

**ORDNUNGSVORGÄNGE  
IN  
EINATOMAREN METALLSCHICHTEN  
AUF  
HOCHINIDIZIERTEN METALLFLÄCHEN**

Dem Fachbereich Physik  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von

**Dipl.-Phys. Joachim Wollschläger**

geboren am 21.04.1961

in Hildesheim / Niedersachsen

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Morphologie einatomarer Pb-Schichten auf Cu(311), sowie ihr thermisches Verhalten als auch das thermische Verhalten der Cu(311)-Fläche selbst wurde mit einem hochauflösenden LEED-System untersucht. Die hohe Auflösung des LEED-Systems und die genaue Analyse der mit ihm gewonnenen Reflexprofile erlauben es, detaillierte Aussagen über die Art und die Verteilung von Defekten der Oberfläche und der Adsorbatschicht zu machen.

Auf der Cu(311)-Fläche werden thermisch reversibel atomare Stufen erzeugt. Die kritische Temperatur dieses Rauigkeits-Phasenüberganges  $T_R = 750 \text{ K} \pm 25 \text{ K}$  ist durch diejenige Temperatur charakterisiert, bei der der Zentralreflex bei allen Streubedingungen verschwindet. Durch die Analyse von Reflexprofilen, die bei vielen Streubedingungen gewonnen werden, ist es möglich, sowohl die laterale als auch die vertikale Rauigkeit (Korrelationslänge bzw. Rauhtiefe) genau zu charakterisieren. Die hier beobachtete Aufrauung der Oberfläche kann nicht durch einen Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang beschrieben werden. Statt der schwachen logarithmischen Abhängigkeit der Höhenkorrelation vom lateralen Abstand wurde hier eine viel stärkere Abhängigkeit (exponentiell für  $T < T_R$ , linear für  $T > T_R$ ) beobachtet. Durch Schwefel, der an der Oberfläche segregiert, ändert sich das thermische Verhalten der Cu(311)-Fläche wesentlich: schon bei tiefen Temperaturen geht die Fernordnung verloren.

Blei wächst auf der Cu(311)-Fläche im Stranski-Krastanov-Mode. Gut geordnete Schichten entstehen erst oberhalb einer halben Monolage. Das Blei wächst für  $0.5 \text{ ML} \leq \theta_{\text{Pb}} < 0.85 \text{ ML}$  in einer Reihenstruktur, bei der sich die Pb-Atome in den Rinnen der Cu(311)-Fläche anlagern. Für  $\theta_{\text{Pb}} > 0.85 \text{ ML}$  entstehen dichtgepackte Pb-Schichten mit quasihexagonaler Struktur. Für beide Schichtarten wird das Wachstums- und Ausheilverhalten eingehend charakterisiert. Bei den dichtgepackten Schichten wächst durch Tempern nicht nur die Größe gut geordneter Bereiche (Domänen), sondern bei hohen Ausheiltemperaturen wird die gesamte Bleischicht umstrukturiert.

Thermisch können in diesen einatomaren Pb-Schichten sehr leicht Defekte (Antiphasen-Domänen) erzeugt werden. Die kritische Temperatur  $T_M$  liegt bei der Reihenstruktur in Abhängigkeit von der Pb-Bedeckung zwischen 260 K und 305 K. Auch die dichtgepackten Pb-Schichten gehen schon unterhalb von 400 K in eine ungeordnete Struktur über. Die kritische Temperatur hängt stark vom zwischenatomaren Abstand in der Pb-Schicht ab. Die Temperaturabhängigkeit der Reflexprofile kann nicht durch kurzreichweitige Wechselwirkungen in der Adsorbatschicht erklärt werden, sondern nur über langreichweitige Wechselwirkung, wie z.B. durch Versetzungen erzeugt werden.

## INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung		
1.	Einleitung	1
2.	Elektronenbeugung an Oberflächen mit Defekten	4
2.1	Kinematische Beugungstheorie	4
2.2	Atomare Stufen	8
2.3	Eindimensionale Modelle für Defekte an Oberflächen	13
2.3.1	Amorphe Oberfläche	13
2.3.2	Versetzungen	17
2.3.3	Inhomogenitäten	20
2.3.4	Atomare Stufen	24
2.4	Erweiterung der eindimensionalen Modelle auf zweidimensionale Oberflächen	29
2.5	Gitterschwingungen	36
3.	Phasentübergänge an Oberflächen	39
3.1	Untersuchung von Phasentübergängen mit Beugungsmethoden	40
3.2	Rauhigkeits-Phasentübergang	43
3.3	Zweidimensionale Phasentübergänge	47
4.	Experimenteller Aufbau	52
4.1	Vakuumsystem	52
4.2	SPA-LEED-System	53
4.3	Augersystem	54
4.4	Bleiverdampfer	54
4.5	Kristallhalter	54
4.6	Kristallpräparation	55
4.7	Reinigung der Kristalle im UHV	56
5.	Thermisches Verhalten der Cu(311)-Fläche	57
5.1	Nomenklatur	57
5.2	Charakterisierung der Ausgangsfläche	57
5.3	Thermisches Verhalten der reinen Cu(311)-Fläche	61
5.4	Einfluß von Schwefel auf das thermische Verhalten der Cu(311)-Fläche	75
5.5	Diskussion	81

6.	Wachstum und thermisches Verhalten einatomarer Pb-Schichten auf der Cu(311)-Fläche	85
6.1	Wachstum von Pb/Cu(311) bei 300 K	85
6.2	Wachstum von Pb/Cu(311) bei 600 K	99
6.3	Thermisches Verhalten der Pb-Reihenstruktur	104
6.4	Thermisches Verhalten der dichtgepackten Pb-Schicht	111
6.5	Diskussion	118
7.	Schlußbetrachtungen	122
	Abkürzungsverzeichnis	124
	Literaturverzeichnis	126

## **1. EINLEITUNG**

Die Untersuchung von Phasentübergängen von Oberflächen und ultradünner einatomarer Schichten auf Oberflächen ist ein wesentlicher Schwerpunkt der heutigen Oberflächenphysik. Neben einer großen technologischen Bedeutung – Phasentübergänge an Oberflächen spielen eine große Rolle z.B. bei katalytischen Reaktionen und beim Wachstum dünner Schichten, deren kontrollierte Herstellung u.a. bei der zunehmenden Miniatisierung von elektronischen Bauelementen wichtig ist, – sind zweidimensionale kritische Phänomene auch in der grundlagenorientierten Forschung von herausragendem Interesse, weil sie es erlauben, theoretische Konzepte der statistischen Physik experimentell zu überprüfen. Grundlegend hierfür ist die Betrachtung der Symmetrie und Universalität des untersuchten Systems, aber auch gerade seiner Dimensionalität. Da sich die Struktur (quasi-)zweidimensionaler Materie wesentlich von ihrer Volumenstruktur unterscheidet, können in diesen Systemen geringerer Dimensionalität ganz neue Eigenschaften auftreten, die sich auf die Art der kritischen Phänomene auswirkt. So treten manche Phasentübergänge nur in zweidimensionalen Systemen auf.

Die i.a. schwächere Bindung von Adsorbatatomten in physis- und chemisorbierten Adsorbatschichten führt dazu, daß Defekte in der Schicht leichter thermisch erzeugt werden können und dadurch bei vielen Systemen kontinuierliche Phasentübergänge auftreten [1,2]. Diese Phasentübergänge 2. Ordnung sind an einer Vielzahl von Systemen untersucht worden [3-5]. Auch das Schmelzen kristalliner Materie erfolgt in niedrigdimensionalen Systemen nicht diskontinuierlich. Während dreidimensionale Materie durch einen Phasentübergang 1. Ordnung in ihre flüssige Phase übergeht, kann zweidimensionale Materie durch thermisch erzeugte Versetzungen kontinuierlich [6] oder nur mit einem sehr schwachen Phasentübergang 1. Ordnung [7] schmelzen. Außer in vielen Studien von Edelgasadsorbaten auf Graphit wurde das zweidimensionale Schmelzen auch bei Edelgasen [8] und Alkalimetallen [9-11] auf Metalloberflächen beobachtet.

Auch die Oberfläche selbst stellt schon eine Störung der Volumensymmetrie dar. Daher können sich die Oberflächenatome in unterschiedlichen Strukturen anordnen (Rekonstruktion der Oberfläche), zwischen denen Phasentübergänge auftreten oder die oberhalb einer kritischen Temperatur in eine ungeordnete Phase übergehen. Die Oberfläche kann aber auch als Keim beim Schmelzen dienen, so daß schon unterhalb der eigentlichen Schmelztemperatur der Kristall von der Oberfläche her beginnt flüssig zu werden [12-14]. Die kritischen Temperaturen hierfür liegen aber nur wenig unterhalb des Volumenschmelzpunktes. Schon bei tieferen Temperaturen können dagegen atomare Stufen auf der Kristalloberfläche erzeugt werden

(Rauhigkeits-Phasentübergang). Das Konzept hierzu geht auf eine grundlegende Arbeit zum Kristallwachstum von Burton, Cabrera und Frank [15] Anfang der 50er Jahre zurück, die vermuteten, daß der Wachstumsmechanismus auf der glatten Oberfläche bei tiefen Temperaturen vollständig anders ist als in der rauhen Hochtemperaturphase. Dennoch war die genaue Charakterisierung dieses Phasentüberganges lange Zeit umstritten, bis Mitte der 70er Jahre in Arbeiten zum Solid-on-Solid Modell gezeigt werden konnte, daß er in diesem Modell durch einen Phasentübergang unendlicher Ordnung beschrieben wird [16]. Experimentell konnte der Rauhigkeits-Phasentübergang erst sehr spät bei hochindizierten Flächen von fcc-Metallen mit Atomstrahlbeugung beobachtet werden [17-19]; er wurde dann auch mit anderen Beugungsmethoden intensiv untersucht [20-23].

Neben kritischen Phänomenen in Adsorbatschichten ist aber auch schon die Charakterisierung ihres Wachstumsverhaltens von großem Interesse. Für den Wachstumsprozeß sind viele Details der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat wichtig. So kann, wie schon oben erwähnt, eine rauhe Oberfläche vollständig anders wachsen als eine glatte. Aber für den Wachstumsmodus der adsorbierten Schichten (Insel-, Schichtwachstum oder Stranski-Krastanov-Mode) sind nicht nur die Defekte an der Oberfläche, sondern auch die Struktur der Oberfläche selbst von entscheidender Bedeutung. Ein besonderes Problem bei heteroepitaktischen Systemen kann die unterschiedliche Gitterkonstante von Substrat und Adsorbat sein [24-26]. Wächst das Adsorbat mit Gitterkonstanten des Substrats auf (kommensurable Struktur), so entstehen in der Adsorbatschicht Spannungen, die dazu führen, daß die erzeugte Schicht schon nach wenigen Monolagen aufbricht und in dreidimensionalen Inseln weiterwächst (Stranski-Krastanov-Mode). Ist die Einheitszelle des Adsorbats oder die der durch die adsorbierten Atome gebildeten Überstruktur größer als die des Substrats, so können Antiphasen-Domänen entstehen, wenn sich Keime auf verschiedenen Untergittern bilden. Alle diese Prozesse werden außer durch diese eben dargestellten systembedingten Parameter von außen noch durch die Wachstumsrate und -temperatur stark beeinflusst. Bei tiefen Temperaturen entstehen i.a. viele Keime. Dadurch kann sich eine große Zahl von Antiphasen-Domänen bilden, und die so erzeugte Schicht weist viele Defekte auf. Dagegen können bei hohen Substrattemperaturen die aufgedampften Atome leicht auf der Oberfläche diffundieren und sich an Inseln anlagern, so daß meistens Schichten mit nur wenigen Defekten erzeugt werden können.

Für die genaue Charakterisierung von Defekten an Oberflächen, seien sie nun durch das Wachstum dünner Schichten irreversibel oder durch Ordnungs-Unordnungs-Phasentübergänge reversibel erzeugt, aber auch für die genaue Analyse der Struktur von Adsorbatschichten ist es unerlässlich,

eine experimentelle Methode mit atomarer Auflösung zu benutzen. Mit einigen Mikroskopieverfahren (STM, TEM, REM) wird diese Auflösung heute erreicht, so daß mit ihnen Defekte qualitativ gut charakterisiert werden können. Dagegen können mit hochauflösenden Beugungsmethoden sehr genau die Verteilung von Defekten quantitativ erfaßt werden [27-30]. Insbesondere bei der Untersuchung von Phasentübergängen versagen die Mikroskopieverfahren im allgemeinen. Daher sind Beugungsverfahren wie Elektronen-, Atom- und Röntgenstrahlbeugung hier oft die einzigen Methoden, mit denen diese temperaturabhängigen Phänomene beobachtet werden können. Besonders die Beugung langsamer Elektronen (LEED) wird aufgrund ihrer großen Oberflächenempfindlichkeit und ihrer einfachen Handhabung bei der Untersuchung kritischer Phänomene an und auf Oberflächen oft benutzt [3-5]. Es ist bemerkenswert, daß schon Davisson und Germer kurz nach der Entdeckung der Elektronenbeugung 1927 in ihrer ersten Veröffentlichung hierüber [31] auch über das Schmelzen von Gasadsorbaten berichteten. Über die Beobachtung von Überstruktureflexen, die durch Gasadsorption auf einem Ni-Kristall entstanden waren, schreiben sie:

*"We have further observed that these beams cannot be made to appear when the temperature of the target is somewhat above that of the room, ... although under these conditions gas still collects on the target ... . The explanation of this behaviour may be that the melting point of the two dimensional gas crystal is not far above room temperature."*

In dieser Arbeit wird das Temperaturverhalten der Cu(311)-Fläche und einatomarer Pb-Schichten auf ihr, sowie das Wachstum dieser Pb-Schichten eingehend untersucht und beschrieben. Der Rauigkeits-Phasentübergang der Cu(311)-Fläche schon mit He-Atomstrahlung beobachtet [32], aber die instrumentelle Auflösung dieser Untersuchung war nicht sehr hoch. Daher kann man die Details dieses Phasentübergangs mit dem hier zur Verfügung stehenden hochauflösenden LEED-System genauer untersuchen. Darüber hinaus wird in dieser Arbeit der Einfluß von Inhomogenitäten auf die Art des Phasentübergangs genau beschrieben (Kapitel 5). Im weiteren werden die hochauflösenden LEED-Untersuchungen des Systems Pb/Cu(311) vorgestellt, dessen Adsorptions- und Desorptionsverhalten mit Augerelektronenspektroskopie (AES) schon studiert wurde [33]. Die Art und Verteilung von Defekten in den einatomaren Pb-Schichten wird hier ebenfalls in der Abhängigkeit von Pb-Bedeckung und Substrattemperatur untersucht (Kapitel 6). Für die bei diesen Untersuchungen auftretenden Defekte der Oberfläche und der Adsorbatschicht werden in Kapitel 2 Modelle vorgestellt, durch die in den LEED-Experimenten beobachteten Reflexprofile beschrieben werden.

## 2. ELEKTRONENBEUGUNG AN OBERFLÄCHEN MIT DEFEKTEN

### 2.1 Kinematische Beugungstheorie

Zur Untersuchung von Oberflächen wird schon seit langem die Beugung langsamer Elektronen (LEED) benutzt, weil diese Meßmethode aufgrund der geringen Eindringtiefe von langsamen Elektronen (Vielfachstreuung) extrem oberflächenempfindlich ist. Nutzt man diese Methode, um nicht nur die Symmetrie der Oberfläche, sondern auch Defekte an ihr zu untersuchen, so ist es notwendig, das Beugungsbild genau zu analysieren. Dieses läßt sich nur vollständig im Rahmen der dynamischen LEED-Theorie beschreiben, die die Vielfachstreuung der Elektronen vollständig berücksichtigt. Für defekt-behaftete Oberflächen sind solche Rechnungen aber heute noch nicht möglich [34]. Deshalb benutzt man die kinematische Beugungstheorie, die oft eine gute, überprüfbare Beschreibung liefert, wenn man sich darauf beschränkt, das Profil des gebeugten Elektronenstrahls zu analysieren (SPA-LEED = Spot Profile Analysis of LEED).

Da diese Theorie die Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bildet, soll hier näher auf sie eingegangen werden. Insbesondere wird im Abschnitt 2.3 anhand einfacher Modelle die Auswirkung verschiedener Defektarten auf das Reflexprofil beschrieben.

In der kinematischen Beugungstheorie wird die Oberfläche in Einheitszellen unterteilt (vgl. Abb 2.1). Die Position der  $n$ -ten Einheitszelle sei  $R(n)$ . Dann wird die Wellenfunktion des Elektrons  $\psi(K, k_i)$ , das vom Einfallswellenvektor  $k_i$  zum Wellenvektor  $k_f$  durch den Kristall gestreut wird, beschrieben durch [35]:

$$\psi(K, k_f) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_n \psi_n e^{iKR(n)}, \quad (2.1)$$

wobei  $K = k_i - k_f$  der Streuvektor und  $\mathcal{N}$  eine geeignete Normierung der Fouriertransformation ist. Die Streuamplitude  $\psi_n$  der  $n$ -ten Einheitszelle  $\mathcal{E}(n)$  ist definiert durch:

$$\psi_n = \sum_{v \in \mathcal{E}(n)} f_v e^{iKr(v)}.$$

Hier bezeichnet  $r(v)$  die Position des  $v$ -ten Atoms innerhalb der Einheitszelle und  $f_v$  seine atomare Streuamplitude, durch die näherungsweise auch die Vielfachstreuung berücksichtigt wird.

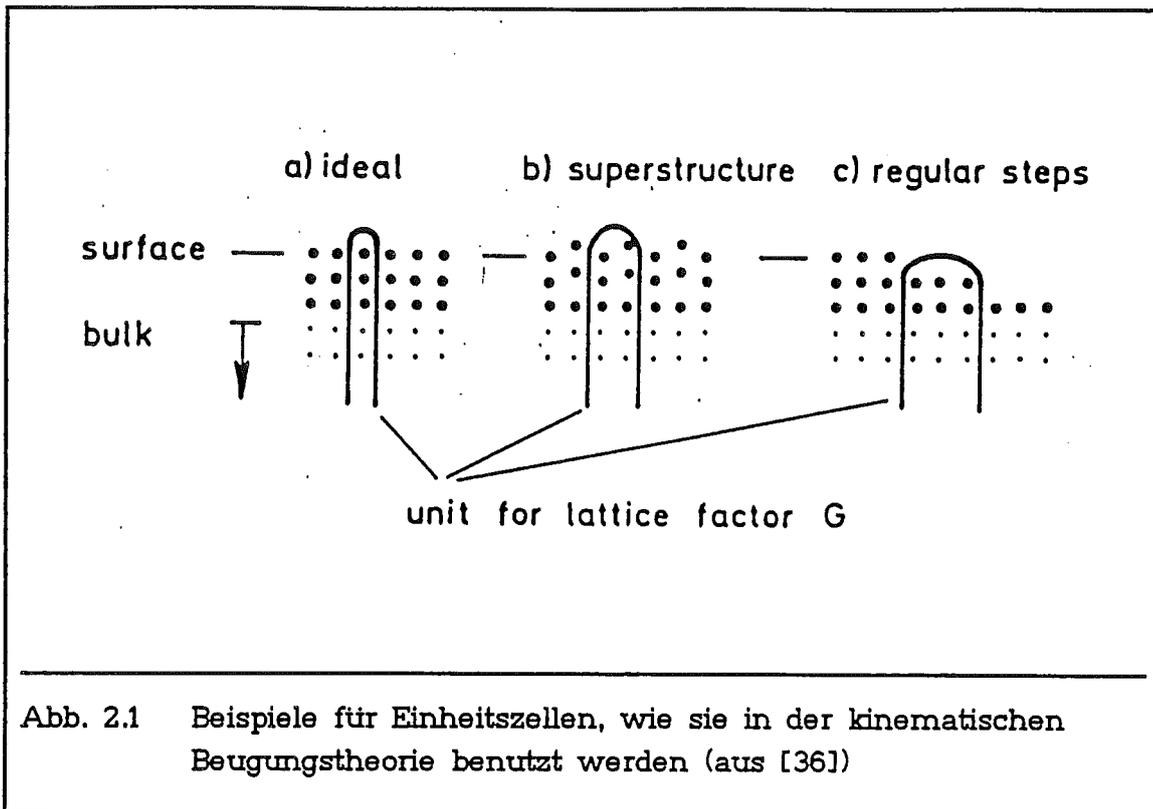


Abb. 2.1 Beispiele für Einheitszellen, wie sie in der kinematischen Beugungstheorie benutzt werden (aus [36])

Die Wellenfunktion  $\psi$  selbst ist nicht meßbar, aber die Intensität des gebeugten Elektronenstrahls:

$$I(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i) = |\psi(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i)|^2 = \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \psi_{\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{m}}^* e^{i\mathbf{K}[\mathbf{R}(\mathbf{n}) - \mathbf{R}(\mathbf{m})]} \quad (2.2)$$

Da die Einheitszellen ein perfektes Gitter bilden, kann man deren Position durch die Einheitsvektoren  $\mathbf{a}_x$  und  $\mathbf{a}_y$ , die eine Einheitszelle aufspannen, beschreiben:  $\mathbf{R}(\mathbf{n}) = \mathbf{R}(n_x, n_y) = \mathbf{a}_x n_x + \mathbf{a}_y n_y$ . Wir nehmen im folgenden eine quadratische Einheitszelle an ( $|\mathbf{a}_x| = |\mathbf{a}_y| = a$ ), so daß man  $\mathbf{R}(\mathbf{n}) = a\mathbf{n}$  setzen kann, weil dann die Darstellung einfacher wird. Dieses ändert aber nichts an den prinzipiellen Aussagen der Theorie. Bezeichnet man die Komponente des Streuvektors parallel zur Oberfläche mit  $K_{\parallel}$ , dann kann man Gl. (2.2) vereinfachen zu

$$I(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{n}} \langle \psi_{\mathbf{n}+\mathbf{m}} \psi_{\mathbf{m}}^* \rangle e^{ia\mathbf{K}_{\parallel} \mathbf{n}} \quad (2.3)$$

wobei die Klammern  $\langle \dots \rangle$  die Mitteilung über den Index  $\mathbf{m}$  bedeuten. Gl. (2.3) zeigt, daß die Intensität des gebeugten Elektronenstrahls von der Anordnung der Atome innerhalb der Einheitszelle (strukturelle Defekte), aber auch von deren (möglicherweise unterschiedlichem) Streuverhalten (Beispiel: Legierungen, Inhomogenitäten) abhängt.

Oft kann man aber annehmen, daß alle Streuamplituden  $f_{\nu}$  gleich sind (homogene Oberfläche):  $f_{\nu} = f(\mathbf{K}, \mathbf{k}_{\parallel})$  (einfache kinematische Näherung). Mit dieser Näherung kann man die Intensität in zwei Anteile aufspalten:

$$I(\mathbf{K}, \mathbf{k}_{\parallel}) = F(\mathbf{K}, \mathbf{k}_{\parallel}) G(\mathbf{K}) \quad (2.4)$$

mit dem dynamischen Formfaktor

$$F(\mathbf{K}, \mathbf{k}_{\parallel}) = |f(\mathbf{K}, \mathbf{k}_{\parallel})|^2$$

und dem Gitterfaktor

$$G(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} \langle S_{\mathbf{n}+\mathbf{m}} S_{\mathbf{m}}^* \rangle e^{i\mathbf{a}\mathbf{K}_{\parallel}\mathbf{n}},$$

wobei  $S_{\mathbf{n}}$  die Strukturamplitude der  $\mathbf{n}$ -ten Einheitszelle

$$S_{\mathbf{n}} = \sum_{\nu \in \mathcal{E}(\mathbf{n})} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}(\nu)}$$

bezeichnet.

Da der Formfaktor i.a. nur schwach mit der Parallelkomponente des Streuvektors  $\mathbf{K}_{\parallel}$  variiert, wird das Profil des gebeugten Elektronenstrahls im wesentlichen durch den Gitterfaktor bestimmt. Daher kann man aus der Analyse des Profils Aussagen über die Art von Defekten an der Oberfläche und über typische Abstände zwischen ihnen gewinnen. Eine Übersicht hierüber ist in [29,30] zu finden. Wie man den Gitterfaktor aus dem Reflexprofil gewinnt und wie man die instrumentelle Verbreiterung berücksichtigen muß, ist in [36 - 38] dargestellt.

Besonders einfach wird der Gitterfaktor, wenn man die Oberfläche durch primitive Einheitszelle ohne Basis beschreiben kann, da sich dann die Summation in der Strukturamplitude nur noch auf ein Atom beschränkt:  $S_{\mathbf{n}} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}(\mathbf{n})}$ . Wie man sieht, geht dann nur die Verschiebung des  $\mathbf{n}$ -ten Atoms gegenüber seiner idealen Lage in den Gitterfaktor ein:

$$G(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} \langle e^{i\mathbf{K}[\mathbf{r}(\mathbf{n}+\mathbf{m}) - \mathbf{r}(\mathbf{m})]} \rangle e^{i\mathbf{a}\mathbf{K}_{\parallel}\mathbf{n}}. \quad (2.5)$$

Die Funktion in den Mittelungsklammern in Gl. (2.5) soll im folgenden als Phasenkorrelation

$$\phi(\mathbf{n}, \mathbf{K}) = \langle e^{i\mathbf{K}[\mathbf{r}(\mathbf{n}+\mathbf{m}) - \mathbf{r}(\mathbf{m})]} \rangle$$

bezeichnet werden. Oft wird sie mit Hilfe der Paarkorrelation  $C(\mathbf{n}, \mathbf{r})$  ausge-

drückt, die die Wahrscheinlichkeit angibt, daß zwei Atome, deren Distanz im idealen Gitter  $na$  ist, durch Störungen des Gitters von dieser Distanz um den Vektor  $r$  abweichen. Damit kann man die Phasenkorrelation  $\phi(\mathbf{n}, \mathbf{K})$  durch

$$\phi(\mathbf{n}, \mathbf{K}) = \langle e^{i\mathbf{K}[\mathbf{r}(\mathbf{n}+\mathbf{m}) - \mathbf{r}(\mathbf{m})]} \rangle = \int d\mathbf{r} C(\mathbf{n}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (2.6)$$

beschreiben.

Gl. (2.5) zeigt, daß im Fall einer idealen Oberfläche, d.h.  $r(\mathbf{n})=0$ , der Gitterfaktor aus  $\delta$ -Funktionen besteht, die sich an den Stellen des reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}_{\parallel} = 2\pi\mathbf{n}/a$  befinden:

$$G_{\text{ideal}}(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{n}} \delta(\mathbf{K}_{\parallel} - \mathbf{G}_{\parallel}) . \quad (2.7)$$

Dagegen führen Defekte, wie z.B. Verzerrungen in der Oberfläche, aber auch Abweichungen der Atompositionen senkrecht zur Oberfläche, die an die parallele Komponente  $K_{\parallel}$  bzw. vertikale Komponente  $K_{\perp}$  des Streuvektors ankoppeln, typischerweise dazu, daß der Gitterfaktor diffus wird, und somit auch das Profil des gebeugten Elektronenstrahls verbreitert wird. Die Art der Defekte läßt sich ermitteln, indem man sorgfältig das Reflexprofil in Abhängigkeit von der Streubedingung analysiert. Dieses wird an einfachen Beispielen im Abschnitt 2.3 erläutert.

Um über die einfache kinematische Näherung der Gl. (2.4) hinauszugehen, kann man im einfachsten Fall annehmen, daß sich nur zwei verschiedene Arten von Streuern mit den Streuamplituden  $f_A$  und  $f_B$  an der Oberfläche befinden. Wenn diese Inhomogenitäten und die strukturellen Defekte unkorreliert sind, kann man die Intensität durch

$$I(\mathbf{K}, \mathbf{k}_{\perp}) = |\langle f \rangle|^2 G(\mathbf{K}) + \Theta_A \Theta_B |\Delta f|^2 G(\mathbf{K}) * \Phi_{\text{inh}}(\mathbf{K}_{\parallel}) \quad (2.8)$$

beschreiben [39]. Hier bezeichnet  $\Theta_A$  und  $\Theta_B$  die Bedeckung der Oberfläche mit der Spezies A bzw. B,  $\langle f \rangle = \Theta_A f_A + \Theta_B f_B$ ,  $\Delta f$  die Differenz der Streuamplituden  $\Delta f = f_A - f_B$  und \* die Faltung. Die Funktion  $\Phi_{\text{inh}}(\mathbf{K}_{\parallel})$ , die in Gl. (2.8) erscheint, ist eine Folge der Korrelation zwischen den unterschiedlichen Streuern (wegen Details siehe [39] und Abschnitt 2.3.3).

Wenn die Korrelation der Inhomogenitäten sehr gering ist oder nur sehr wenige vorhanden sind, ist die Verbreiterung aufgrund der Inhomogenitäten sehr breit, so daß man ihre Faltung mit dem sehr scharfen Profil des Gitterfaktors in Gl. (2.8) vernachlässigen kann. Diese Näherung ist exakt, wenn die Oberfläche keine strukturellen Defekte aufweist, und somit der Gitterfaktor die Form  $G(\mathbf{K}) = G_{\text{ideal}}(\mathbf{K}_{\parallel})$  annimmt [40]. Dann führen die Inhomogenitäten nur

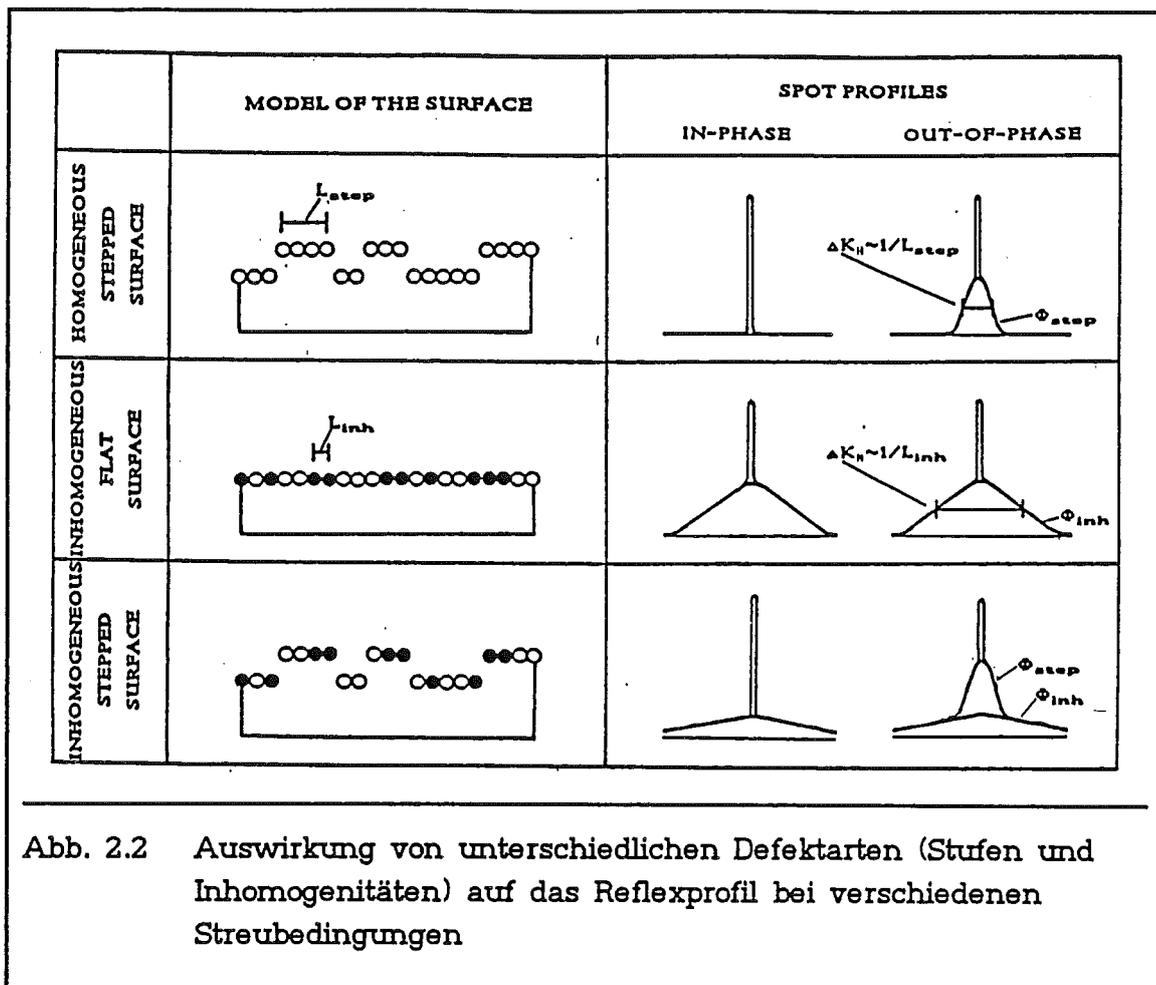


Abb. 2.2 Auswirkung von unterschiedlichen Defektarten (Stufen und Inhomogenitäten) auf das Reflexprofil bei verschiedenen Streubedingungen

zu einer zusätzlichen Verbreiterung des Profils:

$$I(\mathbf{K}, \mathbf{k}_\perp) = |\langle f \rangle|^2 G(\mathbf{K}) + \Theta_A \Theta_B |\Delta f|^2 \phi_{inh}(\mathbf{K}_\parallel) \quad (2.8)^*$$

Diese kann dann leicht vom restlichen Profil separiert werden, so daß die strukturellen Defekte weiterhin getrennt untersucht werden können (vgl. Abb 2.2).

## 2.2 Atomare Stufen

Eine der am häufigsten untersuchten Defekte an Oberflächen sind atomare Stufen, die z.B. durch epitaktisches Wachstum dünner Schichten erzeugt werden können. Da die Untersuchung durch thermische Behandlung erzeugter atomarer Stufen ein zentrales Thema dieser Arbeit ist, soll hier kurz die sehr gut entwickelte Theorie der Elektronenbeugung an gestuften (homogenen)

Oberflächen dargestellt werden. Insbesondere soll hier auch der Zusammenhang zwischen der noch zu definierenden Höhenkorrelation  $I(\mathbf{n})$  aufgezeigt werden, für die oft theoretische Vorhersagen möglich sind, während die direkte Berechnung des Gitterfaktors oft nicht möglich ist (vgl. hierzu auch das Kapitel 3.2 über den Rauigkeits-Phasentübergang).

Im folgenden wird angenommen, daß sich alle Atome auf einem gemeinsamen Grundgitter befinden. Durch die atomaren Stufen ist es möglich, daß einige Atome ihre vertikale Position um ein Vielfaches  $h(\mathbf{n})$  des Schichtenabstandes  $d$  ändern können, so daß sich für die Abweichung  $\mathbf{r}(\mathbf{n})$  aus Gl. (2.5)  $\mathbf{r}(\mathbf{n}) = dh(\mathbf{n})\mathbf{e}_1$  ( $\mathbf{e}_1$  ist der Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche) und der Gitterfaktor

$$G(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} \phi(\mathbf{n}, \mathbf{K}_1) e^{i\mathbf{a}\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{n}} \quad (2.9)$$

mit der Phasenkorrelation

$$\phi(\mathbf{n}, \mathbf{K}_1) = \langle e^{i\mathbf{d}\mathbf{K}_1 [h(\mathbf{n}+\mathbf{m}) - h(\mathbf{m})]} \rangle = \sum_{\mathbf{h}} C(\mathbf{n}, \mathbf{h}) e^{i\mathbf{d}\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{h}}$$

ergibt.

Wie von [41] gezeigt wurde, kann man für Oberflächen mit einer endlichen Zahl von Schichten (Oberflächen mit Fernordnung) die Paarkorrelation durch

$$C(\mathbf{n}, \mathbf{h} \neq 0) = C_h [1 - \varphi_h(\mathbf{n})] \quad (2.10)$$

mit

$$\varphi_h(0) = 1 \text{ und } \lim_{\mathbf{n} \rightarrow \infty} \varphi_h(\mathbf{n}) = 0$$

beschreiben. Die Funktionen  $\varphi_h(\mathbf{n})$  beschreiben, wie die Paarkorrelation  $C(\mathbf{n}, \mathbf{h} \neq 0)$  zwischen ihren beiden Limes  $C(0, \mathbf{h} \neq 0) = 0$  und  $C(\mathbf{n} \rightarrow \infty, \mathbf{h} \neq 0) = C_h$  verläuft; dieser Verlauf hängt von Details der Terrassenlängenverteilung ab. Der Koeffizient  $C_h$  ergibt sich aus der Schichtverteilung  $p_l$ , das ist derjenige Anteil der Oberflächenatome, die sich in der Schicht  $l$  befinden, durch

$$C_h = \sum_l p_{l+h} p_l$$

Die in der obigen Definition ausgenommene Komponente  $C(\mathbf{n}, 0)$  kann man aus der Normierung

$$\sum_{\mathbf{h}} C(\mathbf{n}, \mathbf{h}) = 1$$

bestimmen.

Durch die in Gl. (2.10) gegebene Schreibweise der Paarkorrelation läßt sich leicht nachweisen, daß der Gitterfaktor in zwei Anteile aufgespalten wird: in einen Zentralreflex ( $\delta$ -Funktion), wie er bei der Beugung an einer idealen Oberfläche ohne Defekte alleine auftritt, und in eine Verbreiterung (diffuse Intensität), die durch Interferenz der Elektronen an unterschiedlichen, durch atomaren Stufen getrennte Schichten hervorgerufen wird. Das Verhältnis beider Anteile am Gesamtprofil hängt von der Streubedingung ab (vgl. Abb. 2.3). Während bei konstruktiver Interferenz keine Verbreiterung des Reflexprofils auftritt, ist bei destruktiver Interferenz die Verbreiterung am besten sichtbar. Explizit nimmt der Gitterfaktor die Gestalt

$$G(\mathbf{K}) = G_o(K_{\perp}) G_{\text{ideal}}(\mathbf{K}_{\parallel}) + [1 - G_o(K_{\perp})] \phi_{\text{step}}(K_{\perp}, \mathbf{K}_{\parallel}) \quad (2.11)$$

mit

$$G_o(K_{\perp}) = \sum C_h \cos(dK_{\perp} h)$$

und

$$[1 - G_o(K_{\perp})] \phi_{\text{step}}(K_{\perp}, \mathbf{K}_{\parallel}) = \sum_{h \neq 0} C_h [1 - \cos(dK_{\perp} h)] \phi_h(\mathbf{K}_{\parallel})$$

an, wobei  $\phi_h(\mathbf{K}_{\parallel})$  die Fouriertransformierte der Funktion  $\phi_h(\mathbf{n})$  ist, wie sie in Gl. (2.10) definiert wurde.

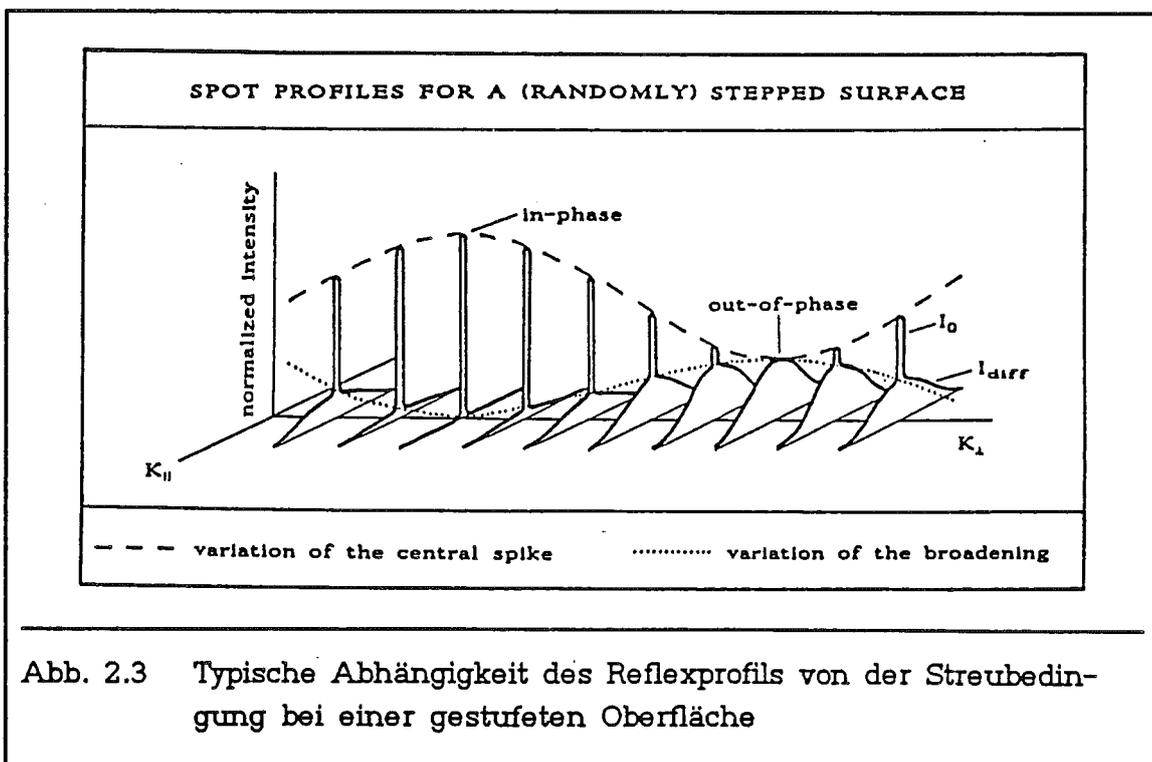


Abb. 2.3 Typische Abhängigkeit des Reflexprofils von der Streubedingung bei einer gestuften Oberfläche

Aus der Analyse der Variation des Zentralreflexes mit der Phase  $dK_1$ , ist es deshalb möglich, die vertikale Rauigkeit (Schichtverteilung  $p_1$ ) zu bestimmen [38,42], während man die laterale Rauigkeit (Terrassenlängenverteilung) aus der Analyse der Reflexverbreiterung gewinnen kann [43-45].

Bei Oberflächen, die keine Fernordnung besitzen, d.h. die nicht durch eine endliche Anzahl von Schichten charakterisiert werden können (Multilevel-Oberflächen), spaltet sich der Reflex nicht in einen Zentralanteil und in eine Schulter auf. Deshalb kann man auch das oben angegebene Verfahren der Rauigkeitsanalyse nicht durchführen. Der tiefere Grund hierfür liegt darin, daß die Paarkorrelation  $C(n,h)$  aus Gl. (2.10) nicht im Limes  $n \rightarrow \infty$  gegen einen von Null verschiedenen Wert strebt, sondern für alle Schichtabstände  $h$  den Wert Null erreicht. Statt der Variation des Zentralreflexes mit der Streubedingung tritt hier typischerweise eine periodische Variation der Peakform auf [46] (vgl. auch Abschnitt 2.3.4); insbesondere muß auch bei den Multischicht-Systemen der Reflex bei konstruktiver Interferenz ein  $\delta$ -funktionsförmiges Profil besitzen.

Wie eingangs erwähnt wurde, ist es für theoretische Untersuchungen oft einfacher nicht den Gitterfaktor oder äquivalent die Phasenkorrelation zu berechnen, sondern die Höhenkorrelation  $\Gamma(n)$ , die durch

$$\Gamma(n) = \langle [h(n+m) - h(m)]^2 \rangle = \sum_h C(n,h) h^2 \quad (2.12)$$

definiert ist. Schon aus dieser Definition ist ersichtlich, daß aus einer Fourieranalyse der Phasenkorrelation die Paarkorrelation über

$$C(n,h) = \frac{1}{2\pi} \int dK_1 \phi(n, K_1) e^{-idK_1 h}$$

gewonnen und mit Hilfe von Gl. (2.12) die Höhenkorrelation ermittelt werden kann. Der umgekehrte Weg ist nur mit bestimmten Zusatzannahmen gangbar (s. a. weiter unten).

Für Oberflächen mit Fernordnung ergibt sich durch Benutzung der Paarkorrelation, wie sie in Gl.(2.10) beschrieben wurde, die Höhenkorrelation

$$\Gamma(n) = 2\Delta^2 [1 - \varphi(n)] \quad (2.13)$$

mit der Rauhtiefe

$$\Delta^2 = \langle h^2(m) \rangle - \langle h(m) \rangle^2 = \sum_{h>0} C_h h^2$$

und der Autokovarianz

$$\Delta^2 \varphi(n) = \langle h(n+m)h(m) \rangle - \langle h(m) \rangle^2 = \sum_{h>0} C_h h^2 \varphi_h(n).$$

Wie in [39] beschrieben wird, kann man die Höhenkorrelation direkt aus der Phasenkorrelation ohne den Umweg über die Fourieranalyse erhalten, wenn man Reflexprofile für Streubedingungen nahe der konstruktiven Interferenz analysiert. Unter dieser Bedingung kann nämlich die Phasenkorrelation bezüglich  $K_{\perp}$  entwickelt werden:

$$\phi(\mathbf{n}, K_{\perp}) \approx 1 - \frac{1}{2} \Gamma(\mathbf{n}) (dk_{\perp})^2, \quad (2.14)$$

wobei  $k_{\perp}$  die Abweichung von der konstruktiven Interferenz ist:  $dk_{\perp} = 2\pi\nu$  ( $\nu$  bezeichnet eine natürliche Zahl). Mit der in Gl. (2.13) gegebenen Höhenkorrelation für Oberflächen mit Fernordnung kann man Gl. (2.14) umformen in

$$\phi(\mathbf{n}, K_{\perp}) \approx [1 - \Delta^2 (dk_{\perp})^2] + \Delta^2 \varphi(\mathbf{n}) (dk_{\perp})^2. \quad (2.14)^*$$

Die beiden ersten von  $\mathbf{n}$  unabhängigen Terme der Phasenkorrelation erzeugen den Zentralreflex, während durch den letzten Term die Schulter hervorgerufen wird.

Diese auf Streubedingungen nahe der konstruktiven Interferenz beschränkte Analyse kann leicht auch auf andere Streubedingungen erweitert werden, wenn sich das Profil der Schulter nicht wesentlich mit der Elektronenenergie ändert, d.h.  $\varphi_h(\mathbf{n}) \approx \varphi(\mathbf{n})$  ist. Setzt man dann die parabolische Näherung aus Gl. (2.14)\* durch eine Gauß'sche Näherung fort, so ergibt sich:

$$G_{\circ}(K_{\perp}) = \exp[-\Delta^2 (dk_{\perp})^2]. \quad (2.15)$$

Deswegen kann man aus der Form der Schulter den lateralen Verlauf  $\varphi(\mathbf{n})$  der Höhenkorrelation und aus der Analyse des Zentralreflexes die Rauhtiefe  $\Delta$  bestimmen, wodurch die Höhenkorrelation laut Gl. (2.13) vollständig charakterisiert ist.

Für Oberflächen ohne Fernordnung ist diese einfache Analyse nicht möglich, da man die Taylorreihenentwicklung aus Gl. (2.14) nicht anwenden kann. Hier muß im Prinzip die Analyse über die Fourieranalyse der Paarkorrelation erfolgen, wie sie eingangs erwähnt wurde. Eine andere Möglichkeit besteht aber darin, daß man eine explizite Höhenverteilung annimmt, aus ihr sowohl die Phasenkorrelation als auch die Höhenkorrelation berechnet und in Beziehung setzt. So erhält man unter der Voraussetzung einer Gauß'schen Höhenverteilung

$$C(\mathbf{n}, h) = \exp[-\alpha^2 h^2],$$

wobei die Abstandsabhängigkeit über den Parameter  $\alpha = \alpha(\mathbf{n})$  erzeugt wird,

in guter Näherung

$$\phi(\mathbf{n}, K_{\perp}) = \exp[-\Gamma(\mathbf{n}) [1 - \cos(dK_{\perp})]] \quad (2.16)$$

als Beziehung zwischen Phasen- und Höhenkorrelation [17].

### 2.3 Eindimensionale Modelle für Defekte an Oberflächen

Die kinematische Beugungstheorie, die im Abschnitt 2.1 beschrieben wurde, soll hier auf einfache Modelle für Defekte an Oberflächen (amorphe Oberfläche, Versetzungen, Inhomogenitäten, atomare Stufen) angewendet werden. Um die Beschreibung möglichst einfach zu halten, wird bei der Berechnung des Reflexprofils angenommen, daß die Abstände zwischen den Defekten unkorreliert sind. Dieses Prinzip, das bei dem ersten Modell einer amorphen Oberfläche genauer dargestellt wird, führt typischerweise zu einer exponentiellen Abhängigkeit der Phasenkorrelation vom lateralen Abstand der Defekte, wodurch sich der Zusammenhang zwischen Reflexprofil und Defektabstandsverteilung sehr einfach gestaltet. Somit kann aus dem Profil des Reflexes darauf geschlossen werden, wie die Defektabstände verteilt sind. Für einfache Verteilungen, wie z.B. für eine geometrische Verteilung, kann dann direkt aus der Halbwertsbreite des Reflexes Informationen über mittlere Defektabstände erhalten.

#### 2.3.1 Amorphe Oberfläche

Eine amorphe Oberfläche besitzt keine Fernordnung, d.h. die Atome befinden sich nicht auf einem gemeinsamen Grundgitter, wie es für Einkristalle typisch ist (vgl. Abb. 2.4). Dagegen besteht aber immer noch eine gewisse Nahordnung: der zwischenatomare Abstand weicht nur wenig von der Gitterkonstanten  $a$  ab. Bezeichnet man die Abweichung des  $n$ -ten Atoms von seinem Platz im Einkristall mit  $v(n) = r(n) - an$ , dann ergibt sich für die Phasenkorrelation aus Gl.(2.6):

$$\phi(\mathbf{n}, K_{\parallel}) = \langle e^{iK_{\parallel}[v(n+m) - v(m)]} \rangle = \int d v C(n, v) e^{iK_{\parallel} v} . \quad (2.17)$$

Besteht keine Korrelation zwischen den atomaren Abständen, dann läßt sich die Paarkorrelation  $C(n, v)$  sehr einfach aus der Verteilung  $F(v)$  der Abweichung  $v$  konstruieren, indem man  $F(v)$   $n$ -mal mit sich selbst faltet. Wählt man ein

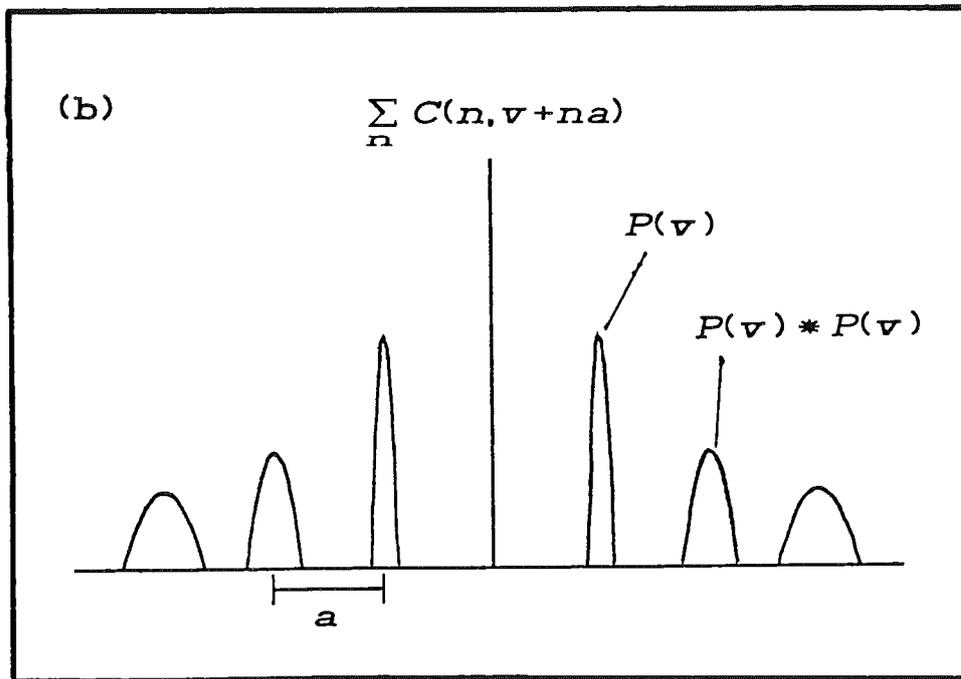
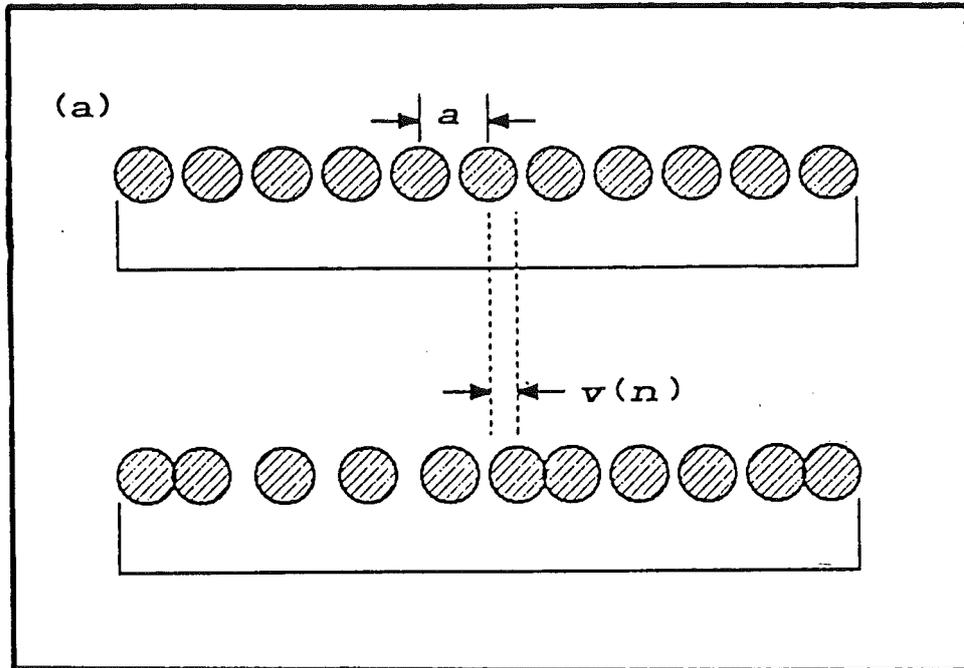


Abb. 2.4 (a) Modell einer amorphen Oberfläche  
(b) Konstruktion der Paarkorrelation aus der Verteilung  $P(v)$  der Abweichung  $v$  vom Gitterplatz

beliebiges Atom als Ursprung des Korrelationsraumes, so ergeben sich aus diesem Selbstfaltungsprinzip folgende Rekursionsformeln für die Paarkorrelation:

$$\begin{aligned} C(n+1, \nu) &= \int dw F(w) C(n, \nu-w) = F(\nu) * C(n, \nu) && \text{für } n \geq 0 \\ C(n-1, \nu) &= \int dw F(w) C(n, \nu+w) = F(\nu) * C(n, -\nu) && \text{für } n < 0 \end{aligned} \quad (2.18)$$

und als Anfangsbedingung

$$C(0, \nu) = \delta(\nu) ,$$

wobei \* die Faltung und  $\delta(\nu)$  die  $\delta$ -Funktion bezeichnet.

Durch eine einfache Rechnung läßt sich aus Gl. (2.18) ebenfalls ein Rekursionsverfahren zur Konstruktion der Phasenkorrelation  $\phi(n, K_{\parallel})$  herleiten:

$$\begin{aligned} \phi(n+1, K_{\parallel}) &= \beta \phi(n, K_{\parallel}) && \text{für } n \geq 0 \\ \phi(n-1, K_{\parallel}) &= \beta^* \phi(n, K_{\parallel}) && \text{für } n < 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

und

$$\phi(0, K_{\parallel}) = 1 .$$

Hier bezeichnet  $\beta$  die Fouriertransformierte der Verteilung  $F(\nu)$ :

$$\beta = \beta(K_{\parallel}) = \int d\nu F(\nu) e^{iK_{\parallel}\nu} .$$

Aus dem rekursiven Aufbau der Phasenkorrelation in Gl. (2.19) ergibt sich für sie eine exponentielle Abhängigkeit bezüglich des betrachteten lateralen Abstandes  $n$ :

$$\phi(n, K_{\parallel}) = \begin{cases} [\beta(K_{\parallel})]^n & \text{für } n \geq 0 \\ [\beta^*(K_{\parallel})]^{-n} & \text{für } n < 0 \end{cases} \quad (2.20)$$

aus der sich leicht der Gitterfaktor

$$G(K_{\parallel}) = \frac{1 - |\beta|^2}{1 + |\beta|^2 - \beta e^{iaK_{\parallel}} - \beta^* e^{-iaK_{\parallel}}} \quad (2.21)$$

berechnen läßt.

Da die Abweichungen  $v$  i.a. sehr viel kleiner als die zwischenatomaren Abstände sind, variiert  $\beta$  nur sehr schwach mit  $K_{\parallel}$ . Daher kann man in der Nähe eines reziproken Gittervektors  $G_{\parallel} = 2\pi n/a$  in guter Näherung  $\beta$  durch seinen Wert an der Stelle des reziproken Gittervektors ersetzen:  $\beta \approx \beta(G_{\parallel})$ . Dieses führt dazu, daß sich der Gitterfaktor  $G(K_{\parallel})$  aus Gl. (2.21) durch eine Lorentzfunktion approximieren läßt:

$$G(K_{\parallel}) \sim [1 + \alpha^2 (ak_{\parallel})^2]^{-1}, \quad (2.21)^*$$

wobei  $k_{\parallel}$  die Abweichung des Streuvektors  $K_{\parallel}$  vom reziproken Gittervektor  $G_{\parallel}$  bezeichnet:  $k_{\parallel} = K_{\parallel} - G_{\parallel}$ . Der Parameter  $\alpha$ , dessen reziproker Wert mit der Halbwertsbreite  $\Delta K_{\parallel}$  des Reflexes über  $a\Delta K_{\parallel} = 2/\alpha = [1 - \beta(G_{\parallel})]/\sqrt{\beta(G_{\parallel})}$  mit der Verteilung  $P(v)$  verknüpft ist.

Hieraus ist ersichtlich, daß sich in diesem Modell die Halbwertsbreite der Reflexe aus der entsprechenden Fourierkomponente der Abweichungsverteilung  $P(v)$  ergibt. Dieses Ergebnis steht in einem gewissen Kontrast zur Debye-Waller-Näherung, die den Einfluß der atomaren Schwingungsbewegung auf die gestreute Intensität berücksichtigt (vgl. Abschnitt 2.5). In ihr wird angenommen, daß die Positionen und nicht die Abstände der Atome unkorreliert sind. Dieses führt dazu, daß das Profil des Reflexes sich nicht ändert, aber die Intensität reduziert wird (Debye-Waller-Faktor).

Betrachtet man nur Reflexe niedrigster Ordnung, so kann man  $\beta$  durch die ersten Terme der Taylorreihenentwicklung um  $K_{\parallel} = 0$  nähern, weil die Abweichungen  $v$  sehr viel kleiner als die atomaren Abstände sind ( $\langle v^2 \rangle \ll a^2$ ):

$$\beta(K_{\parallel}) \approx 1 - \frac{1}{2} \langle v^2 \rangle K_{\parallel}^2. \quad (2.22)$$

Hier bezeichnet  $\langle v^2 \rangle$  das mittlere Abweichungsquadrat  $\langle v^2 \rangle = \langle (r(n) - an)^2 \rangle$ . Der lineare Term fehlt in der Entwicklung, da  $\langle v \rangle = 0$  ist. Hieraus und aus Gl. (2.21)\* ergibt sich für die volle Halbwertsbreite  $\Delta K_{\parallel}$  die Beziehung

$$a\Delta K_{\parallel} = \langle v^2 \rangle G_{\parallel}^2. \quad (2.23)$$

Dieses Resultat bedeutet insbesondere, daß der (00)-Reflex nicht verbreitert ist, sondern nur die Beugungsreflexe höherer Ordnung. Eine Verbreiterung des direkt reflektierten Strahls ergibt sich erst, wenn man in diesem Modell zusätzlich erlaubt, daß die Atome auch vertikal von ihrer Gitterposition abweichen können. Sind die Abweichungen parallel und vertikal zur Oberfläche

unkorreliert, so ergibt sich für die Halbwertsbreite des Reflexes:

$$a\Delta K_{\parallel} = \langle v_{\parallel}^2 \rangle G_{\parallel}^2 + \langle v_{\perp}^2 \rangle K_{\perp}^2, \quad (2.23)^*$$

wobei  $\langle v_{\parallel}^2 \rangle$  und  $\langle v_{\perp}^2 \rangle$  die mittlere quadratische Abweichung parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche bezeichnen.  $K_{\perp}$  ist die senkrechte Komponente des Streuvektors.

### 2.3.2 Versetzungen

In Abwandlung des Modells für die amorphe Oberfläche, die jedem zwischenatomaren Abstand eine gewisse Variation erlaubt, sollen in dem hier behandelten Modell fast alle zwischenatomaren Abstände mit der Gitterkonstanten  $a$  identisch sein. Stattdessen dürfen hier aber größere Bereiche der Oberfläche (Domänen) insgesamt um die gleiche Abweichung  $v$  vom Grundgitter versetzt sein. Eine Domäne ist somit als derjenige Bereich der Oberfläche definiert, der von zwei Versetzungen begrenzt wird.

