoO in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden als Ladungstransfer-Isolator mit einer Bandlücke von 2.51 eV (Abb. 3). Die



**Abb. 4** Zustandsdichte von CoO berechnet nach dem LDA+U-Formalismus (Abb. nach [Ani97]). Ganz oben ist die totale Zustandsdichte von CoO abgebildet, ganz unten die partielle Zustandsdichte der O-2p-Zustände. Dazwischen sind die partiellen Zustandsdichten der Co-3d-Teilbänder aufgeführt.



**Abb. 5** PE-Spektren bei zunehmender CoO-Bedeckung (aus [Hei99a]). Co und O<sub>2</sub> ( $1 \times 10^{-6}$  mbar) wurden kodeponiert. (a) Substrattemperatur 500 K auf Ag(100). (b) Substrattemperatur 350 K auf Au(111).

Bandlücke liegt dabei zwischen dem besetzten O-2p-Band, welches stark mit dem besetzten Co-3d-Teilband hybridisiert, und dem unbesetzten Co-3d-Teilband [Szo93].

Die LSDA+U berücksichtigt die gegenseitige Wechselwirkung der d-Elektronen. Eine ausführliche Beschreibung der Theorie gaben ANISIMOV et al. [Ani97]. Auch die LSDA+U beschreibt CoO als Ladungstransfer-Isolator und eine Bandlücke vom p-d-Charakter (Abb. 4). Allerdings ist die Bandlücke mit 3.2 eV größer als der experimentell bestimmte Wert.

**UPS-Messungen.** Die elektronische Struktur von CoO läßt sich experimentell z.B. mittels UPS charakterisieren. UP-Spektren geben neben der Volumenbandstruktur Oberflächenzustände wider. Massive CoO-Einkristalle sind allerdings wegen der Aufladung der Probe nicht zur Untersuchung geeignet. Deshalb bietet sich auch in diesem Fall die Präparation dünner Schichten auf metallischen Substraten an, die einerseits bereits die Volumenbandstruktur ausgebildet haben, andererseits aber noch dünn genug sind, damit die Ladung über das Substrat abfließen kann. HEILER [Hei99a] hat sich ausführlich mit der UPS-Charakterisierung dünner CoO-Schichten auf Ag(100) und Au(111) beschäftigt. Als Beispiel seien Spektren für zunehmende CoO-Bedeckungen angeführt (Abb. 5 (a) und (b)). Ausgehend von den Spektren der reinen Substrate erfolgt schrittweise der Übergang zur Volumenbandstruktur von CoO(100) bzw. CoO(111).

**Leitfähigkeit von CoO.** Der stöchiometrische CoO-Kristall hat bei 300 K einen extrem großen Widerstand. Deshalb kommt es bei elektronenspektroskopischen oder RTM-Untersuchungen im allgemeinen zu Aufladungserscheinungen. Das Heizen des Kristalls bis auf 200°C erhöht jedoch die Leitfähigkeit um etwa drei Größenordnungen auf  $10^5 \Omega\text{cm}$ , weil Ladungsträger vom Valenz- ins Leitungsband übergehen. Dadurch werden RTM-Untersuchungen möglich [Cas99a].

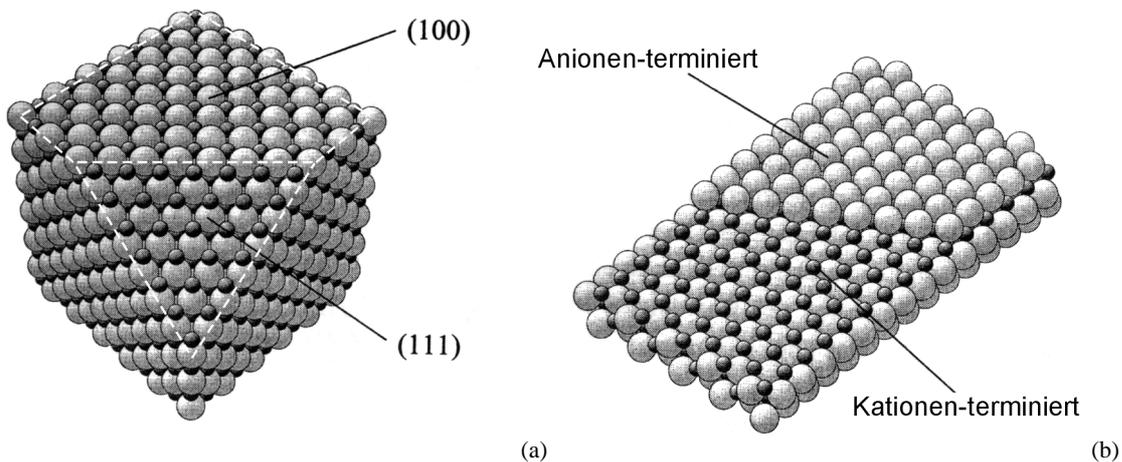
Die exakte Stöchiometrie von Metalloxiden tritt selten auf. Schon bei 300 K sind oft mehr als 0.01% der regulären Plätze unbesetzt oder aus ihren normalen Positionen verschoben [Tho97]. Heizen eines CoO-Kristalls in O<sub>2</sub>-Atmosphäre führt zum Überschuß an O und zum Auftreten von zusätzlichen Co-Leerstellen. D.h. die Stöchiometrie des Kristalls wird verändert. Dadurch erhöht sich die Leitfähigkeit des CoO-Kristalls ([Lan61], Bd. III/17g, S. 512).

## 2.2 Oberflächeneigenschaften

### 2.2.1 Stapeltypen nach TASKER

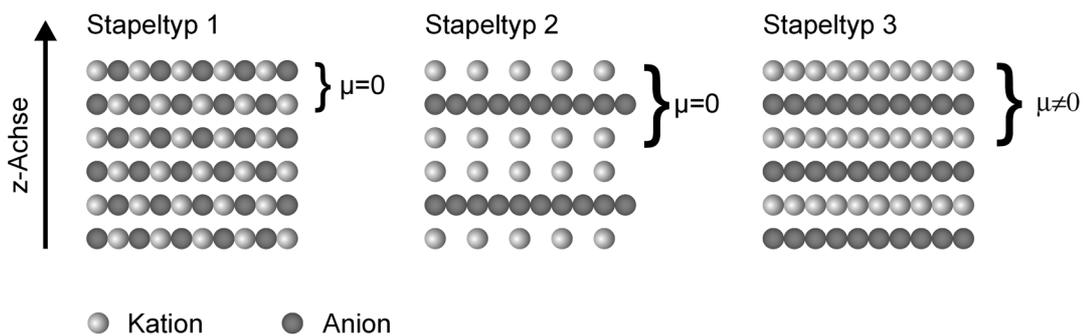
Die vorliegende Untersuchung betrachtet sowohl die CoO(100)- als auch die CoO(111)-Oberfläche. Obwohl ausschließlich dünne Schichten den Gegenstand der Untersuchungen bildeten, ist es sinnvoll, bei der Beschreibung der geometrischen Struktur der beiden Oberflächen von massiven Kristallen auszugehen. Zudem können auch sehr dünne Schichten bereits Volumeneigenschaften aufweisen.

Es gibt signifikante Unterschiede in der atomaren Besetzung der beiden Oberflächen. Das führt zu unterschiedlichen Eigenschaften. Die (100)-Oberfläche ist durch die gleiche Anzahl von Co- und O-Ionen besetzt (Abb. 6 (a)). Die (111)-Oberfläche hingegen ist entweder von Co- oder von O-Ionen besetzt (Abb. 6 (a) und (b)).



**Abb. 6** Atomare Besetzung der CoO(100)- und CoO(111)-Oberfläche (a) und Stapelfolge der (111)-Ebenen (b). Die Kationen (Co) sind dunkel, die Anionen (O) hell dargestellt (nach [Haß94]).

Nach TASKER ([Tas79], zit. nach [Ber96a]) lassen sich die Schichtfolgen ionischer Kristalle senkrecht zur Oberfläche in drei verschiedene Stapeltypen einteilen (Abb. 7). Nach dieser Einteilung gehören die CoO{100}-Ebenen zu Stapeltyp 1 und sind nicht polar. Nicht nur das Gesamtdipolmoment senkrecht zur Oberfläche ist Null, was auch für den Stapeltyp 2 der Fall ist, sondern auch innerhalb jeder einzelnen Ebene herrscht Ladungsneutralität.



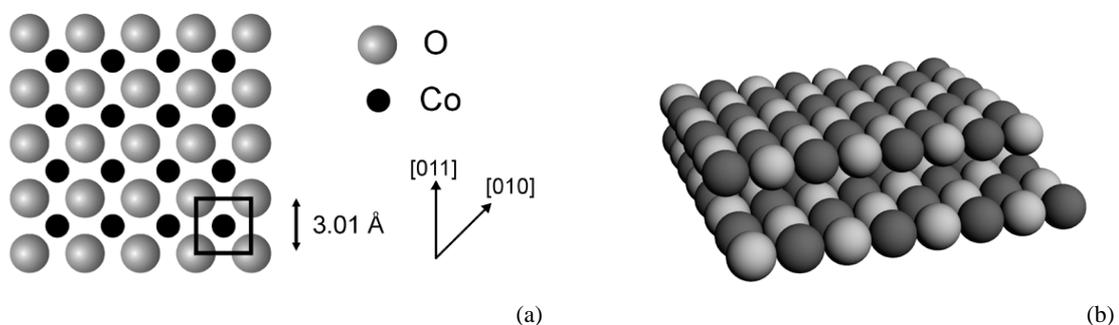
**Abb. 7** Einteilung der Stapeltypen ionischer Kristalle nach TASKER (nach [Haß94]). Die z-Achse entspricht der Oberflächennormalen. Das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche ist mit  $\mu$  bezeichnet.

Die Stapelung der  $\text{CoO}\{111\}$ -Ebenen entspricht hingegen dem Stapeltyp 3. Es handelt sich damit um eine polare Ebene, die entweder nur mit Co- oder nur mit O-Ionen belegt ist. Die abwechselnde Folge positiv und negativ geladener Ebenen führt zu einem Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche.

### 2.2.2 (100)-Oberfläche

Die  $\{100\}$ -Ebenen stellen natürliche Spaltflächen von CoO dar. Beim Spalten des Einkristalls bilden sich zwei gleichartige  $\{100\}$ -Oberflächen mit einer  $(1 \times 1)$ -Struktur von Co- bzw. O-Ionen aus [Cas99a]. Die Anordnung der Co- und O-Ionen ist im Modell der  $\text{CoO}(100)$ -Oberfläche veranschaulicht (Abb. 8 (a)). Die primitive Oberflächen-Einheitszelle enthält genau ein Co- und ein O-Ion.

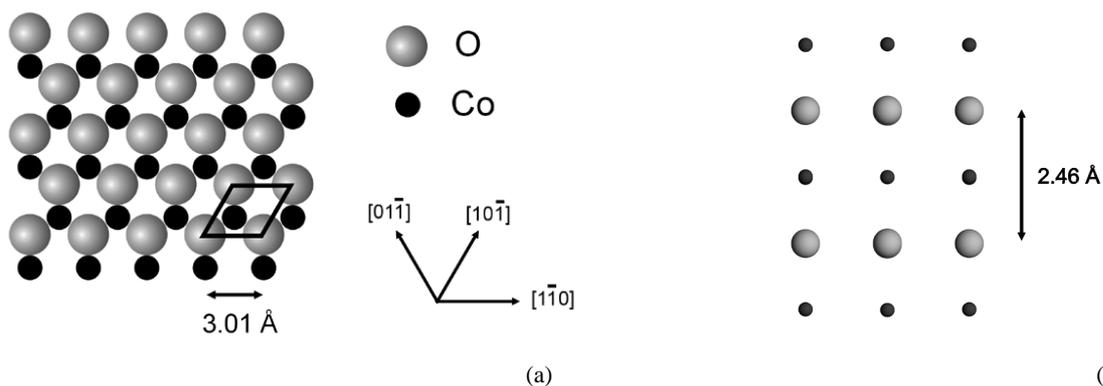
CASTELL et al. [Cas99a] haben CoO-Einkristalle unter UHV-Bedingungen gespalten und fanden mittels RTM monoatomare Stufen in den  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, deren Abstand 50 Å bis 300 Å beträgt. Ein Modell der Stufen in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung zeigt Abb. 8 (b). LEED-I/U-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Besetzung der  $\text{CoO}(100)$ -Oberfläche nahezu wie im Volumen ist. Der Abstand der oberen Lage weicht danach höchstens 3 % vom Volumenwert ab [Mac89]. Die geringe Abweichung von der Volumenstruktur bestätigten auch WITTE et al. [Wit98] mittels Helium-Atom-Streuung.



**Abb. 8** (a) Modell der  $\text{CoO}(100)$ -Oberfläche. (b) Seitenansicht einer  $\langle 100 \rangle$ -Stufe auf dieser Oberfläche. Co- und O-Ionen treten abwechselnd auf. Der besseren Übersicht wegen sind die Ionen in gleicher Größe dargestellt. Während beide Ionensorten im Kristallinneren sechsfach koordiniert sind, ist ihre Koordinationszahl auf einer  $(100)$ -Terrasse fünf und an einer Stufenkante nur noch vier.

### 2.2.3 (111)-Oberfläche

Die {111}-Ebenen sind keine natürlichen Spaltflächen der NaCl-Struktur. Deshalb lassen sich keine glatten, defektarmen Oberflächen auf massiven Kristallen herstellen. Um so interessanter ist es, die (111)-Oberfläche mittels dünner Schichten zu präparieren und deren Eigenschaften zu untersuchen. Ein Modell der (111)-Oberfläche zeigt Abb. 9. Die Oberfläche (und alle anderen Ebenen) ist entweder mit Co- oder mit O-Ionen besetzt. Das führt zum bereits erwähnten Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche.

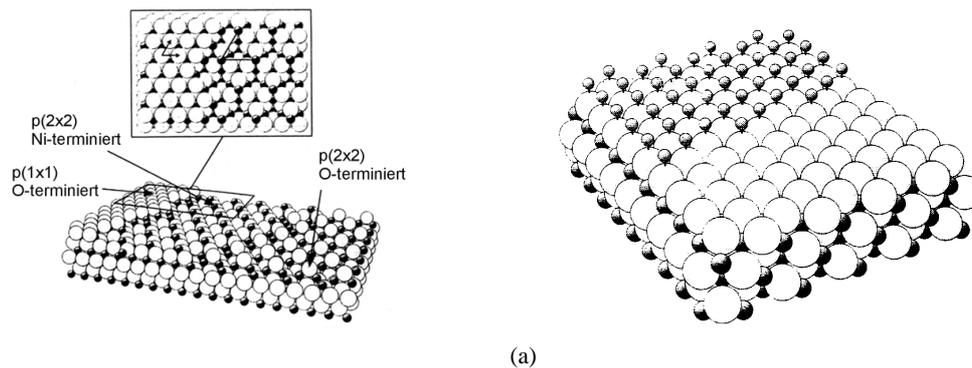


**Abb. 9** Modell der CoO(111)-Oberfläche. Draufsicht (a) und Seitenansicht (b). Der Abstand benachbarter Ebenen gleicher Besetzung beträgt 2.46 Å (b).

Diese Konfiguration ist nicht stabil. Mit zunehmender Schichtdicke würde das Oberflächenpotential immer weiter ansteigen und schließlich unendlich groß werden. Das entspricht einem instabilen Zustand der Oberfläche. Die Oberfläche kann jedoch durch Verringerung der Oberflächenladung auf die Hälfte in einen stabilen Zustand überführt werden. Das Oberflächenpotential wird in diesem Zustand unabhängig von der Schichtdicke und ist nur noch vom Abstand der (111)-Ebenen und von ihrer Flächenladungsdichte abhängig [Haß94, Fre96]. Die Halbierung der Oberflächenladung kann durch die Reduktion der Oxidationsstufe, durch die Anlagerung von Teilchen aus der Gasphase oder durch die Rekonstruktion der Oberfläche erreicht werden.

ROHR et al. [Roh94] zeigen mittels LEED am Beispiel von oxidiertem Ni(111), daß die NiO(111)-Oberfläche unterhalb von 600 K eine stabile  $p(1 \times 1)$ -Struktur ausbildet, oberhalb von 600 K jedoch  $p(2 \times 2)$ -rekonstruiert vorliegt. Dieser Prozeß ist reversibel. Wird der Oberfläche  $H_2O$  angeboten, geht sie wieder in die  $p(1 \times 1)$ -Struktur über. Zusammen mit Elektronenenergieverlust-Spektren (EELS) führt das zu der Annahme, daß die Stabilisierung im Fall der  $p(1 \times 1)$ -NiO(111)-Oberfläche durch  $OH^-$ -Gruppen erfolgt (Abb. 10 (b)). Für die  $p(2 \times 2)$ -Struktur wird die oktopolare Rekonstruktion [Ven94, Han94, Cap95] favorisiert (Abb. 10 (a)). Der Übergang von der  $p(1 \times 1)$ - zur  $p(2 \times 2)$ -Struktur verringert die Oberflächenenergie von unendlich großen Werten bei einem massiven Kristall [Wol92b] auf einen Wert von  $4.67 \text{ Jm}^{-2}$ , was jedoch im Vergleich zu  $1.74 \text{ Jm}^{-2}$  für eine stabile NiO(100)-Oberfläche immer noch sehr groß ist [Roh94]. Sowohl die oktopolare Rekonstruktion als auch die Absättigung durch  $OH^-$ -Gruppen führen zur Verschiebung der Oberflächenladung und damit zur Stabilisierung der Oberfläche (s. auch [Lan95, Kit98a, Kit98b]).

Ähnliche Betrachtungen wie für NiO(111) lassen sich auch für CoO(111) anstellen. Im Modell der Abb. 10 (a) bzw. (b) müssen dann nur die Ni-Ionen durch die Co-Ionen ausgetauscht



**Abb. 10** (a) Modell der p(1x1)-NiO(111)- und der p(2x2)-NiO(111)-Oberfläche (aus [Fre96]). (b) Modell der OH<sup>-</sup>-terminierten NiO(111)-Oberfläche (aus [Cap95]).

werden. Die Bedingungen, unter denen die Oberfläche die eine oder die andere stabile Form einnimmt, können sich allerdings unterscheiden.

### 2.2.4 Oberfläche von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schichten

Im Zusammenhang mit der Präparation von dünnen CoO(100)-Schichten wird manchmal auch die Spinell-Struktur von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> erwähnt. Für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Kristalle sind eigentlich die (110)- und (111)-Oberflächen thermodynamisch am stabilsten. Dennoch scheint die Präparation der Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100)-Oberfläche möglich zu sein, wenn CoO(100) oxidiert wird. Es gibt mehrere Arbeiten, die sich mit der Herstellung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf CoO(100)-Oberflächen befassen, weil sich Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als massiver Einkristall schwer herstellen läßt [Lan99]. Bei einer Temperatur von 625 K und einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von  $5 \times 10^{-7}$  Torr wurde eine zunehmende Oxidation der CoO(100)-Oberfläche festgestellt. Nach 300 min ist eine 5 ML dicke Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht entstanden und der Oxidationsprozeß schreitet nicht weiter voran [Car96]. In einer anderen Arbeit wurde die CoO(100)-Oberfläche bei einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von  $1 \times 10^{-4}$  Torr und einer Temperatur von 623 K bis zu 4 h lang oxidiert. Die Auswertung der O/Co-Intensitätsverhältnisse in AUGER-Elektronen- und RÖNTGEN-Photoelektronen-Spektren spiegelt die stöchiometrischen Verhältnisse einer epitaktischen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht wider [Lan99]. Unter reduzierenden Bedingungen, d.h. durch Heizen bei 973 K, ist aus Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> CoO teilweise regenerierbar.

Die Anordnung der atomaren Spezies in den Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100)-Ebenen kann der Abb. 2 entnommen werden. Die O-Ionen bilden stets (1x1)-Strukturen, die Co-Ionen hingegen bilden, je nach betrachteter Ebene, (1x2)- oder (2x2)-Strukturen. Das entspricht den Co-Ionen auf den Oktaederplätzen bzw. auf den Tetraederplätzen.

Die Unterscheidung von (2x2)-Strukturen auf CoO(100)- und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100)-Oberflächen allein aus RTM- und LEED-Daten ist schwierig. Jedoch kann sich bei sehr dünnen Schichten eigentlich noch keine „echte“ Spinell-Struktur ausbilden, weil eine vollständige Einheitszelle eine Schichtdicke von mindestens 8 ML erfordern würde. Selbst wenn bei einer Schicht nicht die Eigenschaften von geordnetem CoO(100) vorliegen und die Oberfläche eine (2x2)-Struktur ausbildet, kann das höchstens als Hinweis auf nichtstöchiometrische Verhältnisse und evtl. Relaxationseffekte dienen. CARSON et al. [Car96] und LANGELL et al. [Lan99] sprachen von einer „5 ML dicken Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht“. Ob diese Bezeichnung sinnvoll ist, ist aufgrund der eben angeführten Bemerkungen kritisch zu hinterfragen.



## 3 Theorie der Rastertunnelmikroskopie

### 3.1 Allgemeines

Die Rastertunnelmikroskopie gehört zur Gruppe der Rastersondenmikroskopen. Sie basieren alle auf dem Prinzip, daß eine kleine Sonde sehr dicht über einer Oberfläche gerastert wird. Je nach Wahl der Sonde können durch dieses Verfahren bestimmte Eigenschaften der Oberfläche mikroskopiert werden. Bei der Rastertunnelmikroskopie dient eine metallische Spitze als Sonde. Zwischen Oberfläche und Spitze wird eine Spannung angelegt. Obwohl sich die Oberfläche und die Spitze nicht in direktem Kontakt befinden, sondern durch eine Vakuumbarriere getrennt sind, fließt ein Strom – genauer: ein Tunnelstrom. Der Tunnelstrom zwischen den beiden Elektroden, d.h. zwischen der Oberfläche und der Spitze, ist die Meßgröße. Weil dieser Strom seine Ursache im quantenmechanischen Tunneleffekt hat, wird diese Art der Mikroskopie *Rastertunnelmikroskopie* genannt.

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine direkt abbildende Methode, d.h. sie liefert Abbildungen von Oberflächen im Realraum. Die Vermutung, daß diese Abbildungen leichter zu interpretieren sind als die Ergebnisse von Beugungsmethoden oder spektroskopischen Methoden, erweist sich aber als Irrtum. Das soll durch einige, zunächst nicht bewiesene, Aussagen zum Informationsgehalt von RTM-Messungen aus der Sicht des Experimentators unterstrichen werden.

**Abbildungen ohne atomare Auflösung.** Metallische Einkristall-Oberflächen gehören zu den einfachsten Oberflächen, die im RTM abgebildet werden können. Die auf reinen Metall-Oberflächen gemessenen Stufenhöhen stimmen mit denen überein, die theoretisch nach dem Hartkugelmodell zu erwarten wären. Anders verhält es sich bereits, wenn Inseln des Metalles 2 auf Metall 1 aufwachsen. Die Stufenhöhe muß sich dann nicht zwangsläufig aus dem einfachen Hartkugelmodell ergeben, weil elektronische Effekte eine Rolle spielen können. Für Oxid-Inseln, die auf Metallen aufwachsen, ist die Vorstellung, daß die geometrische Stufenhöhe im RTM abgebildet wird, im allgemeinen sogar falsch. Nur unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich die „richtigen“ Stufenhöhen der Oxid-Inseln bestimmen. Laterale Abstände und Strukturgrößen können im allgemeinen aus den RTM-Abbildungen richtig entnommen werden, wenn die Skala vorher in geeigneter Weise kalibriert wurde.

**Abbildungen mit atomarer Auflösung.** Die allgemeine Vorstellung, daß in atomar aufgelösten Abbildungen tatsächlich Atome zu „sehen“ sind, ist eigentlich auch falsch. Die Helligkeitsmaxima in den RTM-Abbildungen können, aber müssen nicht mit den Positionen der Atome identisch sein. Insbesondere ist es denkbar, und in theoretischen Arbeiten wurde es nachgewiesen, daß die realen Atompositionen auch an den Positionen der Helligkeitsminima liegen können. Wenn auch die Helligkeitsmaxima und –minima in den Abbildungen nicht ohne theoretische Betrachtungen den Atompositionen zugeordnet werden können, so stimmen doch im allgemeinen die gemessenen lateralen Abstände mit den tatsächlichen Abständen der Atome überein.

**Abbildung verschiedener chemischer Spezies.** Noch größer werden die Probleme beim Versuch, verschiedene chemische Elemente auf einer Oberfläche zu unterscheiden. Da nur Valenzelektronen zum Tunnelstrom beitragen, ist die Rastertunnelmikroskopie eigentlich nicht elementspezifisch [Wie98]. Die Identität eines Adsorbat-Atomes allein aus dem Kontrast einer RTM-Abbildung zu bestimmen, ist daher im allgemeinen nicht möglich (s. Kap. 3.3).

**Variation der Tunnelparameter.** Eine zusätzliche Schwierigkeit bei der Interpretation der RTM-Abbildungen stellt die Abhängigkeit des RTM-Bildkontrastes von den gewählten Tunnelparametern – Tunnelspannung und Tunnelstrom – dar. So sind beispielsweise mehrere Abbildungen derselben Oberfläche nur unter Berücksichtigung der Tunnelparameter miteinander vergleichbar. Gleichzeitig ist es aber gerade die Abhängigkeit des RTM-Bildkontrastes von der Tunnelspannung, die die Unterscheidung von metallischen und oxidischen Strukturen auf Oberflächen überhaupt möglich macht. Auf diese Problematik wird in Kapitel 3.4, welches sich mit der Abbildung von oxidischen Strukturen im RTM befaßt, ausführlicher eingegangen.

Die vorangegangenen Betrachtungen verdeutlichen, daß die richtige Interpretation der RTM-Meßdaten entscheidend von der Entwicklung theoretischer Modelle zur Beschreibung des Tunnelprozesses und zur Kontrastentstehung abhängt. In den folgenden Kapiteln werden deshalb grundlegende Aspekte der RTM-Theorie betrachtet. Zunächst wird in Kapitel 3.2 die Theorie für Metalle referiert. Damit lassen sich grundlegende Abbildungsprinzipien verstehen, die auch dann noch hilfreich bei der Interpretation von Abbildungen sind, wenn sie keine quantitative Gültigkeit mehr besitzen. Das betrifft in dieser Arbeit insbesondere die Interpretation des RTM-Kontrastes von Oxid-Schichten auf Metallen. Zwar kann die Kontrastentstehung qualitativ vor dem Hintergrund der Modelle für Metalle verstanden, aber quantitativ durch diese Modelle nicht beschrieben werden. In Kapitel 3.4 wird überwiegend phänomenologisch die Kontrastentstehung für Oxid-Schichten auf Metallen beschrieben, da eine geschlossene Theorie zur Beschreibung derartiger Oberflächen bisher nicht existiert.

Ergänzt werden die beiden Kapitel zur Rastertunnelmikroskopie an Metallen (Kap. 3.2) und an Oxid-Schichten (Kap. 3.4) durch Kapitel 3.3, welches allgemeine Aspekte der chemischen Sensitivität der Rastertunnelmikroskopie erörtert.

Da es sich jedoch bei der vorliegenden Untersuchung um eine experimentelle Arbeit handelt, sollen die beschriebenen Theorien nur soweit vorgestellt werden, wie es für das Verständnis bzw. die Interpretation der vorgestellten Messungen nötig ist. Die zahlreichen theoretischen Beiträge mit z.T. detaillierten Herleitungen könnten durch die Ausführungen in den folgenden Kapiteln ohnehin nicht ersetzt werden.

## 3.2 Rastertunnelmikroskopie an Metallen

Bei einer Einführung in die Theorie der Rastertunnelmikroskopie ist es nützlich, zunächst den einfachsten Fall des Tunnelns eines einzelnen Elektrons durch einen Potentialwall, z.B. die Vakuumbarriere, zu betrachten. Im nächsten Schritt werden die Betrachtungen auf das Tunneln von Elektronen zwischen zwei planaren Metallelektroden, die durch einen Vakuumpalt voneinander getrennt sind, erweitert. An diesem einfachen Modell lassen sich grundsätzliche Aussagen zum Tunneln bzw. zum Tunnelstrom zwischen zwei Elektroden entwickeln. Der realen Geometrie eines RTMs wird es aber nicht gerecht. Das Modell kann auch das hohe laterale Auflösungsvermögen dieses Mikroskops nicht erklären.

Deshalb werden im Anschluß an diese allgemeinen Betrachtungen zum Tunnelprozeß Modelle vorgestellt, die eine Berücksichtigung der realen geometrischen und elektronischen Verhältnisse im RTM ermöglichen. Mit Hilfe dieser Modelle wird zunehmend verständlich, wie Oberflächen im RTM überhaupt abgebildet werden, wie die Korruptionen in den RTM-Abbildungen zustande kommen und weshalb Oberflächen mit atomarer Auflösung abgebildet werden können.

### 3.2.1 Tunnelstrom zwischen planaren Metallelektroden

Der Tunnelstrom von einer Metallelektrode über eine Vakuumbarriere in eine zweite Metallelektrode setzt sich aus vielen elementaren Tunnelübergängen von einzelnen Elektronen zusammen. Es interessiert also zunächst die Wahrscheinlichkeit, mit der ein einzelnes Elektron der Energie  $E$  aus einem besetzten Zustand der einen Elektrode durch die Vakuumbarriere, d.h. einen Potentialwall endlicher Höhe und Breite, in einen unbesetzten Zustand der anderen Elektrode gelangt [Ham91]. Im eindimensionalen Fall wird das elastische Tunneln eines Elektrons, d.h. das Tunneln ohne Energieverlust, durch die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung beschrieben:

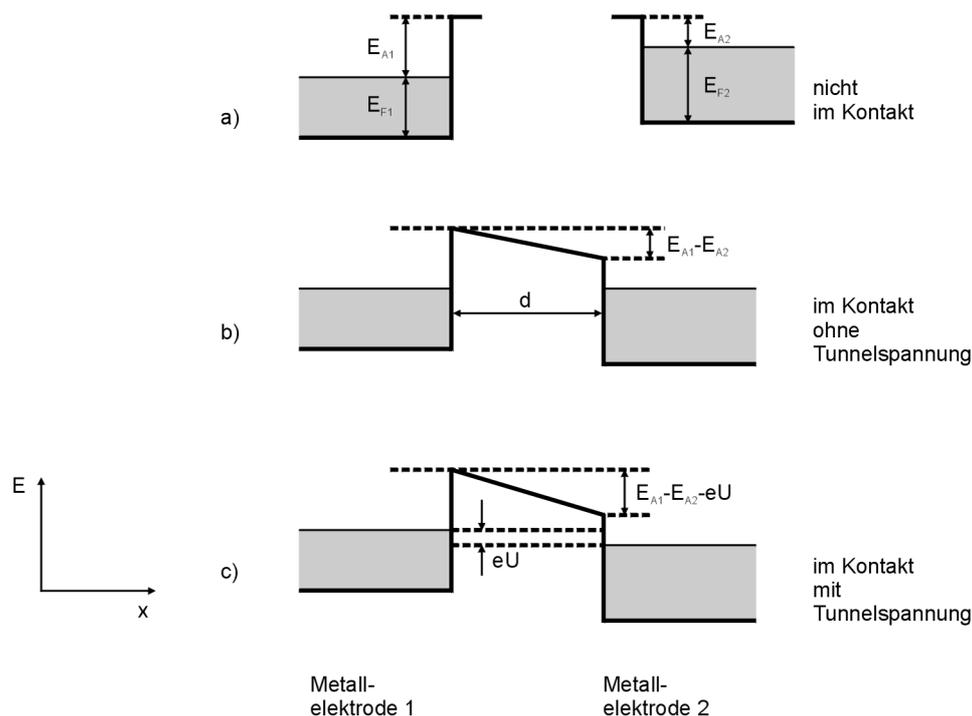
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \Psi(z) + V(z) = E\Psi(z) \quad (1)$$

Ein Teil der gegen das Potential  $V(z)$  anlaufenden Elektronenwelle mit der Wellenfunktion  $\Psi(z)$  wird transmittiert, der andere reflektiert. Aus dem Verhältnis der beiden Anteile läßt sich in der WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN-Näherung der Transmissionskoeffizient  $T(E)$  ableiten [No192, No193]:

$$T(E) \approx \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_{-z_0}^{+z_0} \sqrt{2m(V(z)-E)} dz \right] \quad (2)$$

Für das Tunneln einzelner Elektronen lassen sich daraus zwei wichtige Aussagen gewinnen:

1. Unabhängig vom Potentialverlauf  $V(z)$  wird der Transmissionskoeffizient  $T(E)$  für Elektronen mit zunehmender Energie  $E$  größer.
2. Für ein einzelnes Elektron mit der Energie  $E$  hängt der Transmissionskoeffizient  $T(E)$  wesentlich vom Verlauf des Potentials  $V(z)$  zwischen den beiden Elektroden ab.



**Abb. 11** Potentialverhältnisse am Tunnelübergang zwischen zwei planaren Metallelektroden.  $E_{A1}$ ,  $E_{A2}$ : Austrittsarbeiten;  $E_{F1}$ ,  $E_{F2}$ : FERMI-Energien;  $d$ : Abstand der Elektroden (Tunnelabstand);  $U$ : Tunnelspannung.

Für die Berechnung des Tunnelstroms müssen nun alle Elektronen aus beiden Elektroden in die Betrachtung einbezogen werden (Abb. 11). Es fließen pro Zeiteinheit  $N_{12}$  Elektronen von Elektrode 1 zu Elektrode 2 und  $N_{21}$  Elektronen von Elektrode 2 zu Elektrode 1. Befinden sich die beiden Elektroden im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. sind ihre chemischen Potentiale bzw. FERMI-Niveaus ausgeglichen, dann sind die beiden Teilströme gleich groß und es fließt kein „Netto“-Tunnelstrom (Abb. 11 (b)). Zwischen den Elektroden bildet sich das Kontaktpotential aus, welches sich aus der Differenz der beiden Austrittsarbeiten ergibt. Durch Anlegen einer Tunnelspannung  $U$  zwischen den beiden Elektroden wird das thermodynamische Gleichgewicht gestört. Elektronen aus besetzten Zuständen der Elektrode 1, die Energien zwischen  $E_{F1} - eU$  und  $E_{F1}$  haben, tunneln nun in unbesetzte Zustände der Elektrode 2 mit Energien, die zwischen  $E_{F2}$  und  $E_{F2} + eU$  liegen. Infolgedessen tritt ein „Netto“-Tunnelstrom auf (Abb. 11 (c)).

In die Berechnung des Tunnelstroms gehen, neben dem Transmissionskoeffizienten  $T(E)$  für die einzelnen Elektronen, die Zustandsdichten der Elektroden 1 und 2 ( $D_1(E)$ ,  $D_2(E)$ ) sowie die Besetzungswahrscheinlichkeiten für besetzte Zustände ( $f_1(E)$ ,  $f_2(E)$ ) bzw. für unbesetzte Zustände ( $1 - f_1(E)$ ,  $1 - f_2(E)$ ) ein. Für die weitere Herleitung der Gleichung für den Tunnelstrom sei z.B. auf das Lehrbuch von HAMANN und HIETSCHOLD und die Referenzen darin verwiesen ([Ham91], S. 20ff.). Im weiteren werden nur die Ergebnisse der Rechnungen präsentiert.

**Kleine Tunnelspannung.** Für kleine Tunnelspannungen und niedrige Temperaturen ergibt sich in guter Näherung:

$$I = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar} \frac{U}{z_0^2} \times \left( \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} z_0 \sqrt{\bar{V}} - 1 \right) \times \exp \left\{ -\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} z_0 \sqrt{\bar{V}} \right\}, \quad (3)$$

wobei

$$\bar{V} = \frac{1}{z_0} \int_{-\frac{z_0}{2}}^{+\frac{z_0}{2}} (V(z) - E_F) dz \quad (4)$$

ein mittleres Potential darstellt, welches von SIMMONS eingeführt worden ist ([Sim63], zit. nach [Ham91]).

Aus dem Ausdruck für den Tunnelstrom  $I$  (Gl. (3)) ist die exponentielle Abhängigkeit vom Abstand  $z_0$  der Elektroden abzulesen. Der Tunnelübergang zeigt zudem unter den genannten Voraussetzungen ohmsches Verhalten ( $I$ - $U$ ). Die Richtung des Stroms hängt von der Polarität der angelegten Tunnelspannung ab.

**Große Tunnelspannung.** Ein anderes Verhalten für den Tunnelstrom ergibt sich hingegen für große Tunnelspannungen, d.h. Tunnelspannungen in der Größenordnung der Austrittsarbeiten der Elektroden (einige eV):

$$I \sim \frac{U^2}{z_0^2} \exp \left( -\text{const.} \cdot \frac{z_0}{U} \right) \quad (5)$$

Zur starken exponentiellen Abhängigkeit des Stroms vom Abstand  $z_0$  kommt nun noch die exponentielle Abhängigkeit des Stroms  $I$  vom Kehrwert der Tunnelspannung  $U$  hinzu [Ham91]. In diesem sogenannten FOWLER-NORDHEIM-Tunnelmodus verhält sich der Tunnelübergang nicht mehr ohmsch.

### 3.2.2 Das Modell von TERSOFF und HAMANN

TERSOFF und HAMANN entwickelten eine Theorie, mit der die reale Geometrie des Rastertunnelmikroskops bei der Berechnung des Tunnelstroms berücksichtigt werden kann [Ter83, Ter85]. Dazu wurde eine der beiden planaren Elektroden gegen eine Elektrode in Spitzenform ausgetauscht. Aufgrund der veränderten Geometrie ist ein Einfluß auf die Größe des Tunnelstroms zu erwarten.

Der Tunnelstrom  $I$  wurde zunächst in Störungstheorie 1. Ordnung im BARDEEN-Formalismus [Bar61] angesetzt:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{\mu, \nu} \left\{ f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \right\}. \quad (6)$$

$E_\nu$  ist die Energie des Zustandes  $\Psi_\nu$  der Probe in Abwesenheit der Spitze und  $E_\mu$  ist die Energie des Zustandes  $\Psi_\mu$  der Spitze in Abwesenheit der Probe.  $f(E_\mu)$  ist die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung des Zustandes  $\Psi_\mu$  (FERMI-Verteilungsfunktion),  $1 - f(E_\nu + eU)$  ist die Wahrscheinlichkeit für die Nichtbesetzung des Zustandes  $\Psi_\nu$ ,  $U$  die Größe der angelegten Tunnelspannung und  $M_{\mu\nu}$  das Tunnelmatrixelement. Gl. (6) vereinfacht sich für kleine Spannungen und niedrige Temperaturen zu:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U \sum_{\mu, \nu} \left\{ |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \right\}, \quad (7)$$

wobei  $E_F$  die FERMI-Energie ist. Das Tunnelmatrixelement  $M_{\mu\nu}$  ist die zentrale Größe zur Berechnung des Tunnelstroms. BARDEEN [Bar61] zeigte bereits, daß die wichtige Beziehung

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*) d\vec{A} \quad (8)$$

gilt. Integriert wird über eine beliebige Fläche im Raum zwischen Spitze und Probe, d.h. eine Fläche innerhalb der Vakuumbarriere. Bis hierher ist die Herleitung noch für beliebige Geometrien von Probe und Spitze gültig. Bei der weiteren Behandlung des Problems wurde die Wellenfunktion der Probe „exakt“ angesetzt und die Wellenfunktion der Spitze durch ein sphärisches Potential (s-Wellenfunktion) mit dem Krümmungsradius  $R$  und dem Krümmungsmittelpunkt am Ort  $\vec{r}_0$  modelliert. Für die Herleitung des daraus resultierenden Ausdruckes für das Tunnelmatrixelement  $M_{\mu\nu}$  sei auf TERSOFF und HAMANN [Ter83, Ter85] verwiesen. An dieser Stelle reicht die Kenntnis der (stark) vereinfachten Beziehung:

$$M_{\mu\nu} \propto R \exp(\text{const} \cdot R) \Psi_\nu(\vec{r}_0). \quad (9)$$

U.a. aus Gl. (7) und (9) erhalten TERSOFF und HAMANN die Beziehung:

$$I \propto V R^2 E_A^2 D_t \exp(2 \cdot \text{const} \cdot R) \times \sum_\nu \left| \Psi_\nu(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (10)$$

Sie setzten in der weiteren Herleitung typische Werte für die Austrittsarbeit  $E_A$  und die Zustandsdichte  $D_t$  einer metallischen Spitze an und erhielten für den Tunnelleitwert  $\sigma$  [Anm1]:

$$\sigma \approx 0.1 R^2 e^{2\kappa R} \rho(\vec{r}_0, E_F) \quad (11)$$

mit der lokalen Oberflächenzustandsdichte

$$\rho(\vec{r}_0, E) \equiv \sum \left| \Psi_\nu(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_\nu - E) \quad (12)$$

und

$$\left| \Psi(\vec{r}_0) \right|^2 \propto \exp[-2\kappa(R+d)], \quad (13)$$

wobei  $\kappa = \hbar^{-1} \sqrt{2mE_a}$  die reziproke Abklinglänge der Wellenfunktion im Vakuum und  $d$  der Abstand zwischen Spitze und Probe ist. Aus Gl. (11) und (13) folgt für den Tunnelleitwert  $\sigma$  (und damit auch für den Tunnelstrom  $I$ ) die Abhängigkeit:

$$\sigma \propto \exp(-2\kappa d). \quad (14)$$

Wie für zwei planare Elektroden hängt auch der Tunnelstrom zwischen einer planaren Elektrode und einer Spitze exponentiell vom Abstand ab. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Tunnelabstand bildet die Grundlage für das hohe vertikale

Auflösungsvermögen des RTMs. Eine Abstandsverringerung von  $1 \text{ \AA}$  führt unter typischen Tunnelbedingungen nahezu zur Verzehnfachung des Tunnelstroms [Blü99].

Nach dem Modell von TERSOFF und HAMANN bewegt sich die Tunnelspitze für einen konstanten Tunnelstrom (bzw. Tunnelleitwert) auf Linien konstanter lokaler Oberflächenzustandsdichte (s. Gl. (11)). Das Problem der Bestimmung des Tunnelstroms  $I$  ist damit auf das Problem der Bestimmung der lokalen Oberflächenzustandsdichte  $\rho(\vec{r}_0, E_F)$  (in der Nähe von  $E_F$ ) reduziert worden.

Näherungsweise kann davon ausgegangen werden, daß das zeilenweise Abrastern der Oberfläche bei konstantem Tunnelstrom zu einem topografischen Abbild der Oberfläche führt. Offensichtlich hängt die Topografie mit der Elektronenstruktur der Oberfläche zusammen. Es sei angemerkt, daß zur „tatsächlichen“ Topografie der Oberfläche strenggenommen alle Elektronen beitragen und nicht nur, wie im Modell angenommen, die Elektronen mit Energien nahe  $E_F$  [Blü99].

**Anwendung der Theorie auf Au(110).** Für große Strukturen, wie z.B die  $(2 \times 1)$ - und die  $(3 \times 1)$ -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche oder die  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche werden die Korrugationen in den RTM-Abbildungen recht gut durch die Theorie von TERSOFF und HAMANN beschrieben [Blü99, Ter83, Ter85]. Das soll am Beispiel von Au(110) verdeutlicht werden, wie es TERSOFF und HAMANN anführen.

Zunächst muß die Verteilung der Oberflächenzustandsdichte von Au(110) mit Hilfe einer geeigneten Methode zur Berechnung der Energiebandstruktur bestimmt werden. Das Ergebnis solcher Rechnungen sind (im allgemeinen gekrümmte) Flächen konstanter Oberflächenzustandsdichte über der Probe. Die Flächen mit großer Zustandsdichte liegen nahe an der Probenoberfläche und haben große Korrugationen, Flächen geringerer Zustandsdichte liegen weiter von der Probe entfernt und haben kleine Korrugationen.

Nun ist die Frage zu stellen, welche dieser Flächen konstanter Zustandsdichte im konkreten Experiment durch die Tunnelspitze abgetastet wird. Die Antwort darauf gibt die Auswertung von Gl. (11). Der Tunnelleitwert  $\sigma$ , d.h. der Kehrwert des Tunnelwiderstandes, wird durch die Wahl der experimentellen Parameter, Tunnelspannung und Tunnelstrom, vorgegeben. Im betrachteten Fall wird der Tunnelwiderstand mit  $10^7 \Omega$  angesetzt. Als Annahme für den Spitzenkrümmungsradius  $R$  gehen  $9 \text{ \AA}$  ein und  $\kappa$  liegt nahe bei  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Aus den eben genannten Größen ergibt sich mit Gl. (11) ein konkreter Wert für die Zustandsdichte (dessen absoluter Wert an dieser Stelle nicht interessieren soll). Die zu dieser Zustandsdichte gehörende Fläche weist Korrugationen von  $0.45 \text{ \AA}$  bzw.  $1.4 \text{ \AA}$  für die  $(2 \times 1)$ - bzw. die  $(3 \times 1)$ -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche auf und entspricht einem Tunnelabstand von  $6 \text{ \AA}$ . Die theoretisch bestimmten Korrugationen stimmen mit den Korrugationen überein, die im RTM-Experiment gemessen wurden. Auch der berechnete Tunnelabstand wird durch experimentelle Befunde gestützt (s. Referenzen in [Ter83, Ter85]). Es sei aber betont, daß die gute Übereinstimmung der Ergebnisse wesentlich von der exakten Modellierung der Zustandsdichte-Verteilung abhängt, welche selbst nicht Bestandteil der Theorie von TERSOFF und HAMANN ist.

### 3.2.3 Erweiterung des Modells von TERSOFF und HAMANN

TERSOFF und HAMANN schätzten das laterale Auflösungsvermögen eines RTMs durch den Ausdruck  $\sqrt{2\text{\AA} \cdot (R + d)}$  zu  $5.5 \text{ \AA}$  ab (Spitzenkrümmungsradius  $R = 9 \text{ \AA}$ , Vakuumbarrierenbreite  $d = 6 \text{ \AA}$  bzw. Spitze-Probe-Abstand  $R+d = 15 \text{ \AA}$ ) [Ter83]. Sie vermuteten, daß Metall-Oberflächen nicht mit atomarer Auflösung abgebildet werden können, weil dafür eine laterale Auflösung von etwa  $2 \text{ \AA}$  nötig wäre ([Che93], S.32ff.). Die Interpretation atomar aufgelöster RTM-Abbildungen gelingt deshalb häufig nicht, wenn die Tunnelspitze durch ein s-Orbital

modelliert wird. In verbesserte Modelle müssen auch andere Orbitale, z.B. d-Orbitale für Übergangsmetall-Spitzen (z.B. W, Pt, Ir), eingehen [Blü99]. Diese d-Orbitale, die in der Nähe der FERMI-Energie liegen, tragen den Hauptteil des Tunnelstroms.

CHEN erweiterte deshalb die Theorie von TERSOFF und HAMANN, indem er nicht nur ein s-Orbital, sondern allgemeine Spitzenorbitale zur Bestimmung des Tunnelmatrixelementes  $M_{\mu\nu}$  nach Gl. (8) ansetzte ([Che88], zit. nach [Blü99]). Als Spezialfälle dieses Ansatzes lassen sich im weiteren z.B. die Tunnelmatrixelemente  $M_{\mu\nu}$  für s-,  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ - und  $d_{z^2}$ -artige Spitzenorbitale ableiten. Im Unterschied zu Gl. (8), in der sich für das s-Orbital  $M_{\mu\nu} \propto \Psi_v(\vec{r}_0)$  ergab, gilt dann z.B. für das  $p_x$ -artige Orbital:  $M_{\mu\nu} \propto \frac{\partial}{\partial x} \Psi_v(\vec{r}_0)$  ([Che90], zit. nach [Blü99]).

Mit Hilfe dieser Ausdrücke für p- und d-Orbitale konnte Chen erhöhte Korrugationen auf Metallen erklären. Die p- und d-artigen Spitzenorbitale reichen, bedingt durch ihre Form, weiter in das Vakuum hinein und damit näher an die Probe heran, als s-Orbitale. Deshalb „tasten“ p- oder d-Orbitale für einen bestimmten Spitzenabstand Flächen höherer (konstanter) Zustandsdichte über der Probe ab als s-Orbitale. Wie bereits in Kap. 3.2.2 erwähnt, sind das aber gerade die Flächen mit den größeren Korrugationen.

**Anderer Ansatz zur Beschreibung des Tunnelprozesses.** Neben der Theorie von TERSOFF und HAMANN existieren weitere Theorien zur Beschreibung des Tunnelprozesses, die nicht auf einem störungstheoretischen Ansatz beruhen. Genannt seien die streutheoretischen Methoden, z.B. die Theorie von DOYEN et al. [Doy93]. Die Stärke des streutheoretischen Ansatzes besteht darin, daß das System Probe-Vakuumpalt-Spitze auch bei sehr kleinen Abständen, d.h. bei starker Überlappung der Wellenfunktionen noch richtig beschrieben wird. Jedoch kann auch diese Theorie eine Reihe von Effekten nicht beschreiben. Sie besitzt derzeit insbesondere für die Beschreibung von Oxiden noch keine Relevanz. Für eine ausführliche Darstellung des streutheoretischen Ansatzes sei deshalb auf DOYEN [Doy93] verwiesen.

### 3.2.4 Rastertunnelspektroskopie

Mittels Rastertunnelspektroskopie können Informationen über die lokale Elektronenstruktur von Oberflächen gewonnen werden [Tsu93]. Die Tunnelspitze wird nicht bei konstantem Tunnelstrom über die Oberfläche gerastert, sondern befindet sich über einem beliebig gewählten Punkt der Oberfläche, z.B. über einer Insel oder einem einzelnen Adsorbat-Atom. Die Rastertunnelspektroskopie stellt besonders hohe Anforderungen an die Stabilität der Tunnelspitze während des Experiments. Genauso hoch sind die Anforderungen an die mechanische Stabilität des gesamten Mikroskopaufbaus, weil sich die Position der Spitze während der Aufnahme eines Spektrums nicht ändern darf.

Es werden zwei wichtige Spektroskopie-Modi unterschieden [Kuk94]. Bei der  $(dI/dz)_U$ -Spektroskopie wird für eine konstante Tunnelspannung der Tunnelstrom als Funktion des Abstandes registriert. Die Größe  $((dI/dz)_U)^2$  ist in grober Näherung proportional zur lokalen Tunnelbarrierenhöhe auf der Oberfläche und unterscheidet sich daher für chemisch verschiedenartige Spezies. Bei der  $(dI/dU)_z$ -Spektroskopie wird bei konstantem Abstand der Tunnelstrom als Funktion der Tunnelspannung aufgenommen. Der Verlauf der  $(dI/dU)_z$ -Kennlinien (differentieller Tunnelleitwert) wird wesentlich durch die lokale elektronische Zustandsdichte bestimmt, ist dieser aber nicht unbedingt direkt proportional, wie LI et al. [Li97] am Beispiel von Ag(111) zeigen.

Auf weitergehende Ausführungen zur Theorie der Rastertunnelspektroskopie wird an dieser Stelle verzichtet, weil im experimentellen Teil der Arbeit davon kein Gebrauch gemacht wird. Stattdessen sei z.B. auf die Referenzen [Kuk94] und [Tsu93] verwiesen.

### 3.3 Chemische Sensitivität des Rastertunnelmikroskops

Im RTM können verschiedene Effekte zum Auftreten eines chemischen Kontrastes beitragen. Einige theoretische und experimentelle Ansätze dazu werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

**Das Modell von Lang.** Erste Ansätze zur Identifizierung der chemischen Natur von Adsorbat-Atomen lieferte LANG [Lan86, Lan87]. Er verfolgte einen anderen Ansatz zur Beschreibung des Tunnelstroms als TERSOFF und HAMANN. In seinem Modell betrachtete er die Verteilung des Tunnelstroms in der Vakuumregion zwischen zwei planaren, parallelen Metallelektroden, wobei auf den Elektroden je ein Atom, die Spitze (Na) bzw. die Probe (Na, Mo oder S) repräsentierend, adsorbiert ist. Dieser Ansatz ist nicht so abstrakt, wie er anfangs scheinen könnte. Denn häufig sind reale Spitzen eher stumpf und erst kleine Cluster oder einzelne Atome am Spitzenende ermöglichen hochauflösende Messungen.

LANG berechnete die scheinbare Größe verschiedener Adsorbat-Atome als Funktion der Tunnelspannung. Im Ergebnis dieser Rechnungen zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Größe der Adsorbat-Atome von der Tunnelspannung. Insbesondere soll ein S-Atom bei einer Spannung von +1 V unsichtbar sein und oberhalb von +1 V sogar als Vertiefung abgebildet werden. Die Ursache dafür ist die veränderte Zustandsdichte der Oberfläche in Anwesenheit des S-Atoms. Damit stützt das Modell von LANG in starkem Maße die Vorstellung, daß eine RTM-Abbildung nicht einfach die Topografie einer Oberfläche widerspiegelt, sondern wesentlich durch die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche bestimmt wird.

**Das Modell von Sautet.** SAUTET berechnete RTM-Abbildungen von verschiedenen Adsorbat-Atomen (u.a. B, C, N, O, Na, Al) auf einer Pt(111)-Oberfläche mittels einer Elektronenstrommethode („electron-scattering quantum-chemical method“) [Sau97]. SAUTET zerlegte den Tunnelstrom in zwei Komponenten, die sich auf den Tunnelstrom auswirken, die „through-surface“- und die „through-adsorbate“-Komponente. Er geht davon aus, daß der Strom, der aus der Wechselwirkung zwischen der Spitze und den Pt-Atomen resultiert, in der Nähe des Adsorbat-Atoms reduziert ist. Diese „through-surface“-Komponente führt für beliebige Adsorbat-Atome zu einer Vertiefung. Die zweite Komponente bildet der Strom, der aus der Wechselwirkung zwischen der Spitze und den atomaren Orbitalen des Adsorbates resultiert. Diese „through-adsorbate“-Komponente führt zu einer Erhöhung. Es hängt es nun vom Verhältnis dieser beiden Komponenten ab, ob das Adsorbat-Atom insgesamt als Erhöhung oder als Vertiefung abgebildet wird, d.h. wie der Kontrast des Adsorbat-Atoms aussieht. Für Adsorbate mit großen Elektronegativitäten liefert die „through-surface“-Komponente sehr kleine Werte, so daß Adsorbate wie O oder N insgesamt als Vertiefungen abgebildet werden.

**Unterscheidung von Legierungspartnern.** Bei der RTM-Abbildung der Oberfläche einer Legierung ist meist vorher bekannt, durch welche Komponenten die Legierung gebildet wird. Die Stöchiometrie der Legierungspartner ist aber häufig unbekannt oder liegt nahe bei 1:1. In beiden Fällen lassen sich die atomaren Spezies auf der Oberfläche nicht allein mittels RTM unterscheiden, zumal die Stöchiometrie an der Oberfläche verschieden von der im Kristallinneren sein kann. Die Unterscheidung der Legierungspartner ist deshalb ohne die theoretische Modellierung der RTM-Abbildung nicht möglich.

SCHMID und VARGA [Hof98, Var99] untersuchten den chemischen Kontrast verschiedener Legierungen auf atomarer Skala. Für eine Pt-Rh-Legierung sind die Verhältnisse noch einfach. Der chemische Kontrast tritt im RTM reproduzierbar auf und ist nicht von speziellen Adsorbat-Atomen an der Tunnelspitze abhängig. SCHMID und VARGA berechneten die Zustandsdichteverteilung an der Oberfläche mittels der Vollpotential-Ebene-Wellen-Methode (FLAPW) und interpretierten die Korrugation auf der Pt-Rh-Oberfläche im Rahmen der Theorie

von TERSOFF und HAMANN (s. Kap. 3.2.2). Das führte sie zu der experimentell bestätigten Annahme, daß die Rh-Atome heller abgebildet werden als die Pt-Atome. Stimmen die Ergebnisse von Experiment und Theorie qualitativ noch recht gut überein, so treten quantitativ dennoch Differenzen um den Faktor 2 auf.

Als schwieriger erwies sich die Interpretation des chemischen Kontrastes auf der Oberfläche einer Pt-Ni-Legierung, zumal der chemische Kontrast nicht reproduzierbar war. D.h. bei einigen RTM-Messungen trat er auf, bei anderen hingegen nicht. Mittels der FLAPW-Methode wurde für die Zustandsdichte ein so geringer Unterschied zwischen den Pt- und den Ni-Atomen berechnet, daß eine Unterscheidung im RTM nicht zu erwarten war. Das entspricht den RTM-Messungen von SCHMID und VARGA, bei denen kein chemischer Kontrast auftrat. Andere RTM-Abbildungen hingegen zeigen einen sehr deutlichen chemischen Kontrast. Dieser Kontrast läßt sich jedoch nicht mit dem einfachen Modell von TERSOFF und HAMANN beschreiben, sondern wird auf ein spezielles Adsorbat-Atom an der Spitze zurückgeführt. Für dieses (unbekannte) Adsorbat-Atom soll die Tendenz zur Ausbildung einer chemischen Bindung mit einem Ni-Atom stärker als mit einem Pt-Atom sein. Infolgedessen wäre die Zustandsdichte zwischen einem Ni-Atom und dem Adsorbat-Atom an der Spitze erhöht. Möglicherweise bewegt sich zusätzlich das Adsorbat-Atom infolge der Wechselwirkung mit dem Ni-Atom auf dieses zu. Beide Mechanismen erhöhen den Tunnelstrom. Sitzt also das (unbekannte) Adsorbat-Atom an der Tunnelspitze, erscheinen die Ni-Atome bei der Abbildung mit konstantem Tunnelstrom höher als die Pt-Atome [Var99]. Die Elektronenstruktur der Oberfläche läßt also einen zu geringen Kontrast erwarten, als daß er im RTM zu sehen wäre. Dieser Kontrast kann aber durch eine spezielle Spitzenkonfiguration und die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe verstärkt und dadurch im RTM sichtbar werden. Die theoretische Beschreibung solcher Kontrastmechanismen steht allerdings noch aus.

**Adsorbate am Apex der Tunnelspitze.** Wie eben schon erläutert, kann sich ein Adsorbat-Atom am Apex der Tunnelspitze auf den RTM-Kontrast auswirken. Der Kontrast kann verstärkt oder auch umgekehrt werden. Ein Beispiel dafür führen RUAN et al. [Rua93] an. Die Autoren manipulierten eine W-Spitze so, daß am Spitzenapex im einen Fall O adsorbiert ist und im anderen nicht. Sie bildeten die O-induzierte (2×1)- bzw. (3×1)-Rekonstruktion der Ni(110)-Oberfläche ab und konnten nachweisen, daß mit dem O-Atom am Spitzenapex die Ni-Atome und mit dem W-Atom am Apex die O-Atome abgebildet werden. Genauere Aussagen zur Kontrastentstehung könnten jedoch wiederum nur über theoretische Modelle erhalten werden.

