

UNIVERSITÄT OSNABRÜCK

MASTERARBEIT

**Anfangsstadien des epitaktischen
Wachstums von Eisenoxidfilmen auf Ag(001)**

Autor: Steffen Jentsch

Prüfer: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Zweitprüfer: Dr. Karsten Küpper

8. Mai 2012

Ich versichere, dass ich die eingereichte Master-Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Osnabrück, den 8. Mai 2012 _____

Steffen Jentsch

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Motivation	7
2	Theorie und Grundlagen	9
2.1	<i>STM</i> (Scanning Tunneling Microscopy)	9
2.1.1	Funktionsweise und Spitzenbeschaffenheit	9
2.1.2	Eindimensionaler Tunneleffekt	11
2.1.3	TERSOFF-HAMANN-Näherung	13
2.2	<i>XPS</i> - Röntgenphotoelektronenspektroskopie	16
2.3	<i>LEED</i> (Low Energy Electron Diffraction)	17
2.4	EWALD-Konstruktion	18
2.4.1	EWALD-Konstruktion für das Volumen	18
2.4.2	EWALD-Konstruktion für die Oberfläche	19
2.5	Kinematische Näherung	20
2.6	Wachstumsarten	22
3	Verwendete Materialien	25
3.1	Das Substrat: Ag(001)	25
3.2	Das Adsorbat: Eisen	27
3.3	Eisenoxide	28
3.3.1	Gitterfehlpassung der Eisenoxide zum Substrat <i>Ag(001)</i>	28
4	Experimentelle Grundlagen	31
4.1	UHV-Kammer	31
4.2	Verdampfer	32
4.3	STM-Anlage	33
4.4	LEED-Apparatur	34
4.5	XPS-Anlage	34
4.6	Probenhalter	36
4.7	Sputterkanone	38
4.8	Substrat- und Probenpräparation	38
4.8.1	Vorbereitung des Silber-Substrats	38
4.8.2	Reaktives Aufdampfen einer Eisenoxidschicht	39
4.8.3	Aufdampfen einer Eisenschicht mit anschließender Nachbehandlung in Sauerstoffgas	39
5	Messergebnisse und Auswertung	41
5.1	Untersuchung des Silbersubstrats	41
5.2	Reaktiv hergestellte Eisenoxidschichten	44

5.2.1	Eisenoxid auf Ag(001), 0,5 ML, $f = 50Hz$	44
5.2.2	Eisenoxid auf Ag(001), 3 ML, $f = 200Hz$	50
5.2.3	Eisenoxid auf Ag(001), 2,5 ML, $f = 150Hz$	61
5.2.4	Eisenoxid auf Ag(001), 1,5 ML, $f = 100Hz$	64
5.2.5	Eisenoxid auf Ag(001), 4 ML, $f = 250Hz$	68
5.3	Nachträglich oxidierte Eisenschichten	76
5.3.1	Eisenoxid auf Ag(001), 0,3 ML, $f = 10Hz$	76
5.3.2	Eisenoxid auf Ag(001), 2 ML, $f = 100Hz$	82
5.3.3	Eisenoxid auf Ag(001), 3 ML, $f = 150Hz$	94
5.3.4	Eisenoxid auf Ag(001), 0,5 ML, $f = 25Hz$	99
5.3.5	Eisenoxid auf Ag(001), $f = 3Hz$	109
6	Diskussion	113
6.1	Reaktiv hergestellte Eisenoxidfilme	113
6.2	Durch Nachtempern oxidierte Eisenfilme	115
7	Zusammenfassung	117
8	Anhang	119
8.1	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der STM-Spitzen	119
	Literatur	128
	Abbildungsverzeichnis	136
	Danksagung	137

1 Einleitung

1.1 Motivation

Studien zu Eisenoxidschichten werden bereits seit Jahrzehnten vorangetrieben. Ihre Anwendung besteht in Farbpigmentierungen, als Katalysatoren oder magnetischer Datenspeicherung. Hierzu zählt im Besonderen die Spintronik, die Verflechtung elektronischer Datenspeicherung mit der Ausnutzung einer vollständigen Spinpolarisation am FERMI-Niveau wie im Fall von Magnetit (Fe_3O_4 , [1]) zur Erhöhung der Informationsdichte (z.B. durch den Bau von Spinfilter, [2]). Zur technischen Nutzung dieser Materialeigenschaft und für eine mögliche Selektion bestimmter Eisenoxidphasen ist es notwendig die Herstellung und das Wachstumsverhalten ultradünner Eisenoxidschichten bei gegebener Konfiguration (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Schichtdicke, Materialsystem) zu untersuchen.

Ag(001) eignet sich gut als Substrat zur Analyse epitaktischer Eisen(oxid)filme, besonders mittels Rastertunnelmikroskopie, da es zum Einen die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit aller Elemente besitzt und zum Anderen eine geringe Gitterfehlanpassung zu Eisen und Eisenoxid aufweist (je nach Phase bis zu 5,5%, bei Eisen 0,7%). Die Volumen-Gitterkonstante des Eisens beispielsweise ist etwa um einen Faktor von $\sqrt{2}$ kleiner als die des Ag(001)-Gitters, was zu einem um 45° verdrehten Wachstum des Kristallgitters des Eisens auf dem des Silbers führt.

Um das Initialwachstum von Eisenoxid auf Ag(001) zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit über zwei unterschiedliche Vorgehensweisen Submonolagen von Eisenoxid auf das Substrat aufgebracht. Die erste Methode ist das reaktive Verdampfen von Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre auf erwärmtem Substrat. Bei der zweiten wird zunächst reines Eisen bei Raumtemperatur aufgetragen und anschließend in Sauerstoffumgebung nachgetempert und oxidiert.

Zur Untersuchung des Wachstums der Eisen(oxid)schichten und der Oberflächenmorphologie wird Rastertunnelmikroskopie (STM) und Low Energy Electron Diffraction (LEED) angewandt. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung.

Eine Darlegung der nötigen Theorie folgt in Kapitel 2. In Kapitel 3 wird das Materialsystem vorgestellt, worauf die experimentellen Grundlagen in Kapitel 4 behandelt werden. Die Messergebnisse werden schließlich in Kapitel 5 dargestellt und anschließend diskutiert. Im letzten Kapitel ist eine Zusammenfassung angeführt mit Ausblick auf weitere Untersuchungen.

2 Theorie und Grundlagen

Die für diese Masterarbeit relevanten oberflächensensitiven Messmethoden sind Rastertunnelmikroskopie (STM), Low Energy Electron Diffraction (LEED) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Sie sollen im Folgenden näher beschrieben werden. Ebenso wird auf das Materialsystem aus Substrat (Ag(001)) und Film (Eisen / Eisenoxid) eingegangen.

2.1 STM (Scanning Tunneling Microscopy)

2.1.1 Funktionsweise und Spitzenbeschaffenheit

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine Messmethode, die Oberflächen mit atomarer Auflösung abbilden kann. Sie wurde 1982 durch G. Binnig und H. Rohrer [3], [4] entwickelt und ermöglichte erstmals eine sowohl topographische als auch elektronische Untersuchung von Festkörpern. Ihre Erfindung wurde 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt: Die Lokalisation eines Elektrons ist nicht scharf bestimmt, sondern wird durch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit beschrieben. So kann auch ein klassisch nicht durchdringbarer Potentialwall durchtunnelt werden, um zu einem Zustand günstigerer Energie zu kommen. Eine metallische, scharfe Spitze wird als Sonde genutzt, in [aus] die ein Elektron aus [in einen] einem Oberflächenzustand tunneln kann. Legt man eine Spannung an die Spitze, so gibt der Tunnelstrom (im Rastermodus) Aufschluss über die topographische und/oder elektronische Beschaffenheit der Oberfläche. Er nimmt exponentiell mit dem Spitze-Probe-Abstand ab (aus [3] nach [5]):

$$J_T \propto \frac{V_T}{s} \cdot e^{-A\sqrt{\phi}s} \quad (2.1)$$

mit $A \approx 1,025 \frac{1}{\sqrt{eV\text{\AA}}}$ für das Vakuum-Gap, ϕ als durchschnittliche Austrittsarbeit zweier Elektroden (hier Spitze-Probe), s als Spitze-Probe-Abstand und V_T als Tunnelspannung

Da der Tunnelstrom von der Position der Spitze bzw. von deren Abstand zur Probe abhängt, gibt es unterschiedliche Betriebsmodi, um diese Information zu verwerten und Kenntnis über die Oberflächenbeschaffenheit zu erlangen. Hierunter fallen der Konstantstrom-Modus (*constant current mode*) und der Konstanthöhen-Modus (*constant height mode*).

Beim Konstanthöhen-Modus wird der Spitze-Probe-Abstand fix gehalten und der variierende Tunnelstrom je nach Position aufgezeichnet. Dies funktioniert nur bei sehr planaren Oberflächen gut, da die Spitze größeren Strukturen nicht ausweichen und es so zu Kollisionen kommen kann.

Der Konstantstrom-Modus ist der in dieser Arbeit verwendete Betrieb, um Auskunft über die Topographie der Oberfläche zu erhalten. Ein elektronischer Regelkreis in der Steuereinheit vergleicht den momentanen Ist-Wert des Tunnelstroms mit dem Soll-Wert und regelt mittels Z-Hub-Piezo entsprechend die Z-Position bzw. Höhe nach. Entscheidend für den Betrag des Tun-

nelstroms ist aber nicht nur die vertikale Position der Spitze über der Probe, sondern auch die chemische Zusammensetzung des Materials (siehe Abbildung 2.1). Die Tunnelwahrscheinlichkeit bzw. -bedingung wechselt mit sich verändernder chemischer Umgebung, so dass sich dies im Kontrastbild niederschlägt. Daher ist zur Interpretation von STM-Bildern ein Vorwissen über das Materialsystem von Nöten, da ansonsten fälschlicherweise Rückschlüsse in der Topographie getroffen werden, die chemischer Natur sind.

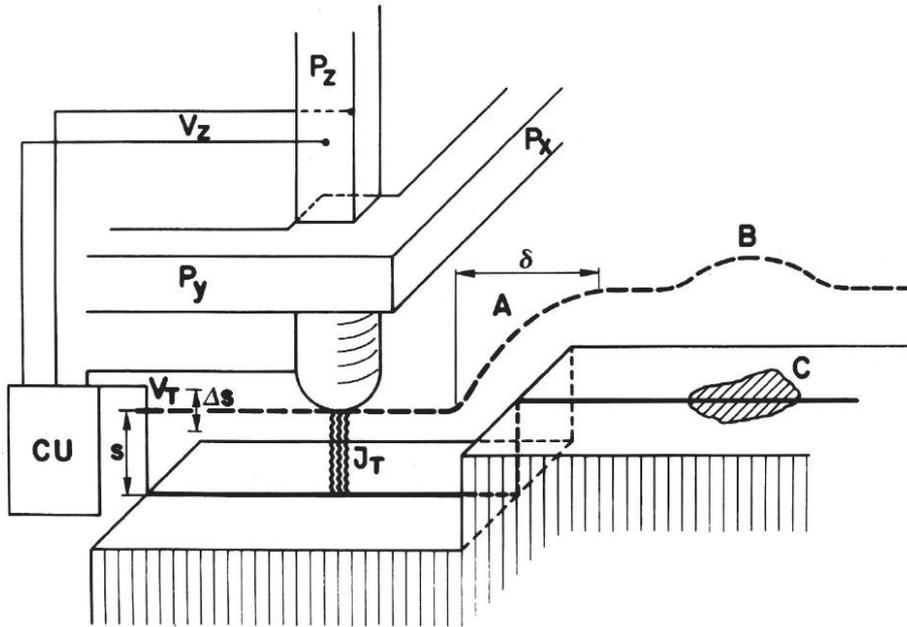


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des STM-Scan-Kopfes; die Piezo-Elemente P_x und P_y bewegen die Spitze parallel entlang der Oberfläche. Durch die Tunnelspannung V_T kann an der Spitze der Tunnelstrom J_T über die Steuereinheit CU detektiert werden. Die Steuereinheit regelt (z.B. im Konstantstrom-Modus) durch eine Feedback-Schleife den Spitze-Probe-Abstand über V_z am P_z -Piezo nach. Aus der Höhenregulierung wird dann das Kontrastbild des Oberflächenprofils erstellt. Entnommen aus [3]

Ebenso ist die Spitzengeometrie bzw. der minimale Spitzenradius der Messsonde von besonderer Bedeutung. Sie bestimmt über das Auflösungsvermögen der Apparatur. So führen lästige Doppelkrümmungen bzw. Doppelspitzen oder Verbreiterungen am Spitzenende zu Verdoppelungen, Verwischungen und/oder Verzerrungen im Bild. An Stufenkanten oder anderen steilen Erhebungen der Oberfläche begrenzt der Spitzenradius bzw. bei größeren Spitzenkanten der Krümmungswinkel die Darstellungsfähigkeit der Strukturen. Sind die Strukturen der Oberfläche steiler als die Flanke der Spitze, so wird die Spitze in ihrer Kontur abgebildet und nicht die Probe. Der ideale Fall wäre eine konisch zulaufende Spitze mit einem einzigen Atom am Sondenende. Um mit möglichst guten Spitzen zu arbeiten, verwenden wir nicht geschnittene Wolframdrähte,

sondern geätzt. Hierbei wird der 0,25mm-dicke Draht mit einer 5 molaren Kalilauge benetzt. Er bildet im Laugenbad eine Elektrode, eine weitere Elektrode wird ebenfalls in die Lauge eingelassen. Legt man eine Spannung an, bildet sich durch den Ätzworgang ein Strom und das Material wird ähnlich eines Biberbisses vom Draht abgetragen. In den Abbildungen 2.2 und 2.4 ist die fertige Spitze zu sehen. Weitere Bilder der Rasterelektronenmikroskopie an ihr sind im Anhang 8 gezeigt. Ebenfalls sind hier Bilder von gekniffenen Spitzen und einer beschädigten Spitze nach dem Ausbau zu finden.

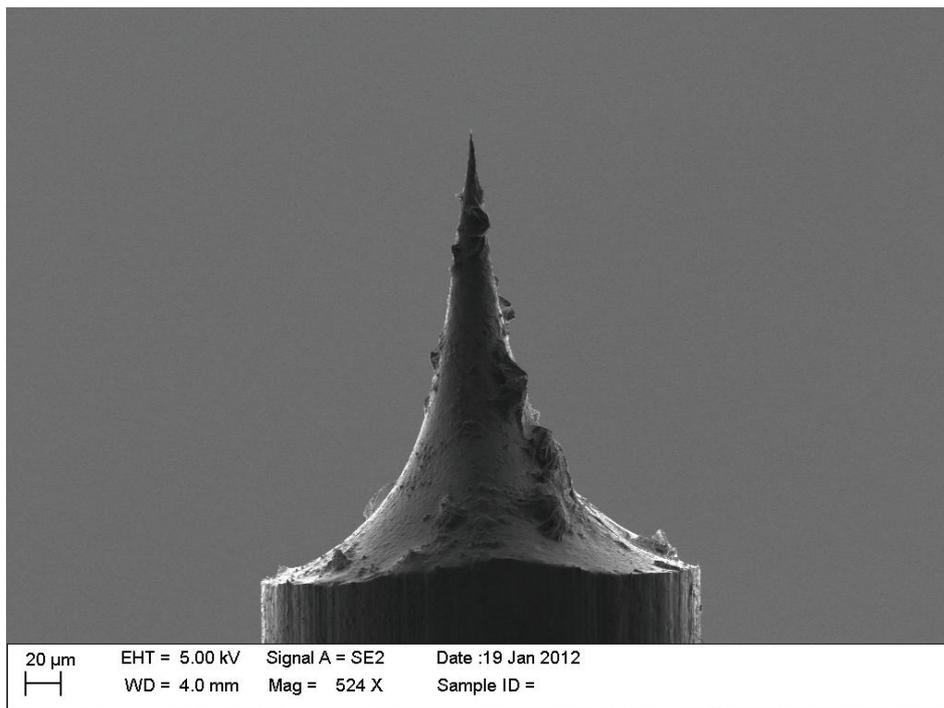


Abbildung 2.2: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzworgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50\text{nm}$, weitere Aufnahmen befinden sich im Anhang 8

2.1.2 Eindimensionaler Tunneleffekt

Befindet sich die metallische Spitze kontaktlos über der zu untersuchenden Oberfläche im Vakuum, lässt sich dieses System vereinfacht durch ein eindimensionales Potentialmodell beschreiben. Ein Potentialwall V_0 trennt die Spitze energetisch von der Probe. Klassisch betrachtet, kann ein Elektron die Spitze bzw. die Probe nicht verlassen, da die beiden Materialien elektrisch voneinander isoliert sind. In der quantenmechanischen Betrachtungsweise besteht allerdings eine Übertrittswahrscheinlichkeit in einen Zustand niedrigerer Energie durch den Potentialwall.

Über Anwendung der eindimensionalen, stationären Schrödingergleichung auf die Wellenfunktion des Elektrons kann auf den Tunnelstrom geschlossen werden (siehe auch Abbildung 2.3). Hierzu findet sich eine gute Darstellung der Rechnungen im Lehrbuch von W. NOLTING [6]. Man erhält für eine hinreichend hohe und breite Barriere ($k_2 \cdot s = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} \cdot s \gg 1$) den Transmissionskoeffizient T als das Verhältnis der Betragsquadrate von tunnelnder und ursprünglicher Wellenfunktion in guter Näherung:

$$T(E, V_0, s) \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}s} \quad (2.2)$$

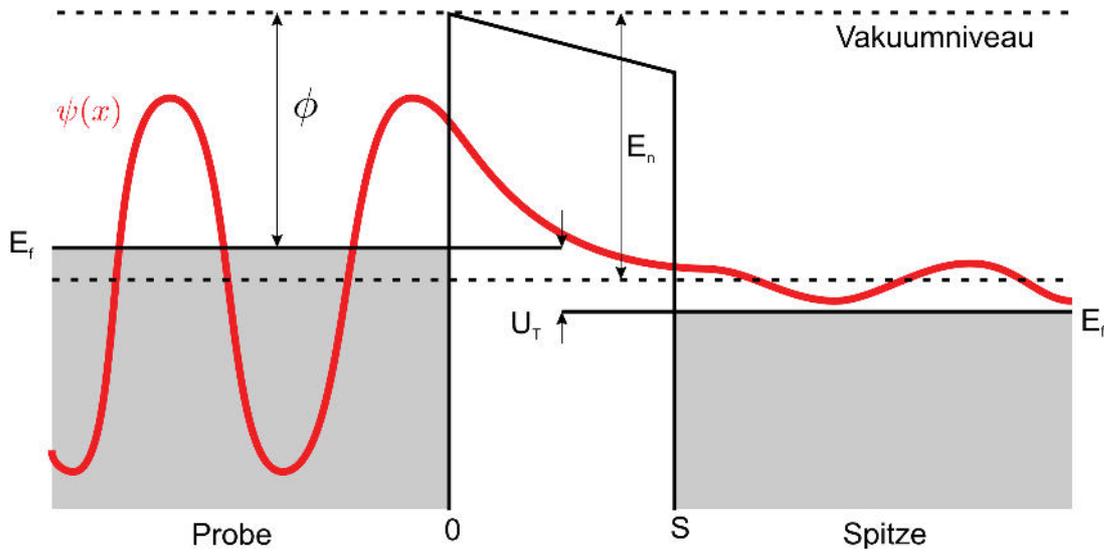


Abbildung 2.3: $E(x)$, Tunnelübergang zwischen Spitze und Probe. Das Vakuumniveau $E_{\text{Vakuumniveau}} = \phi + E_F$ ist der Betrag der Tunnelbarriere. Die Tunnelspannung U_T [eV] verschiebt die FERMI-Niveaus zwischen Spitze und Probe und erhöht die Wahrscheinlichkeit der Elektronen die Potentialbarriere zu durchtunneln. Entnommen aus [7]

Hierbei bekommt der Exponentialanteil das größte Gewicht und man erhält näherungsweise, unter Berücksichtigung von $E_{\text{Vak}} = \phi + E_F$ (FERMI-Energie E_F , Austrittsarbeit ϕ), für den Tunnelstrom wie BINNIG und ROHRER in [3]:

$$J_T \propto e^{-2 \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} s} \quad (2.3)$$

Die Austrittsarbeit ϕ ist die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Material bis zum Vakuumniveau herauszulösen. Thermische Anregung als auch die Zusammensetzung und Struktur des Kristalls haben dabei Einfluss auf den Betrag der Austrittsarbeit. Werden Spitze und Probe in Kontakt gebracht, gleichen sich ihre FERMI-Niveaus an. Haben sie jeweils unterschiedliche Austrittsarbeiten, entsteht ein Kontaktpotential aus der Differenz der Austrittsarbeiten, welches bestehen bleibt, wenn die Spitze und Probe wieder getrennt werden.

Das Metall mit der kleineren Austrittsarbeit ist hierbei der positive Pol. Diese Potentialdifferenz müsste also genau genommen mitberechnet werden, wenn eine Spannung an die Spitze gelegt wird.

Eine solche Tunnelspannung U_T ermöglicht einem Zustand $\psi(x)$ mit der Energie E_n ($E_F - U_T < E_n < E_F$), siehe Abbildung 2.3) von der Probe in die Spitze zu tunneln.

Dieses eindimensionale Modell liefert eine gute qualitative Beschreibung des Tunnelphänomens. Es vernachlässigt aber quantitative Einflüsse im Potentialverlauf von Spitze und Probenoberfläche. Eine Erweiterung auf ein dreidimensionales Modell mit beliebigen Geometrien wäre also erforderlich, ist aber schwierig zu realisieren. Die TERSOFF-HAMANN-Näherung (Abschnitt 2.1.3) bietet einen Zugang dieser erweiterten Theorie.

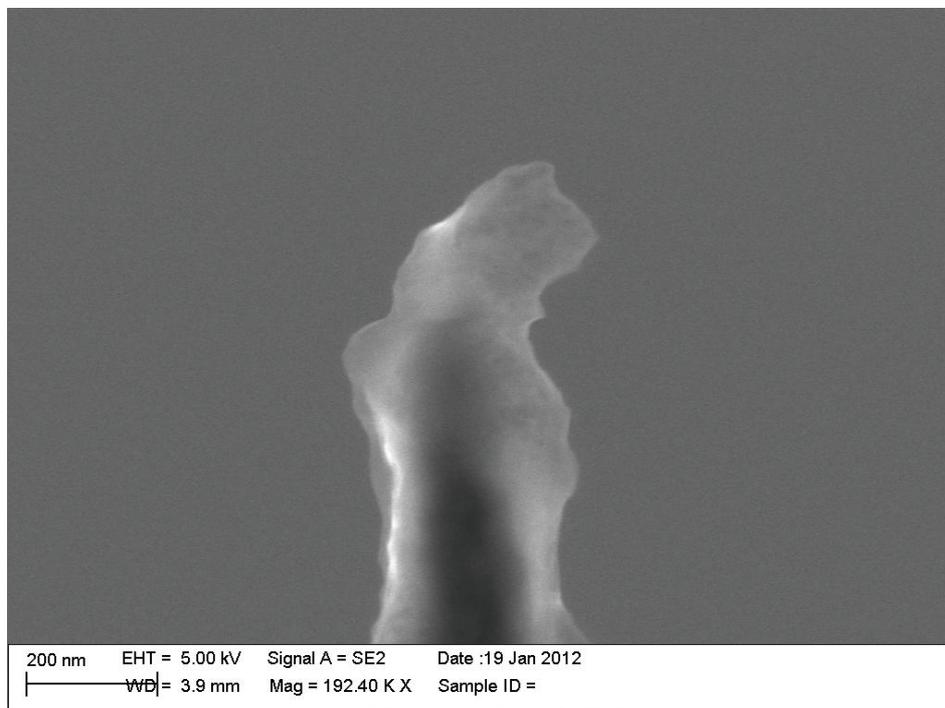


Abbildung 2.4: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50\text{nm}$, weitere Aufnahmen befinden sich im Anhang 8

2.1.3 Tersoff-Hamann-Näherung

J. TERSOFF und D. R. HAMANN entwickelten 1983 auf Basis der Tunneltheorie nach Bardeen [8] aus den 1960er Jahren eine heute immer noch gängige Beschreibung der Rastertunnelmikroskopie [9]. Hierbei erweiterten sie die Theorie um drei Annahmen.

- Die Zustandsdichte der Spitze wird als strukturlos angenommen ($\rho_S = const.$)
- Am Tunnelprozess ist nur das vorderste Atom der Spitze beteiligt
- Die Wellenfunktion dieses Spitzenatoms ist eine kugelsymmetrische s-Wellenfunktion

Ihr Konzept fußt dabei auf der Vielteilchentheorie, innerhalb derer das Tunneln zwischen zwei Metallelektroden mit einem Hamilton-Transfer-Operator als zeitabhängige Störung erster Ordnung beschrieben wird. Sie betrachten jedoch nicht beide Elektroden als Gesamtsystem, sondern lösen die Schrödinger-Gleichung separat für die beiden Teilsysteme von Spitze und Probe, deren Wellenfunktionen ψ_{Spitze} und $\psi_{\text{Oberfläche}}$ sich nicht beeinflussen sollen. Ihre Theorie setzt dabei voraus, dass die Tunnelabstände nicht gegen 0 Å gehen und die Tunnelspannung V_T klein gegenüber der Austrittsarbeit ϕ von Spitze und Probe ist. So bedingen ihre Annahmen, dass das elektrische Feld die Oberflächenwellenfunktionen unbeeinflusst lässt. Vereinfachend ersetzen sie zusätzlich die Besetzungszahlen der Probe bei Raumtemperatur durch die bei $T = 0K$.

Die Forderung nach einer zeitlich und räumlich nahezu konstanten Zustandsdichte der Spitze ist durch die gewünschte Abbildung der Oberfläche begründet, ohne Veränderungen an der Spitze sichtbar machen zu wollen. Eine möglichst stabile Spitze (je spitzer, desto weniger Variationen im Punkt des dichtesten Abstands zur Probe) ist daher einer der experimentellen Ansprüche (siehe Anhang 8).

Die Tunnelwahrscheinlichkeit w ist in FERMIS „Goldener Regel“ in der Form verankert, dass nur Elektronen in Zustände gleicher Energie tunneln können:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\text{Oberfl.,Spitze}}|^2 \delta(E_{\text{Oberfl.}} - E_{\text{Spitze}}) \quad (2.4)$$

Die Übergangsmatrix M ist nach Bardeen:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\text{Trennfläche}} \left[(\psi_{\mu}^{\text{Spitze}})^* \nabla \psi_{\nu}^{\text{Oberfläche}} - \psi_{\nu}^{\text{Oberfläche}} \nabla (\psi_{\mu}^{\text{Spitze}})^* \right] dS \quad (2.5)$$

mit den Wellenfunktionen für Probe $\psi^{\text{Oberfläche}}$ und Spitze ψ^{Spitze} . Die Integration läuft über die Trennfläche zwischen Probe und Spitze.

Man gelangt nach Bardeen [8] zu folgendem Integral für den Tunnelstrom 2.6. Höhe und Breite der Tunnelbarriere finden sich in M wieder.

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU} \rho_O(E_F - eU + \epsilon) \rho_S(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon \quad (2.6)$$

Hier ist $\rho_O(E)$ die Zustandsdichte der Oberfläche und $\rho_S(E)$ die der Spitze, e die Elektronenladung und ϵ die Variations- bzw. Integrationsvariable der Energie.

Mit den obigen Annahmen gelangen TERSOFF und HAMANN zu einem Tunnelstrom 2.7, der hauptsächlich von der lokalen Zustandsdichte an der FERMI-Kante der Oberflächenposition mit dem dichtesten Abstand zum Spitzenatom (an Position R) abhängt.

$$I_t \propto V_T \rho_{\text{Oberfl.}}(R, E_F) \quad (2.7)$$

Ebenso ist er proportional zur angelegten Tunnelspannung V_T . Das topographische Kontrastbild ist also eine Abbildung von Zustandsdichten in Abhängigkeit ihrer Position und örtlichen Umgebung. Der naive Ansatz, man würde mit jedem Scan eine „Landkarte“ der Oberfläche erhalten, muss daher verworfen werden.

Desweiteren führen die vereinfachten Annahmen von TERSOFF und HAMANN zu Vorhersagen, die mit den Messungen nicht konform gehen. Bei atomar glatten Oberflächen ohne Überstruktur beispielsweise sollten atomare Auflösungen der Theorie nach immer erzielt werden können, da die Wellenfunktion der Spitze durch eine s-Wellenfunktion ersetzt wird und die STM-Topographie unabhängig von der Form der Spitze ist. Tatsächlich gelingt der experimentellen Erfahrung nach nur bei bestimmten Spitzenkonfigurationen eine Abbildung einzelner Atome. CHEN nimmt daher an, dass das Tunneln zwischen Probe und lokalisierten Oberflächenzuständen der Spitze erfolgt [10]. Die Wellenfunktionen von Probe und Spitze beeinflussen sich bei Tunnelabständen weniger Å in der Tat. Daher führt Chen die nur gelegentlich erreichte atomare Auflösung auf die Bildung eines nicht gesättigten d_{x^2} -Orbitals am Apex der Spitze zurück.

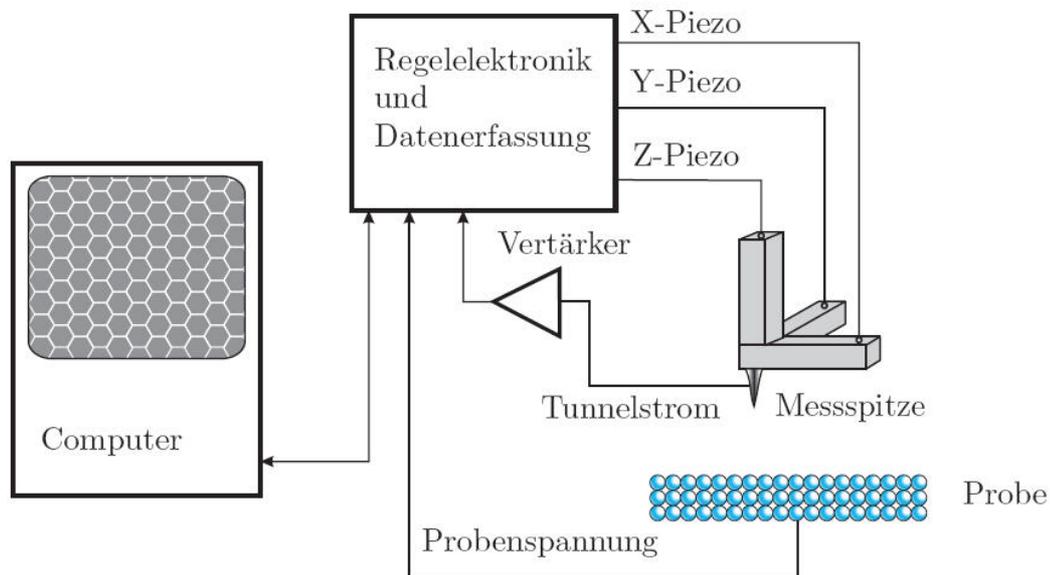


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops. Die Regelelektronik steuert den Feedback-Loop zur Rasterung der Oberfläche: Aufnahme des aktuellen Tunnelstroms \rightarrow Soll-Ist-Wert-Vergleich \rightarrow Z-Hub-Justierung über Z-Piezo.

2.2 XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Gegenstand der (RÖNTGEN-)Photoelektronenspektroskopie ist die Untersuchung der elektronischen Struktur eines Materials. Sie ist daher eine wichtige Methode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Wie der Name bereits sagt, wird hier Röntgenlicht zur Bestrahlung des Festkörpers bzw. als Primärenergie ($h \cdot \nu \approx 100 - 1500 \text{eV}$) verwendet. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Licht mit niedrigerer Frequenz ν und damit geringerer Anregungsenergie $h \cdot \nu$ wie z.B. bei UPS (Ultravioletphotoelektronenspektroskopie, $h \cdot \nu \approx 5 - 40 \text{eV}$) zur Analyse der Valenzbandstruktur.

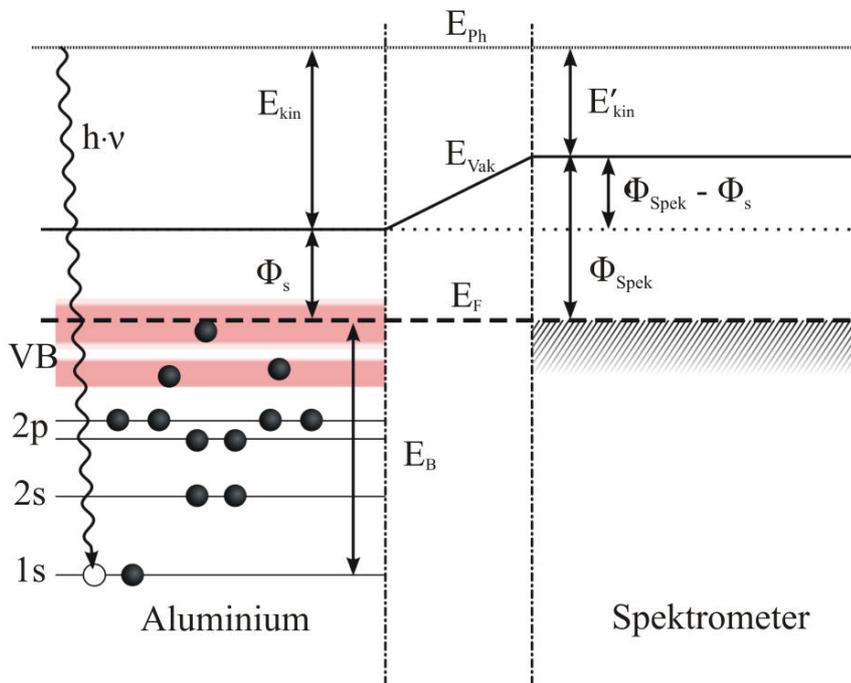


Abbildung 2.6: Beispielhaftes Energieniveaudiagramm einer Photoelektronendetektion. Ein Photon mit der Primärenergie $h \cdot \nu$ löst ein Elektron des 1s-Orbitals heraus. Dafür muss $h \cdot \nu \geq E_{\text{Bindungsenergie}} + \phi_{\text{Probe}}$ sein. Die restliche Energie ist dann die kinetische Energie E_{kin} . Wichtig ist, zu berücksichtigen, dass sich die gemessene Energie E_{kin} um das Kontaktpotential zwischen Probe und Spektrometer verringert ($\phi_{\text{Spektrometer}} - \phi_{\text{Probe}}$), also $E_{\text{kin, max}} = h\nu - E_{\text{Bindungsenergie}} - \phi_{\text{Spektrometer}}$ gemessen wird. Entnommen aus [11]

Der Prozess der Photoemission erfolgt vereinfacht in drei Schritten. Ein einfallendes Photon regt ein Elektron an, welches anschließend zur Oberfläche transportiert wird. Zuletzt tritt das Photoelektron unter Aufwand der Austrittsarbeit ϕ aus der Oberfläche ins Vakuumniveau. Die Austrittsrichtung und die kinetische Energie dieser Elektronen erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Beschaffenheit des untersuchten Festkörpers.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bindungsenergie}} - \phi \quad (2.8)$$

Hierbei ist $E_{\text{Bindungsenergie}} = |E_{\text{Fermi}} - E_{\text{Orbital}}|$ die Bindungsenergie eines Elektrons relativ zum Ferminiveau E_{Fermi}

Die Bindungsenergie lässt sich aus der gemessenen kinetischen Energie der Photoelektronen berechnen. Auf diese Weise kann man rückverfolgen, aus welchem Material und aus welchem Orbital die Photoelektronen kamen. Darüber hinaus führen die Wertigkeit und Bindungspartner zu einer chemischen Verschiebung, welche sich in der gemessenen kinetischen Energie ebenfalls niederschlägt.

Die Untersuchungstiefe der Festkörper ist durch die Ausdringtiefe der Elektronen bei entsprechender kinetischer Energie (hier: mehrere hundert eV) beschränkt. Diese liegt bei ca. 10 Å. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung hingegen ist größer. Sie liegt bei etwa 1-10 μm .

2.3 LEED (Low Energy Electron Diffraction)

Bei LEED werden niederenergetische Elektronen ($10\text{eV} < E < 500\text{eV} \Rightarrow 3,88 \text{ \AA} > \lambda > 0,55 \text{ \AA}$, mit Energie: E , Wellenlänge: λ) an Kristalloberflächen gebeugt. Die Abbildung des Beugungsbildes erfolgt auf einem Fluoreszenzschirm, die Aufnahme des Bildes via Webcam.

Die Oberflächensensitivität der Elektronen-Materiewellen ist im Vergleich zu elektro-magnetischen Wellen aufgrund des größeren Streuquerschnitts und der damit verbundenen, bei diesen Energien geringeren Eindringtiefe (1 Å - 10 Å) gegeben. Die einzelnen Reflexe stellen Intensitätsmaxima der Beugung am Kristall dar und treten bei konstruktiver Interferenz auf. Ein beispielhaftes Beugungsbild der Ag(001)-Oberfläche bei In-Phase ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Die Beugungsbilder des LEEDs geben die Oberflächenstruktur im reziproken Raum wider. Die so erhaltenen Informationen über die Kristallstruktur sind gemittelte Werte, da zum Beugungsbild die komplette vom Elektronenstrahl erfasste Oberfläche beiträgt. Dies ist sowohl ein Vorteil als auch ein Nachteil verglichen mit direkt abbildenden Methoden wie z.B. das STM (Scanning Tunneling Microscope). Die dort erlangten Bilder sind lokal begrenzt und erfassen nicht die gesamte Oberfläche. Strukturelle Inhomogenitäten müssten dort also an verschiedenen Positionen nachgeprüft werden. Einzelne positionsbezogene Defekte lassen sich mittels LEED allerdings nicht lokalisieren.

Mittels LEED lassen sich Aussagen über die Kristallstruktur sowie die Oberflächenmorphologie treffen. Die exakte Interpretation der Oberflächenstruktur benötigt die dynamische Beugungstheorie. Aus Gründen der Vereinfachung greift man auf die kinematische Näherung (Abschnitt 2.5) zurück, wenn man die Oberflächenmorphologie analysieren will.

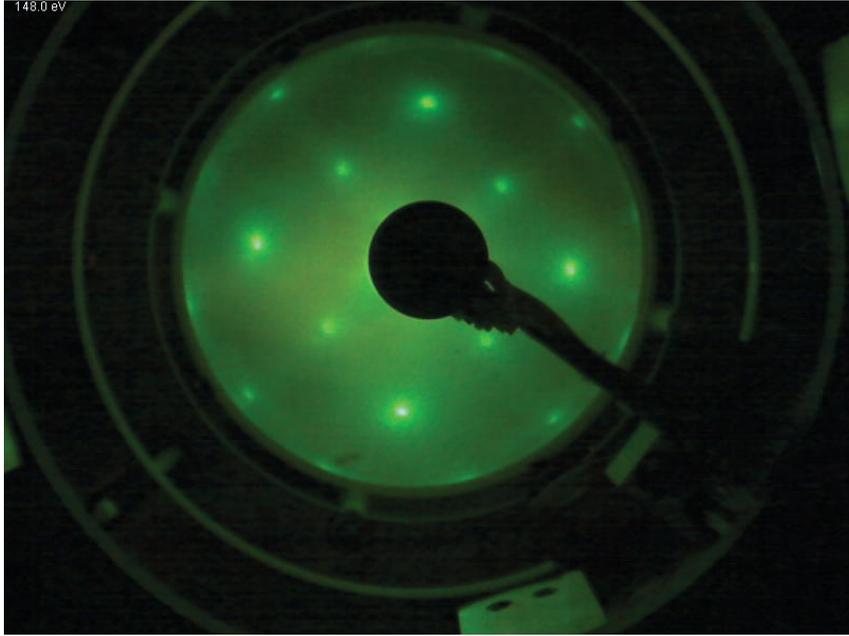


Abbildung 2.7: LEED-Bild einer reinen Ag(001)-Oberfläche bei Streuphase $S = 4$, $E = 143\text{eV}$

2.4 Ewald-Konstruktion

Die EWALD-Konstruktion verdeutlicht die LAUE-Bedingung anschaulich für konstruktive Interferenz bei Streuung an einem Kristall, indem sie über die EWALD-Kugel das reziproke Kristallgitter bzw. Oberflächengitter \vec{G} mit dem Streuvektor \vec{Q} verknüpft.

2.4.1 Ewald-Konstruktion für das Volumen

Die LAUE-Bedingung enthält für konstruktive Interferenz den Zusammenhang

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} \quad . \quad (2.9)$$

\vec{k}_i ist der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle. Die elastische Streuung hier ist Voraussetzung für die Energieerhaltung und damit für die EWALD-Kugel selbst. Ihre Kugelschale ist definiert durch $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$.

\vec{G} ist der reziproke Gittervektor

$$\vec{G} = k \cdot \vec{a}^* + l \cdot \vec{b}^* + m \cdot \vec{c}^* \quad (2.10)$$

mit \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* als die Basisvektoren des reziproken Kristallgitters und $h, k, l \in \mathbb{N}$.

Abbildung 2.8 zeigt die EWALD-Konstruktion in einem zweidimensionalen Querschnitt. Mit dem Gittervektor lassen sich alle Gitterpunkte in der Grafik erreichen. Liegen diese auch noch auf der EWALD-Kugelschale, sind sie Punkte konstruktiver Interferenz. Die Positionen der Reflexe

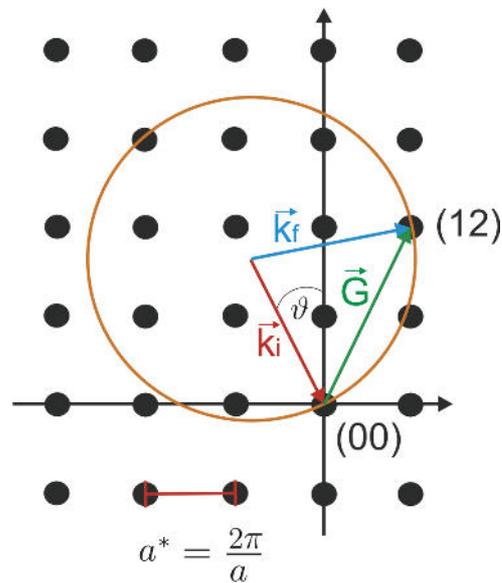


Abbildung 2.8: EWALD-Konstruktion für ein kubisch-primitives Kristallgitter mit \vec{k}_i als der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f als der Wellenvektor der gestreuten Welle. \vec{G} ist der reziproke Gittervektor, a^* die reziproke Gitterkonstante und ϑ der Einfallswinkel von \vec{k}_i ; Grafik entnommen aus [12]

im Beugungsbild geben Informationen über die reziproken Streuzentren und somit über die Kristallstruktur im Realraum.

2.4.2 Ewald-Konstruktion für die Oberfläche

Die obige Darstellung der EWALD-Kugel aus Abschnitt 2.4.1 bedarf einer Anpassung, wenn es um die Betrachtung von Oberflächen geht. Hier gibt es zwar in Richtung des Kristallvolumens weitere Streuzentren, entgegengesetzt in Richtung Vakuum allerdings liegen diese verglichen mit der Transferweite der Elektronen idealisiert unendlich weit weg. Die Reflexe rücken also hier unendlich nah zusammen und es entstehen Beugungsstangen (siehe Abbildung 2.9).

Während die EWALD-Kugel im Volumen diskrete Werte annehmen muss, um in vertikaler Richtung die einzelnen Streuzentren zu erfassen, schneiden die Beugungsstangen an der Oberfläche die Kugelschale für kontinuierliche Werte des Wellenvektors bzw. der Energie. Je größer die Energie bzw. die EWALD-Kugel ist, umso mehr Stangen können geschnitten werden und desto mehr Reflexe treten auf, die dann weiter zum Zentrum der BRILLOUIN-Zone, dem (00)-Reflex zusammenlaufen.

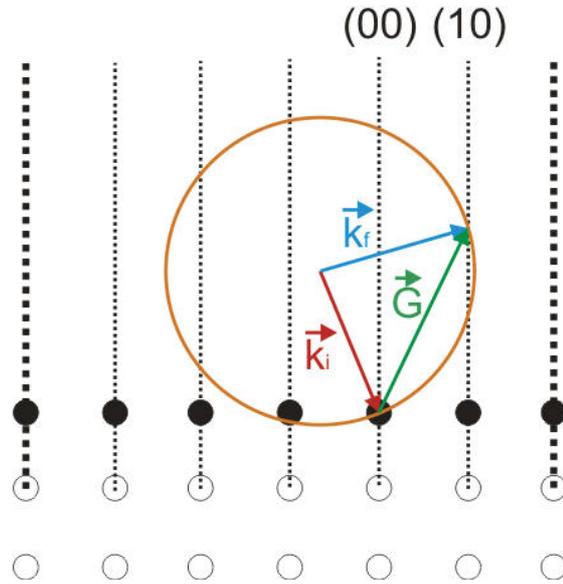


Abbildung 2.9: EWALD-Konstruktion für eine Oberfläche mit Beugungsstangen. \vec{k}_i ist der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle. \vec{G} ist der reziproke Gittervektor, a^* die reziproke Gitterkonstante und ϑ der Einfallswinkel von \vec{k}_i ; Grafik entnommen aus [12]

2.5 Kinematische Näherung

Die kinematische Näherung geht von einer hohen Vorwärtsstreuung mit senkrechtem Einfall der Elektronen aus. Diese Annahme entspricht im Wesentlichen einer Mehrfachstreuung in einer Säule. So bezieht sich auch der effektive Formfaktor auf eine, in lateraler Richtung periodisch wiederholbare Säule. Die sich dadurch ergebende zweidimensionale Anordnung der Säulen führt nach elastischer Streuung der Elektronen zu einem 2D-Beugungsbild (siehe Abbildung 2.7). Diese säulenförmige Einteilung der Einheitszellen ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Mit ihr lassen sich die Positionierung der Einheitszellen und über eine Profilanalyse die Morphologie der Oberfläche beschreiben.

Zusätzlich werden hier ebene Wellen der FRAUNHOFER-Näherung angenommen, da das Verhältnis $\frac{\text{Wellenlänge}}{\text{Probenabstand}}$ sehr klein ist (als Probenabstand sei die Distanz: Elektronenkanone-Probe und Probe-Channeltron bezeichnet).

Betrachtet man die Streuung der Materiewelle der Elektronen an einer Säule, so gilt:

$$\psi_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) = f_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \quad (2.11)$$

mit \vec{k}_i : Wellenvektor der einfallenden Welle, \vec{k}_f : Wellenvektor der gestreuten Welle, \vec{r} : Position des an der Streuung beteiligten Atoms, f_0 : atomarer Formfaktor des 0. Atoms

In der Realität erhält man aber am LEED-Schirm entgegen obiger Theorie keine unendlich scharf

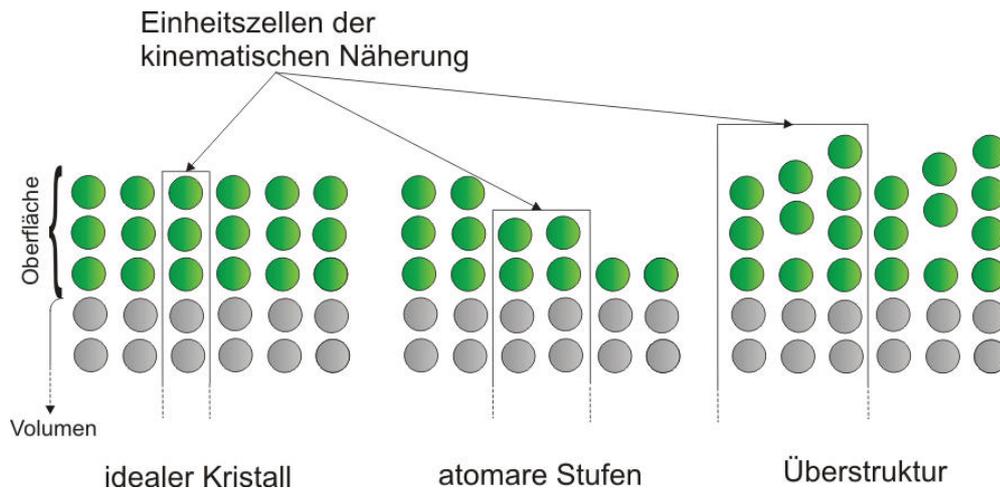


Abbildung 2.10: Säulenförmige Oberflächeneinheitszellen mit identischem Streuverhalten in der kinematischen Beugungstheorie, entnommen aus [12]

bestimmten Reflexe, die wiederum mit dem Realraumgitter eines idealen Kristalls verbunden sind. In dieser Arbeit zeigen sich Verbreiterungseffekte der Reflexe durch Anti-Phasen-Domänen von (2×1) -Oberflächenrekonstruktionen bei dünnen Eisenoxidfilmen. Die Halbwertsbreite der Reflexe ist proportional zur inversen, mittleren Terrassenbreite. Für die FWHM (*Full Width Half Maximum*) der Überstruktureflexe ist deren durchschnittliche Domainengröße verantwortlich. Störstellen und Stufen an der Oberfläche sowie thermische Gitterschwingungen führen zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Reflexe und erhöhtem Untergrundrauschen. Letzteres ist durch den DEBYE-WALLER-Faktor beschrieben. Er besagt, dass die Intensität der kohärent elastisch gestreuten, einfallenden Welle I_0 um den Faktor der e-Funktion zur detektierbaren Intensität vermindert ist. Die exponentielle Abschwächung hängt vom reziproken Gittervektor \vec{G} und der temperaturabhängigen Oszillationsamplitude der Atome $\overline{u(T)}$ ab:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{3}|\vec{G}|^2 \cdot \overline{u(T)^2}} \quad (2.12)$$

Des weiteren kommt es zu einer Limitierung des Auflösungsvermögens des Beugungsbildes durch die instrumentelle Verbreiterung der Messapparatur.

2.6 Wachstumsarten

Das Schichtwachstum ist nicht für alle Materialkombinationen identisch. Man unterscheidet zwischen drei Wachstumsformen, in welcher Art und Weise sich der Wachstumsprozess von Adsorbaten auf Substraten fortsetzt.

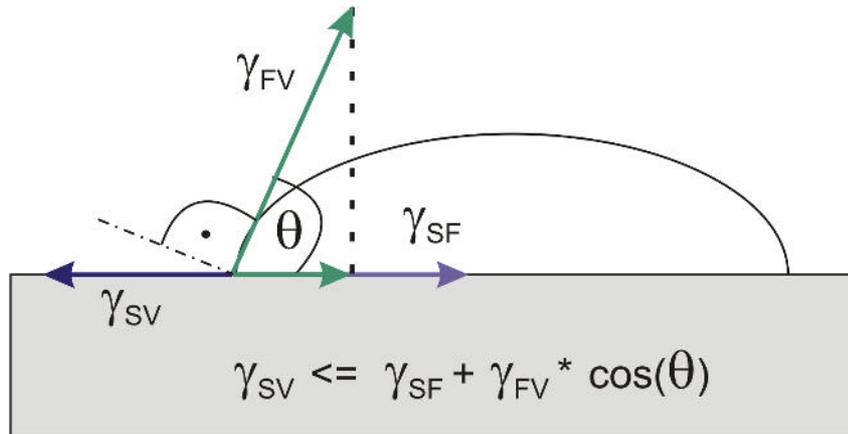


Abbildung 2.11: Kräftegleichgewicht bzw. Oberflächenspannung als Voraussetzung für Tropfenbildung

Die genauen Voraussetzungen für eine Tropfenbildung des Adsorbats auf der Oberfläche sind in Abbildung 2.11 gezeigt. γ_{SV} ist hier die freie Oberflächenenthalpie des Substrats gegenüber dem Vakuum, γ_{SF} die freie Oberflächenenthalpie zwischen Substrat und dem Film sowie γ_{FV} die freie Oberflächenenthalpie vom Film zum Vakuum, deren Parallelanteil in die Gleichung miteingeht. Überwiegt die laterale Kraftwirkung von $\gamma_{SF} + \gamma_{FV} \cdot \cos(\theta)$, kommt es zur Tropfenbildung. Andernfalls benetzt der Film die Oberfläche, was eine Bedingung in Hinblick auf ein geordnetes Lage-für-Lage-Wachstum ist. Die Oberflächenenergie von Eisen ist $\sigma_{Fe} = 2,550 \frac{J}{m^2}$ und von Silber $\sigma_{Ag} = 1,250 \frac{J}{m^2}$ [13]. In σ ist jeweils das Vakuum als Kontaktmedium berücksichtigt, nicht die Enthalpie zwischen Substrat und Adsorbat γ_{SF} . Die Oberflächenenergie σ deutet allerdings alleine schon auf Inselwachstum bzw. in nicht ganz so extremer Form auf ein statistisch verteiltes Lagewachstum hin. Das Eisenoxid FeO hingegen hat mit $\sigma_{FeO} = 1,050 \frac{J}{m^2}$ [14] eine geringere Oberflächenenergie als Silber, weshalb dieser Film zum Benetzen des Substrats neigt.

Dabei gibt es zwei Extreme von Modellen, zwischen denen sich in der Realität das entsprechende Wachstum bzw. die Schichtbeschaffenheit bewegt. Diese Extreme sind zum Einen durch das Lage-für-Lage-Wachstum (FRANK-VAN-DER-MERVE-Wachstum, siehe 2.12 (a)) markiert. Zum Anderen gibt es das Insel-Wachstum (VOLMER-WEBER-Wachstum, siehe 2.12 (b)).

Beim FRANK-VAN-DER-MERVE-Wachstum ist die Oberflächenenergie γ_{FV} bzw. die Adhäsion des Adsorbats kleiner als die des Substrats. Das VOLMER-WEBER-Wachstum hingegen beschreibt

das Wachstum bei höheren Oberflächenenergien γ_{FV} des Adsorbats gegenüber des Substrats. Das inselförmige Wachstum produziert im Vergleich die größte Oberfläche. Ändert sich das Verhältnis der Oberflächenenergien mit zunehmender Schichtdicke, spricht man von einem STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum (siehe 2.12 (c)). Der Charakter dieser Wachstumsart befindet sich zwischen den beiden Extremen. Hier benetzt das Adsorbat die Substratoberfläche mit zunächst einer Monolage (*wetting layer*). Anschließend bilden sich von dort aus Inseln weiter fort.

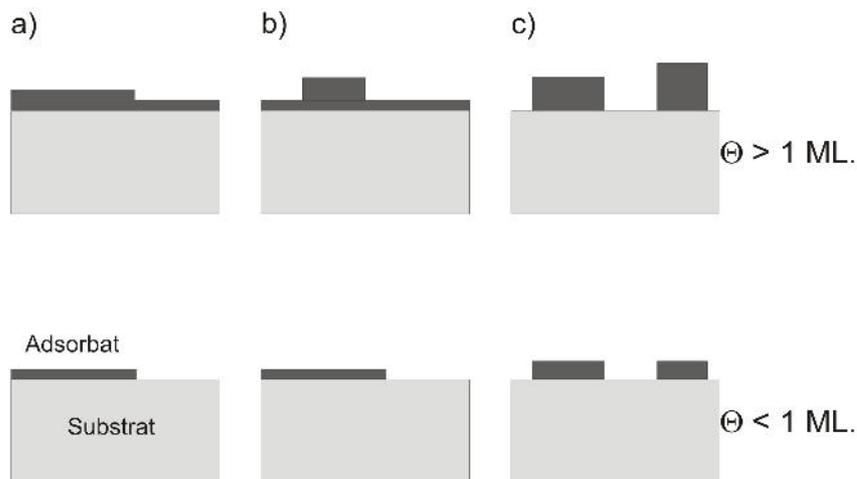


Abbildung 2.12: Unterschiedliche Wachstumsarten bei verschiedenen Bedeckungen; **a)** FRANK-VAN-DER-MERVE-Wachstum, **b)** STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum, **c)** VOLMER-WEBER-Wachstum

Die hier gezeigten Arten des Aufwachsens dünner Schichten beziehen sich auf das einfache Tröpfchenmodell wie in Abbildung 2.11 gezeigt. Darüber hinaus folgen weitere Betrachtungen der Wachstumskinetik wie etwa die kritische Keimdichte, ab der sich bestehende Inseln zusammenschließen und nur noch weiter anwachsen (Koaleszenz).