Für die Berechnung des Gitterfaktors gemäß Gl. (2.4) ist es nun sinnvoll, die Oberfläche in Bereiche der mittleren Domänenengröße  $\langle \Gamma \rangle$  zu unterteilen und diese als Einheitszellen zu betrachten. Damit bilden die Domänen ein Übergitter, deren  $n$ -te Einheitszelle sich an der Stelle  $R(n) = \langle \Gamma \rangle an$  befindet (vgl. Abb. 2.5). Dadurch daß die Position der (linken)  $n$ -ten Domänengrenze, die mit  $u(n)$  bezeichnet wird, variabel ist, kann sich die Größe der Domänen  $\Gamma = \langle \Gamma \rangle + u(n+1) - u(n)$  ändern. Bezeichnet man die Stärke der  $n$ -ten Versetzung, d.h. die Abweichung der  $n$ -ten Domäne vom Grundgitter, mit  $v(n)$ , so ergibt sich als Strukturamplitude dieser Domäne:

$$S_n = e^{iK_{\parallel}v(n)} \left[ e^{iaK_{\parallel}u(n)} + \dots + e^{iaK_{\parallel}[\langle \Gamma \rangle + u(n+1) - 1]} \right]. \quad (2.24)$$

Nimmt man an, daß Versetzungen  $v$  und Domänenlängen  $\Gamma$  nicht korreliert sind, ergibt sich mit der so definierten Strukturamplitude für den Gitterfaktor:

$$2 [1 - \cos(aK_{\parallel})] G(K_{\parallel}) = \sum_n \left[ 2\phi_V(n, K_{\parallel}) - \phi_V(n+1, K_{\parallel}) - \phi_V(n-1, K_{\parallel}) \right] \phi_D(n, K_{\parallel}) e^{iaK_{\parallel}\langle \Gamma \rangle n}, \quad (2.25)$$

wobei die Phasenkorrelation der Versetzungen

$$\phi_V(n, K_{\parallel}) = \langle e^{iaK_{\parallel}[v(n+m) - v(m)]} \rangle$$

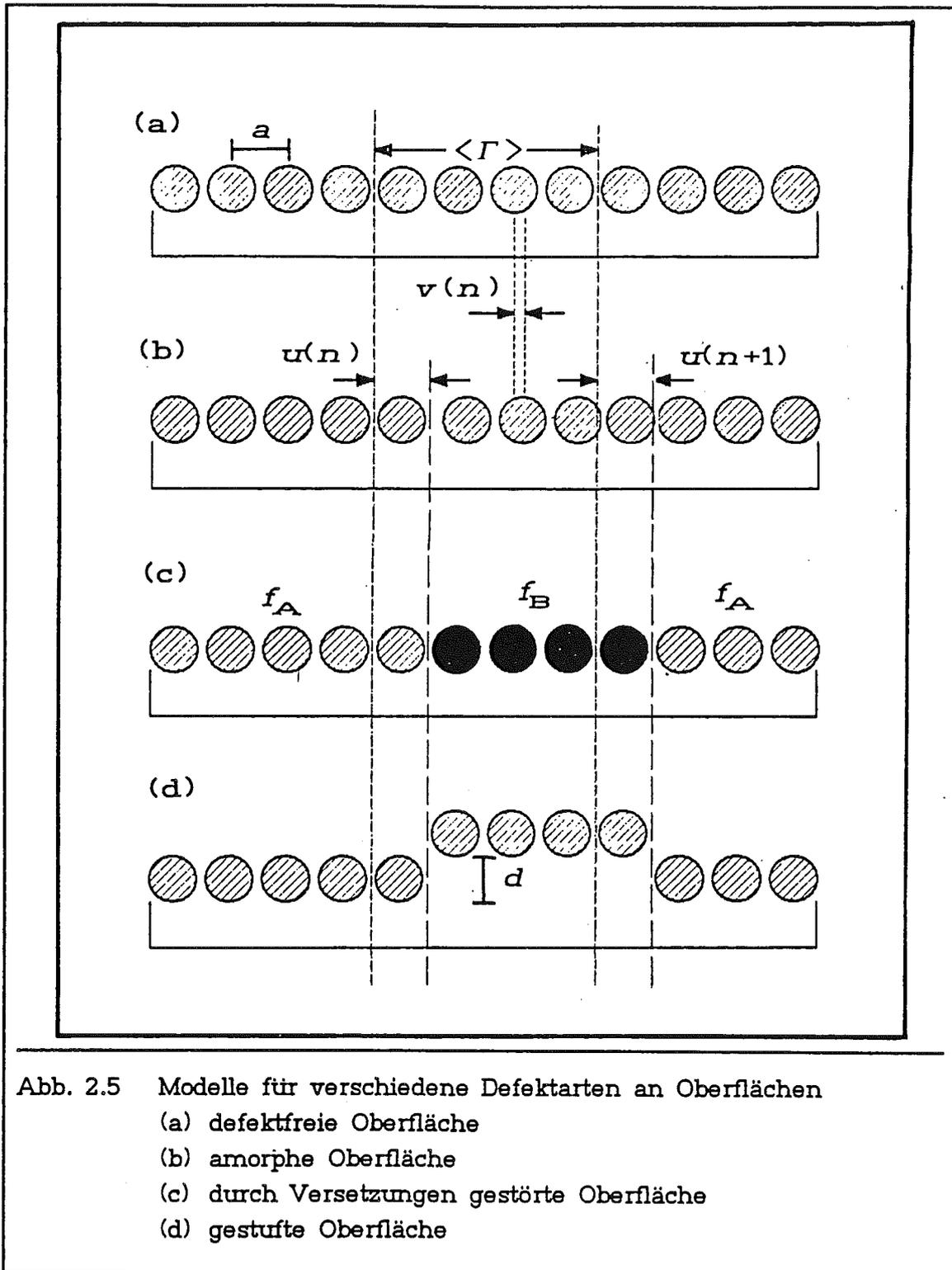


Abb. 2.5 Modelle für verschiedene Defektarten an Oberflächen  
 (a) defektfreie Oberfläche  
 (b) amorphe Oberfläche  
 (c) durch Versetzungen gestörte Oberfläche  
 (d) gestufte Oberfläche

und die Phasenkorrelation der Domänengrenzen

$$\phi_D(n, K_{\parallel}) = \langle e^{i a K_{\parallel} [u(n+m) - u(m)]} \rangle$$

verwendet wurden.

Ähnlich wie im vorhergehenden Abschnitt läßt sich aus der Verteilung der Versetzungen  $P_V(v)$  und der Domänenlänge  $P_D(\Gamma)$  in einem Rekursionsverfahren die entsprechende Phasenkorrelation erzeugen, wenn aufeinanderfolgende Versetzungen bzw. Domänen unkorreliert sind. Es ergibt sich wiederum die typische exponentielle Abhängigkeit der Phasenkorrelationen vom Abstand  $n$ :

$$\Phi_V(n, K_{\parallel}) = \begin{cases} \beta_V^n & \text{für } n \geq 0 \\ \beta_V^*^{-n} & \text{für } n < 0 \end{cases} \quad (2.26)$$

und

$$\Phi_D(n, K_{\parallel}) = \begin{cases} \beta_D^n e^{-iaK_{\parallel}\langle\Gamma\rangle n} & \text{für } n \geq 0 \\ \beta_D^*^{-n} e^{-iaK_{\parallel}\langle\Gamma\rangle n} & \text{für } n < 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

Auch hier sind die Funktion  $\beta_V$  und  $\beta_D$  die Fouriertransformierten der Versetzungs- und der Domänenlängenverteilung  $P_V(v)$  bzw.  $P_D(\Gamma)$ :

$$\beta_V = \beta_V(K_{\parallel}) = \int dv P_V(v) e^{iK_{\parallel}v}$$

$$\beta_D = \beta_D(K_{\parallel}) = \sum_{\Gamma} P_D(\Gamma) e^{iaK_{\parallel}\Gamma} .$$

Setzt man die in den Gln. (2.26) und (2.27) erhaltenen Phasenkorrelationen in Gl. (2.25) für den Gitterfaktor ein, so ergibt sich:

$$G(K_{\parallel}) = \frac{1}{2[1 - \cos(aK_{\parallel})]} \left[ \frac{(1 - \beta_V)(1 - \beta_D)}{(1 - \beta_V\beta_D)} + \text{c.c.} \right] . \quad (2.28)$$

Überraschend an diesem Resultat ist, daß die Periodizität der mittleren Domänengröße, von der die Rechnung ausging, nicht mehr explizit in Gl. (2.28) erscheint. Erst wenn die Domänengrößen sehr scharf um die mittlere Domänengröße  $\langle\Gamma\rangle$  verteilt sind, nimmt der Gitterfaktor diese Periodizität an. Darüber hinaus hat aufgrund der Definition von  $\beta_D$  - sie ist eine periodische Funktion von  $aK_{\parallel}$  - der Gitterfaktor Maxima an den Stellen der reziproken Gittervektoren, da  $\beta_V$  nur sehr schwach mit  $K_{\parallel}$  variiert.

Eine Entwicklung des Gitterfaktors um die Stelle eines reziproken Gittervektors  $G_{\parallel}$  ergibt dann, ähnlich wie im vorhergehenden Abschnitt, einen recht allgemeinen Zusammenhang zwischen dem mittleren Abweichungsquadrat der Versetzungen  $\langle v^2 \rangle$ , der mittleren Domänengröße  $\langle\Gamma\rangle$  und dem mittleren Quadrat der Domänengröße  $\langle\Gamma^2\rangle$ . Jedoch ist dieses Ergebnis wenig instruktiv,

so daß hier der Einfachheit halber an dem Beispiel einer geometrischen Verteilung der Domänengröße das Reflexprofil berechnet werden soll. Eine geometrische Verteilung der Domänengrößen

$$P_D(\Gamma) \sim \exp[-\Gamma/\langle\Gamma\rangle] \quad (2.29)$$

impliziert, daß die Domänengrenzen (hier Versetzungen) unkorreliert sind. Diese Annahme ist korrekt, wenn es keine Wechselwirkung zwischen den Versetzungen gibt.

Aus der geometrischen Verteilung aus Gl. (2.29) ergibt sich die Fouriertransformierte

$$\beta_D(K_{\parallel}) = [1 - i\langle\Gamma\rangle a K_{\parallel}]^{-1} * G_{\text{ideal}}(K_{\parallel}) . \quad (2.30)$$

Nähert man die Fouriertransformierte der Versetzungsverteilung durch ihren Wert an der Stelle des betrachteten reziproken Gittervektors  $G_{\parallel}$  an (vgl. Abschnitt 2.3.1):  $\beta_V \approx \beta_V(G_{\parallel})$  und nimmt eine symmetrische Verteilung  $P_V(v)$  an, so ergibt sich hieraus mit  $k_{\parallel} = K_{\parallel} - G_{\parallel}$ :

$$G(K_{\parallel}) \sim [(1 - \beta_V)^2 + \langle\Gamma\rangle^2 (a k_{\parallel})^2]^{-1} . \quad (2.31)$$

Das Reflexprofil hat die Form einer Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite

$$\Delta K_{\parallel} = 2 \frac{1 - \beta_V(G_{\parallel})}{\langle\Gamma\rangle a} . \quad (2.32)$$

Die Halbwertsbreite ist also im wesentlichen indirekt proportional zur mittleren Domänengröße  $\langle\Gamma\rangle$ .

### 2.3.3 Inhomogenitäten

Neben den strukturellen Defekten, wie sie in den beiden letzten Abschnitten behandelt wurden, und den atomaren Stufen, auf die im nächsten näher eingegangen wird, gibt es eine weitere Kategorie von Defekten, die mit Elektronenbeugung untersucht werden kann: Inhomogenitäten. Wie in Kapitel 2.1 gezeigt wurde, führen auch Inhomogenitäten zu einer Verbreiterung des Reflexprofils. Hier soll die Profilform  $\Phi_{\text{inh}}(K_{\parallel})$  (vgl. Gl. (2.8)) aus der Verteilung der Inhomogenitäten berechnet werden. Typische Beispiele für Inhomogenitäten einer Oberfläche sind heteroepitaktische Systeme; aber auch die Antiphasen-Domänen von Überstrukturen können hiermit beschrieben werden. Hierauf soll am Ende dieses Abschnitts noch einmal kurz eingegangen werden.

Alle Atome sollen sich auf Gitterplätzen befinden, aber sie dürfen unterschiedliche Streuamplituden  $f_A$  und  $f_B$  besitzen. Bezeichnet man mit  $\langle \Gamma_A \rangle$  und  $\langle \Gamma_B \rangle$  die mittlere Domänengröße dieser Streuer vom Typ A bzw. B, so kann man, analog zum letzten Abschnitt, als Ausgangspunkt der Rechnung eine regelmäßige Aneinanderreihung von Domänen des Typs A und B nehmen, die die Größe  $\langle \Gamma_A \rangle$  bzw.  $\langle \Gamma_B \rangle$  besitzen. Somit hat man auf der Oberfläche eine Überstruktur der Periodizität  $\langle \Gamma_A \rangle + \langle \Gamma_B \rangle$  erzeugt; sie sollen als Einheitszellen für die Berechnung der Intensität des gebeugten Elektronenstrahls dienen.

Abweichungen von dieser regelmäßigen Anordnung werden nun dadurch erzeugt, daß man die Position der Domänengrenzen variabel läßt (vgl. Abb. 2.5). Die Abweichung der  $n$ -ten Domänengrenze von der regelmäßigen Anordnung soll wieder mit  $u(n)$  bezeichnet werden. Im Unterschied zur Strukturamplitude aus Gl. (2.24) muß für dieses Modell berücksichtigt werden, daß es auch in einer Einheitszelle eine Domänengrenze gibt. Will man die Indizierung der Domänengrenzen auch auf die Einheitszelle anwenden, so kann man für sie nur gerade oder ungerade Indizes benutzen. Hier sollen die Einheitszellen gerade Indizes erhalten. Legt man die Einheitszelle so, daß sich links die A-Domäne und rechts die B-Domäne befindet, so ist dann die Streuamplitude der  $2n$ -ten Einheitszelle:

$$\begin{aligned} \psi_{2n} = & f_A \left[ e^{i a K_{\parallel} u(2n)} + \dots + e^{i a K_{\parallel} [\langle \Gamma_A \rangle + u(2n+1) - 1]} \right] \\ & + f_B e^{i a K_{\parallel} \langle \Gamma_A \rangle} \left[ e^{i a K_{\parallel} u(2n+1)} + \dots + e^{i a K_{\parallel} [\langle \Gamma_B \rangle + u(2n+2) - 1]} \right] \end{aligned} \quad (2.33)$$

und damit die Intensität

$$I(K_{\parallel}) = \sum_n \langle \psi_{2(n+m)} \psi_{2m}^* \rangle e^{i a K_{\parallel} [\langle \Gamma_A \rangle + \langle \Gamma_B \rangle] n} \quad (2.34)$$

Während man aus der Streuamplitude  $\psi_{2n}$  für  $K_{\parallel} = 0$  sofort den Anteil des Zentralreflexes berechnen kann, wie er in Gl. (2.8)\*\* angegeben wurde, ergibt sich das Profil der Verbreiterung aus einer Analyse der Intensität für  $K_{\parallel} \neq 0$ . Da es in jeder Einheitszelle zwei Domänengrenzen gibt, tauchen in der Phasenkorelation vier Terme auf, die auf die Korrelation der unterschiedlichen Domänengrenzen zwischen den Domänen A und B bzw. B und A zurückzuführen sind. Weil der erste Typ von Domänengrenzen gerade Indizes hat und der zweite Typ entsprechend ungerade Indizes, werden die Phasenkorelationen mit  $\phi_{gg'}$ ,  $\phi_{uu'}$ ,  $\phi_{gu}$  und  $\phi_{ug}$  bezeichnet, wobei  $g$  die Indizierung mit einer geradzahligem und  $u$  mit einer ungeradzahligem Domänengrenze darstellt. Nach einer einfachen, aber etwas längeren Rechnung ergibt sich dann für

die Gesamtphasenkorrelation:

$$\langle \Psi_{2(n+m)} \Psi_{2m}^* \rangle = \frac{|\Delta f|^2}{[\langle \Gamma_A \rangle + \langle \Gamma_B \rangle]^2} \left[ \Phi_{gg} + \Phi_{uu} - \Phi_{gu} e^{iaK_{||} \langle \Gamma_A \rangle} - \Phi_{ug} e^{iaK_{||} \langle \Gamma_B \rangle} \right]. \quad (2.35)$$

Sind die Größen aufeinanderfolgender Domänen nicht korreliert, so kann man mit dem Rekursionsverfahren, wie es in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wurde, die Phasenkorrelation berechnen. Es ergibt sich wieder die schon bekannte exponentielle Abhängigkeit vom Abstand  $2n$ , im einzelnen:

$$\Phi_{gg}(2n, K_{||}) = \Phi_{uu}(2n, K_{||}) = \begin{cases} (\beta_A \beta_B)^n e^{-iaK_{||}[\langle \Gamma_A \rangle + \langle \Gamma_B \rangle]n} & \text{für } n \geq 0 \\ (\beta_A^* \beta_B^*)^{-n} e^{-iaK_{||}[\langle \Gamma_A \rangle + \langle \Gamma_B \rangle]n} & \text{für } n < 0 \end{cases}$$

$$\Phi_{gu}(2n, K_{||}) = \begin{cases} \Phi_{gg}(2n, K_{||}) \beta_A e^{-iaK_{||} \langle \Gamma_A \rangle} & \text{für } n \geq 0 \\ \Phi_{gg}(2n, K_{||}) \beta_B^* e^{iaK_{||} \langle \Gamma_B \rangle} & \text{für } n < 0 \end{cases} \quad (2.36)$$

$$\Phi_{ug}(2n, K_{||}) = \begin{cases} \Phi_{gg}(2n, K_{||}) \beta_B e^{-iaK_{||} \langle \Gamma_B \rangle} & \text{für } n \geq 0 \\ \Phi_{gg}(2n, K_{||}) \beta_A^* e^{iaK_{||} \langle \Gamma_A \rangle} & \text{für } n < 0 \end{cases}$$

wobei  $\beta_A$  und  $\beta_B$  die Fouriertransformierte der entsprechenden Domänengrößenverteilungen bezeichnen:

$$\beta_A = \beta_A(K_{||}) = \sum_{\Gamma} P_A(\Gamma) e^{iaK_{||} \Gamma}$$

$$\beta_B = \beta_B(K_{||}) = \sum_{\Gamma} P_B(\Gamma) e^{iaK_{||} \Gamma}.$$

Obwohl dieses hier behandelte Modell der Inhomogenitäten vom Ansatz her völlig unterschiedlich zu dem vorher behandelten Modell der Versetzungen ist, ist die mathematische Form der Verbreiterung dem im vorangegangenen Abschnitt erhaltenen Reflexprofil sehr ähnlich (vgl. Gl. (2.28) ):

$$|K_{||} \neq 0) = \frac{|\Delta f|^2}{[\langle \Gamma_A \rangle + \langle \Gamma_B \rangle]^2} \frac{1}{2[1 - \cos(aK_{||})]} \left[ \frac{(1 - \beta_A)(1 - \beta_B)}{(1 - \beta_A \beta_B)} + \text{c.c.} \right]. \quad (2.37)$$

Berücksichtigt man, daß die Bedeckung der Oberfläche mit beiden Arten von Domänen durch  $\theta_A$  und  $\theta_B$  durch  $\theta_A = \langle \Gamma_A \rangle / [\langle \Gamma_A \rangle + \langle \Gamma_B \rangle]$  bzw.

$\Theta_B = \langle \Gamma_B \rangle / [\langle \Gamma_A \rangle + \langle \Gamma_B \rangle]$  gegeben ist, so ergibt sich als Profil der Verbreiterung  $\Phi_{\text{inh}}(K_{\parallel})$ , wie sie in Gl. (2.8) definiert wurde:

$$\Phi_{\text{inh}}(K_{\parallel}) = \frac{1}{\langle \Gamma_A \rangle \langle \Gamma_B \rangle} \frac{1}{2[1 - \cos(ak_{\parallel})]} \left[ \frac{(1 - \beta_V)(1 - \beta_D)}{(1 - \beta_V \beta_D)} + \text{c.c.} \right]. \quad (2.37)^*$$

Illustrativ ist wiederum das Beispiel einer geometrischen Größenverteilung für die beiden Domänentypen:

$$P_A(\Gamma) \sim \exp[-\Gamma/\langle \Gamma_A \rangle] \quad (2.38)$$

$$P_B(\Gamma) \sim \exp[-\Gamma/\langle \Gamma_B \rangle].$$

Aus ihnen erhält man in einer Rechnung, die ganz analog zu der in Abschnitt 2.3.2 verläuft, daß die Profilform durch eine Lorentzfunktion beschrieben wird ( $k_{\parallel} = K_{\parallel} - G_{\parallel}$ ):

$$\Phi_{\text{inh}}(K_{\parallel}) = [1 + \alpha^2(ak_{\parallel})^2]^{-1} \quad (2.39)$$

mit

$$1/\alpha = 1/\langle \Gamma_A \rangle + 1/\langle \Gamma_B \rangle,$$

so daß sich die Halbwertsbreite

$$\Delta K_{\parallel} = 2/\alpha = 2/\langle \Gamma_A \rangle + 2/\langle \Gamma_B \rangle \quad (2.40)$$

ergibt.

Wie zu Beginn dieses Abschnitts schon erwähnt wurde, soll hier noch kurz darauf eingegangen werden, wie man mit diesem Modell der Inhomogenitäten auch Phasengrenzen von Überstrukturen, insbesondere einer (2x1)-Überstruktur, beschreiben kann. Als Modell einer (2x1)-Überstruktur dient eine Oberfläche, bei der nur jeder zweite Platz mit einem Adsorbatatom besetzt ist. Es gibt dann zwei Domänen, diejenigen, bei denen geradzahlige Plätze und diejenigen, bei denen ungeradzahlige Plätze besetzt sind. Bezeichnet man den ersten Typ von Domänen mit A und den zweiten Typ mit B und nimmt das Überstrukturgitter des Typs A als Referenz, so ergibt sich für die beiden Streuamplituden  $f_A = f$  und  $f_B = f e^{iaK_{\parallel}}$ , wobei  $2a$  die Länge der (2x1)-Überstruktureinheit zelle bezeichnet. Da aus Symmetriegründen die Bedeckung beider Domänentypen gleich ist  $\Theta_A = \Theta_B = 1/2$ , folgt für die Streuamplituden

an den Stellen des reziproken Gitters der Überstruktur  $G_{\parallel} = 2\pi n/2a$

$$|\langle f \rangle|^2 = \frac{|f|^2}{2} [1 + \cos(aG_{\parallel})] = \frac{|f|^2}{2} [1 + \cos(\pi n)] \quad (2.41)$$

$$|\Delta f|^2 = \frac{|f|^2}{2} [1 - \cos(aG_{\parallel})] = \frac{|f|^2}{2} [1 - \cos(\pi n)] ,$$

so daß die Verbreiterung bei geradzahligen Reflexen (das sind auch die Reflexe des Substrats) verschwindet, während die ungeradzahligen Reflexe verbreitert sind. Daher kann man die Größe der Domänen nur aus der Analyse der Reflexe bestimmen, die nicht mit denen des Substrats zusammenfallen.

### 2.3.4 Atomare Stufen

Die allgemeine Beugungstheorie für Oberflächen mit atomaren Stufen wurde schon im Kapitel 2.2 beschrieben. Hier sollen als Illustration noch kurz zwei Modelle für gestufte Oberflächen mit und ohne Fernordnung vorgestellt werden, deren mathematische Beschreibung analog zu den vorher dargestellten Modellen für Oberflächen mit Versetzungen und Inhomogenitäten verläuft.

Das einfachste Modell für eine gestufte Fläche mit Fernordnung ist ein Zwei-Schichten-Modell: auf einer Substratfläche befindet sich eine einatomar dicke Schicht. In der Paarkorrelation in Gl. (2.10) treten dann nur noch die Höhendifferenzen  $h = 0, \pm 1$  auf. Damit kann man die Paarkorrelation vollständig durch die Bedeckung des Adsorbats  $\theta$  und die laterale Abhängigkeit  $\varphi_1(n) = \varphi(n)$  beschreiben, so daß das Profil der Verbreiterung unabhängig von der Streubedingung ist:  $\Phi_{\text{step}}(K_{\perp}, K_{\parallel}) = \Phi_1(K_{\parallel})$ .

Um den Zusammenhang zwischen der Verbreiterung und der Terrassenlängenverteilung  $P_0(\Gamma)$  der Substrat- und  $P_1(\Gamma)$  der Adsorbatschicht herzustellen, ist es am einfachsten, dieses Modell auf das der Inhomogenitäten aus dem vorhergehenden Abschnitt abzubilden (vgl. Abb. 2.5). Identifiziert man das Substrat mit den Streuern von Typ A und das Adsorbat mit den Streuern von Typ B, so ergeben sich die Streuamplituden  $f_A = f$  und  $f_B = fe^{idK_{\perp}}$ . Die Berechnung des Schulterprofils ist dann ganz analog wie im letzten Abschnitt, so daß sich das Profil

$$\Phi_{\text{step}}(K_{\parallel}) = \frac{1}{\langle \Gamma_0 \rangle \langle \Gamma_1 \rangle} \frac{1}{2[1 - \cos(aK_{\parallel})]} \left[ \frac{(1 - \beta_0)(1 - \beta_1)}{(1 - \beta_0 \beta_1)} + \text{c.c.} \right] . \quad (2.42)$$

ergibt. Hier bezeichnen  $\langle \Gamma_0 \rangle$  und  $\langle \Gamma_1 \rangle$  die mittlere Terrassenlänge des Substrats bzw. des Adsorbats, sowie  $\beta_0 = \beta_0(K_{\parallel})$  und  $\beta_1 = \beta_1(K_{\parallel})$  die Fouriertransformierten der Verteilungen  $P_0(\Gamma)$  bzw.  $P_1(\Gamma)$  (vgl. auch [47,48]).

Auch hier ist es sinnvoll, wiederum die schon mehrfach benutzte geometrische Verteilung für Substrat- und Adsorbatterassenverteilung

$$P_0(\Gamma) \sim \exp[-\Gamma/\langle\Gamma_0\rangle] \quad (2.43)$$

$$P_1(\Gamma) \sim \exp[-\Gamma/\langle\Gamma_1\rangle]$$

zu verwenden, um einfache Aussagen über den Zusammenhang zwischen mittleren Terrassenlängen und Reflexprofilen zu gewinnen. Dieses Modell wurde mit einer anderen Methode (Markoffkette) schon von [41] behandelt. Analog zu Kapitel 2.3.3 wird auch hier das Profil der Verbreiterung durch eine Lorentzfunktion beschrieben ( $k_{\parallel} = K_{\parallel} - G_{\parallel}$ ):

$$\Phi_{\text{step}}(K_{\parallel}) = [1 + \alpha^2 (ak_{\parallel})^2]^{-1} \quad (2.44)$$

mit

$$1/\alpha = 1/\langle\Gamma_0\rangle + 1/\langle\Gamma_1\rangle .$$

Damit kann man die mittlere Terrassenlänge von Substrat und Adsorbat direkt aus der Halbwertsbreite der Schulter bestimmen:

$$\Delta K_{\parallel} = 2/\alpha = 2/\langle\Gamma_0\rangle + 2/\langle\Gamma_1\rangle , \quad (2.45)$$

wenn man die Adsorbatbedeckung  $\theta$  kennt, da  $\langle\Gamma_0\rangle/\langle\Gamma_1\rangle = (1-\theta)/\theta$  ist.

Für eine Oberfläche ohne Fernordnung ist es sinnvoll, einen Ansatz zu benutzen, wie er in Kapitel 2.3.2 bei der Behandlung von Versetzungen verwendet wurde. Die Oberfläche wird in Einheitszellen der mittleren Terrassenlänge  $\langle\Gamma\rangle$  eingeteilt, jedoch erlaubt man, daß die  $n$ -te Terrasse sowohl in der Höhe  $dh(n)$  als auch in der Länge  $\Gamma = \langle\Gamma\rangle + u(n+1) - u(n)$  variieren kann. Hier bezeichnet  $u(n)$  die Abweichung der  $n$ -ten Stufe relativ zu ihrer Idealposition  $\langle\Gamma\rangle n$ . Damit erhält man die Strukturamplitude:

$$S_n = e^{idK_{\perp}h(n)} \left[ e^{iaK_{\parallel}u(n)} + \dots + e^{iaK_{\parallel}[\langle\Gamma\rangle + u(n+1) - 1]} \right] . \quad (2.46)$$

Sind Höhen- und Terrassenlängenverteilung nicht korreliert, so kann man die Rechnung ganz analog zu Abschnitt 2.3.2 durchführen, wobei man allerdings die Versetzungsverteilung  $P_V(v)$  durch die Stufenverteilung  $P_H(h)$  und die Domänenverteilung  $P_D(\Gamma)$  durch die Terrassenlängenverteilung  $P_T(\Gamma)$  zu er-

setzen hat. Der Gitterfaktor ist dann (vgl. auch [48]):

$$G(\mathbf{K}) = \frac{1}{2[1 - \cos(aK_{\parallel})]} \left[ \frac{(1 - \beta_H)(1 - \beta_T)}{(1 - \beta_H\beta_T)} + \text{c.c.} \right], \quad (2.47)$$

wobei  $\beta_H$  und  $\beta_T$  der Fouriertransformierten der Höhenverteilung  $P_H(h)$  und der Terrassenlängenverteilung  $P_T(\Gamma)$  bezeichnen:

$$\beta_H = \beta_H(K_{\perp}) = \sum_H P_H(h) e^{idK_{\perp}h}$$

$$\beta_T = \beta_T(K_{\parallel}) = \sum_{\Gamma} P_T(\Gamma) e^{iaK_{\parallel}\Gamma}.$$

Trotz der auf den ersten Blick sehr ähnlichen Form des hier berechneten Gitterfaktors und des Gitterfaktors für Versetzungen (vgl. Gl. (2.28)), die aufgrund der analogen Rechnung auftritt, bestehen doch große Unterschiede zwischen den beiden Gitterfaktoren: die Höhenverteilung koppelt an die vertikale Komponente des Streuvektors  $K_{\perp}$  an, dagegen die Versetzungsverteilung an die parallele Komponente  $K_{\parallel}$ . Darüber hinaus ist  $\beta_H$  im Gegensatz zu  $\beta_V$  eine periodische Funktion bezüglich der Phase  $dK_{\perp}$ . Insbesondere gilt bei konstruktiver Interferenz  $\beta_H = 1$ , wodurch das Profil zu einer  $\delta$ -Funktion wird.

Abschließend soll auch hier das Beispiel einer geometrischen Terrassenlängen-

$$P_T(\Gamma) \sim \exp[-\Gamma/\langle\Gamma\rangle] \quad (2.48)$$

verteilung angewendet werden (mit  $\langle\Gamma\rangle$  ist die mittlere Terrassenlänge bezeichnet). Hat die Oberfläche keinen makroskopischen Neigungswinkel gegen die Horizontale, so ist die Höhenverteilung symmetrisch und das Reflexprofil wird durch eine Lorentzfunktion beschrieben ( $k_{\parallel} = K_{\parallel} - G_{\parallel}$ ):

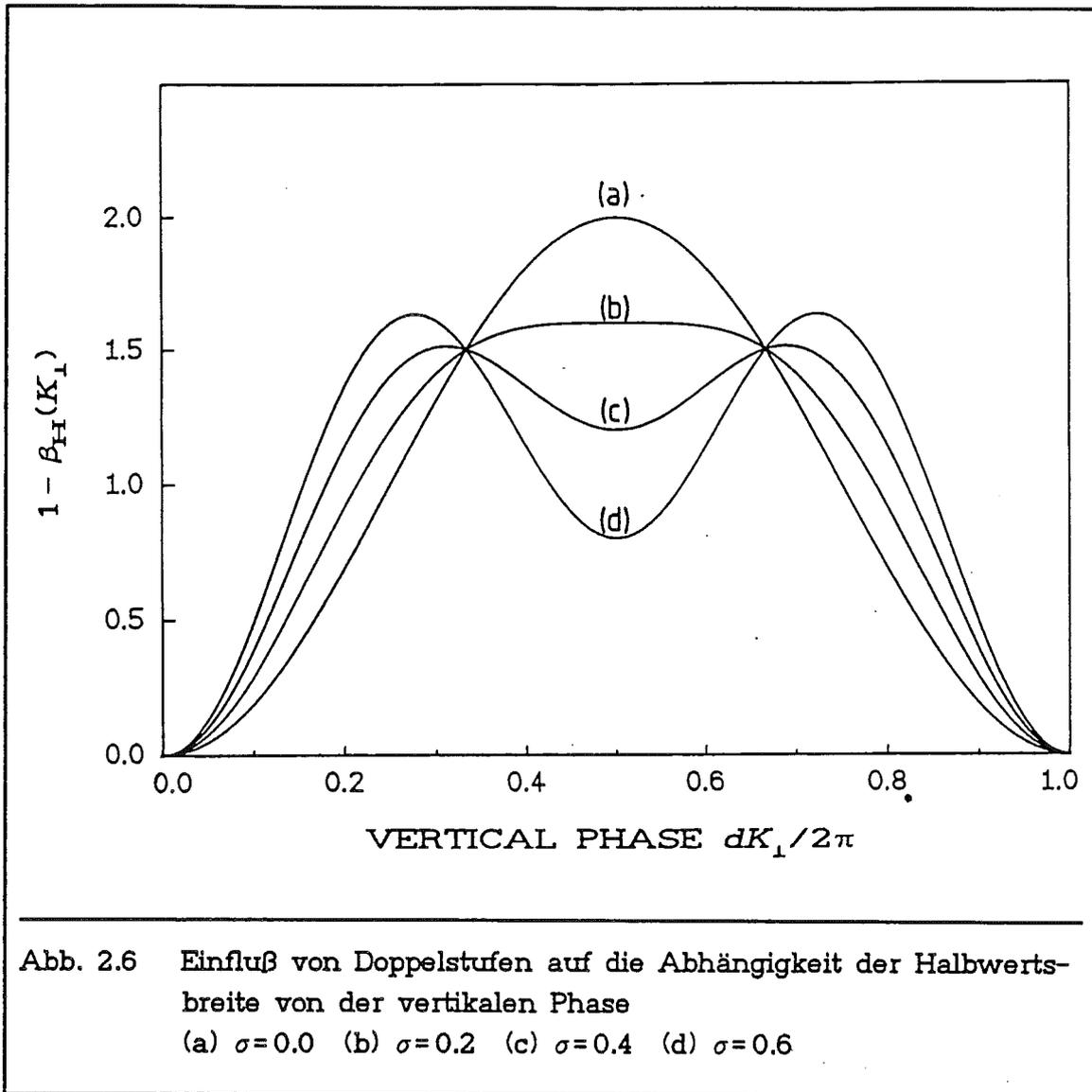
$$G(K_{\parallel}) \sim [(1 - \beta_H)^2 + \langle\Gamma\rangle^2 (ak_{\parallel})^2]^{-1}. \quad (2.49)$$

Dieses Ergebnis erhielten auch [49] unter der Annahme von Einfachstufen, d.h.  $\beta_H = \cos(dK_{\perp})$ .

Aus Gl. (2.49) ergibt sich, daß man aus einer Fourieranalyse der Halbwertsbreite

$$\Delta K_{\parallel} = 2 \frac{1 - \beta_H(K_{\perp})}{\langle\Gamma\rangle a} \quad (2.50)$$

sowohl die mittlere Terrassenlänge  $\langle\Gamma\rangle$  als auch die Höhenverteilung  $P_H(h)$  bestimmen kann. Berücksichtigt man den Einfluß der Stufenhöhenverteilung nicht, indem man z.B. versucht die mittlere Terrassenlängen alleine aus der Verbreiterung des Reflexprofils bei destruktiver Interferenz zu bestimmen, dann kann das so erhaltene Ergebnis erheblich verfälscht sein. Sind außer



Einfachstufen auch noch Doppelstufen auf der Oberfläche - ihre Anteil an den Stufen wird mit  $\sigma$  bezeichnet -, so beträgt die Halbwertsbreite des Reflexes

$$\Delta K_{\parallel} = 4 \frac{1 - \sigma}{\langle \Gamma \rangle a}$$

Sie ist daher gegenüber derjenigen Halbwertsbreite, die man erhält, wenn nur Einfachstufen vorhanden sind, bei gleicher mittlerer Terrassenlänge  $\langle \Gamma \rangle$  reduziert (vgl. auch Abb. 2.6).

Kann man Reflexprofile nur in der Nähe einer In-Phase-Bedingung  $G_1 = 2\pi \nu/a$  messen ( $\nu$  bezeichnet eine natürliche Zahl), so ist es nicht möglich, die Stufenhöhenverteilung zu bestimmen. Dennoch kann auch aus einer Analyse, die auf einen gewissen Bereich der Streubedingungen beschränkt ist, das Verhältnis

von der mittleren Terrassenlänge  $\langle \Gamma \rangle$  zum mittleren Stufenhöhenquadrat  $\langle h^2 \rangle$  ermittelt werden. Da für kleine Abweichungen  $k_1$  von einer In-Phase-Bedingung ( $k_1 = K_1 - G_1$ ) die Fouriertransformierte der Stufenhöhenverteilung durch

$$\beta_H(K_1) \approx 1 - \frac{1}{2} \langle h^2 \rangle (dk_1)^2 . \quad (2.51)$$

näherungsweise beschrieben werden kann, wächst die Halbwertsbreite des Reflexes parabolisch mit der Änderung der Streubedingung:

$$\Delta K_{\parallel} \approx \frac{\langle h^2 \rangle d^2}{\langle \Gamma \rangle a} k_1^2 \quad (2.52)$$

Sind nur Einfachstufen auf der Oberfläche vorhanden ( $\langle h^2 \rangle = 1$ ), so kann man schon aus dieser Analyse nahe der konstruktiven Interferenz die mittlere Terrassenlänge  $\langle \Gamma \rangle$  bestimmen. Eine Messung bei der Gegen-Phase-Bedingung ist dann nicht unbedingt notwendig.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Höhenkorrelation  $\Gamma(n)$  für die beiden hier betrachteten eindimensionalen Modelle gestufter Oberflächen völlig unterschiedlich ist, obwohl bei beiden Modellen geometrisch verteilte Terrassenlängen vorausgesetzt wurden. Für das Zwei-Schichten-Modell kann man direkt die Betrachtungen aus Abschnitt 2.2 übernehmen. Nach Gl. (2.13) ist dann die Höhenkorrelation durch

$$\Gamma_{\text{LRO}}(n) = \theta_0 \theta_1 [1 - e^{-|n|/\alpha}] \quad (2.53)$$

gegeben (vgl. Gl. (2.44)). Die Höhenkorrelation  $\Gamma_{\text{LRO}}(n)$  nähert sich exponentiell der Rauhtiefe  $\Delta^2 = \theta_0 \theta_1$ . Dagegen ergibt sich für die Oberfläche ohne Fernordnung aus ähnlichen Überlegungen, wie sie in Abschnitt 2.2 dargestellt wurden, eine linear mit der lateralen Entfernung  $|n|$  ansteigende Höhenkorrelation:

$$\Gamma_{\text{SRO}}(n) = \frac{\langle h^2 \rangle}{\langle \Gamma \rangle} |n| . \quad (2.54)$$

Die Rauhtiefe hat also keinen endlichen Wert. Die Steigung der linear verlaufenden Höhenkorrelation ist durch das Verhältnis des mittleren Stufenhöhenquadrats  $\langle h^2 \rangle$  zur mittleren Terrassenlänge  $\langle \Gamma \rangle$  bestimmt.

## 2.4 Erweiterung der eindimensionalen Modelle auf zweidimensionale Oberflächen

Die in diesem Kapitel behandelten eindimensionalen Modelle können nicht vollständig zur Analyse von Reflexprofilen angewendet werden, weil im LEED-Experiment die Elektronen an einer zweidimensionalen Oberfläche gestreut werden. Daher müssen die in Abschnitt 2.3 angestellten Betrachtungen auf zweidimensionale Oberflächen erweitert werden. Eine Möglichkeit hierfür ist, daß die eindimensionale Paarkorrelation aus dem gemessenen Reflexprofil gewonnen wird, indem man das Profil über eine Richtung integriert [29]. Man kann aber auch versuchen, dieses Problem auf dem umgekehrten Weg anzugehen, indem man die aus den eindimensionalen Modellen erhaltene Paarkorrelation auf zwei Dimensionen verallgemeinert. Dazu müssen allerdings Zusatzbedingungen für die Symmetrie angenommen werden, die aber direkt am Reflexprofil überprüft werden können.

Eine einfache Möglichkeit besteht darin, anzunehmen, daß die Paarkorrelation überhaupt nicht von den kristallographischen Richtungen abhängt, sondern für alle Richtungen gleich ist (isotrope Paarkorrelation):

$$C(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = C_1(\rho, \mathbf{r}) \quad (2.55)$$

mit  $\rho = |\mathbf{n}|$  und der Paarkorrelation  $C_1(\rho, \mathbf{r})$  aus einem eindimensionalen Modell. Dann kann man zwar die Phasenkorrelation  $\Phi_1(\rho, \mathbf{K})$  wie im eindimensionalen Fall berechnen, nicht aber den Gitterfaktor, weil hierfür eine zweidimensionale Fouriertransformation durchgeführt werden muß. Der Gitterfaktor ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Rotationssymmetrie der Phasenkorrelation aus

$$G(\mathbf{K}) = \int d\rho \rho J_0(\rho K_{\parallel}) \Phi_1(\rho, \mathbf{K}) \quad (2.56)$$

mit  $K_{\parallel} = |\mathbf{K}_{\parallel}|$ . Hier ist  $J_0$  die Besselfunktion erster Gattung nullter Ordnung. Dieses führt z.B. bei einem exponentiellen Verlauf der Phasenkorrelation

$$\Phi_1(\rho, \mathbf{K}) \sim \exp(-\alpha\rho) \quad (2.57)$$

dazu, daß der Gitterfaktor nicht durch eine Lorentzfunktion, sondern durch eine modifizierte Lorentzfunktion beschrieben wird:

$$G(\mathbf{K}) \sim [\alpha^2 + K_{\parallel}^2]^{-3/2} \quad (2.58)$$

Diese isotrope Näherung kann auf Flächen mit Spiegelsymmetrie, wie z.B.

die Cu(311)-Fläche besitzt, verallgemeinert werden, indem man von Polar-koordinaten zu elliptischen Koordinaten übergeht.

Eine zweite einfache Möglichkeit, eindimensionale Modelle auf zweidimensionale Flächen zu erweitern, besteht darin, daß auch im Korrelationsraum die gleichen Symmetrien gelten, wie sie durch die Kristalloberfläche vorgegeben sind, und die Paarkorrelation für die verschiedenen kristallographischen Richtungen entkoppelt ist. Dieses bedeutet z.B. für ein quadratisches Gitter, daß die zweidimensionale Paarkorrelation  $C(\mathbf{n}, \mathbf{r})$  aufspaltet in

$$C(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = C_1(n_x, r) C_1(n_y, r) , \quad (2.59)$$

wobei  $C_1(n_x, r)$  und  $C_1(n_y, r)$  die Paarkorrelation für die x- bzw. y- Richtung sind, wie sie aus einem eindimensionalen Modell bestimmt wurde. Diese Aufspaltung der Paarkorrelation hat zur Folge, daß sich auch der zweidimensionale Gitterfaktor  $G(\mathbf{K})$  in die entsprechenden eindimensionalen Gitterfaktoren  $G_x(\mathbf{K})$  bzw.  $G_y(\mathbf{K})$  aufspaltet:

$$G(\mathbf{K}) = G_x(\mathbf{K}) G_y(\mathbf{K}) , \quad (2.60)$$

die aber beide noch von allen Komponenten des Steurvektors  $\mathbf{K}$  abhängen können.

Mißt man das Reflexprofil für eine kristallographische Achse, so kann man unter diesen Voraussetzungen direkt das eindimensionale Modell anwenden. Der hier beschriebene Fall eines quadratischen Gitters läßt sich auch auf ein Rechteckgitter und ein Dreieckgitter verallgemeinern [50], aber es ist auch besonders einfach, dieses Modell auf eine anisotrope Fläche zu übertragen, da beide kristallographischen Richtungen entkoppelt sind und sich daher nicht gegenseitig beeinflussen können.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll diese zuletzt beschriebene Art, defektbehaftete Oberflächen zu beschreiben, auf ein besonders interessantes Modell für Überstrukturen mit Antiphasen-Domänen angewendet werden, für das zwar die Zweidimensionalität der Oberfläche notwendig ist, das sich aber in den wesentlichen Zügen auf das in Abschnitt 2.3.2 beschriebene Modell für Versetzungen zurückführen läßt.

Die Oberfläche soll eine  $(N \times 1)$ - Überstruktur besitzen, d.h. daß zwischen den Basisvektoren des Substrats  $(\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y)$  und der Überstruktur  $(\mathbf{c}_x, \mathbf{c}_y)$  die Beziehungen  $\mathbf{c}_x = N\mathbf{a}_x = Na\mathbf{e}_x$  und  $\mathbf{c}_y = \mathbf{a}_y = b\mathbf{e}_y$  gelten. Die perfekte  $(N \times 1)$ - Überstruktur bildet unendlich lange Reihen in der y- Richtung. Der atomare Abstand in der Kette ist  $b$ , während der Abstand der Ketten  $Na$  beträgt (vgl. Abb. 2.7).

Eine Möglichkeit, diese Ordnung zu stören, besteht darin, daß die Ketten gegeneinander um Vielfache der Substratgitterkonstanten  $a$  versetzt sein können, wie es für den eindimensionalen Fall in Abschnitt 2.3.2 beschrieben

wurde. Daher kann das dort erhaltene Ergebnis direkt für den x-Anteil des Gitterfaktors aus Gl. (2.56) übernommen werden:

$$G_x(K_{\parallel}) = \frac{1}{2[1 - \cos(aK_x)]} \left[ \frac{(1 - \beta_V^x)(1 - \beta_D^x)}{(1 - \beta_V^x \beta_D^x)} + \text{c.c.} \right] \quad (2.61)$$

Hier bezeichnen  $\beta_V^x$  und  $\beta_D^x$  die Fouriertransformierten der Versetzungsverteilung  $P_V^x(\nu)$  und der Domänengrößenverteilung  $P_D^x(\Gamma)$  in der x-Richtung:

$$\beta_V^x = \beta_V^x(K_x) = \sum_{\nu} P_V^x(\nu) e^{iaK_x \nu}$$

$$\beta_D^x = \beta_D^x(K_x) = \sum_{\Gamma} P_D^x(\Gamma) e^{iNaK_x \Gamma},$$

wobei berücksichtigt wurde, daß in dem Modell hier die Versetzungen nur Vielfache der Gitterkonstanten  $a$  annehmen können (also ist  $\nu$  eine natürliche Zahl).

Es bleibt noch übrig, den y-Anteil des Gitterfaktors  $G_y(\mathbf{K})$  zu bestimmen. Wären die Ketten in sich starr, könnten sie also nur als ganzes gegeneinander verschoben werden, so blieben die Reflexe in y-Richtung scharf:  $G_y(\mathbf{K}) = G_{\text{ideal}}(K_y)$ . Können aber die Ketten an gewissen Stellen unterbrochen und dann in x-Richtung versetzt weiterverlaufen, so führt diese Störung dazu, daß die Reflexe auch in y-Richtung verbreitert sind, wie im folgenden ausführlicher dargestellt werden soll (vgl. Abb. 2.7). Auch hier verläuft die Rechnung ganz parallel zu der eben dargestellten Berechnung des x-Anteils. Allerdings hängt der y-Anteil des Gitterfaktors  $G_y(\mathbf{K})$  im Gegensatz zum x-Anteil  $G_x(K_x)$  von beiden Komponenten des Streuvektors  $K_x$  und  $K_y$  ab. Die Ursache hierfür ist, daß die Domänen zwar in der y-Richtung begrenzt sind, die Grenzen aber von Versetzungen in x-Richtung gebildet werden. So erhält der y-Anteil des Gitterfaktors durch diese Versetzungen in x-Richtung die Gestalt:

$$G_y(\mathbf{K}) = \frac{1}{2[1 - \cos(bK_y)]} \left[ \frac{(1 - \beta_V^y)(1 - \beta_D^y)}{(1 - \beta_V^y \beta_D^y)} + \text{c.c.} \right], \quad (2.62)$$

worin die Verteilung der Versetzungen in y-Richtung  $P_V^y(\nu)$  und der Domänengröße  $P_D^y(\Gamma)$  über die Fouriertransformierten

$$\beta_V^y = \beta_V^y(K_x) = \sum_{\nu} P_V^y(\nu) e^{iaK_x \nu}$$

$$\beta_D^y = \beta_D^y(K_y) = \sum_{\Gamma} P_D^y(\Gamma) e^{ibK_y \Gamma}$$

eingehen. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß die beiden Fouriertransformierten  $\beta_V^y$  und  $\beta_D^y$  von unterschiedlichen Komponenten des Streuvektors abhängen.

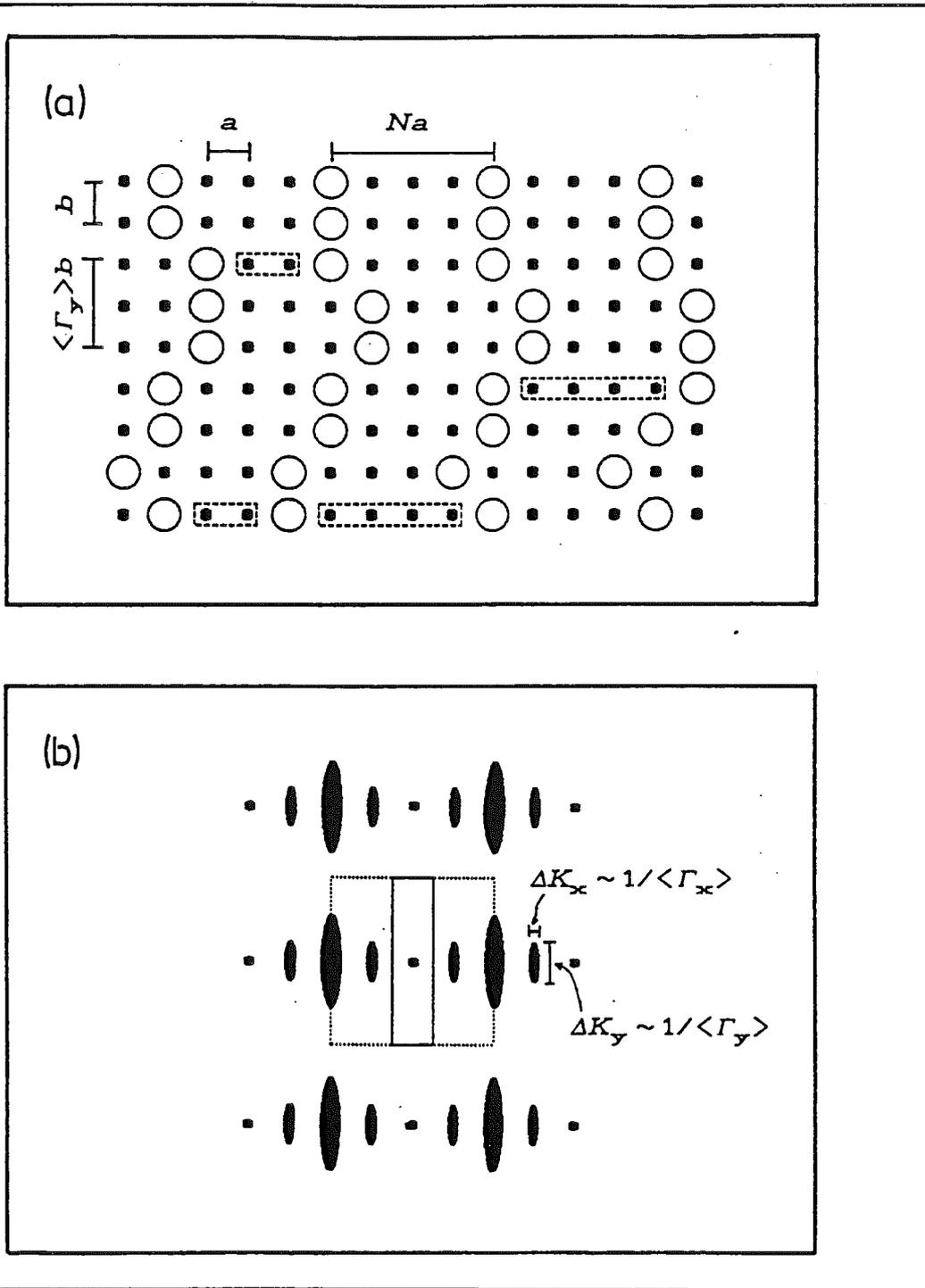


Abb. 2.7 (a) Modell einer (4x1)-Überstruktur mit Versetzungen. Die Adatomreihen meandern fast parallel zu einander, so daß in x-Richtung nur wenige Defekte auftreten (gestrichelte gekennzeichnet)

(b) Schematisches LEED-Bild. Da die Defektdichte in der y-Richtung sehr viel größer als in der x-Richtung ist, sind die Reflexe anisotrop verbreitert.

Die so erhaltene Darstellung des Gitterfaktors für eine (Nx1)-Überstruktur, die durch Versetzungen der atomaren Reihen gestört ist, wird sehr viel deutlicher, wenn man für die Verteilungen der Versetzungen und der Domänen noch spezielle Annahmen trifft. Sollen die Versetzungen zwischen den Domänen nur die Größen der Gitterkonstanten  $a$  haben und sind die Domänengrößen für beide kristallographischen Richtungen geometrisch verteilt ( $\langle \Gamma_x \rangle N$  und  $\langle \Gamma_y \rangle$  bezeichnen die mittleren Domänengrößen für die x- bzw. y-Richtung), so ergibt sich für die Fouriertransformierten der Verteilungen:

$$\beta_{\text{D}}^{\text{x}}(K_x) = [1 - i\langle \Gamma_x \rangle NaK_x]^{-1}$$

$$\beta_{\text{D}}^{\text{y}}(K_y) = [1 - i\langle \Gamma_y \rangle bK_y]^{-1}$$

$$\beta_{\text{V}}^{\text{x}}(K_x) = \beta_{\text{V}}^{\text{y}}(K_x) = \cos(aK_x) ,$$

so daß beide Anteile des Gitterfaktors durch Lorentzfunktionen beschrieben werden:

$$G_{\text{x}}(K_x) = \left[ [1 - \cos(aK_x)]^2 + \langle \Gamma_x \rangle^2 (NaK_x)^2 \right]^{-1} \quad (2.63)$$

$$G_{\text{y}}(K_x, K_y) = \left[ [1 - \cos(aK_x)]^2 + \langle \Gamma_y \rangle^2 (bK_y)^2 \right]^{-1} ,$$

wobei  $k_x = K_x - G_{\parallel}^{\text{x}}$  und  $k_y = K_y - G_{\parallel}^{\text{y}}$  die Abweichung des Streuvektors von den reziproken Gittervektoren der Überstruktur  $G_{\parallel}^{\text{x}} = 2\pi n/Na$  bzw.  $G_{\parallel}^{\text{y}} = 2\pi m/b$  bezeichnen.

Sind die mittleren Domänendimensionen hinreichend groß, so zeigt der Gitterfaktor aus Gl. (2.63) scharfe Maxima an den Stellen der reziproken Gittervektoren der Überstruktur. Daher können die Fouriertransformierten der Versetzungsverteilungen durch ihren Wert an dieser Stelle ersetzt werden, d.h. hier  $\beta_{\text{V}}^{\text{x}} = \beta_{\text{V}}^{\text{y}} = \cos(2\pi n/N)$ . Damit ergeben sich die Halbwertsbreiten  $\Delta K_x$  bzw.  $\Delta K_y$  des Gitterfaktors aus Gl. (2.60) für die beiden kristallographischen Richtungen:

$$\Delta K_x = 2 \frac{1 - \cos(2\pi n/N)}{\langle \Gamma_x \rangle^2 (Na)^2} \quad (2.64)$$

$$\Delta K_y = 2 \frac{1 - \cos(2\pi n/N)}{\langle \Gamma_y \rangle^2 b^2} .$$

Die Halbwertsbreiten eines Reflexes in den verschiedenen Richtungen sind also indirekt proportional zu den jeweiligen Domänengrößen in diesen Richtungen. Wichtig ist aber auch, daß die Proportionalitätskonstante vom betrachteten

Reflex abhängt. Insbesondere werden die Substratreflexe (das Verhältnis  $n/N$  ist ganzzahlig) durch die Defekte der Überstruktur nicht beeinflusst: sie bleiben scharf. Dieses Ergebnis wurde für das eindimensionale Modell einer  $(2 \times 1)$ -Überstruktur schon in Abschnitt 2.3.3 erhalten, obwohl dort von einem etwas anderen Ansatz ausgegangen wurde, um die Antiphasen-Domänengrenzen zu erzeugen.

Bei dem hier besprochenen Modell einer gestörten  $(N \times 1)$ -Überstruktur wurden die Domänengrößen in  $y$ -Richtung durch Versetzungen in  $x$ -Richtung erzeugt. Dieses ist sicherlich nicht die einzige Möglichkeit, Defekte in den atomaren Ketten zu erzeugen; Defekte können z.B. auch durch Löcher in den Ketten entstehen (vgl. Abb. 2.8). Dieses Löcher-Modell entspricht der durch Inhomogenitäten gestörten Oberfläche (vgl. Abschnitt 2.1), wenn man z.B. die intakten Teile der atomaren Ketten mit den Streuern vom Typ A und die Löcher mit Typ B identifiziert. Im folgenden sollen deswegen die Streuertypen mit D und L für Domänen bzw. Löcher bezeichnet werden.

In diesem Modell sind die vorhandenen Gitterplätze der Überstruktur nur z.T. besetzt. Dieses kann durch die Streuamplituden  $f_D = 1$  und  $f_L = 0$  für besetzt bzw. unbesetzt zum Ausdruck gebracht werden, so daß der  $y$ -Anteil des Gitterfaktors durch (vgl. Gl. (2.8)):

$$G(K_y) = \Theta_D G_{\text{ideal}}(K_y) + \Theta_L \Phi_{\text{inh}}(K_y) \quad (2.65)$$

beschrieben wird. Jeder Reflex besteht dann aus einem Zentralreflex, dessen Intensität ein Maß für die Überstrukturbedeckung  $\Theta_D$  ist, und einer Verbreiterung, deren Intensität entsprechend nur noch von der Bedeckung der Löcher  $\Theta_L$  abhängt. Wie in Abschnitt 2.3.3 gezeigt wurde, gehen in die Form der Verbreiterung die Details der Domänen- und Löcherverteilung ein. Für den Fall, daß Domänen und Löcher geometrisch verteilt sind, wird sie durch eine Lorentzfunktion beschrieben (vgl. Gl. (2.39)):

$$\Phi_{\text{inh}}(K_y) = [1 + \alpha^2 (bk_y)^2]^{-1} \quad (2.66)$$

mit

$$1/\alpha = 1/\langle \Gamma_D \rangle + 1/\langle \Gamma_L \rangle ,$$

wobei  $\langle \Gamma_D \rangle$  und  $\langle \Gamma_L \rangle$  die mittlere Domänengrößen von Überstruktur bzw. Löchern sind. Dieselben Überlegungen können natürlich auch für den  $x$ -Anteil des Gitterfaktors  $G_x(K_x)$  gemacht werden. Die Rechnung läuft dann ganz analog wie eben, weil die Art der Defekte (Löcher) in diesem Fall für beide Richtungen gleich sind.

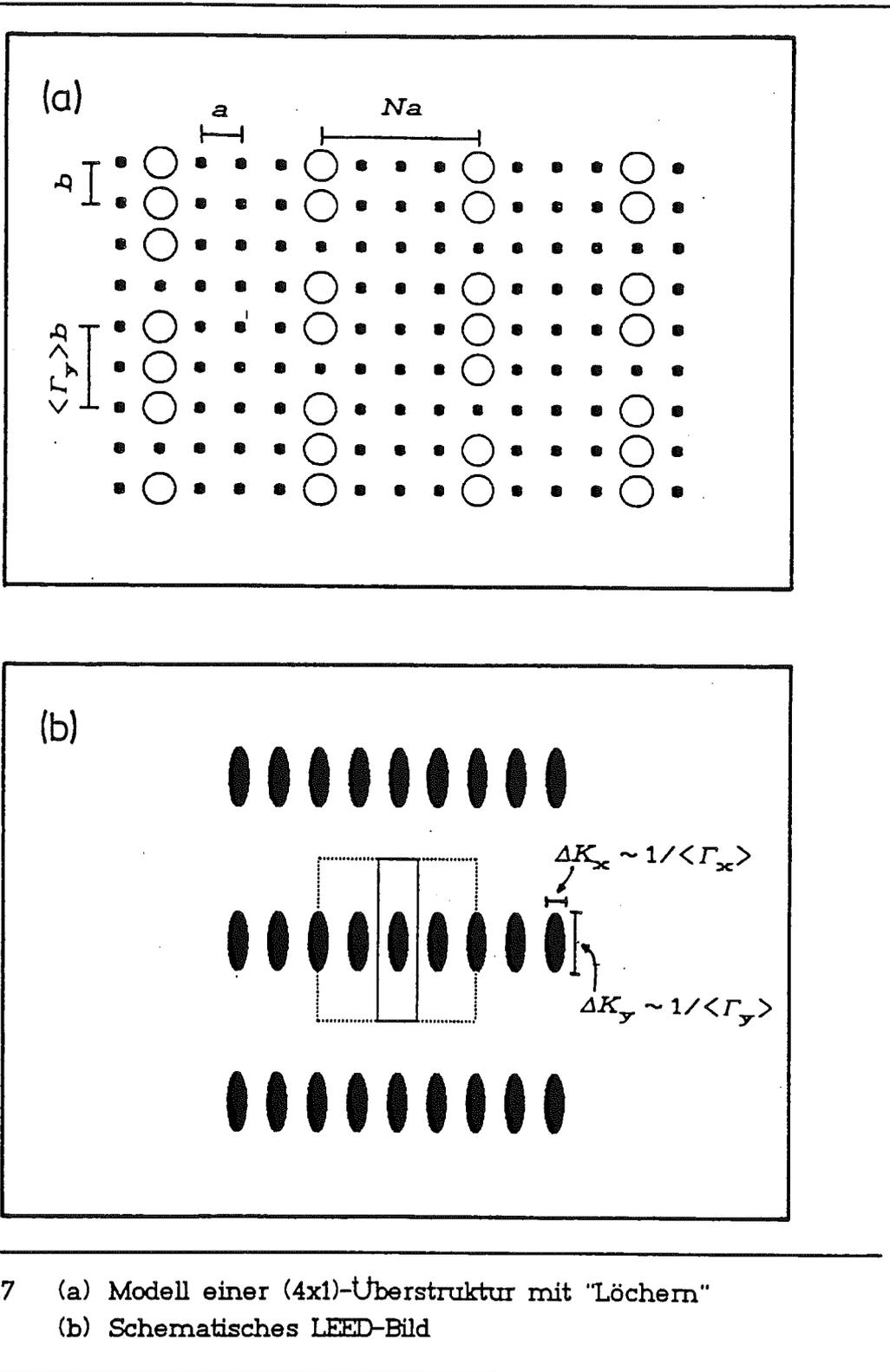


Abb. 2.7 (a) Modell einer (4x1)-Überstruktur mit "Löchern"  
 (b) Schematisches LEED-Bild

Die beiden hier besprochenen Modelle, Defekte in den atomaren Ketten einer (Nx1)-Überstruktur zu erzeugen, haben sehr unterschiedliche Auswirkungen auf das Reflexprofil. Bei dem Versetzungsmodell wird der Reflex insgesamt

verbreitert; die Halbwertsbreite hängt aber vom betrachteten Reflex ab. Beim Löchermodell spalten sich alle Reflexe auf gleiche Weise in Zentralreflex und Schulter auf (vgl. auch Abb. 2.2). Dieses ist besonders augenfällig, wenn man die Substratreflexe betrachtet: beim Versetzungsmodell bleiben sie scharf; beim Löchermodell haben sie dagegen auch eine Verbreiterung. Daher kann man beide Modelle im Experiment gut unterscheiden.