**Atomare Spezies auf ionischer Oberfläche.** HEBENSTREIT et al. [Heb99] konnten mittels RTM für NaCl-Schichten auf Al(100) zeigen, daß nur eine atomare Spezies abgebildet wird. Allerdings ist die Zuordnung der Helligkeitsmaxima zu den Na<sup>+</sup>- bzw. Cl<sup>-</sup>-Ionen allein aus den RTM-Abbildungen nicht möglich. Die Identität der atomaren Spezies sollte durch die Anwendung der Theorie von TERSOFF und HAMANN geklärt werden. HEBENSTREIT et al. bedienten sich deshalb zunächst der FLAPW-Methode zur Berechnung der lokalen Zustandsdichte. Sie leiteten aus dem Verlauf der lokalen Zustandsdichte ab, daß bei negativen Tunnelspannungen die Cl<sup>-</sup>-Ionen abgebildet werden. Es sind also vorrangig besetzte Cl-3p-Zustände, die zum Tunnelstrom bei negativen Tunnelspannungen beitragen. Außerdem bestimmten sie die atomare Korruption der Oberfläche in Abhängigkeit von der Schichtdicke mittels FLAPW und nach dem Modell von TERSOFF und HAMANN (s. Kap. 3.2.2). Sie konnten nachweisen, daß bis zu einer Dicke von 2 ML die Übereinstimmung zwischen RTM-Experiment und -Theorie sehr gut ist. Es sei angemerkt, daß strenggenommen der Gültigkeitsbereich der Theorie von TERSOFF und HAMANN bereits verlassen wurde, weil die atomare Auflösung der Oberfläche im Experiment vorrangig mit Tunnelspannungen unterhalb von -1 V gelang. HEBENSTREIT et al. [Heb99] summierten deshalb über alle Zustände im Energiebereich, der durch die gewählte Tunnelspannung und E<sub>F</sub> vorgegeben wird, anstatt nur die Zustände am FERMI-Niveau zu berücksichtigen.

### 3.4 Rastertunnelmikroskopie an dünnen Oxid-Schichten

Die Betrachtungen für die Rastertunnelmikroskopie an einer dünnen isolierenden Oxid-Schicht sind komplizierter als die im Kapitel 3.2 für Metalle beschriebenen. Der einfache Metall-Vakuum-Metall-Tunnelübergang (Probe-Vakuum-Spitze) wird durch den komplexeren Metall-Oxid-Vakuum-Metall-Tunnelübergang ersetzt. Die neue Anordnung allein wäre von geringerer Bedeutung, wenn die Oxid-Schicht ebenfalls metallisch wäre. Es handelt sich aber um eine isolierende Schicht, die eine Bandlücke ausbildet und deren FERMI-Energie im Bereich der Bandlücke liegt. Während nach dem Modell von TERSOFF und HAMANN bei Metallen die Zustände in der Nähe des FERMI-Niveaus zum Tunnelstrom beitragen, muß dieses Modell für einen Isolator versagen, weil er in der Nähe des FERMI-Niveaus keine Zustände hat.

Eine der ersten Arbeiten zur Theorie der Rastertunnelmikroskopie bzw. -spektroskopie an dünnen Oxid-Schichten stellten GARCÍA et al. vor [Gar86a, Gar86b]. Sie benutzten die Idee von BINNIG et al. (Ref. 6 aus [Gar86a]), die davon ausgingen, daß das FERMI-Niveau der Spitze bei positiven Tunnelspannungen die Oxidzustände oberhalb des FERMI-Niveaus abtastet. Bis zur unteren Leitungsbandkante, d.h. im Bereich der Bandlücke, tunneln die Elektronen durch das Oxid hindurch, im Bereich des unbesetzten Leitungsbandes hingegen bewegen sich die Elektronen mit hoher Leitfähigkeit. Als Modell für ihre Berechnungen wählten GARCÍA et al. [Gar86a, Gar86b] eine 3 ML hohe NiO-Schicht auf metallischem Ni-Substrat. Sie berechneten den Tunnelleitwert  $dI/dU$  als Funktion einer veränderlichen positiven Tunnelspannung  $U$ . Damit gehen in ihre Betrachtung nur die Zustände oberhalb der FERMI-Energie ein. GARCÍA et al. konnten ihr Modell in gute Übereinstimmung mit experimentell gemessenen Tunnelspektren bringen. Das ist aus heutiger Sicht ein überraschendes Ergebnis. Denn in das Modell von GARCÍA et al. fließen Parameter ein, die aus Bandstruktur-Berechnungen von TERAURA et al. [Ter84a, Ter84b] stammen. TERAURA et al. beschrieben NiO noch als MOTT-HUBBARD-Isolator. Mittlerweise ist aber bekannt, daß NiO ebenso wie CoO ein Ladungstransfer-Isolator ist. Deshalb müssen einige Details der Interpretationen, die aus dem Modell von GARCÍA et al. stammen, kritisch hinterfragt werden.

Eine allgemeine Aussage des Modells von GARCÍA et al. [Gar86a, Gar86b] ist für die vorliegende Untersuchung aber dennoch wichtig. Die Autoren berechneten die Tunnelspektren nicht nur für 3 ML NiO/Ni(100), sondern auch für andere Schichtdicken. Sie stellten fest, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit von Elektronen, die in das unbesetzte Leitungsband von NiO tunneln, unabhängig von der Schichtdicke ist. Das korrespondiert mit der Annahme, daß sich die injizierten Elektronen im Leitungsband des Oxides mit geringem Widerstand fortbewegen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit von Elektronen mit Energien im Bereich der Bandlücke nimmt hingegen mit zunehmender Schichtdicke exponentiell ab. D.h. die Elektronen spüren im Bereich der Bandlücke eine Energiebarriere, die ähnlich wie die Vakuumbarriere wirkt.

BERTRAMS et al. [Ber94b] bestätigten dieses Verhalten durch das Studium einer teilweise zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxidierten NiAl(110)-Oberfläche. Für eine Tunnelspannung von +0.4 V können die Elektronen nur durch die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Inseln hindurch in das Substrat tunneln. Zwar wird die lokale Tunnelbarriere durch die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Inseln leicht modifiziert, aber im Wesentlichen verhält sich das Höhenprofil der Oberfläche im Konstant-Strom-Modus so, als wären die Inseln nicht vorhanden (ausgenommen Kontrasteffekte am Inselrand). Bei +4 V hingegen tunneln die Elektronen in unbesetzte Zustände des Oxid-Leitungsbandes hinein und diese Zustände liefern den größten Anteil zum Tunnelstrom. Damit werden die Inseln „sichtbar“ und zwischen den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Inseln und dem Substrat bildet sich eine Höhendifferenz von 3 Å aus.

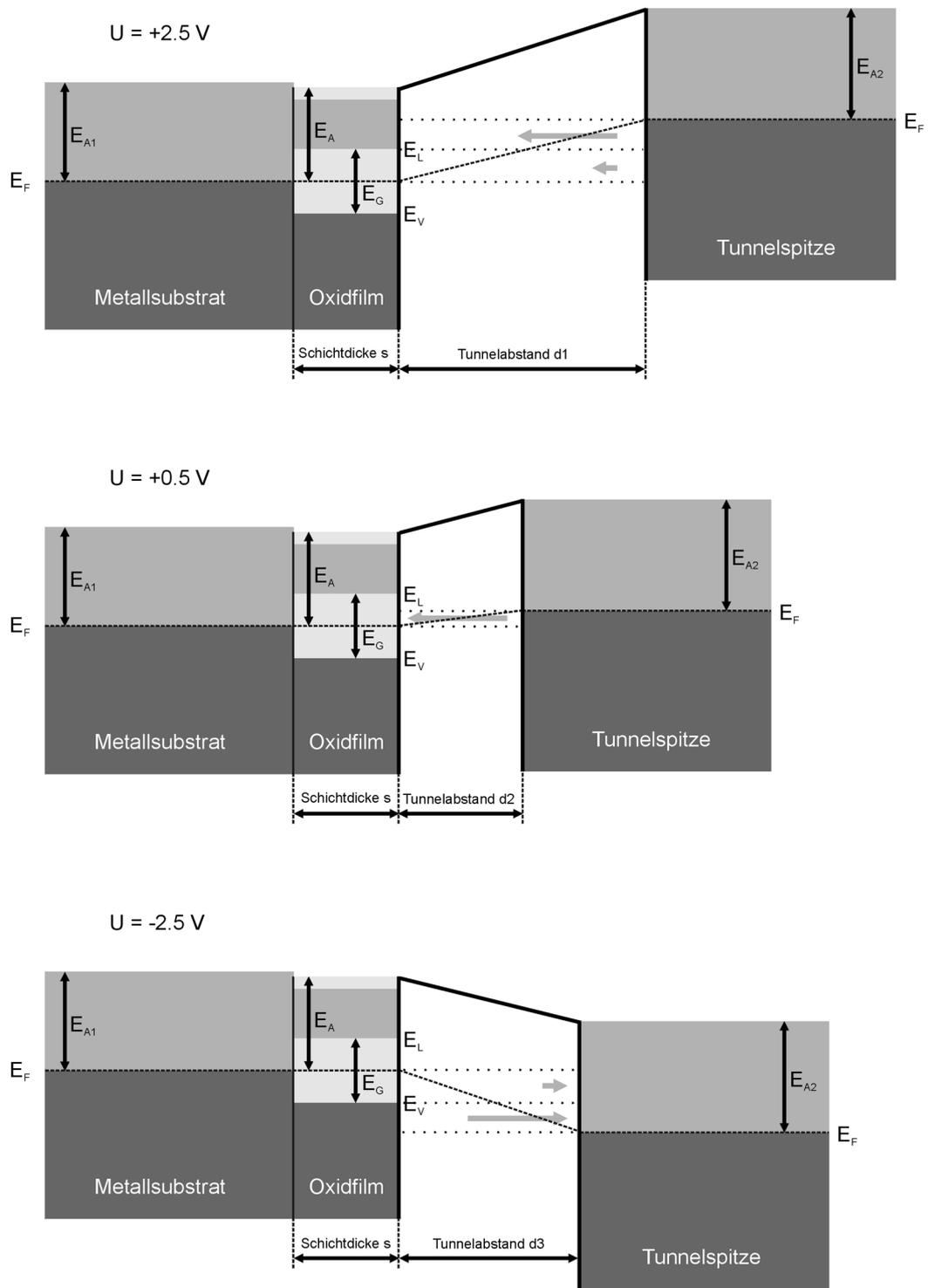
In der vorliegenden Untersuchung wird nicht nur das Tunneln von Elektronen in unbesetzte Zustände des Oxides oder im Bereich der Bandlücke über das Oxid hinweg in unbesetzte Zustände des Substrates betrachtet, sondern auch das Tunneln von Elektronen aus dem besetzten Valenzband des Oxides in unbesetzte Zustände der Tunnelspitze.

Ein Modell des Metall-Oxid-Vakuum-Metall-Tunnelüberganges für verschiedene Tunnelspannungen zeigt Abb. 12. Es spiegelt die realen Verhältnisse am System CoO auf Ag(100) wider. Die verschiedenen Austrittsarbeiten ( $E_{A1} = 4.05$  eV,  $E_A = 3.8$  eV,  $E_{A2} = 4.54$  eV) und FERMI-Energien sowie die einzelnen Tunnelabstände für eine 2 ML dicke CoO-Schicht (mit  $E_G = 2.5$  eV) sind im richtigen Verhältnis zueinander eingezeichnet. Die Diskussion der Tunnelübergangs soll im folgenden aber dennoch allgemein gehalten werden.

Das Substrat und die Oxid-Schicht befinden sich in direktem Kontakt und damit im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. die FERMI-Niveaus sind ausgeglichen. Im Modell wird angenommen, daß die Tunnelspannung vollständig über der Vakuumbarriere abfällt. Diese Annahme ist allerdings nur für dünne Oxid-Schichten und große Dielektrizitätskonstanten sinnvoll. Während die zwischen zwei Metallen angelegte Tunnelspannung vollständig und linear im Vakuumbereich abfällt, würde bei Hinzunahme der Oxid-Schicht die Spannung teilweise auch über der Schicht abfallen. Für eine Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_0 = 20$  (CoO) und eine geringe Schichtdicke kann dieser Spannungsabfall vernachlässigt werden. So würden beispielsweise bei einer Kombination aus einer 5 Å dicken Oxid-Schicht und einer 5 Å breiten Vakuumbarriere nur etwa 5 % der Tunnelspannung über der Schicht, hingegen 95 % über der Vakuumbarriere abfallen. Die experimentell gewählte Tunnelspannung und die zwischen der Probenoberfläche und der Spitze tatsächlich abfallende Spannung sind aber dadurch nicht mehr identisch. Bei kleineren Dielektrizitätskonstanten und/oder sehr dicken Schichten wächst der Spannungsabfall über der Schicht und damit sein Einfluß auf den Tunnelprozeß bzw. auf den RTM-Kontrast. In solchen Fällen muß der beschriebene Spannungsabfall für quantitative Aussagen berücksichtigt werden.

**Kleine Tunnelspannungen.** Für kleine Tunnelspannungen (z.B. +0.5 V) befindet sich das FERMI-Niveau der Spitze im Bereich der Bandlücke der Oxid-Schicht. Es gibt dort keine oxidischen Zustände, die zum Tunnelstrom beitragen können. Die Elektronen tunneln durch die dünne Schicht hindurch in unbesetzte Zustände des Substrates bzw. der Spitze, je nach der Polarität der Spannung. Die Bandlücke, d.h. eigentlich eine Lücke auf der „Energieachse“, wirkt auf der „Ortsachse“ ebenfalls als Lücke bzw. Barriere. Zur Vakuumbarriere kommt also bei kleinen Tunnelspannungen noch eine Energiebarriere hinzu, deren Breite gleich der Schichtdicke ist. Da die Vakuumbarriere und die Barriere im Bereich der Bandlücke in dieser Anschauung gewissermaßen als gleichwertig angesehen werden, spricht der Experimentator auch davon, daß die Oxid-Schicht im RTM nicht zu „sehen“ sei. Das heißt allerdings nicht, daß die Oxid-Schicht für kleine Tunnelspannungen keinen Einfluß auf die RTM-Abbildung hat.

Folgendes Gedankenexperiment liefert eine Vorstellung davon, welchen Einfluß eine Schicht wachsender Dicke auf ein reales RTM-Experiment im Bereich kleiner Spannungen hat. Alle Elektronen, die zum Tunnelstrom beitragen, tunneln durch die Bandlücke des Oxides hindurch. Zunächst wird die Tunnelspitze an das reine Metallsubstrat angenähert und für Tunnelspannung und Tunnelstrom werden feste Werte gewählt. Daraufhin stellt sich ein bestimmter Abstand zwischen der Spitze und der Metall-Oberfläche ein, der hauptsächlich durch die Größe des Tunnelstroms bestimmt wird (s. Kap. 3.2.2). Bei schrittweiser Erhöhung der Schichtdicke, von 0 Å beginnend, verringert sich der Abstand der Tunnelspitze zur Oberfläche der Oxid-Schicht. Der Abstand der Tunnelspitze zur Metall-Oberfläche verändert sich hingegen kaum. Ab einer bestimmten Schichtdicke wird die Tunnelspitze die Oxid-Schicht berühren. Für noch größere Schichtdicken dringt die Spitze in die Schicht ein.



**Abb. 12** Modell des Metall-Oxid-Vakuum-Metall-Tunnelübergangs für drei verschiedene Tunnelspannungen.  $E_{A1}$ ,  $E_A$  und  $E_{A2}$  sind die Austrittsarbeiten des Metall-Substrates, der Oxid-Schicht bzw. der metallischen Tunnelspitze.  $E_F$  kennzeichnet die FERMI-Niveaus.  $E_L, E_V$  kennzeichnen die untere Leitungsbandkante bzw. die obere Valenzbandkante. Besetzte Zustände sind dunkelgrau unterlegt, unbesetzte mittelgrau und die Bandlücke des Oxides hellgrau ( $E_G$ ). Auch oberhalb des Oxid-Leitungsbandes bis hin zum Vakuumniveau existieren keine Zustände. Der Tunnelstrom wird durch graue Pfeile repräsentiert und ist unterteilt in den Tunnelstrom, der direkt über oxidische Zustände fließt und den, der das Oxid im Bereich der Bandlücke passiert.

Durch die Wahl eines geringeren Tunnelstroms kann die Schichtdicke, ab welcher der Kontakt hergestellt ist, zu größeren Werten hin verschoben werden. Das läßt sich aber auch bei kleinen Tunnelströmen nicht beliebig ausweiten. Ab einem bestimmten Punkt kratzt die Spitze beim Rastern über die Probe in der Schicht und zerstört sie. Deshalb können sehr dicke Oxid-Schichten unter diesen Tunnelbedingungen nicht abgebildet werden.

**Große Tunnelspannungen.** Eine Vergrößerung der Tunnelspannung verschiebt die FERMI-Niveaus der metallischen Tunnelspitze und der isolierenden Oxid-Schicht weiter gegeneinander. Je nach der Polarität der Spannung erreicht das FERMI-Niveau der Spitze irgendwann die Unterkante des Leitungsbandes (+2.5 V) oder die Oberkante des Valenzbandes des Oxides (-2.5 V). In beiden Fällen können dann auch oxidische Zustände zum Tunnelstrom beitragen. Die Größe der benötigten Tunnelspannungen hängt von der Größe der Bandlücke ab, liegt also im Bereich von einigen Volt. Bei positiver Tunnelspannung werden Elektronen aus der Tunnelspitze in das Leitungsband der Schicht injiziert und durchlaufen es. Bei negativer Tunnelspannung werden Löcher aus der Tunnelspitze in das Valenzband der Oxid-Schicht injiziert. Sie durchlaufen die Schicht ebenfalls und gelangen in das Substrat. In beiden Fällen setzt sich der Tunnelstrom zusammen aus einem Anteil, der durch die Oxidschicht tunnelt und damit sehr klein ist, und einem Anteil, der direkt über die Oxidzustände fließt und damit den Hauptbeitrag zum gesamten Tunnelstrom liefert. Ist die Schicht dünner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen (typischerweise 100 Å), dann läßt er sich nicht auf [Vie99]. In der vorliegenden Untersuchung sind die betrachteten Schichten maximal 25 Å dick. Deshalb ist mit Aufladungseffekten nicht zu rechnen.

Die bisherigen Betrachtungen in diesem Kapitel gelten sowohl für Isolatoren als auch für Halbleiter unter Berücksichtigung der entsprechenden Bandlücke. Oberflächen- oder Defektzustände, die möglicherweise in der Bandlücke liegen, wurden nicht betrachtet. Treten sie auf, eröffnen sich neue „Kanäle“ für den Tunnelstrom und die Tunnelbedingungen im Bereich der Bandlücke ändern sich. Der eher phänomenologischen Beschreibung des Tunnelprozesses am Metall-Vakuum-Oxid-Metall-Tunnelübergang soll sich eine Bemerkung zur theoretischen Beschreibung des Systems anschließen.

Das eigentliche Problem bei der theoretischen Beschreibung ist im ersten Schritt die Bestimmung der elektronischen Bandstruktur von massiven Übergangsmetall-Oxiden (s. Kap. 2.1.2) bzw. von Übergangsmetalloxid-Oberflächen und dünnen Schichten. Zusätzlich müssen für dünne Schichten auf Substraten die Eigenschaften der Schicht-Substrat-Grenzfläche einbezogen werden. Im zweiten Schritt muß die geometrische und elektronische Struktur der Tunnelspitze beschrieben werden. Am schwierigsten aber ist wohl die Berücksichtigung der Wechselwirkung von Spitzen- und Probenzuständen bei der Berechnung des Tunnelstroms. Vollständige Berechnungen des Tunnelstroms bei einer ab initio Beschreibung von Substrat, Schicht und Tunnelspitze, die über den störungstheoretischen Ansatz hinausgehen, liegen bisher nicht vor [Her99].

## 4 Experimentelles

### 4.1 Aufbau der Apparatur

#### 4.1.1 Das UHV-System

Alle Präparationen und Messungen in dieser Arbeit wurden unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Der Basisdruck in der gleichermaßen zur Präparation und Analyse dienenden UHV-Kammer lag stets unterhalb von  $1 \times 10^{-10}$  mbar. Da sich die chemisch relativ inerten Metalle Au und Ag sowie CoO durch geringe Haftkoeffizienten für Gase auszeichnen, kann bei einem Druck von weniger als  $1 \times 10^{-10}$  mbar über mehrere Stunden an einer Probenoberfläche gemessen werden, ohne daß Verunreinigungen durch die Adsorption von Atomen oder Molekülen aus dem Restgas zu erwarten wären. So konnte beispielsweise an dicken CoO-Schichten sogar über mehrere Tage gemessen werden, ohne daß Veränderungen an der Oberfläche im RTM zu beobachten gewesen wären. Ähnliches berichtete auch MARRE [Mar92], der über mehrere Tage hinweg auf Au, Ag und NiO-Schichten messen konnte, ohne daß sich das AUGER-Spektrum der Oberflächen veränderte. Beim Aufdampfen von reinem Ni hingegen konnte nach etwa 20 h eine meßbare Reaktion mit dem Restgas im AUGER-Spektrum nachgewiesen werden. Ähnliches ist wohl auch für CoO bzw. Co zu erwarten.

Der grundlegende Aufbau der Präparations- bzw. Analysekommer sowie ihrer Komponenten erfolgte Mitte der achtziger Jahre durch BERGHAUS [Ber88]. Im Laufe der vergangenen Jahre waren jedoch stets kleine Veränderungen im Aufbau nötig, die im folgenden Abschnitt kurz beschrieben werden.

Zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des erforderlichen Vakuums von weniger als  $1 \times 10^{-10}$  mbar wird ein Pumpsystem bestehend aus einer zweistufigen, ölgedichteten Drehschieber-Vakuumpumpe vom Typ D 10 BHV (Fa. LEYBOLD) und einer Turbo-Molekularpumpe eingesetzt. Die Öldiffusionspumpe vom Typ DIF 063 (Fa. BALZERS) wird nach einem Umbau des Systems nicht mehr eingesetzt. Es hat sich gezeigt, daß sie den Wasserstoff-Partialdruck nicht nachweisbar senken und somit beim ausschließlichen Einsatz von Gasen wie Argon und Sauerstoff keine Verbesserung des Enddruckes in der Kammer bewirken kann. Außerdem wurde die Turbo-Molekularpumpe TPU 510 (Fa. BALZERS) mit ölgeschmiertem Kugellager gegen eine neuere Turbo-Molekularpumpe mit Magnetlagerung TURBOVAC 340 M (Fa. LEYBOLD) ausgetauscht. Im Normalbetrieb muß diese Pumpe, im Gegensatz zur alten Pumpe, nicht mehr mit Wasser gekühlt werden. Viel wichtiger war jedoch die Feststellung, daß diese Pumpe derart vibrationsarm läuft, daß nun auch während des Pumpenbetriebs atomare Auflösung mit dem RTM erzielt werden kann. Für einen Teil der Experimente mit mehreren Präparations-Meß-Zyklen kann es von großem Vorteil sein, wenn die Pumpen während der RTM-Messung nicht ausgeschaltet werden müssen.

Eine Ionenzerstäuberpumpe IZ 270 (Fa. LEYBOLD) und die Titansublimationspumpe ST 22 (Fa. VACUUM GENERATORS) ergänzen das UHV-Pumpsystem. Mit einer BAYARD-ALPERT-Ionisationsröhre (Heißkathode) wurde der Kammerdruck ständig überwacht. Zusätzlich konnte das Restgas mit einem Quadrupol-Massenspektrometer analysiert werden.

### 4.1.2 Komponenten für die Probenpräparation

**Sputterkanone.** Zur Reinigung der Proben steht eine Sputterkanone vom Typ IQE 11/35 (Fa. SPECS) zur Verfügung. Über einen Gaseinlaßflansch an der Sputterkanone gelangt das Sputtergas Ar direkt in die Entladungszone. Die Entladungszone ist gegen das übrige UHV-System durch eine zylinderförmige Ummantelung getrennt. Durch ein Loch von 5 mm Durchmesser treten die Ar-Ionen aus. Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß der Ar-Partialdruck in der UHV-Kammer etwa zwei Größenordnungen unter dem erforderlichen Druck ( $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  mbar) in der Entladungszone liegen kann. Es können kinetische Energien bis 5 keV bei Emissionsströmen von etwa 10 mA erreicht werden. Typische Probenströme lagen bei 3 bis 10  $\mu$ A, wobei die kinetischen Energien im Bereich von 600 eV bis 1 keV gewählt wurden.

**Probenheizung.** Das Heizen der Proben erfolgte indirekt mittels eines W-Filaments (Wendel) in etwa 2 mm Abstand von der Probenrückseite. Bei einem Filamentstrom von 2.8 A wurden etwa 320°C erreicht. Durch das Anlegen einer Spannung (100 V bis 500 V) zwischen Filament und Probe können 1000°C und mehr erreicht werden.

**Co-Verdampfer.** Als Aufdampfquelle für das Übergangsmetall Co diente ein Eigenbau von BINDER [Bin98]. Es handelt sich dabei um eine KNUDSEN-Zelle, bei der das Co aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel verdampft wird. Mehrere Strahlungsbleche führen zu einem sehr guten Verhältnis zwischen Heizleistung und Abwärme des Verdampfers, der während des Betriebs nicht mit Wasser gekühlt werden muß. Die Quelle wurde innerhalb von etwa 40 min langsam erwärmt, um Risse in den elektrischen Keramik-Durchführungen zu vermeiden. Kennzeichnend für die Verdampferquelle ist die hohe Stabilität der Aufdampftrate.

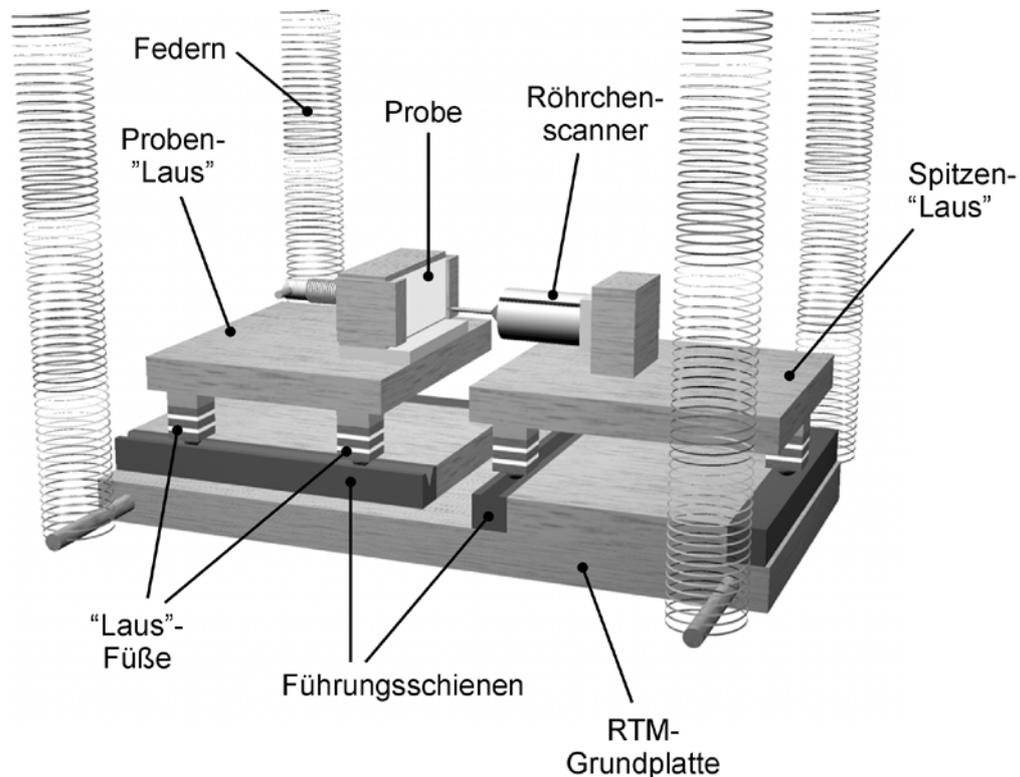
**Gaseinlaßsystem.** Der zur Herstellung der Oxid-Schichten benötigte Sauerstoff wird, ebenso wie das Argon, über ein Gaseinlaßsystem mittels eines Feindosierventils in die UHV-Kammer eingelassen. Abgepumpt wird dieses Einlaßsystem über eine separate Vorpumpe und eine kleinere, luftgekühlte Turbopumpe TPU 062 (Fa. BALZERS). Wahlweise erfolgt der Einlaß von Argon über das Feindosierventil an der Sputterkanone oder von Sauerstoff über ein separates Feindosierventil. Bei Bedarf ist der Aufbau des Gaseinlaßsystems leicht für den Einsatz anderer Gase modifizierbar.

### 4.1.3 Das Rastertunnelmikroskop

#### Aufbau des Mikroskops

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Messungen mit einem Raumtemperatur-Rastertunnelmikroskop durchgeführt. Anfangs ist noch mit dem Aufbau von BERGHAUS [Ber88] gemessen worden, welcher vom Prinzip her dem Aufbau von BINNIG und ROHRER gleicht [Bin86]. Allerdings wurden im Verlauf der vorliegenden Untersuchung auch am RTM-Aufbau beträchtliche Veränderungen vorgenommen (Abb. 13). Es soll an dieser Stelle kurz beschrieben werden, welche Details des Aufbaus verändert wurden und warum sie eine Verbesserung der Meßsituation darstellen.

**Spitzen-„Laus“.** Zum einen wurde das feststehende Rasterdreibein aus Piezokeramiken mit der Spitzenhalterung durch eine seitwärts (x-Richtung) bewegliche „Laus“ ersetzt, die nun einen Röhrenchenscanner mit der Tunnelspitze trägt. Die „Laus“ läuft auf drei Füßen mit Stahlkugel am Aufsetzpunkt, wobei zwei Füße in Führungsschienen linear geführt werden. Diese Führung ermöglicht die sehr präzise Bewegung der „Laus“. Die „Laus“-Füße selbst bestehen aus Scherpiezokeramiken. Wird an ihnen eine Sägezahn-Spannung angelegt, führt das aufgrund der



**Abb. 13** Schematische Darstellung des Rastertunnelmikroskops ohne elektrischen Zuführungen [Anm2].

größeren Trägheit des „Lauskörpers“ im Verhältnis zu den „Lausfüßen“ zur Vorwärtsbewegung der „Laus“. Die (gegenüber der alten aufwendigere) Konstruktion hat den Vorteil, daß verschiedene Bereiche auf der Probenoberfläche schnell und gezielt erreicht werden können.

Auf der Spitzen-„Laus“ ist ein Röhrchen-scanner montiert, der die Tunnelspitze trägt. Mit dem werden die xy- und die z-Richtung der Tunnelspitze während der RTM-Messung realisiert. Während das alte Rasterdreibein bei den Messungen starke Instabilitäten aufwies, die sich in ruckartigen Bewegungen der Tunnelspitze äußerten und zu stückweise versetzten Bildbereichen auf atomarer Skala führten, konnten derartige Störungen mit dem neuen Röhrchen-scanner nicht beobachtet werden.

**Proben-„Laus“.** Die ursprüngliche Dreibein-„Laus“, welche die Probe trägt [Ber96a], wurde durch eine „Laus“, die der Spitzen-„Laus“ ähnlich ist, ersetzt. Sie wird jedoch normal zur Probenoberfläche (z-Richtung) geführt und dient, ebenso wie die alte Dreibein-„Laus“, sowohl der Grob- als auch der Feinannäherung. Die Genauigkeit der „Laus“-Bewegung hat sich gegenüber dem alten Aufbau erheblich verbessert. Die Annäherung der neuen Proben-„Laus“ an die Spitze erfolgte wiederum zuerst mit einer Fernsteuerung bei gleichzeitiger visueller Überwachung mit einem Fernrohr (Grobannäherung) und dann bis zum Erreichen des Tunnelkontaktes mit Hilfe der Regelelektronik (Feinannäherung).

**Test des neuen Mikroskopaufbaus.** Es wurden zahlreiche Messungen am Ag-Substrat durchgeführt, die zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit und des Schwingungsverhaltens des RTMs nach diesen beträchtlichen Umbauten dienten. Mit dem neuen Aufbau kann standardmäßig die Ag(100)-Oberfläche atomar aufgelöst werden. Da atomare Korugationen im Bereich von etwa  $0.2 \text{ \AA}$  ohne Probleme, d.h. schwingungs- und rauscharm, abgebildet werden

konnten, kann das als Indiz für einen stabilen Mikroskopaufbau gewertet werden. Anhand von Messungen mit atomarer Auflösung wurde der Röhrenchenscanner kalibriert. Diese Kalibrierung wurde von Zeit zu Zeit wiederholt, da gerade neue Scanner schnell altern und damit ihren Scanbereich bei vorgegebener Spannung verändern. Aufgrund der mehrfachen Kalibrierung kann beim Ausmessen lateraler Abstände in RTM-Abbildungen von einem Fehler unterhalb von etwa 5 % ausgegangen werden. Diese Kalibrierung gilt strenggenommen nur für Abbildungen auf atomarer Skala. Für größere Bildbereiche kann der Fehler wegen der nichtlinearen Ausdehnung der Piezoelemente auch größer sein.

Der größte abbildbare Probenbereich nach dem Umbau des RTMs betrug etwa  $2250 \text{ \AA} \times 2250 \text{ \AA}$ . Wenn das auch im Vergleich zu anderen RTMs mit Rasterbereichen bis zu mehreren  $\mu\text{m}^2$  nicht viel ist, so reichte es doch für die hier untersuchten Strukturgrößen aus, z.B. für Inseln mit bis zu etwa  $400 \text{ \AA}$  Durchmesser. Für statistische Betrachtungen eignet sich das RTM in diesem Fall ohnehin nicht, sondern es bedarf der Ergänzung durch eine mittelnde Methode wie der Beugung langsamer Elektronen (LEED).

**Steuerungselektronik.** Eine weitere Veränderung betraf die gesamte elektronische Ansteuerung des RTMs, die von BERGHAUS aufgebaut und getestet wurde [Ber88]. Sie ist durch eine neuere Steuerelektronik der Fa. OMICRON aus dem Jahre 1990 ersetzt worden. Diese Steuerelektronik übernimmt die Ansteuerung der Spitzen- und Proben-„Laus“ sowie des Röhrenchenscanners (Rasterung in xy-Richtung und Regelung in z-Richtung). Der Meßbetrieb ist mit dieser Steuerungselektronik effektiver geworden. Viele Parameter, wie Tunnelspannung und Tunnelstrom, Regelkonstante und Rasterposition auf der Probe, werden allerdings auch hier noch manuell über entsprechende Stellknöpfe an der Elektronik reguliert.

Neuere Elektroniken erlauben hingegen die Steuerung fast aller Parameter, die für den Meßprozeß wichtig sind, über eine spezielle Software. In einigen wenigen Fällen konnten eigene Messungen an einer solchen Anlage durchgeführt werden. Die Umstellung vom „Handbetrieb“ mit Stellknöpfen auf den mit Software gesteuerten Betrieb (Eingabe von Zahlenwerten über die Tastatur oder Ziehen von Balken mit der Maus) erwies sich als sehr gewöhnungsbedürftig. Selbstverständlich bietet solch eine Ansteuerung zahlreiche Vorteile. Wenn es aber darauf ankam, bei „nahezu“ atomarer Auflösung wiederholt kurze Spannungspulse geeigneter Größe auf die Spitze zu geben, um stabile Abbildungsbedingungen zu erhalten, oder die Ströme und Spannungen um kleinste Beträge zu ändern, hat die manuelle Arbeit mit Stellknöpfen auch Vorteile. Es gibt sogar Experimentatoren, die sich extra eine „Handsteuerung“ für solch eine neue Elektronik haben bauen lassen, um die wichtigsten Parameter wieder manuell steuern zu können [Sch99].

**Datenerfassung und -auswertung.** Als Software zur Steuerung des Meßablaufes und zur Datenerfassung diente das Programm „stmprg“ von TOSCH [Tos89]. Die Auswertung der Graustufenbilder erfolgte mit dem Programm „STML“ von KRAUS [Kra99]. Das Programm erleichtert u.a. die optimale Darstellung der RTM-Bilder und erlaubt das Ausmessen von Strukturen sowie die Anwendung von Fast-Fourier-Transformation und Autokorrelation auf die RTM-Bilder.

## Meßmodi

**Konstant-Strom-Modus.** Alle Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden im Konstant-Strom-Modus (constant current mode) durchgeführt. Für die Tunnelspannung wird ein fester Wert gewählt. Die Regelelektronik ändert den Abstand der Spitze zur Probe durch Änderung der Spannung am Röhrenchenscanner, so daß der Tunnelstrom beim Rastern der Spitze über die Probe konstant gehalten wird. Die Größe der Regelspannung am Röhrenchenscanner entspricht einem bestimmten z-Hub der Spitze. Der z-Hub wird für jeden Meßpunkt in einen Grauwert umgerechnet und als Funktion der Rasterkoordinaten zweidimensional aufgetragen.

Diese Auftragung entspricht für Metall-Oberflächen einem Topografiebild der Oberfläche, wie bereits in Kap. 3.2.2 erläutert wurde. Jede RTM-Abbildung besteht im allgemeinen aus  $500 \times 500$  Bildpunkten.

**Konstant-Höhe-Modus.** Ein weiterer Meßmodus ist der Konstant-Höhe-Modus (constant height mode), bei dem ebenfalls ein fester Wert für die Tunnelspannung gewählt wird. Die Tunnelspitze wird in einem festen Abstand, d.h. bei unveränderlicher z-Spannungskomponente am Röhrenchenscanner, über die Probe gerastert wird. In diesem Modus führt die Auswertung des veränderlichen Tunnelstroms zum entsprechenden Grauwertbild. Dieses Bild liefert zwar keine Höheninformation mehr. Dieser Modus hat aber den Vorteil, daß er schnelle Messungen auf glatten Oberflächen und damit die Beobachtung dynamischer Prozesse erlaubt. In der vorliegenden Untersuchung kam dieser Modus jedoch nicht zur Anwendung.

**Rastertunnelspektroskopie.** Bei der Rastertunnelspektroskopie werden an verschiedenen Punkten der Oberfläche  $(dI/dz)_U$  - oder  $(dI/dU)_z$  - Kennlinien aufgenommen ([Kuk94], S. 20ff.).  $((dI/dz)_U)^2$  ist in grober Näherung proportional zur lokalen Tunnelbarrierrhöhe auf der Oberfläche und unterscheidet sich daher für chemisch verschiedenartige Spezies. Für die Charakterisierung der lokalen elektronischen Struktur der Oberfläche liefern insbesondere  $(dI/dU)_z$ -Kennlinien wertvolle Informationen, weil sie proportional zur elektronischen Zustandsdichte sind. Weshalb diese beiden Spektroskopie-Modi dennoch nicht eingesetzt werden konnten, wird in Kapitel 5.4 erläutert.

### Störende Einflüsse auf den Meßprozeß

**Schwingungen.** Die Auflösung des Mikroskops muß senkrecht zur Oberfläche etwa  $0.1 \text{ \AA}$  betragen und lateral etwa  $1 \text{ \AA}$ , damit atomare Auflösung möglich ist. Wichtige Störeinflüsse, die eine gute Auflösung verhindern können, sind Gebäudeschwingungen, akustischer Schall und Trittschall. Um diese Einflüsse zu minimieren, muß das RTM eine große mechanische Stabilität aufweisen und gegen äußere Schwingungen isoliert sein [Poh86, Sch92]. Beide Kriterien sind von modernen RTM-Aufbauten leicht erfüllbar.

Bei den ersten RTM-Messungen traten immer wieder Schwingungen der Spitze im Bereich von einigen Hertz auf, die durch ihre großen Amplituden atomar aufgelöste Messungen verhinderten. Die Ursache für die Einkopplung dieser Schwingungen konnte aber schnell gefunden werden. Da die eingebauten Verdampferquellen Sicht auf Teilbereiche des RTM-Aufbaus haben, bedampfen sie diese mit jedem Experiment zunehmend. In diesem Fall betrifft das vorrangig die Aufhängung des RTMs an vier Federn und die dazwischen zur Schwingungsdämpfung verlaufenden Vitonschnüre. Durch die zunehmende Bedampfung mit verschiedenen Metallen und zahlreiche Ausheizvorgänge ist die Elastizität der Vitonschnüre so stark vermindert worden, daß Schwingungen einkoppeln konnten. Deshalb war der Austausch der Vitonschnüre erforderlich. Bei der Montage wurde auf die schon in der Arbeit von TOSCH [Tos85] beschriebene Regel geachtet, wonach die Schnüre nicht parallel zu den Federn verlaufen dürfen, weil sonst die Schwingungsentkopplung durch die Federn nicht mehr gewährleistet ist. Vielmehr dürfen sie nur von Feder zu Feder, also senkrecht zu deren Verlauf, montiert werden. Es ist außerdem wichtig, die Drähte für die Ansteuerung der Laus und des Mikroskops mehrfach an den Vitonschnüren zu befestigen, weil sonst auch über diese relativ steifen Drähte Schwingungen einkoppeln können. Beide Hinweise sollten bei erneuten Umbauten unbedingt beachtet werden.

**Piezokeramiken.** Zusätzliche Störeinflüsse sind bei den Piezokeramiken zu finden. Erstens ergibt sich eine Hysteresekurve, wenn die Ausdehnung der Keramiken in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgetragen wird. Zweitens kriechen die Piezokeramiken unter Umständen beträchtlich, d.h. ihre Ausdehnung nimmt auch lange nach dem Anlegen der

Spannung noch zu [Ham91]. Wie stark dieses Kriechen ist, hängt von der gewählten Keramik und deren Geometrie sowie von der angelegten Spannung ab.

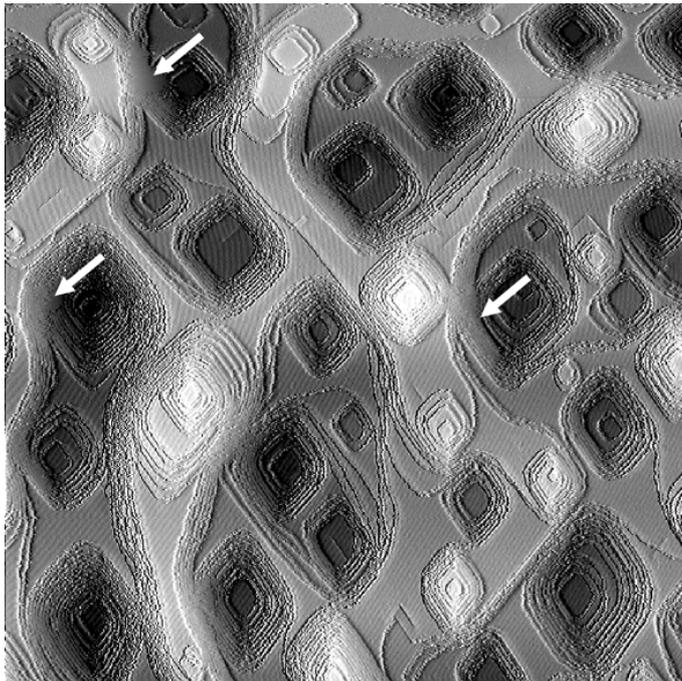
**Temperaturdrift.** Der Aufbau des Mikroskops aus Piezokeramiken und Edelstahl kann dazu führen, daß selbst kleine Temperaturdriften von weniger als 1 K Spitze-Probe-Abstandsänderungen bis zu einigen Nanometern hervorrufen, da die (unterschiedlichen) thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien in der Größenordnung  $10^{-6}$  m/K liegen. Bei der Konstruktion des Mikroskops sollte deshalb ein Aufbau angestrebt werden, bei dem sich temperaturbedingte Längenänderungen kompensieren. Diese Bedingung ist für das verwendete Raumtemperatur-RTM nicht erfüllt. Deshalb müssen Temperaturschwankungen während der Messungen unbedingt vermieden werden.

**Gesamtdrift.** Insgesamt stellt sich die Drift während des Meßprozesses als Summe aus dem Kriechen der Piezokeramiken und der Temperaturdrift dar. Beim hier verwendeten Mikroskopaufbau waren derartige Driften nicht gänzlich vermeidbar, sie konnten jedoch insgesamt recht gut beherrscht werden. Häufig müssen aus den RTM-Bildern laterale Ausdehnungen von Inseln und Terrassen oder atomare Abstände ermittelt werden. Deshalb war es von Interesse abzuschätzen, wie sich Driften, wenn sie denn überhaupt auftreten, auf das RTM-Bild auswirken.

In diese Abschätzung müssen sowohl die Richtung als auch die Geschwindigkeit der Drift einfließen. Beide Größen lassen sich leicht ermitteln, indem man wenigstens zweimal hintereinander RTM-Bilder mit identischen Bildaufnahmeparametern aufnimmt. Ohne Drift müßten dann die abgebildeten Probenbereiche identisch sein. Da die Bereiche aber i. allg. unter Drifteinfluß voneinander abweichen werden, kann daraus die Größe der Drift quantitativ bestimmt werden. Es läßt sich ableiten, in welcher Richtung und wie stark das RTM-Bild verzerrt bzw. gestaucht oder gedehnt ist. In einigen Fällen ist es sinnvoll, die Drift der Bilder nachträglich zu korrigieren. Das kann mit Hilfe von Computerprogrammen geschehen, die entsprechende Entzerrungsfiler zur Nachbearbeitung der Bilder bereitstellen. Oft reichen jedoch qualitative Überlegungen aus, um laterale Abmessungen in RTM-Bildern mit geringen Fehlern bestimmen zu können. Die Aufnahmezeit für eine Bildzeile beträgt bei 500 Bildpunkten typischerweise 1 s, für das ganze Bild demnach 500 s. Da sich Driften auf der Minutenskala abspielen, wirken sie sich entlang einer Zeile kaum aus. Senkrecht dazu ist der Fehler 500 mal größer. Deshalb sind Längenmessungen entlang der Rasterrichtung der Spitze viel genauer, als senkrecht dazu. Darauf wurde bei der Auswertung der RTM-Daten stets geachtet. Hingegen auf eine standardmäßige Driftkorrektur mit Hilfe von Software wurde im Falle der vorliegenden Messungen verzichtet. Bei zu großer Drift, wie sie manchmal zu Beginn der Messungen auftrat, wurde die Meßgeschwindigkeit erhöht, da für kürzere Meßzeiten pro RTM-Bild die Verzerrung der Abbildung abnimmt.

### Die Parameter G und K

In letzter Zeit sind weitere Parameter, die einen Einfluß auf die RTM-Abbildungen haben, in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Sie betreffen vor allem die quantitative Auswertung des Höhenprofils bzw. der Rauigkeiten von Oberflächen. Ein Artikel von AGUILAR et al. [Agu99] befaßt sich ausführlich mit dem Einfluß der RTM-Regelparameter auf die RTM-Abbildungen. Eine wichtige Meßgröße, die sich aus den RTM-Abbildungen gewinnen läßt, ist die Oberflächen-Rauigkeit. Auch wenn die Qualität von Abbildungen derselben Probenstelle mit verschiedenen Regelparametern sehr gut ist und sie visuell gleich zu sein scheinen, kann die topografische Information und damit die aus den RTM-Abbildungen berechnete Rauigkeit sehr unterschiedlich sein. Die visuelle Einschätzung der Bildqualität ist daher kein hinreichendes Kriterium für eine optimale Abbildung, weil das menschliche Auge im Vergleich zu einem Analog-Digital-Wandler nur sehr wenige Grauwerte voneinander unterscheiden kann [Agu99].



**Abb. 14** Ag(100), 35 min gesputtert bei 300 K ( $2200 \text{ \AA} \times 2200 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ,  $1500 \mu\text{s}$  pro Bildpunkt,  $500 \text{ Bildpunkte} \times 500 \text{ Bildpunkte}$ ). Teilweise geht die Auflösung infolge zu schnellen Rastern und/oder zu großer Zeitkonstante sogar ganz verloren (s. Pfeile).

Das Höhenprofil der Abbildung einer sehr rauhen Oberfläche hängt beispielsweise empfindlich vom Verhältnis zwischen der Rastergeschwindigkeit der Spitze und der Zeitkonstante des Regelkreises ab. Zu schnelles Abrastern der Oberfläche (bzgl. einer bestimmten Zeitkonstante) führt dazu, daß der Abstand zwischen Spitze und Probe nicht schnell genug nachgeregelt werden kann. Das gemessene Höhenprofil „verschmiert“ und es wird eine geringere Rauigkeit vorgetäuscht. Weil infolgedessen schon die Vergleichbarkeit von Abbildungen mit ein- und demselben RTM in Frage gestellt ist, gilt dies erst recht für Messungen mit verschiedenen RTMs. AGUILAR et al. führten die dimensionslosen Parameter G und K zur Beschreibung des RTM-Regelkreises ein. Sie werden u.a. durch die Geschwindigkeit, mit der die Spitze über die Probe rastert, die Zeitkonstante des Regelkreises und den Verstärkungsfaktor des Tunnelstroms bestimmt. Die Definition der Parameter G und K sowie eine Diskussion ihres Einflusses auf die RTM-Abbildung ist in den Arbeiten von ANGIUANO et al. [Ang98a, Ang98b] enthalten.

Abschließend sei angemerkt, daß das Interesse für die eben vorgestellten Arbeiten aus den eigenen RTM-Messungen an gesputterten Ag-Oberflächen erwachsen ist. Dort trat nämlich gerade das Problem auf, daß die tiefen Sputterkrater nur bei ausreichend kleiner Rastergeschwindigkeit bzw. ausreichend großer Meßzeit pro Bildpunkt und geeignet gewählter Zeitkonstante für den Regelkreis abgebildet werden konnten (Abb. 14). Das Abrastern der Oberfläche erfolgte i. allg. von links nach rechts und unten beginnend. Zu schnelles Abrastern verschmiert die „Abwärts“-Stufen (s. Pfeile). Die „Aufwärts“-Stufen hingegen werden optimal abgebildet. Beim Rastern in entgegengesetzter Richtung kehren sich die Verhältnisse entsprechend um. Die Erhöhung der Rastergeschwindigkeit führt letztlich zum vollständigen Verlust der Auflösung. Liegen für atomar glatte Oberflächen die optimalen Meßzeiten bei etwa  $500$  bis  $800 \mu\text{s}$  pro Bildpunkt, so reichen für die gesputterte Oberfläche sogar  $1500 \mu\text{s}$  pro Bildpunkt noch nicht aus, wie Abb. 14 deutlich zeigt. Die beschriebenen Effekte wurden nur qualitativ betrachtet. Eine quantitative Beschreibung mit Hilfe der Parameter G und K bot sich im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht an.

#### 4.1.4 RTM-Spitzen

Die Präparation und Charakterisierung von RTM-Spitzen ist eines der zentralen experimentellen Probleme der RTM [Che93]. Obwohl der Präparation geeigneter Tunnelspitzen schon seit der Einführung dieser Technik größte Aufmerksamkeit geschenkt wurde, kann von einer umfassenden Lösung des Problems noch immer nicht gesprochen werden. Weit verbreitet sind der Einsatz von W- oder Pt/Ir-Spitzen. W-Spitzen werden durch elektrochemisches Ätzen hergestellt und Pt/Ir-Spitzen meist durch mechanisches Abschneiden einer Spitze von einem Draht. Bis heute wird versucht, die Präparation von Spitzen zu optimieren. Neuere Artikel zu W-Spitzen veröffentlichten z.B. SONG et al. [Son93], ZHANG et al. [Zha96] und KLEIN et al. [Kle97]. Jüngst wurde auch von einem zweistufigen Ätzprozeß für Pt/Ir-Spitzen berichtet [Sør99]. Andere Autoren versuchten, gezielt andere Spitzenmaterialien, wie z.B. Ag [Gor93, Iwa98], zum Einsatz zu bringen. MAMIN et al. [Mam90] setzten Au-Spitzen als Emissionsquelle für Nanocluster ein und strukturierten auf diese Weise die Oberfläche von Au(111). Die Charakterisierung der Spitzenqualität wird häufig mittels Rasterelektronenmikroskopie oder Transmissionselektronenmikroskopie vorgenommen. Einen guten Überblick über Spitzenherstellungsverfahren und verschiedene Spitzenmaterialien gibt FOTINO [Fot93].

In der vorliegenden Untersuchung wurden ausschließlich W-Spitzen zur Abbildung verwendet. Mehrere Präparationsschritte sind nötig, um aus einem 0.3 mm dicken W-Draht eine geeignete RTM-Spitze herzustellen. Zuerst wird ein Drahtende in eine NaOH-Lösung eingetaucht. Durch einen elektrochemischen Ätzprozeß wird der Draht an der Grenzfläche Luft-Elektrolyt immer dünner, bis das untere Drahtende durch sein Eigengewicht, und nicht ausschließlich durch den Ätzprozeß, abgetrennt wird. Das verbleibende Drahtende wird daraufhin schnell aus der Ätzlösung entfernt. Auf diese Weise entstehen geeignete Tunnelspitzen [Tos85]. Es ist günstig, das Drahtende vor Beginn des Ätzprozesses nur etwa 1-3 mm in die Ätzlösung einzutauchen, weil die Spitzen dann besonders scharf werden ([Che93], S. 283). Nach der Entnahme aus der Ätzlösung werden durch das Spülen der Spitze in destilliertem H<sub>2</sub>O Reste der NaOH-Lösung entfernt. Mit einem Lichtmikroskop wurde anschließend die Qualität der Spitzen geprüft. Obwohl auf diese Weise nicht direkt die „atomare Qualität“ der Spitze eingeschätzt werden kann, gibt das makroskopische Erscheinungsbild des Spitzenapex‘ einen guten (subjektiven) Anhaltspunkt zum Erkennen geeigneter Spitzen. Kurze, hyperbolisch zulaufende Spitzenschenkel erweisen sich als mechanisch stabile, günstige Form. Zum Vergleich sei auf rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von derartigen Spitzen verwiesen ([Che93], S. 284).

Mit allen im Verlauf der zahlreichen Experimente eingesetzten Spitzen waren atomar aufgelöste Messungen möglich. Dazu war es jedoch zunächst nötig, weitere Präparationsschritte unter UHV-Bedingungen anzuschließen. Die Spitzen wurden längere Zeit erhöhten Strom- und Spannungswerten beim Tunneln ausgesetzt, vorsichtig mit der Probe in Kontakt gebracht oder Spannungspulsen von bis zu  $\pm 10$  V wiederholt ausgesetzt. Die letzte Möglichkeit ist besonders effektiv, da es durch die starken elektrischen Felder am Spitzenapex zum Materialtransport an der Spitze (oder zwischen Spitze und Probe) kommen kann, der oft mit der Bildung scharfer Mikrospitzen einhergeht [Ber96a]. Die Ergebnisse, die mit den so präparierten Spitzen erzielt wurden, waren insgesamt befriedigend. Allerdings ist der genaue Zustand der Spitze bei den einzelnen Messungen nicht bekannt.

Es sei abschließend erwähnt, daß mit neuen W-Spitzen anfangs immer auf reinen Ag- oder Au-Oberflächen gearbeitet wurde. Wie die Experimente zeigten, kann die Spitze mindestens 40 Å in die sehr weichen Materialien eingetaucht werden, ohne daß sie dabei beschädigt wird. Sie wird dadurch mit Ag bzw. Au überzogen, was vermutlich günstiger für die abbildenden Eigenschaften der Spitze und ihre chemische Stabilität ist, als das Vorliegen von meist oxidiertem Wolfram am Spitzenapex.

## 4.2 Präparation

### 4.2.1 Ag(100)-Substrat

**Orientierung und Politur.** Mittels LAUE-Aufnahmen wurden die Ag-Kristalle orientiert. Die Fehlorientierung war kleiner als  $0.5^\circ$ . Die mechanische Politur erfolgte ausschließlich mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , beginnend mit einer Körnung von  $1\ \mu\text{m}$  bis hin zur feinsten Körnung von  $0.05\ \mu\text{m}$ . Anschließend wurde der Kristall mit der feinsten Körnung chemo-mechanisch poliert. Den Abschluß der Präparation außerhalb der UHV-Kammer bildete das Glühen des Kristalls in einem Argon-Wasserstoff-Gemisch (95 % Ar, 5 %  $\text{H}_2$ ) bei  $700^\circ\text{C}$ . Dadurch sollten mechanische Spannungen beseitigt werden, die während des Poliervorgangs in den Kristall eingebracht worden waren [Men99].

**Weitere Behandlung vor dem Einschleusen in die UHV-Kammer.** Die Ag-Einkristalle wurden sehr sorgfältig unter Vermeidung von mechanischen Spannungen auf einem Tantal-Probenträger befestigt. Kleine Tantal-Blattfedern drücken von oben her leicht auf den Rand der Probe und geben ihr auch noch nach häufigem Erwärmen und Abkühlen festen Halt auf dem Probenträger, ohne die Probe selbst zu beschädigen, d.h. ohne Versetzungen durch plastische Verformung am Probenrand zu induzieren.

Vor dem Einschleusen in das UHV-System wurden die Proben bzw. die Probenträger mit 2-Propanol (Isopropylalkohol –  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) gespült. Beim Trocknen der Oberfläche erwies es sich als äußerst wichtig, das Lösungsmittel mit einem Mal von der Oberfläche zu blasen, damit keine Flecke auf der Oberfläche zurückbleiben. Ag reagiert sehr empfindlich auf die Wahl des falschen oder eines verunreinigten Lösungsmittels. 2-Propanol eignet sich (neben Ethanol) auch sehr gut zur Reinigung aller anderen Vakuumkomponenten. Auf den gewöhnlich praktizierten Einsatz von Aceton (auch zur Lecksuche) mußte dagegen verzichtet werden, weil das an dieser Apparatur vorhandene SPA-LEED-System mit einer Lanthanhexaborid-Kathode ausgestattet ist, deren Lebensdauer beim Kontakt mit Aceton drastisch herabgesetzt wird.

**Präparation unter UHV-Bedingungen.** Nach dem Einschleusen in das UHV wurde die Probe zunächst mit Ar-Ionen gesputtert. Niemals sollte mit dem Heizen der Probe begonnen werden, da sonst evtl. vorhandene Verunreinigungen, eingebracht durch die Politur und die Montage der Probe, zur Quelle von Versetzungen werden können. Die Bewegung dieser Versetzungen würde durch das Heizen der Probe angeregt werden. Sie können den gesamten Kristall durchlaufen und damit zur Stufenbildung an der Oberfläche führen. Der Kristall kann u.U. für oberflächenphysikalische Messungen unbrauchbar werden und müßte gegebenenfalls erneut poliert werden.

Die Präparation von Ag-Substraten im UHV wurde in der Literatur vielfach beschrieben (u.a. [Tei92, Tei94]). Typische Präparationsschritte sind das Sputtern mit  $600\ \text{eV}$ -Ar<sup>+</sup>-Ionen bei einem Ar-Partialdruck von etwa  $1 \times 10^{-6}$  mbar und nachfolgendes Heizen bei  $300^\circ\text{C}$  bis  $350^\circ\text{C}$ .

**Sputtern und Heizen.** Beim Sputtern von Ag werden bei einer Energie von  $600\ \text{eV}$  etwa drei Atome pro auftreffendem Ar-Ion „abgestäubt“ ([Hen91], S.65). TEICHERT [Tei92] gibt an, daß bei  $600\ \text{eV}$ , einem Ar-Partialdruck von  $8 \times 10^{-5}$  Torr, einem Ionenstrom von  $2.4\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und  $300\ \text{K}$  die Abtragrate etwa  $2.2\ \text{ML}/\text{min}$  beträgt. In den vorliegenden Experimenten sollte die Abtragrate nicht wesentlich von diesem Wert abweichen, da die gewählten Parameter sehr ähnlich sind.

Anfangs wurde die Oberfläche in jedem Präparationszyklus bei  $300\ \text{K}$  mit Ar-Ionen (Ar-Partialdruck in der Kammer  $10^{-6}$  mbar, im Ionisierungsraum der Sputterkanone etwa  $10^{-4}$  mbar)

der Energie 600 eV gesputtert. Für neu eingeschleuste Proben sollte die Sputterzeit bei jeweils 60 min liegen. Nach mehreren Präparationszyklen ist die Probenoberfläche so sauber, daß mit dem RTM keine Verunreinigungen auf der Oberfläche nachweisbar sind. In diesem Stadium reichen auch nach Aufdampfexperimenten geringere Sputterzeiten von etwa 15 min aus.