3 Verwendete Materialien

In diesem Kapitel wird nun auf das verwendete Materialsystem eingegangen. Es folgt zunächst das Substrat Ag(001), wonach die Adsorbate Eisen sowie unterschiedliche Eisenoxidspezies behandelt werden. In dieser Arbeit wird in zwei unterschiedlichen Verfahren ultradünne Eisenoxidfilme hergestellt. Zum Einen durch reaktives Verdampfen von Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre, zum Anderen durch Aufbringen einer dünnen Eisenschicht mit anschließendem Tempern in einer Sauerstoffatmosphäre.

3.1 Das Substrat: Ag(001)

In dieser Arbeit dient ein Silber-Einkristall mit (001)-Orientierung als Substrat. Er kristallisiert in kubisch-flächenzentrierter Struktur (fcc) mit einer Volumengitterkonstante von $a_0 = 4,09 \text{ \AA}$. Die bearbeitete Fläche ist glänzend, spiegelnd poliert mit einer Rauhtiefe $< 0,03 \mu\text{m}$. Die Orientierungsgenauigkeit wird vom Lieferanten mit $< 0,1^\circ$ angegeben. Er hat einen Durchmesser von 10mm und eine Dicke von 2mm - 3mm. Das Edelmetall Silber hat die Ordnungszahl 47 und besitzt von allen Metallen die größte elektrische ($\sigma = 61,35 \cdot 10^6 \frac{\text{A}}{\text{Vm}}$) und thermische ($\kappa = 429 \frac{\text{W}}{\text{Km}}$) Leitfähigkeit. Der Schmelzpunkt liegt bei $T = 1234,93\text{K} \cong 961,78^\circ\text{C}$.

Abbildung 3.1 stellt die dreidimensionale Einheitszelle des Silber-Kristalls mit Markierung der Raumrichtungen dar. Die Draufsicht von oben auf den Silberkristall gibt die (001)-Orientierung der Oberfläche mit quadratischer Einheitszelle wider.

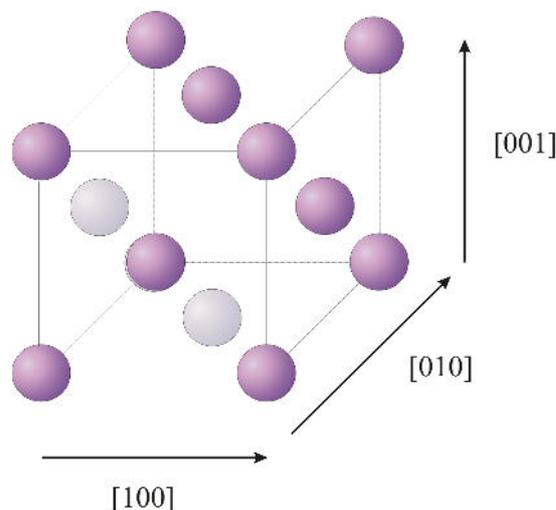


Abbildung 3.1: Einheitszelle eines Silber- bzw. fcc-Kristalls

Die Oberflächenstruktur ist in Abbildung 3.2 gezeigt und ein Querschnitt des Kristalls ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Der Lagenabstand ist $d = \frac{a_0}{2} = 2,05 \text{ \AA}$. Der Abstand zum nächsten Nachbarn beträgt $a = \frac{a_0}{\sqrt{2}} = 2,89 \text{ \AA}$.

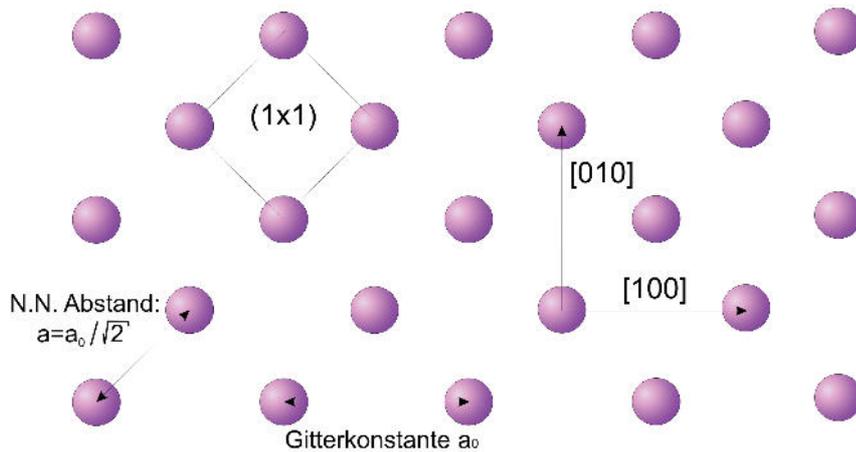


Abbildung 3.2: Draufsicht einer Ag(001)-Oberfläche

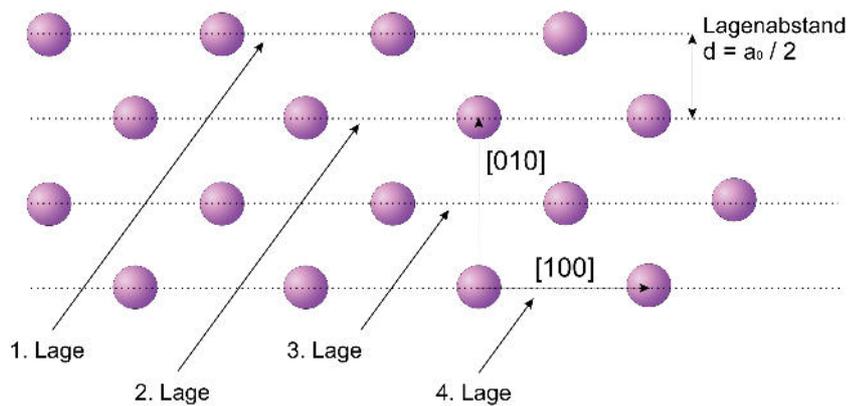


Abbildung 3.3: Querschnitt eines Silber-(fcc)-Kristalls mit (001)-Orientierung.

3.2 Das Adsorbat: Eisen

Eisen wird in dieser Arbeit in Form von Eisenfilmen als Adsorbat verwendet. Das Eisen wird mit einem thermischen Verdampfer auf das Silbersubstrat aufgebracht. Dieser wird in Abschnitt 4.3 noch näher behandelt.

Eisen hat die Ordnungszahl 26 und ist in der 4. Periode, 8. Nebengruppe zu finden.

In Abhängigkeit von der Temperatur existieren drei Formen von reinem Eisen. Alpha-, Gamma- und Delta-Eisen.

Alpha-Eisen (α -Fe) ist eine polymorphe Form des Eisens, die unter 906°C stabil ist. Diese Form von Eisen, und damit auch die in dieser Arbeit behandelte, kristallisiert in einer kubisch-raumzentrierten Struktur (bcc) und ist bis 768°C (CURIE-Temperatur) ferromagnetisch.

Gamma-Eisen (γ -Fe) ist ebenfalls polymorph und liegt bei Temperaturen zwischen $T = 906^\circ\text{C}$ und $T = 1403^\circ\text{C}$ vor. Es hat eine fcc-Struktur und ist wie auch Delta-Eisen nicht-magnetisch.

Delta-Eisen (δ -Fe oder auch oft als δ -Ferrit bezeichnet) kommt in polymorpher Form zwischen $T = 1403^\circ\text{C}$ und dem Schmelzpunkt vor und hat wieder eine bcc-Struktur.

Die Volumengitterkonstante von α -Fe ist $a_0 = 2,87 \text{ \AA}$. Eisen schmilzt bei $T = 1811\text{K} \hat{=} 1538^\circ\text{C}$. Die elektrische Leitfähigkeit des Metalls ist bei Raumtemperatur $\sigma = 1 \cdot 10^7 \frac{\text{A}}{\text{Vm}}$ und die Wärmeleitfähigkeit $\kappa = 80 \frac{\text{W}}{\text{Km}}$.

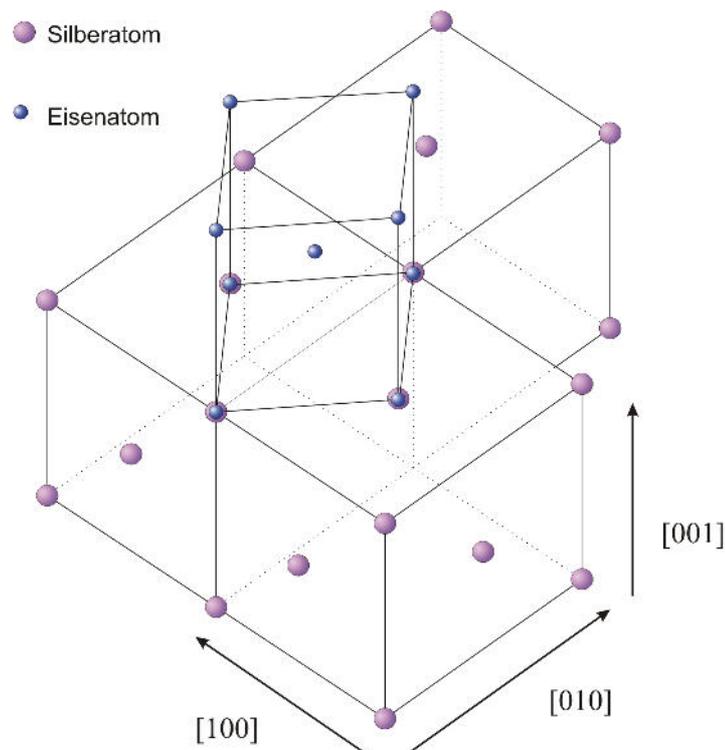


Abbildung 3.4: Räumliche Ansicht der Aufwachsform von Eisen auf Ag(001). Die Einheitszellen von Eisen wachsen um 45° verdreht auf.

3.3 Eisenoxide

Das Ziel dieser Arbeit ist, zu untersuchen, wie reaktiv hergestellte Eisenoxide auf Silber aufwachsen und ein in Sauerstoff geheizter Eisenfilm oxidiert. Hierbei können unterschiedliche Eisenoxidphasen entstehen abhängig von verschiedenen Faktoren wie Materialsystem, Schichtdicke, Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, etc. Charakteristisch dafür ist die Oxidationsstufe des Eisens. Es kann *II*- und *III*-wertig sein und bildet demnach entsprechende Spezies:

***FeO* - Wüstit**

Die Eisenatome in Wüstit sind durchgängig *II*-wertig und der Kristall bildet eine fcc-Struktur. Die Gitterkonstante ist $a_0 = 4,33 \text{ \AA}$ und der Lagenabstand $d = 2,17 \text{ \AA}$. *FeO* ist bei Raumtemperatur im Volumen metastabil und zerfällt zu $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$ [15]. Im Verlauf der Experimente konnten sowohl kubische als auch hexagonale Beugungsbilder im *LEED* beobachtet werden. Die kubische (001)-Oberflächenorientierung hat eine Gitterkonstante von $a_{001} = 4,33 \text{ \AA}$. Der Lagenabstand dieser Struktur ist $d = \frac{a_{001}}{2} = 2,17 \text{ \AA}$. In der hexagonalen (111)-Orientierung ist $a_{111} = 3,06 \text{ \AA}$ und $d = \frac{a_0}{\sqrt{3}} = 2,50 \text{ \AA}$.

***Fe_3O_4* - Magnetit**

Magnetit besitzt sowohl *II*- als auch *III*-wertige Eisenionen. Daher ist die präzise chemische Zusammensetzung ist $Fe^{II}(Fe^{III})_2O_4$. Die Kristallstruktur wächst als inverser Spinell. Hierbei sitzen die Sauerstoffatome in einem kubisch-flächenzentriertes Grundgitter. Acht solcher Grundgitter bilden die Einheitszelle des inversen Spinells. Die Tetraeder-Plätze (A-Plätze) sind zu $\frac{1}{8}$ von *Fe(III)*-Ionen besetzt. Die Hälfte der Oktaeder-Plätze (B-Plätze) ist zu gleichen Teilen mit zwei- und dreiwertigen Eisenionen besetzt. Alle übrigen okta- und tetraedischen Plätze sind unbesetzt. *Fe_3O_4* hat eine Gitterkonstante von $a_0 = 8,40 \text{ \AA}$ und einen Lagenabstand $d = \frac{a_0}{4} = 2,10 \text{ \AA}$. Aufgrund der inversen Spinellstruktur ist Magnetit ein Antiferrimagnet. Abbildung 3.5 zeigt die Kristallstruktur von Magnetit.

γ -*Fe_2O_3* - Maghemit

Maghemit besteht nur aus Eisen(*III*)-Ionen und seine Struktur ist ähnlich zu der des Magnetits. Allerdings ist bei Maghemit ein weiteres Viertel der Oktaederplätze unbesetzt (das der *Fe(II)*-Ionen). Die Gitterkonstante ist $a_0 = 8,34 \text{ \AA}$ und der Lagenabstand $d = \frac{a_0}{4} = 2,09 \text{ \AA}$.

3.3.1 Gitterfehlpassung der Eisenoxide zum Substrat *Ag(001)*

Bei der Epitaxie dünner Schichten ist für die Ausbildung bestimmter Filmspezies die Gitterfehlpassung eine entscheidende Größe. Sie gibt eine Aussage darüber, wie gut das Gitter des Adsorbats geometrisch auf das Substrat passt. Berücksichtigt sind im Verhältnis 3.1 die Nächsten-Nachbar-Abstände $a_{n.n.}$.

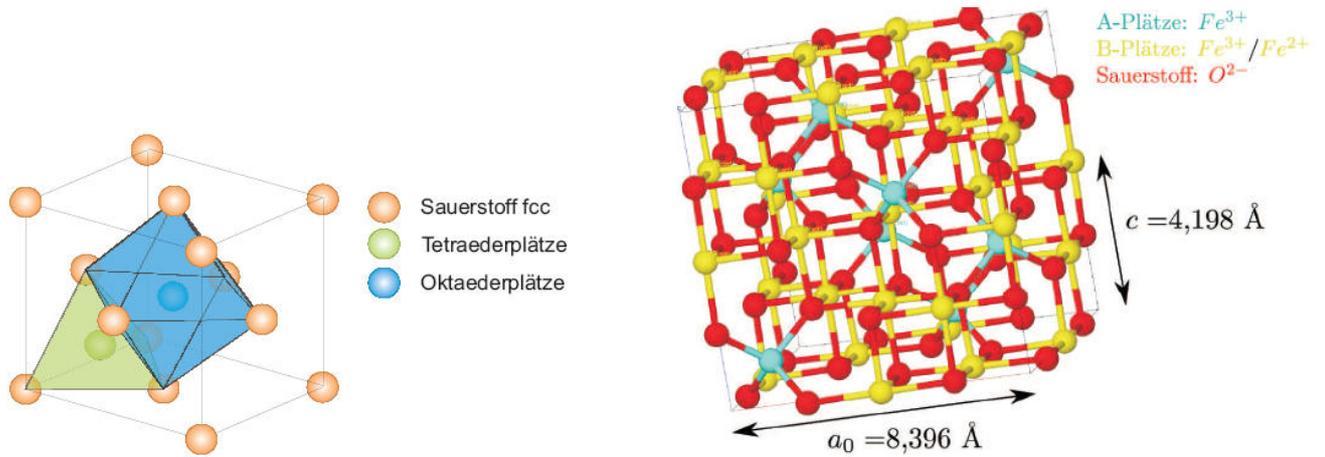


Abbildung 3.5: (a) zeigt die Positionierung der Eisenionen im Sauerstoff-fcc-Gitter. Ein Achtel der Tetraederlücken werden von $Fe(III)$ besetzt. Die Hälfte der Oktaederlücken werden zu gleichen Teilen mit $Fe(II)$ und $Fe(III)$ gefüllt. (b) Inverser Spinell des Magnetits. Die Einheitszelle besteht aus acht Sauerstoff-fcc-Einheitszellen wie in (a). Entnommen aus [11].

$$\text{Gitterfehlpassung} = \frac{|a_{(\text{Substrat})} - a_{(\text{Adsorbat})}|}{a_{(\text{Substrat})}} \quad (3.1)$$

Tabelle 1 zeigt die Gitterkonstanten und Lagenabstände der Eisen(oxide) und Silber. Auffällig ist, dass unter den Eisenoxiden Magnetit und Maghemit die geringste Abweichung im Nächsten-Nachbar-Abstand zu Silber haben und daher geometrisch mit nur wenig Verspannungen aufwachsen können. In unseren Experimenten zur Untersuchung ultradünner Schichten (< 2 Monolagen) zeigten sich allerdings vorzugsweise $FeO(100)$ - und $FeO(111)$ -Filme.

	a_0 [\AA]	$a_{n.n.}$ [\AA]	Lagenabstand d [\AA]	Gitterfehlpassung
$Ag(001)$	4,09	2,89	2,05	-
$Fe(001)$	2,87	2,87	1,44	0,7%
$FeO(001)$	4,33	3,06	2,17	5,9%
$FeO(111)$	3,06	3,06	2,50	5,9%
$Fe_3O_4(001)$	8,40	2,97	2,10	2,7%
$\gamma - Fe_2O_3$	8,34	2,95	2,09	2,0%

Tabelle 1: Gegenüberstellung der geometrischen Abstände der Eisen(oxide) und $Ag(001)$

Wie der obigen Tabelle 1 entnehmbar, stimmen die Gitterkonstanten von Silber und Eisen nicht überein. Die Abweichung beträgt den Faktor $\sqrt{2}$ (bis auf eine verbleibende Gitterfehlpassung von 0,7%). Daher liegt es nahe, dass Eisen auf Silber um 45° verdreht aufwächst. In der Abbildung 3.4 ist die Kopplung der bcc-Eiseneinheitszelle mit der des fcc-Silbers zu sehen. Der

Übersicht halber sind nur die bei frontaler Sicht zu erkennenden Atome und die der Eisen-Einheitszelle eingezeichnet.

Die Gitterfehlanpassung der hexagonalen $FeO(111)$ -Oberfläche muss noch genauer betrachtet werden, da aufgrund des unterschiedlichen Winkels zwischen den Gittervektoren der in Tabelle 1 angegebene Wert nur für eine Richtung gilt. Abbildung 3.6 zeigt die entsprechenden Geometrien und Abstände bzw. Bemaßungen des hexagonalen und kubischen Gitters. Bezogen auf die x- und y-Richtung der kubischen Gittervektoren kommt es also zu einem Versatz der Atompositionen des überlagernden quasi-hexagonalen Adsorbatgitters. Hierfür sind in Tabelle 2 die Fehlanpassungen angegeben unter der Annahme, dass bei jeder zweiten Atomreihe, wie in 3.6 (c) gezeigt, die Atome wieder aufeinanderliegen und in den dazwischenliegenden Reihen die Adatome mit Verspannung auf Brückenplätzen liegen.

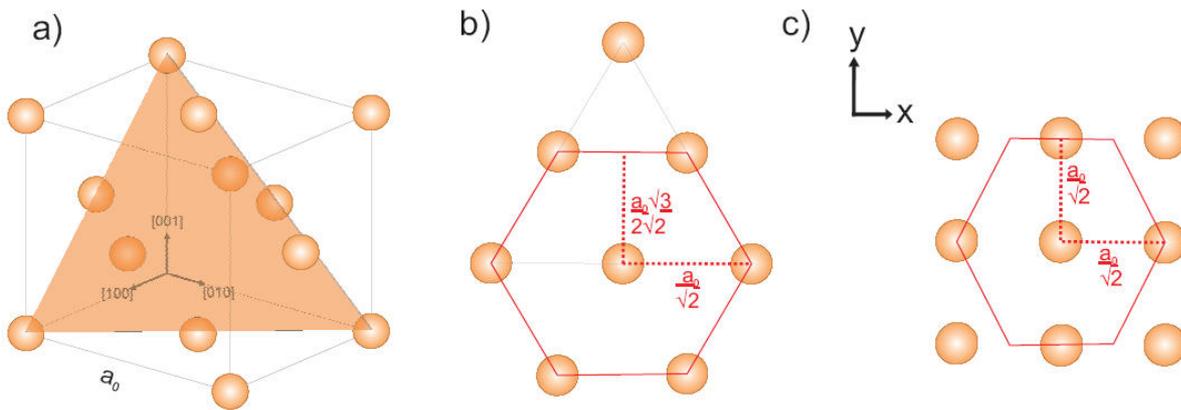


Abbildung 3.6: (a) (111)-Ebene im kubisch flächenzentrierten Gitter. (b) hexagonale (111)-Oberfläche. (c) kubische (001)-Oberfläche mit gestauchtem Hexagon als mögliche Lage hexagonal ausgerichteter Adatome. Entnommen aus [16].

	Richtung	Reihenabstand Ag	$a_{n.n.,(111)}$	Reihenabstand $d_{(111)}$	GFA
$FeO(111)$	x	$\frac{a_{Ag}}{\sqrt{2}} = 2,89 \text{ \AA}$	$\frac{a_{FeO}}{\sqrt{2}} = 3,06 \text{ \AA}$	-	5,5%
	y		-	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}a_{FeO} = 2,65 \text{ \AA}$	8,3%
$Fe_2O_3(111)$	x	$\frac{a_{Ag}}{\sqrt{2}} = 2,89 \text{ \AA}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}a_{Fe_2O_3} = 2,95 \text{ \AA}$	-	2,1%
	y		-	$\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}a_{Fe_2O_3} = 2,55 \text{ \AA}$	11,6%
$Fe_3O_4(111)$	x	$\frac{a_{Ag}}{\sqrt{2}} = 2,89 \text{ \AA}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}a_{Fe_3O_4} = 2,97 \text{ \AA}$	-	2,7%
	y		-	$\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}a_{Fe_3O_4} = 2,57 \text{ \AA}$	11,0%

Tabelle 2: Gitterfehlanpassungen einer wie in Abbildung 3.6 (c) verspannt aufwachsenden hexagonalen Schicht auf einem Substrat mit kubischer Oberflächeneinheitszelle

4 Experimentelle Grundlagen

Um die Epitaxie (griech.: „epi“ - „auf“, „über“ und „taxis“ im Sinne von „ordnen“ bzw. „ausrichten“) von Eisen(oxiden) auf Ag(001) untersuchen zu können, ist eine Verunreinigung der Substratoberfläche durch beispielsweise Restgasatome zu vermeiden. Aus diesem Grund werden die Experimente unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV: $p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar) durchgeführt. Bei Raumtemperatur beträgt die Verunreinigungszeit der Oberfläche in diesem Druckbereich durch Bildung von ca. einer Monolage an Fremdatomen mehrere Stunden.

Desweiteren ist nur unter Vakuumbedingungen die mittlere freie Weglänge der Elektronen groß genug, um beispielsweise Photoelektronenspektroskopie betreiben zu können.

Im folgenden Abschnitt wird die UHV-Apparatur mit ihren Peripheriegeräten wie Pumpensystem und Verdampfer näher erläutert. Ebenso finden hier das Rastertunnelmikroskop und die XPS-Messanlage nähere Betrachtung. Abschließend erläutere ich den Präparationsvorgang des Substrats sowie die gewählten Herstellungsverfahren der Eisenoxidschichten.

4.1 UHV-Kammer

Die aus VA-Stahl gefertigte UHV-Apparatur (Abbildung 4.1 und Abbildung 4.8) ist ein Verbund aus vier einzelnen Rezipienten. Diese sind durch Plattenventile voneinander getrennt.

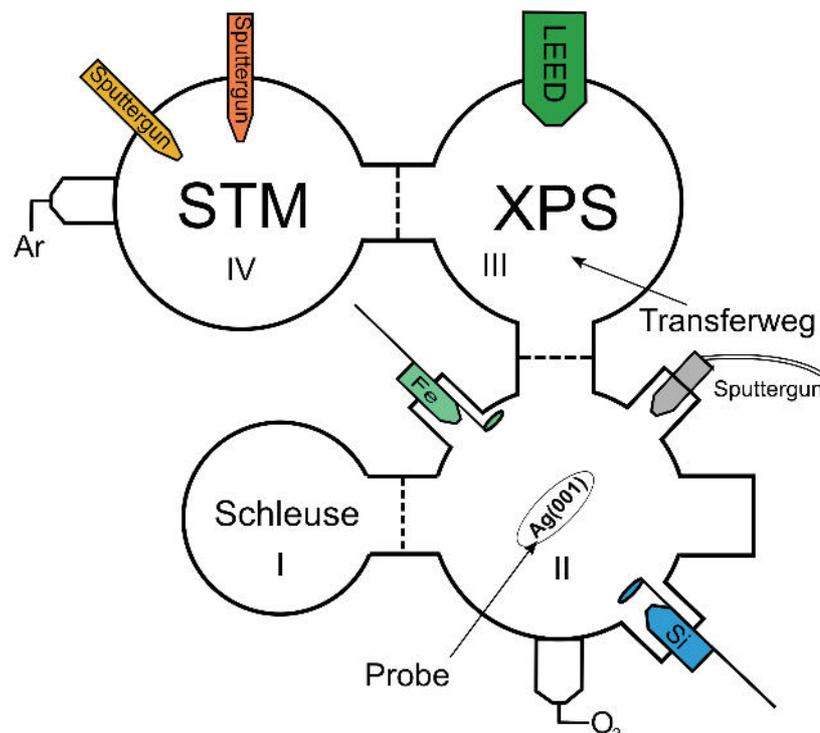


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der UHV-Kammer. Sie besteht aus vier Unterräumen, die durch Ventile voneinander getrennt sind. Mittels eines Transferstabs kann die Probe zur gewünschten Untersuchungsmethode weitergereicht werden.

Jede Kammer verfügt über ein eigenes Pumpensystem. *STM*- und *XPS*-Kammer laufen im Dauerbetrieb über Ionen-Getter-Pumpen (siehe auch Grafik 4.2), die in ersterer einen Basisdruck von $p \approx 8 \cdot 10^{-10}$ mbar und in letzterer $p \approx 8 \cdot 10^{-11}$ mbar erzeugen. Die Präparationskammer, in der das Substrat vorbereitet und die Eisenoxidfilme aufgedampft werden (Nr. II in Abbildung 4.1), und die Schleuse hingegen erreichen über Turbomolekularpumpen Drücke von $p \approx 4 \cdot 10^{-9}$ mbar und $p \approx 8 \cdot 10^{-9}$ mbar.

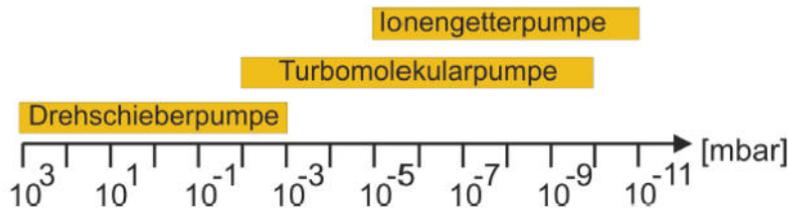


Abbildung 4.2: Arbeitsbereiche der verschiedenen Pumpentypen, Darstellung entnommen aus [12]

4.2 Verdampfer

Das Eisen(oxid)adsorbat wird mit einem thermischen Verdampfer auf das Silber-Substrat aufgebracht. Das Verdampfergut ist von einem Wolfram-Filament umgeben. Schickt man durch dieses einen Strom (typischerweise $I \approx 3A$) und legt an die Eisenpatrone eine Spannung (bei uns: $U = 1000V$) an, wird sie durch Elektronenstöße so stark erhitzt, dass das Eisen sublimiert (Verdampferleistung an der Eisenpatrone bei uns: $P = 28W$, Umgebungsdruck: $p \approx 5 \cdot 10^{-9}$ mbar, Sauerstoffpartialdruck für die Oxidation: $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar). Das Metallgehäuse des Verdampfers wird wassergekühlt, um thermische Desorption von Fremdpartikeln von dessen Wänden zu vermeiden. Ein Querschnitt des Verdampfers ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

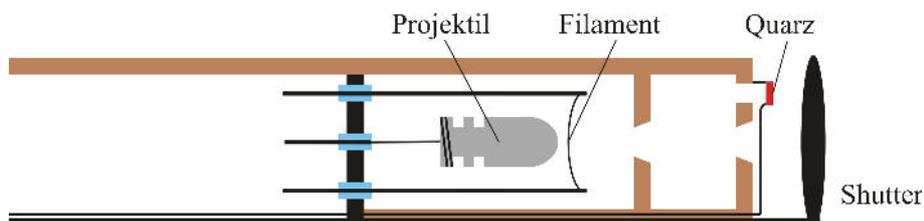


Abbildung 4.3: Querschnitt eines thermischen Verdampfers, entnommen aus [17]

Vor die Öffnung, aus der der Molekularstrahl des verdampften Eisens austritt, kann man einen Shutter drehen, der dann die Probe abschirmt und weiteres Bedampfen abrupt verhindert. Die Schichtdicke des aufgebracht Adsorbats lässt sich mittels eines Schwingquarzes abschätzen, der ebenfalls parallel an einer zweiten, kleinen Öffnung mitbedampft wird. Die Grund-Eigenfrequenz

des eingebauten Quarzes liegt bei $f_0 = 10$ MHz. Die Frequenzänderung Δf ist proportional zur Bedeckungsmasse bzw. zur Flächendichte des bedampften Quarzes.

$$\Delta f = \frac{K \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{\rho_Q \cdot N \cdot A} \quad (4.1)$$

mit f_0 : Eigenfrequenz, A : bedampfte Quarzfläche, $K = \text{const.} \approx 1$, Δm : Masse der aufgedampften Schicht, ρ_Q : Quarzdichte, $N = 1,67 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot \text{mm}$

Dies ist auch der Grund, warum bei anfänglichem Aufdampfvorgang die Frequenz am Quarz nicht abnimmt, da sich die Quarzfläche durch die Erwärmung noch ausdehnt.

4.3 STM-Anlage

Das Rastertunnelmikroskop ist vom Typ STM 150 Aarhus der Firma SPECS, Berlin. Ein an vier Metallfedern aufgehängter Aluminiumblock soll durch seine Trägheit in Kombination mit der ausgewählten Eigenfrequenz der Federn Schwingungen und Vibrationen verringern. Zusätzlich wird diese Aufhängung mit Viton-Bändern gedämpft. In dem Aluminiumblock befindet sich der Scankopf, der über drei Quarzkugeln elektrisch und thermisch vom Rest des Geräts isoliert ist. Er verfügt über zwei Antriebe: Ein Inchworm-Motor zur Grobannäherung an die Probe und ein Röhren-Piezo-Motor für die Scanbewegungen. Die Tunnelspitze ist am Piezo-Motor befestigt. Unsere Messungen wurden mit einer Wolfram-Spitze durchgeführt (siehe Abschnitt 8). Der Aufbau ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

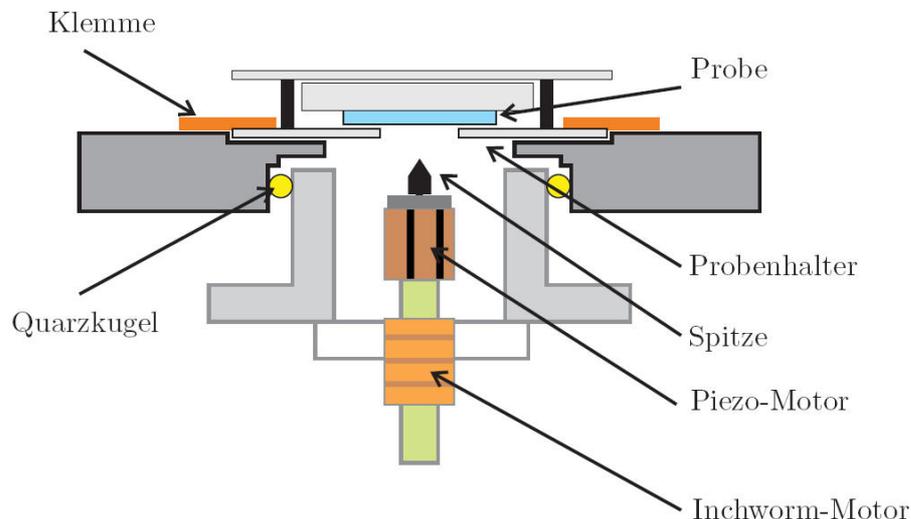


Abbildung 4.4: Aufbau des Scankopfes des SPECS STM 150 Aarhus. Der Scankopf wird über zwei Antriebe bewegt. Der Inchworm-Motor dient der groben Verfahrwege. Der Piezo-Motor ist für die Rasterung zuständig. Die Quarzkugeln isolieren den Scankopf thermisch und elektrisch vom Alublock. Entnommen aus [7]

4.4 LEED-Apparatur

Die installierte LEED-Einheit ist vom Typ ErLEED 150 der Firma SPECS. Die Kontrolleinheit ErLEED 1000A lässt Elektronenenergien von $0\text{eV} < E < 1000\text{eV}$ an der Elektronenkanone durchsteuern. Eine 3-Gitter-LEED-Optik bildet die gebeugten Elektronen am Leuchtschirm ab. Hierzu können bis zu $U = 7,5\text{kV}$ am Schirm angelegt werden. Zuvor filtern drei negativ geladene Gitter die inelastisch gestreuten Elektronen heraus bzw. unterdrücken diese, so dass nur die elastisch an der Oberfläche gebeugten Elektronen den Schirm erreichen. Dies bewirkt ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das Filament der Elektronenkanone wurde mit $I = 2,25\text{A}$ betrieben. Eine Webcam (Logitech Quick Cam Pro 9000) zeichnet das Beugungsbild am Leuchtschirm auf.

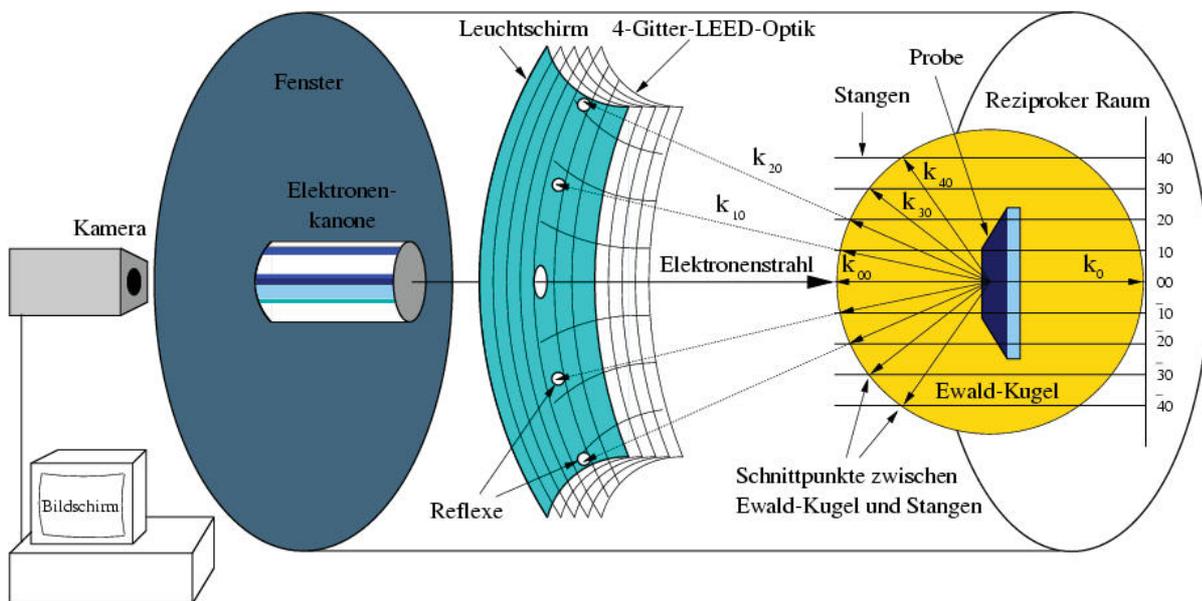


Abbildung 4.5: Aufbau der Leed-Apparatur. Die Elektronenkanone beschleunigt Elektronen bestimmter Energie und damit vorgewählter Wellenlänge auf die Probe. Diese Materiewelle wird an der Probe gebeugt und für die Bedingung, dass die Differenz der Streuvektoren einem reziproken Gittervektor entspricht ($\Delta k = G$), können die Reflexe auf dem Schirm beobachtet werden. Bei Beugung an Oberflächen entstehen sogenannte Beugungsstangen. Die Positionen der Reflexe sind dann die Schnittpunkte der Stangen mit der Ewaldkugel, die die Impuls- und Energieerhaltung der elastischen Streuung repräsentiert. Inelastisch gestreute Elektronen, die Energie an die Probe abgegeben haben, werden an der Gitter-Anordnung unterdrückt. Entnommen aus [18]

4.5 XPS-Anlage

Die XPS-Apparatur wurde von der Firma SPECS produziert. Die Röntgenquelle ist vom Typ SPECS XR50, der Halbkugelanalysator ist ein SPECS PHOIBOS 150. Ein Schema des Aufbaus

ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Röntgenkanone verfügt über eine Aluminium- und eine Magnesiumanode. Ein Monochromator ist allerdings nicht vorhanden, so dass das aufgenommene Photoelektronenspektrum von der intensitätsstärksten Linie des Röntgenspektrums dominiert wird, aber auch eine Anregung durch intensitätsschwächere Strahlung anderer Wellenlänge stattfindet. Bei Aluminium und Magnesium hat die $K_{\alpha 1/\alpha 2}$ -Linie die intensivste Strahlung:

- Al – $K_{\alpha 1/\alpha 2} = 1486,6 \text{ eV}$
- Mg – $K_{\alpha 1/\alpha 2} = 1253,6 \text{ eV}$

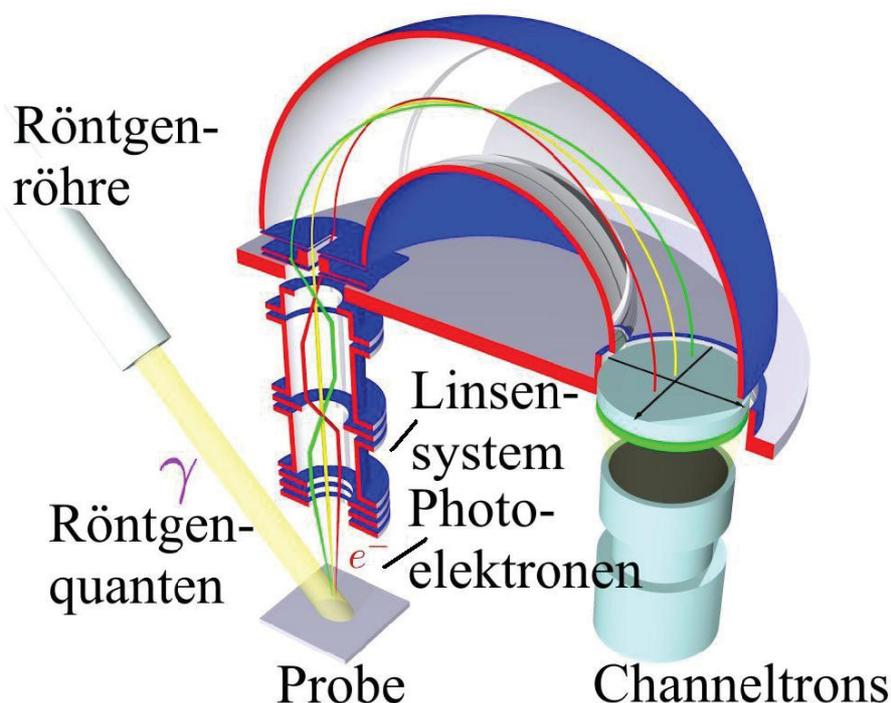


Abbildung 4.6: Schema der XPS-Messanlage. Die Röntgenquelle emittiert Röntgenlicht auf die Probe und regt somit Elektronen in der Probe an. Die Photoelektronen verlassen die Probe und gelangen über das fokussierende Linsensystem in den Halbkugelanalysator. Nur Elektronen mit der passenden kinetischen Energie können durch den Analysator das Channeltron zur Detektion erreichen. Bearbeitete Version aus [19], entnommen aus [11].

Für die XPS-Spektren in dieser Arbeit wurde die Aluminium-Anode verwendet.

Wie in Abbildung 4.6 zu sehen, ist der Eingang des Halbkugelanalysators senkrecht oberhalb des Probenhalters in der Hauptkammer angeordnet. Auf diese Weise können nur Photoelektronen in den Analysator gelangen, die die Probe in einem schmalen Raumwinkelbereich um die Oberflächennormale verlassen. Ein vorgeschaltetes Linsensystem fokussiert die emittierten Elektronen in die Öffnung des Analysators. Die Öffnungsweite der Iris am Eingang des Analysators beschränkt den Raumwinkel der erfassten Elektronen. Der Halbkugelanalysator ist aus zwei konzentrischen

Halbkugeln zusammengesetzt, zwischen denen ein elektrisches Potential anliegt. Im Analysator werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen, deren Radius sie nur mit einer bestimmten kinetischen Energie einhalten können ($E_{\text{kin}} = E_{\text{Pass}}$). Am Ausgangsspalt können die selektierten Elektronen dann mit den Channeltrons registriert werden. Das Spektrum wird aufgenommen, indem das elektrische Feld des Kugelanalysators variiert wird und die Passenergie E_{Pass} in kleiner Schrittweite ($<1\text{eV}$) durchfahren wird. Das Ergebnis ist dann eine Zählrate (CPS, Counts Per Second) pro Energieschritt.

4.6 Probenhalter

Der verwendete Probenhalter besteht aus zwei Molybdän-Plättchen, die von einem Distanzstück voneinander getrennt sind und verschraubt werden. Er ist eine an das Transfersystem unserer Anlage angepasste Eigenentwicklung von C. OTTE auf Basis einer von der Firma SPECS vertriebenen Probenhalterung. Eine quadratische bzw. runde Aussparung in Form der verwendeten Substrate lässt eine ausreichende Fläche zur Schichtherstellung frei, verhindert jedoch Verspannung durch thermische Ausdehnung, da der Halter dem Substrat eine genügend feste Auflage bietet und das Substrat somit nicht punktuell den Druck der Verschraubung erfährt. Der Probenhalter verbindet das Substrat elektrisch leitend in der *STM*-Aufnahme mit dem massefreien und schwingungsgedämpften Aluminiumblock. Eine Explosionszeichnung ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

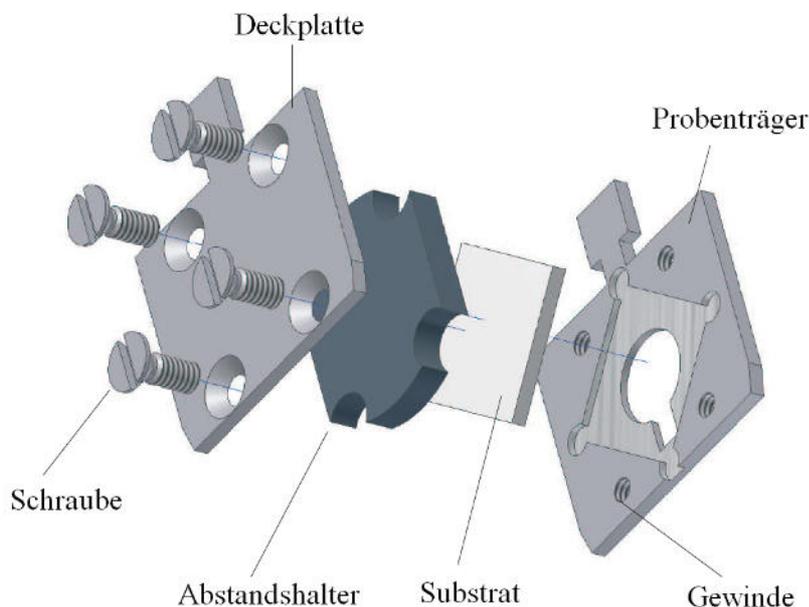


Abbildung 4.7: Explosionszeichnung der verwendeten Probenhalters. In dieser Zeichnung ist beispielhaft ein quadratisches Substrat gezeigt, welches sich der entsprechenden Aussparung im Halter anpasst. So liegt es gleichmäßig auf dem Molybdän auf, ohne durch die Schraubenfixierung verspannt zu werden. Entnommen aus [7].

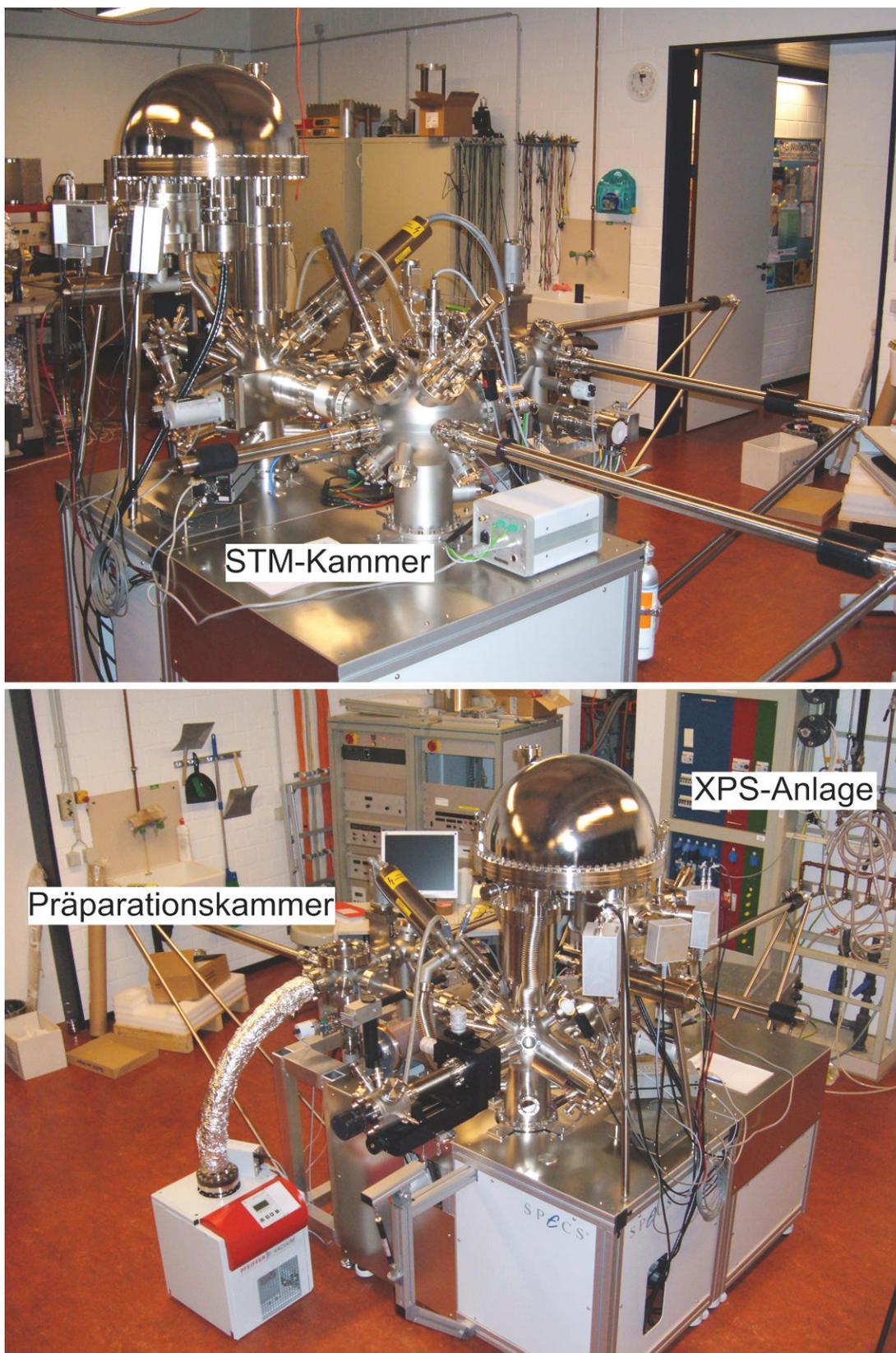


Abbildung 4.8: Foto der Ultrahochvakuum-Anlage

4.7 Sputterkanone

Die Probenpräparation macht zum Reinigen des Substrats und zum Glätten der Oberfläche Sputter-/Heizzyklen unerlässlich. Hierfür ist an der Kammer eine Sputterkanone von PERKIN-ELMER, Modell $\Phi 04 - 191$ angebracht. Impulsträger sind Argon-Ionen, die auf die Oberfläche beschleunigt werden und durch Stoßkaskaden Schmutzpartikel und/oder Adsorbatatome lösen. Argon-Gas kann über ein Feindosierventil in die Kammer eingelassen und der gewünschte Partialdruck exakt eingestellt werden. In der Sputterkanone werden dann durch Glühemission erzeugte, freie Elektronen in einem elektrischen Feld beschleunigt und ionisieren durch Stöße die Argon-Atome.

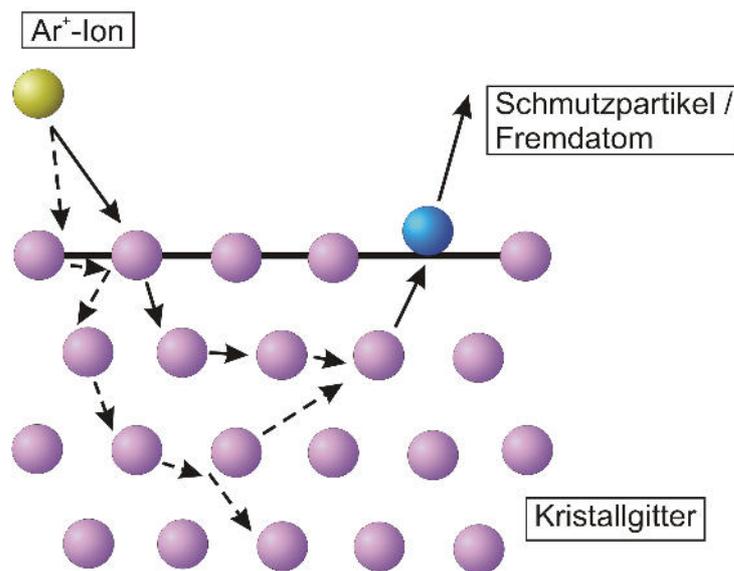


Abbildung 4.9: Schemenhafte Darstellung einer Stoßkaskade beim Sputtervorgang

4.8 Substrat- und Probenpräparation

Im Folgenden ist aufgeführt, wie die Silber-Substrate für diese Arbeit gereinigt und vorbehandelt werden. Anschließend werden die zwei unterschiedlichen Herstellungsprozesse von Eisenoxidschichten kurz dargestellt.

4.8.1 Vorbereitung des Silber-Substrats

Um eine kristalline Struktur an der Oberfläche zu erhalten und Verunreinigungen zu lösen, unterzogen wir das Silbersubstrat mehreren Sputter-/Heizzyklen vor dem Aufbringen dünner Schichten. Bei einem Argondruck von $p = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einer Beschleunigungsspannung von $U = 2\text{kV}$ an der Sputter-Kanone wurde die Probe jeweils ca. eine Stunde lang gesputtert bei einer Substrattemperatur von etwa $T = 200^\circ\text{C}$. Beim anschließenden Heizvorgang stellten wir eine Temperatur von $350^\circ\text{C} < T < 450^\circ\text{C}$ für eine Dauer von ca. 8 Stunden ein. Dieser

dient dem Ausheilen des Substrats. Der Abkühlvorgang läuft über eine Stunde mit einer Temperaturrampe von $\frac{7^\circ\text{C}}{\text{min}}$ zum langsamen Herunterkühlen, damit sich die Oberfläche entsprechend dem energetisch günstigsten Zustand rekonstruieren kann, der fcc-Kristallstruktur des Silbers mit quadratischer Oberflächeneinheit zelle und einer Gitterkonstante von $a_0 = 4,09 \text{ \AA}$. Schärfer werdende Reflexe im LEED im Verlauf der Sputter-/Heizzyklen zeugen von einer kristallinen und gut geordneten Oberfläche. Durch STM-Scans bestätigen sich Terrassenbreiten bis zu $\Gamma = 400 \text{ nm}$. Dieses Vorgehen wenden wir auch zur Entfernung bedampfter Schichten vom Substrat an (siehe Kapitel 5.1).

4.8.2 Reaktives Aufdampfen einer Eisenoxidschicht

Die erste Methode dieser Arbeit, um Eisenoxidschichten auf Ag(001) wachsen zu lassen, ist das reaktive Verdampfen von reinem Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre von $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ bei einer Substrattemperatur von $T = 300^\circ\text{C}$. Die elektrische Leistung am Verdampfer beträgt $P = 28\text{W}$ bei $U = 1000\text{V}$ an der Eisenpatrone und einem Emissionsstrom von $I_{Em} = 28\text{mA}$. Die Verdampfungsrate liegt bei ca. $\frac{3\text{Hz}}{\text{s}}$. Nach dem Aufbringen der gewünschten Schichtdicke wird die Probe mit einer Temperaturrampe von $\frac{5^\circ\text{C}}{\text{min}}$ abgekühlt.

4.8.3 Aufdampfen einer Eisenschicht mit anschließender Nachbehandlung in Sauerstoffgas

Im Vergleich zum reaktiven Wachstum wird im Anschluss zunächst reines Eisen bei Raumtemperatur auf den Silbereinkristall aufgebracht. Die Verdampferparameter sind hier wie beim reaktiven Herstellungsprozess aus Abschnitt 4.8.2 ($P = 28\text{W}$, $U = 1000\text{V}$, $I_{Em} = 28\text{mA}$, Rate ca. $\frac{3\text{Hz}}{\text{s}}$). Nach der Analyse der erzeugten Fe-Schicht mittels STM, XPS und LEED wird die Probe erneut in die Präparationskammer transferiert und in $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ Sauerstoffatmosphäre nachoxidiert. Die Probe wird dabei auf $T = 300^\circ\text{C}$ geheizt. Wichtig ist, hierbei zu beachten, dass der Sauerstoff bereits bei Beginn des Heizvorgangs eingelassen wird. Ansonsten kommt es zu Segregationseffekten des Silbers auf dem zu diesem Zeitpunkt noch reinen Eisenfilm [20]. Nach ca. 1 Stunde wird die Probe mit einer Temperaturrampe von $\frac{5^\circ\text{C}}{\text{min}}$ abgekühlt und der Sauerstoff erst bei Erreichen der Raumtemperatur wieder abgepumpt.

5 Messergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung und Auswertung der Messergebnisse. Zunächst soll exemplarisch ein präparierter Silberkristall mit Hilfe von XPS, STM und LEED charakterisiert werden.

Im Anschluss geschieht die Auswertung der Eisenoxidfilme, die über zwei unterschiedliche Herstellungsverfahren erzeugt werden (siehe Abschnitt 4.8.2). Auch hier kommen STM, XPS und LEED zum Einsatz. Bei der Analyse der nachgetemperten Proben musste leider auf die Röntgenspektroskopie verzichtet werden, da zu diesem Zeitpunkt der Experimente ein technischer Defekt am Detektor vorlag.

Für die Auswertung der STM-Daten wurde die Software WSxM 5.0 DEVELOP 4.0 der Firma Nanotec Electronica benutzt.

5.1 Untersuchung des Silbersubstrats

Alle in dieser Arbeit hergestellten Eisen(oxid)filme wurden auf demselben Silbereinkristall aufgebracht. Dieser wurde nach der Untersuchung der Schicht wieder, wie in Kapitel 4.8 beschrieben, gereinigt. Die hier gezeigte Qualität des Substrats wurde vor der Herstellung der einzelnen Schichten immer wieder erreicht. Wie in Abbildung 5.1 zusehen, erreichen wir durch wiederholt angewandte Sputter-/Heizzyklen mittlere Terrassenbreiten von mehreren hundert Nanometern. Die großen Terrassen in Abbildung 5.1 sind durch mehrere atomare Stufen (*step bunches*) voneinander getrennt.