## 2.5 Gitterschwingungen

Neben den statischen Defekten an Oberflächen, die in diesem Kapitel schon ausführlich beschrieben wurden, sind an Oberflächen immer auch dynamische Defekte vorhanden: die Vibrationen der Oberflächenatome (Phononen). Durch die Phononenstreuung ändern die gebeugten Elektronen sowohl ihren Impuls als auch ihre Energie. Da die Energieänderungen in der Größenordnung einiger 10 meV liegen (quasi-elastische Streuung), können die an Phononen gestreuten Elektronen, wenn sie die für LEED-Experimente üblichen Energien besitzen, i.a. nicht durch Energieanalysatoren - in den meisten LEED-Systemen werden Gegenfeld-Analysatoren benutzt, z.B. bei 4-Gitter-LEED-Optiken - von den elastisch gestreuten Elektronen abgetrennt werden [37]. Dagegen sind die erreichbaren Impulsträger durch Phononen auch schon bei niedrigen Kristalltemperaturen sehr groß, so daß in einem LEED-Experiment immer auch die Winkelverteilung der quasi-elastisch gestreuten Elektronen gemessen wird. Will man die Temperaturabhängigkeit statischer Oberflächendefekte mit SPA-LEED untersuchen, ist es deshalb notwendig, auch den Temperatureinfluß durch die Phononenstreuung genau zu kennen. Deshalb soll hier noch genauer dargestellt werden, auf welche Weise die quasi-elastisch gestreuten Elektronen die Reflexprofile ändern können.

Benutzt man zur Beschreibung des Streuprozesses die kinematische Näherung (vgl. Abschnitt 2.1), so kann die thermisch diffuse Streuung mit Hilfe des Gitterfaktors aus Gl. (2.5) beschrieben werden, wenn man berücksichtigt, daß die Auslenkung des  $n$ -ten Atoms aus seiner Ruhelage  $r(\mathbf{n}, t)$  auch von dem betrachteten Zeitpunkt  $t$  abhängt. Dadurch ist der Gitterfaktor  $G(\mathbf{K}, t)$  ebenfalls zeitabhängig. Da aber die typischen Schwingungszeiten der Atome um viele Größenordnungen kleiner sind als die üblichen Meßzeiten bei einem Beugungsexperiment sind, muß nur der zeitlich gemittelte Gitterfaktor

$$\langle G(\mathbf{K}, t) \rangle = \sum_{\mathbf{n}} \langle \langle e^{i\mathbf{K}[\mathbf{r}(\mathbf{n}+\mathbf{m}, t) - \mathbf{r}(\mathbf{m}, t)]} \rangle \rangle e^{i\mathbf{a}\mathbf{K} \cdot \mathbf{n}} \quad (2.67)$$

betrachtet werden. Hier bezeichnen die Klammern  $\langle \dots \rangle$  die zeitliche Mitte-

lung und die Doppelklammern  $\langle\langle \dots \rangle\rangle$  die Mittelung über die Zeit  $t$  und den Ort  $\mathbf{m}$ .

Kann die Schwingung der Atome in der harmonischen Näherung beschrieben werden, so läßt sich der Gitterfaktor aus Gl. (2.63) in die elastische Streuung (Null-Phononen-Streuung)  $\langle G_0(\mathbf{K}, t) \rangle$ , die Ein-Phononen-Streuung  $\langle G_1(\mathbf{K}, t) \rangle$  und die Multi-Phononen-Streuung  $\langle G_M(\mathbf{K}, t) \rangle$  aufteilen [51]: Wie die Bezeichnungen

$$\langle G(\mathbf{K}, t) \rangle = \langle G_0(\mathbf{K}, t) \rangle + \langle G_1(\mathbf{K}, t) \rangle + \langle G_M(\mathbf{K}, t) \rangle \quad (2.68)$$

der Beiträge schon andeuten, geben diese Anteile die Profile für Streuprozesse wieder, an denen unterschiedlich viele Phononen beteiligt sind.

Das Profil der Null-Phononen-Streuung wird durch eine  $\delta$ -Funktion beschrieben, da die Elektronen keinen Impulsübertrag durch ein Phonon erfahren. Dagegen ruft die Multi-Phononen-Streuung die konstante thermische Untergrundintensität hervor. Nur die Ein-Phononen-Streuung besitzt ein Profil, dessen Details jedoch vom Phononenspektrum abhängen. In der Debye-Näherung (Hochtemperatur-Näherung des Phononenspektrums) ergeben sich für die einzelnen Anteile aus Gl.(2.68) [52,53]:

$$\langle G_0(\mathbf{K}, t) \rangle \sim e^{-2M} \delta(\mathbf{K}_{\parallel} - \mathbf{G}_{\parallel})$$

$$\langle G_1(\mathbf{K}, t) \rangle \sim 2M e^{-2M} \frac{|\mathbf{K}|^2}{|\mathbf{K}_{\parallel} - \mathbf{G}_{\parallel}|} \quad (2.69)$$

$$\langle G_M(\mathbf{K}, t) \rangle \sim e^{-2M} [e^{2M} - 1 - 2M]$$

Hier ist  $e^{-2M}$  der Debye-Waller-Faktor. In Abb. 2.9 ist der Temperaturverlauf der thermischen Streuung dargestellt, nachdem sie über eine Brillouinzone integriert wurde. Man sieht, daß die Intensität der Ein-Phononen-Streuung nur bei tiefen Temperaturen die der Multi-Phononen-Streuung übertrifft. Bei höheren Temperaturen kann daher in erster Linie ein konstanter Untergrund zu beobachten sein. Aber für das Verhältnis von Ein- zur Null-Phononenstreuung gilt nach Gl. (2.69)  $\langle G_1(\mathbf{K}, t) \rangle / \langle G_0(\mathbf{K}, t) \rangle \sim 2M \sim T$  (wegen der letzten Proportionalitätsbeziehung siehe weiter unten); es steigt linear mit der Temperatur an.

Die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors wird durch

$$2M = \langle \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \rangle^2 = |\mathbf{K}|^2 \langle \mathbf{r}^2 \rangle_{\text{eff}} \quad (2.70)$$

charakterisiert, wobei  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle_{\text{eff}}$  die effektive mittlere quadratische Schwingungs-

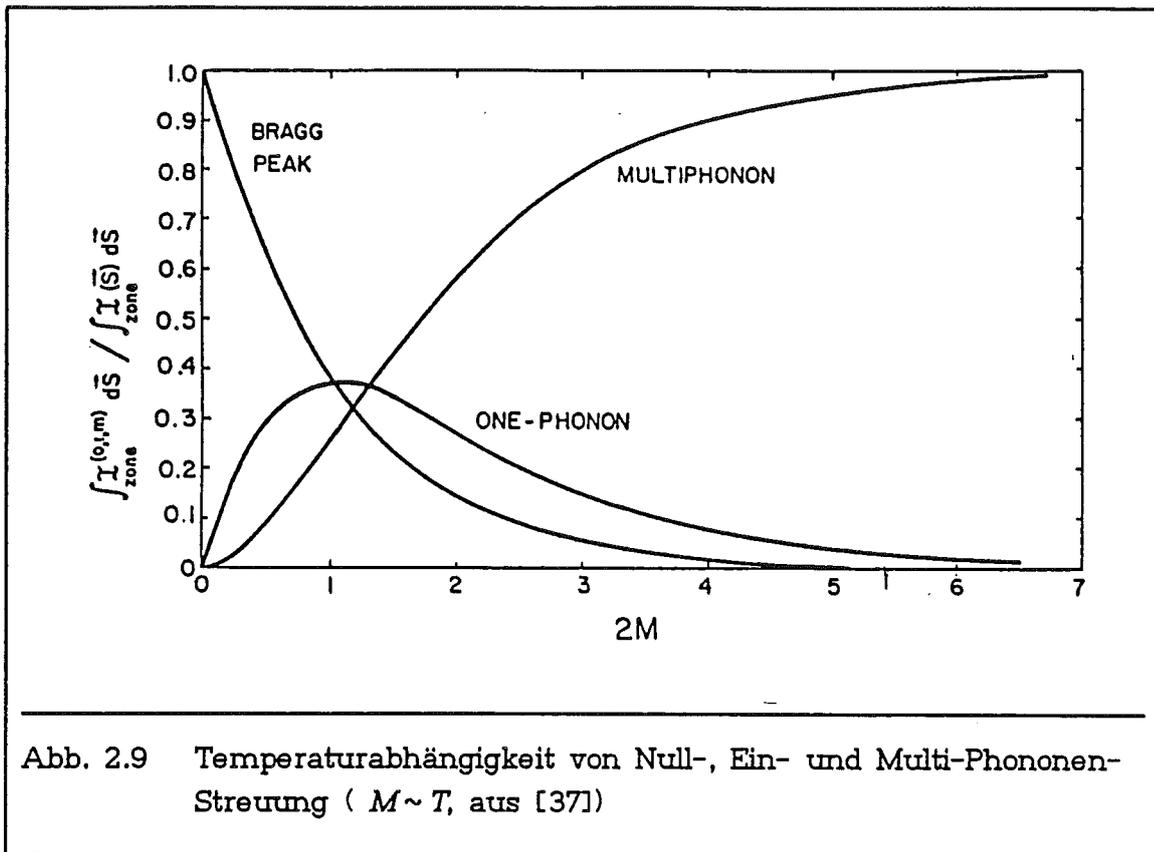


Abb. 2.9 Temperaturabhängigkeit von Null-, Ein- und Multi-Phononen-Streuung ( $M \sim T$ , aus [37])

amplitude der Oberflächenatome in Richtung von  $\mathbf{K}$  ist. Daher kann man insbesondere mit dem (00)-Reflex nur die Schwingung der Atome senkrecht zur Oberfläche erfassen. Da die Schwingungsamplitude linear von der Temperatur abhängt [54]

$$\langle r^2 \rangle_{\text{eff}} = \frac{3 \hbar^2 T}{m k_B \Theta_D^2} \quad (2.71)$$

( $\Theta_D$  bezeichnet die Debye-Temperatur der Oberfläche,  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante und  $m$  die Masse eines Oberflächenatoms), nimmt die elastisch gebeugte Intensität exponentiell mit steigender Temperatur ab (vgl. Abb. 2.9).

### 3. PHASENÜBERGÄNGE AN OBERFLÄCHEN

Durchläuft ein System einen Phasenübergang, so ändert sich seine Ordnung. Phasenübergänge an und auf Oberflächen ist eines der in den letzten Jahren am intensivsten untersuchten Phänomene der Oberflächenphysik. Ein Grund hierfür ist, daß in zweidimensionalen Systemen die Ordnung durch die Konfiguration benachbarter Atome hinreichend stabilisiert ist, so daß sie sich i.a. bei tiefen Temperaturen in einem gut geordneten Zustand befinden. Diese Ordnung kann aber durch thermische Fluktuationen kontinuierlich gestört werden. Dagegen können eindimensionale Systeme nur bei  $T=0$  geordnet sein; bei jeder anderen Temperatur überwiegt der Entropiegewinn gegenüber dem Energieverlust, weil die Atome in eindimensionalen Systemen zu schwach gebunden sind [55]. Auf der anderen Seite sind die Atome in dreidimensionalen Systemen durch die große Anzahl an Nachbarn so sehr stabilisiert, daß meistens Phasenübergänge 1. Ordnung auftreten, d.h. daß sich die Ordnung des Systems diskontinuierlich ändert [5].

An Oberflächen gibt es sehr viele unterschiedliche Arten von Phasenübergängen. Die Oberfläche selbst kann Ordnungs-Ordnungs-Phasenübergänge durchlaufen, also z.B. bei Temperaturänderung ihre Rekonstruktion ändern, aber auch der Rauigkeits-Phasenübergang und das Oberflächenschmelzen gehören hierzu. Bei den beiden zuletzt genannten Phasenübergängen geht die Periodizität der Oberfläche durch atomare Stufen oder durch laterale Verschiebung der Oberflächenatome verloren. Adsorbatschichten auf Oberflächen erfahren ebenfalls oft Phasenumwandlungen, sofern sie nicht durch die erhöhte Temperatur von der Oberfläche desorbieren. Hierzu gehören z.B. Ordnungs-Ordnungs-, Ordnungs-Unordnungs-, Kommensurabel-Inkommensurabel-Phasenübergänge und zweidimensionales Schmelzen von Adsorbatschichten. Diese Phasenübergänge werden im einzelnen dadurch gekennzeichnet, daß bei Ordnungs-Ordnungs-Phasenübergängen eine Umordnung der Struktur in einer Adsorbatschicht stattfindet, bei Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen Unordnung in einer Adsorbatüberstruktur thermisch induziert wird (die Adsorbatatome bleiben aber auf Gitterplätzen), bei Kommensurabel-Inkommensurabel-Phasenübergängen die Periodizität der Überstruktur von einem rationalen Verhältnis der Substrat- und der Überstrukturgitterkonstanten zu einem irrationalen Verhältnis wechselt und beim Schmelzen die Periodizität der Adsorbatschicht in dem Maße verloren geht, daß sich die Adsorbatatome nicht mehr auf Gitterplätzen befinden.

Alle diese Phasenübergängen werden sehr intensiv mit den unterschiedlichsten Methoden untersucht. Hier wären z.B. Austrittsarbeit, Thermische Desorptions

Spektroskopie (TDS) oder Elektronenmikroskopie (SEM, RHEEM, LEEM) zu nennen. Die wichtigsten Methoden, die zur Untersuchung struktureller Phasentübergänge angewendet werden, sind allerdings die verschiedenen Beugungsmethoden (LEED, Röntgen- und Atomstrahlen). Eine detailliertere Übersicht über Untersuchungsmethoden und untersuchte Phasentübergänge an Oberflächen wird in [5] gegeben.

### 3.1 Untersuchung von Phasentübergängen mit Beugungsmethoden

Im letzten Kapitel wurde schon ausführlich dargestellt, daß man aus der Profilanalyse von LEED-Reflexen genaue Informationen über die Art und Verteilung von Defekten, also über den Grad der Unordnung einer Oberfläche erhalten kann. Daher ist LEED insbesondere dafür geeignet, kritische Phänomene von Oberflächen und von Adsorbatschichten auf Oberflächen zu untersuchen. Im Kapitel 2 wurde die Profilanalyse von LEED-Reflexen mit Hilfe von Domänengrößen-, Terrassenlängenverteilungen u.s.w. durchgeführt. Im Gegensatz dazu werden Phasentübergänge durch Größen wie Ordnungsparameter, Korrelationslängen und -funktionen beschrieben (s.a. weiter unten) [3,4]. Daher soll in diesem Abschnitt skizziert werden, wie man aus einem Beugungsexperiment Aussagen über diese Größen gewinnen kann. Dazu wird die kinematische Näherung (Einfachstreuung) benutzt. Komplikationen, die durch die Vielfachstreuung und andere Artefakte auftreten können, sind in [56,57] behandelt.

Der Ordnungsgrad eines Systems wird durch die Konkurrenz zwischen seiner Energie  $E$ , die die treibende Kraft für die Ordnung eines Systems ist, und der Entropie  $S$ , die der Ordnung des Systems entgegenwirkt, hervorgerufen. Thermodynamisch wird diese Konkurrenz durch die freie Energie  $F = E - TS$  charakterisiert, durch deren Minimierung das Maß der Ordnung des Systems bestimmt wird [58,59]. Oberhalb einer kritischen Temperatur  $T_C$  ist der Entropiegewinn höher als die aufzubringende Energie: das System nimmt einen anderen (ungeordneten) Zustand an. Die Ordnung des Systems selbst wird durch den Ordnungsparameter  $\psi$  beschrieben; i.a. wird durch  $\psi = 1$  das wohlgeordnete System und durch  $\psi = 0$  das vollkommen ungeordnete System charakterisiert. Während bei Phasentübergängen 1. Ordnung der Ordnungsparameter  $\psi$  sprunghaft seinen Wert ändert, ändert er sich bei Phasentübergängen 2. Ordnung (kontinuierliche Phasentübergänge) kontinuierlich [60,61].

Im folgenden sollen die Auswirkungen eines Phasentübergangs auf das Reflexprofil anhand eines zweidimensionalen Phasentübergangs beschrieben werden, d.h. daß sich die Position der Atome nur lateral ändern kann. Darüber hinaus

sollen sich alle Adatome auf Gitterplätzen befinden, so daß nur die Besetzung von Gitterplätzen betrachtet werden muß. Dieses Modell kann im einfachsten Fall auf die in Kapitel 2.1 und 2.3.3 entwickelten Überlegungen zu dem Modell der Inhomogenitäten zurückgeführt werden. Ist dagegen die laterale Verschiebung der Atome nicht auf Vielfache der Gitterkonstanten beschränkt (z.B. zweidimensionales Schmelzen), müssen die im folgenden dargestellten Überlegungen nur leicht verändert werden, indem man von der Betrachtung diskreter Gitterplätze auf eine kontinuierliche Beschreibung der Atompositionen übergeht (vgl. auch Kapitel 2.3.1 und 2.3.2). Will man diese Betrachtungen auch auf Phasenübergänge anwenden, bei denen sich die Position der Atome auch vertikal zur Oberfläche ändern kann, wie es z.B. beim Rauigkeits-Phasenübergang der Fall ist (vgl. auch Abschnitt 3.2), so müssen dementsprechend bei der Phasenkorrelation auch Phasenänderungen, die an die senkrechte Komponente  $K_{\perp}$  des Streuvektors ankoppeln, berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 2.2).

Bei hinreichend tiefen Temperaturen  $T \ll T_C$  liegt i.a. eine geordnete Phase vor, d.h. daß die Oberfläche oder die Adsorbatschicht eine gewisse Periodizität besitzt. Dieses wird im reziproken Raum durch den zu dieser Periodizität gehörenden reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  charakterisiert. Für ein Beugungsexperiment ist es daher sinnvoll, den Ordnungsparameter  $\psi$  über

$$\psi = \sum \rho(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} \quad (3.1)$$

zu definieren. Hier bezeichnet  $\rho(\mathbf{R})$  die atomare Dichte (Besetzungswahrscheinlichkeit des Platzes  $\mathbf{R}$ ). Genauere Informationen erhält man allerdings aus der Paarkorrelation  $C(\mathbf{R})$ . Sie ist mit der atomaren Dichte über

$$C(\mathbf{R}) = \langle \rho(\mathbf{R}+\mathbf{R}') \rho(\mathbf{R}') \rangle = \langle \rho^2(\mathbf{R}') \rangle + \langle \delta\rho(\mathbf{R}+\mathbf{R}') \delta\rho(\mathbf{R}') \rangle \quad (3.2)$$

verbunden, wobei die Klammern  $\langle \dots \rangle$  die Mittelung über den Ort  $\mathbf{R}'$  bezeichnen. Für den letzten Teil der Gl. (3.2), der die Paarkorrelation in zwei Anteile aufspaltet, wurde die atomare Dichte durch

$$\rho(\mathbf{R}) = \langle \rho(\mathbf{R}') \rangle + \langle \delta\rho(\mathbf{R}) \rangle$$

in eine mittlere atomare Dichte  $\langle \rho(\mathbf{R}') \rangle$  und die Abweichung davon  $\delta\rho(\mathbf{R}')$  geteilt:

Nach Kapitel 2 kann der Gitterfaktor, der das Profil eines LEED-Reflexes beschreibt, durch die Fouriertransformation der Paarkorrelation  $C(\mathbf{R})$  gewonnen werden. Durch die Aufspaltung der Paarkorrelation in Gl. (3.2) kann man

auch beim Gitterfaktor zwei Anteile unterscheiden:

$$G(\mathbf{K}) = G_{\text{LRO}}(\mathbf{K}, T) + X(\mathbf{K}, T) \quad (3.3)$$

Der erste Anteil beschreibt die Auswirkungen der noch vorhandenen langreichweitigen Ordnung: Die Profilform ist also die gleiche wie bei einem perfekten

$$G_{\text{LRO}}(\mathbf{K}, T) = \psi(T)^2 \delta(\mathbf{K}_{\parallel} - \mathbf{G}_{\parallel}) \quad (3.3a)$$

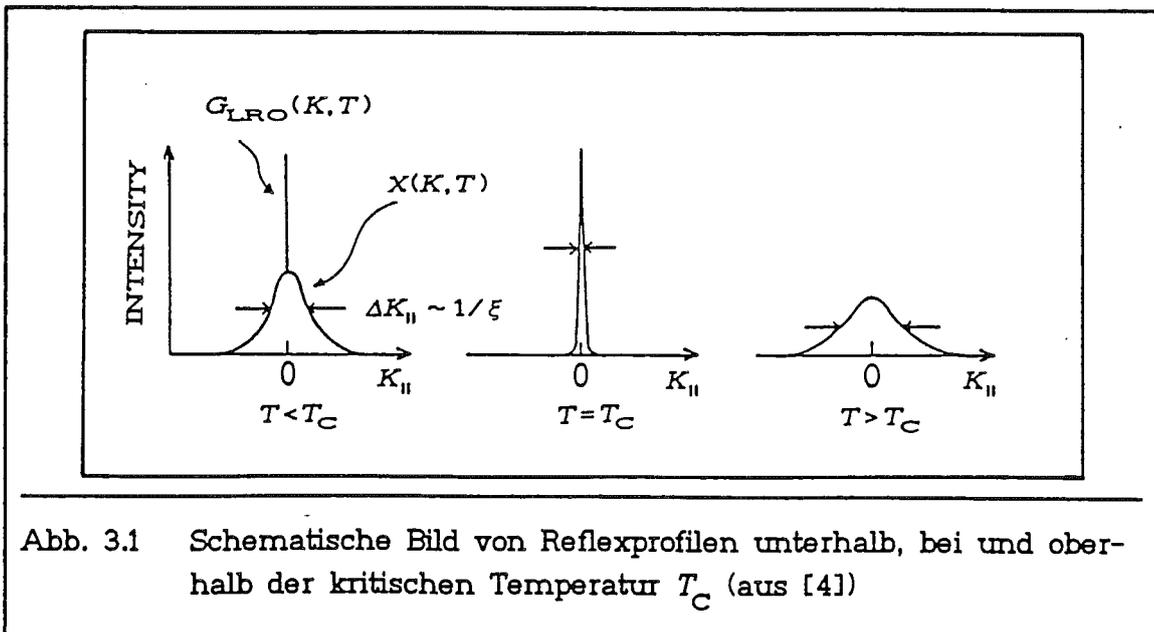
Gitter, aber sie ist durch die thermisch induzierte Unordnung um den Faktor  $\psi^2$  reduziert, so daß aus dem Anteil des Zentralreflexes am Profil der Ordnungsparameter ermittelt werden kann. Der zweite Anteil in Gl. (3.3) wird als kritische Streuung bezeichnet. Er beschreibt diejenige Intensität, die durch thermische Fluktuationen aus dem Zentralreflex heraus in die Verbreiterung gestreut wird:

$$X(\mathbf{K}, T) = \sum_{\mathbf{R}} \langle \delta\rho(\mathbf{R}+\mathbf{R}') \delta\rho(\mathbf{R}') \rangle e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}} \quad (3.3b)$$

(in Analogie zu magnetischen Systemen wird dieser Anteil oft auch als Suszeptibilität bezeichnet). Für Temperaturen, die nicht zu stark von der kritischen Temperatur  $T_C$  differieren, kann die kritische Streuung näherungsweise durch eine Lorentzfunktion

$$X(\mathbf{K}, T) = X_0(T) [1 + \xi^2 |\mathbf{K}_{\parallel} - \mathbf{G}_{\parallel}|^2]^{-1} \quad (3.3b)^*$$

beschrieben werden [5]. Mit  $\xi = \xi(T)$  wird die Korrelationslänge bezeichnet.



Wenn die Temperatur der kritischen Temperatur zu nahe kommt, gibt es allerdings Korrekturterme zu der in Gl. (3.3b)\* beschriebenen Form der kritischen Streuung. Auf die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge bei verschiedenen Modellen wird in den nächsten beiden Abschnitten genauer eingegangen.

Während für hinreichend tiefe Temperaturen  $T \ll T_C$  das Reflexprofil im wesentlichen durch eine  $\delta$ -Funktion beschrieben wird, wird in der Nähe der kritischen Temperatur die kritische Streuung zunehmend wichtig. Oberhalb von  $T_C$  ist dann der Zentralreflex verschwunden, so daß das Profil nur noch durch die kritische Streuung beschrieben wird (vgl. Abb. 3.1).

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß man in einem Beugungsexperiment auch die spezifische Wärme  $\alpha$  eines Systems messen kann [62]. Dazu muß die Intensität eines Beugungsreflexes über einen gewissen Bereich  $\Delta K_{\parallel}$  integriert gemessen werden, so daß  $\xi \Delta K_{\parallel} \gg 1$  ist. Daher kann man die spezifische Wärme nur in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_C$  messen, da sonst die Halbwertsbreite der Reflexe den Integrationsbereich übersteigt.

### 3.2 Rauigkeits-Phasentübergang

Die grundsätzliche Idee, daß die Oberfläche eines Kristalls, der im Gleichgewicht mit seiner Gasphase ist, oberhalb einer kritischen Temperatur  $T_R$  rauh wird, geht schon auf sehr frühe Überlegungen zum Wachstum von Kristallen zurück [15], weil dieser Rauigkeits-Phasentübergang weitreichende Konsequenzen für das Wachstum von Kristallen hat. Bei einer glatten Kristalloberfläche müssen die aufgedampften Adatome zunächst Keime bilden, damit eine weitere Schicht aufwachsen kann. Diese Keimbildungsbarriere kann umgangen werden, wenn sich atomare Stufen auf der Oberfläche befinden, an die sich die Adatome sofort anlagern können. Daher sollte oberhalb der Übergangstemperatur  $T_R$  das Kristallwachstum drastisch beschleunigt werden [63]. Treibende Kraft für diesen Rauigkeits-Phasentübergang ist, daß oberhalb der Übergangstemperatur  $T_R$  die Energie, die notwendig ist, um ein Adatom-Fehlstellen-Paar zu erzeugen, durch den dabei entstehenden Entropiegewinn kompensiert wird, d.h. die Übergangstemperatur  $T_R$  wird durch das Verschwinden der freien Stufenenergie bei  $T_R$  charakterisiert. Bei dichtgepackten Metalloberflächen konnte dieser Phasentübergang bisher nicht beobachtet werden, weil offensichtlich die Bindungsenergie der Oberflächenatome zu groß ist. Dagegen ist aus zahlreichen Untersuchungen an höher indizierten fcc-Kristallen, wie z.B. an den (311)- und (511)-Flächen von Cu und Ni mit He-Atomstrahl-Beugung

[18,19,32,64] sowie mit Röntgenbeugung [21] bekannt, daß diese offenen Metalloberflächen atomare Stufen oberhalb einer kritischen Temperatur bilden. Mit LEED konnte auch bei den (110)-Flächen von Pb [22] und Ni [23] bzw. mit Röntgenbeugung bei Ag(110) [20] ein thermisches Aufräumen der Kristalloberfläche beobachtet werden.

Makroskopisch läßt sich der Rauigkeits-Phasentübergang dadurch charakterisieren, daß die Oberflächenspannung oberhalb von  $T_R$  eine glatte differenzierbare Funktion der kristallographischen Richtung ist, während sie unterhalb der kritischen Temperatur in bestimmten Richtungen Spitzen aufweist [65]. Diese Eigenschaft der Oberflächenspannung führt dazu, daß Kristallite unterhalb von  $T_R$  Facetten aufweisen, die durch scharfe Kanten voneinander getrennt sind. Oberhalb von  $T_R$  verrunden dagegen die Kanten. Solche Gestaltsänderungen konnten erstmals bei  $\text{He}^4$ -Kristallen bei einer Übergangstemperatur von  $T_R = 1.2 \text{ K}$  [66], aber auch bei Pb-Kristalliten [67] beobachtet werden.

In einem äußerst einfachen mikroskopischen Modell wird ein Kristall durch ein starres Gitter beschrieben, dessen Plätze mit Atomen besetzt sind (Kossel-Kristall). Es werden also z.B. Gitterschwingungen, elektronische Struktur und Versetzungen, die auch wesentliche Bestandteile eines realen Kristalls sind, nicht berücksichtigt. Zusätzlich wird weiterhin angenommen, daß Überhänge, die energetisch sehr ungünstig sind, nicht auftreten, d.h. daß sich unter jedem Oberflächenatom weitere Atome befinden. Dieses Modell wird als solid-on-solid (SOS)-Modell bezeichnet (vgl. Abb. 3.2). Hier liegt der wesentliche Unterschied

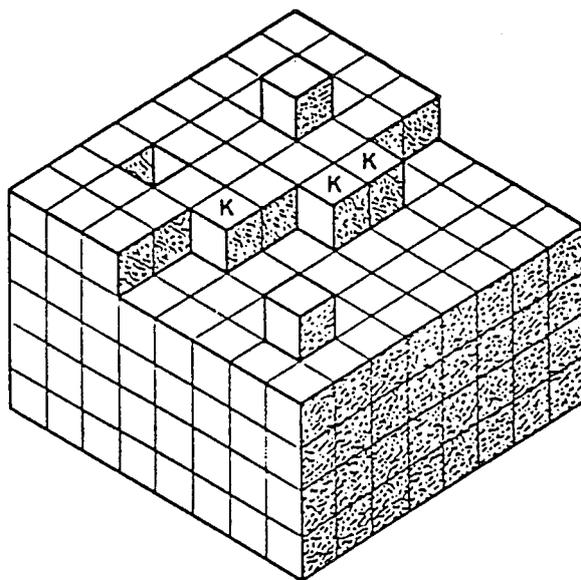
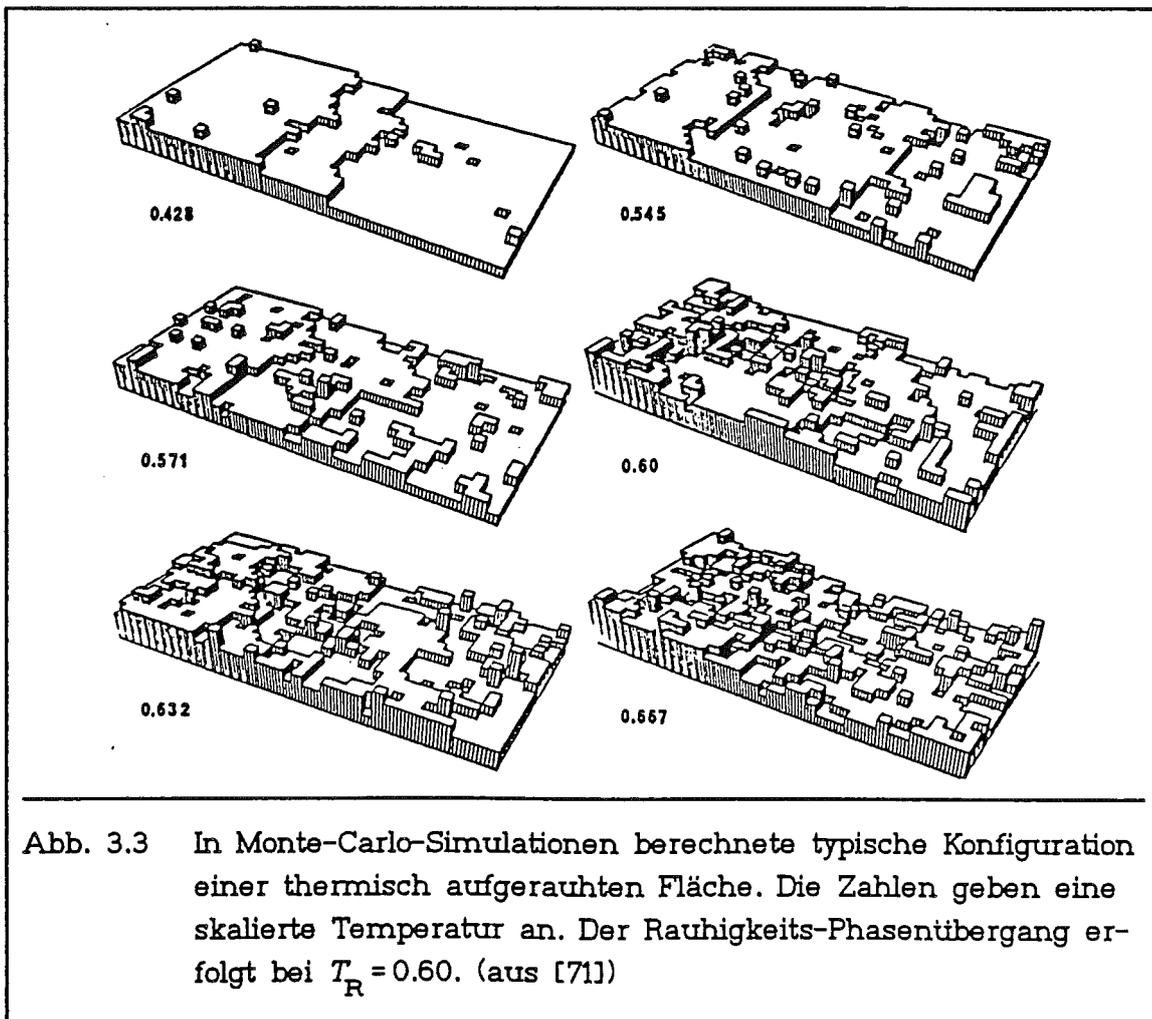


Abb. 3.2 einfaches "Würfel"modell eines einfach kubischen Kristalls (aus [72])

des Rauigkeits-Phasentübergangs zum Oberflächenschmelzen verborgen. Beim Rauigkeits-Phasentübergang bleiben alle Atome auf Gitterplätzen, aber es werden atomare Stufen erzeugt, so daß oberhalb von  $T_R$  die Oberfläche delokalisiert ist, d.h. im wesentlichen entstehen Defekte senkrecht zur Oberfläche (s.a. weiter unten). Dagegen bleiben beim Oberflächenschmelzen die Atome in der Oberfläche, aber die Periodizität der Oberfläche geht verloren [68,69].

Für die Wechselwirkung zwischen den Atomen gibt es verschiedene Ansätze; in alle geht aber im wesentlichen die Höhendifferenz benachbarter Oberflächenatome ein. Für einige Modelle gibt es unter zusätzlichen Annahmen analytische Lösungen [70], andere können mit Hilfe der Renormierungs-Gruppentheorie gelöst werden [16]. Darüber hinaus liegen intensive Studien mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulation vor [71] (vgl. auch Abb. 3.3). Übersichtsartikel über die Theorie des Rauigkeits-Phasentübergangs sind in [65,72] zu finden; experimentelle Aspekte sind in [73] dargestellt. Einige Modelle der fcc-(311)-Fläche sind ausführlich in [32] behandelt.



Fast allen in der Literatur untersuchten Modellen ist gemeinsam, daß der Rauhgigkeits-Phasentübergang vom Kosterlitz-Thouless-Typ ist. Insbesondere ergibt sich für die Höhenkorrelation  $\Gamma(\rho)$  (vgl. die Definition aus Gl. (2.12)) die logarithmische Abhängigkeit

$$\Gamma(\rho) = \langle [h(\rho+\rho') - h(\rho')]^2 \rangle = A \ln(\rho^{-2} + \xi_H^{-2}), \quad (3.4)$$

wobei  $\rho$  den zweidimensionalen Abstand der Oberflächenatome bezeichnet. Die Klammern  $\langle \dots \rangle$  bedeuten die Mittelung über die Positionen  $\rho'$ . Der Koeffizient  $A=A(T)$  ist eine mit der Temperatur wachsende Funktion, der bei der Übergangstemperatur den Wert  $A(T_R) = 1/\pi^2$  annimmt. Die Höhenkorrelationslänge  $\xi_H = \xi_H(T)$  divergiert bei  $T_R$  gemäß:

$$\xi_H(T) \sim \begin{cases} \exp[A/\sqrt{T_R - T}] & T < T_R \\ \infty & T \geq T_R \end{cases} \quad (3.5)$$

Dieses hat zur Folge, daß die Rauhtiefe  $\Delta$  (vgl. Definition (2.13)) ebenfalls oberhalb von  $T_R$  divergiert:

$$\Delta^2(T) \sim \begin{cases} 1/\sqrt{T_R - T} & T < T_R \\ \infty & T \geq T_R \end{cases} \quad (3.5)$$

Somit geht also bei  $T_R$  die Fernordnung der Oberfläche verloren.

Wie schon in Kapitel 2.2 dargestellt wurde, geht in ein Beugungsexperiment nicht die Höhenkorrelation  $\Gamma(\rho)$ , sondern die Phasenkorrelation  $\Phi(\rho, K_\perp)$  ein, für die man allerdings noch zusätzlich Informationen über die Höhenverteilung benötigt. Bei einer Gaußverteilung der Höhe gewinnt man den Zusammenhang

$$\Phi(\rho, K_\perp) = e^{-\Gamma(\rho)[1 - \cos(dK_\perp)]} \quad (2.16)$$

zwischen Phasen- und Höhenkorrelation [17] (vgl. Kapitel 2.2), so daß man unter Verwendung von Gl. (3.4) für  $T > T_R$ , d.h.  $\xi_H = 0$ , eine algebraische Form des Gitterfaktors erhält:

$$G(\mathbf{K}) = |\mathbf{K}_\parallel - \mathbf{G}_\parallel|^{-2+\eta} \quad (3.7)$$

mit

$$\eta = \eta(T, K_\perp) = A(T) [1 - \cos(dK_\perp)] .$$

Aus dem Exponenten  $\eta$  läßt sich bei destruktiver Interferenz insbesondere die Übergangstemperatur bestimmen, da  $\eta(T_R) = 1$  ist.

### 3.3 Zweidimensionale Phasentübergänge

Schon sehr früh wurde von Peierls [74] und Landau [75] gezeigt, daß ein zweidimensionales System keine langreichweitige Ordnung, sondern selbst bei tiefen Temperaturen nur eine quasi-langreichweitige Ordnung besitzt. Beide Ordnungen werden durch das Verhalten der Paarkorrelation bei großen Entfernungen  $R$  der Atome charakterisiert. Besitzt das System eine langreichweitige Ordnung, so wird seine Paarkorrelation durch

$$C(R \rightarrow \infty) = \text{const} \neq 0 \quad (3.8a)$$

beschrieben, bei einer nur quasi-langreichweitigen Ordnung dagegen durch

$$C(R \rightarrow \infty) \sim \rho^{-\eta}, \quad (3.8b)$$

wobei  $\rho$  den lateralen Abstand  $\rho = |R|$  bezeichnet. Der Exponent  $\eta = \eta(\mathbf{G}, T)$  ist temperatur- und streuvektorabhängig:

$$\eta = \eta(\mathbf{G}, T) \sim |\mathbf{G}|^2 T.$$

Dieser algebraische Verlauf der Paarkorrelation wird durch eine schwache logarithmische Abhängigkeit des mittleren Abweichungsquadrats  $\langle u^2(\rho) \rangle$  zweier betrachteter Atome von ihrem Abstand  $\rho$  verursacht. Nimmt dagegen das mittlere Abweichungsquadrat  $\langle u^2(\rho) \rangle$  linear mit dem Abstand  $\rho$  zu, so besitzt das System nur eine kurzreichweitige Ordnung, und die Paarkorrelation nimmt exponentiell mit dem Abstand ab:

$$C(R \rightarrow \infty) \sim e^{-\rho/\xi}, \quad (3.8c)$$

wobei  $\xi = \xi(T)$  die Korrelationslänge des Systems ist [55] (vgl. auch Kapitel 2.3.1). Diese drei Phasen mit langreichweitiger, quasi-langreichweitiger und kurzreichweitiger Ordnung werden auch als locked solid, floating solid und Flüssigkeit bzw. Gittergas bezeichnet [5].

Obwohl ein zweidimensionales System selbst bei tiefen Temperaturen nur eine quasi-langreichweitige Translationsordnung besitzt (floating solid), ist die Rotationsordnung langreichweitig. Bei hinreichend hohen Temperaturen geht

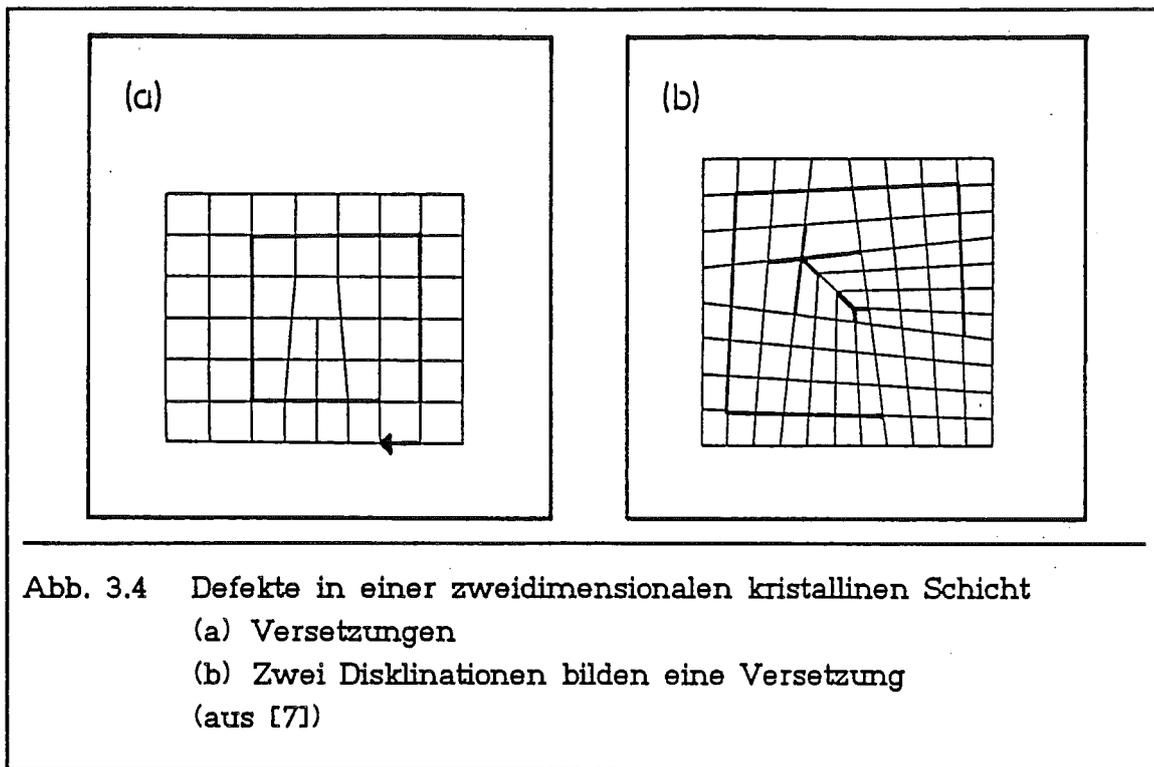


Abb. 3.4 Defekte in einer zweidimensionalen kristallinen Schicht  
 (a) Versetzungen  
 (b) Zwei Disklinationen bilden eine Versetzung  
 (aus [7])

das zweidimensionale System in die (normal)-flüssige Phase über, in der sowohl die Translations- als auch die Rotationsordnung nur noch kurzreichweitig sind. Zwischen diesen beiden Phasen existiert jedoch noch eine weitere Phase, die ebenfalls eine kurzreichweitige Translationsordnung, aber eine quasi-langreichweitige Rotationsordnung aufweist. Diese Phase wird hexatische Flüssigkeit genannt. Die (Translations)-Korrelationslänge  $\xi$  wird in der flüssigen Phase in einem kontinuummechanischen Modell eines zweidimensionalen Festkörpers durch

$$\xi(T) \sim \exp[B(T-T_M)^{-\nu}] \quad \text{mit } \nu = 0.369... \quad (3.9)$$

beschrieben, wie es für einen Kosterlitz-Thouless-Phasentübergang typisch ist [6,7,76].  $T_M$  bezeichnet hier die Schmelztemperatur. In diesem Modell dissoziieren beim Übergang von floating solid zur hexatischen Phase stark gebundene Versetzungen, beim zweiten Phasentübergang von der hexatischen zur normalen Flüssigkeit dagegen Disclinationen, das sind "Versetzungen" im Bindungsfeld der Atome. Beide Defektarten sind in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde ein rein zweidimensionales System vorausgesetzt. Solch ein Körper existiert aber nicht in der Natur; es gibt nur quasi-zweidimensionale Systeme. Jede Adsorbatschicht benötigt ein Substrat, mit dem sie in Wechselwirkung steht, und diese Wechselwirkung kann das thermische Verhalten der Adsorbatschicht drastisch ändern. Ist die Wechsel-

wirkung stark genug, so überträgt sich die langreichweitige Ordnung des Substrats auch auf die (kommensurable) Adsorbatschicht: die Adsorbatatome befinden sich nur noch auf Gitterplätzen.

Das kontinuummechanische Modell eines zweidimensionalen Festkörpers kann in einer diskreten Version (vector clock model) auch auf diese stark gebundenen Adsorbatsysteme angewendet werden [77]. Bei hinreichend tiefen Temperaturen hat die Adsorbatschicht immer eine langreichweitige Ordnung. Sie wird aber bei hohen Temperaturen flüssig, d.h. daß sich die Adsorbatatome zwar immer noch auf Gitterplätzen befinden, ihre Ordnung aber kurzreichweitig wird. Dieser Phasentübergang wird durch Versetzungen hervorgerufen. Ein floating solid – auch hier haben die Atome Gitterplätze, ihre Ordnung ist aber quasi-langreichweitig – kann als Zwischenphase auftreten, wenn die Überstruktureinheit der Adsorbatschicht eine kritische Größe  $a_c$  übertrifft [77]. Bei einem quadratischen Substratgitter muß sie die vierfache Größe der Substrateinheit besitzen, damit der floating solid als Zwischenphase auftritt. Hat die Einheitszelle des Adsorbats z.B. wegen asymmetrischer Wechselwirkungen des Adsorbats oder wegen eines asymmetrischen Substrats in den beiden kristallographischen Richtungen eine unterschiedliche Größe, so kann die Ordnung der Adsorbatschicht für diese beiden kristallographischen Richtungen verschieden sein (smectische Phasen). Das Phasendiagramm für solche Systeme kann dann sehr kompliziert aufgebaut sein. Im wesentlichen lassen sich drei Fälle unterscheiden: Zum einen kann die Einheitszelle des Adsorbats in beiden kristallographischen Richtungen größer oder kleiner als die kritische Einheitszelle sein. Beim dritten komplizierteren Fall ist die Adsorbateinheit in einer kristallographischen Richtung größer, aber in der anderen Richtung kleiner als die kritische Länge  $a_c/a=4$ . Die Korrelationslänge in der flüssigen Phase wird durch

$$\xi(T) \sim \exp[B/\sqrt{T-T_M}] \quad (3.10)$$

beschrieben [6].

Weitaus häufiger als dieses eben vorgestellte Modell, bei dem die Unordnung in der Adsorbatschicht durch Versetzungen induziert wird, sind Gittergasmodelle, d.h. Modelle, in denen nur kurzreichweitige Wechselwirkungen (Nächste-Nachbarn-, Übernächste-Nachbarn- oder auch Trio-Wechselwirkungen) berücksichtigt werden. Auch hier dürfen die Adatome nur Gitterplätze einnehmen. Aus der Symmetrie und der Größe der Einheitszelle kann man mit Hilfe der Landauregeln für kontinuierliche Ordnungs-Unordnungs-Phasentübergänge herausfinden, für welche Überstrukturen kontinuierliche Phasentübergänge möglich sind [58]. Diese können aber immer durch Phasentübergänge 1.Ordnung überlagert werden.

Aufgrund der kurzreichweitigen Wechselwirkung erlauben diese Modelle sehr allgemeine Aussagen über das Verhalten thermodynamischer Größen, wie den Ordnungsparameter oder die Korrelationslänge in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_c$ , da dort die physikalischen Eigenschaften des Systems nicht mehr von der kurzreichweitigen Wechselwirkung, sondern durch die langreichweitigen Fluktuationen festgelegt sind. Aus dem Skalierungspostulat für die thermodynamischen Größen ergibt sich, daß diese Größen in der Nähe der kritischen Temperatur durch Potenzfunktionen der reduzierten Temperatur  $\tau = (T - T_c) / T_c$  beschrieben werden können. Die Exponenten, die in diese Potenzgesetze eingehen, heißen kritische Exponenten. Diese Exponenten hängen nicht von den Einzelheiten der Wechselwirkung ab, sondern werden allein aus der Symmetrie und Größe der Überstruktur bestimmt [3,5]. Daher können aus Betrachtungen der unterschiedlichen Substrat- und Überstruktursymmetrien die jeweilige Universalitätsklasse bestimmt werden [78]. Die thermodynamischen Größen, die in den Gitterfaktor der Gl. (3.3) eingehen, werden bei kontinuierlichen Ordnungs-Unordnungs-Phasentübergängen durch folgende Potenzgesetze beschrieben:

$$\psi^2 \sim \begin{cases} |\tau|^{2\beta} & \text{für } \tau < 0 \\ 0 & \text{für } \tau \geq 0 \end{cases}$$
$$\chi_0 \sim |\tau|^{-\gamma} \tag{3.11}$$
$$\xi \sim |\tau|^{-\nu} .$$

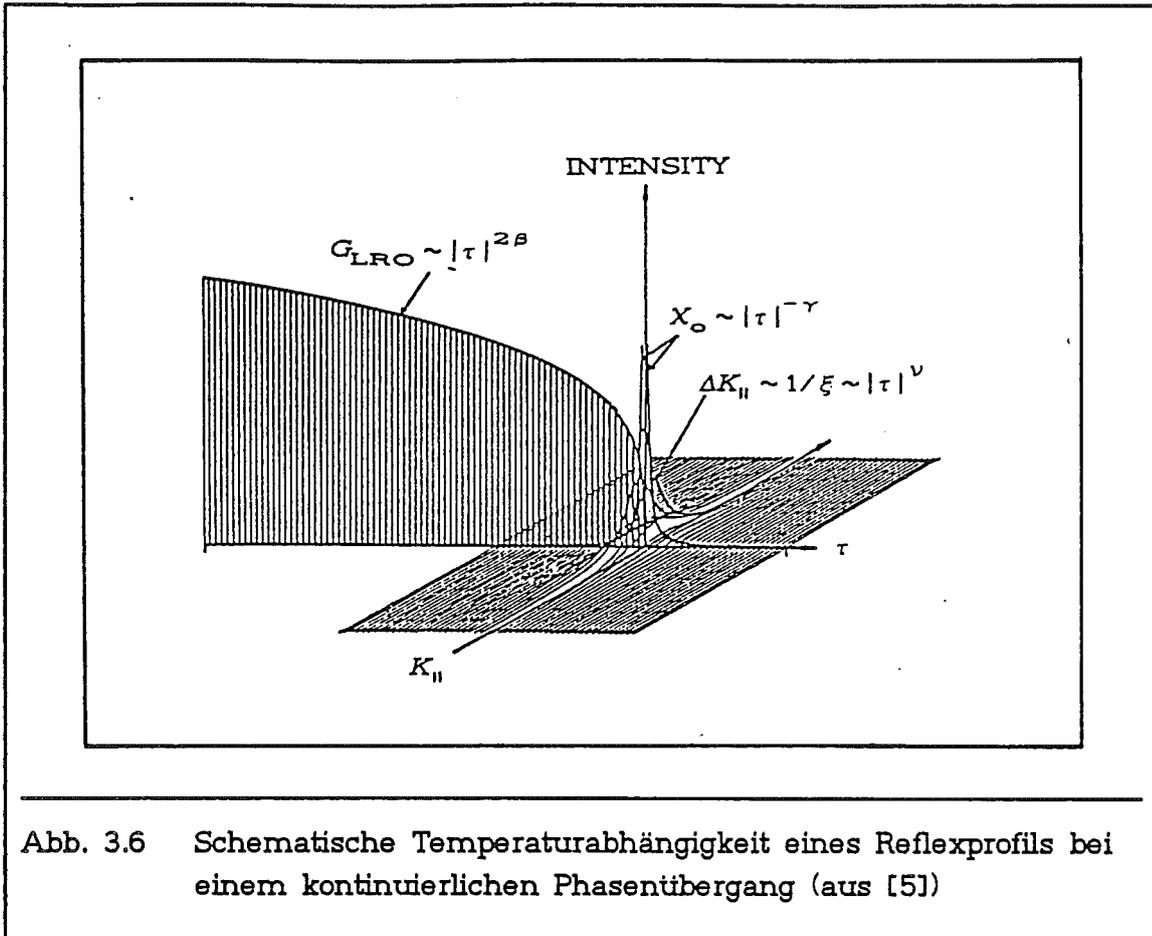
Daher nimmt mit dem Ordnungsparameter  $\psi$  die Intensität des Zentralreflexes, der durch die verbleibende langreichweitige Ordnung hervorgerufen wird, kontinuierlich ab. Bei der kritischen Temperatur verschwindet er vollständig, so daß oberhalb dieser Temperatur das Reflexprofil allein durch die kritische Streuung beschrieben wird. Dagegen weisen die Größen, die in die kritische Streuung eingehen, Singularitäten bei der kritischen Streuung auf. Für große reduzierte Temperaturen  $\tau$  ist das Profil der kritischen Streuung schwach und breit. Es wird aber in der Nähe der kritischen Temperatur sehr schmal und stark (vgl. auch Abb. 3.5).

Andere kritische Exponenten, die sich nicht direkt aus der Profilanalyse ermitteln lassen, können durch Skalengesetze gewonnen werden [5]. So kann der kritische Exponent der spezifischen Wärme  $\alpha$  z.B. über

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

oder

$$D\nu + \alpha = 2 \tag{3.12}$$



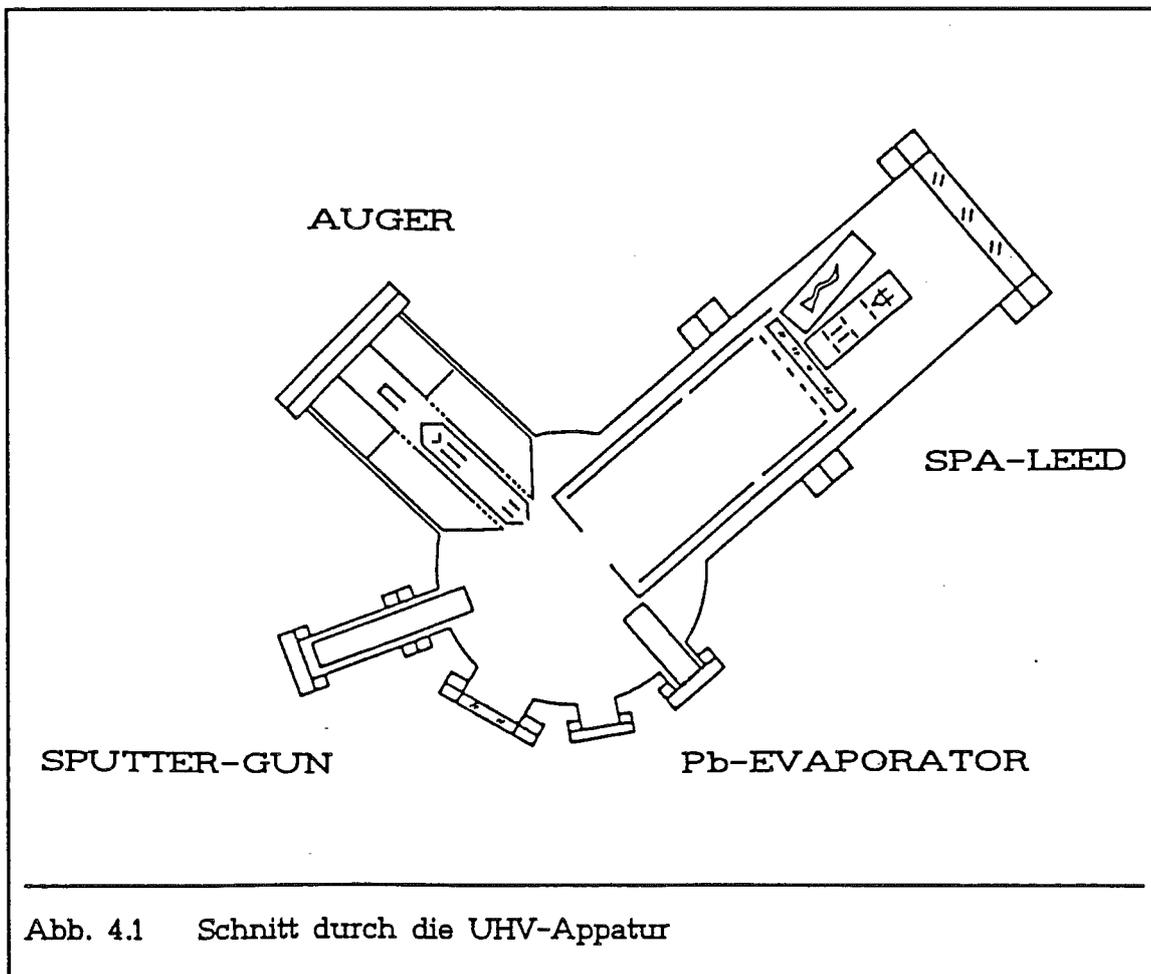
bestimmt werden ( $D$  ist die Dimensionalität des betrachteten Systems; hier ist  $D=2$ ), aber er läßt sich auch direkt aus dem Temperaturverhalten der integrierten Intensität messen (vgl. Abschnitt 3.1). Daher ist auch eine experimentelle Überprüfung der Skalengesetze möglich. Zum Schluß soll noch erwähnt werden, daß das zuletzt genannte Skalengesetz aus Gl. (3.12) eine obere Grenze für den kritischen Exponenten  $\nu$  der Korrelationslänge setzt. Da die spezifische Wärme  $\alpha$  nicht negativ sein kann [59], wird in einem zweidimensionalen System ( $D=2$ ) dieser Exponent durch  $\nu_{\max}=1$  begrenzt. Dieser Wert wird z.B. beim Isingmodell angenommen.

## 4. EXPERIMENTELLER AUFBAU

### 4.1 Vakuumsystem

Die Messungen wurden in einem UHV-Rezipienten durchgeführt, der mit hochpermeablen Blechen zur Abschirmung störender magnetischer Felder ausgekleidet ist. Das Vakuumsystem ist mit einer 180 l/s Ionengetter- und einer 1100 l/s Titansublimationspumpe ausgestattet, wodurch ein Basisdruck unter  $10^{-8}$  Pa erreicht werden konnte.

In diesem Rezipienten stehen zwei Meßebenen zur Verfügung. In der oberen Ebene, die der Präparation der Kristalle dient, befinden sich eine Sputterkanone und ein Augersystem. Die SPA-LEED-Experimente werden in der unteren Hauptmeße Ebene durchgeführt. In ihr befindet sich auch der Bleiverdampfer. Zusätzlich ist ein Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse vorhanden (vgl. Abb. 4.1).



## 4.2 SPA-LEED-System

Hauptmeßmethode dieser Arbeit ist ein SPA-LEED-System. Eine Übersicht über den Aufbau ist in Abb. 4.2 zu sehen. Da das System an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist [79], soll hier nur ein kurzer Überblick über seine Arbeitsweise gegeben werden.

Das Meßsystem kann auf zwei Weisen betrieben werden. Im Sichtbetrieb wird die 4-Gitter-LEED-Optik dazu genutzt, einen schnellen Überblick über das Beugungsbild des Kristalls, insbesondere über seine Symmetrien, zu gewinnen und den Kristall für die hochauflösende Arbeitsweise vorzujustieren.