In weiteren Versuchen wurde sukzessive bei höheren Temperaturen bis etwa 500 K gesputtert, weil dadurch die Ausbeute pro auftreffendem Ion noch zunehmen sollte. Nach anschließendem Heizen bei 600 K führte das ebenso zu einer glatten Oberfläche. Die optimalen Sputterbedingungen allerdings konnten erst später einer Arbeit von COSTANTINI et al. [Cos98] entnommen werden. Darin wird gezeigt, daß die Ag(100)-Oberfläche oberhalb von 440 K beim Sputtern lagenweise abgetragen wird. Die bis dahin intuitiv gewählte Sputtertemperatur von etwa 500 K wurde seitdem standardmäßig beibehalten, wobei allerdings stets bei 300 K mit dem Sputtern begonnen und erst dann die Probe innerhalb weniger Minuten erwärmt wurde. So sollte eine mögliche Diffusion von aufgedampftem Material in den Ag-Einkristall hinein von vornherein vermieden werden. Die Wahl der geeigneten Sputter-Parameter hat den Vorteil, daß die Probe im Idealfall des lagenweisen Abtrags gar nicht mehr geheizt werden müßte oder zumindest geringere Temperaturen und Heizzeiten zur Glättung der Oberfläche ausreichen würden. So reichte in diesem Fall die o.a. Temperatur von 600 K für maximal 10 min aus.

Andere Autoren wählten Temperaturen von 550°C [Bed95] und 480°C [Mar93]. Hohe Temperaturen könnten jedoch zur unerwünschten Diffusion von Verunreinigungen aus dem Volumen zur Oberfläche führen. Auch die Erwärmung des Ta-Probensträgers, dessen Halterung und der sonstigen weiteren Umgebung in der UHV-Kammer ist als Quelle für unerwünschte Adsorbate zu berücksichtigen. Ein zusätzliches Problem sind die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Ag und Ta. Hohe Temperaturen beim Heizen führen leicht dazu, daß die Proben nach dem Abkühlen nicht mehr fest in der Halterung sitzen. Die Analyse mittels RTM und SPA-LEED wird dann unter Umständen aufgrund von auftretenden Schwingungen unmöglich. Derartige Probleme treten häufig z.B. bei Si und Ru auf, für deren Präparation Temperaturen von 1250°C [Hil99] bzw. 1330°C [Amm97] nötig sind. Es ist demnach von Vorteil, wenn kurze Heizzeiten bei geringen Temperaturen gewählt werden können.

#### 4.2.2 Au(111)-Substrat

**Vor dem Einschleusen in die UHV-Kammer.** Der Au-Einkristall mit der (111)-Oberfläche wurde außerhalb der UHV-Kammer wie der Ag-Einkristall behandelt. D.h. beim Orientieren und Polieren der Oberfläche wurde analog vorgegangen. Das abschließende Glühen im Argon-Wasserstoff-Gemisch zum Beseitigen mechanischer Spannungen im Kristall erfolgte allerdings bei 900°C. Der so präparierte Kristall wurde ebenfalls auf einem Ta-Probensträger befestigt und vor dem Einschleusen in die UHV-Kammer mit 2-Propanol gespült.

**Präparation unter UHV-Bedingungen.** In der Literatur sind zahlreiche Angaben zur Präparation der Au(111)-Oberfläche zu finden. So sputterten HARTEN et al. [Har85] die Au(111)-Oberfläche in mehreren Zyklen mit Ne-Ionen bei 600 K und heizten nachfolgend bei 900 K. CHAMBLISS et al. [Cha91b] sputterten mit Ar-Ionen (1 keV) bei 300 K und heizten den Kristall danach mindestens 5 min ebenfalls bei etwa 900 K. TÖLKES et al. [Töl97] geben das Sputtern mit Ar-Ionen bei 700 eV und nachfolgendes Heizen bei 800 K an. WÖLL et al. [Wöl89] sputterten nur mit 500 eV, heizten den Kristall aber sogar bei 1000 K.

In der vorliegenden Untersuchung wurde die Au(111)-Oberfläche mit Ar-Ionen gesputtert, deren Energie zwischen 600 eV und 1 keV lag. Zum Ausheilen der Sputterdefekte wurden Temperaturen zwischen 700 K und 1000 K gewählt.

In einer neueren Untersuchung wurde mittels Röntgenbeugung festgestellt, daß die Au(111)-Oberfläche beim Sputtern mit Ar-Ionen der Energie 500 eV bei einer Temperatur von 120°C bis

220°C nahezu lagenweise abgetragen wird [Mur98]. Deshalb darf angenommen werden, daß wie im Fall der Ag(100)-Oberfläche zum Ausheilen der Defekte geringere Temperaturen als oben angegeben ausreichend sind. Dieses Wissen konnte aber in die vorliegende Untersuchung nicht mehr einfließen, weil die Experimente an der Au(111)-Oberfläche vor der Veröffentlichung der Arbeit von MURTY et al. [Mur98] abgeschlossen waren.

### 4.2.3 CoO-Schicht

Die Untersuchung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von CoO-Schichten sollte möglichst glatte, wohlgeordnete Oxid-Schichten zum Ausgangspunkt haben. Das setzt die Wahl einer geeigneten Präparationsmethode voraus. Im folgenden Abschnitt sollen verschiedene Präparationsmöglichkeiten vorgestellt und diskutiert werden.

**Oxidation von Co-Einkristall-Oberflächen.** In der Vergangenheit erfolgte die Herstellung dünner Oxid-Schichten häufig, indem massive Co-Einkristall-Oberflächen bei geeigneter Wahl des Partialdruckes und der Substrattemperatur mit O<sub>2</sub> belegt wurden. Eine Übersicht über die Ergebnisse solcher Arbeiten an verschiedenen Oberflächen führt HEILER an [Hei99a]. Die durch ihn referierten Arbeiten zeigen die Bildung von verschiedenen Co-O-Überstrukturen und CoO-artigen Strukturen in Abhängigkeit von der gewählten Oberflächen-Orientierung, vom O<sub>2</sub>-Angebot und von der Temperatur. Tendenziell bilden sich bei geringen O<sub>2</sub>-Belegungen Adsorbat-Strukturen und erst bei hohen O<sub>2</sub>-Belegungen oxidische Strukturen. Bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 300 K) wird mehrfach die Bildung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> berichtet, während sich bei höheren Temperaturen eher CoO bildet bzw. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nach dem Heizen in CoO umgewandelt wird.

Die Oxidation einer Co-Einkristall-Oberfläche hat aber mehrere Nachteile. Ein Nachteil ist, daß sich wegen der großen Gitterfehlpassung von etwa 20 % zwischen Co und CoO defektreiche, rauhe Schichten bilden. Außerdem passen die Kristallstrukturen schlecht zueinander, weil Co bei 300 K eine hexagonale dichtgepackte Struktur (hcp) ausbildet, CoO hingegen eine kubische NaCl-Struktur. Ein weiterer wichtiger Nachteil ist, daß die Oxidation des Kristalls, von der Oberfläche beginnend, nicht beliebig weit in das Volumen hinein fortgesetzt werden kann. D.h. die Oxid-Schicht hat eine begrenzte Dicke, typisch sind 2–5 ML. Der zuerst genannte Nachteil kann durch die Wahl geeigneter Substrate umgangen werden.

**Dünne CoO-Schichten auf einem Substrat.** Geeignete Substrate stellen z.B. Ag und Au dar, die wie CoO in einer kubischen Struktur (fcc) kristallisieren. Die Gitterfehlpassung zum CoO ( $a_0 = 4.26 \text{ \AA}$ ) ist mit  $-4.3 \%$  für Ag ( $a_0 = 4.085 \text{ \AA}$ ) bzw.  $-4.5 \%$  für Au ( $a_0 = 4.078 \text{ \AA}$ ) relativ gering. Für Ag und Au als Substratmaterial sprechen zusätzlich deren geringe chemische Reaktivität sowie die einfache Präparation einer sauberen, glatten Oberfläche.

Für die Präparation von CoO-Schichten auf Ag oder Au gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird zuerst eine bestimmte Menge Co aufgedampft und nachträglich oxidiert oder es wird während des Aufdampfens O<sub>2</sub> angeboten. Bei der nachträglichen Oxidation ist zu erwarten, daß das metallische Co zunächst dreidimensional aufwächst, weil die Gitterfehlpassung zum Ag etwa 13.2 % und zum Au etwa 13.1 % beträgt. Die nachträgliche Belegung mit O<sub>2</sub> erfordert weitreichende Umordnungen auf der Oberfläche. Bei niedrigen Temperaturen kann die oxidische Oberfläche daher sehr defektreich sein. Das Heizen des Oxides könnte dennoch zu einer glatten CoO-Schicht führen. Von nachträglich oxidierten Mg-Schichten auf Ag(100) ist beispielsweise bekannt, daß sich nichtstöchiometrische Oxidkomponenten bilden und daß sie metallische Anteile enthalten [Wol99]. Durch Heizen der Schichten können jedoch beide Anteile stark reduziert werden.

Einen wesentlichen Nachteil hat jedoch auch diese Präparationsmethode. Beliebige dicke Oxid-Schichten können in einem einzigen Präparationszyklus wiederum nicht hergestellt

werden, weil nicht mehr als 5 ML des Metalls durchoxidieren würden, genau wie im Fall der Co-Einkristall-Oberflächen. Durch das wiederholte Aufdampfen von Co und nachfolgendes Oxidieren ließe sich aber die Schichtdicke des Oxides dennoch vergrößern. Sicher sind Zyklen mit kleineren Co-Aufdampfmengen günstiger, wenn die nachfolgend zur Oxidbildung nötigen Umordnungen möglichst gering gehalten werden sollen. Daher ist es naheliegend, O zusammen mit Co anzubieten (Kodeposition), anstatt viele „kleine“ Präparationszyklen zu wiederholen. Es ist darauf zu achten, daß die Oberfläche während des Aufdampfens mit O gesättigt sein muß. Das setzt die Wahl eines ausreichend hohen O<sub>2</sub>-Partialdruckes voraus. Schon bei geringen Co-Aufdampfmengen sind dadurch Co-O-Adsorbat-Strukturen und oxidische Strukturen zu erwarten. Der Einbau von Defekten wird stark reduziert. Frühere Arbeiten zeigten bereits am Beispiel von NiO auf Ag(100) und Au(111), daß durch die Kodeposition von Ni und O<sub>2</sub> die glattesten Schichten hergestellt werden können [Ned95, Mar93, Mar92]. Der wichtigste Parameter im Zusammenhang mit diesen Wachstumsexperimenten ist, neben dem O<sub>2</sub>-Partialdruck, die Substrattemperatur während des Aufdampfens. In der vorliegenden Untersuchung wurde sie zwischen 300 K und 600 K variiert.

**Kodeposition von Co und O<sub>2</sub>.** Für die Kodeposition wird zunächst das Substrat auf die gewünschte Temperatur gebracht (oder eben bei 300 K belassen). Gleichzeitig wird der Co-Verdampfer, „ohne Sicht“ auf das Substrat, auf die erforderliche Verdampfungstemperatur von ca. 1300°C gebracht. Sind die beiden Temperaturen stabil, wird der gewünschte O<sub>2</sub>-Partialdruck (Reinheit: 99.998 %) in der UHV-Kammer eingestellt. Erst dann wird die Substrat-Oberfläche in den Co-Dampfstrahl geschwenkt und je nach gewünschter Aufdampfmenge darin belassen. Ein Experiment wird im allgemeinen beendet durch das Herausschwenken der Probe aus dem Co-Dampfstrahl, das Stoppen der O<sub>2</sub>-Zufuhr und das Abschalten der Probenheizung. Die Abkühlung der Probe auf 300 K dauert bis zu 30 min.

**Kalibrierung des Co-Verdampfers.** Die Kalibrierung des Verdampfers erfolgte durch das Aufdampfen von Co auf Au(111). Die Co-Aufdampfrate wurde aus den RTM-Bildern zu 0.2 ML/min bestimmt. Wiederholte Kalibrierungen ergaben eine gute Reproduzierbarkeit der Aufdampfrate, vorausgesetzt, der Verdampfer wurde vor dem Aufdampfen immer in gleicher Weise auf die Endwerte von Strom und Spannung bzw. die maximale Leistung von 30 W gebracht. Die Spannung wurde im Abstand von 2 min um 1 V erhöht, bis die Endwerte von 18.1 V und 1.7 A erreicht waren. Die Temperatur des Verdampfers wird währenddessen durch ein WRe3-WRe25-Thermoelement überwacht [Bin98]. Die Endtemperatur von etwa 1300°C entspricht einer Thermospannung von 23.5 mV. Es wurde noch etwa 8 min bis zur Stabilisierung der Thermospannung gewartet, bevor mit dem Aufdampfen begonnen wurde.

**Ablauf der Oxidationsreaktion.** An dieser Stelle sollen keinesfalls etwaige Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung vorweggenommen werden. Es geht vielmehr darum, eine allgemeine Vorstellung über das Zusammentreffen von Co und O<sub>2</sub> zu entwickeln. Die O<sub>2</sub>-Moleküle würden bei 300 K und einem typischen Partialdruck  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6}$  mbar etwa sechs Mal pro Sekunde miteinander stoßen. Die mittlere freie Weglänge beträgt dabei etwa 73 m, die mittlere Geschwindigkeit 446 m/s und die Flächenstoßrate  $2.7 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Bei etwa  $10^{19}$  Oberflächenatomen pro Quadratmeter werden damit etwa 27 % der gesamten Substrat-Oberfläche pro Sekunde von O<sub>2</sub>-Molekülen getroffen. Die Haftwahrscheinlichkeit ist allerdings auf den reinen, relativ inerten, Substraten sehr gering. Gleichzeitig sind entsprechend der Co-Aufdampfrate von 0.2 ML/min = 0.003 ML/s nach einer Sekunde erst 0.3 % des Substrates mit Co belegt. Innerhalb einer Sekunde treffen also 80× mehr O<sub>2</sub>-Moleküle als Co-Atome auf der Oberfläche auf. Dieses Verhältnis ist ein Indiz dafür, daß auch die Dichte von Co-Atomen im Raum zwischen Verdampfer und Probe gering ist. Die Co-Atome gelangen auf geradem Weg mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 1000 m/s zur Probenoberfläche und halten sich weniger als eine Millisekunde im Gasraum auf. Daher ist es unwahrscheinlich, daß ein Co-Atom und ein O<sub>2</sub>-Molekül schon im Gasraum vor der Substrat-Oberfläche aufeinandertreffen

und miteinander reagieren.  $O_2$ -Moleküle können auf der Oberfläche nur dann verbleiben, wenn sie auf bereits adsorbierte Co-Atome treffen. Für letztere wird angenommen, daß sie nach dem Auftreffen zwar auf der Oberfläche diffundieren können, aber nicht desorbieren. Blicke jedes  $O_2$ -Molekül beim Auftreffen auf ein adsorbiertes Co-Atom haften, dann entspräche der  $O_2$ -Partialdruck  $p(O_2) = 1 \times 10^{-6}$  mbar etwa einem 80fachen  $O_2$ - bzw. 160fachen O-Überschuß an der Oberfläche.

Ein geringeres Angebot an  $O_2$  würde nur eine unvollständige Oxidation von Co zur Folge haben. Das zeigen bereits die Photoelektronen-Spektren von HEILER [Hei99a], der parallel zur vorliegenden Untersuchung das Oxidwachstum u.a. in Abhängigkeit vom  $O_2$ -Partialdruck während des Aufdampfens untersuchte. Dieses Wissen fließt direkt in die vorliegenden Experimente ein. Es wurden deshalb nur wenige (Kontroll-)Experimente bei anderen Partialdrücken durchgeführt. Der Schwerpunkt liegt damit auf der Variation der Substrattemperatur während des Aufdampfens bzw. auf dem nachfolgenden Heizen der CoO-Schichten und der Untersuchung des Wachstums bei zunehmender Bedeckung.

Die unvollständige Oxidation bei  $O_2$ -Partialdrücken unterhalb von  $1 \times 10^{-6}$  mbar weist darauf hin, daß vermutlich nicht jedes auftreffende  $O_2$ -Molekül dissoziiert und nachfolgend in die Oxid-Schicht eingebaut wird. Einige Moleküle desorbieren bereits, bevor sie eine chemische Bindung mit Co eingehen.

Es sei angemerkt, daß die Belegung einer Oberfläche mit einem Gas im allgemeinen in Langmuir ( $1L = 1 \times 10^{-6}$  Torr · s  $\equiv 1.33 \times 10^{-6}$  mbar) angegeben wird. Nach einer „Faustregel“ wird bei einem Partialdruck von  $1 \times 10^{-6}$  Torr und einem Haftkoeffizienten von Eins pro Oberflächenatom genau ein Gasmolekül adsorbiert. Danach werden der Substrat-Oberfläche innerhalb von 5 min etwa 225 L  $O_2$ , oder gewissermaßen 225 Monolagen  $O_2$ , angeboten. Dieser Wert ist etwas größer als jene 80fache Belegung, die sich aus den o.a. Rechnungen ableiten ließ.



## 5 Wachstum von Co und CoO auf Ag(100)

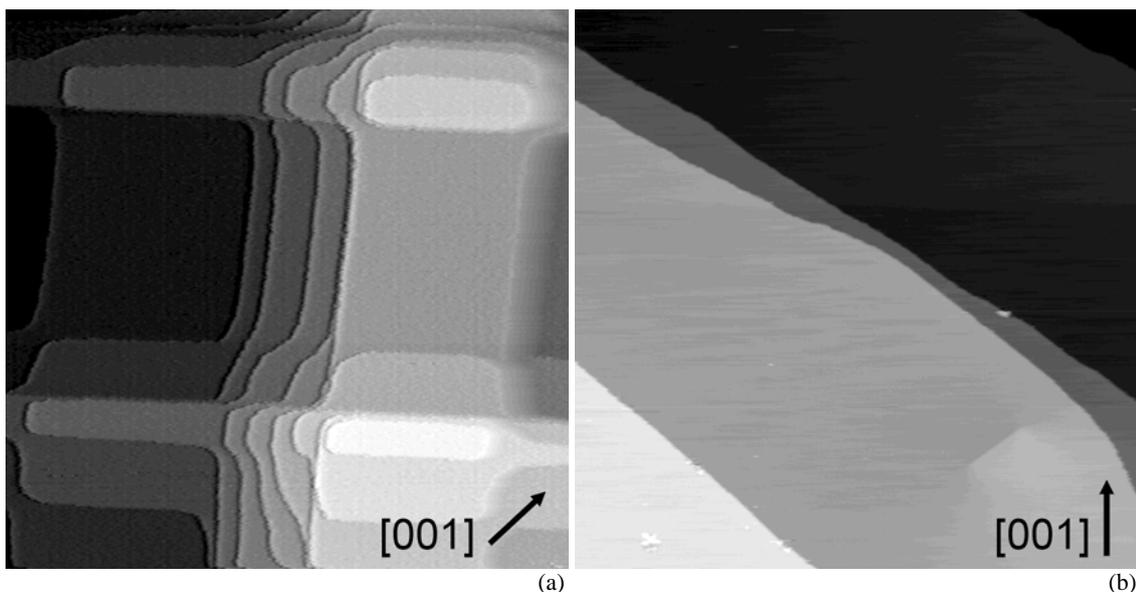
### 5.1 Charakterisierung der Ag(100)-Oberfläche

Die genaue Kenntnis der Substrat-Eigenschaften bildet für das Verständnis des Wachstums von dünnen Schichten eine elementare Voraussetzung. Deshalb wurde der Charakterisierung des Substrates große Aufmerksamkeit geschenkt.

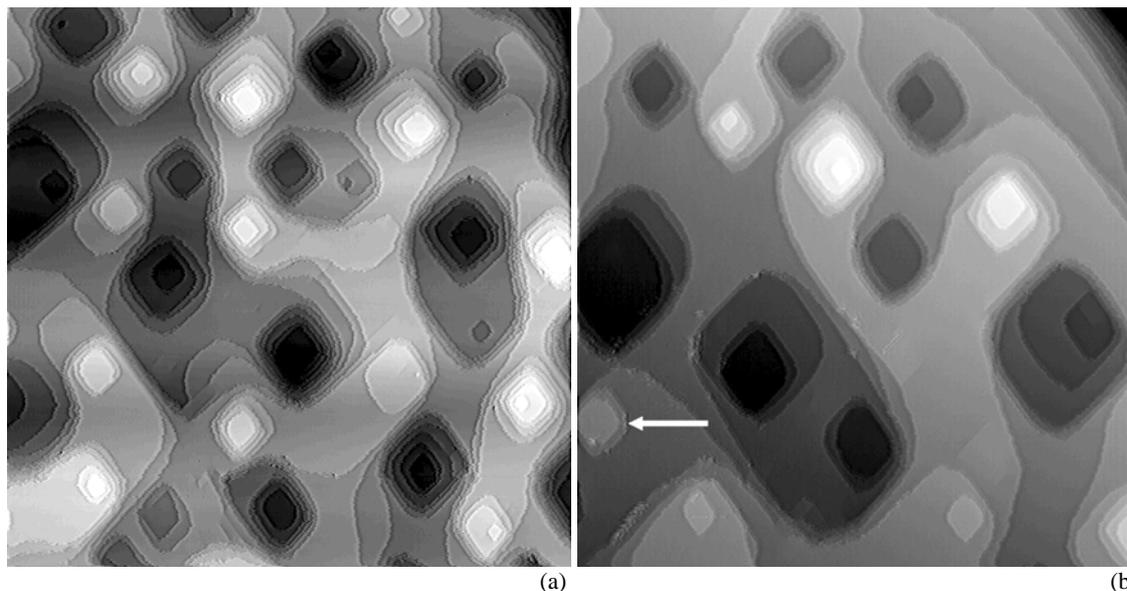
**Qualität der Ag-Einkristalle.** Zwei verschiedene Ag-Einkristalle kamen zum Einsatz. Der anfangs eingesetzte Kristall war relativ schlecht orientiert (Fehlorientierung  $> 0.5^\circ$ ). Zudem war seine Oberfläche unzureichend poliert. Dafür sprechen zum einen breite LEED-Reflexe und zum anderen die RTM-Messungen, durch die eine hohe Stufendichte sowie zahlreiche Gleitlinien nachgewiesen werden konnten (Abb. 15 (a)). Für RTM-Messungen war die Probe dennoch geeignet, weil immer hinreichend glatte Bereiche gefunden werden konnten, in denen auf etwa  $2000 \text{ \AA} \times 2000 \text{ \AA}$  nur wenige Ag-Stufen auftraten. Von LEED-Untersuchungen an diesem Kristall waren dagegen keine auswertbaren Informationen zu erwarten.

Die meisten Messungen wurden aber an einem hochorientierten Ag-Einkristall mit einer Fehlorientierung der Oberfläche von weniger als  $0.5^\circ$  durchgeführt. Dieser Kristall zeigte schon nach wenigen Sputter-Heiz-Zyklen scharfe LEED-Reflexe. Die Terrassenbreiten lagen überwiegend bei  $500 \text{ \AA}$  bis  $1500 \text{ \AA}$  (Abb. 15 (b)).

**Oberfläche nach dem Sputtern.** Nach dem Sputtern ist die Oberfläche durch den Beschuss mit Ar-Ionen stark aufgeraut und es bilden sich kraterähnliche Sputterstrukturen aus, wie sie schon aus früheren SPA-LEED-Experimenten und Monte-Carlo-Simulationen an der Ag(100)-Oberfläche bekannt sind [Tei92]. Abb. 16 (a) zeigt eine RTM-Abbildung dieser Strukturen. Die kraterähnlichen Sputterstrukturen lassen sich auf die Erzeugung von Leerstellen durch das Herauslösen von Atomen aus der Oberfläche zurückführen. Bei  $300 \text{ K}$  diffundieren solche



**Abb. 15** Ag(100)-Oberfläche. (a) Typisches RTM-Bild der fehlorientierten Probenoberfläche ( $1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$ ,  $-0.5 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). (b) Die hochorientierte Probe nach wenigen Präparationszyklen ( $1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$ ,  $-2.4 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ).

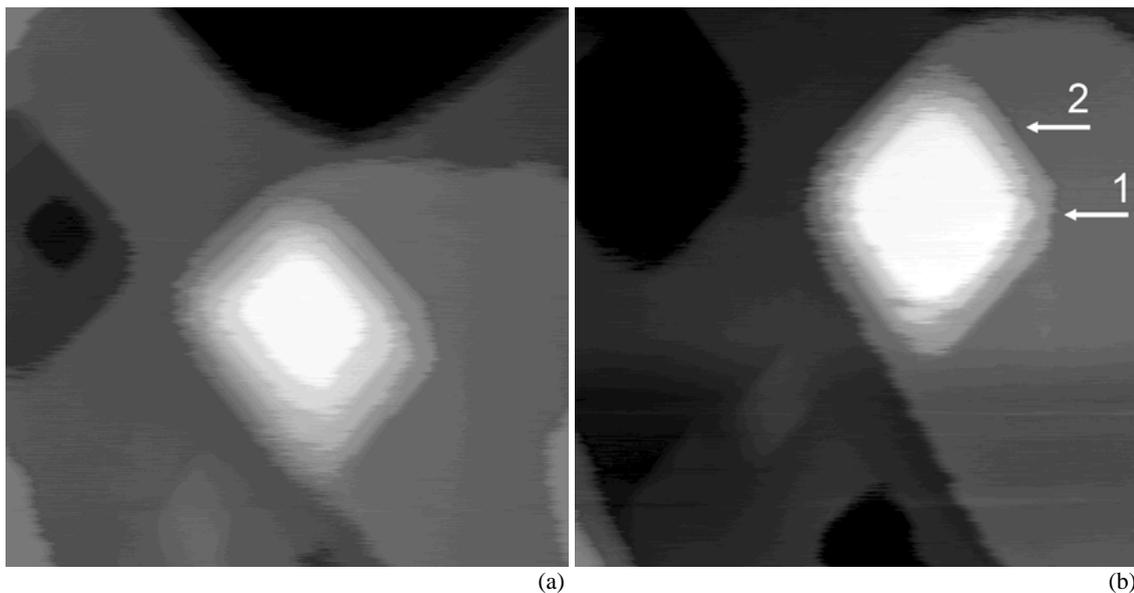


**Abb. 16** Kraterstrukturen auf der Ag(100)-Oberfläche nach dem Sputtern mit Argon-Ionen (600 eV, 10 min, 300 K) (a) etwa 1 h nach Beendigung des Sputterns ( $1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ) und (b) nahezu dieselbe Probenstelle etwa 9 h später ( $1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.9 \text{ nA}$ ). In beiden Abbildungen wurde der Kontrast durch nachträgliche Bildbearbeitung angehoben.

Leerstellen auf der Oberfläche und bilden Leerstellen-Cluster, d.h. tieferliegende Terrassen, auf denen wiederum Leerstellen durch auftreffende Ar-Ionen erzeugt werden können. Gleichzeitig diffundieren bei 300 K aber auch die Ag-Adatome. Sie sind bestrebt, die Krater gewissermaßen „zuzuschütten“. Das Wechselspiel von Ionen-Beschuß und Diffusion von Leerstellen bzw. Atomen bringt die beschriebene Kraterstruktur hervor [Tei92]. Dieser Prozeß ist temperaturabhängig. Alle Leerstellen-Inseln bzw. Krater bilden Stufenkanten in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen aus. Dieses Verhalten bei 300 K wird auch von TEICHERT [Tei92] beschrieben. Bei 170 K findet er hingegen sowohl für den Atomabtrag als auch für das Wachstum  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -Stufen mit gleicher Wahrscheinlichkeit.

**Diffusionsbedingte Glättung der Oberfläche.** Bei 300 K wird die Probenoberfläche auch ohne zusätzliches Heizen durch Diffusionsprozesse nach ausreichend langer Zeit von selbst geglättet [Tei94]. Diese Tendenz wird durch eine Serie von eigenen Messungen bestätigt, in der die Oberfläche über mehrere Stunden hinweg beobachtet wurde. In Abb. 16 (b) wird dieselbe Probenstelle wie in Abb. 16 (a) nach 9 h gezeigt. Ein Einfluß der Spitze auf die Diffusionsvorgänge an der Oberfläche kann ausgeschlossen werden. Während der Meßzeit von 9 h wurde nämlich nicht der gesamte Bereich von  $1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$  abgerastert, sondern nur ein Ausschnitt von  $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ . Im Zentrum dieses Ausschnittes lag die mit einem Pfeil gekennzeichnete Ag-Inselle (Abb. 16 (b)). Zu Beginn des Beobachtungszeitraums war diese, nun zweilagige, Ag-Inselle noch eine fünflagige Ag-Pyramide, die nachfolgend lagenweise von oben her abgetragen wurde. Stellvertretend seien zwei Bilder aus dieser Meßreihe dargestellt (Abb. 17 (a), (b)).

Die  $\langle 100 \rangle$ -Stufen („1“) sind deutlich „ausgefranst“ als die  $\langle 110 \rangle$ -Stufen („2“). Das führt zu dem Schluß, daß die Ag-Atome oberer Lagen vorrangig über die  $\langle 100 \rangle$ -Stufenkanten hinweg auf die nächsttiefere(n) Terrasse(n) diffundieren (s. auch [Tei92]). Die oberste Lage der Ag-Pyramide wird als erste vollständig abgebaut, dann die zweite usw., wobei die Zeit für den Abbau aufeinanderfolgender Lagen zunimmt. Wurde die erste Lage (von oben) schon nach 90 min abgebaut, dauerte dies für die zweite (nun obere) Lage schon 120 min, während die dritte Lage auch nach 180 min noch nicht vollständig abgebaut war. Durch die Diffusion der



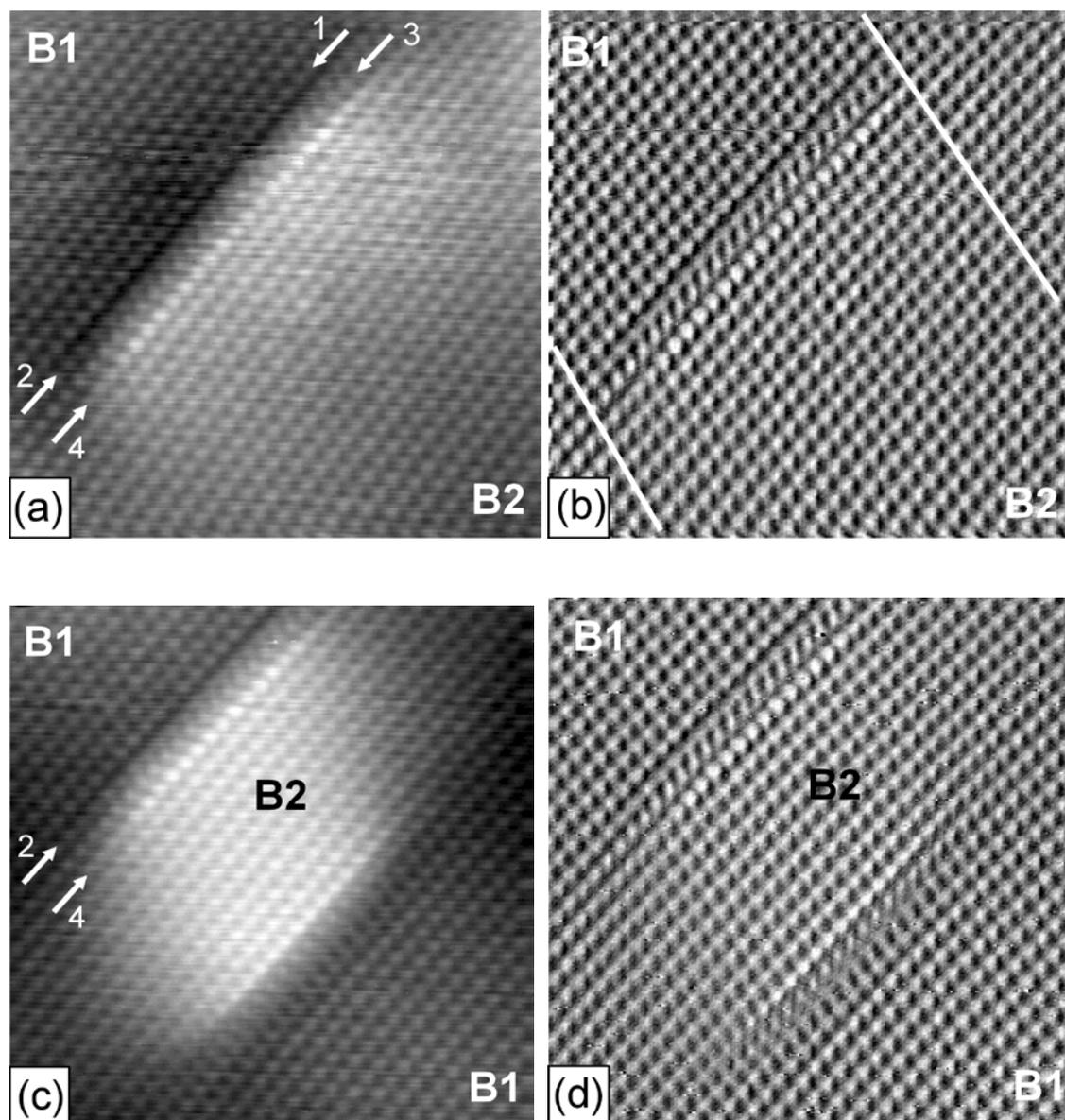
**Abb. 17** Abbau einer Ag-Pyramide, die durch Sputtern mit Ar-Ionen bei 300 K entstanden ist ( $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ ,  $-0.75 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). Während die Pyramide anfangs noch vier Lagen hoch ist (a), besteht sie 90 min später nur noch aus drei Lagen (b). Die Drift während der Messung war größer als sich durch den Vergleich zwischen (a) und (b) ergibt. Die Position der Spitze mußte deshalb über die gesamte Meßzeit von 9 h hinweg mehrere Male nachgeregelt werden.

Ag-Atome nimmt die Rauigkeit der Oberfläche stetig ab und führt nach mehreren Stunden zu einer Oberfläche, wie sie in Abb. 16 (b) zu sehen ist. Nachträgliches Heizen bei etwa 600 K glättet eine gesputterte Oberfläche hingegen schon nach wenigen Minuten (s. Abb. 15 (b)).

**Versetzungsstrukturen.** Auf der gesputterten Oberfläche treten neben den beschriebenen Sputterkratern auch Schraubenversetzungen und zwei zunächst unbekannte Defekttypen auf, die im Verlauf der folgenden Betrachtungen ebenfalls mit Versetzungen in Zusammenhang gebracht werden können. Auf der geheizten Oberfläche sind die Sputterkrater vollständig ausgeheilt und es haben sich glatte Stufenkanten und große Terrassen gebildet. Die verschiedenen Versetzungsstrukturen treten aber immer noch auf, wenn auch seltener.

Reine Schraubenversetzungen sollen nicht betrachtet werden. Die Aufmerksamkeit sei vielmehr auf die beiden Defekttypen gerichtet, wie sie in Abb. 18 mit atomarer Auflösung dargestellt sind. Sie sollen als Defekttyp I und II bezeichnet werden. Charakteristisch ist das Auftreten von einer partiellen Stufe (Abb. 18 (a)) bzw. von zwei partiellen Stufen (Abb. 18 (c)) mit einer Höhe von jeweils etwa  $0.7 \text{ \AA}$ . Die laterale Ausdehnung der Defekte an der Oberfläche beträgt etwa  $60 \text{ \AA}$  (Defekttyp I) bzw.  $60 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$  (Defekttyp II). Ihre Struktur soll im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

**Defekttyp I.** Parallel zur Stufe des Defektes I verlaufen die atomaren Reihen, insbesondere die mit 1 bis 4 bezeichneten Reihen (Abb. 18 (a)), nahezu geradlinig. Senkrecht dazu ist ein Versatz der Reihen zu beobachten. Dieser Versatz ist im kontrastverstärkten Bild (Abb. 18 (b)) leichter zu erkennen. Das Defektzentrum erstreckt sich an der Oberfläche etwa im Bereich der mit 1 bis 4 bezeichneten Reihen. Zwischen den Reihen 1 und 2 hat sich ein kleiner Graben gebildet, vermutlich weil die Atome beider Reihen ein wenig auseinandergerückt sind, wie es im Modell der Abb. 19 (s.u.) noch plausibel gemacht werden wird. Die Reihen 2 und 3 bestehen im dargestellten Ausschnitt der Oberfläche aus genauso vielen Atomen wie die Reihe 1. Allerdings ist durch Vergleich der drei Reihen streckenweise eine gewisse Verschiebung der Atome gegeneinander zu beobachten, die aber zu den Enden des Defektes hin wieder verschwindet. Erst die Reihe 4 hat im Bildbereich ein Atom mehr, als die anderen drei Reihen. Und die Atome der Reihe 4 sind deutlich angehoben gegenüber allen anderen Atomen. Dadurch



**Abb. 18** Ag(100)-Oberfläche mit atomar aufgelösten Defektstrukturen ( $90 \text{ \AA} \times 90 \text{ \AA}$ ,  $-0.01 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). (a, b) Defekttyp I, (c, d) Defekttyp II. (b) bzw. (d) entsprechen der Abbildung (a) bzw. (c) nach Kontrastverstärkung. (a) Die atomaren Reihen im Bereich des Defektes sind nummeriert und durch Pfeile gekennzeichnet. (b) Die beiden weißen Linien markieren nahezu ungestört verlaufende Atomreihen. Auf der einen Seite des Defektes (Bereich B1) verlaufen zwischen den beiden Linien 23 weitere Atomreihen, auf der anderen Seite (Bereich B2) 24 weitere Atomreihen. Der Versatz der atomaren Reihen wird beim Blick in Richtung der eingezeichneten Linien deutlich. (c) Der besseren Übersicht wegen sind nur die Reihen 2 und 4 bezeichnet. Die Analogie zu Defekttyp I ist erkennbar.

entsteht eine Stufe mit einer gemessenen Höhe von  $0.7 \text{ \AA}$ , die zum Bereich B1 hin steil, zum Bereich B2 hin flach ausläuft.

**Defekttyp II.** Die Aussagen zum Defekttyp I sind auf den Defekttyp II übertragbar. Die beiden Stufen des Defekttypes II scheinen gleichwertig zu sein. Sie sind durch eine Drehung des Defektes um  $180^\circ$  (Drehachse senkrecht zur Bildebene) ineinander überführbar (Abb. 18 (c), (d)).

**Modell für die Defekttypen I und II.** Die Defekte vom Typ I und II sind keine reinen Oberflächendefekte, sondern sie reichen in das Kristallinnere des Ag-Kristalls hinein. Da mittels RTM nur die Oberfläche zugänglich ist, scheint eine Bestimmung der Defektstruktur schwierig

zu sein. Aber zusätzlich zur Erscheinungsform der Defekte an der Oberfläche ist noch mehr bekannt. Es handelt sich um intrinsische Defekte des reinen Substrates ohne die Beteiligung von Fremdatomen. Die Defekte entstehen durch plastische Deformation der Oberfläche, denn sie treten gehäuft nach dem Sputtern auf. Und sie sind auch nach dem Einbringen von Nanoindrücken mit der Tunnelspitze in der Nähe des Eindruckes zu finden, wie durch weitere, hier nicht vorgestellte, Experimente gezeigt werden konnte. Daher liegt es nahe, sie mit Versetzungen in Zusammenhang zu bringen. Das Vorhandensein und die Bewegung von Versetzungen ist aber untrennbar mit den Gleitsystemen eines Kristalls verbunden. Das Gleitsystem eines fcc-Kristalls besteht aus den  $\{111\}$ -Gleitebenen und den  $\langle 110 \rangle$ -Gleitrichtungen. Die Burgersvektoren haben die Form  $a/2\langle 110 \rangle$  und beschreiben reine Schraubenversetzungen sowie  $60^\circ$ -Versetzungen.  $60^\circ$ -Versetzungen können in ihrer Gleitebene in eine  $30^\circ$ - und eine  $90^\circ$ -Partialversetzung mit Burgersvektoren der Form  $a/6\langle 112 \rangle$  aufspalten, weil diese Konfiguration energetisch günstiger ist. Zwischen den Partialversetzungen wird dadurch ein intrinsischer Stapelfehler aufgespannt. Eine anschauliche Vorstellung von den Gleitsystemen und Versetzungen in einem fcc-Kristall wird durch die Darstellung im THOMPSON-Tetraeder vermittelt (s. [Nab67], S. 215ff.). Darauf kann an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen werden.

DE LA FIGUERA et al. [Fig98] haben mittels RTM Defekte auf Au(001) beschrieben, die den auf Ag(100) bzw. Ag(001) beobachteten Defekten zu gleichen scheinen. Das Höhenprofil an der Oberfläche wird über den Einbau von Versetzungen beschrieben. Bei den beschriebenen Versetzungen handelt es sich um Defekte im Kristallinneren mit Durchstoßpunkten an der Oberfläche. Für den Defektyp I nehmen sie an, daß ein in der (111)-Ebene liegender Stapelfehler die Oberfläche durchstößt, der von zwei SHOCKLEYschen Partialversetzungen aufgespannt wird. Dieses Modell ist auf Ag(001) übertragbar, weil ein Ag-Kristall die gleiche Kristallstruktur und nahezu die gleiche Gitterkonstante aufweist wie ein Au-Kristall. Während der BURGERS-Vektor der vollständigen Versetzung in der (001)-Oberfläche liegt, wie sich durch Vollziehen des BURGERS-Umlaufes um den gesamten Defekt in Abb. 18 (a) nachvollziehen läßt, haben die BURGERS-Vektoren der beiden Partialversetzungen Komponenten senkrecht zur Oberfläche. Das ist die Ursache für die Ausbildung der partiellen Stufe.

Den Defektyp II beschrieben DE LA FIGUERA et al. [Fig98] in ähnlicher Weise. Beide Stufen des Defektes können analog zu Defektyp I beschrieben werden, wie schon aus dem Vergleich von Abb. 18 (a) und (c) zu vermuten war. Die Partialversetzungs-Paare liegen in der (111)- bzw.  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Ebene. Die beiden Ebenen sind wie die Stufen an der Oberfläche durch eine Drehung um  $180^\circ$  ineinander überführbar. Weil beide  $\{111\}$ -Ebenen um  $54.74^\circ$  gegen die (001)-Oberfläche geneigt sind, schneiden sie einander im Kristallinneren unter einem Winkel von  $109.47^\circ$  (Tetraederwinkel). An der Schnittkante der beiden  $\{111\}$ -Ebenen bzw. der beiden Stapelfehler in diesen Ebenen bildet sich eine nicht gleitfähige, reine Stufenversetzung (stair-rod dislocation) aus. Weitere Details bezüglich der Versetzungsstruktur im Kristallinneren können dem Artikel von DE LA FIGUERA et al. [Fig98] entnommen werden. Die Autoren simulierten auf der Grundlage des eben vorgestellten Modells die Höhenprofile der Oberflächen für die Defektypen I und II. Insbesondere berechneten sie aus ihrem Modell die Höhe der partiellen Stufe zu  $0.68 \text{ \AA}$ , was in guter Übereinstimmung mit dem o. a. Wert von  $0.7 \text{ \AA}$  ist. Atomare Details hingegen werden durch das Modell nur unzureichend beschrieben. Ohnehin wäre ein direkter Vergleich der Oberflächen von Au(001) und Ag(001) schwierig, weil Au(001) eine  $(5 \times n)$ -Rekonstruktion aufweist, während Ag(001) nicht rekonstruiert.

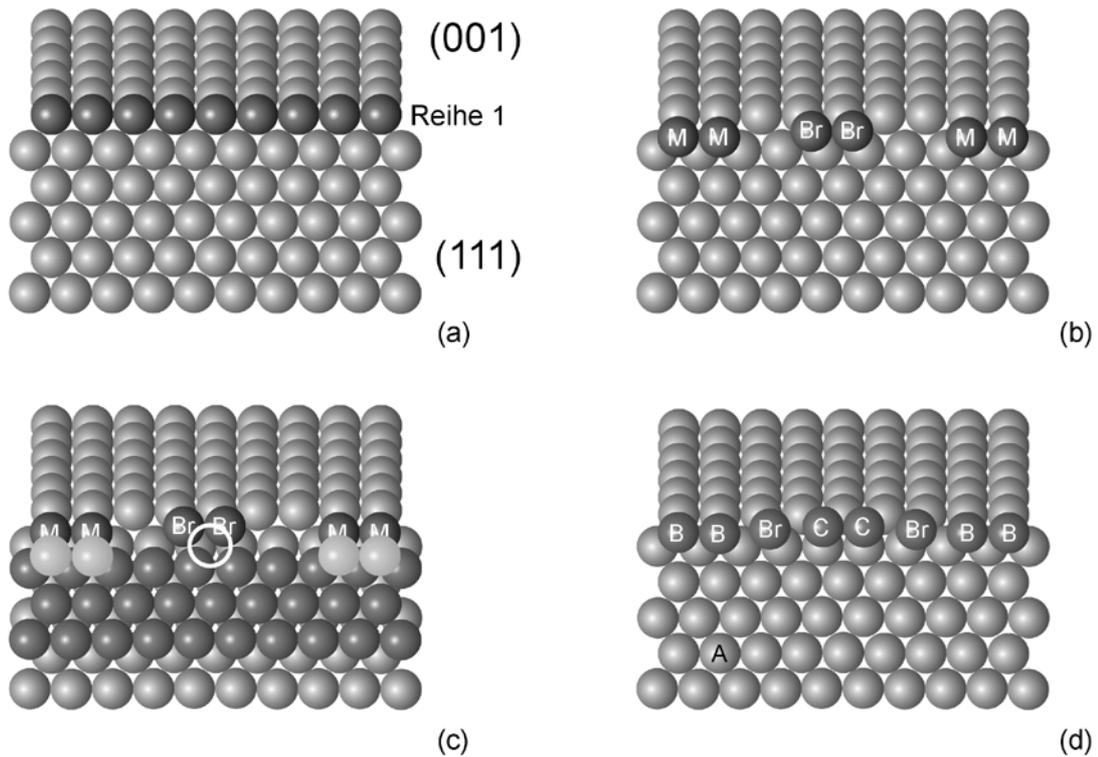
**Atomare Struktur des Defektypes I.** Im folgenden soll versucht werden, die atomare Struktur des Defektypes I auf der Oberfläche detailliert zu beschreiben. Dazu wird die Oberfläche zunächst parallel zur (111)-Ebene aufgeschnitten. Das entspricht in Abb. 18 (a) einem Schnitt, der rechts von Reihe 1, und parallel zu ihr, beginnt und schräg in die Bildebene

hinein zum Bereich B2 hin verläuft. Die Ebenen nach dem Schnitt sind in Abb. 19 (a) dargestellt. Die ungestört verlaufende Reihe 1 ist dunkel hervorgehoben. In Abb. 19 (b) wird die Reihe 2, vertreten durch sechs Atome, hinzugefügt. Wie schon erwähnt, sind einige Atome aus ihren idealen Positionen ausgelenkt. Es werden aber keine Atome zusätzlich eingebaut. Die Atome „M“ befinden sich in gleichartigen, dreifachen Muldenplätzen. Von links beginnend werden sie schrittweise bis auf Brückenplätze „Br“ (Mitte) verschoben und gehen von dort wieder in Muldenplätze „M“ (rechte Seite) zurück. Beim Übergang von den Muldenplätzen „M“ zu den Brückenplätzen „Br“ werden die Atome um das 0.05fache des Abstandes nächster Nachbarn ( $2.89 \text{ \AA}$ ), also um etwa  $0.14 \text{ \AA}$  in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung angehoben, was in die (001)-Ebene projiziert einer Abstandsvergrößerung von mehr als  $0.1 \text{ \AA}$  entspricht. Das könnte die Ursache für die Ausbildung des dunklen Streifens zwischen Reihe 1 und 2 in Abb. 18 (a) sein. Als Ursache dafür, daß die atomaren Verschiebungen überhaupt auftreten, wird die Relaxation der Oberfläche in der Nähe des Defektes angesehen. Die Atome der Reihe 3 relaxieren in umgekehrter Richtung wie die Atome von Reihe 2, was anhand von Abb. 19 (c) plausibel wird.

Die Hinzunahme der zu Reihe 4 gehörenden (111)-Ebene bedeutet den Vorstoß zum eigentlichen Defektzentrum, denn erst in dieser Reihe wird ein zusätzliches Atom eingebaut. Der besseren Anschaulichkeit wegen werden die Reihen 1 bis 3 und die dazugehörigen (111)-Ebenen in Abb. 18 (d) unrelaxiert dargestellt. Die (111)-Ebene zu Reihe 4 enthält einen Stapelfehler. D.h. die normale fcc-Stapelung ABCABC... wird durch die Stapelung ABCACABC... ersetzt. Die Auswirkung dieser Fehlstapelung auf die Oberflächenatome der Reihe 4 ist in Abb. 19 (d) dargestellt. Die Atome der Reihe 4 gehen von B-Plätzen über Brückenplätze „Br“ in C-Plätze über – im Gegensatz zu den Atomen der Reihe 2. Das führt genau zu der berechneten Anhebung der Oberflächenatome um  $0.68 \text{ \AA}$  in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Jenseits von Reihe 4 (bzw. rechts davon in Abb. 18 (a)) ist keine Verschiebung der Oberflächenatome parallel zur Oberfläche zu beobachten und die partielle Stufe klingt über mehrere Atomreihen hinweg ab.

Die vorangegangenen Betrachtungen liefern (erstmalig) ein detailliertes atomares Modell davon, wie sich ein Stapelfehler in der (111)-Ebene auf die atomare Ordnung auf einer (001)-Oberfläche auswirkt, wenn er diese durchstößt. Dabei konnte der Einbau des Stapelfehlers an sich und die Auswirkung der Fehlstapelung auf die Positionen der Atome nahe der partiellen Stufe beschrieben werden. Die Betrachtung stützte sich dabei im wesentlichen auf die atomar aufgelösten RTM-Abbildungen der Abb. 18 und das Modell von DE LA FIGUERA et al. [Fig98]. Theoretische Betrachtungen zur Berechnung der exakten Atompositionen in der Nähe des Defektes auf Ag(001) wären für die Zukunft wünschenswert.

Für die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Wachstumsexperimente haben die beschriebenen Defekte allerdings kaum Bedeutung, weil ihre Dichte relativ gering ist.



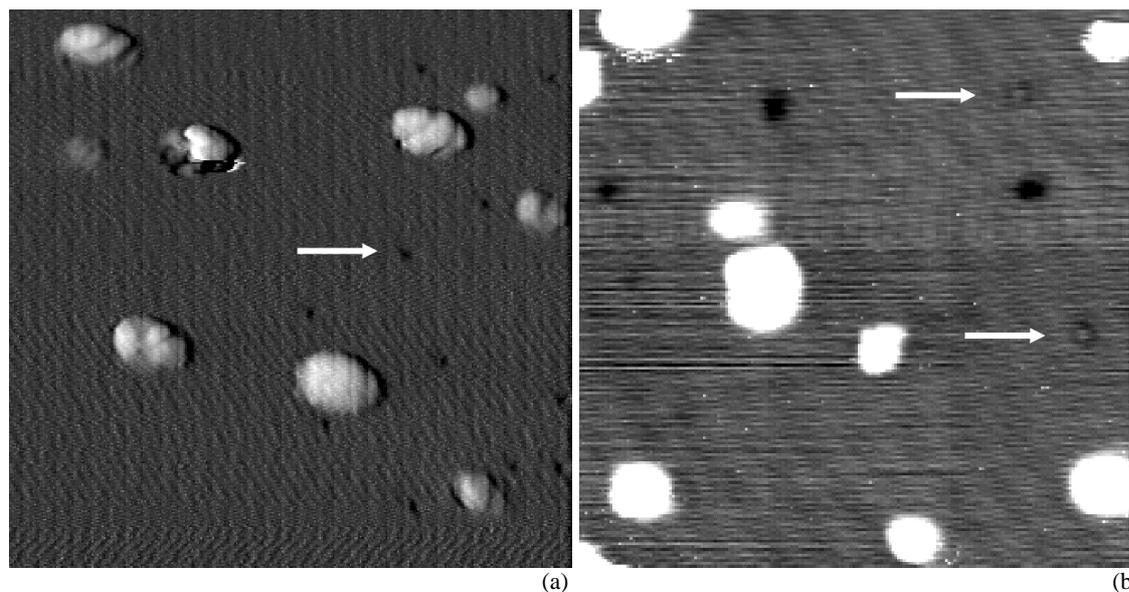
**Abb. 19** Modell des Defekttyps I. (a) Ungestörter Bereich in der Nähe des Defekttyps I. Die (111)-Ebene liegt parallel zur Blattebene, die (001)-Ebene im Winkel von  $54.74^\circ$  dazu. Die Atome der Reihe 1 (s. Abb. 18 (a)) sind dunkel hervorgehoben. (b) Stellvertretend sind einige Atome der Reihe 2 (dunkel) hinzugefügt, während Reihe 1 nun wieder hell dargestellt ist. Die mit „M“ bezeichneten Atome der Reihe 2 am Rand des Defektes befinden sich in dreifachen Muldenplätzen. Die mit „Br“ bezeichneten Atome befinden sich auf Brückenplätzen. Von links nach rechts entlang der Reihe 2 gehen die Atome von dreifachen Muldenplätzen (M) in Brückenplätze (Br) über und von dort in entgegengesetzter Richtung in Muldenplätze zurück. Sie gehen also nicht über den Brückenplatz hinweg, sondern gewissermaßen bis zu ihm hin und wieder zurück. Sonst würden nämlich die Atome in solche Muldenplätze übergehen, deren Besetzung einem Stapelfehler entspricht. Ein Stapelfehler wird in Reihe 2 jedoch nicht beobachtet. (c) Die zu Reihe 2 gehörende (111)-Ebene ist weiter aufgefüllt worden (dunkle Atome). Zusätzlich sind stellvertretend für Reihe 3 links und rechts außen je zwei (helle) Atome in Muldenplätzen ergänzt worden. Sie befinden sich in der normalen Stapelposition. Das Atom in der Mitte der Reihe 3 (nur durch Umriß dargestellt) weicht jedoch von der normalen Position ab. Es hat sich nach links oben, zu einem der beiden (dunklen) Atome in Brückenpositionen hin, bewegt und befindet sich damit auf einer Position, die nahezu eine vierfache Mulde ist. (d) Die hell dargestellten Atome repräsentieren hier die (111)-Ebene zu Reihe 3. Sie sollen als A-Ebene in der normalen fcc-Stapelreihe ABCABC... angesehen werden. Die mit „B“ bezeichneten Atome der Reihe 4 sitzen auf den dreifachen Muldenplätzen, die sich bei richtiger Stapelreihenfolge ergeben (B-Ebene). In der Mitte der Reihe 4 sitzen die Atome „C“ auch auf dreifachen Muldenplätzen, allerdings in Positionen der C-Ebene. Das ist die Folge des Durchstoßes des Stapelfehlers der (111)-Ebene an der (001)-Oberfläche. Der Übergang von B- auf C-Positionen erfolgt über die Brückenplätze „Br“.

## 5.2 Co auf Ag(100)

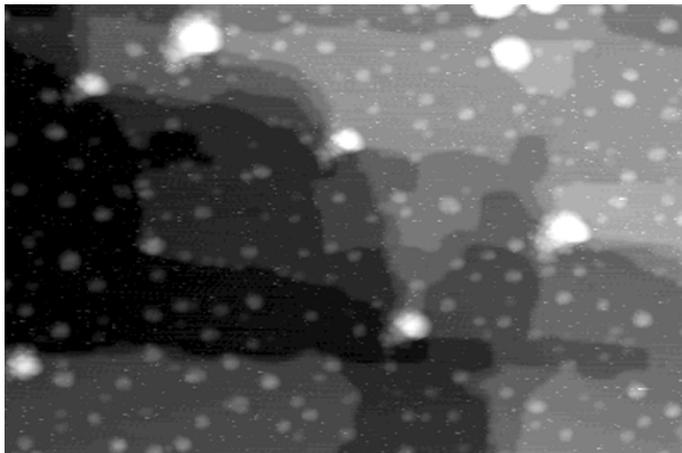
Vor den Experimenten unter Beteiligung von O<sub>2</sub> standen solche, bei denen das Wachstum von reinem Co auf der Ag(100)-Oberfläche untersucht wurde. Zwei Aspekte standen dabei im Mittelpunkt. Zum einen sollten Aussagen zum Wachstum von Co auf Ag(100) bei steigender Bedeckung gewonnen werden. Und zum anderen sollten verschiedene Temperaturbereiche betrachtet werden. Ein Vergleich dieser Messungen mit den unter Beteiligung von O<sub>2</sub> erhaltenen Messungen liefert wertvolle Hinweise für die Deutung des Wachstums der Oxid-Schichten.

**0.1 ML Co bei 300 K.** Co wächst von Beginn an dreidimensional auf (Abb. 20 (a)). Das liegt in der großen Gitterfehlpassung von 13.3 % ( $a_{\text{Ag}} = 4.085 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Co(fcc)}} = 3.54 \text{ \AA}$ ) begründet. Die Inseln sind regellos auf der Oberfläche verteilt und erreichen Höhen von 2 Å bis zu 5.5 Å, was etwa ein bis drei atomaren Lagen entspricht. Neben den Inseln treten zahlreiche Defekte in der oberen Ag-Lage auf, die als Vertiefungen abgebildet werden. Die laterale Ausdehnung aller Defekte beträgt etwa 3 Å. Ihre Tiefe wurde zu etwa 0.3 bis 0.5 Å bestimmt. Allerdings werden beide Größen wesentlich durch den Zustand der Spitze und die Rastergeschwindigkeit bestimmt. Deshalb können sie nur als Anhaltspunkt für die tatsächliche Ausdehnung bzw. Tiefenlage der Defekte dienen. Da auf der reinen Ag(100)-Oberfläche derartige Defekte nicht vorliegen, kann ihr Auftreten direkt auf eine Reaktion mit Co-Atomen zurückgeführt werden. Vermutlich findet ein Platzwechsel eines Ag-Atoms mit einem Co-Atom statt, wie er z.B. von LANGELAAR und BOERMA [Lan98] für Fe-Atome auf Ag(100) nachgewiesen wurde. Es ist hingegen eher unwahrscheinlich, daß eine Ag-Leerstelle vorliegt. Diese sollte wegen der großen Mobilität von Ag-Adatomen bei 300 K sofort wieder ausheilen. Die Defekte selbst bewegen sich im Rahmen der Meßzeit (30 min an einer Probenstelle) nicht.

Bei 300 K Substrattemperatur tritt vereinzelt noch ein zweiter Defekttyp auf. Er wird als ringförmige Vertiefung bzw. „Sombbrero“-Kontrast abgebildet (Abb. 20 (b)). Es ist vorstellbar, daß dieser Defekttyp aus dem eben schon beschriebenen Typ durch Adsorption eines Atoms aus



**Abb. 20** 0.1 ML Co auf Ag(100), bei 300 K aufgedampft. Die abgebildeten Co-Inseln sind bis zu drei Atomlagen hoch. (a) Defekte in der oberen Ag-Lage (s. Pfeil) ( $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ). (b) Defekt oder Adsorbat mit „Sombbrero“-Kontrast (s. Pfeile) ( $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ ,  $-0.2 \text{ V}$ ,  $0.34 \text{ nA}$ ).

