

Charakterisierung der Struktur von Entkopplungslagen

auf Metallsubstraten im Nanometerbereich

Masterarbeit

Vorgelegt von B. Sc. Muhsin Moussa

Betreuer/in: Prof. Dr. Karina Morgenstern

Dr. Cord Bertram

Dr. Alexander Birkner

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I

Ruhr-Universität Bochum

Bochum, August 2020

Inhaltsverzeichnis

Abł	kürzungs	verzeichnisI	
1	ungskapitel1		
	1.1	Einleitung 1	
	1.2	Motivation1	
	1.3	Aufgabenspezifikation 2	
	1.4	Theorie	
2	Method	ik 5	
	2.1	Experimenteller Aufbau 5	
2	.2 Ver	wendete Materialien6	
	2.2.1	Die Cu(111)-Oberfläche	
	2.2.2	Das Edelgas Xenon 8	
	2.2.3	Die Ag(100)-Oberfläche	
	2.2.4	Natriumbromid 10	
2	.3 Prä	paration der Systeme 11	
	2.3.1	Reinigung der Cu(111)-Oberfläche 11	
	2.3.2	Adsorbtion von Xe auf Cu(111) 12	
	2.3.3	Reinigung der Ag(100)-Oberfläche 14	
	2.3.4	Adsorption von NaBr auf Ag(100) 15	
2	.4 Ver	wendete Programme 15	
3	Messergebnisse der RTM-Aufnahmen 1		
	3.1	System Xe auf Cu(111) 16	
	3.2	System NaBr auf Ag(100)	
4	Diskuss	ion	
	4.1	System Xe auf Cu(111)	
	4.2	System NaBr auf Ag(100) 41	
	4.3	Vergleich der Adsorbat-/Substrat Kombinationen43	
5	Zusammenfassung und Ausblick 48		
6	Literaturverzeichnis		

Abkürzungsverzeichnis

- A Ampere
- Ag Silber
- a- Breite der Barriere
- Cu Kupfer
- d Abstand
- E Energie
- Ekin Kinetische Energie
- fcc Kubisch flächenzentrierte Struktur (engl. = face centered cubic)
- hcp Hexagonal dichteste Struktur (engl. = hexagonal close-packed)
- h Höhe
- ħ Planck'sches Wirkungsquantum
- I Strom
- K Kelvin
- keV Kiloelektronenvolt
- L Länge
- LHe Flüssiges Helium
- LN₂ Flüssiger Stickstoff
- m Masse (Bis hier alle drin)
- mbar Millibar
- Mol Moleküleinlass
- NaBr Natriumbromid
- *NaCl* Natriumchlorid
- p Druck
- pm Picoampere
- Präp Präparationskammer
- RT Raumtemperatur
- RTM Rastertunnelmikroskop
- S Standardabweichung
- STM Scanning tunneling microscope

 $T_{\mathcal{K}}$ – Transmissionskoeffizient

- T Temperatur
- t Zeit

TPD – Temperaturprogrammierte Desorption (engl. Temperature programmed desorption)

- U Spannung
- UHV Ultra-Hoch-Vakuum
- V₀ Potentialminimum
- V_P Potential
- V Volt
- Xe Xenon
- μA Mikroampere
- Ø Mittelwert

1. Einführungskapitel

1.1 Einleitung

Schon der kleine Prinz wusste, dass das Wesentliche für die Augen unsichtbar ist. Das Interesse, die uns täglich umgebene Nanowelt besser zu verstehen, besteht unter Naturwissenschaftlern seit langer Zeit. Einen Einblick darauf gibt die Mikroskopie. Die Mikroskopie lässt durch die Anwendung von Linsen und anderen optischen Elementen, eine optische Vergrößerung von Objekten zu. Das Rastertunnelmikroskop (RTM) bedient sich jedoch keiner Linsen oder anderer optischer Elemente, sondern nähert sich an eine für das menschliche Auge unsichtbare strukturierte Oberfläche mit einer Spitze, die die Oberfläche nicht berührt. Das RTM (engl. STM = Scanning tunneling microscope) wird zur Visualisierung von Adsorbaten auf Substraten angewandt, um deren physikalische und chemische Eigenschaften besser verstehen zu können. Dazu gehört die Solvatisierung von Adsorbaten, welche von Wassermolekülen umgeben sind, sowie Orbitalstrukturen, als auch Geometrien eines Moleküls. Die verwendeten metallisch Substrate sind oder halbleitend. aufgrund geringer Zustandsdichten und mangelnder Ladungskonzentration im benötigten Spannungsbereich. Die Oberflächeninteraktionen zwischen den adsorbierten Molekülen und einer Metalloberfläche führen zu Veränderungen in den zuvor genannten Eigenschaften eines Moleküls. So können auf Metalloberflächen adsorbierte Moleküle, durch ihre π-Orbitale via Van-der-Waals Wechselwirkungen, mit freien Elektronen des Metallsubstrates interagieren.¹ Dies kann dazu führen, dass zwischen Metalloberfläche und Substrat Ladungstransferprozesse mit oder ohne chemischer Reaktion stattfinden.² Dieser Effekt resultiert aus der Hybridisierung eines Moleküls mit der unterliegenden und dazu elektronenreichen Metalloberfläche.

1.2 Motivation

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob unerwünschte Interaktionen zwischen einem aufgebrachten Molekül und dem Substrat durch eine

1

Entkopplungsschicht verhindert werden können. Um Zugang zu den intrinsischen elektronischen Strukturen eines Moleküls mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops zu erhalten, ist es notwendig, dass die Moleküle vom unterliegenden Metallsubstrat ausreichend getrennt werden (elektronische Entkopplung). Dies erreicht man, indem man dünne Isolatoren zur *"Entkopplung"* verwendet.³ Durch die Verwendung von Entkopplungslagen mit Bandlücken, der Größe von einigen Elektronenvolt, schafft man eine Schicht zwischen Adsorbat und Metallsubstrat, die als Tunnelbarriere fungiert.⁴ So konnte man zum Beispiel mit einer bis zu drei Lagen dicken NaCI-Schicht auf einer Cu(111)-Oberfläche für eine Entkopplung zwischen Pentacene und der Metallsubstrat.³

1.3 Aufgabenspezifikation

In dieser Masterarbeit dient eine Cu(111)-Oberfläche als Substrat für eine Xenon-Entkopplungsschicht und eine Ag(100)-Oberfläche als Substrat für eine Entkopplungsschicht aus NaBr-Ionen. Die Untersuchung der beiden unterschiedlichen Systeme wurde mit einem RTM durchgeführt. Das Interesse hierbei liegt in der Beobachtung des Lagenwachstums und ob sich wiederholende Muster bilden. Hauptaugenmerk dieser Beobachtung liegt in der Feststellung, ob die Entkopplungsschichten nach dem Wachstumsmodell von Frank-van-der-Merwe, Volmer-Weber oder Stranski-Krastanov wachsen. Dafür gilt es Strukturen und Eigenschaften der Entkopplungslagen zu ermitteln und die daraus erhaltenen Ergebnisse, wissenschaftlich einzuordnen. Es wurden Präparationen mit zwei unterschiedlichen Adsorbat-/Substratkombinationen, die jeweils eine unterschiedliche Gitterstruktur aufweisen, durchgeführt. Ziel ist es, Hinweise auf die Geometrie, das Lagenwachstum und die Bildung von Überstrukturen zu erhalten, um die adsorbierten Xe- und NaBr-Entkopplungslagen besser definieren und einordnen zu können.