Im hochauflösenden Modus wird das Profil des gebeugten Elektronenstrahls mit der Kristalllinse auf die 100  $\mu\text{m}$  große Channeltronöffnung abgebildet. Um die Schwierigkeiten zu vermeiden, die eine mechanische Ablenkung des Elektronenstrahls durch Drehung des Kristalls mit sich bringen, wird der Strahl mit Hilfe einer elektrostatischen Ablenkeinheit, die aus zwei hintereinander angebrachten Oktupolen besteht, über den Detektor gerastert, während er auf dem Kristall nicht seine Position ändert. Aufgrund dieser Konstruktion ändert sich im reziproken Raum bei senkrechtem Einfall im wesentlichen nur die zur Kristallebene parallele Komponente des Streuvektors, während die senkrechte Komponente praktisch konstant bleibt.

Mit dem hier verwendeten System ließ sich bisher eine Transferweite von ca. 210 nm nachweisen [79].

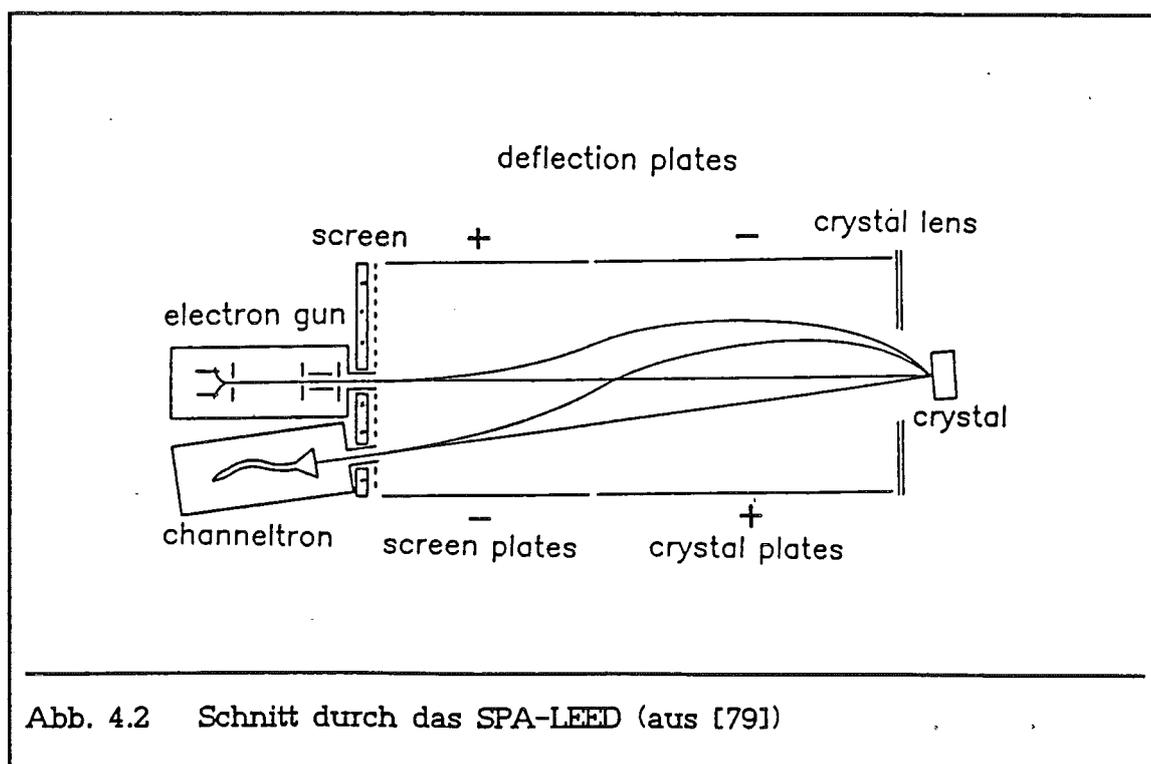


Abb. 4.2 Schnitt durch das SPA-LEED (aus [79])

### 4.3 Augersystem

Zur Überprüfung von Kontaminationen der Kristalloberfläche, aber auch zur Analyse der aufgedampften Schichten wurde ein CMA-Augersystem verwendet. Mit ihm wurde eine Nachweisempfindlichkeit von 1:1000 (bezogen auf das Cu(63 eV)-Augersignal) erreicht.

### 4.4 Bleiverdampfer

Das Blei (5N5 Ventron) wurde aus einer Tantalblechtasche verdampft, die mit Tantaldrähten gehalten und geheizt wurde. Aufgrund des geringen Dampfdrucks von Blei mußte man die Verdampfertasche wesentlich über die Schmelztemperatur des Bleis erwärmen. Die Aufdampfrate wurde über die Frequenzänderung eines Schwingquarzes bestimmt, die aufgrund der großen Masse der Bleiatome leicht gemessen werden konnte. Mit dieser Anordnung ließen sich Aufdampfraten von 0.1-2 ML/min erreichen.

### 4.5 Kristallhalter

Der Kupferkristall (20 mm x 10 mm x 2 mm) wurde mit zwei Tantaldrähten auf einem 0.5 mm starken Tantalblech befestigt. Ein Loch im Halterungsblech (Durchmesser 0.7 mm) erlaubte es, den Kristall von hinten mit einem Flächenfilament zu heizen, wodurch der Kristall bis auf ca. 1000 K erwärmt werden konnte. Da der Kristallhalter über die Verbindung mit einer dicken Kupferlitze zu einem Tank für flüssigen Stickstoff eingekühlt werden konnte, ließ sich der Kristall andererseits bis auf 130 K abkühlen.

Mit einem NiCr-Ni-Thermoelement, das zwischen Kristall und Halterungsblech befestigt wurde, wurde die Kristalltemperatur gemessen. Sie konnte während der LEED-Messung auf ca. 0.5 K genau eingehalten werden.

#### 4.6 Kristallpräparation

Als Rohmaterial diente ein in (111)-Richtung gezogener Kupfereinkristallstab (Metal Crystals & Oxides LTD, Cu 5N5, Bridgeman gezogen in Graphittiegeln). Dieser Stab wurde mit einer Laue-Anordnung grob in (311)-Richtung ausgerichtet, um mit einer Funkenerosionsanlage einen ca. 20 mm x 10 mm x 5 mm großen Kristall herauszusägen. Diese relativ massive Form wurde aus zwei Gründen gewählt: Zum einen konnte die genaue Justierung in (311)-Richtung erst an diesem ausgesägten Kristall vorgenommen werden, zum anderen wird beim Funktionserosionssägen eine nicht unerhebliche polykristalline Schicht auf dem Kupferkristall erzeugt, die erst noch beseitigt werden muß.

Der gestörte oberflächennahe Kristallbereich wurde durch Ätzen mit  $\text{HNO}_3$  abgetragen. Dieser Vorgang wurde mit Hilfe eines Präzisions-Röntgendiffraktometers kontrolliert, mit dem der Kristall gleichzeitig bis auf  $0.1^\circ$  in (311)-Richtung orientiert werden konnte. Dazu wurde das Profil des  $\text{Cu}(311)$ -Reflexes mit monochromatisierter  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung gemessen. Ein Röntgenreflex konnte erst nach einem längeren Ätzschritt gefunden werden. Er hatte zu diesem Zeitpunkt eine Halbwertsbreite von  $0.25^\circ$ . Der Kristall wurde nun sukzessive mehreren Ätzschritten unterworfen, bis durch diese Behandlung keine Verbesserung der Halbwertsbreite mehr erreicht werden konnte. Zum Schluß lag die Halbwertsbreite bei  $0.01^\circ$ , was einem Mosaikwinkel von  $0.007^\circ$  entspricht.

Zum Polieren des so behandelten Kristalls wurde das in [80] chemomechanische Verfahren verwendet, das hier nur grob skizziert werden soll. Bei diesem Polierverfahren wird der ausgerichtete Kristall auf einem Baumwolltuch hin- und hergerieben, das auf einer Glasplatte befestigt und mit Ätzflüssigkeit getränkt ist. In einem ersten Schritt wird der Kristall mit einer Abtragsätze, die im wesentlichen aus einer mit  $\text{CuCl}_2$  (gesättigten Lösung aus rauchender Salzsäure und Polyethylenglykol 400 besteht, so lange behandelt bis die gesamte Oberfläche des Kristalls die (311)-Richtung angenommen hat. Dieser Präparationsschritt entspricht dem Lappen, das bei anderen Verfahren zur Kristallpräparation verwendet wird. Im anschließenden zweiten Schritt wird die eigentliche Endpolitur durchgeführt. Für sie verwendet man eine mit  $\text{CuCl}_2$  gesättigte Lösung, deren Hauptbestandteile rauchende Salzsäure, Eisessig, Orthophosphorsäure und Polyethylenglykol 400 sind. Durch dieses chemomechanische Politurverfahren wird der Kristall so schonend behandelt, daß sich mit dem Röntgendiffraktometer keine Verbreiterung des  $\text{Cu}(311)$ -Reflexes nachweisen läßt, also keine zusätzlichen Kristallfehler erzeugt wurden.

#### 4.7 Reinigung der Kristalle im UHV

Kupferkristalle haben die Eigenschaft, daß bei hohen Temperaturen Schwefel aus dem Volumen an ihre Oberfläche diffundiert und dort segregiert. Diese unerwünschten Kontaminationen müssen natürlich im UHV beseitigt werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man den Kristall vor dem Einbau in die UHV-Kammer in einem Quarzofen bei 1100 K längere Zeit in Formiergas (20% H<sub>2</sub>, 80% N<sub>2</sub>) tempert. Der Wasserstoff reagiert mit dem an der Oberfläche segregierten Schwefel und beseitigt ihn dadurch.

Dennoch muß auch im UHV eine weitere Reinigung durchgeführt werden, um auch die Kontaminationen zu beseitigen, die sich während des Ausheizens an der Oberfläche anlagern. Dazu wird der Kristall mit Ar<sup>+</sup>-Ionen (600 eV) bei einem Argonpartialdruck von 10<sup>-2</sup> Pa eine Stunde lang gesputtert und anschließend für ca. fünf Minuten bei 900 - 950 K getempert. Sehr gute Resultate ließen sich erreichen, wenn der Kristall zunächst bei einer Kristalltemperatur von 900 K gesputtert wurde, die nach einiger Zeit auf 800 K gesenkt wurde.

Nach dieser Reinigungsprozedur konnte auch nach langem Heizen bei 800 K keine zusätzliche Schwefelsegregation mit dem Augersystem festgestellt werden. Erst wenn die Kristalltemperatur auf 950 K erhöht wurde, konnte wieder deutlich ein erhöhtes S(153 eV)-Augersignal gemessen werden.

## 5. THERMISCHES VERHALTEN DER CU(311)-FLÄCHE

### 5.1 Nomenklatur

Die Cu(311)-Fläche (fcc-Gitter) ist eine sehr offene Fläche. Während sie aus dichtgepackten Reihen in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung besteht (zwischenatomarer Abstand  $a=2.55 \text{ \AA}$ ), ist der Abstand dieser dichtgepackten Reihen ( $b=4.23 \text{ \AA}$ ) relativ groß (vgl. Abb. 5.1). Dagegen beträgt der Reihenabstand bei der Cu(111)-Fläche, der dichtest gepackten fcc-Fläche, nur  $2.21 \text{ \AA}$ . Aus einem Schnitt durch die (311)-Fläche längs der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung kann man erkennen, daß diese Fläche aus sehr kleinen (100)- und (111)-"Mikro"-Facetten aufgebaut ist, die allerdings jeweils nur anderthalb Atomreihen lang sind. Insofern ist die (311)-Fläche der (110)-fcc-Fläche vergleichbar, die jedoch nur aus (111)-"Mikro"-Facetten aufgebaut ist.

Aus der primitiven Einheitszelle, wie sie in Abb. 5.1 zu sehen ist, ergibt sich das zweidimensionale reziproke Gitter, das in Abb. 5.2 dargestellt ist. Die unterschiedlichen Längen der beiden Basisvektoren spiegeln sich in der Asymmetrie des LEED-Bildes wider. Da der Schichtabstand für die (311)-Fläche mit  $d=1.09 \text{ \AA}$  sehr gering ist, liegen die dreidimensionalen Braggpunkte, d.h. die Streubedingungen konstruktiver Interferenz, weit auseinander.

### 5.2 Charakterisierung der Ausgangsfläche

Schon nach wenigen Sputterzyklen konnte man ein Beugungsbild der Kristalloberfläche mit dem LEED-Instrument sehen. Aus ihm war jedoch schon im Sichtbetrieb deutlich zu erkennen, daß die Oberfläche Facetten aufwies. Abb. 5.3 zeigt neben dem (00)-Reflex der (311)-Oberfläche zwei weitere Reflexe, deren Projektionen auf die (311)-Ebene längs der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung liegen. Aus der Analyse der Facetten-Reflexexposition erkennt man, daß die Reflexe durch (100)- und (111)-Facetten hervorgerufen werden (vgl. Abb. 5.4).

Mit zunehmender Sputterzeit nahm die Intensität dieser Facettenreflexe ab, bis sie nach ca. 60 Sputterstunden nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Da parallel zu dieser Verminderung des Anteils an facettierten Bereichen auch die oberflächennahen Bereiche des Kristalls von Kontaminationen gereinigt

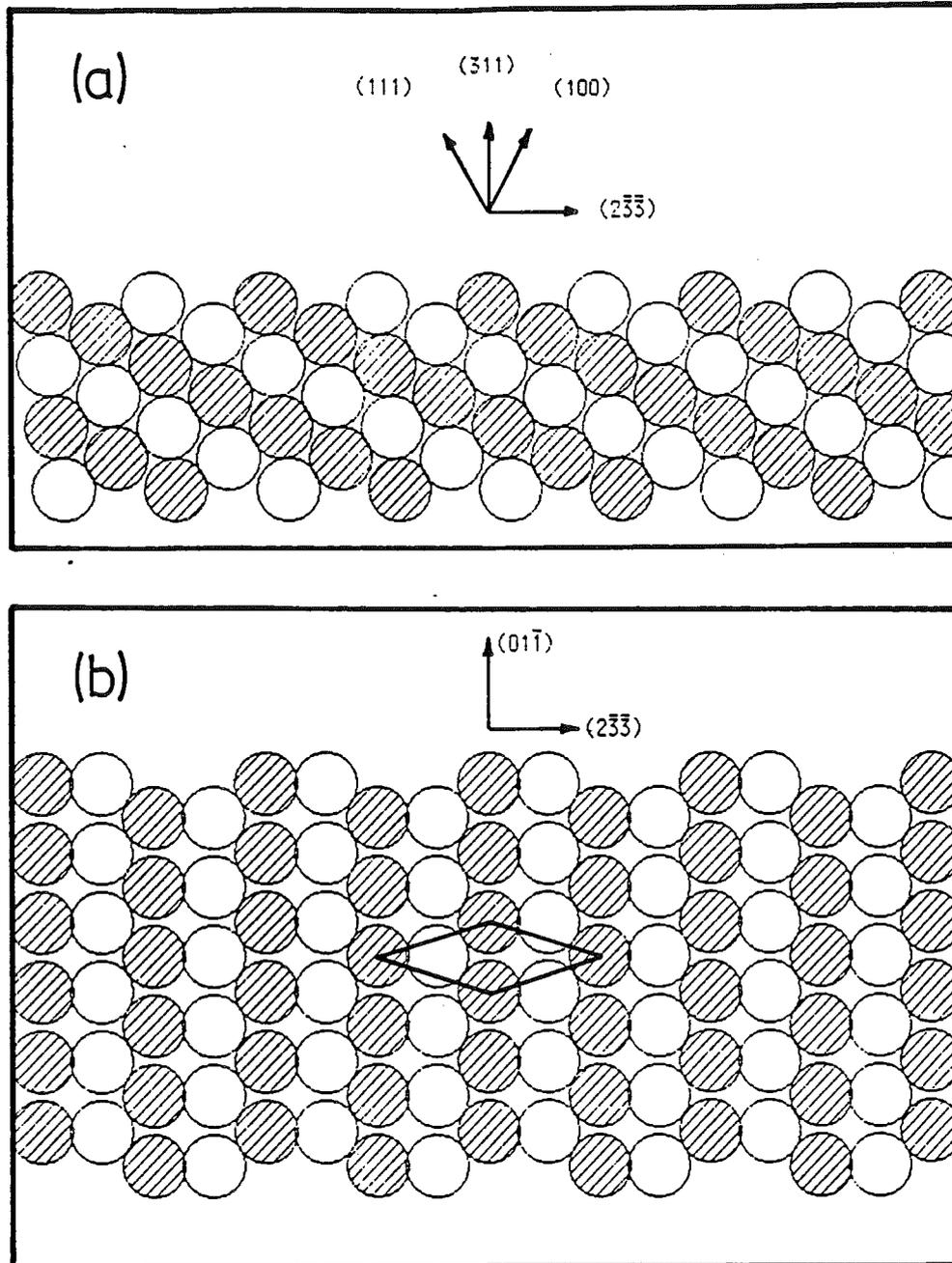
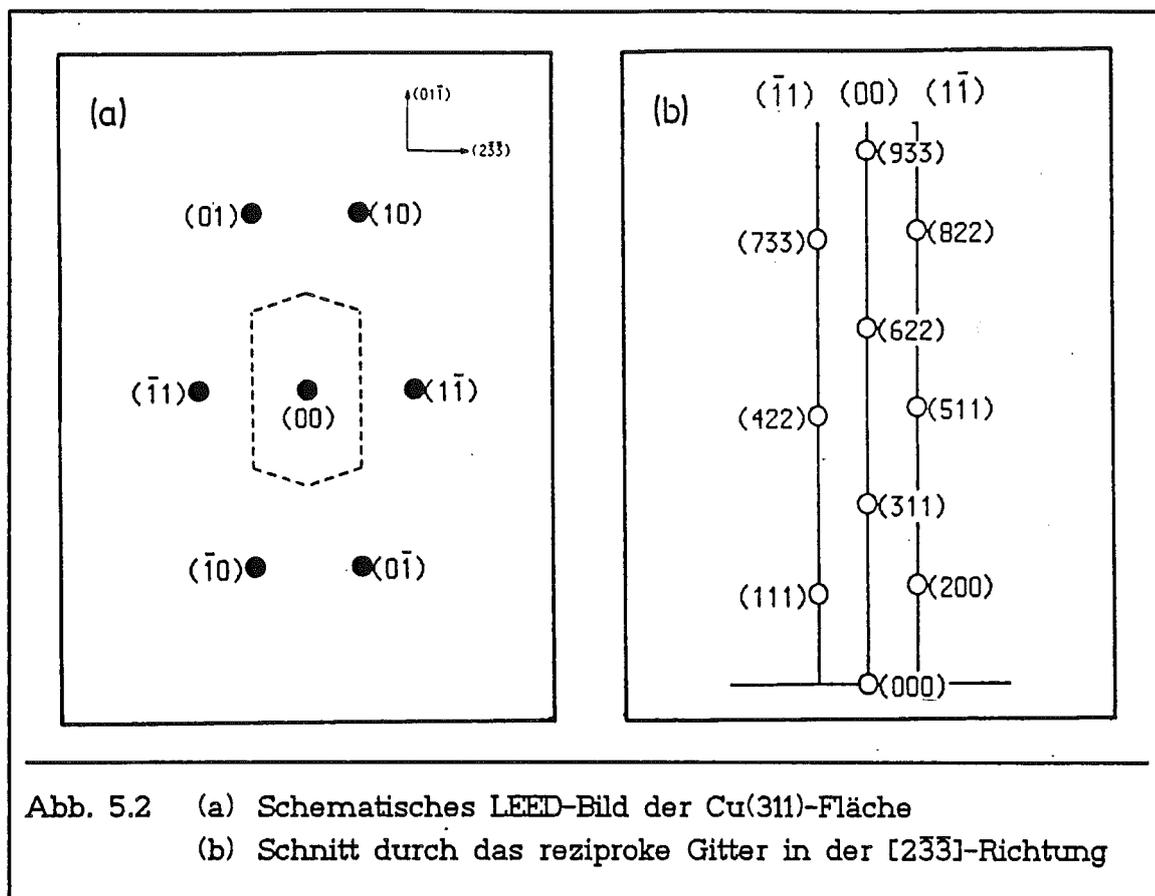


Abb.5.1 Schematisches Bild der Cu(311)-Fläche

(a) Seitenansicht. Durch Schraffur sind die (100)-Ebenen gekennzeichnet

(b) Draufsicht mit Einheitszelle (Parallelogramm). Die oberste Schicht ist schraffiert dargestellt.



werden, lag der Schluß nahe, daß sich die Facetten durch diese Verunreinigungen gebildet haben. Solch ein Verhalten wurde für andere hochindizierte Cu-Flächen in der Literatur berichtet [81,82]. Diese Vermutung konnte aber später widerlegt werden, da die Facettenbildung trotz einer erheblichen Segregation von Schwefel aus dem Volumen nicht reproduziert werden konnte (vgl. Kapitel 5.4). Daher scheint es plausibel, daß die Facetten schon bei der Präparation des Kristalls außerhalb der UHV-Kammer erzeugt wurden. Insbesondere könnten durch die chemomechanische Politur kleine Ätzgrübchen entstanden sein, da sie bevorzugt niedrig indizierte Flächen erzeugt [80]. Diese Ätzgruben werden durch das Sputtern beseitigt. Nimmt man nach [83] eine Sputterrate von ca. 0.5 - 1.0 ML/min. an, so sind die Ätzgruben der chemomechanischen polierten (311)-Fläche ca. 400 nm tief.

Am Ende der UHV-Reinigung hatte der (00)-Reflex bei der In-Phase-Bedingung ( $E=125$  eV,  $S=2.0$ ) eine Halbwertsbreite, die einer Transferweite von  $1300 \text{ \AA}$  entspricht. Da aus vorangegangenen Untersuchungen bekannt ist, daß die instrumentelle Verbreiterung bei ca.  $2100 \text{ \AA}$  liegt [79], wird die gemessene Transferweite durch Störungen der Oberfläche begrenzt. Sie ist aber im Vergleich zu früheren Untersuchungen der Cu(111)-Oberflächen deutlich verbessert [83].

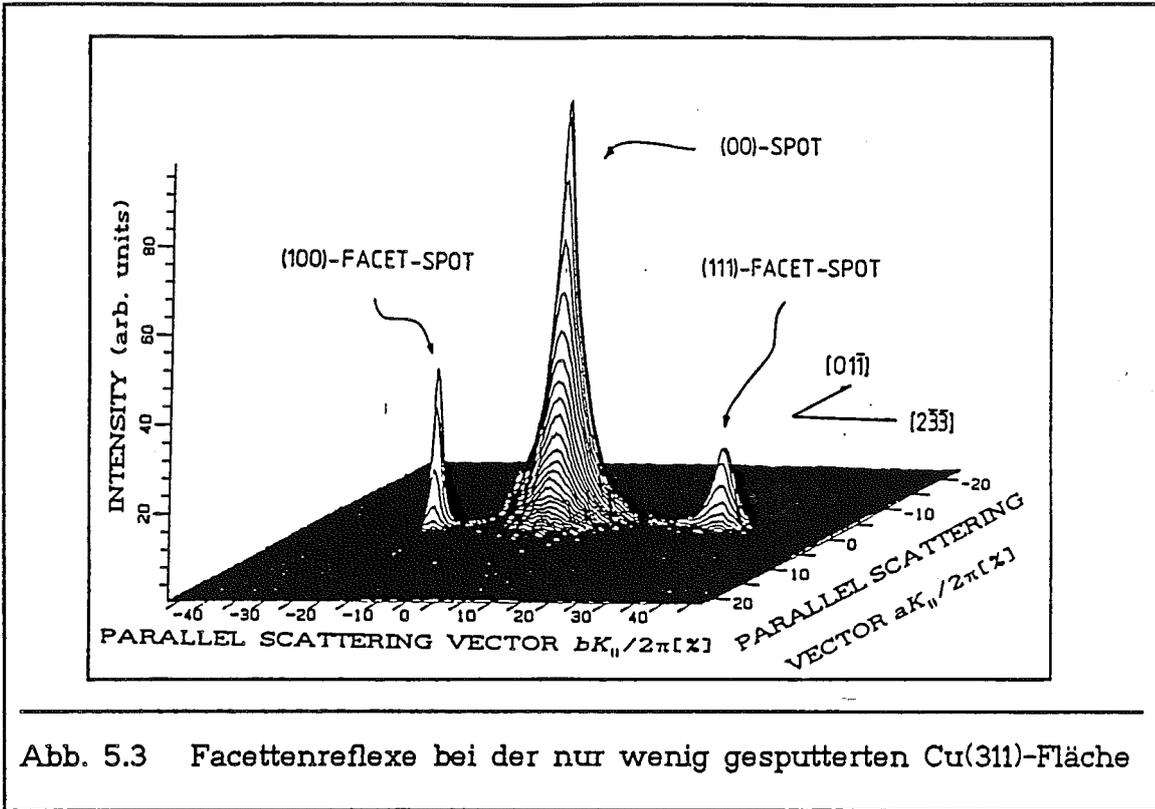


Abb. 5.3 Facettenreflexe bei der nur wenig gesputterten Cu(311)-Fläche

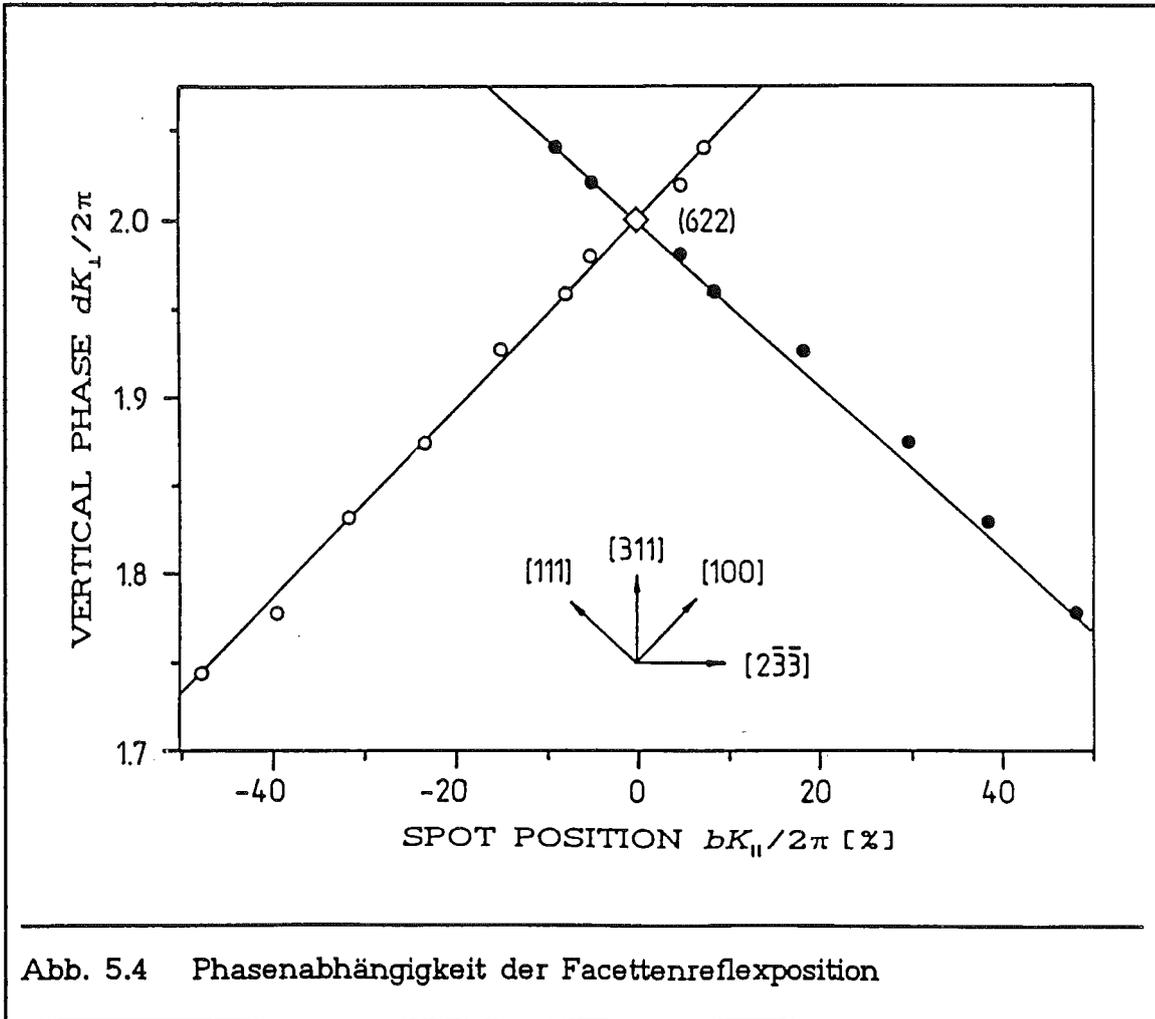


Abb. 5.4 Phasenabhängigkeit der Facettenreflexposition

Trotz konstruktiver Interferenz konnte ein schwacher Satellit im Beugungsbild beobachtet werden, der auf Mosaik mit einem Kippwinkel von ca.  $0.06^\circ$  gegenüber der [311]-Richtung zurückgeht. Bevorzugt liegen diese Mosaik in der [011]-Richtung. Da der Kristall gerade in dieser Richtung durch Tantaldrähte am Kristallhalter befestigt ist (vgl. Kapitel 4.5), werden diese Mosaik wahrscheinlich durch Spannungen im Kristall erzeugt, die bei der thermischen Behandlung der Probe entstehen.

### 5.3 Das thermische Verhalten der reinen Cu(311)-Fläche

Am Ende der Sputterreinigung zeigte der Kristall, wie schon im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt, eine instrumentell- und kristallbedingte Transferweite von  $1300 \text{ \AA}$  bei der In-Phase-Bedingung. Diese ändert sich auch nach längerem Tempern bei 800 K nicht mehr. Das Profil bei der In-Phase-Bedingung soll im folgenden vereinfachend als Instrumentenfunktion bezeichnet werden; es läßt sich sehr gut durch eine exponentielle Transferfunktion beschreiben. Auch nach längerer thermischer Behandlung des Kristalls bei 800 K übersteigt die Schwefelsegregation die Konzentration, nicht die durch ein Augersignal von  $S(152 \text{ eV})/Cu(63 \text{ eV}) \leq 1/100$  charakterisiert werden kann.

Die Untersuchung des (00)-Reflexes bei der Gegen-Phase-Bedingung ( $E = 196 \text{ eV}$ ,  $S = 2.5$ ) zeigt neben dem üblichen Anstieg der Untergrundintensität, der durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben werden kann, eine deutliche Verbreiterung im Vergleich zur Kristalltemperatur von 300 K (vgl. Abb. 5.5). Diese Verbreiterung verschwindet reversibel wieder, wenn der Kristall abgekühlt wird. Dagegen ist die Halbwertsbreite des (00)-Reflexes bei In-Phase-Bedingung ( $E = 125 \text{ eV}$ ,  $S = 2.0$ ) über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konstant. In Abb. 5.6 ist das Verhalten des (00)-Reflexes für beide Streubedingungen genauer dargestellt. Hieraus geht hervor, daß oberhalb einer Kristalltemperatur von 600 K reversibel atomare Stufen auf der Cu(311)-Fläche durch thermische Behandlung erzeugt werden.

Qualitativ ist hiermit schon gezeigt, daß ein Rauigkeits-Phasentübergang auf der Cu(311)-Fläche mit LEED beobachtet werden kann. Um diesen Phasentübergang detaillierter zu beschreiben, ist eine genaue Analyse der Reflexprofile notwendig. Insbesondere läßt sich hiermit nachweisen, ob der Phasentübergang vom Kosterlitz-Thouless-Typ ist.

In der Hochtemperaturphase der Kosterlitz-Thouless-Universalitätsklasse besitzt der Gitterfaktor die algebraische Gestalt (vgl. Gl.(3.4), hier  $G_{\parallel} = 0$ )

$$G(K_{\parallel}) \sim |K_{\parallel}|^{-2+\eta}, \quad (5.1)$$

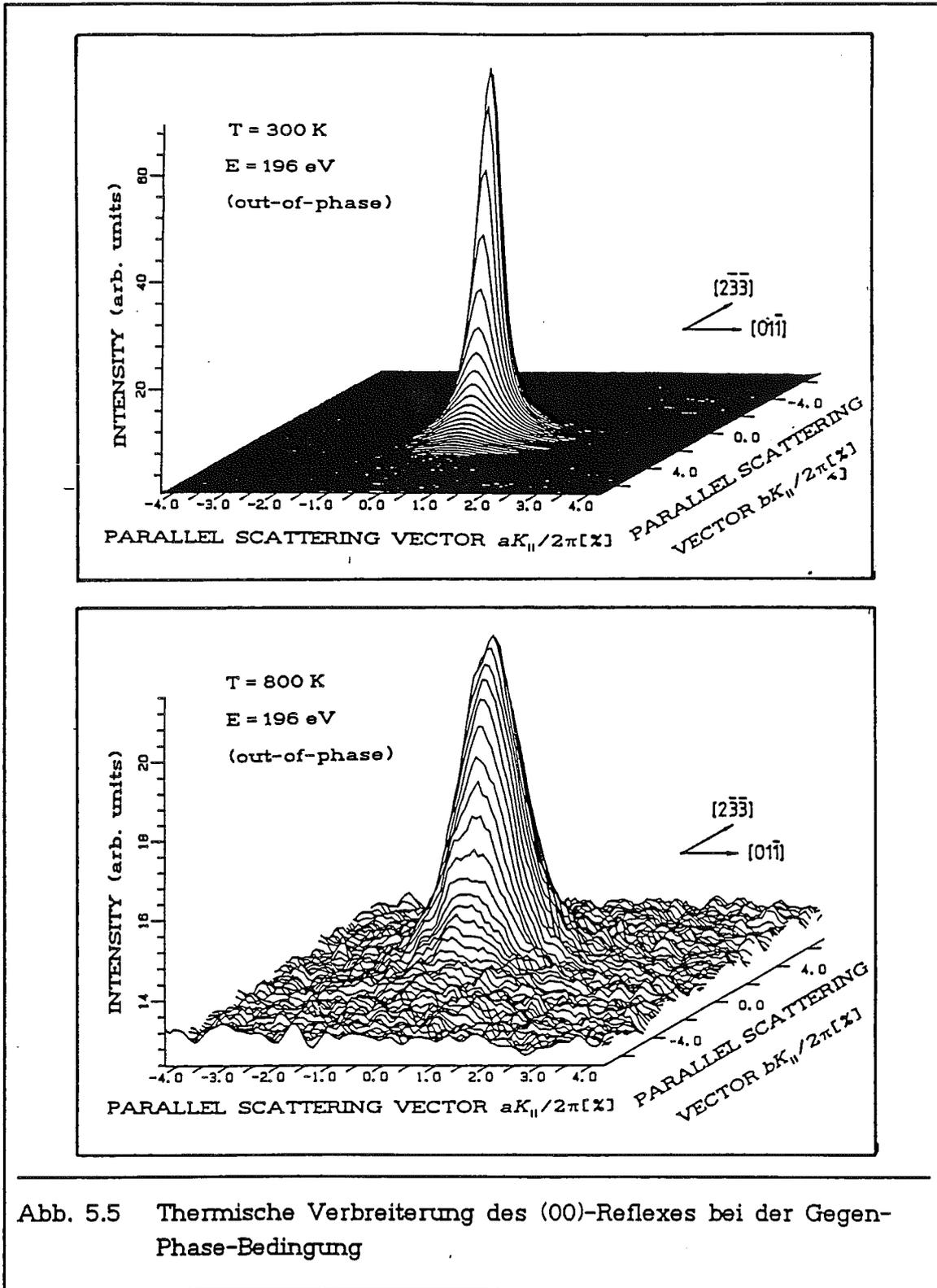


Abb. 5.5 Thermische Verbreiterung des (00)-Reflexes bei der Gegen-Phase-Bedingung

wobei der Exponent  $\eta$  die Rauigkeit der Oberfläche charakterisiert (vgl. Kapitel 3.1). Aufgrund der Instrumentenfunktion kann das gemessene Reflexprofil nur au\u00dferhalb eines gewissen Ausnahmintervalls durch dieses Gesetz wiedergegeben werden. Beim Anfitzen der gemessenen Profile an die Profil-

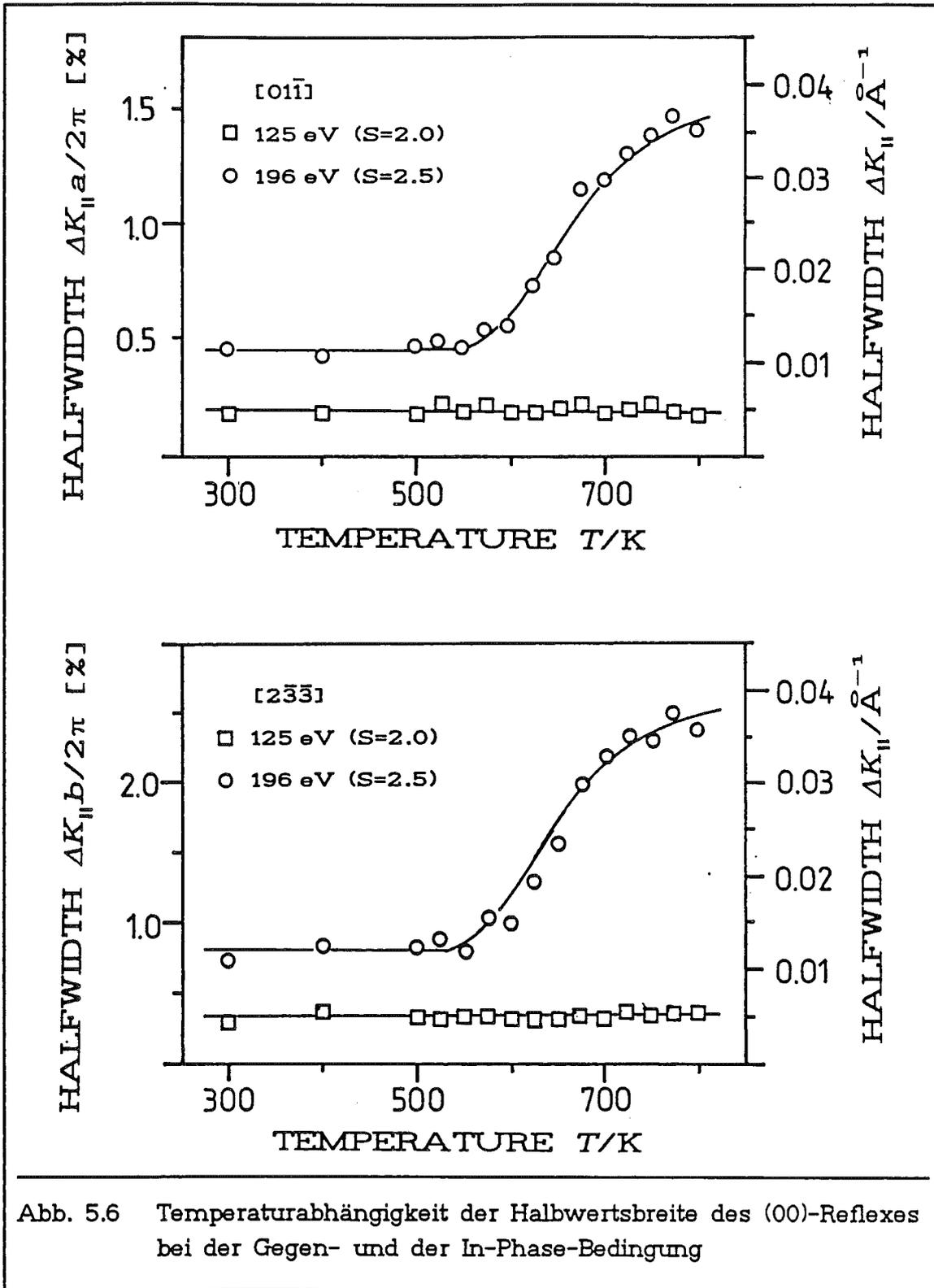


Abb. 5.6 Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des (00)-Reflexes bei der Gegen- und der In-Phase-Bedingung

form, die durch Gl. (5.1) beschreiben wird, zeigte es sich, daß der so erhaltene Exponent  $\eta$  sehr stark davon abhing, welchen Bereich man analysierte. Das gemessene Profil konnte also nicht durch ein algebraisches Profil bei konstantem Exponenten  $\eta$  beschreiben werden. Deshalb wurde diese Analyse verwor-

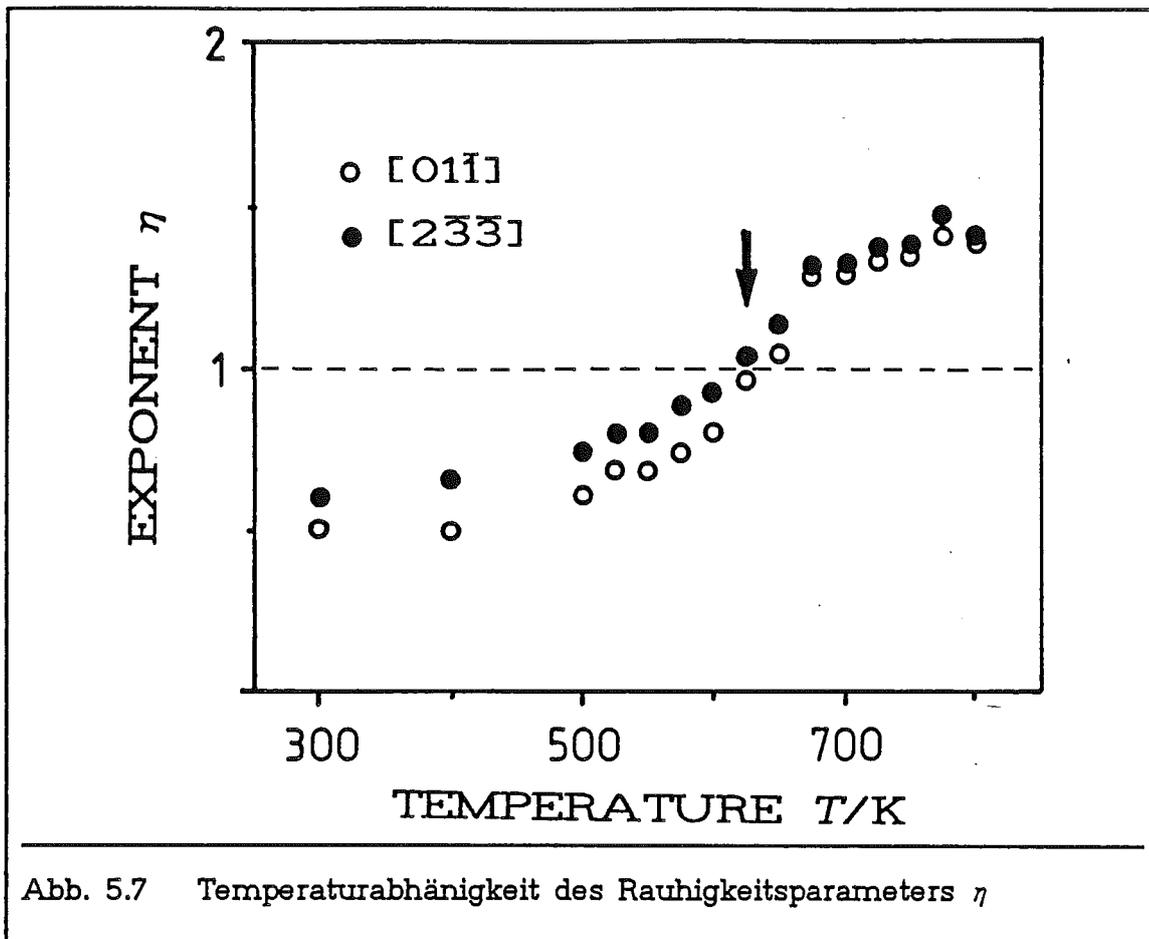


Abb. 5.7 Temperaturabhängigkeit des Rauigkeitsparameters  $\eta$

fen und das *gesamte Profil* an den algebraischen Gitterfaktor angepaßt, nachdem dieser mit der Instrumentenfunktion gefaltet worden war. Die Temperaturabhängigkeit des Exponenten  $\eta$  für die Gegen-Phase-Bedingung ist in Abb. 5.7 dargestellt. Sie zeigt das typische Anwachsen mit der Kristalltemperatur. Der Phasentübergang findet dann bei der Temperatur statt, bei der der Exponent  $\eta$  den Wert 1 erreicht (gestrichelte Linie in Abb. 5.7, vgl. auch Kap. 3.1).

Wie in Abb. 5.8 zu sehen ist, zeigt allerdings ein direkter Vergleich der gemessenen Profile mit dem angefitteten Gitterfaktor, daß der Reflex nicht durch eine algebraische Profilform wiedergegeben wird. Besonders augenfällig ist dieses für die Messung bei hoher Kristalltemperatur, obwohl gerade hier laut Theorie das Potenzgesetz für den Gitterfaktor gelten sollte. Dagegen lassen sich die Reflexprofile bei hohen Temperaturen sehr gut durch eine lorentzartige Verbreiterung beschreiben (vgl. Abb. 5.9), d.h. daß die Phasenkorrelation exponentiell verläuft und nicht algebraisch, wie es für den Kosterlitz-Thouless-Phasentübergang vorhergesagt wird. Bei tieferen Temperaturen ist bei der Gegen-Phase-Bedingung zusätzlich zu dieser lorentzartigen Verbreiterung noch ein geringer Anteil des Zentralreflexes  $G_0$  am Gesamtprofil zu sehen.

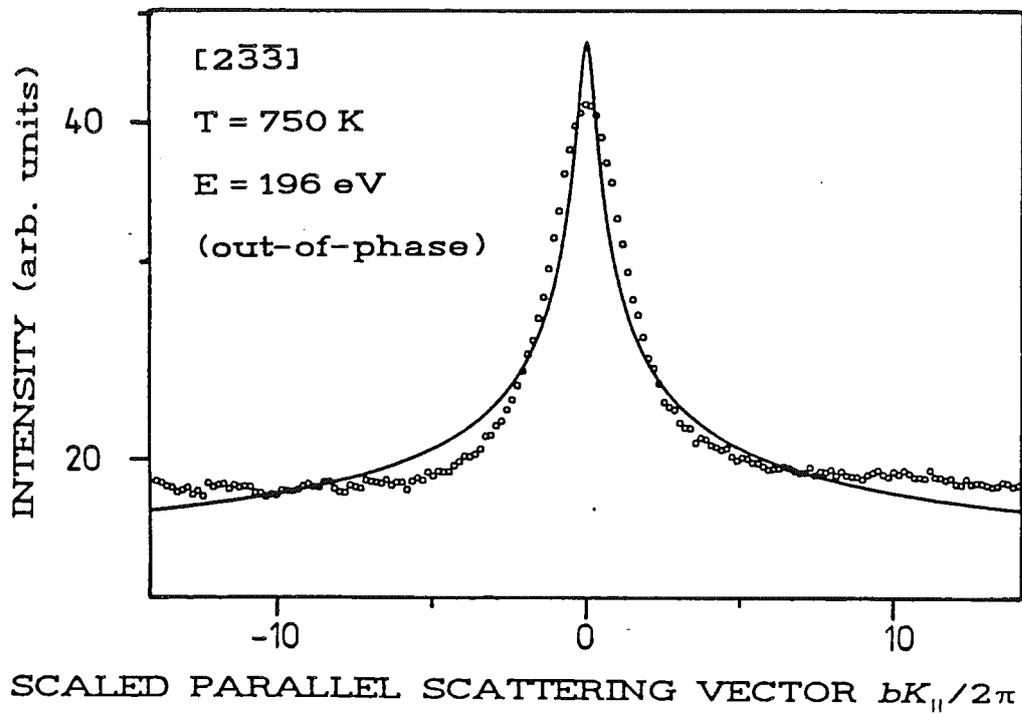
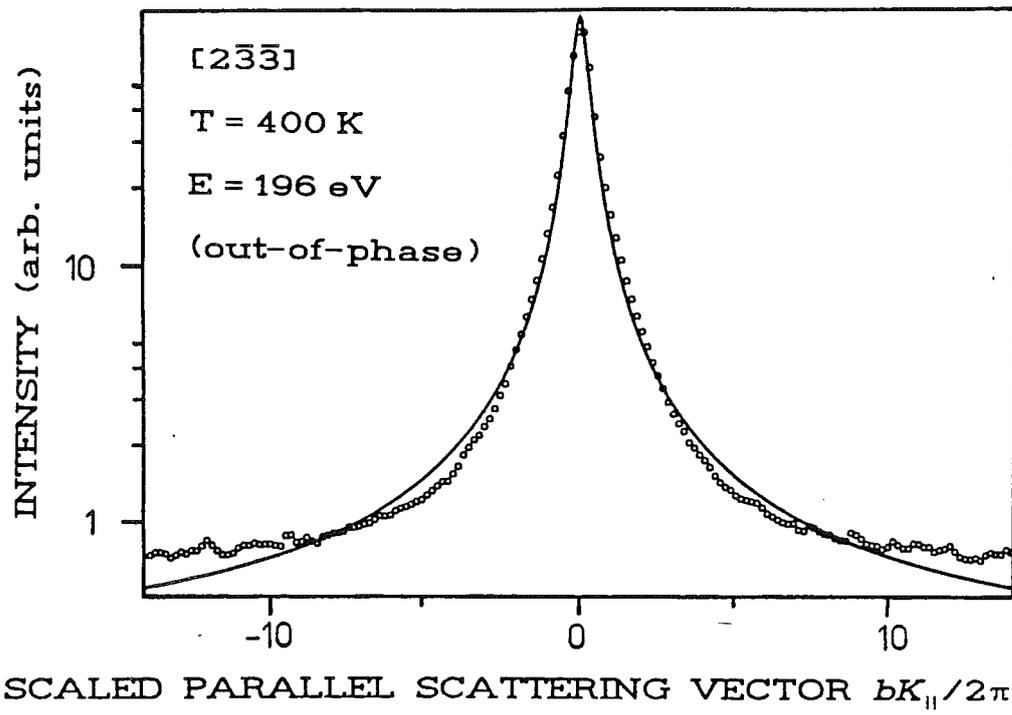


Abb. 5.8 Anpassung algebraischer Profilformen an gemessene Profile

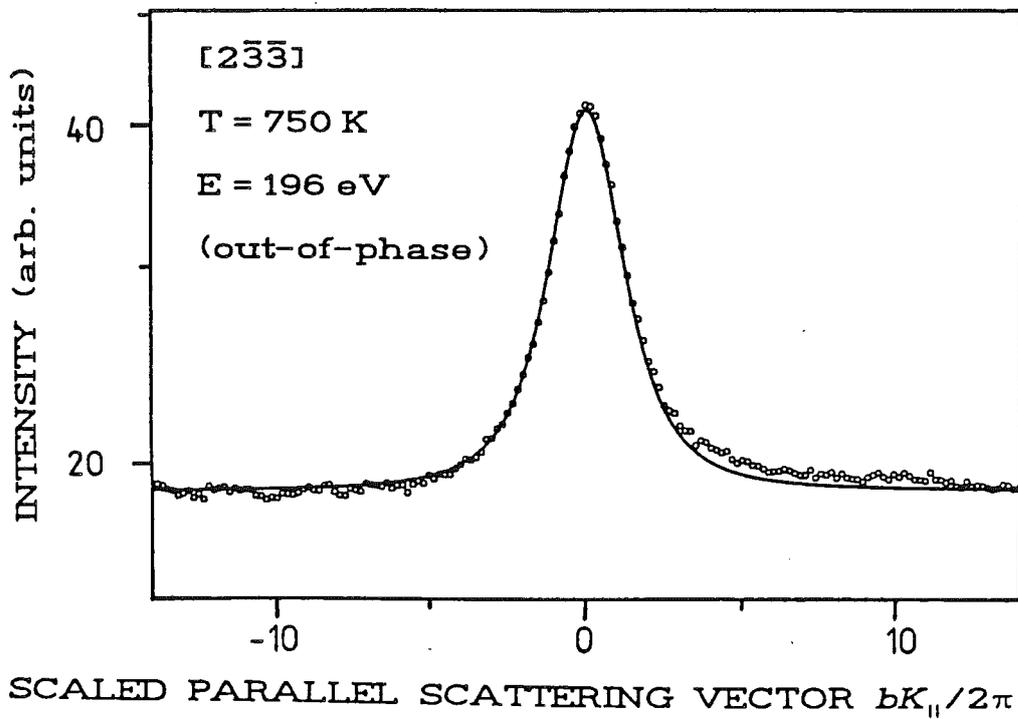
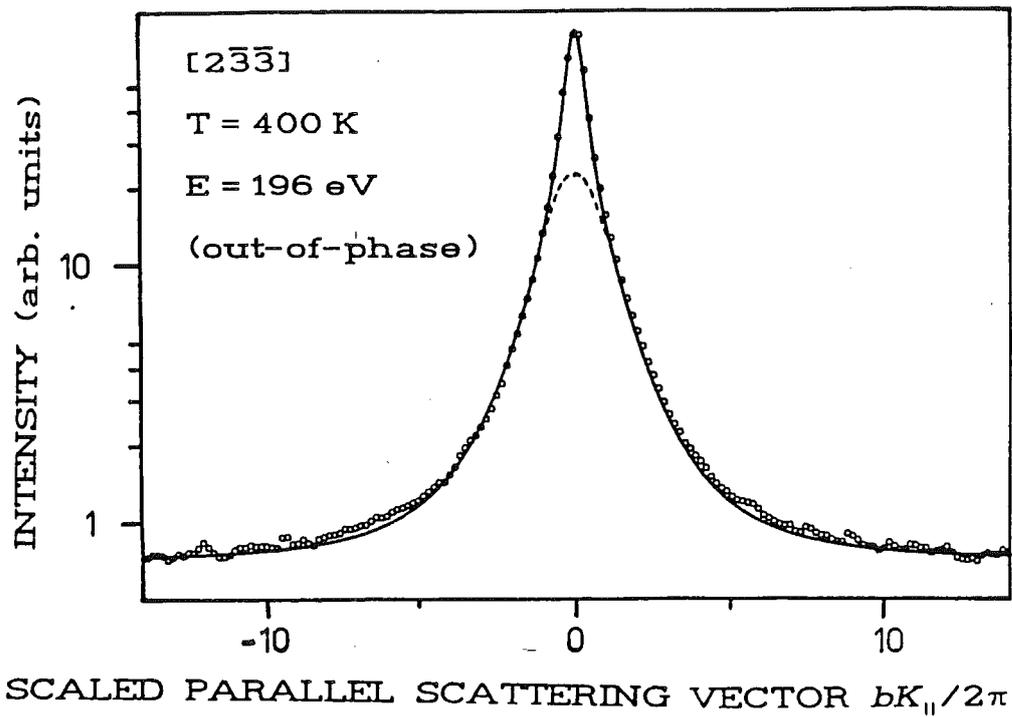


Abb. 5.9 Anpassung lorentzartiger Profilformen an gemessene Profile.  
Bei  $T=400\text{ K}$  ist die Schulter gestrichelt eingezeichnet.

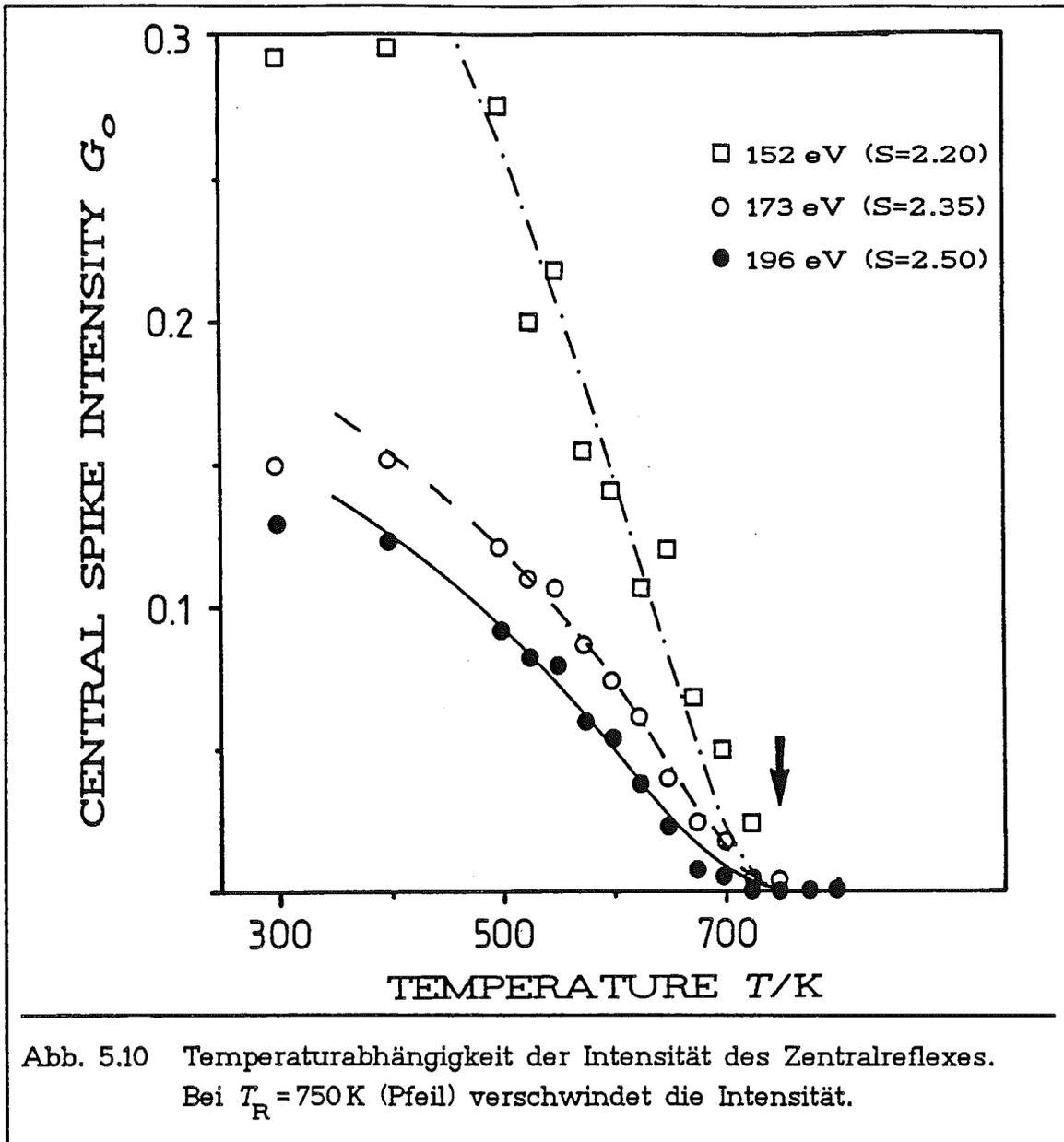


Abb. 5.10 zeigt, daß der Zentralreflex für verschiedene Streubedingungen bei der Übergangstemperatur  $T_R = 750$  K verschwindet. Die zusätzlich eingezeichneten Linien deuten den Verlauf des Zentralreflexes für  $\ln G_0 \sim \Delta^2 \sim (T_R - T)^{-1/2}$  an, wie er aus der Verbindung von Gl. (2.15) mit Gl. (3.3) folgt. Die äußerst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist ein weiteres Indiz dafür, daß der Phasentübergang bei  $T_R = 750$  K erfolgt. Um genauere Aussagen über die Rauhtiefe  $\Delta$  zu gewinnen, müssen allerdings die Profile für viele Elektronenenergien analysiert werden, denn dann kann man vermeiden, daß zusätzlich unnötige Annahmen über die Schichtenverteilung gemacht werden müssen. Deshalb erfolgt die Profilanalyse im folgenden so, wie er in Kapitel 2.2 beschrieben wurde.

Das Verschwinden des Zentralreflexes bei  $T_R = 750\text{K}$  zeigt, daß die Oberfläche bei dieser Temperatur ihre Fernordnung verliert. Darum muß die Profilanalyse oberhalb und unterhalb der Übergangstemperatur in verschiedener Weise vonstatten gehen. Für  $T < T_R$  wird das Profil durch Zentralreflex und Schulter beschrieben,

$$G(K) = G_o(K_{\perp}) G_{\text{ideal}}(K_{\parallel}) + [1 - G_o(K_{\perp})] \phi_{\text{step}}(K_{\parallel}) . \quad (2.11)$$

Aus einer Analyse des Profils kann dann die Rauhtiefe  $\Delta$  und die Korrelationslänge  $\xi$  gewonnen werden. Dagegen ändert sich für  $T > T_R$  die Halbwertsbreite der Reflexe mit der Elektronenenergie, woraus man Informationen über Stufenhöhen- und Terrassenlängenverteilung erhält (vgl. Gl.(2.50)).

Wie oben erwähnt, läßt sich die Schulter bei der Gegen-Phase-Bedingung für  $T < T_R$  sehr gut durch

$$\phi_{\text{step}}(K_{\parallel}) = [1 + \xi^2 (2K_{\parallel})^2]^{-3/2} \quad \text{für } T < T_R \quad (5.2)$$

beschreiben. Daher geht in die Phasenkorrelation die Funktion

$$\varphi(\rho) = \exp[-\rho/\xi] \quad \text{für } T < T_R \quad (5.3)$$

ein (vgl. Gl.(2.14) ), und die Höhenkorrelation hat im Gegensatz zu der logarithmischen Form aus Gl. (3.1) die Gestalt

$$\Gamma(\rho) = \Delta^2 [1 - \exp(-\rho/\xi)] \quad \text{für } T < T_R . \quad (5.4)$$

Über die Analyse der Rauhtiefe  $\Delta$  wird weiter unten berichtet. Die Temperaturabhängigkeit der so definierten Korrelationslänge  $\xi$  wird in Abb. 5.11 gezeigt. Für beide kristallographischen Richtungen verringert sie sich im untersuchten Temperaturbereich ca. um die Hälfte, wobei die Abnahme für die  $[0\bar{1}1]$ -Richtung etwas größer ist als für die  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung. Die lorentzartige Verbreiterung aus Gl. (5.3) deutet auf eine geometrische Terrassenlängenverteilung (vgl. Kapitel 2.3.4) hin, d.h. daß die Stufenatome unkorreliert sind. Nach Gl. (2.45) ist die mittlere Terrassenlänge  $\langle l \rangle$  doppelt so groß wie die oben dargestellte Korrelationslänge:  $\langle l \rangle = 2\xi$ , so daß bei  $T = 300\text{K}$  weniger als 2% Stufenatome beobachtet werden können.