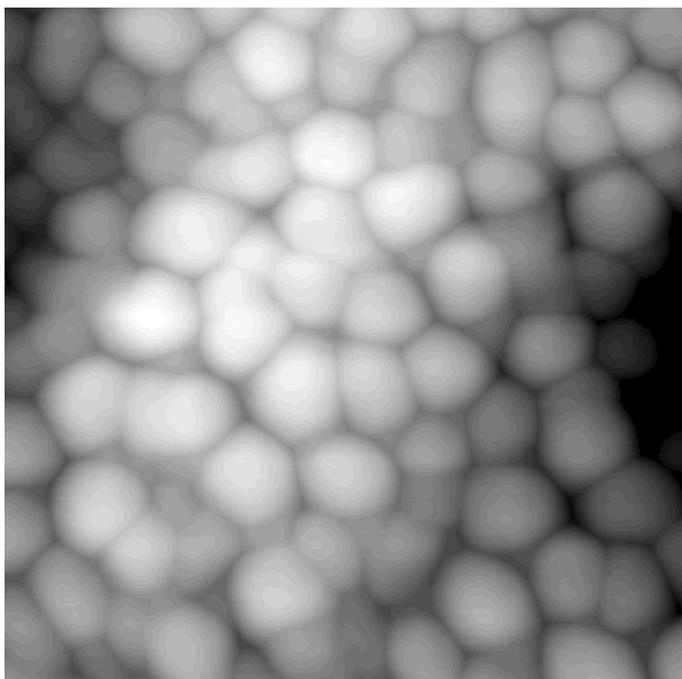


**Abb. 21** 0.25 ML Co auf Ag(100). Charakteristische Form der Ag-Stufen bei Vorhandensein von Co-Inseln als „Pinning“-Zentren ( $1200 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$ ,  $-2 \text{ V}$ ,  $0.24 \text{ nA}$ ).

dem Restgas hervorgeht. Ein „Sombbrero“-Kontrast kann aber ebenso durch ein einzelnes Adsorbat-Atom gebildet werden, wie bereits in Kapitel 3.2.4 erläutert wurde.

**0.25 ML Co bei 300 K.** Bei zunehmender Co-Aufdampfmenge nimmt die Co-Inseldichte zu. Zusätzlich wird bei dieser Bedeckung die Form der Ag-Stufen modifiziert (Abb. 21). Verlaufen die Stufen des reinen Substrates überwiegend geradlinig in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, so bestimmt in diesem Fall die Lage der Co-Inseln den Stufenverlauf. Offensichtlich stellen die Co-Inseln „Pinning“-Zentren für die Ag-Stufen dar. Anhand der RTM-Abbildungen konnte nicht eindeutig festgestellt werden, ob sich die Co-Inseln oberhalb oder unterhalb der Ag-Stufen, d.h. auf der oberen oder unteren Terrasse, befinden. Der Verlauf der Ag-Stufen in Abb. 21 führt aber zu der Vermutung, daß die Co-Inseln jeweils auf der oberen Terrasse liegen.

**2 ML Co bei 300 K.** Eine Erhöhung der Co-Aufdampfmenge führt zur Bildung



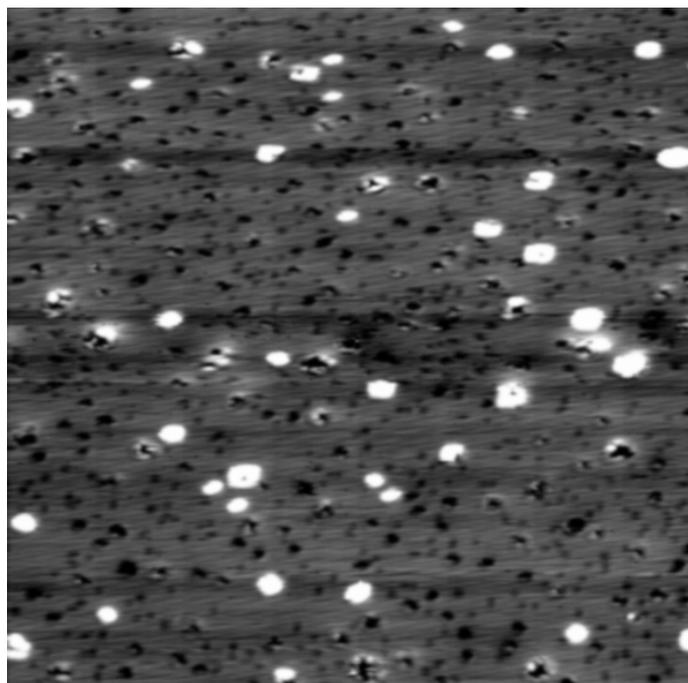
**Abb. 22** 2 ML Co auf Ag(100) bei 300 K ( $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). Es haben sich dreidimensionale, strukturlose Co-Cluster gebildet.

dreidimensionaler Co-Cluster auf der Ag(100)-Oberfläche. Die Cluster haben eine mittlere Ausdehnung von 60 bis 70 Å und sind teilweise mehr als 15 Å hoch (Abb. 22). In den RTM-Abbildungen gab es keinerlei Hinweise auf die Ausbildung einer kristallinen Ordnung innerhalb der Cluster. Scheinbar weisen sie keinen hohen Ordnungsgrad auf. Eine vollständig geschlossene Co-Schicht bildet sich bei dieser Bedeckung noch nicht aus.

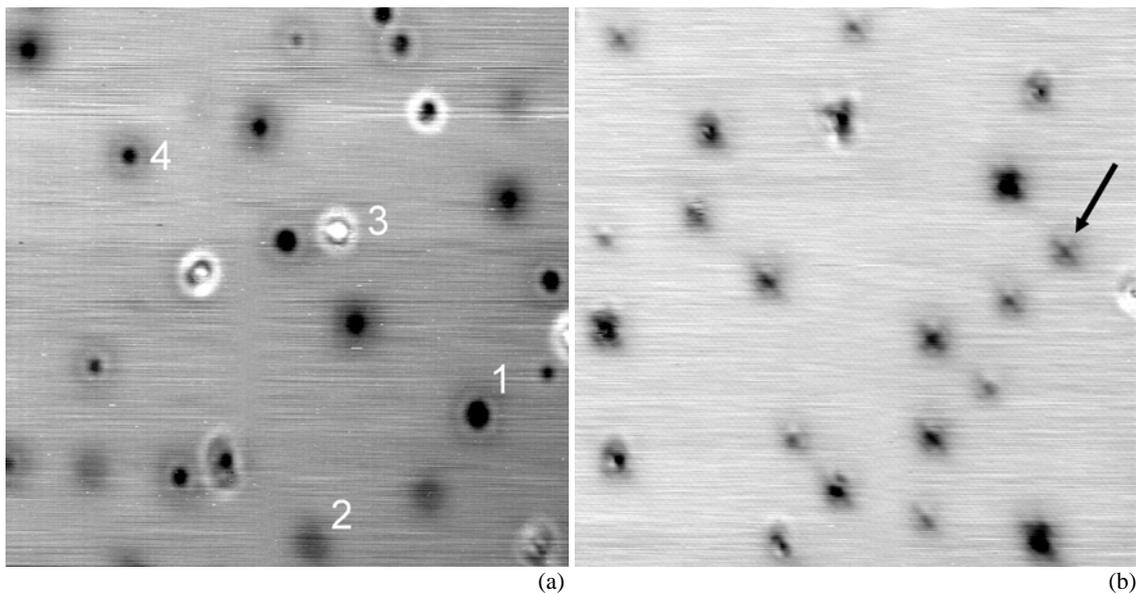
**0.25 ML Co bei 100°C.** Bei kleiner Bedeckung und erhöhter Temperatur nimmt die Anzahl und die Vielfalt der Defekte auf der Ag(100)-Oberfläche zu (Abb. 23). Gleichzeitig sind die Co-Inseln flacher und meist nicht höher als eine Monolage. Das wird als Indiz dafür gewertet, daß das aufgedampfte Co teilweise im Ag-Substrat vergraben wird.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die Probe nur während des Aufdampfens auf einer Temperatur von 100°C gehalten wurde. Stets wurde nach Beendigung des Aufdampfens, d.h. bei diesem Experiment nach 80 s, die Heizung abgestellt. Die Probe erreichte nach ca. 30 min wieder 300 K. Weitere Experimente bei gleicher Aufdampfmenge, aber mit längeren nachträglichen Heizzeiten, wurden nicht durchgeführt. Aber vermutlich würden die Co-Cluster nach längerem Heizen vollständig im Ag-Substrat vergraben werden.

**0.05 ML Co bei 200°C.** Bei sehr geringer Bedeckung und einer hohen Substrattemperatur treten keine mehrlagigen Co-Inseln mehr auf. Lediglich eine Vielzahl verschiedener Strukturen, im folgenden als Defekte bezeichnet, dominiert die Oberfläche (Abb. 24 (a)). Über die Struktur dieser Defekte kann nur spekuliert werden. Ihre Größe läßt aber die Vermutung zu, daß teilweise mehrere Co-Atome als Cluster im Substrat vergraben liegen. Einige Kontraste zeigen kein echtes Loch, sondern lediglich eine kleine Vertiefung. An diesen Stellen könnten sich Co-Cluster unter mindestens einer geschlossenen Ag-Lage befinden. Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß auch ein einzelnes, unter die Ag-Oberfläche diffundiertes, Co-Atom einen solch ausgedehnten Kontrast an der Oberfläche hervorruft. Andere RTM-Abbildungen zeigen, daß bei der Interpretation von Defektkontrasten größte Sorgfalt angebracht ist, weil das Erscheinungsbild der Defekte vom geometrischen und elektronischen Zustand der Spitze abhängt. Abb. 24 (b) macht diesen Sachverhalt deutlich. In dieser Abbildung ist dieselbe



**Abb. 23** 0.25 ML Co auf Ag(100),  
aufgedampft bei 100°C  
(500 Å × 500 Å, -0.9 V, 0.3 nA).



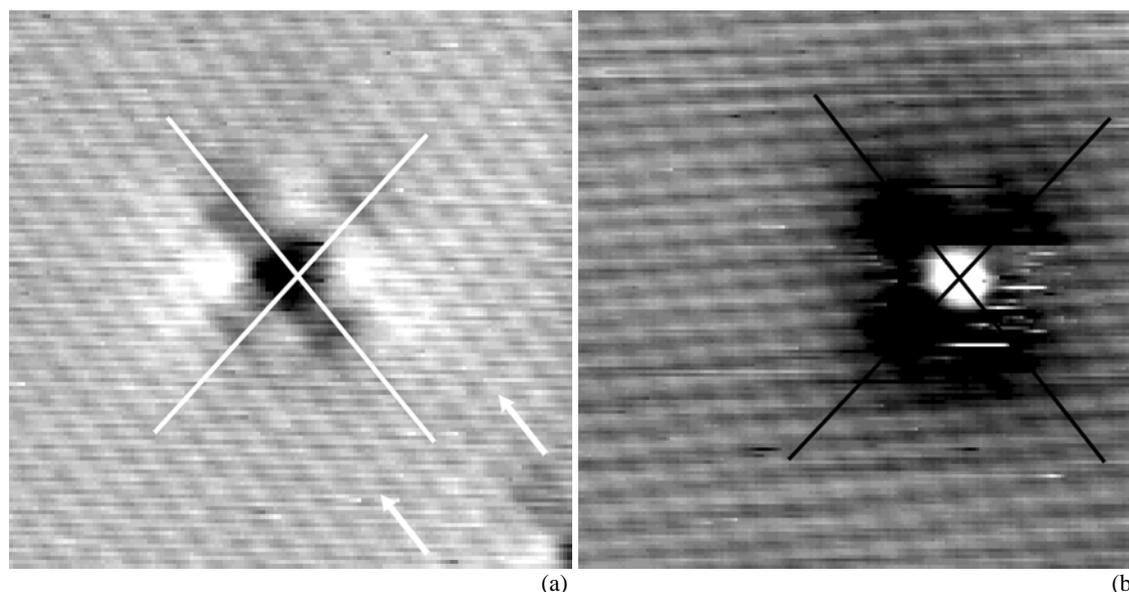
**Abb. 24** 0.05 ML Co auf Ag(100), bei 200°C aufgedampft. (a) Manche Defekte bilden „echte“ Löcher an der Oberfläche („1“), andere dagegen liegen unter der Oberfläche („2“). Bemerkenswert sind die verschiedenen „Sombra“-Kontraste („gefüllte“ („3“) und „ungefüllte“ („4“)) ( $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ ,  $-1.4 \text{ V}$ ,  $0.2 \text{ nA}$ ). (b) Andere Stelle auf der gleichen Oberfläche. Der Kontrast hat sich gegenüber (a) verändert. Die Defekte nehmen hier die Form von Kreuzen an. Die Länge der Achsen beträgt etwa 5 bis 6 atomare Abstände ( $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ ,  $-1.1 \text{ V}$ ,  $0.9 \text{ nA}$ ).

Oberfläche wie in Abb. 24 (a), jedoch an einer anderen Probenstelle, abgebildet. Obwohl die Defekte in beiden Abbildungen vom gleichen Typ sein sollten, hat sich das Erscheinungsbild der Defekte grundlegend verändert. Da sich die Tunnelbedingungen nur wenig voneinander unterscheiden, muß die Ursache für das veränderte Erscheinungsbild der Defekte im veränderten Zustand der Spitze liegen. Der veränderte Zustand der Tunnelspitze ist auch tatsächlich nachweisbar. Abb. 24 (b) ist nämlich im Gegensatz zu Abb. 24 (a) atomar aufgelöst (in der Reproduktion ist das allerdings kaum zu erkennen).

Obwohl es gelungen ist, zahlreiche Bilder mit atomarer Auflösung zu erhalten, konnte aus diesen Bildern keine Aussage zur atomaren Struktur der Defekte gewonnen werden. Für einen Defektyp, wie er in Abb. 24 (b) durch einen Pfeil markiert ist, war jedoch zumindest eine genauere Charakterisierung möglich (Abb. 25 (a)). Der Defekt dehnt sich über 5 bis 6 Atomabstände aus, was jedoch durch mechanische Spannungsfelder oder elektronische Effekte verursacht sein kann und nicht mit der Anzahl der eingebauten Co-Atome korrelieren muß. Das Defektzentrum scheint links neben dem eingezeichneten Kreuz, im Kreuzungspunkt zweier Ag-Atomreihen, zu liegen. Die Ag-Atomreihen in der Nähe des Defektes sind verbogen. Dieser Effekt ist deutlich entlang der mit Pfeilen gekennzeichneten Reihen in der Abb. 25 (a) zu sehen.

Darüberhinaus wurde in aufeinanderfolgenden RTM-Bildern beobachtet, wie eine (unbekannte) Spezies aus dem Restgas auf diesem Defekt adsorbiert und nachfolgend wieder desorbiert. Denselben Defekt wie in Abb. 25 (a) zeigt Abb. 25 (b), nur in diesem Fall mit dem Adsorbat darauf. Das Zentrum des Adsorbates ist durch ein Kreuz an derselben Position wie in Abb. 25 (a) markiert. Der Vergleich von Abb. 25 (b) mit Abb. 25 (a) führt zu der Folgerung, daß entweder der Defekt nicht symmetrisch ist oder das Adsorbat sich nicht im Zentrum des Defektes befindet. Nach wenigen Minuten desorbierte die in Abb. 25 (b) beobachtete Spezies wieder. Der Defekt bzw. der Co-Cluster unbekannter Struktur blieb dadurch unverändert.

**3 ML Co bei 200°C.** Ist die aufgedampfte Co-Menge ausreichend groß, bilden sich auch bei 200°C dreidimensionale Co-Cluster aus (Abb. 26). Deren Größe streut bei 200°C mit  $30 \text{ \AA}$  bis  $70 \text{ \AA}$  mehr als bei 300 K. Obwohl mit 3 ML Co bei 200°C (Abb. 26) gegenüber 2 ML Co bei

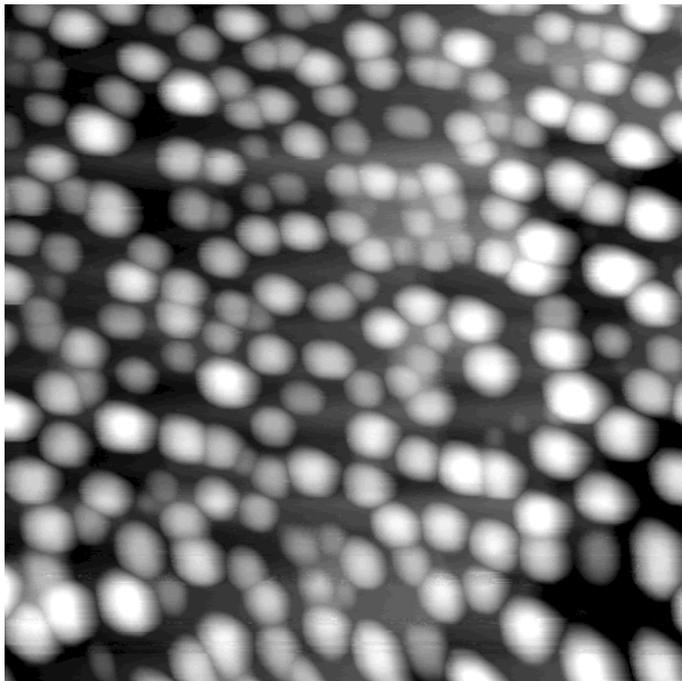


**Abb. 25** 0.05 ML Co auf Ag(100), bei 200°C aufgedampft ( $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ ,  $-1.1 \text{ V}$ ,  $0.9 \text{ nA}$ ). Defekt ohne Adsorbat (a) und mit Adsorbat (b). Beide Kreuze markieren dieselbe Probenposition.

300 K (Abb. 22) 50 % mehr Co aufgedampft wurde, bleibt die Ag-Oberfläche bei der Bedeckung von 3 ML zu etwa 40 % unbedeckt. Das ist ein Beweis dafür, daß Co, besonders bei höheren Temperaturen, im Ag-Substrat vergraben wird.

Der Transport einer derart großen Menge Co in das Volumen hinein verwundert zunächst, weil Co und Ag im Volumen nicht miteinander mischbar sind ([Lan61], Bd. IV/5a, S. 29). Daher sollte es sich um einen Oberflächeneffekt handeln. Zunächst wurden die unterschiedlichen Oberflächenenergien von Ag und Co als alleinige Triebkraft für die Bedeckung von Co mit Substratmaterial angenommen. Für Ag(100) werden  $1.2 \text{ Jm}^{-2}$  für die Oberflächenenergie angegeben und für Co, je nach Oberflächen-Orientierung, die wesentlich größeren Werte zwischen  $2.8 \text{ Jm}^{-2}$  und  $3.8 \text{ Jm}^{-2}$  [Vit98]. Von anderen Systemen ist bekannt, daß unter diesen Voraussetzungen das aufgedampfte Material von Substratmaterial umgeben und auch bedeckt werden kann.

**Vergrabungsmechanismus.** ZIMMERMANN et al. [Zim99] schlagen einen modifizierten Mechanismus für Co-Cluster auf Ag(100) vor. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zeigten sie, daß Co-Cluster mit einer lateralen Ausdehnung von etwa  $130 \text{ \AA}$  nicht einfach nur mit Ag bedeckt werden, sondern in das Substrat einsinken können bzw. vergraben werden. Treibende Kraft für das Einsinken ist wiederum die Reduktion der freien Energie der Oberfläche, die durch den Abbau der Co-Vakuum-Grenzfläche, d.h. der Oberfläche, zugunsten des Aufbaus der Co-Ag-Grenzfläche unter der Oberfläche erreicht werden kann. Die Autoren schlagen vor, daß in einem ersten Schritt die Co-Cluster mit Substratmaterial bedeckt werden und nachfolgend in das Substrat einsinken. Das Einsinken eines Co-Clusters wird dabei als ein Prozeß beschrieben, in dem Ag-Atome von Bereichen unterhalb des Clusters entlang der Ag-Co-Grenzfläche zur Oberfläche diffundieren. Dieser Prozeß hängt stark von der Substrattemperatur ab. Während das Einsinken bei 300 K monatelang dauern würde, schätzen ZIMMERMANN et al. [Zim99] bei 600 K Einsinkzeiten von etwa 100 s ab. Das Modell des Vergrabens von aufgedampftem Material im Substrat wurde vor einigen Jahren auch schon von NAGL et al. [Nag95] für das System Cu auf Pb(111) vorgeschlagen.



**Abb. 26** 3 ML Co auf Ag(100), aufgedampft bei 200°C. Etwa 40 % des Substrates bleiben unbedeckt. Ein Vergleich mit 2 ML Co, die bei 100°C aufgedampft wurden, zeigt, daß beträchtliche Mengen Co in Ag gelöst sind (1000 Å × 1000 Å, -1 V, 0.1 nA).

Möglicherweise beschreibt der Vergrabungsmechanismus auch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung am System Co auf Ag(100) bei Temperaturen von 100°C und 200°C richtig. Es war jedoch nicht das Ziel der Untersuchung, das zu zeigen.

Es sei noch einmal betont, daß die völlige Unmischbarkeit zweier Metalle keine hinreichende Voraussetzung für den Erhalt scharfer Grenzflächen bei der Herstellung von Schichtsystemen ist. So wächst z.B. das System Fe/Cr/Fe, u.a. wegen der geringen Gitterfehlpassung von 0.6 %, nahezu Lage-für-Lage auf. Deshalb wurde lange Zeit das Vorliegen absolut scharfer Grenzflächen angenommen. Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften dieser Schichtsysteme traten aber eine Reihe von Anomalien auf, deren Ursache zunächst ungeklärt blieb. Mit RTM-Messungen konnte dann gezeigt werden, daß Cr, welches auf Fe(100)-Whisker aufgedampft wird, mit dem Fe in der Oberfläche legiert. Das könnte die Ursache für die magnetischen Anomalien sein [Dav96].

Als weiteres interessantes Beispiel sei in diesem Zusammenhang eine Ag-Cu-Legierungsschicht auf Ru(0001) angeführt. Obwohl alle drei Metalle (Ag, Cu, Ru) im Volumen nicht miteinander mischbar sind, legieren Ag und Cu auf der Ru(0001)-Oberfläche miteinander, wenn sie gleichzeitig aufgedampft werden [Ste95]. Als treibende Kraft für die Legierungsbildung wird in diesem Fall der Abbau der Gitterverzerrung angesehen, denn die Gitterfehlpassung zwischen Cu und Ag beträgt etwa 13 % und die Gitterkonstante von Ru liegt etwa in der Mitte zwischen der von Cu und Ag.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß auf Oberflächen Durchmischungs- und Legierungsphänomene auftreten, die nicht durch die Volumeneigenschaften der beteiligten Komponenten zu erklären sind. Wichtige Größen sind in diesem Zusammenhang die Gitterkonstanten und die Oberflächenenergien der Komponenten.

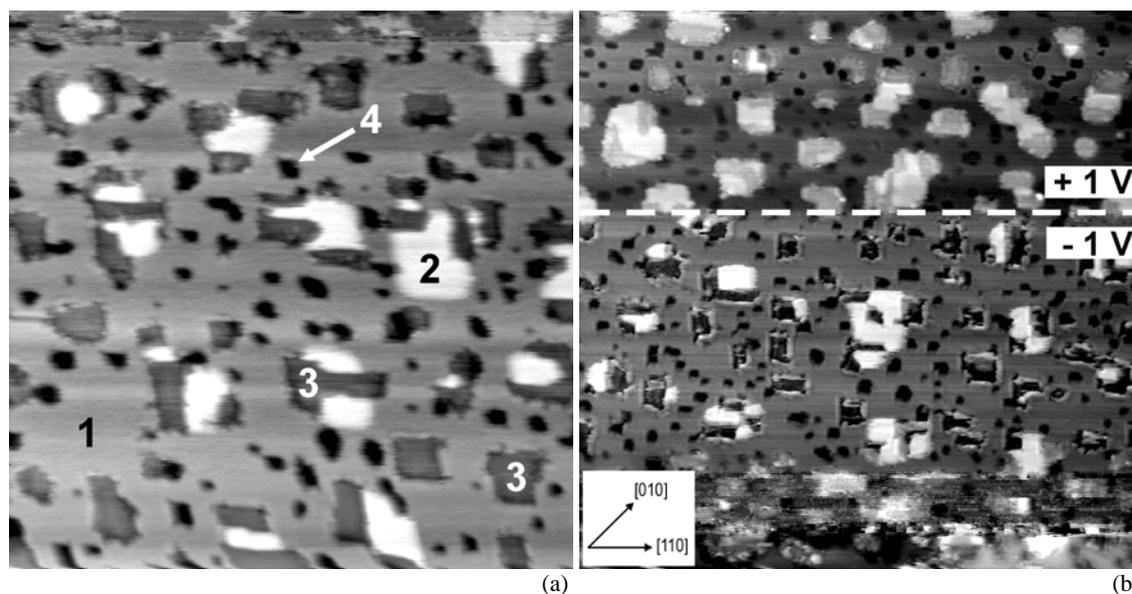
### 5.3 Co und O auf Ag(100)

Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse der Experimente diskutiert werden, bei denen Co und O<sub>2</sub> der Ag(100)-Oberfläche gleichzeitig angeboten, d.h. kodelponiert wurden. Die Substrattemperatur wurde zwischen 300 K und 570 K variiert, um die Bedingungen für ein optimales Schichtwachstum zu ermitteln. Zusätzlich wurde versucht, durch nachfolgendes Heizen die Qualität der Schichten zu verbessern.

#### 5.3.1 Wachstum bei 300 K

Beim Aufdampfen von 0.6 ML Co in O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 300 K bilden sich Strukturen auf der Oberfläche aus, deren Interpretation recht schwierig ist (Abb. 27 (a), (b)). Vier verschiedene Graustufen-Bereiche, exemplarisch mit 1 bis 4 bezeichnet, sind zu unterscheiden (Abb. 27 (a)). Eine eindeutige Zuordnung der Bereiche mit verschiedenen Graustufen zu den beteiligten Komponenten Ag, Co und O kann nur durch den Vergleich mehrerer RTM-Abbildungen, die bei verschiedenen Spannungen aufgenommen wurden, erfolgen. In diesem Zusammenhang sei auf die Aussagen von Kapitel 3.4 im theoretischen Teil der Arbeit verwiesen. Die Interpretation der Abbildungen wurde zusätzlich dadurch erschwert, daß die O-Atome auf der so präparierten Oberfläche offensichtlich stark mit der Tunnelspitze wechselwirken und deshalb leicht Änderungen an der Spitze hervorrufen können.

Die Analyse der verschiedenen RTM-Abbildungen zeigt, daß es sich beim Bereich „1“ um das reine Ag-Substrat handelt. Aus dem Ag-Substrat wurden während des Wachstums Ag-Atome entfernt, so daß sich Löcher im Substrat („4“) bilden. Es ist unwahrscheinlich, daß bei 300 K Leerstellen-Cluster stabil sind. Deshalb ist vermutlich in diese Substrat-Löcher sowohl Co als auch O eingelagert. Die aus dem Substrat herausgelösten Ag-Atome diffundieren über

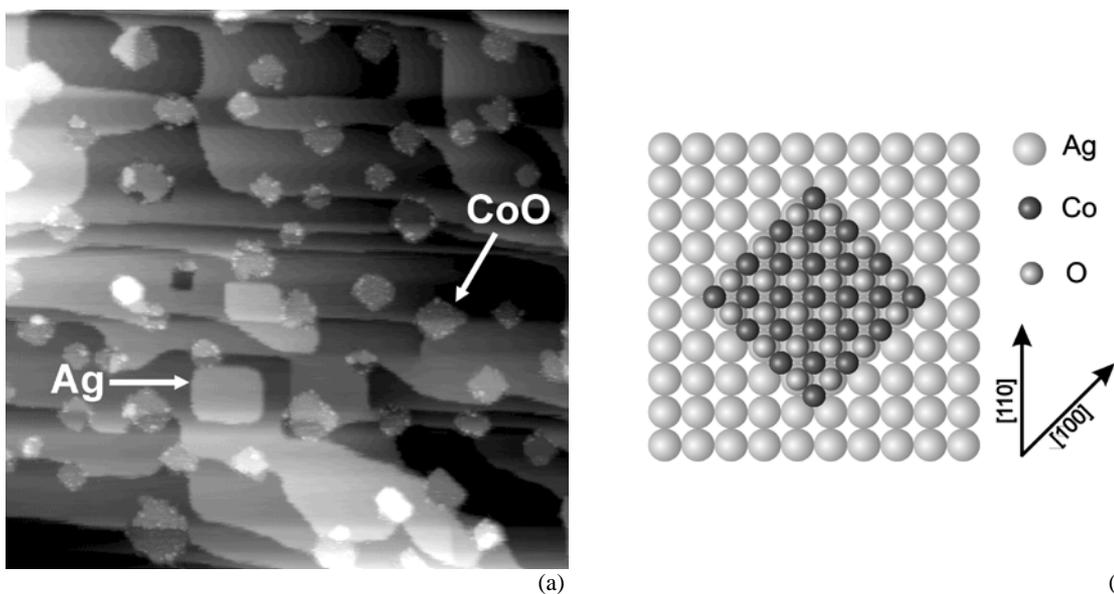


**Abb. 27** 0.6 ML Co und O, aufgedampft bei 300 K. (a) Bereiche mit vier verschiedenen Graustufen sind zu unterscheiden: 1 - Ag-Substrat, 2 - Ag-Insel, 3 - Co-O-Struktur, 4 - Löcher im Substrat mit Co-O-Einlagerung (500 Å × 500 Å, +1 V, 0.24 nA). (b) Kontraständerungen als Folge veränderter Tunnelspannung oder von Instabilitäten an der Spitze (800 Å × 800 Å, -1 V/+1 V, 0.24 nA).

die Oberfläche, bis sie stabile Nukleationsplätze finden. Solche Plätze finden sie an bereits gebildeten Co-O-Adsorptionsstrukturen auf den Ag-Terrassen (z.B. „3“) und an Ag-Stufenkanten (nicht gezeigt). Die Ag-Atome werden nicht in die Co-O-Inseln eingebaut, sondern bilden ihrerseits Ag-Inseln, die unmittelbaren Kontakt zu den Co-O-Inseln haben. Die Identifizierung der Bereiche „2“ als Ag-Inseln fußt hauptsächlich auf der Feststellung, daß die Stufenhöhe der Inseln  $2 \text{ \AA}$  beträgt, und zwar unabhängig von der gewählten Tunnelspannung oder Kontraständerungen, die durch Spitzeneffekte verursacht sind. Die Gesamtfläche der Inseln aus segregiertem Ag ist etwa doppelt so groß wie die Gesamtfläche der Löcher im Substrat. Deshalb sind die Löcher vermutlich mehr als eine Monolage tief.

Die Co-O-Inseln (z.B. „3“) liegen nicht, wie Abb. 27 (a) vermuten läßt, tiefer als die Substrat-Oberfläche. Vielmehr sind die gewählte Tunnelspannung von  $+1 \text{ V}$  und der Zustand der Spitze die Ursache dafür, daß die oxidischen Inseln als Vertiefungen von  $1.5 \text{ \AA}$  abgebildet werden. Die Löcher im Substrat haben unter diesen Tunnelbedingungen eine Tiefe von bis zu  $3 \text{ \AA}$ . Daß auch dieser Wert von der Tunnelspannung und dem Zustand der Spitze abhängt, ist ein weiterer Hinweis darauf, daß in den Löchern Co und O eingelagert sind (s.o.). Eine Vorstellung davon, wie sich die Tunnelspannung und Spitzeneffekte auf die Abbildung der verschiedenartigen Strukturen auswirkt, vermittelt Abb. 27 (b). Nach zunächst instabilen Spitzenverhältnissen im unteren Bildteil, konnte die Oberfläche bei  $-1 \text{ V}$  stabil abgebildet werden. Im oberen Drittel des Bildes wurde die Polarität der Tunnelspannung umgekehrt, was zu einer Kontraständerung führt. Die Kontraständerungen im oberen Bildteil sind dann wiederum eine Folge von Instabilitäten an der Spitze.

**Nachträgliches Heizen bei 470 K.** Das nachträgliche Heizen der eben beschriebenen Oberfläche führt zu erheblichen strukturellen Umordnungen auf der Oberfläche (Abb. 28 (a)). Die Löcher vom Typ „4“ sind vollständig verschwunden. Ag-Inseln vom Typ „2“ treten nur noch vereinzelt auf. Sie sind an der Stufenhöhe von  $2 \text{ \AA}$  und der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung der Stufenkanten zu erkennen sind. Nach einiger Zeit sollten sie jedoch wegen der hohen Mobilität der Ag-Atome zerfallen.



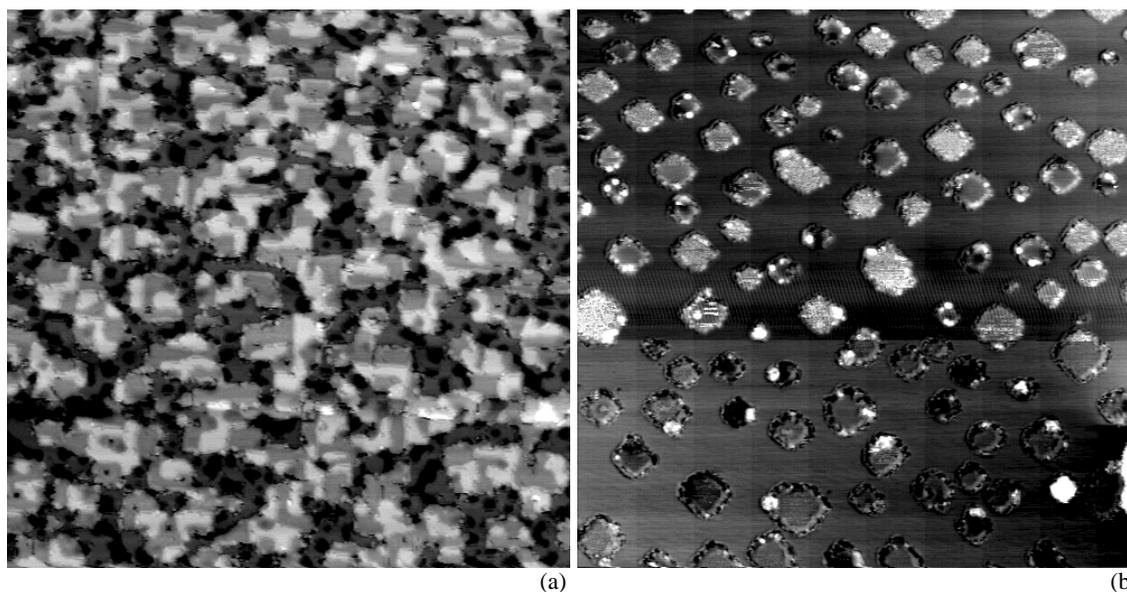
**Abb. 28** (a)  $0.6 \text{ ML}$  Co und O, aufgedampft bei  $300 \text{ K}$ , nachträglich geheizt bei  $470 \text{ K}$ . Die Vielzahl der Stufen in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ist durch die schlechte Substrat-Orientierung bedingt ( $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.3 \text{ nA}$ ). (b) Modell einer CoO-Insel auf Ag(001) ohne Berücksichtigung der Gitterfehlpassung. Die Co-Atome liegen in den vierfachen Muldenplätzen des Substrates. Die Stufenkanten liegen in den  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, in denen Co- und O-Atome alternierend auftreten und eine energetisch günstige, „nichtpolare“ Inselbegrenzung bilden.

Durch das Heizen scheinen sich stabile CoO-Inseln gebildet zu haben. Die Stufenkanten sind um  $45^\circ$  gegenüber der Co-O-Adsorbat-Struktur gedreht. Während die Stufen vor dem Heizen in  $\langle 110 \rangle$ -artigen Richtungen lagen, liegen sie nun in  $\langle 100 \rangle$ -artigen Richtungen (vgl. dazu Abb. 27 (a), (b)). Die Oberfläche der rautenförmigen CoO-Inseln ist rauher als die des Substrates. Eine Überstruktur ist jedoch nicht zu erkennen.

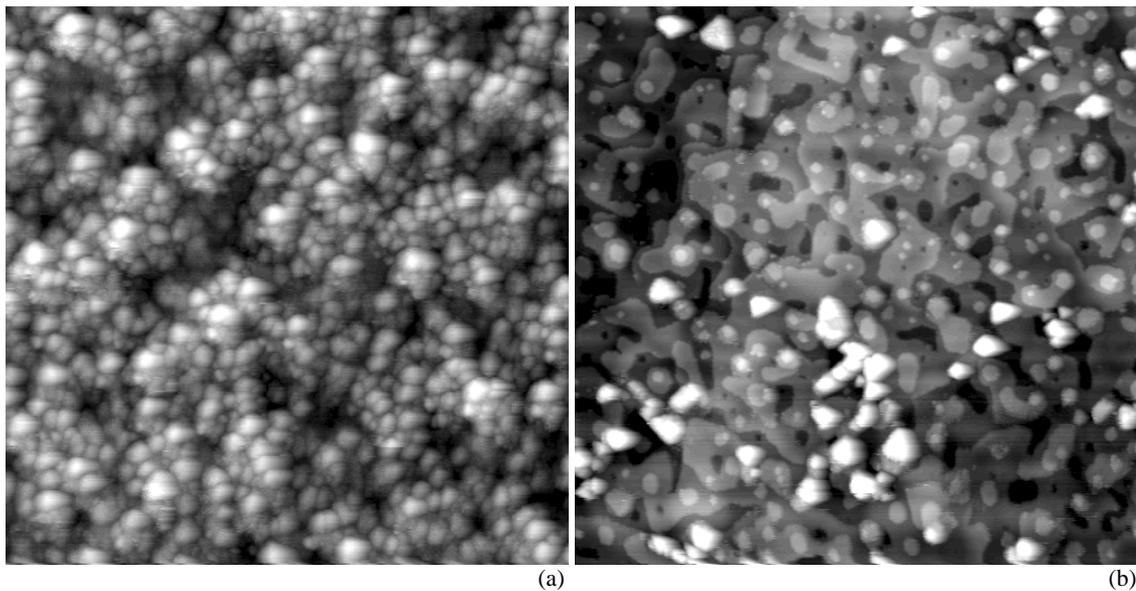
Die  $\langle 100 \rangle$ -Stufenkanten deuten auf die Ausbildung einer geordneten CoO-Struktur hin, im Unterschied zur Co-O-Adsorbat-Struktur bei 300 K. Das atomare Modell in Abb. 28 (b) soll diese Behauptung belegen. Stufenkanten in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen würden entweder durch Co- oder durch O-Atome gebildet. Diese Anordnung hat starke COULOMB-Kräfte zur Folge und ist nicht stabil. An Stufenkanten in  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen sind Co- und O-Atome alternierend angeordnet. Dadurch werden die COULOMB-Kräfte minimiert und die Konfiguration ist stabil.

**Erhöhung der Co-Aufdampfmenge bei 300 K.** Die Erhöhung der Co-Aufdampfmenge auf 1.2 ML in  $O_2$ -Atmosphäre führt zu einer Oberfläche, wie sie in Abb. 29 (a) gezeigt wird. Die Zuordnung der vier Helligkeitsbereiche scheint auch in diesem Fall schwierig zu sein. Sie kann aber unter Zuhilfenahme der Kenntnisse von 0.6 ML Co-Aufdampfmenge (Abb. 27 (a), (b)) eindeutig vorgenommen werden. Die hellsten Bereiche sind dem segregierten Ag zuzuordnen, die zweithellsten der Co-O-Adsorbat-Struktur, die dritthellsten entsprechen dem Ag-Substrat und die dunkelsten Bereiche den Löchern im Substrat. Es ist wiederum ersichtlich, daß sich bei 300 K noch keine geordnete CoO-Struktur ausbildet, was besonders in den vorwiegend  $\langle 110 \rangle$ -artigen Inselbegrenzungen zum Ausdruck kam. Die Co-O-Adsorbat-Struktur hat aber dennoch bereits oxidischen Charakter. Das ist aus dem Kontrastverhalten weiterer RTM-Abbildungen bei verschiedenen Tunnelspannungen ersichtlich.

**Nachträgliches Heizen bei 470 K.** Auch für diese Bedeckung wurde die Veränderung der Oberfläche durch nachfolgendes Heizen untersucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 29 (b). Wiederum bilden sich, wie zu erwarten war, rautenförmige CoO-Inseln. Ein Vergleich der nominellen Aufdampfmenge von 1.2 ML mit der beobachteten Bedeckung legt die Vermutung nahe, daß die rautenförmigen CoO-Inseln bereits Doppellagen sind. Allein anhand der gemessenen Stufenhöhen, die zwischen  $1 \text{ \AA}$  und  $2 \text{ \AA}$  liegen, läßt sich diese Vermutung jedoch nicht



**Abb. 29** (a) 1.2 ML Co und O, aufgedampft bei 300 K ( $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.2 \text{ nA}$ ). (b) 1.2 ML Co und O, aufgedampft bei 300 K, nachträglich geheizt bei 470 K ( $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ ,  $-3 \text{ V}$ ,  $0.2 \text{ nA}$ ). Die Kontraständerung etwa in der Bildmitte wurde durch eine Spitzeninstabilität hervorgerufen.

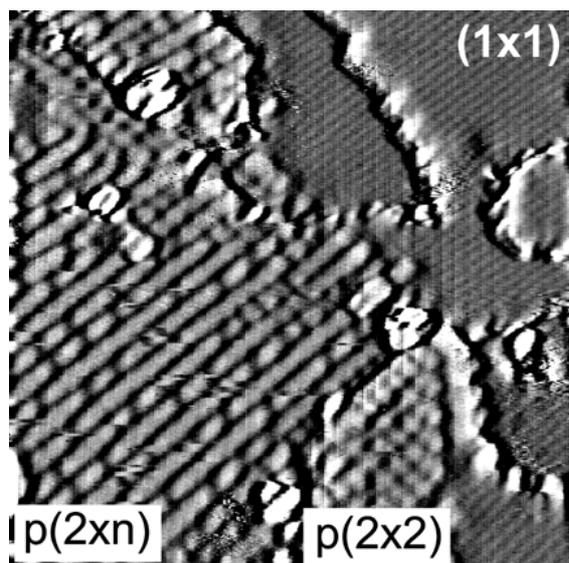


**Abb. 30** (a) 5 ML Co und O, aufgedampft bei 300 K ( $1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$ ,  $-2 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). Die Oberfläche ist rau und weist Höhenunterschiede bis zu  $15 \text{ \AA}$  auf. (b) Umordnung der Schicht durch nachträgliches Heizen für 20 min bei 470 K ( $1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$ ,  $-2 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ).

beweisen. Ausreichend gut aufgelöste und stabile RTM-Abbildungen konnten an dieser Oberfläche meistens nur für negative Tunnelspannungen ( $-5.5 \text{ V}$  bis  $-0.8 \text{ V}$ ) erzielt werden. Für negative Tunnelspannungen ist allerdings nicht zu erwarten, daß aus den Abbildungen die topografische Stufenhöhe ablesbar ist, wie in Kapitel 5.4 noch gezeigt wird. Denn der Kontrast wird nicht nur durch die topografische, sondern auch durch die elektronische Struktur der Oberfläche bestimmt.

**Hohe Bedeckungen.** Die bei 300 K erzeugten Schichten rauhen mit steigender Bedeckung zunehmend auf. Das ist in Abb. 30 (a) am Beispiel von 5 ML Co, aufgedampft in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre, gezeigt. Durch nachfolgendes Heizen kann die raue Oberfläche beträchtlich geglättet werden und es bildet sich eine nahezu geschlossene Schicht aus (Abb. 30 (b)). Allerdings treten zusätzlich Cluster mit einem Durchmesser bis zu  $60 \text{ \AA}$  und einer Höhe bis zu  $10 \text{ \AA}$  auf. Sie sind wahrscheinlich metallischem Co zuzuordnen. Diese Annahme stützt sich auf AUGER-Elektronen-Spektren einer 15 ML dicken Schicht, die ebenfalls bei 300 K in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre aufgedampft wurde [Hei99a]. Das Peakhöhen-Verhältnis des O-KLL-Übergangs bei 510 eV zum Co-LMM-Übergang bei 656 eV legt mit einem Wert von etwa 6 den Schluß nahe, daß die Schicht bei 300 K unter O-Mangel aufwächst. Das Heizen dieser Schicht könnte zur Bildung von stöchiometrischem CoO geführt haben. Gleichzeitig könnte überschüssiges Co zur Oberfläche diffundiert sein und dort, wegen der großen Gitterfehlpassung zu CoO, Cluster gebildet haben.

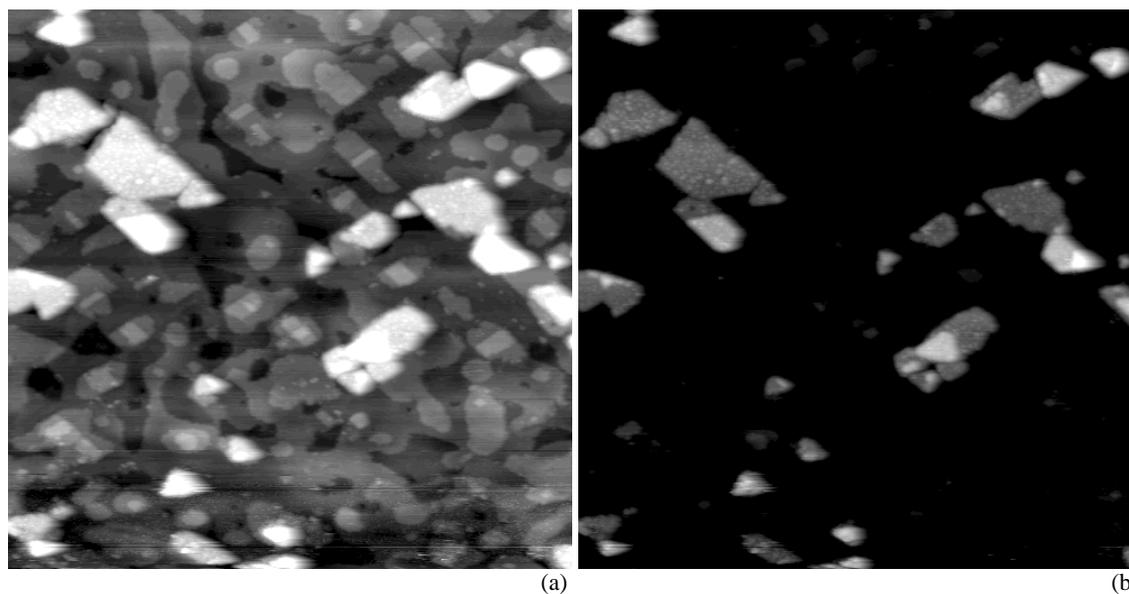
**Heizen in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre.** Nochmaliges Heizen derselben Probe für 10 min bei 470 K, diesmal allerdings in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre, hat strukturelle Veränderungen der Oberfläche zur Folge. Während große Teile der Oberfläche eine geordnete  $\text{CoO}(1 \times 1)$ -Struktur aufweisen, wie in der rechten Hälfte von Abb. 31 zu sehen ist, können nun auch  $p(2 \times n)$ - bzw.  $p(2 \times 2)$ -Überstrukturen nachgewiesen werden. Sie müssen eine Folge des zusätzlichen  $\text{O}_2$ -Angebotes sein, da sie vorher nicht beobachtet wurden. Möglicherweise wird an diesen Stellen die stöchiometrische  $\text{CoO}(100)$ -Oberfläche oxidiert und bildet dadurch bereits Strukturen aus, wie sie für die in Kapitel 2.2.4 beschriebenen  $\text{Co}_3\text{O}_4(100)$ -Oberflächen zu erwarten sind.



**Abb. 31** 5 ML Co und O, aufgedampft bei 300 K, 20 min ohne O<sub>2</sub> und nach dem Abkühlen in einem weiteren Schritt 10 min mit O<sub>2</sub> bei 470 K geheizt (150 Å × 150 Å, -1.5 V, 0.1 nA). Neben p(2×n)- und p(2×2)-Strukturen liegt auch die (1×1)-Struktur vor.

Auf der eben betrachteten Oberfläche sind zugleich Inseln nachgewiesen worden, deren Form nur mit der Ausbildung einer hexagonalen Struktur auf der Oberfläche erklärt werden kann (Abb. 32 (a) und (b)). Leider blieben bislang alle Versuche, die Oberflächenstruktur dieser Inseln atomar aufzulösen, erfolglos. Das gleichzeitige Vorliegen von kubischen und hexagonalen Strukturen auf der Oberfläche könnte darauf hindeuten, daß sich die kubische Struktur beim Heizen unter gleichzeitigem Angebot von O<sub>2</sub> langsam in die hexagonale Struktur umwandelt. Das könnte nach den Ausführungen von Kapitel 2.2.4 auch plausibel erscheinen.

Möglicherweise führt nämlich die Oxidation von CoO(100)-Bereichen tatsächlich zu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100)-ähnlichen Oberflächenstrukturen. Die (100)-Oberfläche wandelt sich vermutlich



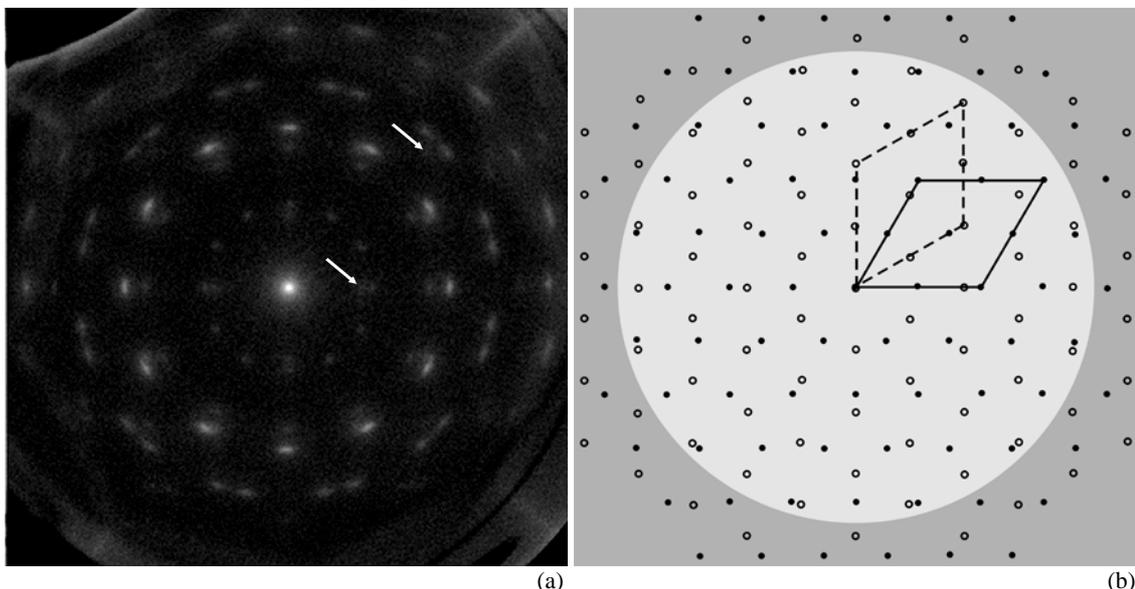
**Abb. 32** 5 ML Co und O, aufgedampft bei 300 K, 20 min ohne O<sub>2</sub> und 10 min mit O<sub>2</sub> bei 470 K geheizt (1000 Å × 1000 Å, -1.8 V, 0.1 nA). Die Abbildungen (a) und (b) zeigen dasselbe Bild. Die Grauwerteskala in (b) wurde so gewählt, daß die Tendenz zur Bildung von Inseln mit hexagonaler Begrenzung deutlicher zu erkennen ist.

nachfolgend, wegen ihrer geringeren Stabilität, in eine (111)-artige Oberfläche um. Zur Unterstützung dieser These soll eines der LEED-Experimente vorgestellt werden.

**LEED-Experiment.** Die Ag(100)-Oberfläche wurde wie üblich präpariert. Es ergab sich ein scharfes LEED-Bild mit einer (1×1)-Struktur. Dann wurden 5 ML Co in O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 300 K aufgedampft. Erneut wurde das LEED-Bild ausgewertet. Alle Reflexe sind nach dem Aufdampfen stark verbreitert und von geringer Intensität. Das weist auf eine schlecht geordnete CoO-Schicht hin und stellt eine Bestätigung der RTM-Ergebnisse dar (s. Abb. 30 (a)). Nachfolgend wurden auf diese Schicht weitere 5 ML CoO aufgedampft. Die LEED-Reflexe deuten auf eine kubische Struktur hin, sind aber stark verbreitert und sehr intensitätsschwach.

Im nächsten Schritt wurde die Probe für 10 min bei 500 K in O<sub>2</sub>-Atmosphäre ( $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6}$  mbar) geheizt. Damit sollte die Qualität der CoO-Schicht erhöht werden. Statt der erwarteten (1×1)-LEED-Reflexe der CoO(001)-Oberfläche ergibt sich das recht komplexe LEED-Bild von Abb. 33 (a). Die Reflexe sind scharf und weisen auf einen hohen Ordnungsgrad der Oberfläche hin. An dieser Stelle zahlt sich das hohe Auflösungsvermögen der SPA-LEED-Optik aus. Die Auswertung des LEED-Bildes führt zu dem Schluß, daß sich auf der Ag(100)-Oberfläche zwei um 30° gegeneinander verdrehte p(2×2)-rekonstruierte CoO(111)-Domänen gebildet haben. Die Gewißheit, daß diese Interpretation richtig ist, erwächst hauptsächlich aus dem Umstand, daß auch eng benachbarte LEED-Reflexe getrennt voneinander abgebildet werden. Zum Vergleich mit dem experimentellen LEED-Bild von Abb. 33 (a) ist in Abb. 33 (b) das Modell des reziproken Raums für die beiden p(2×2)-rekonstruierten CoO(111)-Domänen gezeigt. Die offenen bzw. geschlossenen Kreise repräsentieren die Gitterpunkte der (111)-Domänen im reziproken Raum. Die Gitterpunkte der beiden Domänen gehen bei einer Drehung um 30°, mit dem zentralen (00)-Reflex als Drehzentrum, ineinander über. Dem (00)-Reflex am nächsten liegen zwölf Reflexe, die von der p(2×2)-Rekonstruktion stammen.

Das vorgestellte Modell beschreibt die Herkunft aller intensiven Reflexe. Bei genauerem



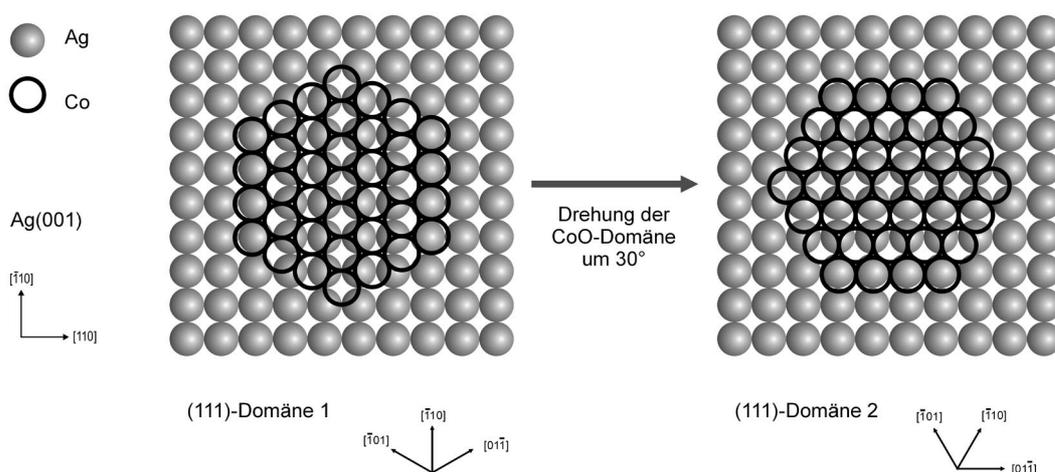
**Abb. 33** (a) LEED-Bild einer 10 ML dicken CoO-Schicht, die bei 300 K aufgedampft und anschließend bei 500 K in O<sub>2</sub> geheizt wurde. Es treten schwache Reflexe auf, die nicht mit dem Modell beschrieben werden (z.B. s. Pfeile). (b) Modell des LEED-Bildes unter der Annahme, daß zwei um 30° gegeneinander verdrehte p(2×2)-rekonstruierte CoO(111)-Domänen vorliegen. Die gefüllten Kreise repräsentieren die reziproken Gitterpunkte der ersten Domäne, die offenen Kreise die der zweiten Domäne. Die jeweilige Einheitszelle ist mit durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die hellgraue Kreisfläche entspricht etwa dem in (a) experimentell erfaßten Bereich. Der Kreis hat einen Radius von 190% der BRILLOUIN-Zone.

Hinsehen, d.h. insbesondere durch gezielte eindimensionale Schnitte durch das LEED-Bild (Linienprofile), konnten noch weitere sehr schwache Reflexe detektiert werden. Stellvertretend sind zwei Reflexe in Abb. 33 (a) mit einem Pfeil gekennzeichnet. Weitere schwache Reflexe gehen daraus durch  $90^\circ$ -Drehungen hervor. Ihre Herkunft konnte bislang nicht geklärt werden. Die Vermutung ist aber die, daß kleine Bereiche der Oberfläche neben den CoO(111)-Domänen auch eine  $p(2\times 2)$ -rekonstruierte CoO(100)-Struktur aufweisen.

**Orientierung der (111)-Domänen bezüglich Ag(100).** Die (10)-artigen Reflexe der Ag(100)-Oberfläche, deren LEED-Bild hier nicht gezeigt wird, liegen in horizontaler bzw. vertikaler Richtung bezogen auf den Ausschnitt des LEED-Schirms, wie er in Abb. 33 (a) dargestellt ist. Damit liegen sie in Richtungen, in denen auch Reflexe der (111)-Domänen auftreten. Aus dieser Beziehung kann eine eindeutige Aussage zur Lage der (111)-artigen CoO-Domänen in Bezug zum darunterliegenden Ag-Substrat gemacht werden. Dem sind zwei weitere Überlegungen voranzuschicken. Auf Ag(100) liegen die dichtgepackten Atomreihen, mit einem atomaren Abstand von etwa  $2.88 \text{ \AA}$ , in den zwei möglichen  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen dieser Oberfläche. Auf CoO(111) liegen die Atome in drei verschiedenen Richtungen dichtgepackt – den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen bezüglich der (111)-Oberfläche. Der Abstand benachbarter Co-Atome (bzw. O-Atome) beträgt in diesem Fall etwa  $3.01 \text{ \AA}$  (s. Kap. 2.2.3).

Die Reflexlage der (111)-Domänen führt zu dem Schluß, daß je eine der drei dichtgepackten Atomreihen von CoO parallel zu einer der beiden dichtgepackten Atomreihen des Ag-Substrates liegt. Diese Vorstellung ist durchaus plausibel, denn die Fehlpassung der massiven Kristalle entlang der dichtgepackten Atomreihen beträgt nur etwa 4.3 %. Ein Modell, welches die Lage der beiden (111)-Domänen in Bezug zum Ag-Substrat veranschaulicht, zeigt Abb. 34. Die Gitterfehlpassung wurde in diesem Modell allerdings nicht berücksichtigt, d.h. der Abstand nächster gleichartiger Nachbarn wurde in der Ag(001)- und der CoO(111)-Oberfläche gleichgesetzt. Daß im Experiment vermutlich eine geringe Fehlpassung auftritt, ändert nichts an der Tatsache, daß die Schicht parallel zu den dichtgepackten Atomreihen besser paßt als senkrecht dazu.