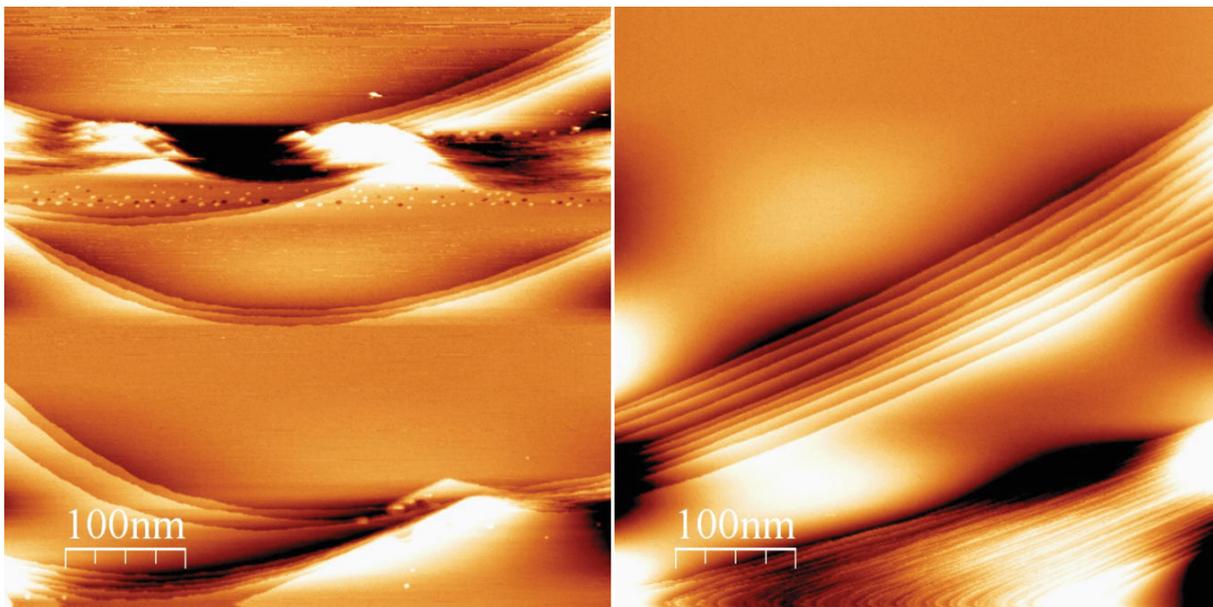


Abbildung 5.1: Gereinigtes Ag(001)-Substrat, $U_{Bias} = 1,25V$, $I_T = 1,55nA$, Bildgröße: 512x512 Pixel, Wolfram-Spitze

Um die Genauigkeit des STMs abschätzen zu können, wurde ein atomar aufgelöster Scan am gereinigten Substrat vorgenommen. Da die Ag(001)-Oberfläche mit quadratischer Oberflächeneinheitszelle nicht rekonstruiert, müssen alle Nächsten-Nachbar-Abstände $= \frac{4,09 \text{ \AA}}{\sqrt{2}} = 2,89 \text{ \AA}$ sein. Aus dem Höhenprofil in Abbildung 5.3 ergibt sich ein gemittelter Atomabstand von $a_{STM} = 2,94 \text{ \AA}$, was einer Abweichung von nur 2 % entspricht. Die maximale Abweichung aller durchgeführten Linescans beträgt $\Delta a = 2,89 \text{ \AA} - 3,04 \text{ \AA} = 0,15 \text{ \AA} \hat{=} 5 \%$. Dies soll als minimaler Fehler für alle folgenden Längenermittlungen angenommen werden.

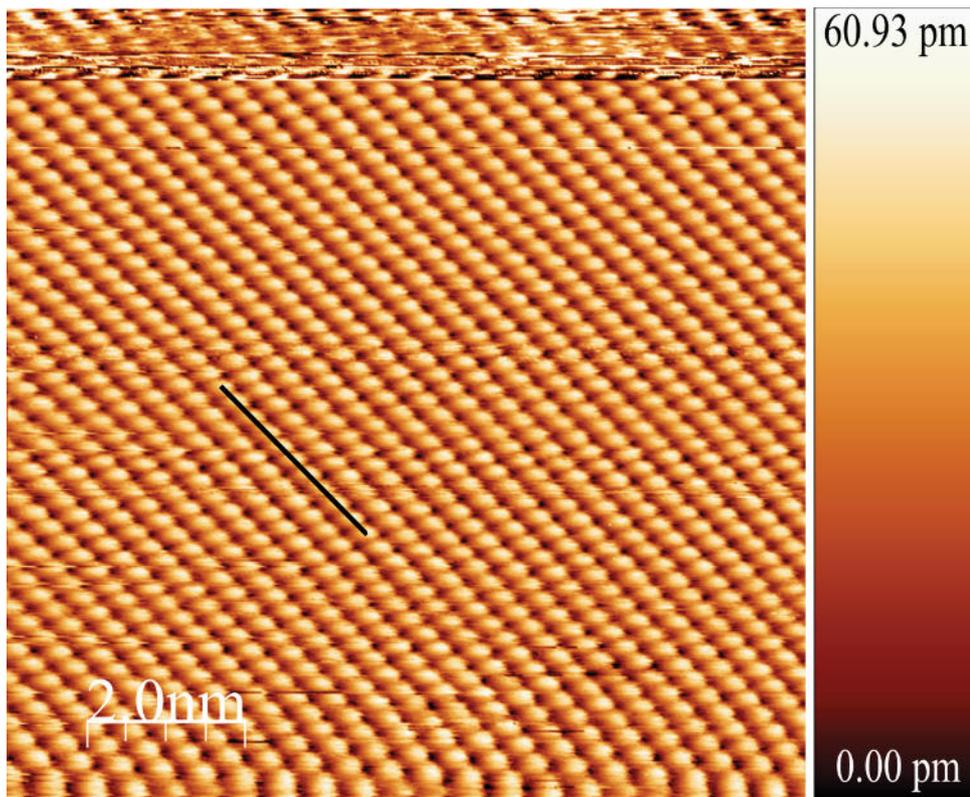


Abbildung 5.2: Ag(001), $U_{Bias} = 0,63V$, $I_T = 2,08nA$, Bildgröße: 512x512 Pixel, Wolfram-Spitze

Das LEED-Bild in Abbildung 5.4 zeigt das Beugungsbild der gesputterten und geheizten Ag(001)-Oberfläche bei $E = 97eV$. Es zeigt die (1x1)-Struktur des Substrats mit scharfen, intensiven Reflexen.

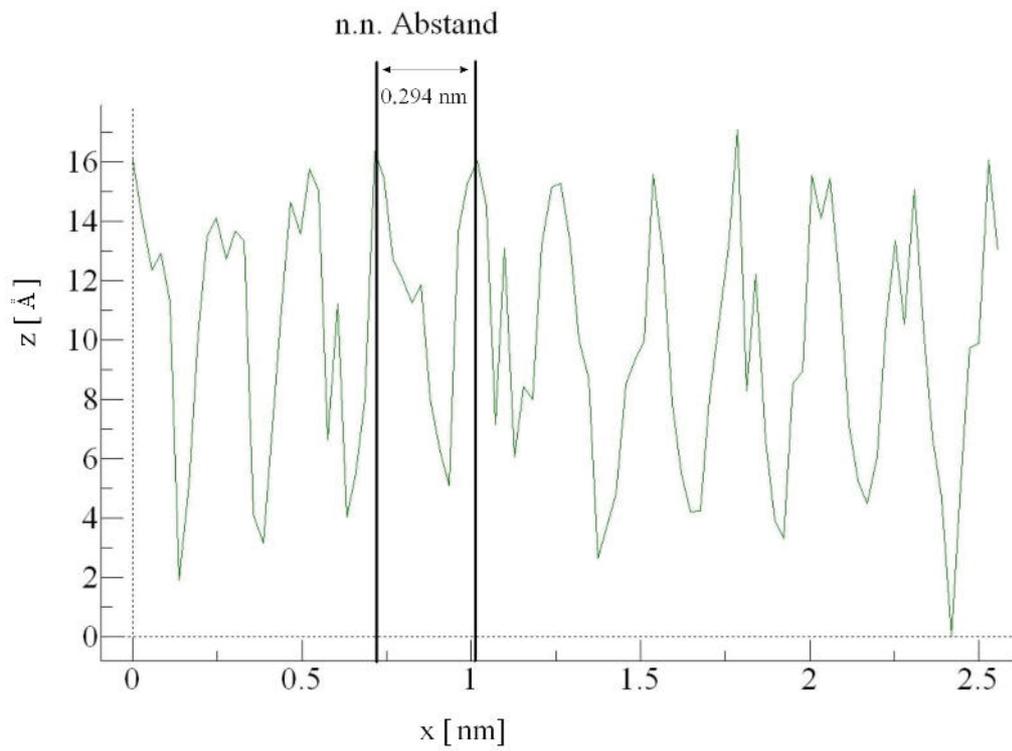


Abbildung 5.3: Höhenprofil des Line-Scans aus Abbildung 5.2

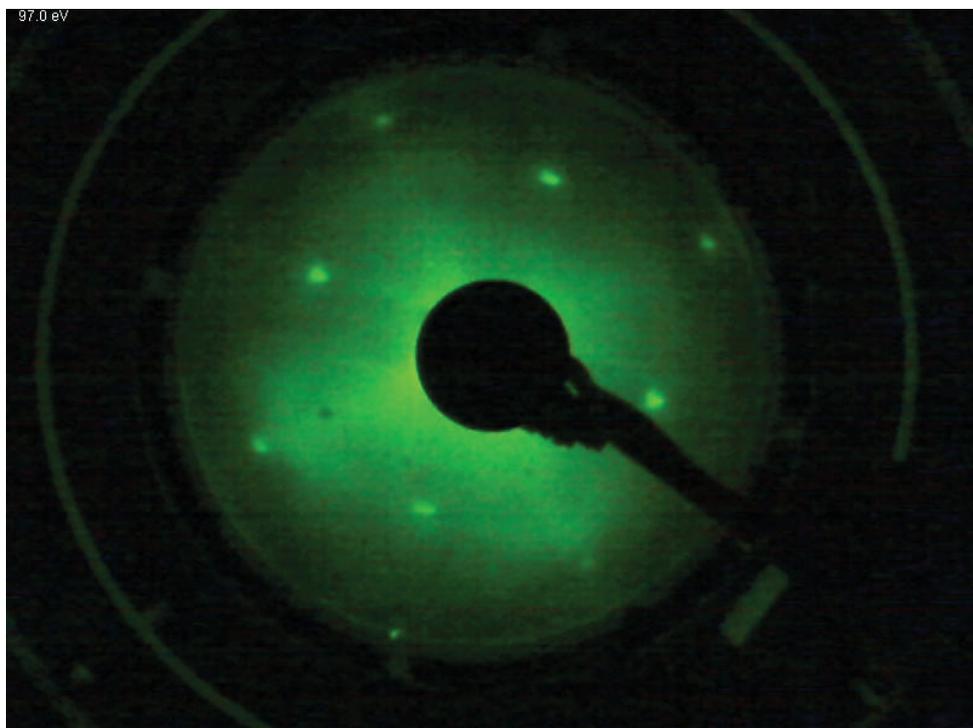


Abbildung 5.4: LEED-Bild der gereinigten Ag(001)-Oberfläche bei $E = 97\text{eV}$

5.2 Reaktiv hergestellte Eisenoxidschichten

Im Folgenden Abschnitt werden 5 unterschiedlich dicke Eisenoxidfilme untersucht, die reaktiv, wie in Abschnitt 4.8.2 erläutert, aufgedampft wurden. Da manche Schichten sich für spezielle, wiederkehrende Auswertungen und Darstellungen entsprechender Effekte aufgrund der Qualität der STM-Aufnahmen besser eignen als andere, ist der folgende Abschnitt nicht nach der Bedeckungsmenge sortiert.

5.2.1 Eisenoxid auf Ag(001), 0,5 ML, $f = 50\text{Hz}$

Für diesen Film betrug die Aufdampfzeit $t = 28\text{s}$ bei einer Temperatur von $T = 300^\circ\text{C}$ und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Bedeckung dieses Films beträgt mittels STM ausgemessen ca. $\frac{1}{3}$ ML. Zu dieser Abschätzung wurde stellvertretend die Bedeckung einer Teilfläche von $A_{\text{ges}} = 2000\text{nm}^2$ bestimmt ($\frac{650\text{nm}^2}{2000\text{nm}^2} \approx 0,33$). Berücksichtigt man, dass einige Inseln in Bilagen aufwachsen, lässt sich die Bedeckung auch mit ca. 0,5 ML bis $\frac{2}{3}$ ML abschätzen. Letztere Bedeckung ergibt sich aus einer Analyse von D. BRUNS [21] der Fe 2p- und Ag 3p-XPS-Signale für mehrere erstellte Schichten. Eine ausführliche Erklärung dieser quantitativen Auswertung findet man in [22], [23] und [24].

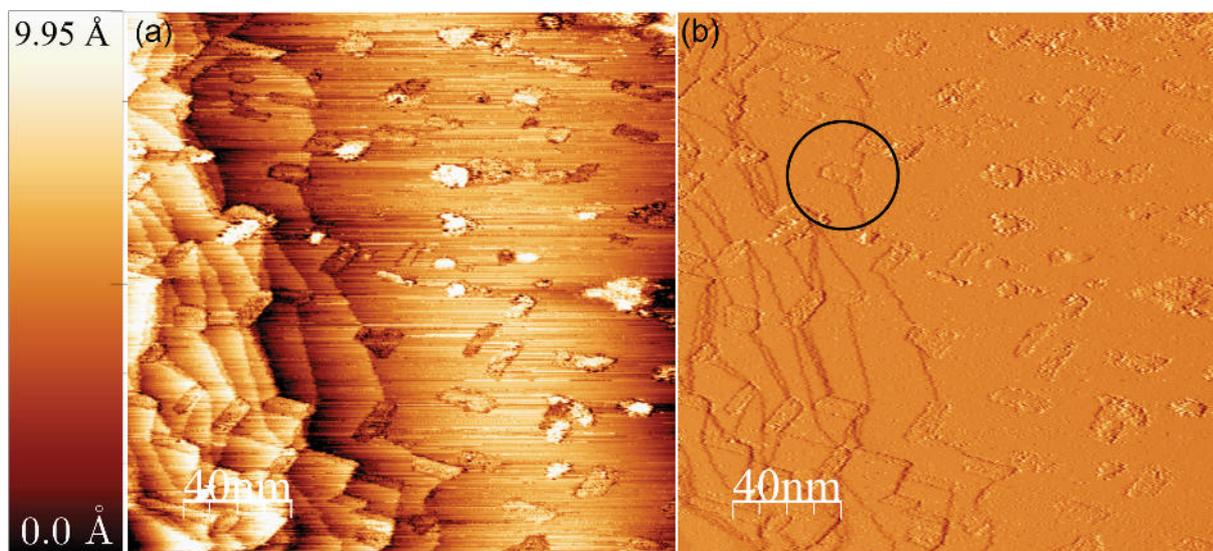


Abbildung 5.5: Eisenoxid auf Ag(001), $f = 50\text{Hz}$, (a) Original-Scan mit $I_T = 2,96\text{nA}$, $U_T = 173,6\text{mV}$; (b) Ableitung der Höhenänderung der Topographie von (a) (*derivative mode*)

Zur besseren Sichtbarkeit der Eisenoxidinseln ist in Abbildung 5.5 (b) die abgeleitete Topographie gezeigt, die nur Stellen starker Höhenvarianz, also die Eisenoxidinseln und atomare Stufen, einzeichnet. Bereits bei dieser relativ geringen Bedeckung sind Interaktionseffekte zwischen Eisenoxidinseln und Silberterrassen erkennbar. So verformen sich die eher rundlichen Stufenkanten

mit großem Krümmungsradius der reinen Ag(001)-Oberfläche (siehe Abbildung 5.1) zu eckigen Abstufungen, die zum Teil von Eisenoxidclustern flankiert werden. Es tritt also ein Begradiungseffekt ein. Unterstützt wird dieser Effekt sicherlich von einer erhöhten Diffusionsmobilität auch des Silbers bei der Aufdampftemperatur von $T = 300^\circ\text{C}$, so dass beispielsweise Eisenoxidinseln eingeschlossen werden können.

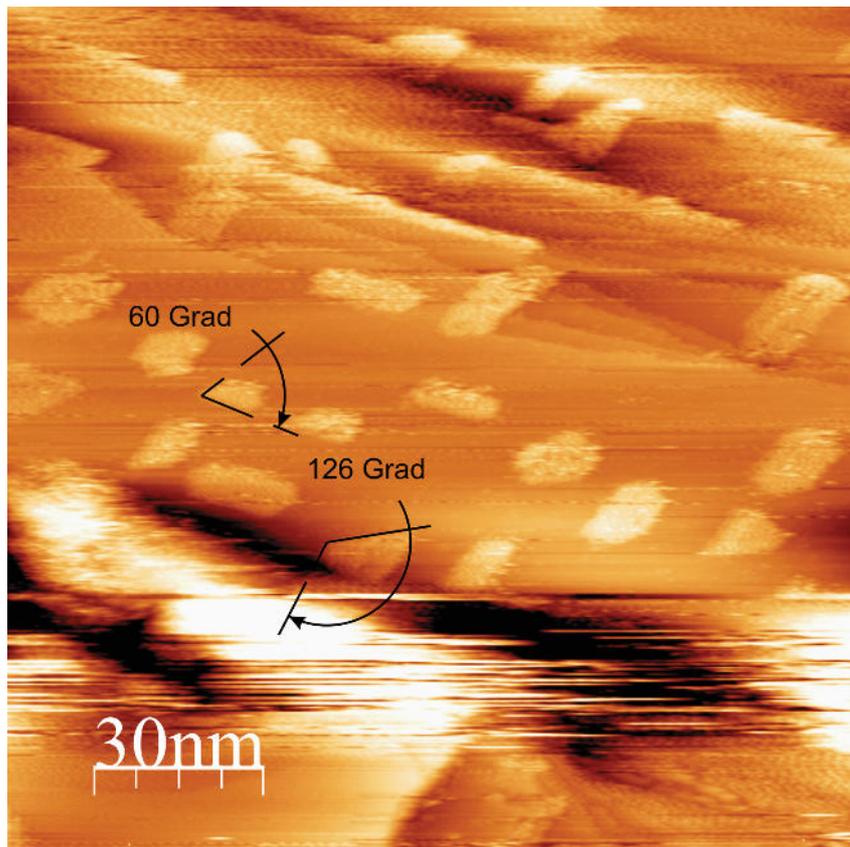


Abbildung 5.6: Eisenoxid auf Ag(001), $f = 50\text{Hz}$, $I_T = 1,66\text{nA}$, $U_T = 478,2\text{mV}$

Da aufgrund unterschiedlicher tunnelnder, elektronischer Zustände die Eisenoxidinseln, die von der Silberterrasse in Abbildung 5.5 (a), Bildmitte, eingeschlossen werden, einen anderen Kontrast aufweisen, kann der relative Höhenunterschied nicht mittels Linescan vermessen werden. Um zu klären, ob die Inseln auf der Terrasse wachsen oder von ihr umgeben sind, wird die Topographie nach der Höhenvarianz abgeleitet. Dies ist in Abbildung 5.5 (b), (schwarzer Kreis) zu erkennen. Würde diese Insel auf der Silberterrasse wachsen, anstatt eingeschlossen zu sein, müsste der aus der Terrasse herausragende Teil vom Rest der Insel getrennt sein. Er ändert aber seinen Kontrast nicht und wird als eine Insel dargestellt.

Desweiteren sind zwei Vorzugsrichtungen der Ausbreitung der Eisenoxidinseln zu erkennen. Bis auf wenige Ausnahmen werden ihre Flächen meist durch eine kürzere und eine längere Seite gebildet. Dieser rechteckige Charakter ist aber an den Ecken meist durch hexagonale Abschlüsse geprägt (siehe Abbildung 5.6).

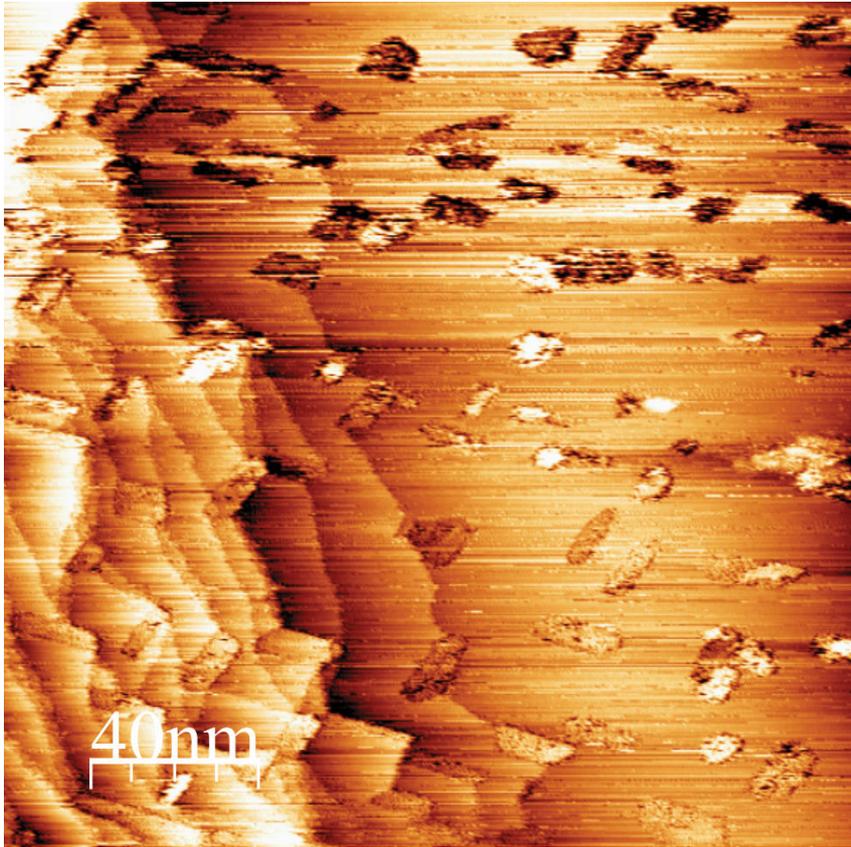


Abbildung 5.7: Eisenoxid auf Ag(001), $f = 50\text{Hz}$, $I_T = 3,07\text{nA}$, $U_T = 173,6\text{mV}$

Abbildung 5.7 zeigt denselben Bildausschnitt wie Abbildung 5.5, nur dass hier mit einem Tunnelstrom von $I_T = 3,07\text{nA}$ gemessen wurde. Die Eisenoxidinseln im oberen Bildschirmrand erscheinen nur dunkler. Ein erhöhter Tunnelstrom bedingt einen dichteren Spitze-Probe-Abstand. Da bei diesem Scan die Tunnelspannung und damit die Tunnelbedingung der infrage kommenden elektronischen Zustände sich nicht geändert hat, zeigt dies, wie sensibel der Bildkontrast von der Spitzenposition abhängt.

Denkbar ist, dass bei den im Substrat versunken erscheinenden Inseln das Substrat anstelle des Eisenoxids am Tunnelprozess beteiligt ist. Der Kontrast erscheint dann hier tiefer als zum Rest der freien Substratflächen, da diese Stellen durch das Adsorbat abgeschirmt werden.

Ein geglätteter Linescan einer solchen innenliegenden Insel ist in Abbildung 5.8 gezeigt.

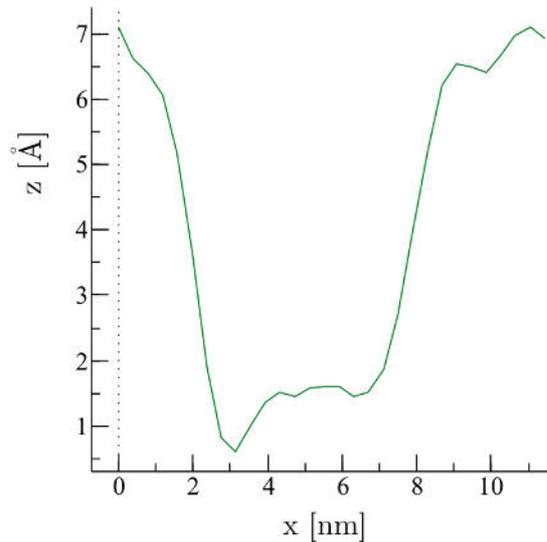


Abbildung 5.8: Geglätteter Linescan einer innenliegenden Insel aus Abbildung 5.7

Ein Höhenprofil einer Adsorbatinsel ist in Abbildung 5.9 angefügt. Da das Bild leicht verrauscht ist, kann die Höhenangabe der Insel mit $z \approx 2 \text{ \AA}$ relativ zum Substrat nur grob erfolgen. Zudem muss berücksichtigt werden, dass bei heterogenen Proben der STM-Kontrast nicht nur von der Topographie, sondern auch von den unterschiedlichen Zustandsdichten abhängt. Die gemessene Höhe der Insel entspricht mit einer Toleranz von $\pm 0,5 \text{ \AA}$ dem Lagenabstand der in Tabelle 1 zusammengefassten Eisenoxide.

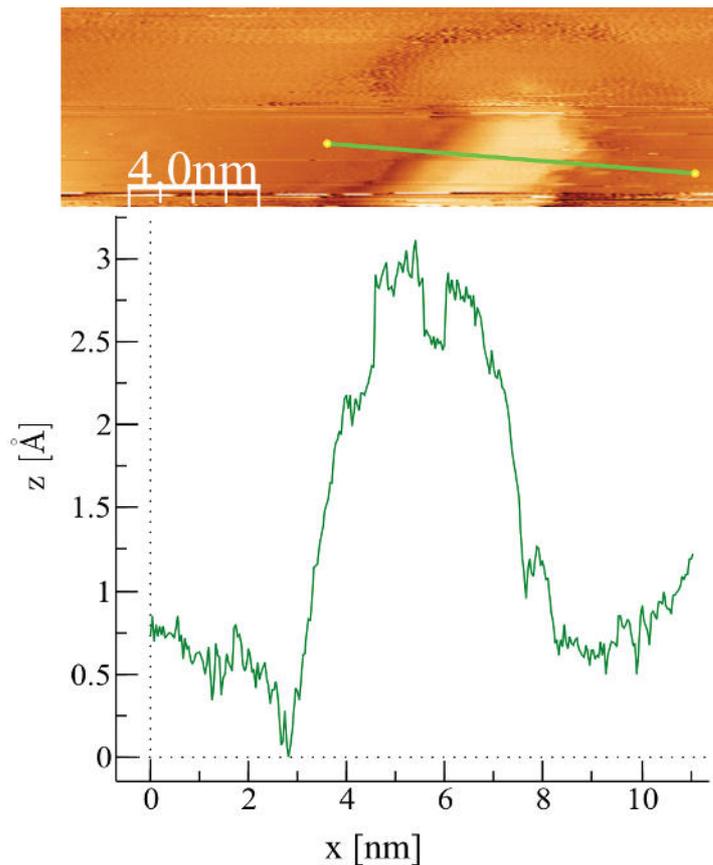


Abbildung 5.9: Linescan über Eisenoxidinsel auf Ag(001), $f = 50\text{Hz}$, $I_T = 3,16\text{nA}$, $U_T = 123,9\text{mV}$

In Abbildung 5.10 ist das LEED-Bild der Schicht bei $E = 97\text{eV}$ zu sehen. Im Vergleich zum Beugungsbild der reinen Silberoberfläche bei gleicher Energie (siehe Abbildung 5.4) hat die Intensität der Reflexe deutlich abgenommen, was bedeutet, dass die Intensität der Substratreflexe durch die Eisenoxidschicht geschwächt wird. Streaks oder aufgespaltene Reflexe sind bei dieser Schicht jedoch noch nicht zu erkennen. Bei $E = 153\text{eV}$ sind wieder relativ scharfe Reflexe der kubischen Silber-Einheitszelle zu sehen (siehe LEED-Bild für $E = 153\text{eV}$ 5.11, Streuphase für Silber hier $S = 4, 1$, für Eisen $S = 2, 9$).

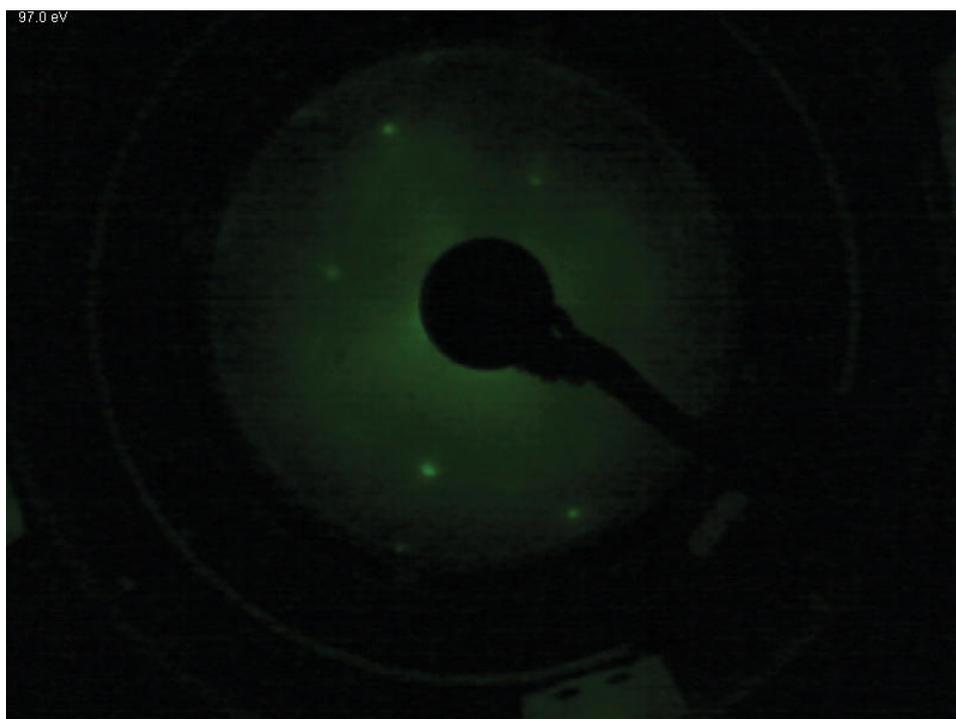


Abbildung 5.10: LEED-Bild der 50Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 97\text{eV}$

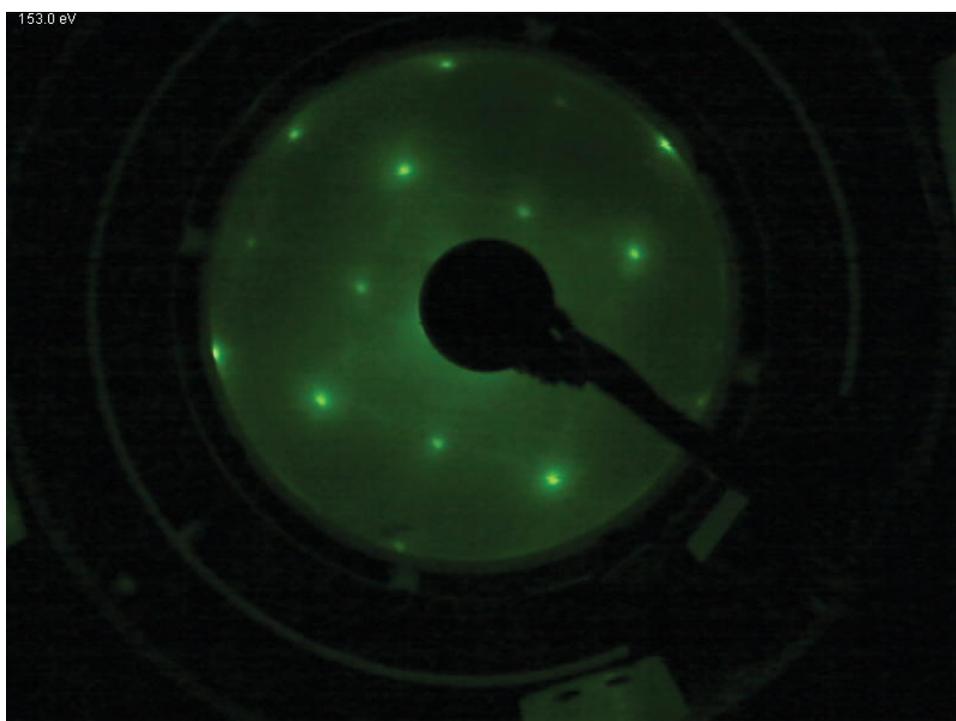


Abbildung 5.11: LEED-Bild der 50Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 153\text{eV}$

5.2.2 Eisenoxid auf Ag(001), 3 ML, $f = 200\text{Hz}$

Die reaktiv aufgedampfte 200Hz-Eisenoxidschicht benötigte $t = 95\text{s}$ bei $T = 300^\circ\text{C}$ und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Bedeckung beträgt ca. 3 ML. Dieser Wert geht aus den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen XPS-Messungen hervor (siehe Abbildung 5.12). Eine Bestimmung der Bedeckung mittels STM erweist sich bei dieser Probe als schwierig, da sich bereits zu viele Cluster, die sich in der Höhe nur schlecht auflösen lassen, gebildet haben (vgl. Abbildung 5.13). Neben der vorkommenden Clusterung, bei der auch zwei Vorzugsrichtungen entlang der [01]- und [10]-Richtung des Substrats erkennbar sind, gibt es auch planare, geschlossene Inseln. Beispielhafte Linescans sind in Abbildung 5.13 vollzogen. Während die Cluster ca. 1,5 nm hoch werden relativ zum Substrat, bleiben die planaren Inseln verhältnismäßig flach und eben bei ca. 2 Å - 2,5 Å Höhenunterschied zum Substrat.

Ein Ausschnitt des XPS-Spektrums ist in Abbildung 5.12 gezeigt. Das Flächenverhältnis zwischen Fe 2p und O 1s ergibt ein 1:1-Verhältnis für die Stöchiometrie des Eisenoxids, was auf Inseln von Wüstit schließen lässt. Skaliert auf den Ag 3d-Peak bei $E_B = 372\text{eV}$, kann davon ausgegangen werden, dass das Ag 3s-Signal zu vernachlässigende Auswirkung auf die Intensität des Fe 2p-Peaks hat.

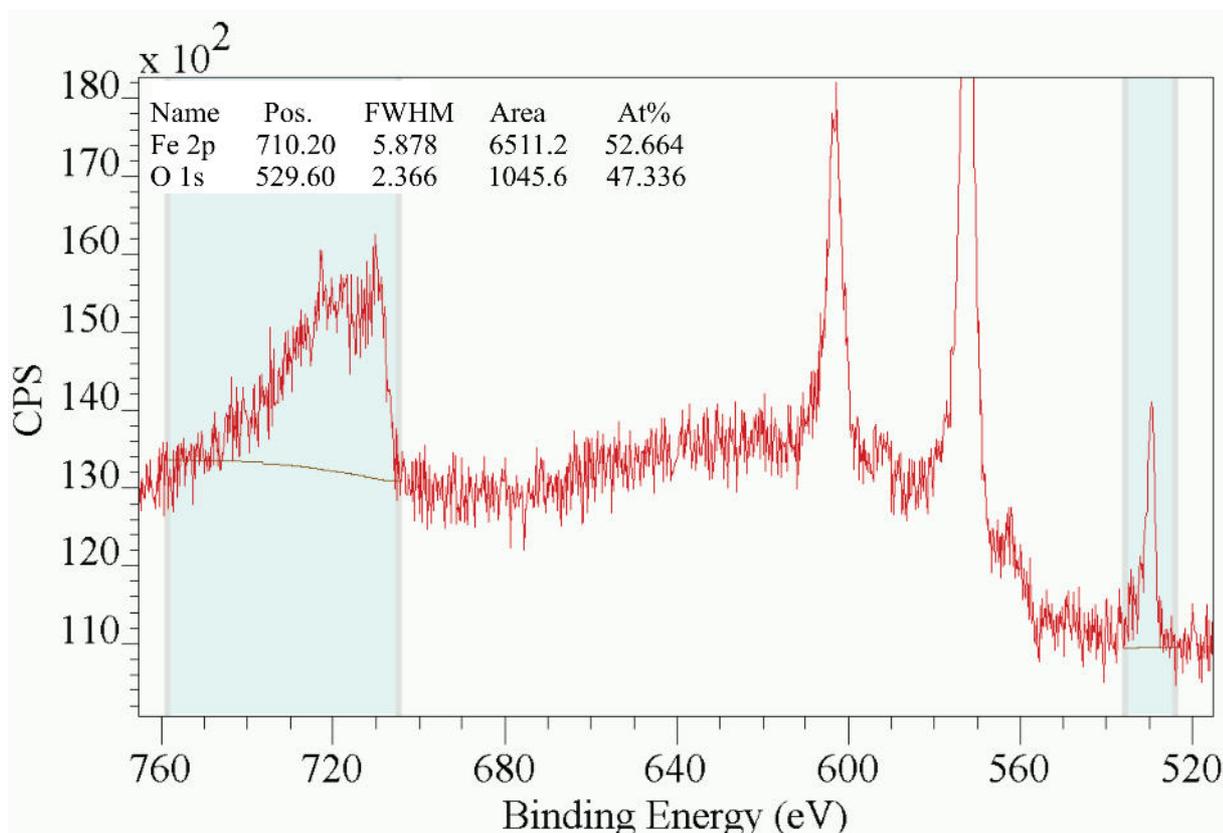


Abbildung 5.12: Ausschnitt des XPS-Spektrums der 200Hz-FeO-Schicht auf Ag(001)

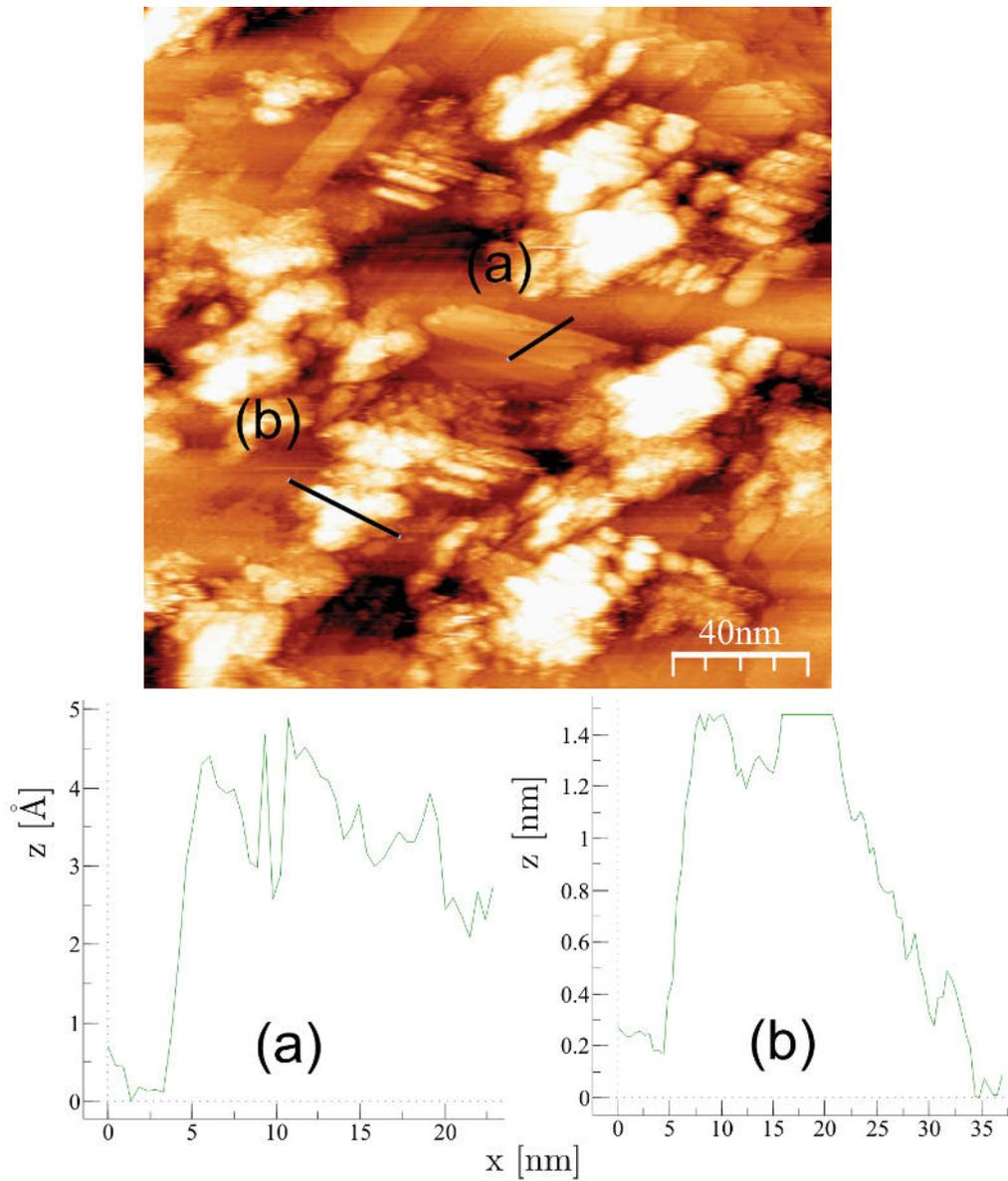


Abbildung 5.13: Linescan über planare Eisenoxidinsel und Eisenoxidcluster auf Ag(001), $f = 200\text{Hz}$, $I_T = 2,06\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$

Betrachtet man diese planaren Inseln genauer, erkennt man Undulationen auf ihrer Oberfläche, die meist entlang der bereits beschriebenen, senkrecht zueinander verlaufenden Vorzugsrichtungen entstehen. Genauer ausgedrückt steht der Wellenvektor dieser Undulationen meist senkrecht auf der Achse der Vorzugsrichtung der Inselausbreitung. Dieses Phänomen ist in den Scans in Abbildung 5.14 aufgeführt.

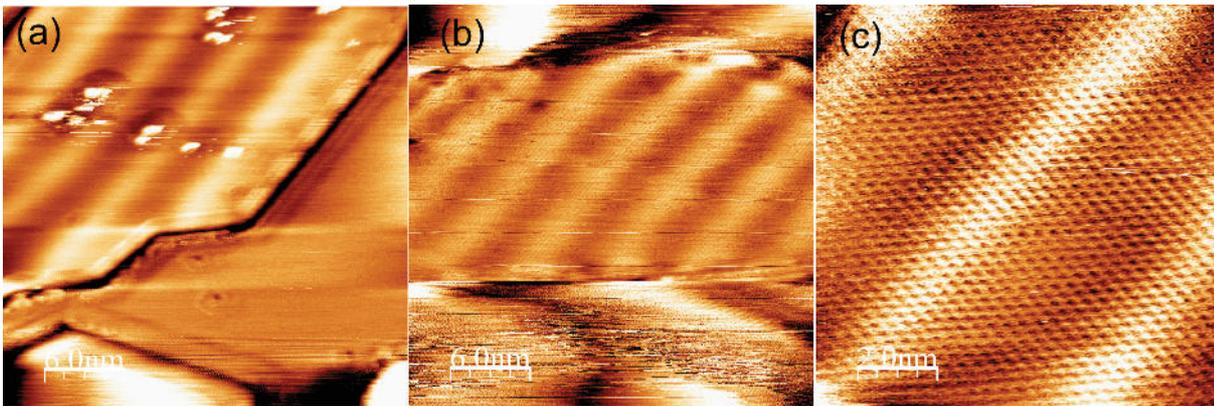


Abbildung 5.14: Undulationen von Eisenoxidinseln auf Ag(001), $f = 200\text{Hz}$, (a) $I_T = 2,79\text{nA}$, $U_T = 1277,1\text{mV}$, (b) $I_T = 4,38\text{nA}$, $U_T = 385,7\text{mV}$, (c) $I_T = 4,42\text{nA}$, $U_T = 127,9\text{mV}$

Die unterschiedlichen Tunnelspannungen U_T zeugen davon, dass das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe ebenfalls einen Effekt auf das (atomare) Auflösungsvermögen der Oberfläche hat. So ist es zum Beispiel nicht möglich mit Tunnelspannungen von $U_T > 1,5\text{V}$ die Wellenmuster feiner aufzulösen, auch wenn größere Tunnelspannungen die Zahl der am Tunnelprozess beteiligten Zustände erhöht. Denn eine höhere felderzeugende Tunnelspannung vergrößert auch den Einzugsbereich bzw. die Reichweite des Feldes zwischen Spitze und Probe, was einer besonders lokalen Auflösung entgegensteht.

In Abbildung 5.14 erkennt man, dass stetig zu niedrigeren Tunnelspannungen übergegangen werden muss, um die Inseln atomar darzustellen. Solche Effekte, ähnlich wie die momentane Beschaffenheit der Tunnelspitze, sorgen dafür, dass es kein „Universalrezept“ für qualitativ gute (= rauschfrei, optimale Höhenwiedergabe in der Kontrastkarte, im besten Fall auch atomar) Scans gibt.

Auch wenn es die bereits erwähnten zwei Vorzugsrichtungen gibt, variieren die Wellenvektoren der Undulationen einer Richtung im Winkel zueinander leicht. Die Streuung hier bzw. Standardabweichung beträgt $4,2^\circ$ (siehe Abbildung 5.15).

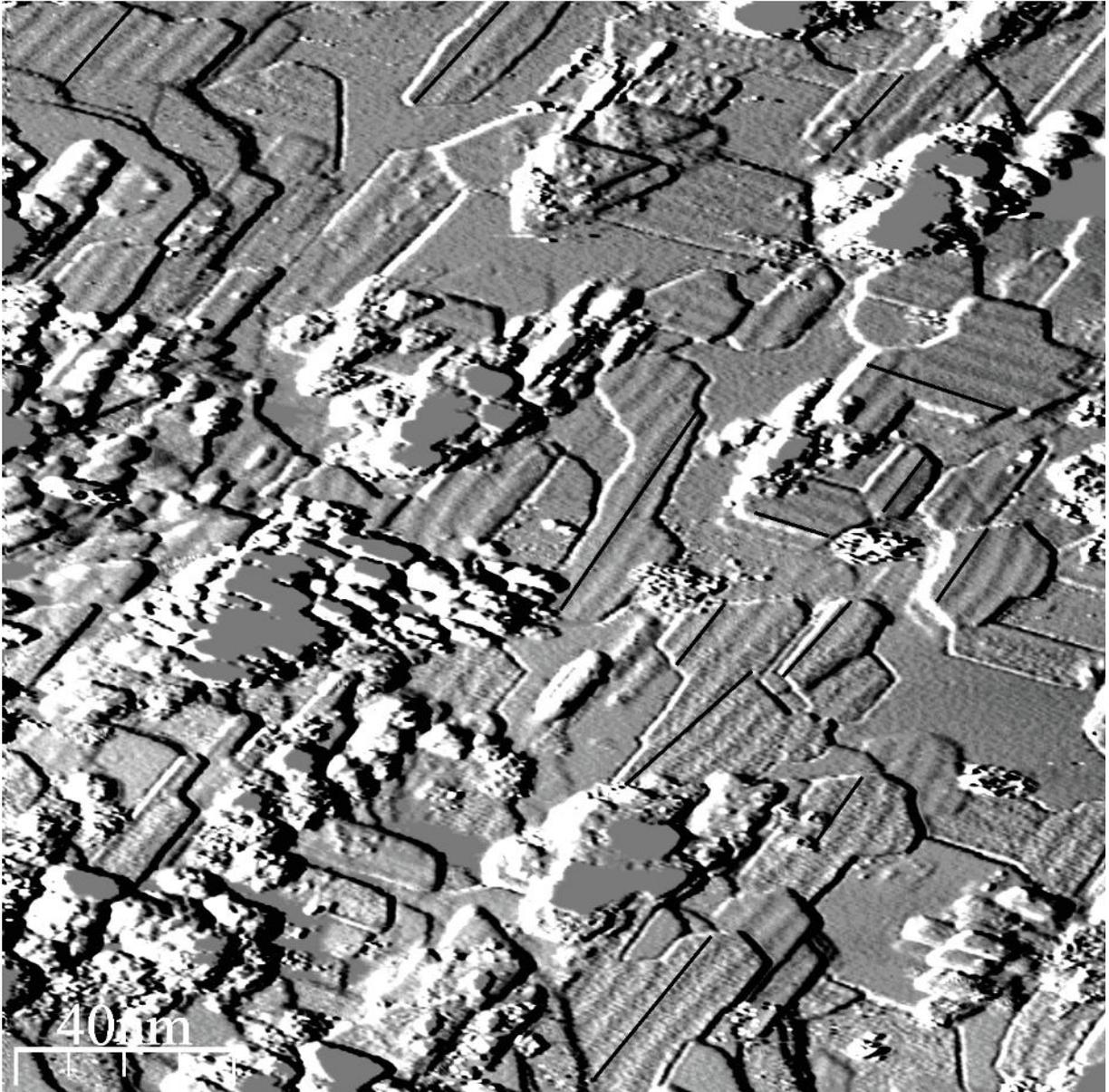


Abbildung 5.15: Undulationen von Eisenoxidinseln auf $\text{Ag}(001)$, $f = 200\text{Hz}$, $I_T = 1,750\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, differenziert und Kontrast nachträglich angepasst

Weitere Effekte können in Abbildung 5.16 beobachtet werden. Zum Einen kommt es auch zu Versetzung zusammenwachsender, zuvor undulierter Inseln. Dies sieht man unten in diesem Bild. Der Winkelunterschied aufgrund der Versetzung der zusammenwachsenden Inseln beträgt $\Delta\alpha = 4^\circ$.

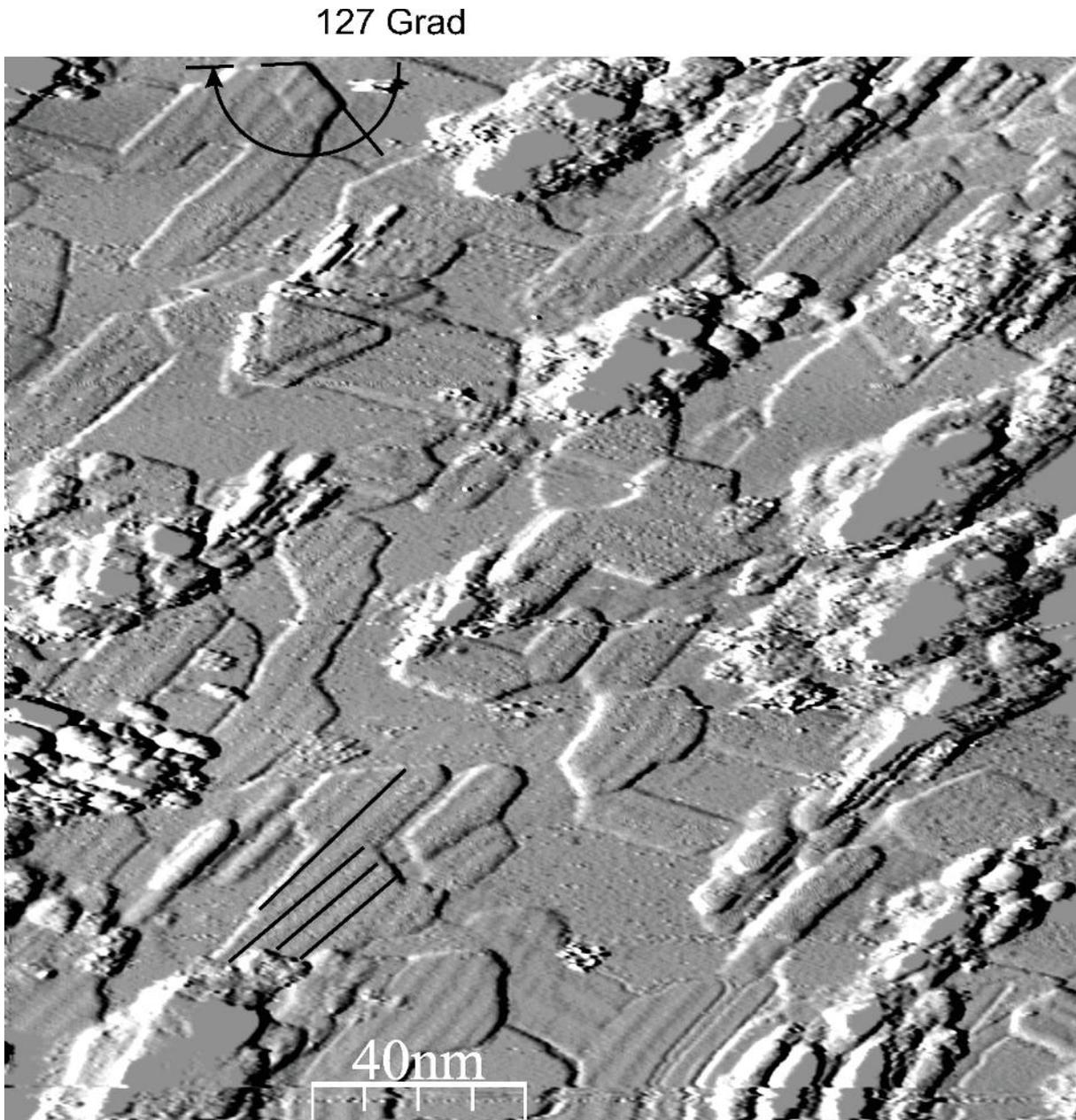


Abbildung 5.16: Undulationen von Eisenoxidinseln auf Ag(001), $f = 200\text{Hz}$, $I_T = 1,390\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$. Der Winkelunterschied aufgrund der Versetzung der unten im Bild zusammenwachsenden Inseln beträgt $\Delta\alpha = 4^\circ$, differenziert und Kontrast nachträglich angepasst

Im oberen Teil des Scans in Abbildung 5.16 ist eine hufeisenförmig zusammengewachsene Insel zu erkennen. Die Undulationen sind hier um ca. 5° versetzt (siehe Abbildung 5.17). Sie ist vermutlich aus zwei rechteckigen bzw. längsorientierten und einer eher hexagonalen Insel entstanden. Die Kanten bilden ungefähr 60° - bzw. 120° -Winkel.

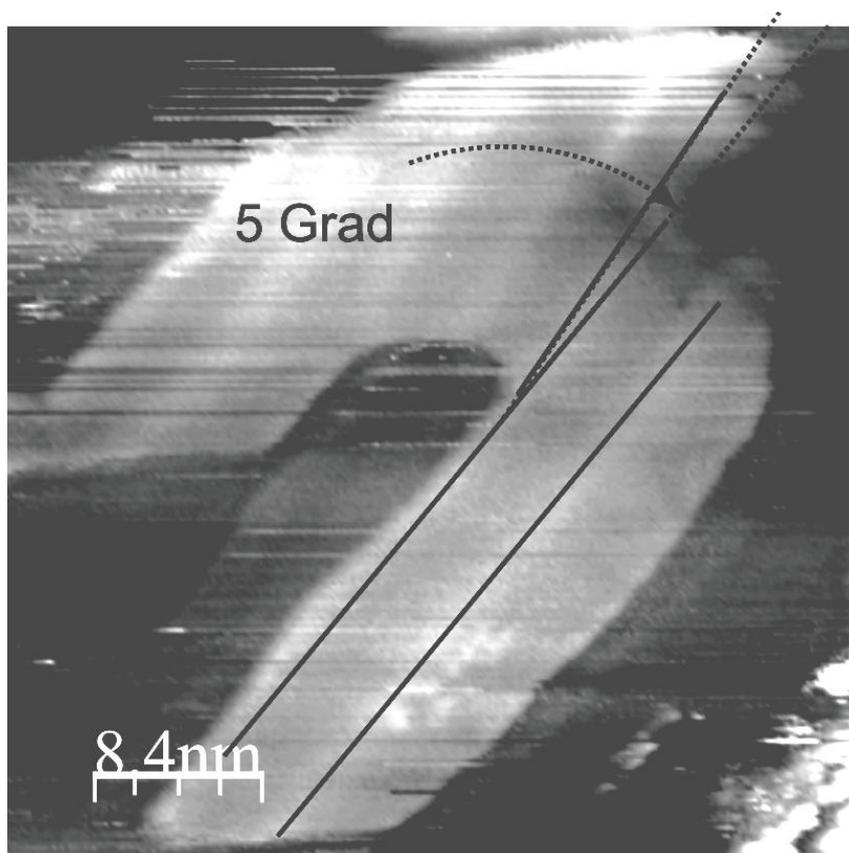


Abbildung 5.17: Detailbild aus Abbildung 5.16, Kontrast nachträglich angepasst

In Abbildung 5.16 ist noch stellenweise das Substrat neben den Inseln zu sehen (zu erkennen am dunkleren, einheitlichen Kontrast). Andererseits beginnt an manchen Orten bereits eine zweite Lage auf einer Insel zu wachsen. Ein Linescan einer solchen Überlappung bzw. Übereinanderwachsens ist in Abbildung 5.18 zu finden. Die Höhendifferenz zwischen den Inseln beträgt ca. $d_{\text{Insel-Insel}} = 2,5 \text{ \AA}$. Der Lagenabstand bzw. die Stufenhöhe der Insel relativ zum Substrat ist ca. $d_{\text{Insel-Substrat}} = 2 \text{ \AA}$.