Wie schon oben erwähnt wurde, erhält man aus einer modellfreien Analyse des Zentralreflexes  $G_o$  die Rauhtiefe  $\Delta$  direkt, wenn man sich auf Streubedingungen beschränkt, die nicht zu weit von der konstruktiven Interferenz entfernt sind. In Abb. 5.12 ist eine solche Analyse für zwei verschiedene

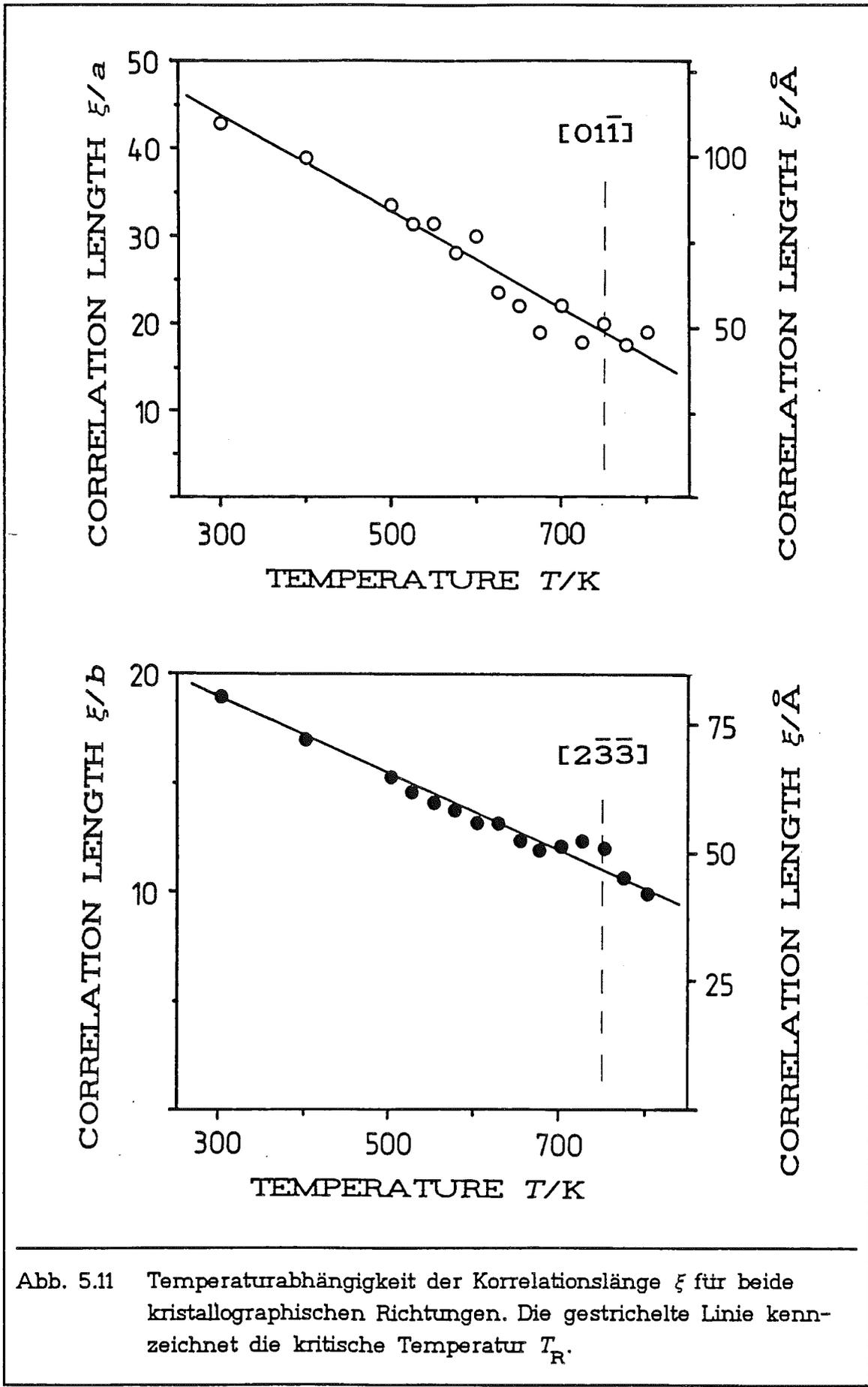


Abb. 5.11 Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge  $\xi$  für beide kristallographischen Richtungen. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die kritische Temperatur  $T_R$ .

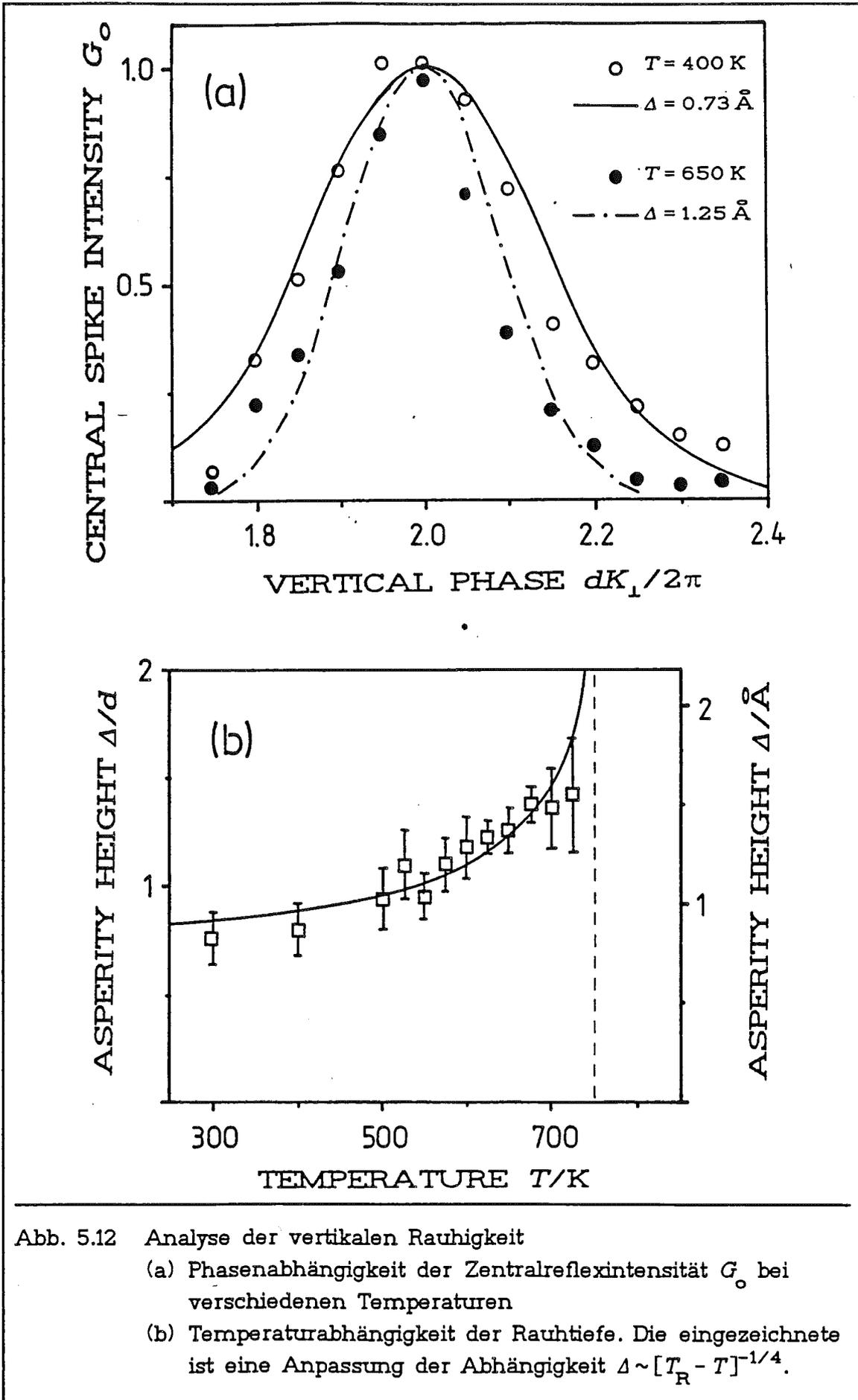


Abb. 5.12 Analyse der vertikalen Rauigkeit  
 (a) Phasenabhängigkeit der Zentralreflexintensität  $G_0$  bei verschiedenen Temperaturen  
 (b) Temperaturabhängigkeit der Rauhtiefe. Die eingezeichnete ist eine Anpassung der Abhängigkeit  $\Delta \sim [T_R - T]^{-1/4}$ .

Temperaturen gezeigt. Die Linien sind Fits der experimentellen Daten an (vgl. Kapitel 2.2):

$$G_0(K_1) = \exp[-\Delta^2 (dk_1)^2] \quad (2.15)$$

Man sieht deutlich, daß mit zunehmender Temperatur der Zentralreflex schneller mit der Phase  $S$  abfällt, also die Rauhtiefe  $\Delta$  zunimmt. Die aus solchen Analysen gewonnene Abhängigkeit der Rauhtiefe  $\Delta$  von der Kristalltemperatur ist ebenfalls in Abb. 5.12 zu sehen. Deutlich kann man erkennen, wie die vertikale Rauhtiefe mit der Temperatur anwächst. Dennoch ist der Verlauf bei weitem nicht so dramatisch, wie zunächst der Abfall des Zentralreflexes  $G_0$  für die Gegen-Phase-Bedingung vermuten ließ (vgl. Abb. 5.10). Grund hierfür ist, daß schon geringe Änderungen der Rauhtiefe  $\Delta$  große Änderungen im Zentralreflex  $G_0$  bewirken können; mit Gl. (2.15) gilt:  $\ln G_0 \sim \Delta^2$ , wobei die Proportionalitätskonstante von der Streubedingung abhängt. Dadurch wird noch einmal unterstrichen, wie sensitiv ein Streuexperiment auf Rauhtiefeänderungen reagiert. Zusätzlich ist in Abb. 5.12 zum Vergleich die für den Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang vorhergesagte Temperaturabhängigkeit der Rauhtiefe  $\Delta \sim [T_R - T]^{-1/4}$  (vgl. Gl. (3.3)) dargestellt. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen stimmen die gemessenen Daten gut mit der Vorhersage überein, denn auch sie zeigt für Temperaturen, die hinreichend von der Übergangstemperatur  $T_R$  abweichen, nur eine schwache Variation der Rauhtiefe  $\Delta$ .

Oberhalb der Übergangstemperatur liegen nur wenige Messungen vor, so daß keine systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit möglich ist. Daher soll hier nur exemplarisch an einem Beispiel die Profilanalyse dargestellt werden. Wichtig wird diese Art der Auswertung aber für die mit Schwefel kontaminierte Cu (311)-Fläche (vgl. nächsten Abschnitt), für die sie ausführlich dargestellt wird.

Für  $T > T_R$  kann man bei den Profilen keinen Zentralreflex mehr erkennen. Stattdessen variiert die Halbwertsbreite der Reflexe insgesamt, wobei die lorentzartige Reflexform

$$G(K) \sim [x^2 + K_{\parallel}^2]^{-3/2} \quad \text{für } T > T_R \quad (5.5)$$

erhalten bleibt. Hier bezeichnet  $x = x(K_1)$  die skalierte Halbwertsbreite, die von der mittleren Terrassenlänge  $\langle \Gamma \rangle$  und der Fouriertransformierten der Stufenhöhenverteilung  $\beta_H(K_1)$  durch

$$x = x(K_1) = [1 - \beta_H(K_1)] / \langle \Gamma \rangle \quad \text{für } T > T_R \quad (5.6)$$

abhängt (vgl. Kapitel 2.3.4). In Abb. 5.13 ist die Phasenabhängigkeit der skalierten Halbwertsbreite für  $T = 750$  K dargestellt. Aus ihr ergibt sich, daß neben

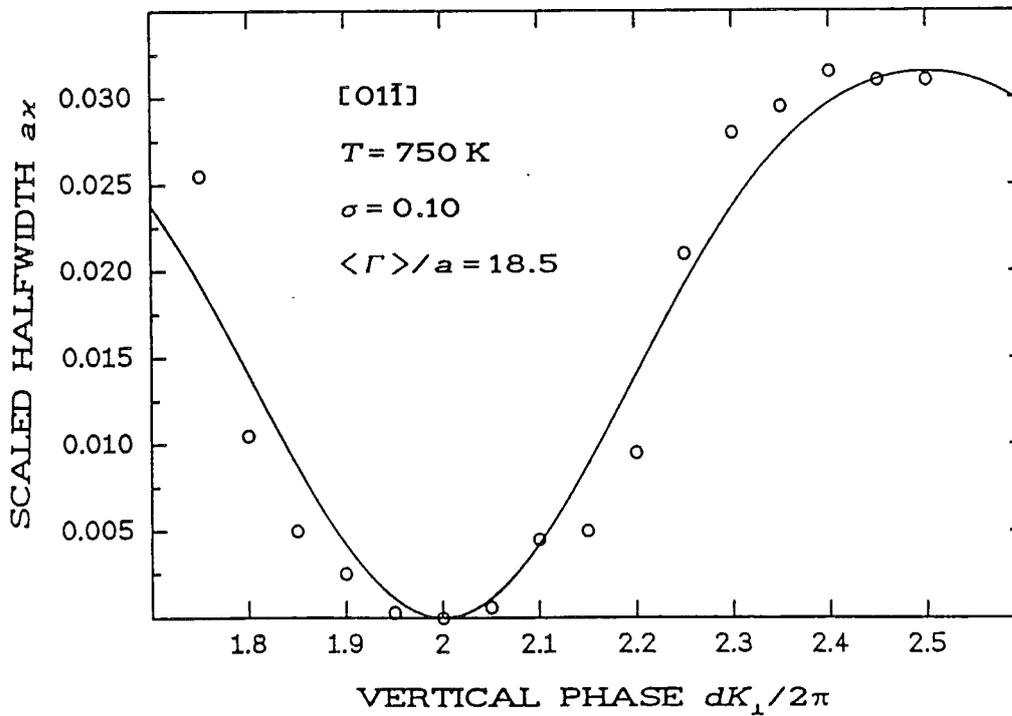
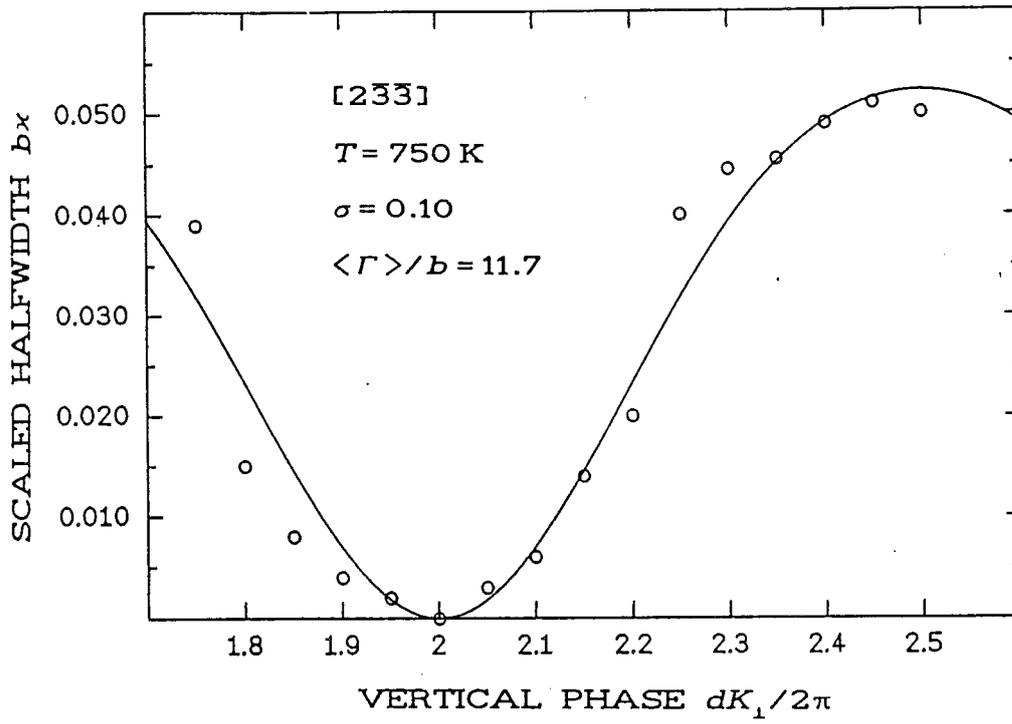


Abb. 5.13 Phasenabhängigkeit der Halbwertsbreite des (00)-Reflexes bei  $T=750$  K.

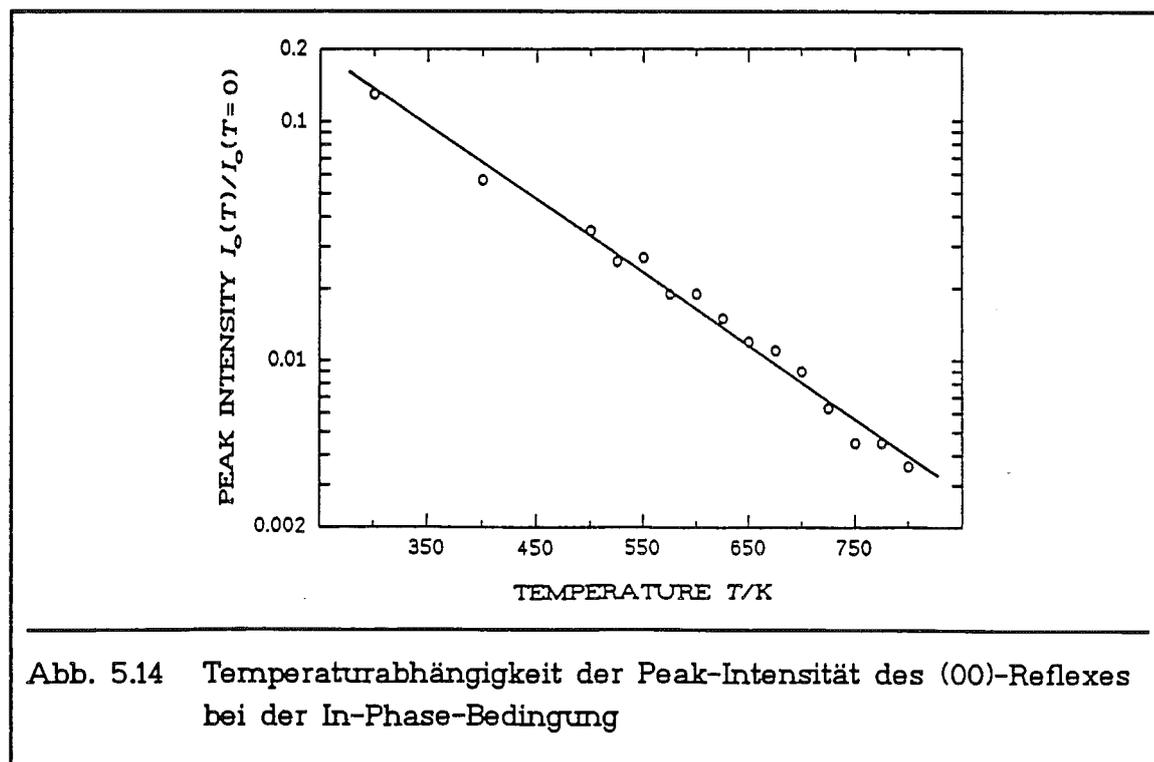
Einfachstufen auch wenige Doppelstufen an der Oberfläche existieren; ihr Anteil liegt bei der hier gezeigten Messung bei ca. 10%. Die durchgezogenen Linien stellen den theoretischen Verlauf nach Gl. (5.6) dar. Durch diese Gestalt des Reflexprofils kann ebenfalls wie bei tieferen Temperaturen ausgeschlossen werden, daß die Höhenkorrelation  $\Gamma(\rho)$  die logarithmische Form des Kosterlitz-Thouless-Phasentüberganges hat. In der Näherung einer Gauß'schen Höhenverteilung - sie weicht nicht wesentlich von der hier erhaltenen Stufenhöhenverteilung ab - (vgl. Kapitel 2.2) folgt aus deren lorentzartigem Reflexprofil, daß die Höhenkorrelation linear vom lateralen Abstand abhängt:

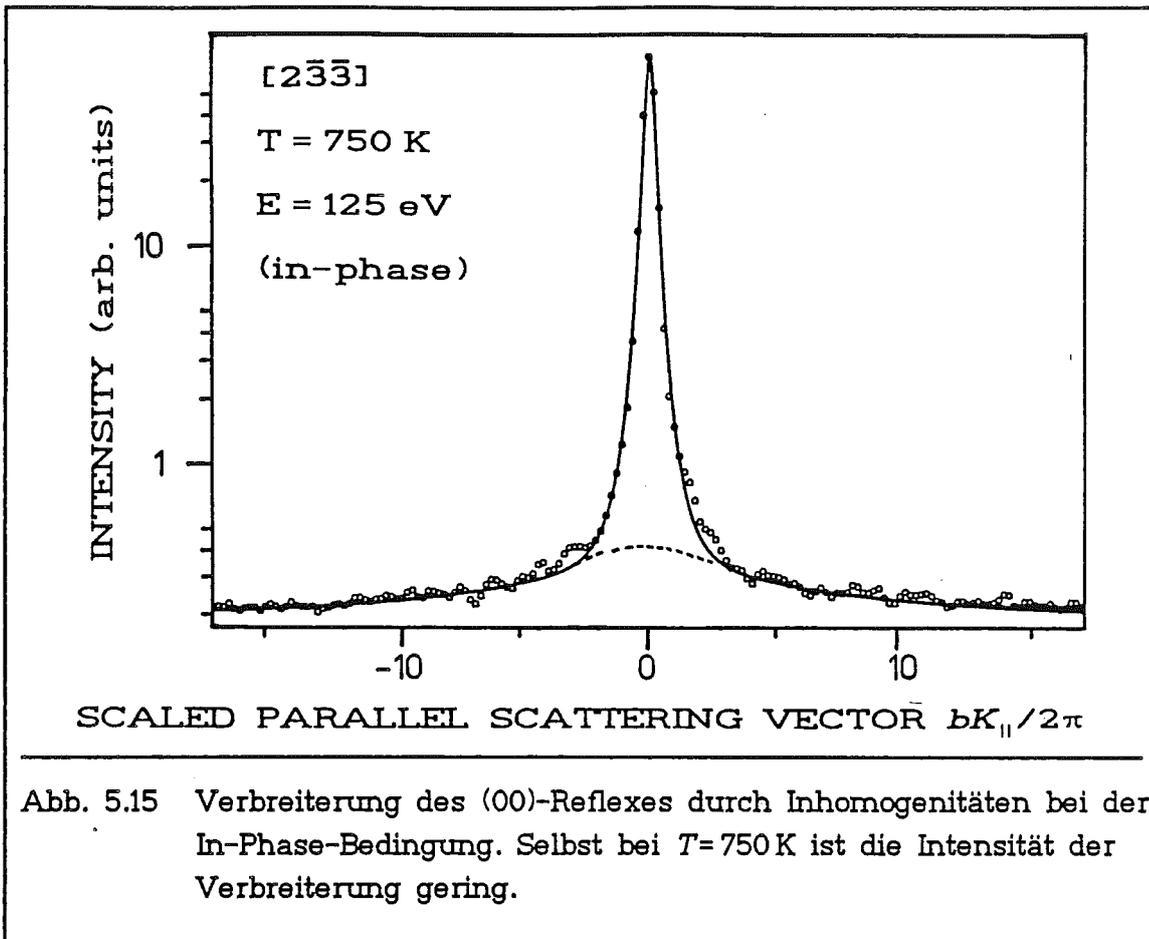
$$\Gamma(\rho) = \rho/\xi_+ \quad \text{für } T > T_R. \quad (5.7)$$

Sie wächst also sehr viel stärker mit dem lateralen Abstand  $\rho$  an als vom Kosterlitz-Thouless-Phasentübergang für die Hochtemperaturphase vorhergesagt wird.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll noch einmal genauer auf die Frage eingegangen werden, inwieweit die Reflexe durch andere Defekte als atomare Stufen beeinflusst werden können. Das Profil könnte sowohl durch Phononen als auch durch Inhomogenitäten zusätzlich verbreitert werden. Zur Untersuchung dieser Defekte ist die In-Phase-Bedingung besonders gut geeignet, da bei ihr der Reflex nicht durch atomare Stufen beeinflusst wird.

Abb. 5.14 zeigt, daß die Peak-Intensität des (00)-Reflexes bei konstruktiver Interferenz ( $E=125\text{ eV}$ ,  $S=2.0$ ) dem üblichen Debye-Waller-Gesetz folgt, das





hier durch eine Debye-Temperatur von  $\Theta_D = 210 \text{ K}$  charakterisiert wird. Anomalien im Phononenspektrum, wie z.B. eine besonders starke Temperaturabhängigkeit, die durch die Ein-Phononen-Streuung das Reflexprofil verbreitern, sind somit ausgeschlossen. Da auch die Halbwertsbreite des Reflexes bei In-Phase-Bedingung konstant bleibt, wie zu Beginn dieses Abschnitts dargestellt wurde (vgl. Abb. 5.6), ändert sich die Gestalt des Reflexes weder durch die Ein-Phononen- noch durch die Mehr-Phononen-Streuung.

Nimmt man an, daß die Transferfunktion allein durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird, so kann man im diffusen Untergrund des (00)-Reflexes trotz konstruktiver Interferenz neben dem konstanten Anteil des Untergrunds (verursacht durch Multi-Phononen und Punktdefekte) noch eine Schulter mit lorentzartiger Profilform, aber äußerst geringer Peak-Intensität erkennen. Sie ist gestrichelt in Abb. 5.15 angedeutet. Da sie aber sehr breit ist ( $\xi_{inh} \approx 12 \text{ \AA}$ ), hat sie trotz der extrem geringen Peak-Intensität einen nicht unerheblichen integralen Anteil an der Gesamtintensität (vgl. auch den nächsten Abschnitt 5.4), aber aus diesem Grund kann sie auch sehr gut von der durch atomare Stufen hervorgerufenen diffusen Streuung abgetrennt werden. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen, die aufgrund der schwachen Intensität relativ

groß sind, kann man keine Temperaturabhängigkeit dieser Verbreiterung weder in der Halbwertsbreite noch in der integralen Intensität feststellen. Daher kann diese Schulter höchstwahrscheinlich auch nicht durch Ein-Phononen-Prozesse hervorgerufen werden.

Für Inhomogenitäten auf der Oberfläche gibt es im wesentlichen drei mögliche Gründe: eine restliche Schwefelkontamination, ein geänderter Formfaktor der atomaren Stufen, wodurch die Stufen auch bei konstruktiver Interferenz sichtbar werden, oder ein geringer Anteil von kleinen Mosaiken im Volumen, die gegen die [311]-Richtung stärker verkippt sind, und dadurch nicht in der Transferfunktion erfaßt werden. Allein aus diesem Experiment läßt sich nicht erkennen, durch welchen dieser Defekte die Verbreiterung verursacht wird. Allerdings legt der Vergleich mit den Experimenten bei höherer Schwefelkontamination (vgl. den nächsten Abschnitt 5.4) den Schluß nahe, daß Schwefel eine wesentliche Ursache für die Zusatzschulter durch Inhomogenitäten ist.

#### 5.4 Einfluß von Schwefel auf das thermische Verhalten der Cu(311)-Fläche

Um den Einfluß von Inhomogenitäten auf das thermische Verhalten der Cu(311)-Fläche zu untersuchen, wurde systematisch die Schwefelbedeckung erhöht, indem der Kristall bis zu 30 Minuten lang auf 970 K geheizt wurde, und somit Schwefel aus dem Volumen an die Oberfläche abgeschieden wurde. Schon bei tiefen Temperaturen änderte sich durch den segregierten Schwefel die Morphologie der Cu(311)-Fläche: Auch bei der In-Phase-Bedingung konnte deutlich eine Schulter vom Zentralreflex separiert werden. Abb. 5.16 zeigt dieses, nachdem Schwefel ausgeschieden wurde, der mit dem Augersystem durch ein Peak-to-Peak-Verhältnis  $R = S(153 \text{ eV}) / \text{Cu}(63 \text{ eV}) = 0.05$  charakterisiert werden kann. Da bei dieser Streubedingung diese Verbreiterung nicht durch atomare Stufen verursacht sein kann, muß sie durch Inhomogenitäten hervorgerufen werden, die durch den segregierten Schwefel induziert werden. Wird sehr viel Schwefel ausgeschieden ( $R > 0.1$ ), ist auch der Zentralreflex verbreitert. Es werden dann also zusätzliche Versetzungen durch den Schwefel an oder nahe der Oberfläche erzeugt.

In Abb. 5.17 ist das Verhalten der Korrelationslänge der Verbreiterung und der im Zentralreflex verbleibenden Intensität dargestellt. Während sich die Korrelationslänge der inhomogenen Verbreiterung nur sehr wenig mit der ausgeschiedenen Schwefelmenge ändert, nimmt die Intensität des Zentralreflexes deutlich ab, obwohl aus den Auger-Messungen zu erkennen ist, daß nur

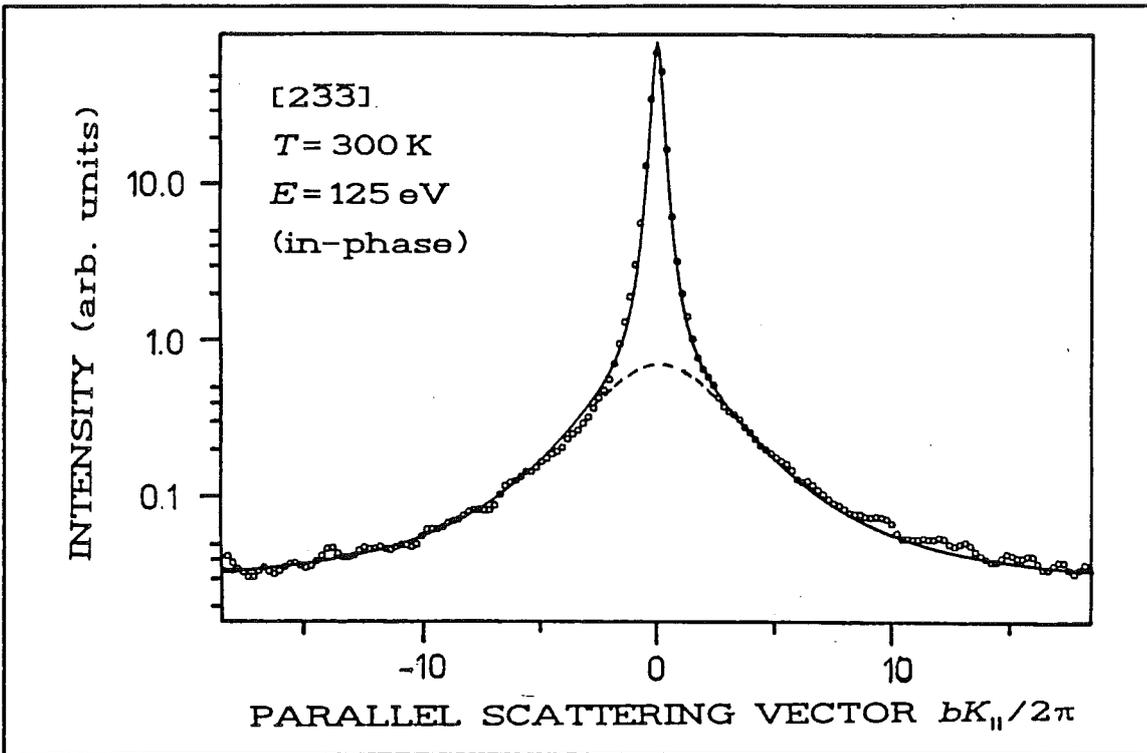


Abb. 5.16 Verbreiterung des (00)-Reflexes durch Inhomogenitäten bei der In-Phase-Bedingung durch Schwefelkontamination ( $R=0.09$ )

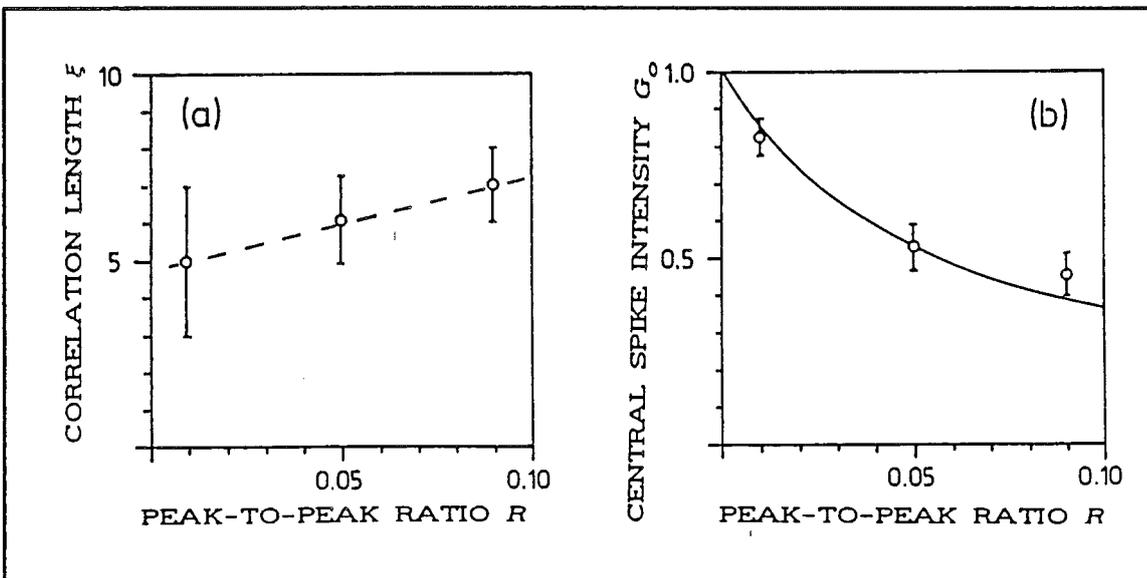


Abb. 5.17 Auswirkungen der Schwefelkontamination auf den (00)-Reflex bei der In-Phase-Bedingung  
(a) Korrelationslänge der Verbreiterung  
(b) Intensität des Zentralreflexes

geringe Schwefelkontaminationen vorhanden sind ( $\Theta_S < 3\%$ ). Daher muß die Streuamplitude des Schwefels bei der hier untersuchten Energie verglichen mit der Streuamplitude des Kupfers besonders stark sein. Die durchgezogene Linie zeigt die Beziehung zwischen Zentralreflexanteil und Schwefelbedeckung  $\Theta_S$  - sie ist in dem hier untersuchten Bereich proportional zum Augerverhältnis  $R$  - wie sich aus Gl.(2.8)\* ergibt.

Wie oben schon erwähnt wurde, bleibt die Halbwertsbreite des Zentralreflexes bei konstruktiver Interferenz für nicht zu hohe Schwefelbedeckungen konstant. Dieses Verhalten ändert sich auch nicht, wenn man die Kristalltemperatur bis zu  $T=800\text{ K}$  erhöht. Dagegen ist schon bei  $T=300\text{ K}$  bei der Gegen-Phase-Bedingung deutlich zu beobachten, daß die Reflexe mit steigender Schwefelbedeckung verbreitert werden. Dieses gilt insbesondere für die  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung (vgl. auch Abb.5.18). Erhöht man die Kristalltemperatur, so kann neben dem üblichen Anstieg der Untergrundintensität auch eine wachsende Verbreiterung bei der Gegen-Phase-Bedingung beobachtet werden. Da die Reflexprofile aber schon bei tiefen Temperaturen verbreitert sind, kann der (00)-Reflex insbesondere bei höheren Schwefelbedeckungen nicht über den gesamten untersuchten Temperaturbereich beobachtet werden. Daher ist in Abb. 5.18 die Halbwertsbreite nicht bei der Gegen-Phase-Bedingung, sondern bei  $S=2.35$  ( $E=173\text{ eV}$ ) dargestellt, bei der die rückgestreute Intensität der Cu(311)-Fläche stärker als bei der Gegen-Phase-Bedingung ist. Dennoch reicht diese Streubedingung aus, um die *reversible* Erzeugung zusätzlicher atomarer Stufen durch thermische Behandlung zu beobachten. Während sich bei den höheren Schwefelbedeckungen keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt, nähert sich das Verhalten bei niedrigen Schwefelbedeckungen ( $R=0.05$ ) dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Verhalten an (vgl. Abb. 5.6): oberhalb von  $T=500\text{ K}$  kann man eine deutliche Zunahme der Halbwertsbreite feststellen.

Dennoch zeigt die genaue Profilanalyse auch bei dieser Schwefelbedeckung einen signifikanten Unterschied. Schon bei tiefen Temperaturen kann kein Zentralreflex bei der Gegen-Phase-Bedingung beobachtet werden. Stattdessen wird das Profil vollständig durch zwei Anteile beschrieben. Der eine Teil hat eine energieunabhängige Halbwertsbreite und wird daher durch Inhomogenitäten hervorgerufen, die schon bei der In-Phase-Bedingung beobachtet wurden. Der zweite Anteil, dessen Halbwertsbreite sich mit der Streubedingung ändert, wird durch atomare Stufen verursacht. Abb. 5.19 zeigt, daß er sehr gut durch ein lorentzartiges Profil beschrieben werden kann, dessen Halbwertsbreite von der jeweiligen Streubedingung abhängt (vgl. Gl. (5.5)). Die Phasenkorrelation nimmt daher exponentiell mit dem lateralen Abstand  $\rho$  ab. Da der Zentralreflex schon bei tiefen Temperaturen fehlt, besitzt die Cu(311)-Fläche im gesamten untersuchten Temperaturbereich keine Fernordnung. Daher wurden die Reflexprofile nach dem Modell für eine Oberfläche ohne Fernordnung ausgewertet, wie es in Kapitel 2.3.4 beschrieben wurde.

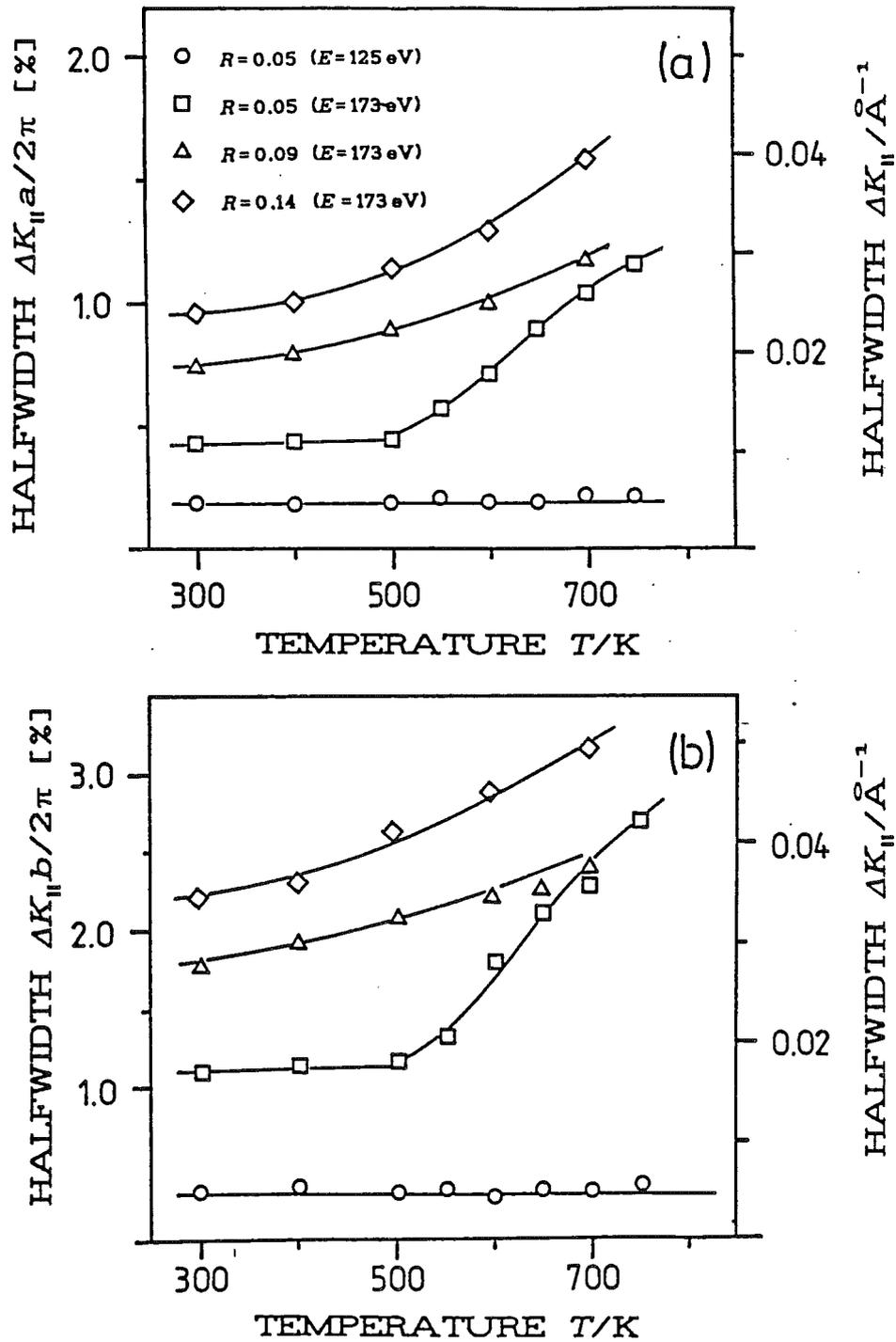


Abb. 5.18 Auswirkungen der Schwefelkontamination auf die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des (00)-Reflexes bei Phase  $S=2.35$  ( $E=173\text{ eV}$ ) und bei der In-Phase-Bedingung ( $E=125\text{ eV}$ )  
 (a)  $[01\bar{1}]$ -Richtung  
 (b)  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung

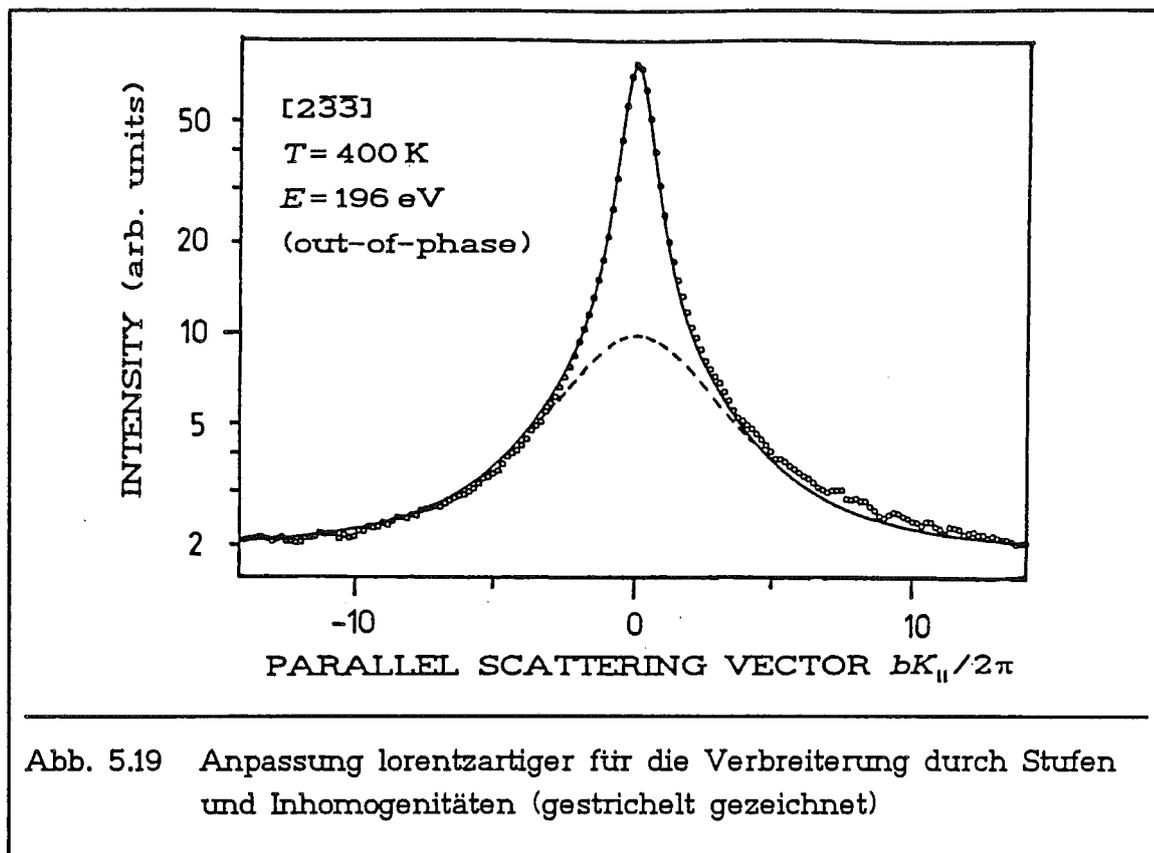


Abb. 5.19 Anpassung lorentzartiger für die Verbreiterung durch Stufen und Inhomogenitäten (gestrichelt gezeichnet)

Aus der lorentzartigen Reflexverbreiterung geht hervor, daß die Terrassenlängen  $\Gamma$  geometrisch verteilt sind. Wie schon in Kapitel 2.3.4 dargestellt wurde, läßt sich die mittlere Terrassenlänge  $\langle \Gamma \rangle$  erst nach einer genauen Analyse der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Streuphase bestimmen, da sonst die Stufenhöhenverteilung das Ergebnis verfälschen kann. In Abb. 5.20 ist die Energieabhängigkeit der skalierten Halbwertsbreite  $\chi$  dargestellt, wie sie aus dem Anfitzen des durch atomare Stufen erzeugten Anteils des gebeugten Elektronenstrahls aus Gl. (5.5) erhalten wurde. Der nahezu konstante Verlauf der inversen Korrelationslänge nahe der Gegen-Phase-Bedingung bei  $T=300\text{ K}$  deutet darauf hin, daß nicht nur Einfachstufen an der Oberfläche existieren, sondern zu einem nicht unerheblichen Anteil auch Doppelstufen vorhanden sind. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt der Doppelstufenanteil  $\sigma$  ab. Die Linien in Abb. 5.20 zeigen eine Analyse der skalierten Halbwertsbreite  $\chi$ , wenn man nur Einfach- und Doppelstufen berücksichtigt (vgl. Kapitel 2.3.4):

$$\chi(K_{\perp}) \sim 1 - [1-\sigma] \cos(dK_{\perp}) - \sigma \cos(2dK_{\perp}) \quad (5.8)$$

Wie man sieht, reichen diese beiden Arten an Stufen vollkommen aus, um den Verlauf zu beschreiben.

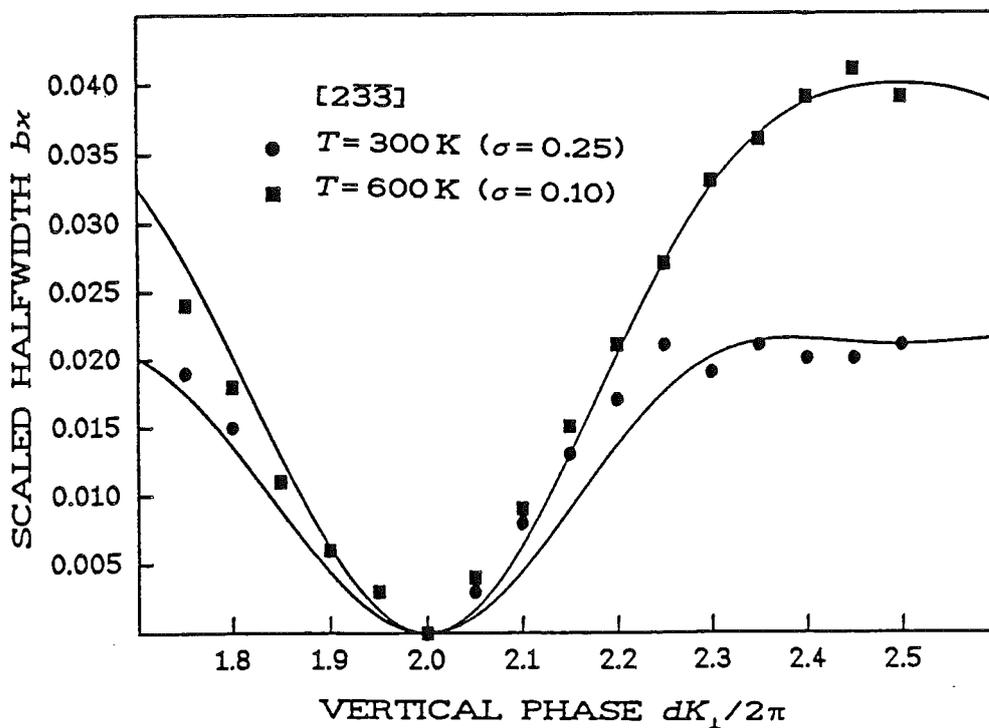
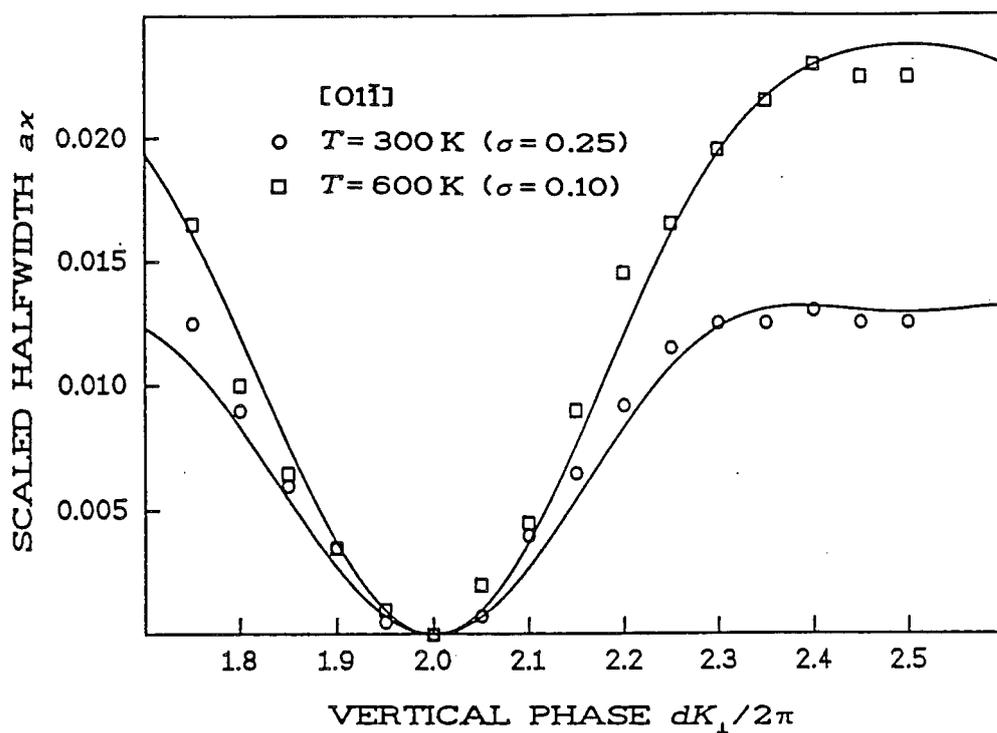


Abb. 5.20 Phasenabhängigkeit der Halbwertsbreite des (00)-Reflexes bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die Linien sind Anpassungen, wobei ein Doppelstufenanteil  $\sigma$  berücksichtigt wurde.

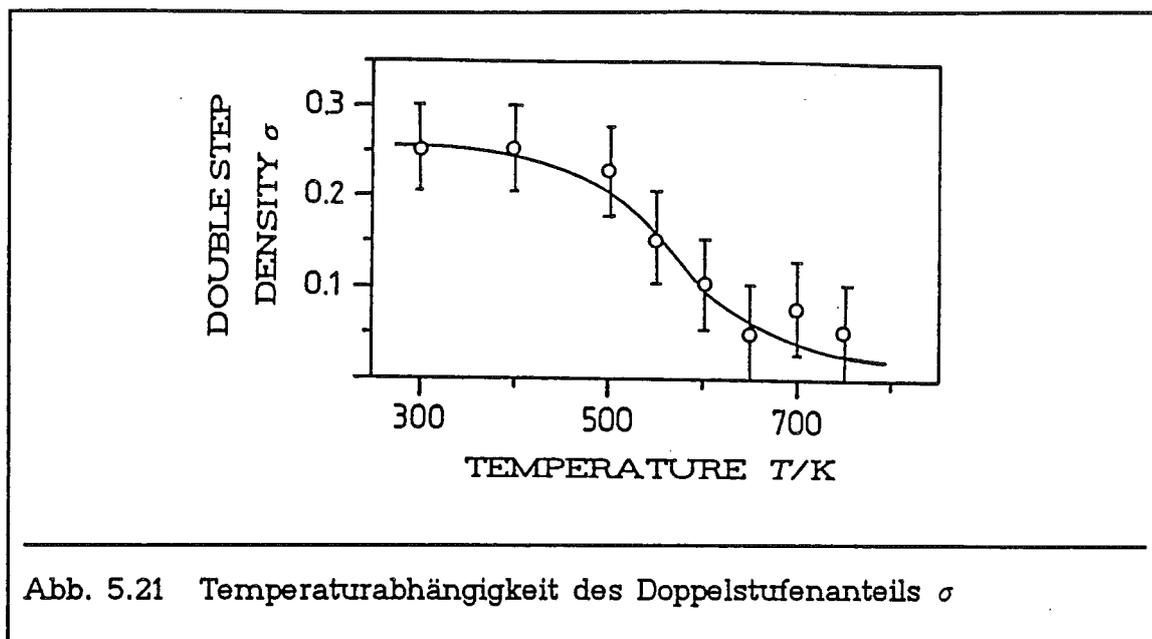


Abb. 5.21 Temperaturabhängigkeit des Doppelstufenanteils  $\sigma$

Die genaue Analyse der Daten für  $R=0.05$  zeigt nun, daß die Reflexverbreiterung, wie sie in Abb. 5.18 zu sehen ist, nicht nur auf eine kleiner werdende mittlere Terrassenlänge  $\langle l \rangle$  zurückgeht, sondern auch durch einen abnehmenden Doppelstufenanteil verursacht wird. In Abb. 5.21 ist die Abhängigkeit des Doppelstufenanteils dargestellt. Oberhalb von  $T=500\text{K}$  geht er stark zurück. Dagegen wird die Oberfläche bei höheren Schwefelbedeckungen schon bei  $T=300\text{K}$  im wesentlichen durch Einfachstufen charakterisiert. Bei beiden Bedeckungen nimmt die mittlere Terrassenlänge  $\langle l \rangle$  ebenfalls mit steigender Kristalltemperatur ab (vgl. Abb. 5.22). Jedoch ist dieses Verhalten für die  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung, insbesondere bei höheren Schwefelbedeckungen, nicht so stark ausgeprägt wie es schon aus der einfachen Analyse der Halbwertsbreite zu erwarten war.

## 5.5 Diskussion

Bei der reinen  $\text{Cu}(311)$ -Fläche konnte hier eindeutig nachgewiesen werden, daß allein durch die Erhöhung der Kristalltemperatur atomare Stufen auf der Oberfläche erzeugt werden, denn das Reflexprofil wird bei der Gegenphase-Bedingung breiter, während es bei der In-Phase-Bedingung unverändert bleibt. Durch die hochauflösenden LEED-Messungen ist eine detaillierte Beschreibung des Rauigkeits-Phasentüberganges möglich. Die genaue Analyse der Reflexprofile in Abhängigkeit von der Streubedingung zeigt, daß die Aufrauung

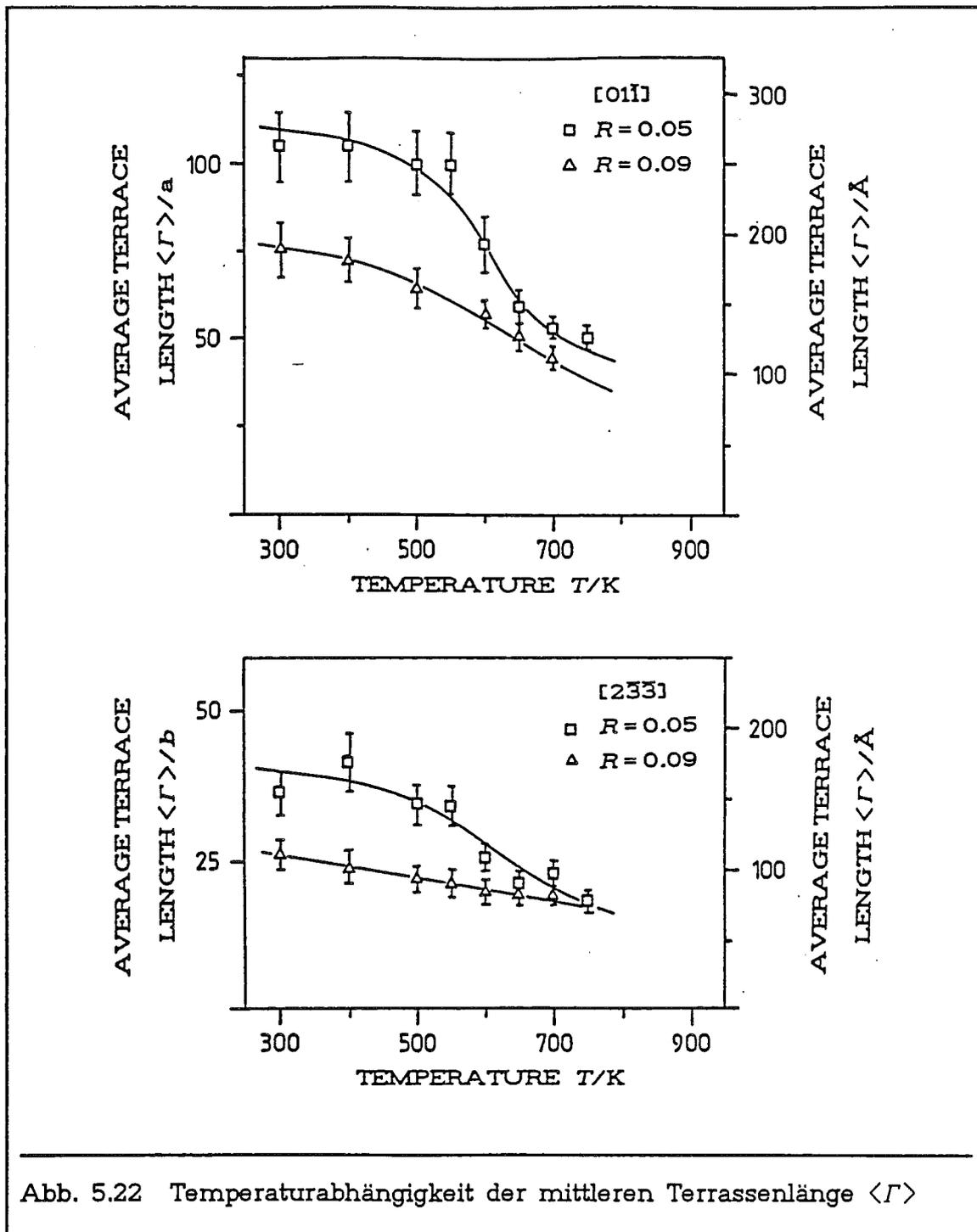


Abb. 5.22 Temperaturabhängigkeit der mittleren Terrassenlänge  $\langle \Gamma \rangle$

der Oberfläche nicht durch einen Phasentübergang vom Kosterlitz-Thouless-Typ beschrieben wird, der durch eine logarithmische Abhängigkeit der Höhenkorrelation  $\Gamma(\rho)$  vom lateralen Abstand  $\rho$  charakterisiert wird. Stattdessen zeigt die lorentzartige Verbreiterung des Reflexes, daß sich die Höhenkorrelation unterhalb der kritischen Temperatur  $T_R$  exponentiell der Rauhtiefe nähert, oberhalb der kritischen Temperatur aber linear mit dem lateralen Abstand

anwächst. Dennoch läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Rauhtiefe durch das für die Kosterlitz-Thouless-Universalitätsklasse typische Potenzgesetz  $\Delta^2 \sim (T_R - T)^{-1/2}$  beschreiben.

Im Widerspruch hierzu stehen die Ergebnisse, die [32] bei der thermischen Aufrauung der Cu(311)-Fläche mit He-Atomstrahlbeugung beobachtet haben. Das Reflexprofil ließ sich durch ein algebraisches Profil anfitten (Gl.(5.1)), wenn man die instrumentelle Verbreiterung berücksichtigte. Allerdings war die instrumentelle Auflösung bei diesem Experiment nicht besonders hoch; die Transferweite betrug nur 150 Å. Da sich selbst beim Rauhgigkeits-Phasentübergang nicht sehr viele Stufenatome auf der Oberfläche befinden (vgl. Abb. 3.3), ist daher die Profilverbreiterung nicht sehr groß, so daß es in einem nicht hochauflösenden Experiment schwierig ist, exakte Aussagen über die Profilform zu machen und ein algebraisches Profil von einem lorentzartigen zu unterscheiden. So wird z.B. das Reflexprofil bei tiefen Temperaturen auch bei der hier dargestellten Arbeit durch eine algebraische Profilform recht gut beschrieben (vgl. Abb. 5.8 für  $T=400\text{K}$ ). Darüber hinaus reagiert die Streuung von Atomen an Oberflächen besonders empfindlich auf atomare Schwingungen. Daher ist es bei den Atombeugungsexperimenten vorteilhaft, durch Energieanalysatoren den durch Phononenstreuung erzeugten Untergrund abzutrennen (vgl. auch [84]). Die inelastisch gestreuten Atome wurden in [32] nicht abgetrennt.