Das Modell in Abb. 34 klärt vom Prinzip her nur, wie die LEED-Reflexe einer (111)-artigen  $(1\times 1)$ -Schichtstruktur in Bezug zu denen einer (100)-artigen  $(1\times 1)$ -Substratstruktur liegen.



**Abb. 34** CoO(111)-Domänen auf Ag(001). Modell der Lagebeziehung zwischen CoO-Schicht und Ag-Substrat. Der besseren Übersicht wegen ist jeweils nur eine (111)-Ebene mit Co-Terminierung dargestellt. Vermutlich sind es auch tatsächlich die Co-Atome, die in der Grenzschicht zum Ag liegen, da O keine Bindung zum Substrat ausbildet.

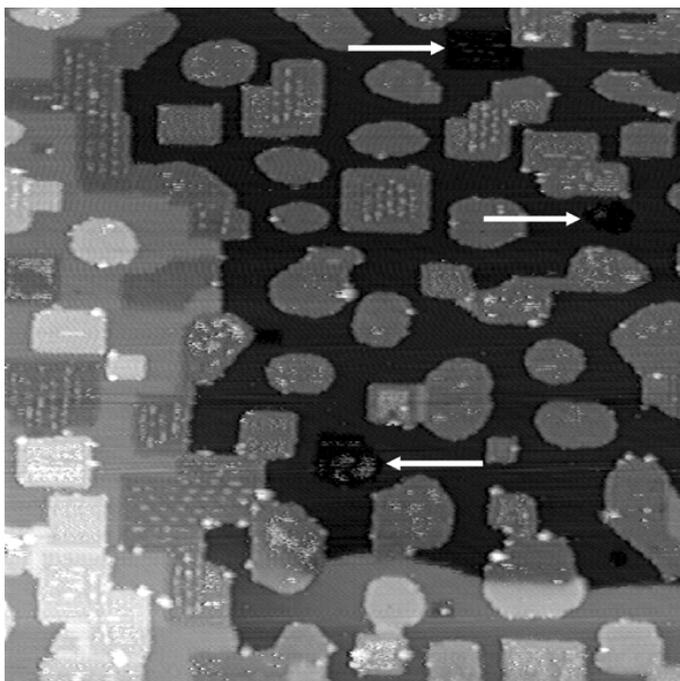
Vermittelt wird diese Beziehung durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht an der Substrat-Schicht-Grenzfläche. Das Auftreten der  $p(2\times 2)$ -Rekonstruktion ist hingegen die Folge der Instabilität der  $\text{CoO}(111)$ -Oberfläche (d.h. der Schicht-Vakuum-Grenzfläche).

Dieses LEED-Experiment an einer 10 ML dicken  $\text{CoO}$ -Schicht stützt die Überlegungen hinsichtlich der Umwandlung einer kubischen in eine hexagonale Oberflächenstruktur, die sich bereits an der 5 ML dicken  $\text{CoO}$ -Schicht mittels RTM ergaben. Allerdings handelt es sich nicht unbedingt um die  $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche. Gleichermäßen ist es möglich, daß sich eine nahezu stöchiometrische  $\text{CoO}(111)$ -Oberfläche gebildet hat, wie im Modell auch vereinfacht angenommen wurde. Die  $p(2\times 2)$ -Rekonstruktion entspräche in diesem Fall der oktopolaren Rekonstruktion, welche zur Stabilisierung der Oberfläche führt (s. Kap. 2.2.3). RTM-Abbildungen ließen bisher keine eindeutige Aussage zur Oberflächenstruktur zu, obwohl die Rauigkeit der Schicht insgesamt gering war.

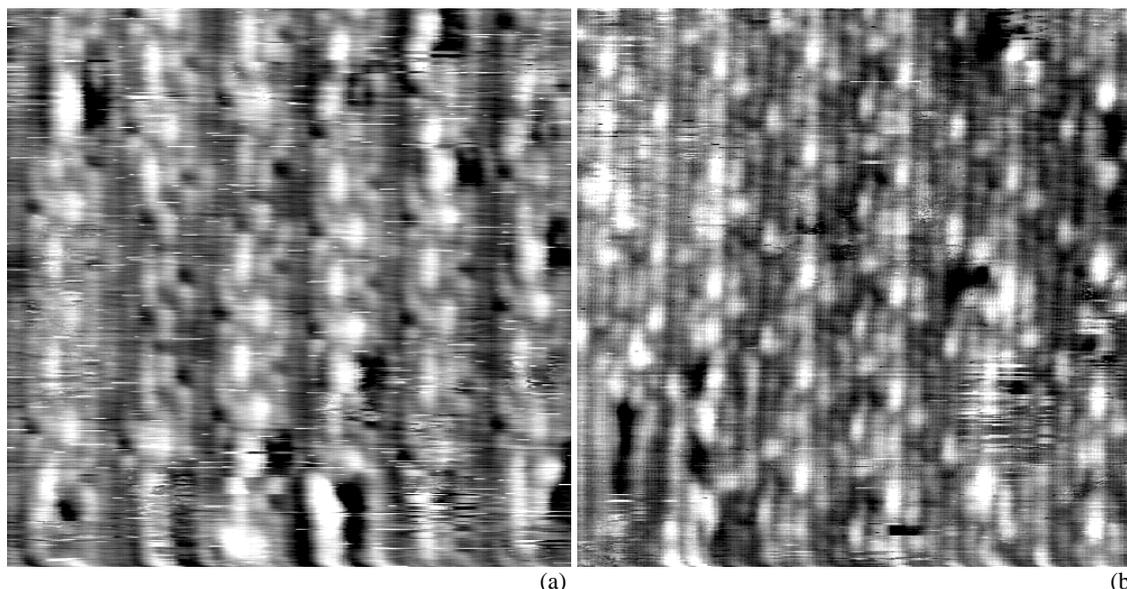
Prinzipiell ist es nicht ungewöhnlich, daß sich auf Metallen kubischer Struktur hexagonale Oxidstrukturen bilden. So berichteten WANG et al. [Wan90], daß bei der Oxidation von  $\text{Ni}(100)$  in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl  $\text{NiO}(111)$  als auch  $\text{NiO}(100)$  entsteht.  $\text{NiO}(111)$  liegt auch bei WANG et al. in zwei Domänen vor. Die thermodynamisch stabilere Form ist allerdings  $\text{NiO}(100)$ . Es bildet sich bei hohen Temperaturen ( $T \geq 500$  K) aus. Ähnliches ist auch schon von SAIKI et al. [Sai89] über dieses System berichtet worden. Aber auch kubische Oxidstrukturen auf hexagonalen Metall-Oberflächen wurden beobachtet. Unter bestimmten Bedingungen wurde das Wachstum von  $\text{NiO}(100)$  auf  $\text{Au}(111)$  nachgewiesen [Ber93, Ber94a].

### 5.3.2 Wachstum bei 390 K

Eine erhöhte Substrattemperatur beim Aufdampfen verändert das Wachstum grundlegend, wie in Abb. 35 für 0.6 ML Co in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre zu sehen ist (vgl. dazu Abb. 27). Es bilden sich runde und rechteckige Inseln. Beide Inseltypen liegen vorrangig auf dem Ag-Substrat. Ihre scheinbare Höhe bei der gewählten Tunnelspannung von  $-3$  V beträgt etwa  $1.6$  Å. Nur wenige



**Abb. 35** 0.6 ML Co und O, aufgedampft bei 390 K ( $800$  Å  $\times$   $800$  Å,  $-3$  V,  $0.1$  nA).



**Abb. 36** Streifenförmige Überstruktur der ersten Lage, atomar aufgelöst ( $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). Die Abbildungen (a) und (b) wurden an verschiedenen Stellen einer mit  $1.2 \text{ ML}$  Co und O bedeckten Probe an gleichartigen Überstruktur-Streifen aufgenommen. Es wird vermutet, daß das unterschiedliche Erscheinungsbild der Streifen in (a) und (b) nur durch unterschiedliche Spitzenbedingungen hervorgerufen wird.

Inseln sind in der ersten Lage eingebaut (s. Pfeile). Ihre scheinbare Tiefe beträgt etwa  $0.6 \text{ \AA}$ .

Die rechteckigen Inseln zeigen eine streifenförmige Überstruktur mit einem Streifenabstand von etwa  $15 \text{ \AA}$  bis  $17 \text{ \AA}$ . Sie treten nur in der ersten Lage auf und verschwinden bei höheren Bedeckungen vollständig. Trotz zahlreicher Abbildungen mit atomarer Auflösung (z. B. Abb. 36 (a), (b)) konnte die atomare Struktur der Überstruktur-Streifen nicht geklärt werden. An dieser Stelle kam eines der Grundprobleme der RTM zum Tragen – die fehlende Elementspezifität.

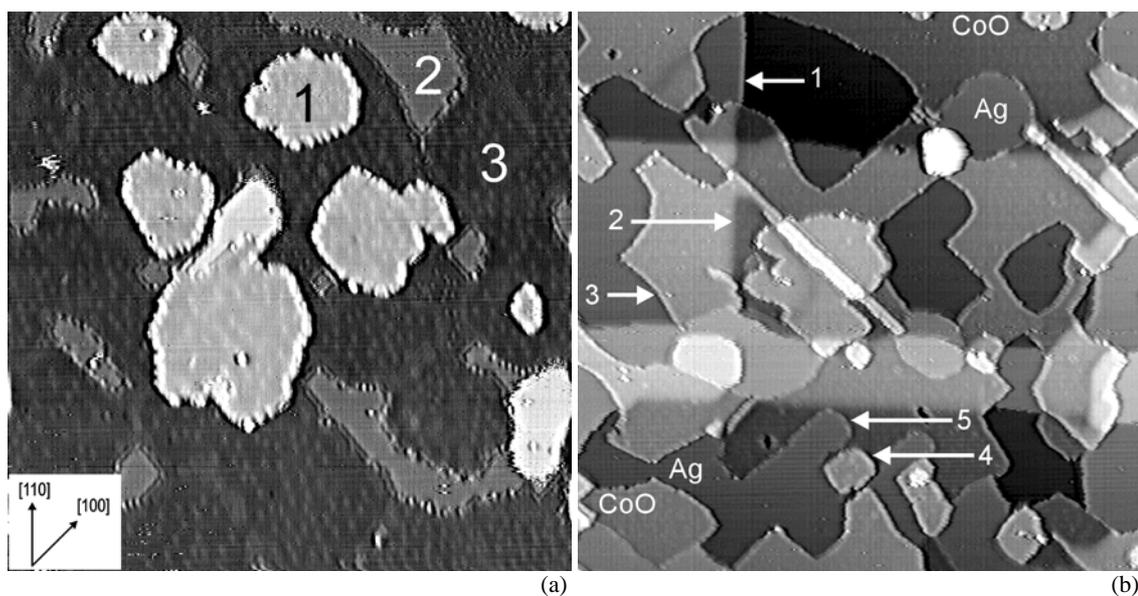
Bei einer Aufdampfmenge von  $2 \text{ ML}$  Co in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre ist die erste Lage fast vollständig geschlossen und die zweite Lage beginnt zweidimensional aufzuwachsen (Abb. 37 (a)). Die schon bei  $300 \text{ K}$  recht hohe Mobilität von Ag-Atomen gewinnt bei  $390 \text{ K}$  weiter an Bedeutung. Es kommt zur Koexistenz von segregiertem Ag und einer ungeordneten Co-O-Adsorbat-Struktur. Die Ag-Inseln erscheinen etwas heller als die umgebende Adsorbat-Struktur (z.B. Insel „2“). Sie zeichnen sich außerdem durch ihre glatte Oberfläche aus. Die Unordnung der Co-O-Adsorbat-Struktur läßt sich an den zahlreichen, regellos verteilten, hellen „Tupfen“ erkennen. Deren Korrugation liegt unterhalb  $0.15 \text{ \AA}$ . Damit diese geringen Höhenunterschiede in der Abbildung sichtbar werden, ist der Kontrast von Abb. 37 (a) leicht angehoben worden.

**Heizen bei  $470 \text{ K}$ .** Durch das Heizen der eben beschriebenen Adsorbat-Strukturen läßt sich deren Ordnungszustand wesentlich erhöhen. (Abb. 37 (b)). Die Bedeckung der Oberfläche scheint dabei abzunehmen, weil sich die Schicht gewissermaßen zusammenzieht. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Schicht nach dieser Umordnung bereits zwei Monolagen dick ist. Große Bereiche des Ag-Substrates sind deshalb nach dem Heizen unbedeckt. Da zu der komplizierten Topografie der CoO-Schicht, noch mehrere Substratstufen in Abb. 37 (b) hinzukommen, ist die Unterscheidung von Ag- und CoO-Bereichen anfangs recht schwierig. Deshalb sind einige Bereiche der Abbildung zur besseren Orientierung explizit gekennzeichnet.

Die Unterscheidung der einzelnen Bereiche wird durch ihre Oberflächenrauigkeit, die Stufenkanten-Orientierung und die Stufenhöhe möglich. Die Ag-Oberfläche ist sehr glatt ist, die CoO-Schicht hingegen weist eine leichte Welligkeit auf. Die Ag-Stufen liegen hauptsächlich in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen („1“), während die  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen die bevorzugte Stufenorientierung für die CoO-Schicht darstellen („3“). Unbedeckte Ag-Stufen haben eine Höhe von  $2 \text{ \AA}$  („1“). Für die Stufenhöhe der Schicht auf dem Ag-Substrat ergibt sich hingegen ein Wert von  $1.5 \text{ \AA}$  („3“). Dieser Wert liegt aber weit unterhalb von  $4.26 \text{ \AA}$ , der theoretisch zu erwartenden Höhe für zwei Monolagen. Und der Wert liegt sogar unterhalb von  $2.13 \text{ \AA}$ , wie für eine Monolage zu erwarten wäre. Dieses Ergebnis konnte zunächst nicht verstanden werden. Erst weitere Experimente, in denen systematisch RTM-Kontraste als Funktion der Tunnelspannung bestimmt wurden, brachten Aufschluß. Eine ausführliche Behandlung der Problematik erfolgt in Kapitel 5.4. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit des RTM-Kontrastes von der Tunnelspannung. Das weist auf elektronische Abbildungseffekte hin. Und zwar dergestalt, daß bei einer Spannung von  $-2 \text{ V}$  für eine Doppellage CoO die Stufenhöhe scheinbar nur  $1.5 \text{ \AA}$  beträgt. Aus RTM-Abbildungen mit Tunnelspannungen von  $> +2.5 \text{ V}$  ließe sich hingegen der erwartete Wert von  $4.26 \text{ \AA}$  ablesen.

Es sollen nochmals die Stufen dieser Oberfläche betrachtet werden (Abb. 37 (b)). Die mit „1“ markierte Stufe ist eine unbedeckte Substratstufe mit der erwarteten Höhe von  $2 \text{ \AA}$ . Die Stufe „1“ wird scharf abgebildet. Die Verlängerung der Stufe „1“ nach unten hin wird von CoO bedeckt (Bereich „2“). Die Stufenhöhe stimmt auch an dieser Stelle mit der einer reinen Ag-Stufe überein. Allerdings erscheint die Stufe verbreitert. Dieses Kontrastverhalten wird dahingehend gedeutet, daß die Wechselwirkung zwischen der CoO-Schicht und dem Substrat gering ist. Als Folge davon legt sich die CoO-Schicht wie ein Teppich über die Terrassen und die Stufen des Substrates. Dieser Wachstumsmodus wird auch als Teppich-Modus bezeichnet [Hen95]. In Kapitel 5.3.3 wird ausführlicher auf den Teppich-Modus eingegangen.

Grenzen eine CoO-Doppellage und eine Ag-Monolage aneinander, entsteht ein neuer Stufentyp mit einer Höhe von etwa  $0.5 \text{ \AA}$  (z.B. „5“), wegen des Höhenunterschiedes zwischen



**Abb. 37** 2 ML Co und O, aufgedampft bei 390 K. (a) 1, 3: Co-O-Adsorbat-Struktur, 2: Insel aus segregiertem Ag ( $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ ,  $-2 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ), (b) Probe nachträglich bei  $200^\circ\text{C}$  geheizt. Die CoO-Schicht besteht aus Doppellagen. 1: Ag/Ag-Stufe, 2: Ag/Ag-Stufe, mit CoO belegt, 3: Ag/CoO-Stufe, 4: CoO-Monolage auf CoO-Doppellage, 5: CoO-Doppellage und Ag grenzen aneinander ( $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ ,  $-2.5 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ).

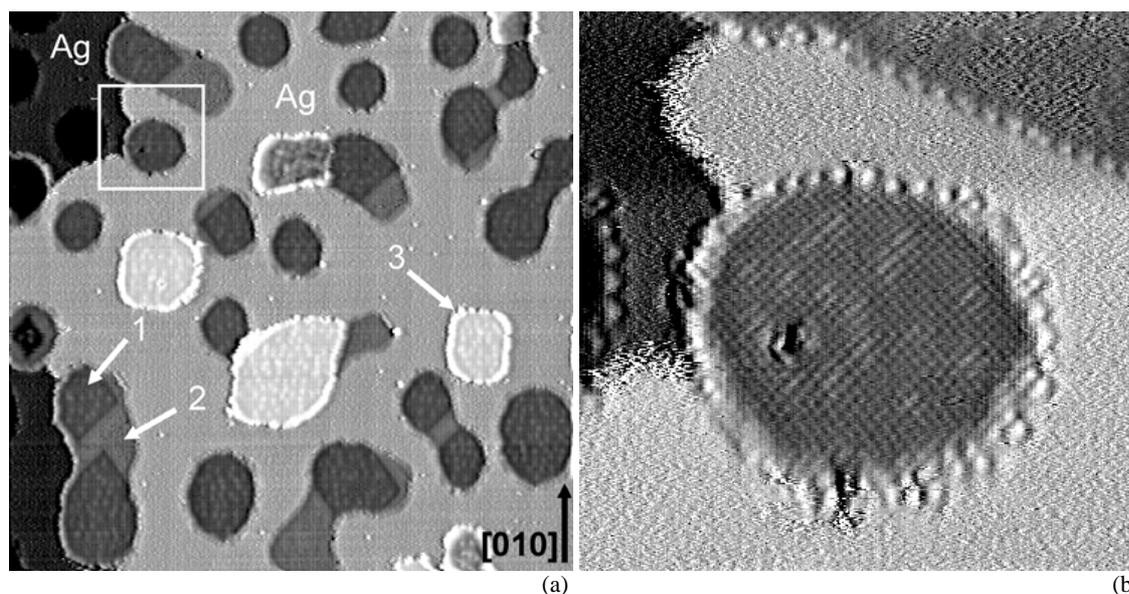
2 Å für Ag und 1.5 Å für die CoO-Doppellage. Wächst eine weitere CoO-Lage auf einer CoO-Doppellage, so ist die Stufe („4“) 2.3 Å hoch. Das ist mehr als der erwartete Wert von 2.13 Å.

Bei 390 K wurden CoO-Schichten mit Bedeckungen größer als 2 ML nicht präpariert. Die bei 300 K und 390 K erzielten Präparationsergebnisse und die beim nachträglichen Heizen erreichte Verbesserung der Schichtqualität legten es nahe, die Schichten von vornherein bei 470 K zu präparieren.

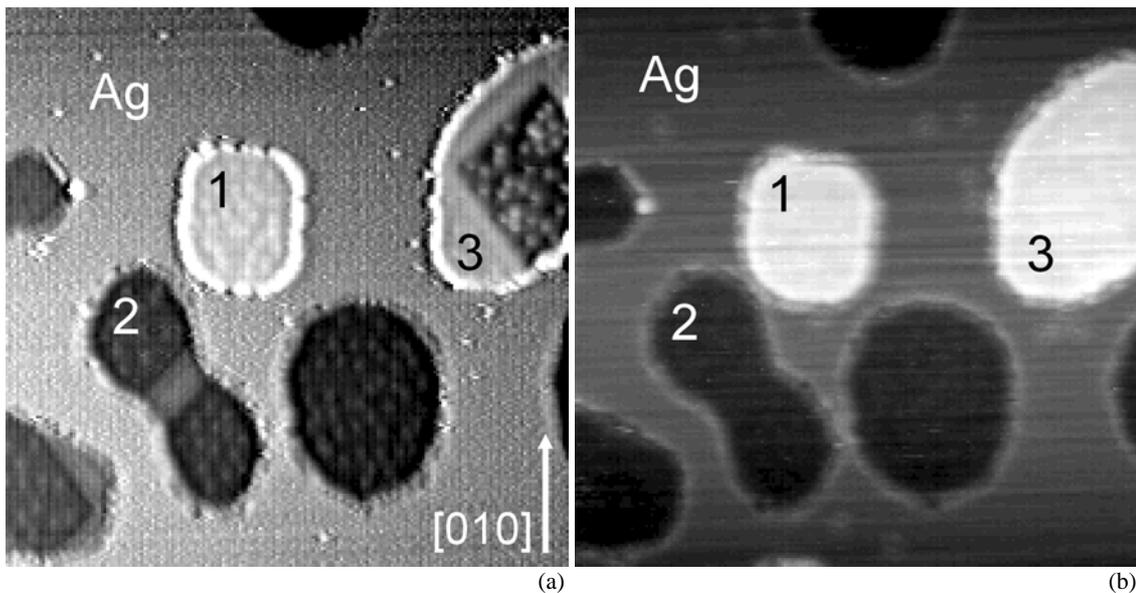
### 5.3.3 Wachstum bei 470 K

Bei einer Substrattemperatur von 470 K nimmt die Bedeutung von Platzwechselfvorgängen zwischen Co- und Ag-Atomen zu. Ein auf der Oberfläche ankommendes O<sub>2</sub>-Molekül wird deshalb häufiger auf bereits eingebaute Co-Atome treffen, als auf Co-Adatome. Das stellt einen wesentlichen Unterschied bei der Keimbildung im Vergleich zu niedrigen Substrattemperaturen dar. Offensichtlich wird aufgedampftes Co vorrangig in das Substrat eingebaut und bildet dort mit O Inseln (Abb. 38 (a)). Bei geringen Bedeckungen sind die eingebauten CoO-Inseln nicht homogen und relativ defektreich. Auf den Inseln sind die Bereiche „1“ und „2“ anhand der unterschiedlichen Helligkeit und Rauigkeit zu unterscheiden. Es kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, welcher der beiden Bereiche topografisch höher liegt. Die Oberflächenstruktur von „1“ tritt sowohl auf runden Inseln auf, als auch auf Inseln, die teilweise durch gerade Stufen begrenzt werden. In den angrenzenden Bereichen „2“ ist die atomare Struktur gut geordnet, wie atomar aufgelöste Messungen zeigen. Vermutlich wird die Stufenform der Inseln „1“ durch das umgebende Material bestimmt. Die Stufenkanten der CoO-Bereiche „1“ sind in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen orientiert. Das entspricht der Richtung der Ag-Stufen. Eine atomar aufgelöste Insel mit der Oberflächenstruktur von Bereich „1“ zeigt Abb. 38 (b). Bei den Inseln „3“, die nicht eingebaut sind, handelt es sich bereits um die nächste Lage CoO, wobei auch hier die Oberfläche defektreich ist.

**Kontraständerung durch Spitzeneffekt.** Verschiedene RTM-Messungen an dieser Oberfläche führen zu der Annahme, daß der Kontrast zwischen den Bereichen „1“ und „2“ eher



**Abb. 38** (a) 1 ML Co und O, aufgedampft bei 470 K (800 Å × 800 Å, -2 V, 0.1 nA). (b) Vergrößerung des in (a) gekennzeichneten Ausschnittes mit atomarer Auflösung auf einer eingebauten Inseln (150 Å × 150 Å, -2 V, 0.1 nA).

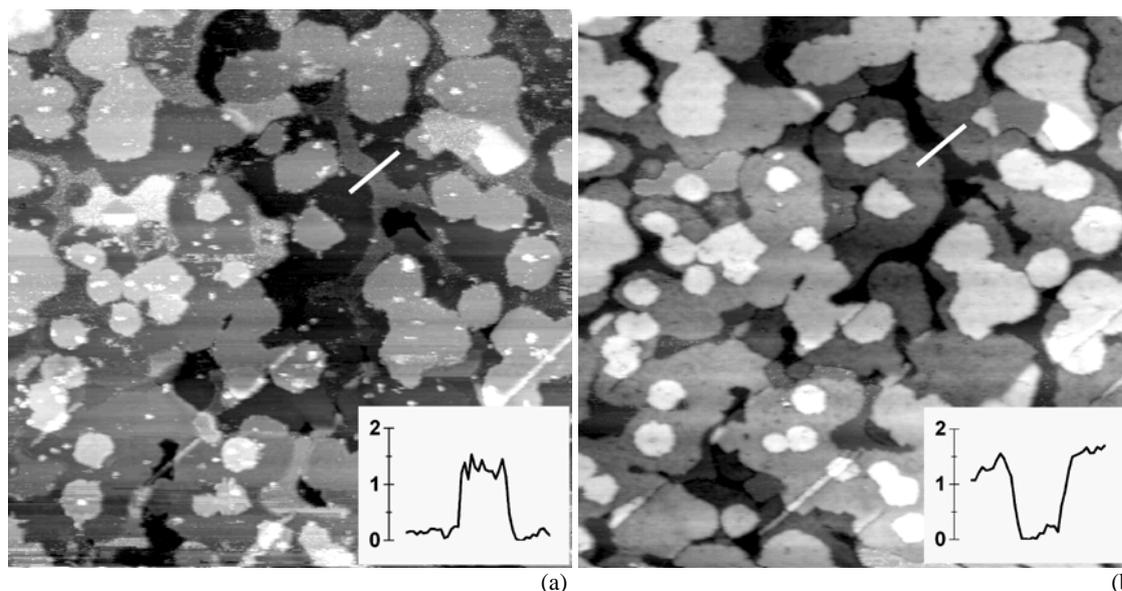


**Abb. 39** Kontraständerung durch einen Spitzeneffekt. Zwar unterscheiden sich die Tunnelspannungen der beiden Abbildungen. Das ist jedoch nicht der alleinige Grund für die Kontraständerung. (a) Starke Ausprägung der Defektstrukturen ( $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ ,  $-2 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). (b) Scheinbar glatte Oberfläche ( $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ ,  $-1.6 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ).

eine Folge unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften als eine Folge der Topografie ist. Eine typische Kontraständerung durch einen Spitzeneffekt zeigt die Abb. 39 ((a) bzw. (b)). In Abb. 39 (a) wird die Oberfläche in gleicher Weise wie in Abb. 38 (a) abgebildet. Die typischen Defekte auf den Inseln „1“, „2“ und „3“ sind sichtbar. Die Insel „1“ ist in der Mitte  $0.7 \text{ \AA}$  hoch, am Rand etwa  $1.1 \text{ \AA}$ . Deshalb wird der Rand der Insel „1“ heller abgebildet als die Insel selbst. Insel „2“ enthält  $\langle 110 \rangle$ -Stufenkanten, wie sie schon aus Abb. 38 (a) bekannt sind, und liegt maximal  $1.7 \text{ \AA}$  tief. Auf Insel „3“ ist ein rechteckiger Bereich mit Begrenzungen in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen eingeschlossen. Er liegt tiefer, als das ihn umgebende Ag-Substrat.

In Abb. 39 (b) erscheint die Oberfläche wesentlich glatter als in Abb. 39 (a). Feine Strukturen auf der Oberfläche werden nicht mehr aufgelöst und die Höhen der Inseln haben sich verändert. So haben die Inseln „1“ und „3“ eine gleichmäßige Höhe von  $1.7 \text{ \AA}$ . Insel „2“ liegt nur noch  $1 \text{ \AA}$  (anstatt  $1.7 \text{ \AA}$ ) tiefer als das Ag-Substrat. Die Spannungsabhängigkeit des RTM-Kontrastes wird in Kapitel 5.4 für geringfügig dickere CoO-Schichten diskutiert. Für den hier vorliegenden Fall geringer Bedeckung konnten bisher die elektronischen nicht von den topografischen Effekten getrennt werden. Es wird aber vermutet, daß Abb. 39 (b) die tatsächliche Topografie der Oberfläche besser widerspiegelt als Abb. 39 (a). Möglicherweise befinden sich die beschriebenen Defekte in Abb. 39 (a) nicht direkt an der Oberfläche, sondern an der Grenzfläche zwischen Substrat und CoO. Sie sind infolgedessen nur dann sichtbar, wenn Elektronen die oberste CoO-Lage durchtunneln. Diese Vorstellung befindet sich im Einklang mit der Aussage, daß der Kontrast in Abb. 39 (a) eher elektronisch dominiert ist. Ursachen für die Defektbildung könnten z.B. der nichtstöchiometrische Einbau von O oder die Bildung einer CoO-Ag-Oberflächenlegierung sein. Für dickere CoO-Schichten nimmt die Neigung zum Defekteinbau ab, wie weiter unten in diesem Kapitel für  $5 \text{ ML CoO}$  gezeigt wird (Abb. 41 (a)).

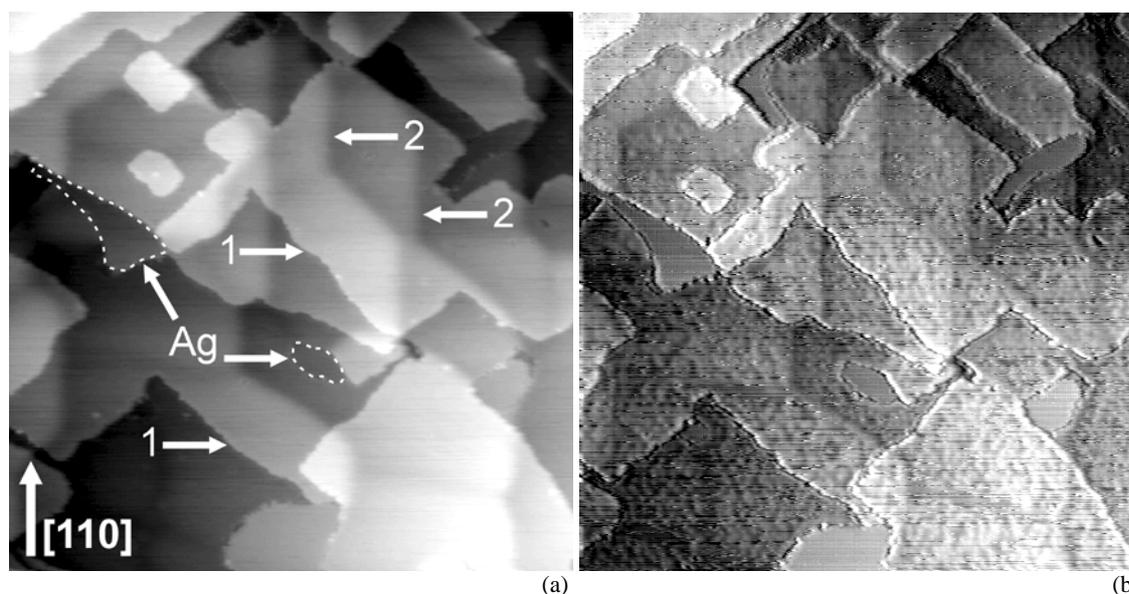
**Erhöhung der Bedeckung.** In Abb. 40 (a) ist eine Übersichtsmessung für  $3 \text{ ML CoO}$  dargestellt. Die CoO-Schicht ist relativ glatt, zeigt jedoch kein ideale Lage-für-Lage-Wachstum. Manche Teilbereiche zeigen ähnliche Defektstrukturen wie Abb. 39 (a). Obwohl die Oberfläche inzwischen vollständig mit CoO bedeckt sein sollte, existieren Ag-Inseln auf der Oberfläche. Sie können wiederum anhand ihrer geringeren Oberflächenrauigkeit und des



**Abb. 40** 3 ML CoO ( $1500 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). (a)  $-2.5 \text{ V}$ : CoO wird tiefer als Ag abgebildet. (b)  $+2.5 \text{ V}$ : CoO wird höher als Ag abgebildet. Die Höhenangabe der Profile bezieht sich auf  $\text{\AA}$ .

Kontrastverhaltens bei verschiedenen Tunnelspannungen identifiziert werden. Einerseits könnte Ag segregiert sein und auf CoO liegen. Andererseits könnte Ag aber auch segregieren und weiterhin Kontakt zum Substrat haben, so daß es eine mehrlagige Insel ausbildet, die von CoO umgeben ist.

Die Topografie der Oberfläche ist den RTM-Abbildungen an dieser Stelle nicht entnehmbar. Die Umpolung der Tunnelspannung beispielsweise führt zu einem Kontrastsprung in der RTM-Abbildung (Abb. 40 (a) bzw. (b)). In diesem Beispiel handelt es sich nicht um einen

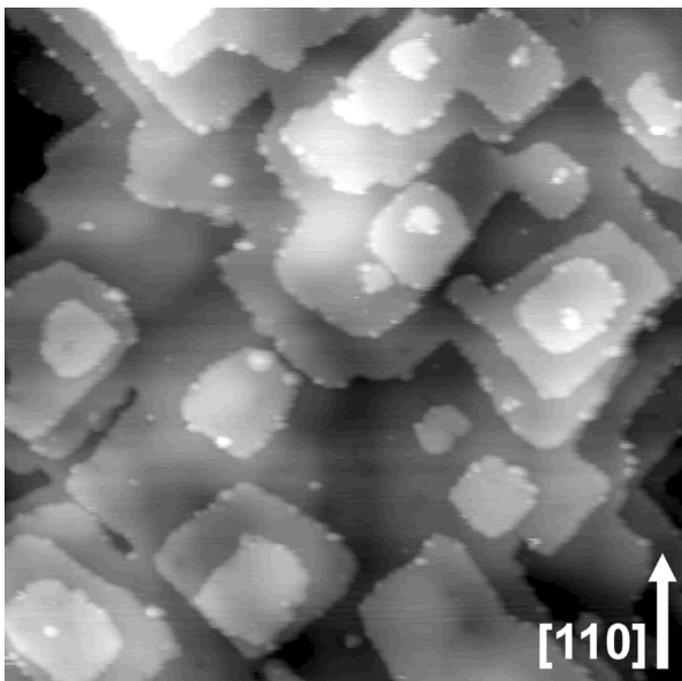


**Abb. 41** 5 ML CoO, aufgedampft bei  $470 \text{ K}$  ( $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). CoO-Schicht mit Stufenkanten in  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen („1“). Die CoO-Schicht legt sich wie ein Teppich über  $\langle 110 \rangle$ -artige Ag-Stufen. (a)  $-2.5 \text{ V}$ : Die Inseln aus segregiertem Ag (z.B. die gestrichelt umrandeten Bereiche) sind bei dieser Spannung kaum von CoO zu unterscheiden. (b)  $-1.5 \text{ V}$ : Deutlich sind glatte Bereiche (Ag-Inseln) von rauhen Bereichen (CoO) zu unterscheiden.

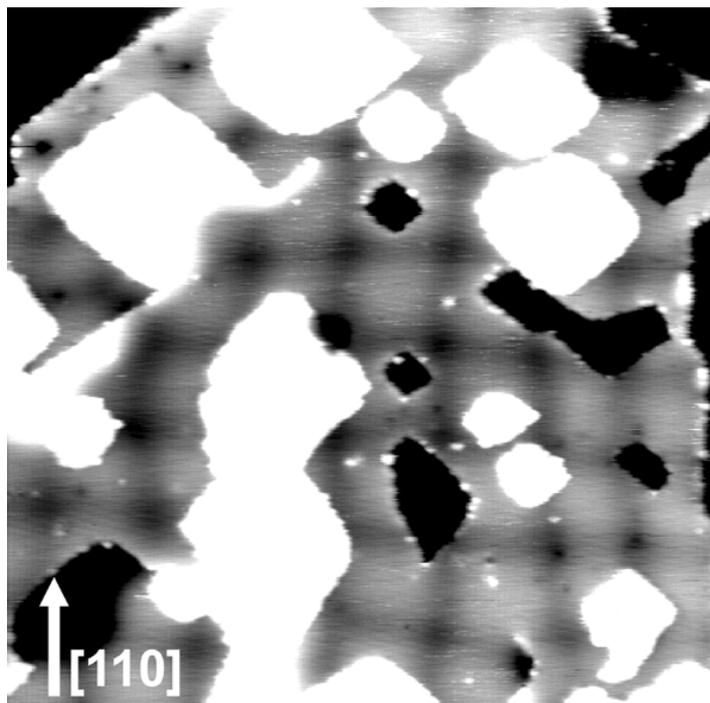
Spitzeneffekt. Abb. 40 (a) und (b) zeigen nahezu identische Probenbereiche. Bei genauem Vergleich der beiden Abbildungen sind viele Bereiche zu finden, in denen sich der Kontrast verändert hat. Die eingezeichneten Höhenprofile (Höhenangabe in Å) verdeutlichen die Kontraständerung. Das Profil verläuft jeweils entlang einer Linie, die auf CoO beginnt, eine langgestreckte Ag-Insel schneidet und wieder auf CoO endet. Für  $-2.5$  V Tunnelspannung liegt Ag scheinbar  $1.3$  Å höher, für  $+2.5$  V scheinbar  $1.5$  Å tiefer als CoO.

**5 ML CoO.** Die Erhöhung der Aufdampfmenge führt zu einer zunehmend besseren Ausrichtung der CoO-Stufenkanten in den  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen (Abb. 41). Die CoO-Lagen wachsen nahezu lagenweise auf. Bei negativen Tunnelspannungen sind fast keine Defekte auf der Oberfläche nachweisbar. Das deutet auf eine stöchiometrische CoO-Schicht hin. Erstaunlicherweise sind auch für 5 ML CoO noch Ag-Inseln auf der Oberfläche zu finden. Zwei davon sind in Abb. 41 (a) gestrichelt umrandet. Sie heben sich bei einer anderen Tunnelspannung besser von ihrer Umgebung ab (Abb. 41 (b)). Insbesondere bei  $-1.5$  V weisen die Ag-Inseln eine glattere Oberfläche als CoO auf. In Abb. 41 (b) ist zu erkennen, daß die CoO-Schicht noch immer nicht vollständig geordnet ist. Bei einer Tunnelspannung von  $-1.5$  V sind Defekte in der Schicht erkennbar. Bei  $-2.5$  V sind sie jedoch nicht sichtbar. Das könnte wiederum darauf hinweisen, daß die Defekte nicht in der ersten Lage der CoO-Schicht, sondern tiefer liegen. In Kapitel 5.4 wird noch ausführlich erläutert, weshalb es vernünftig ist anzunehmen, daß bei  $-2.5$  V die Information direkt von der CoO-Oberfläche, bei  $-1.5$  V hingegen eher aus tieferen Lagen kommt.

**10 ML CoO.** Die größte Aufdampfmenge betrug 10 ML Co und führte in Verbindung mit  $O_2$  zu 10 ML dicken CoO-Schichten (Abb. 42). Ag-Inseln waren für diese Aufdampfmenge nicht mehr nachweisbar. Es erforderte sehr viel Geduld, so dicke Oxid-Schichten überhaupt im RTM abzubilden und es gelang nur bei Tunnelspannungen unterhalb von  $-2.5$  V. D.h. es wurde ausschließlich aus den besetzten Valenzbandzuständen des Oxides getunnelt. Theoretisch ist die Abbildung oberhalb von  $+2.5$  V durch das Tunneln in die unbesetzten Leitungsbandzustände des Oxides denkbar, praktisch konnte jedoch (noch?) keine solche Abbildung gewonnen



**Abb. 42** 10 ML CoO, aufgedampft bei 470 K ( $800 \text{ Å} \times 800 \text{ Å}$ ,  $-3.5$  V,  $0.1$  nA). Die kleinen Cluster, die vorrangig an den Stufenkanten auftreten, sind von der Spitze abgeworfenes Material.



**Abb. 43** MOIRÉ-Muster auf CoO(100). Die Schicht wurde bei 470 K aufgedampft und 20 min bei 470 K weitergeheizt. Nach der Charakterisierung im RTM wurde die Probe nochmals für 25 min bei 580 K geheizt und dann erneut im RTM charakterisiert ( $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$ ,  $-2.5 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). Die Grauwerteskala der Abbildung wurde so gewählt, daß das MOIRÉ-Muster optimal zu erkennen ist.

werden. Für Tunnelspannungen zwischen  $-2.5 \text{ V}$  und  $+2.5 \text{ V}$ , d.h. im Bereich bzw. nahe der Bandlücke des Oxides, ist damit zu rechnen, daß die Spitze in die Oxid-Schicht hineinfährt (s. Kap. 5.4). Somit konnte in diesem Spannungsbereich keine Auflösung erwartet werden.

**MOIRÉ-Muster.** Durch zusätzliches Heizen kann die Ordnung der CoO-Schichten verbessert werden. Ein Indiz dafür ist die zunehmende Ausbildung regelmäßiger MOIRÉ-Muster (Abb. 43). Zwar bilden sich die regelmäßigen Maschen des MOIRÉ-Musters auch schon bei 470 K aus, die Ordnung der Schicht kann aber offensichtlich durch zusätzliches Heizen bei etwas höheren Temperaturen verbessert werden. MOIRÉ-Muster können nur dann entstehen, wenn eine dünne Schicht epitaktisch auf einem kristallinen Substrat aufwächst. Die MOIRÉ-Maschenweite ist durch die Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Schicht und durch die Orientierung der Schicht bezüglich des Substrates bestimmt. Ein Beispiel für ein relativ gut geordnetes MOIRÉ-Muster zeigt Abb. 43. Eine 6 ML dicke CoO-Schicht wurde in einem ersten Schritt nach der üblichen Präparation bei 470 K noch für weitere 30 min bei 470 K geheizt. Die anschließende Charakterisierung im RTM zeigte bereits eine verbesserte Qualität im Vergleich zu nicht zusätzlich geheizten Schichten. Während an der 5 ML dicken CoO-Schicht (Abb. 41 (b)) noch Defekte (in tieferen Lagen) nachweisbar waren, sind sie schon nach dem ersten Heizen nicht mehr zu finden. In einem zweiten Schritt wurde die Schicht für 20 min bei 580 K geheizt. Die Ordnung der Schicht konnte dadurch nicht mehr signifikant beeinflußt werden, jedoch prägte sich das MOIRÉ-Muster stellenweise deutlicher aus (Abb. 43). Es hat eine Maschenweite von nahezu  $100 \text{ \AA}$ . Das ist etwas mehr als die  $70 \text{ \AA}$ , die bei einer Gitterfehlpassung von  $-4.3 \%$  zwischen CoO und Ag zu erwarten wären. Die Lage des MOIRÉ-Musters weist darauf hin, daß es bezüglich des Ag-Substrates nicht verdreht ist.

Allerdings zeigt die Schicht nun an vielen Stellen die Tendenz aufzureißen und dadurch das Substrat freizulegen. Deshalb ist es günstiger, nicht oberhalb von etwa 470 K bis 500 K zu heizen. Ein Vergleich von Schichten, die sofort nach Beendigung des Aufdampfens abgekühlt worden waren, mit solchen, die noch für eine gewisse Zeit bei der Aufdampftemperatur von

470 K gehalten wurden, zeigt die Verbesserung der Schichtqualität mit zunehmender Nachheizzeit. Ein nachträgliches Heizen von mindestens 30 min ist sinnvoll.

**Teppich-Modus.** In der Literatur sind nur wenige Arbeiten zu finden, die sich überhaupt mit dem Wachstum von Schichten im Teppich-Modus befassen. Nicht zuletzt deswegen ist die Feststellung wichtig, daß sich CoO auch schon unterhalb von 1 ML im Teppich-Modus über die Substratstufen legt. In der folgenden Diskussion sollen die dazu vorliegenden Ergebnisse vorgestellt und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden.

Auf Ag(100) sind es vor allem die  $\langle 110 \rangle$ -artigen Substratstufen, die von CoO im Teppich-Modus bedeckt werden, da Ag-Stufen in  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen selten auftreten. Wegen der geringen Gitterfehlpassung wäre aus rein geometrischer Sicht die Ausbildung einer CoO- $\langle 110 \rangle$ -Stufe über der Ag- $\langle 110 \rangle$ -Stufe denkbar. Allerdings wäre die Stufenkante nur mit einer der beiden Ionensorten besetzt (vgl. Kap. 2.2.2). Die dadurch auftretenden COULOMB-Kräfte könnten der Grund dafür sein, daß die dünne Schicht die Ausbildung einer solchen Stufe vermeidet und sich stattdessen im Teppich-Modus über die Ag-Stufe legt.

Ganz ähnliche RTM-Resultate erhielten GLÖCKLER et al. [Glö96] an NaCl-Schichten auf Ge(100), welche bei 150 K aufgedampft wurden. Im RTM wurde die Probenoberfläche allerdings bei 300 K untersucht. In diesem Fall wurde die NaCl-Struktur der Schicht ( $a = 5.63 \text{ \AA}$ ) mit der Diamantstruktur des Substrates ( $a = 5.65 \text{ \AA}$ ) kombiniert. Zwar ist die Gitterfehlpassung mit etwa 0.5 % sehr klein, aber die Unterschiede in den Höhen der monoatomaren Stufen von NaCl und Ge(100) sind mit  $2.8 \text{ \AA}$  bzw.  $1.4 \text{ \AA}$  beträchtlich. Die relativ geringe Ge(100)-Stufenhöhe begünstigt sicher das Wachstum der NaCl-Schicht im Teppich-Modus, da mit zunehmender Stufenhöhe die zur Deformation der Schicht nötige Energie ansteigen müßte. GLÖCKLER et al. [Glö96] vermuteten, daß es für die NaCl-Schicht energetisch günstiger ist, sich in Stufennähe elastisch zu deformieren, anstatt scharfe Stufen auszubilden, die mit starken COULOMB-Kräften einhergehen. Sie befinden sich damit in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von SCHWENNICKÉ et al. [Sch93], die den Teppich-Modus zur Erklärung von SPA-LEED-Daten für 3 und 8 Doppellagen dicke Schichten bereits vorschlugen. In diesen Experimenten wurde NaCl bei 200 K aufgedampft und die Schicht nachfolgend bei 650 K geheizt. Die SPA-LEED-Daten nahmen SCHWENNICKÉ et al. zur Verringerung des DEBYE-WALLER-Faktors bei 80 K auf.

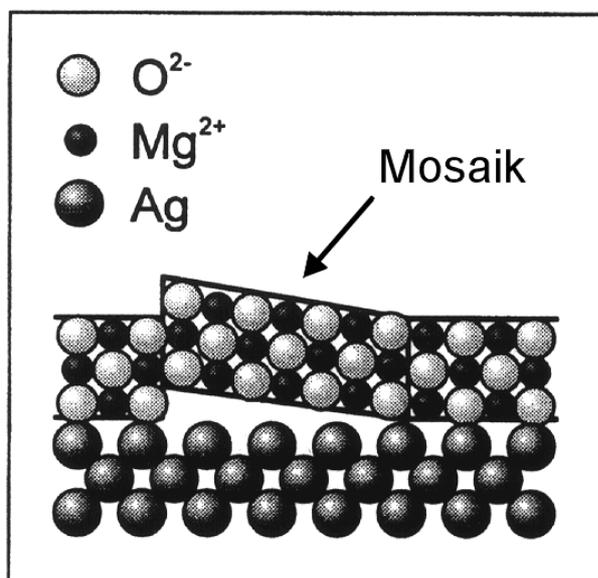
Aber nicht nur über so geringe Stufenhöhen wie  $1.4 \text{ \AA}$  wächst NaCl im Teppich-Modus hinweg, sondern auch über  $2.3 \text{ \AA}$  hohe Stufen auf Al(111) bei einer Aufdampftemperatur von 300 K, wie HEBENSTREIT et al. [Heb99] mittels RTM zeigten. Der Teppich-Modus ist also nicht unbedingt an große Stufenhöhendifferenzen zweier Materialien („vertikale Gitterfehlpassung“) gebunden, wie ursprünglich vermutet [Hen93].

Da CoO dem NaCl bezüglich Struktur und Bindung sehr ähnlich ist, ist für CoO an den  $2 \text{ \AA}$  hohen Ag-Substratstufen ein ähnliches Verhalten wie für NaCl an den Al-Stufen zu erwarten. Ein wichtiges Ergebnis der RTM-Messungen ist die Temperaturabhängigkeit des Wachstumsverhaltens an den Stufen. Bei 300 K und 390 K wächst die Co-O-Adsorbat-Struktur an der Ag-Stufe auf der unteren Terrasse. Es tritt kein Wachstum im Teppich-Modus auf. Erst bei 470 K konnte das für den Teppich-Modus charakteristische Überlappen der Substratstufen beobachtet werden. Das wird als weiteres Anzeichen dafür gewertet, daß die Bindung innerhalb der Co-O-Adsorbat-Struktur noch nicht der des geordneten, stöchiometrischen Oxides entspricht. Das Aufwachsen der CoO-Schichten im Teppich-Modus ist ein Hinweis auf die relativ starke Bindung innerhalb der Schichten verglichen mit der relativ schwachen Bindung der CoO-Schicht an das Ag-Substrat. Das Modell von SCHWENNICKÉ et al. [Sch93] beschreibt die Anpassung der NaCl-Schicht an das Ge(100)-Substrat in der Weise, daß sich NaCl weit weg von den Stufen glatt auf die Ge-Terrassen legt und daß es in der Nähe der Stufenkanten Bereiche bestimmter Länge und Verkippung in Bezug auf das Substrat ausbildet. Es ist qualitativ auch auf CoO/Ag(100) anwendbar. Wegen der Verkippung in Stufennähe, die der

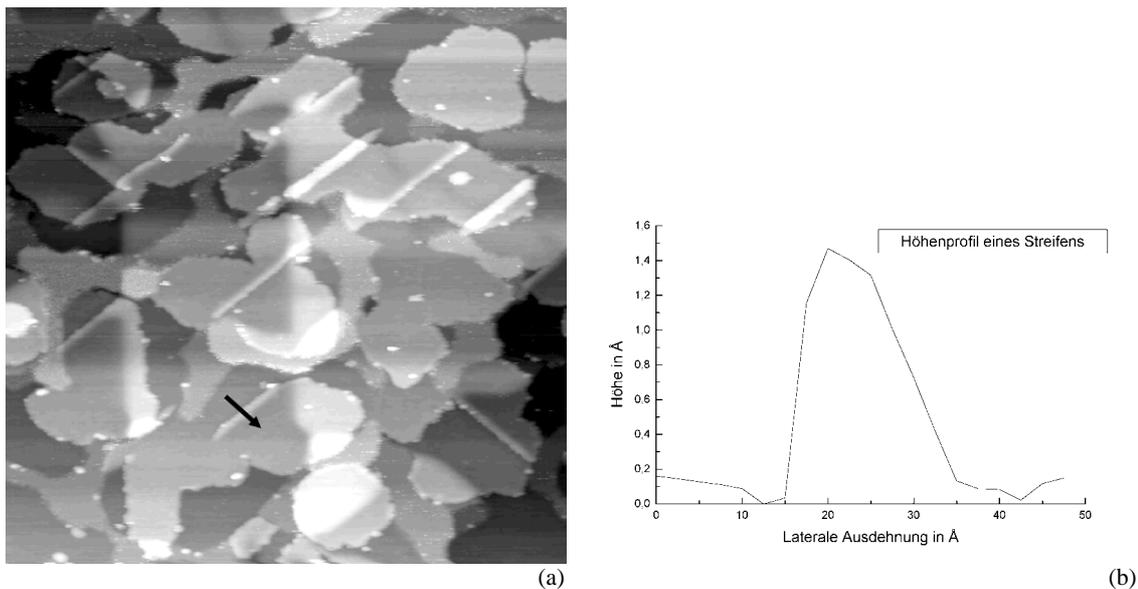
Bildung von Mosaiken mit (100)-Oberfläche gleichwertig ist, sollten im LEED-Bild Satellitenreflexe zu erwarten sein. Es gibt zwar erste Hinweise für das Auftreten von Satellitenreflexen in den vorliegenden Messungen. Ihre Lage konnte aber bislang nicht mit den Mosaikstrukturen in Zusammenhang gebracht werden. Weitere Experimente zur Bestimmung der Herkunft und Lage der Reflexe sind daher nötig.

WOLLSCHLÄGER et al. [Wol98] fanden Satellitenreflexe am System MgO/Ag(100). Jedoch sind das nicht die Satellitenreflexe in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, die analog zu CoO/Ag(100) zu erwarten wären, sondern erstaunlicherweise Satelliten in  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. MgO/Ag(100) ist CoO/Ag(100) bezüglich Präparation und Kristallstruktur-Parametern sehr ähnlich. Deshalb soll auf das Wachstum etwas genauer eingegangen werden. MgO wird durch Aufdampfen von Mg in O<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 350 K auf Ag(100) hergestellt. Die MgO-Schicht wächst unter diesen Bedingungen optimal (d.h. nahezu lagenweise) auf, wie aus den Intensitätsoszillationen des SPA-LEED-Spiegelreflexes geschlossen wurde. Bereits beim Aufdampfen einer Monolage tauchen die bereits erwähnten Satellitenreflexe auf. Sie entfernen sich mit zunehmender Elektronenenergie vom (00)-Reflex und werden deshalb Mosaiken zugeordnet. Es handelt sich um Mosaik, die in die vier  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen der Oberfläche verkippt sind. Durch die Profilanalyse des Spiegelreflexes und seiner Satelliten bei variierender Elektronenenergie wurde der Kippwinkel der Mosaik bestimmt. Er beträgt 3.9° bei 1 ML MgO, nimmt mit zunehmender Bedeckung ab und erreicht bei etwa 7 ML MgO mit 1.8° seinen Sättigungswert.

Weil Ag und MgO eine etwa identische Stufenhöhe aufweisen (Gitterfehlpassung 2.9 %), gehen WOLLSCHLÄGER et al. [Wol98] davon aus, daß die Stufen als Keimbildungszentren für Mosaik ausgeschlossen werden können. Zwar ist diese Argumentation nicht zwingend und die vorliegenden Untersuchungen an CoO/Ag(100) haben gezeigt, daß sich sehr wohl Mosaik an den Substratstufen ausbilden können. Aber dennoch stammen die Satelliten in den  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen tatsächlich nicht von diesen Mosaiken, weil diese Mosaik nämlich nur Satellitenreflexe in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen zur Folge haben könnten. Um die Bildung der gefundenen Mosaikstrukturen erklären zu können, geht das Modell von WOLLSCHLÄGER et al. [Wol98] davon aus, daß ab etwa 1 ML MgO benachbarte Inseln koaleszieren müßten. Dabei könnten jedoch Ionen gleichen Typs aufeinandertreffen, was energetisch äußerst ungünstig ist. Infolgedessen würde die Schicht unter Lösung von Bindungen zum Substrat eine Stufe auf der



**Abb. 44** Modell der Bildung von Mosaiken beim Wachstum von MgO auf Ag(100) (aus [Wol98]). Die in diesem Modell eingebaute Stufe liegt in einer  $\langle 010 \rangle$ -Richtung und ist abwechselnd mit Mg- und O-Ionen besetzt. Die Bildung einer Stufe in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist demgegenüber wesentlich unwahrscheinlicher, weil sie nur mit einer Ionensorte besetzt ist und starke COULOMB-Kräfte mit sich bringt.



**Abb. 45** 3 ML CoO auf Ag(100), aufgedampft bei 200°C ( $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$ ,  $-2.5 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). (a) Auf der Oberfläche treten helle Streifen in den  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen auf. (b) Höhenprofil quer über einen Streifen. Die Position und Richtung des Profilverlaufes ist in (a) durch einen Pfeil gekennzeichnet. Das Profil ist asymmetrisch.

Terrasse erzeugen und eine Konfiguration einnehmen, die der im Volumen von MgO ähnlich ist (Abb. 44). Dieses Modell ist plausibel, zumal die Bindung zum Substrat schwach ist verglichen mit der Bindung innerhalb der Schicht.

Systematische SPA-LEED-Messungen, wie sie WOLLSCHLÄGER et al. [Wol98] durch gleichzeitiges Aufdampfen und Vermessen der Reflexpositionen und -intensitäten durchgeführten, sind mit der vorhandenen Apparatur an CoO/Ag(100) nicht möglich. Zwar lassen sich mit großem zeitlichen Meßaufwand Reflexpositionen in Abhängigkeit von der Bedeckung bestimmen, aber die Reflexintensitäten sind für verschiedene Bedeckungen nicht miteinander vergleichbar, weil die SPA-LEED-Daten nicht während des Aufdampfens aufgenommen werden können.

Wenn auch nicht eindeutig gezeigt werden kann, ob die für MgO auf Ag(100) beobachteten Phänomene in gleicher Weise für CoO auf Ag(100) auftreten, so liefern doch die RTM-Messungen Hinweise darauf, daß die Erzeugung von Stufen in der CoO-Schicht auf glatten Ag-Terrassen stattfinden kann. Abb. 45 (a) zeigt die RTM-Messung einer 3 ML dicken CoO-Schicht. Deutlich zeichnen sich zahlreiche helle Streifen in den  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen ab, deren Ursache nicht in der Struktur des darunterliegenden Substrates liegt.

Die genauere Betrachtung des Höhenprofils im Bereich des Streifens (Abb. 45 (b)) zeigt auf der linken Seite einen steilen Anstieg und auf der rechten Seite einen weniger steilen Abfall. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist gerade jenes Überlappen der Schicht von der einen Seite über die Schicht auf der anderen Seite, wie es das Modell in Abb. 44 beschreibt. Möglicherweise reichen Größe und Dichte dieser Mosaik im Fall von CoO/Ag(100) nicht aus, um sie mittels SPA-LEED-Messungen nachweisen zu können. Für MgO jedenfalls ist bekannt, daß die Mosaikdichte für Schichten, die bei hohen Temperaturen (500 K) präpariert wurden, stark abnimmt [Wol99].

### 5.3.4 Wachstum bei 570 K

Wird die Substrattemperatur während des Aufdampfens auf 570 K erhöht, verschlechtert sich die Schichtqualität deutlich. Das Aufdampfen von 5 ML Co in O<sub>2</sub>-Atmosphäre führt zum dreidimensionalen Wachstum der CoO-Schicht. Hier nicht dargestellte RTM-Abbildungen zeigen, daß große Teile des Ag-Substrates infolgedessen unbedeckt bleiben. Die Oberfläche ist teilweise mit hohen Oxid-Clustern bedeckt und extrem rau.

Dreidimensionales Wachstum findet auch HEILER [Hei99a] mittels Photoelektronen-Spektroskopie an 15 ML dicken CoO-Schichten. Die Schichten wurden bei Substrattemperaturen zwischen 300 K und 600 K auf Ag(100) aufgedampft. Während sich die Spektren für 300 K bis 500 K nur wenig voneinander unterscheiden, weist das Spektrum für 600 K Merkmale auf, wie sie vom Spektrum des reinen Ag(100)-Substrates bekannt sind. Eine zusätzliche Struktur an der FERMI-Kante wird als metallische Co-Komponente gedeutet, obwohl die Auswertung der entsprechenden AUGER-Elektronen-Spektren eine Co-Verarmung der Schicht im Vergleich zu stöchiometrischem CoO ergibt. Dieser Widerspruch konnte auch im Rahmen der RTM-Experimente nicht geklärt werden. Jedoch weisen sowohl die RTM-Abbildungen als auch die Photoelektronen- und AUGER-Elektronen-Spektren auf schlecht geordnetes, nichtstöchiometrisches CoO hin, wobei zusätzlich möglicherweise metallisches Co vorliegt.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß die optimale Substrattemperatur für die Präparation glatter und defektarmer CoO-Schichten zwischen 390 K und 570 K liegen muß. Konkret wurde für 470 K gezeigt, daß auch dickere CoO-Schichten (bis zu 10 ML) nahezu zweidimensional aufwachsen und die stöchiometrische CoO(100)-Oberfläche ausbilden. Nachträgliches Heizen bei 470 K oder geringfügig höheren Temperaturen verbessert die Qualität der CoO-Schichten.