1.4 Theorie

Das Prinzip des RTM basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. In einer RTM-Aufnahme wird für jedes Bildpixel ein Signal aufgenommen.⁵ Die Metallspitze des RTM fährt weniger als 1 nm entfernt über die Probe. In dieser Entfernung überlappen die Orbitale der Spitze mit denen der Probe.⁵ Durch Anlegen einer Spannung kann bei diesem Abstand ein Strom, der sogenannte Tunnelstrom, gemessen werden. Dies ermöglicht das Arbeiten im *konstanten-Strom* bzw. *konstante-Höhe* Modus. Durch eine Rückkopplungsschleife kann sowohl im *konstant-Strom*, als auch im *konstant-Flughöhen-Modus* der Kontakt im Tunnelstrom hergestellt werden.⁶ Dies beugt dem Nachteil einer schlechten Spitze vor, bei dem die Spitze nach einem Kontakt mit der Oberfläche neu geformt werden muss, falls eine erhöhte Stelle auf der Oberfläche getroffen wurde. Der Vorteil dieser Methode ist, dass bei unbekannten Oberflächen die Möglichkeit einer Kollision der Spitze mit der



Abb. Entnommen aus https://www.wikiwand.com/de/Tunneleffekt

Abbildung 1: Elastischer Tunneleffekt eines quantenmechanischen Teilchens, das die Potentialbarriere durchquert.⁶

Die schematische Darstellung des Tunneleffekts (s. Abb. 1) zeigt, wie ein Teilchen von links kommend auf eine Potentialbarriere trifft. Die Energie des getunnelten Teilchens bleibt gleich, nur die Amplitude wird kleiner. Somit sinkt ebenfalls die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen auf der anderen Seite der Barriere aufzufinden. In der klassischen Mechanik wird nicht erwartet, dass ein Teilchen mit $E_{kin} < V_0$ eine Potentialbarriere überwinden kann. Mit folgender Gleichung kann die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Teilchens gemäß der Quantenmechanik berechnet werden:

$$T \approx 16 \left(\frac{E}{V}\right) \left(1 - \frac{E}{V}\right) e^{-2\beta a} \tag{1}$$

mit *a* für die Breite der Barriere und $\beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E_{kin})}}{\hbar}$. Des Weiteren steht *T* für den Transmissionskoeffizienten, *E* für Energie und *V* für das Potential. Dies bedeutet, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit durch die zunehmende Breite der Barriere verringert wird.⁷ Das RTM misst den Tunnelstrom zwischen der Probe und der Spitze durch Anwendung einer Biasspannung. Mit zunehmender Annäherung können so die Elektronenwellenfunktionen (Orbitale) der Oberfläche und der Spitze überlappen und Elektronen in Richtung der angelegten Spannung durch die Barriere tunneln. Für die Positionierung der Spitze über der Probe wird der piezoelektrische Effekt genutzt. Dabei rastert die Spitze mit Hilfe einer Rückkopplungsschleife entlang der Probenoberfläche, für jeden Bereich im *konstanten-Strom* Modus, und resultiert in einer Bildgebung.⁸

2. Methodik

2.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden mit einem Tieftemperatur-RTM durchgeführt (CreaTec). Mit dieser Maschine werden durch die Anwendung bei Temperaturen, nahe dem Nullpunkt, lokale Untersuchungen von Elektronendichte im Nanometerbereich durchgeführt.⁹





Frontansicht im oberen und b) einer Aufsicht im unteren Teil.¹⁰

Die Maschine aus Abb. 2 lässt sich in verschiedene Bestandteile kategorisieren. Dazu gehört die RTM-Kammer, die Präparationskammer, die Ladekammer und der Moleküleinlass.

In der RTM-Kammer befindet sich das RTM. Die Position der Spitze wird hierbei von Piezos kontrolliert, welche mit der Spitze verbunden sind. Mit Hilfe eines Kryostaten können Temperaturen von 5-6 K im RTM erreicht werden, um dadurch die Mobilität der Ionen und Moleküle einzuschränken. Der Kryostat beinhaltet einen Helium-Tank, der wiederum von einem Stickstoff-Tank umgeben ist, der die Verdampfung des Heliums verlangsamt. In dieser Kammer, die ausschließlich durch eine Ionengetterpumpe und den Kryoeffekt des Kryostats gepumpt wird, kann ein Druck unterhalb von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht werden. Die RTM-Kammer ist mit der Präparationskammer durch ein verschließbares Plattenventil verbunden. In der Präparationskammer wird die Probe für die Messung vorbereitet. An die Präparationskammer ist eine Ionenkanone angebracht, mit der man lonenätzvorgänge durchführen kann. Zusätzlich kann ein Massenspektrometer an die Präparationskammer angebracht werden. Für den Transfer der Probe wird ein Manipulator benutzt, der durch ein T-Stück die Probe Die Manipulatortemperatur areifen kann. wird mittels Temperaturdiode und die Probentemperatur mittels eines Thermoelements gemessen. Die Probentemperatur kann mittels LN₂/LHe-Kühlung des Manipulators, sowie die Widerstandsheizung am Kristall geregelt werden. Die Präparationskammer ist ebenfalls mit der Ladekammer und dem Moleküleinlass verbunden, die jeweils von einer Reihenschaltung aus zwei Turbopumpen und einer Membranpumpe gepumpt werden. Der Druck in der Ladekammer ist unterhalb von $3 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der Druck in der RTM-Kammer liegt hierbei unterhalb von $3 \cdot 10^{-10}$ mbar, in der Präparationskammer unterhalb von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar und im Moleküleinlass bei $1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Die Ladekammer ist dazu da, die Probe vom *UHV* zur Präparationskammer zu transferieren. Der Moleküleinlass dient zur Deposition von einzelnen Ionen, Atomen oder Molekülen auf der Probenoberfläche. Diese wird bei der Aufbringung des Xe und NaBr verwendet.

2.2 Verwendete Materialien:

2.2.1. Die Cu(111)-Oberfläche

Für das erste angesetzte Experiment wird ein Kupfereinkristall als Probe verwendet. Kupfer (Cu) ist ein chemisches Element, das in einem kubisch

6

flächenzentrierten Gitter kristallisiert. Diese Kristallstruktur wird international als "face centered cubic" bezeichnet bzw. in abgekürzter Form als *fcc* bezeichnet. Die Besonderheit hierbei ist, dass jeweils ein Atom im Mittelpunkt einer Fläche und an jedem Eckpunkt des Würfels der Einheitszelle sitzt.





Die Geometrie der Oberfläche eines Einkristalls ist abhängig vom zugehörigen Schnitt entlang der Netzebene durch die Einheitszelle des Kristalls. Diese Netzebene wird gemäß der Millerschen Indizes benannt (s. Abb. 3). Die Cu(111)-Oberfläche wird als Substrat zur Adsorption von Xenon verwendet und besitzt eine hexagonale Geometrie mit einer Gitterkonstante von a = 361 pm und eine Stufenkantenhöhe von h = 210 pm.^{12,13} Diese Stufenkantenhöhe ergibt sich theoretisch als Abstand zwischen den (111)-Ebenen aus

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{3} \tag{2}$$

mit *d* für den Abstand zwischen den Ebenen und *a*, dem Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen in der gleichen Ebene.

2.2.2 Das Edelgas Xenon

Xenon (Xe) wird in diesem Experiment als potentielle Entkopplungslage auf Cu(111) aufgebracht. Bei Xe handelt es sich um ein Edelgas, das eine temperaturabhängige Gitterkonstante besitzt. Bei 75 K beträgt diese 620 pm.¹⁴ Es ergibt sich für Xe ein atomarer Abstand von 438 pm zum angrenzenden Nachbarelement.^{15,16} Des Weiteren bildet Xe bei höheren Drücken vorzugsweise hexagonal dichte Kugelpackungen auf Metalloberflächen, auch bekannt als *hcp*-Strukturen (engl. hexagonal close packed).¹⁷ Im Falle einer Xe-Monolage, kann nicht zwischen *hcp*- oder *fcc*(111)-Gitterstruktur unterschieden werden.



Abb. aus https://www.physics-in-a-nutshell.com/article/11/close-packed-structures-fcc-and-hcp **Abbildung 4:** Vergleich von *hcp-* und *fcc*-Strukturen. Erste Lage: Atomanordnung in hexagonalem Muster, wovon jedes einzelne Atom, von sechs weiteren umgeben "A" (s. gelbe Markierung). Zweite Lage: hexagonale Struktur, parallele Ausrichtung zur Lage "A", Verschiebung der Atome gegenüber Schicht "A", dass jeder zweite Lückenplatz der Schicht "A" bedeckt wird. Dritte Lage: hcp-Struktur der Ausgangslage "A". "C": Verschiebung auf die nicht bedeckten Lücken von Schicht "A".

Damit kann für die dritte Schicht die Struktur der Ausgangslage "A" angenommen werden, oder es kann eine unterschiedliche Orientierung zu "A" und "B" vorliegen und somit eine fcc-Struktur vorliegen. Daher sind verschiedene Möglichkeiten eines sequenzierten Lagewachstums von Xe auf Cu zu erwarten, welches entweder dem hcp- oder fcc-Trend folgt.¹⁷

2.2.3 Die Ag(100)-Oberfläche

Der in diesem Experiment verwendete Silber-Einkristall (Ag) besitzt eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur und hat eine Gitterkonstante in der Größe von 409 pm.¹⁸ Der Abstand in einer Ebene zwischen zwei Ag-Atomen beträgt 289 pm.¹⁹ Die quadratische Geometrie der (100)-Oberfläche wird in Abbildung 5 dargestellt.



Abbildung 5: Kubisch flächenzentrierte Struktur, (100)-Oberfläche herausgestellt. Links: in rot markierte fcc (100)-Fläche. Rechts: Skizze der Anordnung der Atome der fcc (100)-Oberfläche aus der senkrechten Aufsicht.¹¹

Die Ag(100)-Oberfläche wird als Substrat zur Adsorption von Natriumbromid (NaBr) verwendet und besitzt eine quadratische Geometrie (s. Abb. 5). Der Abstand zwischen den Ebenen ergibt sich aus

$$d = \frac{1}{2}\sqrt{2}a \tag{3}$$

mit *d* für den Abstand zwischen den Ebenen und *a*, als Abstand zwischen zwei Atomen der Ebene.

2.2.4 Natriumbromid

NaBr dient analog wie Natriumchlorid (NaCl), zur elektronischen Entkopplung von Adsorbaten vom verwendeten Substrat. Damit sollen unerwünschte Ladungstransferprozesse vermieden werden. NaBr gehört zu den anorganischen deren Bindung ionischer Natur ist. Die Salzen, Elektronegativität des Broms ist hoch genug, um durch elektromagnetische Kraft ein Elektron des Na zu entreißen. Dadurch entsteht eine negative Ladung beim Br⁻ und eine positive Ladung beim Na⁺.



Abb. entnommen aus https://www.webelements.com/compounds/sodium/sodium_bromide.html

Abbildung 6: Kristallstruktur des NaBr, gelb: Na⁺, rot: Br⁻.

NaBr besitzt wie Ag(100) eine quadratische Geometrie. NaBr stellt daher auf Grund der strukturellen Angemessenheit ein geeignetes Adsorbat für Lagen Wachstum auf Ag(100) dar. Die vergleichsweise starke Lokalisierung der Elektronen in anorganischen Salzen gegenüber Metallen, lässt erwarten, dass eine solche Salzlage zu einem elektronischen Isolator funktionalisiert werden kann.²⁰

2.3 Präparation der Systeme

2.3.1 Reinigung des Cu(111)-Einkristalls

Um die Cu(111)-Oberfläche von Verunreinigungen zu säubern, wurde diese konsekutiv ionengeätzt und anschließend ausgeheilt. Zum Ionenätzen werden Ar-Ionen erzeugt. Die Ionisierung erfolgt hierbei durch ein heißes Filament, an das eine Beschleunigungsspannung gegenüber der Probe angelegt wird. Die Argon-Ionen werden in Richtung der Probe beschleunigt. Nach diesem Prozess der Ionenätzung wird die Oberfläche geheizt, um die Gitterfehlstellen zu glätten, die durch das Ionenätzen entstanden sind. Es wird eine hohe Temperatur eingestellt, die eine Diffusion der Oberflächenatome unter Bildung von glatten Terrassen mit Stufenkanten Die Ausheilungsprozesse verkürzen sich im Verlauf der hervorruft. Präparation, um die Diffusion von Einschlüssen aus unteren Schichten zu vermeiden. Die Probe wird in der RTM-Kammer mit Hilfe von von flüssigem Stickstoff von RT auf LN₂-Temperatur und dann mit Hilfe flüssigem Helium LHe im Krysostaten auf 5-7 K heruntergekühlt. Die Temperatur der Probe wurde durch die Anzeige der Spannung $U_{Probe} = 1,577$ V ~ 6,5 K angezeigt. Der Cu-Einkristall wurde konsekutiv ionengeätzt und ausgeheilt, bis keine Verunreinigungen auf der Probenoberfläche zu beobachten waren. Die Ionenätzvorgänge wurden alle mit einer Energie von Ekin = 1,29 keV durchgeführt.

Zyklus		Т/К	t/min	Ι/μΑ	p _{Präp} /mbar
1	Ionenätzvorgang	/	30	4,7	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	Ausheilung	832 K ± 10 K	20	/	/
2	Ionenätzvorgang	/	30	8,1	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	Ausheilung	833 <i>K</i> ± 10 <i>K</i>	20	/	/
3	Ionenätzvorgang	/	30	3,4	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	Ausheilung	$528 K \pm 5 K$	20	/	/
4	Ionenätzvorgang	/	10	4,7	$2,6 \cdot 10^{-5}$
	Ausheilung	823 K ± 10 K	8	/	/

Tabelle 1: Parameter zur Reinigung der Cu(111)-Oberfläche

2.3.2 Adsorption von Xe auf Cu(111)

Das Temperaturfenster unterhalb der Monolagenadsorptionstemperatur und der Multilagenadsorption von Xe auf Ag(111) oberhalb liegt bei T = 75 K - 80 K.²¹ Eine konstante Temperaturregelung bei der Präparation ist von besonderer Wichtigkeit, um eine Desorption der Monolage bzw. Adsorption von Multilagen zu vermeiden. Um das Temperaturfenster zur Erzeugung einer Bilage zu bestimmen, ist eine Betrachtung vorheriger temperaturbedingter Desorptionsstudien (TPD, engl: temperature programmed desorption) bezüglich von Xe-Multilagen, notwendig. Dabei werden Xe-Multilagen bereits bei niedrigen Temperaturen von unter 47 K und Xe-Monolagen gegen 81 K desorbiert.^{17,22}

Um dies genauer zu untersuchen, wurde für diese Präparation ein *TPD* aufgenommen. Dazu wurde über 5 min, ein Druck von $p_{Mol} = 3,0\cdot10^{-5}$ mbar und bei einer Probentemperatur von T = 44 K, Xe auf die Cu(111)-Oberfläche dosiert. Anschließend erfolgte nach erfolgreicher Deposition eine kontrollierte Temperaturerhöhung, um eine Desorption hervorzurufen. Die Desorption wurde mittels eines an der Präparationskammer installierten Massenspektrometers verfolgt.



Abbildung 7: *TPD*: Temperaturabhängige Desorption von Xe auf Cu(111). Strom *I* in pA, Probentemperatur *T* in *K*. Rot: Zu vernachlässigender Teil des Kurvenverlaufs, schwarz: Zu analysierender Anteil.

In der temperaturprogrammierten Desorption sind zwei Maxima mit einem grauen Pfeil bzw. einem schwarzen Pfeil markiert (s. Abb. 7). Der erste kleine Peak bei tieferen Temperaturen, in grau gekennzeichnet mit einem Wert von T_{Probe} = 54 K, deutet auf die Desorptionstemperatur von Xe-Multilagen hin. Das zweite große Maximum, in schwarz gekennzeichnet mit einem Wert von T_{Probe} = 81 K, bestätigt die bekannte Desorptionstemperatur einer Xe-Monolage von 81 K. In Rot ist der zu vernachlässigende Teil des Kurvenverlaufs abgebildet, der durch das Einschalten der Aufnahme entsteht. Die Probentemperatur wird basierend auf der TPD so gewählt, dass es nicht zu einer Multilagendesorption kommt. Anhand eines Beispiels aus der Literatur für ein ähnliches System, wird die Wichtigkeit des eigenständig durchgeführten TPD Es bekannt. die gezeigt. ist dass Desorptionstemperaturen für Xe auf Ag(111), bei T = 65 K für eine Multilage und T = 75 K für eine Xe-Monolage liegen.¹⁷ Letztendlich wurde für die Xe-Adsorption auf Cu(111) eine Probentemperatur von T = 44Κ. ein Druck von $p = 5.2 \cdot 10^{-9}$ mbar und eine Beschleunigungsspannung von U_{Verstärker} = 1,23 V für die Xe-Dosierung ausgewählt. Um Xe aufzudampfen, wird der Manipulator mit flüssigem Helium gekühlt und die Probe gegenerhitzt. Das Herunterkühlen der Probe mit flüssigem Helium ist bei einer hohen Flussrate durchzuführen, um den Prozess zu beschleunigen und damit eine mögliche Verunreinigung auf der Probenoberfläche durch die Adsorption zu vermeiden. Nach Beendigung des Xe-Einlasses wird die Probe weiter heruntergekühlt, während restliches Xe abgepumpt wird. Schließlich erfolgt der Transfer von der Präparations- in die RTM-Kammer.

Präparation		Т/К	t/min	U/V	P _{Mol} /mbar
1	Xe – Dosierung	44 K	1/2	1,23	5,2 · 10 ⁻⁸
2	Xe – Dosierung	44 K	2	1,23	4,7 · 10 ⁻⁸

Tabelle 2: Parameter zur Xe-Deposition

2.3.3 Reinigung des Ag(100)-Einkristalls

Um auch die Ag-Oberfläche Ag(100) von Verunreinigungen zu säubern, wurde der Ag-Einkristall konsekutiv ionengeätzt und anschließend die Oberfläche unter erhöhter Temperatureinwirkung ausgeheilt.



Abbildung 8: Probenträger in Gold und Ag-Einkristall in Silber auf zugehörigem Ofen.

Zyklus		т/к	t/min	Ι/μΑ	p _{Präp} /mbar
1	Ionenätzvorgang	/	30	2	3,5 · 10 ⁻⁵
	Ausheilung	946 K ± 10 K	25	/	/
2	Ionenätzvorgang	/	25	2,7	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	Ausheilung	833 <i>K</i> ± 10 <i>K</i>	10	/	/
3	Ionenätzvorgang	/	3	1,5	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	Ausheilung	$823 K \pm 5 K$	10	/	/

Der Ag-Einkristall wurde in drei Zyklen aus Ionenätzung und Ausheilung gereinigt.