Die Untersuchung des Reflexprofils bei der In-Phase-Bedingung zeigt, daß bei der reinen Cu(311)-Fläche nur eine geringe zusätzliche Verbreiterung des (00)-Reflexes auftritt, die nicht durch atomare Stufen verursacht wird. Da diese Verbreiterung zudem noch temperaturunabhängig ist, kann hier ausgeschlossen werden, daß die Profilanalyse durch Phononenstreuung verfälscht wird. Daß die thermische Verbreiterung des Reflexes durch eine Schulter mit Lorentzprofil beschrieben wird, wurde auch in einer LEED-Arbeit zur thermischen Aufrauung von Ni(110) berichtet [23].

In der Literatur wird auch diskutiert, daß der Rauhgigkeits-Phasentübergang bei nicht zu hoch indizierten Flächen nicht in die Kosterlitz-Thouless-Universalitätsklasse fallen muß [85]. Betrachtet man die Cu(311)-Fläche als eine Fläche, die durch Fehlorientierung aus einer (100)-Fläche entsteht — der Fehlwinkel beträgt dann  $25.2^\circ$ , die Terrassen dieser "Vicinalfläche" wären nur anderthalb Atomreihen breit —, so kann man die raue Oberfläche auch durch das Meandern dieser "Stufen" beschreiben (Linien-Rauhgigkeit). Spielt die Abstoßung zwischen den "Stufen" eine wesentliche Rolle, so kann dieses Modell auch auf den Rauhgigkeits-Phasentübergang angewendet werden. Monte-Carlo-Simulationen zeigen, daß der Phasentübergang bei solch einem System in einer völlig anderen Universalitätsklasse, der Ising-Klasse, liegt [86]. Eine besondere Folge der "Stufen"-abstoßung für die fcc(311)-Fläche ist, daß nur Einfachstufen auf-

treten dürfen, denn schon bei Doppelstufen würden sich die meandernden "Stufen" überschneiden. Auch in dem hier durchgeführten Experiment konnten oberhalb des Phasentüberganges nur sehr wenige Doppelstufen beobachtet werden; ihr Anteil liegt bei höchstens 10%.

Auf der anderen Seite ist es durchaus möglich, daß restliche Defekte an der Oberfläche (Versetzungen, Inhomogenitäten) die Art des Rauigkeits-Phasenüberganges wesentlich ändern können, da die schwache Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit von der Temperatur durch die Defekte stark gestört sein kann. Jedoch gibt es bisher hier nur spekulative Betrachtungen, die sich z.B. aus dem Random-Bond Ising-Modell ableiten [65]. Experimentell zeigt sich in dieser Arbeit, daß der Einfluß von Inhomogenitäten (hier Schwefelkontaminationen) durchaus sehr drastisch ist. Schon geringe Schwefelbedeckung im Bereich von 1% einer Monolage zerstören die Fernordnung der Cu(311)-Fläche. Danach zeigt auch diese stark gestörte Fläche noch deutlich, daß bei hohen Temperaturen atomare Stufen erzeugt werden. Überraschenderweise wird bei hohen Temperaturen der Anteil an Doppelstufen deutlich reduziert (vgl. Abb. 5.21). Dennoch wird die Oberfläche rauher, denn die mittlere Terrassenlänge geht parallel dazu ebenfalls zurück (vgl. Abb. 5.22). Eine Erklärung für dieses Phänomen mag sein, daß thermisch erzeugte (Einfach-)Stufen (Doppel-)Stufen überlagern, die sich bei tiefen Temperaturen z.B. wegen der Inhomogenitäten nicht zurückbilden, so daß die ursprünglichen (Doppel-)Stufen nicht mehr beobachtet werden können. Dieses Verschwinden von "Tiefemperaturstufen" kann man z.B. in Monte-Carlo-Simulationen gut verfolgen (vgl. Abb. 3.3); es wurde z.T. auch als Kriterium für den Rauigkeits-Phasenübergang benutzt [87].

## 6. WACHSTUM UND THERMISCHES VERHALTEN EINATOMARER Pb-SCHICHTEN AUF DER Cu(311)-FLÄCHE

### 6.1 Wachstum von Pb/Cu(311) bei 300 K

Bei einer Substrattemperatur von  $T_D = 300\text{ K}$  wurde das Wachstum von Pb/Cu(311) mit AES untersucht. In Abb. 6.1 sieht man, daß das Pb(93eV)-Signal zunächst linear anwächst, dann aber nach ca. 1.2 min abrupt abknickt und trotz weiteren Pb-Aufdampfens kaum noch ansteigt. Dieses Verhalten ist typisch für ein Wachstum der Pb-Schicht im Stranski-Krastanov-Mode [88] und wurde auch schon früher bei kleinerer Aufdampfrate beobachtet [33]. Für diesen Wachstumsmodus ist charakteristisch, daß zunächst eine einatomar geschlossene zweidimensionale Schicht gebildet wird, das zusätzlich aufge-

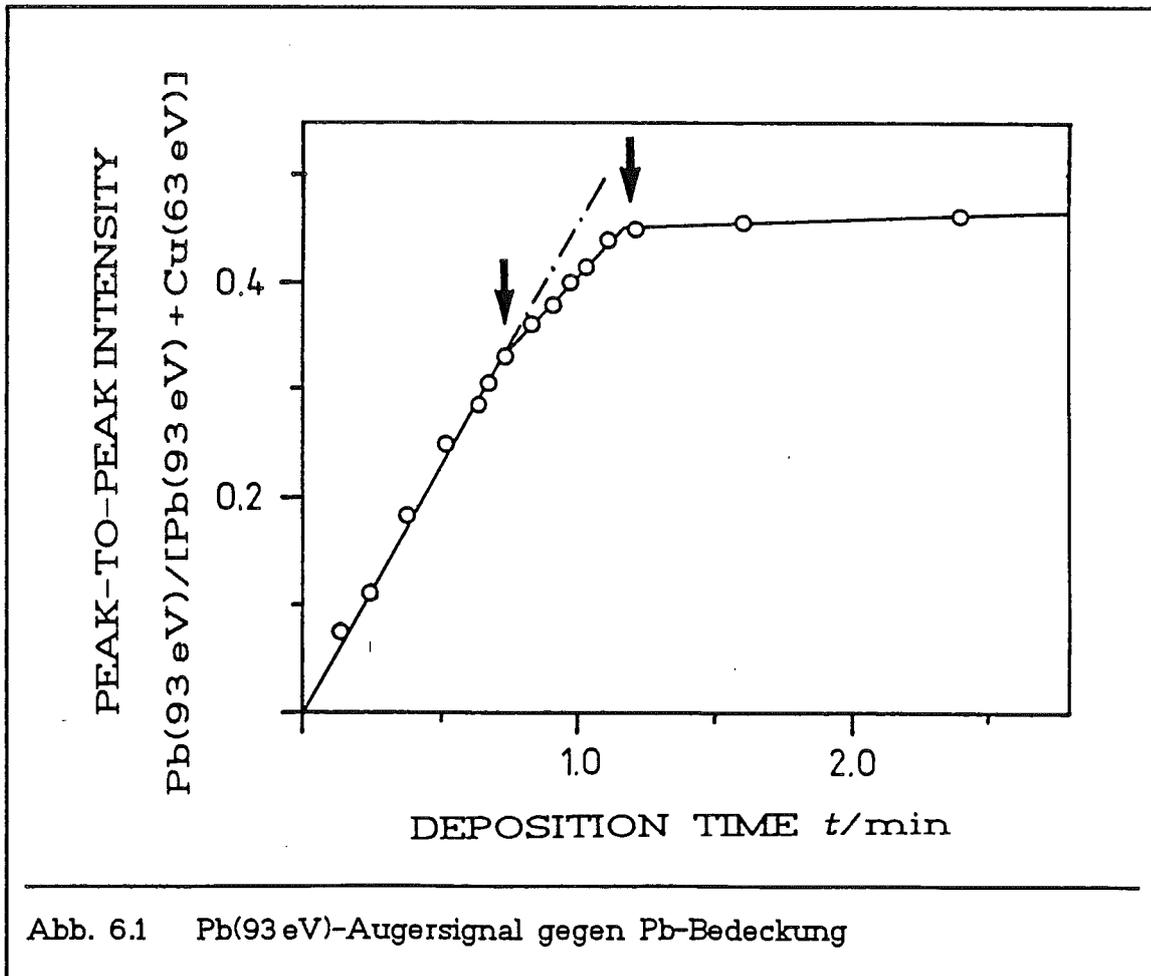
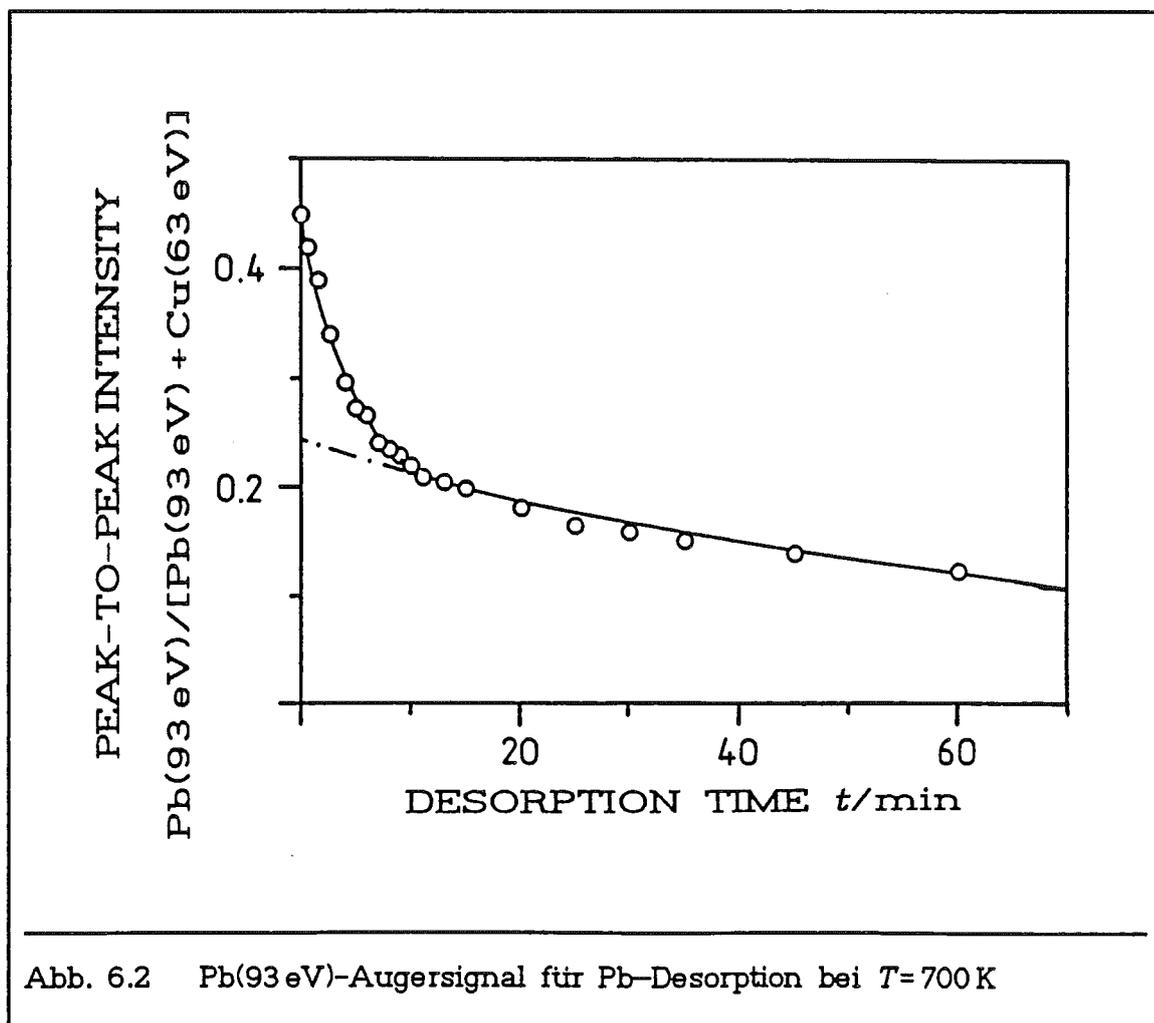


Abb. 6.1 Pb(93 eV)-Augersignal gegen Pb-Bedeckung

brachte Material dann aber in dreidimensionalen Inseln weiterwächst. Daher wird dieser Knick im AES-Plot als Definition der Pb-Monolage verwendet. Schon vorher kann man einen leichten Knick im AES-Plot bei 0.7ML beobachten, der einem veränderten Haftkoeffizienten zugeschrieben werden kann [89,90].

Aus den LEED-Untersuchungen, die bei diesen beiden ausgezeichneten Bedeckungen durchgeführt wurden, geht hervor, daß sich die Struktur der Pb-Schicht bei beiden Bedeckungen grundsätzlich unterscheidet. Während bei  $\Theta_{\text{Pb}} = 1.0 \text{ ML}$  eine dichtgepackte Pb-Schicht erzeugt wurde, bildete dagegen das adsorbierte Blei bei  $\Theta_{\text{Pb}} = 0.7 \text{ ML}$  eine offene, dem Cu(311)-Substrat angepaßte Reihenstruktur aus. Diese beiden Strukturen werden weiter unten im Detail diskutiert. Die Änderung des Pb-Haftkoeffizienten wird offensichtlich durch diesen strukturellen Wechsel verursacht.

Aus den dichtgepackten Pb-Schichten, die bei  $T_D = 300 \text{ K}$  aufgewachsen sind, desorbiert unterhalb von  $T = 600 \text{ K}$  kein Blei. Bei der Reihenstruktur setzt die Pb-Desorption sogar erst bei noch höheren Temperaturen ein. Die mit AES gemessene Desorption einer 1.5 ML starken Pb-Schicht bei einer Substrattemperatur von  $T = 700 \text{ K}$  ist in Abb. 6.2 dargestellt. Nachdem das Pb(93eV)-Signal



zunächst sehr schnell abfällt, wird es nach ca. 15 min nur noch sehr viel langsamer schwächer. In diesem zweiten Teil ist die Desorptionsrate um 90% gegenüber der Anfangsdesorptionsrate reduziert. Dieses Verhalten kann dadurch beschrieben werden, daß das Blei durch zwei verschiedene Prozesse nullter Ordnung (d.h. die Desorptionsrate ist unabhängig von der Bedeckung) von der Cu(311)-Fläche desorbiert. Die durchgezogene Linie in Abb. 6.2 zeigt den Verlauf der Desorption, der sich aus den oben genannten Annahmen ergibt; zusätzlich ist der langsam ablaufende Desorptionsprozeß eingezeichnet. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist sehr gut. Dieses Verhalten wurde auch für adsorbiertes Blei auf anderen Cu(*n*11)-Flächen nachgewiesen [33].

Nachdem 0.7 ML Blei bei  $T_D = 300$  K auf die Cu(311)-Fläche aufgedampft wurden, konnten bei dieser Substrattemperatur keine Zusatzreflexe im LEED-Bild beobachtet werden. Erst wenn die Kristalltemperatur auf  $T = 200$  K reduziert wurde, waren neben einem scharfen (00)-Reflex sehr schwache, verbreiterte Pb-Reflexe sichtbar. Abb. 6.3 zeigt eine LEED-Aufnahme bei  $E = 158$  eV, in der außer dem scharfen (00)-Reflex noch die benachbarten Pb-Reflexe zu sehen sind.

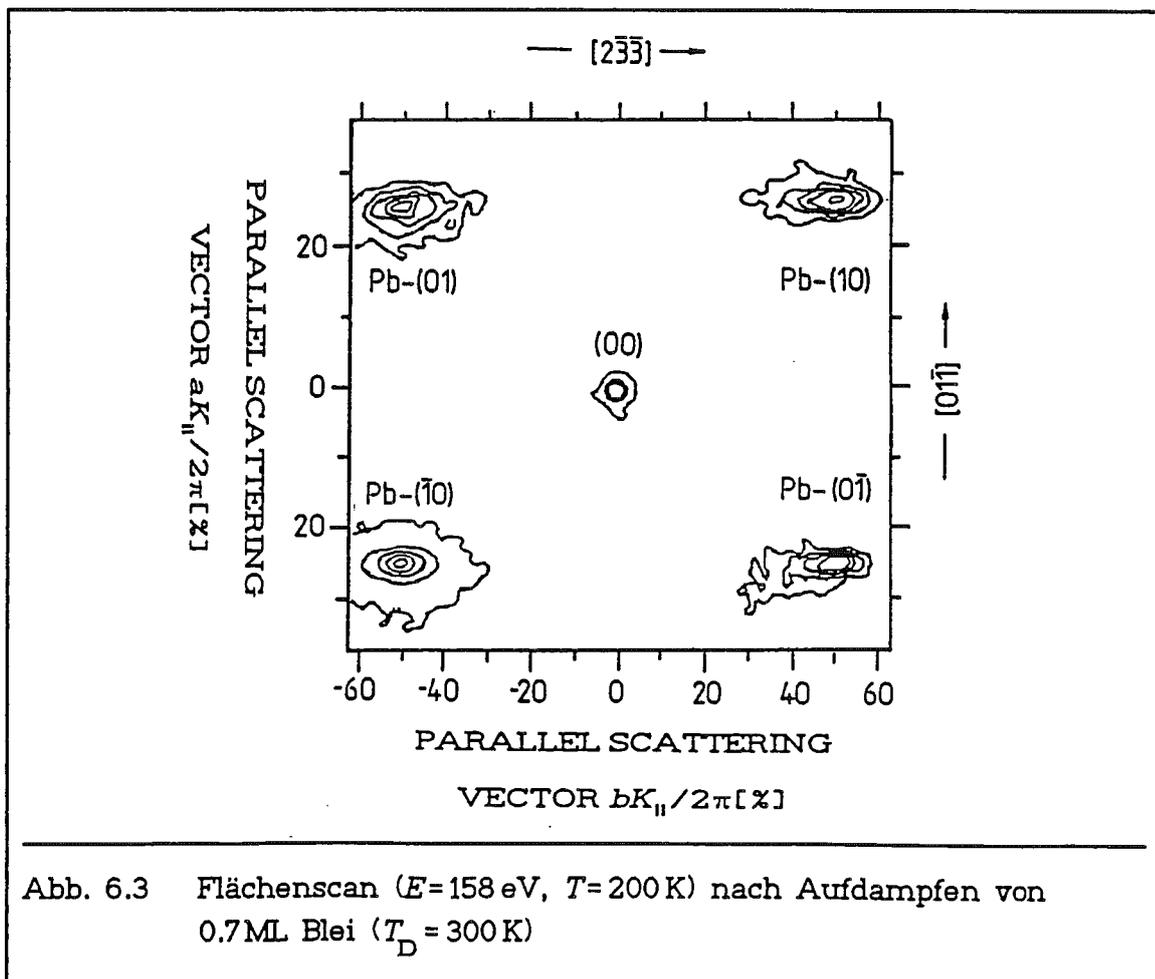


Abb. 6.3 Flächenscan ( $E = 158$  eV,  $T = 200$  K) nach Aufdampfen von 0.7 ML Blei ( $T_D = 300$  K)

Aus der Analyse der Positionen der Überstrukturreflexe kann das Gitter der Pb-Überstruktur konstruiert werden. Die Pb-Schicht nimmt die Substrat-Gitterkonstante in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung an, hat aber in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung die vierfache Gitterkonstante, so daß sich der Zusammenhang

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \frac{5}{2}\mathbf{a}_1 - \frac{3}{2}\mathbf{a}_2 \\ \mathbf{c}_2 &= -\frac{3}{2}\mathbf{a}_1 + \frac{5}{2}\mathbf{a}_2 \end{aligned} \tag{6.1}$$

zwischen den Gittervektoren  $\mathbf{c}_i$  der Überstruktur und den Gittervektoren  $\mathbf{a}_i$  des Substrats ergibt. Diese Überstruktur kann nicht in der Wood-Notation beschrieben werden. In der Matrixschreibweise [54] wird sie durch

$$\underline{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} \frac{5}{2} & -\frac{3}{2} \\ -\frac{3}{2} & \frac{5}{2} \end{pmatrix} \tag{6.2}$$

bezeichnet.

Abb. 6.4 zeigt neben dem schematischen LEED-Bild ein Modell für diese Struktur, wobei die Pb-Bedeckung (3 Pb-Atome auf 4 primitive Einheitszellen der Cu-(311)-Fläche) berücksichtigt wurde. Die beobachtete Struktur kann also dadurch beschrieben werden, daß sich die Pb-Atome in den Trögen der Cu(311)-Fläche anlagern und somit die Reihenstruktur der Cu(311)-Fläche nachbilden (Pb-Reihenabstand  $b_{\text{Pb}} = b_{\text{Cu}} = 4.23 \text{ \AA}$ ). Der atomare Abstand der Pb-Atome in den Reihen  $a_{\text{Pb}} = 3.40 \text{ \AA}$  ist gegenüber dem Volumenabstand des Bleis ( $a_{\text{Pb,Vol}} = 3.50 \text{ \AA}$ ) verringert, der mit dem Pb-Atomabstand auf einer Pb(111)-Fläche identisch ist. Offensichtlich bietet die Cu(311)-Fläche so viel Raum in den Trögen, daß die Pb-Schicht kommensurabel mit einer Kompression von 2.9% in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung aufwachsen kann. Die Pb-Atomketten können leicht senkrecht zu dieser Richtung ausweichen, statt mit der Volumengitterkonstanten eine zur Unterlage inkommensurable Schicht zu bilden, wie sie z.B. bei Pb/Cu(111) beobachtet wurde [83].

Wie oben schon erwähnt wurde, sind die Pb-Überstrukturreflexe direkt nach dem Aufdampfen stark verbreitert. Dagegen hat sich der (00)-Reflex gegenüber der reinen Cu(311)-Fläche nicht merklich verändert, wenn man von einem beträchtlichen Anstieg der Untergrundintensität absieht. Daher erzeugt das adsorbierte Blei keine zusätzlichen atomaren Stufen, aber die Pb-Schicht selbst ist noch nicht sehr gut geordnet. Da die Verbreiterung der Pb-Reflexe unabhängig von der vertikalen Komponente des Streuvektors ist, können einerseits atomare Stufen in der Pb-Schicht ausgeschlossen werden, andererseits können Löcher in der Pb-Schicht nicht die Defekte verursachen, weil diese

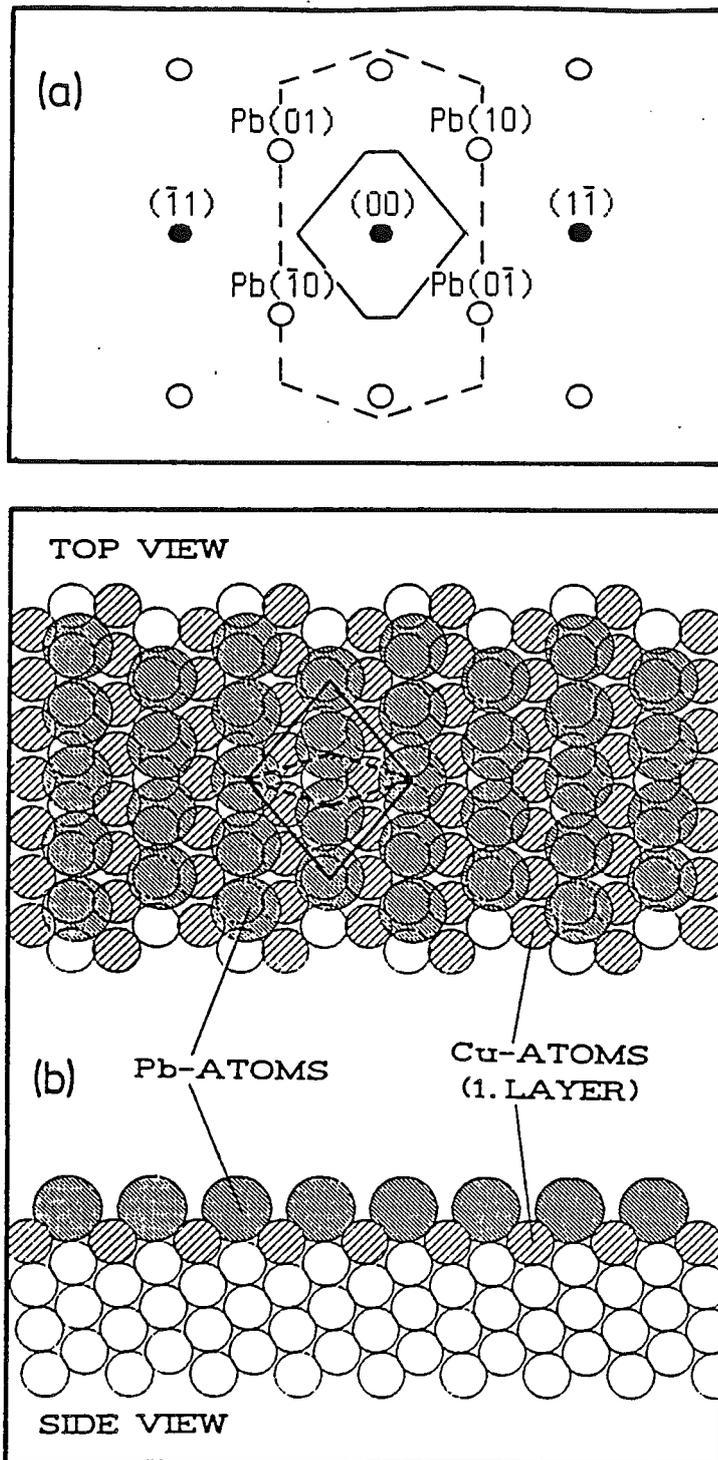


Abb. 6.4 (a) Schematisches LEED-Bild. Neben den Substratreflexen (volle Kreise) sind die Pb-Reflexe (offene Kreise) dargestellt. Die durchgezogene Linie ist die 1. Brillouinzone der Pb-Überstruktur, die gestrichelte Linie die des Substrats.  
 (b) Modell der Pb-Reihenstruktur. Die durchgezogene Linie ist eine primitive Einheitszelle der Pb-Überstruktur, die gestrichelte Linie eine des Substrats.

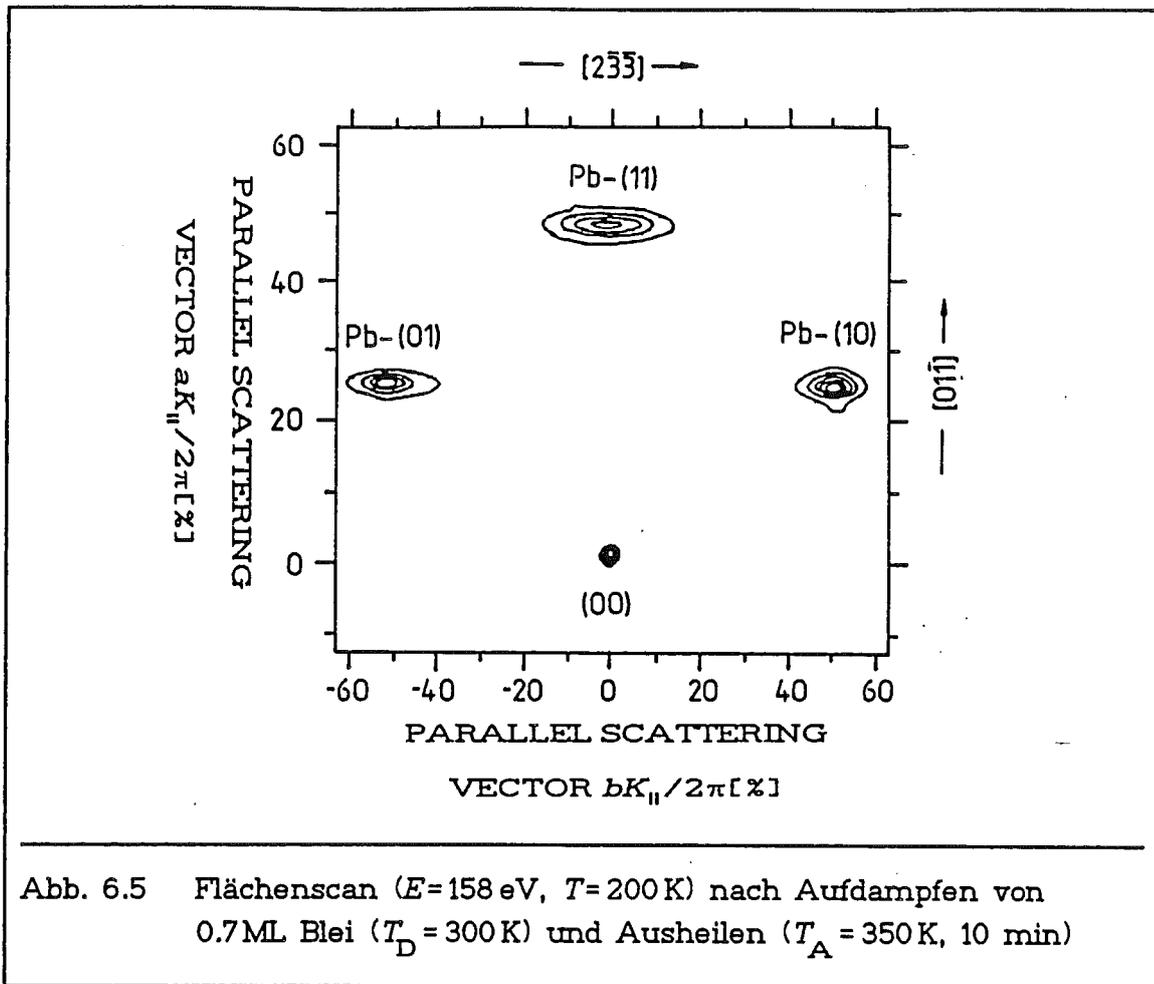


Abb. 6.5 Flächenscan ( $E=158$  eV,  $T=200$  K) nach Aufdampfen von 0.7 ML Blei ( $T_D = 300$  K) und Ausheilen ( $T_A = 350$  K, 10 min)

auch am (00)-Reflex beobachtet werden müßten (vgl. Kapitel 2.4). Also kommen als Defekte in der Pb-Schicht nur Versetzungen in Frage, die Antiphasen-Domänen erzeugen. Für beide kristallographischen Richtungen können die Domänengrenzen nur durch Versetzungen in  $[01\bar{1}]$ -Richtung hervorgerufen werden, wie sie in dem Versetzungsmodell im Kapitel 2.4 beschrieben wurden.<sup>1)</sup>

Würden Versetzungen in  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung die Domänen in dieser Richtung begrenzen, so müßten gleichzeitig Reihen aus dem Substrat entfernt werden, was mit dem beobachteten LEED-Bild nicht in Einklang gebracht werden kann (die mittlere Terrassenlänge ist in dieser Richtung ca. 30-mal größer als die Domänengröße). Außerdem müßten solche Versetzungen den  $(1\bar{1})$ -Sub-

1) Die Reihen der Pb-Schicht auf der Cu(311)-Fläche entsprechen nicht den Überstrukturreihen aus dem Versetzungsmodell in Kapitel 2.4, sondern sie sind senkrecht zu diesen. Dem Modell einer  $(N \times 1)$ -Überstruktur entsprechend befindet sich die lange Periodizität der Überstruktur in den Pb-Reihen in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung, während die kurze Periodizität des Substrats durch den Reihenabstand in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung gegeben ist. Für eine primitive rechtwinklige Struktur des Substrats würde die hier ausgebildete Pb-Überstruktur einer  $(4 \times 1)$ -Überstruktur entsprechen.

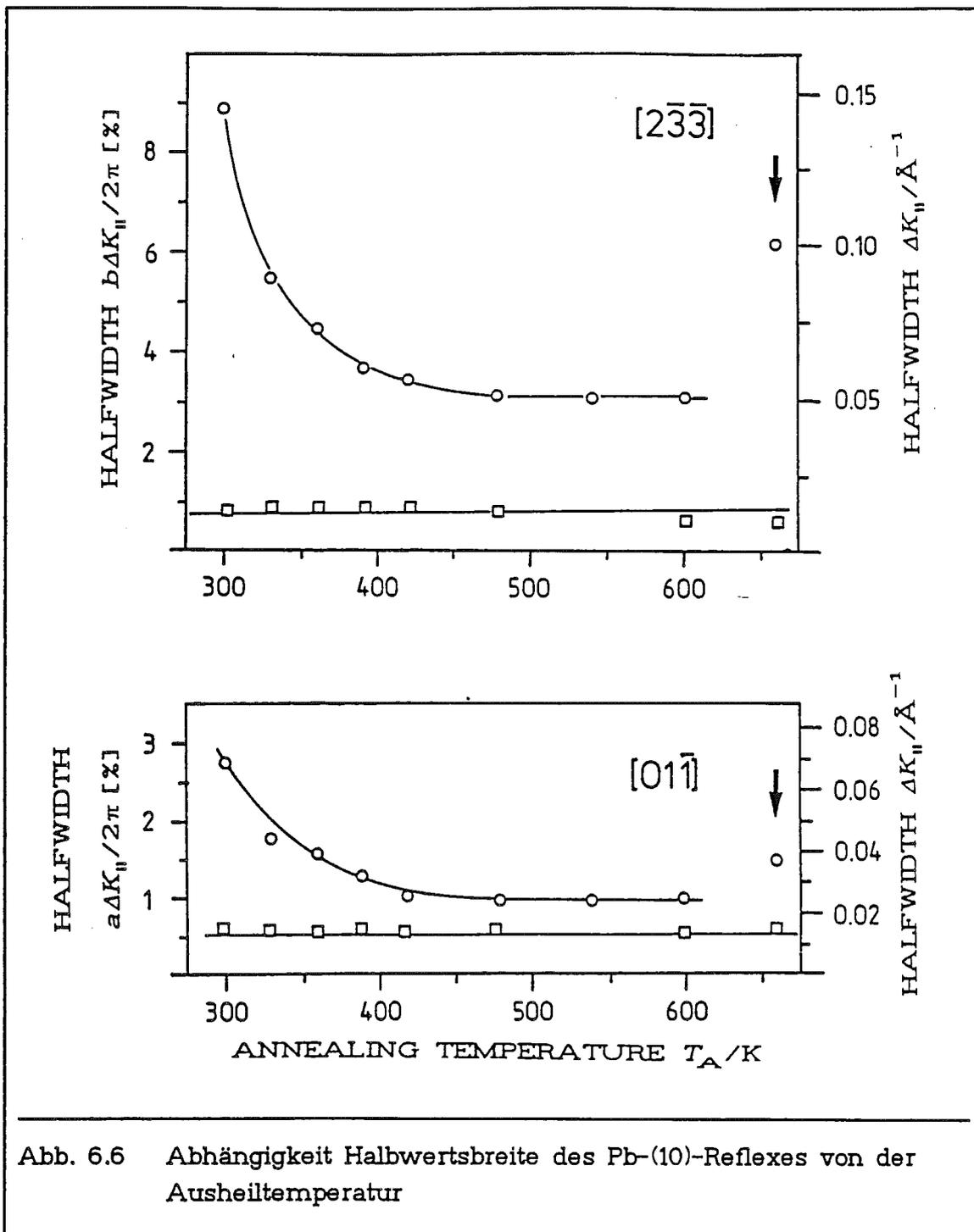


Abb. 6.6 Abhängigkeit Halbwertsbreite des Pb-(10)-Reflexes von der Ausheiltemperatur

stratreflex verbreitern, was ebenfalls nicht beobachtet wurde (siehe dazu auch Abschnitt 6.3). Mit dem Modell, daß die Antiphasen-Domänengrenzen für beide kristallographischen Richtungen von Versetzungen in [011]-Richtung gebildet werden, wie es in Kapitel 2.4 beschrieben wurde, deckt sich auch, daß der (11)-Pb-Reflex stärker als der (10)-Pb-Reflex verbreitert ist (vgl. Abb 6.5).

Alle untersuchten Pb-Reflexe waren in der [233]-Richtung wesentlich breiter als in der [011]-Richtung. Diese Asymmetrie spiegelt eine anisotrope Domänen-

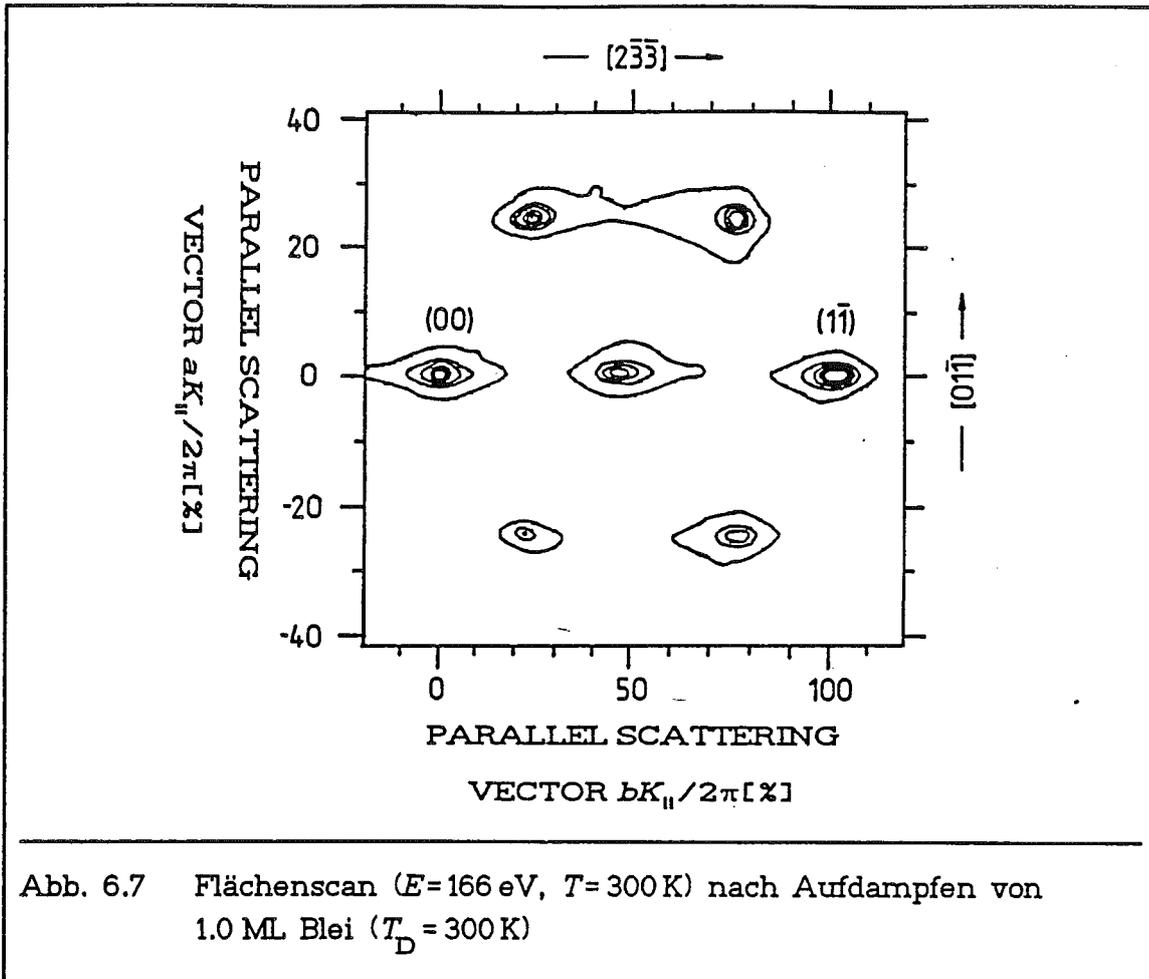
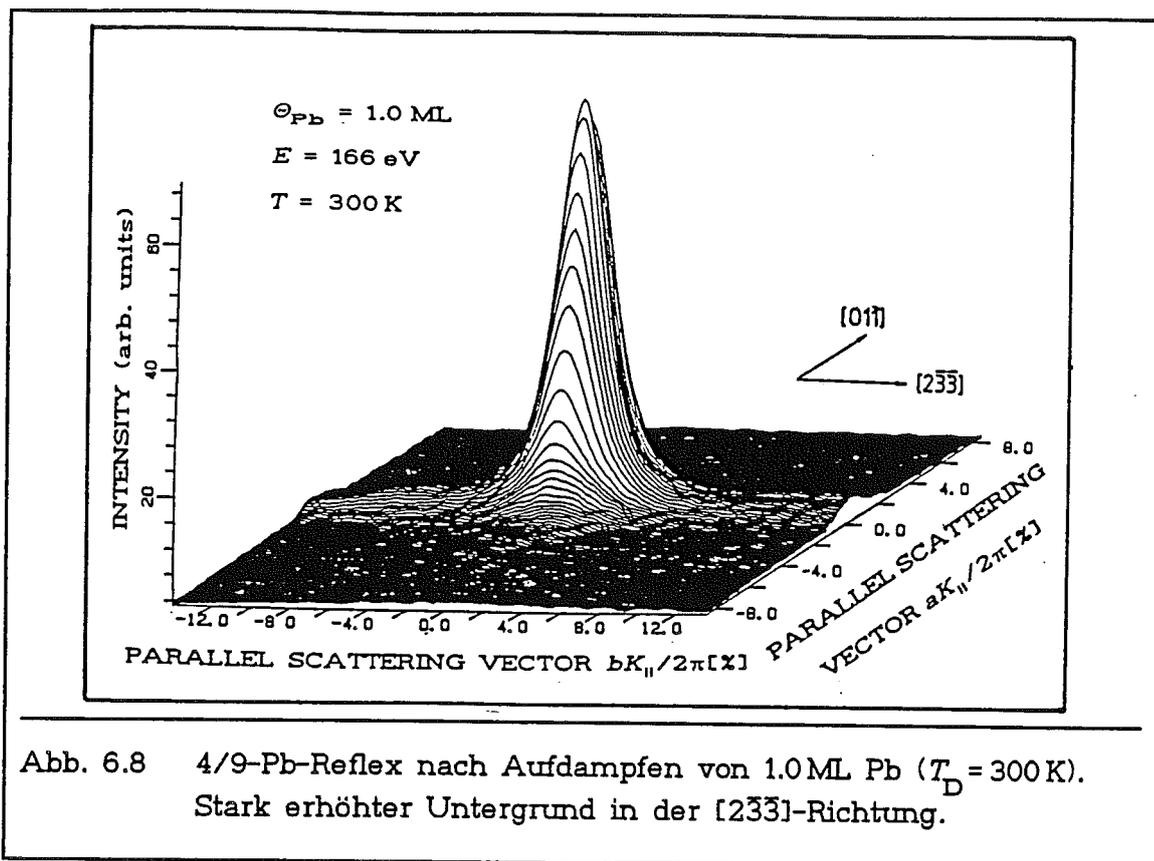


Abb. 6.7 Flächenscan ( $E=166$  eV,  $T=300$  K) nach Aufdampfen von 1.0 ML Blei ( $T_D = 300$  K)

größe wider. Die Pb-Überstruktur ist daher in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung sehr viel besser geordnet als in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung. Ein Grund hierfür ist offensichtlich, daß der Abstand der Pb-Reihen größer ist als der atomare Abstand der Pb-Atome in den Reihen, so daß die Wechselwirkung der Atome quer zu den Reihen relativ schwach ist. Durch Tempern der Pb-Schicht werden die Überstrukturreflexe schärfer; die mittlere Domänengröße wächst also. Abb. 6.6 zeigt dieses Verhalten am Beispiel des  $(10)$ -Pb-Reflexes, nachdem der Kristall für jeweils 10 Minuten bei der angegebenen Annealing-Temperatur  $T_A$  getempert wurde. Die LEED-Messungen erfolgten immer bei einer Substrattemperatur von  $T=200$  K, weil die Reflexe schon bei  $T=300$  K durch einen reversiblen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang verbreitert sind (vgl. Kapitel 6.3). Man sieht deutlich, daß die Defekte in der Pb-Schicht durch Tempern bis zu  $T_A = 500$  K abgebaut werden können. Tempern bei höheren Temperaturen verbessert die Qualität der Pb-Schicht nicht mehr. Nachdem der Kristall auf  $T=660$  K geheizt wurde, wird der Pb-Reflex wieder breiter: die Pb-Schicht reißt auf. Dieses Aufreißen der Pb-Schicht deckt sich auch mit den AES-Daten, aus denen hervorgeht, daß bei dieser Temperatur die Desorption von Pb-Atomen einsetzt.



Erhöht man die adsorbierte Pb-Menge, so ändert sich die Struktur des LEED-Bildes und somit auch der Pb-Schicht vollständig. Die LEED-Reflexe der Reihenstruktur verschwinden; stattdessen entstehen Pb-Reflexe u.a. zwischen dem (00)- und dem (1 $\bar{1}$ )-Substratreflex. In Abb. 6.7 sind die starken Pb-Reflexe bei  $E=166 \text{ eV}$  zu sehen, die eine quasi-hexagonale Struktur der Pb-Schicht andeuten, wie sie schon in [33] für das System Pb/Cu(311) beschrieben ist. Eine genaue Analyse der Reflexposition zeigt allerdings, daß der starke Pb-Reflex, der in Abb. 6.7 zwischen (00)- und (1 $\bar{1}$ )-Substratreflex zu sehen ist, sich nicht genau auf der Mitte, sondern auf einer 4/9-Position befindet. Zusätzlich ist der Untergrund auf dieser kristallographischen Achse erhöht (vgl. Abb. 6.8). Neben den beiden 4/9-Reflexen ist in einem Linearscan auch noch schwach ein 3/9-Reflex zu sehen, so daß diese Überstruktur bezogen auf den Cu(311)-Reihenabstand durch eine 9-fache Periodizität in  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung beschrieben wird. Diese Vermutung läßt sich erhärten, wenn man die Pb-Schicht tempert, weil dann weitere Reflexe im LEED-Bild zu sehen sind, die bei der nicht ausgeheilten Schicht noch nicht beobachtet werden konnten (vgl. Abb. 6.9). In Abb. 6.10 ist die Analyse der Reflexpositionen für verschiedene Streubedingungen zu sehen, aus der die 9-fache Reihenperiodizität der Pb-Überstruktur eindeutig hervorgeht. Eine Facettierung, wie sie bei dem System Pb/Cu(711) beobachtet wurde [81], kann dagegen ausgeschlossen werden.

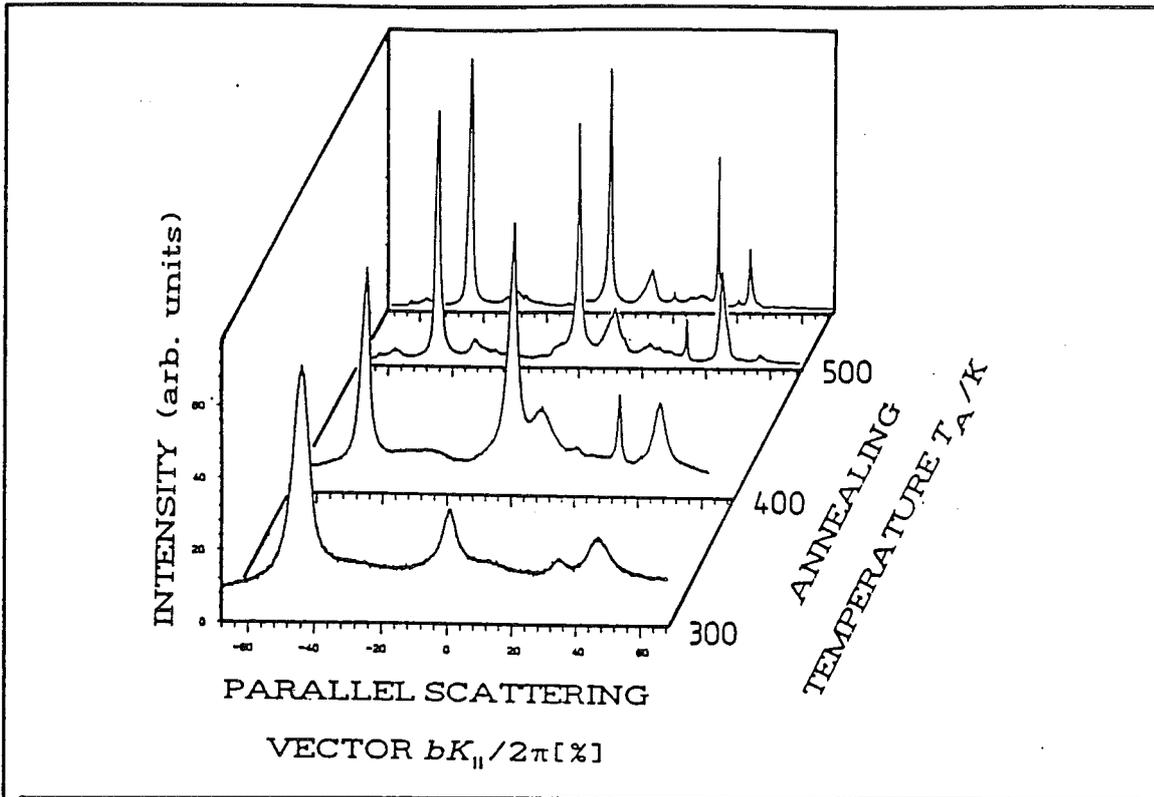


Abb. 6.9 Linienscans in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung: Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur

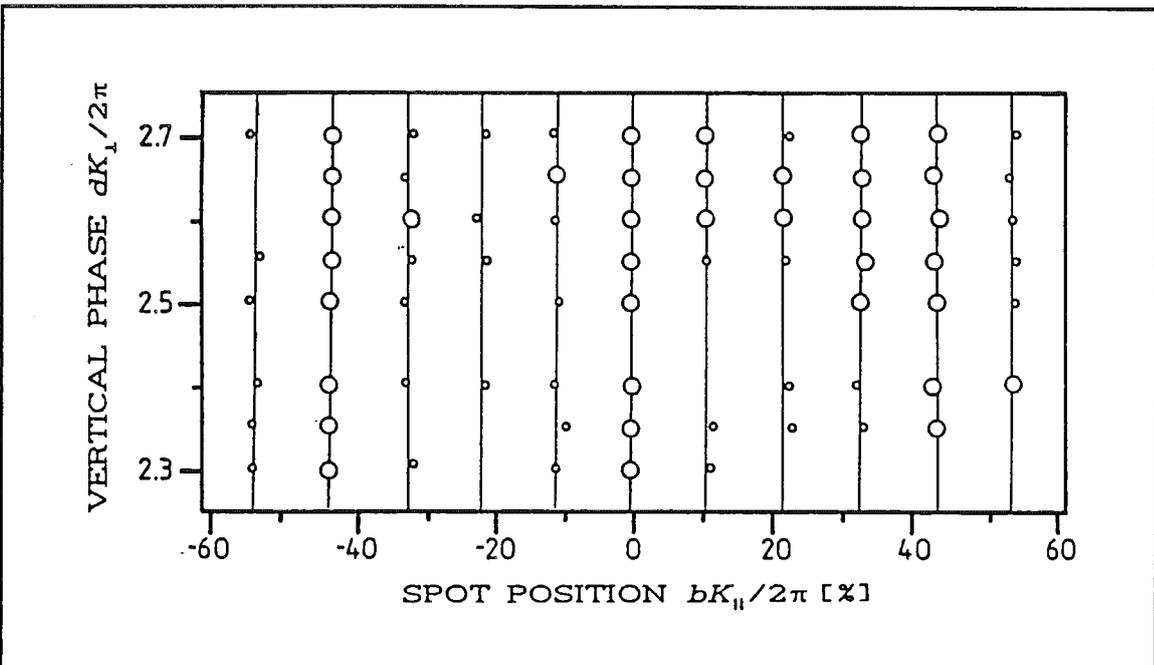


Abb. 6.10 Analyse der Reflexpositionen nach Ausheilen bei  $T_A = 550$  K. Große Kreise kennzeichnen starke Reflexe, kleine Kreise schwache Reflexe

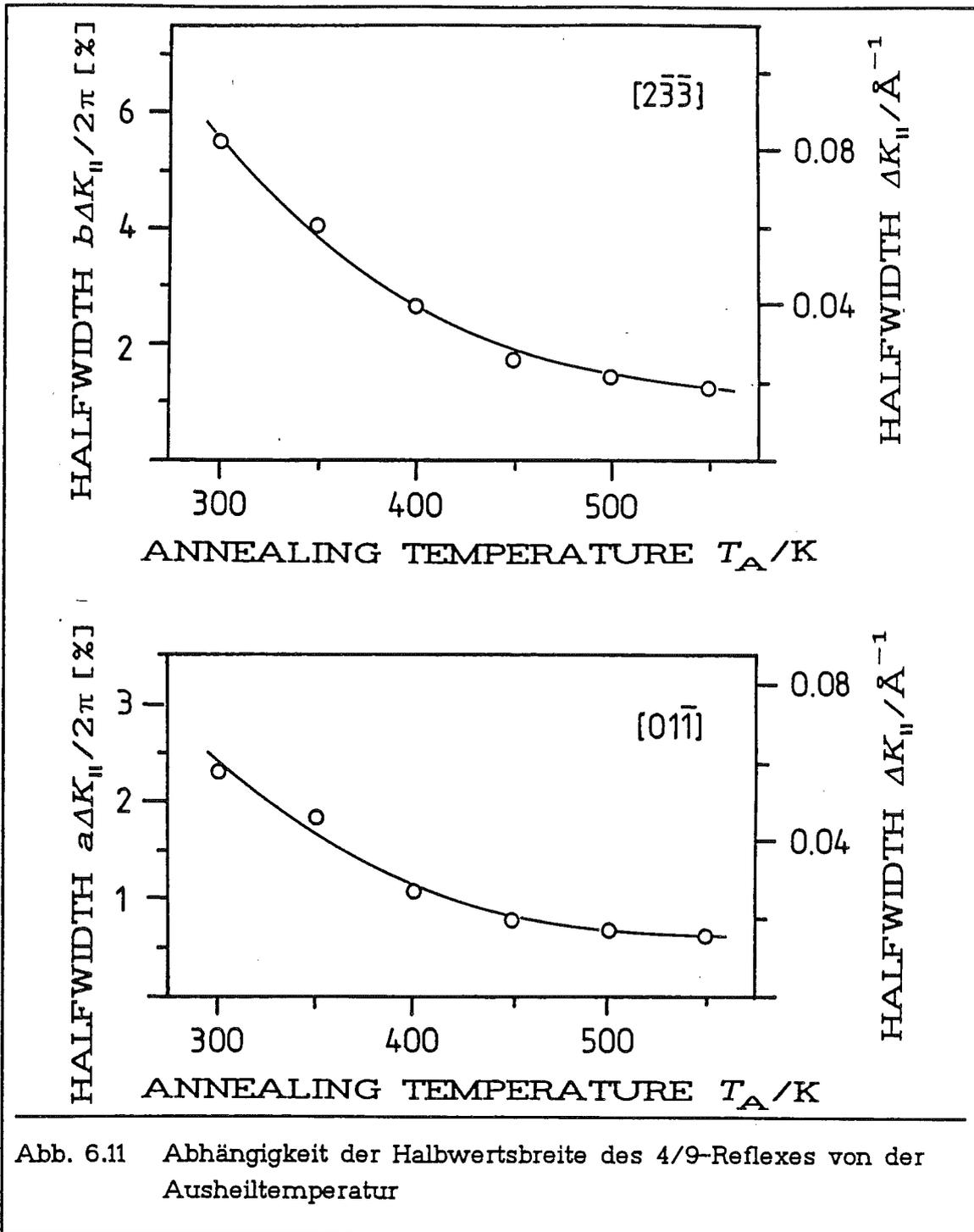


Abb. 6.11 Abhängigkeit der Halbwertsbreite des 4/9-Reflexes von der Ausheiltemperatur

Aus der aufgedampften Pb-Menge und der gemessenen Periodizität der Pb-Schicht (9-fache Periodizität in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung, 4-fache Periodizität in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung) kann man die Anzahl der Pb-Atome in der Einheitszelle der Überstruktur bestimmen. Auf der Fläche von 12 primitiven Cu(311)-Einheitszellen befinden sich 13 Pb-Atome. Verglichen mit der Pb(111)-Fläche ist diese Schicht nicht nur in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung komprimiert, wie die Reihenstruktur, sondern auch in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung. Die Kompression in dieser Richtung be-

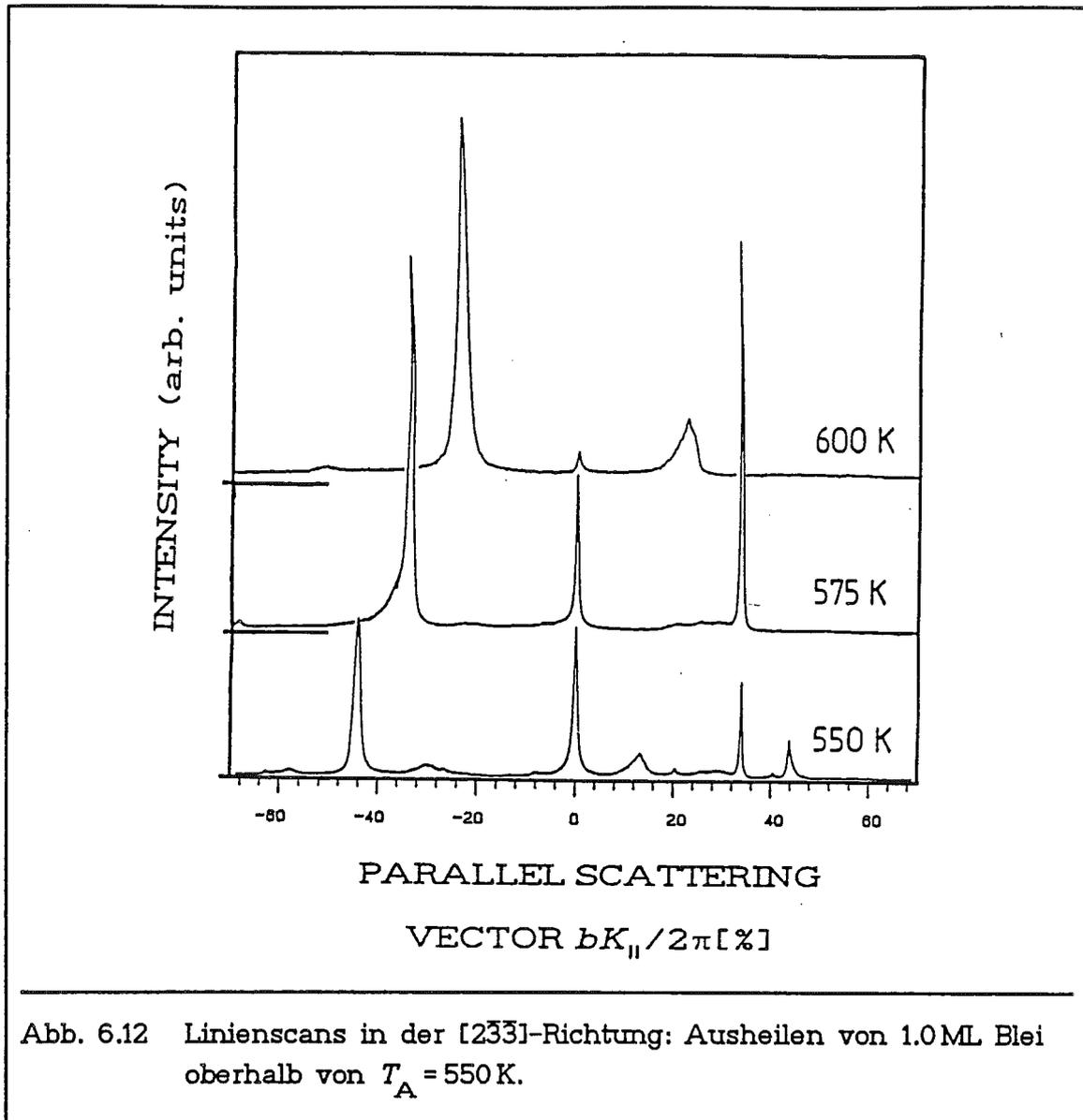


Abb. 6.12 Linienscans in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung: Ausheilen von 1.0 ML Blei oberhalb von  $T_A = 550$  K.

trägt 3.4%. Durch die Welligkeit des Substrats ist der Pb-Abstand aber nicht so stark verringert (vgl. auch Abb. 6.14).

Das Ausheilverhalten dieser Schicht wurde eingehend am  $4/9$ -Reflex untersucht. Sein Profil zeigt keine Energieabhängigkeit, so daß auch hier Stufen als Defekte ausgeschlossen werden können. In Abb. 6.11 ist die Auswirkung des Temperns (jeweils 10 Minuten bei der angegebenen Annealing-Temperatur  $T_A$ ) auf die Halbwertsbreite dieses Reflexes bei  $E=204$ eV dargestellt. Deutlich kann man beobachten, wie die dichtgepackte Pb-Schicht ausheilt. Zusätzlich verschwindet die Anisotropie der Domänen. Bei der nicht ausgeheilten Schicht ist die Domänengröße in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung noch markant kleiner als in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung. Im Vergleich zur Reihenstruktur heilt die dichtgepackte Pb-Schicht auch in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung gut aus.