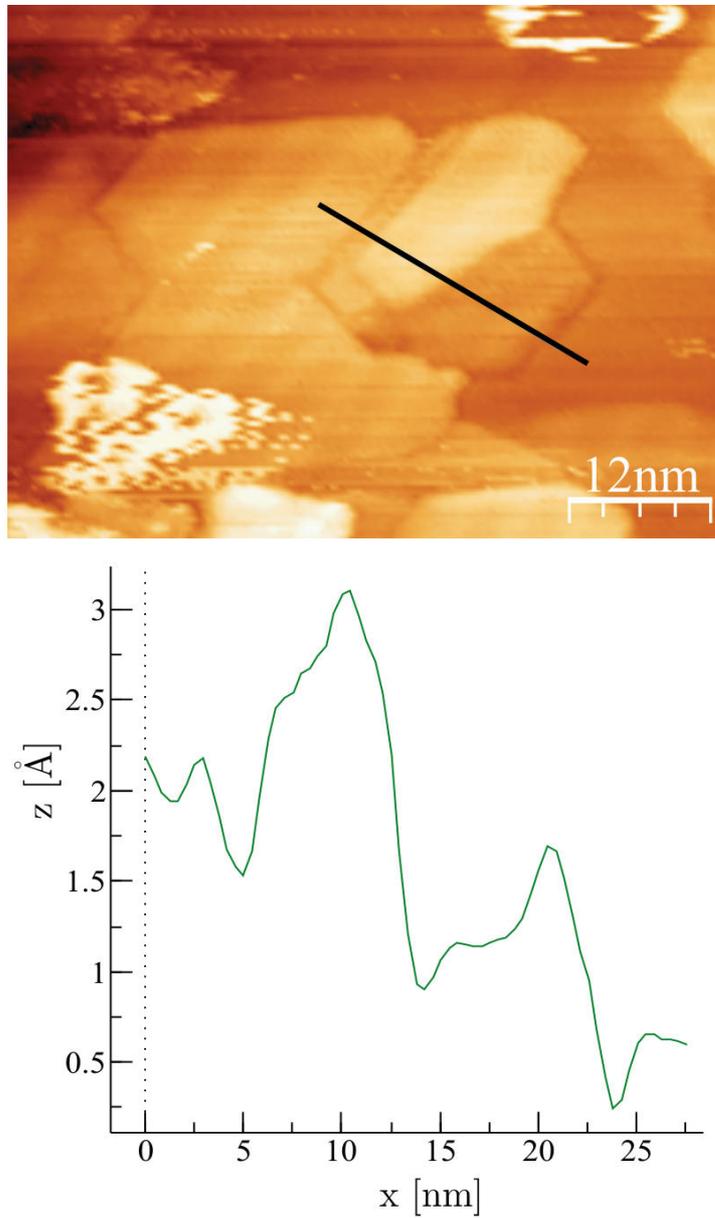


Abbildung 5.18: Linescan übereinanderwachsender Eisenoxid-Inseln, $f = 200\text{Hz}$, $I_T = 1,410\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$

Auch ein und dieselbe Stelle mehrmals zu vermessen, ändert mit unterschiedlichem Spitze-Probe-Abstand seinen Kontrast. Abbildung 5.19 zeigt für wechselnde Tunnelströme I_T dieselbe Eisenoxid-Insel. Die Tunnelspannungen U_T variieren kaum. Dennoch zeigen sich deutliche Unterschiede in der Höheninformation. Dies bedeutet, dass sich nicht einheitlich um einen festen Faktor der Spitzen-Proben-Abstand für den gesamten Scanbereich erhöht oder verringert, sondern je nach Scanposition und erreichten Tunnelzuständen der Abstand sich für einen beispielsweise erhöhten Tunnelstrom im Verhältnis zum vorherigen Scan ändert.

Wie Abbildung 5.19 zeigt, lassen sich die Undulationen tendenziell bei geringeren Tunnelströmen besser darstellen.

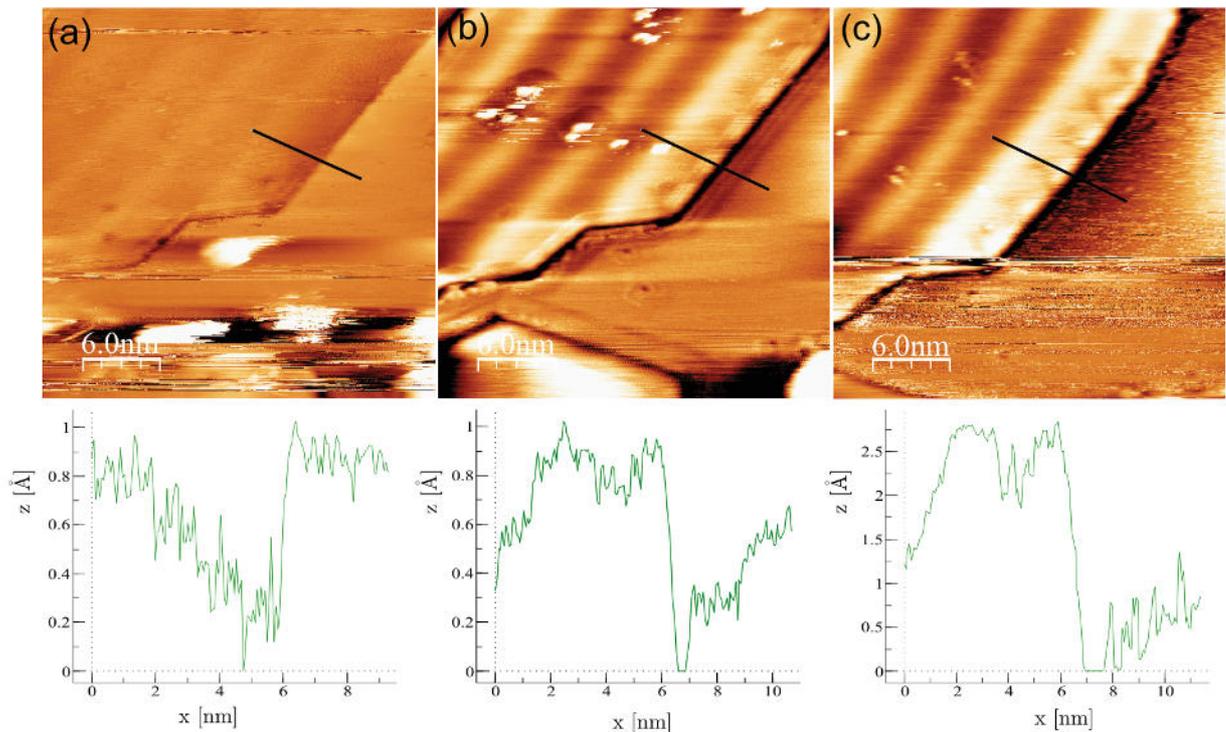


Abbildung 5.19: Undulationen einer Eisenoxidinseln auf Ag(001) in unterschiedlichen Kontrasten, $f = 200\text{Hz}$, (a) $I_T = 4,71\text{nA}$, $U_T = 1277,2\text{mV}$), (b) $I_T = 2,79\text{nA}$, $U_T = 1277,2\text{mV}$), (c) $I_T = 0,90\text{nA}$, $U_T = 1238,7\text{mV}$

Die Linescans geben möglicherweise auf diese Weise verfälschte Ergebnisse für die Höhe der Inseln aus, wenn der Kontrast eher elektronischer als topographischer Natur ist. So liegen die Profile für den linken und mittleren Scan in Abbildung 5.19 in derselben Größenordnung (ungefähre absolute Höhe für Insel und Substrat $h = 0,8 \text{ \AA}$, Insel und Substrat liegen ca. auf gleicher Höhe. Die Insel ist hiernach eingeschlossen).

Der Scan im rechten Bild ($I_T = 0,90\text{nA}$) scheint aber aufgrund seines kürzeren Abstands zur Probe deutlicher auf elektronische Unterschiede gerade an der Kante zwischen Insel und Sub-

strat zu reagieren (Kontrastinversion). Dies deutet sich auch schon in der Darstellung der Kante im Vergleich zur Undulation in Bild 5.19 (b) an.

Das Profil weist hier eine Höhe von ca. $h = 2,5 \text{ \AA}$ für die Insel aus. Das Substrat erscheint zunächst tiefer zu liegen ($h = 0,5 \text{ \AA}$). Am rechten Bildrand erkennt man aber, dass die Höhe für das Substrat ansteigt und nur der Grenzbereich scheinbar tiefer liegt. Bei entsprechendem Untergrundabzug lassen sich die einzelnen Scans hier angleichen.

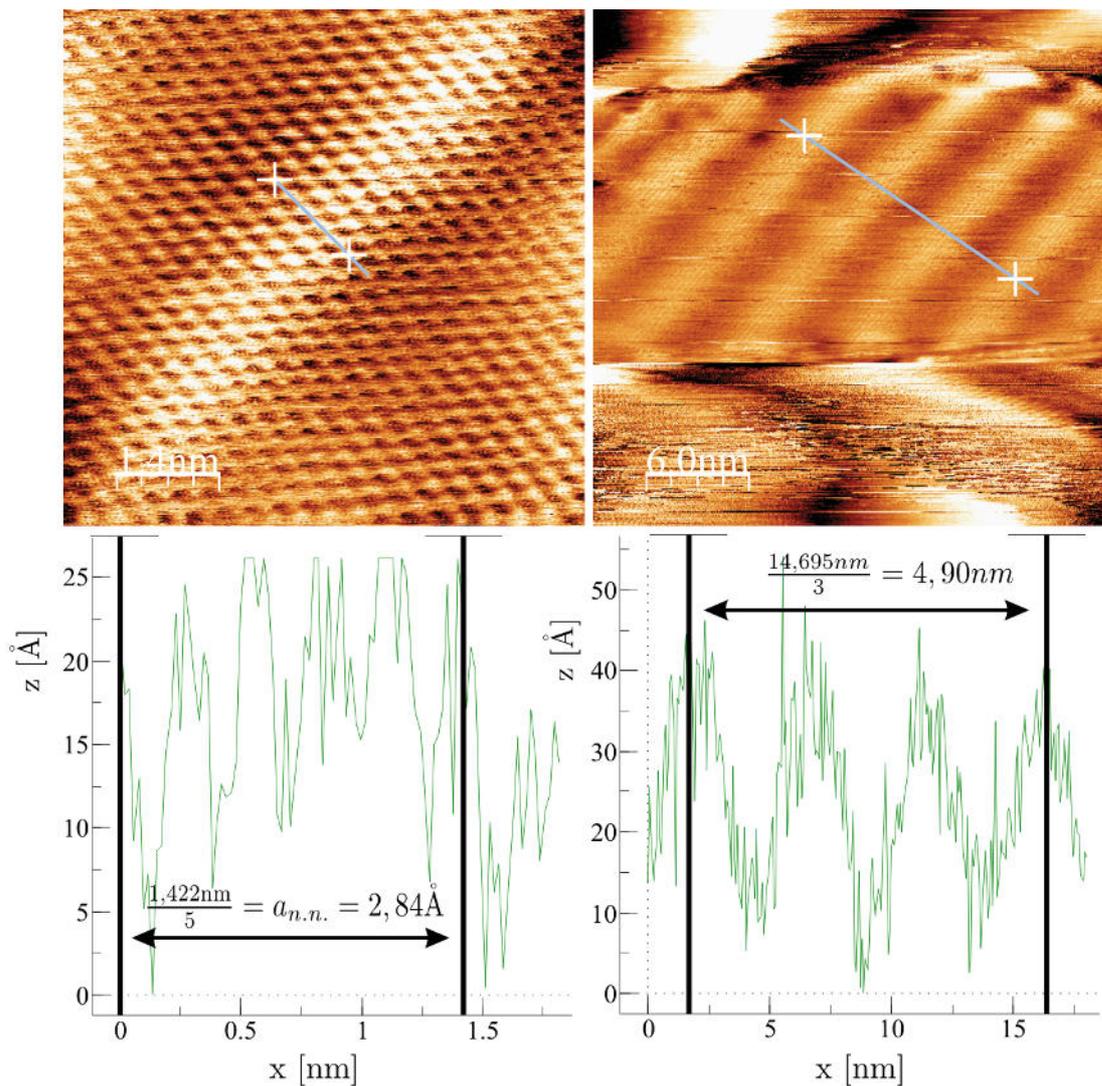


Abbildung 5.20: Linearscan der Undulation einer Eisenoxid-Insel, $f = 200 \text{ Hz}$, (a) Messung des atomaren Abstands in $[\bar{1}01]$ -Richtung, $I_T = 4,390 \text{ nA}$, $U_T = 127,9 \text{ mV}$, (b) Messung der Wellenlänge $I_T = 4,380 \text{ nA}$, $U_T = 385,7 \text{ mV}$

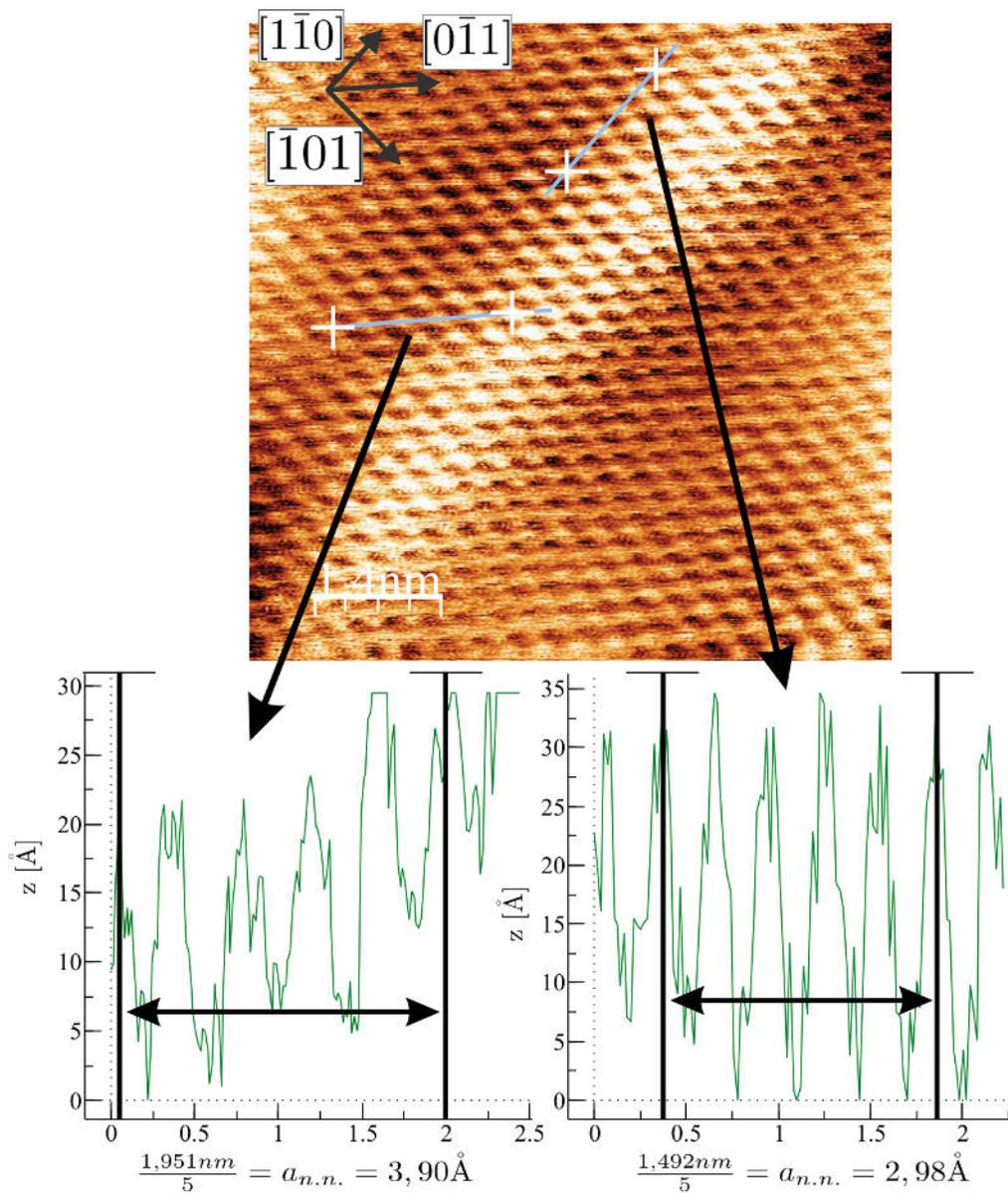


Abbildung 5.21: Linescan der Undulation einer Eisenoxid-Insel, $f = 200\text{Hz}$, $I_T = 4,390\text{nA}$, $U_T = 127,9\text{mV}$, Messung des atomaren Abstands in $[0\bar{1}1]$ -Richtung und $[1\bar{1}0]$ -Richtung

Feiner aufgelöste Bilder (siehe Abb. 5.20 und Abb. 5.21) zeigen quasi-hexagonale Einheitszellen der Eisenoxid-Inseln. Die atomaren Abstände in $[\bar{1}01]_{\text{FeO}(111)}$ - und $[1\bar{1}0]_{\text{FeO}(111)}$ -Richtung sind im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 0,15 \text{ \AA}$) mit $a_{n.n.} = 2,84 \text{ \AA}$ und $a_{n.n.} = 2,98 \text{ \AA}$ identisch und entsprechen dem Reihenabstand von $\text{Ag}(001)$ ($2,89 \text{ \AA}$) mit einer Stauchung von 5,6%. Der atomare Abstand in $[0\bar{1}1]$ -Richtung ist mit $a_{n.n.} = 3,90 \text{ \AA}$ hingegen um 27,5% gestreckt.

Für die Wellenlänge der Undulation können $\lambda = 49 \text{ \AA}$ gemessen werden, was einer Länge von 18 Atomen in $[11\bar{2}]_{FeO(111)}$ -Richtung gleichkommt. Dieser Wert passt für die hier verwendeten Tunnelbedingungen genau zu der aus SPA-LEED-Untersuchungen (D. BRUNS [25], $\lambda = 49 \pm 3 \text{ \AA}$) hervorgegangenen Überstrukturperiodizität aufgespaltener Beugungsreflexe. Die Höhenkorrigation der Undulation beträgt $h = 0,45 \text{ \AA}$.

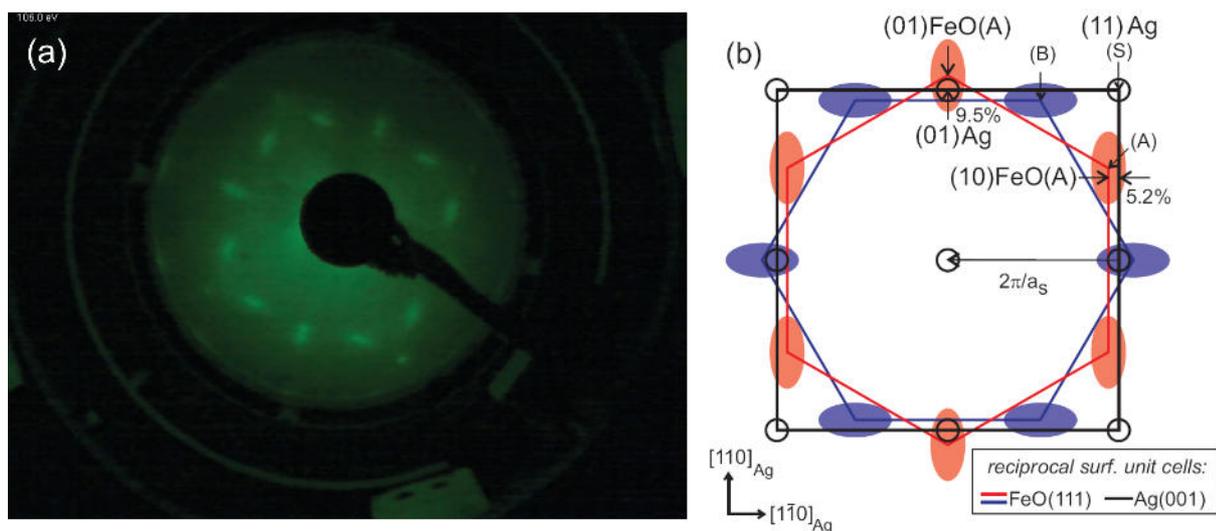


Abbildung 5.22: (a) LEED-Bild der reaktiv gewachsenen 200Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 106eV$, (b) Schematisches Modell des Beugungsbildes einer FeO(111)-Monolage auf Ag(001), erstellt von D. BRUNS [25]

Das Beugungsbild 5.22 (a) dieser Schicht zeigt eine deutliche Zwei-Domänen-Aufteilung der quasi-hexagonalen Adsorbatstruktur. Unterscheidbar zu den Reflexen des Substrats sind sie zudem aufgrund der zusätzlichen Periodizität der undulierten Rekonstruktion. Dies spiegelt sich in der Elongation der Reflexe wieder. Die zwei Domänen sind um 90° gegeneinander verdreht. Bei $E = 106eV$ sind die Überstrukturreflexe dominierend.

Man kann hier eine schwache Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat erkennen, da die hexagonalen Reflexe in $[01]$ - bzw. $[10]$ -Richtung leicht von der Position der Ag-Reflexe versetzt sind (siehe Schema 5.22 (b)). Das bedeutet, dass das Eisenoxid nicht pseudomorph aufwächst bzw. die Atome des Eisenoxids nicht am Substrat gepint sind.

5.2.3 Eisenoxid auf Ag(001), 2,5 ML, $f = 150\text{Hz}$

Die Aufdampfzeit der 150Hz-Eisenoxidschicht betrug $t = 40\text{s}$ ($\hat{=} \frac{3,8\text{Hz}}{\text{s}}$) bei $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und $T = 300^\circ\text{C}$. Die per STM ermittelte Bedeckung beträgt ca. eine Monolage (siehe Abbildung 5.23). Zwar sind genügend freie Flächen vorhanden, bei denen das Substrat noch erscheint, allerdings bestehen die Inseln oft aus 2 oder 3 Lagen (Höhe $h = 4 \text{ \AA}$ bzw. $h = 6 \text{ \AA}$). Aus der Auswertung der XPS-Spektren ergibt sich eine Bedeckung von ca. 2,5 ML (D. BRUNS [21], Herangehensweise über das Lambert-Beersche-Gesetz, siehe auch [26] für Anwendung auf AUGER-Spektren).

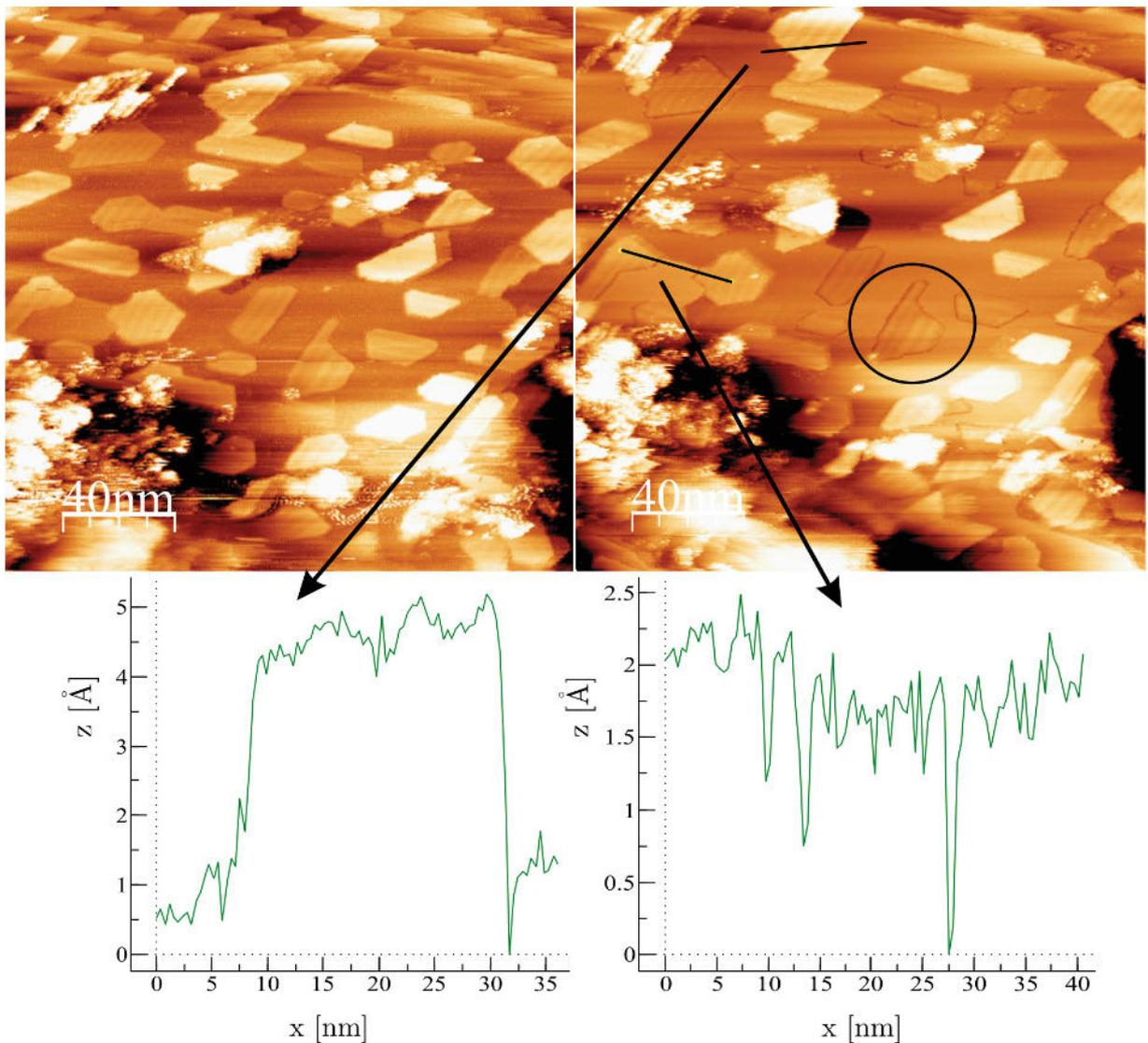


Abbildung 5.23: STM-Scan der 150Hz-Eisenoxidschicht, (a) $I_T = 4,190\text{nA}$, $U_T = 830,9\text{mV}$, (b) $I_T = 3,930\text{nA}$, $U_T = 712,9\text{mV}$

In Abbildung 5.23 ist auch zu sehen, dass sich die Eisenoxidinseln mit $I_T = 3,930nA$ und $U_T = 712,9mV$ besser bzw. ihre Kontur sich schärfer registrieren lässt als mit $I_T = 4,190nA$, $U_T = 830,9mV$. Desweiteren zeigt sich im selben Scan, dass die Inseln nicht zwangsläufig un- unduliert sein müssen. So ist eine einem Hexagon ähnliche Insel mit einer eher länglichen über eine unundulierten Insel zusammengeschlossen. Der entsprechende Linescan zeigt, dass alle drei Inseln in etwa gleich hoch sind (ca. 2 \AA).

Ebenfalls befindet sich in diesem Bildausschnitt eine Insel, die entlang einer Wellenlänge länglich geformt ist und ab ihrem Wellental zu einer hexagonalen Form übergeht (siehe markierter Kreis). Der linke Linescan in Abbildung 5.23 geht über eine Insel mit doppelter Höhe ($h = 4 \text{ \AA}$ relativ zum Substrat).

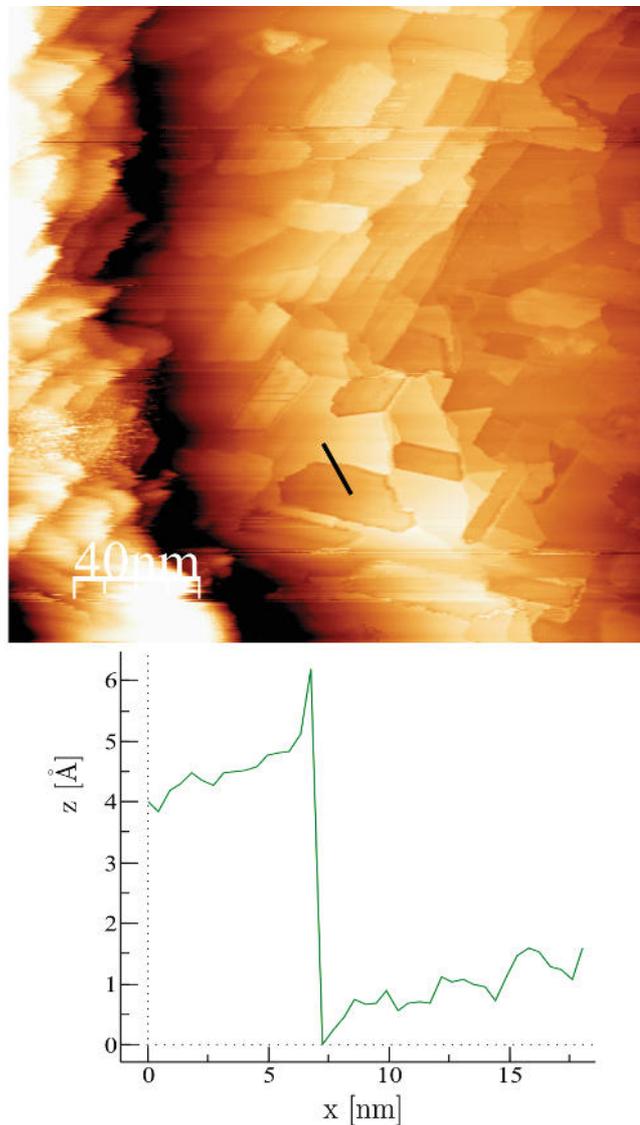


Abbildung 5.24: STM-Scan der 150Hz-Eisenoxidschicht, $I_T = 4,060nA$, $U_T = 508,4mV$

Verringert man die Tunnelspannung noch weiter, häuft sich die Anzahl an Inseln, die tiefer zu liegen scheinen als das Substrat selbst (Abbildung 5.24, absolute Höhe = ca. 5 \AA für das Substrat, ca. 1 \AA für die Eisenoxidinsel). Hier scheinen die Inseln unterschiedlich terminiert zu sein, so dass der Tunnelstrom sich reduziert bzw. weniger Zustände bei dieser Spannung für den Tunnelprozess erreicht werden. Bei für Eisenoxidzustände zu geringen Tunnelspannungen kann hier stattdessen das darunterliegende, metallische Substrat am Tunnelvorgang beteiligt sein, welches künstlich noch tiefer zu liegen scheint als andere unbedeckte Substratflächen aufgrund der Abschirmung durch die darüberliegende Schicht.

Abbildung 5.24 zeigt auch wieder eine Begradigung der Stufenkanten der sonst nach der Präparation eher rundlich gearteten Stufenkanten der Silberterrassen.

Die LEED-Bilder der 150Hz-Eisenoxidschicht sind identisch mit denen der 200Hz-Schicht (siehe Abbildung 5.22) und werden daher hier nicht extra aufgeführt.

5.2.4 Eisenoxid auf Ag(001), 1,5 ML, $f = 100\text{Hz}$

Für die 100Hz-Schicht Eisenoxid auf Ag(001) wurden beim Verdampfungsvorgang $t = 92\text{s}$ benötigt. Die Bedeckung liegt bei ca. 1,5 ML nach Auswertung der XPS-Spektren. Eine Abschätzung, die aus den STM-Scans hervorgeht, führt zu ca. 1 ML.

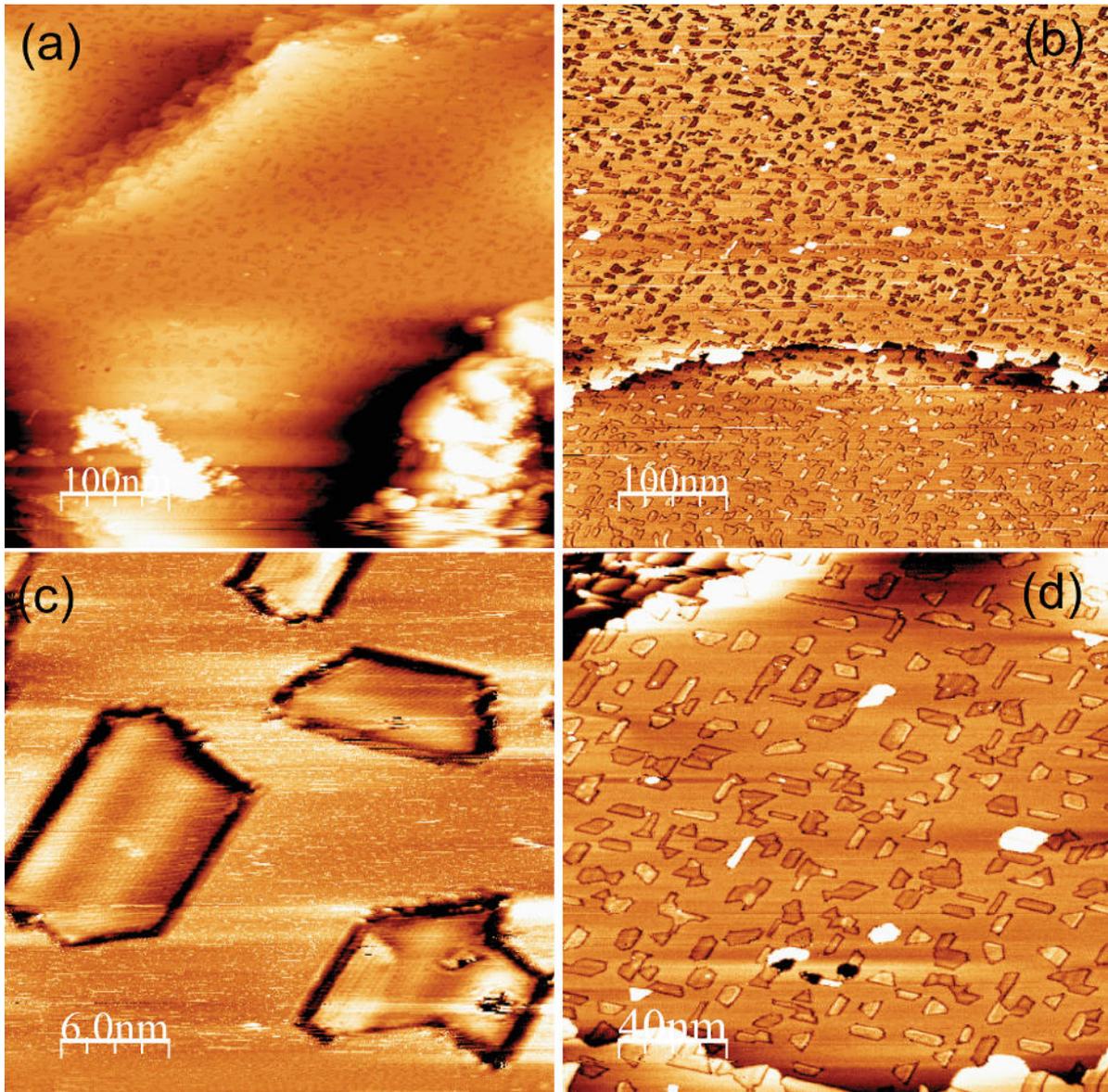


Abbildung 5.25: STM-Scans der 100Hz-Eisenoxidschicht (a) $I_T = 2,690\text{nA}$, $U_T = 713,0\text{mV}$, (b) $I_T = 1,980\text{nA}$, $U_T = 2087,1\text{mV}$, (c) $I_T = 2,160\text{nA}$, $U_T = 463,9\text{mV}$, (d) $I_T = 2,350\text{nA}$, $U_T = 883,8\text{mV}$

Das Substrat ist teils mit mehr als 400nm^2 großen Flächen noch deutlich sichtbar, allerdings existieren auch viele in Bilagen aufgewachsene Inseln. Im Verhältnis zur 200Hz- oder 150Hz-Probe fällt hier die höhere Nukleationsdichte auf. Zu höheren Bedeckungen hin scheinen die Inseln zusammenzuwachsen (Koaleszenz), so dass die Keimdichte wieder abnimmt.

Dass die Qualität und Abbildungsmodalitäten nicht nur von der Tunnelspannung und dem Tunnelstrom abhängen, sondern auch von der aktuellen Beschaffenheit der Spitze, verdeutlicht Abbildung 5.26. I_T und U_T variieren während der Scans nicht. Dennoch liegen im unteren Bildausschnitt die Inseln zum Teil „versunken“ im Substrat, während sie im oberen Teil des Scans klar erhöht liegen. Auch ändert das Substrat seinen Kontrast in der Abbildung, was zeigt, dass sich eine Veränderung in der Abbildungsmodalität ergeben hat, die sowohl für das Adsorbat als auch das Substrat gilt. Dies liegt wahrscheinlich an wechselnden Adatomen an der Spitze, die zu unterschiedlichen Tunnelbedingungen führen. Diese Vermutung liegt nahe, da ganz oben und ganz unten im Bild Schlieren auftreten, verursacht durch Stromschwankungen aufgrund anhaftender Adsorbatatome. Dieses Problem tritt unabhängig von der gewählten Tunnelspannung U_T auf.

Es ist also Vorsicht geboten bei der Interpretation einzelner Scans, ohne Vergleichsmessungen angestellt zu haben.

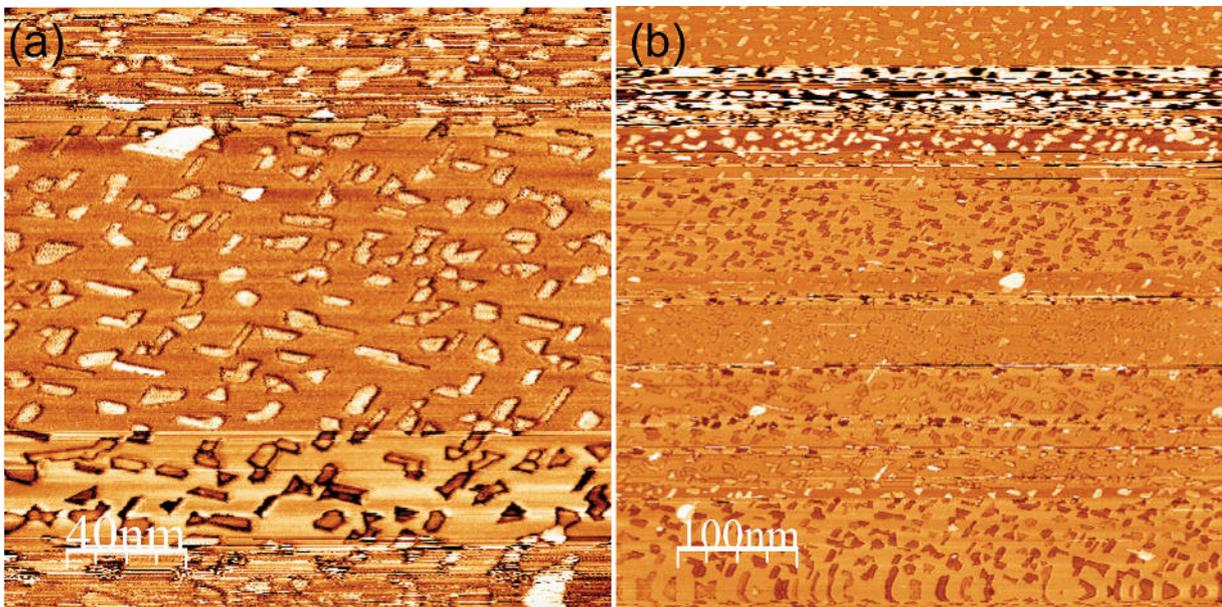


Abbildung 5.26: STM-Scans der 100Hz-Eisenoxidschicht mit sich verändernder Spitzenbeschaffenheit (a) $I_T = 4,100\text{nA}$, $U_T = 593,0\text{mV}$, (b) $I_T = 2,330\text{nA}$, $U_T = 2087,1\text{mV}$

Ein Vergleich unterschiedlicher Tunnelspannungen mit ihrem Kontrastbild ist in Abbildung 5.27 aufgeführt. Die oberen beiden Bilder belegen, dass der Kontrast auch bei gleicher Tunnelspannung enorm variieren kann. Die unteren drei Bilder zeigen, dass es aber auch einen Zusammenhang zwischen wahrgenommener Inselhöhe und Tunnelspannung gibt. Hier gilt, je niedriger die Tunnelspannung umso weniger wird die Insel topographisch abgebildet. Wahrscheinlich ist hier eher das darunterliegende Substrat am Tunnelprozess beteiligt und erscheint dunkler aufgrund der Abschirmung der darüberliegenden Eisenoxidinseln.

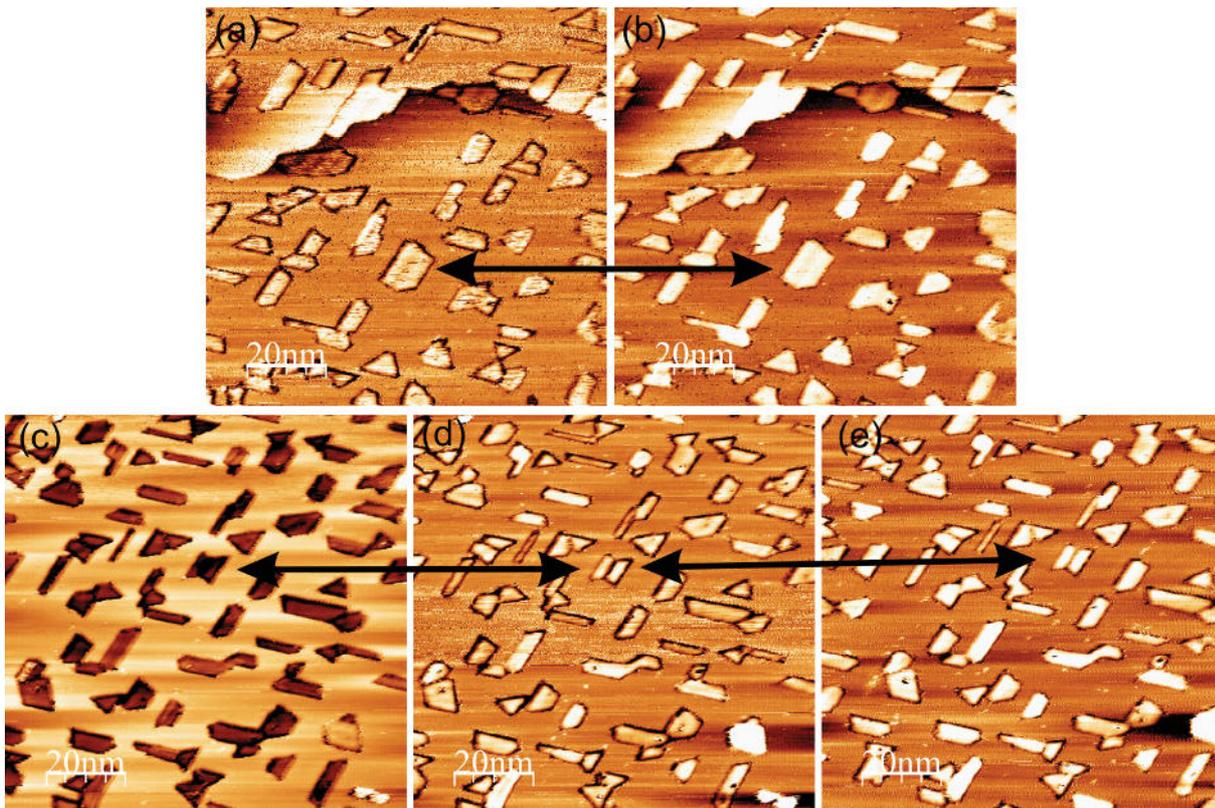


Abbildung 5.27: STM-Scans der 100Hz-Eisenoxidschicht mit sich verändernder Spitzenbeschaffenheit (a) $I_T = 2,250nA$, $U_T = 806,0mV$, (b) $I_T = 2,020nA$, $U_T = 806,0mV$, (c) $I_T = 1,770nA$, $U_T = 449,8mV$, (d) $I_T = 1,770nA$, $U_T = 691,2mV$, (e) $I_T = 2,790nA$, $U_T = 1238,7mV$

Die LEED-Bilder 5.28 und 5.29 zeigen für $E = 83eV$ und $E = 108eV$ die in zwei Domänen aufgeteilten quasi-hexagonalen und elongierten Reflexe der undulierten Eisenoxidinseln.

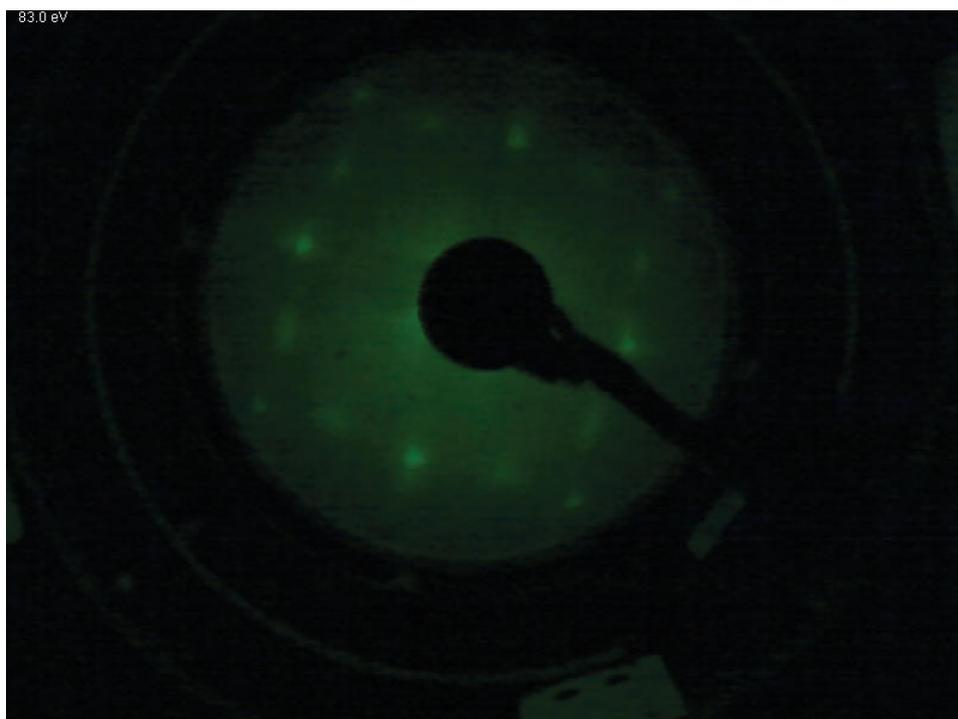


Abbildung 5.28: LEED-Bild der 100Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 83eV$



Abbildung 5.29: LEED-Bild der 100Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 108eV$

5.2.5 Eisenoxid auf Ag(001), 4 ML, $f = 250\text{Hz}$

Von den $f = 250\text{Hz}$ -Proben wurden 4 Schichten mit variierender Aufdampfprate hergestellt. Der Scan (d) in Abbildung 5.30 erfolgte bei einer Schicht mit $\frac{0,8\text{Hz}}{s} \hat{=} \frac{0,013\text{ML}}{s}$ -Aufdampfprate. Scan 5.30 (b) wurde mit einer Aufdampfprate von $\frac{1,7\text{Hz}}{s} \hat{=} \frac{0,027\text{ML}}{s}$ hergestellt, 5.30 (c) mit $\frac{3,2\text{Hz}}{s} \hat{=} \frac{0,051\text{ML}}{s}$ und 5.30 (a) mit $\frac{4,3\text{Hz}}{s} \hat{=} \frac{0,069\text{ML}}{s}$.

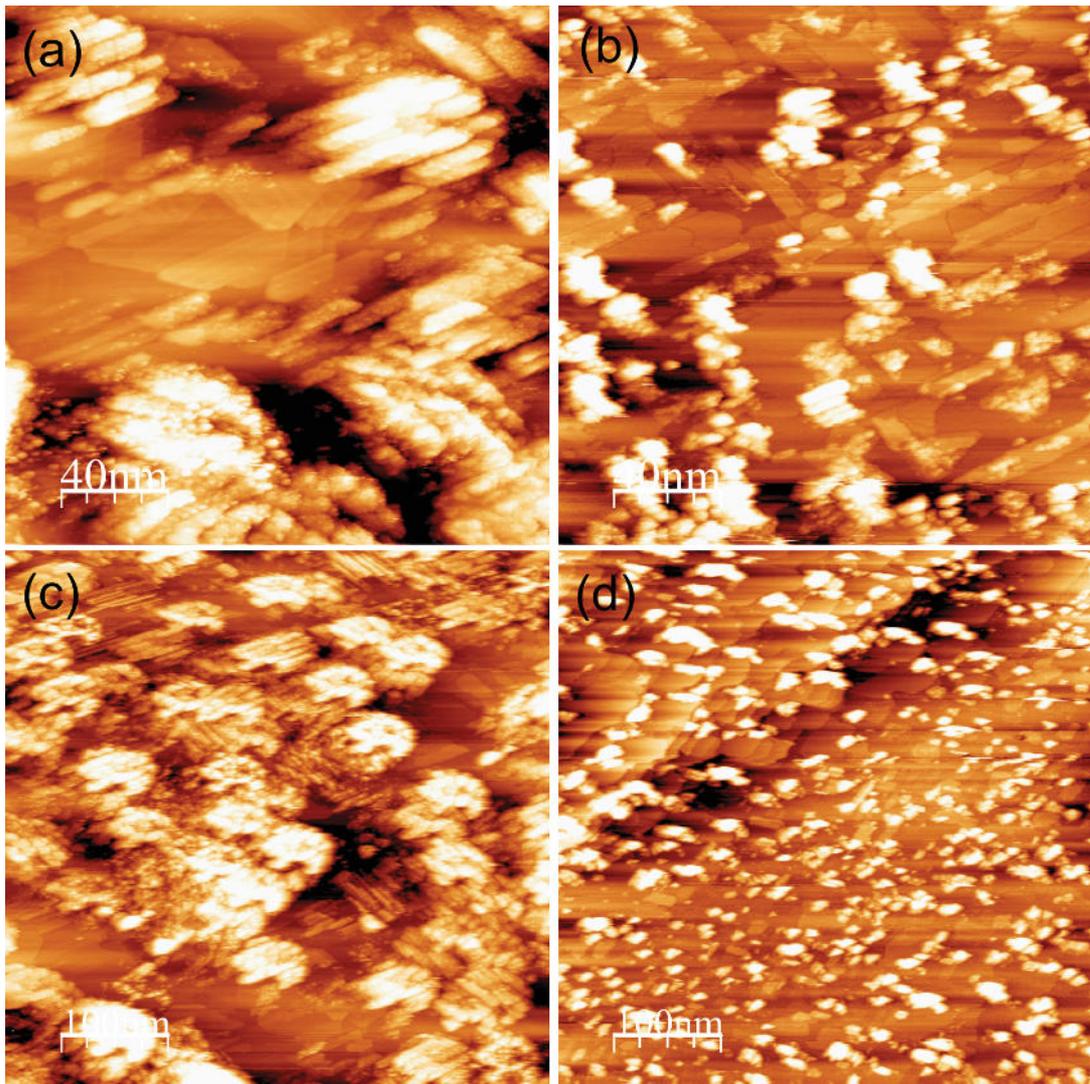


Abbildung 5.30: STM-Scan der 250Hz-Eisenoxid-Schichten mit zunehmender Clusterung, (a) $I_T = 2,120\text{nA}$, $U_T = 1129,8\text{mV}$, Aufdampfprate: $\frac{4,3\text{Hz}}{s} \hat{=} \frac{0,069\text{ML}}{s}$, (b) $I_T = 1,660\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, Aufdampfprate: $\frac{1,7\text{Hz}}{s} \hat{=} \frac{0,027\text{ML}}{s}$, (c) $I_T = 2,370\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, Aufdampfprate: $\frac{3,2\text{Hz}}{s} \hat{=} \frac{0,051\text{ML}}{s}$, (d) $I_T = 1,560\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, Aufdampfprate: $\frac{0,8\text{Hz}}{s} \hat{=} \frac{0,013\text{ML}}{s}$

Die unterschiedliche Rate hat den STM-Scans zufolge keine Auswirkung auf die Form, Lage und Höhe der planaren Eisenoxidinseln. Es ist wohl aber ein Unterschied in der Ausprägung der Clusterung zu erkennen (siehe Abbildung 5.31). Bei der niedrigsten Rate sind es eher viele kleine, rundlichere bzw. kugelförmige Cluster mit durchschnittlich 15nm Durchmesser. Bei der höchsten Aufdampftrate bilden sich eher zusammenhängende Cluster mit durchschnittlich 70nm Durchmesser, die sich teils in [01]- und [10]-Richtung des Substrats ausbreiten und längliche Formen annehmen.

Die Bedeckung dieser Schicht beträgt hier über die Auswertung der XPS-Spektren ca. 4 ML.

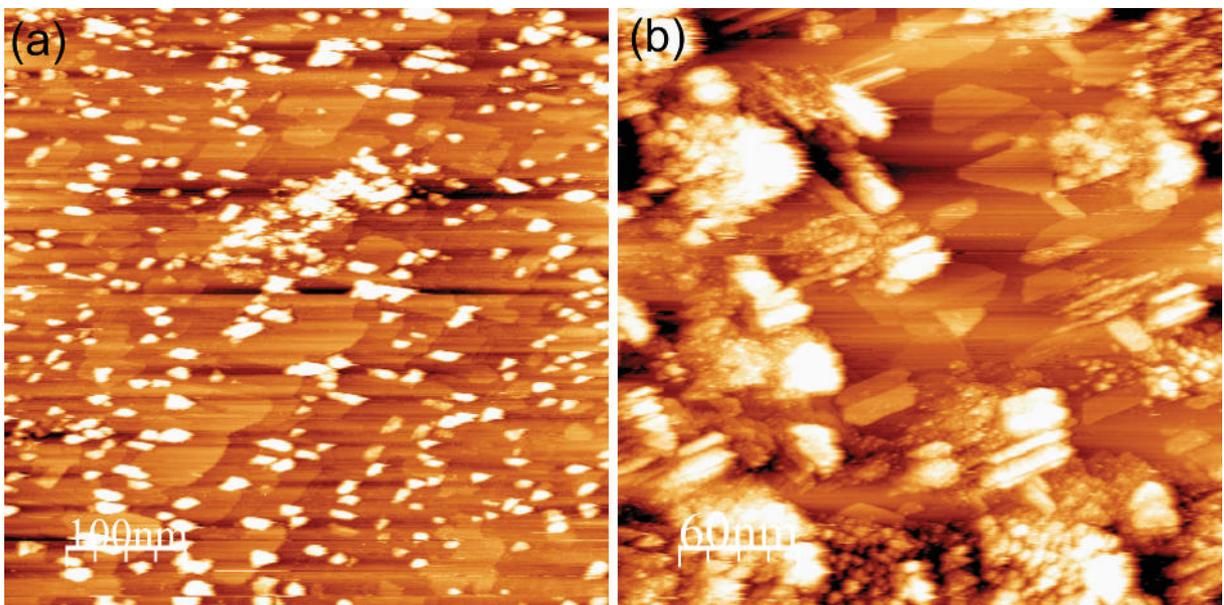


Abbildung 5.31: STM-Scan der 250Hz-Eisenoxid-Schichten mit zunehmender Clusterung, (a) $I_T = 1,770nA$, $U_T = 1250,0mV$, Aufdampftrate: $\frac{0,8Hz}{s} \hat{=} \frac{0,013ML}{s}$, (b) $I_T = 2,940nA$, $U_T = 1250,0mV$, Aufdampftrate: $\frac{4,3Hz}{s} \hat{=} \frac{0,069ML}{s}$

Nach allgemeinen Keimbildungs- und Inselwachstumstheorien (siehe OURA, Surface Science, S. 357 ff., [27]) geht der Einfluss der Aufdampfrate auf die Dichte stabiler Inseln nach folgendem Zusammenhang 5.1 ein:

$$n_x \propto R^P \quad (5.1)$$

mit n_x als Dichte stabiler Inseln, Aufdampfrate R und Exponent P als Skalierungsfaktor vollständiger Kondensation bei niedrigen Temperaturen (3D-Inseln): $P = \frac{i^*}{i^*+2,5}$, i^* ist die kritische Keim- bzw. Cluster-Größe

Da es sich hier um FeO(111) handelt, das hexagonale Strukturen auf einem kubischen Substrat ausbildet, kann die kritische Keimgröße nicht so einfach festgesetzt werden, da zur Keimbildung hier komplexere Einflüsse aus Diffusion von Fe und O_2 auf der Oberfläche, Reaktion und Nukleation von Eisen und Sauerstoff, Dissoziationseffekten, etc. beitragen als nur eine bloße Dimerbildung.