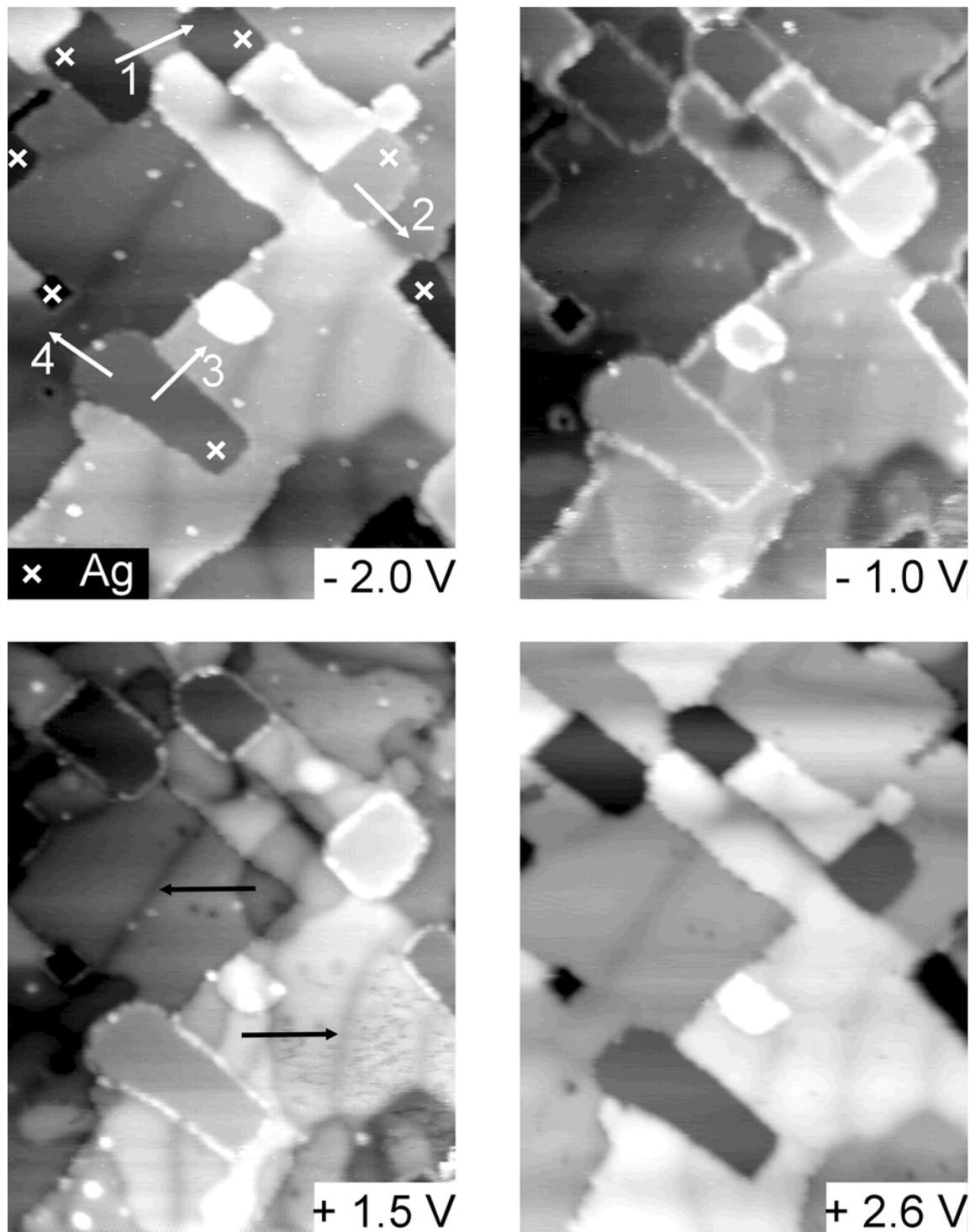
## 5.4 Spannungsabhängige RTM-Messungen an CoO

Bisher stand hauptsächlich die Morphologie der CoO-Schichten im Mittelpunkt der Betrachtungen. Es wurde aber bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß sich die Elektronenstruktur der Oxid-Schichten auf die Kontrastentstehung im RTM auswirkt. Werden die RTM-Abbildungen im Konstant-Strom-Modus als reine Topografie-Information angesehen, so kann das häufig zu Fehlinterpretationen führen. Das folgende Kapitel soll sich daher mit dem Einfluß der Elektronenstruktur auf den RTM-Kontrast befassen.

**Tunnelspektroskopie.** Die Aufnahme von Tunnelspektren an einem Punkt der Probe ist eine gute Möglichkeit zur Beschreibung der elektronischen Zustände einer Oberfläche, wie schon in Kapitel 3.2.4. erwähnt wurde. Mit der vorhandenen Tunnelelektronik konnten jedoch keine Spektren aufgenommen werden, die zuverlässige Informationen zur Elektronenstruktur hätten liefern können. Ein Grund dafür liegt in der Regelung zur automatischen Aufnahme der Spektren. Soll beispielsweise die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Tunnelspannung bei festem Tunnelabstand im Bereich von  $-3\text{ V}$  bis  $+3\text{ V}$  ermittelt werden, so wird automatisch nach der Aufnahme eines Spektrums für einen Meßpunkt die Spannung sprunghaft von  $+3\text{ V}$  auf  $-3\text{ V}$  zurückgefahren, bevor das Spektrum für den nächsten Meßpunkt aufgenommen wird. Dieses Regelungsverfahren führte bei den Messungen auf Oxid-Schichten regelmäßig zu starken Veränderungen an der Spitze und zu starken Instabilitäten in den Spektren. Ein weiterer Nachteil bestand darin, daß nur 40 Meßpunkte pro  $dI/dU$ -Spektrum aufgenommen werden konnten. Im Verlauf der vorliegenden Untersuchung mußte deshalb auf die Aufnahme von Tunnelspektren verzichtet werden. Im folgenden Abschnitt soll jedoch gezeigt werden, daß recht weitreichende Informationen zur Elektronenstruktur von CoO-Schichten auch durch eine andere RTM-Meßmethodik gewonnen werden können.

**Spannungsabhängige Rastertunnelmikroskopie.** Für die spannungsabhängige RTM werden jeweils Serien von RTM-Abbildungen bei stets gleichem Tunnelstrom, aber mit variierender Tunnelspannung aufgenommen. Jede einzelne Abbildung an einem festen Probenort wird im Konstant-Strom-Modus aufgenommen. Wie schon in Kapitel 3.4 erläutert wurde, wird bei Oxid-Schichten das gemessene Höhenprofil nicht allein durch die Geometrie der Oberfläche bestimmt, sondern ganz wesentlich durch deren Elektronenstruktur. Liegt beispielsweise eine CoO-Inseln isoliert auf dem Ag-Substrat, dann hängt die Höhe der Insel bzw. die Stufenhöhe im Konstant-Strom-Modus von der Tunnelspannung ab. Bei kleiner Tunnelspannung kann sie als Vertiefung, bei großer Tunnelspannung als Erhöhung abgebildet werden. Die Stufenhöhe hängt in charakteristischer Weise mit der Elektronenstruktur der CoO-Inseln zusammen. Es soll nachfolgend gezeigt werden, wie aus einer Serie von RTM-Abbildungen bei gleichem Tunnelstrom, aber variierender Tunnelspannung Aussagen zur Elektronenstruktur gewonnen werden können.

Eine Voraussetzung für eine geeignete Serie von Messungen ist eine Oberfläche, die teilweise mit CoO bedeckt ist, aber in einigen Bereichen noch Ag-Substrat unbedeckt läßt. Diese Bedingung wurde z.B. auch von einer Oberfläche erfüllt, die nominell bereits mit 5 ML CoO bedeckt ist. Zwar würde bei einem idealen lagenweisen Wachstum nicht zu erwarten sein, daß noch Ag-Bereiche unbedeckt bleiben, dennoch sind solche Bereiche zu finden. Prinzipiell könnte es sich auch um segregiertes Ag handeln, das auf CoO liegt. Es ist aber zu vermuten, daß es sich in diesem Fall um Ag mit direktem Kontakt zum Substrat handelt. Andere Abbildungen derselben Oberfläche zeigen nämlich gelegentlich auch Ag-Mehrfachstufen, deren Höhe reinem Ag-Substrat zugeordnet werden kann. Die Ag-Stufenhöhe zeigt in solchen Bereichen folgerichtig auch keine Spannungsabhängigkeit. Die folgenden Messungen wurden also an einer Oberfläche durchgeführt, auf der nur in geringem Maße Ag-Substrat unbedeckt vorliegt.



**Abb. 46** Serie von RTM-Abbildungen im Konstant-Strom-Modus an derselben Stelle der Oberfläche bei verschiedenen Tunnelspannungen ( $600 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). In der Abbildung oben links ist eingezeichnet, wo und in welcher Richtung Linienprofile der Oberfläche ermittelt wurden. 1: beginnt/endet auf Ag und geht über CoO hinweg, 2, 3, 4: beginnen auf Ag, enden auf CoO. Zur Orientierung sind die Ag-Bereiche durch ein Kreuz markiert.

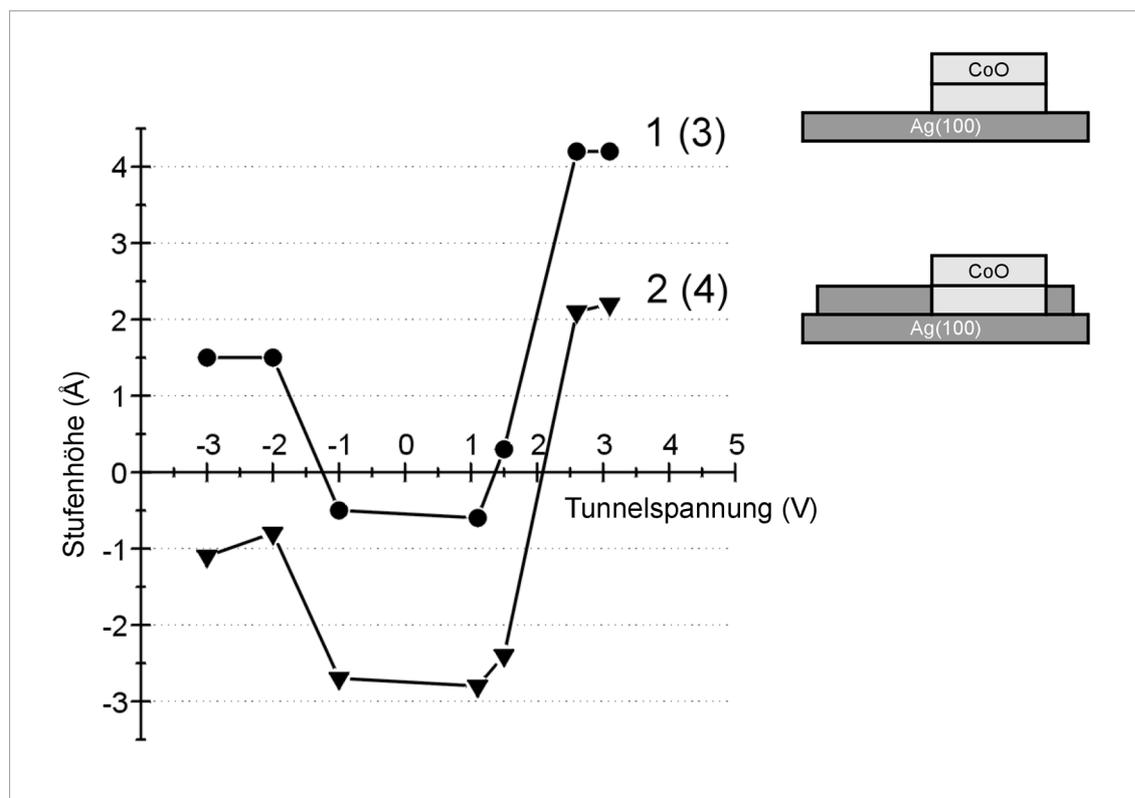
In Abb. 46 sind exemplarisch vier RTM-Messungen an dieser Oberfläche bei konstantem Tunnelstrom für die Tunnelspannungswerte  $U = -2.0 \text{ V}$ ,  $-1.0 \text{ V}$ ,  $+1.5 \text{ V}$  und  $+2.6 \text{ V}$  wiedergegeben, die aus einer Serie von sieben Messungen jeweils an derselben Probenstelle mit Spannungen im Bereich von  $-3 \text{ V}$  bis  $+3.1 \text{ V}$  stammen. Es fällt sofort auf, daß das Erscheinungsbild der vier Abbildungen nicht identisch ist. Mit der Tunnelspannung ändert sich auch der Bildkontrast. Beim Vergleich zwischen  $-2.0 \text{ V}$  und  $+2.6 \text{ V}$  hat sich der Kontrast an einigen Stellen sogar umgekehrt. Mit Sicherheit steht diese Kontrastumkehr nicht mit einer abrupten Änderung der Spitzeneigenschaften (Spitzeneffekt) in Zusammenhang, sondern sie kann durch die veränderten Tunnelbedingungen zwischen Spitze und Probe und die Elektronenstruktur der Probe erklärt werden. Das wird im folgenden gezeigt.

Eine Vorstellung von der „echten“ Geometrie der Oberfläche vermittelt nur die Abbildung für  $+2.6 \text{ V}$ , wie im folgenden noch ausführlich diskutiert werden wird. Die Oberfläche ist fast vollständig mit CoO bedeckt, mit Ausnahme der Bereiche, die in der Abbildung für  $-2 \text{ V}$  mit einem Kreuz gekennzeichnet sind. Es kann nicht an jeder Stelle des Bildes mit Sicherheit festgestellt werden, wie hoch die CoO-Schicht dort gerade ist. In der Abbildung sind reine CoO-Stufen und CoO-Stufen, die durch das Substrat vorgegeben sind, teilweise sehr kompliziert überlagert. Dennoch lassen sich einige CoO-Bereiche, die an Ag-Bereiche angrenzen, gut identifizieren und charakterisieren. Die unbedeckten Ag-Bereiche können als geometrische Referenz gegenüber dem Oxid angesehen werden. Es wird dann die „scheinbare“, also geometrisch und elektronisch beeinflusste, Stufenhöhe von CoO in Bezug auf das Substrat gemessen. Liegt CoO scheinbar höher als das Ag-Substrat, d.h. wird es heller abgebildet, so wird die Stufenhöhe mit positivem Vorzeichen angegeben. Dieser Fall trifft z.B. für das Linienprofil 1 der Abb. 46 zu, wo eine CoO-„Brücke“ zwischen zwei Ag-Bereichen als Erhöhung abgebildet wird. Liegt CoO scheinbar tiefer und wird dunkler abgebildet (Profil 2), erfolgt die Angabe der Höhe entsprechend mit negativem Vorzeichen.

In Abb. 47 wurde die Stufenhöhe von CoO gegen die angelegte Tunnelspannung aufgetragen. Die Auswertung der Stufenhöhe wurde für die Linienprofile 1 bis 4 vorgenommen. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeiten für Profil 1 und 3 bzw. für Profil 2 und 4 quasi identisch sind. Mit dem schon in Kapitel 3.4 (Abb. 12) vorgestellten Modell des Tunnelprozesses durch eine dünne Oxid-Schicht wird der Kurvenverlauf in Abb. 47 verständlich und es lassen sich wichtige Aussagen zur elektronischen Struktur der CoO-Schicht ableiten.

**Tunnelspannung unterhalb  $-2 \text{ V}$ .** Bei Spannungen unterhalb von etwa  $-2 \text{ V}$  können Elektronen aus dem Valenzband von CoO abfließen, durch die Vakuumbarriere tunneln und in unbesetzte Zustände der Spitze gelangen. Die CoO-Schicht müßte durch diesen Prozeß an Elektronen verarmen, wenn nicht Elektronen aus dem Ag-Substrat nachfließen würden. Dabei werden der Zu- und Abfluß der Elektronen durch die Beweglichkeit der Löcher im Valenzband von CoO bestimmt. Eine Verbiegung der Bandkanten kann nicht ausgeschlossen werden. Sie sollte aber aufgrund der geringen Schichtdicke von 2 bis 3 ML vernachlässigbar sein.

**Tunnelspannung zwischen  $-2 \text{ V}$  und  $-1 \text{ V}$ .** Durch die Verringerung der Tunnelspannung auf  $-2 \text{ V}$  bis  $-1 \text{ V}$  wird die Spitze sowohl über dem Substrat als auch über dem Oxid, allerdings in unterschiedlichem Maße, näher an die Oberfläche herangeführt. Über dem metallischen Substrat folgt die Abstandsänderung dem Zusammenhang zwischen Strom, Spannung und Abstand, wie er im Kapitel 3.2.2 hergeleitet wurde. Wird die Spannung kleiner, muß die Spitze näher an die Oberfläche herangeführt werden, damit der Strom konstant bleibt. Die Abstandsänderung der Spitze liegt demnach über dem Ag-Substrat weit unterhalb von  $1 \text{ \AA}$ . Die gesamte Stufenhöhenänderung von über  $2 \text{ \AA}$  wird also überwiegend von den elektronischen Effekten des Oxides verursacht. Die Spitze muß etwa  $2 \text{ \AA}$  näher an das Oxid heranbewegt werden, damit der Tunnelstrom konstant bleibt. Der Grund für dieses Verhalten kann nur darin liegen, daß das FERMI-Niveau der Spitze in diesem Spannungsbereich gerade die Valenzbandoberkante von CoO überstreicht. Die Elektronen „spüren“ deshalb nicht mehr nur



**Abb. 47** Stufenhöhe zwischen CoO und Ag als Funktion der Tunnelspannung. Negative Spannungen sind kennzeichnend für das Tunneln von Elektronen aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe. Die Datenpunkte stammen aus der Auswertung der Linienprofile in Abb. 46. Kreise entsprechen Profil 1 bzw. 3, Dreiecke entsprechen Profil 2 bzw. 4. Die Größe der Markierungen (Kreis bzw. Dreieck) entspricht etwa der Fehlerbreite der einzelnen Punkte. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten sind nur zur besseren Orientierung eingezeichnet. Rechts oben ist skizziert, welcher Oberflächen-Konfiguration die Kurven entsprechen.

die Vakuumbarriere, sondern zusätzlich ein Potential mit der Breite der Bandlücke von CoO im Ortsraum, welche der Dicke der CoO-Schicht entspricht. Da in der Bandlücke des Oxides keine Zustände existieren, können die Elektronen nur in freie Zustände des Ag-Substrates tunneln. Dadurch wird die Oxid-Schicht gewissermaßen unsichtbar und die Strukturen der darunterliegenden Lage bzw. der Grenzfläche werden abgebildet (Abb. 46,  $-1$  V).

**Tunnelspannung zwischen  $-1$  V und  $+1$  V.** Eine Erhöhung der Tunnelspannung bis auf etwa  $+1$  V ändert die Abbildungsbedingungen nur wenig, da sich das FERMI-Niveau der Spitze noch im Bereich der Bandlücke befindet.

**Tunnelspannung zwischen  $+1$  V und  $+2.6$  V.** Noch deutlicher wird die Grenzfläche für  $+1.5$  V. Die schmalen dunklen Streifen (s. Pfeile), die andeutungsweise in allen Bildern zu sehen sind, stellen wahrscheinlich Ansätze eines schlecht geordneten MOIRÉ-Musters dar, wie es in Kapitel 5.3.3 beschrieben wurde. Zusätzlich sind weitere Strukturen aus tieferliegenden Lagen zu sehen. Das Tunneln durch die Oxidschicht hindurch eröffnet einen Weg zur Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Oxid und Substrat. Das ist von großer Bedeutung, weil die Grenzflächeneigenschaften z.B. die Funktionalität von magnetoelektronischen Bauelementen bestimmen. Im vorliegenden Fall scheint die Grenzfläche rauher als die Oxid-Oberfläche zu sein.

Nach Überstreichen der Leitungsbandunterkante im Bereich von etwa  $+1$  V bis  $+2.6$  V können Elektronen aus den besetzten Spitzenzuständen durch die Vakuumbarriere tunneln, sich durch das CoO-Leitungsband bewegen und in unbesetzte Zustände des Ag-Substrates gelangen.

Die Spitze muß weit zurückgezogen werden, weil sonst der Tunnelstrom stark ansteigen würde. Die Stufenhöhenänderung beträgt nun 4.7 bis 5.0 Å und ist wiederum hauptsächlich durch die Elektronenstruktur von CoO verursacht.

**Tunnelspannung oberhalb von +2.6 V.** Die bei Spannungen größer als +2.6 V gemessene absolute Stufenhöhe der CoO-Schicht auf dem Ag-Substrat läßt mit einem Wert von etwa 4.2 Å vermuten, daß es sich um zwei Lagen CoO auf Ag(100) handelt. Bei ausschließlicher Zuhilfenahme der RTM-Messungen kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, daß die geometrische Stufenhöhe noch über der gemessenen liegt und die Schichtdicke vielleicht sogar 3 ML beträgt. Da die Bedeckung der Oberfläche aufgrund der Kalibrierung des Verdampfers mit einem Fehler von weniger als 20 % bekannt ist, kann diese Möglichkeit aber ausgeschlossen werden. Die Stufenhöhe kann aber nicht unterhalb des gemessenen Wertes liegen, weil für einen definierten Abstand der Strom über dem Oxid nie größer sein kann als über dem Ag-Substrat.

**Abstand der Tunnelspitze.** Unter der Annahme einer 2 ML dicken Oxid-Schicht können weitere Aussagen aus dem Kurvenverlauf in Abb. 47 gewonnen werden. Die Spitze bewegt sich nach dem Erreichen der Bandlücke vom Leitungsband her 4.7 bis 5.0 Å auf die Probe zu. Dadurch fließt der Tunnelstrom dann eigentlich zwischen Ag-Substrat und Spitze (durch das Oxid hindurch) und nicht mehr zwischen CoO und Spitze. Deshalb ergibt sich die tatsächliche Tunnelabstandsänderung durch Subtraktion der Oxiddicke (4.26 Å) zu nur noch 0.4 bis 0.7 Å. Die Spitze ändert ihren „tatsächlichen“ Tunnelabstand also nicht so drastisch, wie es zunächst scheinen mochte. Den Abstand zur Oxid-Oberfläche ändert die Spitze hingegen sehr wohl. Da die Spitze auch bei diesem geringeren Abstand noch mindestens 3 Å vom Oxid entfernt sein sollte, sollte der Abstand zur Oberfläche oberhalb von +2.6 V mindestens 7 bis 8 Å betragen haben. Das scheint eine vernünftige Abschätzung für den minimalen Tunnelabstand zu sein.

Es sei an dieser Stelle noch einmal auf die Abb. 12 im Kap. 3.4 verwiesen. Dort ist für +2.5 V 10 Å als Tunnelabstand  $d_1$  zum Oxid angenommen worden. Der Tunnelabstand  $d_2$  für +0.5 V beträgt dann, entsprechend der eben vorgestellten Messung, nur noch etwa 5 Å und der Tunnelabstand  $d_3$  etwa 7.3 Å.

**Einfluß der Potentialbarriere.** Beim Tunneln aus den Valenzbandzuständen ist der Tunnelabstand der Spitze effektiv etwa 2.7 Å geringer als beim Tunneln in die Leitungsbandzustände, wie der Abb. 47 entnommen werden kann. Mehrere Effekte können dafür verantwortlich sein. Zum einen sind die Tunnelbarrieren, die von den zum Tunnelstrom beitragenden Elektronen überwunden werden müssen, für die beiden Tunnelspannungspolaritäten verschieden hoch. Die Tunnelbarriere ist für die abfließenden CoO-Valenzbandelektronen höher als für die Elektronen, die aus der Tunnelspitze in das CoO-Leitungsband gelangen. Wenn aber die Barriere höher ist, dann muß sie entsprechend schmaler sein, damit der Tunnelstrom konstant bleibt. Dieser Effekt führt also dazu, daß die Spitze bei negativen Tunnelspannungen dichter über dem Oxid ist, als bei positiven Tunnelspannungen. Eine weitere wichtige Einflußgröße stellen die Zustandsdichten des Oxides im Bereich der beiden Bandkanten dar. Auch sie wirken sich im Konstant-Strom-Modus auf den Tunnelabstand aus. Aus der Überlagerung der beiden genannten Effekte ergibt sich die resultierende Tunnelabstandsänderung über dem Oxid. Es wäre interessant, mittels theoretischer Simulationen zu ermitteln, wie stark die beiden Anteile zur Abstandsänderung beitragen.

**Breite der Bandlücke.** Zwar ist die Kurve (Abb. 47) insgesamt asymmetrisch, aber wenn der starke Anstieg bzw. Abfall in dieser Kurve tatsächlich die energetische Lage der Bandkanten widerspiegelt, dann liegen die Valenzbandoberkante und die Leitungsbandunterkante etwa symmetrisch bezüglich der Spannung 0 V. Das bedeutet aber, daß die FERMI-Energie etwa in der Mitte der Bandlücke liegt. Außerdem kann die Breite der Bandlücke zu etwa 2 bis 3.5 eV abgeschätzt werden. Das liegt im Bereich des Literaturwertes von 2.5 eV [Van91]. Diese Übereinstimmung mag zunächst erstaunlich sein. Aber auch andere Autoren berichten, daß bereits dünne Schichten die elektronischen Eigenschaften von massiven

Kristallen aufweisen können. So ist beispielsweise für den Fall von 3 bis 4 ML dicken NiO-Schichten auf Ni(100) bekannt, daß ihre Elektronenstruktur mit der von massiven Kristallen vergleichbar ist [Kuh91]. Auch für eine NaCl-Doppellage auf Ge(100), um ein weiteres Beispiel für eine ionische Schicht anzuführen, zeigten Photoemissionsspektren bereits große Ähnlichkeit zu den Spektren massiver NaCl-Kristalle [Sch93]. Ähnliche Ergebnisse konnten daher auch von CoO-Schichten erwartet werden.

**Stufenkantenüberhöhung.** In Zusammenhang mit den spannungsabhängigen Messungen (Abb. 46) muß ein weiterer Effekt Erwähnung finden. Für  $-1$  V und  $+1.5$  V werden nahezu alle Stufenkanten stark überhöht abgebildet. Dies gilt in besonderem Maße für Stufen zwischen Ag und CoO. Die Überhöhung beträgt bis zu  $1 \text{ \AA}$  und ist nicht durch die Geometrie der Stufen zu erklären. Vermutlich handelt es sich um einen Effekt, der durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zustande kommt. Das scheint plausibel zu sein, da gerade für die Spannungen, für die der Effekt auftritt, der Spitze-Probe-Abstand am geringsten ist, wie weiter oben bereits erläutert wurde. Ähnliche Effekte an Stufenkanten wurden auch mittels dynamischer Rasterkraftmikroskopie an NaCl-Inseln auf Cu(111) beobachtet [Ben99]. Auch hier könnte die Ursache in der starken Spitze-Probe-Wechselwirkung liegen.

Wie zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt wurde, wäre es von Vorteil gewesen, „echte“ Tunnelspektroskopie an den isolierenden Oxid-Schichten durchzuführen. Aber auch durch die Aufnahme von spannungsabhängigen RTM-Abbildungen im Konstant-Strom-Modus waren schon weitreichende Aussagen zur Elektronenstruktur von CoO(100) und zum Kontrastverhalten im RTM möglich. Die Besonderheit der hier vorgestellten Messungen liegt darin, daß sie den Spannungsbereich zwischen  $-3$  V und  $+3.1$  V und damit die Bandstruktur unterhalb und oberhalb der Bandlücke umfassen. Bisher bekannte Arbeiten anderer Autoren betrachteten für ähnliche Systeme immer nur für den Fall positiver Tunnelspannungen, d.h. das Tunneln von Elektronen aus der Spitze in unbesetzte Leitungsbandzustände der Schicht oder des Substrates. Von VIERNOW et al. [Vie99] wurden z.B. die Tunnelspektren ( $dI/dU$  bzw.  $(dI/dU)/(I/U)$ ) von isolierenden CaF<sub>1</sub>- und CaF<sub>2</sub>-Schichten auf der metallischen Si(111)-Oberfläche für positive Tunnelspannungen gemessen und interpretiert. In den normalisierten Tunnelspektren  $(dI/dU)/(I/U)$  zeigen lokale Maxima die Position der Leitungsbandkante an.

Eine Erklärung für das Fehlen umfangreicher Ergebnisse bei negativen Tunnelspannungen könnte im geringeren Tunnelabstand bei gleichem Tunnelstrom zu finden sein. Je größer die Bandlücke der Oxid-Schicht ist, um so größer ist auch der Unterschied in der Tunnelbarrierenhöhe und damit der Abstandsunterschied zwischen beiden Tunnelspannungspolaritäten. Möglicherweise hat die Tunnelspitze bei negativen Spannungen bereits Kontakt zur Schicht und zerstört sie, während gleichzeitig die Abbildung bzw. Spektrenaufnahme bei positiven Spannungen noch möglich ist.

Ob und unter welchen Bedingungen es möglich ist, isolierende Schichten auf metallischen Substraten abzubilden, hängt von vielen Faktoren ab. Die Größe der Bandlücke, die Zustände nahe der Bandkanten, die Lage des FERMI-Niveaus und evtl. vorhandene Oberflächen-Zustände in der Bandlücke sind zu berücksichtigen.

**Ergänzung.** Jüngst wurde eine Arbeit von ROSENHAHN et al. [Ros99b] veröffentlicht, die sich mit dem Wachstum von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf Ni<sub>3</sub>Al(111) beschäftigt. In Übereinstimmung mit früheren Messungen anderer Autoren wiesen ROSENHAHN et al. die Bildung geordneter  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten für den Fall nach, daß der Oberfläche O<sub>2</sub> bei 1000 K angeboten wird.

In gleicher Weise wie in der vorliegenden Untersuchung wurde die Stufenhöhe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Inseln in Abhängigkeit von der angelegten Tunnelspannung bestimmt und in einer Kurve analog zu Abb. 47 aufgetragen. ROSENHAHN et al. beschränkten sich allerdings ebenfalls auf positive Tunnelspannungen ( $+1.2$  V bis  $+3.8$  V). Für Spannungen bis  $+2.1$  V ist die scheinbare Inselhöhe konstant, mit weniger als  $2.5 \text{ \AA}$  aber viel niedriger als zu erwarten war ( $5 \text{ \AA}$ ). Oberhalb von

+2.1 V wächst die scheinbare Inselhöhe und erreicht bei etwa +3 V die maximale Höhe von 6 Å. Diese Höhe kommt dem erwarteten Wert von 5 Å nahe.

Die Deutung des Kurvenverlaufs durch ROSENHAHN et al. erfolgte völlig analog zur vorliegenden Interpretation der Messungen an CoO(100)-Schichten auf Ag(100). D.h. ROSENHAHN et al. interpretierten den Kurvenanstieg als das Überstreichen der unteren Leitungsbandkante von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die 2.6 eV oberhalb des FERMI-Niveaus liegt. Zusätzlich wurde aus UPS-Messungen der Abstand zwischen dem FERMI-Niveau und der oberen Valenzbandkante bestimmt und daraus die Bandlücke von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu 7 eV abgeschätzt. Für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind von anderen Autoren bereits 7 bis 8.3 eV ermittelt worden. ROSENHAHN et al. konnten vermutlich die Lage der oberen Valenzbandkante nicht mit dem RTM bestimmen, weil dazu für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> negative Tunnelspannungen von mindestens -5 V bis -6 V nötig sind. Bei derartig großen Tunnelspannungen traten möglicherweise verstärkt Instabilitäten an der Spitze (oder am Oxid) auf, die die Abbildung des Oxides verhindert haben könnten. Insofern sind die Voraussetzungen für die Abbildung von CoO(100) auf Ag(100) günstiger, weil die Bandlücke viel kleiner ist und somit kleinere Tunnelspannungen zum Erreichen der Leitungs- oder Valenzbandzustände ausreichen.

## 5.5 RTM-Abbildung mit atomarer Auflösung

Zwar gibt es bereits einige RTM-Arbeiten zu dünnen isolierenden Schichten [Han94, Ber96b, Ber94a, Glö96, Vie99]. Aber nur für NaCl-Schichten auf Ge(100) [Glö96] bzw. auf Al(100) und Al(111) [Heb99] konnten die Oberflächen atomar aufgelöst werden. Außerdem ist es gelungen, die (100)-Spaltflächen von CoO [Cas99a] und NiO [Cas97] bzw. die (111)-Spaltflächen von UO<sub>2</sub> [Cas96] und die UO<sub>2</sub>(001)-Oberfläche [Mug99] bei höheren Temperaturen im RTM atomar aufgelöst abzubilden. Die geringe Zahl solcher Arbeiten ist ein Hinweis auf die großen Schwierigkeiten, die insbesondere mit der atomaren Abbildung solcher Oberflächen verbunden sind.

Die atomare Abbildung von Oxid-Schichten dient zum einen der Strukturaufklärung der Oxid-Oberfläche. Zum anderen kann aber die Abbildung der Oxide im allgemeinen und die atomare Auflösung im speziellen einen tieferen Einblick in die Kontrastentstehung bei der Rastertunnelmikroskopie geben. Sie ist gerade für Oxide mit großer Bandlücke noch nicht gut verstanden worden. RTM-Experimente mit verschiedenen Tunnelspannungen und -strömen können Aufschluß darüber geben, welche Tunnelbedingungen für atomar aufgelöste Abbildungen günstig sind und welche Werte die entsprechenden atomaren Korngattungen annehmen können. Durch verschiedene Spitzenzustände wird die Vielfalt der experimentell erhaltenen RTM-Abbildungen noch vergrößert. Bisher ist es nicht möglich, all diese Effekte im Rahmen einer einheitlichen Theorie zu interpretieren.

**Stabilität der Spitze.** Die Stabilität der Tunnelspitze während des Meßprozesses hängt nicht nur von ihrer Präparation, sondern wesentlich auch von der Präparation der Probe ab. Während die Spitzenqualität durch verschiedene Präparationsmethoden verbessert werden kann (s. Kap. 4.1.4), ist der Untersuchungsgegenstand, d.h. die Oberfläche, fest vorgegeben. Bei der Abbildung der reinen Metall-Oberflächen Au(111) und Ag(100) bleiben die Abbildungsbedingungen sehr stabil, wenn die Spitze durch Spannungspulse oder „sanften“ Kontakt mit der Oberfläche erst einmal in einen Zustand mit guter Auflösung gebracht worden ist. Es wurde beobachtet, daß die Abbildung von Oxid-Schichten mit fest gebundenem Sauerstoff, d.h. durch Koadsorption bei 500 K hergestellte Schichten, meist ebenso stabil wie bei den reinen Metallen verlief. Allerdings mußte mehr Geduld aufgebracht werden, bevor die Abbildung überhaupt gelang. Eine Spitze, die sich bei Übersichtsmessungen sehr stabil verhält und Stufen relativ scharf abbildet, muß nicht zwangsläufig für atomare Auflösung geeignet sein. Vielmehr muß sie durch langes Scannen, durch vorsichtig hergestellten Kontakt zur Oberfläche oder durch wiederholte Spannungspulse bis zu  $\pm 10$  V erst in diesen Zustand gebracht werden. Diese Prozedur dauerte oft mehrere Stunden. Ist die Spitze allerdings erst einmal so präpariert, daß mit ihr atomare Auflösung möglich ist, dann ist dieser Zustand seinerseits recht stabil. Meistens mußte der Tunnelstrom sehr klein gehalten werden. Schon Ströme wenig größer als 0.1 nA führen in der Regel zu starken Instabilitäten und zum Verlust der Auflösung.

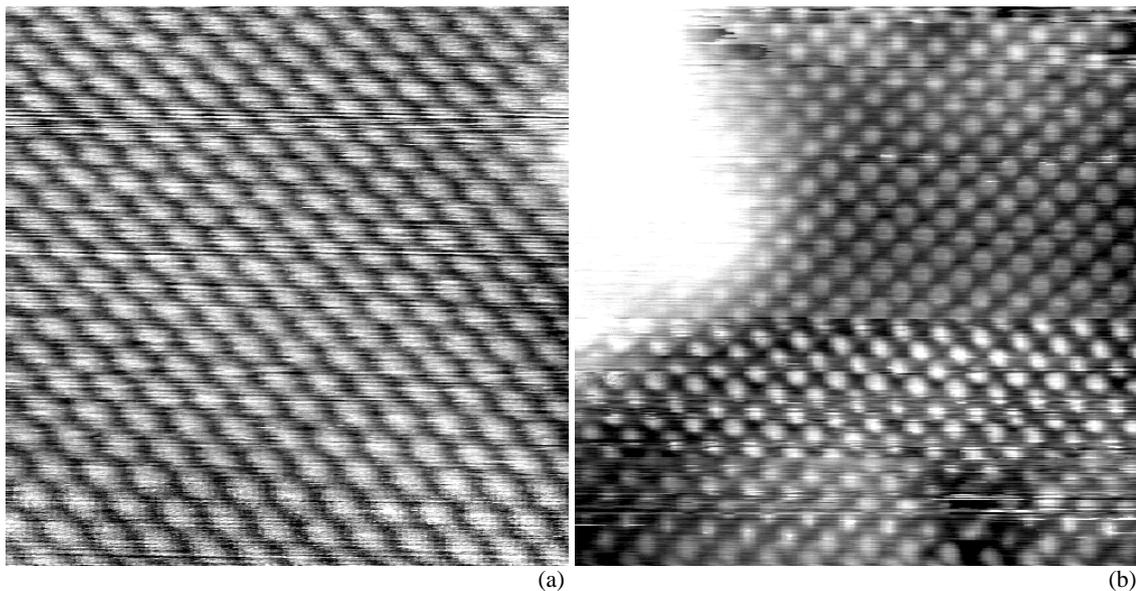
Große Instabilitäten traten generell auf, wenn die Schichten bei 300 K bis 400 K präpariert wurden. In der sich ausbildenden Co-O-Adsorbat-Struktur sind die O-Atome vermutlich weniger fest gebunden, so daß sie durch den Einfluß der Spitze von der Probe desorbieren und an der Spitze adsorbieren können. Die Folge dieses Übergangs von O-Atomen sind Kontrastsprünge im RTM-Bild. Ein Beispiel dafür wurde bereits in Kap. 5.3.1 anhand eines nicht atomar aufgelösten Übersichtsbildes (Abb. 27 (b)) gezeigt.

Ebenso drastisch wirken sich Änderungen am Spitzenapex aber auch auf atomar aufgelöste Bilder aus, wie schon frühere Arbeiten zeigten. So werden beispielsweise auf der p(2×2)-NiO(111)-Oberfläche mit einer metallischen W-Spitze die O-Ionen, hingegen nach der Anlagerung von O an den Spitzenapex die Ni-Ionen als Erhöhungen abgebildet [Ven94]. Die

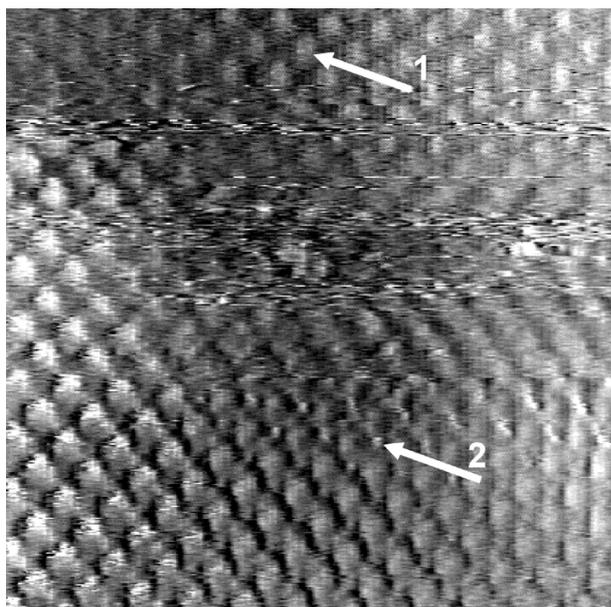
Autoren folgen bei der Interpretation der Ergebnisse der Argumentationsweise von RUAN et al. [Rua93], denen es durch reversible Manipulation des Spitzenapex, d.h. durch Adsorption und Desorption eines O-Atoms, gelungen ist, zwischen den Ni- und O-Atomen auf der Ni(110)-(2×1)O-Oberfläche zu unterscheiden. Sehr häufig hat jedoch eine Änderung an der Spitze den Verlust der atomaren Auflösung zur Folge, wie z.B. für die Abbildung von oxidiertem Ni(100) [Bäu91, Wi91] berichtet wird. In beiden Veröffentlichungen wird davon ausgegangen, daß die Spitzenänderungen wiederum durch O induziert wurden. Unter Berücksichtigung solcher Effekte ist es schwierig, atomar aufgelöste Abbildungen richtig zu interpretieren.

**RTM-Bilder mit atomarer Auflösung.** In einigen wenigen Fällen war es möglich, unter stabilen Bedingungen auf dicken Schichten atomare Auflösung zu erzielen. Während jedoch Übersichtsmessungen an den Oxid-Schichten fast ausschließlich mit hohen Tunnelspannungen erzielt wurden, kann keine eindeutige dazu Aussage gemacht werden, welches die günstigste Tunnelspannung für den Erhalt atomar aufgelöster Messungen ist. Atomar aufgelöste Abbildungen wurden sowohl bei Spannungen von  $-2$  V als auch für Spannungen von  $-1.4$  V oder  $-0.4$  V (Abb. 48 (a), (b)) erzielt. In seltenen Fällen konnten atomare Strukturen auch bei kleinen positiven Spannungen sichtbar gemacht werden.

Anhand der RTM-Messungen kann keine schlüssige Erklärung dafür gegeben werden, weshalb atomare Auflösung tendenziell eher für kleine Spannungen erzielt wurde. Die folgende Betrachtung kann aber zu einem qualitativen Verständnis beitragen. Schon im Modell von TERSOFF und HAMANN (Kap. 3.2.2) zeigte sich, daß atomar aufgelöste Bilder nur für geringe Tunnelabstände zu erwarten sind. Die Korrugation der Oberflächenzustandsdichte nimmt erst nahe der Oberfläche Werte an, die mit dem RTM meßbar sind. Ein geringer Tunnelabstand führt aber gleichzeitig dazu, daß die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zunimmt. Anders ausgedrückt, die Wellenfunktionen von Probe und Spitze beeinflussen sich gegenseitig. Außerdem nimmt bei geringen Tunnelabständen der Einfluß des Bildkraftpotentials zu. Das Maximum der zu durchtunnelnden Potentialbarriere liegt dadurch viel niedriger als das Vakuumniveau ([Che93], S. 56). Damit ändern sich die Bedingungen am Tunnelübergang grundlegend. Die Beschreibung eines solchen Tunnelübergangs kann nur im Rahmen geeigneter theoretischer Modelle erfolgen. Es existiert jedoch bisher kein Modell, welches alle



**Abb. 48** 5 ML CoO auf Ag(100). (a) Die atomare Korrugation beträgt etwa  $0.3$  Å ( $50$  Å  $\times$   $50$  Å,  $-1.5$  V,  $0.1$  nA). (b) Die atomare Korrugation im unteren Bildteil beträgt bis zu  $0.7$  Å ( $60$  Å  $\times$   $60$  Å,  $-0.4$  V,  $0.9$  nA).



**Abb. 49** 5 ML CoO auf Ag(100), aufgedampft bei 200°C ( $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ ,  $-0.1 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ). Möglicherweise sind in dieser RTM-Abbildung beide Atomsorten sichtbar. Zu der atomaren Spezies, wie sie im oberen Bildteil zu sehen ist („1“), kommt im unteren Bildteil evtl. die zweite atomare Spezies („2“) hinzu.

beschriebenen Effekte für isolierende Oxid-Oberflächen berücksichtigt.

Die RTM-Abbildungen einer defektfreien CoO(100)-Oberfläche zeigen ein quadratisches Gitter mit einem Abstand benachbarter Maxima von etwa  $3 \text{ \AA}$  (Abb. 48 (a), (b)). Dieser Abstand stimmt etwa mit der Gitterkonstante von CoO überein. Demnach wird nur eine atomare Spezies abgebildet, d.h. entweder Co- oder O-Atome, obwohl beide Atomsorten nebeneinander auf der Oberfläche vorliegen. Allein anhand der RTM-Abbildungen kann nicht entschieden werden, ob es sich bei den Helligkeitsmaxima um Co- oder O-Ionen handelt.

Für NiO und CoO gibt es im Zusammenhang mit RTM-Messungen an (100)-Spaltflächen bereits LSDA+U-Rechnungen, die die Unterscheidung atomarer Spezies auf diesen Oberflächen prinzipiell zulassen [Dud97, Cas99a]. Danach würden bei positiven Tunnelspannungen Co-Atome abgebildet werden, weil die Elektronen von der Spitze in unbesetzte Co-3d-Zustände tunneln. Bei negativen Tunnelspannungen würden O-Atome abgebildet werden. Allerdings kann diese Aussage auf den vorliegenden Fall wegen der erwähnten ungewöhnlichen Tunnelbedingungen (s. Abb. 48 (a) und (b)) nicht einfach übertragen werden.

**Gleichzeitige Abbildung beider Atomsorten.** Ungeklärt ist bisher, ob es möglich ist, beide Atomsorten gleichzeitig abzubilden. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung enthält nur eine einzige Aufnahme einen Hinweis auf die gleichzeitige Abbildung der zweiten Atomsorte (Abb. 49). Bei der Interpretation der Messung ist allerdings große Skepsis angebracht. Schließlich könnte es sich auch um einen Spitzeneffekt handeln. Eine Erklärung für die atomare Auflösung in Abb. 49 kann nicht gegeben werden. Bei einer Tunnelspannung von  $-0.1 \text{ V}$  müßten die Elektronen normalerweise durch das Oxid hindurchtunneln. Stattdessen wird es aber atomar abgebildet. Möglicherweise führt eine nichtmetallische Spitze zu einem sehr kleinen Tunnelabstand mit einer starken Spitze-Probe-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung könnte die Form der Potentialbarriere im Vakuum und die elektronischen Zustände von Spitze und Probe beeinflussen und so auch für kleine Tunnelspannungen zur Abbildung des Oxides führen.

M. R. CASTELL [Cas99b] berichtete von ähnlichen RTM-Abbildungen mit atomarer Auflösung an NiO(100)-Spaltflächen. Eine eindeutige Interpretation war jedoch auch auf dieser Oberfläche nicht möglich. Die Beantwortung der Frage, ob die gleichzeitige Abbildung beider Atomsorten möglich ist, steht also noch aus.

## 5.6 Defektstrukturen auf dünnen CoO-Schichten

Defekte beeinflussen die chemischen oder elektronischen Eigenschaften von Oberflächen und können sie sogar dominieren. Für katalytische Reaktionen sind sie von beträchtlicher Bedeutung, weil Defekte als Adsorptionsplätze für Gase fungieren können. Zu den zahlreichen spektroskopischen Methoden, die Aufschluß über die elektronische Natur der Defekte geben, bildet die RTM eine gute Ergänzung, weil sie die Struktur der Defekte im Realraum abbildet. Atomar aufgelöste RTM-Messungen bilden die Voraussetzung für die Strukturaufklärung von Defekten auf der CoO-Oberfläche. Gleichzeitig können Defekte an der Oberfläche die RTM-Abbildung selbst beeinflussen, wenn sie Zustände in der Bandlücke des Oxides erzeugen, wie im folgenden Beispiel. MCKAY und HENRICH [McK85] untersuchten z.B. die Elektronenstruktur von Oberflächendefekten auf NiO(100)-Spaltflächen. Sie erzeugten gezielt O-Leerstellen durch den Beschuß mit Ar-Ionen. Dadurch bildete sich ein 1.5 eV breites Oberflächen-(Defekt-)Leitungsband in der Bandlücke aus.

**Defekte in CoO und auf CoO(100).** Nach OK et al. ([Ok68, Ok69], zit. nach [Wei98]) kann CoO im Kristallinneren sowohl an Co- als auch an O-Atomen verarmt sein. Stöchiometrisches CoO wird bei erhöhten Temperaturen zunehmend p-leitend durch die Ausbildung von Co-Leerstellen [Mac89]. Co kann auf den Zwischengitterplätzen diffundieren.

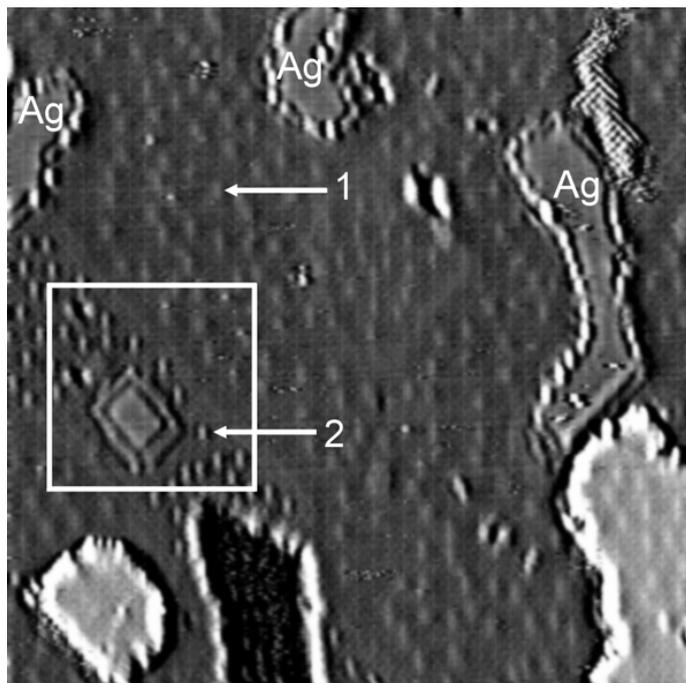
MACKAY und HENRICH [Mac89] führten ähnliche Untersuchungen wie auf NiO(100) auch auf CoO(100) durch. Wiederum sind es vor allem O-Ionen, die durch den Beschuß mit Ar-Ionen entfernt werden. Infolgedessen entstehen zwei verschiedene O-Spezies an der Oberfläche. Sie haben unterschiedliche Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten von O<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>O. Das unterstreicht ihre Bedeutung für katalytische Reaktionen an der Oberfläche.

**Defekt-Abbildung im RTM.** In den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 wurde bereits erwähnt, daß sich bei Substrattemperaturen von 300 K bzw. 390 K defektreiche Co-O-Adsorbat-Strukturen bilden (z.B. Abb. 35 und Abb. 37 (a)). Die runden Inseln in Abb. 35 zeigen charakteristische Defektstrukturen (die im Übersichtsbild allerdings nicht zu erkennen sind). Bei besserer Auflösung im RTM kann gezeigt werden, daß es sich um Defekte auf atomarer Skala handelt und daß diese sich bereits bei 300 K zufällig auf der Oberfläche bewegen. Im folgenden Abschnitt sollen diese Defekte näher charakterisiert werden.

Bevor die Defekte nun mit atomarer Auflösung gezeigt werden, sei zur besseren Orientierung zunächst noch einmal ein Übersichtsbild mit den Defektstrukturen angeführt (Abb. 50). Das Übersichtsbild ist quasi atomar aufgelöst. Die Spitze befindet sich demnach in einem Zustand, der ideal zur Charakterisierung der Defekte im RTM ist. Es lassen sich bereits im Übersichtsbild zwei verschiedene Defekte unterscheiden. Sie zeichnen sich durch ihre unterschiedliche Kontrastschärfe und -stärke aus.

Die schrittweise Verkleinerung des abgebildeten Oberflächen-Bereiches bringt die atomaren Strukturen von Abb. 51 (a) und (b) hervor. Es handelt sich um den in Abb. 50 markierten Bildausschnitt. Bei der rechteckigen, strukturlosen Insel handelt es sich um eine Ag-Insel. Sie ist von der Co-O-Adsorbatstruktur umgeben. Die Änderung des Kontrastes gegenüber Abb. 50, die vor allem am Defekt „2“ (Vertiefung) zu sehen ist, wird einer modifizierten Tunnelspitze zugeschrieben. Auf atomarer Skala konnte nachgewiesen werden, daß sich beide Defekte bei 300 K bewegen. Es war aufgrund stabiler Abbildungsbedingungen möglich, Bilder im Abstand von 60 s (Abb. 51 (a), (b)) bzw. auch im Abstand von 30 s aufzunehmen. Für noch kürzere Meßzeiten ging die Auflösung verloren.

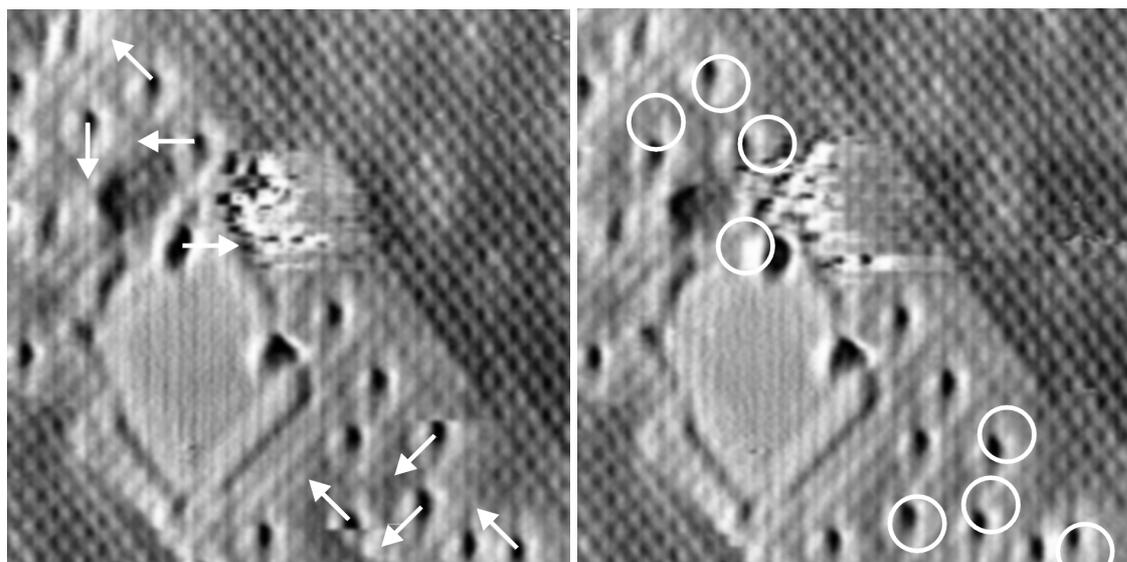
Die Defekte bewegen sich schnell genug, um während der Aufnahme eines Bildes ihre Position zu verändern. Dadurch entstehen für große Meßzeiten Artefakte im Bild. Prinzipiell können einige Defekte doppelt, einige gar nicht und einige nur teilweise abgebildet werden. Ein



**Abb. 50** 2 ML Co, aufgedampft bei 390 K in  $O_2$ -Atmosphäre ( $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ ,  $-2 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). Es bilden sich zwei typische Defektstrukturen aus, die sich durch verschiedene Kontrastschärfen auszeichnen (1, 2). Vereinzelt treten Ag-Inseln auf.

wichtiger Anhaltspunkt für eine geeignete Meßzeit pro Bild sind die nur teilweise abgebildeten Defekte. Ihre Zahl, und damit die Zahl der anderen Artefakte, nimmt mit kürzerer Meßzeit pro Bild ab. Für Meßzeiten von 60 s sind sie nur noch selten zu finden.

Abb. 51 (a) und (b) zeigen zwei aufeinanderfolgende Bilder aus einer Serie von Bildern, in der die Defektbewegung genauer untersucht wurde. Im Vergleich beider Bilder haben sich sechs der markierten Defekte (Typ „2“) entlang atomarer Reihen auf nächste Nachbarplätze bewegt und zwei im Winkel von  $45^\circ$  dazu auf zweitnächste Nachbarplätze (wahrscheinlich über zwei nächste Nachbarplätze hinweg). Das deutet darauf hin, daß die Aktivierungsenergie für die



**Abb. 51** Defektbewegung auf der Co-O-Adsorbat-Struktur ( $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ ,  $-2 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). Die Defekte bewegen sich innerhalb des Beobachtungszeitraums auf nächste und übernächste Nachbarplätze. Der zeitliche Abstand zwischen der RTM-Abbildung (a) und (b) beträgt etwa 60 s. (a) Die Pfeile kennzeichnen die Richtung, in die sich die Defekte bewegen müssen, um die neuen Positionen in (b) zu erreichen. (b) Die Kreise markieren jene Positionen, die die Defekte in (a) innehatten. Es ist zu erkennen, wie weit und in welche Richtung die Defekte sich bewegt haben.

Defektbewegung zwischen Positionen nächster Nachbarn relativ gering ist.

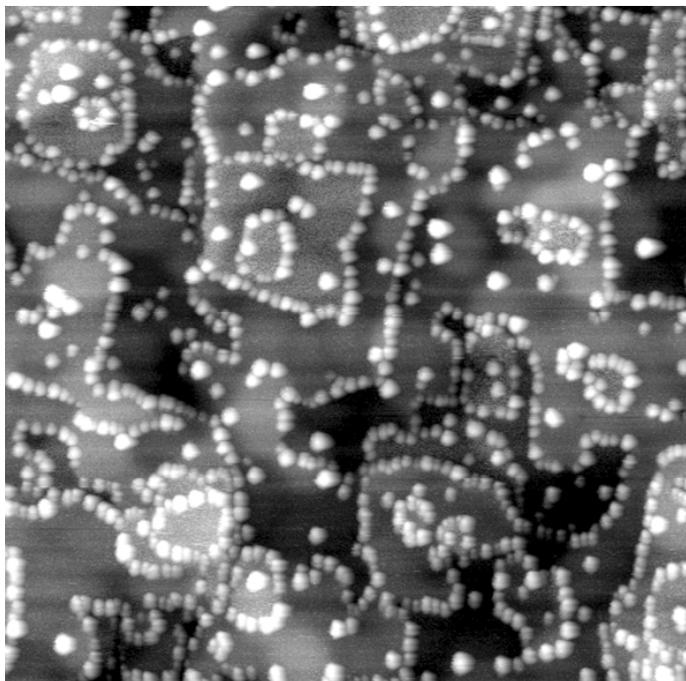
Die Defekte vom Typ „1“ sind in Abb. 51 (a) und (b) im rechten oberen Bildteil zu sehen. Sie bewegen sich scheinbar in ähnlicher Weise wie der Defekttyp „2“. Es sei angemerkt, daß für die Analyse der Defektbewegung aus den Einzelbildern Videofilme zusammengestellt wurden. Die Zuhilfenahme dieser Videofilme erleichterte die Auswertung der „quasi“ dynamischen Messungen beträchtlich.

Die chemische Natur der Defekte konnte durch die vorliegenden Untersuchungen nicht geklärt werden. Defekttyp „1“ hat seine Ursache möglicherweise eher in der Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen der Co-O-Adsorbatstruktur und Substrat. Das äußert sich darin, daß statt scharf lokalisierter Defekte eine Modulation der Oberfläche über mindestens zwei atomare Abstände nachweisbar ist. Defekt „2“ legt durch seine scharfe Lokalisation die Vermutung nahe, daß es sich entweder um ein Adsorbat handelt (möglicherweise eine O-Spezies) oder um einen Oberflächendefekt (z.B. eine Leerstelle).