 Tabelle 3: Parameter zur Reinigung der Ag(100)-Oberfläche

Für die ersten beiden Zyklen wurde eine kinetische Energie von $E_{kin} = 1,0$ keV und für den dritten Zyklus $E_{kin} = 0,5$ keV verwendet. Die Abkühlung auf Raumtemperatur *RT* erfolgte hierbei langsam, um eine erhöhte Anzahl an Stufenkanten zu erzeugen an denen sich das NaBr-Salz vorzugsweise durch die geringere Bindungsenergie ansammelt.

2.3.4 Adsorption von NaBr auf Ag(100)

Vor der NaBr-Präparation wurde die NaBr-Quelle für ein bis zwei Tage ausgegast (Filament-Strom I = 1,72 A, eine Spannung U = 300 V und Emissionsstrom $I_{Em} = 7,8 \ \mu$ A).

Zur Deposition wird ein konstanter Druck im Moleküleinlass eingestellt (t = 30 min, Filament-Strom I = 1,72 A, Spannung U = 700 V, und Emissionsstrom I_{Em} = 9,6 μ A). Die Energie hatte somit einen Wert von E = 6,72 W. Dieser Wert ergibt sich aus

$$E = U \cdot I \tag{4}$$

Mit *E* für die Energie, *U* die Biasspannung und *I* dem Emissionsstrom.

Deposition		т/к	T _{AD} /min	I _{Em} /μA	P _{Mol} /mbar
1	Parameter	273 K \pm 5 K	10	9,6	$2 \cdot 10^{-9}$

 Tabelle 4: Deposition von NaBr auf Ag(100)

2.4 Verwendete Programme

Alle RTM-Bilder werden mit Hilfe eines Tieftemperatur-RTM der Firma CreaTec aufgenommen. Es wird das Analyseprogramm Stmafm 3.1. verwendet. Diese wurde verwendet, um Planarabzüge der Bilder zu erhalten, um anschließend Profile der scheinbaren Höhen zu vermessen. Zur Datenanalyse wurden "Origin Pro2019" und zur Visualisierung "CoreIDRAW 2018" benutzt.

3. <u>Messergebnisse der RTM-Aufnahmen</u>

3.1. System Xe auf Cu(111)





gemessen mit I = 40 pA und U = 150 mV. In Rot ist eine durchgeführte Messung zum Höhenprofil dargestellt.

Die Cu(111)-Oberfläche zeigt wenig bis kaum Defekte oder auch andere Adsorbate, die als ungewünschte Verunreinigungen charakterisiert wurden (s. Abb. 9). Diese Sicherstellung ist notwendig, um das Xe einwandfrei aufdampfen zu können. Die dazugehörige Messung des Höhenprofils der Cu(111)-Oberfläche (s. Abb. 10) ergab folgendes Ergebnis:





Aus dem Höhenprofil geht hervor, dass eine Cu(111)-Stufenkante einen Wert von h = 0,2 nm besitzt. Das gemessene Bild dient zur Feststellung, ob die Oberfläche frei von Verunreinigungen ist.



Abbildung 11: Cu(111)-Oberfläche flächendeckend mit Xe bedeckt. Die Bildgröße liegt bei 20 nm x 20 nm, gemessen mit einem Strom von I = 18 pA und einer Spannung von U = 75 mV. Unten links in Schwarz die Orientierungsanzeige der Oberfläche. Die Anordnung der Xe-Atome auf der Cu(111)-Oberfläche bildet eine hexagonale Struktur (s. Abb. 11), mit sechs Atomen um ein einzelnes Xe-Atom. Diese Anordnung kommt durch die *fcc*-Kristallstruktur des darunterliegenden Cu(111) zustande. Das folgende scheinbare Höhenprofil (siehe Abb. 12) zeigt, dass auch bei einer Benetzungsschicht von Xe-Atomen, es sich um eine Cu(111)-Stufenkante handeln kann.



Abbildung 12: Höhenprofil für die mit Xe-Atomen benetzte Cu(111)-Oberfläche.

Die Cu(111)-Oberfläche zeigt mit einer Benetzung von Xe-Atomen eine Stufenhöhe von 0,21 nm.

Der nächste Schritt, nachdem die Adsorption von Xe-Atomen auf der Cu(111)-Oberfläche festgestellt werden konnte, bestand in der Aufnahme der Übersichtsbilder. Die Oberflächenbilder geben einen Blick auf weitere Strukturen, die man auf das Xe zurückführen kann.



Abbildung 13: Übersichtsbild (a) des Systems Xe auf Cu(111). (b) und (c) stellen die gemessenen Höhenprofile dar.

In Abb. 13a) wurden hexagonale Löcher auf der Cu(111)-Oberfläche beobachtet und in Blau eine hexagonale Überstruktur markiert. Es ist deutlich, dass mehr als eine Xe-Monolage zu sehen ist. Ein Indiz dafür sind die hexagonalen Löcher und Inseln, die über das gesamte Bild verteilt sind und eine nicht vollständig geschlossene Xe-Bedeckung aufzeigen. Zusätzlich sind mehrere Stufenhöhen zu erkennen, die noch nicht konkret zugeordnet werden können (s. Abb 13b und c).



Abbildung 14: 300 nm x 300 nm Übersichtsbild von Xe auf Cu(111), gemessen mit einem Strom von I = 4,4 pA und einer Spannung von U = 86 mV.

Auf dem Übersichtsbild (s. Abb. 14) sind mehrere Vertiefungen zu erkennen. Diese haben erneut eine hexagonale Struktur. Außerdem sind Erhöhungen in gleicher Form zu erkennen. Des Weiteren sind mehrere Stufenkanten sichtbar, die auf ihrer scheinbaren Höhe zu analysieren sind.



Abbildung 15: Zugehöriges Höhenprofil von Xe auf Cu(111) zu Abb. 14.

Durch das erhaltene Höhenprofil aus Abb. 15 ist sichtbar, dass die Stufenhöhen sich in drei Größen einteilen lassen. Der erste Bereich liegt bei h = 0,2 nm, der Zweite bei h = 0,41 nm und der Dritte bei h = 0,65 nm.



Abbildung 16: Übersichtsbild von Xe auf Cu(111) mit 300 nm x 300 nm, gemessen mit Strom I = 4,4 pA und Spannung U = 86 mV.

Auch hier ist nochmal zu erkennen, dass entlang mehrerer Stufenhöhen vereinzelt, hexagonale Strukturen auftauchen. Überwiegend sind die Xe-Strukturen als Vertiefungen, aber auch vereinzelt als Inseln abgebildet (s. Abb. 16).



Abbildung 17: Zugehöriges Höhenprofil von Xe auf Cu(111) zu Abb. 16.

Das Höhenprofil (s. Abb. 17) zeigt erneut verschiedene Höhen, die in unterschiedlicher Größe auftauchen. Die vier Größenbereiche der Stufenhöhen liegen hier bei h = 0.2 nm, h = 0.44 nm, h = 0.63 nm und h = 0.83 nm. Für aussagekräftigere Schlussfolgerungen genügt es nicht einzelne Höhenprofile zu betrachten. Um einen fundierten Überblick der unterschiedlichen Stufenhöhen zu bekommen, wurden über n = 100Stufenhöhen, Höhenprofile aufgenommen und in einem Histogramm dargestellt.



Abbildung 18: Histogramm mit der Anzahl der Auszählungen in Abhängigkeit der Höhe h jeder einzelner Stufenhöhe in nm.

Das Histogramm gibt einen Einblick auf die Höhenverteilung im System Xe auf Cu(111) (s. Abb. 18). Es sind vier Maxima zu erkennen unter der Annahme, dass der Wert bei h = 1,0 nm, einen Ausreißer darstellt. Die Maxima liegen im Bereich von h = 0,21 nm, h = 0,42 nm, h = 0,63 nm und h = 0,84 nm. Aus der Literatur geht hervor, dass eine Cu(111)-Stufenhöhe bei einer Größe von h = 0,21 nm liegt.¹³ Somit kann das erste Maximum der Cu(111)-Stufenhöhe zugeordnet werden. Als nächstes wurden die Seitenlängen der hexagonalen Strukturen gemessen und in einem Histogramm aufgetragen. Dies gibt mehr Aufschluss darüber, ob es sich auch um homogene Strukturen handelt.





Für die ermittelten Werte aller Messungen, wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt und somit der Mittelwert und die Standardabweichung für den Kurvenverlauf (s. Abb. 19) bestimmt. Dazu wurde folgende Formel verwendet:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i} (\emptyset w - w_i)^2}{N(N-1)}}$$
(5)

Die Formel wird zur Ermittlung der Standardabweichung *S* verwendet. Hier gilt *w* als Wert einer Seitenlänge, \emptyset für den Mittelwert und *N* für die Anzahl der Messungen.

Somit ergibt sich für den Mittelwert einer Seitenlänge von $Ø_L = 14,34$ nm, mit einer Standardabweichung von S = ± 5,1 nm.

Als Nächstes wird eine Nahansicht des Systems aufgenommen, um eine atomare Auflösung zu erhalten. Dieses Verfahren dient der Definition des Xe-Wachstums auf Cu(111).



Abbildung 20: Ein 5,5 nm x 5,5 nm großes RTM-Bild, das die atomare Auflösung von Xe-Atomen darstellt. Das Bild wurde mit einem Strom von I = 17 pA und einer Spannung von U = 75 mV gemessen.

Die Xe-Atome zeigen hier die typische hexagonale Struktur (s. Abb. 20) und die roten Markierungen zeigen den Bereich der gemessenen Xe-Atome des Höhenprofils an, um daraus die Gitterkonstante zu berechnen. Dieser Vorgang wurde für n = 200 Höhenprofile durchgeführt. Die verwendete Formel für die Gitterkonstante *a* ist hierbei

$$a = \frac{d}{n_{Atome}} \tag{6}$$

mit *d* für den Abstand und *n* für die Anzahl der gemessenen Xe-Atome.



Abbildung 21: Höhenprofil von Xe auf Cu(111) zu Abb. 20. Die Maxima stellen jeweils ein Xe-Atom dar und die rote Markierung gibt den Abstand zwischen den ausgewählten Xe-Atomen an.

Damit ergibt sich unter Verwendung der Formel (6) eine Gitterkonstante von a = 0,46 nm bezogen auf Abb. 21. Für alle n = 200 Höhenprofile wird auch eine Statistik aufgestellt. So ergibt sich für alle n = 200 Werte ein Mittelwert für die Gitterkonstante von $Ø_a = 0,45$ nm, mit einer Standardabweichung von $S = \pm 0,01$ nm.

Nachdem die Gitterkonstante berechnet wurde, konnten weitere Übersichtsbilder mit atomarer Auflösung, die die Xe-Struktur auf den Cu(111)-Terrassen wiedergeben, aufgenommen werden. Die Aufgabe hierbei bestand darin, die Terrassen atomar auflösen zu können und nach Möglichkeit auch in und um eine hexagonale Struktur eine solche Auflösung zu erreichen.



Abbildung 22: Ein 25 nm x 25 nm großes Bild einer Xe-Terrasse auf Cu(111). Das Bild wurde mit einem Strom von I = 50 pA und einer Spannung von U = 75 mV erhalten. Domänengrenzen werden durch weiße Pfeile angedeutet. Drei Bereiche sind jeweils farbig markiert, die sowohl die Ausrichtung der Xe-Atome auf den Domänen, als auch auf der Terrasse hervorheben sollen.

Auf dem Bild (s. Abb. 22) ist zu erkennen, dass die Xe-Atome auf der Terrasse, eine 90° verdrehte Orientierung im Vergleich zu den Bereichen auf den Domänen aufweisen. Auffällig ist, dass die Ausrichtungen der Atome auf den Domänen einheitlich sind. Dazu kann man jeweils das grüne und das schwarze vergrößerte Quadrat betrachten, die jeweils zu 90° verdreht sind, im Vergleich zu der Ausrichtung auf den Terrassen (s. rotes Quadrat in Abb. 22). Dadurch das dieses Phänomen in einem Bild zu erkennen ist, muss es sich um die Bildung von Überstrukturen von Xe-Atomen auf Cu(111)-Oberflächen handeln. Die Überstrukturen folgen ihrer eigenen Ausrichtung, unabhängig von einer anderen Domäne und schließen somit eine Bildung von einer einheitlichen *hcp*- oder fcc-Gitterstruktur aus.



Abbildung 23: Ein 25 nm x 25 nm großes Bild einer Xe-Terrasse. Das Bild wurde mit einem Strom von I = 50 pA und einer Spannung von U = 75 mV. Weiße Pfeile markieren die Domänengrenzen. Drei Quadrate sind jeweils farbig markiert, die sowohl die Ausrichtung der Xe-Atome auf den Domänen, als auch auf der Terrasse hervorheben sollen.

Auch Abb. 23 zeigt dieselbe Beschreibung wie zuvor in Abb. 22. Die Ausrichtungen der Xe-Atome auf den Domänen (mit weißen Pfeilen angedeutet) zeigen eine andere Orientierung als auf der Terrasse. Somit sind die im grünen und schwarzen-Quadrat markierten Bereiche mit der gleichen Orientierung vorzufinden. Der 90° Unterschied zur Xe-Ausrichtung auf der Terrasse ist durch ein blaues Quadrat in Abb. 23 markiert. Dies ist ein erneuter Beweis für die Ausbildung von Überstrukturen auf dem System Xe auf Cu(111). Um auch einen Beweis dafür zu erhalten, ob es sich in jeder Domäne um Überstrukturen handelt, wurde die Auflösung einer hexagonalen Struktur auf atomarer Ebene angesetzt. Dies diente der Feststellung, ob unterhalb der Lagen in derselben Domäne ebenfalls die gleiche Xe-Orientierung vorliegt.



Abbildung 24: Hexagonale Struktur in atomarer Auflösung, mit a) auf der Terrasse und
b) innerhalb der hexagonalen Struktur. In den grün und blau markierten
Bereichen, befinden sich Teilausschnitte, die die Ausrichtung der XeStruktur anzeigen. Das Bild wurde mit einem Strom von I = 70 pA und
einer Spannung von U = 90 mV aufgenommen.

Die Xe-Anordnung auf abgegrenzte Inseln, die als Domäne zu erkennen sind, ist zu 90° verdreht, im Vergleich zu der Anordnung auf den Terrassen (s. Abb. 23). Diese Abbildung zeigt deutlich, dass die Xe-Ausrichtung auf derselben Fläche eine einheitliche Orientierung haben muss (s. Abb. 24). Hierbei kann man das Kristallwachstum als nicht einheitlich beschreiben, unter Ausbildung von Überstrukturen im Trend einer *hcp*-Anordnung.



Abbildung 25: Höhenprofil von Xe auf Cu(111) zur hexagonalen Struktur aus Abb. 24.

Das Höhenprofil zeigt eine Höhe von h = 0.84 nm an, die sich über das Hexagon erstreckt (s. Abb. 25)

3.2. System NaBr auf Ag(100)



Abbildung 26: Ag(100)-Oberfläche, gemessen mit einem Strom von I = 10 pA und einer Spannung von U = - 100 mV. Die Bildgröße liegt bei 89 nm x 89 nm.

Abbildung 26 stellt die Probenoberfläche, ohne Adsorbate dar. Es sind mehrere Stufenhöhen zu sehen, die vorzugsweise von NaBr angesiedelt werden sollen. Die Annahme beruht auf der erforderlichen Bindungsenergie, die an den Stufenhöhen niedriger als auf den Terrassen ist.²³



Abbildung 27: Höhenprofil zur Ag(100)-Oberfläche- Schwarze Pfeile markieren die

Stufenhöhe des Ag(100)-Kristalls.

Die scheinbare Stufenhöhe eines sauberen Ag(100)-Kristalls beträgt dem Graphen zu Folge, h = 0,2 nm groß (s. Abb. 27).



Abbildung 28: Übersichtsbild zur Präparation von NaBr auf Ag(100). Es wurde mit einem Strom von I = 60 pA und einer Spannung von U = 1 V erhalten. Der weiße Pfeil markiert einen Defekt auf der Oberfläche.

Die Präparation von NaBr auf Ag(100) (s. Abb. 28) zeigt, dass mehrere NaBr-Schichten zu sehen sind. Der weiße Pfeil deutet auf einen Defekt in der NaBr-Beschichtung hin, der als Ag einzustufen ist. NaBr adsorbiert als Bilage auf der Ag(100)-Oberfläche und die quadratischen Strukturen auf der Oberfläche bilden die dritte Lage einer NaBr-Schicht ab. Die quadratische Struktur, die auf der dritten NaBr-Schicht zu sehen ist, stellt die vierte Lage von NaBr auf Ag(100) dar.



Abbildung 29: Höhenprofil der NaBr-Schichten auf Ag(100).

Das Höhenprofil (s. Abb. 29), welches auf dem Übersichtsbild von NaBr-Schichten auf einer Ag(100)-Oberfläche (s. Abb. 28) aufgenommen wurde, zeigt, dass die erste Stufe doppelt so hoch scheint wie die zweite und dritte Stufe. Somit sind die Werte für die erste Stufenkante mit einer Höhe von h =0,2 nm, der dritten und vierten Höhe von h = 0,1 nm, gegeben. Der nächste Schritt bestand darin, eine Untersuchung hinsichtlich der Höhenunterschiede zwischen der dritten und vierten Lage vorzunehmen. Es ist von Interesse zu sehen, ob relative Höhenunterschiede durch wiederholende Messung, zu observieren sind.



Abbildung 30: 80 nm x 80 nm großes Bild von NaBr auf Ag(100) zur genaueren Betrachtung der dritten und vierten Lage. Die Parameter lagen bei einem Strom von I = 16 pA und einer Spannung von U = 1 V. Der gemessene Kurvenverlauf zu den scheinbaren Stufenhöhen ist jeweils in Rot und Grün markiert.



Abbildung 31: Höhenprofile, die zur Abb. 30 gehören. In Rot ist der Kurvenverlauf über die dritte Lage und in Grün über die vierte Lage gemessen worden.

In Anbetracht der Kurvenverläufe der scheinbaren Höhen für die quadratischen Strukturen aus Abb. 30 ist zu erkennen, dass die Stufenhöhen der dritten und vierten Lage dieselbe Höhe, mit h = 0.12 nm, besitzen. Im Folgenden wurden weitere Auszählungen durchgeführt, um die Höhen der dritten und vierten Lage zu vergleichen. Dazu wurden mehrere Höhenprofile über dieselben Monostrukturen gemessen und der Mittelwert und die Standardabweichung entsprechend berechnet. Die Anzahl der Höhenmessungen wurde sowohl für die dritte Lage als auch für die vierte Lage mit n = 30 durchgeführt. Für die dritte Lage wurde ein Mittelwert von $Ø_{3. Lage} = 0,11$ nm ermittelt, mit einer Standardabweichung von S = ± 0,00 nm. Für die vierte Lage wurde ein Mittelwert von $Ø_{4. Lage} = 0,13$ nm, mit einer Standardabweichung von S = \pm 0,02 nm ermittelt. Somit zeigt sich näherungsweise eine relative Ähnlichkeit zu beiden Monostrukturen.



Abbildung 32: Darstellung einer Spannungsreihe von NaBr auf Ag(100), gemessen mit einem Strom von I = 10 pA und einer Spannung von U = 1,5 V.
In Blau ist die Orientierung der NaBr-Oberfläche auf Ag(100) angezeigt und in Rot das entsprechend gemessene Höhenprofil.
Die Bildgröße erstreckt sich über 170 nm x 170 nm.

Eine Spannungsreihe wurde aufgenommen und darüber mehrere Messungen zur scheinbaren Höhe durchgeführt. Als Hauptaugenmerk wurde hierbei beobachtet, ob es einen Höhenunterschied in Abhängigkeit zur Spannung geben wird. Es wurden dazu mehrere Messungen über dieselbe Region (s. Abb. 32) durchgeführt. Bei den Parametern wurde die Spannung mittels RTM-Programms verändert. Danach erfolgte eine Messung zur Höhe zu denselben drei quadratischen Monostrukturen aus Abb. 32, mit unterschiedlicher Spannung. Es wurden fünf Bilder aus einer Spannungsreihe ausgewertet und dazu für jedes Bild jeweils n = 10 Werte pro Monostruktur, sprich n = 30 Werte pro Bild entnommen und in einem Histogramm aufgetragen.





In Abb. 33 ist ein Sattelpunkt zu beobachten, welcher darauf hinweist, dass die Höhen trotz Spannungsunterschiede sich nicht wesentlich unterscheiden. Für jedes n = 30 Werte aus einer Spannungsreihe wurden weitere Berechnungen durchgeführt, um jeweils einen Mittelwert und die Standardabweichung zu erhalten.

Uspannungsreihe	Ø (h _{NaBr})	S (h _{NaBr})
1,5 V	0,174 nm	± 0,005 nm
1,2 V	0,173 nm	± 0,005 nm
0,9 V	0,172 nm	± 0,006 nm
0,65 V	0,175 nm	± 0,004 nm
0,5 V	0,171 nm	± 0,004 nm

Tabelle 5: Statistische Auswertung zu den erhaltenen Höhenprofilen.



Abbildung 34: Darstellung der Spannungsreihe von NaBr auf Ag(100) der gemessenen Höhen. Angezeigt sind die Mittelwerte der jeweiligen Spannungsreihe mit den entsprechenden Standardabweichungen.

Aus der Auftragung zur gemessenen Spannungsreihe (s. Abb. 34) ist nochmal deutlich zu erkennen, dass die gewählten Spannungen keinen wesentlichen Einfluss auf die scheinbare Höhe einer NaBr-Monostruktur auf Ag(100) besitzen. Zudem ist zu erkennen, dass die Höhenprofile relativ in derselben Höhenstufe zu liegen scheinen. Die Fehlerrechnung ergibt auch, dass die Auszählungen im Nanometer-Bereich nicht weit voneinander liegen.

4. Diskussion

Im Folgenden werden die Messwerte in einen wissenschaftlichen Kontext eingeordnet und diskutiert. Zuerst wird auf das System von Xe auf Cu(111) eingegangen und anschließend auf das System von NaBr auf Ag(100).

4.1. System Xe auf Cu(111)

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die gesamte Cu(111)-Oberfläche flächendeckend mit Xe-Atomen benetzt ist (s. Abb. 11, 22, 23 und 24). Die Stufenhöhe von Cu(111), die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde, entspricht nahezu dem Literaturwert von h = 0,21 nm (s. Abb. 10).¹³ Es wurde auch dieselbe Stufenhöhe nach der Adsorption von Xe auf Cu(111) gemessen (s. Abb. 12). Dieser Wert war auch mit der atomaren Auflösung des Xe auf Metalloberfläche zu beobachten. Interessanterweise waren der bei zunehmender Auszählung über alle auswertbaren Stufenhöhen 4 Maxima zu beobachten (s. Abb. 18). Die Maxima liegen im Bereich von $h = (0,21 \pm 0,01)$ nm, $h = (0,42 \pm 0,02)$ nm, $h = (0,63 \pm 0,02)$ nm und $h = (0,84 \pm 0,04)$ nm. Der Literaturwert für eine Stufenhöhe von Cu(111) kann dem ersten Maximum des Histogramms zugeordnet werden. Da es sich um ein noch nicht ausreichend untersuchtes System handelt, gibt es keine Referenz für eine Xe-Stufenhöhe. Die Annahme ist, dass der Wert für das zweite Maximum von h = 0,42 nm, einer doppelten Cu(111)-Stufenhöhe oder einer Xe-Stufenhöhe zuzuordnen ist. Die scheinbare Höhe von h = 0.63 nm wird dementsprechend einer Xe-Stufe über einer Cu(111)-Stufe zugeordnet und die h = 0.84 nm, einer doppelten Xe-Stufe. Dadurch, dass für Cu(111) eine mittlere Terrassenweite von 4,8 nm zugesprochen wird, ist anzunehmen, dass das zweite Maximum mit h = 0,42 nm dem Xe zuzuordnen ist.²⁴ Des Weiteren sind über die gesamte Terrasse hexagonale Strukturen zu erkennen (s. Abb. 13a, 14 und 16). Es ist sowohl für Xe, als auch für Cu(111) gemessen worden, dass die Atome sich hexagonal anordnen. Dies ist aus der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur von Cu(111) zu entnehmen, wie auch für Xe aus der Kristallstruktur, die auf den RTM-Aufnahmen zu beobachten sind (s. Abb. 20, 22, 23 und 24).

Untersucht wurde hierbei, ob der Zusammenhang auf die Multi-Lagenbildung des Xe und seinem Kristallwachstum zurückzuführen ist, oder auf die Beschaffenheit der Cu(111)-Oberfläche. Hexagonale Leerstellen auf einer Cu(111)-Oberfläche können aufgrund von Ionenätzvorgängen entstehen.²⁴ Dadurch, dass beim Ausheilen Temperaturen weit über 330 K verwendet worden sind, ist der Verweis auf die Substratbeschaffenheit auszuschließen und die hexagonalen Vertiefungen auf das Lagenwachstum des Xe zurückzuführen. Das in dieser Arbeit untersuchte System von Xe auf Cu(111) weist nur einzelne Inselbildungen auf und zeigt Domänengrenzen an (s. Abb. 22 und 23). Diese Domänengrenzen haben eine unterschiedliche Ausrichtung von 90° zueinander (s. Abb. 22 und 23) und können aufgrund der Anwesenheit von hcp und fcc-Strukturen im Gitter entstanden sein. Die zwei Ausrichtungen, die auf derselben Region identifiziert werden konnten, deuten auf die Bildung von unterschiedlichen Überstrukturen hin. Eine Überstruktur entsteht, wenn die Atome der obersten Lage gegeneinander periodisch verschoben sind.²⁵ Diese Überstrukturen entstehen auch durch fehlende oder zusätzliche Atome des verwendeten Substrats.²⁵ Im Falle von Bereichen, die durch eine endliche Länge fehlerfrei periodisch sind, müssen als Trennungslinie atomare Stufen oder Domänengrenzen in die Beschreibung mit eingezogen werden, die ihrerseits wieder periodisch oder unregelmäßig angeordnet können.²⁵ Die sein Domänengrenzen entstehen zwischen periodischen Überstrukturen des Xe. Damit ist es auch plausibel anzunehmen, dass die hexagonalen Löcher durch die Überstrukturen des Xe entstehen, die eine Koaleszenz verhindern. Durch die Überstrukturen können sich somit Lücken bilden und die Beobachtung von hexagonalen Vertiefungen ermöglichen. In einer zuvor durchgeführten Forschungsarbeit wurden analog Überstrukturen von Xe auf Pt(111) beobachtet.²⁶



Abbildung 35: RTM-Bild von Xe auf Pt(111) bei 8 K. Überstruktur als helle Wölbung zu beobachten.

Beim Wachstum von Schichten mit vielen Atomlagen kann zusätzlich ein Fehler entstehen, der auf den Größenunterschied in der Gitterkonstante zwischen Substrat und Adsorbat zurückzuführen ist.²⁵ Die einzelnen Inselerhöhungen, die zu beobachten sind, können durch Ostwald-Reifungen entstanden sein (s. Abb. 13a, 14 und 16).

Die ausgezählten hexagonalen Seitenlängen deuten auf ein homogenes Wachstum von Xe auf Cu(111) hin. Dies stützt sich aus der Beobachtung, eines einzigen Maximums bei $\emptyset_{Länge} = (14,34 \pm 5,1)$ nm (s. Abb. 19). Ebenfalls zu klären ist, auf welche Art und Weise das Lagenwachstum von Xe auf Cu(111) stattfindet. Das Frank-van-der-Merwe-Wachstum beschreibt Xe auf (Cu111) am präzisesten. Somit wächst Xe Lage für Lage unter Bildung von Überstrukturen, die durch Domänengrenzen getrennt sind. Außerdem sind aus kinetischen Gründen keine Inselbildungen zu erwarten. Schlussfolgernd beschreibt das ideale Frank-van-der-Merwe-System die von uns untersuchte Xe auf Cu(111)-Oberfläche.

Schließlich entspricht der bestimmte Mittelwert der Gitterkonstante von Xe auf Cu(111) einem Wert von a = $(0,45 \pm 0,01)$ nm, bei n = 200 aufgenommenen Höhenprofilen. (s. Abb. 20 und 21) Analog ergibt sich für Xe auf Ag(111) eine bestimmte Gitterkonstante von a = $(0,44 \pm 0,01)$ nm.²⁷

4.2. System NaBr auf Ag(100)

Die Messergebnisse für NaBr auf Ag(100) zeigen, dass das ionische Salz als Bilage adsorbiert. (s. Abb. 28) Ein Höhenprofil, an dem bis zu vier NaBr-Lagen gemessen werden, zeigen Stufenhöhen in Höhe von h = 0,2 nm und jeweils zwei weitere Stufenhöhen mit h = 0,1 nm (s. Abb. 29). Die adsorbierten NaBr-Strukturen auf der Bilage sind als quadratische Strukturen zu erkennen. Hierbei wurde sowohl eine dritte als auch eine vierte NaBr-Lage beobachtet. Dieses Ergebnis wurde analog in einem System von NaCl auf Ag(100) beobachtet.²⁸ In diesem System wurde die Ausbildung von Bilagen festgestellt und als energetisch begünstigt beschrieben, weil die ionische Ladung der ersten Lage durch eine zweite NaCl-Lage mit entgegengesetzter Polarität kompensiert wird.²⁸



Abbildung 36: Schematische Darstellung einer NaCl Bilage auf Ag(001).²⁹

Eine Modellrechnung ergab, dass eine Bilagenformation von NaCl auf Ag(001) bei RT oder höher erwartet wird. Diese Formation wird als Bilageninsel charakterisiert. NaCl-Moleküle, die auf den Ag-Terrassen zu den Kanten der Bilageninsel diffundieren, bewegen sich normalerweise nicht auf die Bilageninsel aufgrund der hohen Ehrlich-Schwoebel Barriere.²⁹ Es wird jedoch angenommen, dass diese Barriere unter Bildung einer Bilage leichter zu überwinden ist.²⁹ Das Verschwinden dieser Barriere wird auf die verminderte Verspannung durch Ladungskompensation zurückgeführt.²⁹ Das Wachstum von Bilagen von NaCl konnte auch auf Ge(100) nachgewiesen werden.³⁰

Bei erhöhten Temperaturen nimmt die Inseldichte ab und die Terrassenweite drastisch zu und durch Mobilität der NaCI-Ionen können sich zusätzlich Monolagen auf der Bilageninsel bilden.²⁹ In dem hier vorgestellten System von NaBr auf Ag(100) kann man die Ausbildung von den zuvor beschriebenen zusätzlichen Lagen als dritte und vierte Lage häufig beobachten (s. Abb. 30 und 32). Die Modellrechnung aus der Literatur stimmt in der Beschreibung mit den gemachten Beobachtungen überein. Zudem werden dieselben Stufenhöhen für die dritte und vierte Lage bestimmt.³¹ Schließlich gibt es keinen Unterschied in der gemessenen Stufenhöhe für die dritte Lage mit unterschiedlichen Spannungen (s. Abb. 34). Es wurden hohe Spannungen verwendet und um präzisere Aussagen für die Höhenunterschiede treffen zu können, wäre es nötig, dieselbe Spannungsreihe mit niedrigeren Spannungen unterhalb von U = 500 mV zu verwenden.

Dadurch, dass das Wachstum der Bilageninseln vorausgesetzt ist und sich erst dann zusätzliche Monolagen ausbilden, ist im System NaBr auf Ag(100) von einem Stranski-Krastanov-Wachstum auszugehen. NaBr wächst Schicht für Schicht, bis ein energetischer Vorteil zur Inselbildung höher ist.³² Auf diese Art und Weise können sich Inseln auf der Benetzungsschicht bilden, in diesem Fall, die dritte und vierte Lage auf der NaBr Bilage.

4.3. Vergleich der Adsorbat-/Substrat Kombinationen

Die Untersuchung der Systeme Xe auf Cu(111) und NaBr auf Ag(100) zeigen, dass Xe auf Cu(111) nach dem Frank-van-der-Merve-Wachstum und NaBr nach dem Stranski-Krastanov-Modell wachsen. auf Ag(100) Somit unterscheiden sich die Wachstumsarten der beiden Systeme. Das System Xe auf Cu(111) folgt einem kinetischen und NaBr auf Ag(100) einem thermodynamisch begünstigtem Wachstum. Zudem entwickelt das Xe Überstrukturen auf Cu(111), die in Form von hexagonalen Löchern beobachtbar sind und eine Koaleszenz verhindern. Durch die Überstrukturen können sich somit Lücken bilden und die Beobachtung von hexagonalen Vertiefungen ermöglichen. Das NaBr auf Ag(100) bildet gegensätzliche Erhöhungen in Form von quadratischen Monostrukturen, die zusätzlich als Monolagen auf der Bilageninsel wachsen. Beide untersuchten Adsorbat-/Substratkombinationen haben die Gemeinsamkeit, weitere Adsorbate von der Leitfähigkeit zwischen der RTM-Spitze und dem Substrat elektronisch zu isolieren. Ein analoges Beispiel stellt eine Au(111)-Oberfläche mit adsorbierten NaCI-Entkopplungslagen dar, die erwiesenermaßen die zuvor beschriebene Leitfähigkeit mit zunehmender Schichtdicke reduzierten.³³ Als Isolatoren eignen sich sowohl Xe auf Cu(111), als auch NaBr auf Ag(100) als Entkopplungs-Systeme. Die Frage, welches System von beiden besser ist, um potentielle Adsorbate auf diesen Entkopplungs-Lagen zu untersuchen, hängt von dem zu untersuchenden Adsorbat ab.

Der Vorteil des Systems Xe auf Cu(111) kann durch die hexagonalen Vertiefungen entstehen. Damit könnten Adsorbate eingeschlossen werden, die eine hohe Mobilität in kryogenen Temperaturen aufweisen. Vorstellbar wäre im klassischen Sinne das Wasser. Wasser ist dafür bekannt, dass es bei tiefen Temperaturen mobil ist. Die Moleküle könnten so in den hexagonalen Strukturen eingeschlossen und gezielt abgerastert werden. Zusätzlich können Alkalimetalle verwendet werden, um die Wassermoleküle durch Solvatisierungsvorgänge zu stabilisieren. Hiermit ergibt sich die

43

Möglichkeit zu sehen, ob die Moleküle selektiv auf den Terrassen oder in den hexagonalen Vertiefungen im System Xe auf Cu(111) diffundieren. Das eigentliche Interesse liegt bei den intrinsischen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle, weswegen die Verwendung von Wasser auf das System NaBr auf Ag(100) keine Methode darstellt, die in diesem Kontext empfehlenswert wäre. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des Wassers könnten mit der ionischen Struktur des NaBr auf Ag(100) wechselwirken und unerwünschte Interaktionen verursachen. Vorstellbar wären hier apolare Adsorbate, die vorzugsweise auf den quadratischen Strukturen des Systems adsorbieren können. Ein weiterer Vorteil von NaBr-Entkopplungsschichten ist die Möglichkeit zur Funktionalisierung der RTM-Spitze durch Br-Ionen. Es konnte in einer vorherigen Forschungsarbeit, unter Verwendung von NaCI-Entkopplungsschichten, eine solche Funktionalisierung durch Cl-Ionen untersucht werden. Dadurch war es möglich Nanopartikel aufzulösen, die mit einer herkömmlichen Metallspitze nicht beobachtet werden konnten.³⁴

5. Zusammenfassung und Ausblick

Xe auf Cu(111) wächst Lage für Lage nach dem Frank-van-der-Merwe Model. Durch die Beobachtung von verschiedenen Ausrichtungen der Xe-Atome, die durch Domänengrenzen getrennt sind, kann auf die Bildung von Überstrukturen geschlossen werden. Durch die Überstrukturen entstehen Lücken, die eine Koaleszenz der Xe-Überstrukturen verhindern und die Beobachtung von hexagonalen Löchern ermöglichen. Des Weiteren wächst Xe homogen und besitzt eine gemittelte Gitterkonstante von a = $(0,45 \pm 0,01)$ nm, die aus n = 200 Höhenprofilen mit atomar aufgelösten Xe bestimmt wurde. Außerdem kann eine Stufenhöhe von h = $(0,42 \pm 0,02)$ nm einer Xe-Stufenkante zugeschrieben werden.

NaBr auf Ag(100) wächst nach dem Stranski-Krastanov-Modell. Die Ag(100)-Oberfläche wird von einer NaBr-Bilageninsel benetzt und bildet zusätzlich quadratische Monostrukturen auf der Bilageninsel. Diese zusätzlichen Monolagen konnten als dritte und vierte Lage bestimmt werden. Außerdem konnte durch eine Spannungsreihe bestätigt werden, dass sich die Höhen der dritten und vierten Lage auf der Bilageninsel nicht unterscheiden.

In zukünftigen Forschungsarbeiten wäre es vorteilhaft, über mögliche Interaktionen zwischen den Adsorbat-/Substratkombinationen und den darauffolgenden Adsorbaten zu diskutieren, um entsprechend Xe auf Cu(111) oder NaBr auf Ag(100) als geeignete Entkopplungslagen auszuwählen. Dabei gilt es auch mögliche Funktionalisierungen der RTM-Spitze zu berücksichtigen.

45

6. Literaturverzeichnis

- [1] F. S. Tautz, Prog. Surf. Sci., 82, 2007, 479–520.
- [2] S. W. Wu, G. V. Nazin, X, Chen, X. H. Qiu, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 2004, 236802.
- [3] J. Repp, G. Meyer, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 85, 2006, 399–406.
- [4] C. J. Villagomez, T. Zambelli, S. Gauthier, A. Gourdon, C. Barthes, S. Stojkovic,
 C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.*, 450, 2007, 107–111.
- [5] K. Morgenstern, N. Lorente, K. -H. Rieder, Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunnelling microscope. *Phys. Status Solidi (b), 250, 2013*, 1671-1751.
- [6] P. W. Atkins, J. Paula, Physikalische Chemie, 5. Auflage, John Wiley & Sons, 2013.
- [7] R. P. Bell, The tunnel effect in chemistry, Springer Verlag, 2013.
- [8] C. Gerthsen, Gerthsen Physik, Springer Spektrum, 2015.
- [9] C. R. Moon, L. S. Mattos, B. K. Foster, G. Zeltzer. H. Manoharan, 4, Nature Nanotechnol., 2009, 167.
- [10] M. Mehlhorn, Dynamik von CO und D2O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse, *FU Berlin Diss.*, **2005**.
- [11] D. Johnson, MSE Illinois: Introduction to engineering materials, *lecture*, **2004**.
- [12] F. Olsson, M. Persson, A. Borisov, J. P. Gauyacq, J. Lagoute, S. Fölsch, Localization of the Cu(111) surface state by single Cu adatoms. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 2004, 1–4.
- [13] J. Kliewer, R. Berndt, *Phys Rev B*, 65, **2001**, 035412.
- [14] D. R. Sears, H. P. Klug, J. Chem. Phys., 37, 1962, 3002-3006.
- [15] M. A. Chesters, M. Hussain, J. Pritchard, Surf. Sci., 35, 1973, 161-171.

- [16] S. Igarashi, A. Tosaka, T. Hirayama, I. Arakawa, *Langmuir, 19*, 2003, 4627-4632.
- [17] H. Cynn, C. S. Yoo, B. Baer, V. Lota-Herbei, A. K. McMahan, M.
 Nicol, S. Carlson, *Phys. Rev. Lett.*, 86, **2001**, 4552.
- [18] K. D. Gibson, S. J. Sibener, *J. Chem. Phys.*, 88, 1988, 7893 - 7910.
- [19] J. T. Li, W. D. Schneider, R. Berndt, *Appl. Phys. A-Mater*, 66, **1998**, 675.
- [20] X. Sun, M. P. Felicissimo, P. Rudolf, F. Silly, Nanotechnology, 19, 2008, 495307.
- [21] C. Daly, J. Krim, Phys. Rev. Lett., 76, 1996, 803.
- [22] J. Jupille, J-J. Ehrhardt, D. Fargues, A. Cassuto, *Faraday Discussion Chem.* Soc., 89, **1990**, 323-328.
- [23] J. Kramer, C. Tegenkamp, H. Pfnür, *J. Phys.: Condens. Matter, 15*, **2003**, 6473-6483.
- [24] G. S. Icking, RTM-Untersuchung dynamischer Prozesse auf Cu(111)-Oberflächen, *Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen*, **1998**.
- [25] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, 1. Auflage, *Teubner Studienbücher*, Stuttgart, **1991**.
- [26] F. Brunet, R. Schaub, S. Fédrigo, R. Monot, J. Buttet, W. Harbich, *Surf. Sci*, *512*, **2002**, 201-220.
- [27] L. W. Bruch, P. J. Cohen, M. B. Webb, Surf. Sci., 59, 1976, 1-16.
- [28] S. Heidorn, C. Bertram, J. Koch, K. Boom, F. Matthaei, A. Safiei, J. Henzl,K. Morgenstern, *J. Phys. Chem.*, *117*, **2013**, 16095-16103.
- [29] G. Cabailh, C. R. Henry, C. Barth, New J. Phys., 14, 2012, 103037.

- [30] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp, E. Umbach, *Phys. Rev. B.*, *54*, 1996, 11.
- [31] Persönliche Kommunikation durch Abhijit Bera, Ruhr-Universität Bochum, 2020.
- [32] A. Baskaran, P. Smereka, J. App. Phys., 111, 2012, 044321.
- [33] X. Sun, M. P. Felicissimo, P. Rudolf, F. Silly, Nanotechnology, 19, 2008, 495307.
- [34] K. Schouteden, K. Lauwaet, E. Janssens, G. Barcaro, A. Fortunelli, C. Van Haesendonck, P. Lievens, *Nanoscale*, 6, **2014**, 2170-2176.

Danksagungen

Hiermit möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Morgenstern bedanken, für die Möglichkeit zur Erstellung dieser Masterarbeit. Ich weiß Ihr Zutrauen zu schätzen und bedanke mich für die Aufnahme in Ihre Arbeitsgruppe.

Ich bedanke mich auch für die kompetente Betreuung durch Dr. Alexander Birkner und Dr. Cord Bertram.

Ebenfalls möchte ich Christina Pentzek, wie auch auch Inga Langguth und Vladimir Lykov, für die Begleitung im Labor danken und ich möchte hervorheben, dass ich mir eure Arbeitsweisen, zum Vorbild genommen habe.

Dr. Abhijit Bera habe ich als Freund dazugewonnen, der bei Problemfragen immer ein Ohr offen hatte. Ihm danke ich für die wertvollen Gespräche.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, bei meinen Eltern und Geschwistern, die immer hinter mir stehen und mich auf meinem Weg unterstützen. Besonderer Dank geht an meine Schwester Dr. Mariam Moussa.