Zur groben Beschreibung des Problems soll ein erster Ad-Hoc-Ansatz von einer kritischen Cluster-Größe von $i^* = 2$ ($P \approx 0,44$) oder $i^* = 3$ ($P \approx 0,55$) ausgehen.

Eine annähernde Abschätzung liefert für den Zusammenhang zwischen Inseldichte und Aufdampfrate demnach 5.2:

$$n_x \propto \sqrt{R} \quad (5.2)$$

Die Beobachtung einer unterschiedlichen Clusterung bzw. zunehmenden Ausbildung von dreidimensionalen Inseln mit höherer Aufdampfrate lässt sich somit durch die Theorie stützen. Die Zahl einzelner Adatome nimmt zugunsten zusammenschließender Inseln ab.

Vergleicht man die Größenordnung des Einflusses, also das hier gewählte Verhältnis

$$\frac{\text{max. Aufdampfrate}}{\text{min. Aufdampfrate}} = 5 \implies \frac{n_{x, \text{max}}}{n_{x, \text{min}}} \approx \sqrt{5} \approx 2,2, \quad (5.3)$$

fällt der von der Theorie vorhergesagte Unterschied der Inseldichten bzw. der Einfluss der Aufdampfrate aber eher gering aus. Es lässt sich also nicht abschließend eine entsprechende Kausalität in Einklang mit der Theorie bestätigen oder widerlegen.

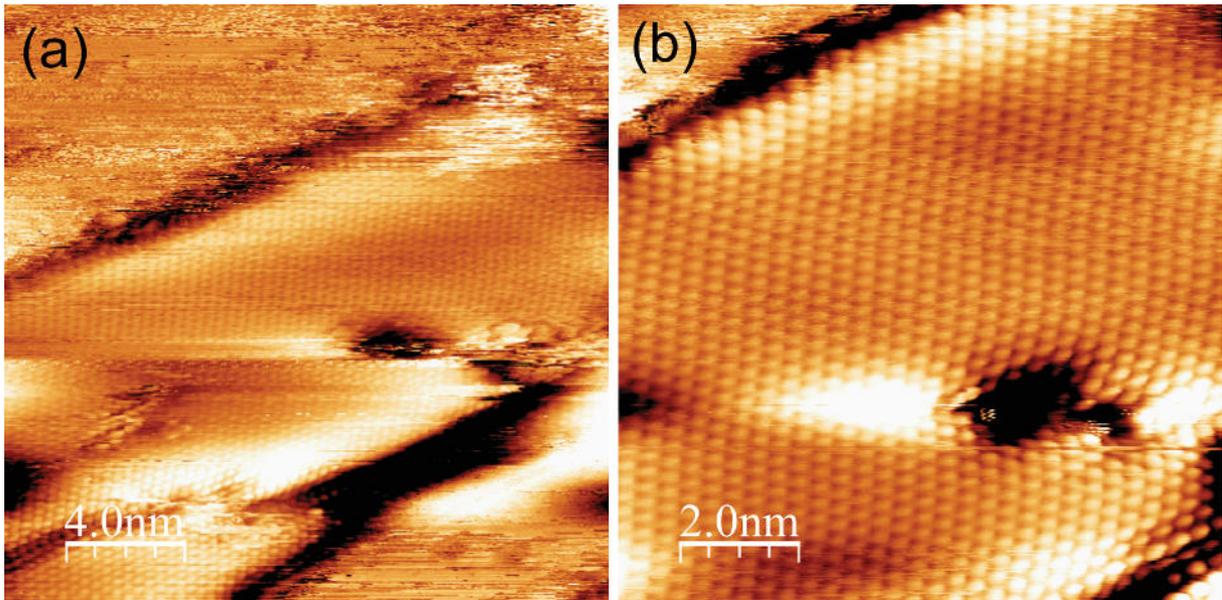


Abbildung 5.32: Atomar aufgelöster STM-Scan einer 250Hz-Eisenoxid-Schicht, Insel mit Einschluss (a) $I_T = 2,370nA$, $U_T = 267,0mV$, (b) $I_T = 2,340nA$, $U_T = 267,0mV$

Es können sich auch planare Eisenoxidinseln um Defekte herum bilden. Abbildung 5.32 zeigt einen Einschluss, dessen Tiefe bis zum Substrat reicht.

Auch bei der 4ML-Schicht ändert sich die Form und Ausprägung der undulierten Inseln nicht. Abgesehen von einer zunehmenden, groben Clusterung, haben die planaren Inseln, wie auch bei den Schichten geringerer Bedeckung, teils hexagonale, teils längliche Formen. Die Kanten sind meist mit 60° - oder 120° -Winkeln abgeschlossen. Ihre durchschnittliche Größe ist auf $500nm^2$ angewachsen. Die Flächen variieren zwischen $200nm^2$ und $800nm^2$. In Abbildung 5.33 ist eine Silberterrasse von mehreren hexagonalen Eisenoxidinseln begrenzt. Dies erkennt man zum Einen an der ebenen, nicht undulierten Oberfläche. Zum Anderen ist sie aber auch an der Kante, an die keine Insel grenzt, nicht begradigt. Im rechten Teilbild von Abbildung 5.33 werden wenige \AA große Punktdefekte auf der Terrasse sichtbar.

Neben den bereits beschriebenen Undulationen lassen sich noch andere Rekonstruktionen von Eisenoxidinseln erkennen, wenn auch seltener. In Abbildung 5.33 (c) und Abbildung 5.34 fallen Zick-Zack-Muster bzw. dreieckige Strukturen parallel zu den Wellenstrukturen der Undulationen auf. Sie bestehen aus $0,5 \text{ \AA}$ tiefen und 6 \AA breiten Rinnen.

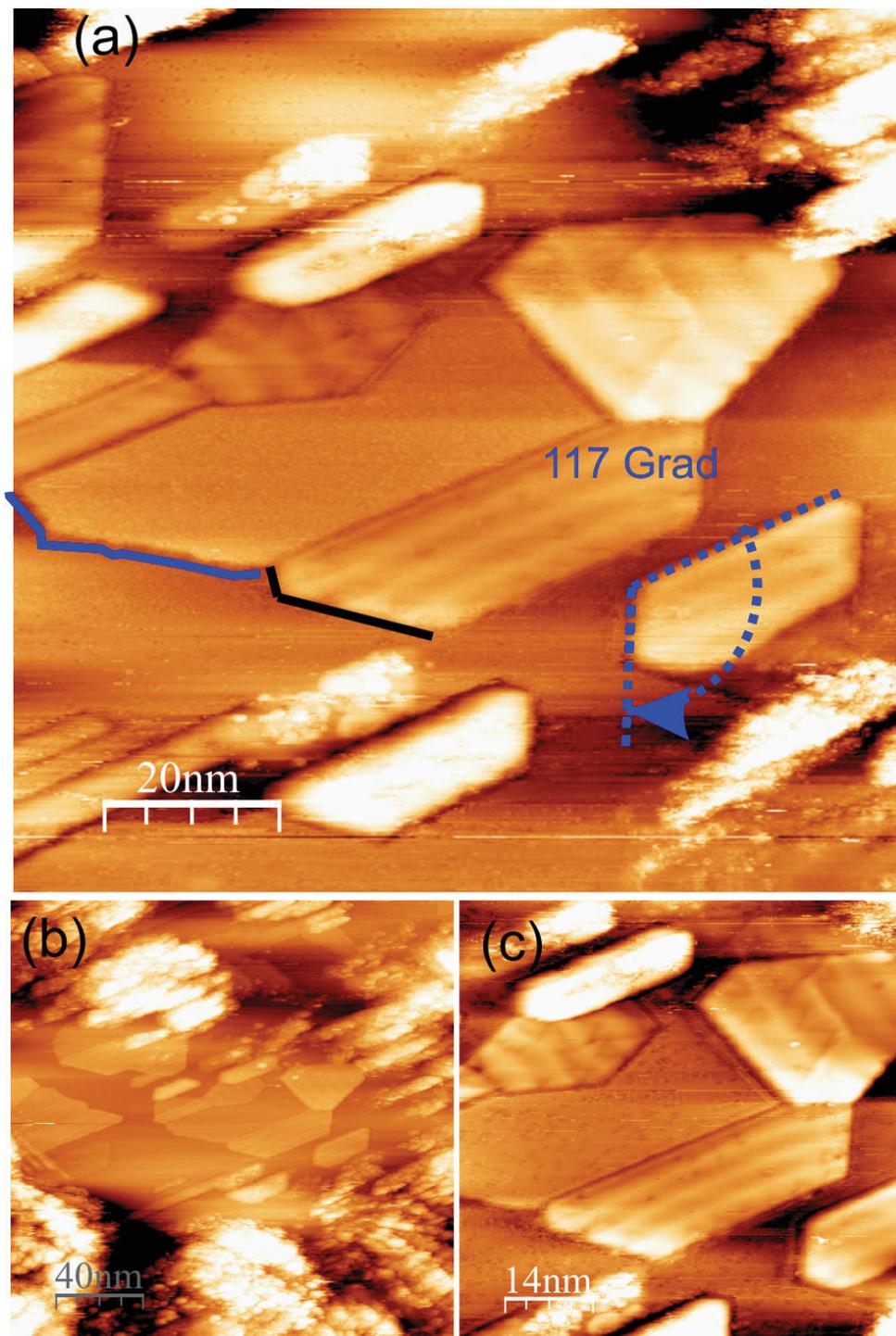


Abbildung 5.33: STM-Scan der 250Hz-Eisenoxid-Schicht, Insel mit Einschluss (a) $I_T = 1,680nA$, $U_T = 939,6mV$, (b) $I_T = 1,850nA$, $U_T = 397,9mV$, (c) $I_T = 1,850nA$, $U_T = 397,9mV$

Der dunklere Kontrast in Abbildung 5.34 (c) liegt nicht an einer veränderten Tunnelspannung. Auch der leicht veränderte Tunnelstrom dürfte nur kaum dazu beigetragen haben, dass die Insel im Substrat versunken dargestellt wird.

Im oberen Viertel des Bildes erkennt man eine Veränderung der Spitze am plötzlichen Schärfe- und Kontrastumschwung. Anhaftende Fremdatome sind wohl hier eher der Grund einer invertierten Höhen-Abbildung.

Die LEED-Bilder sind in Abbildung 5.35 und Abbildung 5.36 gezeigt. Sie haben denselben Charakter wie die der 200Hz-Schicht. Die Reflexe der quasi-hexagonalen FeO(111)-Schicht sind hier allerdings, wie erwartet, noch ausgeprägter.

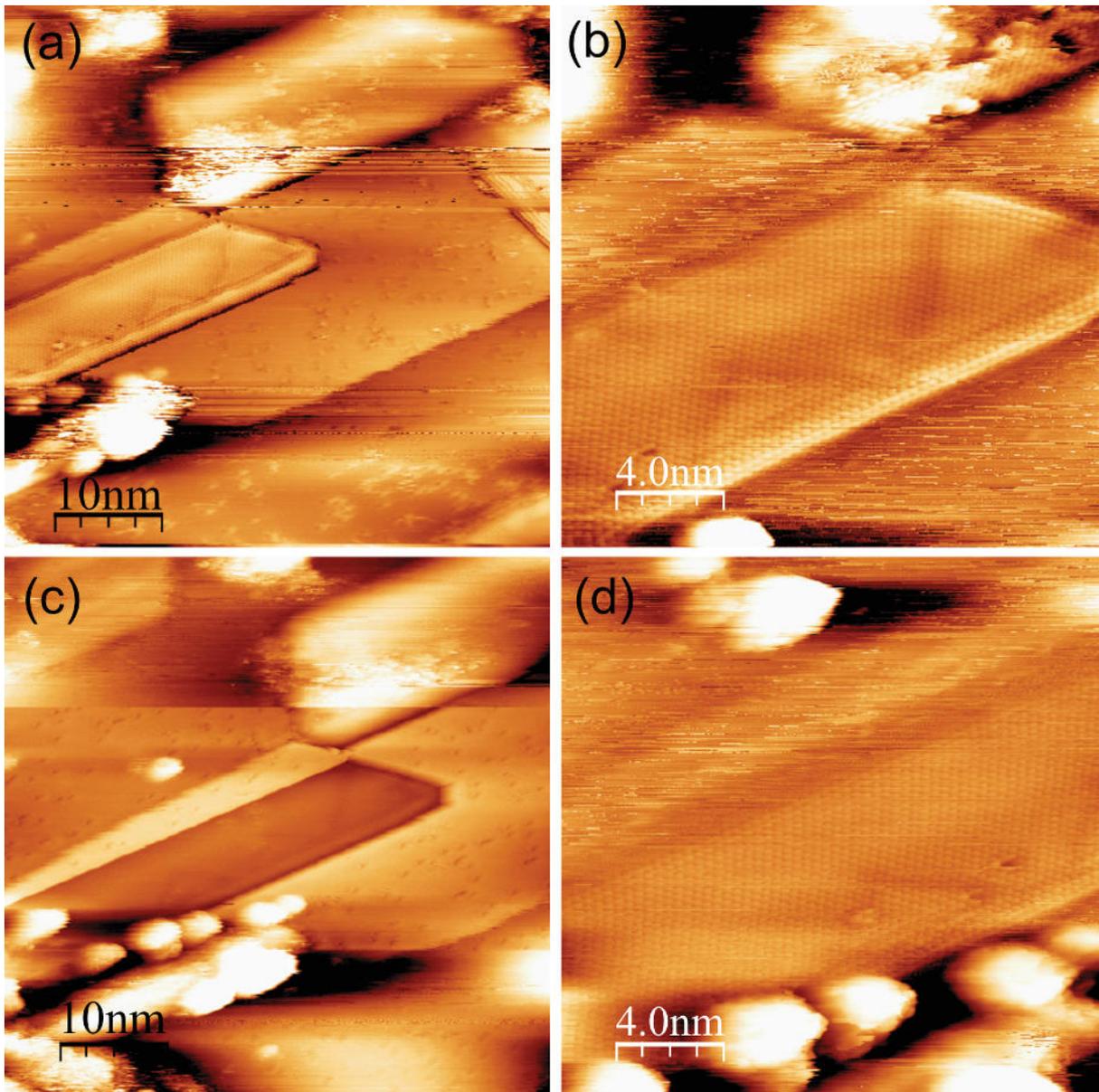


Abbildung 5.34: STM-Scan der 250Hz-Eisenoxid-Schicht, zusätzliches Zick-Zack-Muster einer undulierten Insel (a) $I_T = 1,360nA$, $U_T = 650,0mV$ (b) $I_T = 1,330nA$, $U_T = 650,0mV$ (c) $I_T = 1,410nA$, $U_T = 650,0mV$, (d) $I_T = 1,310nA$, $U_T = 650,0mV$

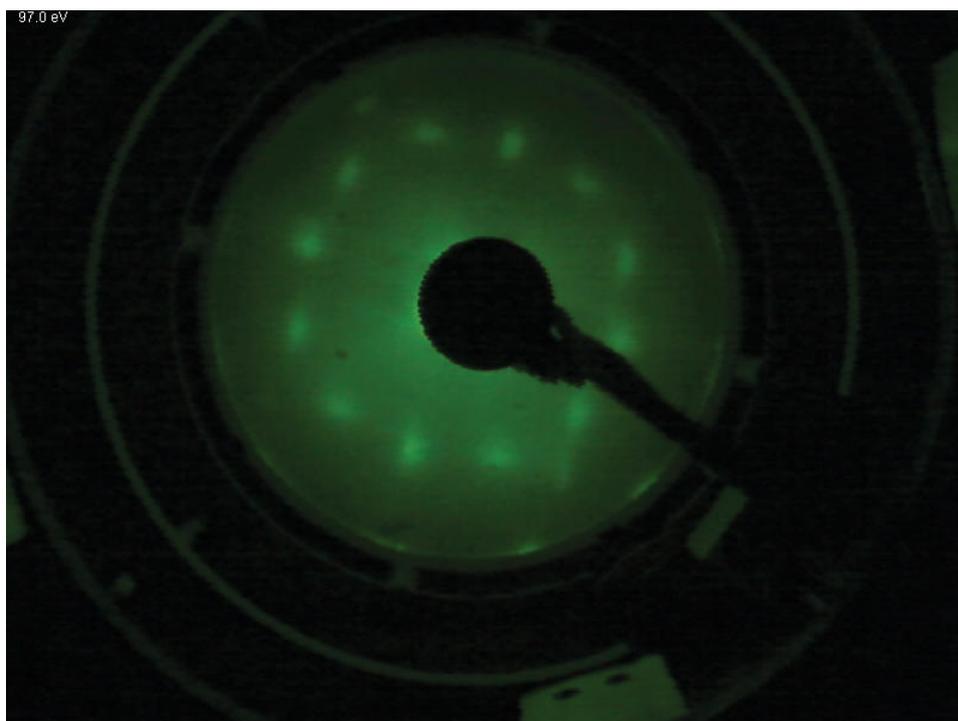


Abbildung 5.35: LEED-Bild der 250Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$

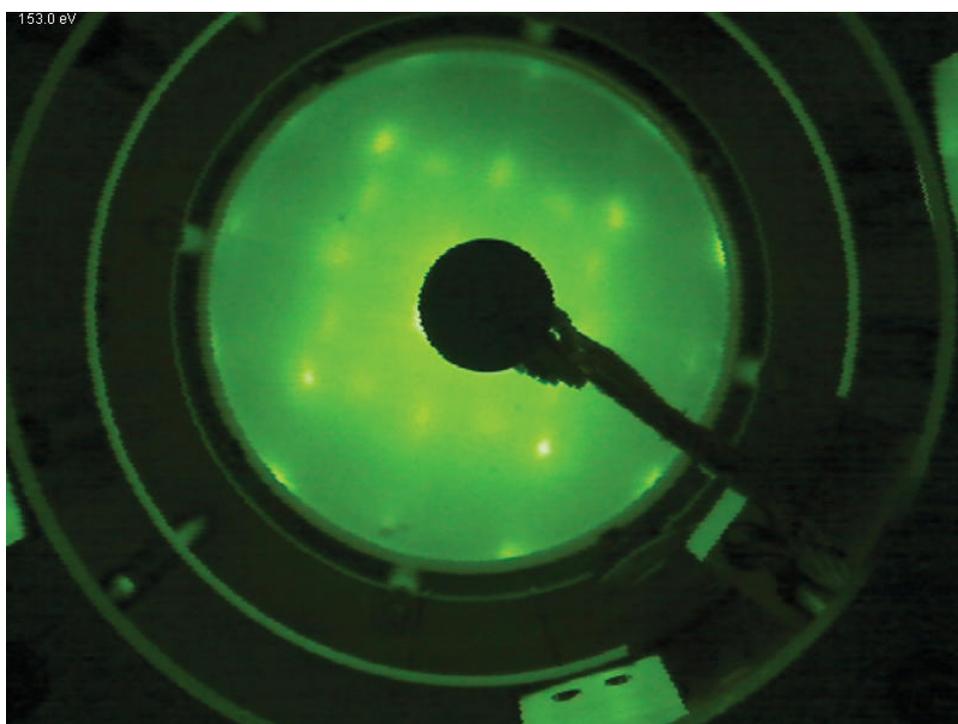


Abbildung 5.36: LEED-Bild der 250Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$

5.3 Nachträglich oxidierte Eisenschichten

In diesem Abschnitt werden die in Sauerstoff nachgetemperten Eisenoxidproben behandelt (Herstellungsverfahren erläutert in Kapitel 4.8.2). Es wurden 5 unterschiedlich dicke Eisenoxidfilme hergestellt. Zunächst wird je Probe auf die aufgedampfte Eisenschicht eingegangen, anschließend wird das Oxid thematisiert.

5.3.1 Eisenoxid auf Ag(001), 0,3 ML, $f = 10\text{Hz}$

Diese Schicht wurde in $t = 20\text{s}$ (Rate: $\frac{0,5\text{Hz}}{\text{s}} \hat{=} \frac{0,015\text{ML}}{\text{s}}$) aufgetragen. Die Übertragung der Bedeckungsbestimmung von Eisenoxidschichten aus XPS-Spektren auf die reinen Eisenschichten auf Ag(001) führt zu einer Bedeckung von ca. 0,2 ML. Hierbei wurde bereits die höhere Dichte des aufgetragenen Materials berücksichtigt. Die Topographie in Abbildung 5.38 zeigt eine Flächenbenetzung des Substrats durch das Eisen von gerade mal einer $\frac{1}{10}$ ML. Viele Cluster weisen aber den doppelten oder dreifachen Lagenabstand auf (siehe Linescan 5.37).

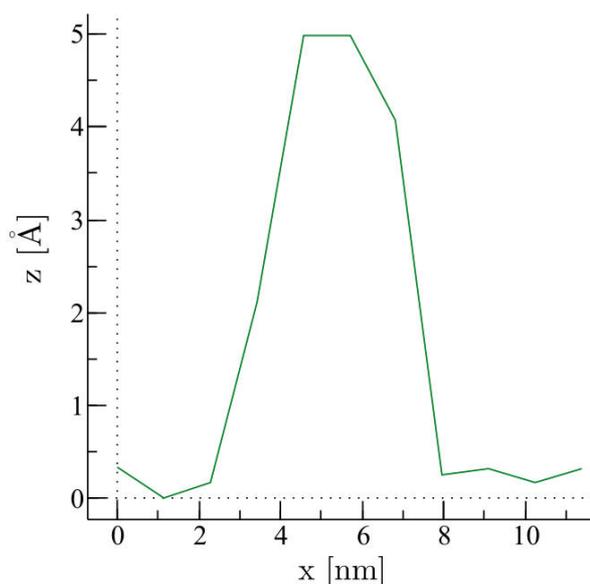


Abbildung 5.37: Linescan eines beliebig gewählten Eisenclusters auf Ag(001) der 1 ML-Schicht

In Abbildung 5.38 (e) sind im unteren Teil des Scans die kubisch formierten Silberatome abgebildet. Nach dem Scan der Eiseninsel und der Höhenvariation der Spitze ist für den Rest des Scans dieses Auflösungsvermögen abgerissen. Auffällig ist, wenn man Abbildung 5.38 (e) und 5.38 (f) miteinander vergleicht, dass die erste Lage einer Eiseninsel in quadratischer Form aufwächst (Abb. 5.38 (e), hier ca. 6 nm x 6 nm) und ab der 2. Lage diese dann unstrukturierter verclustern (Abb. 5.38 (f)).

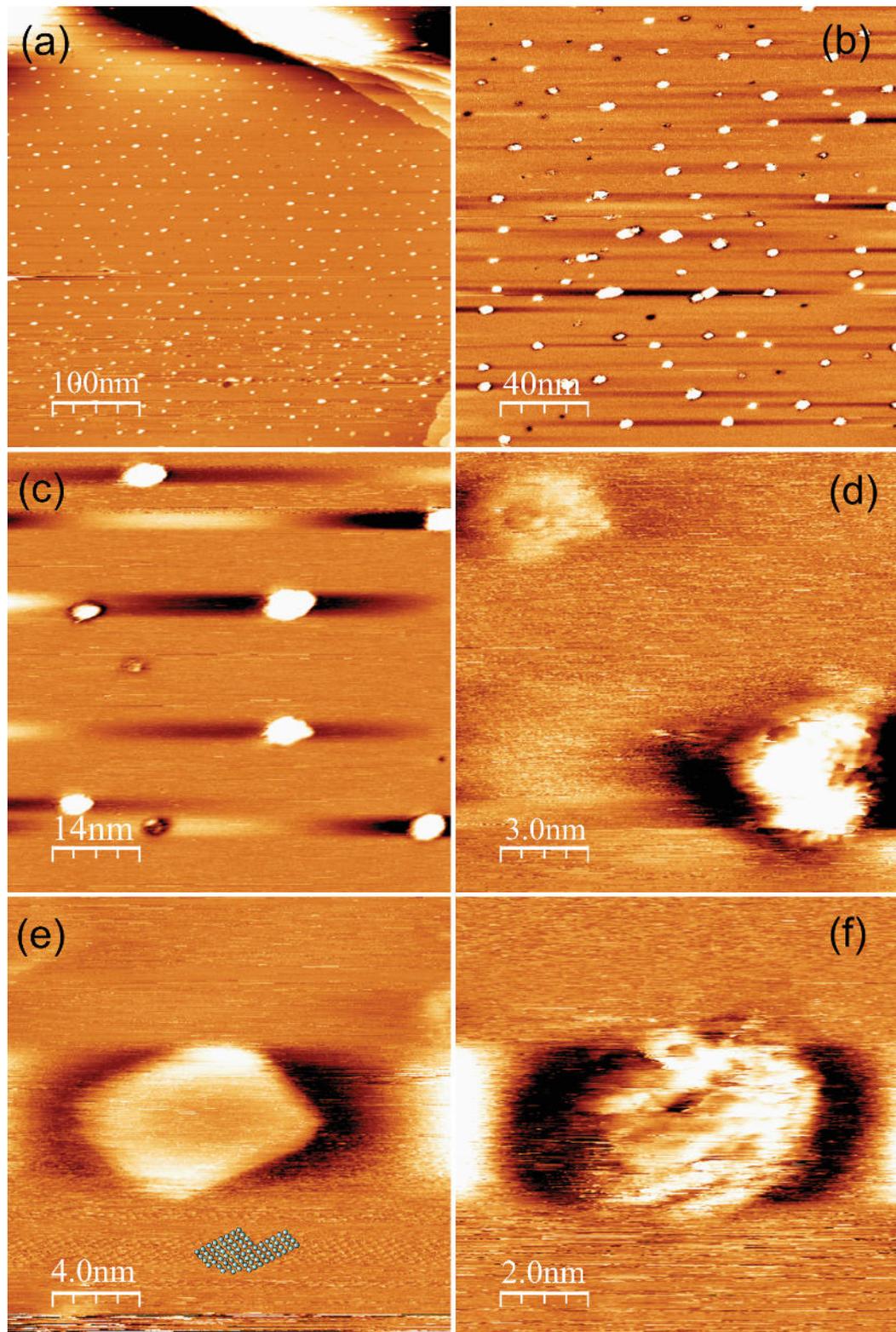


Abbildung 5.38: STM-Scans der 10Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,690nA$, $U_T = 1250,0mV$, (b) $I_T = 3,400nA$, $U_T = 1129,8mV$, (c) $I_T = 1,380nA$, $U_T = 1250,0mV$, (d) $I_T = 3,170nA$, $U_T = 163,3mV$, (e) $I_T = 3,220nA$, $U_T = 163,3mV$, (f) $I_T = 1,140nA$, $U_T = 1250,0mV$. In (e) sind erkennbare Silberatome markiert.

Bei dieser geringen Bedeckung lässt sich gut erkennen, wie Punktdefekte oder Löcher von wenigen nm Ausdehnung sich auf das Wachstum von Eisen auf Ag(001) auswirken. In Abbildung 5.39 ist zu sehen, dass Störstellen in einer quadratischen Form dekoriert werden. Diese so entstandene Umrandung hat eine Höhe von $h = 1,4 \text{ \AA}$.

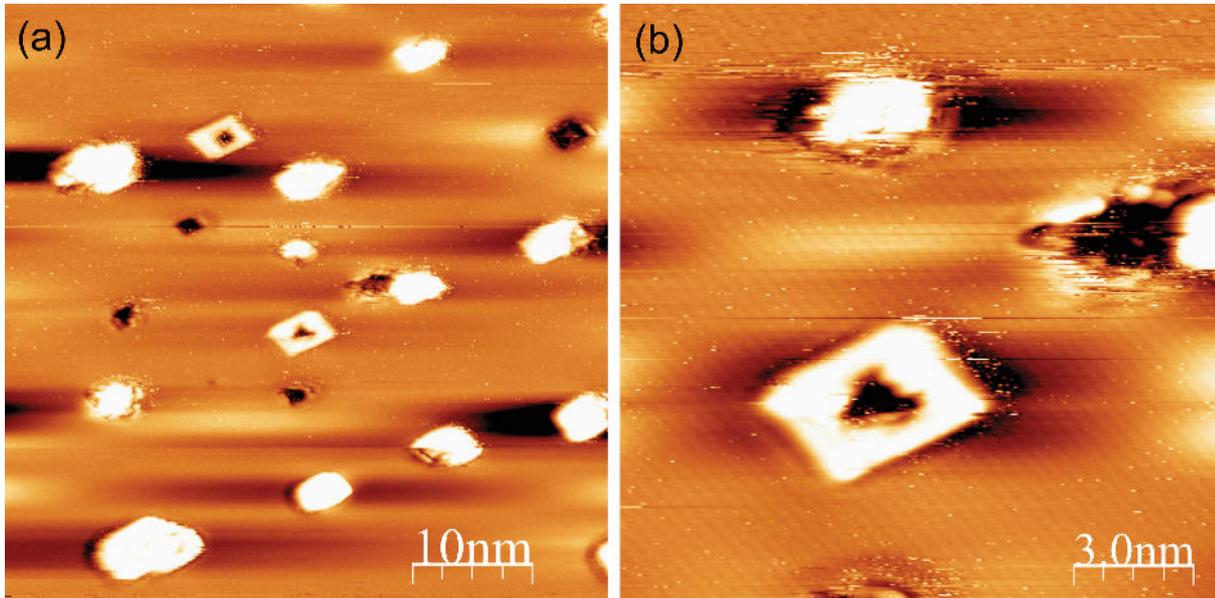


Abbildung 5.39: Dekoration von Punktdefekten bzw. Löchern von wenigen nm Ausdehnung, Fe auf Ag(001), (a) $I_T = 1,140 \text{ nA}$, $U_T = 1238,7 \text{ mV}$, (b) $I_T = 1,130 \text{ nA}$, $U_T = 1238,7 \text{ mV}$

Die Clusterung der Eisenatome geschieht nicht oder nur schlecht kristallin geordnet. Darauf deuten die Beugungsbilder in Abbildung 5.40 und 5.41 hin. Die Reflexe bei $E = 153 \text{ eV}$ sind wahrscheinlich dem Substrat zuzuordnen. Für Fe(001) und Ag(001) liegt bei $E = 153 \text{ eV}$ jeweils eine In-Phase vor ($S_{\text{Eisen}} = 2,9$, $S_{\text{Silber}} = 4,1$).

Die Clusterdichte ist hier $n_x = 0,025 \frac{1}{\text{nm}^2}$. Sie ist die geringste im Vergleich zu den anderen Schichtdicken, was bedeutet, dass hier noch nicht der Wachstumsprozess stattfindet, sondern sich vermehrt Keime bilden mit zunehmender Bedeckung (Inseldichte in Abhängigkeit der Bedeckung siehe Abbildung 5.59).

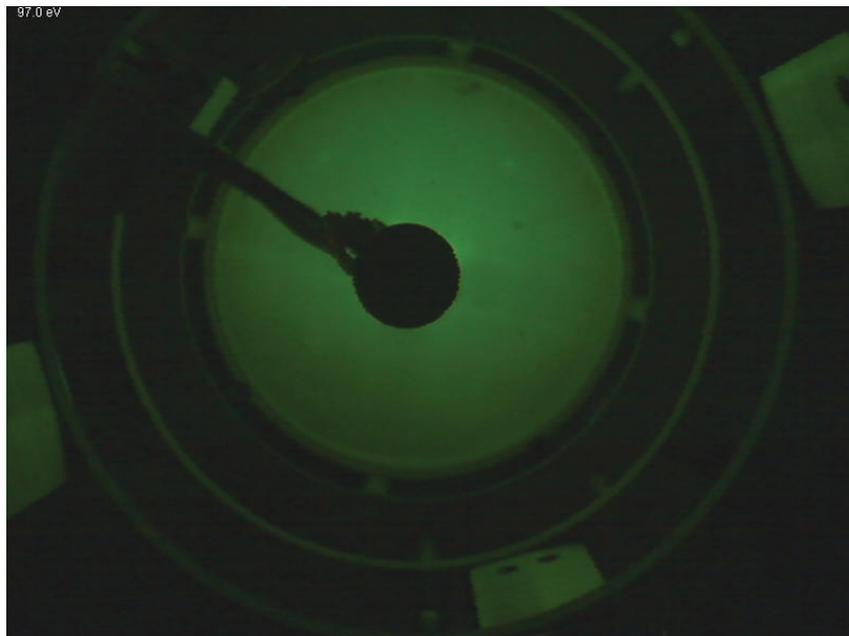


Abbildung 5.40: LEED-Bild der 10Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$

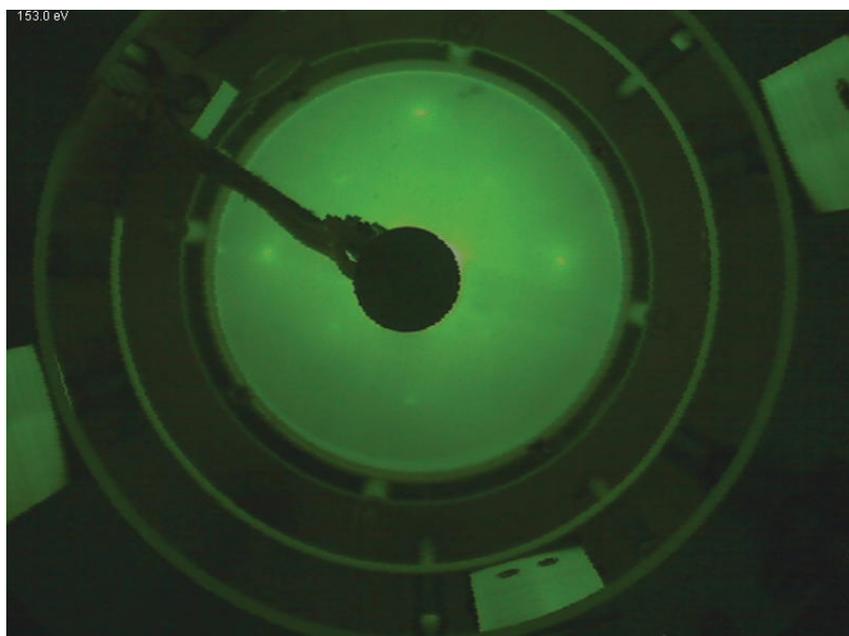


Abbildung 5.41: LEED-Bild der 10Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$

Nach dem Temper-Durchgang bei 300°C und $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar für ca. 1 Stunde zeigt sich statt planarer Eisenoxidinseln wie bei den reaktiv aufgedampften Schichten (siehe Abschnitt 5.2.1) eine deutliche Clusterung (siehe Abbildung 5.43). Der Grund liegt hier in der Vorgehensweise der Oxidation. Der Eisenfilm wurde zunächst auf $T = 300^{\circ}\text{C}$ geheizt und dann der Sauerstoff eingelassen. Wahrscheinlich ist in dieser Zeit durch die thermische Reaktions- bzw. Aktivierungsenergie das Silber an die Oberfläche segregiert [20]. Im XPS ist leider keine Intensitätszunahme im Silber-Spektrum im Verhältnis zu Eisen und Sauerstoff zu sehen. Dies liegt wahrscheinlich an der zu geringen Bedeckung dieser Schicht, so dass sowohl vor als auch nach dem Heizen der Großteil des Silbersignals vom Substrat kommt.

Die Beugungsbilder der getemperten Eisenoxidschicht unterscheiden sich nur kaum von denen der reinen Eisenschicht (vgl. Abb. 5.41 und 5.42). Bei $E = 153\text{eV}$ sind die Reflexe etwas schärfer geworden als bei der ungetemperten Schicht. Überstrukturen oder Reflexe, die für Eisenoxid charakteristisch wären, treten nicht auf. Dies spricht ebenfalls für eine Oberfläche, die hauptsächlich durch segregiertes Silber abgeschlossen ist.

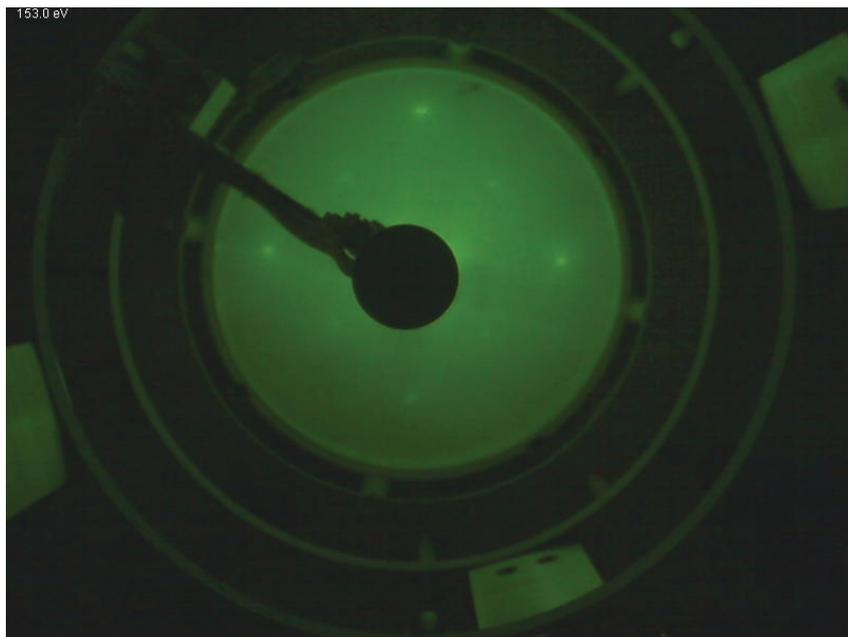


Abbildung 5.42: LEED-Bild der getemperten 10Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 153\text{eV}$

Die groben Strukturen aus vermutlich segregiertem Silber und Eisenoxid wachsen trotz der groben Clusterung nicht rein willkürlich. In Abbildung 5.43 ist zu sehen, dass die Cluster ähnliche Formen mit gleicher Größe (hier 30 nm - 40 nm Durchmesser) annehmen und eine Ausrichtung ihrer Längsachse in [01]- oder [10]-Richtung des Substrats bevorzugen.

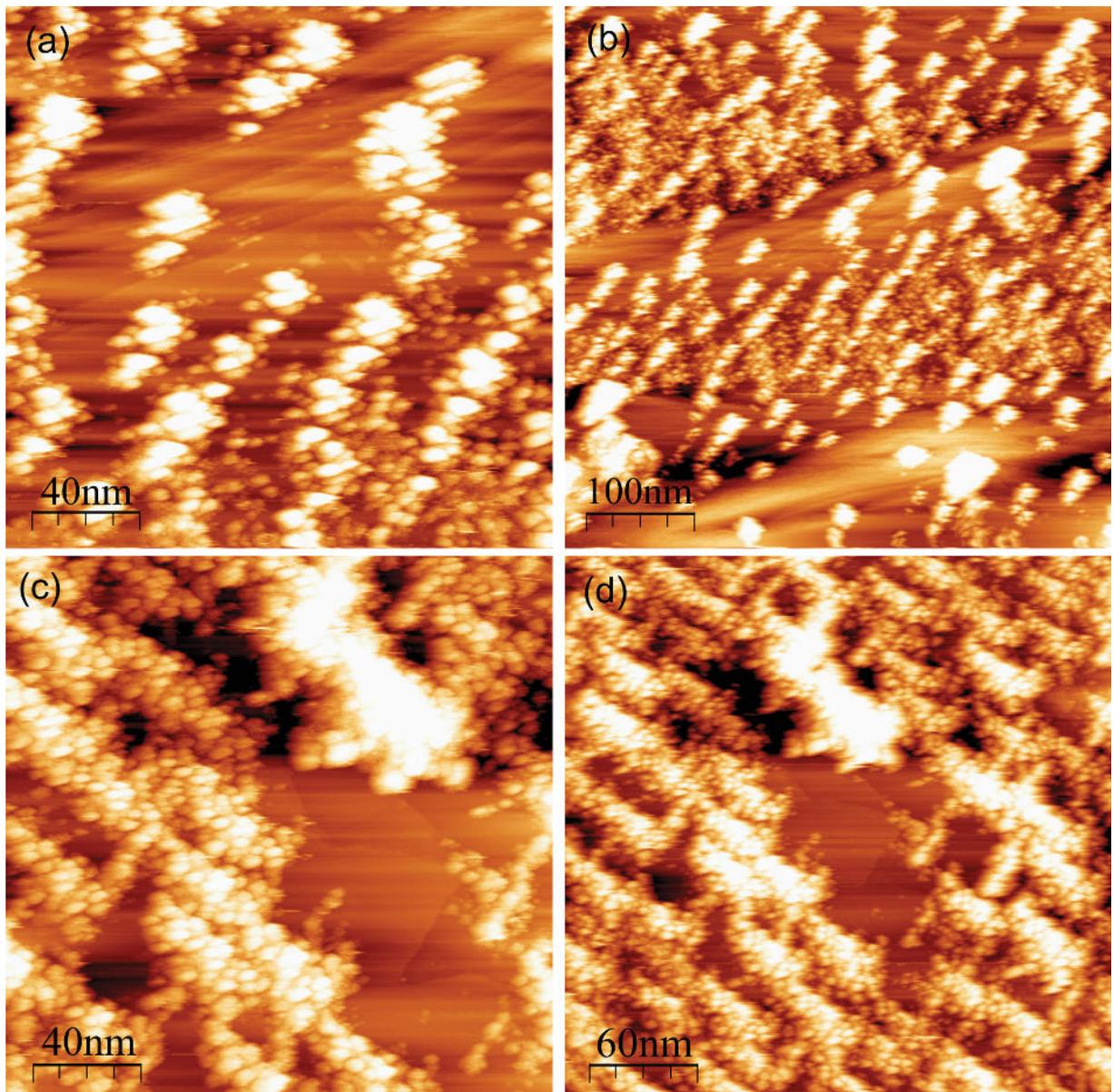


Abbildung 5.43: STM-Scans der oxidierten 10Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,530nA$, $U_T = 1250,0mV$, (b) $I_T = 2,960nA$, $U_T = 999,1mV$, (c) $I_T = 1,490nA$, $U_T = 1095,6mV$, (d) $I_T = 3,510nA$, $U_T = 883,8mV$

5.3.2 Eisenoxid auf Ag(001), 2 ML, $f = 100Hz$

Die Bedampfung des Substrats mit $f = 100Hz$ Eisen dauerte $t = 38s$ (Rate: $\frac{2,6Hz}{s} \hat{=} \frac{0,05ML}{s}$). Die Bedeckung von 2 ML wurde mittels XPS ermittelt. Die STM-Scans zeigen eine fast geschlossene Eisendecke, die aber noch viele unausgefüllte Lücken besitzt. Der Linescan in Abbildung 5.44 zeigt, dass die durchschnittliche Clusterhöhe den 2- bis 3-fachen Lagenabstand aufweist, so dass sich der für die Bedeckung per XPS bestimmte Wert durch die STM-Messungen bestätigen lässt.

Im Schnitt bilden sich 4 nm x 4 nm große Eisencluster aus, die aneinandergeschachtelt (selten zusammengeschlossen bzw. miteinander verbunden) die Silberoberfläche ausfüllen. Die Raster-tunnelmikroskopiebilder sind in Abbildung 5.47 aufgeführt.

Die Clusterdichte dieser Schicht ist $n_x = 0,046 \frac{1}{nm^2}$. Sie markiert die höchste der bestimmten Clusterdichten, allerdings ist hier schon die Wachstumsphase erreicht (vgl. Abbildung 5.59).

Da sich dreidimensionale Inseln ausbilden, kann nicht einfach ein Richtwert von ca. 0,5 ML angenommen werden, ab der die Keimbildung zugunsten von Koaleszenzen abnimmt. Man kann davon ausgehen, dass bis zu einer Bedeckung von einer Monolage die Dichte der Cluster zunimmt, da ihre dreidimensionale Ausprägungen in unterschiedlichen Höhen Aggregationen zwischen den Clustern erschwert. Dieser Umstand verkompliziert auch die Definition bzw. Festlegung, ab wann Cluster bereits zusammengewachsen sind und wo sie noch einzelne, eigenständige Formen zeigen. So sind viele Cluster in ihren Spitzen getrennt, in tieferen Lagen jedoch schon zusammengeschlossen.

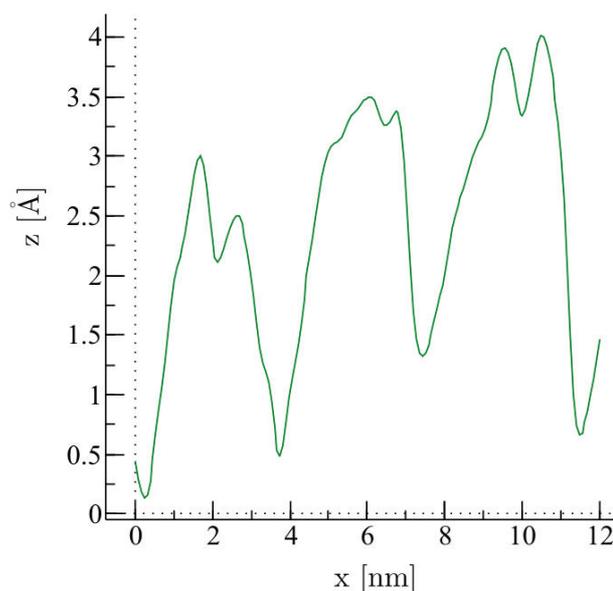


Abbildung 5.44: Linescan über 3 Eisencluster auf Ag(001)

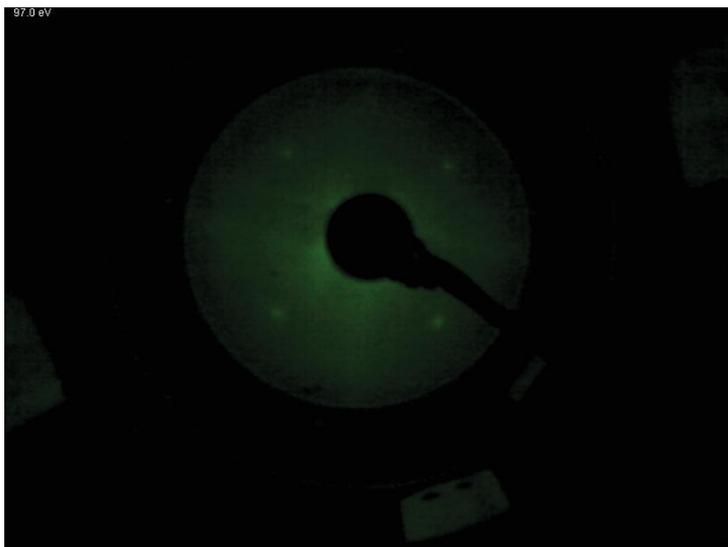


Abbildung 5.45: LEED-Bild der 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97\text{eV}$

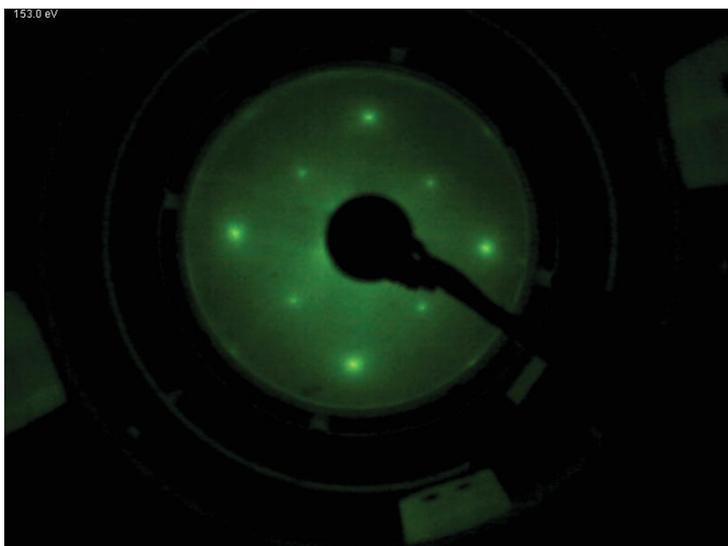


Abbildung 5.46: LEED-Bild der 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153\text{eV}$

Die LEED-Bilder in Abbildung 5.45 und 5.46 zeigen eine erstaunlich gute Kristallinität. Entgegen anderer Erfahrungen (siehe [16] und [26]) bei der Auftragung reiner Eisenschichten auf Ag(001) bei Raumtemperatur sind hier sehr scharfe Beugungsreflexe zu sehen, ohne dass ein Nachtempern nötig war. Möglicherweise hat dies seine Ursache in dem außerordentlich gut präparierten Substrat mit mehreren hundert nm breiten Terrassen (siehe Abbildung 5.47 (a), das dem Eisen, wenn auch geclustert, eine über weite Bereiche optimale Ausbreitung ermöglicht.

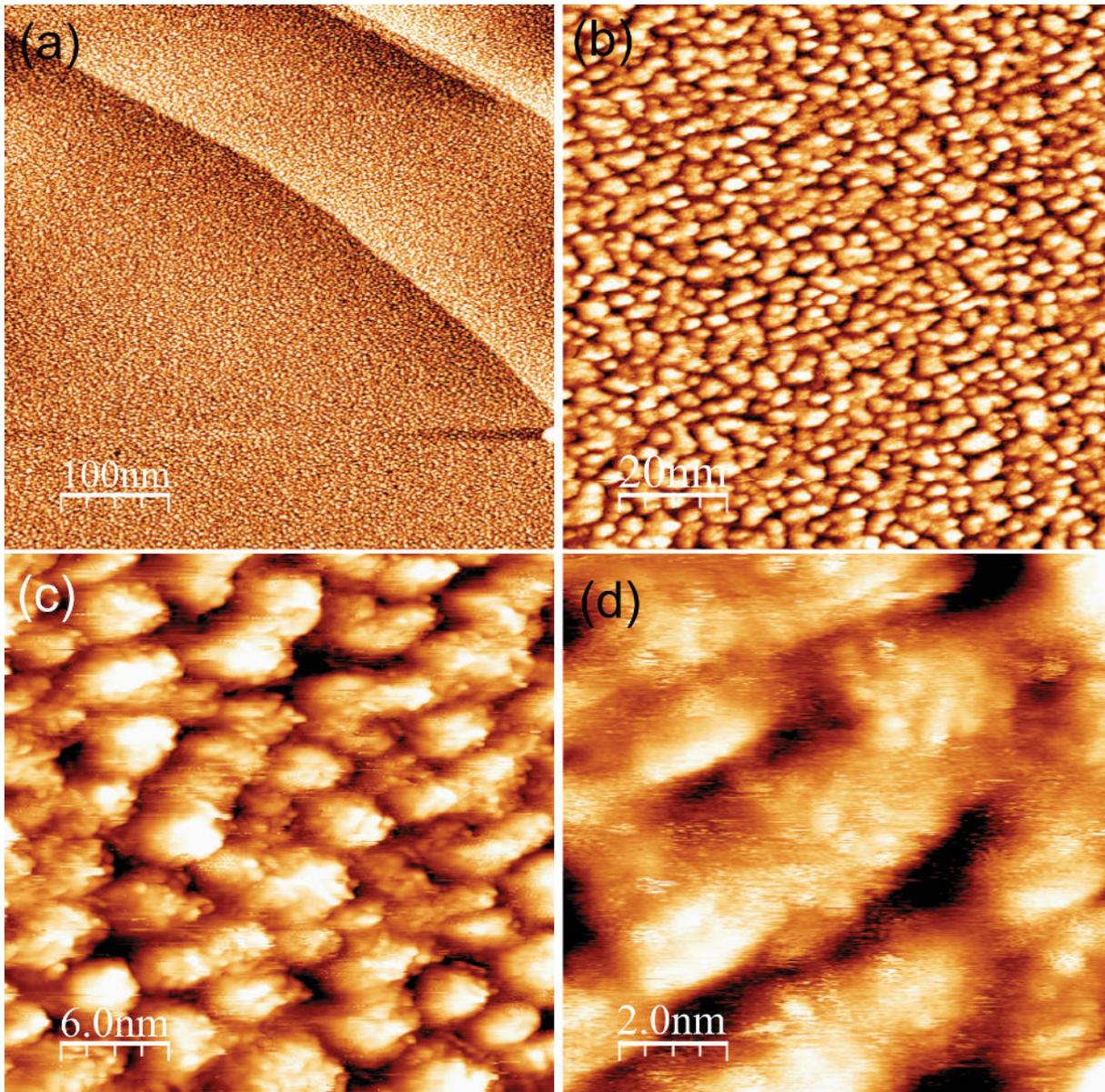


Abbildung 5.47: STM-Scans der 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 2,470nA$, $U_T = 1317,1mV$, (b) $I_T = 1,250nA$, $U_T = 524,3mV$, (c) $I_T = 1,240nA$, $U_T = 939,6mV$, (d) $I_T = 1,200nA$, $U_T = 540,7mV$

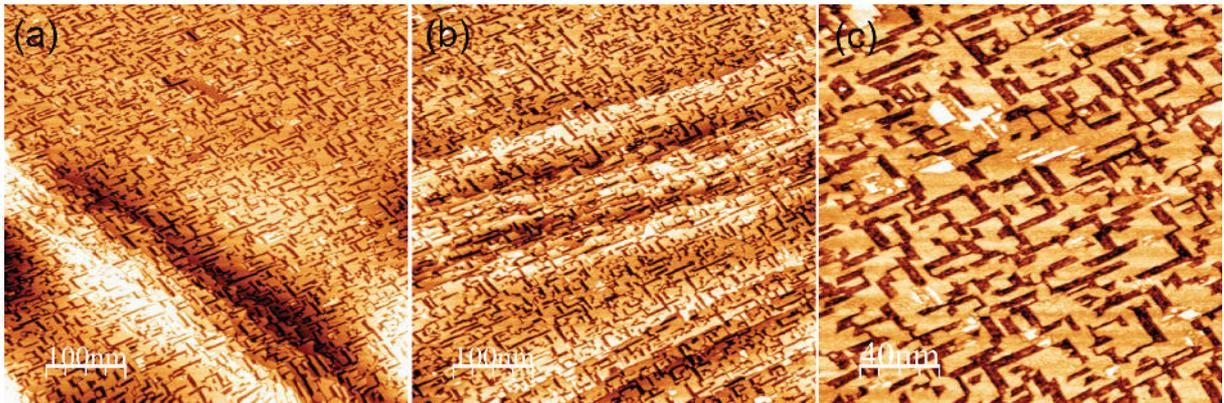


Abbildung 5.48: STM-Scans der über Tempern oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,640nA$, $U_T = 144,3mV$, (b) $I_T = 1,040nA$, $U_T = 540,8mV$, (c) $I_T = 1,200nA$, $U_T = 758,1mV$

Für die Oxidation dieser Schicht wurde bereits bei Raumtemperatur vor Beginn der Heizrampe ein Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar eingelassen und dieser auch erst nach dem Heizvorgang bei Erreichen der Raumtemperatur abgestellt. Nach diesem Verfahren blieb eine markante, grobstrukturierte Clusterbildung, die wahrscheinlich durch Segregationseffekte begründet ist (siehe Abschnitt 5.3.1, vgl. [20]), aus.

Die durch Nachtempn oxidierte 2ML-Eisenschicht bildet planare Flächen bzw. Inseln aus, die durch (4 ± 2) nm breite Gräben (*engl. trenches*) voneinander getrennt sind, die senkrecht zueinander entlang der [01]- oder [10]-Richtung des Substrats verlaufen. Die Stufenkanten können dabei in beliebigen Winkeln verlaufen, bevorzugt werden aber hexagonale und rechtwinklige Verläufe. Auf dem ersten Blick geradlinig verlaufende Stufenkanten haben allerdings häufig leichte Varianzen in der Richtung (siehe Abbildung 5.49 (b), runde Markierung). Der Höhenunterschied zwischen Gräben und Plateau beträgt ca. 3 Å.

Im Scan in Abbildung 5.48 lassen sich in den Furchen Clusterstrukturen erkennen, die möglicherweise von noch unoxidiertem Eisen herrühren.

Die Eisenoxidschicht beginnt die Ausbildung einer zweiten Lage (relativer Höhenabstand erneut ca. 3 Å) erst nach vollständiger Bedeckung des vermutlich aus Eisen bestehenden, verclusterten Untergrunds (siehe 5.49 (a)).

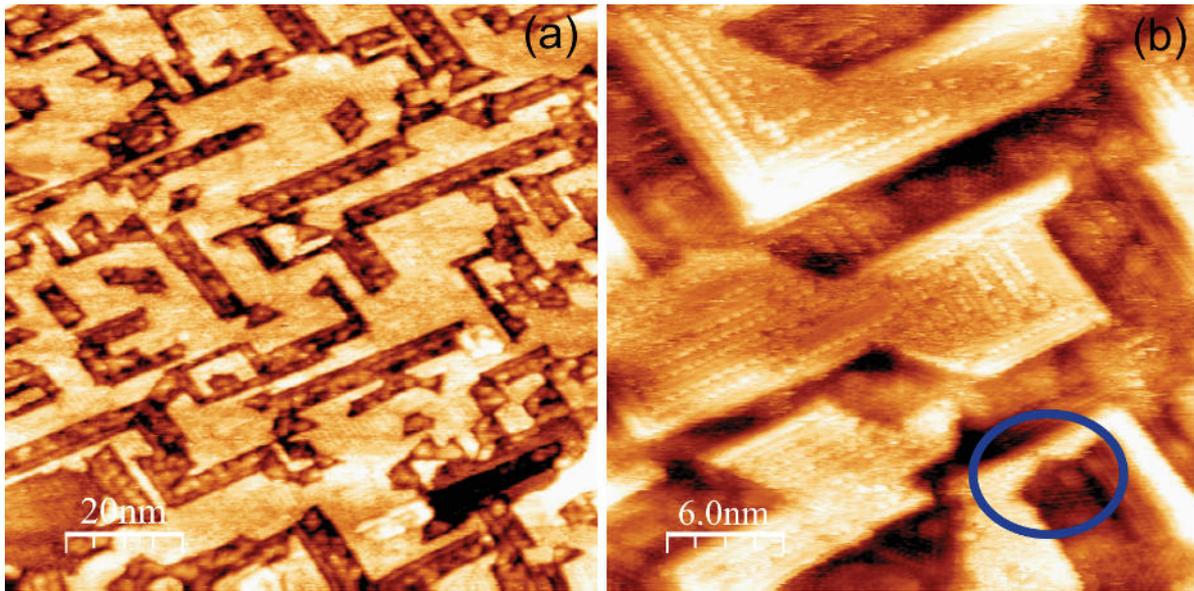


Abbildung 5.49: STM-Scan der über Tempern oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,280nA$, $U_T = 911,3mV$, (b) $I_T = 1,080nA$, $U_T = 478,2mV$

Die Beugungsbilder 5.50 und 5.51 zeigen deutliche Streaks einer (2x1)-Überstruktur, die sehr kleine Domänen aufweist. Warum diese Überstrukturreflexe so ausgeschmiert sind, lässt sich im Scan 5.52 erkennen. Sowohl für die [01]-Richtung als auch in [10]-Richtung des Substrats bildet sich diese Rekonstruktion aus. Sie erfolgt aber nicht strikt gleichmäßig über eine komplette Insel verteilt. So liegen mehrere Anti-Phasen-Domänen pro Insel vor. Diese können an dieser Stelle näher beschrieben, aber nicht allgemeingültig quantifiziert werden. Denn teilweise scheinen (2x1)-Reihen zu fehlen oder setzen phasenversetzt etwas verrückt an, was aber am Abbildungsvermögen des Scans bzw. der aktuellen Spitzenbeschaffenheit liegt.

Die Scans in Abb. 5.53 laufen wiederholt über dieselbe Fläche. Manche Reihen sind in einem der beiden Scans aufgelöst, im anderen nicht.

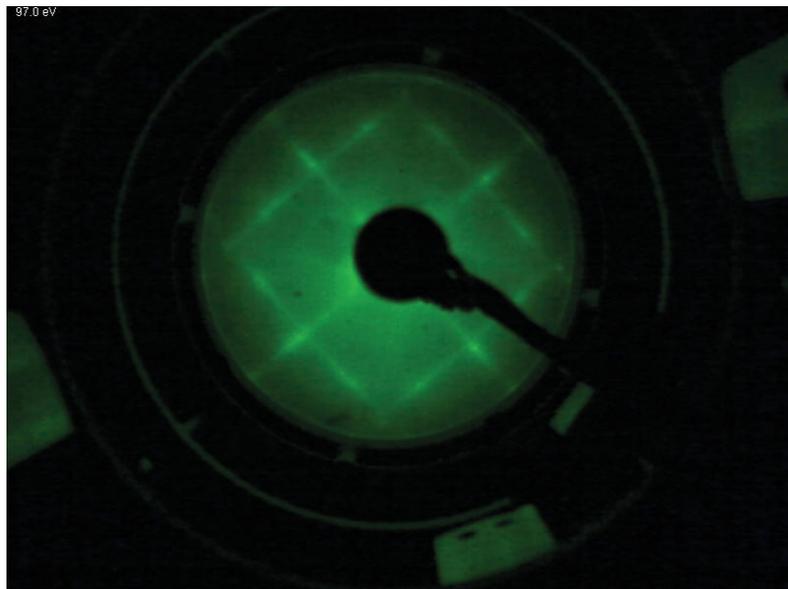


Abbildung 5.50: LEED-Bild der durch Tempern oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97\text{eV}$

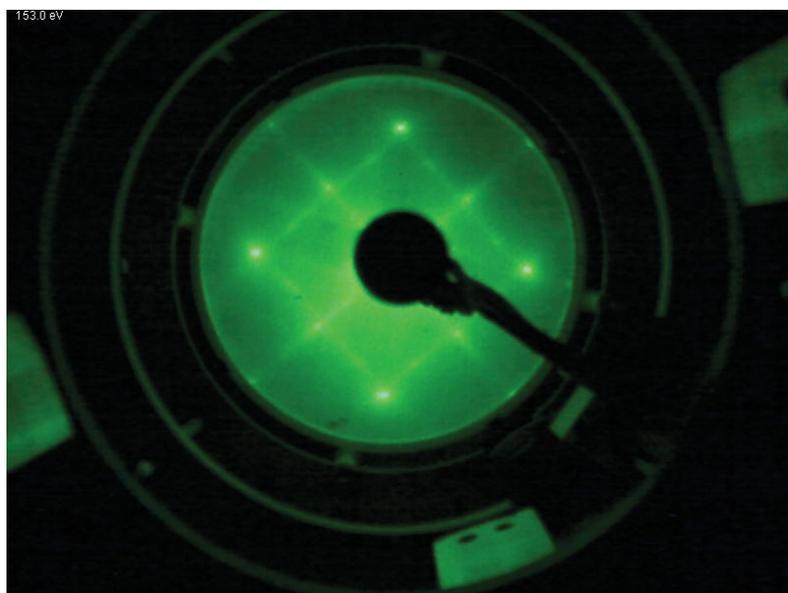


Abbildung 5.51: LEED-Bild der durch Tempern oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153\text{eV}$

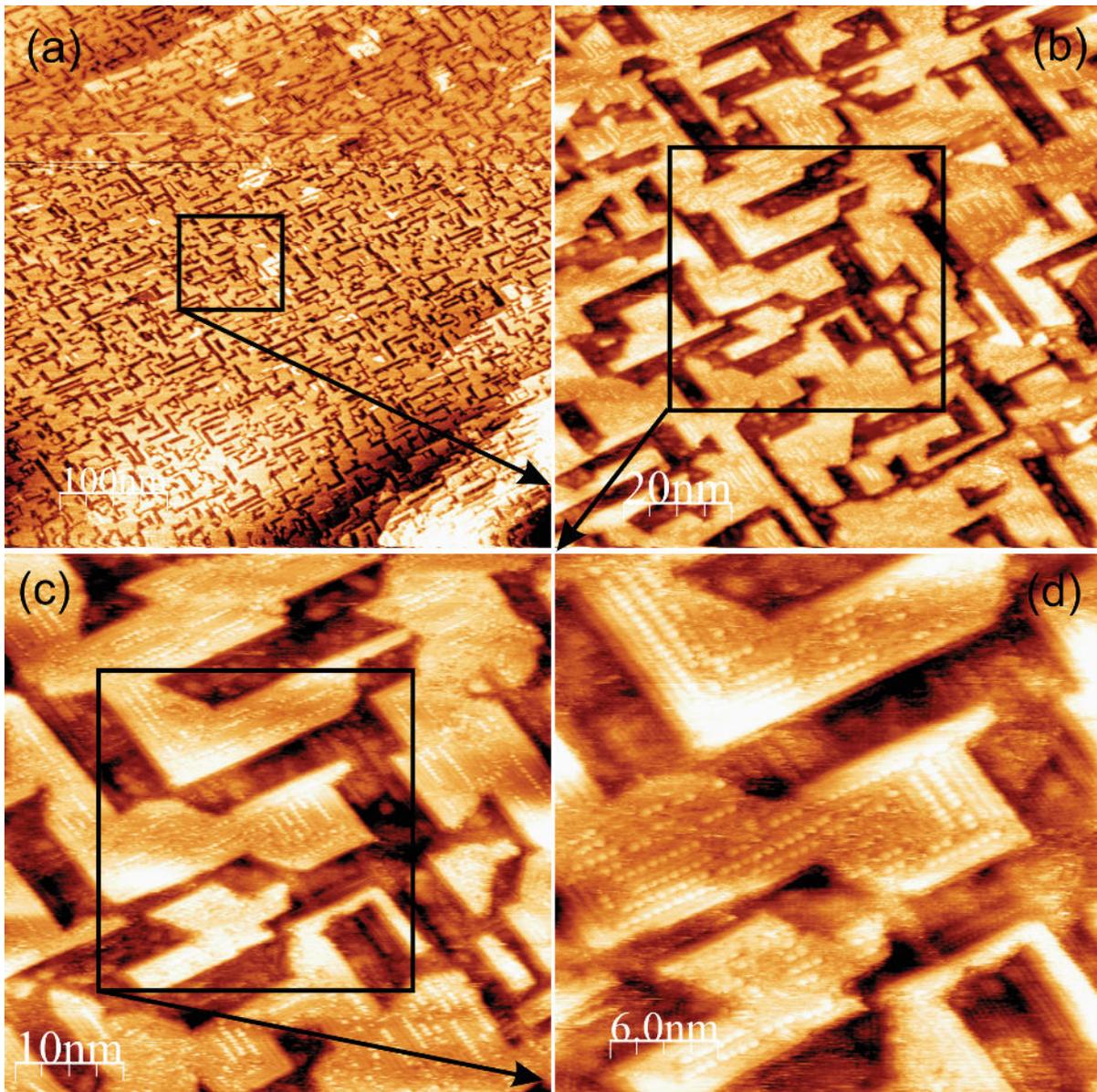


Abbildung 5.52: STM-Scan der über Tempern oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,200nA$, $U_T = 478,2mV$, (b) $I_T = 1,060nA$, $U_T = 478,2mV$, (c) $I_T = 1,100nA$, $U_T = 478,2mV$, (d) $I_T = 1,090nA$, $U_T = 478,2mV$

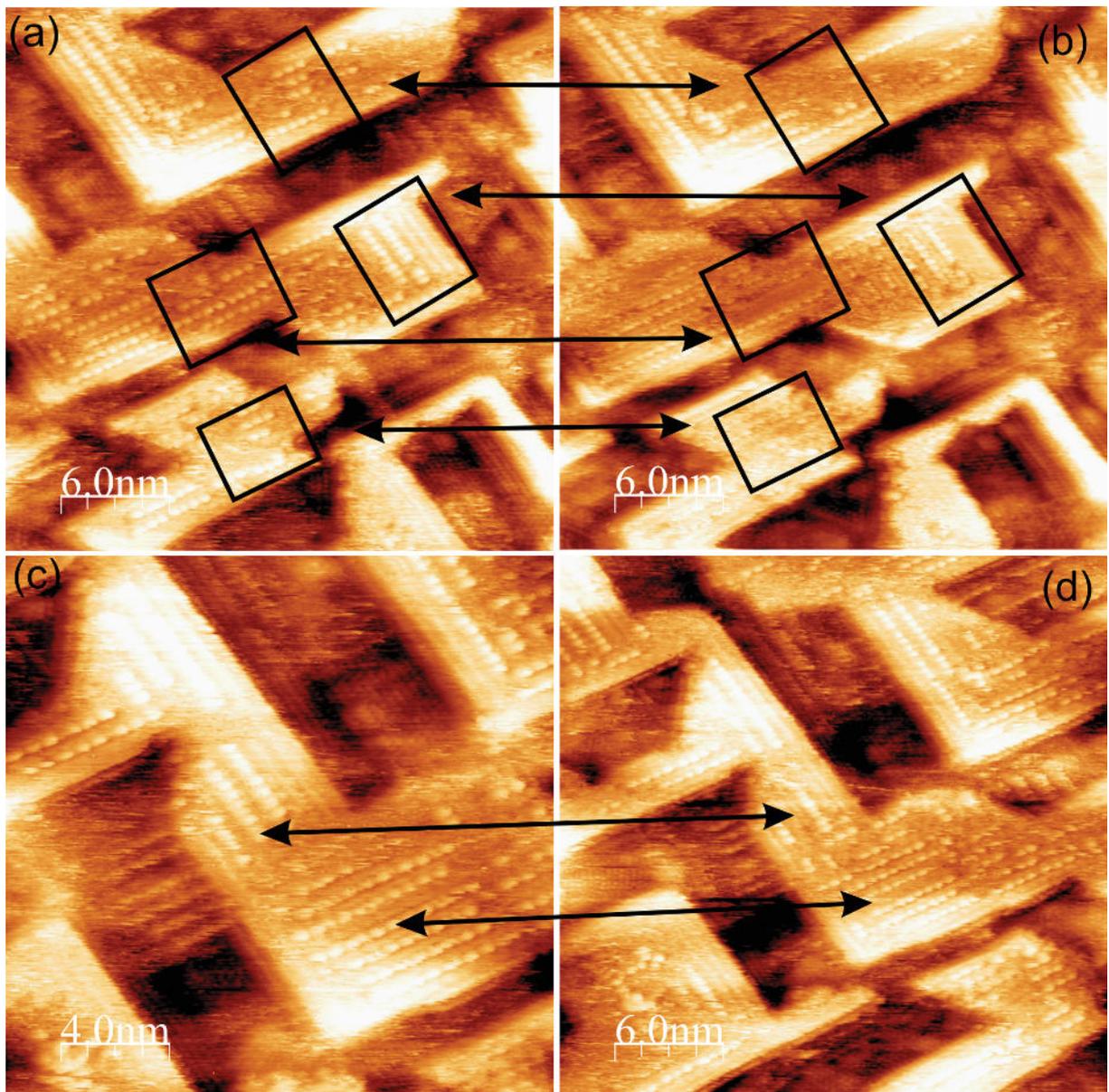


Abbildung 5.53: STM-Scan der über Tempern oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,090\text{nA}$, $U_T = 478,2\text{mV}$, (b) $I_T = 1,080\text{nA}$, $U_T = 478,2\text{mV}$, (c) $I_T = 1,100\text{nA}$, $U_T = 478,2\text{mV}$, (d) $I_T = 1,110\text{nA}$, $U_T = 478,2\text{mV}$

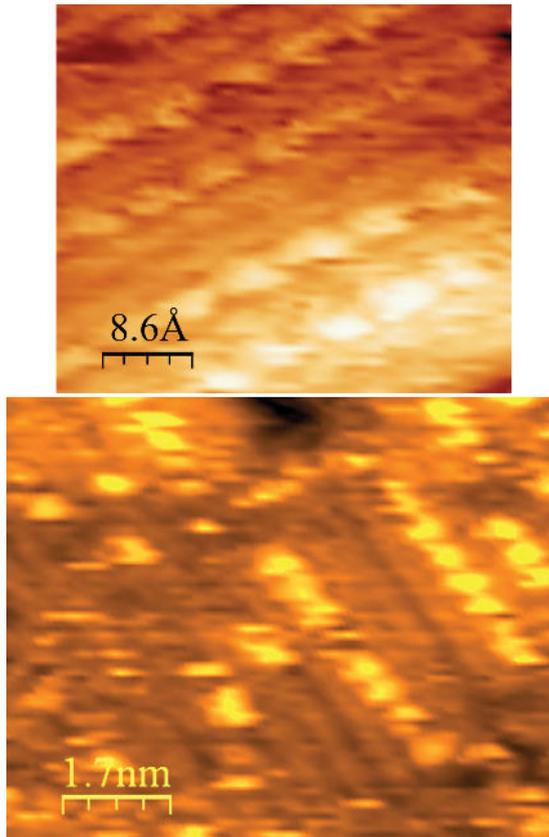


Abbildung 5.54: (2x1)-Überstruktur der Eisenoxidinseln ($I_T = 1,080 nA$, $U_T = 478,2 mV$). Der Kontrast wurde zur Verdeutlichung nachträglich bearbeitet

Wird der Scan in Abbildung 5.55 durch topographische Effekte dominiert, sind die runden Anhäufungen keine einzelnen Atome. Ihr Abstand bzw. Durchmesser ist mit ca. 6 \AA zu groß für einzelatomare Strukturen.

In Abbildung 5.54 scheinen etwas feinere Reihen eine Lage tiefer durch. Ihr Abstand beträgt $3,7 \text{ \AA}$, so dass hierbei von Atomreihen ausgegangen werden kann. Der Reihenabstand der Anhäufungen der obersten Lage entspricht im Rahmen der Fehlertoleranz genau dieser doppelten Länge (ca. $7,3 \text{ \AA}$).

Man muss aber beachten, dass auch elektronische Einflüsse der Tunnelwahrscheinlichkeit des Eisenoxids hier überwiegen können und somit die auffällig runden Erhebungen abbilden können. In solch einem Fall können es durchaus Atome sein, die hier dargestellt werden. Für ein System von NiO(001)-Schichten auf Ag(001) wurde bereits ein entsprechendes Modell erstellt [28]. Hier bildet sich ebenfalls eine (2x1)-Struktur, die durch Sauerstoff-Atome terminiert ist, wobei diese immer Muldenplätze einnehmen. Eine entsprechende Hybridisierung der Elektronenorbitale könnte solche vergrößert erscheinenden, atomaren Strukturen widergeben.

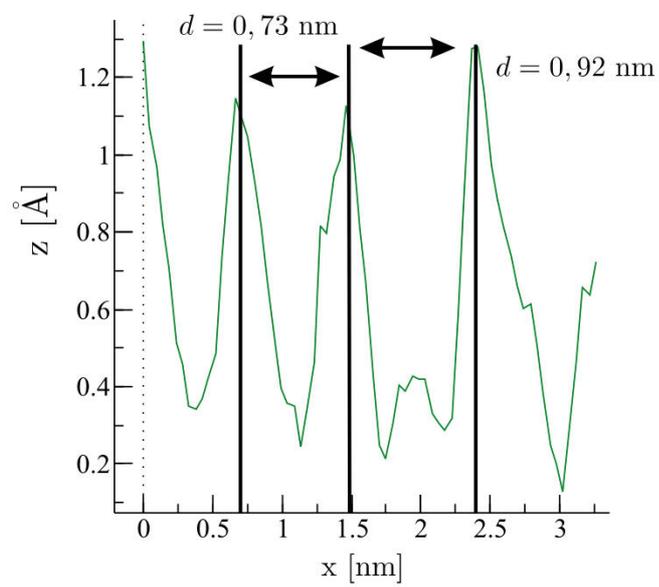
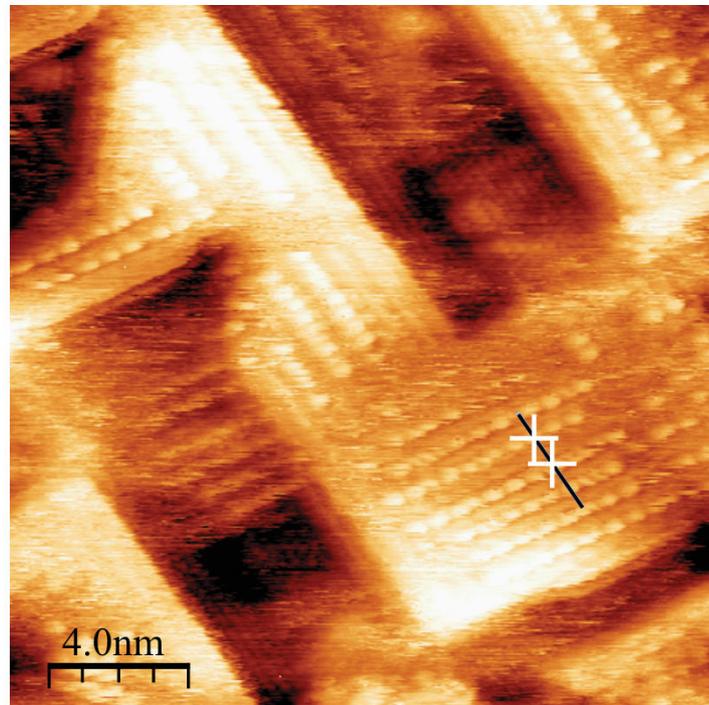


Abbildung 5.55: STM-Scan der über Tempern oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), $I_T = 1,100\text{nA}$, $U_T = 478,2\text{mV}$

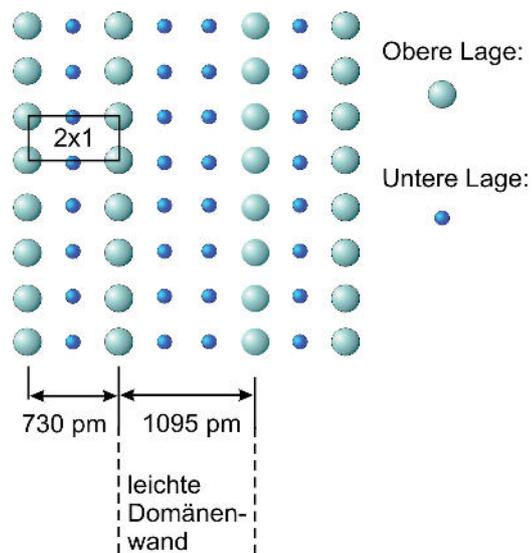


Abbildung 5.56: Modell der (2x1)-Überstruktur der Eisenoxidschicht

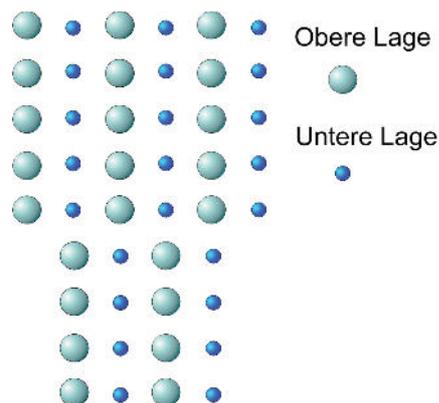


Abbildung 5.57: 2. Variante vorkommender Domänengrenzen der (2x1)-Rekonstruktion der Eisenoxidschichten

Generell treten zwei Varianten von Anti-Phasen-Domänen auf (siehe Abbildung 5.56 und Abbildung 5.57). Das Modell in Abbildung 5.56 ist aus den Messungen in Abbildung 5.55 entstanden. Die Abmessungen ergeben, dass eine nicht phasengleiche (2x1)-Reihe meist um ca. 25%-50% elongiert ansetzt. Die Domänengrenze besteht dabei aus einer leichten Domänenwand. Dabei muss die nächste Folgereihe nicht erneut um diesen Abstand versetzt sein, sondern kann auch wieder mit dem vorigen (2x1)-Maß fortsetzen.

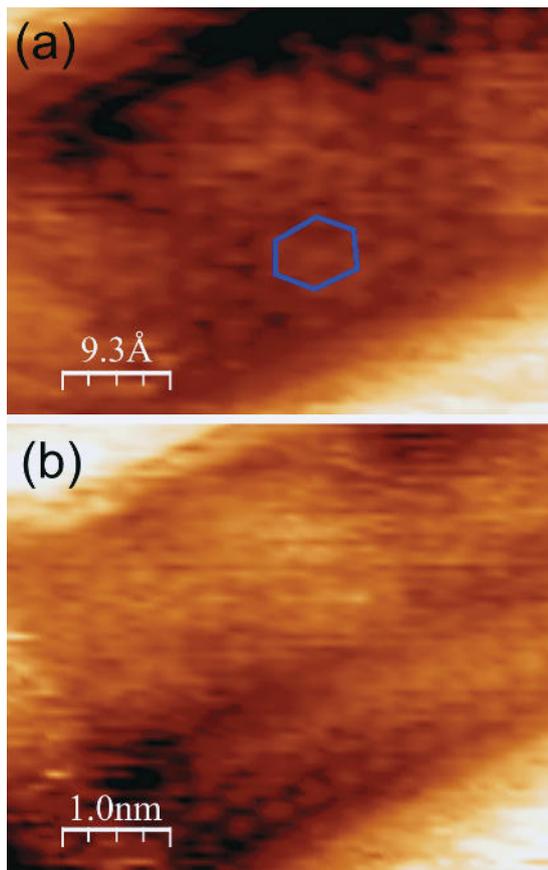


Abbildung 5.58: Hexagonale Einheitszellen tiefer liegender, durch Tempern oxidierter Eisenschichten ($I_T = 1,090nA$, $U_T = 478,2mV$)

Die von den reaktiv hergestellten Schichten bekannten hexagonalen Eisenoxidoberflächen gibt es auch bei dieser Probe. In Abbildung 5.58 ist ein Scan eines Grabens vorgenommen worden, in dem sich eine hexagonale Lage über verclusterten Strukturen ausgebildet hat.

5.3.3 Eisenoxid auf Ag(001), 3 ML, $f = 150\text{Hz}$

Die Aufdampfzeit dieser Schicht betrug $t = 38\text{s}$ (Rate: $\frac{3,95\text{Hz}}{\text{s}} \hat{=} \frac{0,079\text{ML}}{\text{s}}$). Der Herstellungsvorgang erfolgte analog zu der 2 ML-Probe aus Abschnitt 5.3.2.

Abbildung 5.62 zeigt eine ähnliche Dichte von Eiseninseln wie die 2ML-Probe ($n_x = 0,039 \frac{1}{\text{nm}^2}$), die Insel- bzw. Lagenhöhe beträgt hier jedoch im Schnitt 3-4 ML.

Die Keimbildung ist bei dieser Schicht abgeschlossen. Die Dichte an Clustern lässt aufgrund von zunehmender Koaleszenz bereits nach (vgl. Abbildung 5.59).

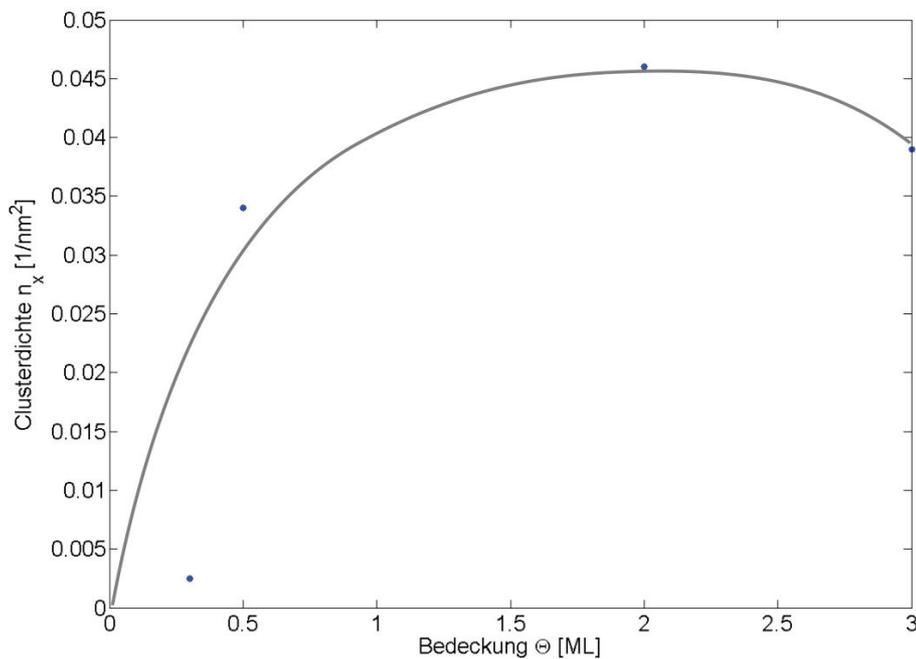


Abbildung 5.59: Clusterdichte von Fe auf Ag(001) in Abhängigkeit der Bedeckung

Die LEED-Bilder dieser Schicht nach dem Tempervorgang in Sauerstoff in Abbildung 5.60 und Abbildung 5.61 zeigen qualitativ ähnliche Merkmale wie die der 2ML-Schicht. Auch hier sind die Streaks der (2x1)-Überstruktur in [01]- und [10]-Richtung des Substrats zu sehen.

Bei $E = 97\text{eV}$ erkennt man schon eine große Ähnlichkeit zu einer quasi-hexagonalen Struktur. Dass die Reflexe bei gleicher Energie im Vergleich zur 2ML-Schicht (Abbildung 5.50 und Abbildung 5.51) um wenige Grad rotiert sind, liegt an einer zwischenzeitlichen Neujustierung der Kamera hinter dem LEED-Schirm.

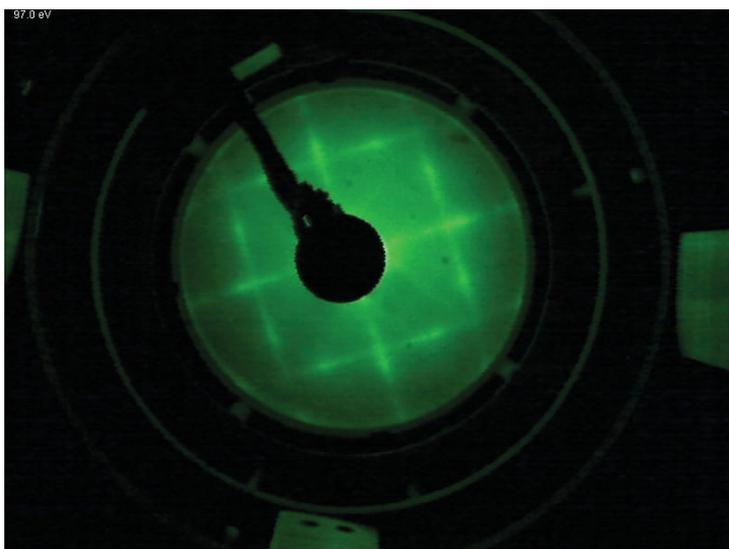


Abbildung 5.60: LEED-Bild der durch Tempern oxidierten 150Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97\text{eV}$

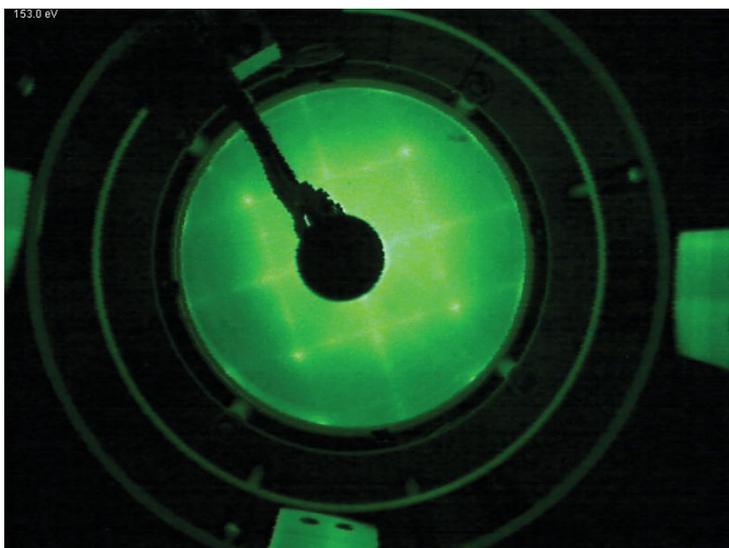


Abbildung 5.61: LEED-Bild der durch Tempern oxidierten 150Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153\text{eV}$

Der Nachweis dieser Rekonstruktion auf den Eisenoxidinseln per STM ist bei dieser Schicht leider nicht gelungen. Die Scans erreichen nicht atomare Auflösung (siehe Abbildung 5.63).

Erkennbar ist hier allerdings gut, dass unter der obersten Lage an verzweigten und durch Gräben getrennte Oxidflächen mindestens eine bis zu zwei weitere Lagen eben solcher ausgebreitet sind, bevor die „Grund-Clusterung“ der untersten Lage aufgrund wahrscheinlich noch unoxidierten Eisens beginnt.

Genauer betrachtet, teilen sich die mittleren ein bis zwei Zwischenlagen sowohl in flächiges Eisenoxid als auch in gröberer Clusterung auf. Dies führt zu der Vermutung einer unvollständigen Oxidation aufgrund der Menge übereinanderwachsender Eisencluster. Die Höhenposition, ab der eine Oxidation stattfindet, greift in unterschiedlichen Lagen.

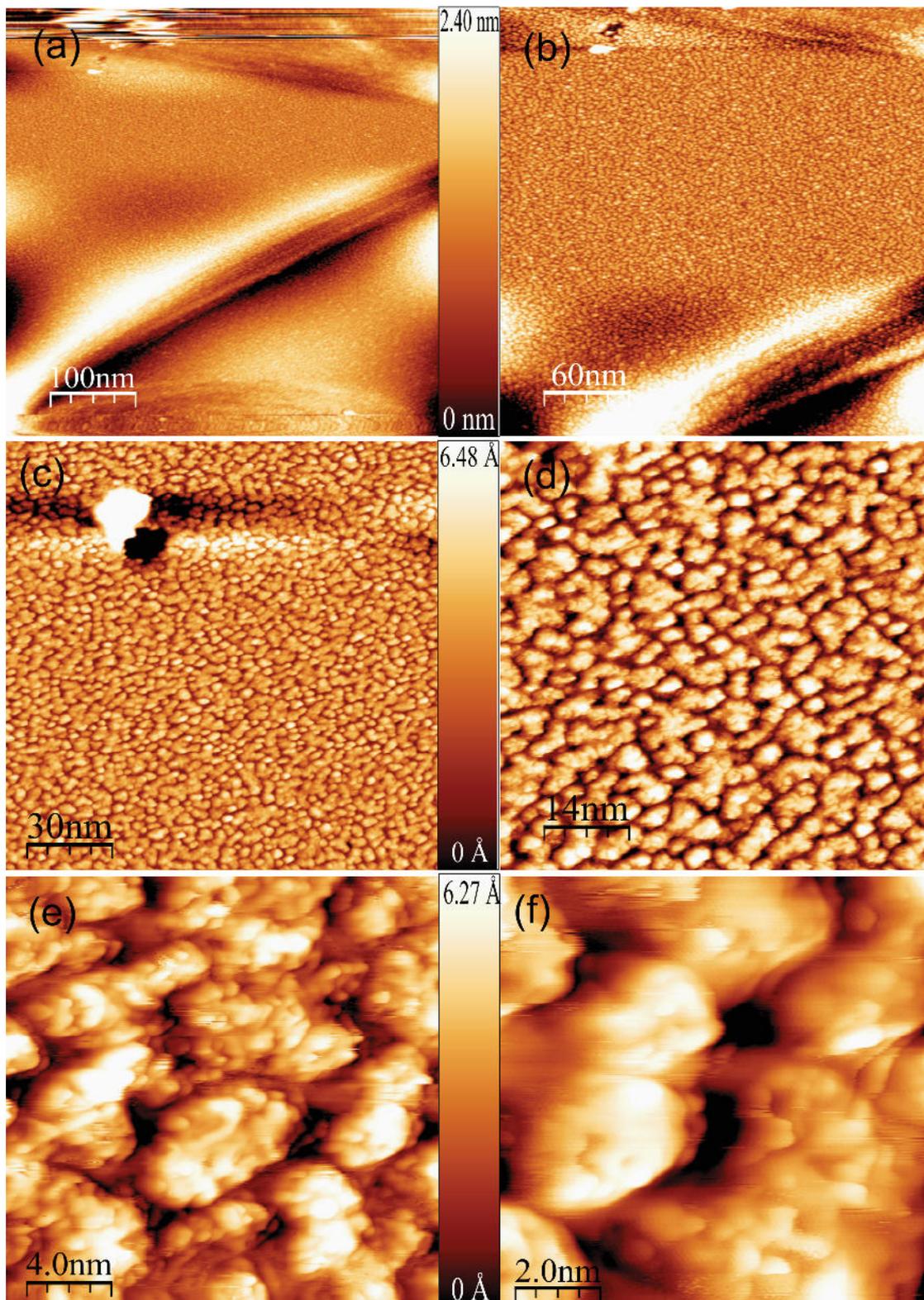


Abbildung 5.62: STM-Scan der 150Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,080\text{ nA}$, $U_T = 939,6\text{ mV}$, (b) $I_T = 1,230\text{ nA}$, $U_T = 939,6\text{ mV}$, (c) $I_T = 1,270\text{ nA}$, $U_T = 883,8\text{ mV}$, (d) $I_T = 1,100\text{ nA}$, $U_T = 883,8\text{ mV}$, (e) $I_T = 1,150\text{ nA}$, $U_T = 1164,9\text{ mV}$, (f) $I_T = 1,040\text{ nA}$, $U_T = 540,8\text{ mV}$

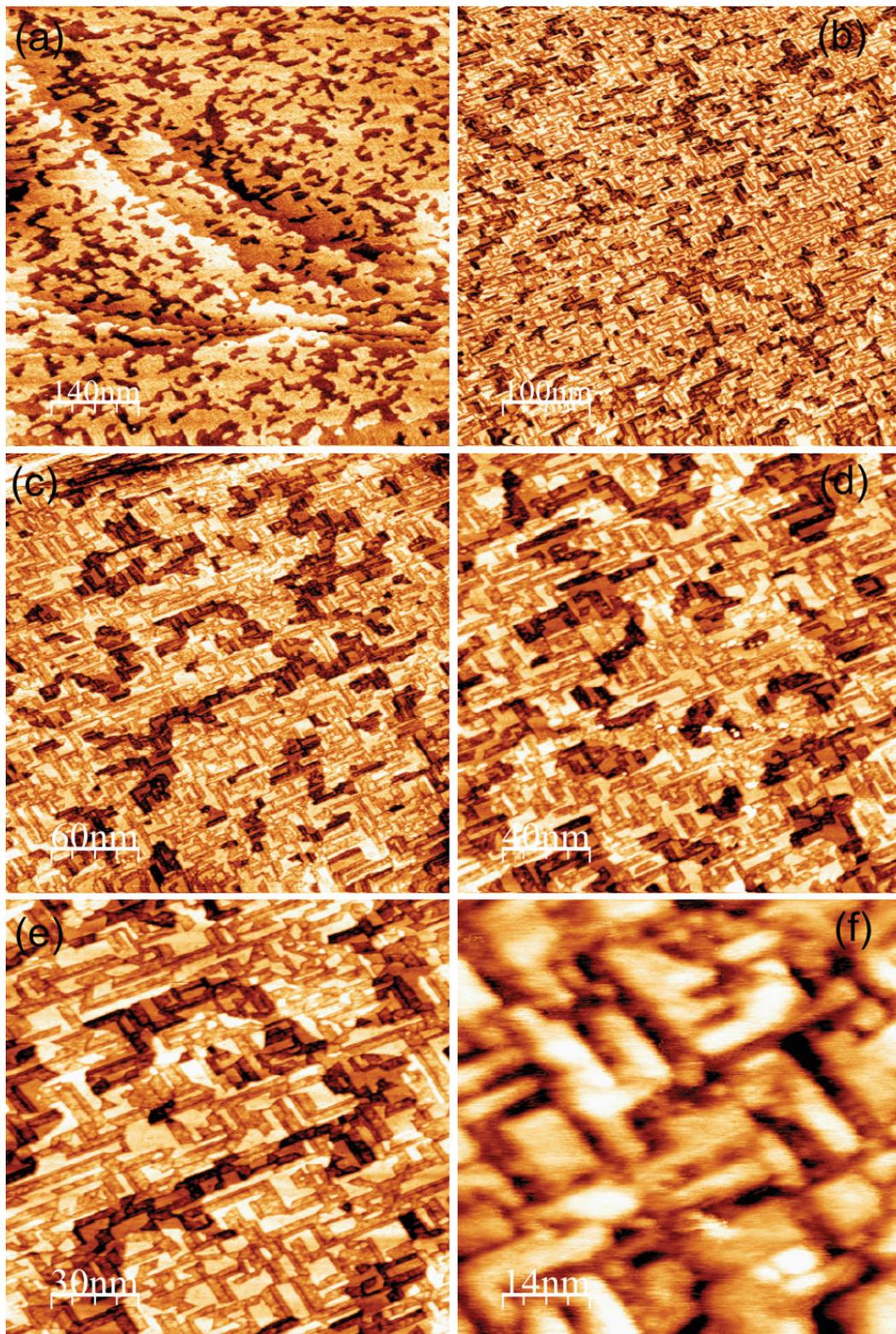


Abbildung 5.63: STM-Scan der durch Tempern oxidierten 150Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,450nA$, $U_T = 1238,7mV$, (b) $I_T = 1,480nA$, $U_T = 1095,6mV$, (c) $I_T = 1,490nA$, $U_T = 1201,2mV$, (d) $I_T = 1,380nA$, $U_T = 939,6mV$, (e) $I_T = 1,340nA$, $U_T = 1201,2mV$, (f) $I_T = 1,180nA$, $U_T = 493,2mV$

Die Form der Gräben ist nicht mehr so wohl definiert entlang der [01]- oder [10]-Richtung wie bei Schichten mit geringerer Bedeckung. Sie sind nun stärker „ausgefranst“ und erstrecken sich über größere, zusammenhängende Flächen.

In tieferen Lagen und in Bereichen, in denen Cluster eingeschlossen werden, sieht man Gräben, die die charakteristische Form von denen der 2ML-Schicht haben (vgl. Abbildung 5.63).

Auch die Breite der Trenches hat zugenommen. Sie kann nun bis zu 100 nm betragen.

5.3.4 Eisenoxid auf Ag(001), 0,5 ML, $f = 25\text{Hz}$

Diese Schicht wurde mit einer Rate von $\frac{4,2\text{Hz}}{s} \hat{=} \frac{0,083\text{ML}}{s}$ in $t = 6\text{s}$ aufgedampft. Die Bedeckung beträgt ca. 0,5 ML. Stellenweise überwiegen im Verhältnis zwar freie Flächen des Substrats gegenüber Flächen, die durch Eisencluster belegt werden, deren Höhe beträgt aber im Mittel 1 bis 2 ML.

Die Clusterdichte ist mit ($n_x = 0,034 \frac{1}{\text{nm}^2}$) nicht viel geringer als die der 2ML- und 3ML-Schicht, obwohl viele Lücken und unbedeckte Flächen des Substrats zu sehen sind. Die Cluster, die hier vorkommen, sind aber alle eigenständige Gebilde und nicht aggregiert bzw. aneinandergeschlossen, wie es zu höheren Bedeckungen der Fall ist (vgl. Abbildung 5.59).

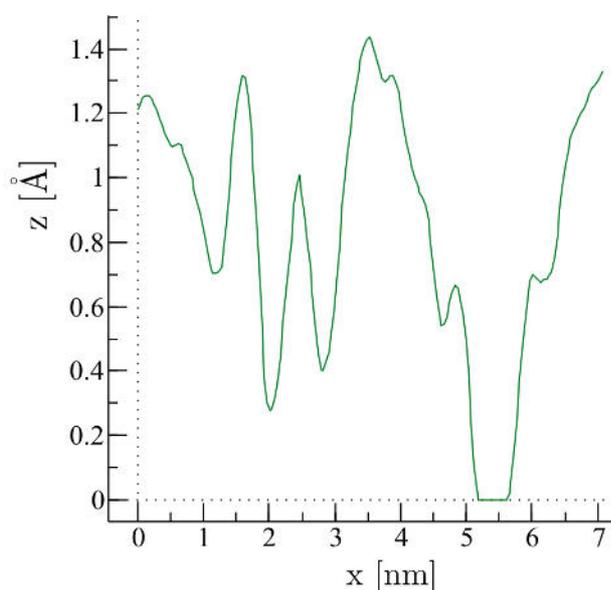


Abbildung 5.64: Linescan aus Abbildung 5.65 (d)

Abbildung 5.65 zeigt die Oberfläche der 0,5 ML-Eisenschicht. Im Teilbild (c) und (d) befinden sich sowohl höhere Cluster als auch Vertiefungen, die wie Einschlüsse aussehen. Da das Substrat zuvor solche Fehlstellen nicht aufwies und der Bedampfungsvorgang bei Raumtemperatur stattfand, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um Eisen handelt.

Die meisten Cluster mit entsprechender Höhe werden wie gewohnt abgebildet. Die Stellen, die wie Vertiefungen oder Löcher aussehen, beschränken sich auf nur ca. 2 nm Durchmesser. Wahrscheinlich kommt es bei dieser Abbildung zum Einen zu einer durch die Topographie dominierten (konstituierte Cluster) und zum Anderen einer elektronisch dominierten (Keimansätze) Kontrastgebung.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich an diesen Stellen Ag-Atome umstrukturieren und so für diese Art von Defekten sorgen. Dagegen spricht allerdings, dass die Eisenschicht bei Raumtem-

peratur aufgebracht wurde und normalerweise ein entsprechender Energieaufwand nötig ist, um Ag-Atome aus ihren gebundenen Kristallplätzen zu lösen.

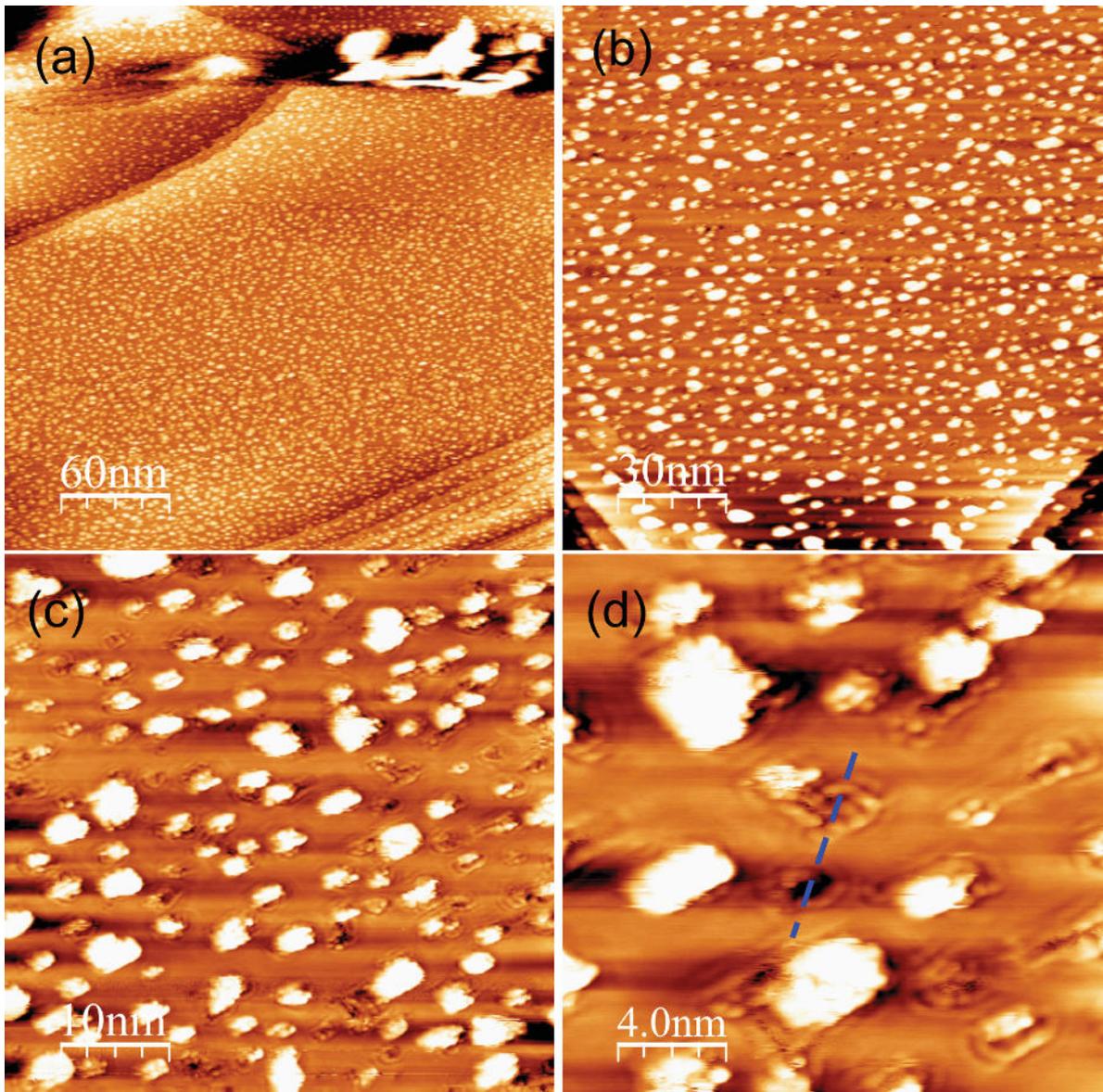


Abbildung 5.65: STM-Scan der 25Hz-Eisenschicht (ca. 0,5 ML) auf Ag(001), (a) $I_T = 1,380\text{ nA}$, $U_T = 939,6\text{ mV}$, (b) $I_T = 1,170\text{ nA}$, $U_T = 2024,2\text{ mV}$, (c) $I_T = 1,180\text{ nA}$, $U_T = 1962,9\text{ mV}$, (d) $I_T = 1,180\text{ nA}$, $U_T = 1962,9\text{ mV}$, Linescan aus (d) in Abbildung 5.64

Ein Linescan über diese Einschlüsse ist in Abbildung 5.64 vorgenommen worden. Die Erhebungen um die Löcher bzw. teils wellenartigen Strukturen betragen $1,4\text{ \AA}$.

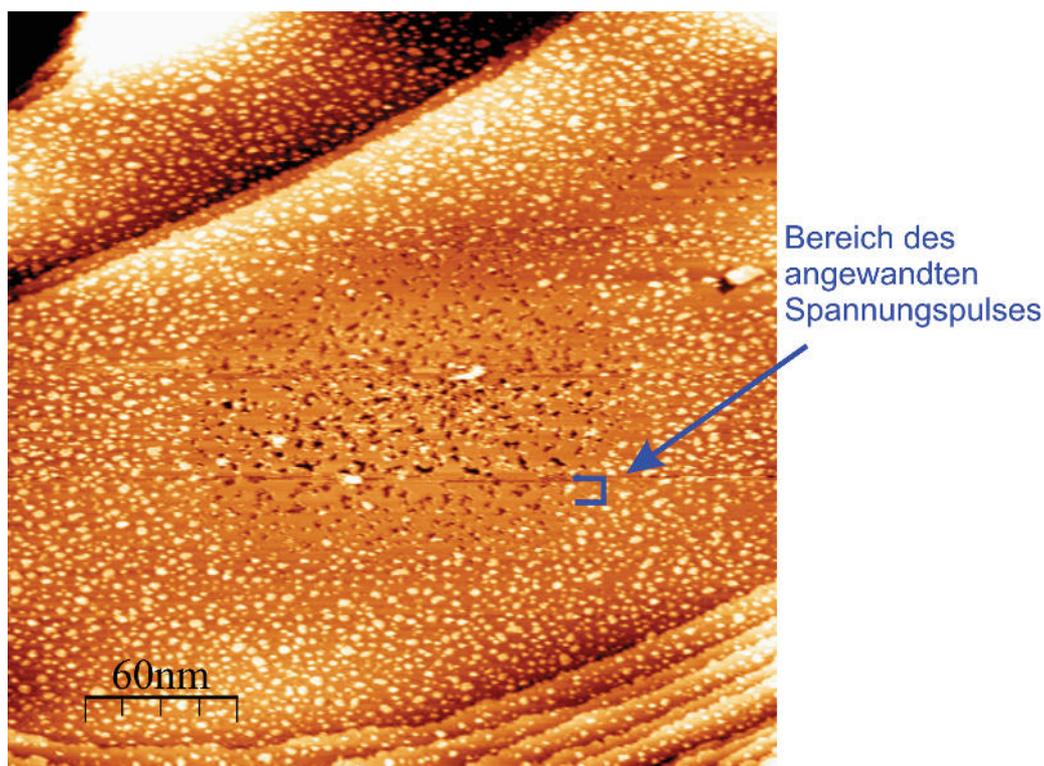


Abbildung 5.66: Beeinflussung der Oberfläche und Kontraständerung des Scans durch kurze Spannungvariation auf $U_T = 10V$. Vorher und nachher folgende Konfiguration: $I_T = 1,410nA$, $U_T = 883,8mV$

Wie sich ein kurzer Spannungspuls der Spitze auf die Oberfläche auswirkt, zeigt Abbildung 5.66. Der Scan läuft über eine Fläche von $300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$. In der Mitte des Bildes ist zuvor über eine Fläche von $150\text{ nm} \times 150\text{ nm}$ gescannt, kurzzeitig ($t < 1s$, ca. 5 Scanlines) die Spannung auf $U_T = 10V$ erhöht und anschließend mit $U_T = 883,8mV$ weitergescannt worden.

Der Kontrast des Bildes sah vorher überall gleich, wie an den Randbereichen, aus. Über der ausgewählten Fläche scheinen nun die meisten Eisencluster im Substrat versunken zu sein. Neben Verwischungen in der Abbildung des Scans sind zusätzlich die Cluster verschoben bzw. neu assembliert. Die sichtliche Verschiebung bzw. Neuordnung der Oberflächeatome spricht ebenso für eine Veränderung der Konstellation der an der Spitze anhaftenden Atome.

Dieses Phänomen kann jedoch nicht alleine mit einer veränderten Spitzenbeschaffenheit erklärt werden wie beispielsweise der veränderte Kontrast in Scan 5.26, bei dem mit unveränderten Parametern gemessen wurde.

Da hier im nachfolgenden Scan die Veränderung des zuvor gescannten Bereichs immer noch sichtbar ist, während zuvor nicht erreichte Randbereiche mit einem anderen Kontrast abgebildet werden, hat sich eine anhaltende Veränderung in der Schicht selbst ergeben. Möglicherweise haben Feldeffekte eine Positionsverschiebung der Atome oder eine Veränderung der Bindungsverhältnisse in der Schicht induziert.

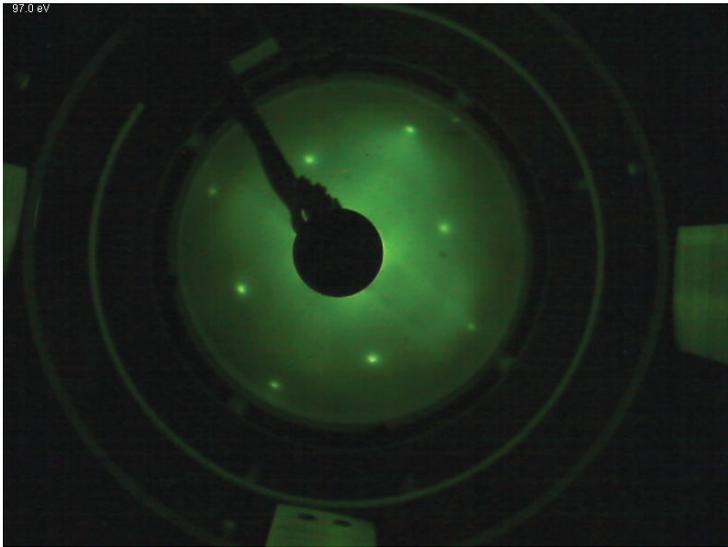


Abbildung 5.67: LEED-Bild der 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97\text{eV}$

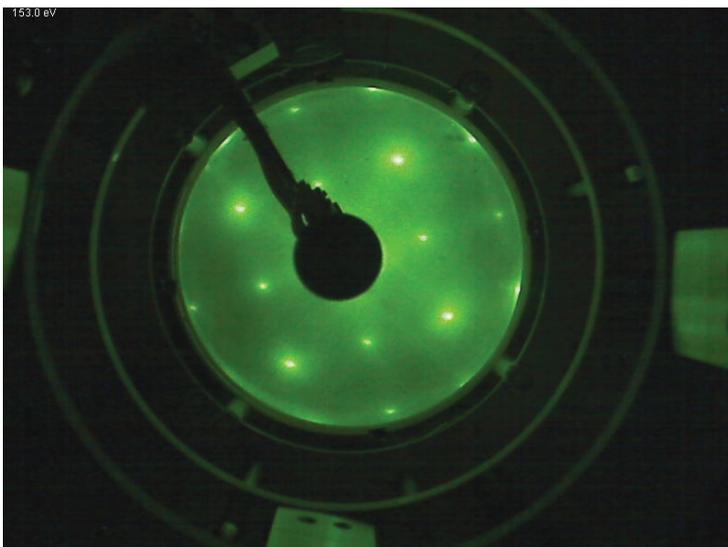


Abbildung 5.68: LEED-Bild der 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153\text{eV}$

Die LEED-Bilder 5.67 und 5.68 zeigen relativ scharfe Reflexe. Aufgrund der geringen Bedeckung ist davon auszugehen, dass es sich hier um Reflexe des Substrats handelt. Andererseits scheinen die Eisencluster keinen besonderen Einfluss in Form einer Unordnung auf das Beugungsbild auszuüben.

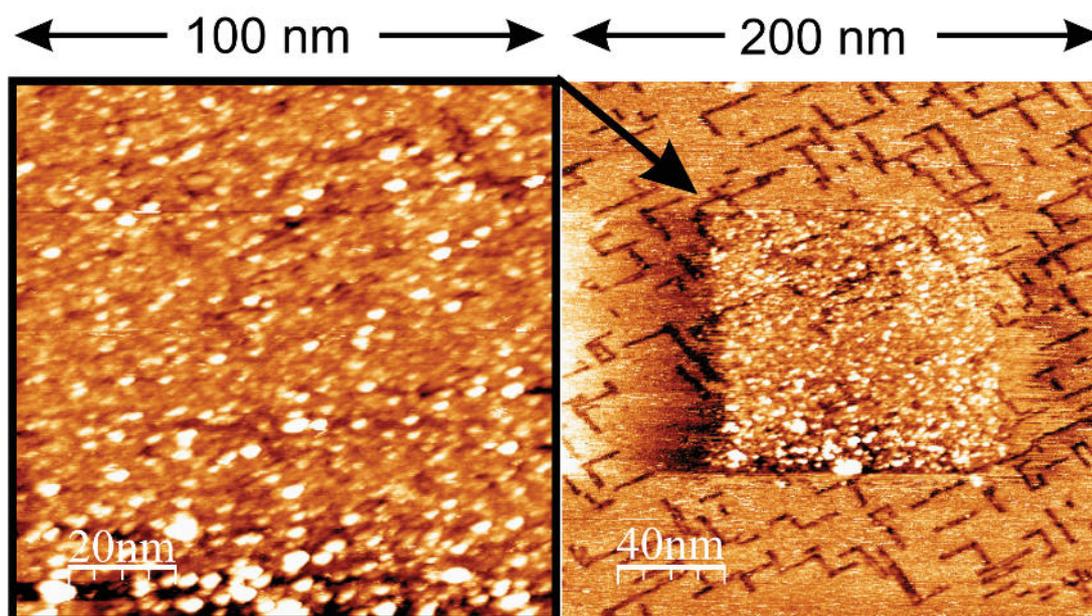


Abbildung 5.69: Beeinflussung der Oberfläche und Kontraständerung des Scans durch Spannungsinvertierung (negative Tunnelspannung an der Spitze, $U_T = -999,1\text{mV}$). Anschließend folgende Konfiguration: $I_T = 1,470\text{nA}$, $U_T = 999,1\text{mV}$

Ein ähnliches Phänomen der Schichtmanipulation durch die Spitze ist auch in Abbildung 5.69 für die oxidierte Schicht zu sehen. Hier ist noch deutlicher die Sogwirkung der Spitze zu erkennen. Der linke Bildausschnitt entspricht der $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ -Fläche im Zentrum des rechten Scans und wurde mit negativer Tunnelspannung ($U_T = -999,1\text{mV}$) an der Spitze durchfahren. Interessanterweise ist genau ein quadratisches „Päckchen“ angesammelter Adsorbat- und/oder Fremdatome in der Form des vorherigen Scans auf der Oberfläche abgelegt. Da der Eisenoxidfilm unter dem „Päckchen“ angesammelter Adatome immer noch unzerstört erkennbar ist und zu wenig freie Oberflächenatome zur Verfügung standen, um sich derart anzusammeln, liegt die Vermutung nahe, dass hier Eisenatome aus den Clustern unter der Oxidschicht an die Oberfläche geholt wurden.

Nach dem Oxidationsvorgang bilden sich bei dieser Schicht weit ausgebreitete Eisenoxidflächen (siehe Abbildung 5.70). Die maximale Breite der Trenches rückt auf 3 nm zusammen. Sie treten bei dieser geringen Bedeckung seltener auf als bei den dickeren Schichten und trennen die Flächen des Oxids nicht so verwinkelt. Auch bestehen die Kantenwinkel hier hauptsächlich aus 90° -Winkeln, falls die Gräben überhaupt über Eck laufen.

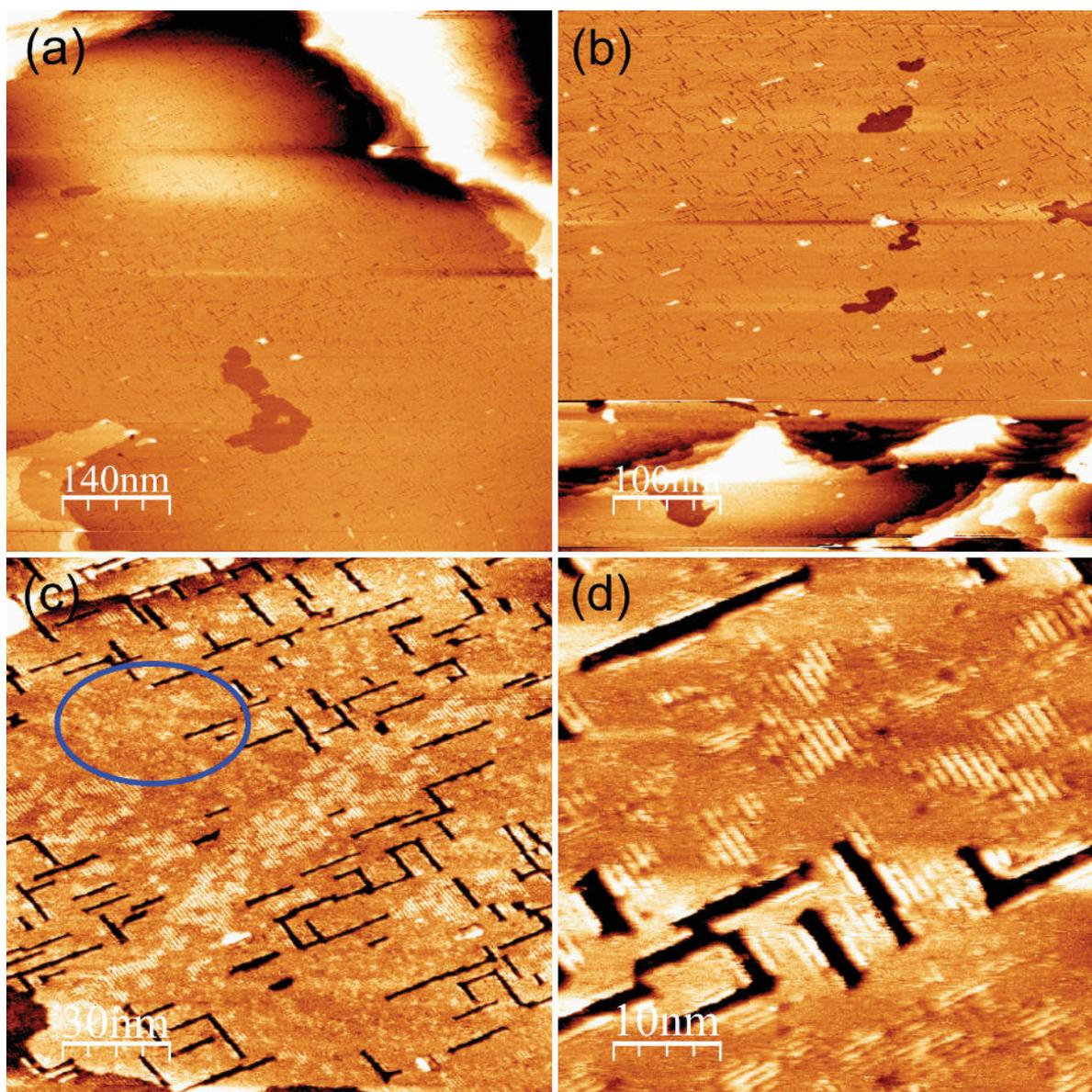


Abbildung 5.70: STM-Scan der durch Nachtempern oxidierten 25Hz-Eisenschicht (ca. 0,5 ML) auf Ag(001), (a) $I_T = 1,630\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, (b) $I_T = 1,520\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, (c) $I_T = 1,110\text{nA}$, $U_T = 758,1\text{mV}$, (d) $I_T = 1,230\text{nA}$, $U_T = 939,6\text{mV}$

Auf dem Oxid bildet sich bei dieser geringen Bedeckung ebenfalls eine (2x1)-Überstruktur entlang beider Haupt-Richtungen des Substrats (zu sehen in Abbildung 5.70). Der Abstand der (2x1)-Reihen beträgt hier $(1 \pm 0,1)$ nm. Bei der 2 ML-Schicht war dieser bei ca. 7 Å. Die Abweichung resultiert möglicherweise aus der nicht ganz optimalen Schärfe der Scans der 0,5ML-Schicht bei kleineren Scanbereichen (50 nm x 50 nm). Andererseits treten hier die in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Anhäufungen (im Falle einer hauptsächlich topographisch dominierten Abbildung) bzw. Atome (im Falle einer elektronisch dominierten Abbildung) entlang der (2x1)-

Rekonstruktion in etwas größerer Form auf (8 \AA Breite zu 6 \AA Breite).

Ebenfalls anzufügen ist, dass diese hier eher fleckenweise, zumindest des Scans nach zu urteilen, vorkommen. So gibt es Stellen der Oberflächenrekonstruktion, die nur aus feineren (2×1)-Reihen mit einer Breite von 6 \AA , wie bei der 2ML-Schicht, bestehen (blaue Markierung in Abbildung 5.70).

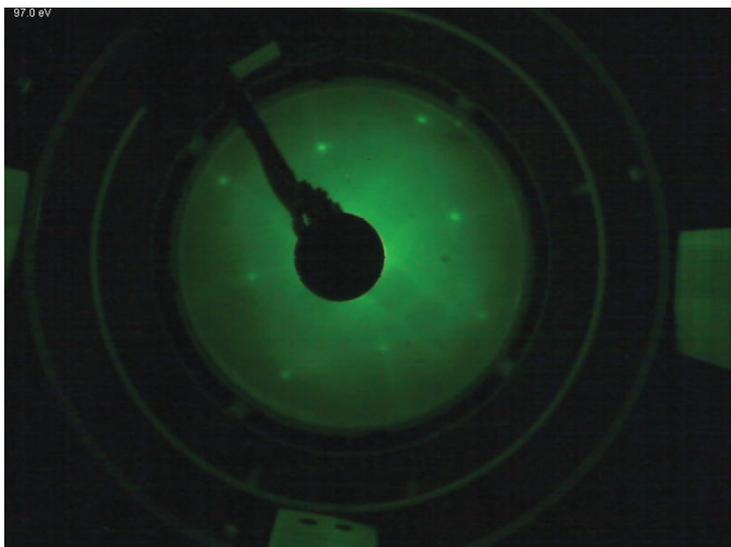


Abbildung 5.71: LEED-Bild der durch Tempern oxidierten 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$

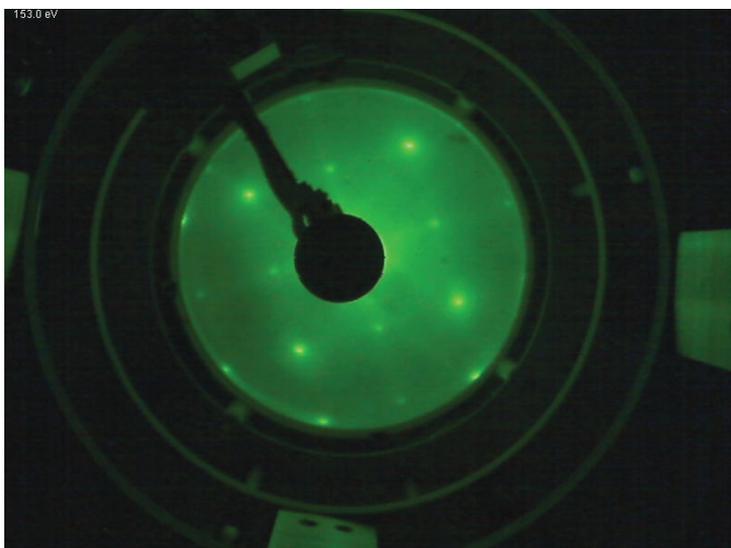


Abbildung 5.72: LEED-Bild der durch Tempern oxidierten 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$

Die Beugungsbilder in Abbildung 5.71 und Abbildung 5.72 der durch Nachtempern erzeugten Oxidation lassen auch bei dieser geringen Bedeckung von ca. einer $\frac{3}{4}$ ML nach der Oxidation Streifen der (2×1)-Struktur erkennen. Sie sind hier aber sowohl für $E = 97eV$ als auch $E = 153eV$ sehr viel schwächer als bei den dickeren Schichten.

Die Reflexe des Substrats kommen hier stattdessen deutlicher zum Vorschein.

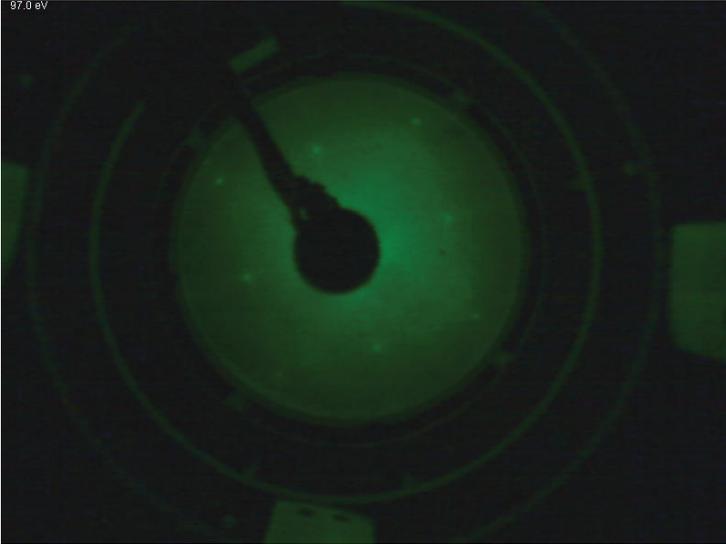


Abbildung 5.73: LEED-Bild der für $t = 1h$ erneut in $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar bei $T = 300^\circ C$ getemperten 25Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$

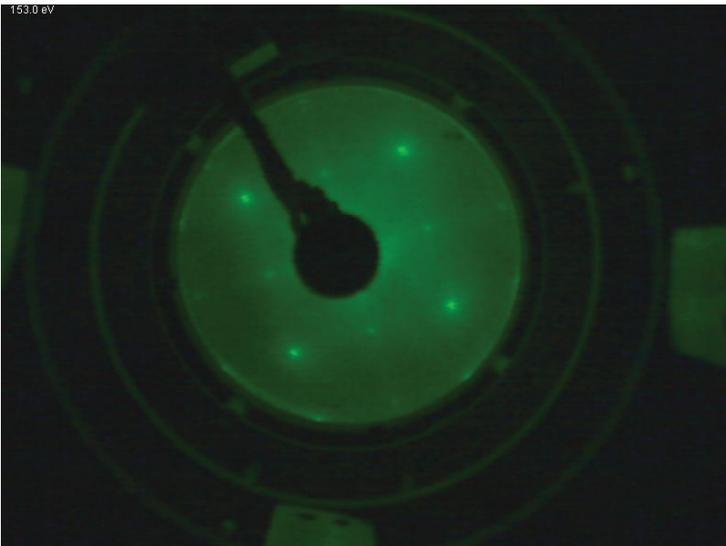


Abbildung 5.74: LEED-Bild der für $t = 1h$ erneut in $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar bei $T = 300^\circ C$ getemperten 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$

Nach der Oxidation und Analyse dieser Schicht wurde sie einem erneuten Tempervorgang bei $T = 300^\circ C$ und $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar für $t = 2h$ unterzogen, um eine entsprechend weitere Auswirkung der Oxidation auf Trenches und Rekonstruktion zu untersuchen.

Hierbei sind die LEED-Bilder (Abbildung 5.73 und Abbildung 5.74) nahezu identisch mit denen vor dem erneuten Tempervorgang. Die Streaks der (2x1)-Überstruktur und die Substrat-Reflexe sind allerdings in der Intensität vermindert.

Auch wenn sich die Oberfläche durch das erneute Tempern nicht markant verändert hat, sind doch zwei Auswirkungen festzustellen:

Die planaren Oxid-Flächen sind nun durchsetzt mit Einschlüssen bzw. Vertiefungen von im Durchschnitt 4 nm Durchmesser und 1,4 Å Tiefe. Sie reichen aber nicht so tief wie die Trenches (2 Å - 2,5 Å). Möglicherweise ist an diesen Stellen doch Silber an die Oberfläche segregiert.

Es könnte sich auch um Defekte handeln, die durch Verspannungen verursacht wurden durch das erneute Heizen des Oxidfilms.

Es scheint, dass die Anhäufungen bzw. Atome der (2x1)-Überstruktur über Diffusion zum Teil koalesziert und zum Teil in die Schicht diffundiert sind. Es gibt stellenweise intensive, lückenlose Flecken von eben dieser Rekonstruktion. Über andere weite Bereiche ist von dieser Form nichts zu sehen außer planarer Flächen mit Einschlüssen (siehe Abbildung 5.75).

Die relativ zu den planaren Flächen bis zu 1,4 Å hohen Rekonstruktionsflecken sind teilweise aufgerissen, allerdings ohne deren Struktur zu stören (siehe Abbildung 5.75 (c)).

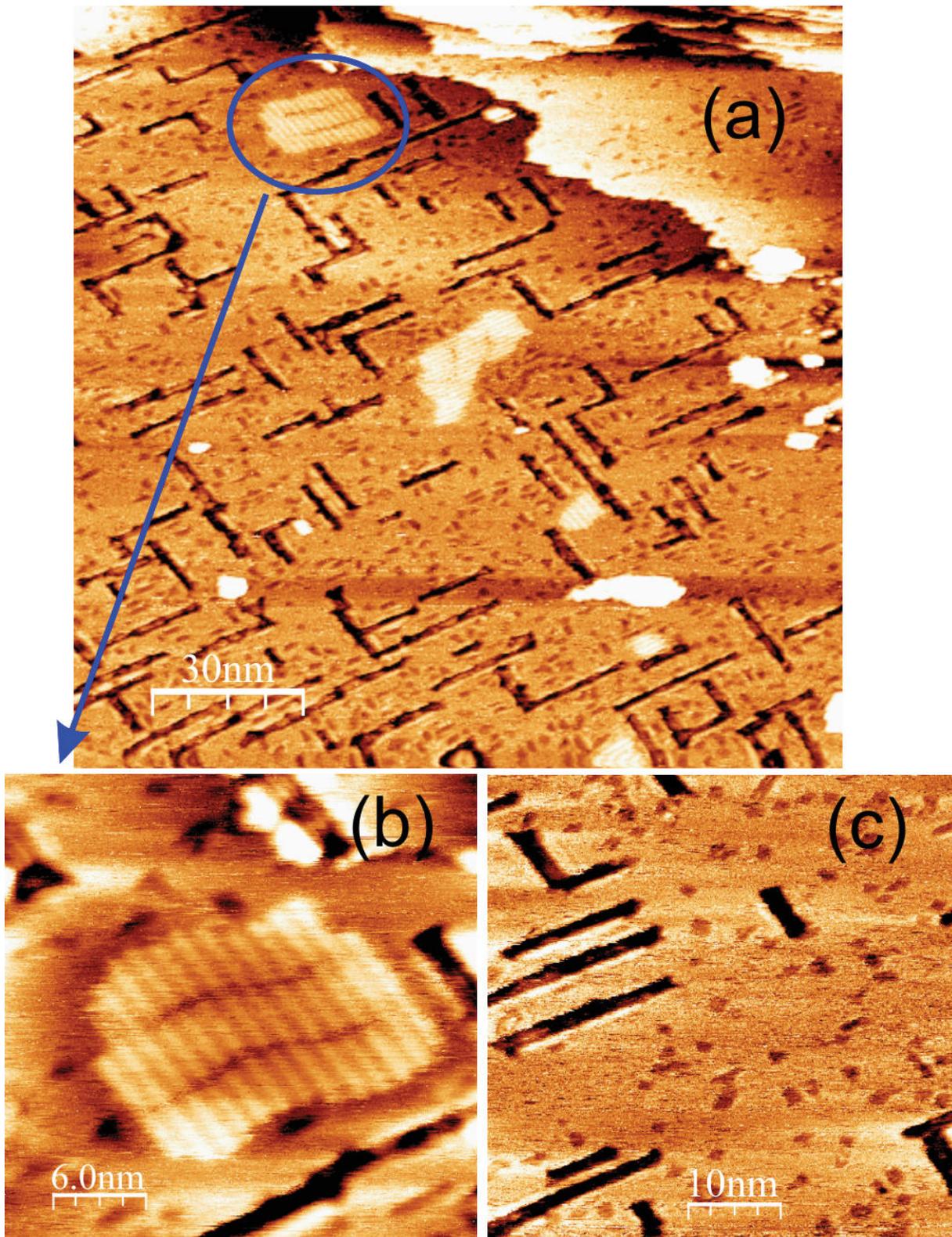


Abbildung 5.75: STM-Scan der erneut getemperten 25Hz-Eisenoxidschicht (ca. $\frac{3}{4}$ ML) auf Ag(001), (a) $I_T = 1,270nA$, $U_T = 968,9mV$, (b) $I_T = 1,230nA$, $U_T = 831,0mV$, (c) $I_T = 1,180nA$, $U_T = 856,9mV$

5.3.5 Eisenoxid auf Ag(001), $f = 3Hz$

Diese Schicht wurde in nur $t = 1s$ aufgedampft. Dabei wurde der Schutter nur kurz zur Seite geschwenkt, um das Substrat minimal mit Eisen zu bestreuen. Geklärt werden sollte hierdurch das Oxidationsverhalten dieser ultradünnen Schicht.

Alle anderen nachgetemperten und auf diese Weise oxidierten Schichten bilden aus der vorherigen Clusterstruktur planare Flächen, die durch wenige nm enge Gräben nach der Oxidation getrennt werden. Dieser Schicht steht nun so wenig Material zur Verfügung, dass nach Beobachtungen und Überlegungen aus den anderen Schichten sich keine eng zusammengedrängten Gräben ausbilden können dürften, wenn es sich bei den planaren Flächen um Eisenoxid handelt.

In Abbildung 5.76 ist der STM-Scan der 3Hz-Eisenschicht zu sehen. Das Substrat ist nur geringfügig mit Eisen bedeckt.

Bei dieser geringen Bedeckung ist wie bei der in Abschnitt 5.3.4 beschriebenen 0,5-ML-Schicht eine Mischung aus Clustern, die wie Vertiefungen abgebildet werden, und Klümpchen als topographische Erhöhung zu sehen.

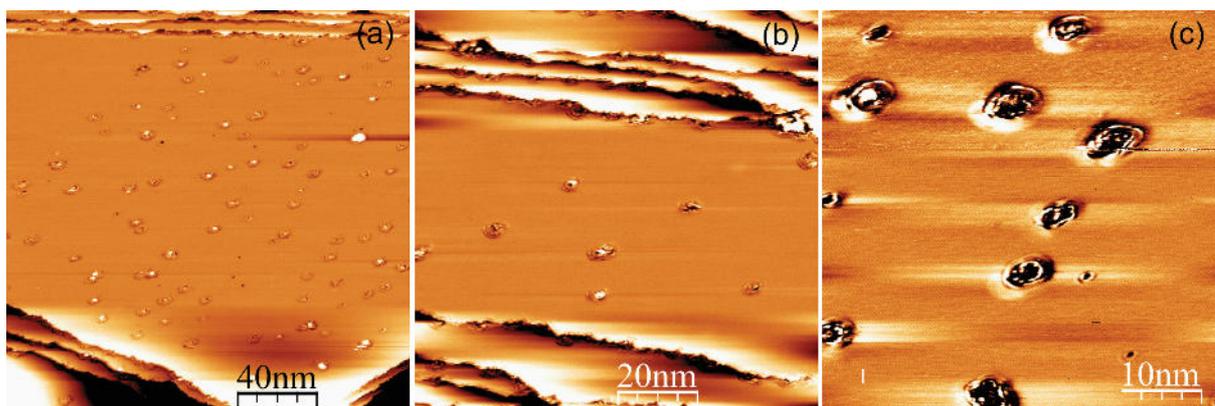


Abbildung 5.76: STM-Scan der in $t = 1s$ aufgedampften 3Hz-Eisenschicht auf Ag(001) (a) $I_T = 1,260nA$, $U_T = 968,9mV$, (b) $I_T = 1,320nA$, $U_T = 1129,8mV$, (c) $I_T = 1,170nA$, $U_T = 968,9mV$

Nach dem Tempervorgang sind auch bei dieser Schicht ca. 3 nm breite Gräben in [01]- und [10]-Richtung des Substrats zu sehen, die eine ansonsten geschlossene Schicht auftrennen. Auf dieser Schicht, die zu rau ist, um reines Silber zu sein (siehe Linescan 5.77), sind vereinzelt Cluster zu sehen, die mengenmäßig dem zuvor aufgebrauchten Eisen entsprechen. Auch diese Cluster sind aufgespalten durch ca. 2 nm - 3 nm breite Gräben (siehe Abbildung 5.78).

Es stellt sich die Frage, was beim Oxidationsprozess mit den atomar glatten Silberterrassen passiert ist. Beim Aufdampfen bei Raumtemperatur ist zu wenig Material auf die Oberfläche

gelangt, als dass dieses ein coating layer über die kompletten Silberterrassen bilden könnte. Die Kombination aus Erwärmung auf $T = 300^\circ\text{C}$ und Oxidation hat zu dieser Form geführt, unbeachtet des Eisenfilms.

Bei dieser Schicht führte ein Umpolen der Tunnelspannung (Spitze auf negativer Spannung, Tunneln in unbesetzte Zustände) zu keinen brauchbaren Scans. Es folgten komplett verrauschte Bilder.

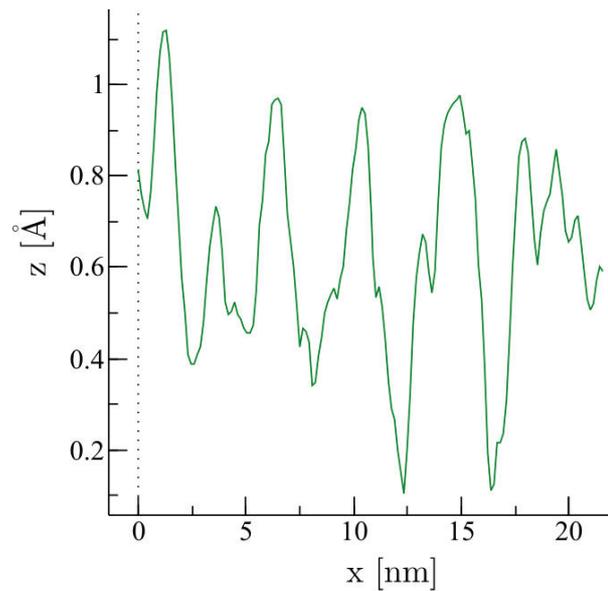


Abbildung 5.77: Linescan über eine Silberterrasse der durch Tempern oxidierten 3Hz-Eisenschicht auf Ag(001)

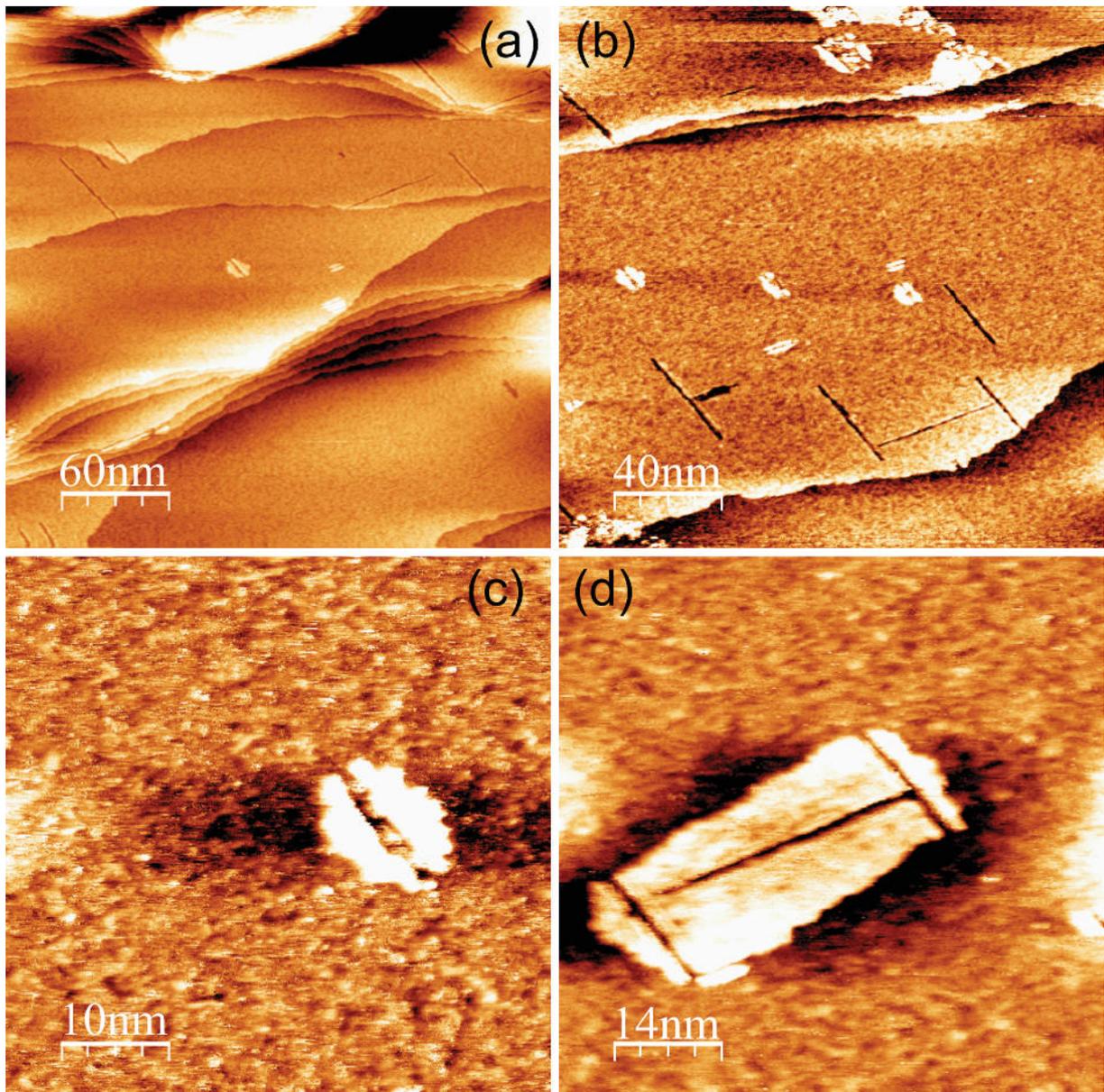


Abbildung 5.78: STM-Scan der durch Tempern oxidierten 3Hz-Eisenschicht auf Ag(001) (a) $I_T = 1,420nA$, $U_T = 1062,3mV$, (b) $I_T = 1,300nA$, $U_T = 939,6mV$, (c) $I_T = 1,160nA$, $U_T = 999,1mV$, (d) $I_T = 1,190nA$, $U_T = 806,0mV$

6 Diskussion

6.1 Reaktiv hergestellte Eisenoxidfilme

Das Gitter der reaktiv aufgebracht Eisenoxidfilme bildet für alle Schichtdicken eine quasi-hexagonale Symmetrie mit undulierten Inseln in zwei Domänen aus.

Die LEED-Bilder zeigen, dass die hexagonale Struktur des FeO(111) nicht an die Position der Silberatome gepint ist. Dies weist daraufhin, dass der Eisenoxidfilm in nur schwacher Wechselwirkung mit dem Substrat steht, entspannt und nicht pseudomorph aufwächst.

Unterstrichen wird diese Beobachtung durch eine Variation des Orientierungswinkels der Undulation, was dafür spricht, dass der Film auf dem Substrat „schwimmt“ bzw. mit nur geringer Kopplung auf ihm liegt.

Die Gitterfehlpassungen der quasi-hexagonalen Eisenoxid-Oberflächen sind mit ca. 10% relativ groß. Eine Deckung der Atomreihen von Adsorbat und Substrat wäre nur mit erhöhtem Energieaufwand in Form von Verspannungen möglich, welcher durch die Bindung zwischen Silber-Atomen und Eisenoxid-Ionen entstehen müsste. Diese Kopplung ist aber eher schwach und wird hauptsächlich durch VAN-DER-WAALS-Kräfte geleistet, so dass es zu diesem verdrehten bzw. verschobenen Aufwachsen zwischen Substrat- und Adsorbatreihen kommt.

Ein die Undulationen überlagerndes Moiré-Pattern kann teilweise auch beobachtet werden. Es entsteht durch eine zusätzliche Verdrehung bzw. Winkelvariation des Adsorbatgitters.

Dafür, dass es sich bei diesen Eisenoxidschichten mit quasi-hexagonaler Oberflächeneinheit zelle um FeO(111) handelt, spricht ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 zwischen Eisen und Sauerstoff aus den XPS-Spektren.

Zudem haben andere Auswertungen ergeben (BRUNS [25]), dass ein Fe²⁺-Spektrum (Referenzspektrum eines FeO-Films) sich gut mit dem hier vorgenommenen deckt, was die Positionen des Fe 2p_{3/2}- und Fe 2p_{1/2}-Signals betrifft. Ebenso enthalten die Spektren der in dieser Arbeit analysierten Schichten wie das Referenzspektrum einen Satelliten des Fe 2p_{3/2}-Peaks.

Ein weiterer Anhaltspunkt, dass sich hier FeO(111)-Schichten bilden, ist, dass in den Beugungsbildern keine Zwischenreflexe relativ zu denen des Silbersubstrats entstehen. Eisenoxide höherer Oxidationsstufe wie Fe₃O₄ oder Fe₂O₃ ließen aufgrund ihrer doppelt so großen Einheitszellengröße eine (2x2)-Struktur erwarten, falls sie gemäß fcc-Struktur aufwachsen und die Sauerstoffatome geordnet ihre Gitterplätze einnehmen würden.

Häufig treten pro Scan unterschiedliche, teils sogar invertierte Kontraste für Inseln, die mutmaßlich aus demselben Material bestehen, auf. Die naheliegendste Vermutung für diese Phänomene ist eine Veränderung der Spitzenbeschaffenheit, da dies oft während eines Scans ohne Veränderung der Tunnelspannung oder des Tunnelstroms geschieht. Unterstützt wird diese These

dadurch, dass manchmal mehrere, komplette Scan-Zeilen die Oberfläche in konsistenten Kontrastverhältnissen abbilden und im gleichen Scan dies bei anderen, konsekutiven Scan-Zeilen verschieden zu den vorherigen ist.

Liegen dem Kontrast nach Inseln unterhalb der Substratoberfläche, ist die Ursache nicht in der Topographie, sondern in veränderten Tunnelbedingungen zu suchen. Eine Vermutung ist, dass hier das Substrat unterhalb des Adsorbats abgebildet wird, da nach aktuellen Bedingungen aus dem Eisenoxid nicht getunnelt werden kann. Dunkler als der Rest des unbedeckten Substrats erscheinen diese Flächen aufgrund einer Abschirmung der austretenden Elektronen durch das Eisenoxid.

Offen bleibt, warum dies nur stellenweise passiert, wie eine Veränderung bzw. Aggregation anhaftender Atome an der Spitze dies beeinflusst und welche Stoffe hierfür ursächlich sind. Metallische Atome dürften an einer Veränderung der Tunnelbedingung nicht beteiligt sein, vielmehr Isolatoren bzw. Dielektrika. Sie könnten der Spitze durch ihre Umsäumung ein Band-Gap geben. Ein Modell derart veränderter Tunnelbedingungen ist in Abbildung 6.1 angefügt. Hier tunneln bei einer sauberen Spitze Elektronen aus dem Eisenoxid, bei einer Spitze mit anhaftenden, isolierenden Fremdatomen aus dem Silber.

Ferner könnten Aufladungseffekte auftreten, wenn die Spitze nicht mehr rein metallisch ist.

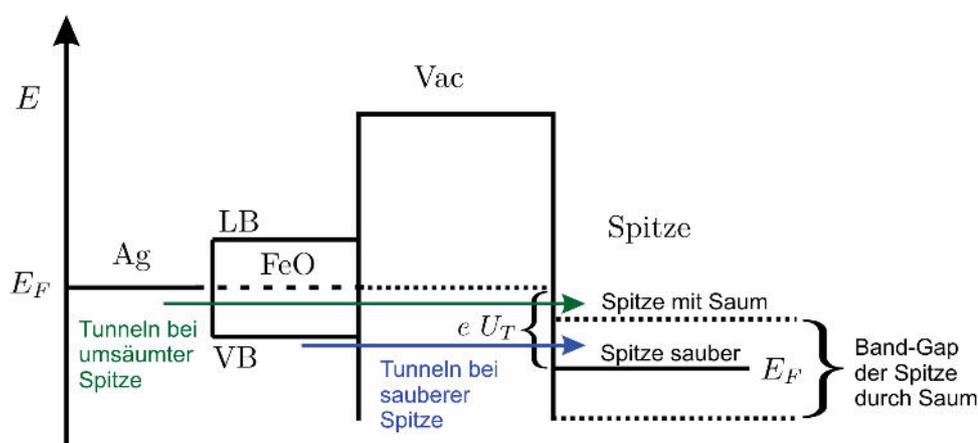


Abbildung 6.1: Modellhafte Beschreibung für den Wechsel von am Tunnelprozess beteiligte Niveaus bzw. Materialien aufgrund einer veränderten Spitzenbeschaffenheit

Häufig tritt dies bei einer Rasterung über grobe Strukturen mit nachziehenden Schlieren auf, was die Vermutung nahelegt, dass anhaftende (Adsorbat-)Atome für eine Veränderung der Tunnelbedingung verantwortlich sind. Ein Saum aus Eisenatomen an der Wolframspitze dürfte bei einer so entstehenden Leiter-Leiter-Kombination mit Fermi-Niveaus im Leitungsband keinen Unterschied machen (eine Kontaktspannung entsteht nicht, das Wolfram und Eisen dieselbe Austrittsarbeit von $\phi = 4,5\text{eV}$ besitzen). Anhaftende Sauerstoffatome hingegen oder jedes andere Dielektrikum

bzw. jeder andere Nicht-Leiter werden die elektronischen Zustände der ideal nur über ein Atom tunnelnden Spitze beeinflussen.

Neben unterschiedlichen Abbildungseffekten manipuliert die Tunnelspitze bei hohen Spannungen ($U_T > 7V$) nachhaltig die Oberfläche. So sind in Folgescans bei erweitertem Scanbereich verschobene Cluster, Kontrastinversionen oder Materialanhäufungen in dem zuletzt abgerasteren Bereich zu sehen.

6.2 Durch Nachtempern oxidierte Eisenfilme

Für alle Schichten tritt bei der nachträglichen Oxidation durch Tempern der Effekt auf, dass der verclusterte Untergrund mit einer planaren Schicht überzogen wird, die durch Gräben getrennt ist.

Bei der 3-ML-Schicht erkennt man, dass diese benetzenden Flächen mit zunehmender Bedeckung übereinanderwachsen und in oberster noch Cluster einschließen. Dies spricht für eine unvollständige Oxidation der Eisenschicht. Die aufgebrauchte Menge ist zu groß bzw. zu verclustert und übereinandergewachsen, dass der Oxidationsprozess noch nicht die komplette Umwandlung von Cluster (Eisen) in benetzenden Film (Eisenoxid) vollzogen hat. Die dünneren Schichten im Bereich von 1 ML sind dagegen schon ausgebreiteter und „clusterfreier“.

Wollte man also eine vollständigere Oxidation erreichen, müsste ein Stufenverfahren aus Bedampfen - Oxidieren - erneutem Bedampfen - erneutem Oxidieren angewandt werden.

Bei der 2ML-Schicht treten runde Gebilde mit einem Durchmesser von 6 \AA entlang der (2x1)-Rekonstruktion besonders deutlich in Erscheinung. Ein starkes Argument dafür, dass es sich hierbei tatsächlich um Atome bzw. eine Formation von Atomen handelt, die nur vergrößert abgebildet werden, ist, dass diese sehr konsistent rund und gleichmäßig groß vorliegen. Bei einem topographischen Feature, welches diese Strukturen als Anhäufungen oder Cluster interpretieren lassen würde, müssten Variationen in der Form auftreten. Die Gestalt ist aber immer nahezu identisch.

Es ist erkennbar, dass zu tieferen Lagen bzw. in den Gräben auch hexagonale Strukturen auftreten, vornehmlich über Clustern. Es scheint also so, als ob hier Mischschichten vorliegen, so dass beim Oxidationsvorgang durch Nachtempern vergleichbare Effekte zum reaktiven Herstellungsverfahren auftreten.

Eine offene Frage ist auch, warum die die Oxidflächen trennenden Gräben bei den Schichten mit $\Theta < 2 \text{ ML}$ alle ähnlich breit sind und dort nur wenig Varianz zu verzeichnen ist.

Geht man von einer unvollständigen Oxidation aus, da in den Gräben noch Cluster-Strukturen erkennbar sind, ist die Ursache möglicherweise genau hier zu finden. Ab einer gewissen Angriffsfläche muss eine Oxidation allein aus der statistischen Wahrscheinlichkeit wieder geschehen.

Unterstützen würde diese Begründung die Beobachtung, dass durchaus kleinere Trench-Breiten vorkommen, selten aber größere.

Erst bei höherer Bedeckung wie etwa bei der 3ML-Schicht wird die Aufteilung und Breite der Gräben willkürlicher. Hier wachsen bereits auch schon Oxidschichten übereinander.

Interessanterweise sind allerdings auch die wenigen Eisencluster der nur kurzzeitig bedampften ($f = 3Hz$) Schicht aufgespalten und es bilden sich Trenches auf Silberterrassen, die von Eisen nur kaum bedeckt sind. Dieser Umstand spricht gegen die oben angeführte Erklärung der Trench-Breiten.

7 Zusammenfassung

Bei $T = 300^\circ\text{C}$ in $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar reaktiv hergestellte Eisenoxidschichten auf Ag(001) bilden ausschließlich Inseln mit einer quasi-hexagonalen Oberflächeneinheitszelle. Diese FeO(111)-Inseln formen Undulationen mit einer Korrugationshöhe von $0,5 \text{ \AA}$. Sie sind für alle Schichtdicken gleich ausgeprägt, wenngleich die durchschnittliche Inselgröße mit höherer Bedeckung zunimmt und damit die Anzahl an Undulationsperioden pro Insel steigt.

Bringt man zunächst reines Eisen auf das Substrat bei Raumtemperatur auf, welches in Cluster-Strukturen aufwächst, und tempert diese Schichten in einer Sauerstoffatmosphäre von $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ bei $T = 300^\circ\text{C}$ für ca. $t = 1\text{h}$ nach, entstehen FeO(001)-Inseln, an deren Oberfläche sich eine (2x1)-Rekonstruktion bildet.

Diese Inseln sind im Gegensatz zu denen der reaktiv aufgebrauchten Schicht durch in der Breite sehr wohl definierte Gräben getrennt.

Auch bei dieser Schicht bilden sich quasi-hexagonale Strukturen, so dass sich durch das Nachtempern Mischschichten bilden. Sie beschränken sich aber ausschließlich auf die Zwischenräume der Gräben.

Entscheidend für das Wachstumsverhalten der nachgetemperten Eisenoxidschichten ist, den Sauerstoff schon bei Raumtemperatur ab Start der Temperaturrampe einzulassen. Leitet man auf diese Weise den Oxidationsprozess nicht bereits frühzeitig ein, kommt es zu Segregationseffekten des Silbers durch die Eisenschicht mit zunehmender Temperatur.

Ein erneutes Tempern der dünnen bereits nachträglich oxidierten $0,5 \text{ ML}$ -Eisenschichten für $t = 2\text{h}$ bei $T = 300^\circ\text{C}$ in $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar führte zu keinen bemerkenswerten Veränderungen, was für eine bereits vollständige Oxidation von Eisenschichten mit $\Theta \leq 0,5 \text{ ML}$ bei den vorgenommenen Konfigurationen des Tempervorgangs spricht.

Um die Ursache der Trenches zwischen den durch Nachtempern in Sauerstoff entstandenen FeO(001)-Inseln genauer zu ergründen, bieten sich eingehendere XPS-Untersuchungen der ultradünnen 3Hz -Eisenoxidschicht an.

Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die Klärung der Frage, was für eine Reaktion durch den Temperprozess auf bzw. mit den Silberterrassen geschieht und wieso sich auch dort Gräben ausbilden.

8 Anhang

8.1 Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der STM-Spitzen

Im Folgenden sind hier REM-Aufnahmen der verwendeten STM-Spitzen angehängt. Abbildung 8.1 bis 8.6 zeigen die zuletzt eingebaute und verwendete Wolfram-Spitze. Sie wurde in einer 5 molaren Kalilauge für ca. 5 Minuten geätzt.

Die Abbildungen 8.7 bis 8.11 zeigen eine bei der Annäherung abgeknickte STM-Spitze, die anschließend wegen mangelndem Auflösungsvermögens ausgebaut werden musste.

Gekniffene anstatt geätzte Spitzen wurden in dieser Arbeit nicht benutzt. In Abbildung 8.12 sowie in Abbildung 8.13 bis 8.15 sieht man den Grund dafür: Entweder sind sie wesentlich stumpfer (Enddurchmesser ca. μm -Größenordnung anstatt nm-Breiten wie bei geätzten Spitzen) geartet, wie Abbildung 8.12 beweist, oder ihre Ausfransungen am Spitzenende führen zu störenden Doppelspitzen (siehe Abbildung 8.15).

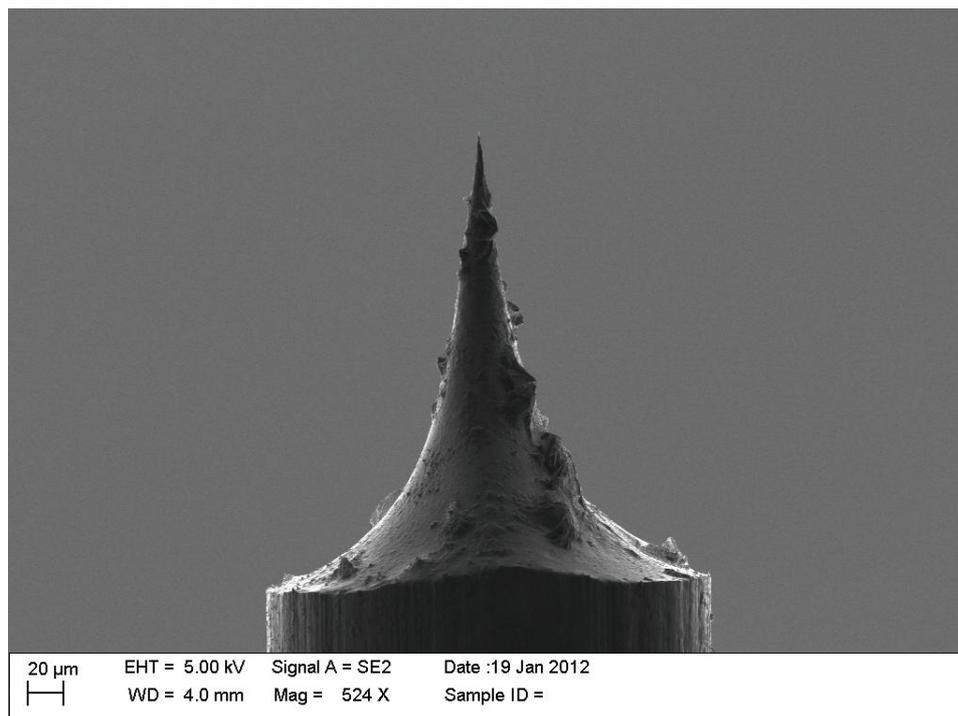


Abbildung 8.1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50\text{nm}$

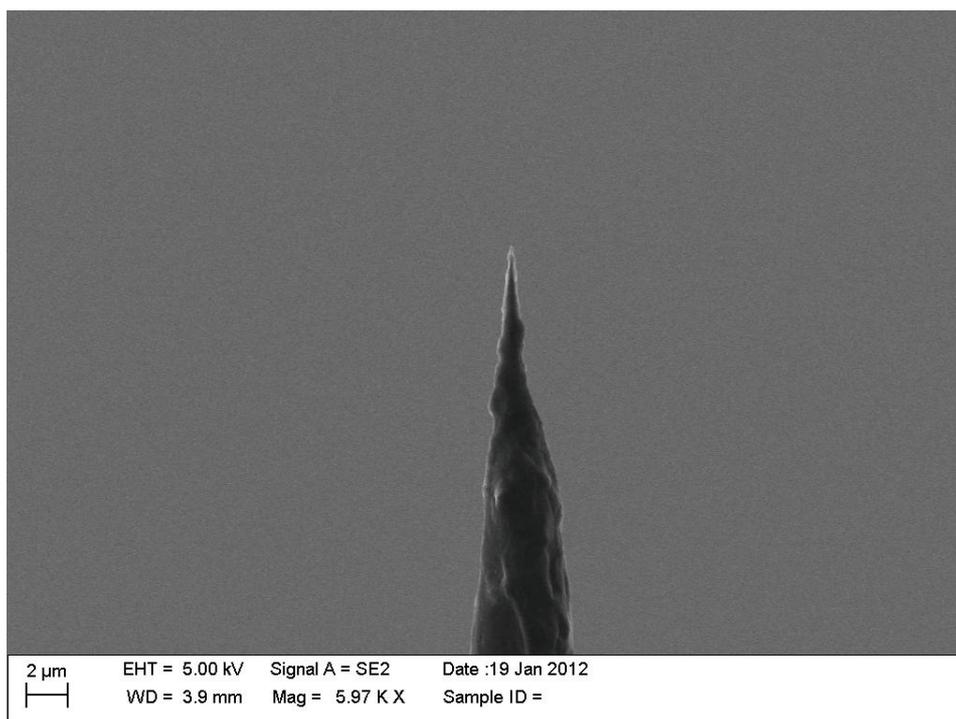


Abbildung 8.2: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$

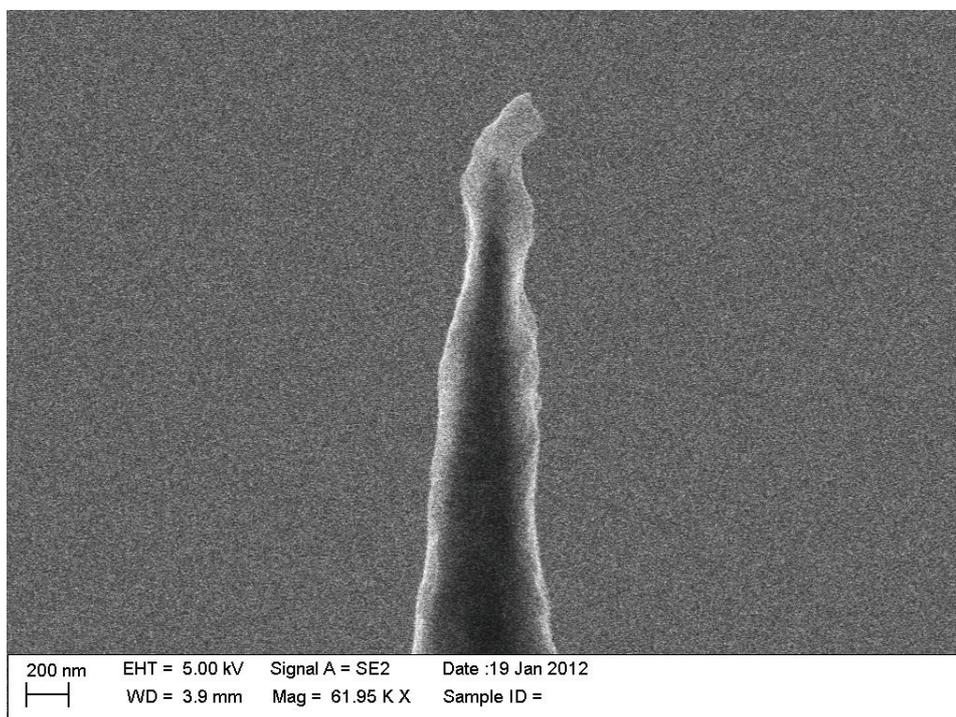


Abbildung 8.3: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$

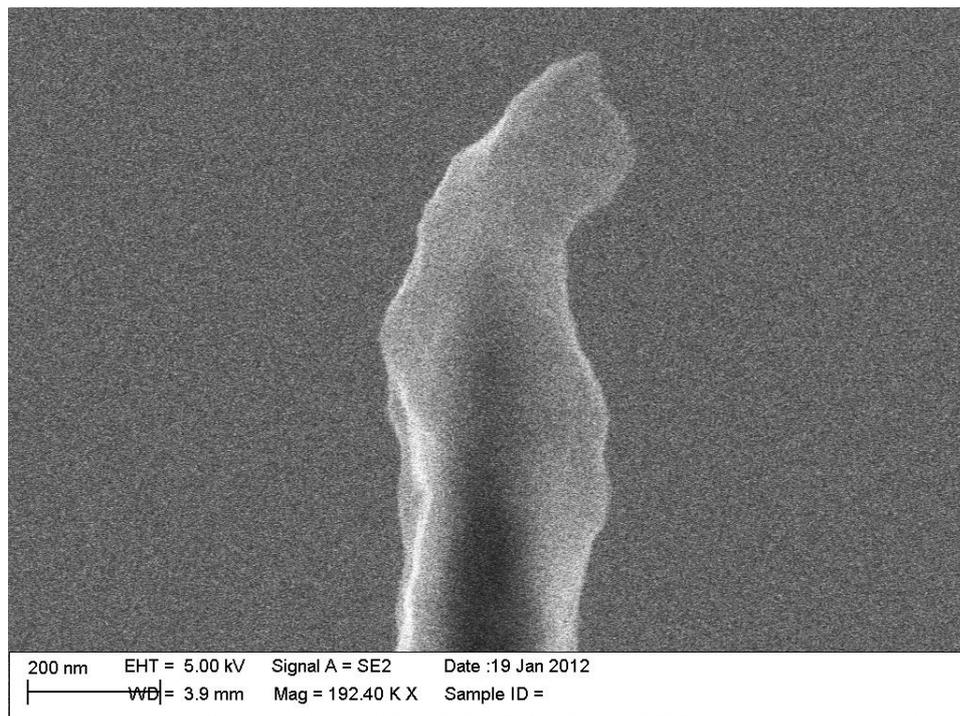


Abbildung 8.4: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50\text{nm}$

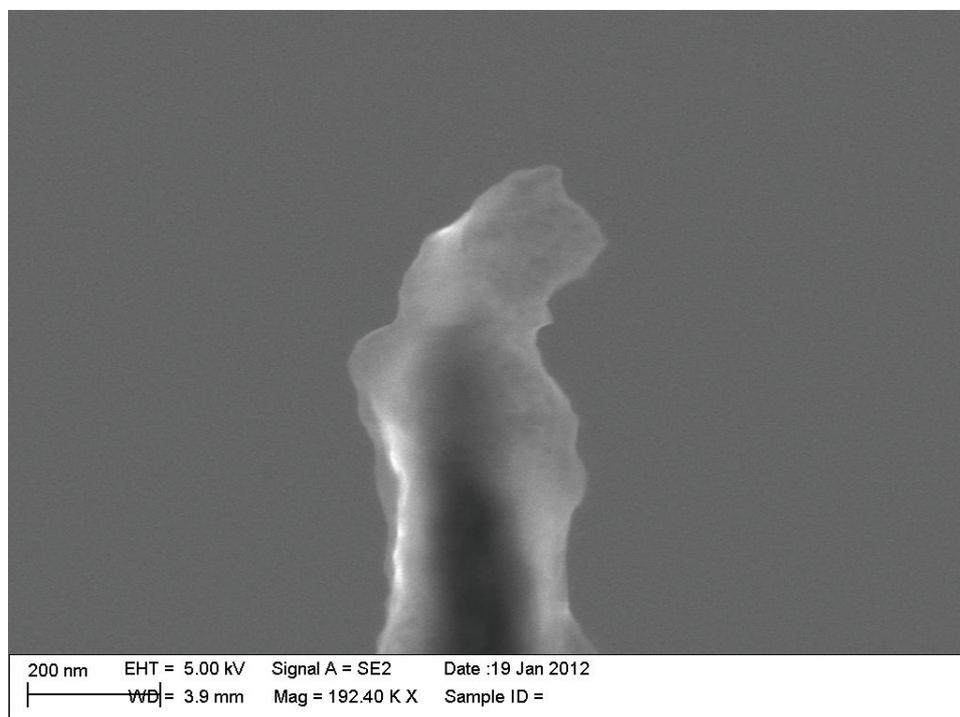


Abbildung 8.5: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50\text{nm}$

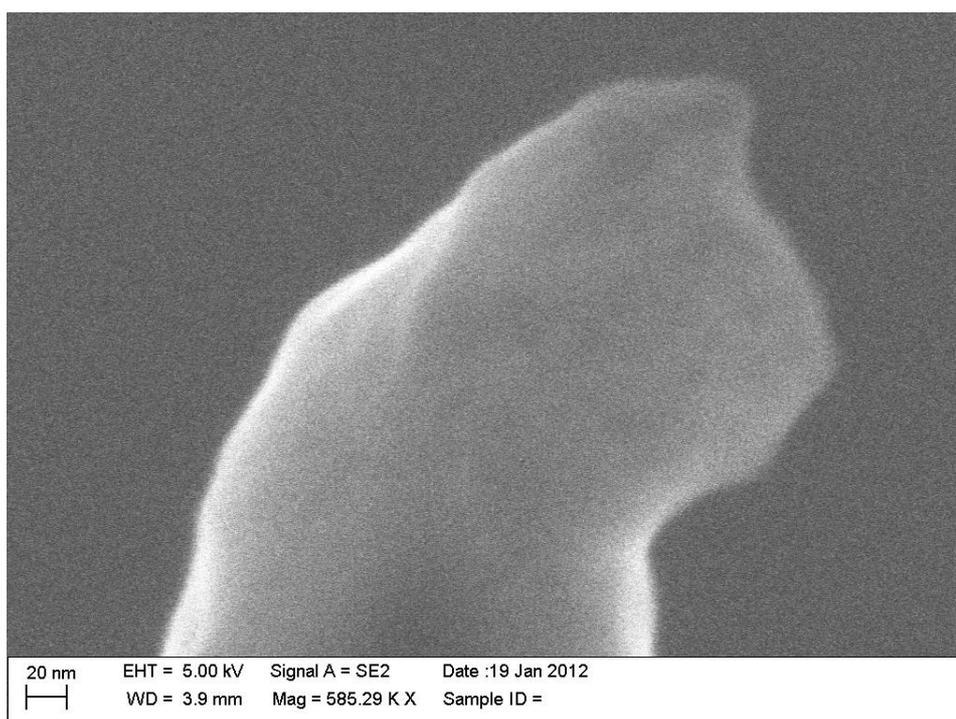


Abbildung 8.6: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$

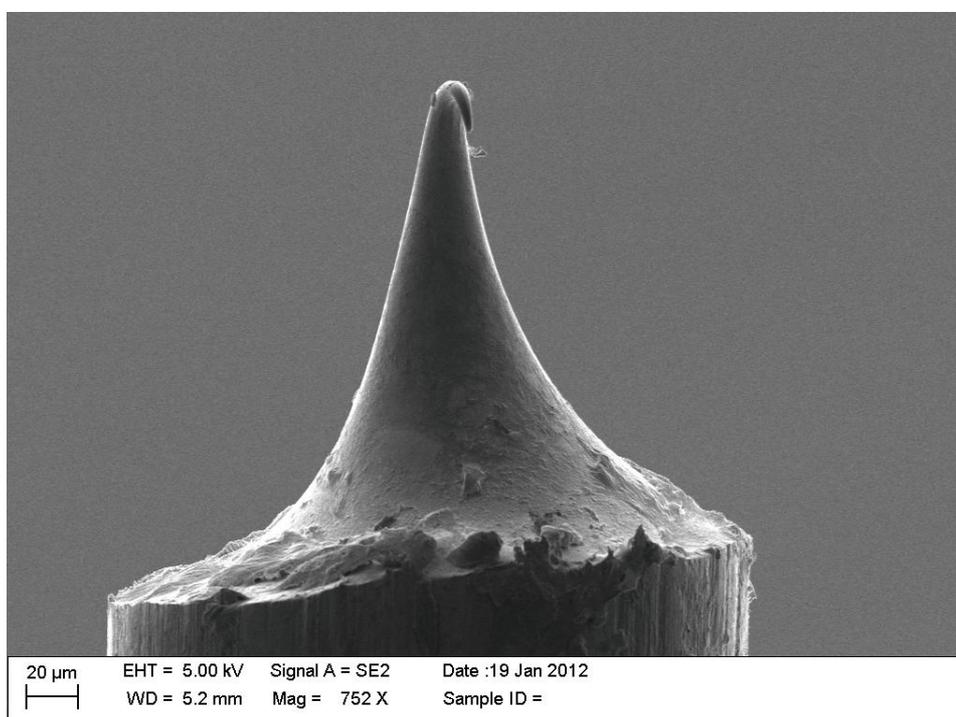


Abbildung 8.7: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgknickten STM-Spitze

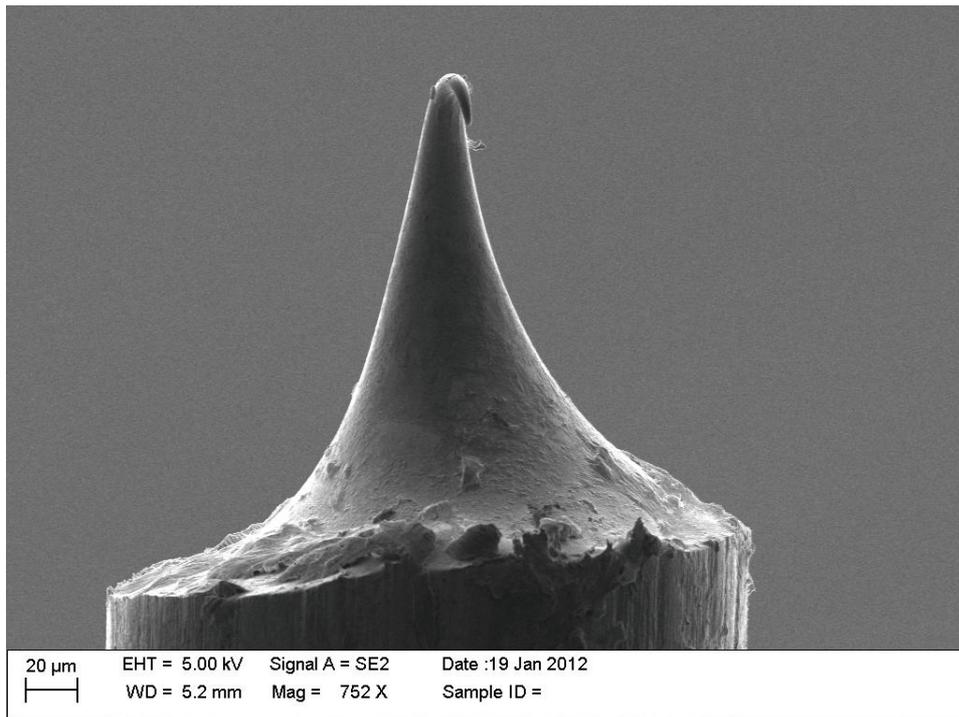


Abbildung 8.8: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgelenkten STM-Spitze

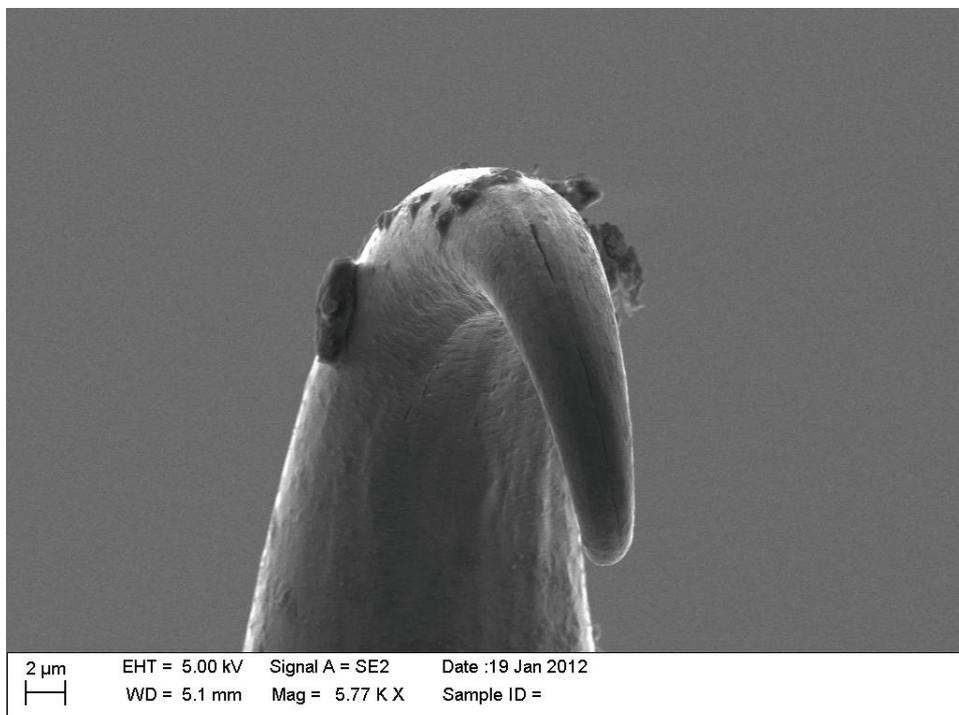


Abbildung 8.9: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgelenkten STM-Spitze

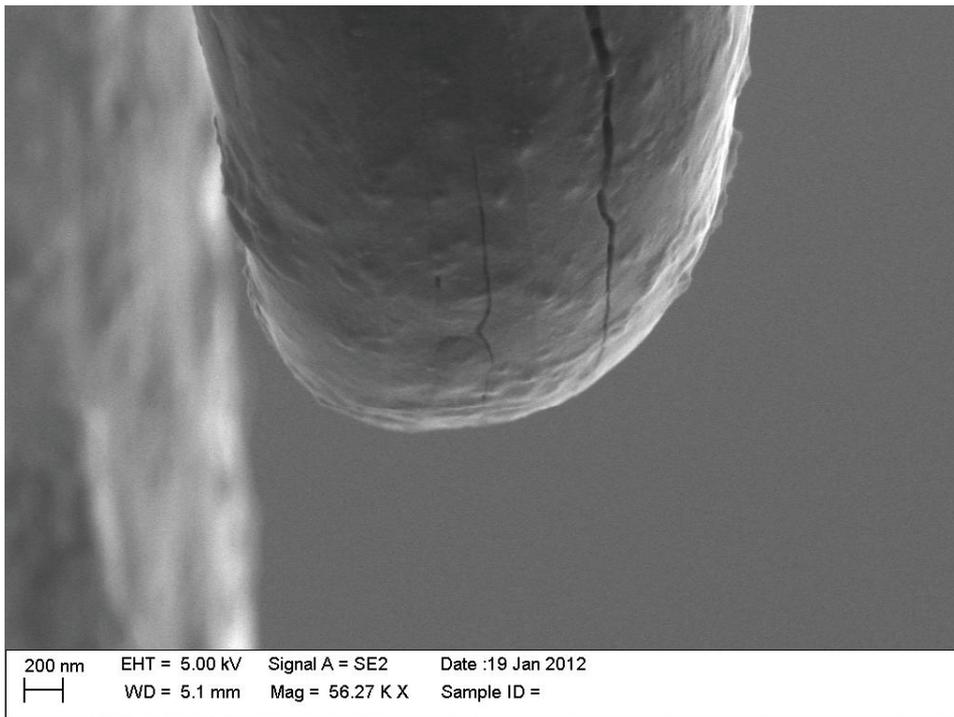


Abbildung 8.10: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgknickten STM-Spitze

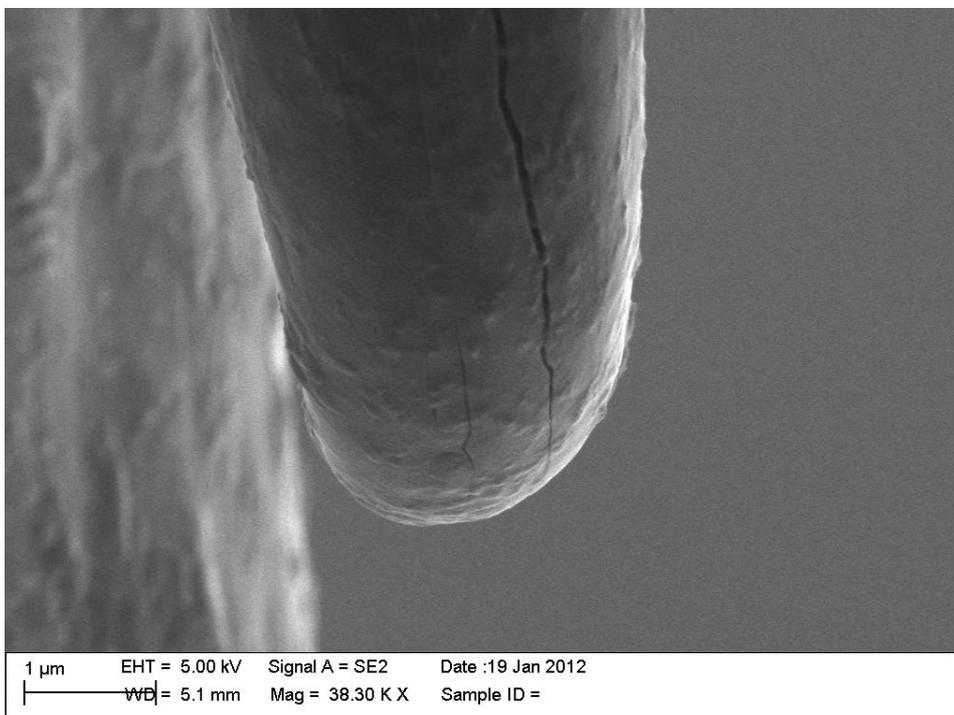


Abbildung 8.11: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgknickten STM-Spitze

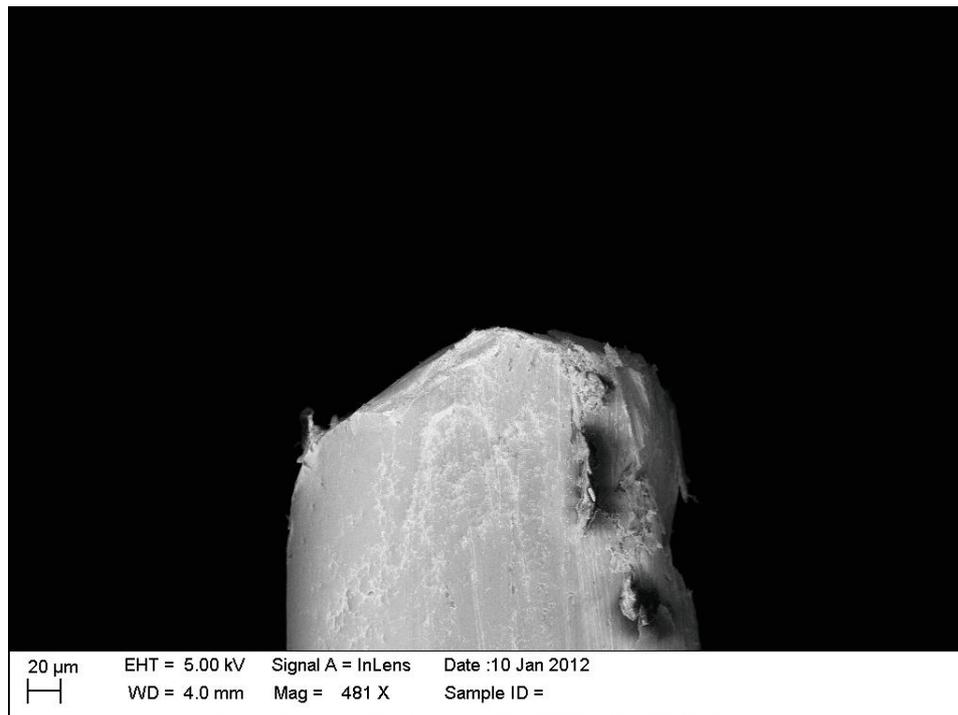


Abbildung 8.12: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer gekniffenen STM-Spitze

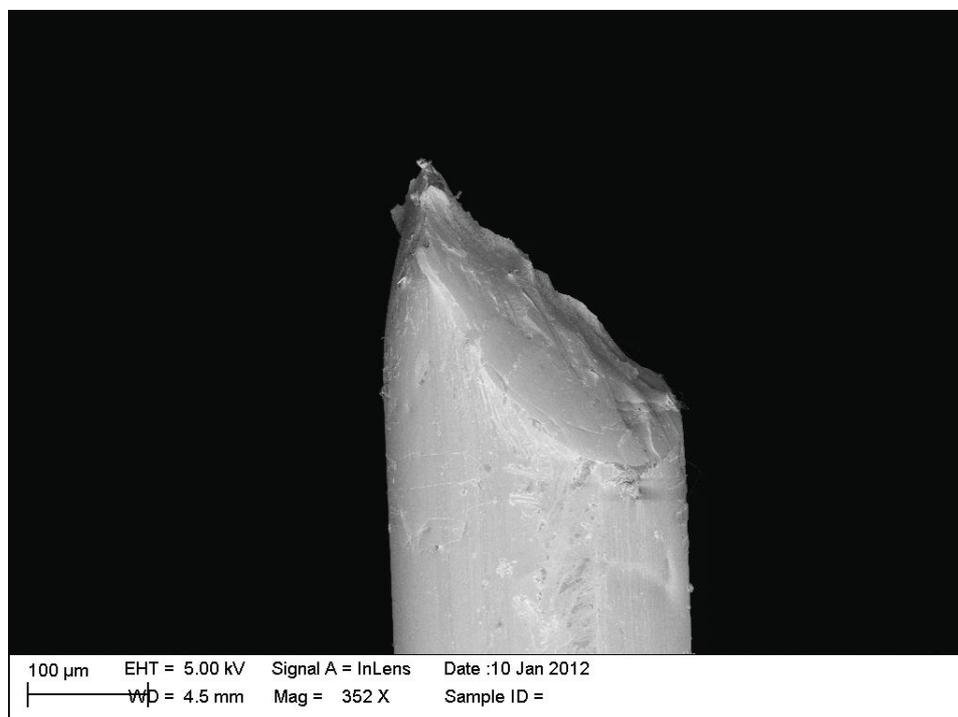


Abbildung 8.13: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer gekniffenen STM-Spitze

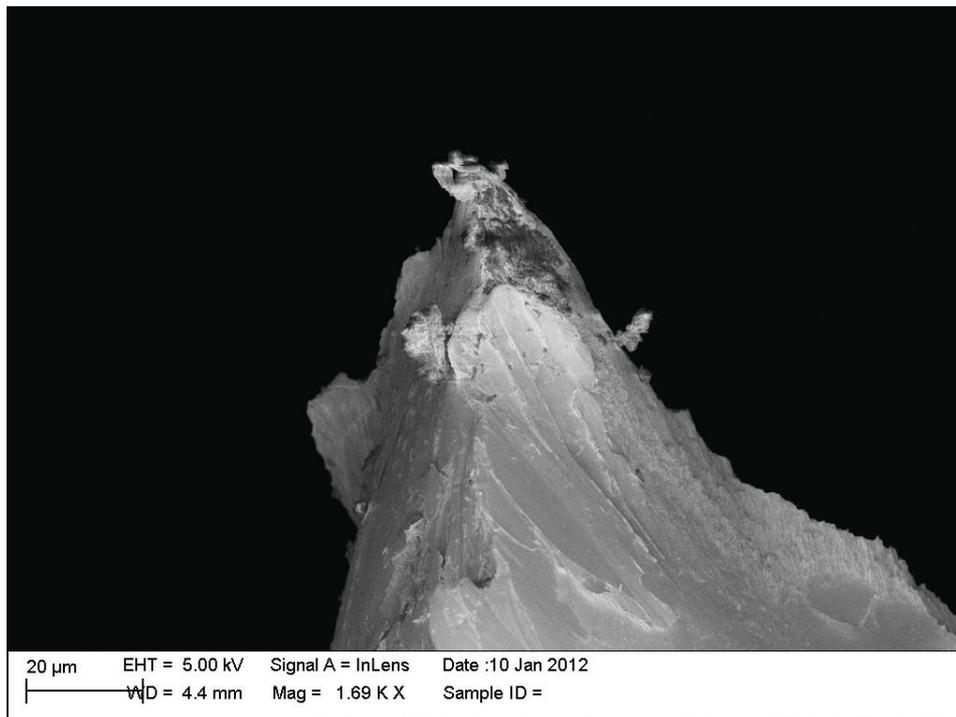


Abbildung 8.14: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer gekniffenen STM-Spitze

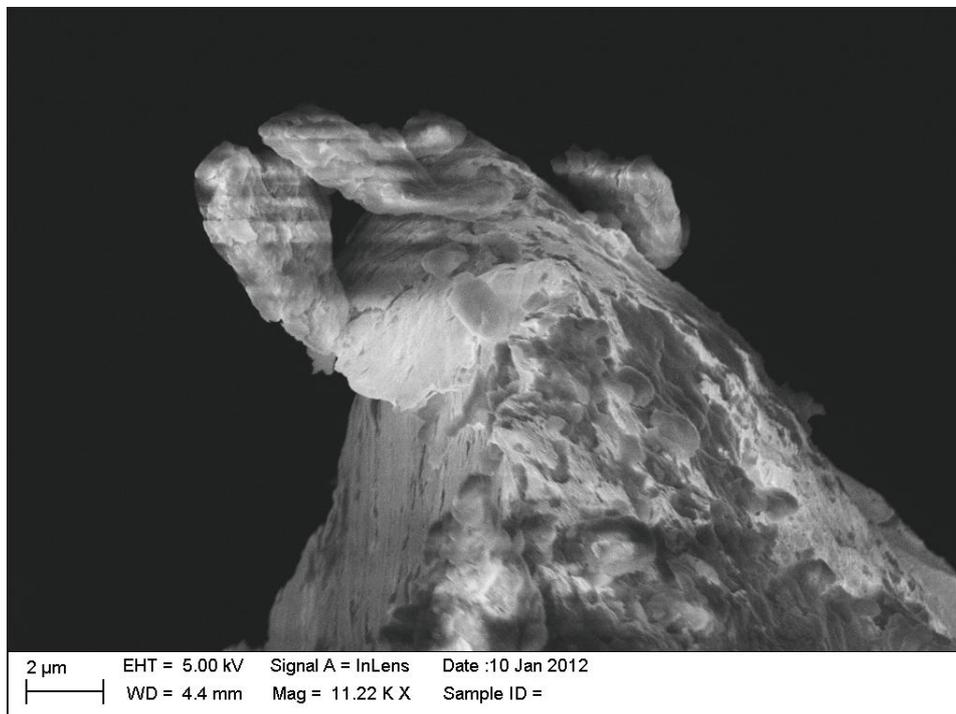


Abbildung 8.15: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer gekniffenen STM-Spitze

Literatur

- [1] YANASE, A und K SIRATORI: *Band-Structure in the high-temperature phase of Fe₃O₄*. Journal of the Physical Society of Japan.
- [2] GROBLI, J, D GUARISCO, S FRANK und F MEIER: *Spin-Dependent Transmission of polarized electrons through a ferromagnetic iron film*. Physical Review B, 51(5):2945–2949, FEB 1 1995.
- [3] BINNIG, G und H ROHRER: *Scanning Tunneling Microscopy*. Helvetica Physica Acta, 55(6):726–735, 1982.
- [4] BINNIG, G, H ROHRER, C GERBER und E WEIBEL: *Tunneling Through a Controllable Vacuum Gap*. Applied Physics Letters, 40(2):178–180, 1982.
- [5] FOWLER, R. H. und L. NORDHEIM: *Electron Emission in Intense Electric Fields*. Proc. R. Soc. London, A119:173–181, 1928.
- [6] NOLTING, W.: *Grundkurs: Theoretische Physik 5, Quantenmechanik, Teil 1: Grundlagen*. Verlag Zimmermann-Neufang, 3. Auflage, 1996.
- [7] OTTE, C.: *Rastertunnelmikroskopie an epitaktischen Eisenschichten auf MgO(001)*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [8] BARDEEN, J. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57, 1961.
- [9] TERSOFF, J. und D. R. HAMANN. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1998, 1983.
- [10] CHEN, C. J. *J. Vac. Sci. Technol.*, A9:44, 1991.
- [11] ZIMMERMANN, B.: *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxid-schichten auf Magnesiumoxid(001)*. Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [12] BRUNS, D.: *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von Praseodymoxydschichten auf Si(111)*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.
- [13] CHEN, J., M. DRAKAKI und J.L. ERSKINE: *Chemisorption-induced change in thin-film spin anisotropy - oxygen adsorption on the p(1 X 1)Fe/Ag(100) system*. Physical Review B, 45(7):3636–3643, FEB 15 1992.
- [14] HONDROS, E.D.: *The effect of adsorbed oxygen on the surface energy of B.C.C. iron*. Acta Metallurgica, 16(11):1377 – 1380, 1968.
- [15] BRAUER, G.: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Bd. III*. Enke Ferdinand, 3. Auflage, 1994.

- [16] KIESEL, I.: *SPA-LEED Untersuchung von Eisenoxidschichten auf Ag(001)*. Masterarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [17] BECKER, T.: *MOKE-Untersuchungen an ferromagnetischen Metallschichten*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.
- [18] <http://www.desy.de/hasunihh/poster/LEED/LEED.html>.
- [19] SCHEMME, T.: *Oxidation von Eisenschichten auf MgO(001)-Substraten*. Masterarbeit, Universität Osnabrück, 2011.
- [20] CANEPA, M, P CANTINI, O RICCIARDI, S TERRENI und L MATTERA: *Temperature effects on morphology and composition of ultrathin heteroepitaxial films: Fe on Ag(100)*. SURFACE SCIENCE, 429(1-3):34–45, JUN 10 1999.
- [21] BRUNS, D. und J. WOLLSCHLAEGER: *Veröffentlichung in Vorbereitung*.
- [22] LIU, F., L. ZHAO und H. WANG. Surf. Interface Anal., 43, 2010. 1015.
- [23] RAY, S. und A. G. SHARD. Anal. Chem., 83, 2011. 8659.
- [24] LIN, T.-C., G. SESHADRI und J. A. KELBER. Appl. Surf. Sci., 119, 1997. 83.
- [25] D. BRUNS, I. KIESEL, S. JENTSCH S. LINDEMANN C. OTTE T. KUSCHEL J. WOLLSCHLÄGER: *Structure and relaxation of FeO(111) monolayers on Ag(001)*. Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [26] JENTSCH, S.: *Epitaktische Eisenschichten auf Ag(001)*. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [27] OURA, K. und V.G. LIFSHITS: *Surface Science*. Springer Verlag, 2003.
- [28] BERTRAMS, T und H NEDDERMEYER: *Growth of NiO(100) layers on Ag(100): Characterization by scanning tunneling microscopy*. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, 14(2):1141–1144, MAR-APR 1996. 8th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods (STM 95), SNOWMASS, CO, JUL 25-29, 1995.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau des STM-Scan-Kopfes; die Piezo-Elemente P_x und P_y bewegen die Spitze parallel entlang der Oberfläche. Durch die Tunnelspannung V_T kann an der Spitze der Tunnelstrom J_T über die Steuereinheit CU detektiert werden. Die Steuereinheit regelt (z.B. im Konstantstrom-Modus) durch eine Feedback-Schleife den Spitze-Probe-Abstand über V_z am P_z -Piezo nach. Aus der Höhenregulierung wird dann das Kontrastbild des Oberflächenprofils erstellt. Entnommen aus [3]	10
2.2	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$, weitere Aufnahmen befinden sich im Anhang 8	11
2.3	$E(x)$, Tunnelübergang zwischen Spitze und Probe. Das Vakuumniveau $E_{\text{Vakuumniveau}} = \phi + E_F$ ist der Betrag der Tunnelbarriere. Die Tunnelspannung U_T [eV] verschiebt die FERMI-Niveaus zwischen Spitze und Probe und erhöht die Wahrscheinlichkeit der Elektronen die Potentialbarriere zu durchtunneln. Entnommen aus [7]	12
2.4	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$, weitere Aufnahmen befinden sich im Anhang 8	13
2.5	Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops. Die Regelelektronik steuert den Feedback-Loop zur Rasterung der Oberfläche: Aufnahme des aktuellen Tunnelstroms \rightarrow Soll-Ist-Wert-Vergleich \rightarrow Z-Hub-Justierung über Z-Piezo. . . .	15
2.6	Beispielhaftes Energieniveaudiagramm einer Photoelektronendetektion. Ein Photon mit der Primärenergie $h \cdot \nu$ löst ein Elektron des 1s-Orbitals heraus. Dafür muss $h \cdot \nu \geq E_{\text{Bindungsenergie}} + \phi_{\text{Probe}}$ sein. Die restliche Energie ist dann die kinetische Energie E_{kin} . Wichtig ist, zu berücksichtigen, dass sich die gemessene Energie E_{kin} um das Kontaktpotential zwischen Probe und Spektrometer verringert ($\phi_{\text{Spektrometer}} - \phi_{\text{Probe}}$), also $E_{\text{kin, max}} = h\nu - E_{\text{Bindungsenergie}} - \phi_{\text{Spektrometer}}$ gemessen wird. Entnommen aus [11]	16
2.7	LEED-Bild einer reinen Ag(001)-Oberfläche bei Streuphase $S = 4, E = 143eV$. .	18
2.8	EWALD-Konstruktion für ein kubisch-primitives Kristallgitter mit \vec{k}_i als der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f als der Wellenvektor der gestreuten Welle. \vec{G} ist der reziproke Gittervektor, a^* die reziproke Gitterkonstante und ϑ der Einfallswinkel von \vec{k}_i ; Grafik entnommen aus [12]	19
2.9	EWALD-Konstruktion für eine Oberfläche mit Beugungsstangen. \vec{k}_i ist der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle. \vec{G} ist der reziproke Gittervektor, a^* die reziproke Gitterkonstante und ϑ der Einfallswinkel von \vec{k}_i ; Grafik entnommen aus [12]	20

2.10	Säulenförmige Oberflächeneinheitenzellen mit identischem Streuverhalten in der kinematischen Beugungstheorie, entnommen aus [12]	21
2.11	Kräfteungleichgewicht bzw. Oberflächenspannung als Voraussetzung für Tropfenbildung	22
2.12	Unterschiedliche Wachstumsarten bei verschiedenen Bedeckungen; a) FRANK-VAN-DER-MERVE-Wachstum, b) STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum, c) VOLMER-WEBER-Wachstum	23
3.1	Einheitszelle eines Silber- bzw. fcc-Kristalls	25
3.2	Draufsicht einer Ag(001)-Oberfläche	26
3.3	Querschnitt eines Silber-(fcc)-Kristalls mit (001)-Orientierung.	26
3.4	Räumliche Ansicht der Aufwachsform von Eisen auf Ag(001). Die Einheitszellen von Eisen wachsen um 45° verdreht auf.	27
3.5	(a) zeigt die Positionierung der Eisenionen im Sauerstoff-fcc-Gitter. Ein Achtel der Tetraederlücken werden von <i>Fe(III)</i> besetzt. Die Hälfte der Oktaederlücken werden zu gleichen Teilen mit <i>Fe(II)</i> und <i>Fe(III)</i> gefüllt. (b) Inverser Spinell des Magnetits. Die Einheitszelle besteht aus acht Sauerstoff-fcc-Einheitszellen wie in (a). Entnommen aus [11].	29
3.6	(a) (111)-Ebene im kubisch flächenzentrierten Gitter. (b) hexagonale (111)-Oberfläche. (c) kubische (001)-Oberfläche mit gestauchtem Hexagon als mögliche Lage hexagonal ausgerichteter Adatome. Entnommen aus [16].	30
4.1	Schematischer Aufbau der UHV-Kammer. Sie besteht aus vier Unterräumen, die durch Ventile voneinander getrennt sind. Mittels eines Transferstabs kann die Probe zur gewünschten Untersuchungsmethode weitergereicht werden.	31
4.2	Arbeitsbereiche der verschiedenen Pumpentypen, Darstellung entnommen aus [12]	32
4.3	Querschnitt eines thermischen Verdampfers, entnommen aus [17]	32
4.4	Aufbau des Scankopfes des SPECS STM 150 Aarhus. Der Scankopf wird über zwei Antriebe bewegt. Der Inchworm-Motor dient der groben Verfahrsbewegung. Der Piezo-Motor ist für die Rasterung zuständig. Die Quarzkugeln isolieren den Scankopf thermisch und elektrisch vom Alublock. Entnommen aus [7]	33
4.5	Aufbau der Leed-Apparatur. Die Elektronenkanone beschleunigt Elektronen bestimmter Energie und damit vorgewählter Wellenlänge auf die Probe. Diese Materiewelle wird an der Probe gebeugt und für die Bedingung, dass die Differenz der Streuvektoren einem reziproken Gittervektor entspricht ($\Delta k = G$), können die Reflexe auf dem Schirm beobachtet werden. Bei Beugung an Oberflächen entstehen sogenannte Beugungsstangen. Die Positionen der Reflexe sind dann die Schnittpunkte der Stangen mit der Ewaldkugel, die die Impuls- und Energieerhaltung der elastischen Streuung repräsentiert. Inelastisch gestreute Elektronen, die Energie an die Probe abgegeben haben, werden an der Gitter-Anordnung unterdrückt. Entnommen aus [18]	34

4.6	Schema der XPS-Messanlage. Die Röntgenquelle emittiert Röntgenlicht auf die Probe und regt somit Elektronen in der Probe an. Die Photoelektronen verlassen die Probe und gelangen über das fokussierende Linsensystem in den Halbkugelanalysator. Nur Elektronen mit der passenden kinetischen Energie können durch den Analysator das Channeltron zur Detektion erreichen. Bearbeitete Version aus [19], entnommen aus [11].	35
4.7	Explosionszeichnung der verwendeten Probenhalter. In dieser Zeichnung ist beispielhaft ein quadratisches Substrat gezeigt, welches sich der entsprechenden Aussparung im Halter anpasst. So liegt es gleichmäßig auf dem Molybdän auf, ohne durch die Schraubenfixierung verspannt zu werden. Entnommen aus [7].	36
4.8	Foto der Ultrahochvakuum-Anlage	37
4.9	Schemenhafte Darstellung einer Stoßkaskade beim Sputtervorgang	38
5.1	Gereinigtes Ag(001)-Substrat, $U_{Bias} = 1,25V$, $I_T = 1,55nA$, Bildgröße: 512x512 Pixel, Wolfram-Spitze	41
5.2	Ag(001), $U_{Bias} = 0,63V$, $I_T = 2,08nA$, Bildgröße: 512x512 Pixel, Wolfram-Spitze	42
5.3	Höhenprofil des Line-Scans aus Abbildung 5.2	43
5.4	LEED-Bild der gereinigten Ag(001)-Oberfläche bei $E = 97eV$	43
5.5	Eisenoxid auf Ag(001), $f = 50Hz$, (a) Original-Scan mit $I_T = 2,96nA$, $U_T = 173,6mV$; (b) Ableitung der Höhenänderung der Topographie von (a) (<i>derivative mode</i>)	44
5.6	Eisenoxid auf Ag(001), $f = 50Hz$, $I_T = 1,66nA$, $U_T = 478,2mV$	45
5.7	Eisenoxid auf Ag(001), $f = 50Hz$, $I_T = 3,07nA$, $U_T = 173,6mV$	46
5.8	Geglätteter Linescan einer innenliegenden Insel aus Abbildung 5.7	47
5.9	Linescan über Eisenoxidinsel auf Ag(001), $f = 50Hz$, $I_T = 3,16nA$, $U_T = 123,9mV$	48
5.10	LEED-Bild der 50Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$	49
5.11	LEED-Bild der 50Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$	49
5.12	Ausschnitt des XPS-Spektrums der 200Hz-FeO-Schicht auf Ag(001)	50
5.13	Linescan über planare Eisenoxidinsel und Eisenoxidcluster auf Ag(001), $f = 200Hz$, $I_T = 2,06nA$, $U_T = 1250,0mV$	51
5.14	Undulationen von Eisenoxidinseln auf Ag(001), $f = 200Hz$, (a) $I_T = 2,79nA$, $U_T = 1277,1mV$, (b) $I_T = 4,38nA$, $U_T = 385,7mV$, (c) $I_T = 4,42nA$, $U_T = 127,9mV$	52
5.15	Undulationen von Eisenoxidinseln auf Ag(001), $f = 200Hz$, $I_T = 1,750nA$, $U_T = 1250,0mV$, differenziert und Kontrast nachträglich angepasst	53
5.16	Undulationen von Eisenoxidinseln auf Ag(001), $f = 200Hz$, $I_T = 1,390nA$, $U_T = 1250,0mV$. Der Winkelunterschied aufgrund der Versetzung der unten im Bild zusammenwachsenden Inseln beträgt $\Delta\alpha = 4^\circ$, differenziert und Kontrast nachträglich angepasst	54
5.17	Detailbild aus Abbildung 5.16, Kontrast nachträglich angepasst	55

5.18	Linescan übereinanderwachsender Eisenoxid-Inseln, $f = 200\text{Hz}$, $I_T = 1,410\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$	56
5.19	Undulationen einer Eisenoxidinseln auf Ag(001) in unterschiedlichen Kontrasten, $f = 200\text{Hz}$, (a) $I_T = 4,71\text{nA}$, $U_T = 1277,2\text{mV}$, (b) $I_T = 2,79\text{nA}$, $U_T = 1277,2\text{mV}$, (c) $I_T = 0,90\text{nA}$, $U_T = 1238,7\text{mV}$	57
5.20	Linescan der Undulation einer Eisenoxid-Insel, $f = 200\text{Hz}$, (a) Messung des atomaren Abstands in $[\bar{1}01]$ -Richtung, $I_T = 4,390\text{nA}$, $U_T = 127,9\text{mV}$, (b) Messung der Wellenlänge $I_T = 4,380\text{nA}$, $U_T = 385,7\text{mV}$	58
5.21	Linescan der Undulation einer Eisenoxid-Insel, $f = 200\text{Hz}$, $I_T = 4,390\text{nA}$, $U_T = 127,9\text{mV}$, Messung des atomaren Abstands in $[0\bar{1}1]$ -Richtung und $[1\bar{1}0]$ -Richtung	59
5.22	(a) LEED-Bild der reaktiv gewachsenen 200Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 106\text{eV}$, (b) Schematisches Modell des Beugungsbildes einer FeO(111)-Monolage auf Ag(001), erstellt von D. BRUNS [25]	60
5.23	STM-Scan der 150Hz-Eisenoxidschicht, (a) $I_T = 4,190\text{nA}$, $U_T = 830,9\text{mV}$, (b) $I_T = 3,930\text{nA}$, $U_T = 712,9\text{mV}$	61
5.24	STM-Scan der 150Hz-Eisenoxidschicht, $I_T = 4,060\text{nA}$, $U_T = 508,4\text{mV}$	62
5.25	STM-Scans der 100Hz-Eisenoxidschicht (a) $I_T = 2,690\text{nA}$, $U_T = 713,0\text{mV}$, (b) $I_T = 1,980\text{nA}$, $U_T = 2087,1\text{mV}$, (c) $I_T = 2,160\text{nA}$, $U_T = 463,9\text{mV}$, (d) $I_T = 2,350\text{nA}$, $U_T = 883,8\text{mV}$	64
5.26	STM-Scans der 100Hz-Eisenoxidschicht mit sich verändernder Spitzenbeschaffenheit (a) $I_T = 4,100\text{nA}$, $U_T = 593,0\text{mV}$, (b) $I_T = 2,330\text{nA}$, $U_T = 2087,1\text{mV}$. . .	65
5.27	STM-Scans der 100Hz-Eisenoxidschicht mit sich verändernder Spitzenbeschaffenheit (a) $I_T = 2,250\text{nA}$, $U_T = 806,0\text{mV}$, (b) $I_T = 2,020\text{nA}$, $U_T = 806,0\text{mV}$, (c) $I_T = 1,770\text{nA}$, $U_T = 449,8\text{mV}$, (d) $I_T = 1,770\text{nA}$, $U_T = 691,2\text{mV}$, (e) $I_T = 2,790\text{nA}$, $U_T = 1238,7\text{mV}$	66
5.28	LEED-Bild der 100Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 83\text{eV}$	67
5.29	LEED-Bild der 100Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 108\text{eV}$	67
5.30	STM-Scan der 250Hz-Eisenoxid-Schichten mit zunehmender Clusterung, (a) $I_T = 2,120\text{nA}$, $U_T = 1129,8\text{mV}$, Aufdampftrate: $\frac{4,3\text{Hz}}{\text{s}} \hat{=} \frac{0,069\text{ML}}{\text{s}}$, (b) $I_T = 1,660\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, Aufdampftrate: $\frac{1,7\text{Hz}}{\text{s}} \hat{=} \frac{0,027\text{ML}}{\text{s}}$, (c) $I_T = 2,370\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, Aufdampftrate: $\frac{3,2\text{Hz}}{\text{s}} \hat{=} \frac{0,051\text{ML}}{\text{s}}$, (d) $I_T = 1,560\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, Aufdampftrate: $\frac{0,8\text{Hz}}{\text{s}} \hat{=} \frac{0,013\text{ML}}{\text{s}}$	68
5.31	STM-Scan der 250Hz-Eisenoxid-Schichten mit zunehmender Clusterung, (a) $I_T = 1,770\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, Aufdampftrate: $\frac{0,8\text{Hz}}{\text{s}} \hat{=} \frac{0,013\text{ML}}{\text{s}}$, (b) $I_T = 2,940\text{nA}$, $U_T = 1250,0\text{mV}$, Aufdampftrate: $\frac{4,3\text{Hz}}{\text{s}} \hat{=} \frac{0,069\text{ML}}{\text{s}}$	69
5.32	Atomar aufgelöster STM-Scan einer 250Hz-Eisenoxid-Schicht, Insel mit Einschluss (a) $I_T = 2,370\text{nA}$, $U_T = 267,0\text{mV}$, (b) $I_T = 2,340\text{nA}$, $U_T = 267,0\text{mV}$	71

5.33	STM-Scan der 250Hz-Eisenoxid-Schicht, Insel mit Einschluss (a) $I_T = 1,680nA$, $U_T = 939,6mV$, (b) $I_T = 1,850nA$, $U_T = 397,9mV$, (c) $I_T = 1,850nA$, $U_T = 397,9mV$	72
5.34	STM-Scan der 250Hz-Eisenoxid-Schicht, zusätzliches Zick-Zack-Muster einer un- dulierten Insel (a) $I_T = 1,360nA$, $U_T = 650,0mV$ (b) $I_T = 1,330nA$, $U_T =$ $650,0mV$ (c) $I_T = 1,410nA$, $U_T = 650,0mV$, (d) $I_T = 1,310nA$, $U_T = 650,0mV$	74
5.35	LEED-Bild der 250Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$	75
5.36	LEED-Bild der 250Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$	75
5.37	Linescan eines beliebig gewählten Eisenclusters auf Ag(001) der 1 ML-Schicht . .	76
5.38	STM-Scans der 10Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,690nA$, $U_T = 1250,0mV$, (b) $I_T = 3,400nA$, $U_T = 1129,8mV$, (c) $I_T = 1,380nA$, $U_T = 1250,0mV$, (d) $I_T = 3,170nA$, $U_T = 163,3mV$, (e) $I_T = 3,220nA$, $U_T = 163,3mV$, (f) $I_T = 1,140nA$, $U_T = 1250,0mV$. In (e) sind erkennbare Silberatome markiert. . .	77
5.39	Dekoration von Punktdefekten bzw. Löchern von wenigen nm Ausdehnung, Fe auf Ag(001), (a) $I_T = 1,140nA$, $U_T = 1238,7mV$, (b) $I_T = 1,130nA$, $U_T = 1238,7mV$	78
5.40	LEED-Bild der 10Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$	79
5.41	LEED-Bild der 10Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$	79
5.42	LEED-Bild der getemperten 10Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$.	80
5.43	STM-Scans der oxidierten 10Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,530nA$, $U_T = 1250,0mV$, (b) $I_T = 2,960nA$, $U_T = 999,1mV$, (c) $I_T = 1,490nA$, $U_T =$ $1095,6mV$, (d) $I_T = 3,510nA$, $U_T = 883,8mV$	81
5.44	Linescan über 3 Eisencluster auf Ag(001)	82
5.45	LEED-Bild der 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$	83
5.46	LEED-Bild der 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$	83
5.47	STM-Scans der 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 2,470nA$, $U_T = 1317,1mV$, (b) $I_T = 1,250nA$, $U_T = 524,3mV$, (c) $I_T = 1,240nA$, $U_T = 939,6mV$, (d) $I_T = 1,200nA$, $U_T = 540,7mV$	84
5.48	STM-Scans der über Tempere oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,640nA$, $U_T = 144,3mV$, (b) $I_T = 1,040nA$, $U_T = 540,8mV$, (c) $I_T =$ $1,200nA$, $U_T = 758,1mV$	85
5.49	STM-Scan der über Tempere oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T =$ $1,280nA$, $U_T = 911,3mV$, (b) $I_T = 1,080nA$, $U_T = 478,2mV$	86
5.50	LEED-Bild der durch Tempere oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$	87
5.51	LEED-Bild der durch Tempere oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$	87
5.52	STM-Scan der über Tempere oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T =$ $1,200nA$, $U_T = 478,2mV$, (b) $I_T = 1,060nA$, $U_T = 478,2mV$, (c) $I_T = 1,100nA$, $U_T = 478,2mV$, (d) $I_T = 1,090nA$, $U_T = 478,2mV$	88

5.53	STM-Scan der über Temporn oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,090nA$, $U_T = 478,2mV$, (b) $I_T = 1,080nA$, $U_T = 478,2mV$, (c) $I_T = 1,100nA$, $U_T = 478,2mV$, (d) $I_T = 1,110nA$, $U_T = 478,2mV$	89
5.54	(2x1)-Überstruktur der Eisenoxidinseln ($I_T = 1,080nA$, $U_T = 478,2mV$). Der Kontrast wurde zur Verdeutlichung nachträglich bearbeitet	90
5.55	STM-Scan der über Temporn oxidierten 100Hz-Eisenschicht auf Ag(001), $I_T = 1,100nA$, $U_T = 478,2mV$	91
5.56	Modell der (2x1)-Überstruktur der Eisenoxidschicht	92
5.57	2. Variante vorkommender Domänengrenzen der (2x1)-Rekonstruktion der Eisenoxidschichten	92
5.58	Hexagonale Einheitszellen tiefer liegender, durch Temporn oxidiertes Eisenschichten ($I_T = 1,090nA$, $U_T = 478,2mV$)	93
5.59	Clusterdichte von Fe auf Ag(001) in Abhängigkeit der Bedeckung	94
5.60	LEED-Bild der durch Temporn oxidierten 150Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$	95
5.61	LEED-Bild der durch Temporn oxidierten 150Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$	95
5.62	STM-Scan der 150Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,080nA$, $U_T = 939,6mV$, (b) $I_T = 1,230nA$, $U_T = 939,6mV$, (c) $I_T = 1,270nA$, $U_T = 883,8mV$, (d) $I_T = 1,100nA$, $U_T = 883,8mV$, (e) $I_T = 1,150nA$, $U_T = 1164,9mV$, (f) $I_T = 1,040nA$, $U_T = 540,8mV$	96
5.63	STM-Scan der durch Temporn oxidierten 150Hz-Eisenschicht auf Ag(001), (a) $I_T = 1,450nA$, $U_T = 1238,7mV$, (b) $I_T = 1,480nA$, $U_T = 1095,6mV$, (c) $I_T = 1,490nA$, $U_T = 1201,2mV$, (d) $I_T = 1,380nA$, $U_T = 939,6mV$, (e) $I_T = 1,340nA$, $U_T = 1201,2mV$, (f) $I_T = 1,180nA$, $U_T = 493,2mV$	97
5.64	Linescan aus Abbildung 5.65 (d)	99
5.65	STM-Scan der 25Hz-Eisenschicht (ca. 0,5 ML) auf Ag(001), (a) $I_T = 1,380nA$, $U_T = 939,6mV$, (b) $I_T = 1,170nA$, $U_T = 2024,2mV$, (c) $I_T = 1,180nA$, $U_T = 1962,9mV$, (d) $I_T = 1,180nA$, $U_T = 1962,9mV$, Linescan aus (d) in Abbildung 5.64	100
5.66	Beeinflussung der Oberfläche und Kontraständerung des Scans durch kurze Spannungsvariation auf $U_T = 10V$. Vorher und nachher folgende Konfiguration: $I_T = 1,410nA$, $U_T = 883,8mV$	101
5.67	LEED-Bild der 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$	102
5.68	LEED-Bild der 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$	102
5.69	Beeinflussung der Oberfläche und Kontraständerung des Scans durch Spannungsinvertierung (negative Tunnelspannung an der Spitze, $U_T = -999,1mV$). Anschließend folgende Konfiguration: $I_T = 1,470nA$, $U_T = 999,1mV$	103

5.70	STM-Scan der durch Nachtempern oxidierten 25Hz-Eisenschicht (ca. 0,5 ML) auf Ag(001), (a) $I_T = 1,630nA$, $U_T = 1250,0mV$, (b) $I_T = 1,520nA$, $U_T = 1250,0mV$, (c) $I_T = 1,110nA$, $U_T = 758,1mV$, (d) $I_T = 1,230nA$, $U_T = 939,6mV$	104
5.71	LEED-Bild der durch Tempern oxidierten 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$	105
5.72	LEED-Bild der durch Tempern oxidierten 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$	105
5.73	LEED-Bild der für $t = 1h$ erneut in $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar bei $T = 300^\circ C$ getemperten 25Hz-Eisenoxidschicht auf Ag(001) bei $E = 97eV$	106
5.74	LEED-Bild der für $t = 1h$ erneut in $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar bei $T = 300^\circ C$ getemperten 25Hz-Eisenschicht auf Ag(001) bei $E = 153eV$	106
5.75	STM-Scan der erneut getemperten 25Hz-Eisenoxidschicht (ca. $\frac{3}{4}$ ML) auf Ag(001), (a) $I_T = 1,270nA$, $U_T = 968,9mV$, (b) $I_T = 1,230nA$, $U_T = 831,0mV$, (c) $I_T = 1,180nA$, $U_T = 856,9mV$	108
5.76	STM-Scan der in $t = 1s$ aufgedampften 3Hz-Eisenschicht auf Ag(001) (a) $I_T = 1,260nA$, $U_T = 968,9mV$, (b) $I_T = 1,320nA$, $U_T = 1129,8mV$, (c) $I_T = 1,170nA$, $U_T = 968,9mV$	109
5.77	Linescan über eine Silberterrasse der durch Tempern oxidierten 3Hz-Eisenschicht auf Ag(001)	110
5.78	STM-Scan der durch Tempern oxidierten 3Hz-Eisenschicht auf Ag(001) (a) $I_T = 1,420nA$, $U_T = 1062,3mV$, (b) $I_T = 1,300nA$, $U_T = 939,6mV$, (c) $I_T = 1,160nA$, $U_T = 999,1mV$, (d) $I_T = 1,190nA$, $U_T = 806,0mV$	111
6.1	Modellhafte Beschreibung für den Wechsel von am Tunnelprozess beteiligte Niveaus bzw. Materialien aufgrund einer veränderten Spitzenbeschaffenheit	114
8.1	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$	119
8.2	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$	120
8.3	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$	120
8.4	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$	121
8.5	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$	121
8.6	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Wolfram-Spitze nach Ätzvorgang vor dem Einbau in unsere STM-Anlage, Enddurchmesser ca. $d = 50nm$	122
8.7	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgknickten STM-Spitze	122

8.8	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgeknickten STM-Spitze	123
8.9	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgeknickten STM-Spitze	123
8.10	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgeknickten STM-Spitze	124
8.11	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei der Probenannäherung abgeknickten STM-Spitze	124
8.12	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer gekniffenen STM-Spitze	125
8.13	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer gekniffenen STM-Spitze	125
8.14	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer gekniffenen STM-Spitze	126
8.15	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer gekniffenen STM-Spitze	126

Danksagung

Hier seien die Personen erwähnt, die mir am Unmittelbarsten bei der Erstellung dieser Masterarbeit zur Seite standen.

Prof. Dr. Wollschläger möchte ich zum Einen dafür danken, dass er sich immer Zeit nahm, wenn ich mit Fragen zu ihm kam, und mich bei dieser Arbeit unterstützte. Zum Anderen möchte ich aber auch die Menschlichkeit und die angenehme Atmosphäre hervorheben, die sich innerhalb der gesamten Arbeitsgruppe überträgt.

Bedanken möchte ich mich besonders bei Daniel Bruns, der sich nicht nur unentwegt meinen Fragen stellte und diese kompetent zu beantworten wusste, sondern sich auch als der beste Teamkamerad erwies, den ich haben konnte, da er auch Vorschlägen und Anregungen meinerseits stets aufgeschlossen gegenüberstand.

Daniel, danke dafür!

Auch geht ein Dankeschön an die restlichen Mitglieder der Arbeitsgruppe Wollschläger, deren schier unerschöpfliche Hilfsbereitschaft und Kooperationswille mich sehr beeindruckten und auch abseits dieser Arbeit in Erinnerung bleiben wird.

Zu außerordentlichem Dank bin ich der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Physik verpflichtet, insbesondere Herrn Rathmann, der mit großem Engagement darum bemüht war, in kürzester Zeit elektronische Fehler des Rastertunnelmikroskops zu beheben.

Für die Analyse der Wolfram-Spitzen im Rasterelektronenmikroskop möchte ich mich zudem bei Bernd Walkenfort (AG Schlücker) bedanken.

Ein großer Dank geht natürlich auch an meine Eltern, ohne deren, nicht nur finanzielle Unterstützung, dieser Hochschulabschluss nicht möglich gewesen wäre. Der liebevolle Empfang zuhause war mir stets eine Rückenstärkung. In diesem Sinne möchte ich auch meinen Freunden im Allgemeinen einen Dank aussprechen.