## 5.7 Auf dem Weg zum Modellkatalysator

Auf einige der glatten CoO(100)-Oberflächen, die unter optimalen Bedingungen präpariert worden waren, wurde zusätzlich metallisches Co aufgedampft. Als Beispiel seien 0.1 ML Co auf einer 5 ML dicken CoO-Schicht angeführt (Abb. 52). Wie zu erwarten war, bilden sich wegen der großen Gitterfehlpassung dreidimensionale Co-Cluster aus. Sie befinden sich bevorzugt an CoO-Stufen. Die wenigen Cluster auf den Terrassen sind in der Tendenz größer als die Cluster an den CoO-Stufen. Insgesamt ist die Größenverteilung der Cluster sehr eng.

Das System Co auf CoO (auf Ag(100)) kann als Modell für einen Katalysator dienen. Es würde sich anbieten, auf dieser Oberfläche zukünftig ähnliche Adsorptionsexperimente durchzuführen, wie sie z.B. von FREUND et al. [Fre93] u.a. für CO auf Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)/NiAl(110) vorgestellt wurden.



**Abb. 52** 5 ML CoO + 0.1 ML Co auf Ag(100) (1500 Å × 1500 Å, -1.9 V, 0.1 nA).

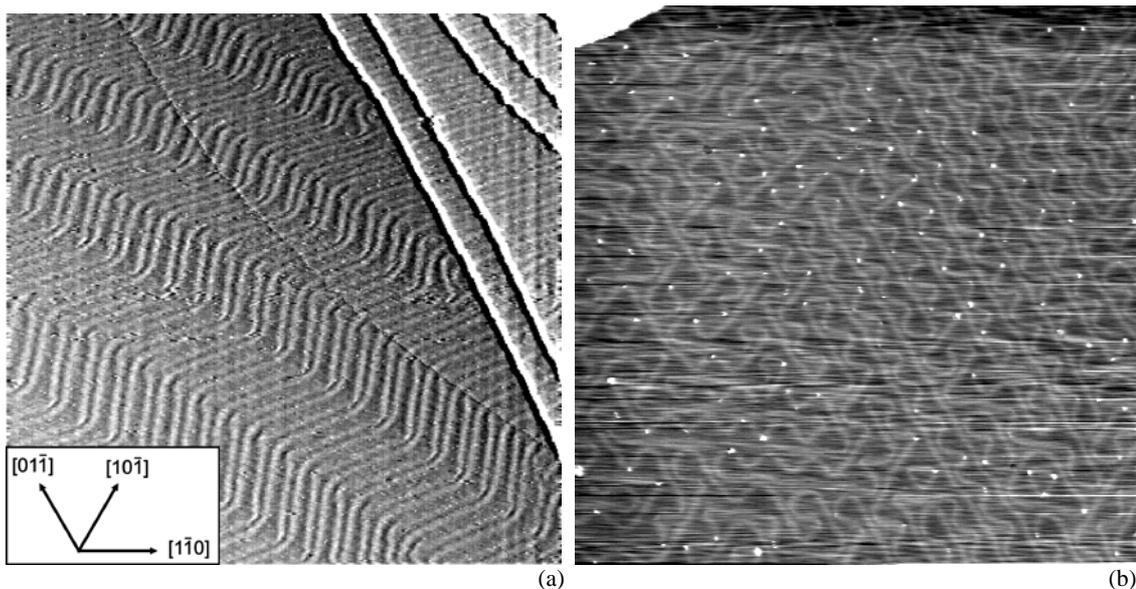
Die Eigenschaften der CoO-Co-Oberfläche können gezielt verändert werden. Einerseits läßt sich die Rauigkeit bzw. Inseldichte der CoO-Schicht durch die Wahl geeigneter Wachstumsparameter vorgeben. Dadurch kann andererseits die Dichte der Co-Cluster eingestellt werden. Die Größe der Co-Cluster läßt sich über die Co-Aufdampfmenge regulieren.

Die für Co gemachten Aussagen lassen sich auch auf andere Metalle erweitern. Je nach angestrebter katalytischer Reaktion kann das Metall, das auf die CoO-Trägerschicht aufgedampft werden soll, nahezu frei gewählt werden. Das Wachstum anderer Metalle auf CoO wird sich aber im allgemeinen vom Co-Wachstum auf CoO unterscheiden. Co wurde in der vorliegenden Untersuchung nur deshalb gewählt, weil es zur Präparation der CoO-Schichten sowieso eingesetzt wurde. Experimente mit Ag-Clustern auf CoO werden derzeit vorbereitet, da Ag auf einem Trägermaterial einen Katalysator zur Herstellung von Ethylenoxid darstellt ([Hen91], S. 533).

## 6 Wachstum von Co und CoO auf Au(111)

### 6.1 Charakterisierung der Au(111)-Oberfläche

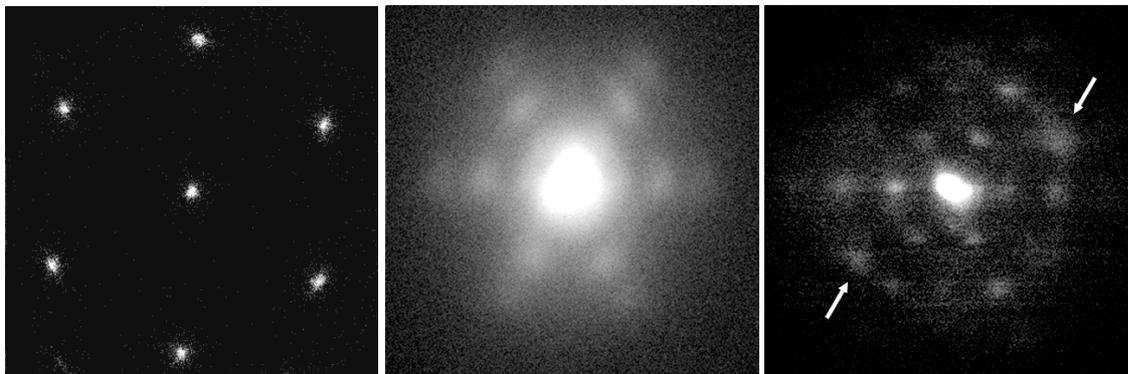
Die saubere Au(111)-Oberfläche bildet unterhalb von 865 K die bekannte  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktionsstruktur aus [Hua90]. Bereits vor mehr als 10 Jahren wurde diese Oberfläche mit LEED, RHEED und TEM eingehend untersucht, um die geometrische Struktur der Oberfläche zu ermitteln ([Har85] und weitere Referenzen darin). Die Interpretation der LEED-Daten führte zu einem Modell, wonach drei um  $120^\circ$  gegeneinander verdrehte Domänen überlagert sind, wobei für die Struktur der einzelnen Domänen eine rechteckige  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion angenommen wurde [Van81]. Auf der Grundlage der LEED-Daten konnten auch erste Modelle für die atomare Struktur der Rekonstruktion entwickelt werden. In der Arbeit von HARTEN et al. [Har85] werden diese Ergebnisse mittels hochauflösender Helium-Atom-Streuung im wesentlichen bestätigt. Zusätzlich konnte aus diesen Messungen ein verbessertes atomares Modell der Rekonstruktion abgeleitet werden. Erst die Abbildung der Oberfläche mit dem RTM konnte endgültig beweisen, daß das aus einer Beugungsmethode gewonnene atomare Modell richtig ist [Wöl89]. Es sei angemerkt, daß HALLMARK et al. [Hal87] mit der Au(111)-Oberfläche erstmals eine hexagonal dicht gepackte Metall-Oberfläche atomar aufgelöst haben. Eine RTM-Abbildung der  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion zeigt Abb. 53 (a). Diese Rekonstruktion wird auch als „herringbone“- oder „chevron“-Rekonstruktion bezeichnet [Bar94]. Die vorliegenden Messungen an der sauberen Au(111)-Oberfläche befinden sich in Übereinstimmung mit früheren Veröffentlichungen [Wöl89, Bar90], auf die auch für eine detaillierte Beschreibung der Au(111)- $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion verwiesen sei. Auf weitere Arbeiten in Zusammenhang mit dieser Oberfläche sei an dieser Stelle nur hingewiesen [Har85, Elb87, Nar92, Hua90, San91, Fuj97a, Fuj97b, Mur98, Che98, Lan89, Fuj99].



**Abb. 53** (a)  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche ( $1200 \text{ \AA} \times 1200 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.1 \text{ nA}$ ). Auf der Oberfläche wechseln sich Bereiche mit fcc- und hcp-artiger Stapelung ab. Diese Bereiche werden durch Oberflächen-Partialversetzungen, entlang derer die Atome nahezu auf Brückenplätzen sitzen, voneinander getrennt. (b) Modifizierte Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche ( $1200 \text{ \AA} \times 1200 \text{ \AA}$ ,  $-0.9 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ).

**Modifizierte Rekonstruktion.** Es wurden Wachstumsexperimente auf zwei verschiedenen Au-Kristallen durchgeführt. Auf einem der beiden Kristalle trat neben der normalen  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche zusätzlich eine modifizierte Form der Rekonstruktion auf (Abb. 53 (b)). Diese Rekonstruktion bedeckt etwa 30 % der Oberfläche, ist aber nicht statistisch über die gesamte Oberfläche verteilt, sondern vielmehr nur in einem bestimmten Probenbereich zu finden. Auch HANNEMANN [Han93] berichtete bereits davon. Die Ursache für das Auftreten dieser Rekonstruktion konnte nicht vollständig geklärt werden. Es liegt aber die Vermutung nahe, daß es sich um einen Effekt handelt, der durch die lokale Verunreinigung des Kristalls hervorgerufen wird. Denn es ist festzustellen, daß sich in allen Ellenbogen der Rekonstruktion Fremdatome befinden. Es ist bekannt, daß eine ähnliche Rekonstruktion z.B. durch die Adsorption von Alkalimetall-Atomen (Na, K) induziert werden kann [Bar94]. Das ist als Hinweis darauf zu werten, daß Fremdatome prinzipiell derartige Modifikationen der Rekonstruktion hervorrufen können. Die RTM-Messungen wurden auf Probenbereichen mit normaler „herringbone“-Rekonstruktion durchgeführt. In späteren Experimenten wurde dann der zweite Kristall mit ausschließlich ungestörter Rekonstruktion eingesetzt.

**LEED.** Ein LEED-Übersichtsbild der sauberen Au(111)-Oberfläche ist in Abb. 54 (a) zu sehen. Zusätzlich zu den Hauptreflexen treten Überstrukturreflexe auf, die von der  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche erzeugt werden (Abb. 54 (b), (c)). Auf der Probe mit stellenweise modifizierter Rekonstruktion treten zusätzliche Reflexe im LEED-Bild auf. Sie sind Ausdruck der veränderten Periodizität und Richtung der modifizierten gegenüber der normalen Rekonstruktion. Es konnte jedoch bislang kein eindeutiges Modell zu ihrer Beschreibung erhalten werden.



**Abb. 54** LEED-Bilder von Au(111). (a) Übersichtsbild mit dem (00)-Reflex im Zentrum und den Reflexen 1. Ordnung. (b) Hochaufgelöstes Bild der Umgebung des (00)-Reflexes mit den Überstrukturreflexen der normalen Rekonstruktion. (c) Hochaufgelöstes Bild der Umgebung des (00)-Reflexes mit Überstrukturreflexen der normalen und zusätzlichen Reflexen der gestörten Rekonstruktion (z.B. s. Pfeile).

**Reaktion mit Sauerstoff.** Bekanntlich adsorbiert O erst bei hohen Temperaturen und Drücken auf Au. MARRE [Mar92] konnte bei einem  $O_2$ -Angebot von 1000 L bei 300 K mittels AES keinen gebundenen Sauerstoff auf der Oberfläche nachweisen. HEILER [Hei99a] setzte die Au-Oberfläche einem  $O_2$ -Angebot von 200 L bei 300 K und 350 K aus und stellte keine Änderung der Photoelektronen-Spektren fest.

HUANG et al. [Hua96] präparierten Oberflächen bei Temperaturen oberhalb von 700°C und  $O_2$ -Partialdrücken von 1 bar. Mittels RTM zeigten sie, daß unter diesen Bedingungen O adsorbiert und zu einer starken Modifizierung der „herringbone“-Rekonstruktion führt. Die modifizierte Rekonstruktion ist sehr stabil und der Sauerstoff relativ fest gebunden. Die Präparationsbedingungen im Rahmen der vorliegenden Untersuchung,  $p(O_2) = 1 \times 10^{-6}$  mbar und  $T < 300^\circ C$ , lassen jedoch keine Adsorption von O auf der Au-Oberfläche erwarten.

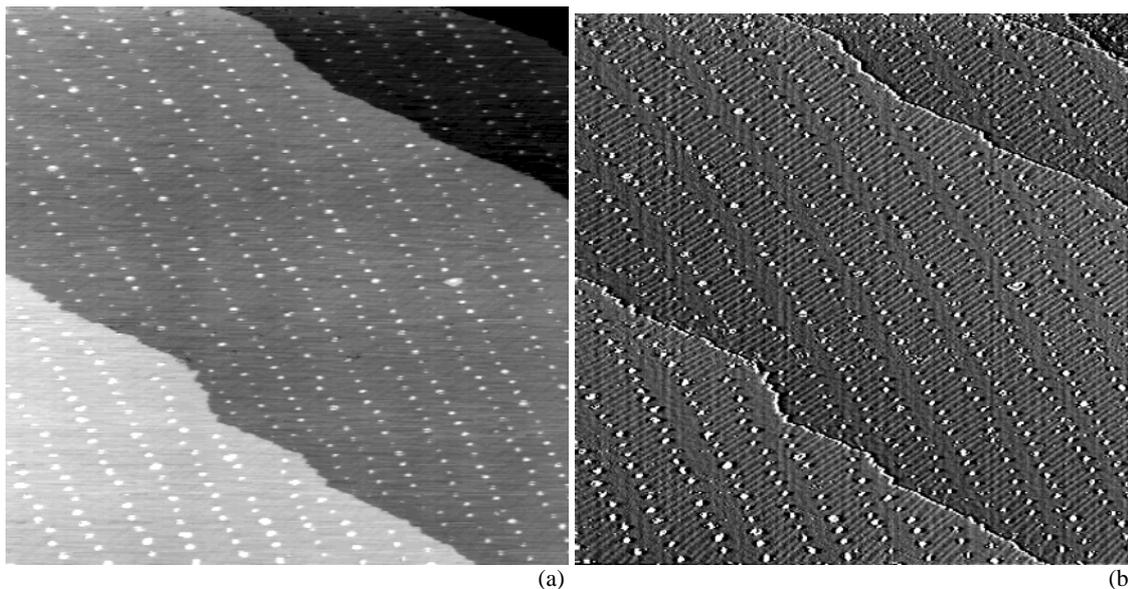
## 6.2 Co auf Au(111)

Das epitaktische Wachstum von reinem Co auf Au(111) ist allgemein von großem Interesse, weil dieses System eine ferromagnetische Schicht mit einem inerten, nichtmagnetischen Substrat kombiniert [All90, Voi91, Spe95]. Dennoch soll die Untersuchung dieses Systems nicht allzu großen Raum einnehmen, weil der Schwerpunkt auf den Oxiden liegt. Zur Interpretation der vorliegenden Meßergebnisse konnten Veröffentlichungen zum System Co/Au(111) [Voi91, Wol92a, Töl97] und zum System Ni/Au(111) (Cha91b, [Cha91a, Han93, Möl96b]) herangezogen werden. Da sich Ni und Co in ihren Gitterkonstanten (fcc-Struktur) um weniger als 0.6 % unterscheiden ( $a_{\text{Ni}} = 3.52 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Co}} = 3.54 \text{ \AA}$ ) und die Oberflächenenergien mit etwa  $2.4 \text{ Jm}^{-2}$  bzw.  $2.5 \text{ Jm}^{-2}$  [Vit98] kaum voneinander abweichen, sollte für Co ein ähnliches Wachstumsverhalten wie für Ni zu erwarten sein. Wie im folgenden gezeigt wird, trifft diese Vermutung nur bedingt zu.

**Geringe Bedeckung.** Viele Co-Inseln sind schon bei Bedeckungen von etwa 0.03 ML zwei Monolagen hoch. Diese Feststellung wird durch Experimente von TÖLKES et al. [Töl97] bestätigt. Mittels Streuung thermischer Heliumatome wiesen TÖLKES et al. bereits ab 0.02 ML den Beginn des Wachstums in Co-Doppellagen nach. Ni hingegen wächst bis zu 0.3 ML meist einlagig und erst oberhalb von 0.3 ML in Doppellagen [Cha91b].

Co nukleiert wie Ni in den Ellenbogen der „herringbone“-Rekonstruktion und bildet deshalb eine regelmäßige Anordnung von Inseln aus. Das ist in Abb. 55 (a) für eine Bedeckung von 0.1 ML Co zu sehen. Die „herringbone“-Rekonstruktion des Au-Substrates bleibt auch nach der Nukleation zwischen den Co-Inseln erhalten (Abb. 55 (b)).

Als Ursache für die Nukleation an speziellen Plätzen der Rekonstruktion wurde zunächst eine höhere Bindungsenergie der adsorbierten Atome in diesem Bereich angenommen, so daß diffundierende Atome „eingefangen“ werden. Das erklärt jedoch nicht, weshalb z.B. Al, Cu, Ag oder Au keine Nukleation an bevorzugten Plätzen auf dieser Oberfläche zeigen. MEYER et al.



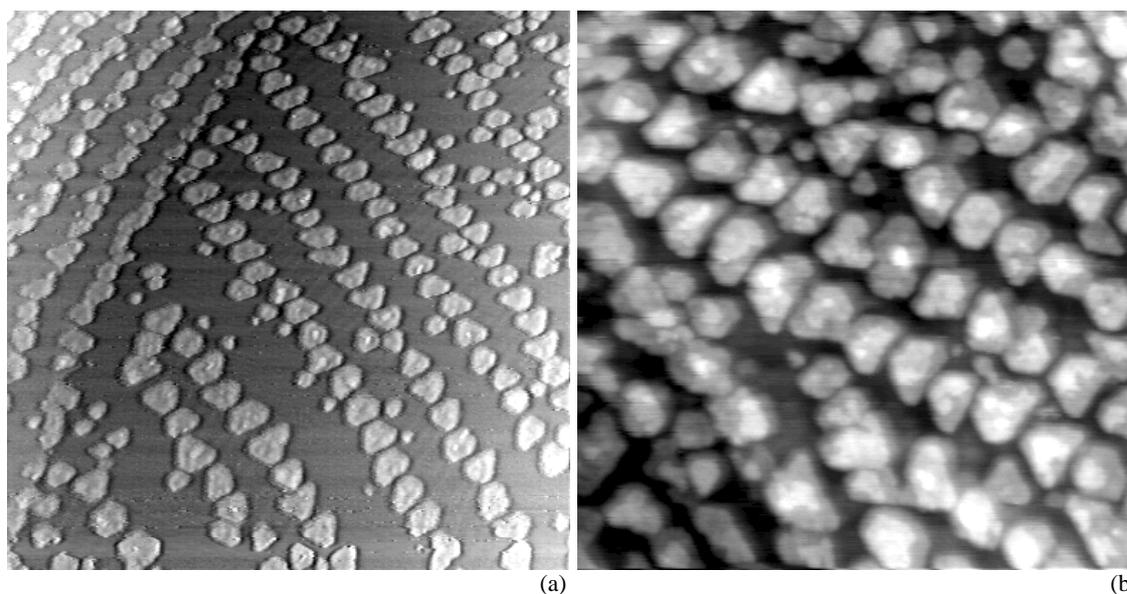
**Abb. 55** 0.1 ML Co auf Au(111) ( $1800 \text{ \AA} \times 1800 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ). (a) Die doppellagigen Co-Inseln ordnen sich in regelmäßigen Reihen in einem Abstand von etwa  $100 \text{ \AA}$  an. (b) Dasselbe Bild, nachdem alle Terrassen auf ein einheitliches Grauwert-Niveau gebracht wurden. Dadurch sind die Rekonstruktionslinien besser zu erkennen.

[Mey96] schlagen vor, die Nukleation in zwei Teilschritten zu erklären. Im ersten Schritt vollführen ein Co- und ein Au-Atom einen Platzwechsel und im zweiten Schritt wirkt das substituierte Co-Atom als bevorzugter Nukleationsplatz für weitere diffundierende Co-Atome. Dieses Modell wird durch RTM-Experimente am Beispiel von Ni gestützt, soll aber auch auf Co und Fe übertragbar sein. Der Platzwechsel ist nach der Vorstellung von MEYER et al. für Co, Ni und Fe wahrscheinlicher als für Al, Cu, Ag und Au, weil die Oberflächenenergien und Sublimationswärmern im ersten Fall größer und im zweiten Fall kleiner als die von Au sind. Vermutlich findet der Platzwechsel gerade deshalb an den Ellenbogen der „herringbone“-Rekonstruktion statt, weil die Oberfläche dort stark verspannt ist und die Au-Oberflächenatome eine verringerte Koordination haben [Mey96]. MÖLLER et al. [Möl96a] bestätigten die Vermutung eines möglichen Platzwechsels durch in-situ Untersuchungen an Ni auf Au(111) mit einem elektrochemischen RTM.

Platzwechselvorgänge wirken sich in Wachstumsexperimenten auf Substraten ohne bevorzugte Nukleationsplätze gravierend auf die Inseldichte aus. MEYER und BEHM [Mey95] wählten als Substrat Ag(111) und simulierten die Inseldichte von Ni als Funktion der Bedeckung und der Temperatur unter der zusätzlichen Annahme von Platzwechselvorgängen. Sie konnten die gute Übereinstimmung ihres Modells mit RTM-Messungen nachweisen.

**1 ML Co.** Die laterale Ausdehnung der Co-Doppellagen nimmt zu. Dabei wird zunächst die dritte Co-Lage noch nicht ausgebildet. Die Kanten der Inseln sind in  $\langle 110 \rangle$ -artigen Richtungen orientiert, wie es auch VOIGTLÄNDER et al. [Voi91] beobachteten. Schon unterhalb von etwa 1 ML beginnt auch die Nukleation von Co an den Au-Stufenkanten (Abb. 56 (a)). Co nukleiert in zwei Lagen hohen Inseln auf der unteren Terrasse (s. auch [Voi91]).

**2 ML Co.** Mit zunehmender Bedeckung ändert sich die Co-Inseldichte nicht mehr, weil sie durch die „herringbone“-Rekonstruktion festgelegt ist. Die zweilagigen Inseln nehmen anfangs nur an lateraler Ausdehnung, nachfolgend auch an Höhe zu. Bei einer mit 2 ML Co bedeckten Oberfläche sind die Co-Inseln bereits drei bis vier Lagen hoch (Abb. 56 (b)). Die Co-Inseln haben die Form von Sechsecken mit drei langen und drei kurzen Seiten, die alle in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen orientiert sind. Die hexagonale Inselform weist auf ein relativ geordnetes Wachstum



**Abb. 56** (a) Co-Nukleation an den Au-Stufen am Beispiel von 1 ML Co auf Au(111). Links oben im Bild befinden sich mehrere Au-Stufen. Die Co-Inseln nukleieren auf der unteren Terrasse und sind im Mittel kleiner als die Co-Inseln an den Ellenbogen der Au-Rekonstruktion ( $1180 \text{ \AA} \times 1180 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ). (b) 2 ML Co auf Au(111). An den Berührungsstellen passen die Inseln nicht zusammen und bilden Gräben aus ( $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$ ,  $-0.9 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ).

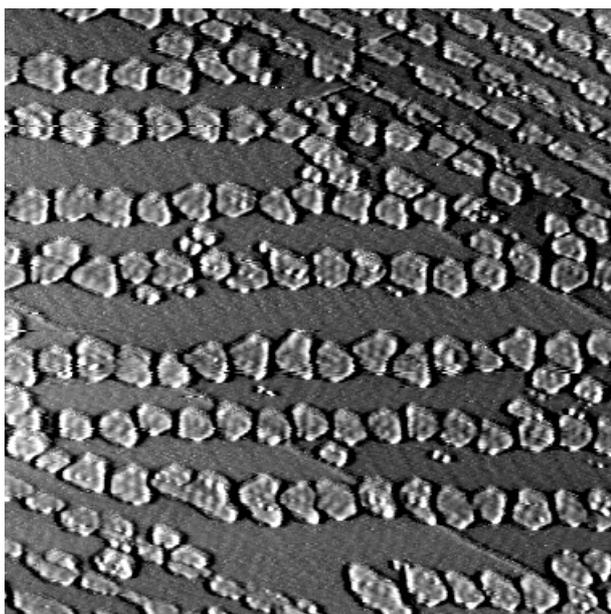
hin. Allerdings existiert keine einheitliche Meinung darüber, wie die Ordnung aussieht.

**MOIRÉ-Muster.** VOIGTLÄNDER et al. [Voi91] und WOLLSCHLÄGER et al. [Wol92a] beobachteten auf den Co-Inseln eine Korrugation, deren Ursache sie Versetzungen zuschrieben. GENTNER et al. [Gen96] schließen aus LEED-Daten auf das pseudomorphe Wachstum von Co auf Au(111). Sie können allerdings in ihren Messungen Relaxationseffekte aufgrund des schwachen LEED-Kontrastes nicht ausschließen.

Auch für Ni auf Au(111) wurde pseudomorphes Wachstum beschrieben. CHAMBLISS et al. [Cha91a] ermittelten die Stufenhöhe von Ni auf Au(111) mittels RTM und schlossen daraus auf pseudomorphes Wachstum. Möglicherweise ist diese Begründung unzureichend. Atomar aufgelöste Abbildungen der Ni-Inseln lagen CHAMBLISS et al. [Cha91a] vermutlich nicht vor. HANNEMANN [Han93] gelang es, eine spiralförmige Struktur auf Ni-Inseln aufzulösen. Diese Spiralstruktur führte sie auf Anpassungseffekte an das Substrat zurück. CULLEN und FIRST [Cul99] favorisierten in ihrer Arbeit die Durchmischung von Ni- und Au-Atomen als Ursache für die Korrugation auf den Inseln. Ihre RTM-Abbildungen sind denen von HANNEMANN sehr ähnlich. CULLEN und FIRST gehen davon aus, daß Ni auf Au(111) nicht pseudomorph wächst.

Offensichtlich kommen die eben genannten Gruppen zu teilweise widersprüchlichen Ergebnissen. Das Wachstum von zweilagigen Co-Inseln auf Au(111) kann mit keinem der eben angeführten Modelle für Ni oder Co verstanden werden. Im folgenden wird ein anderes Modell vorgeschlagen, welches die Struktur der zweilagigen Co-Inseln umfassend beschreibt.

Die Co-Inseln wachsen schon bei geringer Bedeckung zweilagig auf. Auf den Inseln bildet sich ein hexagonales Korrugationsmuster (Abb. 57). Die Korrugation beträgt  $0.5 \text{ \AA}$  und der Abstand benachbarter Maxima  $20 \text{ \AA}$ . Die Maxima sind wie die Inseln entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen orientiert. Unter der Voraussetzung, daß (i) Co wegen der großen Gitterfehlpassung zu Au (13 %) mit seiner eigenen Gitterkonstante aufwächst, (ii) das Co-Gitter parallel zum Au-Gitter orientiert ist und (iii) die Au(111)-Rekonstruktion unter den Co-Inseln beseitigt ist, läßt sich das Korrugationsmuster in einem einfachen Hartkugel-Modell beschreiben. Das Hartkugel-Modell führt unmittelbar zu einem MOIRÉ-Muster mit einer Maschenweite von  $20 \text{ \AA}$ . Wurde es auch bisher in keiner Arbeit explizit erwähnt, so weist doch z.B. die Struktur der Co-Inseln in Fig. 2c aus [Wol92a] darauf hin, daß ein analoges MOIRÉ-Muster ausgebildet wurde.



**Abb. 57** 1 ML Co auf Au(111). Auf den Co-Inseln hat sich ein MOIRÉ-Muster ausgebildet. Die Linien der Substrat-Rekonstruktion sind nur schwach zu sehen, aber immer noch vorhanden ( $1140 \text{ \AA} \times 1140 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ , Kontrast stark angehoben).

Es sei hinzugefügt, daß das MOIRÉ-Muster nur unter bestimmten Voraussetzungen in so klarer Form wie in Abb. 57 auftritt. Die Inseln müssen einerseits eine ausreichende laterale Ausdehnung haben, damit wenigstens drei benachbarte Korrugationsmaxima entlang einer Richtung ausgebildet werden können. Andererseits darf die Bedeckung nicht zu hoch sein, weil mit Ausbildung der dritten Co-Lage das MOIRÉ-Muster zunehmend verschwindet (s. Abb. 56 (b)). Der Bedeckungsbereich, in dem das Muster beobachtet werden kann, ist also sehr eng.

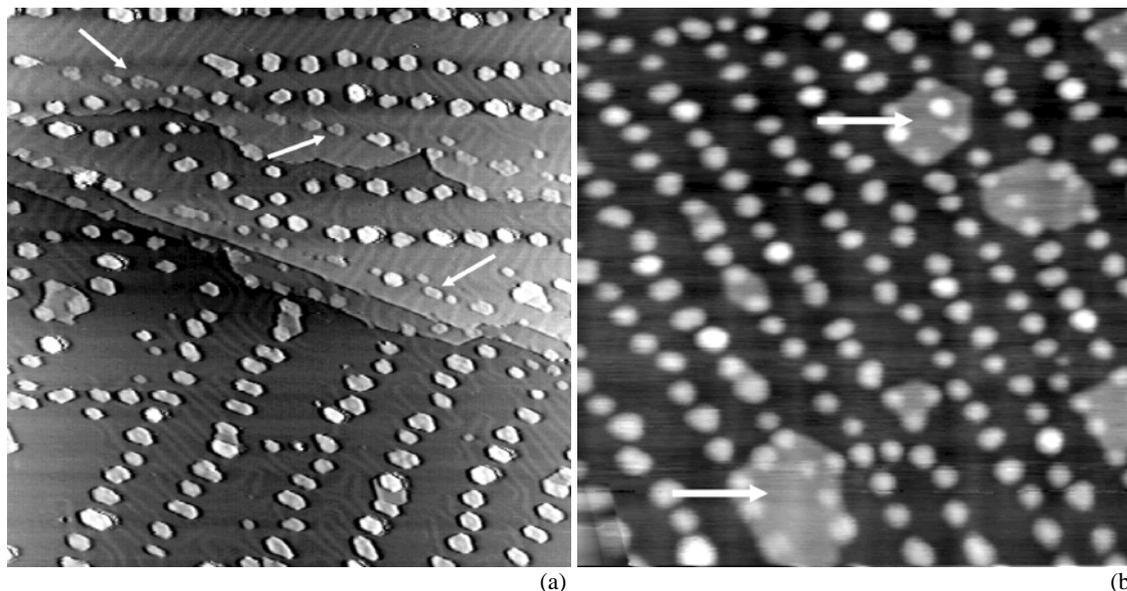
**Große Bedeckungen.** Eigene Messungen für große Co-Bedeckungen auf Au(111) wurden bisher nicht durchgeführt. HEILER [Hei99a] fand für 10 ML Co auf Au(111) im LEED-Bild eine diffuse  $(1 \times 1)$ -Reflexstruktur. Aus Röntgenbeugungsexperimenten anderer Autoren ist bekannt, daß für eine Co-Bedeckung  $> 10$  ML Co in hcp-Struktur aufwächst ([Ren87] zit. nach [Voi91]).

Es sei festgehalten, daß sich das Wachstum von Co bei 300 K auf Au(111) grundsätzlich von dem auf Ag(100) unterscheidet. Auf Au(111) sind die Co-Inseln regelmäßig angeordnet, weil die Ellenbogen der  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion Nukleationszentren darstellen. Auf Ag(100) wächst Co hingegen statistisch verteilt auf. Co auf Au(111) bildet geordnete Inseln mit  $\langle 110 \rangle$ -Stufen, Co auf Ag(100) ungeordnete Cluster.

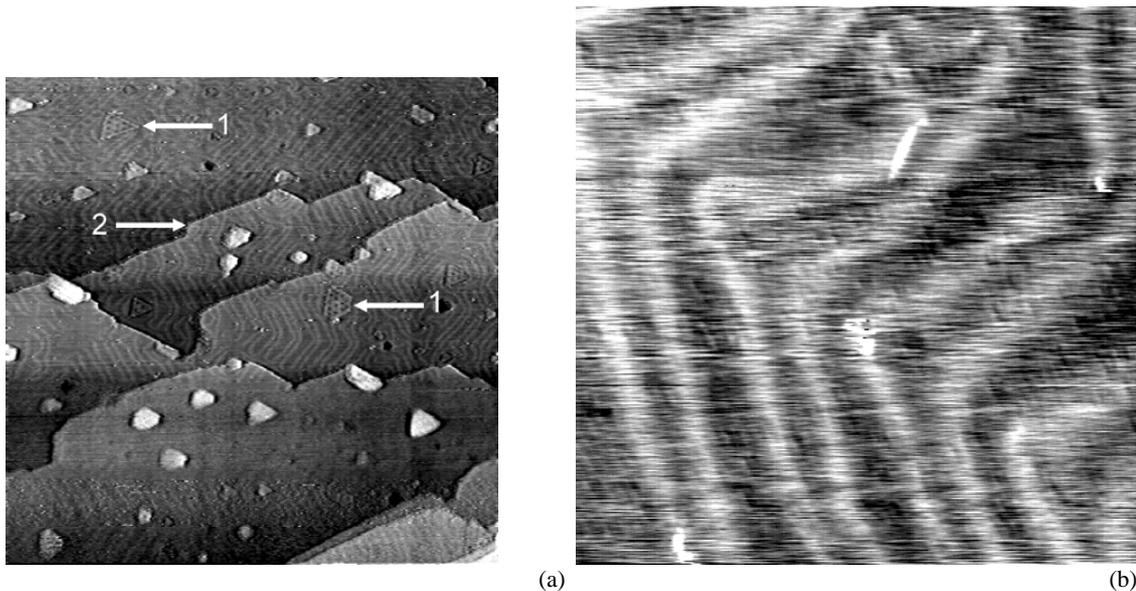
**Oberfläche nach dem Heizen.** Im folgenden wurde untersucht, wie sich die mit 1 ML Co bedeckte Oberfläche (s. Abb. 57) bei nachfolgendem Heizen verhält. Dazu wurde die Probe 20 min bei  $150^\circ\text{C}$  geheizt. Das muß zur verstärkten Diffusion von Au-Atomen geführt haben, denn die Au-Stufen sind gewandert und haben ihre Form verändert (Abb. 58).

Die Oberfläche sieht derjenigen ähnlich, die von WOLLSCHLÄGER et al. [Wol92a] für das Aufdampfen von Au auf eine mit Co vorbelegte Au(111)-Oberfläche beschrieben wurde. Abb. 58 (b) zeigt Au-Inseln, die durch die Nukleation von mobilen Au-Atomen an den zweilagigen Co-Inseln auf einer Terrasse entstanden sind. Stellvertretend sind zwei Au-Inseln mit Pfeilen markiert worden. Auf den Inseln bilden sich die gleichen Rekonstruktionslinien wie auf dem Au-Substrat. Das ist allerdings in Abb. 58 (b) nicht zu erkennen (vgl. auch [Wol92a]).

Es gibt keine Hinweise darauf, daß schon bei  $150^\circ\text{C}$  Au-Atome auf Co-Inseln wandern.



**Abb. 58** 1 ML Co auf Au(111), aufgedampft bei 300 K, nachträglich geheizt bei  $150^\circ\text{C}$  für 20 min. (a) Durch das Heizen der Oberfläche haben sich die Au-Stufen verschoben. Die scheinbar flacheren Co-Inseln (einige sind durch einen Pfeil markiert) markieren die ursprüngliche Lage der Stufen und liegen nun nicht mehr oben auf, sondern sind von einer Monolage Au umgeben. Sie wirken deshalb flacher, als die zweilagigen Co-Inseln an den Ellenbogen der „herringbone“-Rekonstruktion ( $1180 \text{ \AA} \times 1180 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $7 \text{ nA}$ ). (b) Die Co-Inseln stellen Nukleationszentren für diffundierende Au-Atome dar, so daß sich Au-Inseln bilden (s. Pfeile) ( $1200 \text{ \AA} \times 1200 \text{ \AA}$ ,  $-10 \text{ mV}$ ,  $0,5 \text{ nA}$ ).



**Abb. 59** (a) 1 ML Co auf Au(111), bei 300°C aufgedampft ( $1800 \text{ \AA} \times 1800 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ). (b) 2 ML Co auf Au(111), bei 300°C aufgedampft. Es gibt Hinweise auf eine Legierungsbildung ( $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ ,  $-0.5 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ).

GENTNER et al. [Gen96] und SPECKMANN et al. [Spe95] gehen aber davon aus, daß bei 380°C bzw. 240°C die mit mehreren Monolagen Co bedeckte Oberfläche beträchtlich geglättet wird. Als Ursache dafür geben sie das Wandern von Au-Atomen auf die Co-Inseln an. Treibende Kraft ist in diesem Fall die geringere Oberflächenenergie der Au(111)-Oberfläche. Zusätzlich ist auch im Fall von Co auf Au(111) ein Vergrabungsmechanismus denkbar, wie er bereits in Kapitel 5.2 auf der Ag(100)-Oberfläche beschrieben worden ist. Dieser Aspekt wurde jedoch im Rahmen der vorliegenden Untersuchung experimentell nicht weiter verfolgt.

**Co bei 300°C.** Die Wahl einer höheren Substrattemperatur beim Aufdampfen von Co ändert das Wachstumsverhalten grundlegend (Abb. 59 (a), (b)). Vermutlich wird ein großer Anteil des aufgebrachten Co durch Platzwechselfvorgänge in das Au-Substrat eingebaut. Ein kleinerer Anteil könnte aufgrund des bei hohen Temperaturen verringerten Haftkoeffizienten desorbiert sein. Statt der sechseckigen Co-Inseln bei 300 K treten nun vorrangig dreieckige Inseln auf, die alle eine einheitliche Orientierung aufweisen. Das deutet darauf hin, daß die erste Lage jeder dieser Inseln entweder auf fcc- oder auf hcp-Plätzen des Substrates liegt. Die Inselbegrenzungen liegen wiederum in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Ob es sich um A- oder B-Stufen handelt, konnte jedoch nicht geklärt werden.

Die dreieckigen Inseln sind meist mehrere Lagen hoch und liegen auf der Oberfläche oder eingebettet vor. Auf den Inseln zeichnet sich deutlich eine Struktur mit einer Periode von 20 bis 25 Å ab (Abb. 59 (a): „1“). Vermutlich ist die Struktur einem MOIRÉ-Muster zuzuordnen. Die MOIRÉ-Weite entspricht etwa dem Wert, der sich schon für die doppelagigen Co-Inseln auf Au(111) bei 300 K ergab. Sowohl die „herringbone“-Rekonstruktion als auch die Substratstufen sind modifiziert. Die Stufen verlaufen nicht mehr geradlinig in einer einzigen  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Vielmehr tritt eine Segmentierung in stückweise gerade Bereiche auf (Abb. 59 (a): „2“).

Ein Bild mit quasi atomarer Auflösung der modifizierten Rekonstruktion zeigt Abb. 59 (b). Die Struktur der Oberfläche unterscheidet sich von der Struktur der reinen Au(111)-Oberfläche. Es liegen Defekte vor, die wahrscheinlich durch die Diffusion von Co in das Kristallinnere entstanden sind. Es ist die Bildung einer Oberflächenlegierung aus Co und Au anzunehmen.

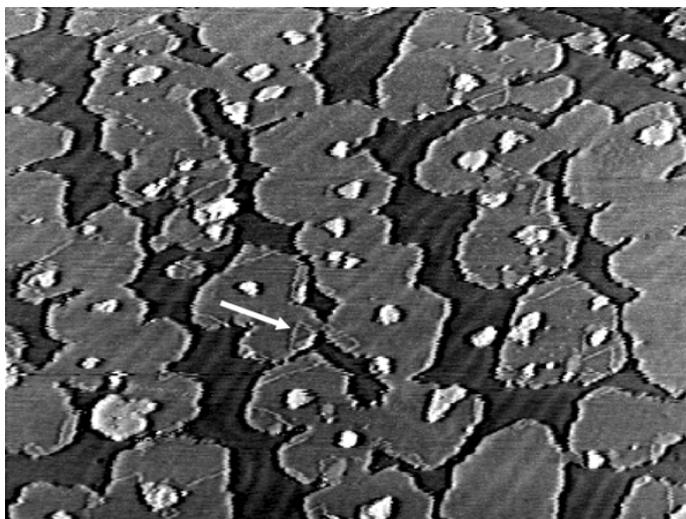
### 6.3 Co und O auf Au(111)

Im folgenden Kapitel werden erste Experimente zum Wachstum von Co auf Au(111) bei gleichzeitigem Angebot von O<sub>2</sub> vorgestellt. Der O<sub>2</sub>-Partialdruck wurde bei den meisten Experimenten zu  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6}$  mbar gewählt. MARRE [Mar92] zeigte mittels LEED, Photoelektronen- und AUGER-Elektronen-Spektroskopie bereits bei der Herstellung von NiO-Schichten auf Au(111), daß dieser O<sub>2</sub>-Partialdruck bei einer Ni-Aufdampftrate von 0.3 ML/min optimal für die Oxidation ist. Auch HEILER [Hei99a] konnte mittels Photoelektronen-Spektroskopie zeigen, daß für diesen O<sub>2</sub>-Partialdruck bei ähnlichen Aufdampftraten die besten CoO-Schichten zu erwarten sind. Ein Experiment bei einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von  $10^{-7}$  mbar ist dennoch sehr nützlich zur Beschreibung des Wachstums von Co in O<sub>2</sub>-Atmosphäre.

**O<sub>2</sub>-Partialdruck  $1 \times 10^{-7}$  mbar.** Abb. 60 zeigt 1 ML Co, die bei 300 K in O<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgedampft wurde. Das Inselwachstum beim gleichzeitigen Angebot von O<sub>2</sub> hat sich grundlegend gegenüber dem Wachstum von reinem Co bei dieser Bedeckung verändert (vgl. dazu Abb. 56 (a) und Abb. 57). Zwar folgen die Inseln im wesentlichen wieder der „herringbone“-Rekonstruktion, aber sie wachsen diesmal zweidimensional. Die „herringbone“-Rekonstruktion des Substrates, welche allerdings während des Wachstums modifiziert wurde, wird auf den Inseln der ersten Lage fortgesetzt. In der zweiten Lage bilden sich kleine, z.T. dreieckige Inseln, die die Symmetrie des Substrates widerspiegeln.

Photoelektronen-Spektren von HEILER [Hei99a] zeigten, daß bei diesem geringen O<sub>2</sub>-Partialdruck noch metallisches Co auf der Oberfläche vorliegt. Die Schicht hat noch keinen oxidischen Charakter. Selbst bei einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar ist bei geringen Bedeckungen neben dem Oxid noch metallisches Co auf der Oberfläche nachweisbar.

Bei den Inseln der Abb. 60 sollte es sich demnach um eine Co-Lage handeln, auf der O adsorbiert ist. Das Vorliegen von reinem Co ohne Adsorbat ist hingegen eher unwahrscheinlich. Das zweidimensionale Wachstum wird dem Einfluß der O-Atome während des Co-Wachstums zugeschrieben. Daß die erste Co-Lage die „herringbone“-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche fortsetzt, ist ein Indiz für pseudomorphes Wachstum. Für das Wachstum von reinem Co war pseudomorphes Wachstum bei einer Gitterfehlpassung von 13 % nicht zu erwarten. Da aber die Au(111)-Oberfläche im rekonstruierten Zustand etwa 4.5 % senkrecht zur Richtung der



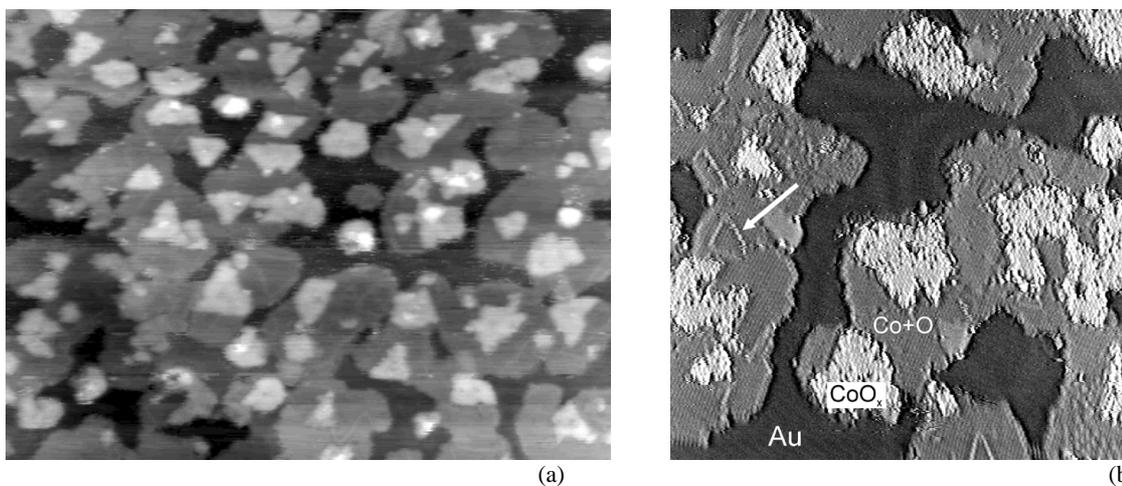
**Abb. 60** 1 ML Co, aufgedampft bei 300 K in  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-7}$  mbar ( $800 \text{ \AA} \times 600 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ).

Rekonstruktionslinien verdichtet ist, verringert sich die effektive Fehlpassung entlang dieser Richtungen um etwa 30 %. In Kombination mit dem adsorbierten O könnte das zum pseudomorphen Wachstum der Co-O-Lage führen.

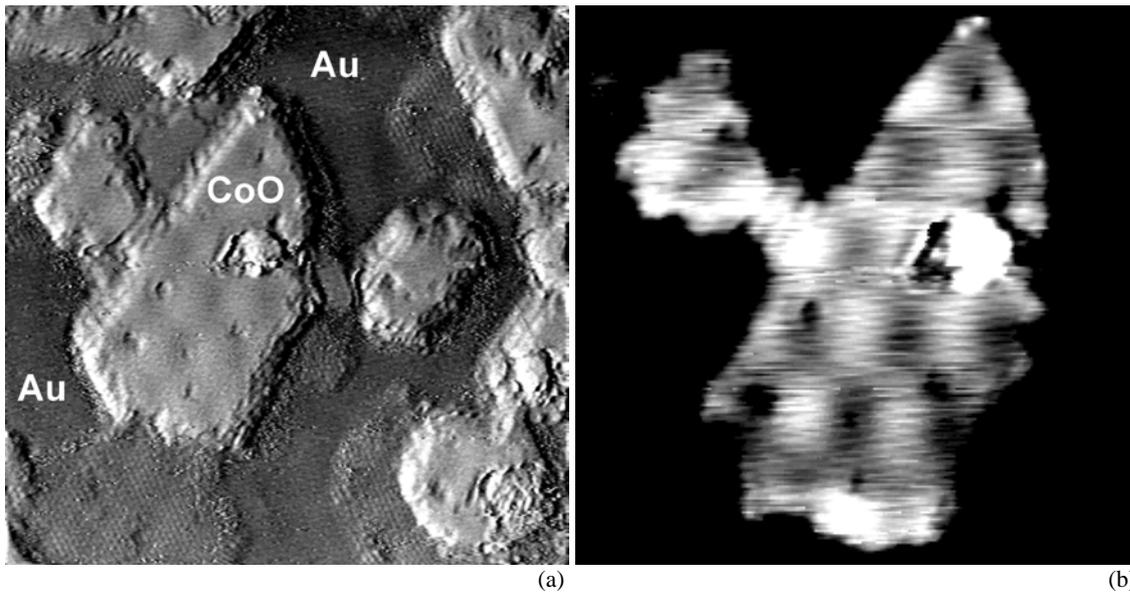
Dennoch treten Spannungen in der ersten Lage auf, die durch den Einbau von Versetzungen abgebaut werden. Darauf deuten die hellen Linien auf den Inseln hin (Abb. 60, s. Pfeil).

**O<sub>2</sub>-Partialdruck  $1 \times 10^{-6}$  mbar.** Die Erhöhung des O<sub>2</sub>-Partialdruckes auf  $1 \times 10^{-6}$  mbar bei der gleichen Co-Aufdampfmenge von etwa 1 ML führt zu einem etwas modifizierten Wachstum (Abb. 61 (a), (b)). Auf den Inseln der ersten Lage konnte die Substrat-Rekonstruktion nicht nachgewiesen werden, weil bereits viele raue Inseln in der zweiten Lage vorliegen. Die Morphologie der Inseln der ersten Lage gleicht aber im wesentlichen der in Abb. 60 gezeigten, weshalb wiederum von pseudomorphem Wachstum ausgegangen werden kann. Auch in dieser Lage treten die schon erwähnten hellen Linien auf. Sie zeigen die Tendenz, dreieckige Anordnungen zu bilden (Abb. 61 (b), s. Pfeil) und werden Domänengrenzen zwischen fcc- und hcp-artigen Stapelbereichen zugeordnet. Eine Folge des Einbaus solcher Versetzungen ist, daß die atomaren Reihen der ersten Lage beim Übergang vom fcc- zum hcp-Stapelbereich gegeneinander versetzt sind. Dieses Verhalten ist durch atomar aufgelöste Abbildungen, wie z.B. Abb. 61 (b), bestätigt. Würden die meisten Co-Atome auf der Au(111)-Oberfläche fcc-artig gestapelt, was den Bereichen außerhalb der Dreiecke entspräche, so würden die Co-Atome im Inneren der Dreiecke den hcp-artigen Stapelbereichen entsprechen. Es kann jedoch anhand der vorliegenden Messungen nicht ausgeschlossen werden, daß die Stapelsequenzen gerade umgekehrt liegen.

Die zweite Lage ist defektreicher als die erste (Abb. 61 (b)). Sie läßt die Tendenz zur Ausbildung dreieckiger Inseln in zwei verschiedenen Orientierungen erkennen (Abb. 61 (a)). Die Stufenkanten der Inseln liegen in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Die Ursache für die unterschiedlichen Orientierung der Inseln könnte darin liegen, daß auf dem Substrat fcc- und hcp-Stapelbereiche abwechselnd auftreten. Würden die Inseln entweder A- oder B-Stufen bevorzugt ausbilden, dann wäre die unterschiedliche Orientierung der Inseln eine Folge dessen, daß die Inseln einmal auf fcc-artigen, einmal auf hcp-artigen Stapelbereichen liegen. Eine eindeutige Zuordnung der Inseln zu den beiden Stapelbereichen war indessen nicht möglich. Die raue Struktur der Inseln deutet darauf hin, daß noch keine geordnete CoO-Struktur, sondern eine nichtstöchiometrische, ungeordnete Co-O-Adsorbat-Struktur vorliegt. Diese Annahme wird durch mehrere



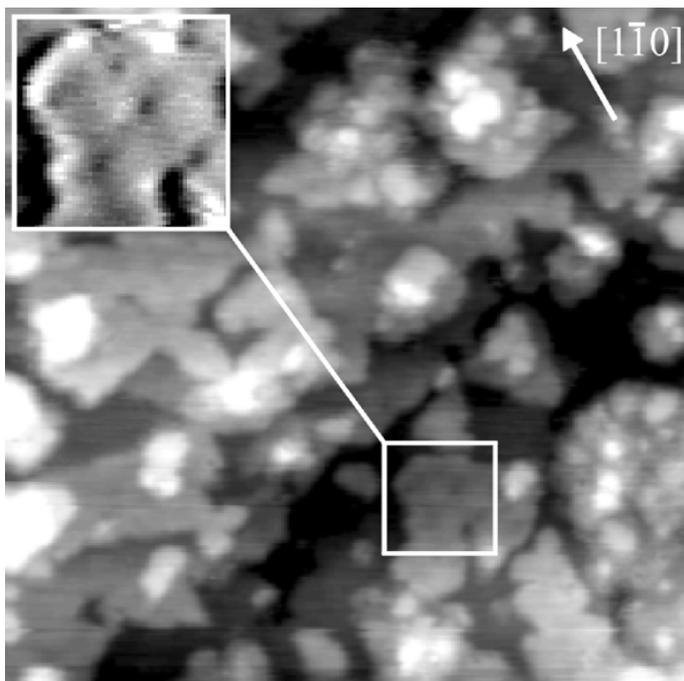
**Abb. 61** 1 ML Co, aufgedampft bei 300 K in  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6}$  mbar. (a) Übersichtsbild mit den dreieckigen Inseln der zweiten Lage ( $800 \text{ \AA} \times 600 \text{ \AA}$ ,  $-0.8 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ). (b) Atomar aufgelöstes Bild mit Versetzungsstrukturen in der ersten Lage (s. Pfeil) ( $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ ,  $-0.8 \text{ V}$ ,  $1 \text{ nA}$ ).



**Abb. 62** 1 ML Co und O<sub>2</sub> auf Au(111), aufgedampft bei 300 K, nachträglich geheizt für 15 min bei 200°C. (a) (300 Å × 300 Å, -0.6 V, 0.5 nA). (b) Ausschnitt aus (a) mit anderer Grauwerteskala (180 Å × 180 Å). Das MOIRÉ-Muster mit einer Maschenweite von etwa 30 Å ist dadurch besser zu erkennen.

Experimente gestützt, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden sollen.

**Nachträgliches Heizen.** Die eben beschriebene Oberfläche (Abb. 61) wurde für 15 min bei 500 K geheizt. Infolgedessen kommt es zu Umordnungsprozessen, die eine Glättung, insbesondere der zweiten Lage, nach sich ziehen (Abb. 62 (a), (b)). Das MOIRÉ-Muster auf den Inseln ist ein Indiz für den nunmehr hohen Ordnungsgrad der dünnen Schicht. Es bildet sich deutlich in der zweiten Lage des Oxides aus, ist aber auch in der ersten Oxidlage nachweisbar.



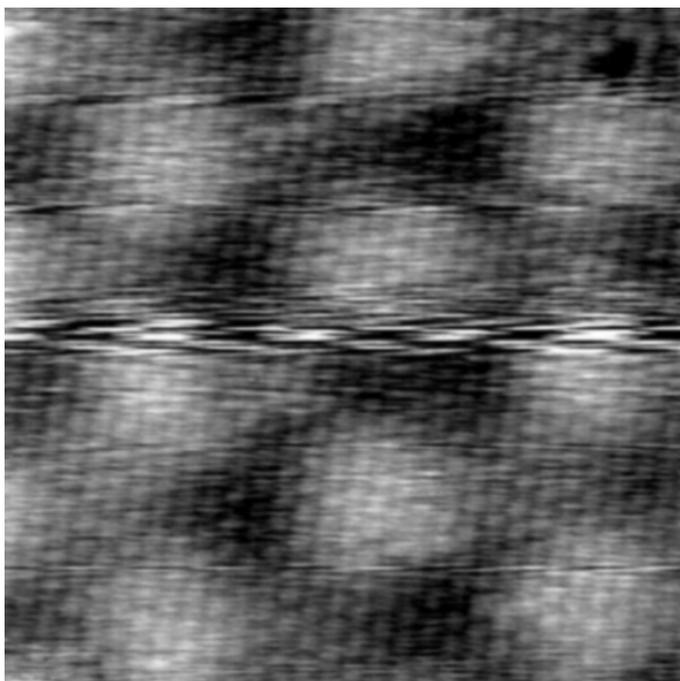
**Abb. 63** 2 ML Co und O auf Au(111), aufgedampft bei 300 K (500 Å × 500 Å, +0.9 V, 0.5 nA). Ansatzweise sind MOIRÉ-Muster zu erkennen, z.B. im markierten und links oben vergrößerten Bereich.

**Erhöhung der Bedeckung.** Ähnliche MOIRÉ-Muster können beobachtet werden, wenn die Bedeckung der Oberfläche erhöht wird. Die Schicht zeigt allerdings bei 300 K ein eher dreidimensionales Wachstum und weist deshalb eine hohe Inseldichte auf. Regelmäßige MOIRÉ-Muster sind somit nur an wenigen Stellen der Oberfläche zu erkennen (Abb. 63).

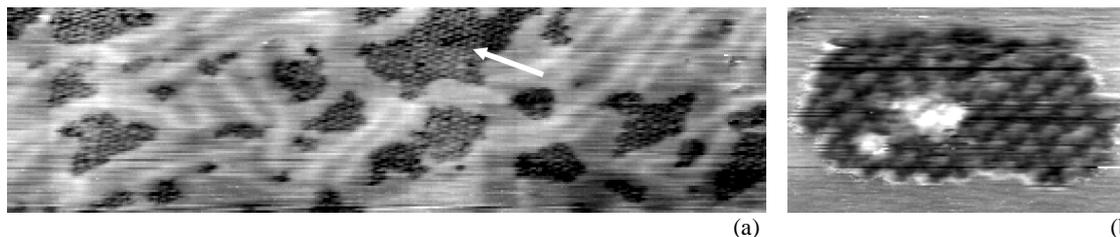
Wie auch schon auf der Ag(100)-Oberfläche, scheint es für das Wachstum der Oxid-Schicht günstiger zu sein, wenn die Substrattemperatur erhöht wird. Zwar sind die Messungen auf Au(111) bisher noch weniger systematisch als auf Ag(100), aber die wenigen Messungen unterstreichen diese Tendenz deutlich.

**Aufdampfen bei höheren Temperaturen.** Eine deutliche MOIRÉ-Struktur bildet sich aus, wenn Co bei 500 K und  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6}$  mbar aufgedampft wird. Übersichtsmessungen dieser Oberfläche im Submonolagen-Bereich zeigen, daß sich an den Substratstufen große sechseckige CoO-Inseln mit einer nahezu defektfreien MOIRÉ-Struktur bilden, während das aufgedampfte Material auf den Substrat-Terrassen in die erste Lage eingebaut wird und unregelmäßig geformte Inseln bildet. Die atomare Struktur auf einer Insel mit MOIRÉ-Struktur zeigt Abb. 64. Die MOIRÉ-Struktur hat eine Korrugation von  $0.5 \text{ \AA}$  und ist von der  $0.2 \text{ \AA}$  großen atomaren Korrugation überlagert. Die Atome sind in einem Abstand von etwa  $3 \text{ \AA}$  entlang von  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in hexagonaler Struktur angeordnet, was als  $(1 \times 1)$ -Struktur auf der CoO(111)-Oberfläche interpretiert wird. Den Ausführungen von Kapitel 2.2.3 folgend, ist die  $(1 \times 1)$ -Struktur auf dieser Oberfläche nur stabil, wenn sie mit  $\text{OH}^-$ -Gruppen terminiert ist. Ein direkter  $\text{OH}^-$ -Nachweis ist allerdings mittels RTM nicht möglich.

Die Orientierung des MOIRÉ-Musters von Abb. 64 weicht etwa um  $4^\circ$  von den idealen  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen ab, was einer Verdrehung der CoO-Insel gegen das Au-Substrat in der Größenordnung von nur  $0.1^\circ$  entspricht. Das MOIRÉ-Muster ist nicht perfekt. Das findet seinen Ausdruck darin, daß die Maschenweite in den verschiedenen Richtungen zwischen  $30 \text{ \AA}$  und  $40 \text{ \AA}$  streut. Die Ursache dafür ist beim darunterliegenden Substrat zu suchen. Es ist die Frage zu klären, ob unter der CoO-Insel die Atome der oberen Substrat-Lage in einem Abstand wie im Kristallinneren vorliegen oder ob sie dichter liegen wie im Falle der „herringbone“-



**Abb. 64** Atomare Struktur einer CoO(111)-Insel auf Au(111) mit MOIRÉ-Muster ( $90 \text{ \AA} \times 90 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ). Der Abstand zwischen den Atomen beträgt etwa  $3 \text{ \AA}$  und die atomare Korrugation  $0.2 \text{ \AA}$ . Die Maschenweite des MOIRÉ-Musters beträgt etwa  $30 \text{ \AA}$  bis  $40 \text{ \AA}$  und die Korrugation  $0.5 \text{ \AA}$ .



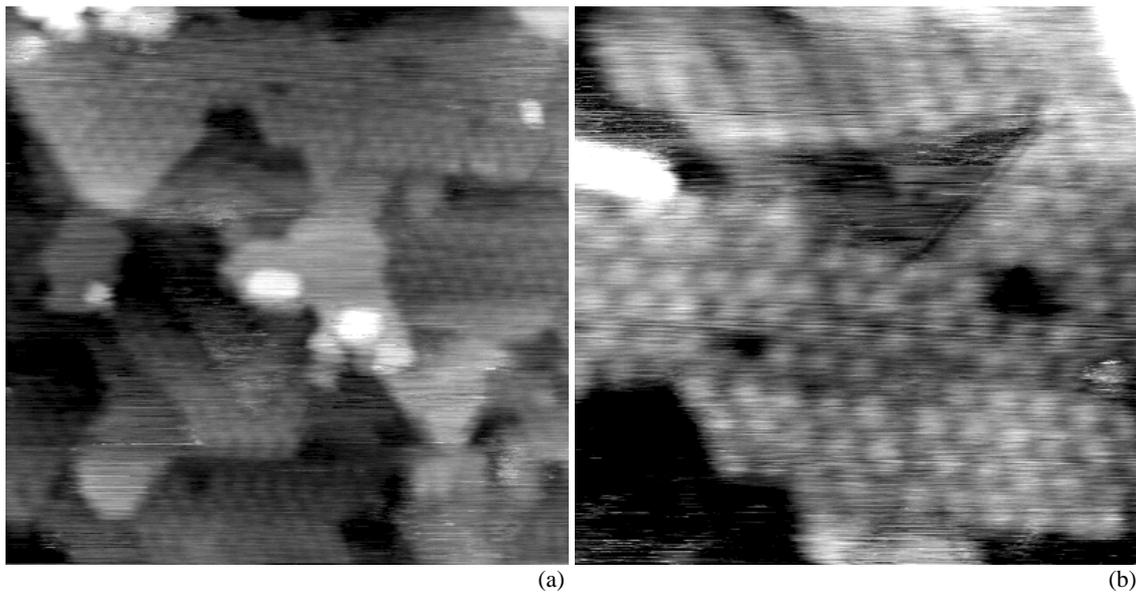
**Abb. 65** (a) Struktur von Co/O-Inseln auf Au(111)-Terrassen mit modifizierter „herringbone“-Rekonstruktion. Es deutet sich eine Überstruktur auf den Inseln an (s. Pfeil). 1 ML Co und O, aufgedampft bei 500 K ( $720 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ). (b)  $(2 \times 2)$ -Überstruktur auf einer eingebauten CoO-Insel. 0.8 ML Co und O, aufgedampft bei 500 K und 30 min bei 500 K geheizt ( $100 \text{ \AA} \times 60 \text{ \AA}$ ,  $-1 \text{ V}$ ,  $2 \text{ nA}$ ).

Rekonstruktion. Wenn die CoO-Insel vollständig relaxiert wäre, dann müßte die Kompression der oberen Substrat-Lage teilweise erhalten geblieben sein. Eine Gitterfehlpassung von 4.3 %, wie sie zwischen dem nicht-rekonstruierten Substrat und CoO mit Volumen-Gitterkonstante auftritt, ließe nämlich eine MOIRÉ-Maschenweite von  $60 \text{ \AA}$  bis  $70 \text{ \AA}$  erwarten. Offensichtlich ist die Maschenweite aber viel geringer. Das ist nur durch die Annahme einer größeren effektiven Gitterfehlpassung zu verstehen. Die Kompression der oberen Substrat-Lage verringert den mittleren Abstand zwischen den Au-Atomen, vergrößert die Fehlpassung zu CoO und verkleinert damit die MOIRÉ-Maschenweite. Weil die Kompression der oberen Substrat-Lage nicht isotrop ist, streut die Maschenweite der MOIRÉ-Struktur in den verschiedenen Richtungen.

Die eben beschriebenen massiven Inseln sind nur in der Nähe der Substratstufen zu finden. Auf den Au-Terrassen hingegen wird das aufgedampfte Material vorrangig in die erste Substrat-Lage eingebaut und bildet unregelmäßig begrenzte Inseln aus (Abb. 65 (a)). Die „herringbone“-Rekonstruktion wird durch den Materialeinbau in die obere Lage gestört, jedoch in der Umgebung der eingebauten Inseln nicht aufgehoben. Es liegt eine Überstruktur auf den Inseln vor (s. Pfeil), die aber nicht ausreichend gut aufgelöst werden konnte. Möglicherweise handelt es sich um eine  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur (oktopolare Rekonstruktion), wie sie sich zur Stabilisierung von CoO(111)-Oberflächen ausbilden kann (Kap. 2.2.3).

Diese Vermutung wird gestützt durch ein Experiment, in dem 0.8 ML Co bei 500 K in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre aufgedampft und 30 min bei dieser Temperatur weitergeheizt wurden. Auch auf der so präparierten Oberfläche sind an den Substratstufen gut geordnete CoO(111)-Inseln mit  $(1 \times 1)$ -Struktur zu finden. Die Inseln auf den Terrassen sind nun weniger unregelmäßig geformt. In diesem Fall konnte eindeutig eine  $p(2 \times 2)$ -Struktur nachgewiesen werden (Abb. 65 (b)), wie sie auch schon von VENTRICE et al. [Ven94] am System NiO auf Au(111) gefunden wurde. Auf ein und derselben Oberfläche können CoO(111)-Inseln demnach sowohl in der  $p(1 \times 1)$ -Struktur vorliegen, was auf eine Stabilisierung durch OH<sup>-</sup>-Terminierung hinweist, als auch in der  $p(2 \times 2)$ -Struktur, was der oktopolaren Rekonstruktion der Oberfläche entspricht.

Es sei angemerkt, daß der Vergleich mit NiO auf Au(111) aber auch die Frage aufwirft, ob die in Abb. 65 gezeigten CoO-Strukturen tatsächlich in die erste Substrat-Lage eingebaut sind oder ob sie möglicherweise obenauf liegen. NEDDERMEYER et al. [Ned95] zeigten nämlich, daß eine Spitzenänderung zu Kontraständerungen führen kann, so daß die NiO-Inseln entweder als Vertiefungen oder als Erhöhungen abgebildet werden (Abb. 8 aus [Ned95] bzw. Abb. 7 aus [Han94]). Außerdem wurde in der hier vorliegenden Untersuchung bereits am System CoO/Ag(100) mehrfach die Auswirkung von Spitzeneffekten und der Größe der Tunnelspannung auf den Tunnelkontrast diskutiert (Kap. 5.4). Für die eindeutige Interpretation des Kontrastes am System CoO/Au(111) sind demnach weitere RTM-Experimente nötig, deren Aussagen über die hier vorgestellten Ergebnisse hinausgehen.



**Abb. 66** 2 ML Co und O, aufgedampft bei 500 K. (a) ( $800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$ ,  $-0.01 \text{ V}$ ,  $6 \text{ nA}$ ). (b) ( $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ ,  $-0.01 \text{ V}$ ,  $0.5 \text{ nA}$ ).

**Erhöhung der Bedeckung bei 500 K.** Bei einem Co-Angebot von 2 ML in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre bilden sich zunehmend Bereiche mit geschlossener  $\text{CoO}(111)$ -Schicht aus (Abb. 66). Vermutlich handelt es sich dabei bereits um stöchiometrische  $\text{CoO}$ -Schichten. Denn HEILER [Hei99a] konnte mittels AES nachweisen, daß bei Substrattemperaturen oberhalb von 350 K und  $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  die  $\text{CoO}$ -Schichten stöchiometrisch aufwachsen. Wiederum zeigt die MOIRÉ-Struktur die gute Ordnung der  $\text{CoO}$ -Schicht an. Experimente mit mehr als 2 ML Co wurden im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht mehr durchgeführt.

**(100)-artiges Oxid auf Au(111)?** BERTRAMS et al. [Ber94a] wiesen nach, daß das Aufdampfen von Ni in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre bei 300 K zur Bildung von drei  $\text{NiO}(100)$ -Domänen führt. Bei einer Substrattemperatur von  $300^\circ\text{C}$  bildet sich hingegen  $\text{NiO}(111)$  aus. MARRE und NEDDERMEYER [Mar93] fanden ursprünglich auch bei 300 K  $\text{NiO}(111)$  auf der  $\text{Au}(111)$ -Oberfläche, führten das aber später auf den schlechten Druck ( $10^{-9} \text{ mbar}$ ) beim Aufdampfen zurück [Ber94a]. Nach den bisherigen Experimenten mit Co gibt es jedoch keinen Hinweis darauf, daß sich sowohl  $\text{CoO}(100)$  als auch  $\text{CoO}(111)$  auf dieser Oberfläche bilden können. Der Druck beim Aufdampfen lag stets im Bereich unterhalb  $3 \times 10^{-10} \text{ mbar}$  und  $\text{CoO}(100)$ -Inseln auf der  $\text{Au}(111)$ -Oberfläche konnten nicht nachgewiesen werden.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung war die Charakterisierung der Keimbildung und des Wachstums dünner CoO-Schichten auf den Substraten Ag(100) und Au(111) mittels RTM, wobei das RTM durch ein hochauflösendes LEED-System (SPA-LEED) ergänzt wurde.

Die Keimbildung und das Wachstum von Co in O<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden systematisch in Abhängigkeit von der Substrattemperatur betrachtet. Durch die Kodeposition von Co und O<sub>2</sub> und die Wahl einer geeigneten Substrattemperatur konnten auf Ag(100) geordnete CoO(100)-Schichten und auf Au(111) geordnete CoO(111)-Schichten präpariert werden.

### CoO/Ag(100)

Der Schwerpunkt lag auf dem System CoO/Ag(100). Zunächst wurde das Ag(100)-Substrat mittels LEED und RTM charakterisiert. Für den besseren Kristall ergaben sich im LEED-Bild scharfe (1×1)-Reflexe. Mittels RTM konnten verschiedene Versetzungsstrukturen nachgewiesen werden. Es wurde auf atomarer Skala gezeigt, daß die Ursache für das Auftreten partieller Ag-Stufen Stapelfehler in {111}-Ebenen sind. Erstmals konnten atomare Details solcher partiellen Stufen mit dem RTM auf einer nicht rekonstruierten Oberfläche beschrieben werden.

Beim Sputtern von Ag(100) bilden sich Krater-Strukturen mit Stufen in <110>-Richtungen aus. Da die Ag-Atome schon bei 300 K sehr mobil sind und auf der Oberfläche diffundieren, werden die Krater nach hinreichend langer Zeit eingeebnet und verschwinden. Schneller heilen die Krater und andere Sputterdefekte jedoch aus, wenn das Substrat geheizt wird.

Aufdampfexperimente mit reinem Co dienen dem Vergleich mit Experimenten, bei denen O<sub>2</sub> kodeponiert wurde. Co bildet wegen der großen Fehlpassung zum Substrat dreidimensionale Cluster und bei höheren Bedeckungen eine raue Co-Schicht. Schon bei geringfügig höheren Temperaturen wurden Platzwechselforgänge zwischen Co und Ag nachgewiesen. Selbst größere Co-Cluster können durch Heizen im Substrat vergraben werden. Dieses Verhalten wirkt sich auch auf das Oxidwachstum aus, indem die Oxid-Inseln unter bestimmten Bedingungen in die obere Substratlage eingebaut werden. Gleichzeitig steigt die Tendenz zur Ausbildung einer rauen Grenzfläche zwischen Oxid und Substrat.

Co und O<sub>2</sub> wurden bei Temperaturen zwischen 300 K und 600 K auf Ag(100) kodeponiert. Schon bei 300 K treten wiederum Platzwechselforgänge zwischen Co und Ag. Es bilden sich Co-O-Adsorbat-Inseln auf dem Substrat und in der oberen Substratlage. Durch nachfolgendes Heizen bei 470 K dreht sich die Stufenrichtung der Co-O-Inseln um 45° in die <100>-Richtungen, weil die Inseln in die stabile CoO-Konfiguration übergehen. Es wurde ein Modell vorgestellt, welches die Lage einer stabilen CoO-Insel auf Ag(100) beschreibt. Bei zunehmender Bedeckung (und 300 K) wird die Schicht immer rauher und läßt sich auch durch nachfolgendes Heizen bei 470 K nicht mehr ausreichend glätten.

Nach der Kodeposition von 10 ML Co und O<sub>2</sub> bei 300 K sind im LEED-Bild keine Reflexe nachweisbar. Die Schicht ist demnach nicht geordnet. Das nachfolgende Heizen bei 470 K in O<sub>2</sub>-Atmosphäre führt zur Ausbildung scharfer LEED-Reflexe. Es wurde ein Modell vorgestellt, das die zahlreichen LEED-Reflexe erklären kann und auf atomarer Skala plausibel ist. Danach liegen auf dem Ag(100)-Substrat zwei gleichartige, um 30° gegeneinander verdrehte CoO(111)-Domänen vor, die zur Stabilisierung der Oberfläche eine p(2×2)-Rekonstruktion ausgebildet haben.

Werden Co und O<sub>2</sub> bei 390 K kodeponiert, so ändert sich die Morphologie der Oberfläche bereits im Submonolagen-Bereich beträchtlich. Neben runden, defektreichen Inseln treten rechteckige Inseln mit einer streifenförmigen Überstruktur auf. Beide Inseltypen werden als Co-O-Adsorbatstruktur interpretiert. Ein atomares Modell kann jedoch nicht angegeben werden. Bei

Erhöhung der Bedeckung verschwindet die streifenförmige Überstruktur. Sie tritt in der zweiten Lage nicht mehr auf. Wird eine Oberfläche, die mit 2 ML der Co-O-Adsorbatstruktur bedeckt ist, bei 470 K geheizt, hat das wiederum eine signifikante Umordnung zur Folge. Die Co-O-Adsorbatstruktur zieht sich zusammen, so daß das Ag(100)-Substrat teilweise freigelegt wird. Es bildet sich eine Doppellage CoO mit stabilen  $\langle 100 \rangle$ -Stufenkanten. Auf Experimente mit höheren Bedeckungen bei 390 K wurde verzichtet, weil bei dieser Temperatur keine stabile, stöchiometrische CoO-Struktur zu erwarten ist, wie die Nachheiz-Experimente zeigen.

Bei einer Substrattemperatur von 470 K bilden sich anfangs im wesentlichen runde Inseln (mit nur teilweise geradlinigen Begrenzungen in  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen), auf denen bei bestimmten Tunnelspannungen Defekte nachweisbar sind. Möglicherweise handelt es sich dabei aber nicht um Oberflächen-, sondern um Grenzflächendefekte. Die meisten Inseln sind in die oberste Substratlage eingebaut. Bei zunehmender Bedeckung geht die Tendenz zur Ausbildung von Defekten zurück und die Inseln der höheren Lagen bilden stabile  $\langle 100 \rangle$ -Stufenkanten aus. Auch 10 ML CoO wachsen bei 470 K noch geordnet auf. Allerdings deutet sich der Übergang vom idealen lagenweisen Wachstum zum dreidimensionalen Wachstum an. Durch nachträgliches moderates Heizen der CoO-Schichten, die bei 470 K präpariert wurden, läßt sich die Qualität geringfügig verbessern. Die Ausbildung regelmäßiger MOIRÉ-Muster zeigt den hohen Ordnungsgrad der Oxid-Schichten an.

Die Erhöhung der Substrattemperatur auf 570 K führt zur signifikanten Verschlechterung des Schichtwachstums. Die optimale Substrattemperatur für die Präparation geordneter CoO-Schichten liegt demnach bei etwa 470 K bis 500 K. Damit konnten mittels RTM und LEED die Ergebnisse von HEILER [Hei99a] bestätigt werden, der erst vor kurzem seine Untersuchungen zur geometrischen und elektronischen Struktur dünner CoO-Schichten mittels ARUPS, AES, AED und LEED abgeschlossen hat.

Aus spannungsabhängigen RTM-Messungen wurde der Zusammenhang zwischen der scheinbaren Höhe von CoO-Inseln auf Ag(100) und der Tunnelspannung bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß beim Tunneln aus dem Valenzband des Oxides in das Leitungsband der Tunnelspitze (große negative Spannung) die scheinbare Höhe geringer als die tatsächliche Höhe ist. Für Spannungen, die zum Tunneln der Elektronen durch die Bandlücke des Oxides führen, befindet sich die Tunnelspitze sehr dicht über der Oxid-Oberfläche. Der eigentliche Tunnelstrom wird in diesem Fall durch die elektronischen Zustände der Spitze und des Substrates bestimmt. Beim Tunneln aus dem Leitungsband der Tunnelspitze in das Leitungsband des Oxides (große positive Spannung) stimmen die gemessene und die tatsächliche Inselhöhe überein. Die RTM-Abbildung spiegelt unter diesen Bedingungen auch für Oxide annähernd die Topografie der Oberfläche wider. Aus der Abhängigkeit zwischen Inselhöhe und Spannung konnte die Bandlücke des Oxides zu 2 eV bis 3.5 eV abgeschätzt werden. Zur weiteren Klärung der Tunnelphänomene an dünnen Oxid-Schichten ist in Zukunft der Einsatz von rastertunnelspektroskopischen Methoden unerlässlich.

RTM-Abbildungen mit atomarer Auflösung lieferten den Beweis dafür, daß die optimal präparierte CoO(100)-Oberfläche defektarm ist. Auf der weniger gut geordneten Co-O-Adsorbatstruktur hingegen sind Defekte nachweisbar, die sich bereits bei 300 K bewegen.

### **CoO/Au(111)**

In ersten Experimenten wurde auch das Wachstum von CoO auf Au(111) charakterisiert. Auf einem der Substrate konnte mittels RTM und LEED neben der „herringbone“-Rekonstruktion eine modifizierte Rekonstruktion nachgewiesen werden, die vermutlich mit der lokalen Verunreinigung des Kristalls zusammenhängt. Für die Wachstumsexperimente wurden diese Oberflächenbereiche gemieden.

Wie bereits bekannt ist, nukleiert reines Co an den Ellenbogen der „herringbone“-Rekonstruktion und wächst zunächst in zweilagigen Inseln auf. Für eine Bedeckung von etwa 1 ML Co wurde erstmals ein MOIRÉ-Muster beobachtet. Es zeigt mit einer Maschenweite von etwa 20 Å das geordnete Wachstum von Co mit Volumengitterkonstante an. Die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche ist unter den Co-Inseln aufgehoben. Mit der Koaleszenz entlang der geordneten Reihen von Co-Inseln beginnt auch das Wachstum in der dritten Lage. Das Aufdampfen von Co bei höheren Temperaturen führt, wie schon auf Ag(100) beobachtet wurde, über Platzwechsellvorgänge zum Einbau von Co in das Substrat.

Die Kodeposition von Co und O<sub>2</sub> bei 300 K führt schon bei geringen Bedeckungen zu dreidimensionalem Schichtwachstum. Nachträgliches Heizen bei 470 K glättet die Schicht und hat die Ausbildung eines MOIRÉ-Musters zur Folge. Werden geringe Mengen Co bei 500 K in O<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgedampft, so ist erwartungsgemäß der Einbau der Oxid-Inseln in die obere Substratlage zu beobachten. Es konnten sowohl die p(1×1)-Struktur als auch die p(2×2)-Rekonstruktion auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Zur Stabilisierung der (111)-Oberfläche sollte die p(1×1)-Struktur durch OH<sup>-</sup>-Gruppen abgesättigt sein, während die p(2×2)-Rekonstruktion selbst stabil ist.

Bedeckungen von 2 ML führen bei 500 K zum geordneten Wachstum von CoO. Die Größe des resultierenden MOIRÉ-Musters weist auf eine größere Gitterfehlpassung zwischen CoO und dem Substrat hin, als sie durch die Annahme beider Volumengitterkonstanten zu erwarten ist. Das kann nur so interpretiert werden, daß die Kompression der oberen Au(111)-Lage als Folge der Rekonstruktion teilweise erhalten geblieben ist. Damit vergrößert sich die Gitterfehlpassung zwischen dem Oxid und dem Substrat.

### Ausblick

In der vorliegenden Untersuchung wurde mit dem Aufdampfen von metallischem Co auf CoO(100) ein erster Schritt in Richtung Modellkatalysator gemacht. Es wurde erläutert, auf welche Weise die Oberfläche dieses Modellkatalysators gezielt verändert werden könnte. Weitere Experimente in Richtung „engineering“ der Oberfläche sind notwendig, bevor sich Adsorptionsexperimente anschließen, die ihrerseits Fragen aus dem Bereich der heterogenen Katalyse beantworten können.

Das System Co auf CoO ist außerdem interessant für Anwendungen in der Magnetoelektronik. Aus ferromagnetischem Co und antiferromagnetischem CoO lassen sich TMR-Bauelemente (tunneling magnetoresistance) herstellen. Für solche Bauelemente sind besonders die Grenzflächeneigenschaften von Bedeutung. Sie können über die Wahl der Wachstumsparameter gezielt verändert werden. Auch die magnetischen Eigenschaften dünner Filme können andere als die von massiven Kristallen sein. Es würde sich daher anbieten, Co/CoO/Co-Schichten verschiedener Dicke herzustellen, die Grenzflächen bzw. Oberflächen u.a. mittels RTM zu charakterisieren und mit den magnetischen Eigenschaften der Schichtsysteme zu korrelieren. Nur auf diesem Weg können die Eigenschaften von TMR-Bauelementen gezielt beeinflußt werden.



## Literaturverzeichnis

- [Agg61] P. S. Aggarwal, A. Goswami. An oxide of tervalent nickel. *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 2105.
- [Agu99] M. Aguilar, A. I. Oliva, E. Anguiano. The importance of imaging conditions in scanning tunneling microscopy for the determination of surface texture and roughness. *Surf. Sci.* 420 (1999) 275-284.
- [All90] R. Allenspach, M. Stampanoni, A. Bischof. Magnetic Domains in Thin Epitaxial Co/Au(111) Films. *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 3344-3347.
- [Amm97] C. Ammer, K. Meinel, H. Wolter, A. Beckmann, H. Neddermeyer. High-resolution LEED analysis of strained Cu layers on Ru(0001). *Surf. Sci.* 375 (1997) 302-314.
- [Ang98a] E. Anguiano, A. I. Oliva, M. Aguilar. Optimal conditions for imaging in scanning tunneling microscopy: Experimental. *Rev. Sci. Instr.* 69 (1998) 3875-3878.
- [Ang98b] E. Anguiano, A. I. Oliva, M. Aguilar. Optimal conditions for imaging scanning tunneling microscopy: Theory. *Rev. Sci. Instr.* 69 (1998) 3867-3874.
- [Ani97] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 767-808.
- [Anm1] Anmerkung1: Der Tunnelleitwert ist der Kehrwert des Tunnelwiderstandes. Häufig wird jedoch der Tunnelleitwert inkorrekt als Tunnelleitfähigkeit bezeichnet, was mit der Verwechslung der englischen Begriffe conductance und conductivity zusammenhängen könnte.
- [Anm2] Anmerkung2: Ich bedanke mich bei Torsten Doege und Alexander Kraus für die Bereitstellung der Zeichnung.
- [Bar61] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 57-59.
- [Bar90] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9307-9318.
- [Bar94] J. V. Barth, R. J. Behm, G. Ertl. Mesoscopic structural transformations of the Au(111) surface induced by alkali metal adsorption. *Surf. Sci.* 302 (1994) L319-L324.
- [Bar97] A. Barbier, G. Renaud. Structural investigation of the NiO(111) single crystal surface. *Surf. Sci.* 392 (1997) L15-L20.
- [Bar98] A. Barbier, G. Renaud, A. Stierle. The NiO(111)-(1x1) surface. *Surf. Sci.* 402-404 (1998) 757-760.
- [Bäu91] M. Bäumer, D. Cappus, H. Kühlenbeck, H.-J. Freund, G. Wilhelmi, A. Brodde, H. Neddermeyer. The structure of thin NiO(100) films grown on Ni(100) as determined by low-energy-electron diffraction and scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* 253 (1991) 116-128.
- [Bec98] C. Becker, J. Kandler, H. Raaf, R. Linke, T. Pelster, M. Dräger, M. Tanemura, K. Wandelt. Oxygen adsorption and oxide formation on Ni<sub>3</sub>Al(111). *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 1000-1005.
- [Bed95] P. Bedrossian, B. Poelsema, G. Rosenfeld, L. C. Jorritsma, N. N. Lipkin, G. Comsa. Electron density contour smoothing for epitaxial Ag islands on Ag(100). *Surf. Sci.* 334 (1995) 1-9.
- [Ben99] R. Bennowitz, M. Bammerlin, M. Guggisberg, C. Loppacher, A. Baratoff, E. Meyer, H.-J. Güntherodt. Aspects of Dynamic Force Microscopy on NaCl/Cu(111): Resolution, Tip-Sample Interactions and Cantilever Oscillation Characteristics. *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 462-466.
- [Ber88] T. Berghaus. Rastertunnelmikroskopie an Si-Einkristalloberflächen. Dissertation: Ruhr-Universität Bochum (Fakultät für Physik und Astronomie) 1988.
- [Ber93] T. Bertrams, A. Brodde, H. Hannemann, C. A. Ventrice Jr., G. Wilhelmi, H. Neddermeyer. STM Characterization of Metaloxide Films. In: Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films. Edited by E. Umbach, H.-J. Freund. Berlin [u.a.]: Springer, 1993.

- [Ber94a] T. Bertrams, A. Brodde, H. Hannemann, C. A. Ventrice Jr., G. Wilhelmi, H. Neddermeyer. STM of manipulated structures: characterization of metal oxide films. *Appl. Surf. Sci.* 75 (1994) 125-132.
- [Ber94b] T. Bertrams, A. Brodde, H. Neddermeyer. Tunneling through an epitaxial oxide film: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on NiAl(110). *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (1994) 2122-2124.
- [Ber96a] T. Bertrams. Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen katalytischer Modellsysteme. Dissertation: Ruhr-Universität Bochum (Fakultät für Physik und Astronomie) 1996.
- [Ber96b] T. Bertrams, H. Neddermeyer. Growth of NiO(100) layers on Ag(100): Characterization by scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) 1141-1144.
- [Bin82] G. Binnig, H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helv. Phys. Acta* 55 (1982) 726-735.
- [Bin83] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 120ff.
- [Bin86] G. Binnig, H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *IBM J. Res. Develop.* 30 (1986) 355-369.
- [Bin87] G. Binnig, H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.* 56 (1987) 615-625.
- [Bin98] J. F. Binder. Wachstum und elektronische Struktur dünner Cu/Co-Schichten auf Cu(100) und Cu(111). Dissertation: Ruhr-Universität Bochum (Fakultät für Physik und Astronomie) 1998.
- [Blü99] S. Blügel. Theorie der Rastertunnelmikroskopie. <http://www.kfa-juelich.de/iff/personen/S.Bluegel/Lectures/> (23.10.1999).
- [Bru76] C. R. Brundle, T. J. Chuang, D. W. Rice. X-ray photoemission study of the interaction of oxygen and air with clean cobalt surfaces. *Surf. Sci.* 60 (1976) 286-300.
- [Cap93] D. Cappus, C. Xu, D. Ehrlich, B. Dillmann, C. A. Ventrice Jr., K. Al-Shamery, H. Kühlenbeck, H.-J. Freund. Hydroxyl groups on oxide surfaces: NiO(100), NiO(111) and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111). *Chem. Phys.* 177 (1993) 533.
- [Cap94] D. Cappus, M. Menges, C. Xu, D. Ehrlich, B. Dillmann, C. A. Ventrice Jr., J. Libuda, S. Wohlrab, F. Winkelmann, H. Kühlenbeck, H.-J. Freund. Electronic and Geometric Structure of Adsorbates on Oxide Surfaces. *J. Electron. Spectros. Relat. Phenom.* 68 (1994) 347-355.
- [Cap95] D. Cappus, M. Haßel, E. Neuhaus, M. Heber, F. Rohr, H.-J. Freund. Polar surfaces of oxides: reactivity and reconstruction. *Surf. Sci.* 337 (1995) 268-277.
- [Car96] G. A. Carson, M. H. Nassir, M. A. Langell. Epitaxial growth of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on CoO(100). *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996) 1637-1643.
- [Cas96] M. R. Castell, C. Muggelberg, G. A. D. Briggs, D. T. Goddard. Scanning tunneling microscopy of the UO<sub>2</sub> (111) surface. *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) 966-969.
- [Cas97] M. R. Castell, P. L. Wincott, N. G. Condon, C. Muggelberg, G. Thornton, S. L. Dudarev, A. P. Sutton, G. A. D. Briggs. Atomic-resolution STM of a system with strongly correlated electrons: NiO(001) surface structure and defect sites. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 7859-7863.
- [Cas98] M. R. Castell, S. L. Dudarev, C. Muggelberg, A. P. Sutton, G. A. D. Briggs, D. T. Goddard. Surface structure and bonding in the strongly correlated metal oxides NiO and UO<sub>2</sub>. *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 1055-1058.
- [Cas99a] M. R. Castell, S. L. Dudarev, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton. Unexpected differences in the surface electronic structure of NiO and CoO observed by STM and explained by first-principles theory. *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7342-7345.
- [Cas99b] M. R. Castell (University of Oxford: Department of Materials). Mündliche Mitteilung. 1999.
- [Cha91a] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, S. Chiang. Nucleation of Ordered Ni Island Arrays on Au(111) by Surface-Lattice Dislocations. *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 1721-1724.
- [Cha91b] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, S. Chiang. Ordered nucleation of Ni and Au islands on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (1991) 933-937.
- [Che88] C. J. Chen. Theory of scanning tunneling spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 319-322.
- [Che90] C. J. Chen. Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule. *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8841-8857.
- [Che93] C. J. Chen. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. New York [u.a.]: Oxford University Press, 1993.

- [Che98] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, M. F. Crommie. Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold. *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 1469-1472.
- [Chr91] K. Christmann. Introduction to Surface Physical Chemistry. Darmstadt: Steinkopff, 1991.
- [Cos98] G. Costantini, S. Rusponi, R. Gianotti, C. Boragno, U. Valbusa. Temperature evolution of nanostructures induced by Ar<sup>+</sup> sputtering on Ag(001). *Surf. Sci.* 416 (1998) 245-254.
- [Cox95] P. A. Cox. Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties. Oxford: Clarendon Press, 1995.
- [Cul99] W. G. Cullen, P. N. First. Island shapes and intermixing for submonolayer nickel on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* 420 (1999) 53-64.
- [Dav96] A. Davies, J. A. Stroscio, D. T. Pierce, R. J. Celotta. Atomic-Scale Observations of Alloying at the Cr-Fe(100) Interface. *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4175-4178.
- [Die96] U. Diebold, J. F. Anderson, K.-O. Ng, D. Vanderbilt. Evidence for the Tunneling Site on Transition-Metal Oxides: TiO<sub>2</sub>(110). *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1322-1325.
- [Dou97] B. Doudin, G. Redmond, S. E. Gilbert, J.-P. Ansermet. Magnetoresistance Governed by Fluctuations in Ultrasmall Ni/NiO/Co Junctions. *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 933-936.
- [Doy93] G. Doyen. The Scattering Theoretical Approach to the Scanning Tunneling Microscope. In: Scanning Tunneling Microscopy III. Theory of STM and Related Scanning Probe Methods. Edited by R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt. Berlin [u.a.]: Springer, 1993.
- [Dud97] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton. Surface states on NiO(100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images. *Phys. Rev. B* 56 (1997) 4900-4908.
- [Elb87] M. El-Batanouny, S. Burdick, K. M. Martini, P. Stancioff. Double-Sine-Gordon Solitons: A Model for Misfit Dislocations on the Au(111) Reconstructed Surface. *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2762-2765.
- [Fig98] J. de la Figuera, A. González, R. Garzía-Martínez, J. M. Rojo, O. S. Hernán, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda. STM characterization of extended dislocation configurations in Au(001). *Phys. Rev. B* 58 (1998) 1169-1172.
- [Fot93] M. Fotino. Tip sharpening by normal and reverse electrochemical etching. *Rev. Sci. Instr.* 64 (1993) 159-167.
- [Fre93] H.-J. Freund, B. Dillmann, D. Ehrlich, M. Haßel, R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, C. A. Ventrice Jr., F. Winkelmann, S. Wohlrab, C. Xu, T. Bertrams, A. Brodde, H. Neddermeyer. Adsorption and reaction of molecules on surfaces of metal-metal oxide systems. *Journal of Molecular Catalysis* 82 (1993) 143-169.
- [Fre95] H.-J. Freund. Metal Oxide Surfaces: Electronic Structure and Molecular Adsorption. *phys. stat. sol. (b)* 192 (1995) 407-440.
- [Fre96] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler. Oxide surfaces. *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 283-347.
- [Fuj97a] D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato, M. Iwatsuki. Anisotropic Standing-Wave Formation on an Au(111)-(23xsquareroot3) Reconstructed Surface. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 3904-3907.
- [Fuj97b] D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato, M. Iwatsuki. Possible existence of quasi one-dimensional propagation of electron waves on a reconstructed Au(111) surface. *Surf. Sci.* 386 (1997) 315-321.
- [Fuj99] D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejoh, T. Sato, M. Iwatsuki. Observation of two-dimensional Fermi contour of a reconstructed Au(111) surface using Fourier transform scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* 423 (1999) 160-168.
- [Gar86a] R. García, J. J. Sáenz, N. García. Conductivity and structure of thin oxide layers grown on a metal substrate: Scanning-tunneling microscopy in NiO on Ni(100). *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4439-4442.
- [Gar86b] N. García. Theory of scanning tunneling microscopy and spectroscopy: Resolution, image and field states, and thin oxide layers. *IBM J. Res. Develop.* 30 (1986) 533-542.
- [Gen96] T. H. Gentner, F. Scheurer, T. Detzel, J. P. Bucher. Growth, morphology and annealing of thin Co layers on Au/mica. *Thin Solid Films* 275 (1996) 58-60.

- [Glö96] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp, E. Umbach. Initial growth of insulating overlayers of NaCl on Ge(100) observed by scanning tunneling microscopy with atomic resolution. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 7705-7708.
- [Gor93] A. A. Gorbunov, B. Wolf, J. Edelmann. The use of silver tips in scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instr.* 64 (1993) 2393-2394.
- [Grü93] P. Grünberg. Magnetische Übergitter. Oszillierende Zwischenschichtkopplungen in magnetischen Schichtsystemen. *Phys. Bl.* 49 (1993) 27-30.
- [Grü95] P. Grünberg. Riesenmagnetowiderstand in magnetischen Schichtstrukturen. *Phys. Bl.* 51 (1995) 1077-1081.
- [Hal87] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen, R. J. Wilson. Observation of Atomic Corrugation on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 2879-2882.
- [Ham91] C. Hamann, M. Hietschold. Raster-Tunnel-Mikroskopie. Berlin: Akademie Verlag, 1991.
- [Han93] H. Hannemann. Wachstum von Ni und NiO auf Au(111). Diplomarbeit: Ruhr-Universität Bochum (Fakultät für Physik und Astronomie) 1993.
- [Han94] H. Hannemann, C. A. Ventrice, T. Bertrams, H. Neddermeyer. Scanning tunneling microscopy on the growth of ordered NiO layers on Au(111). *phys. stat. sol. (a)* 146 (1994) 289ff.
- [Har85] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, C. Wöll. Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2619-2622.
- [Has95] M. Hassel, H.-J. Freund. NO on CoO(111)/Co(0001): hydroxyl assisted adsorption. *Surf. Sci.* 325 (1995) 163-168.
- [Haß94] M. Haßel. Adsorptionsuntersuchungen an polaren und unpolaren CoO-Flächen. Dissertation: Ruhr-Universität Bochum (Fakultät für Chemie) 1994.
- [Heb99] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, P. Varga. Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations. *Surf. Sci.* 424 (1999) L321-L328.
- [Hei99a] M. Heiler. Elektronische und geometrische Struktur dünner CoO-Schichten auf Au(111) und Ag(100). Dissertation: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Fachbereich Physik) 1999.
- [Hen91] M. Henzler, W. Göpel. Oberflächenphysik des Festkörpers. Stuttgart: Teubner, 1991.
- [Hen93] M. Henzler. LEED from epitaxial surfaces. *Surf. Sci.* 298 (1993) 369-377.
- [Hen94] V. E. Henrich, P. A. Cox. The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [Hen95] M. Henzler, M. Horn-von Hoegen, U. Köhler. Grundsätze der Epitaxie: Sichtbarmachung mit Elektronenbeugung und Rastertunnelmikroskopie. *Nova Acta Leopoldina NF* 73 (1995) 31-51.
- [Hen96] M. Henzler. Growth of epitaxial monolayers. *Surf. Sci.* 357-358 (1996) 809-819.
- [Her99] W. Hergert (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg). Mündliche Mitteilung. 1999.
- [Hil99] S. Hildebrandt, A. Kraus, R. Kulla, H. Neddermeyer. From active to passive oxidation: O<sub>2</sub> on Si(111) 7x7. *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 294-304.
- [Hof98] W. A. Hofer, G. Ritz, W. Hebenstreit, M. Schmid, P. Varga, J. Redinger, R. Podloucky. Scanning tunneling microscopy of binary-alloy surfaces: is chemical contrast a consequence of alloying? *Surf. Sci.* 405 (1998) L514-L519.
- [Hua90] K. G. Huang, D. Gibbs, D. M. Zehner, A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie. Phase Behavior of the Au(111) Surface: Discommensurations and Kinks. *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 3313-3316.
- [Hua96] L. Huang, P. Zeppenfeld, J. Chevrier, G. Comsa. Surface morphology of Au(111) after exposure to oxygen at high temperature and pressure. *Surf. Sci.* 352-354 (1996) 285-289.
- [Iwa98] M. Iwami, Y. Uehara, S. Ushioda. Preparation of silver tips for scanning tunneling microscopy imaging. *Rev. Sci. Instr.* 69 (1998) 4010-4011.
- [Jae91] R. M. Jaeger, H. Kühlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffman, R. Franchy, H. Ibach. Formation of well-ordered aluminium oxide overlayer by oxidation of NiAl(110). *Surf. Sci.* 259 (1991) 235.
- [Jan87] G. Jander, H. Spandau. Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. Berlin: Springer, 1987.

- [Kis87] V. F. Kiselev, O. V. Krylov. Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides. Berlin: Springer, 1987.
- [Kit93] C. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. München [u.a.]: Oldenbourg, 1993.
- [Kit98a] N. Kitakatsu, V. Maurice, C. Hinnen, P. Marcus. Surface hydroxylation and local structure of NiO thin films formed on Ni(111). *Surf. Sci.* 407 (1998) 36-58.
- [Kit98b] N. Kitakatsu, V. Maurice, P. Marcus. Local decomposition of NiO ultra-thin films formed on Ni(111). *Surf. Sci.* 411 (1998) 215-230.
- [Kle63] W. Kleber. Kristallchemie. Leipzig: B. G. Teubner, 1963.
- [Kle97] M. Klein, G. Schwitzgebel. An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instr.* 68 (1997) 3099-3103.
- [Köd99] D. Ködderitzsch. Elektronische Struktur von Übergangsmetalloxidoberflächen. Diplomarbeit: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Fachbereich Physik) 1999.
- [Kra99] A. Kraus. STML: Programm zur Auswertung von Rastersondenmikroskopie-Daten. 1995-1999.
- [Kuh91] H. Kuhlenbeck, G. Odörfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Menges, T. Mull, H.-J. Freund, M. Pöhlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke, M. Neumann. Molecular adsorption on oxide surfaces: Electronic structure and orientation of NO on NiO(100)/Ni(100) and on NiO(100) as determined from electron spectroscopies and ab initio cluster calculations. *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1969-1986.
- [Kuk94] Y. Kuk. STM on Metals. In: Scanning Tunneling Microscopy I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces. Edited by H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger. Berlin [u.a.]: Springer, 1994.
- [Lan61] H. Landolt, R. Börnstein (Eds.). Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik: Neue Serie. Berlin [u.a.]: Springer, 1961ff.
- [Lan86] N. D. Lang. Electronic structure and tunneling current for chemisorbed atoms. *IBM J. Res. Develop.* 30 (1986) 374-379.
- [Lan87] N. D. Lang. Apparent Size of an Atom in the Scanning Tunneling Microscope as a Function of Bias. *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 45-48.
- [Lan89] C. A. Lang, M. M. Dovek, J. Nogami, C. F. Quate. Au(111) autoepitaxy studied by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* 224 (1989) L947-L955.
- [Lan95] M. A. Langell, M. H. Nassir. Stabilization of NiO(111) Thin Films by Surface Hydroxyls. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4162-4169.
- [Lan98] M. H. Langelaar, D. O. Boerma. Fe adatoms on Ag(100): site exchange and mobility. *Surf. Sci.* 395 (1998) 131-137.
- [Lan99] M. A. Langell, M. D. Anderson, G. A. Carson, L. Peng, S. Smith. Valence-band electronic structure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> epitaxy on CoO(100). *Phys. Rev. B* 59 (1999) 4791-4798.
- [Li97] J. Li, W.-D. Schneider. Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111). *Phys. Rev. B* 56 (1997) 7656-7659.
- [Mac89] J. L. Mackay, V. E. Henrich. Electronic properties of CoO(100) surfaces: Defects and chemisorption. *Phys. Rev. B* 39 (1989) 6156-6168.
- [Mam90] H. J. Mamin, P. H. Guethner, D. Rugar. Atomic Emission from a Gold Scanning-Tunneling-Microscope Tip. *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 2418-2421.
- [Man97] V. S. Mandel. Twin domains in nickel-oxide type crystals. *J. Cryst. Growth* 174 (1997) 346-353.
- [Mar92] K. Marre. Wachstum von geordneten NiO-Schichten aus der Dampfphase. Diplomarbeit: Ruhr-Universität Bochum (Fakultät für Physik und Astronomie) 1992.
- [Mar93] K. Marre, H. Neddermeyer. Growth of ordered thin films of NiO on Ag(100) and Au(111). *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 995-999.
- [McK85] J. M. McKay, V. E. Henrich. Surface electronic structure of NiO: Defect states, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O interactions. *Phys. Rev. B* 32 (1985) 6764-6772.
- [Men99] H. Menge (MPI für Mikrostrukturphysik Halle). Mündliche Mitteilung zur Kristallpräparation. 1999.

- [Mey95] J. A. Meyer, R. J. Behm. Place-exchange as a mechanism for adlayer island nucleation during epitaxial growth and resulting scaling behavior. *Surf. Sci.* 322 (1995) L275-L280.
- [Mey96] J. A. Meyer, I. D. Baikie, E. Kopatzki, R. J. Behm. Preferential island nucleation at the elbows of the Au(111) herringbone reconstruction through place exchange. *Surf. Sci. Lett.* 365 (1996) L647-L651.
- [Möl96a] F. A. Möller, O. M. Magnussen, R. J. Behm. Overpotential-Controlled Nucleation of Ni Island Arrays on Reconstructed Au(111) Electrode Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 5249-5252.
- [Möl96b] F. A. Möller, O. M. Magnussen, R. J. Behm. Two-Dimensional Needle Growth of Electrodeposited Ni on Reconstructed Au(111). *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3165-3168.
- [Mug99] C. Muggelberg, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, D. T. Goddard. An STM study of the UO<sub>2</sub>(001) surface. *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 124-128.
- [Mur98] M. V. R. Murty, T. Curcic, A. Judy, B. H. Cooper, A. R. Woll, J. D. Brock, S. Kycia, R. L. Headrick. X-Ray Scattering Study of the Surface Morphology of Au(111) during Ar<sup>+</sup> Ion Irradiation. *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4713-4716.
- [Nab67] F. R. N. Nabarro. Theory of crystal dislocations. Oxford: Clarendon Press, 1967.
- [Nag95] C. Nagl, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, S. Speller, W. Heiland. Direct Observation of a New Growth Mode: Subsurface Island Growth of Cu on Pb(111). *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 2976-2979.
- [Nar92] S. Narasimhan, D. Vanderbilt. Elastic Stress Domains and the Herringbone Reconstruction on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 1564-1567.
- [Nat28] G. Natta, M. Strada. *Gazz. Chim. Ital.* 58 (1928) 419-433.
- [Ned95] H. Neddermeyer, T. Bertrams, H. Hannemann, C. A. Ventrice Jr. Rastertunnelmikroskopie an geordneten dünnen Oxidschichten: NiO(100)/Ag(100) und NiO(111)/Au(111). *Nova Acta Leopoldina NF* 73 (1995) 51-61.
- [Nol92] W. Nolting. Quantenmechanik. Teil 1: Grundlagen. Ulmen: Zimmermann-Neufang, 1992.
- [Nol93] W. Nolting. Quantenmechanik. Teil 2: Methoden und Anwendungen. Ulmen: Zimmermann-Neufang, 1993.
- [Ok68] H. N. Ok, J. G. Mullen. Evidence of Two Forms of Cobaltous Oxide. *Physical Review* 168 (1968) 550-562.
- [Ok69] H. N. Ok, W. R. Helms, J. G. Mullen. Properties of Cobaltous Oxide: Effects of Gas Adsorption and External Magnetic Fields. *Physical Review* 187 (1969) 704-709.
- [Pla97] C. L. Platt, B. Dieny, A. E. Berkowitz. Spin polarized tunneling in reactively sputtered tunnel junctions. *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 5523-5525.
- [Poh86] D. W. Pohl. Some design criteria in scanning tunneling microscopy. *IBM J. Res. Develop.* 30 (1986) 417-427.
- [Rei98] G. Reiss, H. Brückl, A. Hütten. Riesenmagnetwiderstand - Transfer in die Anwendung. *Phys. Bl.* 54 (1998) 339ff.
- [Ren87] D. Renard, G. Nihoul. Crystal structure of a magnetic cobalt layer deposited on a (111) gold surface determined by transmission electron microscopy. *Philos. Mag. B* 55 (1987) 75-86.
- [Roh94] F. Rohr, K. Wirth, J. Libuda, D. Cappus, M. Bäumer, H.-J. Freund. Hydroxyl driven reconstruction of the polar NiO(111) surface. *Surf. Sci.* 315 (1994) L977-L982.
- [Ros99a] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, K. Wandelt. The formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-layers on Ni<sub>3</sub>Al(111). *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 169-173.
- [Ros99b] A. Rosenhahn, J. Schneider, J. Kandler, C. Becker, K. Wandelt. Interaction of oxygen with Ni<sub>3</sub>Al(111) at 300 K and 1000 K. *Surf. Sci.* 433-435 (1999) 705-710.
- [Rua93] L. Ruan, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard. Atom Resolved Discrimination of Chemically Different Elements on Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 4079-4082.
- [Sai89] R. S. Saiki, A. P. Kaduwela, J. Osterwalder, C. S. Fadley, C. R. Brundle. Observation and characterization of a strained lateral superlattice in the oxidation of Ni(001). *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1586-1592.
- [San91] A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, K. G. Huang, D. Gibbs. Structure and phases of the Au(111) surface: X-ray-scattering measurements. *Phys. Rev. B* 43 (1991) 4667-4687.

- [Sas80] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, R. Sadanage. On the Estimation of Atomic Charges by the X-ray Method for Some Oxides and Silicates. *Acta Cryst. A* 36 (1980) 904-915.
- [Sau97] P. Sautet. Atomic adsorbate identification with the STM: a theoretical approach. *Surf. Sci.* 374 (1997) 406-417.
- [Sch92] M. Schmid, P. Varga. Analysis of vibration-isolating systems for scanning tunneling microscopes. *Ultramicroscopy* 42-44 (1992) 1610-1615.
- [Sch93] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig, H. Pfnür. Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100). *Surf. Sci.* 293 (1993) 57-66.
- [Sch99] M. Schmid (TU Wien). Mündliche Mitteilung. 1999.
- [She90] Z.-X. Shen, J. W. Allen, P. A. P. Lindberg, D. S. Dessau, B. O. Wells, A. Borg, W. Ellis, J. S. Kang, S.-J. Oh, I. Lindau, W. E. Spicer. Photoemission study of CoO. *Phys. Rev. B* 42 (1990) 1817-1828.
- [Sim63] J. G. Simmons. Low-voltage current voltage relationship of tunnel junctions. *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 238-239.
- [Son93] J. P. Song, N. H. Pryds, K. Glejboel, K. A. Mørch, A. R. Thölén, L. N. Christensen. A development in the preparation of sharp scanning tunneling microscopy tips. *Rev. Sci. Instr.* 64 (1993) 900-903.
- [Sør99] A. H. Sørensen, U. Hvid, M. W. Mortensen, K. A. Mørch. Preparation of platinum/iridium scanning probe microscopy tips. *Rev. Sci. Instr.* 70 (1999) 3059-3067.
- [Spe95] M. Speckmann, H. P. Oepen, H. Ibach. Magnetic Domain Structures in Ultrathin Co/Au(111): On the Influence of Film Morphology. *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 2035-2038.
- [Ste95] J. L. Stevens, R. Q. Hwang. Strain Stabilized Alloying of Immiscible Metals in Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 2078-2081.
- [Szo93] Z. Szotek, W. M. Temmerman, H. Winter. Application of the self-interaction correction to transition-metal oxides. *Phys. Rev. B* 47 (1993) 4029-4032.
- [Tas79] P. W. Tasker. *J. Phys. C* 12 (1979) 4977ff.
- [Tei92] C. Teichert. Atomare Prozesse auf der Silber(100)-Oberfläche beim Abtrag durch Ionenbeschuß und während des homoepitaktischen Wachstums. Dissertation: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Fachbereich Physik) 1992.
- [Tei94] C. Teichert, C. Ammer, M. Klaua. Step Formation on the Ion-Bombarded Ag(100) Surface Studied by LEED and Monte Carlo Simulations. *phys. stat. sol. (a)* 146 (1994) 223-242.
- [Ter83] J. Tersoff, D. R. Hamann. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1998-2001.
- [Ter84a] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, J. Kübler. Transition-Metal Monoxides: Band or Mott Insulators. *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 1830-1833.
- [Ter84b] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, J. Kübler. Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations. *Phys. Rev. B* 30 (1984) 4734-4747.
- [Ter85] J. Tersoff, D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* 31 (1985) 805-813.
- [Tho97] J. M. Thomas, W. J. Thomas. Principles and practice of heterogeneous catalysis. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1997.
- [Töl97] C. Tölkes, P. Zeppenfeld, M. A. Krzyzowski, R. David, G. Comsa. Preparation of well-ordered cobalt nanostructures on Au(111). *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13932-13937.
- [Tos85] S. Tosch. Vakuum-Tunneleffekt-Mikroskopie an Oberflächen. Diplomarbeit: Ruhr-Universität Bochum (Institut für Experimentalphysik) 1985.
- [Tos89] S. Tosch. Rastertunnelmikroskopische Untersuchung der Kondensation und Grenzschichtbildung von Ag und Cu auf Si(111). Dissertation: Ruhr-Universität Bochum (Fakultät für Physik und Astronomie) 1989.
- [Tsu93] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, S. Watanabe, H. Kageshima, T. Shimizu. The Role of Tip Atomic and Electronic Structure in Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. In: Scanning Tunneling Microscopy III. Theory of STM and Related Scanning Probe Methods. Edited by R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt. Berlin [u.a.]: Springer, 1993.

- [Van81] M. A. van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Bibérian, L. L. Kesmodel, I. Bartos, G. A. Somorjai. The surface reconstructions of the (100) crystal faces of Iridium, Platinum and Gold: I. Experimental observations and possible structural models. *Surf. Sci.* 103 (1981) 189-217.
- [Van91] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, T. S. Turner. Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* 44 (1991) 6090-6103.
- [Var99] P. Varga, M. Schmid. Chemical discrimination on atomic level by STM. *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 287-293.
- [Ven94] C. A. Ventrice Jr., T. Bertrams, H. Hannemann, A. Brodde, H. Neddermeyer. Stable reconstruction of the polar (111) surface of NiO on Au(111). *Phys. Rev. B* 49 (1994) 5773-5776.
- [Vie99] J. Viernow, D. Y. Petrovykh, A. Kirakosian, J.-L. Lin, F. K. Men, M. Henzler, F. J. Himpsel. Chemical imaging of insulators by STM. *Phys. Rev. B* 59 (1999) 10356-10361.
- [Vit98] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollár. The surface energy of metals. *Surf. Sci.* 411 (1998) 186-202.
- [Voi91] B. Voigtländer, G. Meyer, N. M. Amer. Epitaxial growth of thin magnetic cobalt films on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* 44 (1991) 10354-10357.
- [Wan90] W.-D. Wang, N. J. Wu, P. A. Thiel. Structural steps to oxidation of Ni(100). *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 2025-2035.
- [Wei89] C. Weißmantel, C. Hamann. Grundlagen der Festkörperphysik. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1989.
- [Wei98] S. Weichel, P. J. Møller. Annealing-induced microfaceting of the CoO(100) surface investigated by LEED and STM. *Surf. Sci.* 399 (1998) 219-224.
- [Wie98] R. Wiesendanger. Introduction. In: Scanning Probe Microscopy: analytical methods. Edited by R. Wiesendanger. Berlin [u.a.]: Springer, 1998. 1-9.
- [Wil91] G. Wilhelmi, A. Brodde, D. Badt, H. Wengelnik, H. Neddermeyer. STM Studies of the Initial Stage of Oxygen Interaction with Ni(100). In: The Structure of Surfaces III. Edited by S. Y. Tong, M. A. Van Hove, K. Takayanagi, X. D. Xie. Berlin [u.a.]: Springer, 1991.
- [Wit98] G. Witte, P. Senet, J. P. Toennies. Helium-atom-scattering study of the structure and phonons of the NiO(100) and CoO(100) surfaces. *Phys. Rev. B* 58 (1998) 13264-13274.
- [Wol92a] J. Wollschläger, N. M. Amer. Heterogeneous nucleation and epitaxial growth of Au on the Co decorated Au(111) surface investigated by scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* 277 (1992) 1-7.
- [Wol92b] D. Wolf. Reconstruction of NaCl Surfaces from a Dipolar Solution to the Madelung Problem. *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3315-3318.
- [Wol98] J. Wollschläger, D. Erdös, K.-M. Schröder. The formation of mosaics during the reactive growth of MgO films on Ag(100). *Surf. Sci.* 402-404 (1998) 272-276.
- [Wol99] J. Wollschläger, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdös, K. M. Schröder, H. Pfnür. Stoichiometry and morphology of MgO films grown reactively on Ag(100). *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 129-134.
- [Wöl89] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, P. H. Lippel. Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* 39 (1989) 7988-7991.
- [Yos94] S. Yoshida, S. Sakaki, H. Kobayashi. Electronic Processes in Catalysis. A Quantum Chemical Approach to Catalysis. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1994.
- [Zaa85] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen. Band Gaps and Electronic Structure of Transition-Metal Compounds. *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 418-421.
- [Zha96] R. Zhang, D. G. Ivey. Preparation of sharp polycrystalline tungsten tips for scanning tunneling microscopy imaging. *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) 1-10.
- [Zim99] C. G. Zimmermann, M. Yeadon, K. Nordlund, J. M. Gibson, R. S. Averback, U. Herr, K. Samwer. Burrowing of Co Nanoparticles on Clean Cu and Ag Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 1163-1166.

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AED	AUGER Electron Diffraction (AUGER-Elektronen-Beugung)
AES	AUGER-Elektronen-Spektroskopie
ARUPS	Angle-Resolved UPS (Winkelaufgelöste UPS)
DFT	Density Functional Theory (Dichte-Funktional-Theorie)
DRAM	Dynamic Random Access Memory (Dynamischer Schreib-Lese-Speicher)
EDX (S)	Energy Dispersive X-Ray (Spectroscopy) (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EEL (S)	Electron Energy Loss (Spectroscopy) (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
et al.	et alii (und andere)
fcc	face centred cubic (kubisch-flächenzentriert)
FLAPW	Full-Potential Linearized-Augmented Plane-Wave Method (Vollpotential-Ebene-Wellen-Methode)
hcp	hexagonal close packed (hexagonal dichtgepackt)
LEED	Low-Energy Electron Diffraction (Beugung langsamer Elektronen)
L(S)DA	Local (Spin) Density Approximation (Lokale (Spin-)Dichte-Näherung)
ML	Monolage(n)
MRAMs	Magnetic Random Access Memory (Magnetischer Schreib-Lese-Speicher)
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction (Beugung schneller Elektronen)
RTM	Rastertunnelmikroskopie bzw. Rastertunnelmikroskop
s.	siehe
S.	Seite
SIC	Self-Interaction-Correction (Selbstwechselwirkungskorrektur)
s.o. / s.u.	siehe oben / siehe unten
SPA-LEED	Spot-Profile-Analysis-LEED (Reflex-Profil-Analyse-LEED)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UPS	Ultraviolet Photoelectron/Photoemission Spectroscopy (Ultraviolett-Photoelektronen/Photoemissions-Spektroskopie)
UHV	Ultra-High Vacuum (Ultrahochvakuum)

## Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß § 5 Abs. 2b der Promotionsordnung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Bereiches der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 8.4.1997, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 01.01.2000

## Danken möchte ich

HERRN PROF. DR. H. NEDDERMEYER für die Überlassung der äußerst interessanten Thematik sowie für die freundliche Unterstützung bei der Bearbeitung derselben,

HERRN DR. K. MEINEL für die stete Diskussionsbereitschaft, für zahlreiche wertvolle Hinweise und fruchtbare Fragestellungen,

DER GESAMTEN ARBEITSGRUPPE OBERFLÄCHEN- UND GRENZFLÄCHENPHYSIK für die vielen anregenden Diskussionen und die entgegengebrachte Hilfsbereitschaft, insbesondere in der Abschlußphase der Arbeit,

HERRN R. KULLA für die Entwicklung und den Bau eines bestens funktionierenden Rastertunnelmikroskops,

HERRN A. MÜLLER für die unentbehrliche Unterstützung und Geduld bei der Reparatur und Wartung älterer elektronischer Komponenten sowie bei der Entwicklung neuer Komponenten,

HERRN H. BENKWITZ und HERRN L. BÜTTNER sowie allen anderen Mitarbeitern der mechanischen Werkstätten für die produktive Zusammenarbeit bei der Verbesserung bestehender und der Entwicklung neuer Komponenten,

Frau H. MENGE vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik für die Präparation der guten(!) Einkristalle

sowie

der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Finanzierung des Projektes.

Ganz besonders sei meinem privaten Umfeld für die entgegengebrachte Geduld und Nachsicht sowie die kontinuierliche Unterstützung gedankt.

# Lebenslauf

Name: Ina Sebastian  
Geburtsdatum: 29.06.1970  
Geburtsort: Halle (Saale)  
Familienstand: nicht verheiratet

## Ausbildung

1977 – 1987 Polytechnische Oberschule in Halle (Saale)  
1987 – 1989 Spezialklasse für Mathematik und Physik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Abitur  
Sept. 1989 Beginn des Physik-Studiums  
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Jan. 1996 Abschluß des Physik-Studiums als Diplom-Physikerin

## Berufsweg

Seit Febr. 1996 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachbereich Physik der  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Arbeitsgruppe  
Oberflächen- und Grenzflächenphysik (Prof. Dr. H. Neddermeyer)

Halle (Saale), 01.01.2000