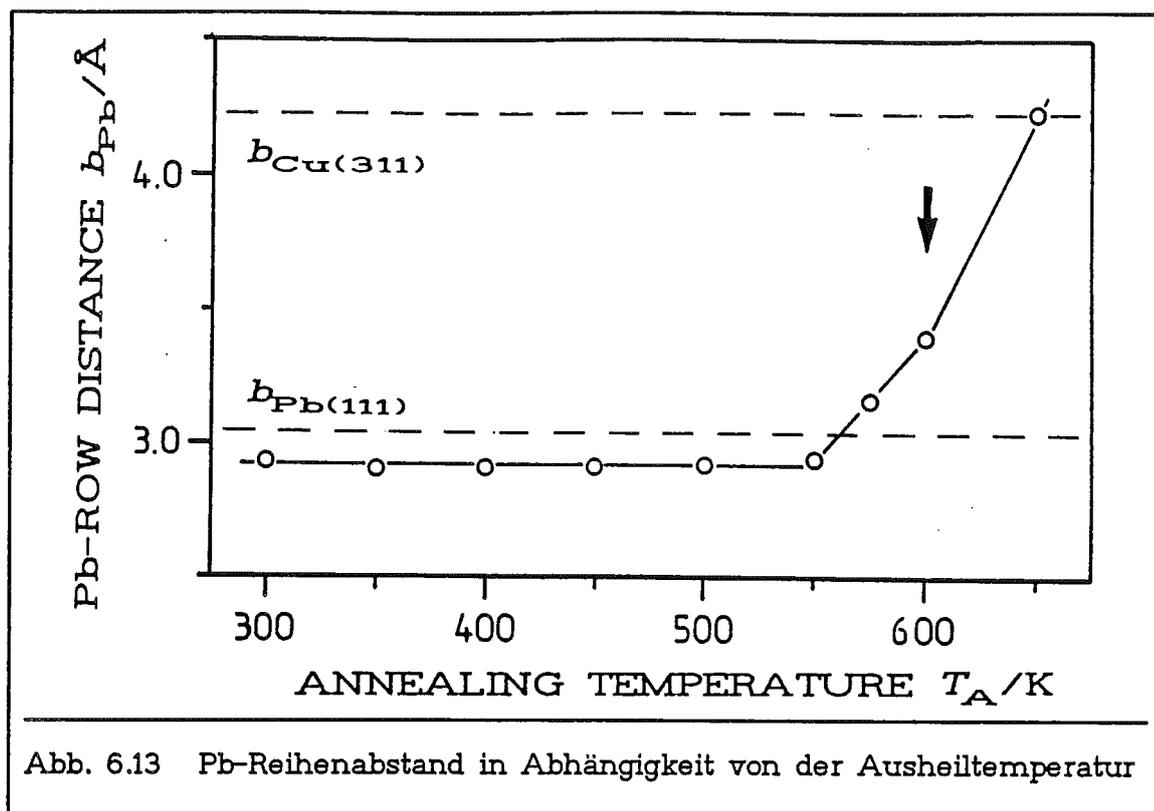


Abb. 6.13 Pb-Reihenabstand in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur

Heizt man die Pb-Schicht über  $T_A = 550$  K hinaus, so verschwindet die 9-fache Periodizität. Es lassen sich aber weiterhin starke Pb-Reflexe in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung beobachten, die aber näher am (00)-Reflex liegen (vgl. Abb. 6.12). Da keine weiteren starken Pb-Reflexe beobachtet werden, entstehen diese Reflexe offenbar durch Vielfachstreuung, indem der (10)-Pb-Reflex mit dem (01)-Cu-Reflex koppelt. In der eben beschriebenen 9-fachen Überstruktur entsprechen diesen Vielfachstreureflexen die besonders intensiven 4/9-Reflexe. Daher kann der Reihenabstand  $b_{Pb}$  aus der Reflexposition bestimmt werden. In Abb. 6.13 ist dessen Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur dargestellt. Zum Vergleich ist der Reihenabstand der Pb(111)-Fläche angegeben. Die Kompression der Pb-Schicht, die zunächst auftritt, wird durch das Tempern der Schicht aufgehoben, obwohl im AES noch keine Desorption von Pb-Atomen festgestellt werden kann. Nachdem der Kristall auf  $T_A = 650$  K für 10 Minuten geheizt wurde, beobachtet man mit LEED wieder die Reihenstruktur, d.h. daß der Pb-Reihenabstand sich wiederum vergrößert hat: die Pb-Zusatzreflexe auf der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Achse decken sich mit den Substratreflexen. Allerdings ist nun auch Blei desorbiert, wie man mit AES feststellen kann. Einfache Modelle für die während des Ausheilens beobachteten Strukturen der Pb-Schicht sind in Abb. 6.14 dargestellt.

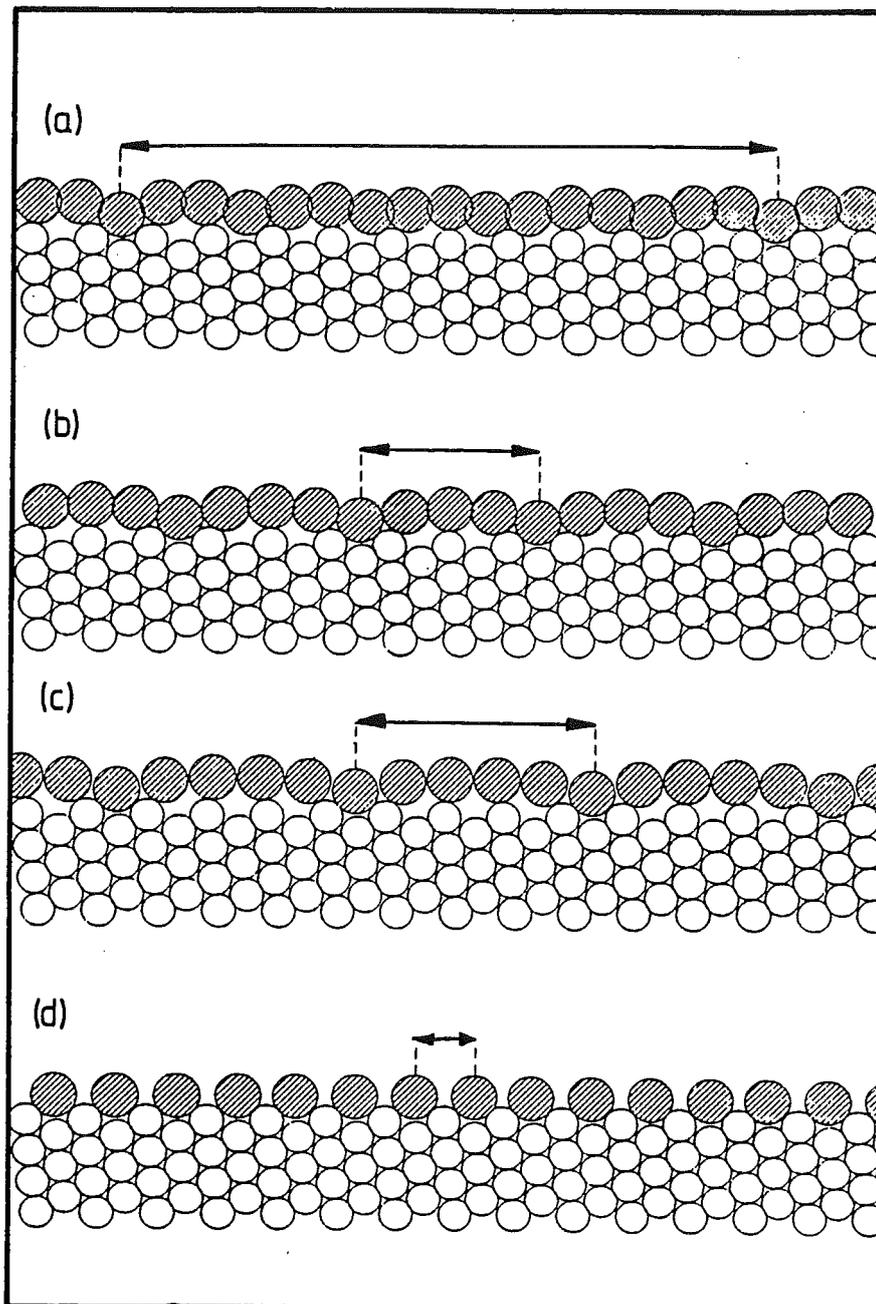


Abb. 6.14 Modelle von Pb-Schichten in verschiedenen Ausheilphasen

(a) 9-fache Reihenperiodizität ( $T_A \leq 550$  K)

(b) 3-fache Reihenperiodizität ( $T_A = 575$  K)

(c) 3-fache Reihenperiodizität ( $T_A = 600$  K)

(d) Pb-Reihenstruktur ( $T_A = 650$  K)

## 6.2 Wachstum von Pb/Cu(311) bei 600 K

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt wurde, ändert sich die Struktur der Pb-Schicht mit der Pb-Bedeckung. Diese Abhängigkeit wurde genauer an Pb-Schichten untersucht, die bei  $T_D = 600$  K erzeugt wurden. Auch diese Schichten konnten nur bei tiefen Temperaturen ( $T \approx 200$  K) gut charakterisiert werden, da sie bei zu hohen Temperaturen reversibel in eine ungeordnete Phase übergehen.

Für Pb-Bedeckungen  $\Theta_{Pb} < 0.5$  ML können im Beugungsbild keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden, aber die Intensität der Substratreflexe ist geschwächt. Daher bildet das Blei hier ein Gittergas [29]. Im Bereich  $0.5 \text{ ML} < \Theta_{Pb} < 0.85 \text{ ML}$  wächst das Blei in einer Reihenstruktur auf, während es für  $\Theta_{Pb} > 0.85 \text{ ML}$  eine dichtgepackte Struktur bildet. Diese beiden Strukturen werden weiter unten genauer diskutiert.

Die 0.5 ML-Pb-Schicht hat noch nicht dieselbe Überstruktur, wie die Reihenstruktur bei höheren Bedeckungen ausbildet: der (10)-Pb-Reflex war in die  $[0\bar{1}1]$ -Richtung, der (0 $\bar{1}$ )-Pb-Reflex in die  $[01\bar{1}]$ -Richtung verschoben. Außerdem besaßen beide Reflexe starke Ausläufer entgegen der Verschiebungsrichtung (vgl. Abb. 6.15). Daher sind bei dieser Bedeckung die Pb-Atome in den Reihen

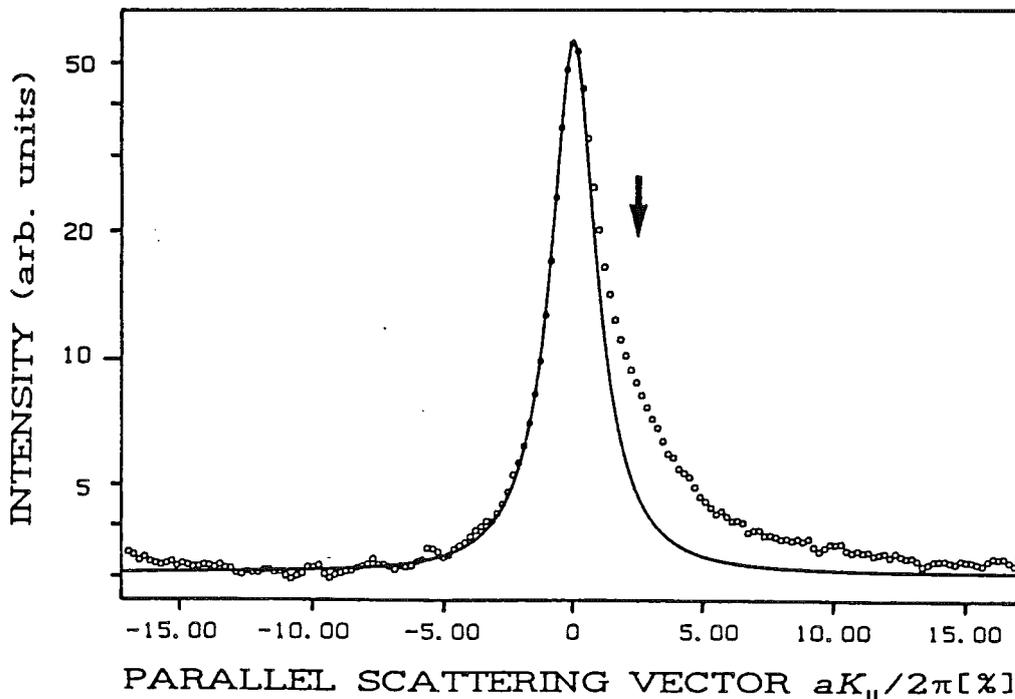


Abb. 6.15 Profil des Pb-(10)-Reflexes in  $[01\bar{1}]$ -Richtung bei  $\Theta_{Pb} = 0.5$  ML

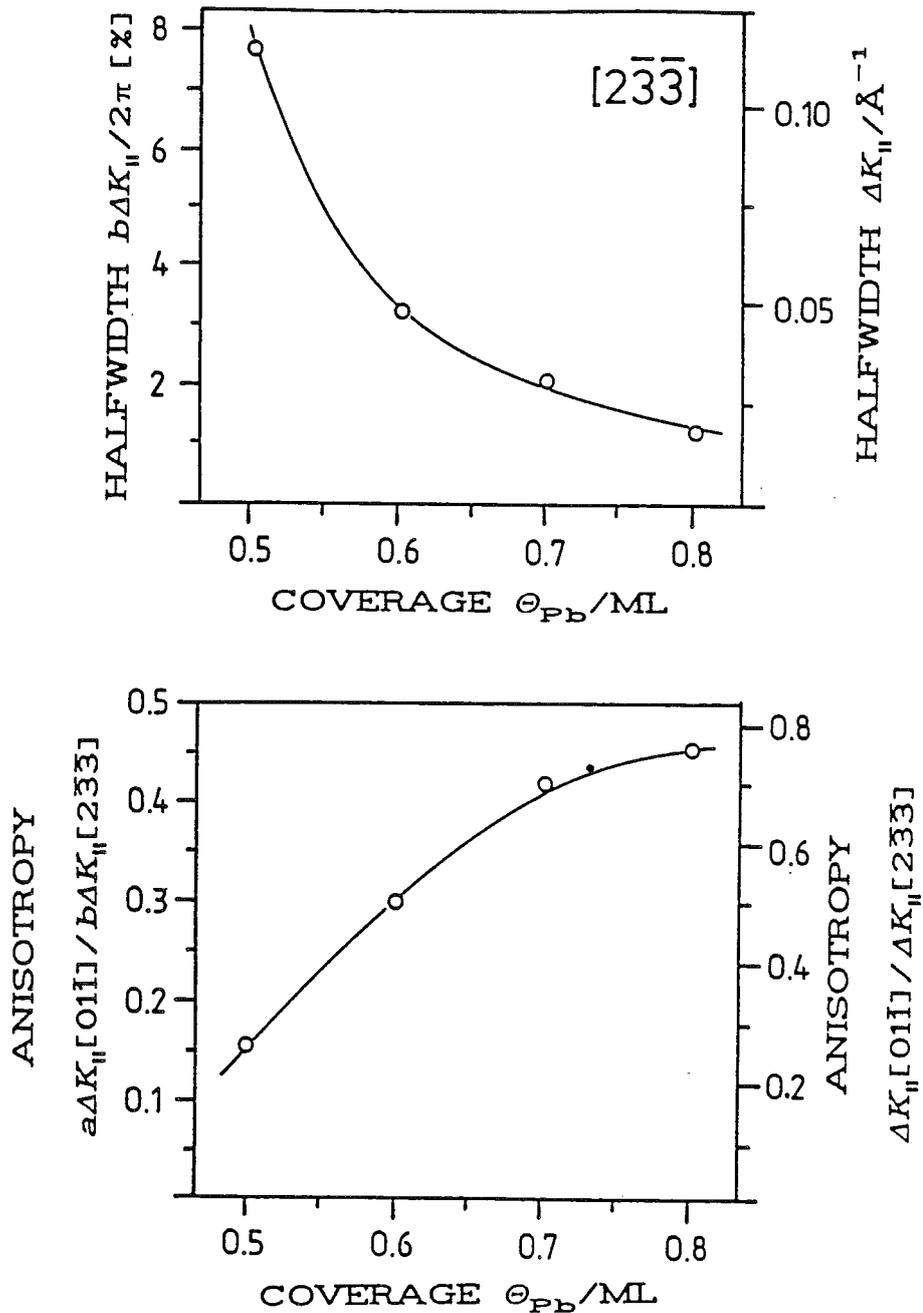


Abb. 6.16 Bedeckungsabhängigkeit des Pb-(10)-Reflexes ( $T_D = 600\text{ K}$ ):  
Halbwertsbreite in  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung und Anisotropie.

noch nicht so stark komprimiert wie in der kommensurablen Reihenstruktur. Zusätzlich sind die Pb-Reflexe stark verbreitert.

Die Überstrukturreflexe waren bei den Schichten mit kleinerer Bedeckung weitaus stärker in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung verbreitert, so daß die Struktur haupt-

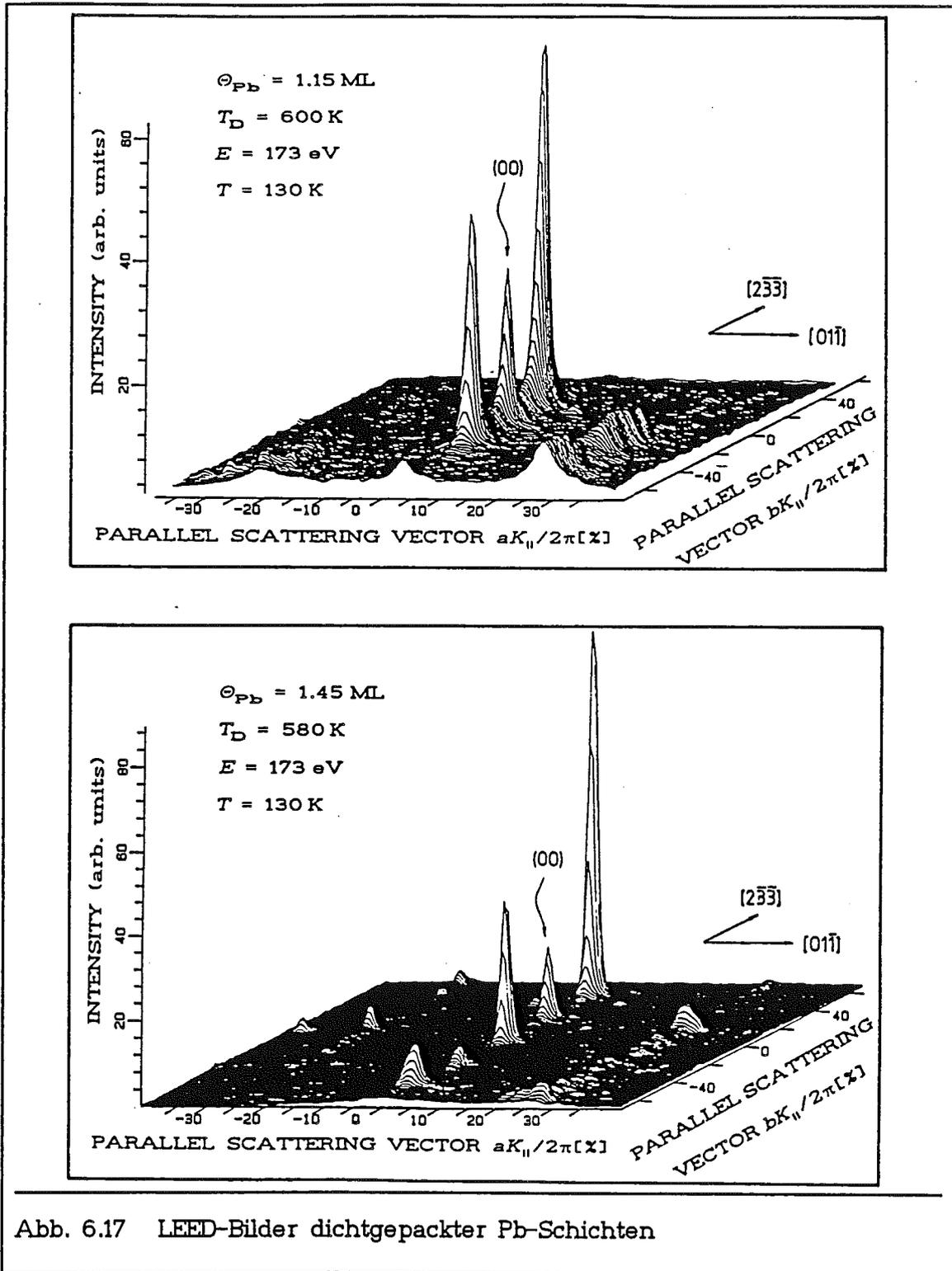


Abb. 6.17 LEED-Bilder dichtgepackter Pb-Schichten

sächlich durch viele Defekte in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung gestört wurde. Erst wenn noch mehr Blei adsorbiert ist, wird die Reihenstruktur stabilisiert und geht in die geordnete kommensurable Struktur über. Die Abb. 6.16 zeigt, daß schon bei  $\Theta_{Pb} = 0.6 \text{ ML}$  die Halbwertsbreite des  $Pb(10)$ -Reflexes wesentlich verringert ist. Parallel hierzu nimmt auch die Anisotropie der Reflexe ab.

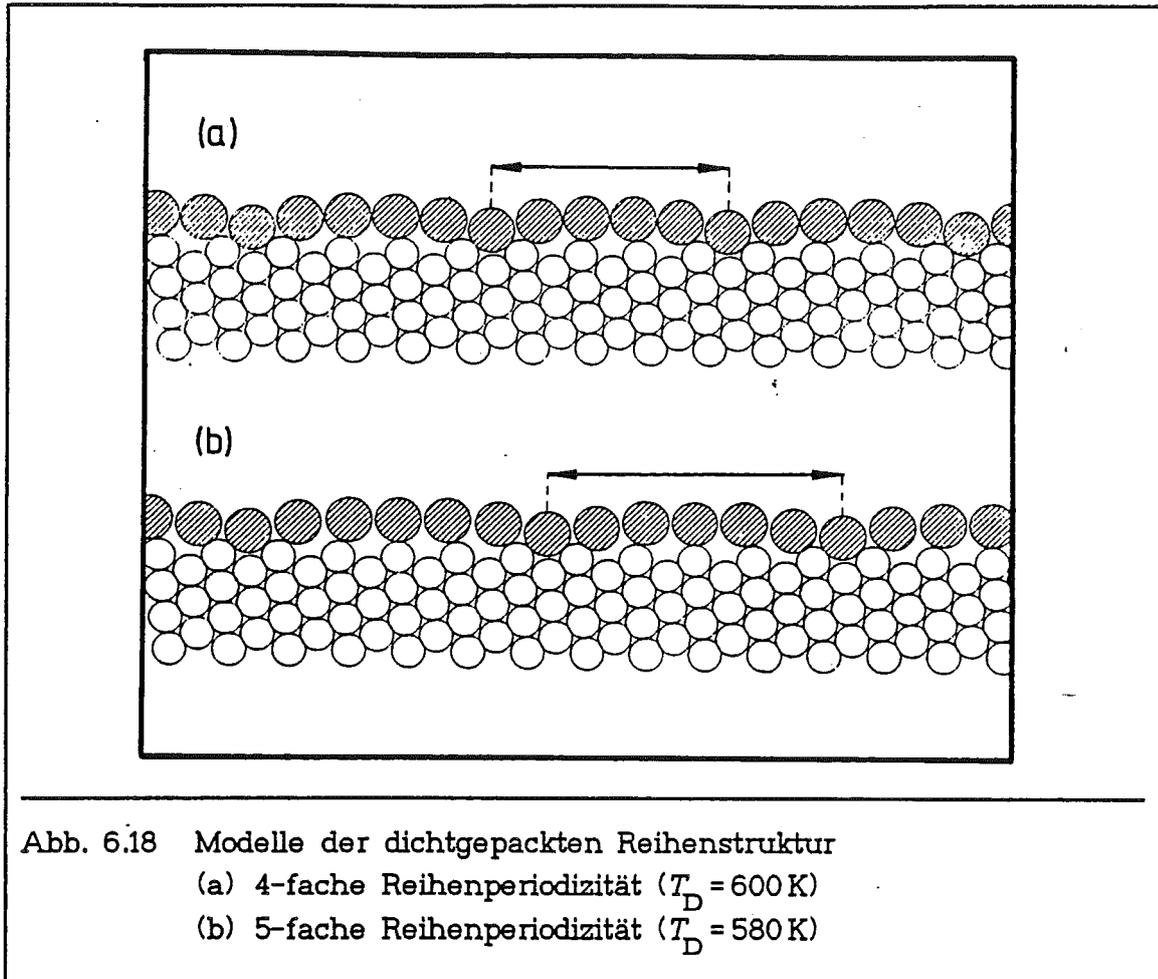
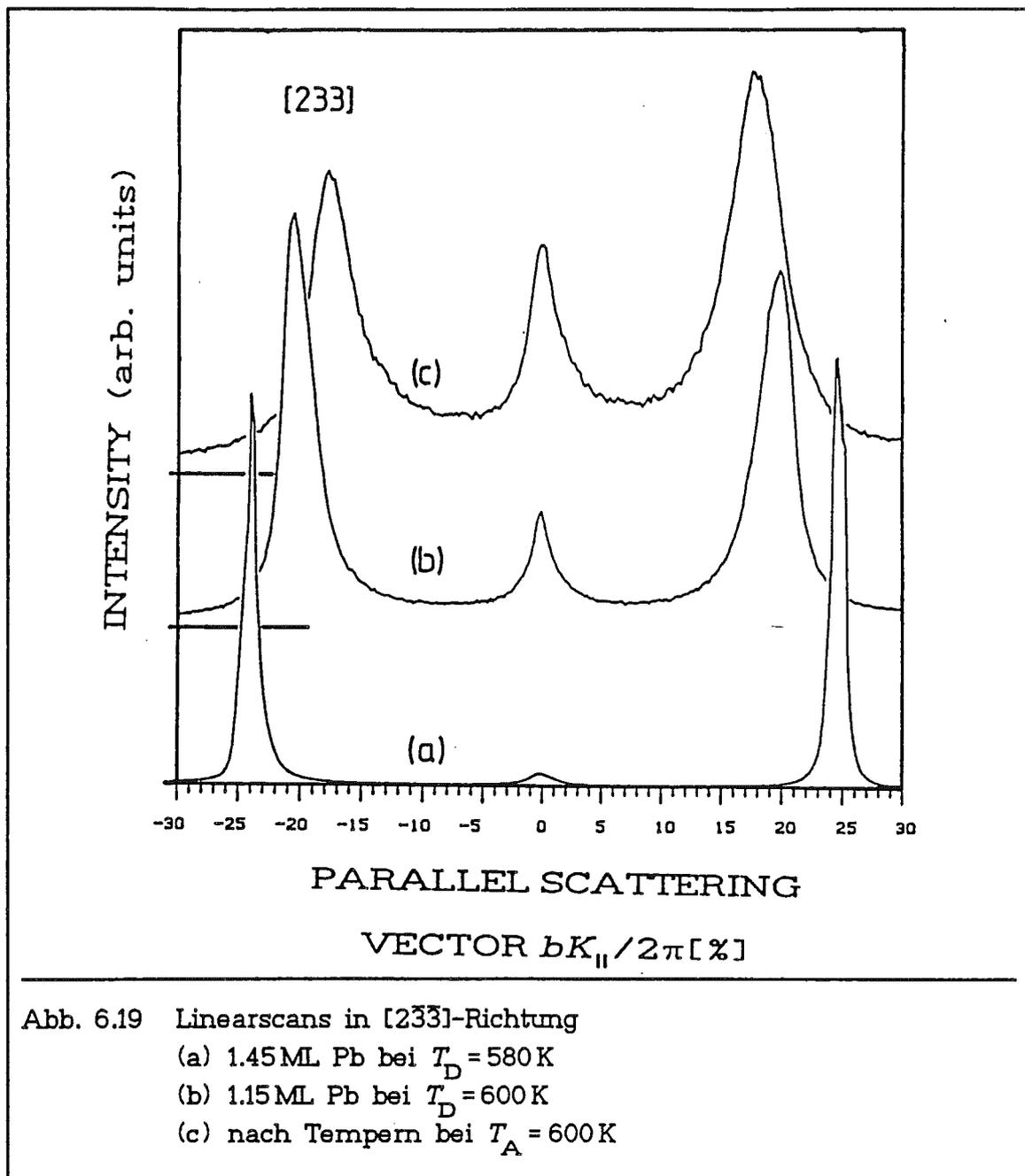


Abb. 6.18 Modelle der dichtgepackten Reihenstruktur  
(a) 4-fache Reihenperiodizität ( $T_D = 600$  K)  
(b) 5-fache Reihenperiodizität ( $T_D = 580$  K)

Aus der Analyse des Ausheilprozesses einer bei  $T_D = 300$  K erzeugten dichtgepackten Pb-Schicht (vgl. Abschnitt 6.1) wäre zu erwarten gewesen, daß eine bei  $T_D = 600$  K gewachsene Pb-Schicht in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung die 4-fache Periodizität des Cu(311)-Substrats aufweist. Aber die beobachteten starken Pb-Reflexe befanden sich nicht auf den  $1/4$ -Positionen, sondern waren weiter zum (00)-Reflex hin verschoben. Aus ihrer Position läßt sich auf eine 5-fache Periodizität in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung schließen. Erst nachdem die Substrattemperatur beim Aufdampfen auf  $T_D = 580$  K gesenkt wurde, konnte auch die 4-fache Reihenstruktur wieder erzeugt werden. Beide Strukturen unterscheiden sich aber nicht nur in ihrer Periodizität. Wie in Abb. 6.17 zu sehen ist, kann man bei der 4-fachen Überstruktur neben den nächsten Nachbarreflexen auf der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Achse auch weitere Überstrukturreflexe erkennen. Dieses ist bei der 5-fachen Überstruktur nicht der Fall. Außer diesen starken Reflexen können bei beiden Strukturen im Beugungsbild nur schwache diffuse Intensitäten parallel zur  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Achse bei Streuvektoren mit  $aK_{||}[01\bar{1}] = \pm\pi/4$  beobachtet werden. Daher ist die Ordnung der Pb-Reihen zueinander nicht besonders gut. Ein Modell beider Reihenperiodizität ist in Abb. 6.18 dargestellt.



Höhere Bedeckungen als die, deren Untersuchung eben dargestellt wurde, ließen sich für eine Substrattemperatur von  $T_D = 600$  K beim Aufdampfen nicht erzeugen. Nachdem versucht wurde, noch mehr Blei bei dieser Substrattemperatur aufzudampfen, konnte man stattdessen beobachten, daß die Pb-Reflexe zum (00)-Reflex hin verschoben waren (vgl. Abb. 6.19). Daher hatte sich bei diesen Aufdampfversuchen durch die erhöhte Substrattemperatur der Reihenabstand  $b_{Pb}$  in der Pb-Schicht vergrößert. Da im AES keine Abnahme des Pb-Signals beobachtet werden konnte, diffundierte offensichtlich etwas Blei aus der dichtgepackten Schicht heraus, desorbierte aber noch nicht. Die Halbwertsbreite war bei den so thermisch behandelten Pb-Schichten in der  $[2\bar{3}3]$ -Richtung erhöht, die Domänengröße der Überstruktur also verringert.

### 6.3 Thermisches Verhalten der Pb-Reihenstruktur

Wie schon in den vorangegangenen Abschnitten erwähnt wurde, konnte die Reihenstruktur nur bei tiefen Temperaturen ( $T \approx 200\text{K}$ ) beobachtet werden. Zwar war dieses Verhalten für die bei  $T_D = 300\text{K}$  gewachsene, nicht ausgeheilte Pb-Schicht verständlich, doch auch nachdem die Schicht gut ausgeheilt war, konnte man bei höheren Temperaturen nur ein sehr schwaches Beugungsbild beobachten, da die Reflexe gegenüber niedrigen Temperaturen stark verbreitert waren. Nach dem Abkühlen der Probe waren die Reflexe aber wieder scharf. Dasselbe Phänomen wurde auch an den bei  $T_D = 600\text{K}$  erzeugten Schichten beobachtet. Also durchläuft die Pb-Reihenstruktur einen reversiblen Ordnungs-Unordnungs-Phasentübergang. Im folgenden sollen die Untersuchungen dieses Phasentüberganges dargestellt werden.

Das thermische Verhalten wurde an denen bei  $T_D = 600\text{K}$  erzeugten Pb-Schichten untersucht, weil zum einen die Komplikationen, die mit dem Ausheilen der Schicht zusammenhängen, vermieden werden, und zum anderen, weil die Schichten von möglichst guter Qualität sein sollten. Damit die Beugungsreflexe möglichst gering durch die thermische Vibration der Pb-Atome beeinflusst wurden, wurden die Profilmessungen am (10)-Pb-Reflex bei  $E = 107\text{eV}$  durchgeführt. Bei niedrigeren Energien konnte die Pb-Struktur nicht mehr beobachtet werden. Das thermische Verhalten der Pb-Reihenstrukturen ( $0.5\text{ML} \leq \Theta_{\text{Pb}} < 0.85\text{ML}$ ) konnte im Temperaturbereich  $150\text{K} < T < 450\text{K}$  gut verfolgt werden. Bei höheren Temperaturen waren die Reflexe zu schwach, so daß man sie nicht mehr von dem thermischen Untergrund trennen konnte. Am Beispiel einer  $0.8\text{ML}$  starken Pb-Schicht sollen hier die Auswirkungen des thermischen Verhaltens der Pb-Schicht auf das Reflexprofil ausführlich dargestellt werden.

In Abb. 6.20 ist zu sehen, daß die Peak-Intensität  $I_0(T)$  der Substratreflexe dem normalen Debye-Waller-Verhalten folgen, sie also nur durch atomare Schwingungen geschwächt werden. Dagegen kann man diese exponentielle Abnahme der Peak-Intensität bei dem (10)-Pb-Überstrukturreflex nur unterhalb von  $T = 305\text{K}$  beobachten, während die Intensität oberhalb dieser kritischen Temperatur  $T_M$  viel stärker abfällt. Aus diesem Vergleich geht schon hervor, daß der starke Abfall des (10)-Pb-Reflexes nicht durch Anomalien im Phononenspektrum hervorgerufen werden kann, denn diese müßten sich auf alle Reflexe auswirken. Stattdessen müssen thermisch Defekte in der Pb-Schicht erzeugt worden sein. Daß die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  für die höher indizierten Reflexe abnimmt, deutet darauf hin, daß die laterale Schwingungsamplitude der Pb-Atome größer ist als die Schwingungsamplitude senkrecht zur Oberfläche (vgl. Kapitel 2.5).

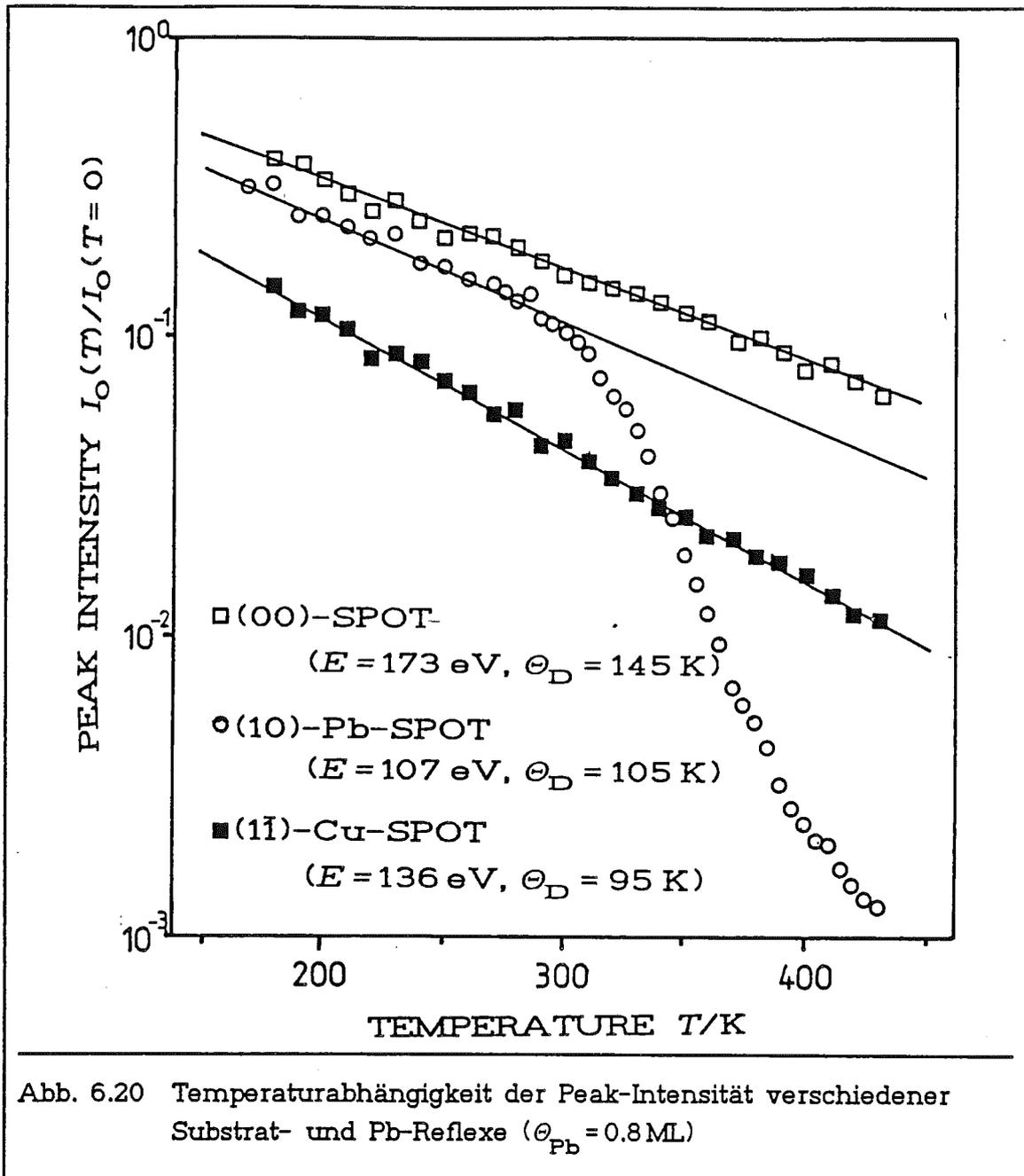


Abb. 6.21 zeigt den (10)-Pb-Reflex bei  $E=107 \text{ eV}$  für Temperaturen oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur  $T_M$ . Deutlich kann man erkennen, daß der Reflex stark verbreitert ist. Dieses ist die Ursache dafür, daß die Peak-Intensität  $I_0(T)$  oberhalb der kritischen Temperatur nicht mehr dem Debye-Waller-Verhalten folgt. Der Reflex ist in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung sehr viel stärker verbreitert als in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung. Also werden in dieser Richtung besonders leicht Defekte thermisch erzeugt. Um dieses genauer zu untersuchen, wurden Linearscans in den beiden kristallographischen Richtungen aufgenommen und analysiert.

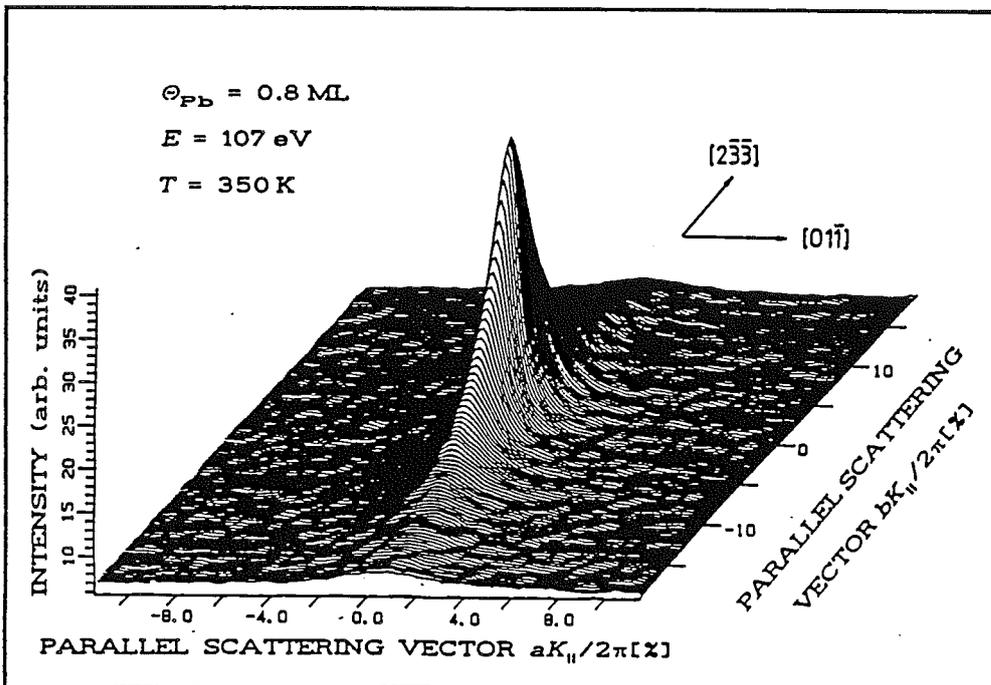
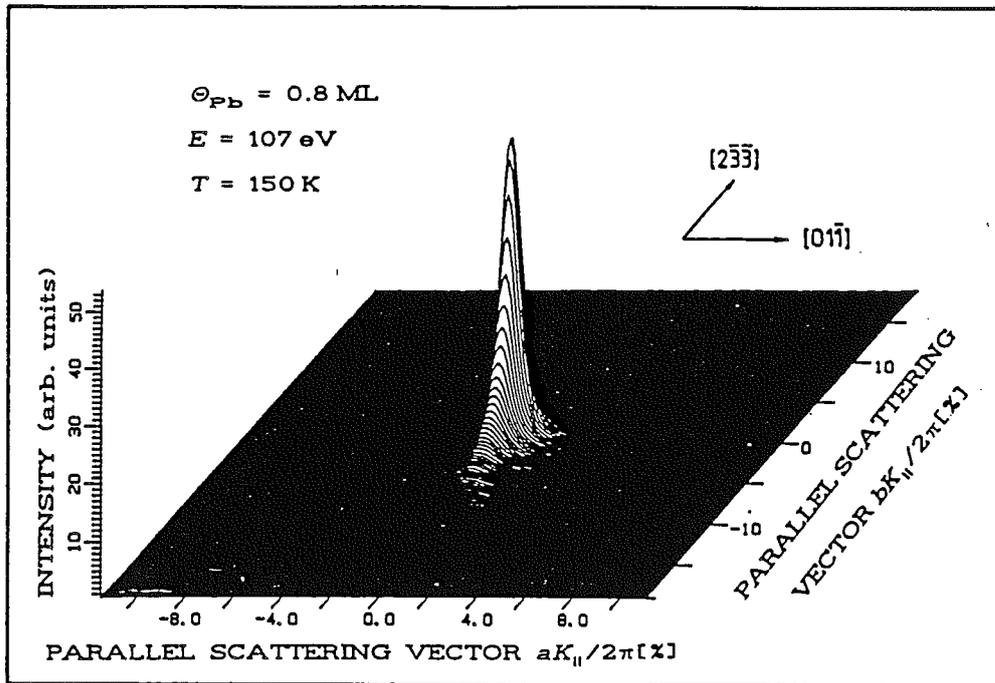


Abb. 6.21 Thermische Verbreiterung des Pb-(10)-Reflexes ( $\Theta_{Pb} = 0.8 \text{ ML}$ )

Die Reflexanalyse kann unabhängig vom Debye-Waller-Faktor durchgeführt werden, wenn man nur das Reflexprofil auswertet, d.h. den temperaturabhängigen Gitterfaktor, der durch

$$G(\mathbf{K}, T) = X_0(T) \gamma(\mathbf{K}, T) \quad (6.3)$$

mit der Normierung

$$\gamma(\mathbf{0}, T) = 1$$

dargestellt werden kann (vgl. auch Kapitel 3.2).

Die Temperaturabhängigkeit des Gitterfaktors ist in Abb. 6.22 dargestellt. Die Amplitude  $X_0(T)$  ist für tiefe Temperaturen konstant, wird aber oberhalb der kritischen Temperatur  $T_M = 305\text{ K}$  sehr schnell schwächer. Hierdurch wird die kritische Temperatur definiert. Parallel hierzu nimmt die Halbwertsbreite des Reflexes in beiden kristallographischen Richtungen zu. Allerdings steigt sie in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung sehr viel schneller an als in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung. Zum Vergleich ist auch die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite des  $(00)$ -Reflexes dargestellt. Sie bleibt unabhängig von der Temperatur konstant. Das gleiche Verhalten zeigt auch der hier nicht dargestellte  $(1\bar{1})$ -Reflex. So ist auch hier sichergestellt, daß durch die thermischen Fluktuationen Versetzungen in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung hervorgerufen werden (vgl. Abschnitt 6.1). Deutlich ist ebenfalls aus der Anisotropie der Reflexe zu sehen, daß durch Temperaturerhöhung in erster Linie die Domänengröße in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung vermindert wird.

Eine Analyse des kritischen Verhaltens ist ebenfalls in Abb. 6.22 dargestellt. Der Verlauf von Halbwertsbreite und Amplitude des Gitterfaktors läßt sich gut mit einer exponentiellen Abhängigkeit der Korrelationslänge  $\xi$  von der reduzierten Temperatur  $\tau$

$$\xi(T) \sim \exp[B/\sqrt{\tau}] , \quad (3.10)$$

erklären, die für das Schmelzen der Schicht durch Versetzungen vorausgesagt wird (vgl. Kapitel 3.2). Ein Fit der Daten an ein Potenzgesetz

$$\xi(T) \sim |\tau|^{-\nu} \quad (3.11)$$

ergibt einen kritischen Exponenten von  $\nu=2$ , während der maximal zulässige kritische Exponent für einen zweidimensionalen Phasentübergang  $\nu_{\max}=1$  die Daten nicht beschreibt. Das Potenzgesetz mit  $\nu=2$  läßt sich im untersuchten Temperaturbereich praktisch nicht von dem Exponentialgesetz unterscheiden.

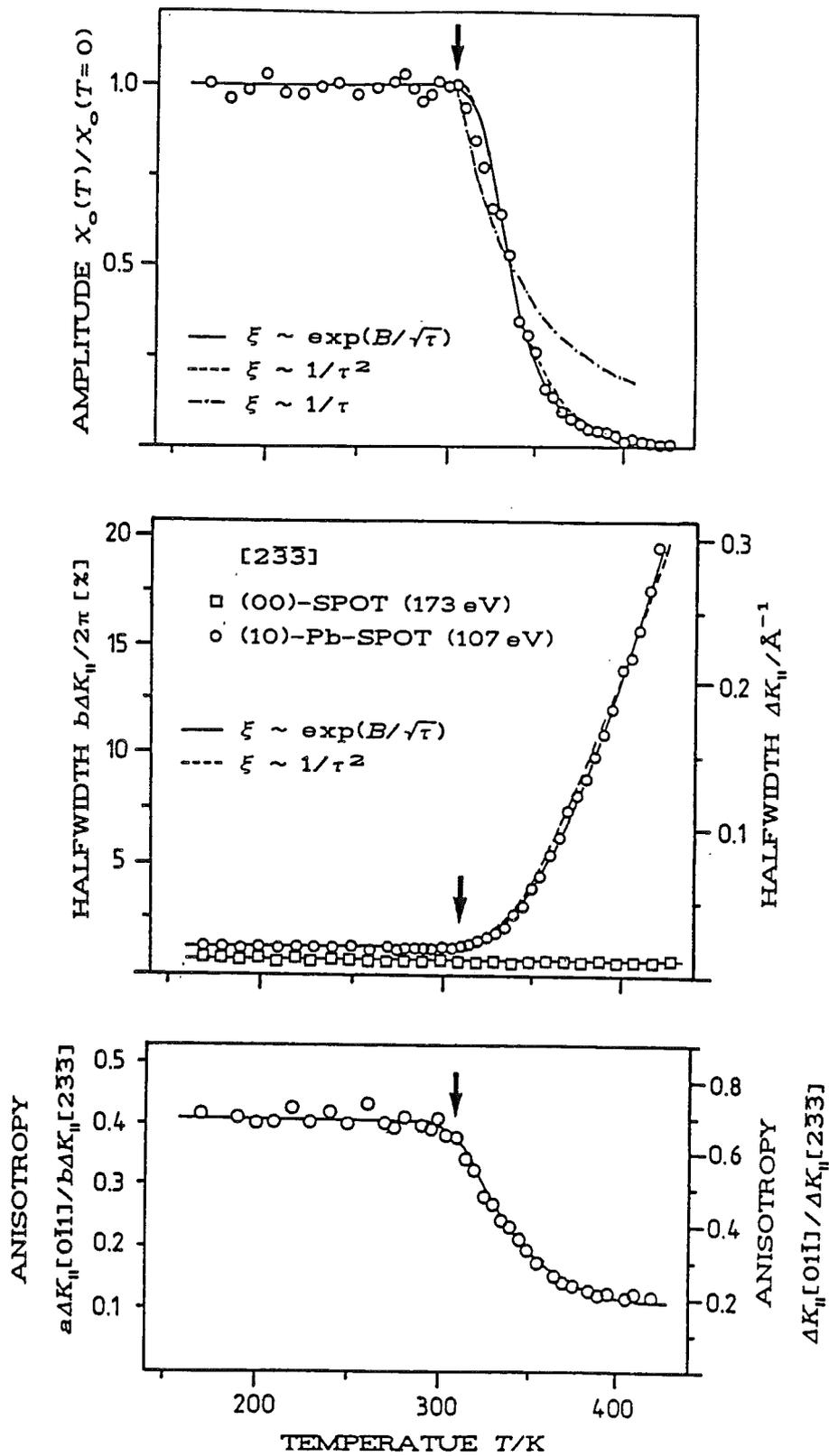
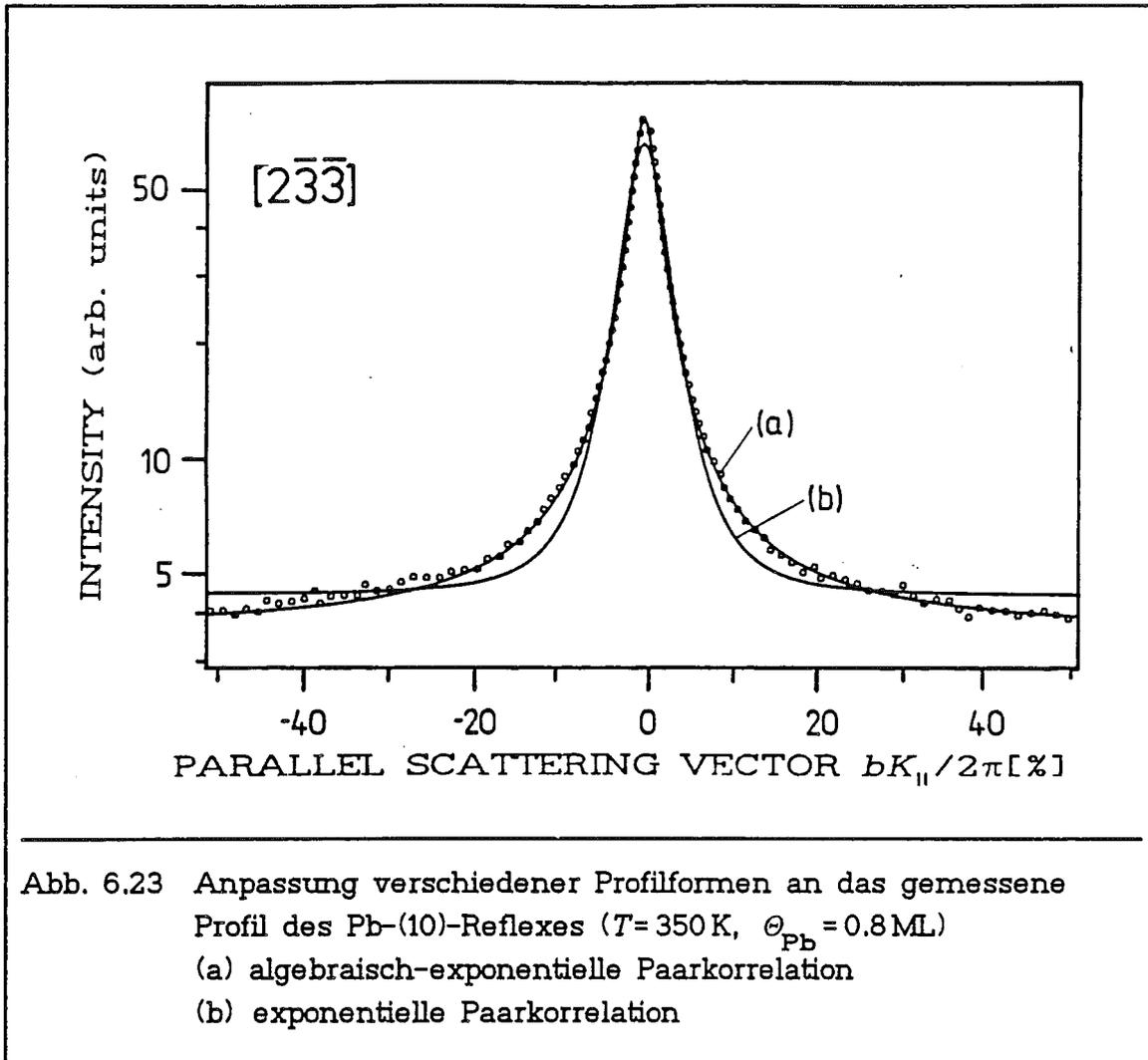


Abb. 6.22 Profilanalyse des Pb-(10)-Reflexes ( $\Theta_{\text{Pb}} = 0.8 \text{ ML}$ )



Aus dem Profil des (10)-Pb-Reflexes kann man schließen, daß die Paarkorrelation  $C(\rho)$  nicht durch einen exponentiellen Verlauf charakterisiert wird. Erst wenn man einen algebraisch-exponentiellen Verlauf

$$C(\rho) = \rho^\eta e^{-\rho/\xi} \quad (6.4)$$

zuläßt [56], kann man das Profil genau wiedergeben (vgl. Abb 6.22). In gewisser Weise ist die so beschriebene Ordnung der Pb-Schicht eine Mischung aus floating-solid und Flüssigkeit, die durch eine algebraische bzw. eine exponentielle Paarkorrelation charakterisiert werden (vgl. Kapitel 3.3). Die Temperaturabhängigkeit beider Parameter ist in Abb. 6.24 dargestellt. Die Korrelationslänge  $\xi$  ist unterhalb der kritischen Temperatur  $T_M$  unabhängig von der Temperatur, nimmt aber für  $T > T_M$  schnell ab. Dagegen steigt der Exponent  $\eta$  unterhalb der kritischen Temperatur  $T_M$  linear mit der Temperatur an, weicht aber oberhalb der kritischen Temperatur hiervon ab.

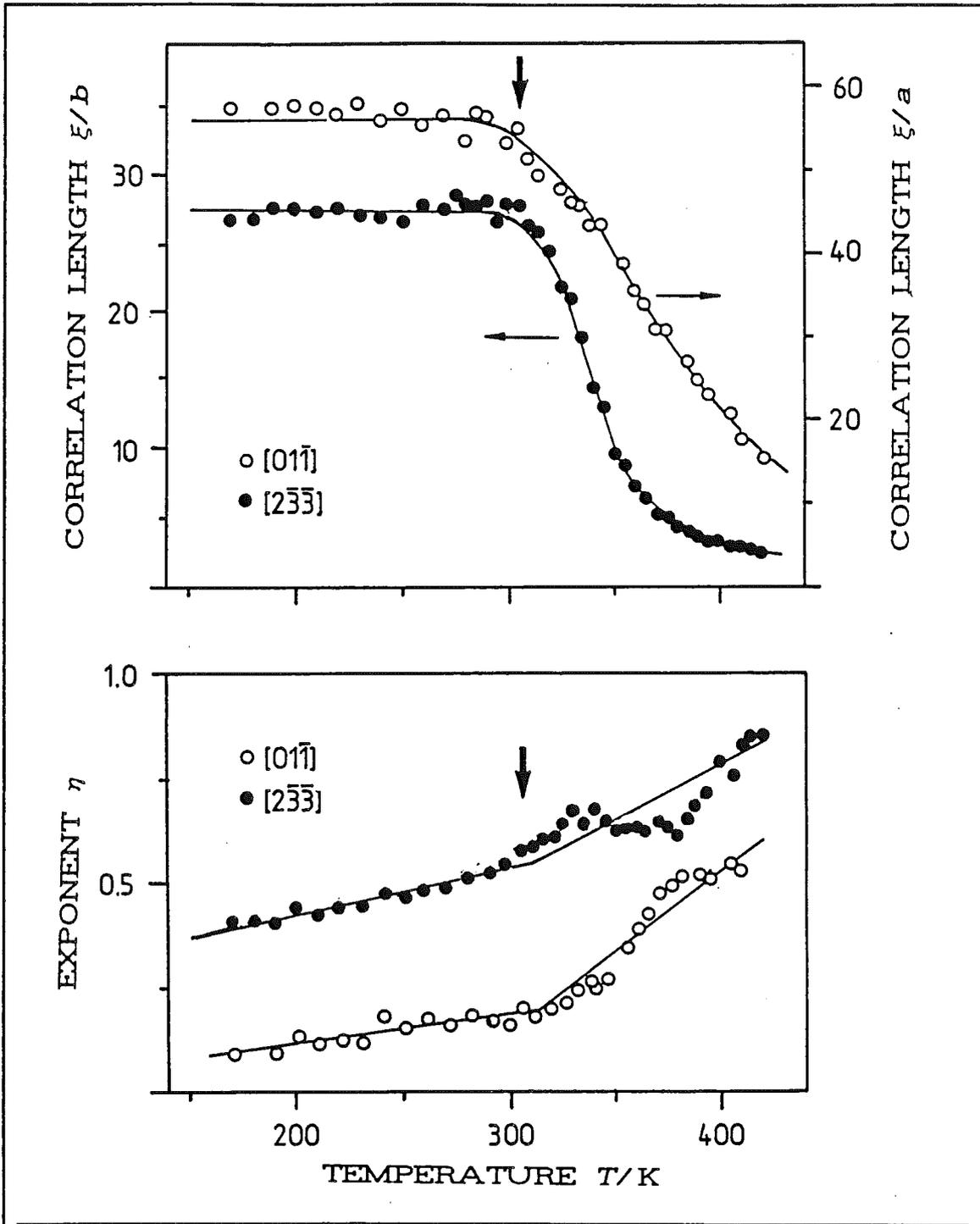
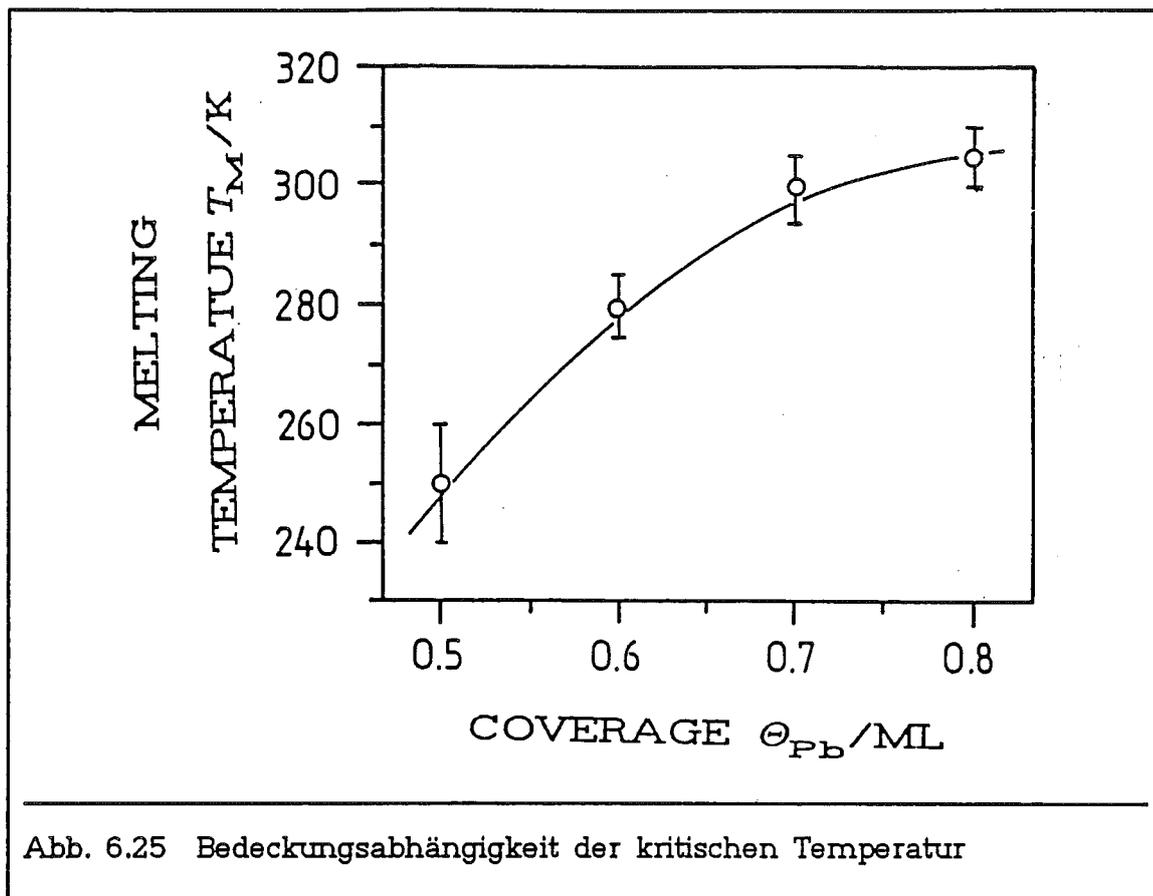


Abb. 6.24 Temperaturabhängigkeit der Parameter der algebraisch-exponentiellen Paarkorrelation ( $\Theta_{Pb} = 0.8ML$ )

Diese eben am Beispiel einer Pb-Bedeckung von  $\Theta_{Pb} = 0.8ML$  dargestellte Reflexprofilanalyse wurde für verschiedene Bedeckungen durchgeführt, bei denen die Pb-Schicht die Reihenstruktur ausbildet. Qualitativ zeigen sie alle das gleiche Verhalten: oberhalb der kritischen Temperatur  $T_M$  nimmt die Peak-Intensität



$I_o(T)$  stärker ab als durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben werden kann. Parallel dazu steigt die Halbwertsbreite des Pb-Reflexes. Besonders stark ist immer die Verbreiterung in der  $[2\bar{3}3]$ -Richtung; in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung ist die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite weitaus schwächer. Aus Abb. 6.25 ist zu sehen, daß die kritische Temperatur  $T_M$  mit der Bedeckung ansteigt. Oberhalb von  $\theta_{Pb} = 0.8 ML$  kann keine Reihenstruktur hergestellt werden; dort wächst die Pb-Schicht in einer dichtgepackten Schicht, deren thermisches Verhalten im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

#### 6.4 Thermisches Verhalten der dichtgepackten Pb-Schicht

Um das thermische Verhalten der dichtgepackten Pb-Schichten zu untersuchen, wurden aus den gleichen Gründen wie bei der Untersuchung der Pb-Reihenstruktur (möglichst perfekt aufgewachsene Schicht, keine zusätzlichen Effekte durch das Ausheilen der Schicht) auch diese Pb-Schichten bei einer Substrattemperatur von  $T = 600 K$  aufgedampft. Die LEED-Experimente zum thermischen Verhalten der dichtgepackten Pb-Schichten wurden bei  $E = 204 eV$  durchgeführt.

Bei dieser hohen Energie ist zwar der Einfluß der thermischen atomaren Schwingungen stärker als bei niedrigen Elektronenenergien, aber bei dieser Streubedingung war die Intensität der Pb-Reflexe extrem stark, so daß sie um ein Vielfaches intensiver waren als die Substratreflexe. Solch eine hohe Intensität der Pb-Reflexe konnte bei der Reihenstruktur nie beobachtet werden. Alle untersuchten dichtgepackten Pb-Schichten durchliefen ebenfalls einen reversiblen Ordnungs-Unordnungs-Phasentübergang. Die Analyse soll hier genauer am Beispiel einer 1.15 ML-Schicht dargestellt werden. Das kritische Verhalten dieser Schicht unterscheidet sich nicht von dem bei einer Pb-Bedeckung von  $\Theta_{\text{Pb}} = 0.95 \text{ ML}$ , obwohl die Bedeckung beider Schichten mit AES deutlich unterschieden werden konnte.

In Abb. 6.26 kann man neben dem intensiven Pb-Reflex den (00)-Reflex nicht mehr erkennen (seine Position ist durch den Pfeil gekennzeichnet). Während der Pb-Reflex bei tiefen Temperaturen noch sehr viel stärker als der (00)-Reflex ist, nimmt seine Intensität bei höheren Temperaturen drastischer ab als die des (00)-Reflexes, so daß der (00)-Reflex im Vergleich wieder gut sichtbar wird (vgl. Abb. 6.24 bei  $T = 400 \text{ K}$ ). Parallel hierzu wird der Pb-Reflex bei hohen Substrattemperaturen deutlich breiter.

Die Temperaturabhängigkeit der Peak-Intensität  $I_{\text{O}}(T)$  ist in Abb. 6.27 dargestellt. Der Pb-Reflex folgt nur bei tiefen Temperaturen dem Verhalten, das durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben wird, weicht aber oberhalb der kritischen Temperatur  $T_{\text{M}} = 340 \text{ K}$  davon ab, weil er durch thermisch erzeugte Defekte in der Pb-Schicht verbreitert ist. Die Debye-Temperatur ist für diese dichtgepackte Schicht mit  $\Theta_{\text{D}} = 125 \text{ K}$  deutlich höher als bei der Reihenstruktur; die Schwingungsamplitude der Pb-Atome ist also reduziert. Da die Reflexposition bei beiden Strukturen unterschiedlich ist, wird zwar in beiden Experimenten die Schwingung der Pb-Atome in unterschiedliche Richtungen gemessen, aber im wesentlichen geht in den Debye-Waller-Faktor bei den hier untersuchten Reflexen nur die Schwingung der Atome senkrecht zur Oberfläche ein, denn die hier verwendeten Streuvektoren sind nur um einen Winkel von  $5.1^\circ$  bei der Reihenstruktur und um  $1.2^\circ$  bei der dichtgepackten Schicht aus der Flächennormalen gedreht.

Schon in Abb. 6.26 ist neben der schwächer werdenden Intensität des Pb-Reflexes zu sehen, daß das Profil des Reflexes mit wachsender Temperatur verbreitert ist. Um diese Verbreiterung genauer zu untersuchen, wurden wiederum Linear-scans in den kristallographischen Richtungen aufgenommen und mit dem im vorangegangenen Abschnitt 6.3 vorgestellten Verfahren analysiert. Diese Analyse ist in Abb. 6.28 dargestellt. Die Amplitude  $X_{\text{O}}(T)$  des Gitterfaktors (vgl. die Definition in Gl. (6.3)) ist für tiefe Temperaturen konstant, fällt aber oberhalb der kritischen Temperatur  $T_{\text{M}} = 340 \text{ K}$  schnell mit steigender Temperatur ab (Bestimmung der kritischen Temperatur). Die Halbwertsbreite des Pb-Reflexes wächst oberhalb der kritischen Temperatur

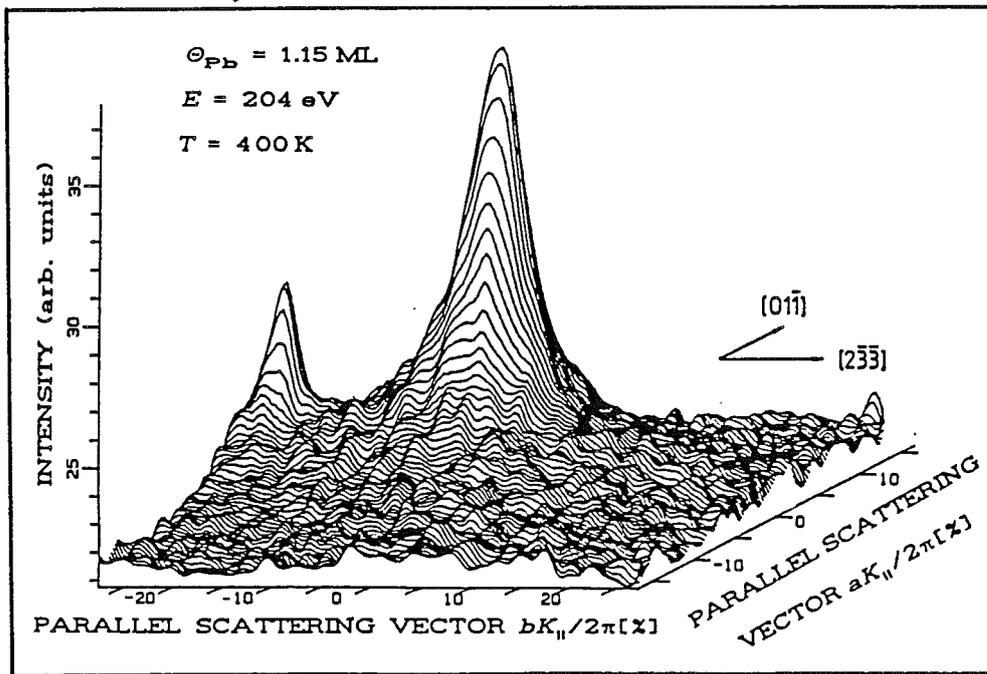
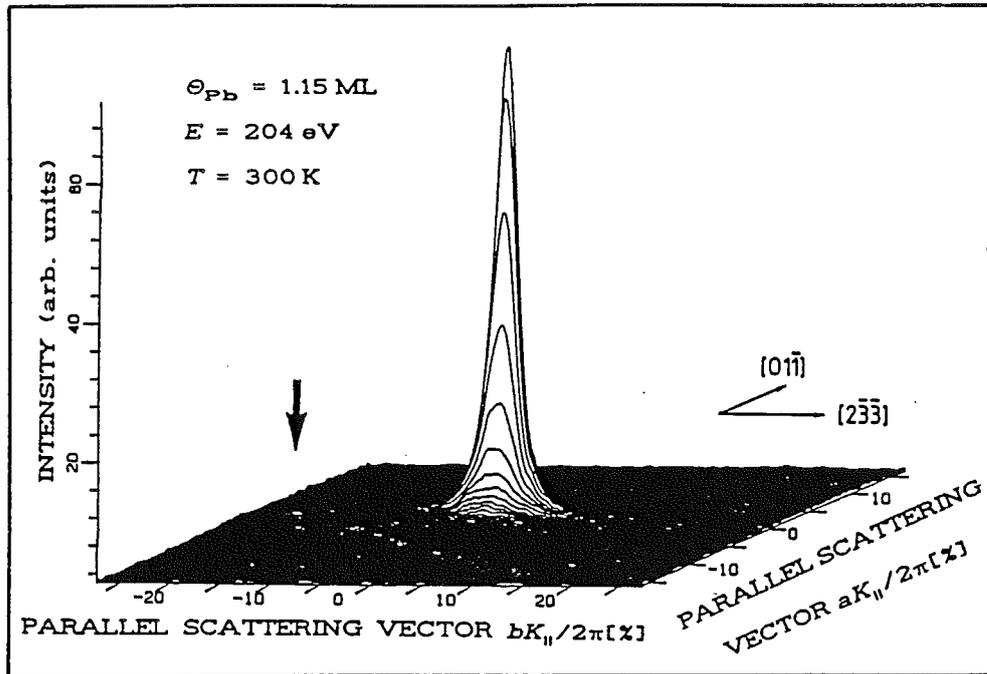
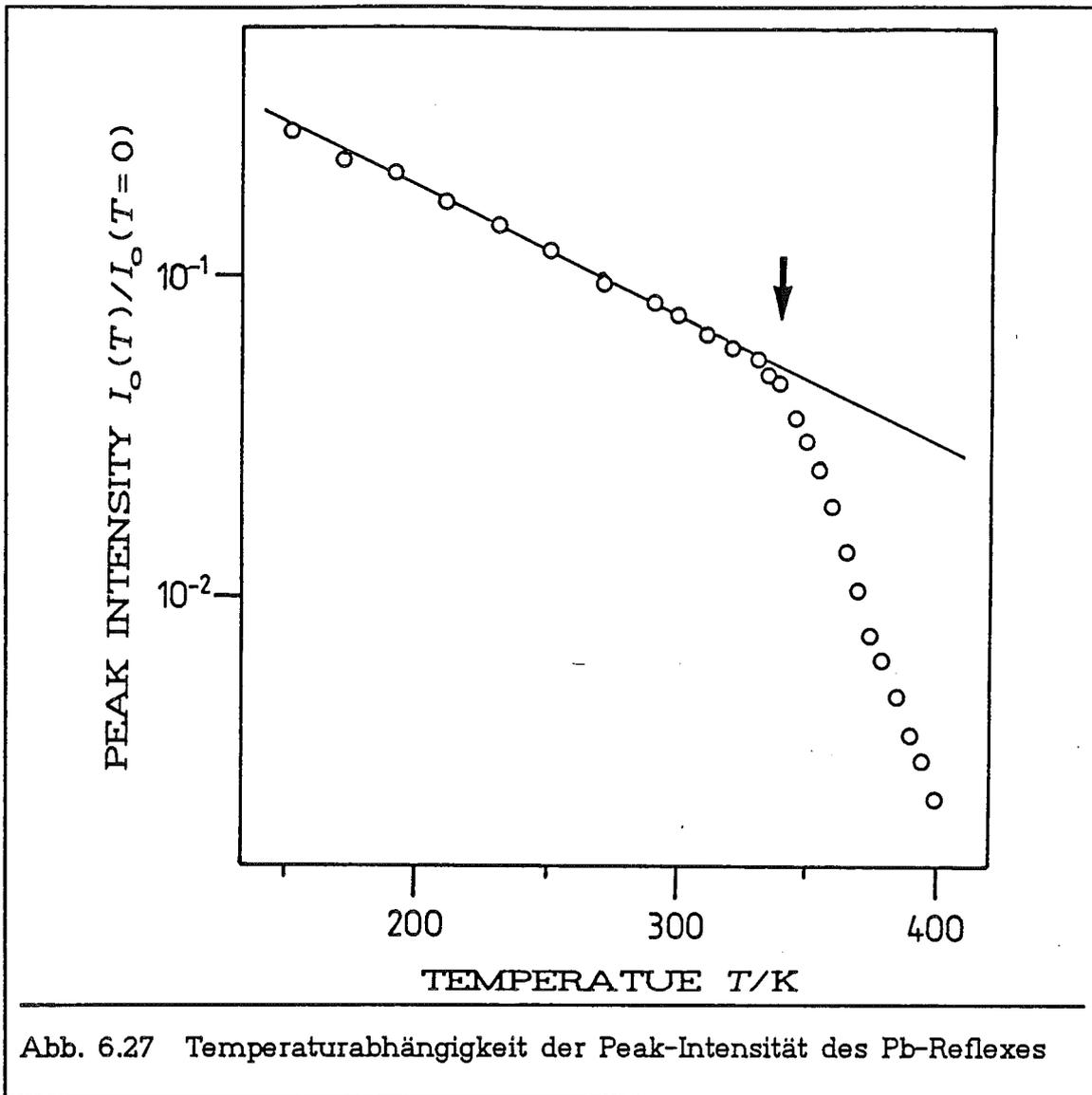


Abb. 6.26 Thermische Verbreiterung des Pb-Reflexes ( $\Theta_{Pb} = 1.15 \text{ ML}$ ). Der bei  $T = 400 \text{ K}$  sichtbare (00)-Reflex (links) hat bei  $T = 300 \text{ K}$  im Vergleich zum Pb-Reflex zu wenig Intensität. Seine Position ist durch den Pfeil gekennzeichnet.



an; dieser Anstieg ist aber bei weitem nicht so drastisch wie bei der Reihenstruktur (vgl. Abb. 6.17). Dennoch läßt sich auch hier das Temperaturverhalten von Halbwertsbreite und Amplitude des Gitterfaktors nur durch die exponentielle Abhängigkeit der Korrelationslängen  $\xi$  erklären (vgl. Gl. 3.10)). Setzt man dagegen eine algebraische Abhängigkeit voraus, so ergibt sich wiederum ein kritischer Exponent von  $\nu = 2$ . Der maximal zulässige kritische Exponent  $\nu_{\max} = 1$  kann dagegen das kritische Verhalten nicht richtig beschreiben. Ein weiterer Unterschied zum thermischen Verhalten der Reihenstruktur findet sich, wenn man die Symmetrie des Pb-Reflexes betrachtet: die zusätzlich thermisch erzeugte Verbreiterung besitzt keine ausgeprägte Anisotropie. Oberhalb der kritischen Temperatur kann man bei dieser Schicht eine thermisch induzierte Anisotropiezunahme in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung feststellen.

Das Profil der Pb-Reflexe kann auch bei dieser dichtgepackten Schicht nicht durch eine exponentielle Abhängigkeit der Paarkorrelation  $C(\rho)$  vom lateralen

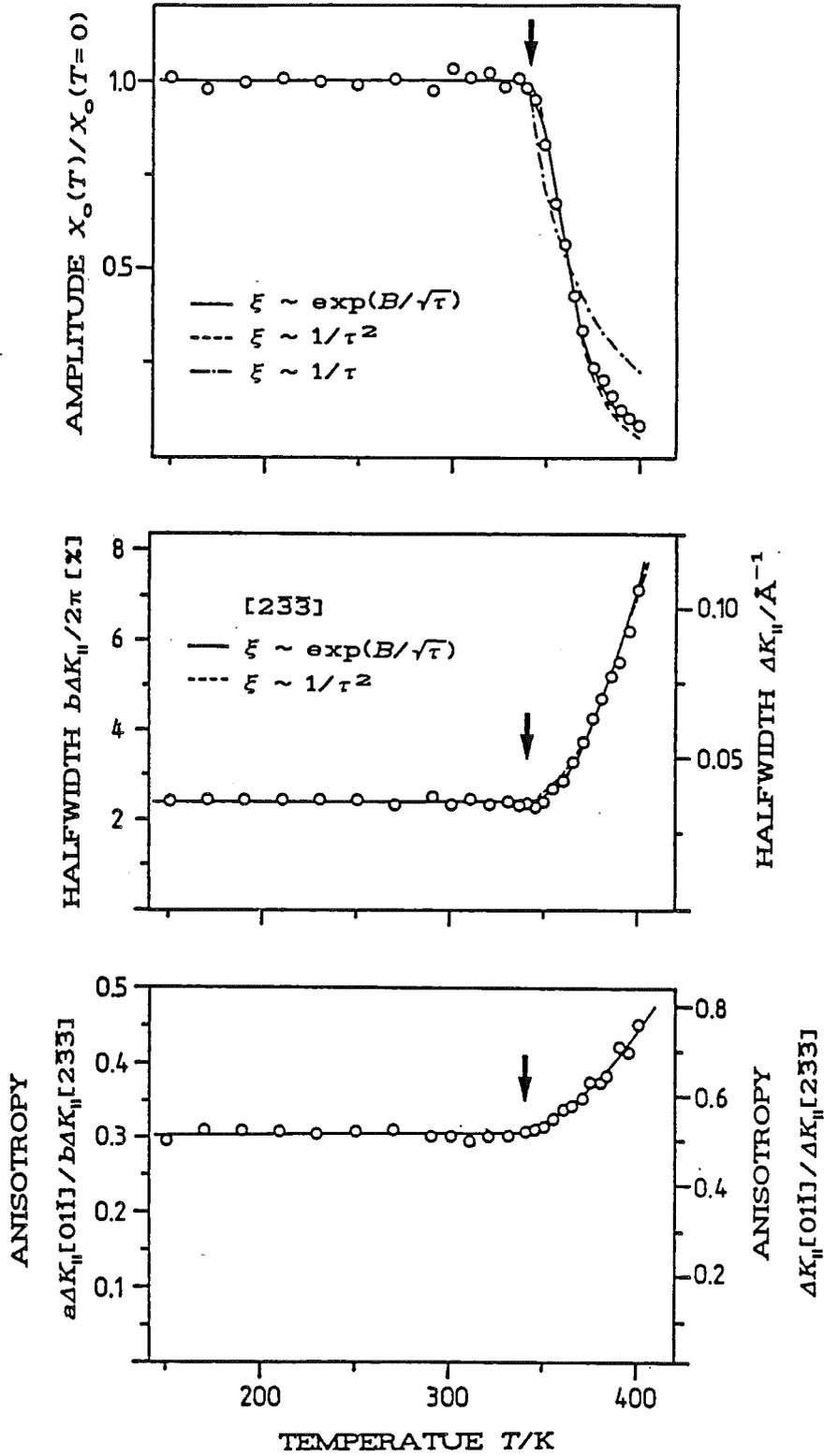


Abb. 6.28 Profilanalyse des Pb-Reflexes ( $\theta_{Pb} = 1.15 \text{ ML}$ )

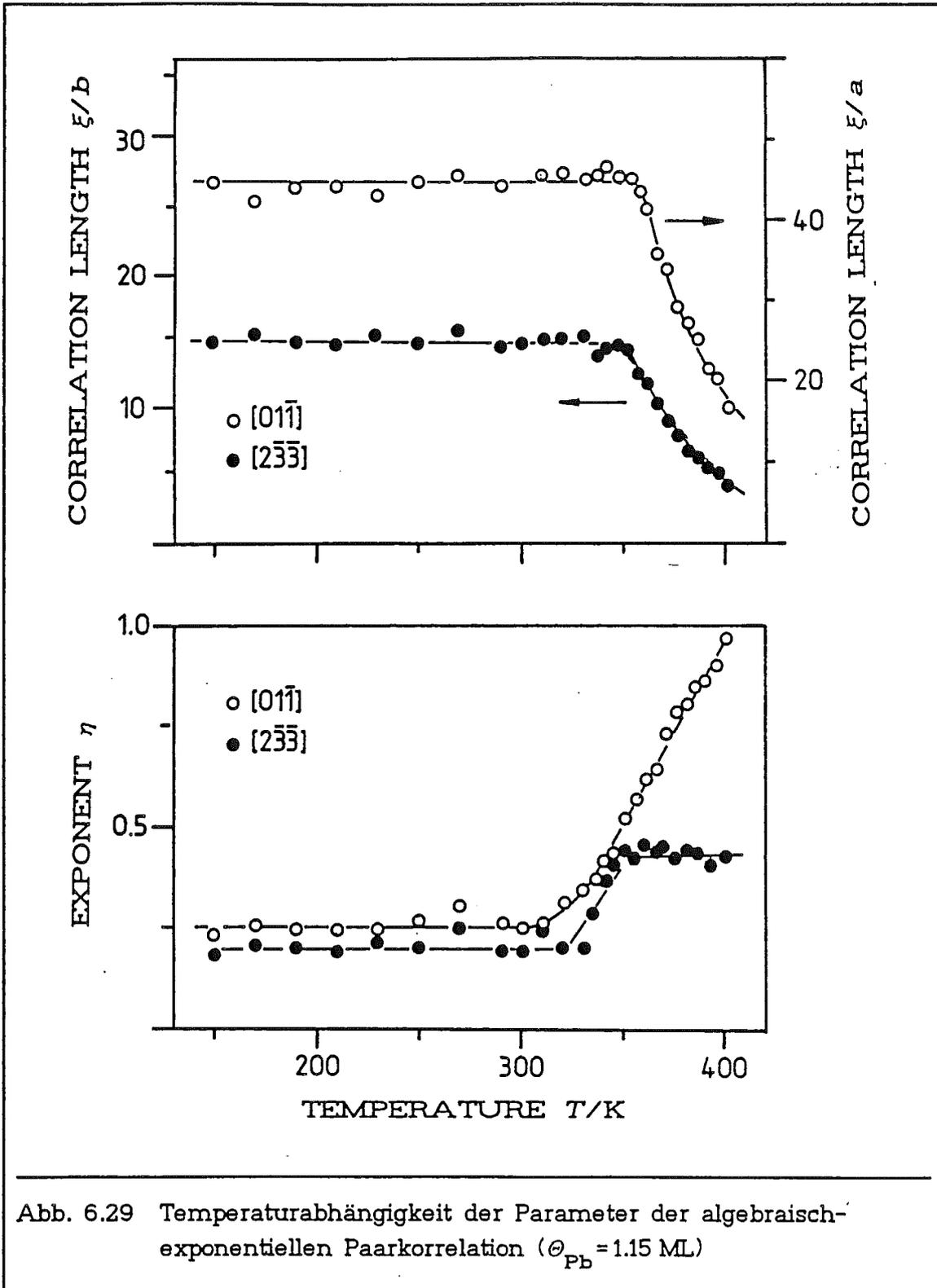
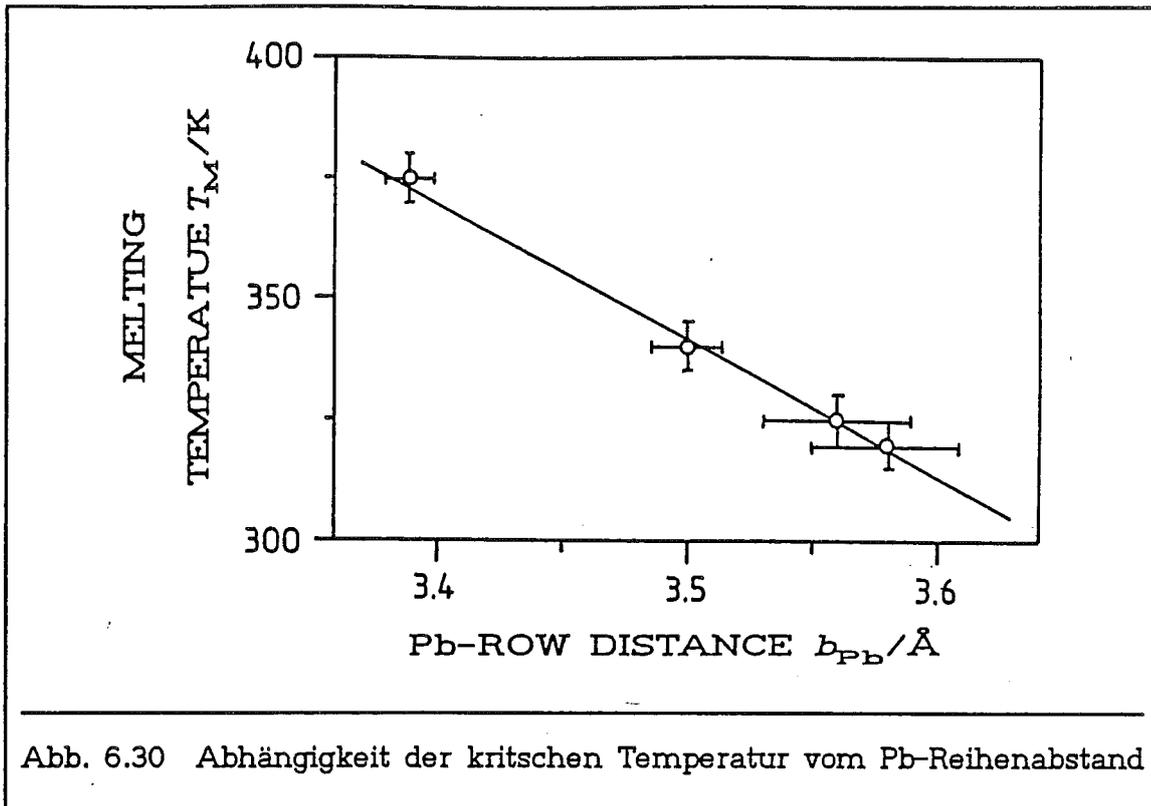


Abb. 6.29 Temperaturabhängigkeit der Parameter der algebraisch-exponentiellen Paarkorrelation ( $\theta_{Pb} = 1.15 \text{ ML}$ )

Abstand  $\rho$  erklärt werden. Dagegen wird es, ebenso wie bei der Reihenstruktur, gut durch eine algebraisch-exponentielle Paarkorrelation beschrieben (vgl. Gl. (6.4)). Die aus der Profilanalyse gewonnene Korrelationslänge  $\xi$  und der Exponent  $\eta$  sind in Abb. 6.29 dargestellt. Wiederum weist die Korrelations-



länge  $\xi$  keine Temperaturabhängigkeit unterhalb der kritischen Temperatur  $T_M = 305\text{K}$  auf, fällt darüber aber für beide kristallographischen Richtungen schnell ab. Dagegen zeigt der Exponent  $\eta$  nur für die  $[01\bar{1}]$ -Richtung einen extremen Anstieg oberhalb der kritischen Temperatur, während er sich in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung kaum ändert.

Wie schon in Abschnitt 6.2 berichtet wurde, ließen sich höhere Bedeckungen als die, deren Untersuchung eben dargestellt wurde, für eine Substrattemperatur von  $T_D = 600\text{K}$  beim Aufdampfen nicht erzeugen. Die bei diesen Versuchen entstandenen expandierten Pb-Schichten mit vergrößertem Reihenabstand  $b_{Pb}$  wurden ebenfalls auf ihr thermisches Verhalten hin untersucht. Ihre kritische Temperatur  $T_M$  verringerte sich mit wachsendem Reihenabstand (vgl. Abb. 6.30); die weniger dichtgepackten Pb-Schichten schmelzen also bei tieferen Temperaturen. Dagegen kann man keine Änderung der Debye-Temperatur  $\Theta_D$  beobachten.

Auch das thermische Verhalten der bei einer Substrattemperatur von  $T_D = 580\text{K}$  hergestellten Schicht, deren Pb-Reihenabstand stärker komprimiert war ( $b_{Pb} = 3.39\text{Å}$  statt  $b_{Pb} = 3.53\text{Å}$ ), wurde untersucht. Diese dichter gepackte Pb-Schicht durchläuft ebenfalls einen reversiblen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang. Die kritische Temperatur  $T_M = 375\text{K}$  dieser Schicht war jedoch gegenüber der bei einer Substrattemperatur von  $T_D = 600\text{K}$  erzeugten Schicht deutlich erhöht. Parallel hierzu ist auch die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  dieser Schicht

erhöht; sie liegt bei  $\Theta_D = 140$  K. Also können die Pb-Atome in dieser stärker komprimierten Schicht nicht so ausgeprägte thermische Vibrationen ausführen. In Abb. 6.30 ist zu sehen, wie mit steigender Kompression der Pb-Schicht die kritische Temperatur anwächst: je dichter die Pb-Reihen zueinander sind, desto höhere Temperaturen benötigt man, um thermisch Defekte zu erzeugen.

## 6.5 Diskussion

Im Gegensatz zu anderen hochindizierten Cu-Flächen, die facettieren, nachdem Blei auf sie aufgedampft wurde [33,81], ist die Cu(311)-Fläche auch nach der Adsorption von Blei stabil. Facettenreflexe konnten nie beobachtet werden. Offensichtlich unterscheidet sich die Grenzflächenenergie des Systems Pb/Cu(311) nur wenig von der Energie, die bei den bleibedeckten niedrig indizierten (100)- und (111)-Cu-Flächen auftritt. Daher ist der Energiegewinn zu gering, um die Umstrukturierung der Cu(311)-Fläche, die mit einem massiven Transport von Oberflächenatomen verbunden wäre, zu bewirken. Hierfür spricht auch, daß [81] beobachtet hat, daß sich nach Tempern von 3 ML Pb/Cu(711) bei  $T = 650$  K nur (311)- und (100)-Facetten gebildet haben.

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Pb/Cu(311) wurde schon in [33] mit AES eingehend untersucht und soll daher hier nicht weiter diskutiert werden. Die dort gewonnenen Daten konnten hier trotz einer höheren Aufdampftrate reproduziert werden. Die von diesen Autoren vorgeschlagenen Modelle für die Reihenstruktur und die dichtgepackte Pb-Schicht sind dagegen mit den hier gemessenen Beugungsbildern unvereinbar. Dagegen kann die von [81] auf einer bleibedeckten Cu(311)-Fläche beobachtete Überstruktur bestätigt werden.

Dies von [33] vorgeschlagene Modell für die Reihenstruktur mit 5-facher Periodizität in den Reihen würde den (10)-Pb-Reflex weiter in die [011]-Richtung verschieben, als es selbst bei der noch nicht kommensurablen 0.5 ML-Schicht beobachtet wurde. Entsprechendes gilt für die anderen Pb-Reflexe. Offensichtlich verhindert die erhebliche Kompression von 8.9%, die bei dieser Anordnung der Pb-Atome auftritt, daß sich diese Struktur ausbildet. Durch das stark strukturierte Substrat kann die Pb-Schicht auch nicht bei sehr kleinen Bedeckungen mit der eigenen Gitterkonstanten aufwachsen, wie es z.B. bei Pb/Cu(111) beobachtet wurde [91]. Selbst in den Trögen der Cu(311)-Fläche lagert sich das Blei schon für  $\Theta_{Pb} > 0.5$  ML in einer kommensurablen Überstruktur an. Offensichtlich sind die Gitterplätze energetisch so günstig, daß die Pb-Reihen um 2.9% komprimieren. Dadurch daß die Pb-Atome auf der offenen Cu(311)-Fläche dieser Spannung auch noch ausweichen können, kann allerdings die Kompression der Reihen sogar noch geringer sein.

Für das hier vorgeschlagene Modell, das sich aus dem Vergleich der LEED-Struktur und der Bedeckung ergibt, ist es notwendig, daß sich die Pb-Atome, die die Einheitszelle der Überstruktur aufspannen, z.B. sowohl auf den hollow-sites der (100)- als auch der (111)-"Mikro"-Facetten der Cu(311)-Fläche befinden (vgl. Abb. 6.4). Versucht man die kommensurablen Pb-Atome z.B. nur auf den hollow-sites der (100)-"Mikro"-Facetten unter Einbehaltung der 4-fachen Periodizität in den Pb-Reihen anzuordnen, so würde im Vergleich zu dem beobachteten LEED-Bild ein geschertetes Beugungsmuster erzeugt. Betrachtet man nur diejenigen Pb-Atome einer Überstruktureinheitszelle, die sich auf diesen ausgezeichneten Plätzen befinden, so gibt es acht verschiedene Möglichkeiten, die Einheitszelle auf äquivalenten Substratplätzen anzuordnen (Antiphasen-Domänen). Wegen dieser zahlreichen Möglichkeiten, Antiphasen-Domänen in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung bilden zu können, reicht die Wechselwirkung der adsorbierten Pb-Atome offensichtlich nicht dafür aus, für Pb-Bedeckungen kleiner als  $\theta_{\text{Pb}} = 0.5 \text{ ML}$  eine stabile Überstruktur aufzubauen. So wurde z.B. eine Überstruktur mit der doppelten Periodizität des Substrats in der  $[01\bar{1}]$ -Richtung nie beobachtet. Dagegen reicht die Wechselwirkung der Pb-Atome bei höheren Bedeckungen aus, um auch eine gut geordnete Struktur der Pb-Reihen zueinander zu erzeugen, obwohl der Reihenabstand  $b_{\text{Pb}} = b_{\text{Cu}} = 4.23 \text{ \AA}$  wesentlich größer als der Abstand der Pb-Atome in den Reihen ( $a_{\text{Pb}} = 3.40 \text{ \AA}$ ) ist.

Diese Ordnung der Adsorbatschicht reagiert aber sehr empfindlich auf thermische Störungen. Die kritische Temperatur dieser Reihenstruktur ist mit  $T_{\text{M}} < 305 \text{ K}$  wesentlich niedriger als die Schmelztemperatur von Pb-Schichten auf anderen Cu-Oberflächen [91 - 93]. Dort schmelzen die Pb-Schichten nicht unter  $T_{\text{M}} = 500 \text{ K}$ . Trotz dieser niedrigen Schmelztemperatur der Reihenstruktur liegt die Temperatur, bei der die Desorption einsetzt ( $T = 650 \text{ K}$ ), sehr viel höher. Jedoch ist für die Desorption – sie ist nullter Ordnung, d.h. unabhängig von der Bedeckung – nur die Bindung an die Unterlage wichtig, während die laterale Wechselwirkung keine Rolle spielt. Die extreme thermisch induzierte Verbreiterung der Pb-Reflexe in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung deutet darauf hin, daß für diese tiefe Schmelztemperatur die schwache Bindung der Atome in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung verantwortlich ist, denn in dem Substrat werden erst bei sehr viel höheren Temperaturen atomare Stufen erzeugt ( $T_{\text{R}} = 750 \text{ K}$ ).

Aus der Analyse des Beugungsbildes – das Profil der Substratreflexe bleibt auch bei hohen Temperaturen unverändert, nur die Überstrukturreflexe sind verbreitert – geht eindeutig hervor, daß die Defekte in der Pb-Schicht Versetzungen in der  $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung (Antiphasen-Domänen) sind. Die Temperaturabhängigkeit der Reflexverbreiterung läßt sich nicht durch einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang mit kurzreichweitiger Ordnung erklären, weil dann die Halbwertsbreite der Reflexe einem Potenzgesetz  $\Delta K_{\parallel} \sim \tau^{\nu}$  ( $\nu < 1$ ) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur folgen müßte. Dieses wurde nicht beobachtet. Stattdessen können die Daten gut durch eine exponentielle

Abhängigkeit  $\Delta K_{||} \sim \exp(-B/\sqrt{\tau})$  beschrieben werden, die für das "Schmelzen" eines Adsorbats mit langreichweitiger Wechselwirkung vorausgesagt wird [77] (vgl. auch Kapitel 3.3).

Auch das von [33] vorgeschlagene Modell einer quasihexagonalen Struktur der dichtgepackten Pb-Schicht, bei der jede dritte Pb-Reihe in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung kommensurabel zum Cu(311)-Substrat ist, ist nach der genauer Analyse der LEED-Daten nicht haltbar. Aus der Position der Reflexe ergibt sich vielmehr, daß die Pb-Schicht eine 9-fache Periodizität in der  $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung ausbildet. Ein Grund für diese sehr große Einheitszelle des Pb-Adsorbats ist offensichtlich, daß die Reihen der Pb-Schicht in dieser Struktur, bezogen auf den Reihenabstand einer Pb(111)-Fläche, nur um 3.4% komprimiert sind. Berücksichtigt man zusätzlich noch die Welligkeit der Adsorbatschicht, so dürfte die Kompression eher geringer sein. Dagegen ist die Kompression in der von [33] vorgeschlagenen dichtgepackten quasihexagonalen Struktur mit 6.9% wesentlich höher, so daß diese Struktur trotz der kürzeren Reihenperiodizität nicht gebildet wird.

Durch Tempern oberhalb von  $T_A = 550\text{K}$  wird die leichte Kompression der Pb-Schicht mit 9-facher Reihenperiodizität aufgehoben. Danach tritt eine dreifache Periodizität auf, bei der die Pb-Reihen schon einen größeren Abstand als auf der Pb(111)-Fläche haben. Da bei diesen Temperaturen noch keine Pb-Atome desorbieren, muß Blei aus der untersten Monolage in die zweite Monolage diffundiert sein. Insgesamt hat sich nach diesem Übergang von der 9-fachen zur 3-fachen Reihenperiodizität die Bedeckung in der ersten Schicht um 1/13 ML verringert. Da die Reflexe der 3-fachen Periodizität mit denen der 9-fachen Periodizität zusammenfallen, ist es durchaus möglich, daß schon unterhalb von  $T_A = 550\text{K}$  die Pb-Schicht aus einer Mischung beider Strukturen besteht.

Diese Tendenz, daß sich der Reihenabstand der Pb-Struktur durch Tempern vergrößert, setzt sich fort, wenn man die dichtgepackten Schichten bei hohen Substrattemperaturen erzeugt. Offensichtlich sind nur die Plätze der Pb-Atome in den Trögen der Cu(311)-Fläche energetisch günstig. Dagegen diffundieren Pb-Atome, die sich nicht in diesen Trögen befinden, entweder zu Pb-Inseln zusammen oder desorbieren schon bei etwas tieferen Temperaturen als die Pb-Atome, die eine Reihenstruktur bilden. Die Streaks im LEED-Bild, die bei den weniger dichtgepackten Pb-Schichten beobachtet wurden, deuten darauf hin, daß die Ordnung der Reihen zueinander nicht besonders gut ist. Ähnliche Effekte wurden auch bei der Adsorption von Kalium und Cäsium auf Cu(110) gefunden [94].

Auch das Schmelzen der dichtgepackten Pb-Schicht kann nicht durch die Modelle mit kurzreichweitiger Wechselwirkung beschrieben werden, sondern nur durch eine langreichweitige Wechselwirkung der Pb-Atome, wie die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite zeigt. Die dichtgepackten Pb-

Schichten schmelzen bei höheren Temperaturen als die Reihenstruktur. Aber auch die höchste hier beobachtete Schmelztemperatur liegt noch deutlich unter den bei Pb-Schichten auf niedrig induzierten Cu-Flächen gemessenen kritischen Temperaturen. Offensichtlich ist durch das ungünstige Verhältnis der Gitterkonstanten, die die Welligkeit in der dichtgepackten Pb-Schicht verursacht, die Bindung der Pb-Atome so schlecht, daß schon bei relativ tiefen Temperaturen thermisch viele Defekte induziert werden. Indem der Reihenabstand verringert wird, wird die Schmelztemperatur erhöht. Dieses wurde ebenfalls bei stark komprimierten Pb-Schichten auf Cu(111) beobachtet [91].

## 7. Schlußbetrachtungen

In dieser Arbeit wurde mit hochauflösendem LEED erstmals das thermische Verhalten der Cu(311)-Fläche, insbesondere der Tieftemperaturphase, eingehend untersucht. Die Trennung von Zentralreflex und Schulter, die erst durch die hohe Auflösung des Instruments möglich ist, erlaubt es, das kritische Verhalten der Oberfläche genau zu charakterisieren. Aus dem Verschwinden des Zentralreflexes konnte die kritische Temperatur des Rauheits-Phasenüberganges bei  $T_R = 750 \text{ K} \pm 25 \text{ K}$  ermittelt werden. Die Profilanalyse der Verbreiterung zeigt, daß der Verlauf der Höhenkorrelation unterhalb der kritischen Temperatur durch eine exponentielle Annäherung an die Rauhtiefe  $\Delta$  und oberhalb der kritischen Temperatur durch einen linearen Anstieg gekennzeichnet ist. Inhomogenitäten beeinflussen drastisch die Morphologie der Cu(311)-Fläche. Schon bei tiefen Temperaturen wird die Oberfläche durch sie aufgeraut, so daß die zusätzlich thermisch induzierte Rauheit auch bei hohen Temperaturen nur einen kleinen Teil der Gesamtrauhigkeit ausmacht.

Die Cu(311)-Fläche war auch nach der Adsorption von Blei stabil; es konnten keine Facettenreflexe beobachtet werden. Wachstum und Ausheilen der erzeugten Pb-Schichten wurden detailliert beschrieben. Blei wächst auf Cu(311) im Stranski-Krastanov-Mode. Während bei sehr niedrigen Bedeckungen keine geordneten Strukturen entstehen, ordnet sich das Blei bei mittleren Bedeckungen in einer Reihenstruktur an, bei der sich die Pb-Atome in den Rinnen der Cu(311)-Fläche anlagern. Bei höheren Bedeckungen wächst das Blei in komplizierteren dichtgepackten Schichten.

Auch das thermische Verhalten dieser Pb-Schichten wurde ausführlich studiert. Ihre kritischen Temperaturen hängen von den Details der jeweiligen Struktur (Bedeckung, Periodizität, Kompression) ab. Sie liegen weit unterhalb der Volumenschmelztemperatur, aber auch weit unter den bei Pb-Schichten auf anderen Cu-Flächen beobachteten kritischen Temperaturen. Die Temperaturabhängigkeit der Pb-Reflexe deutet darauf hin, daß das kritische Verhalten der Pb-Schichten durch langreichweitige Wechselwirkungen bestimmt wird.

Im Vergleich zu der hochauflösenden LEED-Untersuchung, die [81] zur thermisch induzierten Rauheit bei Cu(711) durchgeführt hat, sind wesentliche Unterschiede zu erkennen. Die Cu(711)-Fläche ist selbst bei  $T = 150 \text{ K}$  noch sehr rauh; es kann keine thermisch erzeugte Rauheit beobachtet werden. Diese hohe Stufenatomdichte ist offensichtlich kinetisch bedingt. Eine sehr tiefe kritische Temperatur – sie sollte etwa bei Raumtemperatur liegen – führt dazu, daß die Ordnungsvorgänge der Oberfläche nur sehr lang-

sam ablaufen. Aus diesen markanten Unterschieden zwischen der Cu(311)- und der Cu(711)-Fläche ergibt sich sofort die Frage, wie sich die Cu(511)-Fläche verhält, die ja eine Mittelstellung zwischen beiden bisher mit SPA-LEED untersuchten Flächen einnimmt. Da die kritische Temperatur dieser Fläche bei ca.  $T_R = 380$  K liegt, wie aus dem He-Atomstrahlenuntersuchungen hervorgeht [18], könnte an dieser Fläche auch die Hochtemperaturphase besser studiert werden, ohne daß die Segregation von Schwefel dieses erschwert. Aber auch hochauflösende LEED-Untersuchungen zum Rauheits-Phasenübergang an anderen hochindizierten Flächen erscheinen sinnvoll. So sind z.B. die Cu( $n10$ )-Flächen mit Ausnahme der Cu(110)-Fläche, bei der widersprüchliche Ergebnisse mit Röntgen-[95] und He-Atomstrahlbeugung [96] vorliegen, kaum untersucht worden. Der größere Abstand der Cu-Atome in den Reihen längs der [001]-Richtung sollte zu einer geringeren kritischen Temperatur führen.

Ähnliche Überlegungen, wie sie eben für das thermische Verhalten der Cu(511)-Fläche dargestellt wurden, gelten für das System Pb/Cu(511). Während die Cu(311)-Fläche auch nach der Adsorption von Blei stabil war, facettierte die Cu(711)-Fläche sofort [81]. Daher wäre es interessant, die Reaktion der Cu(511)-Fläche auf Pb-Adsorbatschichten zu untersuchen. Kann man eine stabile Reihenstruktur auch auf dieser Fläche erzeugen, wäre es sicherlich sehr aufschlußreich, die Auswirkungen des größeren Reihenabstandes auf das thermische Verhalten zu untersuchen.

Bei der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchung wurden die thermisch induzierten Defekte durch Versetzungen in nur einer kristallographischen Richtung erzeugt. Bei zweidimensionalem Schmelzen entstehen Versetzungen in allen kristallographischen Richtungen. Dieses kann an Pb-Schichten auf niedrig indizierten Flächen, z.B. Pb/Cu(111), aber auch Pb/Cu(100), gut studiert werden (vgl. auch [91]). Neben dem kritischen Verhalten von Pb-Schichten wäre es sicherlich auch interessant, andere Adsorbatsysteme, wie z.B. Alkalimetalle auf Cu-Flächen, genauer mit einem hochauflösenden LEED-System zu untersuchen. Mit Hilfe des hochauflösenden LEED-Systems sollte es möglich sein, die Theorien zu überprüfen, die für das Schmelzen zweidimensionaler Materie existieren.

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

$a$	Atomabstand (in der $[01\bar{1}]$ -Richtung)
$b$	Reihenabstand (in der $[2\bar{3}\bar{3}]$ -Richtung)
$C(\mathbf{n}, \mathbf{r})$	Paarkorrelation
$d$	Schichtabstand
$F(\mathbf{K}, \mathbf{k}_i)$	Formfaktor
$f_\nu$	Streuamplitude des $\nu$ -ten Oberflächenatoms
$G(\mathbf{K})$	Gitterfaktor
$G_o(K_\perp)$	Anteil des Zentralreflexes an der Gesamtintensität
$G_\parallel$	Komponente des reziproken Gittervektors parallel zur Oberfläche
$G_\perp$	Komponente des reziproken Gittervektors senkrecht zur Oberfläche (In-Phase-Bedingung)
$\mathbf{K}$	Streuvektor
$\mathbf{K}_\parallel$	Komponente des Streuvektors parallel zur Oberfläche
$\mathbf{K}_\perp$	Komponente des Streuvektors senkrecht zur Oberfläche
$\mathbf{k}_i$	Wellenvektor des gestreuten Elektrons
$\mathbf{k}_f$	Wellenvektor des einfallenden Elektrons
$P_D(\Gamma)$	Domänengrößenverteilung
$P_H(h)$	Stufenhöhenverteilung
$P_T(\Gamma)$	Terrassenlängenverteilung
$P_V(\nu)$	Versetzungsverteilung
$P_i$	Schichtverteilung der Oberflächenatome
$S$	vertikale Phase ( $S = dK_\perp / 2\pi$ )
$S_n$	Strukturamplitude der $n$ -ten Einheitszelle
$T$	Kristall- / Substrattemperatur
$T_A$	Ausheiltemperatur
$T_D$	Aufdampftemperatur
$T_M$	Schmelztemperatur der Pb-Schichten
$T_R$	kritische Temperatur des Rauigkeits-Phasenübergangs
$u(n)$	Abweichung der $n$ -ten Stufe / Domänengrenze von der regelmäßigen Position
$v(n)$	Abweichung des $n$ -ten Atoms / der $n$ -ten Domäne von seiner / ihrer Idealposition
$\beta(K_\parallel)$	Fouriertransformierte der Domänengrößenverteilung
$\beta(K_\perp)$	Fouriertransformierte der Stufenhöhenverteilung
$\beta(K_\parallel)$	Fouriertransformierte der Terrassenlängenverteilung
$\beta(K_\parallel)$	Fouriertransformierte der Versetzungsverteilung
$\Gamma$	Terrassenlänge / Domänengröße
$\langle \Gamma \rangle$	mittlere Terrassenlänge / Domänengröße

$\Gamma(\mathbf{n})$	Höhenkorrelation
$\Delta$	Rauhtiefe (mittlere quadratische Abweichung der Oberfläche von ihrer mittleren Höhe)
$\eta$	Rauhigkeitsparameter
$\Theta_D$	Debye-Temperatur
$\Theta_{Pb}$	Bleibedeckung
$\Theta_S$	Schwefelbedeckung
$\kappa(K_{\perp})$	skalierte Halbwertsbreite aus lorentzartigem Reflexprofil
$\sigma$	Doppelstufenanteil
$\tau$	reduzierte Temperatur
$\phi(\mathbf{n}, \mathbf{K})$	Phasenkorrelation
$\phi_D(n, K_{\parallel})$	Phasenkorrelation der Domänengrenzen
$\phi_T(n, K_{\parallel})$	Phasenkorrelation der Stufen
$\phi_V(n, K_{\parallel})$	Phasenkorrelation der Versetzungen
$\phi_{inh}(\mathbf{K}_{\parallel})$	Profil der Verbreiterung durch Inhomogenitäten
$\phi_{step}(\mathbf{K}_{\parallel})$	Profil der Verbreiterung durch atomare Stufen
$\chi_o(T)$	Amplitude der kritischen Streuung
$\psi(\mathbf{K}, \mathbf{k}_{\perp})$	Wellenfunktion des gestreuten Elektrons
$\psi_n$	Streuamplitude der $n$ -ten Einheitszelle
$\psi$	Ordnungsparameter

- [1] *Ordering in Two Dimensions*, Ed. S. Sinha (North-Holland, Amsterdam 1980)
- [2] *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, Ed. T. Riste (Plenum, New York 1980)
- [3] L.D. Roelofs, *Appl. Surf. Sci.* **11/12** (1982) 425
- [4] W.N. Unertl, *Comments Cond. Mat. Phys.* **12** (1986) 289
- [5] E. Bauer, in: *Structure and Dynamics of Surfaces II*, Eds. W. Schlömmers und P. von Blanckenhagen (Springer, Berlin 1987), S. 115
- [6] D.R. Nelson, in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 7, Eds. C. Domb und J.L. Lebowitz (Academic, London 1983) S. 1
- [7] K.J. Strandburg, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 161
- [8] N. Geiser, G.A. Held, R. Frahm, R.L. Greene und P.M. Horn, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1706
- [9] W.C. Fan und A. Ignatiev, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 6** (1988) 735
- [10] W.C. Fan und A. Ignatiev, *Phys. Rev.* **B 37** (1988) 5274
- [11] S. Chandaverkar und R.D. Diehl, preprint
- [12] J.F. van der Veen, B. Pluis und A.W. Denier van der Gon, in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, Springer Series in Surface Science, Vol. 14, Eds. R. Vanselow und R.F. Howe (Springer, Berlin 1982) S. 455
- [13] J.W.M. Frenken, J.P. Toennies, C. Wöll, B. Pluis, A.W. Denier van der Gon und J.F. van der Veen, in: *The Structure of Surfaces II*, Springer Series in Surface Science, Vol. 11, (Springer, Berlin 1988) S. 545
- [14] J.G. Dash, *Contemporary Physics* **30** (1989) 89
- [15] W.K. Burton, N. Cabrera und F.C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **243 A** (1951) 299
- [16] S.T. Chui und J.D. Weeks, *Phys. Rev.* **B 14** (1976) 4978
- [17] J. Villain, D.R. Grempel und J. Lapujoulade, *J. Phys.* **F 15** (1985) 809
- [18] F. Fabre, D. Gorse, B. Salanon und J. Lapujoulade, *J. Physique* **48** (1987) 1017
- [19] E.H. Conrad, L.R. Allen, D.L. Blanchard, and T. Engel, *Surf. Sci.* **187** (1987) 265
- [20] G.A. Held, J.L. Jordan-Sweet, P.M. Horn, A. Mak und R.J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2075
- [21] K.S. Liang, E.B. Sirota, K.L. D'Amico, G.J. Hughes und S.K. Sinha, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2447
- [22] H.N. Yang, T.M. Lu und G.C. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1621
- [23] Y. Cao und E.H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 447
- [24] J.P. Biberian und G.A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 2073
- [25] E. Bauer, *Appl. Surf. Sci.* **11/12** (1982) 479
- [26] J.A. Venables, G.D.T. Stiller und M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 399
- [27] H. Jagodzinski, W. Moritz und D. Wolf, *Surf. Sci.* **77** (1978) 233  
W. Moritz, H. Jagodzinski und D. Wolf, *Surf. Sci.* **77** (1978) 249  
D. Wolf, H. Jagodzinski und W. Moritz, *Surf. Sci.* **77** (1978) 265  
D. Wolf, H. Jagodzinski und W. Moritz, *Surf. Sci.* **77** (1978) 283
- [28] M. Henzler, *Appl. Surf. Sci.* **11/12** (1982) 450
- [29] M. Henzler, in: *Dynamical Phenomena at Surfaces, Interfaces and Superlattices*, Springer Series in Surface Science, Vol. 3, Eds. F. Nizzoli, K.H. Rieder und R.F. Willis (Springer, Berlin 1986) S. 14

- [30] M.G. Lagally, D.E. Savage und M.C. Trinigides, in: *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Eds. P.K. Larsen und P.J. Dobson (Plenum, New York 1988) S. 163
- [31] C. Davisson und C.H. Germer, *Phys. Rev.* **30** (1927) 705
- [32] B. Salanon, F. Fabre, J. Lapujoulade und W. Selke, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 7385
- [33] M.G. Barthes und G.E. Rhead, *Surf. Sci.* **80** (1979) 421
- [34] M. Henzler, in: *The Structure of Surfaces II*, Springer Series in Surface Science, Vol. 11, Eds. J.F. van der Veen und M.A. van Hove (Springer, Berlin 1988) S. 431
- [35] J.M. Cowley, *Diffraction Physics* (North-Holland, Amsterdam 1981)
- [36] M. Henzler, *Appl. Phys. A* **34** (1984) 205
- [37] M.G. Lagally, in: *Solid State Physics: Surfaces*, Methods of Experimental Physics, Vol. 22, Ed. R.L. Park und M.G. Lagally (Academic, London 1985) S. 237
- [38] M. Horn, U. Gotter und M. Henzler, *J. Vac. Sci. Technol. B* **6** (1988) 727
- [39] J. Wollschläger, J. Falta und M. Henzler, *Appl. Phys. A* **50** (1990) 57
- [40] D. Saloner und M.G. Lagally, in: *Structure of Surfaces*, Springer Series in Surface Science, Vol. 2, Eds. M.A. van Hove und S.Y. Tong (Springer, Berlin 1985)
- [41] C.S. Lent und P.I. Cohen, *Surf. Sci.* **139** (1984) 121
- [42] R. Altsinger, H. Busch, M. Horn und M. Henzler, *Surf. Sci.* **200** (1988) 235
- [43] M. Henzler, *Surf. Sci.* **152/153** (1982) 450
- [44] J.M. Pimbley und T.M. Lu, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 182
- [46] T.M. Lu und M.G. Lagally, *Surf. Sci.* **120** (1982) 47
- [45] H. Busch und M. Henzler, *Surf. Sci.* **167** (1986) 534
- [47] J.M. Pimbley und T.M. Lu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 457
- [48] P.R. Pukite, C.S. Lent und P.I. Cohen, *Surf. Sci.* **161** (1985) 39
- [49] M. Presicci und T.M. Lu, *Surf. Sci.* **141** (1984) 233
- [50] R. Spadacini und G.E. Tommei, *Surf. Sci.* **133** (1983) 216
- [51] M.G. Lagally, in: *Surface Physics*, Ed. J.M. Blakely (Academic, London 1975) S. 419
- [52] J.T. Kinney, E.R. Jones und M.B. Webb, *Phys. Rev.* **160** (1967) 523
- [53] R.F. Barnes, M.G. Lagally und M.B. Webb, *Phys. Rev.* **171** (1968) 627
- [54] L.J. Clarke, *Surface Crystallography* (Wiley, New York 1985)
- [55] A.G. Naumovets, *Contemporary Physics* **30** (1989) 187
- [56] W. Moritz und M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 865
- [57] W.N. Unertl, D.E. Clark und C.S. Shern, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 1514
- [58] L.D. Landau und E.M. Lifschitz, *Statistische Physik I*, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Vol. 5 (Akademie Verlag, Berlin 1984)
- [59] H.B. Callen, *Thermodynamics* (Wiley, New York 1970)
- [60] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Clarendon, Oxford 1971)
- [61] W. Gebhardt und U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene* (Vieweg, Braunschweig 1980)
- [62] N.C. Bartelt, T.L. Einstein und L.D. Roelofs, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 2993
- [63] H. Müller-Krumbhaar, in: *Kinetics of Crystal Growth*, Current Topics in Materials Science, Vol. 1, Ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam 1978) S. 1
- [64] M. den Nijs, E.K. Riedel, E.H. Conrad und T. Engel, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1689; *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 1279 (Erratum)

- [65] H. van Beijeren und I. Nolden, in: *Structure and Dynamics of Surfaces II*, Eds. W. Schlommers und P. von Blankenhagen (Springer, Berlin 1987), S. 259
- [66] S. Balibar und B. Caistaing, *J. Physique Lett.* **41** (1980) L329
- [67] J.C. Heyrauch und J.J. Metois, *Surf. Sci.* **128** (1983) 334
- [68] E. Tosatti, in: *The Structure of Surfaces II*, Springer Series in Surface Science, Vol. 11, Eds. J.F. van der Veen und M.A. van Hove (Springer, Berlin 1988) S. 535
- [69] D. Nenow und A. Trayanov, *Surf. Sci.* **213** (1989) 488
- [70] H. van Beijeren, *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977) 993
- [71] H.J. Leamy und G.H. Gilmer, *J. Crystal Growth* **24/25** (1974) 499
- [72] J.D. Weeks, in: *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, Ed. T. Riste (Plenum, New York 1980) S. 293
- [73] T. Engel, in:
- [74] R. Peierls, *Ann. Inst. Henri Poincare* **5** (1935) 177
- [75] L.D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **11** (1937) 26
- [76] D.R. Nelson und B.I. Halperin, *Phys. Rev.* **B 19** (1979) 2457
- [77] S. Ostlund, *Phys. Rev.* **B 23** (1981) 2235
- [78] M. Schick, *Progr. Surf. Sci.* **11** (1981) 245
- [79] U. Scheithauer, G. Meyer und M. Henzler, *Surf. Sci.* **178** (1986) 441
- [80] J.S. Ahearn, J.P. Monaghan und J.W. Mitchell, *Rev. Sci. Instr.* **41** (1970) 1853
- [81] D. Thielking, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1989
- [82] M.G. Barthes-Labrousse, *Surf. Sci.* **177** (1986) 338
- [83] G. Meyer, Promotion, Universität Hannover, 1987
- [84] E.H. Conrad, L.R. Allen, D. Blanchard und T. Engel, *Surf. Sci.* **198** (1988) 207
- [85] F.S. Rys, *Surf. Sci.* **178** (1986) 419
- [86] F.S. Rys und H.E. Müser, in preparation
- [87] J.W.M. Frenken, priv. comm.
- [88] C. Argile und G.E. Rhead, *Surf. Sci. Rep.* **10** (1989) 277
- [89] A. Sepulveda und G.E. Rhead, *Surf. Sci.* **66** (1977) 436
- [90] C. Argile und G.E. Rhead, *Surf. Sci.* **78** (1978) 115
- [91] G. Meyer, M. Michailov und M. Henzler, *Surf. Sci.* **202** (1988) 125
- [92] S. Brennan, P.H. Fuoss und P. Eisenberger, in: *Structure of Surfaces*, Springer Series in Surface Science, Vol. 2, Eds. M.A. van Hove und S.Y. Tong (Springer, Berlin 1985) S. 421
- [93] A. Sanchez und S. Ferrer, *Phys. Rev.* **B 39** (1989) 5778
- [94] W.C. Fan und A. Ignatiev, *Phys. Rev.* **B 38** (1988) 366
- [95] S.G.J. Mochrie, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 304
- [96] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David und G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 63

## DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. M. Henzler danke ich, daß er diese Arbeit ermöglichte, sowie für die zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen, die mir als neue Denkanstöße sehr hilfreich waren.

Allen Mitgliedern des Instituts für Festkörperphysik der Universität Hannover danke ich, daß sie immer genügend Zeit fanden, um mir durch Diskussionen und Ratschläge bei der Lösung von Problemen zu helfen. Ganz besonderm Dank möchte ich an dieser Stelle Herrn Dipl.-Phys. D. Thielking und Herrn Dipl.-Phys. E. Luo aussprechen. Während der guten Zusammenarbeit bei der Durchführung und Analyse der Experimente brachten sie viele Ideen und Anregungen ein.

Den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt danke ich für ihre Bemühungen um die Lösung technischer Probleme, die im Laufe dieser Arbeit auftraten.

## LEBENS LAUF

Joachim Wollschläger

- 21.04.1961 geboren in Hildesheim (Niedersachsen) als Sohn von Herbert und Maria Wollschläger
- 08.67 - 07.71 Besuch der Katholischen Grundschule in Himmelsthür
- 08.71 - 05.80 Besuch des Gymnasiums Josephinum in Hildesheim
- 22.05.1980 Abitur
- 06.80 - 09.81 Zivildienst am St. Bernward-Krankenhaus in Hildesheim
- 10.81 - 04.87 Studium der Physik an der Universität Hannover
- 16.04.1987 Diplomhauptprüfung in Physik
- seit 05.87 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover
- seit 10.88 Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes