

**Adsorbatinduzierte
richtungsabhängige Facettierung
und
selbstorganisierte Domänen-Musterbildung
auf vizinalen Ag(111)-Oberflächen**



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von
Stefan Schmitt
aus Lohr a. Main

Würzburg 2007

Erklärung

Eingereicht bei der Fakultät für Physik und Astronomie am 22.08.2006

Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr. E. Umbach
2. Prof. Dr. R. Matzdorf

Prüfer der mündlichen Prüfung:

1. Prof. Dr. E. Umbach
2. Prof. Dr. W. Kinzel

Tag der mündlichen Prüfung: 05.02.2007

Promotionsurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Experimentelle Vorgehensweise	7
2.1	Meßmethoden	7
2.2	Versuchsdurchführung	9
2.3	Adsorbat und Substrate	10
3	Theoretische Grundlagen	15
3.1	Thermodynamische Grundlagen	16
3.2	Grundbegriffe der Oberflächenthermodynamik	21
3.3	Ebene kristalline Oberflächen im Gleichgewicht	27
3.4	Die Gleichgewichtskristallform (ECS)	33
3.5	Physikalische Konzepte zur Richtungsabhängigkeit der freien Energie . .	38
3.6	Selbstorganisation durch langreichweitige Wechselwirkung	48
3.7	Nukleationstheorie	53
3.8	3D-Wachstum, Phasen und Polymorphismus in 2D-Systemen	58
4	Überblick der gesamten experimentellen Ergebnisse	69

5	PTCDA-induzierte Silber-Facettierung aus Sicht des Substrates	75
5.1	Kristallflächen der Facettentypen	76
5.2	Präparationsabhängigkeit der Facettentypen	89
5.3	Degradation der Oberfläche	97
5.4	Facettierung als adsorbatinduzierte Orientierungsphasenseparation	108
6	PTCDA-Überstrukturen auf den Silberfacettenflächen	125
6.1	Facettennukleation und Wachstum	127
6.2	2D-Überstrukturen auf Facettenflächen	138
6.2.1	STM-Daten und Modelle	138
6.2.2	Vergleichende Betrachtung und Interpretation der selektiven Stabilisierung der Facetten	158
6.3	Minoritätsüberstrukturen auf (111) Terrassenflächen	172
6.4	Bedeutung der Adsorbat-Phasengrenzen bei der Rekonstruktion	187
7	Selbstorganisierte Domänenmuster von Silberfacetten eines Typs	191
7.1	Bedeckungsabhängigkeit	192
7.2	Langreichweite Facettenwechselwirkung	194
7.3	Facetten als Liniendefekte in einem elastischen Medium	198
7.4	Eignung als Templat	202
8	Ausblick	205
9	Anhang	209
9.1	Überstruktur und Facetten des fragmentierten PTCDA	209
9.2	Facettenindizierung	211
9.3	Überstrukturbestimmung	213
10	Zusammenfassung	217

Kapitel 1

Einleitung

Die Bauteile der Halbleiterindustrie sind in den letzten Jahren immer kleiner geworden. Jedoch stoßen wirtschaftliche Fertigungsmethoden mittlerweile an ihre physikalischen Grenzen, welche bei einigen dutzend Nanometern liegen. Der bisher weitgehend verschlossene Größenbereich von wenigen Nanometern bietet jedoch neue Möglichkeiten. So besitzen z.B. "Nanodrähte" aufgrund der durch die kleinen Abmessungen eingeschränkten Dimensionalität neue Eigenschaften. Regelmäßige Gitter von "Quantentrögen" erzeugen durch ihre Translationssymmetrie neue Eigenschaften, welche den Bändern in Festkörpern ähnlich sind. Diese Effekte will man sich in Zukunft praktisch nutzbar machen.

Durch die Beobachtung und Beeinflussung selbstorganisierter Nanostrukturen auf Oberflächen von Seiten der grundlagenorientierten Forschung ergeben sich neue Ansätze und Ideen. Diese Strukturen sind durch eine Heterogenität auf einer Größenskala deutlich über der der einzelnen Bausteine der Materie (Atome oder Moleküle) gekennzeichnet. Es werden Muster entdeckt, in denen verschiedene homogene Domänen sich periodisch abwechseln und scharfe Grenzen zueinander ausbilden. Dies bedeutet, dass man es nicht mit einer gestörten Kristallisation sondern mit koexistierenden Phasen zu tun hat, welche sich aus bestimmten Gründen nicht entmischen.

Beherrscht und versteht man die Erzeugung dieser Strukturen, kann in einem zweiten Schritt die Struktur im Sinne einer strukturellen Vorlage auf funktionelle Materialien übertragen werden.

Für eine Erklärung solcher Phänomene im Rahmen von mikroskopischen Modellen ist ein detailliertes Verständnis heterogener Systeme nötig.

Umgekehrt ist es technologisch interessant Adsorbatschichten gezielt und bestmöglich geordnet, also ohne eine ausgeprägte Domänenbildung zu erzeugen. Dies wird in der anorganischen Heteroepitaxie ausgenutzt um die elektronischen Eigenschaften von Materialien in weiten Grenzen gezielt zu beeinflussen.

Organische Farbstoffe besitzen ein großes Potential bzgl. der Verwendung als organische Halbleiter u.a. in optoelektronischen Bauelementen. Da deren Eigenschaften von der Grenzschicht zum Substrat und von Ordnungsgrad abhängen, sind Erkenntnisse über das bisher wenig gut verstandene selektive geordnete Wachstum auf Metallen von großem praktischen Interesse.

Die perfekte Anpassung von Adsorbat und Substrat ist deutlich schwieriger als bei anorganischen Materialpaarungen, da organische Adsorbate große Einheitszellen mit einer niedrigen Symmetrie in der Basis ausbilden und oftmals die Symmetrie der Adsorbatüberstruktur nicht mit der des Substrates übereinstimmt. Eine im Experiment beobachtbare Folge ist der häufig auftretende Polymorphismus solcher Systeme. Es ist naheliegend, sich zunächst dem System einer monomolekularen Adsorbatschicht zu zuwenden und darauf aufbauend das Wachstum einer (funktionalen) Schicht zu erforschen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den strukturellen Aspekten einer durch ein molekulares Adsorbat induzierten Facettierung von vizinalen Ag(111)-Oberflächen.

Bedeckte Oberflächen bilden eine wichtige Klasse selbstorganisierter Systeme da es zu konkurrierenden Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat-Untersystem und dem Substrat-Untersystem kommen kann, welche Domänengrenzen stabilisieren können.

Zudem liefern die Experimente eine Vielzahl an monomolekularen, geordneten Schichten. Ihre Analyse erlaubt die richtungsabhängige Beschreibung der Wechselwirkung einer geordneten molekularen Adsorbatschicht mit einem Metalleinkristall.

Die Experimente werden unter UHV Bedingungen durchgeführt, eine Charakterisierung erfolgt hauptsächlich mit den Messmethoden Rastertunnelmikroskopie (STM) und niederenergetische Elektronenbeugung (LEED).

Abbildung 1.1 zeigt den grundlegenden Effekt in einer schematischen Darstellung. Man geht von einer regelmäßig gestuften Ag-Einkristalloberfläche aus, welche einen Stufenabstand von etwa 2 bis 4nm besitzt (a).

Das planare Farbstoffmolekül Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) mit ei-

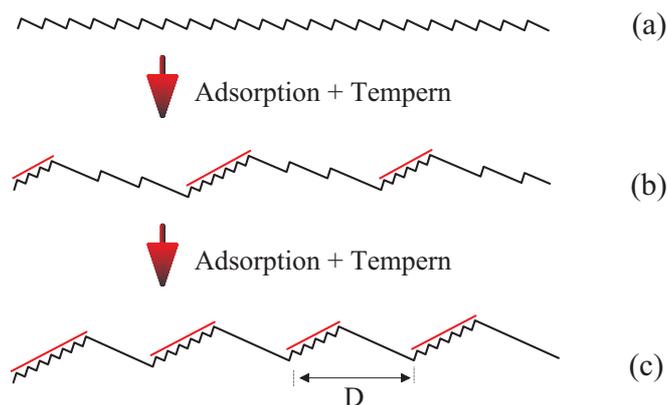


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der adsorbatinduzierten Facettierung der vizinalen Ag Oberfläche. Das unbedeckte Vizinal (a), rekonstruiert mit steigender Bedeckung durch sukzessive Stufenbündelung zu steilen Facettenflächen und (111)-Terrassen (b), (c). Die Facetten ordnen sich zu einem regelmäßigen Muster der Periodizitätslänge D . Die Moleküle bilden geordnete Überstrukturen auf den Facettenflächen aus (nicht dargestellt).

ner Größe von etwa 1.5nm adsorbiert präferentiell an den Stufenkanten des Ag(111)-Vizinals. Es bündelt bei geeigneten Präparationsbedingungen Stufen zu Facetten, also stark gestuften Flächen mit einheitlicher Orientierung (b). Im Gegenzug entstehen unbedeckte stufenentleerte (111)-Terrassen.

Bei einer bestimmten Bedeckung sind alle Stufen zu Facetten gebündelt (c), und die weitere Adsorption erfolgt auf den (111)-Terrassen. Da der typische Stufenanstand in einer Facettenfläche etwa 0.5 bis 0.7nm beträgt, sind diese Flächen mehr als 20° gegenüber der (111)-Terrasse geneigt. Diese Grundphänomene wurden bereits in der Dissertation von C. Seidel [1] vorgestellt.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zeigen darüber hinaus eine Oberflächenmorphologie auf mesoskopischer Größenskala, welche einem Reflexionsgitter ähnlich ist, d.h. die Facetten halten zueinander einen einheitlichen Abstand ein. Außerdem besitzt dieses Muster die interessante Eigenschaft, dass die Strukturweite nach langem Tempern einen Grenzwert erreicht. Es stellen sich Streifenmuster mit einer Periodizitätslänge D von 5 bis 75nm ein. Dieser experimentelle Befund ist ein Indiz für die Existenz von Selbstorganisation bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts. Auf den Facettenflächen selbst ordnen sich die Moleküle zu 2D Überstrukturen.

Die vorliegende Arbeit zeigt zudem alle strukturellen Details und die Richtungsabhän-

gigkeit dieser Rekonstruktion für sämtliche gestufte Ag(111)-Kristalle. Es können damit Aussagen über das Gesamtsystem PTCDA auf Ag gemacht werden. Dabei wird ausgenutzt, dass das Molekül seine "Wunschoberfläche" gewissermaßen selbst erzeugen kann. Somit erlaubt die Form der rekonstruierten Oberfläche einen Rückschluss auf die Energetik der Oberfläche.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt. Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 die Messmethoden, die experimentelle Vorgehensweise und das untersuchte System vorgestellt.

Kapitel 3 referiert theoretische Grundlagen, welche die Interpretation der Ergebnisse in den folgenden Kapiteln ermöglichen.

Kapitel 4 zeigt einen Überblick der Ergebnisse und motiviert deren Präsentation.

Die drei Ergebniskapitel (Kapitel 5, 6 und 7) behandeln die adsorbatinduzierte Facettierung unter verschiedenen Aspekten. Durch eine selektive Adsorption und eine damit einhergehende Stufenbündelung bilden sich Facettenflächen des Substrates aus. Bei diesem Prozess bestimmt sowohl das Substrat als auch das Adsorbat die Rekonstruktion.

Kapitel 5 nähert sich diesem Phänomen von der Seite des Substrates an. Die Facettierung ist ein lokales "Zerfallen" der Oberfläche in zwei oder drei verschieden orientierte Substratkristall-Flächen. Dies ist eng verbunden mit richtungsabhängigen makroskopischen Kristalleigenschaften. Das umfangreiche Wissen über diese Eigenschaften (Kristallographie) ermöglicht auch ohne das Wissen der Details der Adsorption eine genaue Charakterisierung der richtungsselektiven Anbindung des Moleküls an den Silbereinkristall.

Aus der Vielzahl der möglichen Flächen werden jedoch nur wenige ausgezeichnete Flächen gebildet. Hierfür liefert die Untersuchung der molekularen Überstrukturen und deren Deutung im Konzept der Kommensurabilität eine mikroskopische Erklärung im darauf folgenden Kapitel 6.

Das letzte Ergebniskapitel (Kapitel 7) beschäftigt sich mit dem Ausbilden eines regelmäßigen Musters durch die Facetten selbst. Diese mesoskopische Domänenstruktur ist auf langreichweitige Wechselwirkungen angewiesen. Alle Phänomene auf mesoskopischer Ebene werden im Rahmen einer an die speziellen Nebenbedingungen adaptierten Oberflächenthermodynamik beschrieben.

Das Kapitel 8 liefert Anregungen für weitergehende Arbeiten.

Es folgen ein Anhang mit für den Experimentator wichtigen Angaben zur Auswertung und schließlich eine Zusammenfassung der Arbeit (Kapitel 9 und 10).

Kapitel 2

Experimentelle Vorgehensweise

2.1 Meßmethoden

Es wurden im wesentlichen zwei komplementäre Messmethoden angewandt, mit denen die Oberfläche eines Metalleinkristalls strukturell vollständig charakterisiert werden kann. Für eine genaue Beschreibung dieser etablierten Techniken sei auf die Fachliteratur verwiesen [2,3].

Bei der Methode der **niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED)** fällt ein monoenergetischer gerichteter Elektronenstrahl auf die Probe. Die ebene Materiewelle wird an jeder regelmäßigen Struktur gebeugt und überträgt einen quantisierten Impuls an den Festkörper in senkrechter und paralleler Richtung zu der Oberfläche. Die somit in bestimmte Raumrichtungen gebeugten Elektronen werden als Reflexe auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Das gesamte Beugungsbild ist ein Abbild der Translationssymmetrie der Ortsraumstruktur auf der Oberfläche im Impulsraum. Die vollständige Ortsraumstruktur kann jedoch nicht durch eine Fouriertransformation des Beugungsbildes erhalten werden, da der Messprozess nicht phasensensitiv ist. Insbesondere kann keine Aussage über die Belegung der Basis einer zweidimensionalen Struktur getroffen werden. Die Interpretation der LEED Messungen wird oft erschwert durch das Auftreten von mehreren Rotations-/Spiegeldomänen im Ortsraum, sowie durch die Möglichkeit der Existenz mehrerer Muster. Die Beugungsbilder werden dann durch die Überprüfung von plausiblen Strukturvorschlägen gelöst. Stimmt die Simulation des Beugungsbildes des Vorschlags mit der Messung überein, ist die Struktur geklärt. Bei einfachen zweidimensionalen Strukturen und Vorkenntnissen über das System gelingt

dies schnell und sicher. Prinzipiell ist das Ergebnis einer solchen Methode jedoch vieldeutig.

Bei der Messmethode **Rastertunnelmikroskopie (STM)** wird eine feine Metallspitze an die Probenoberfläche herangeführt. Existiert eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Festkörpern (Spitze und Probe), so tunneln mehr Elektronen in Richtung des niedrigeren Potentials als in umgekehrter Richtung. Die Folge ist ein messbarer Tunnelstrom. Dieser Strom ist ein Maß für den Überlapp der elektronischen Zustände von Spitze und Substrat. Er kann bei festgehaltener Spannung in gewisser Weise für die Bestimmung des Abstands der Spitze zur Oberfläche benutzt werden. Die Verwendung von piezokeramischen Elementen zur Positionierung der Spitze erlaubt ein Abrastern der Oberfläche in Zeilen und die Erzeugung eines Bildes der elektronischen Natur der Oberfläche. Es ist jedoch üblich, die Spannung und den Strom, vermöge des Einstellens eines geeigneten Abstandes, konstant zu halten (Konstant-Strom-Modus). Die Spannung an den Piezokeramiken zur vertikalen Spitzenpositionierung liefert dann die Topographie.

Da der Strom bei festgehaltener Spannung exponentiell vom Abstand abhängt, ist die Spitzenpräparation unkritisch. Der Punkt der Spitze mit dem geringsten Abstand zur Oberfläche bestimmt den Tunnelstrom. Es können, zumindest bei der Untersuchung von atomar annähernd ebenen Oberflächen, nahezu beliebige Spitzen verwendet werden. Bei sehr rauen Oberflächen und großer Bildgröße entsteht jedoch das Problem, dass während des Rasterns der Ausgangspunkt des Tunnelstromes auf der Spitze nicht ortsfest ist und die Abbildung scheitert. In solchen Fällen muss auf die Form der Spitze geachtet werden.

Der Tunnelstrom erklärt sich durch die verschiedenen möglichen Tunnelkanäle, welche sich aus der Potentialdifferenz und Polarität ergeben und aus dem räumlichen Überlapp der beteiligten Orbitale von Spitze und Oberfläche. Es liegt also in den Messergebnissen prinzipiell eine Vermischung von elektronischen und topographischen Eigenschaften vor. Jede Interpretation der Messungen, welche über das Erkennen und Vermessen von geordneten Strukturen oder Strukturgrenzen hinaus geht, muss demnach mit großer Vorsicht geschehen.

Die Messmethode Rastertunnelmikroskopie (STM) liefert zu den Ergebnissen der LEED-Messungen komplementäre Informationen der Oberfläche. Sie ist lokal und liefert ein Realraumbild der Oberfläche. Insbesondere können die Basis von Überstrukturen, Domänengrößen und Domänengrenzen bestimmt werden. Es werden außerdem auch Minoritätsstrukturen erfasst. STM-Messungen liefern Strukturvorschläge, welche die LEED-Ergebnisse deutbar machen. Umgekehrt liefert eine übereinstimmende Deu-

tung der beiden Methoden den Beweis, dass die in STM-Messungen gefundenen Strukturen nicht nur Ausnahmereignisse sind, sondern repräsentativ für die betrachtete Oberfläche. Somit ist die Kombination der beiden Methoden ideal geeignet zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften einer Oberfläche.

2.2 Versuchsdurchführung

Dieser Abschnitt wird kurz gehalten, da die technischen Details des verwendeten UHV-Systems und der Analytik in Ref. [1] zu finden sind. Das verwendete UHV System besteht aus mehreren Kammern, in denen die gesamte Präparation und Messanalytik bei einem Druck von weniger als 1×10^{-9} mbar durchgeführt werden kann. Es wird im Folgenden ein für die Experimente mit dem organischen Molekül PTCDA auf gestuften Ag-Einkristallen typischer Präparationsgang erläutert.

Zunächst wird die Oberfläche durch Ionenätzen mit Ar-Ionen ($E=700\text{eV}$) gesäubert und durch Tempern für einige Minuten bei $T=750\text{K}$ ausgeheilt. Anschließend wird mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS mit Mg-K_α Anregung) die chemische Reinheit der Oberfläche (Kontamination mit C, O) und mit LEED deren Ordnungsgrad überprüft (Spekularreflex und höhere Beugungsordnungen bei $E=70\text{-}200\text{eV}$). Danach wird das Molekül mit einer Rate von etwa 0.1 ML (Monolagen) pro Minute durch Vakuumsublimation auf die Oberfläche aufgebracht. Eine Beschreibung der Säuberung der Ausgangsmaterialien, der Quelle, der Eichung der Rate und weitere Details hierzu finden sich in Ref. [4]. Dabei wird die Temperatur der Oberfläche kontrolliert. Sie kann in einem weiten Bereich variiert werden, im vorliegenden Fall gilt: $200\text{K} < T < 650\text{K}$. Anschließend wird die Rekonstruktion mit LEED ($E=13\text{-}20\text{eV}$) anhand der spekularen Reflexe der neu entstandenen Flächen (Facetten und (111)-Terrasse) kontrolliert. Zudem sind bei solch niedrigen Energien Überstrukturreflexe der molekularen Strukturen sichtbar. Strahlenschäden wurden auch bei deutlich höheren Energien und längeren Messzeiten nicht beobachtet [4]. Die erreichte Bedeckung kann mittels der Integrale der C 1s XPS-Rumpfniveausignale ermittelt werden. Als Eichsignal diente die durch Tempern einer Multilage erhaltene Monolage PTCDA [4]. Anschließend wurden STM-Messungen in einem hierfür ausgelegten Teil des Vakuumsystems bei RT durchgeführt.

Das verwendete STM vom "Beetle-Typ" ist in Ref. [5] beschrieben. Es liefert, nach Einschätzung des Authors, eine hervorragende Messausbeute. An einer erfolgreich präparierten Oberfläche wurde typischerweise vier Wochen lang gemessen. Bei einem Druck

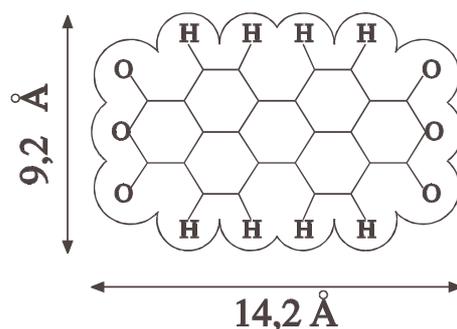


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Moleküls Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsdianhydrid (PTCDA) mit Angabe der van der Waals-Abmessungen.

von etwa 2×10^{-10} mbar trat dabei keine messbare Degradation der Oberfläche ein. Es wurden etwa 20 Präparationen mittels STM vollständig ausgemessen und die für die Oberflächen typischen Ergebnisse in etwa 4000 Fällen dokumentiert. Alle in dieser Arbeit abgebildeten zweidimensionalen STM-Messungen wurden zwecks Kontraststeigerung in Zeilenrichtung differenziert.

2.3 Adsorbat und Substrate

Abbildung 2.1 zeigt ein Modell des planaren Moleküls Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsdianhydrid (PTCDA) inklusive der Abmessungen (van der Waals-Radien). Es besteht aus einem Perylenrumpf, zwei Anhydrid-Kohlenstoffatomen, vier doppelt gebundenen und zwei brückengebundenen Sauerstoffatomen. Die übrigen Kohlenstoffatome sind mit Wasserstoffatomen abgesättigt. Die Molekülsymmetrie entspricht der Punktgruppe D_{2h} (Schönflies-Symbolik) bzw. mmm (internationale Hermann-Mauguin-Symbolik). Die elektronegativen Anhydridgruppen bewirken eine negative Partialladung an den Moleküleenden und damit ein Quadrupolmoment des gesamten Moleküls.

PTCDA bildet zwei Festkörperphasen mit Schicht-Stapel-Struktur (Polymorphismus). In bestimmten Ebenen der Kristalle liegen die Moleküle nahezu koplanar in einer Fischgrättkonfiguration [6]. Diese Anordnung besitzt große Ähnlichkeit mit vielen Überstrukturen auf Metalleinkristalloberflächen und spiegelt den Einfluss des Quadrupolmomentes wieder (ein Überblick findet sich in [6]).

Die verwendeten Ag-Oberflächen stammen aus verschiedenen Quellen. Es standen zwei Ag(775)-Proben zur Verfügung. Die hauptsächlich genutzte Ag(775)-Probe wurde von C. Seidel übernommen. Sie durchlief bereits viele Präparationszyklen mit dem Ad-

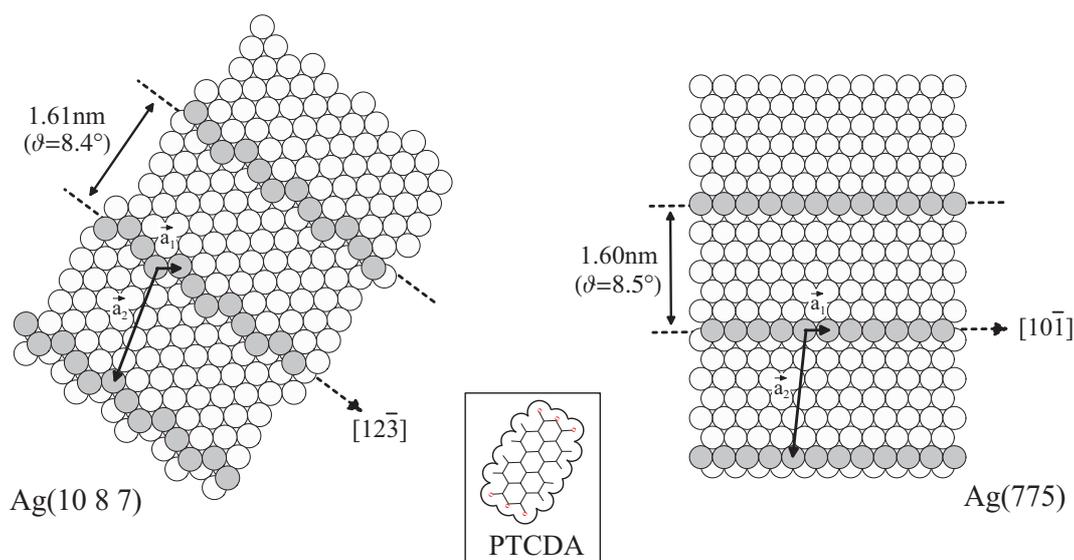


Abbildung 2.2: Modellhafte Darstellung der verwendeten vizinalen Ag(111)-Oberflächen. Ag(775) und Ag(10 8 7)-Oberflächen besitzen gleiche Terrassenweite, jedoch unterschiedliche Stufenstruktur. Das Modell des PTCDA dient dem Größenvergleich.

sorbat PTCDA ([1], siehe auch Kristallpräparation). Eine weitere Ag(775)-Probe wurde ebenfalls bereits vorher verwendet. Sie diente jedoch nur einer Überprüfung eines Teils der Daten, da sie aufgrund ihrer Größe nicht für Messungen mit dem verwendeten STM geeignet ist. In Abbildung 5.3 wird sie als Ag(775) und die überwiegend genutzte (775)-Fläche von C. Seidel als Ag(775)_{rau} bezeichnet. Die Ag(10 8 7)-Probe wurde freundlicherweise an der LMU-München präpariert. Die Einstellung der Oberflächenorientierung erfolgte mit dem Goniometer eines Röntgen-Diffraktometers, ausgehend von der hochsymmetrischen $[111]$ -Richtung. Anschließend wurde die Möglichkeit genutzt, ohne Verlust der Orientierung zur Politur zu wechseln. Diese Probe wurde ausschließlich in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten vizinalen Ag(111) Oberflächen. Beide Oberflächen besitzen eine Fehlorientierung von $8,5^\circ$ gegenüber der $[111]$ -Richtung und demnach einen Stufenabstand von 1,6 nm. Sie unterscheiden sich jedoch in der Stufenrichtung. Die ideale Ag(775) Oberfläche besitzt glatte (kinkfreie) Stufen, welche durch eine Mikrofacette der Orientierung $(11\bar{1})$ gebildet werden. Diese Stufen sollen im Folgenden als Stufentyp $(11\bar{1})$ bezeichnet werden. Die Stufenkante verläuft in der (111) -Ebene längs der Richtung $[10\bar{1}]$.

Die Ag(10 8 7) Oberfläche besitzt hingegen Stufen des Typs (100). Im Allgemeinen be-

stehen gerade Stufenkanten auf einer vizinalen Ag(111)-Oberfläche immer aus diesen beiden Stufentypen. Dabei tritt eine der Flächen als kleinstmöglicher "Knick" in der Stufe auf und wird als Kinke bezeichnet. Die Ag(10 8 7) besitzt eine mittlere Kinkendichte, sie stellt deshalb den "allgemeinen" niedersymmetrischen Fall dar. Ihre Stufen verlaufen längs $[12\bar{3}]$. Ein Überblick über die Orientierungen im Kristall findet sich in den Abbildungen des Abschnitts 5.1.

Die realen Probenoberflächen unterscheiden sich z.T. erheblich von den Modellen. Abbildung 2.3(a) bis (d) zeigt Atomic-Force-Microscope (AFM)-Messungen auf mesoskopischer Größenskala, aufgenommen im Non-Contact-Mode an Luft. Die als zweidimensionale Bilder dargestellten Messungen sind zwecks Kontraststeigerung in Zeilenrichtung differenziert, die Pseudo-3D-Darstellungen liefern die volle Höheninformation. Die Messungen 2.3(a), (b) zeigen die saubere, aber massiv korrigierte, nominell (775)-orientierte Oberfläche, welche als $\text{Ag}(775)_{\text{rau}}$ -Fläche bezeichnet wird. Auf ihr wurde die Mehrheit der verschiedenen Facettentypen gemessen und mittels STM-Daten charakterisiert. Sie erscheint mit dem bloßen Auge betrachtet als matt. Die durchschnittliche Stufenrichtung taucht selbst im 0.1mm großen Messungsbereich auf (a). Sie ist in etwa die Normale zu einer Vorzugsrichtung bestehend aus grabenartigen Strukturen. Die Messung (b) zeigt die Amplitude dieser Strukturen von einigen hundert Nanometern in einem Bildbereich von $16\mu\text{m}$. Diese Oberfläche ist offenbar durch die Anwendung von etwa hundert Präparationszyklen degradiert (siehe Abschnitt 5.3). Es ergibt sich eine lokale Abweichung von der nominellen Orientierung um etwa 5° in polarer und azimuthaler Richtung.

Die Abbildungen 2.3(c)-(e) zeigen eine wesentlich besser definierte Ag(10 8 7) Oberfläche. Die AFM-Messungen (c) und (d) zeigen auf weiten Teilen der Oberfläche eine, mit dem verwendeten Instrument kaum mehr messbare Korrugation. Lediglich Polierspuren und vereinzelte Defekte sind sichtbar. Aufgrund der Verzeichnung des verwendeten AFM-Instruments kann die lokale Fehlorientierung lediglich auf besser als 1° geschätzt werden. Die in Zeilenrichtung differenzierte STM-Messung in (e) zeigt einzelne Stufen der Ag(10 8 7) Oberfläche, aufgenommen bei Raumtemperatur (RT) unter UHV-Bedingungen. Ihr Abstand stimmt sehr gut mit der durchschnittlichen Neigung überein.

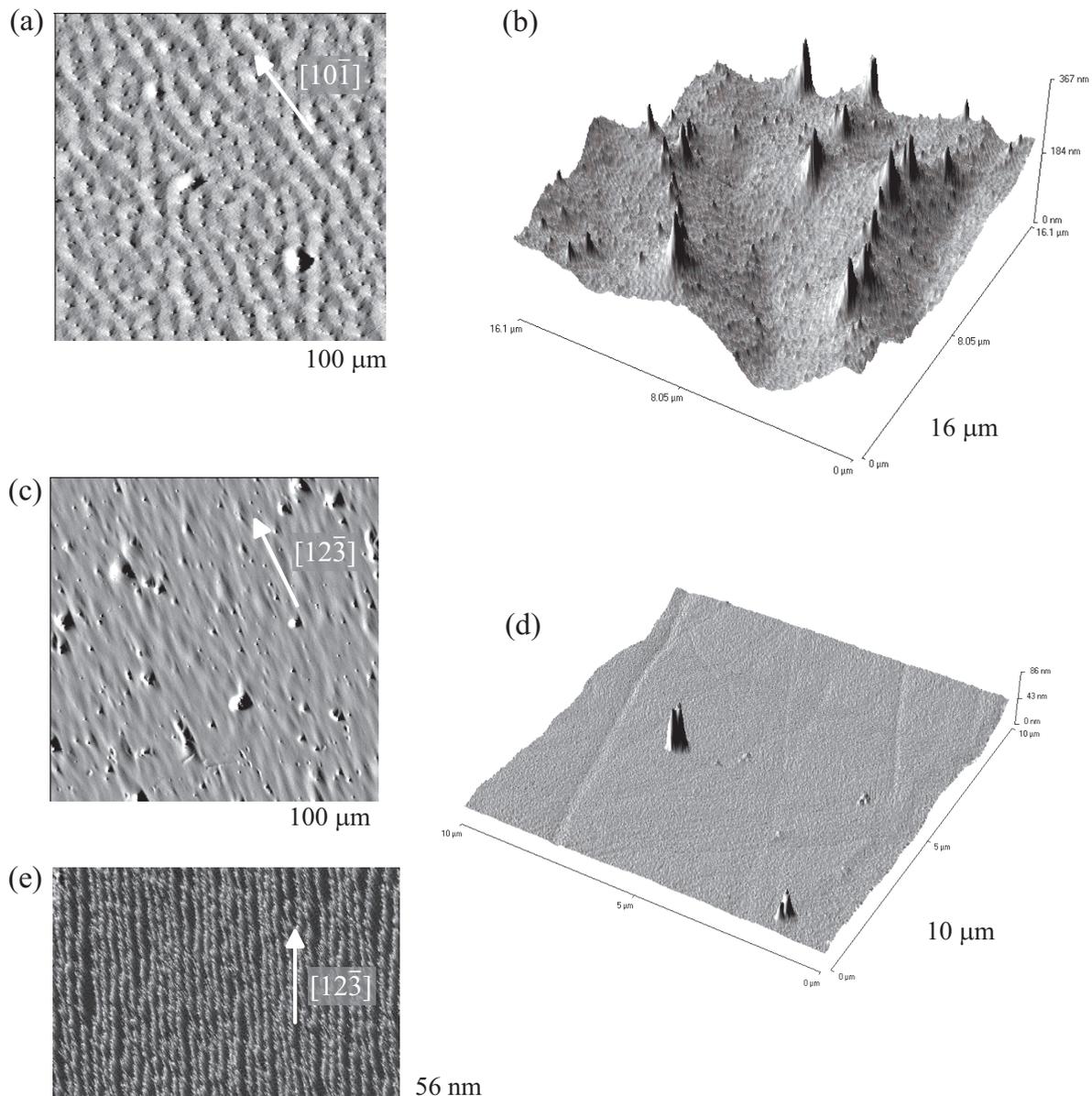


Abbildung 2.3: Messungen an sauberen Probenoberflächen. (a) bis (d) sind AFM-Messungen an Luft, (e) ist eine STM-Messung. Die Oberfläche der $\text{Ag}(775)_{rau}$ Oberfläche ist massiv korrigiert (a),(b). Die $\text{Ag}(10\ 8\ 7)$ -Oberfläche entspricht bis auf wenige Defekte sehr gut der idealen Modelloberfläche (c),(d). In der STM-Messung der $\text{Ag}(10\ 8\ 7)$ Oberfläche sind die durch die Diffusion längs der Stufenkante aufgerauten Einzelstufen erkennbar (e).

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die in den Ergebniskapiteln zur Interpretation benutzten theoretischen Konzepte vorgestellt. Sie sind bis auf wenige (gekennzeichnete) Ausnahmen etabliertes Wissen und wurden nicht vom Author der vorliegenden Arbeit entwickelt. Die vorliegende Arbeit hat das Ziel die komplexen experimentellen Ergebnisse sicher in bestehende Konzepte einzuordnen.

Die Thermodynamik ist ein bewährtes Konzept zur Beschreibung von Systemen durch Potentialfunktionen als Funktion weniger Parameter. Die Potentialfunktionen gehorchen Extremalprinzipien, die von den experimentell vorgegebenen Parametern abhängen. Diese Beschreibung ist deshalb prinzipiell von mikroskopischen Details losgelöst. Der erste Abschnitt des Theoriekapitels ist eine Zusammenfassung der Grundaussagen dieses allgemeinen Konzeptes an einem dem Leser vertrauten Beispiel eines Flüssigkeit/Gas-Systemes. Es besteht noch kein direkter Bezug zu dem in der vorliegenden Arbeit behandelten physikalischen System. Damit folgt der Author der Tradition vieler Lehrbücher, die das "Funktionieren" der Thermodynamik beispielhaft aufzeigen. Der Schwerpunkt der Darstellung liegt auf der (begrenzt) anschaulichen Bedeutung der Potentialfunktionen und der Koexistenz verschiedener Phasen.

Im folgenden Kapitel wird der gleiche Formalismus auf Oberflächensysteme angewendet, lediglich die Variablen müssen neu definiert werden.

Im dritten und vierten Abschnitt werden die zusätzlichen Nebenbedingungen, welche an die Oberfläche im Fall der vorliegenden Arbeit gestellt werden, berücksichtigt. Sie bestimmen ebenfalls die Gleichgewichtsmorphologie der Oberfläche. Dabei ist es beispielsweise möglich, eine Oberfläche mit konstanter Durchschnittsorientierung im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik zu beschreiben, obwohl der Festkörper als

Ganzes nicht seine Gleichgewichtsform, welche mehr oder minder kugelförmig ist, erreichen kann.

Am Ende des Kapitels wird auf die Nukleation von Inseln eingegangen. Sehr oft wird die Morphologie durch die Auswirkungen kinetischer Limitierung bestimmt. Dabei bleibt aber die Oberfläche lokal im chemischen Gleichgewicht, weshalb kinetische Theorien die physikalischen Größen der Gleichgewichtsthermodynamik benutzen können. Mikroskopische Simulationen von atomar aufgebauten Modelloberflächen stellen eine wichtige Alternative dar. Hierbei wird die zeitabhängige Oberflächenevolution errechnet. Die Rechnungen basieren auf der Annahme bestimmter anisotroper Platzwechselwahrscheinlichkeiten von Oberflächenatomen. Diese Annahmen sind im Rahmen der lokalen thermodynamischen Größen ebenfalls physikalisch interpretierbar. Deshalb werden in dieser Arbeit die zum Gleichgewicht gehörenden Begriffe und Modelle benutzt, jedoch auf deren begrenzte Gültigkeit hingewiesen. Auf eine Vorstellung der kinetischen Modelle wird hingegen weitgehend verzichtet.

3.1 Thermodynamische Grundlagen

Die thermodynamischen Potentiale beschreiben ein im Gleichgewicht befindliches System vollständig als Funktion weniger Systemparameter [7, 8]. Dabei bekommen sie insofern eine anschauliche Bedeutung, als sie, wenn sie als Funktion der experimentell kontrollierbaren (festgelegten) Parameter ausgedrückt werden können, im Gleichgewicht extremal sind. Betrachtet man z.B. die innere Energie $U(S, V, N)$ als Funktion der Entropie S , des Volumens V und der Teilchenzahl N , so wird diese im Gleichgewicht minimal. Das totale Differential von U liefert die abhängigen Größen als partielle Ableitungen:

$$dU(S, V, N) = TdS - \sum_{i=1}^n p_i dV_i - \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad \text{Innere Energie} \quad (3.1)$$

mit $i=1,2,\dots,n$ Phasen, $j=1,2,\dots,m$ Sorten und

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad \text{Temperatur}$$

$$p_i = -\left(\frac{\partial U}{\partial V_i}\right)_{S,N} \quad \text{Partialdrücke verschiedener Phasen einer Sorte}$$

$$\mu_j = -\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,N_{i \neq j}} \quad \text{chemische Potentiale verschiedener Sorten einer Phase.}$$

Die abhängigen Größen (T, p_i, μ_j) charakterisieren das System im thermischen Gleichgewicht, d.h. wenn $U(S, V_i, N_j)$ minimal ist. Dabei ist ein Teilchen der Sorte j des Systems der Größe N_j eine Fundamenteinheit. Damit ist gemeint, dass es eine Teilchenzahlerhaltung (getrennt für verschiedene Sorten) gibt. Will man also ein beliebiges System beschreiben, muss zuerst diese Fundamenteinheit gefunden werden.

Für die Einstellung eines Gleichgewichtes muss zweierlei gegeben sein: ein Teilchenaustausch erfolgt zwischen verschiedenen Phasen, aber nicht zwischen verschiedenen Sorten, wodurch das chemische Gleichgewicht erreicht wird. Folglich charakterisiert μ_j eine bestimmte homogene Phase der Sorte j . Gleichzeitig gibt es auch einen "Austausch" von Volumen zwischen verschiedenen Phasen und Sorten, wodurch sich ein mechanisches Gleichgewicht und dementsprechend die Partialdrücke p_i einstellen.

Als zweite Ableitungen der inneren Energie nach den abhängigen Größen ergeben sich die so genannten Response-Funktionen. Beispiele hierfür sind die spezifische Wärme und die Kompressibilität. Die Kompressibilität gibt Auskunft über die Änderung von Kräften bei Volumenänderung und ist demnach einfacher bestimmbar als der Absolutwert der vorherrschenden Kraft (Druck). Deshalb sind die Response-Funktionen von großer experimenteller Bedeutung.

Man unterscheidet unabhängig davon zwischen extensiven und intensiven Größen. Die thermodynamischen Potentiale und die Volumenanteile V_i werden extensiv genannt, da sie mit der Systemgröße N proportional anwachsen. Größen wie Entropie S , Drücke p_i und chemische Potentiale μ_i sind intensive Größen und skalieren nicht mit der Systemgröße. Sie charakterisieren den Gleichgewichtszustand, insbesondere bei Phasenkoexistenz.

Liefert das Experiment eine Kontrollmöglichkeit über andere Größen als (S, V, N) , so liefert die Legendre-Transformation alternative Potentialfunktionen, welche eine andere Aufteilung der Variablen in abhängige und unabhängige Größen ermöglichen. Will man z.B. die experimentell schwer kontrollierbare Entropie S gegen die Temperatur T tauschen, so muss die Transformation $F(T, V, N) = U(S, V, N) - S(\frac{\partial U}{\partial S})_{V, N}$ durchgeführt werden, welche zum Potential der freien Energie $F(T, V, N)$ führt. Jeder Wert wird also gemäß der Konstruktion einer Tangenten im Punkt $U(S)$ transformiert. Die Steigung dieser Geraden $(\frac{\partial U}{\partial S})$ hat die Dimension eines Druckes und der Schnitt mit der Abszisse liefert die für die Systembeschreibung alternative Potentialfunktion $F(T)$. Bei Beschränkung auf nur eine Teilchensorte (zum Zweck der Vereinfachung) gilt nun:

$$dF(T, V, N) = SdT - \sum_{i=1}^n p_i dV_i - \mu dN \quad \text{Freie Energie} \quad (3.2)$$

mit $i=1,2,\dots,n$ Phasen und

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \text{Entropie}$$

$$p_i = -\left(\frac{\partial F}{\partial V_i}\right)_{T,N} \quad \text{Partialdrücke verschiedener Phasen}$$

$$\mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad \text{chemisches Potential.}$$

Transformiert man in analoger Weise zu (T,p,N) , ergibt sich die freie Enthalpie $G(T,p,N)$ mit dem totalen Differential:

$$dG(T, p, N) = -SdT + Vdp + \mu dN \quad \text{Freie Entalpie} \quad (3.3)$$

mit

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} \quad \text{Entropie}$$

$$p = \left(\frac{\partial G}{\partial p_i}\right)_{T,N} \quad \text{Druck}$$

$$\mu = -\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \quad \text{chemisches Potential.}$$

Für sie gilt außerdem:

$$G(T, p, N) = \mu N \quad \text{Gibbs/Duham-Gleichung.} \quad (3.4)$$

Folglich ist das chemische Potential $\mu(T,p)$ die freie Enthalpie pro Teilchen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

Wegen der späteren Verwendung von $F(T,V,N)$ als geeignetem Potential für Oberflächensysteme wird die grafische Bedeutung der Legendre-Transformation nochmals in Abbildung 3.1(a) gezeigt. Kann sich das Volumen frei einstellen, so wird es in diesem Beispiel anwachsen, wodurch μ fällt. Wegen des konkaven Verlaufs von $F(V)$ fällt dabei der Druck ebenfalls. Ist das Volumen jedoch vorgegeben ($V=V_1$), so entspricht die Steigung der Tangente im Punkt $F(V_1)$ dem Druck $p_1(T,N)$ und der Schnitt mit der Ordinate liefert das chemische Potential μ_1 und damit die freie Enthalpie $G(T,p_1,N)$. Da im gezeigten Beispiel $F(V)$ für alle Werte von V konkav ist, gibt es nur eine Phase und das chemische Potential steigt mit fallendem Volumen an.

Die lokale Krümmung ist die Änderung des Drucks mit dem Volumen (Kompressibilität), sagt also etwas über die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und den Systemgrenzen aus, ähnlich einer Federhärte bei mechanischen Systemen. Ist dieser Wert negativ so kann das System nicht im Kräftegleichgewicht sein. Eine konvexe Funktion steht somit für einen gegenüber einer Phasenumwandlung instabilen

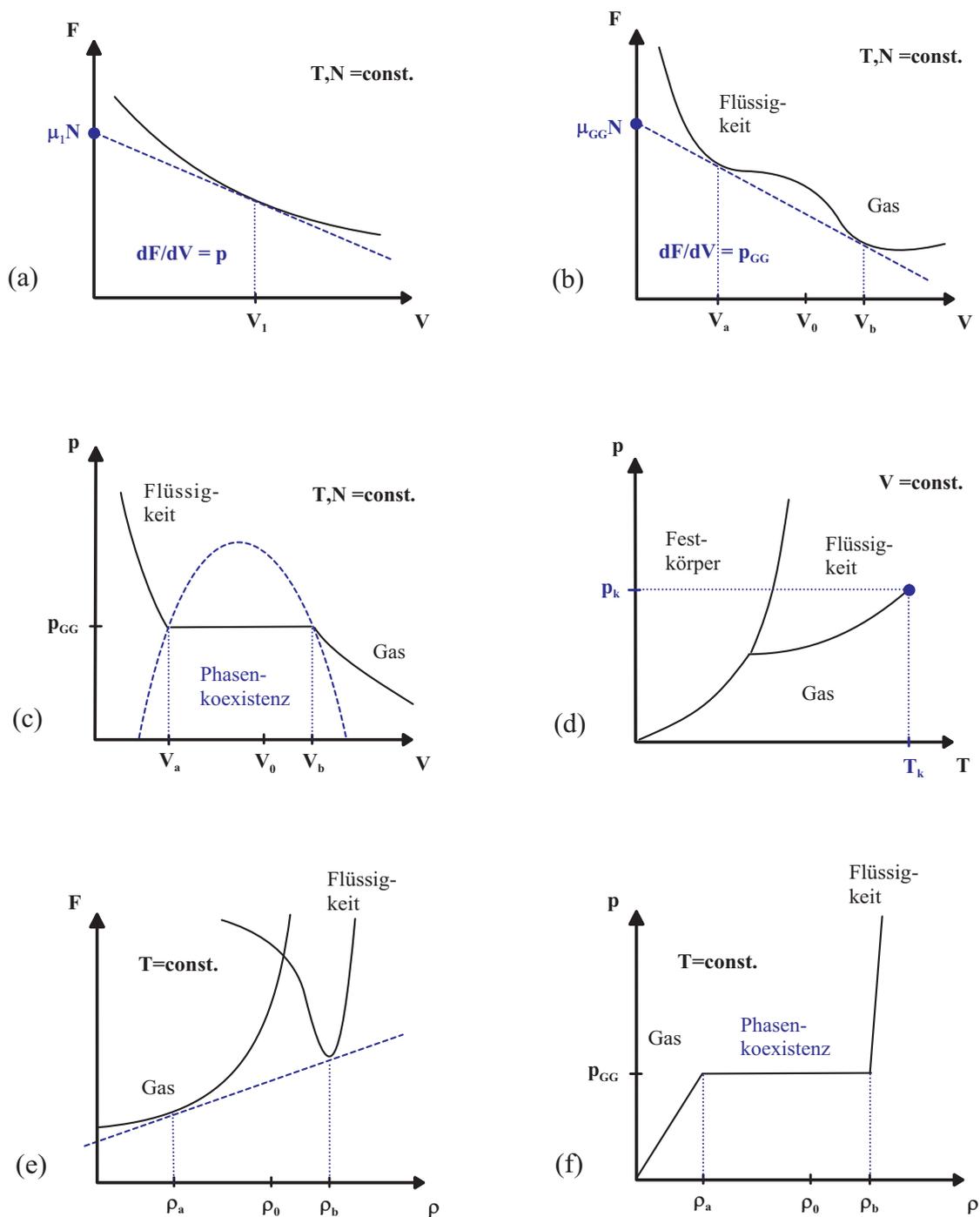


Abbildung 3.1: Beispiele zur Deutung von $F(V)$ und zur Phasenkoexistenz: (a) Geometrische Bedeutung der Legendre-Transformation, (b) Phasenkoexistenz als Folge von konkaven Bereichen in $F(V)$, (c) Verdampfungswärme bei Phasenumwandlung, (d) Verlust der Phasengrenzen bei überkritischen Werten von Druck und Temperatur. (e),(f) zeigen freie Energie und Druck als Funktion der Dichte ρ .

Zustand. Abbildung 3.1(b) zeigt, wie verschiedene diskrete Phasen entstehen: die gezeigte Funktion $F(V)$ besitzt zwei Minima mit einem konvexen Zwischenbereich. $F(T,V,N)$ wird minimal, wenn es in zwei Phasen unterschiedlicher Dichte zerfällt. Die gezeigte Gerade, welche $F(V)$ nahe der lokalen Minima berührt und deren Steigung mit der lokalen Steigung an beiden Punkten übereinstimmt, wird als Doppeltangentenkonstruktion bezeichnet. Die Steigung entspricht dem Dampfdruck p_{GG} der beiden Phasen im Gleichgewicht. Der Schnitt der Geraden mit der Abszisse entspricht der Legendre-Transformation von $F(V)$ für die Werte von $F(V_a)$ und $F(V_b)$, also an beiden Berührungspunkten. Sie ist die freie Enthalpie $G(p_{GG})$ und bedeutet wegen Gleichung 3.4, dass es ein gemeinsames chemisches Potential μ_{GG} der beiden Phasen gibt. Damit ist $F(T,V,N)$ für vorgegebene Werte (T,V,N) minimal bei (S,p_{GG},μ_{GG}) .

Eine kleine Variation in der Steigung bei gleichem Schnitt mit der Ordinate heißt, dass es Fluktuationen im Druck durch Austausch von Volumen zwischen den beiden Phasen gibt. Werden hingegen Teilchen zwischen den Phasen ausgetauscht und die Teilvolumina der Phasen bleiben erhalten, so gibt es Fluktuationen im chemischen Potential. Dies entspricht einer kleinen Variation im Schnitt mit der Abszisse. Beides führt zu Fluktuationen in der durchschnittlichen Dichte $(\frac{V_0}{N_a+N_b})$. Bei makroskopischen Systemen treten alle Fluktuationen nur lokal auf und heben sich für das Gesamtsystem gegenseitig auf. Die Anteile der Phasen sind bei einer Phasenseparation wegen $(V_0,N_0)=\text{const.}$ ebenfalls festgelegt, was in der sogenannten Hebelbeziehung (siehe Gleichung 3.12) Niederschlag findet.

Abbildung 3.1(c) zeigt ein $p(V)$ -Diagramm wie es qualitativ z.B. für das Wasser/Wasserdampf-System aussieht. Wird das Gas bei konstanter Temperatur komprimiert, steigt der Druck, bis sich eine flüssige Phase bildet. Im Phasenkoexistenzbereich (Bereich unter der strichlinierten Linie) entspricht der Druck dem Dampfdruck p_{GG} und das chemische Potential ist in beiden Phasen $\mu_{GG}(T(p))$. Die gesamte Arbeit der Phasenumwandlung ergibt sich mit Gleichung 3.3 und 3.4 aus $d\mu=0$ zu:

$$p_{GG}(V_b - V_a) = T(S_b - S_a) \quad \text{Verdampfungswärme.} \quad (3.5)$$

Das Auftreten einer Verdampfungswärme ist charakteristisch für Phasenübergänge erster Ordnung. Bei Überqueren der Phasengrenze ändern sich sprunghaft die Werte von (V_a, S_a) auf (V_b, S_b) . Wegen Gleichung 3.3 ist dabei die erste Ableitung der freien Enthalpie $G(T,p,N)$ unstetig. Es muss betont werden, dass sich eine Phasenkoexistenz bei vorgegebenen Werten von (p,T) i.a. nicht ergibt.

Abbildung 3.1(d) zeigt schematisch das Dampfdruck-Diagramm $p(T)$ von Wasser. Es

existieren die Einphasengebiete fest, flüssig und gasförmig. Das chemische Potential $\mu(T,p)$ ist eine Funktion von Druck und Temperatur. Ist beides vorgegeben, d.h. gibt es entsprechende Reservoirs, befindet man sich i.a. nicht auf einer Koexistenzlinie und die Phase ist diejenige mit geringstem chemischen Potential. So verdunstet z.B. Wasser bei unendlich großem Volumen vollständig. Nur wenn durch ein begrenztes Volumen das chemische Potential in der Gasphase mit anwachsender Teilchenzahl während des Verdunstens ansteigt, stellt sich schließlich ein Phasengleichgewicht ein. Für koexistierende Phasen gilt demnach $\mu(p(T))$, d.h. es gibt für 2 Phasen nur einen wählbaren Parameter. Im Tripelpunkt sind drei Phasen im Gleichgewicht. Er ist vollständig festgelegt für N Teilchen im Volumen V (Gibb'sche Phasenregel). Für Werte von (p,T) oberhalb des kritischen Punktes (p_k, T_k) (siehe Abbildung 3.1(d)) verschwinden der Unterschied in Entropie und Dichte und damit die Unterschiede der Phasen. Der Verlauf der freien Energie $F(V)$ ist in diesem Bereich konkav (wie in Abbildung 3.1(a)) und damit stabil gegenüber einer Phasenseparation.

Die Abbildung 3.1(e) zeigt eine Skizze der freien Energie $F(\varrho)$ als Funktion der Dichte $\varrho = \frac{N}{V}$. Sie enthält im Wesentlichen die Information von $F(V)$. Die gesamte Funktion kann als Kombination eines Gas- und eines Flüssigkeitsanteiles beschrieben werden, welche für sich genommen stabil sein können. Die untere Einhüllende beider Funktionen weist jedoch einen instabilen Bereich auf. Liegt die mittlere Dichte ϱ_0 in diesem Bereich, ergibt die Doppeltangentenkonstruktion eine Phasenseparation. Das heißt aber auch, dass dem genauen Verlauf der freien Energie in diesem Bereich im Gleichgewicht keine physikalische Bedeutung zukommt. Allerdings kann eine solche Unterteilung, in flüssig und gasförmig sinnvoll sein, da außerhalb des Gleichgewichtes instabile Zustände entstehen können, welche diese Teilkurven festlegen.

Abbildung 3.1(f) zeigt den Druck als Funktion der Dichte. Die Aussage entspricht bezüglich der Einstellung eines Dampfdruckes im Gleichgewicht Abbildung 3.1(c), zeigt jedoch besser die Kräfte als Funktion des mittleren Abstands zwischen zwei Teilchen. So zeigen beispielsweise Bereiche mit Steigungen, welche größer als die des Gasanteils der Funktion sind, den Einfluss einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Teilchen an.

3.2 Grundbegriffe der Oberflächenthermodynamik

Will man die Thermodynamik auf Oberflächen anwenden, so muss zuerst eine geeignete Fundamenteinheit entsprechend den Gasteilchen gefunden werden. Hier bieten

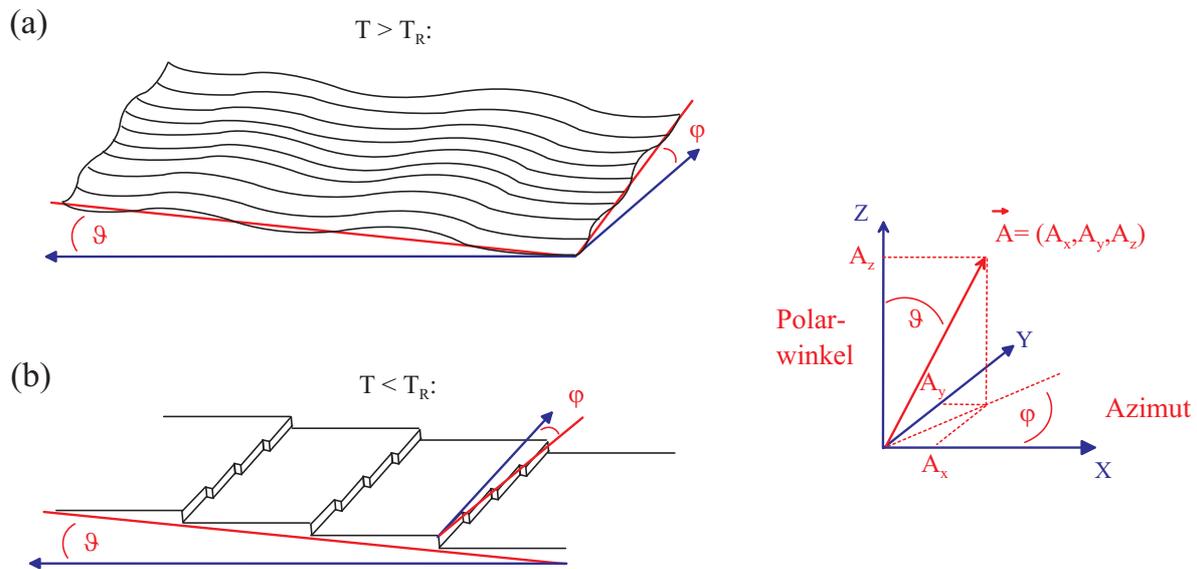


Abbildung 3.2: Illustration zur unterschiedlichen Beschreibung von Oberflächen in Abhängigkeit von der Differenzierbarkeit der Morphologie. (a) zeigt das Modell einer stetigen Oberfläche einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers oberhalb der Rauigkeitstemperatur T_R . (b) zeigt eine Kristalloberfläche mit Stufen und Kinken bei $T < T_R$. Das nebenstehende Koordinatensystem verbindet kartesische und polare Koordinaten des Vektors der durchschnittlichen Oberflächenorientierung \vec{A} . Die xy-Ebene sei die Terrassenebene der gestuften kristallinen Oberfläche.

sich die Atome des Festkörpers an. Für eine Oberflächenbeschreibung ist aber alleine der Unterschied zum Kristallvolumen bzw. zum Vakuum interessant, es werden also Differenzgrößen behandelt. Dabei ist es nötig, die Größe und Form der Oberfläche in die Beschreibung einzubringen. Es gilt für die gesamte freie Energie:

$$F(T, V, N) = F_{bulk} + F_{surf}.$$

Der Oberflächenanteil der freien Energie lässt sich als Funktion der Oberflächenspannung σ in Abhängigkeit von der Steigung der Oberfläche ausdrücken. Es gilt allgemein für eine geschlossene Oberfläche A [9]:

$$F_{surf}(z_x, z_y) = \iint \sigma(z_x, z_y) dx dy \quad \text{mit } z_x = \frac{\partial z}{\partial x}, z_y = \frac{\partial z}{\partial y}$$

Abbildung 3.2(a) zeigt eine beliebige Oberfläche, welche global eben ist, jedoch gekrümmt ist. Es soll lediglich die nach oben zeigende Oberfläche beschrieben werden, anders orientierte Oberflächen seien im Sinne einer Nebenbedingung festgelegt. Die Integration über die Oberfläche A kann durch eine Integration in der Fläche der xy-Ebene

ersetzt werden, wenn die Oberflächenspannung auf der gekrümmten Fläche A in diese Ebene projiziert wird. Mit $\sigma_{proj} = \sigma(z_x, z_y) \sqrt{1 + z_x^2 + z_y^2}$ gilt nun:

$$F_{surf}(z_x, z_y) = \int \int \sigma_{proj}(z_x, z_y) dx dy$$

Geht man von kleinen Abweichungen von einer ebenen Oberfläche aus, kann $\sigma_{proj}(z_x, z_y)$ durch die ersten Terme einer Entwicklung ersetzt werden. Die Herleitung hierzu ist z.B. in [9] Kapitel 2, zu finden. Es folgt:

$$F_{surf}(z_x, z_y) = \int \sigma_0 dx dy + 0 + \int \tilde{\sigma}(z_x^2 + z_y^2) dx dy \quad (3.6)$$

mit

σ_0 Oberflächenspannung der Referenzfläche

$\tilde{\sigma} = (\sigma_0 + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial z_x^2})$ Steifheit (Stiffness) der Oberfläche.

Das Flächenintegral über den von der Steigung (d.h. ersten Ableitung) abhängigen Anteil verschwindet bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems wegen der Nebenbedingung konstanter Durchschnittrichtung. Unabhängig von der Struktur des Festkörpers ist also die Entwicklung der Energie der Oberfläche nach Potenzen der Steigung relativ zu einer Referenzrichtung eine Möglichkeit, die freie Energie stetig differenzierbarer Oberflächen darzustellen. Die physikalische Information ist (in guter Näherung) durch die Form der Oberfläche bei bekannter Oberflächenspannung und durch die so genannte Steifheit gegeben. Letztere gibt die Möglichkeit, Anisotropien in einfacher Näherung zu beschreiben. Die Steifheit ist formal eine Response-Funktion und experimentell zugänglich. Sie stellt sich als das Bestreben der Oberfläche dar, eine ebene Fläche auszubilden.

Im folgenden wird der einfachere Fall eines isotropen, nicht-elastischen Mediums beschrieben und einige Konsequenzen eines sich lediglich lokal ausbildenden Gleichgewichts erläutert.

Flüssigkeiten lassen sich sehr gut als ein solches Medium beschreiben. Die Steifheit besitzt den gleichen Betrag wie die Oberflächenspannung, da keine Kräfte senkrecht zur Oberfläche übertragen werden (kein elastisches Medium). Dies führt dazu, dass die freie Energie der Oberfläche alleine durch den Betrag der gesamten Oberfläche festgelegt ist. Ist die Form der Oberfläche nicht vorgegeben, bilden sich deshalb ohne äußere Kräfte (wie z.B. der Schwerkraft) im Gleichgewicht immer Minimalflächen aus. Flüssigkeitstropfen sind dann kugelförmig.

Die materialspezifische Oberflächenspannung kann experimentell aus der Arbeit, welche zur Vergrößerung der Fläche von Lamellen benötigt wird, bestimmt werden.

Oberflächen sind nur bei Koexistenz von zwei Phasen definiert. Im Gleichgewicht und bei einem verschwindend kleinen Anteil der Oberfläche an der Gesamtenergie bilden sich die Werte $(p, \mu) = (p_{GG}, \mu_{GG})$ aus. Einzelne Tropfen mit endlichem Radius sind chemisch im Gleichgewicht mit der lokalen Umgebung (Gas), mechanisch jedoch nicht: nach Gleichung 3.6 hat eine gekrümmte Oberfläche eine erhöhte freie Energie. Die Erhöhung entspricht einem zusätzlichen Druck auf das Volumen der flüssigen Phase. Er kann berechnet werden, wenn man ausnutzt, dass die von außen aufgewendete mechanische Arbeit bei einer Oberflächenvergrößerung der Erhöhung der Oberflächenenergie zugute kommt: $(p_f - p_g)dV = \sigma_f dA_f$. Die für eine Radiusänderung dr einer Kugel benötigte Arbeit ist $(p_f - p_g)4\pi r^2 dr$, während die Oberfläche die Energie $\sigma 8\pi r dr$ gewinnt. Aus der Energieerhaltung folgt:

$$\delta p = p_f - p_g = 2\sigma \left(\frac{1}{r}\right) \quad \text{Laplace - Gleichung.} \quad (3.7)$$

Anschaulich ist die Oberflächenspannung die Ursache für den erhöhten Innendruck: die tangentielle Kraft führt durch die Krümmung zu einer nach innen gerichteten Kraftkomponente. Für unendlichen Radius ergibt sich keine Druckerhöhung im Innern der Flüssigkeit relativ zum Außenraum (zum Gas). Es herrscht nun mechanisches Gleichgewicht der beiden Phasen und damit gleicher (Dampf)-Druck.

Obwohl ein endlich großes Tröpfchen zu wachsen bestrebt ist, kann sich, in der Regel, lokal ein chemisches Gleichgewicht zum Gas ausbilden. Folglich ist das chemische Potential des Gases und das der kondensierten Phase gleich, hat jedoch einen höheren Wert als dies bei einem größeren Tropfen im Gleichgewicht mit dem Gas der Fall wäre. Für ein Flüssigkeitströpfchen mit Radius r (Index f für die gesamte flüssige Phase), welches im Gleichgewicht mit seinem Gas (Index g) steht, gilt: $\mu_f(p_f, T) = \mu_g(p_g, T)$.

Mit erhöhtem Druck im Innern des Tröpfchens erhöht sich auch das chemische Potential im Volumen im Vergleich zu dem einer Flüssigkeit mit ebener Oberfläche. Der Oberflächenanteil des chemischen Potentials ist damit ebenfalls als Funktion der lokalen Krümmung formulierbar. Im Falle einer Kugel gilt wegen Gleichung 3.4 für die Änderung des chemischen Potentials als Funktion des Radius:

$$\delta\mu = \mu_f - \mu_{f,bulk} = 2\tilde{\sigma} \frac{V}{N} \left(\frac{1}{r}\right) \quad \text{Gibbs - Thomson - Gleichung.} \quad (3.8)$$

Eine anschauliche Interpretation im Rahmen eines statistischen Modells lautet wie folgt: eine lokal gekrümmte Oberfläche hat im Vergleich zu einer ebenen Fläche einen größeren "Raum" zur Verdampfung. Bei einem Kristall entspricht dies einer verminderten Koordination von Atomen an gekrümmten Stellen der Oberfläche.

Während der Druck an der Grenze der flüssigen zur gasförmigen Phase eine Diskontinuität aufweist, erfolgt im chemischen Potential der beiden Phasen ein stetiger Übergang. Er entsteht durch eine erhöhte Dichte der Gaspartikel in der Nähe des Tropfens infolge Verdampfen.

In Abschnitt 3.7 wird auf die wichtigen Konsequenzen der Oberflächenenergie bezüglich der Nukleation einer kondensierten Phase eingegangen.

Die Oberfläche kristalliner Materie ist auf atomarer Ebene nicht exakt definierbar. Physikalisch ist in erster Näherung die geänderte Koordination der Oberflächenatome entscheidend für den Oberflächenanteil an der Energie. Das Konzept der Koordination berücksichtigt die diskrete anisotrope Natur von Festkörpern. Der Kristallaufbau legt es nahe, eine Unterteilung in Terrassen, Stufen und Kinken durchzuführen (Terrace-Step-Kink (TSK)-Modell, [10]). Die Stufenzahl pro Längeneinheit in Projektion auf eine Referenzfläche tritt nun an die Stelle der Steigung der Oberfläche. Abbildung 3.2(b) skizziert den Fall einer gestuften Oberfläche mit einer bestimmten Durchschnittrichtung. Die z-Achse des zugehörigen kartesischen Koordinatensystems ist normal zur Terrassenebene orientiert. Die y-Achse zeigt in Richtung der kinkenfreien Stufen. Die Polarkoordinaten sind wie üblich mit den kartesischen System verknüpft. Die Komponenten der Oberflächenorientierung repräsentieren somit die Größe der gesamten Terrassenfläche, die Stufenzahl und die Kinkenzahl. Man beachte, dass man damit lediglich die Orientierung der Oberfläche in drei der Kristallstruktur angepasste Komponenten unterteilt. Um die Anisotropie zu berücksichtigen wird jeder Komponente eine andere Energie pro Flächeneinheit gegeben. Diese Energiedichten sind dann durch eine Energie pro Fläche für die Terrasse, eine Energie pro Längeneinheit für Stufen längs der y-Richtung und eine Energie pro Kinke gekennzeichnet. Ist der Ursprung des Polarwinkels ϑ eine stufenfreie Terrasse, so ist $(\tan\vartheta)$ bei fester Stufenhöhe proportional zur Zahl der auf die Terrassenfläche projizierten Stufen pro Längeneinheit dx . Analoges gilt für die Kinkendichte $\tan\varphi$ bezüglich des Azimutwinkels. Wie in Gleichung 3.6 kann man nun die freie Energie nach Potenzen der Stufendichte $\rho = \tan\vartheta$ und der Kinkendichte entwickeln, was weiter unten gezeigt wird.

Die Auswahl des mathematische Modells zur Oberflächenbeschreibung, hängt also von der Differenzierbarkeit der Oberfläche ab. Bei gestuften Oberflächen ist letztere nicht

gegeben, und es wird deshalb die im Ort gemittelte Stufendichte verwendet. Natürlich ist mit einem solchen Modell eine Beschreibung einer einzelnen Stufe nicht möglich, jedoch ein Ensemble aus vielen Stufen. Eine solche Anpassung eines Modells an die physikalische Wirklichkeit wird als "coarse-graining" bezeichnet [11]. Man beachte, dass der Energiebeitrag durch die extrem starke, aber nicht klar definierbare Krümmung an den Stufenkanten nicht explizit auftaucht. Die starken, lokalen Kräfte führen allerdings im Modell des elastischen Mediums zu Relaxationen und sind die Ursache von Stufenwechselwirkungen. Letztere tauchen wieder in höheren Termen einer Entwicklung der freien Energie nach Potenzen der Stufendichte auf.

Das Aussehen von Festkörperoberflächen hängt entscheidend vom Verhältnis der Bindungskräfte zu der thermischen Anregungsenergie ab. Wegen der u.u. stark ausgeprägten Anisotropie der Bindungskräfte verschwindet bei steigender Temperatur die Phasengrenze für Kinken und für Stufen bei verschiedener Temperatur.

Für $T=0\text{K}$ ist eine stufenbasierte Beschreibung angebracht. Betrachtet man eine Oberfläche mit wachsender Temperatur von einem Zustand unbeweglicher Oberflächenatome ausgehend, so werden zunächst die Kinkenatome und erst dann die Stufenatome mobil. Da das System ohne Stoffeintrag von Außen abgeschlossen ist, steigt der 2D-Druck an und es bildet sich an der Oberfläche ein Gleichgewicht zwischen mehreren Phasen aus. Die Energie der Oberfläche ist dabei, abhängig vom Betrag der Entropie, temperaturabhängig. Für eine gekinkte Stufe lässt sich diese recht einfach über die möglichen Konfigurationen gleicher Energie bei gleicher Gesamtzahl von Kinken und Stufen berechnen. Die Linienspannung β einer gekinkten Stufe der Länge l mit Atomen der Bindungsenergie W beträgt (siehe z.B. [9], Kapitel 1.3): $l\beta=W_{step}-TS$. Bei der Temperatur des Rauigkeitsüberganges T_R verschwindet die Linienspannung der Stufen, und sie verlieren ihre physikalische Bedeutung als Phasengrenze. Bei Metallen liegt diese Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur, was sich mit oberflächensensitiven Beugungsmethoden nachweisen lässt [12]. Für höhere Temperaturen fehlen nun die Fundamenteinheiten Stufe und Kinke, und die Oberfläche muss als eine Art anisotrope Flüssigkeit gesehen und gemäß Gleichung 3.6 beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch die vizinale Ag Oberfläche bei RT ausschließlich im TSK-Modell behandelt werden. Experimentelle Befunde legen nahe, dass dies eine gute Näherung ist: der Rauigkeitsübergang von Stufen auf mittelstark gestuftem Ag(115) setzt ab etwa $T=450\text{K}$ ein [13]. Folglich gibt es bei RT bereits eine schwach ausgeprägte thermische Anregung der Kinken in Stufen. Eine "stark gestufte" Ag(110) Oberfläche wird hingegen erst ab $T=790\text{K}$ rau [12]. Im Fall der vorliegenden Arbeit erhöht die

Adsorption von PTCDA an den Stufenkanten die Stufenwechselwirkung durch eine Bündelung der Stufen. Es ist daher für die stark gestuften Facettenflächen ein Rauigkeitsübergang für deutlich höhere Temperaturen als 450K zu erwarten. Die Experimente (siehe Abschnitt 5.2) zeigen, dass die Anregungsenergie für bedeckte Kinken so hoch liegt, dass die Stufen im Experiment bei allen zugänglichen Temperaturen (T bis 600K) eine hohe Steifheit zeigen. Der Rauigkeitsübergang kann jedoch nicht experimentell bestimmt werden, da es vorher zu einer Fragmentierung des PTCDA kommt (siehe Abschnitt 9.1). Alle STM-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und zeigen also eine Oberfläche, welche im TSK-Modell beschrieben werden kann. Die Kinken der bedeckten Stufen sind demnach thermisch nahezu nicht angeregt, und ihre Zahl bleibt erhalten. Man beachte, dass dies für eine unbedeckte Ag-Stufe bei RT nicht exakt der Fall ist.

3.3 Ebene kristalline Oberflächen im Gleichgewicht

Im vorangehenden Abschnitt wurde eine Fallunterscheidung in der Beschreibung von stetigen und nichtstetigen Flächen durchgeführt. Es wird nun speziell das stufenbasierte Konzept zur Beschreibung von Flächen mit erhaltener Durchschnittsorientierung erläutert und anschließend um den Aspekt der Phasenkoexistenz erweitert [11].

Zunächst soll jedoch die Verwendung eines bestimmten thermodynamischen Potentials motiviert werden. Bisher wurde stillschweigend die freie Energie als geeignetes Potential für die Oberflächenbeschreibung benutzt. Unter der Nebenbedingung konstanter Durchschnittsorientierung lässt sich dies wie folgt begründen. Die Temperatur T ist eine experimentell bestimmbare unabhängige Größe, sie wird durch eine Ankoppelung an ein Wärmereservoir konstant gehalten. Des Weiteren sind für $T < T_R$ die drei Komponenten der Oberflächenorientierung (A_x, A_y, A_z) Erhaltungsgrößen und somit geeignete unabhängige Größen. Es gibt eine Grundflächenkomponente A_z (üblicherweise eine Terrasse) und zwei weitere Steigungskomponenten, welche mit der Fehlorientierung verbunden sind (siehe Abbildung 3.2). Eine Vereinfachung auf ein 2 dimensionales Modell mit Stufen, aber ohne Kinken liefert $F(T, A_z, A_x)$. Vergleicht man dies mit dem Beispiel des Gases $F(T, V, N)$, so kann man die Grundfläche A_z und die Stufenkomponente A_x mit den Größen V und N (im Fall des Gases) identifizieren. Es besteht aber in der genauen Zuordnung keine zwingende Analogie.

Bezieht man bei der Beschreibung der Oberfläche im Folgenden die Größe der Steigungskomponente A_x auf die Grundfläche A_z , so ergibt sich die Stufendichte

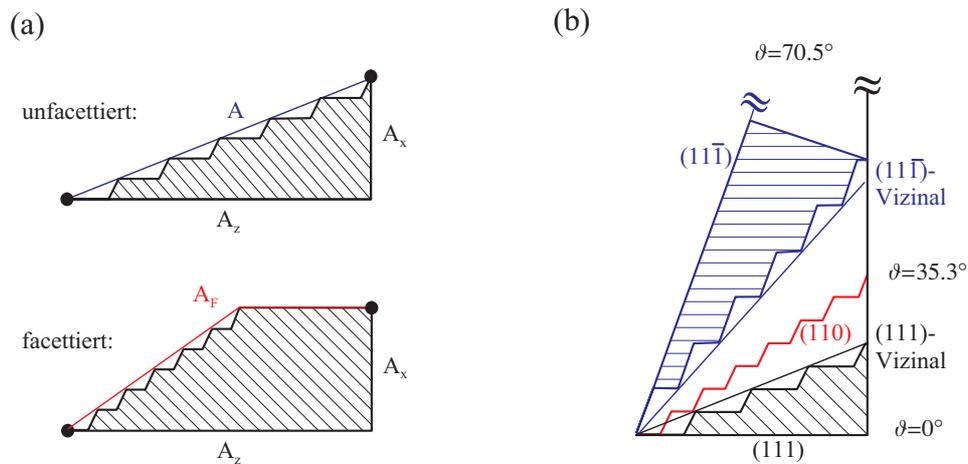


Abbildung 3.3: Erläuterung zum Konzept der Verwendung der projizierten freien Energie als Funktion der Stufendichte ρ bei konstanter Stufenzahl. (a) Begrenzt verwertbare physikalische Bedeutung des Betrages der Fläche der Einhüllenden der Stufen. Es gilt für die facettierte (A_F) und unfacettierte Oberfläche (A): $A_x + A_z > A$ und $A_F > A$. Alternativ ist jedoch die Summe der Komponenten $A_x + A_z$ von der Stufenverteilung unabhängig. (b) Erläuterung zur Einführung der projizierten freien Energie $F_{proj} = F \cos^{-1} \vartheta$ bei einem Kristall. Bei stark zur Referenzfläche geneigten Flächen ist eine Projektion möglich, aber es entstehen Mehrfachstufen aus Sicht der Projektionsfläche.

$\rho_x := \rho = \frac{A_x}{A_z} = \tan \vartheta$. Man eliminiert somit eine weitere unabhängige Größe und gelangt zu $F(T, \rho)$.

Der im vorangehenden Kapitel erwähnte Übergang von kontinuierlichen zu gestuften Oberflächen birgt ein Problem, welches aus der ausschließlichen Verwendung von auf Flächen bezogenen Energien entsteht. Entweder verwendet man die Oberfläche gemäß der Einhüllenden der Stufen und die entsprechende richtungsabhängige Oberflächenspannung oder man bedient sich des TSK-Modelles, benutzt also Terrassenflächen und Stufenkantenlängen.

Der letztere Weg besitzt klare Vorteile. Er stellt einen Bezug zu der Kristallstruktur dar und eignet sich sogar für Stabilitätsvergleiche von Flächen sehr unterschiedlicher nomineller Orientierung. Dies soll im Folgenden erläutert werden.

Die Abbildung 3.3(a) zeigt Flächen auf einer gestuften Oberfläche, welche nur Stufen eines Vorzeichens enthält. Für den unfacettierten Fall bildet die Ebene der Einhüllenden der Stufenkanten zusammen mit dem Koordinatensystem ein rechtwinkliges Dreieck. Die mit der Hypotenuse verknüpfte einhüllende Oberfläche habe den Betrag

A , die Grundfläche (Terrasse) sei A_z und die Steigungskomponente A_x . Letztere ist bis auf einen Faktor (Stufenhöhe) identisch mit der Zahl der Stufen. Die zum Vergleich gezeichnete facettierte Oberfläche besitzt eine Einhüllende mit größerem Betrag A_F , habe aber dennoch kleinere Energie.

Geht man von einer schwachen Relaxation an der Oberfläche aus, so ist es sinnvoll, die Oberfläche ausgehend vom nichtrelaxierten Zustand zu beschreiben (TSK-Modell). Die Oberfläche beträgt damit $A_z + A_x$ und ist damit immer größer als die Oberfläche A entsprechend der Hypothenuse des Steigungsdreiecks. Abbildung 3.3(a) zeigt, dass nun der Fläche A kaum physikalische Bedeutung zukommt. Es gilt lediglich, dass eine Vergrößerung von A zu A_F durch eine Facettierung zu einer ungleichmäßigen Stufenverteilung führt, welche eine höhere mittlere Stufenrepulsion zur Folge hat. Diese kann aber in einer rein flächenbasierten Beschreibung nicht beschrieben werden: im Grenzfall der nicht stattfindenden Stufenwechselwirkung, sind alle Oberflächen, welche die gleiche Anzahl Stufen enthalten, energetisch gleich, da die gesamte Oberfläche immer die Summe der beiden Komponenten ist. Es gibt weder eine energetische Bevorzugung einer ebenen Oberfläche noch das Facettierungsphänomen. Damit ist der Versuch einer rein geometrischen Beschreibung mit Hilfe der Einhüllenden der Oberfläche gescheitert. Die Stufenrepulsion und damit die Richtungsabhängigkeit der Oberflächenspannung kann aber durch eine Entwicklung der freien Energie nach Potenzen der Stufendichte ϱ eingebracht werden.

Will man u.U. stark verschieden orientierte Flächen gemäß einer Stabilitätsbetrachtung mit einander vergleichen, so muss die selbe Bezugsfläche benutzt werden. Anstatt anderer Flächenterme in der freien Energie (anders orientierte Terrassen) wird ihre Projektion auf die Bezugsfläche benutzt. Die Richtungsabhängigkeit der freien Energie muss nun alleine durch die Einführung einer Stufenrepulsion beschrieben werden. Ohne diese findet keine Facettierung statt.

Abbildung 3.3(b) zeigt die Projektion am Beispiel eines fcc-Kristalls mit der Referenzfläche (111) und einer bestimmten azimuthalen Orientierung. Für $0^\circ \leq \vartheta < 35.26^\circ$, also bis zur (110) Fläche ist die Stufendichte die Dichte der Einzelstufen. Mit weiter ansteigendem Winkel ϑ in Richtung der Fläche $(11\bar{1})$ entstehen Mehrfachstufen, welche ϱ ansteigen lassen. Diese sind nun die einfach gestuften $(11\bar{1})$ -Vizinale. D.h. es ist möglich, die projizierte Stufendichte in einem Winkelbereich von $0^\circ \leq \vartheta < 90^\circ$ für Kristalle sinnvoll zu verwenden. Die Funktion $F_{proj}(\varrho)$ kann in diesem Winkelbereich über die Stabilität bzgl. einer Facettierung Auskunft geben, wenn die Projektion auf die (111)-Fläche erfolgt. Allerdings muss in einem derart großen Winkelbereich darauf geachtet werden,

dass die Stufendichte ϱ je nach Winkel und Kristallaufbau unterschiedliche Bedeutung hat.

Es ist also ein wichtiger formaler Aspekt, dass mit der Projektion neben allen anderen unabhängigen Größen auch die freie Energie auf die Größe der Grundfläche bezogen wird [11]. Man gelangt somit zu der projizierten oder reduzierten freien Energie als Funktion der Stufendichte $F_{proj}(\varrho)$:

$$F(T, A_x, A_z) \implies \frac{FA}{A_z} \left(T, \frac{A_x}{A_z} \right) = \frac{F}{\cos\vartheta} (T, \varrho) := F_{proj}(T, \varrho) \quad (3.9)$$

mit

F_{proj} projizierte freie Energie der Oberfläche

$\varrho := \varrho_x = \tan\vartheta$ projizierte Stufendichte.

Es gilt unter Vernachlässigung des Kinkenanteils (Reduktion auf den 2-dimensionalen Fall einer gestuften, aber nicht gekinkten Oberfläche): $F_{proj}(\tan\vartheta) = A_z\sigma_0 + F_{proj,st}(\tan\vartheta)\tan\vartheta$.

Mit einer Entwicklung des Stufenanteils $F_{proj,st}(\tan\vartheta)$ gilt weiterhin:

$$F_{proj}(\tan\vartheta) = A_z \left[\sigma_0 + \beta \frac{1}{h} (\tan\vartheta) + 0 + g(\tilde{\beta}) (\tan\vartheta)^3 + \dots \right] \quad (3.10)$$

mit

σ_0 Oberflächenspannung der Projektionsfläche

β freie Energie pro Stufenlängeneinheit (Linienspannung)

$g(\tilde{\beta})$ Stufenwechselwirkungsparameter als Funktion der Stufen-StEIFHEIT $\tilde{\beta}$.

Dabei entspricht der von der Stufendichte unabhängige Anteil der freien Energie der Bezugsfläche (Terrasse). Der in $(\tan\vartheta)$ lineare Term enthält die Energiekosten der Stufen bzw. der Komponente A_x der Oberfläche.

Dies gilt jedoch nur bei der Nebenbedingung konstanter Stufenzahl, welche über die Erhaltung der Durchschnittsorientierung der Oberfläche hinaus geht. Gibt es eine variable Zahl von Auf- und Abwärtsstufen, so ist selbst bei konstanter Durchschnittsorientierung A_x nicht festgelegt. Entspricht die Durchschnittsorientierung exakt einer Terrassenfläche, so erfordert eine Facettierung die gleiche Zahl von Stufen mit positivem und negativem Vorzeichen. Dieser Fall sei ausgeschlossen.

Nimmt man an, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Einzelstufen nicht langreichweitig sein kann, so verschwindet der erste Term in der Entwicklung des Stufenanteiles [14]. In Gleichung 3.10 verschwindet demnach der $(\tan\vartheta)^2$ Term. Der $(\tan\vartheta)^3$ Term beschreibt eine zum Quadrat des Stufenabstandes invers proportionale Wechselwirkung der Stufen. Sie kann im Experiment indirekt aus der Stufen-StEIFheit $\tilde{\beta}$ bestimmt werden [11]. Dies wird an einem Beispiel anschaulich. Bei endlicher Temperatur sind Stufenkanten immer "rau" im Sinne von Fluktuationen. Gibt es eine repulsive Stufenwechselwirkung, so führt dies zu einer erhöhten Step-Stiffness bei verminderter Rauigkeit der Stufen als Funktion des Stufenabstandes.

Zusammenfassend erkennt man nun das TSK-Konzept wieder: es gibt einen Flächenanteil, eine bestimmte Anzahl von Stufen und eine Stufenwechselwirkung.

Es können nun, in formaler Analogie zu Gleichung 3.2 die abhängigen Größen Entropie, chemisches Potential und Druck definiert werden. Bei Beschränkung auf eine Sorte und 2 verschiedene Orientierungsphasen gilt für das totale Differential der freien Energie der Oberfläche:

$$dF_{proj}(T, \varrho) = A_z(SdT + \sum_{i=1}^2 p_i dV_i + \mu dA_z) \quad (3.11)$$

mit

$i=1,2$ Phasen, $\varrho = \tan\vartheta$, $A_z = A_{z1} + A_{z2}$ und

$S = \left(\frac{\partial F_{proj}}{\partial T}\right)_{\varrho}$ Entropie

$p = -\left(\frac{\partial F_{proj}}{\partial \varrho}\right)_{T, \mu}$ Stufendruck

$\mu = -\left(\frac{\partial F_{proj}}{\partial \frac{1}{\varrho}}\right)_{T, \vartheta, \mu} = F_{proj} - \varrho \left(\frac{\partial F_{proj}}{\partial \varrho}\right)_{T, \vartheta, \mu}$ chemisches Potential.

Im Bezug auf den Aspekt einer Phasenkoexistenz kann ebenfalls analog zu Gas/Flüssigkeitssystemen verfahren werden. Wegen Gleichung 3.10 entspricht in einer Auftragung von $F_{proj}(\tan\vartheta)$ die Steigung der Stufenenergie und die Krümmung der StEIFheit. Ist letztere negativ, ist die Oberfläche instabil. Abbildung 3.4(a) zeigt ein zweidimensionales Beispiel eines Verlaufs von $F_{proj}(\tan\vartheta)$, welcher zur Ausbildung von zwei Orientierungsphasen, also ebenen Bereichen konstanter Stufendichte oder Steigung (Facetten), führt. Liegt die mittlere Stufendichte ϱ_0 im instabilen Bereich von $F_{proj}(\varrho)$, so ergibt die Doppeltangentenkonstruktion analog zu Abbildung 3.1(e) die beiden Facetten mit den Stufendichten ϱ_1 und ϱ_2 . Die verschiedenen Stufendichten entsprechen den Polarwinkelgrößen ϑ_i ($i=0,1,2$) in der nebenstehenden Skizze der Oberfläche.

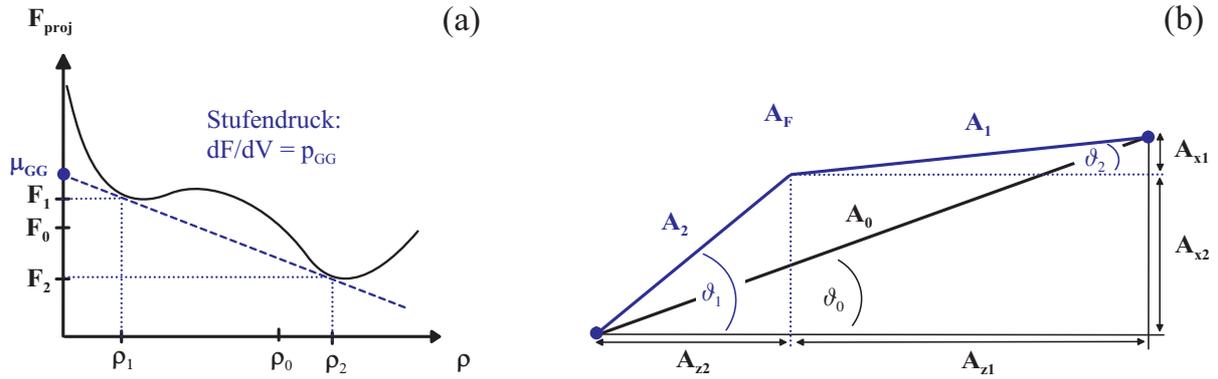


Abbildung 3.4: Orientierungsphasenseparation unter der Nebenbedingung konstanter Durchschnittsorientierung. (a) zeigt ein Beispiel eines Verlaufs der projizierten freien Energie in Abhängigkeit von der Stufendichte $F_{proj}(\rho)$, welcher ein Facettieren induziert. (b) erläutert die Herleitung des Hebelgesetzes, welches aus der Erhaltung der Durchschnittsorientierung folgt.

Die Erhaltung der Durchschnittsorientierung hat bei gegebenen Facettenneigungen eine bestimmte Aufteilung der gesamten Grundfläche A_z in die Bereiche der Projektionen der Phasen A_{z1} und A_{z2} zur Folge. Diese Festlegung ist in analoger Form auch für Gas/Flüssigkeitssysteme gültig und wird dort als Hebelgesetz bezeichnet:

$$\frac{A_{z1}}{A_{z2}} = \frac{\varrho_2 - \varrho_0}{\varrho_0 - \varrho_1} = \frac{\tan\vartheta_2 - \tan\vartheta_0}{\tan\vartheta_0 - \tan\vartheta_1} \quad \text{Hebelgesetz.} \quad (3.12)$$

mit

$\varrho_0 = \tan\vartheta_0$ auf die Referenzfläche projizierte Durchschnittsstufendichte,

$\varrho_i = \tan\vartheta_i, i=1,2$ Stufendichten der vorgegebenen Orientierungsphasen,

$A_i, i=1,2$ auf die Referenzfläche projizierte Flächen der Orientierungsphasen.

Die Einhüllende der Oberfläche hat, wie oben ausgeführt, keinen klaren Bezug zur "physikalischen" Kristalloberfläche. Allerdings erlaubt dieses Konzept für kontinuierliche, anisotrope Medien die Bedingung für Facettierung besonders einfach zu formulieren. Die Aussage der Doppeltangentenkonstruktion lässt sich unter Verwendung der Einhüllenden der Oberfläche $A=A_1+A_2$ wie folgt ausdrücken. Ein Facettieren einer Fläche muss zu einer Absenkung der gesamten freien Energie der Oberfläche führen. Jede der Einhüllenden der Facettenflächen besitzt eine bestimmte (richtungsabhängige)

Oberflächenspannung σ_i , $i=1,2$. Der Mittelwert der Oberflächenspannungen der facettierten Oberfläche muss kleiner sein als die Oberflächenspannung der Durchschnittsfläche. In diesem Bild sind die Oberflächenspannungen der Einhüllenden rein phänomenologische Größen, welche mikroskopische Details wie Stufen nicht berücksichtigen. Es muss also gelten:

$$\sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2 < \sigma_0 A_0 \quad \text{Facettierungsbedingung} \quad (3.13)$$

mit

σ_i , $i=0,1,2$ Oberflächenspannungen der Durchschnitts- und der Facettenflächen.

Prinzipiell ist die Verwendung der Einhüllenden der Oberfläche eine Alternative zu der Vorgehensweise im TSK-Modell. Jedoch ist dieses Modell rein phänomenologisch und für eine analytische Beschreibung der Richtungsabhängigkeit der freien Energie ungeeignet. Das TSK-Modell in Kombination mit elastischen Eigenschaften des Mediums ermöglicht hingegen eine Behandlung der Stufen als wechselwirkende Defekte auf der Oberfläche. In Abschnitt 3.6 werden Domänengrenzen als Defekte in elastischen Medien beschrieben.

Abbildung 3.5 illustriert das dynamische Gleichgewicht zwischen zwei Orientierungsphasen nach E.D. Williams [11]. Abbildung 3.5(a) zeigt beispielhaft den Gleichgewichtsfall im Modell der Oberfläche, korrespondierend zur nebenstehenden Doppeltangentenkonstruktion im Diagramm $F_{proj}(\varrho)$. In den Abbildungen (b) und (c) sind Fluktuationen abweichend vom Gleichgewicht gezeigt, welche die unterschiedliche, aber gleichwertige Natur der abhängigen extensiven Größen p und μ erkennen lassen. So führt in (b) ein Stufenaustausch zwischen den Phasen, gleichbedeutend mit einem A_x -Austausch, zu Fluktuationen im Stufendruck p . In (c) tauschen die beiden Phasen Grundfläche A_z aus, was formal einer Fluktuation im chemischen Potential μ gleichkommt.

3.4 Die Gleichgewichtskristallform (ECS)

Während im vorangehenden Kapitel der Fall der Nebenbedingung einer konstanten Durchschnittsorientierung in eine thermodynamische Beschreibung mit eingebracht wurde, soll nun kurz der Fall konstanten Gesamtvolumens betrachtet werden. Er geht

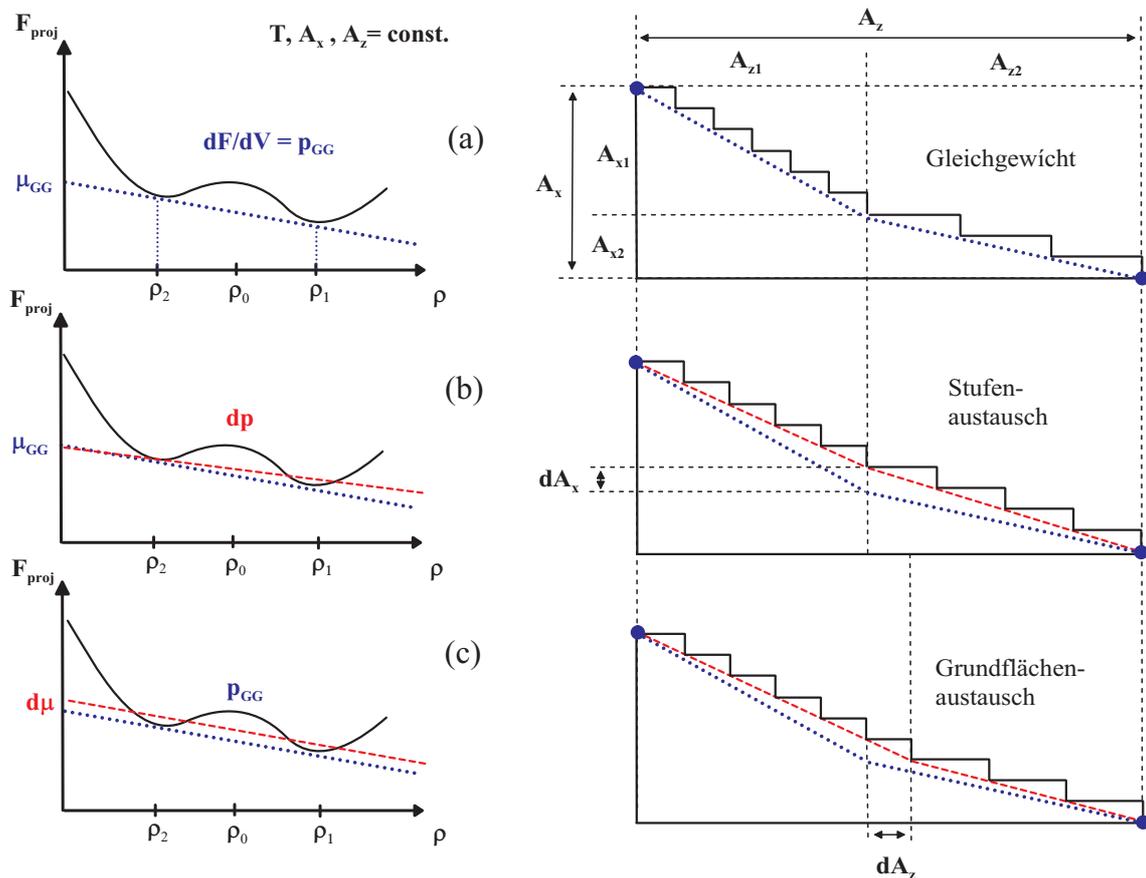


Abbildung 3.5: Dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Orientierungsphasen bei konstanter Durchschnittrichtung. (a) zeigt die Gleichgewichtsmorphologie charakterisiert durch eine bestimmte Aufteilung der gesamten Grundfläche A_z und der Gesamtstufenhöhe A_x in die Anteile der beiden Phasen konstanter Stufendichte. Der Verlauf der projizierten freien Energie als Funktion der Stufendichte $F_{proj}(\rho)$ liefert diese Phasen mittels der Doppeltangentenkonstruktion. (b) und (c) zeigen Fluktuationen gleichen Vorzeichens verursacht durch reinen Stufen- und reinen Grundflächenaustausch zwischen den beiden Phasen.

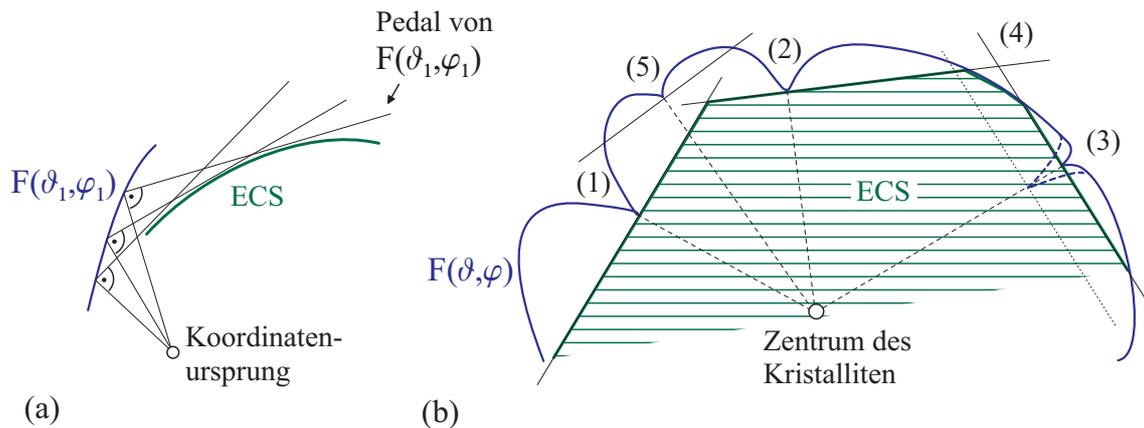


Abbildung 3.6: Verfahren nach G. Wulff zur Konstruktion der Oberfläche kleinster freier Energie (ECS) bei vorgegebenem Gesamtvolumen aus der Richtungsabhängigkeit der freien Energie $F(\vartheta, \varphi)$. (a) zeigt einen Teilschritt der Konstruktion, (b) erläutert die Bildung von Facetten.

auf eine alte Fragestellung der Kristallographie nach der Gleichgewichtskristallform (equilibrium crystal shape oder ECS) zurück. Die Lösung für das Problem der Konstruktion der ECS aus der freien Energie als Funktion der Polarwinkel $F(\vartheta, \varphi)$ existiert schon seit über 100 Jahren und wird als Wulff-Konstruktion bezeichnet [15]. Da die ECS bei $T=0\text{K}$ eine stärker ausgeprägte Anisotropie als bei endlicher Temperatur aufweist, ist eine Änderung der Morphologie beim Abkühlen auf kleine Temperaturen nötig. Die Beweglichkeit der Oberflächenatome nimmt dabei jedoch ab, wodurch auch für sehr kleine Kristallite die ECS bei $T=0\text{K}$ prinzipiell nicht erreicht werden kann. Somit liegt die aktuelle Herausforderung auf Seiten der Theorie für Oberflächen bei mittleren Temperaturen unterhalb der Rauigkeitstemperatur $0 < T < T_R$.

Abbildung 3.6 veranschaulicht die Wulff-Konstruktion. Die geschwungene Kurve in (b) zeigt einen Verlauf der richtungsabhängigen freien Energie $F(\vartheta, \varphi)$, welcher beispielhaft alle interessanten Fälle enthält. Sie ist insofern nicht physikalisch, als dass sich, in realen Fällen, die Kristallsymmetrie entsprechend der gewählten Schnittebene von $F(\vartheta, \varphi)$ zeigt und die Kurve geschlossen ist. Die Wulff-Konstruktion besteht aus zwei Schritten. Abbildung 3.6(a) zeigt den ersten Teil der Konstruktion an einem kleinen Ausschnitt der Polardarstellung der freien Energie $F(\vartheta, \varphi)$. Man bildet an jedem Punkt von $F(\vartheta, \varphi)$ die Fläche senkrecht zur Verbindungslinie zum Koordinatenursprung. Diese Fläche wird Pedal genannt. Die Konstruktion der Pedale zeigt, dass die Morphologie die gleiche Information wie die Richtungsabhängigkeit der freien Energie $F(\vartheta, \varphi)$ enthält, da sie

lediglich eine Koordinatentransformation, ähnlich einer Legendre-Transformation, darstellt. Rein formal ist die Wulff-Konstruktion also einem Wechsel von einem thermodynamischen Potential zu einem anderen ähnlich. Die Oberfläche der ECS wird nun in einem zweiten Konstruktionsschritt aus der Bildung der inneren Einhüllenden aller Pedale erhalten. In Abbildung 3.6(b) sind lediglich diejenigen Pedale eingezeichnet, welche die ECS lokal bestimmen. Die Bildung der inneren Einhüllenden bringt die Forderung nach einer möglichst kleinen Oberfläche unter der Nebenbedingung konstanten Volumens ein.

Man sieht an Stelle (1) in Abbildung 3.6 (b), dass Stellen mit kleinem $F(\vartheta, \varphi)$ und einem starken Anstieg in ihrer Umgebung zur Ausbildung von großen ebenen Flächen in der ECS führen. Liegen diese Stellen bei hoher Energie wie bei (5), so sind diese Flächen lediglich metastabil, kommen aber nicht in der ECS vor. Es setzen sich demnach die Flächen hoher Koordination der Oberflächenatome, welche oft niedrig indiziert sind, durch. Die Steigung von $F(\vartheta, \varphi)$ springt hier bei Überstreichen dieser Richtung von einem negativen zu einem positiven Wert. Diese Unstetigkeit entspricht der endlichen Arbeit eine Stufe in einer Terrasse zu erzeugen. Sie fällt bei einer Terrasse in allen Richtungen an. Gibt es ein zweites Minimum dieser Art in der näheren Umgebung, wie an Stelle (2) eingezeichnet, so entstehen Kanten in der ECS. Es müssen jedoch nicht zwangsläufig solche Kanten entstehen. Sind zwei Minima schwach ausgeprägt oder weit voneinander entfernt, wie die Stellen (2) und (3), so ist es möglich, dass es Kristallorientierungen gibt, welche kontinuierlich variieren (siehe Stelle (4)).

Ändert sich nun die freie Energie in anisotroper Weise, so ändert sich die ECS. Sinkt F beispielsweise durch selektive Adsorption oder Rekonstruktion an Stelle (3) (strichlinierte Kurve), so kann bei Stelle (4) eine Facettierung die Folge sein. Folglich zerfällt hier die Oberfläche, bei ausreichender Beweglichkeit, in die zwei Facettenflächen (2) und (3) (strichlinierte Fläche), welche eine Kante zueinander ausbilden. Die Richtungen nahe der Stelle (4) sind nun instabil oder "verboten".

Für $T > 0K$ gibt es, wegen $F = U - TS$, einen Entropieanteil an der freien Energie, welcher aus einem Konfigurationsanteil und einem Vibrationsanteil besteht (siehe Kapitel 3.5). Ein im Experiment klar bestätigtes mikroskopisches Modell existiert hierzu jedoch noch nicht. Allerdings resultiert sehr wahrscheinlich aus diesem Betrag eine Absenkung der Energie auf Flächen mit niedriger Koordination der Oberflächenatome. Die verbotenen Flächen werden also bei erhöhten Temperaturen tendenziell stabilisiert.

Langreichweitige, repulsive Wechselwirkungen zwischen Stufen (siehe Kapitel 3.6) wirken ebenfalls stabilisierend. Sie entstehen durch die elastischen Eigenschaften der Kristalle, welche eine Relaxation ermöglichen. Messungen zeigen, dass die Oberflächen-

spannung von Metallen bei endlicher Temperatur lediglich um wenige Prozent von der Richtung abhängt. Für die Flächen (111) und (110) des Metalles Indium z.B. verringert sich die Differenz der Oberflächenspannungen in einem Temperaturbereich von $200\text{K} < T < 300\text{K}$ von etwa 6 Prozent auf 3 Prozent [16].

Ab der Temperatur des Rauigkeitüberganges $T > T_R$ wird der Entropieanteil so groß, dass die Linienspannung β der Stufe verschwindet. Damit verschwinden auch die Unstetigkeitsstellen in $F(\vartheta, \varphi)$ und die Terrassen werden "rau", da die Stufenzahl nicht mehr erhalten ist.

Die Umkehrung der Wulff-Konstruktion ist möglich und erlangte erst in letzter Zeit größere Bedeutung. Die notwendige Messung einer ECS kann nur bei Kristalliten gelingen, welche kleiner als ein Mikrometer sind. Ihnen kann bei geeigneter Präparation unterstellt werden, dass sie das thermische Gleichgewicht erreichen. Seit etwa zwei Jahrzehnten ist es vor allem mit der Technik der Rastersondenmikroskopie möglich, die ECS zu bestimmen. Umfangreiche Arbeiten wurden z.B. an Pb-Mikrokristalliten von mehreren Arbeitsgruppen durchgeführt [17–21]. Die Kenntnis der freien Energie als Funktion von Richtung und Temperatur $F(\vartheta, \varphi, T)$ erlaubt einen Abgleich mit theoretischen Modellen (siehe nachfolgendes Kapitel). Sie ermöglicht dann eine Bestimmung von relativen aber auch absoluten Energien von Stufen und Kinken [22, 23].

Wächst der Kristall über die Größe der Diffusionslänge, so entscheiden immer mehr richtungsabhängige Energiebarrieren über die Morphologie. Die Optimierung der gesamten Oberfläche ist nun nicht mehr möglich. Schließlich ist die Oberfläche wegen des sehr kleinen Anteils der Oberfläche an der Gesamtenergie in der Energiebilanz von untergeordneter Bedeutung. Es wachsen nun beispielsweise nadelförmige Kristalle, deren Habitus sehr deutlich die Reihenfolge der Anbindungswahrscheinlichkeit zeigt, obwohl die zugehörige ECS nur schwach anisotrop ist. In vielen Fällen ist die energetische Reihenfolge der Bindungsplätze zu erkennen. Die Oberflächen hoher freier Energie verschwinden tendenziell und diejenigen niedriger Energie dominieren. Es gibt eine Abwandlung der oben gezeigten Konstruktion, die so genannte kinetische Wulff-Konstruktion (siehe z.B. [9] Kapitel 4), welche es erlaubt, die makroskopische Form als Folge eines kinetisch limitierten Wachstumsprozesses zu bestimmen. Sie ist vergleichbar mit mikroskopischen kinetischen Modellen, welche mittels Annahme von bestimmten Platzwechselwahrscheinlichkeiten eine zeitliche Entwicklung einer Morphologie simulieren. Diese Konstruktion läuft aber ebenso wie aktuelle "kinetische" Rechnermodelle auf die Bestimmung empirischer Parameter hinaus, welche erst über die Übereinstimmung mit der gemessenen Morphologie ihre Rechtfertigung erhalten. Die oben

erwähnten Untersuchungen an Pb-Mikrokristalliten werden auch in Hinsicht auf den Test von kinetischen Theorien verwendet [24–26], da an ihnen die Dynamik der Einstellung der ECS studiert werden kann.

Im Falle von kinetisch gesteuertem Wachstum haben Adsorbate einen z.T. großen Einfluss auf die Kristallform. So kann der Habitus eines in Lösung gewachsenen makroskopischen Kristalles von kleinsten Verunreinigungen abhängen, welche selektiv die Oberflächenspannung modifizieren [27]. Dieser Effekt ist sehr wichtig in der Natur. Ein gesteuertes Wachstum von mikrokristallinem Kalk lässt z.B. das Skelett oder andere Stützorgane in höher entwickelten Organismen entstehen. Dies wurde am Beispiel der Abalone-Meeresschnecke *in situ* untersucht [28].

Einen näheren Bezug zum Thema der vorliegenden Arbeit liefert das Züchten von Metalleinkristallen in Lösung. Wächst man Silberkristalle in salpetersaurer Silbernitratlösung, so entstehen kugelförmige Kristalle auf Sub-Millimeter-Skala. Auf ihnen sind zunächst keine Flächen erkennbar. Mit wachsender Größe bleiben zunächst die langsam wachsenden $\{111\}$, dann die $\{100\}$ und die $\{211\}$, gefolgt von den $\{168\}$ -Flächen zurück. Die schnell wachsenden Richtungen dazwischen, wie z.B. die $\{110\}$ -Flächen "wachsen aus" und fehlen in der Kristallform ([29], siehe auch [27], S. 208). Neben den kinetischen Effekten gibt es noch weitere Einflussfaktoren, welche die Ausbildung der ECS eines Materials verhindern. So sind in Lösung Adsorbate gegenwärtig, und das chemische Potential der Oberfläche unterscheidet sich von dem einer sauberen Oberfläche im Vakuum oder im Ag-Dampf. Deshalb sind diese Ergebnisse nur begrenzt verwendbar, um etwas über die ECS von Ag zu erfahren.

3.5 Physikalische Konzepte zur Richtungsabhängigkeit der freien Energie

In den voran gehenden Abschnitten wurde das sehr vielseitig anwendbare Konzept der Thermodynamik in der speziellen Form für Oberflächensysteme vorgestellt. Es handelt sich bei der Thermodynamik generell um eine Systembeschreibung durch wenige Größen, welche demnach nur begrenzt anschaulich zu interpretieren sind. In diesem Abschnitt wird nun versucht, diese Größen mit mikroskopischen Modellen zu verknüpfen. Letztere stellen im Prinzip eine alternative Darstellung dar, sind aber darüberhinaus auch fähig, weitere Informationen zu geben. So wäre das Wissen von $F(\vartheta, \varphi)$ bei gegebener Temperatur T und gegebenem Volumen V zwar ausreichend, um den Kristall im Gleichgewicht thermodynamisch zu beschreiben, aber es kann aus einer gemessenen

ECS die freie Energie $F(\vartheta, \varphi)$ durch eine inverse Wulff-Konstruktion lediglich bis auf eine Konstante bestimmt werden. Des weiteren gibt es keine einfache Verbindung zu den detaillierten Modellen der elektronischen, vibronischen und sonstigen Anregungen des Kristalls und der Oberfläche.

Der einfachste Ansatz zu Beschreibung der Oberfläche ist die Annahme des Entstehens der Oberfläche durch Abbruch der Volumenstruktur (Broken Bond-Modell): aus der zur Verdampfung notwendigen Arbeit lässt sich die gesamte Bindungsenergie pro Atom bei voller Koordination bestimmen. Ein Abzählen der erniedrigten Koordination der Oberflächenatome ergibt, zusammen mit dem Wissen über die Oberflächeneinheit, eine bestimmte Energie der Oberfläche bezogen auf eine Flächeneinheit $\sigma(\vartheta, \varphi)$. Diese Oberflächenspannung liegt für Metalle in der Größenordnung von $0.1\text{eV}/\text{\AA}^2$ und damit bei etwa 0.5 eV pro Atom.

Das Abzählen der nächsten Nachbarn liefert nur ungenaue Werte der Richtungsabhängigkeit der Oberflächenspannung. So betragen z.B. für fcc-Kristalle die Koordinationszahlen für Atome in Volumen, (111)-Terrasse, (100)-Terrasse, Stufe und Kinke 12, 9, 8, 7 und 6. Nimmt man an, dass die Bindungsenergie proportional zu der Koordinationszahl ist und berechnet mit Hilfe der Wulff-Konstruktion die ECS, so ergibt sich ein Kristall, welcher ausschließlich von (111) und (100)-Flächen begrenzt wird. Eine Berücksichtigung von weiter entfernten Nachbarn beim Bestimmen der Koordination lässt weitere Flächen wie die (110) auf der hypothetischen ECS erscheinen. In einem solch einfachen Modell kann die Energie als Funktion der Miller-Indizes ausgedrückt werden [30].

Weitere Verbesserungen bringen quasiklassische Modellrechnungen wie EMT (Effective Medium Theory) [31], EAM (Embedded Atom Model) [32] und ECT (Equivalent Crystal Theory) [33], aber auch in Einzelfällen quantenmechanische Modelle wie DFT (Density Funktional Theory) [34]. Es sei auf Artikel verwiesen, welche explizit die Stabilität von vizinalen Metalloberflächen hinterfragen [35–37]. Sie berücksichtigen Details wie die Richtungsabhängigkeit und Reichweite der Bindungen. Es wird für Silber bei $T=0\text{K}$ eine Energiedifferenz pro Atom von 0.36eV für ein Atom der Terrasse, 0.65eV für ein Stufenatom und 0.80eV für ein Kinkenatom relativ zum Kristallvolumen genannt [32, 33] (siehe auch Überblick in [11] und darin enthaltene Referenzen). Die Autoren geben eine Genauigkeit von etwa 10 Prozent und eine begrenzte Gültigkeit ihres jeweiligen Modelles für spezielle Metallkristalle an. Die Anregungsenergie für eine einzelne Kinke in einer Stufe beträgt demnach etwa 0.15eV . Es sind also bei Raumtemperatur (RT) wenige Kinken in Stufen angeregt. STM-Messungen bilden Stufen, welche längs kinkenfreier

Richtungen verlaufen unscharf ab, da während der Messung Kinkenatome thermisch angeregt werden. Dabei entsteht allerdings ein zu großer Eindruck des Umfangs der Anregung der Kinken, da die STM-Messung keine Momentaufnahme sondern ein zeitlich gemittelttes Bild liefert [13]. Die kleinste Anregungsenergie erfordert die Umverteilung der Kinken längs einer Stufe (Diffusion) bei vorgegebener, mittelgroßer Kinkendichte. In diesem Fall ist die repulsive Wechselwirkung zwischen Kinken schwach und eine lokale Krümmung entsteht durch Diffusion von Atomen längs der Stufenkante. Bei RT sind isolierte Einzelstufen in diesem Sinne angeregt und lokal leicht gekrümmt, Stufen in Stufenbündeln oder in Vizinalen mit kleiner Terrassenweite erhalten jedoch durch die Stufenrepulsion eine größere Steifheit. Diese Effekte setzen bei Terrassenweiten unter 1nm deutlich sichtbar ein.

Die Anisotropie der Bindungsenergie wird in der beobachteten hexagonalen Form von Inseln und Negativinseln auf (111)-Oberflächen deutlich. Letztere entstehen durch Sputtern und unvollkommenes Ausheilen der Oberfläche bei $T < RT$. Die beobachteten Stufenkanten sind hier überwiegend frei von Kinken. Will man den allgemeinen Fall eines homoepitaktischen Wachstums von Metallen bei kleiner Temperatur beschreiben, so müssen ratenabhängige kinetische Modelle angewendet werden. Dies wurde z.B. im Fall Pt/Pt untersucht [38–40].

Die Rekonstruktion der Oberfläche im Fall der vorliegenden Arbeit läuft bei konstanter Stufen- und vermutlich konstanter Kinkenzahl ab. Es müssen also keine Kinken aktiviert sondern lediglich die Diffusion gesteuert werden. Die Energiebarriere, welche die Erhaltung der Stufenzahl bei kleiner Temperatur bewirkt, geht als Nebenbedingung in die Gleichgewichtsbeschreibung ein.

Der Aspekt der Temperaturabhängigkeit ist für die Gleichgewichtsform von großer Bedeutung. Eine Beschreibung, welche gerade diesen Aspekt gut beherrscht, ist das Ising-Modell, wie es u.a. erfolgreich für Ferromagneten angewendet wird. Die Phase fest ("up") ist "ferromagnetisch", kondensiert also in gewisser Weise und bildet eine Grenze zu der gasförmigen Phase aus ("down"). Ab einer bestimmten Temperatur verschwindet die Phasengrenze, die Oberfläche erleidet einen Rauigkeitsübergang. Die Kristallanisotropie wird durch ein 3D Gittergas-Modell eingebracht. Es resultiert eine temperatur- und richtungsabhängige freie Energie, welche mittels der Wulff-Konstruktion die temperaturabhängige ECS ergibt [41, 42]. Dieses Modell aus der statistischen Mechanik liefert jedoch eher allgemeine Universalitätsklassen für alle möglichen Grenzflächenphasenübergänge von anisotropen Substanzen anstatt konkreter mikroskopischer Modelle für bestimmte Materialien.

Die Annahme einer Oberfläche, welche einfach durch Abbruch der Volumenstruktur entsteht, ist eine recht grobe Näherung. Durch die geringere Koordination an der Oberfläche ändern sich die Bindungsstärke und die Abstände der Atome zueinander. Damit kann auch der Bindungscharakter leicht verändert werden. Allgemein unterliegen alle Eigenschaften des Kristallvolumens einer Änderung an der Oberfläche. Zusammenfassend werden diese oft als Relaxation bezeichnet. In vielen Fällen ändert sich die Struktur des Kristalles an der Oberfläche dramatisch. Als prominente Beispiele seien die Si(111)(7x7)-Rekonstruktion [43] oder die Au(111) Fischgrätterekonstruktion [44] genannt. Diese Rekonstruktionen bewirken z.T. ähnlich starke Effekte wie eine selektive Adsorption, da sie die Richtungsabhängigkeit der freien Energie ändern. Es ist nicht möglich, diese dramatischen Veränderungen mit einem einfachen Kristallmodell zu beschreiben, da die "Auslenkungen" der Atome bzgl. der Volumenposition zu groß sind. In den Fällen, bei denen lediglich eine kleine relative Auslenkung an der Oberfläche stattfindet, kann man sich jedoch dem Instrumentarium der Physik kontinuierlicher Medien bedienen. So lassen sich Relaxationen mit dem makroskopischen Modell eines durch die Oberfläche unter Spannung gesetzten, elastischen Mediums beschreiben. In seiner einfachsten Form wird der Festkörper durch ein lineares Medium repräsentiert. Dabei verursachen nicht teilbare, "starre" Objekte an der Oberfläche (z.B. Stufen, Kinken) besondere Effekte. Sie müssen wie Defekte in einem elastischen Medium behandelt werden. Dies wird weiter unten genauer erläutert.

Mit Hilfe von Modellsimulationen von großen Bereichen des Kristalls lassen sich Relaxationen auch direkt berücksichtigen. Abbildung 5.16(a) zeigt eine von Frenken et al. nach der EAM-Methode berechnete ECS von Ag für $T=0\text{K}$ unter der Einbeziehung von Relaxationen [35]. Sie basiert auf der Berechnung der freien Energie von Kristallsegmenten endlicher Größe mit verschiedenen Oberflächenrichtungen. Ein solches Modell ist ein Teilstück des Kristalls mit periodischen Randbedingungen parallel zur Oberfläche, einer Anpassung an das Volumen senkrecht zur Oberfläche und einer Oberfläche ohne weitere Randbedingungen. Die Relaxation ergibt sich aus der Forderung nach einer minimalen Gesamtenergie, bestehend aus einem Oberflächenanteil und einem elastischen Anteil. Dieses Verfahren liefert $F(\vartheta, \varphi)$ und anschließend über die Wulff-Konstruktion die ECS. Allerdings fehlt hier der ebenfalls sehr wichtige Beitrag einer Anregung der Oberfläche für $T>0\text{K}$.

Ein wichtiges makroskopisches Modell zur Beschreibung von Festkörpern ist, wie oben erwähnt, das des elastischen Mediums. Es erfasst alle mikroskopischen Wechselwirkungen, welche mit einer Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage verbunden

ist. Im Gegensatz zu nicht-elastischen Medien, wie Flüssigkeiten, führt eine Veränderung der Form des elastischen Körpers nicht zu einer Vergrößerung der Zahl der Atome an der Oberfläche, sondern lediglich zu einer Veränderung der Abstände in der Bindung der Teilchen. Der Gültigkeitsbereich, insbesondere einer linearen Theorie, ist auf sehr kleine relative Längenänderungen beschränkt. Anisotrope Kristalleigenschaften lassen sich berücksichtigen, nicht aber die Möglichkeit der Morphologieänderung durch Diffusion, welche eher durch eine Art anisotrope Flüssigkeit beschrieben werden muss. Hierfür gibt es nur mikroskopische Modelle. Die elastischen Eigenschaften einer Kristalloberfläche bei einer Temperatur unterhalb des Rauigkeitsüberganges $T < T_R$ können nicht mit einem reinen Kontinuumsmodell beschrieben werden, da Stufen nicht weiter unterteilt werden können. Solche oder andere Defekte im elastischen Medium erzeugen Deformationsfelder, welche sich mit den Feldern anderer Defekte überlagern und somit eine abstandsabhängige Wechselwirkung der Defekte nach sich ziehen. Diese Wechselwirkung trägt zur Energie der Oberfläche bei und beeinflusst insbesondere die Gleichgewichtsmorphologie. Es macht formal keinen Unterschied, ob ein Kristallatom oder ein Fremdatom eine Auslenkung im elastischen Medium verursacht. Jedoch sind die Störungen im Kristall durch ein Fremdatom stark von der Wechselwirkung abhängig. Besonders Fremdatome im Volumen des Kristalls führen zu Effekten wie Gitterfehlern, welche jenseits des Gültigkeitsbereiches der elastischen Theorien sind. Bei dreidimensionalen elastischen Defekten auf oder in einem elastischen Medium müssen neben der Form des Defektes die abweichenden elastischen Eigenschaften der Defekte selbst berücksichtigt werden.

Es soll im Folgenden von einem fehlerfreien Kristall ausgegangen werden, dessen Oberfläche mit Defekten belegt ist, welche schwache Deformationsfelder im Volumen zur Folge haben. Die Defekte sollen punktuell, linear oder flächig sein. Sie verursachen durch eine Unstetigkeit der elastischen Eigenschaften Kräfte, welche als externe Kräfte bezeichnet werden sollen. Damit ist gemeint, dass z.B. ein zweidimensionales Adsorbat Kräfte aufnehmen kann, welche in der Kräftebilanz des Substrates zu einem Ungleichgewicht führen. Das Gesamtsystem ist jedoch immer im Kräftegleichgewicht.

Abbildung 3.7(a) zeigt ein Volumenelement dV eines elastischen Mediums. Auf jeder sichtbaren Seitenfläche sind Normalkräfte und Scherkräfte eingezeichnet. Abbildung 3.7(b) zeigt einen Schnitt durch dV in der xy -Ebene. Die Pfeile innerhalb des Körpers symbolisieren die Kräfte in dV , sie balancieren die entgegengerichteten äußeren Kräfte. Alle Kräfte lassen sich im Spannungstensor $f_{\alpha\beta}$ zusammenfassen. Berücksichtigt man, dass keine Rotation verursacht werden soll, führt dies zu $f_{\alpha\beta} = -f_{\beta\alpha}$ (siehe Abbildung 3.7

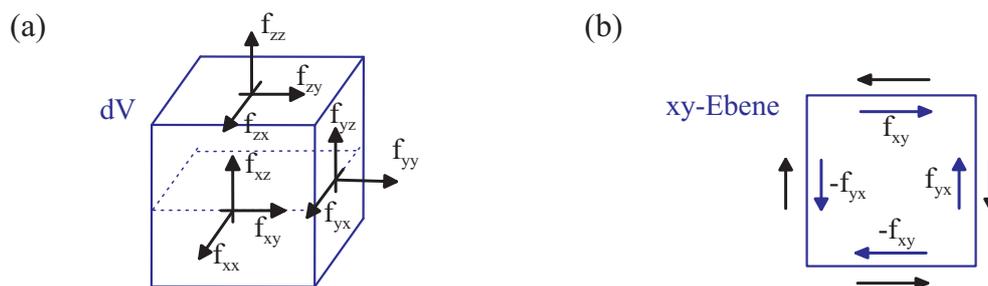


Abbildung 3.7: Beschreibung von elastischen Medien. (a) zeigt Normal- und Scherkräfte an den drei sichtbaren Seiten eines Volumenelements dV . (b) dient zur Erläuterung der Symmetrieeigenschaften des Spannungstensors: die Scher- und Normalkräfte in einer beliebigen Ebene lassen sich in Paare gleichen Betrages einteilen.

(b), für die xz und yz -Ebene gilt analoges) und damit zu einer Symmetrisierung von $f_{\alpha\beta}$. Die Kraft $f_{\alpha\beta}$ wird also durch einen symmetrischen 3×3 Tensor zweiter Ordnung mit insgesamt 6 voneinander unabhängigen Komponenten beschrieben. In einem linearen Medium, also bei kleinen Auslenkungen, gilt das allgemeine Hookesche Gesetz:

$$f_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} \Omega_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\delta} \quad \text{Hookesches Gesetz für elastische Medien} \quad (3.14)$$

mit

$f_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = x, y, z$ Spannungstensor (Stress)

$\varepsilon_{\gamma\delta}$, $\gamma, \delta = x, y, z$ Dehnungstensor (Strain)

$\Omega_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}$ Elastizitätstensor.

Die Auslenkung am Volumenelement dV wird als Dehnung oder Strain bezeichnet. Ein Aufsummieren aller dieser Auslenkungen für ein endlich großes Objekt ergibt die gesamte Auslenkung relativ zu einem bestimmten Koordinatenursprung. Die elastischen Eigenschaften des Mediums werden durch den Elastizitätstensor $\Omega_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}$ wiedergegeben. Er ist formal ein Tensor 4. Ordnung mit 81 Komponenten, von denen jedoch lediglich 36 Komponenten voneinander unabhängig sind. Bei hochsymmetrischen Medien, wie z.B. bei kubischen Kristallen reduziert sich die Zahl dieser so genannten Elastizitätsmoduln auf nur 3 verschiedene Werte [45].

Man betrachte zwei Punkte eines elastischen Mediums. Bei Änderung der Spannung

ändert sich deren relative Entfernung \vec{u} . Bei kleinen Auslenkungen gilt für die Komponenten des Dehnungstensors $\varepsilon_{\gamma\delta}$ folgender Zusammenhang mit den Komponenten von \vec{u} :

$$\varepsilon_{\gamma\delta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial\delta} u_\gamma + \frac{\partial}{\partial\gamma} u_\delta \right) \quad \text{Dehnungstensor.} \quad (3.15)$$

Setzt man nun Gleichung 3.15 in Gleichung 3.14 ein, ergibt sich eine Differentialgleichung, deren Lösung die Berechnung der Dehnung eines elastischen Mediums unter allgemeinen Kraftfeldern ermöglicht. Die Hinzunahme von externen Kräften bewirkt eine Inhomogenität in dieser Gleichung. Für viele Probleme existieren Greensche Funktionen. In diesem Fall kann eine beliebige Inhomogenität (äußere Kräfte) als Überlagerung von δ -förmigen Kräften interpretiert und die gesamte Auslenkung gemäß der Theorie der linearen Antwort als Superposition der Greenschen Antwortfunktionen erhalten werden (siehe z.B. [46]).

Eine beliebiges Kraftfeld in einem Körper lässt sich nach Multipolen entwickeln [9]. Dies ist zwar formal analog zu der Multipolentwicklung in der Elektrostatik, wegen der Übertragung von Scherkräften in elastischen Medien jedoch komplexer. Man beachte, dass z.B. eine Längenänderung mit einer Querschnittsveränderung einher geht (Lame-Gleichung). Eine Entwicklung eines beliebigen Dehnungsfeldes führt zu Mono-, Dipol-, usw. Termen. Die Wechselwirkung von zwei Dehnungsfeldern ist formal eine Monopol-Monopol, Monopol-Dipol, Dipol-Dipol, usw. Wechselwirkung. Ein Monopolterm entsteht nur, wenn in dem betrachteten Teilsystem eine nicht balancierte Kraft existiert. Dies kann nur in heterogenen Systemen oder bei äußeren Kräften vorkommen.

Abbildung 3.8(a) zeigt eine verspannt aufwachsende Insel B, welche mit einer zweiten Insel B über das Substrat A in Wechselwirkung tritt. Die tensile (zur Kompression tendierende) Verspannung relativ zum Substrat verursacht ein Dehnungsfeld, welches am Inselrand eine Unstetigkeit besitzt. Die Kräfte sind hier im Substrat nicht balanciert, sondern werden erst durch die Haltekräfte in der Adschicht kompensiert. Somit entstehen Kraftmonopole an den Inselrändern. Diese führen zu einer repulsiven Wechselwirkung zwischen den Grenzen im Substrat. Dies passiert sowohl unterhalb einer einzigen Insel (wechselwirkende Grenzen einer Domäne A), als auch zwischen den Inseln (wechselwirkende Grenzen verschiedener Domänen A oder Domäne A mit Domäne B). Es sind die Bindungskräfte in der Adschicht, welche die Insel trotz Verspannung zusammenhalten. Kompakte Inseln streben bei repulsiver Wechselwirkung der Grenzen einen möglichst großen Abstand zueinander an.

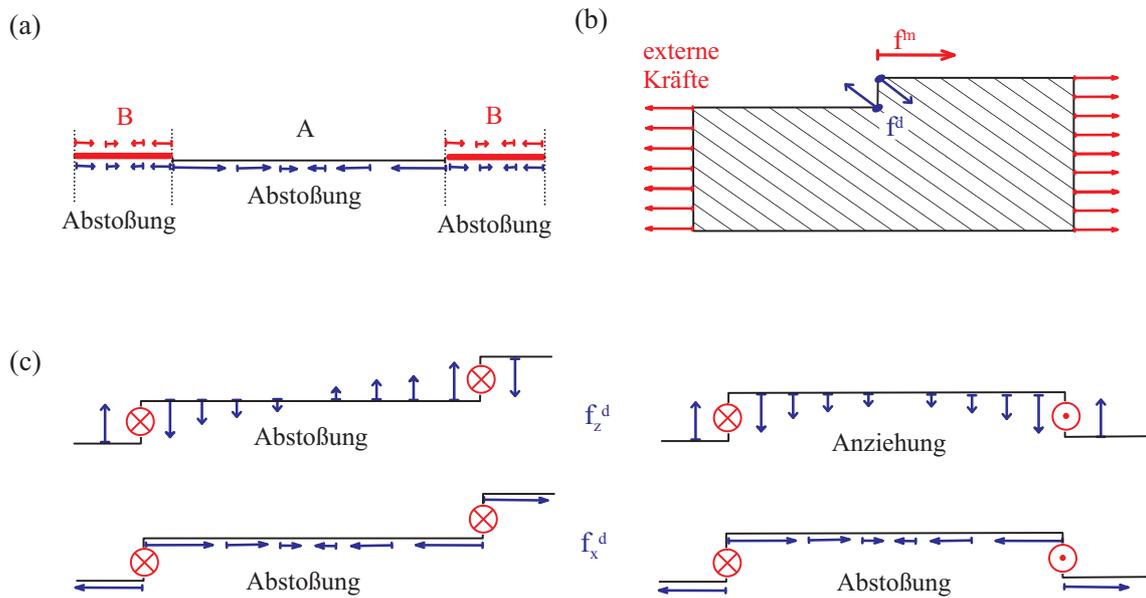


Abbildung 3.8: Führende Terme einer Multipolentwicklung von Kraftfeldern für typische Defekte auf Oberflächen elastischer Medien. Verspannte Adschichten (a) und anisotrope äußere Kräfte (b) führen zu Kraftmonopolen. Stufen im Substrat (c) bewirken in erster Näherung ein Kraftdipolmoment mit zwei Komponenten.

Abbildung 3.8(b) zeigt eine weitere Möglichkeit der Entstehung von Kraftmonopolen. Besitzt ein elastischer Körper eine nicht-ebene Oberfläche mit z.B. einem stufenartigen Defekt, so führt eine äußere gerichtete Kraft (kein Druck) parallel zur Oberfläche (siehe Pfeile) zu einer Kraft auf die Stufe [47]. Sie verändert deren relative Lage zu den beiden Rändern des Körpers. Im gezeigten Fall bewegt sich die Stufe bei Dehnung von der Mitte nach rechts. Kann sich die Stufe bewegen, verschwindet allerdings dieser Monopolterm wieder. In zweiter Näherung wirkt zusätzlich ein lokales Drehmoment auf die Stufe ein, welches die Stufe in die Ebene zu drehen versucht (siehe Kräftepaar an der Stufe). Ein solches Drehmoment (oder ein Kraftdipol) ist auch ohne externe Kräfte wirksam, da es eine Folge der nicht-ebenen Oberfläche mit einer bestimmten Oberflächenspannung ist.

Abbildung 3.8(c) zeigt diesen Fall an zwei benachbarten Stufen (links) und einer Insel (rechts) im Querschnitt. Wegen der Übertragung von Normal- und Scherkräften in elastischen Medien gibt es einen parallelen Kraftdipol und einen senkrechten Kraftdipol, welche beide ein Drehmoment gleicher Richtung aber unterschiedlichen Betrages bewirken. Überlagern sich deren Auslenkungsfelder, so folgt eine Wechselwirkungskraft und eine Wechselwirkungsenergie. Zeigen die Auslenkungen zwischen zwei Defekten in die selbe Richtung, so handelt es sich um eine anziehende Wechselwirkung, bei Aufeinandertreffen von Feldern verschiedener Auslenkungsvorzeichen (Existenz von "Knoten") um eine abstoßende Wechselwirkung. Man beachte, dass parallele und senkrechte Dipolkomponente unterschiedlich vom Stufenvorzeichen beeinflusst werden. So ist f_x unabhängig vom Stufenvorzeichen immer abstoßend, während f_z innerhalb einer Insel anziehend und bei zwei Stufen gleichen Vorzeichens abstoßend wirkt.

Dies hat zur Folge, dass zwei Stufen oder Defekte gleichen "Vorzeichens" sich immer abstoßen. Hingegen ist eine Insel nur dann stabil, wenn die Anziehung durch f_z die Repulsion durch f_x überwiegt. Betrachtet man den Fall eines Adsorbates auf einem Substrat (Adsorbat ungleich Substrat) ergibt sich folgendes Bild: besteht eine laterale Kohäsion im Adsorbat, so kann sie die Abstoßung durch f_x kompensieren. Diese Kompensation muss aber i.a. nicht vollständig erfolgen um einen Zusammenhalt der Insel zu gewährleisten, da die durch die Adhäsion zum Substrat beeinflussten Kräfte f_z für eine Attraktion der Inselgrenzen sorgen. Diese Stabilisierung ist eine Folge der Kopplung von Normal- und Scherkräften bei elastischen Medien unter äußeren Kräften.

Das Verzerrungsfeld an einer Stufenkante wurde erfolgreich gemessen [48]. Atomistische Modellrechnungen (EAM) [49] sind im Grenzfall von Strukturen, welche deutlich größer als die Atome oder Defekte selbst sind, äquivalent zur Beschreibung von Defekten in rein elastischen Medien [50]. Sie stützen demnach eine Beschreibung von Kristal-

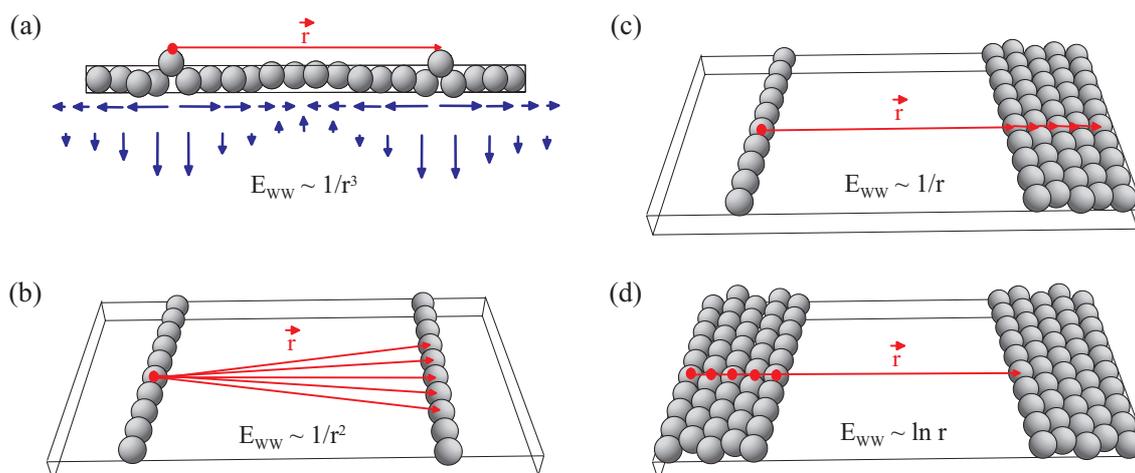


Abbildung 3.9: Einfluss der räumlichen Verteilung der Kraftdipoldichte auf die Reichweite der Wechselwirkung zwischen Grenzen von Stressdomänen nach [9]. Gezeigt sind Atome, welche auf einem elastischen Medium adsorbieren. Die roten Pfeile symbolisieren die Summation der Dehnungsfelder an einem Punkt. Die Anordnungen (a) bis (d) haben eine zunehmende Reichweite der Wechselwirkung zur Folge.

len als elastische Medien mit Defekten [51, 52]. Bei den STM-Messungen der vorliegenden Arbeit ist eine repulsive Wechselwirkung von Stufen offensichtlich, da bei Wegfall eines stufenbündelnden Adsorbates Stufen auseinander streben.

Das Dehnungsfeld im Kristall ist natürlich von dem gesamten Kraftfeld abhängig. Somit kann in 2D Querschnittsbildern, wie in Abbildung 3.8, nicht alle Information eingezeichnet werden. Handelt es sich z.B. um eine unendlich in die Zeichenebene hinein ausgedehnte Stufe, spricht man von einem Liniendipol, da es ein bestimmtes Drehmoment pro Längeneinheit der Stufe gibt. Im Folgenden soll der Fall ohne laterale Verspannung betrachtet werden, wie er bei Stufen auf Oberflächen auftritt (Homoepitaxie). Abbildung 3.9 zeigt verschiedene Defekttypen verschiedener Dimensionalität wie Adatom, Stufe und Terrasse. Die räumliche Ausdehnung des Kraftfeldes führt zu unterschiedlichen Reichweiten der Wechselwirkung [9]. Abbildung 3.9(a) zeigt zwei Adatome und deren Dehnungsfelder im elastischen Medium, welche auf die parallele und auf die senkrechten Komponente des Kraftdipols zurückzuführen sind. Beide Komponenten führen zu einer kurzreichweitigen Abstoßung mit einer Wechselwirkungsenergie $E_{WW} \sim \frac{1}{r^3}$. Eine Überlagerung des Auslenkungsfeldes einer Kette mit dem einer weiteren unendlich ausgedehnten Kette von Adatomen (Abbildung 3.9(b)) führt zu einer Integration im Abstand r und damit zu $E_{WW} \sim \frac{1}{r^2}$. Eine Kette und eine Halbebene wechselwir-

	D=0, m=0	D=0, m=1	D=1, m=0	D=1, m=1
D=0, m=0	r^{-1}	r^{-2}	$\ln r$	r^{-1}
D=0, m=1	r^{-2}	r^{-3}	r^{-1}	r^{-2}
D=1, m=0	$\ln r$	r^{-1}	$\ln r$	r^{-1}
D=1, m=1	r^{-1}	r^{-2}	r^{-1}	r^{-2}

Tabelle 3.1: Abstandsabhängigkeit der elastischen Paarwirkungsenergie nach [53]. Die Defekte besitzen die Dimension $D=0,1$ (Punkt, Linie) und die Multipolmomente $m=0,1$ (Monopol, Dipol). Für zwei linienhafte Defekte ist die Wechselwirkungsenergie pro Längeneinheit angegeben, sonst die gesamte Energie eines Defektpaares.

ken langreichweitig ($E_{WW} \sim \frac{1}{r}$) und zwei Halbebenen besitzen schließlich eine Wechselwirkungsenergie von $E_{WW} \sim \ln r$ (siehe Abbildung 3.9(c) und (d)). Man beachte, dass die Kräfte langreichweitig werden, weil sie nicht als von den einzelnen Atomen verursacht, sondern als von einer Grenze ausgehend betrachtet werden. So resultiert beispielsweise aus der Reduktion eines flächigen Defektes auf eine eindimensionale Grenze eine langreichweitige Kraft. Im zweiter Näherung tauchen auch bei gleichartigen Defekten gemischte Terme wie Monopol-Dipol-Terme in der Wechselwirkungsenergie auf.

Betrachtet man den etwas allgemeineren Fall der Wechselwirkung zweier ungleicher Deformationsfelder, so kann z.B. eine Deformation verursacht durch einen Liniendefekt auf einen Punktdefekt einwirken. Die elastische Wechselwirkungsenergie hängt somit von der Dimensionalität der beteiligten Defekte ab [53]. Tabelle 3.1 zeigt die Abstandabhängigkeit der Wechselwirkung verschiedener Multipolmomente ($m=0$ Monopol, $m=1$ Dipol) bei Defekten verschiedener Dimensionalität ($D=0$ Punkt, $D=1$ Linie). So gilt z.B. für zwei verspannt aufwachsende zirkuläre Inseln in einem Abstand, der groß ist gegen deren Durchmesser: $D=0, m=0$ für beide Defekte und damit $E_{WW} \sim r^{-1}$, gemischte Terme mit $D=1$ ergeben weitere Beiträge zu E_{WW} .

3.6 Selbstorganisation durch langreichweitige Wechselwirkung

Unter selbstorganisierten Strukturen sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit heterogene Muster auf einer Größenskala deutlich über der der einzelnen Bausteine der Materie, wie Atome oder Moleküle verstanden werden. Sie sind regelmäßige Abfolgen von mindestens zwei verschiedenen Domänen. Ein selbstorganisiertes Muster gemäß die-

ser Definition muss also durch langreichweitige Wechselwirkungen vermittelt werden. Diese können formal als von den Domänengrenzen ausgehend beschrieben werden. Kristalle besitzen hingegen eine Nahordnung, welche zu einem translationssymmetrischen Aufbau führen kann. Sie sind aber auf meso- und makroskopischer Skala bis auf zufällige Kristallbaufehler homogen und sie besitzen keine charakteristischen Größen außer der Gitterkonstante. Deshalb sind sie keine selbstorganisierten Strukturen gemäß der obigen Definition.

Es sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur Muster betrachtet werden, welche im thermodynamische Gleichgewicht sind. Marchenko beschrieb dies zum ersten Mal 1980 als Konsequenz elastischer Relaxation in Kristallen [54–56].

Im Folgenden soll das TSK-Modell der Oberfläche mit dem Modell der abstandsabhängigen Wechselwirkung von Defekten auf der Oberfläche kombiniert werden. Letzteres berücksichtigt Relaxationseffekte, welche aus den elastischen Eigenschaften des Kristalls resultieren. Löst man sich von dem konkreten Bild der Oberfläche und abstrahiert Terrassen und Stufen als Domänen und deren Domänengrenzen, so kann eine Stufenwechselwirkung als Defektwechselwirkung betrachtet werden. Legt man die XY-Ebene des Koordinatensystems in die Ebene der Durchschnittsfläche und projiziert die verschiedenen Facettenflächen (Domänen) auf diese Richtung ergibt sich eine zu Gleichung 3.10 alternative Darstellung von F_{surf} für ebene, heterogene Oberflächen:

$$F_{surf} = \sum_{i=1}^n F_{dom,i} + \sum_{j=1}^{n-1} F_{grenz,j} + F_{ww}(d_j) \quad \text{Mehrdomänensystem} \quad (3.16)$$

mit

$$\sum_i F_{dom,i} = \sum_{i=1}^n \sigma_i A_{zi}, \quad i=1,2,3 \quad \text{Flächenanteile } \sigma_i$$

$$\sum_{j=1}^n F_{grenz,j} = \beta_j, \quad j=1,2,3 \quad \text{Domänengrenzanteile } \beta_j$$

$$F_{ww}(d) \quad \text{Wechselwirkung zwischen Domänengrenzen.}$$

Die Wechselwirkung zwischen den Grenzen findet zwischen allen Paaren von Grenzlinien statt, wobei die nächsten Nachbarn den Hauptbeitrag liefern sollen.

Im Folgenden soll wird ein spezielles Beispiel einer selbstorganisierten Struktur besprochen. Es eignet sich wegen seiner einfachen mathematischen Beschreibung gut für ein Erläutern der Musterbildung durch konkurrierende Wechselwirkungen [57]. Abbildung 3.10(a) zeigt das Modell eines eindimensionalen Domänenmusters (Streifenmuster) mit der Periodizität $D=l+L$. Es wechseln sich zwei Domänen A und B mit den Breiten l und L ab. Dieses Modell enthält die Vereinfachung, dass beide Domänen in einer

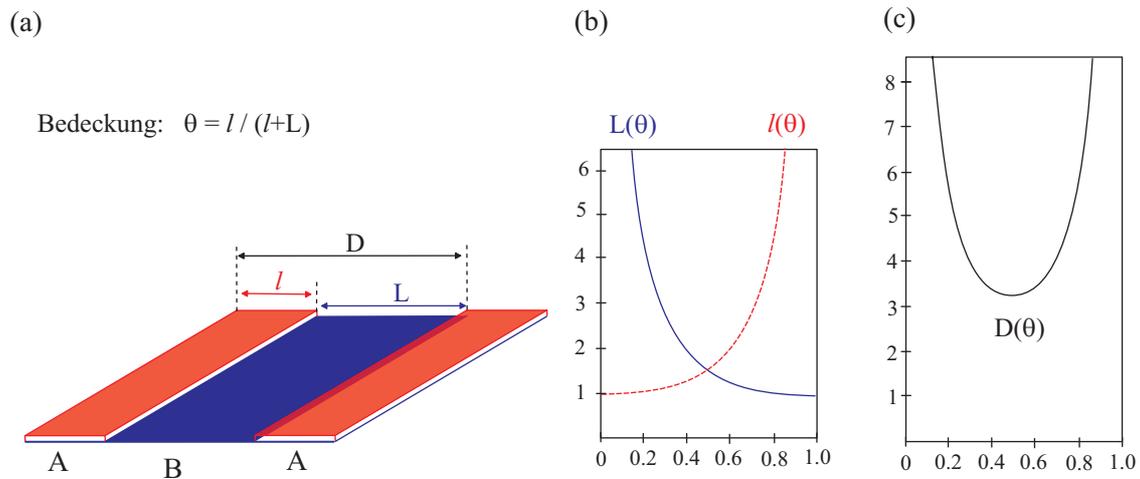


Abbildung 3.10: Die Streifenphase als Beispiel einer selbstorganisierten Struktur nach [57]. Die Domänengrenzen besitzen die Eigenschaften eines Liniendipols. (a) zeigt das Modell des Streifenmusters und definiert die Bedeckung als Anteil der Domäne A an der gesamten Oberfläche. (b) und (c) zeigen Domänenbreite und Periodizitätslänge in Einheiten von $\frac{3\delta}{2\beta} := \chi$ als Funktion der Bedeckung $0 < \theta < 1$, erhalten aus dem Minimum der gesamten freien Energie.

Ebene liegen und gleichartige Grenzen mit einer bestimmten Linienspannung besitzen. Die Bedeckung θ ist definiert durch den Anteil der Domäne A an der Gesamtfläche $\theta = \frac{l}{l+L} = \frac{l}{D}$.

Die Anwendung einer Art TSK-Modell bringt eine Aufteilung der Oberfläche in Domänen und deren Grenzen mit sich. Der von den Flächen abhängige Teil der freien Energie ist nur von der Bedeckung und den verschiedenen Oberflächenspannungen in A und B abhängig und deshalb bei konstanter Bedeckung ohne Einfluss auf die Strukturweite D. Die Kosten für die Domänengrenzen sind proportional zu $\frac{1}{D}$ und wirken sich somit auf die Morphologie aus. Gibt es keine weiteren Beiträge zur freien Energie entsteht im Gleichgewicht eine große geschlossene Insel ("Ostwald-Reifung") und es gibt keine selbstorganisierten Strukturen. Führt man aber eine repulsive Wechselwirkung zwischen allen benachbarten Grenzen ein, wandelt sich das Bild. Nimmt man konkret eine zum Quadrat der Abstände indirekt proportionale Wechselwirkung an, wie sie durch Liniendipole verursacht wird (siehe Abbildung 3.9(b)) ergibt sich ein Wechselwirkungsenergieterm proportional zu $(\frac{1}{l^2} + \frac{1}{L^2})$ multipliziert mit der Zahl der Domänengrenzen. Er enthält in erster Näherung die Abstoßung der Grenzen innerhalb der Domäne A (über die Distanz l) und zwischen zwei benachbarten A Domänen (über die Distanz L).

Es gilt also für die gesamte freie Energie F:

$$F_{surf} = XY(\sigma_A\theta + \sigma_B(1 - \theta)) + Y\beta\left(\frac{2}{l+L}\right) + X\delta(\varepsilon)\left(\frac{1}{l+L}\right)\left(\frac{1}{L^2} + \frac{1}{l^2}\right) \quad (3.17)$$

freie Energie eines Domänenmusters (Streifen)

mit

X, Y Breite und Länge (parallel zu Streifen) der gesamten Oberfläche

$\sigma_{A,B}$ Oberflächenspannungen der Domänen

β Linienspannung der Domänengrenzen

δ Wechselwirkungsstärke der Grenzen (ε Elastizitätstensor des Substrates)

l, L Domänenbreiten (siehe Abbildung 3.10).

Wie schon erwähnt, bewirkt der Randenergieterm in Systemen ohne Wechselwirkung der Grenzen eine Bevorzugung von großen Strukturen. Bei vorhandener Wechselwirkung entsteht eine Konkurrenz zwischen Kräften innerhalb einer Domäne und zwischen verschiedenen Domänen. Betrachtet man dieses System in der Nähe von $\theta=1$ (Domäne A gross), muss bei endlicher Strukturweite Domäne B sehr klein sein, da auch hier ein einfaches Hebelgesetz gilt. Bei repulsiver Wechselwirkung der Grenzen kostet die kleine Ausdehnung L der zweiten Domäne B nun sehr viel Energie. Deshalb wird B endlich groß und erzwingt eine sehr große Periodizitätslänge D . Da die Wechselwirkung auf die der Grenzen reduziert ist, kann für die Domäne B (das Komplement zu A) mit der Bedeckung $\tilde{\theta}:=1-\theta$ in analoger Weise argumentiert werden. Somit kostet bei sehr kleiner Bedeckung θ (grosse Domäne B) eine kleine Domäne A nun sehr viel Energie und die A-Inseln werden nicht beliebig klein. Bei mittlerer Bedeckung müssen l und L vergleichbar gross sein, und die Periodizitätslänge ist das Ergebnis der Konkurrenz von Randenergiekosten und Wechselwirkung. Diese Argumentation ist unabhängig davon gültig, ob die (einheitliche) Wechselwirkung der Grenzen repulsiv oder attraktiv ist. Das Minimum der freien Energie bei gegebener Bedeckung θ liefert genau einen endlichen Wert für die Periodizität $D=D_{GG}$ und damit auch ein regelmäßiges Streifenmuster. Es gilt nach [57]:

$$l_{GG}(\theta) = \frac{3\delta}{2\beta}\left(1 + \frac{\theta^2}{(1-\theta)^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$D_{GG}(\theta) = \frac{3\delta}{2\beta}\left(\frac{1}{\theta^2} + \frac{1}{(1-\theta)^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Periodizität der Streifenphase} \quad (3.18)$$

Die Abbildungen 3.10(b),(c) zeigen die Periodizität der Streifenphase im Gleichgewicht als Funktion der Bedeckung. Abbildung 3.10(b) zeigt die Breite der Domäne A, $l_{GG}(\theta)$: es bilden sich bei sehr kleiner Bedeckung endlich große Inseln, deren minimale Größe durch das Verhältnis der abstandsabhängigen Wechselwirkung und der Linienspannung $\frac{3\delta}{2\beta}:=\chi$ gegeben ist. Eine geschlossene Domäne A bildet sich auch bei nahezu vollständiger Bedeckung nicht, sie wird stattdessen durch B-Streifen endlicher Breite unterbrochen. Analoges gilt für die Domäne B ($L_{GG}(\theta)$ in Abbildung 3.10(b)), da das System symmetrisch bezüglich Vertauschung einer Domäne und ihrem Komplement ist. Sie erreicht ihre minimale Breite bei nahezu vollständiger Bedeckung.

Die Periodizitätslänge $D_{GG}(\theta)$ verhält sich erwartungsgemäß symmetrisch bezüglich der Bedeckung 0.5ML (siehe Abbildung 3.10(c)). Bei sehr kleiner und bei nahezu vollständiger Bedeckung divergiert D_{GG} , während bei mittlerer Bedeckung ($0.3<\theta<0.7$) sich eine Art charakteristische Mustergröße herausbildet, welche nur schwach von der Bedeckung θ abhängt. Die minimale Periodizitätslänge bei $\theta=0.5$ ist näherungsweise um den Faktor 3 größer als die minimale Inselbreite χ .

Diese Vorhersagen sind sehr gut im Experiment für die so genannte Cu(110)-(2x1)O-Streifenphase in einem Bedeckungsbereich von $0.2<\theta<0.8$ verifiziert worden [58]. Die Muster, gebildet durch streifige O-bedeckte Inseln sind durch Tempern reversibel zerstör- und wiederherstellbar und unabhängig von der Vorgeschichte bzw. von Preparationsdetails. Es handelt sich also zweifelsfrei um Gleichgewichtszustände. χ ergibt sich für dieses System zu 2.2nm.

Ähnlich lassen sich ebene Streifenmuster von Si(111)-(7x7) vor dem Hintergrund einer unrekonstruierten Si(111)-Oberfläche beschreiben. Für dieses System wurde über die Entropie der verschiedenen Phasen in [59] eine Temperaturabhängigkeit in die Modellbeschreibung eingebracht. Es gelang so eine korrekte Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Anteile der Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht.

Auf Si(100) entsteht durch sich abwechselnde Streifendomänen von (2x1) und (1x2)-rekonstruierten Bereichen ebenfalls ein ebenes Muster. Ohne äußeren Einfluss haben beide Phasen gleiche Anteile. Eine gerichtete äußere Kräfte (Verbiegung) führt jedoch zu einer Bevorzugung einer Domäne. Die Domänen sind also "Stressdomänen", wodurch der Wechselwirkungsterm eine größere Reichweite als in dem oben angenommenen Modellfall bekommt [60].

Streifenmuster sind nur ein mögliches selbstorganisiertes Muster. Ohne den Einfluss eines anisotropen Substrates entstehen bei ebenen Oberflächen sogenannte Labyrinthmuster. Einen Überblick über verschiedenste Systeme, welche diese Art von Ordnung

auf Mikro- bis Zentimeterskala ausbilden, liefert [61]. Die beiden Domänen greifen dabei ineinander und besitzen eine charakteristische Breite. Sie zeigen den niedrigsten Grad der Ordnung von selbstorganisierten Strukturen. Das Streifenmuster ist ein Spezialfall, bei dem die Anisotropie eines geordneten Substrates in einer Richtung zu Tage tritt, so wie im Fall der oben beschriebenen Systeme. Den größten Grad der Ordnung erreichen regelmäßige Muster von quadratischen Inseln. Sie zeigen die volle Anisotropie der Wechselwirkung zum Substrat. Das System $\text{Cu}(100)\text{-(2\times 2)N}$ ist hierfür ein gut untersuchtes Beispiel [62,63]. Im Vergleich zu der Streifenphase ist hier die Bedeckungsabhängigkeit der Periodizitätswerten eine etwas andere, da der Randenergieterm nun stärker mit der Periodizitätswertlänge ansteigt. Im System $\text{Ag/Pt}(111)$ kann bei Bedeckungsänderung ein Phasenübergang von einer Streifenphase zu einer Phase mit Inseln beobachtet werden [64].

Bei nicht-ebenen Systemen müssen komplexere Modelle angewendet werden. Besteht beispielsweise eine Oberfläche aus zwei Orientierungsphasen (Facetten, siehe Abbildung 3.4), so gibt es zwei Typen von Phasengrenzen, eine konvexe und eine konkave Grenze. Wird die Wechselwirkung durch Deformationsfelder vermittelt, so muss in Strengem berücksichtigt werden, dass z.B. der parallele Kraftdipol der einen Facette mit dem senkrechten Kraftdipol der anderen Facette in Wechselwirkung tritt. In erster Näherung handelt es sich aber um stufenartige Defekte gleichen Vorzeichens. Bei dreidimensionalen Adsorbatinseln muss i.a. die gesamte Geometrie in die Berechnung der Adsorbatdeformation mit einbezogen werden. Außerdem geht die Grenzschicht-Energie (sie enthält die Verspannung als Ursache der Adsorbatdeformation) und die Deformation des Substrates, welche die Musterbildung vermittelt [65,65,66] ein. In [66] findet sich ein ausführlicher Überblick über selbstorganisierte Strukturen auf Kristalloberflächen.

3.7 Nukleationstheorie

Im vorangehenden Kapitel wurde an dem speziellen Beispiel eines selbstorganisierten Streifenmusters gezeigt, dass bei Existenz von langreichweitigen Wechselwirkungen bestimmte Domänengrößen energetisch bevorzugt sind. Dies bedeutet, dass bei dem Wachstum von einzelnen Inseln eine Aktivierungsbarriere zu überwinden ist und sich das System nicht im globalen Gleichgewicht befindet. Das Modell der wechselwirkenden Grenzen zeigt nur den Teilaspekt der Musterbildung. Eine einfache Gleichung wie

3.16 ist also nur nahe am Gleichgewichtes sinnvoll. Es setzt zwei oder mehrere Domänen oder Phasen voraus, deren Dichte und Entropie unterschiedliche Werte annehmen und eine Grenze zueinander ausbilden. Es ist im obigen einfachen Modell nicht implementiert, dass sich ein temperaturabhängiges Phasengleichgewicht einstellt, welches einen Teilchen- und Volumenaustausch zwischen einer mobilen "Gasphase" und einer kondensierten Phase voraussetzt. Dieses lokale chemische und mechanische Gleichgewicht ist aber gerade für die Nukleation von festen Phasen von entscheidender Bedeutung. In diesem Abschnitt wird die Thermodynamik der Nukleation im Grenzfall von kleinen Inseln, umgeben von einer mobilen Phase, kurz erläutert. Ziel ist es, die freie Energie einer einzelnen Insel in Abhängigkeit von ihrer Größe zu beschreiben. Die Wechselwirkung der Domänengrenzen findet lediglich innerhalb einer isolierten Insel statt.

Bei der Beschreibung im Rahmen der Thermodynamik tritt das Problem auf, dass sich lediglich lokal ein thermodynamisches Gleichgewicht ausbildet. Somit versagt streng genommen die Thermodynamik bei sehr kleinen Inseln bestehend aus nur wenigen Atomen oder Molekülen. Dennoch gibt es viele Systeme, bei denen das Wachstum einer Insel langsam gegenüber der Einstellung eines lokalen chemischen Potentials erfolgt. Adsorptions- und Desorptionsprozesse am Inselrand erzeugen z.B. lokal ein chemisches Gleichgewicht mit der mobilen Phase. Dieser Fall entspricht nicht der oftmals angenommenen hohen Übersättigung während des Wachstums einer kondensierten Phase, die die Verwendung kinetischer Modelle nötig macht. Wegen der großen technischen Bedeutung der Halbleiter-Epitaxie (hohe Aufdampftrate) dominiert dieser Ansatz die wissenschaftliche Literatur. Die folgenden Ausführungen stützen sich weitgehend auf die Arbeit von Tromp und Hannon [67] und darin enthaltene Referenzen. Sie gehen von einem lokalen Gleichgewicht bei höchstens geringer Übersättigung aus, wie es für viele Systeme unter UHV-Bedingungen gegeben ist.

Wie schon am Beispiel eines Flüssigkeitströpfchens im Gleichgewicht mit seinem Dampf in Abschnitt 3.1 erläutert, gibt es u.u. ein lokales chemisches Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen, nicht jedoch ein mechanisches Gleichgewicht (Dampfdruck). Dies äußert sich in den Gleichungen 3.7 und 3.8. Im Beispiel einer zweidimensionalen kondensierten Phase (Insel) ist die Oberfläche der Insel die Randlinie. Ihre Energiekosten in Relation zu der Fläche werden durch den Krümmungsradius bestimmt. Auch ohne eine Verspannung der Insel (Fall der Homoepitaxie) erhöht die gekrümmte Oberfläche das chemische Potential der endlich großen Insel im Vergleich zu einer unendlich ausgedehnten Oberfläche.

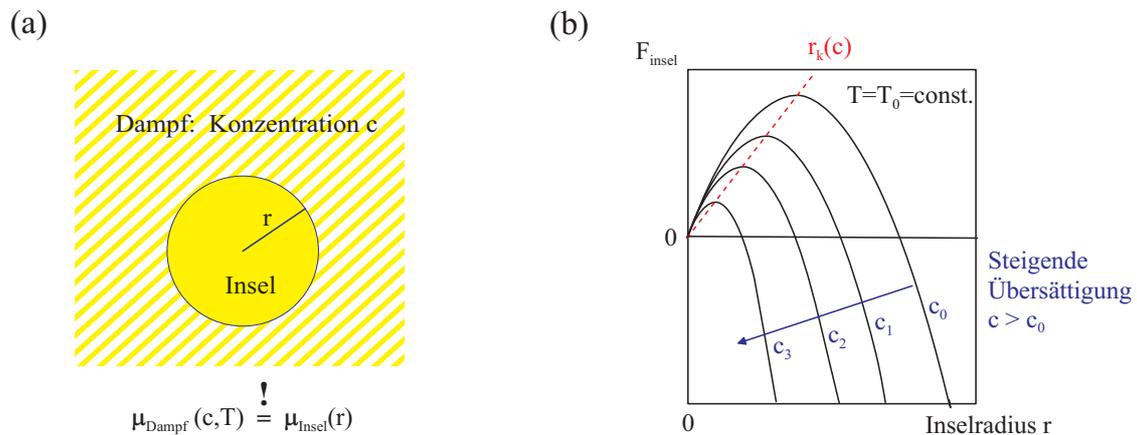


Abbildung 3.11: Energiebarriere bei der Nukleation einer unverspannten Insel. (a) zeigt das Modell einer zirkularen Insel, welche im lokalen Gleichgewicht mit ihrem Dampf steht. Das Diagramm (b) zeigt die freie Energie der Insel als Funktion des Inselradius bei verschiedenen Übersättigungen des Dampfes gemäß Gleichung 3.19 [67]. Mit steigender Übersättigung fällt die Nukleationsbarriere.

Abbildung 3.11 zeigt schematisch eine kreisförmige Insel mit Radius r bestehend aus N Atomen mit einer Fläche $N a^2$, umgeben von einer mobilen Phase, welche als ideales Gas beschrieben werden soll. Es soll ein chemisches Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen herrschen. Das System ist dabei klein (nur eine kleine Insel möglich, kleine Diffusionslänge). Die freie Energie der Insel setzt sich zusammen aus den Kosten für die Oberfläche (Randlinie) und aus der Kondensationsenergie aller Inselatome $N(r) \mu_a$:

$$F_{\text{insel}} = 2\pi r \beta - N \mu_a = 2\pi r \beta - \pi \frac{r^2}{a^2} \mu_a \quad \text{freie Energie einer isolierten Insel.} \quad (3.19)$$

Das chemische Potential charakterisiert das Gleichgewicht der beiden Phasen. Für das ideale Gas (mobile Phase in 2D) ist bekannt:

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{c}{c_0}\right),$$

wobei c die auf die Gleichgewichtskonzentration $c_0(T)$ (oder Dichte) bezogene Konzentration des Gases ist. Existiert ein Stoffeintrag von außen, so gilt $c > c_0$, d.h. eine Übersättigung des Dampfes tritt ein und das chemische Potential in der Gasphase steigt an. Diese Übersättigung wirkt sich über das lokale chemische Gleichgewicht mit der Insel auf den Verlauf von $F_{\text{insel}}(r)$ aus. Abbildung 3.11(b) zeigt dies bei konstanter Temperatur T in Abhängigkeit vom Parameter Übersättigung $\left(\frac{c}{c_0}\right)$ [67]. $F_{\text{insel}}(r)$ steigt bei konstanter

Konzentration des Gases, also im Speziellen auch bei der Gleichgewichtskonzentration c_0 , zunächst an und fällt schließlich mit wachsendem Inselradius. Das Maximum liefert die kritische Inselgröße $F(r_k)$, kleinere Inseln verdampfen spontan und größere Inseln unterliegen der Ostwald-Reifung, wachsen also unaufhörlich. Somit erreicht eine einzelne, endlich große Insel als Folge der Randkosten höchstens ein metastabiles Gleichgewicht mit seinem Dampf. Eine Nukleation kann nur stattfinden, wenn die thermische Energie ausreicht, um die Energiebarriere der Höhe $F_{insel}(r_k)$ zu überwinden. Diese fällt bei konstanter Temperatur mit wachsendem Wert der Übersättigung. Somit kann u.u. nur bei äußerem Fluss eine Kondensation mit endlicher Wahrscheinlichkeit stattfinden. Die Größen β und μ können indirekt aus der Dynamik von Fluktuationen (Steifheit), nicht aber direkt gemessen werden.

Tromp und Hannon wenden dieses Modell auf homoepitaktisches Wachstum auf der Si(100) Oberfläche an [67]. Sie erhalten für eine Temperatur von $T=950\text{K}$ ($k_B T=0.13\text{eV}$) eine Gleichgewichtskonzentration der mobilen Si-Adatome von $c_0=0.01$. Für die Höhe der Nukleationsbarriere geben sie einen Wert von 2.5eV und eine kritische Inselgröße von 40nm an. Erhöht man die Temperatur bei konstanter Übersättigung und bleibt dabei das Adsorbat intakt, so verschwindet schließlich die Linienspannung β und die Phasen werden ununterscheidbar. Ein Abkühlen hat dann sicher eine Nukleation zur Folge, da die Energiebarriere knapp unter dieser Temperatur beliebig klein wird. Ist das Erreichen der kritischen Temperatur des Adsorbatsystems nicht möglich, so kann eine feste Phase unterdrückt werden, obwohl die freie Energie F für große Inseln minimal wird. Keime, welche eine bestimmte Anfangsgröße $r>0$ vorgeben, reduzieren ebenfalls die Nukleationsbarriere. Allerdings ist hierfür Voraussetzung, dass die Oberfläche des Keims eine Bindungsenergie liefert, welche die Kondensationsenergie auf dem reinen Substrat übersteigt. Weitere mobile Adsorbatspezies, welche die Randenergiekosten verringern, begünstigen ebenfalls eine Nukleation durch eine Absenkung der Linienspannung.

Die Hinzunahme einer Wechselwirkung der Domänengrenzen (beschränkt auf eine isolierte Insel) kann zur Ausbildung eines metastabilen Zustands bei endlicher Größe der Insel führen. Diese Größenselektion ist nach der Definition in Abschnitt 3.6 kein Selbstorganisationseffekt. Sie führt lediglich zu einem metastabilen Zustand des Gesamtsystems und ist deshalb nur eine Folge eines lokalen Gleichgewichts.

Wächst eine Insel verspannt auf, entsteht an den Inselrändern ein Kraftmonopol (siehe Abbildung 3.8(a)), dessen Wechselwirkungsenergie mit der Inselgröße r proportional

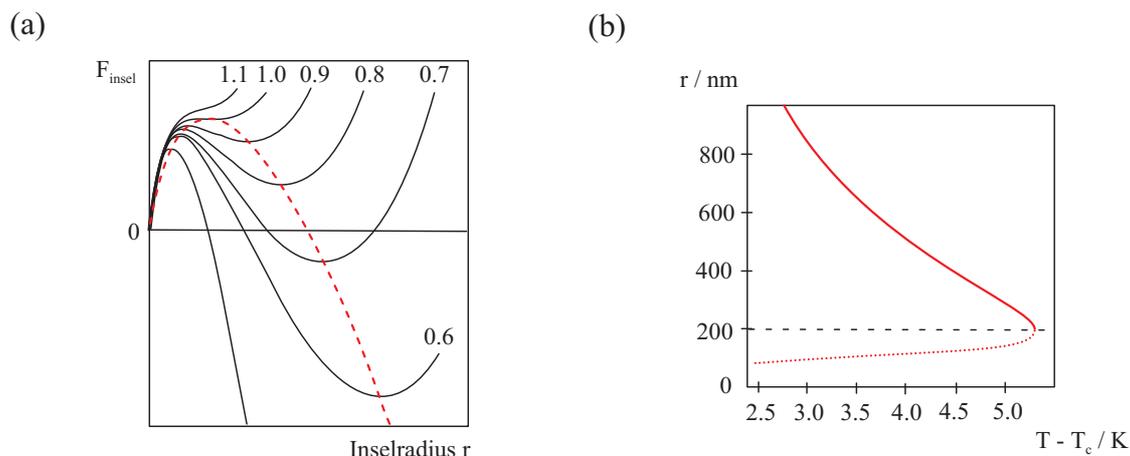


Abbildung 3.12: Ausbildung von verspannten metastabilen Inseln endlicher Größe im Gleichgewicht mit der 2-dimensionalen Gasphase nach [67]. Diagramm (a) zeigt die freie Energie der Insel als Funktion des Inselradius bei verschiedenen Temperaturen $T < T_c$. Der Parameter ist proportional zu $\Delta\sigma$. Diagramm (b) zeigt die Inselgröße als Funktion der Temperatur für Si(111)-(7x7) Rekonstruktionsdomänen ermittelt aus der Lage der lokalen Minima in Diagramm (a).

zu $\ln r$ ansteigt. Es gilt nun für die freie Energie der Insel [67]:

$$F_{insel} = c_1 r \beta - c_2 r^2 \Delta\sigma(T) + c_3 r \ln r \quad \text{freie Energie einer verspannten Insel} \quad (3.20)$$

mit

c_i Konstanten und

$\Delta\sigma(T)$ Differenz der Oberflächenspannungen der Insel und des Gases.

Da im Folgenden nicht die Abhängigkeit von der Übersättigung, sondern von der Temperatur gezeigt werden soll, tritt die Differenz der Oberflächenspannungen der Insel und des Gases an Stelle der Kondensationsenergie in Gleichung 3.19. Bei gegebener Entropiedifferenz ist sie zur Temperatur proportional und verschwindet ab einer bestimmten Temperatur $T > T_c$. Es gilt:

$$\Delta\sigma(T) = \Delta S(T_c - T).$$

Abbildung 3.12 zeigt das Verhalten der freien Energie nach Gleichung 3.20. Sie wurde von Hannon und Tromp mittels der Konstanten c_i auf den speziellen Fall von

Si(111)-(7x7) Rekonstruktionsdomänen in Phasenkoexistenz mit ungeordneten Si(111)-Bereichen (Gas) angepasst [67]. In diesem System entsteht die Rekonstruktion unterhalb einer bestimmten Temperatur $T < T_c$. Die Domänengröße ist für genügend kleine Temperaturen nicht beschränkt. Sie ist in diesem Fall nicht an die Nebenbedingung einer vorgegebenen Bedeckung oder Durchschnittskonzentration gebunden. Abbildung 3.12(a) zeigt $F_{insel}(r)$ für verschiedene Temperaturen. Der Parameter ist die Differenz der Oberflächenspannung von Insel und ungeordneter Phase $\Delta\sigma(T)$ ($T > T_c$) dividiert durch die Oberflächenspannung beider Phasen σ_c bei $T = T_c$. Für $T > T_c$ steigt die freie Energie mit r an und es gibt keine geordnete Phase, weil in der ungeordneten Phase die Energieabsenkung durch den Entropieterm die Kondensationsenergie einer möglichen geordneten Phase überwiegt. Für $T = T_c$ hat die Funktion einen Wendepunkt und liefert eine metastabile Insel mit minimaler Größe. Mit abnehmender Temperatur $T < T_c$ gibt es ein lokales Maximum bei kleinem r und ein lokales Minimum bei größerem r . Es gibt also auch hier eine Nukleationsbarriere, ist diese überwunden ist das System jedoch u.u. in einem lokalen Minimum gefangen. Dies trifft z.B. im Falle der Kurve mit dem Parameter 0.8 zu. Der starke Anstieg von $F(r)$ bei großen r entsteht durch die Verspannung der Insel. Bei Temperaturen deutlich unter der kritischen Temperatur T_c gibt es lediglich eine kleine Nukleationbarriere, und die (7x7) Domäne wächst unaufhörlich. Abbildung 3.12(b) zeigt die Größe der metastabilen Insel als Funktion der Temperatur in Übereinstimmung mit dem Experiment. Sie bleibt immer größer als 200nm [67].

3.8 3D-Wachstum, Phasen und Polymorphismus in 2D-Systemen

Im vorangehenden Abschnitt wurde ausgenutzt, dass sich im zweidimensionalen System der Oberfläche ein Gleichgewicht zwischen einer mobilen und einer kondensierten Phase einstellt. Dabei wurde der Einfluss der 3D Gasphase entweder vernachlässigt oder es wurde zugelassen, dass ein Fluss von außen eine Übersättigung des 2D Gases auf der Oberfläche erzeugt. Dieses Bild entspricht dem in der vorliegenden Arbeit behandelten System von sehr stark bindenden Monolagen von PTCDA auf Ag im UHV sehr gut: einmal auf dem Ag gebundene Moleküle desorbieren auch bei hoher Temperatur nicht mehr, es gibt also nach Beendigung der Deposition eine Entkopplung vom Gasvolumen. Bei der Deposition von PTCDA ist der Druck im Außenraum jedoch erhöht und hat u.u. Einfluss auf das Wachstum. Es stellt sich aber i.a. kein Gleichgewicht

zwischen Oberfläche und 3D Gas ein. Der Grund hierfür ist natürlich der geringe Partialdruck des Adsorbates, erzeugt durch Pumpen und vor allem durch unbedeckte kalte Kammerwände.

Bei größeren Schichtdicken und höheren Temperaturen wächst der Dampfdruck der Adsorbatschichten jedoch an und es kann u.u. zu einem Stoffaustausch mit der Gasphase beim Bedampfen kommen. Typische Präparationszyklen im UHV variieren den Druck und die Temperatur (siehe Abschnitt 2.2) und damit auch das chemische Potential an der Oberfläche. Sie liefern also aus der Sicht der Gleichgewichtsthermodynamik schlecht kontrollierte und nicht korrekt beschreibbare Wachstumsbedingungen.

Um das gesamte physikalische System besser zu beleuchten und in den allgemeinen Fall einzuordnen, soll in diesem Kapitel der mögliche Einfluss des 3D Dampfes unter beliebigen Bedingungen im Gleichgewicht angesprochen werden. Die Idee dahinter ist das Erlangen der vollen thermodynamischen Information eines Adsorbatsystems durch das kontrollierte Gleichgewicht mit einer 3D Gasphase. Es stellt sich also die Frage nach dem (p,V,T) Diagramm, welches alle Phasen und Koexistenzflächen zeigt (siehe Abbildung 3.1 im Fall von Wasser). Auf der Oberfläche ergeben sich u.u. mehrere 2D Phasen, welche fest, flüssig, gasförmig usw. genannt werden können. Das Schichtwachstum kann auf eine bestimmte Dicke begrenzt sein, wenn die Oberfläche dem Adsorbat eine Ordnung aufzwingt, welche nicht die maximal mögliche Kondensationsenergie liefert. Zusätzlich zeigen feste Phasen sehr oft Polymorphismus, d.h. es existieren mehrere verschieden geordnete feste Phasen. Diese sind entweder eine Folge der Bildungskinetik und damit metastabil oder sie stellen den Gleichgewichtszustand bei den Werten (p,V,T) dar.

Abbildung 3.13(a) zeigt den schematischen Aufbau eines Experiments zur Bestimmung der Schichtdicke d eines Adsorbates bei der Temperatur T auf einer Oberfläche als Funktion des Druckes p des Adsorbatgases im Außenraum. Ist die Größe der Oberfläche der Probe vergleichbar mit der Oberfläche der Kammerwand und ist die Zahl der Adsorbatteilchen auf der Oberfläche vergleichbar mit der Zahl der Teilchen in der Gasphase, so stellt sich in experimentell zugänglicher Zeit ein Gleichgewicht zwischen dem Adsorbat und dem Gas ein. Auf der Kammerwand bildet sich ebenfalls eine Schicht, welche im Gleichgewicht mit dem Gas ist. Man bestimmt nun mit einer geeigneten Messmethode die Schichtdicke d auf der Probe als Funktion der Parameter (p,T) des Gases. Für das ideale Gas in der Kammer kann von p auf μ geschlossen werden. Infolge des chemischen Gleichgewichts zwischen Gas und Oberfläche kann das chemische Potential der Oberfläche $\mu(p,T)$ bestimmt werden. Letzteres stellt sich über die Schichtdicke d ein.

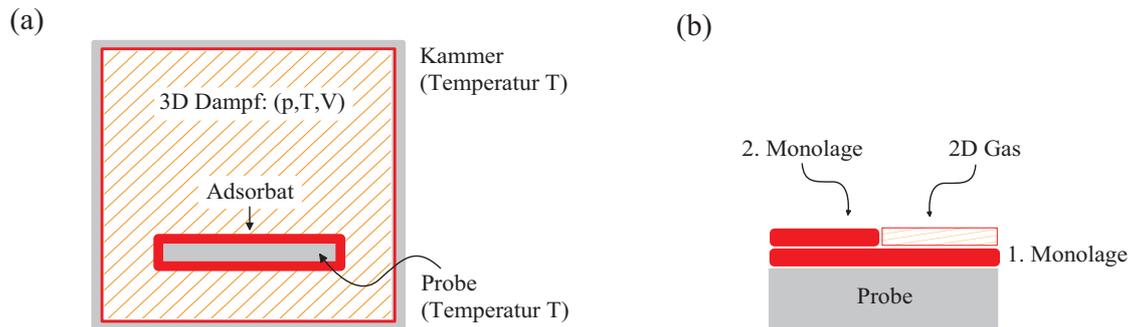


Abbildung 3.13: (a) Schematischer Aufbau einer Messapparatur zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen. Die Adsorbatschicht der Dicke d steht im Gleichgewicht mit dem 3D Gas in der Kammer und der Schicht auf der Kammerwand. (b) Lage für Lage Wachstum für $T < T_c$. Die obere Lage ist ein 2D-System mit zwei Phasen in Koexistenz.

Die Adsorption erfolgt temperaturabhängig, deshalb muss die Gefäßwand auf gleicher Temperatur wie das Substrat gehalten werden. Sie bildet das Wärmereservoir des gesamten Systems. Abbildung 3.13(b) zeigt ein Modell eines in Schichten aufwachsenden Adsorbates. Die erste Lage ist geschlossen und in der zweiten Lage wachsen Inseln, welche im Gleichgewicht mit einem 2D Gas auf der Oberfläche sind. Es gebe eine definierte Phasengrenze auf der Oberfläche der Schicht, d.h. man befinde sich im Bereich unterhalb der Rauigkeitstemperatur der 2. Lage. Sie soll als kritische Temperatur $T_{c,2}$ bezeichnet werden. Die Rauigkeitstemperatur der obersten Lage eines sehr dicken Filmes ist dann definiert als die Volumen-Rauigkeitstemperatur $T_{c,\infty} = T_R$ des Adsorbates. Sie ist unabhängig vom Substrat. Das Aufwachsen der Schicht und das Aussehen des Phasendiagramms hängen nun von der Stärke der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung im Vergleich zu der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung ab.

Abbildung 3.14 zeigt das chemische Potential μ als Funktion der Temperatur T und der Schichtdicke d nach [68] exemplarisch an zwei verschiedenen Substrat-Adsorbatkombinationen.

Die Schichtdicke d hat die Aussage der Systemgröße N . (μ, d, T) ist demnach ein vollständiges Phasendiagramm (μ, N, T) , wenn Phasenkoexistenzlinien eingetragen sind (es ist in dieser Hinsicht äquivalent zu einem (p, V, T) -Diagramm). Es sind zwei verschiedene Darstellungen des (μ, d, T) Diagrammes gewählt: (a) und (c) zeigen $\mu(T)$ mit der Schichtdicke d als Parameter, (b) und (d) zeigen $\mu(d)$ mit der Temperatur T als Parameter.

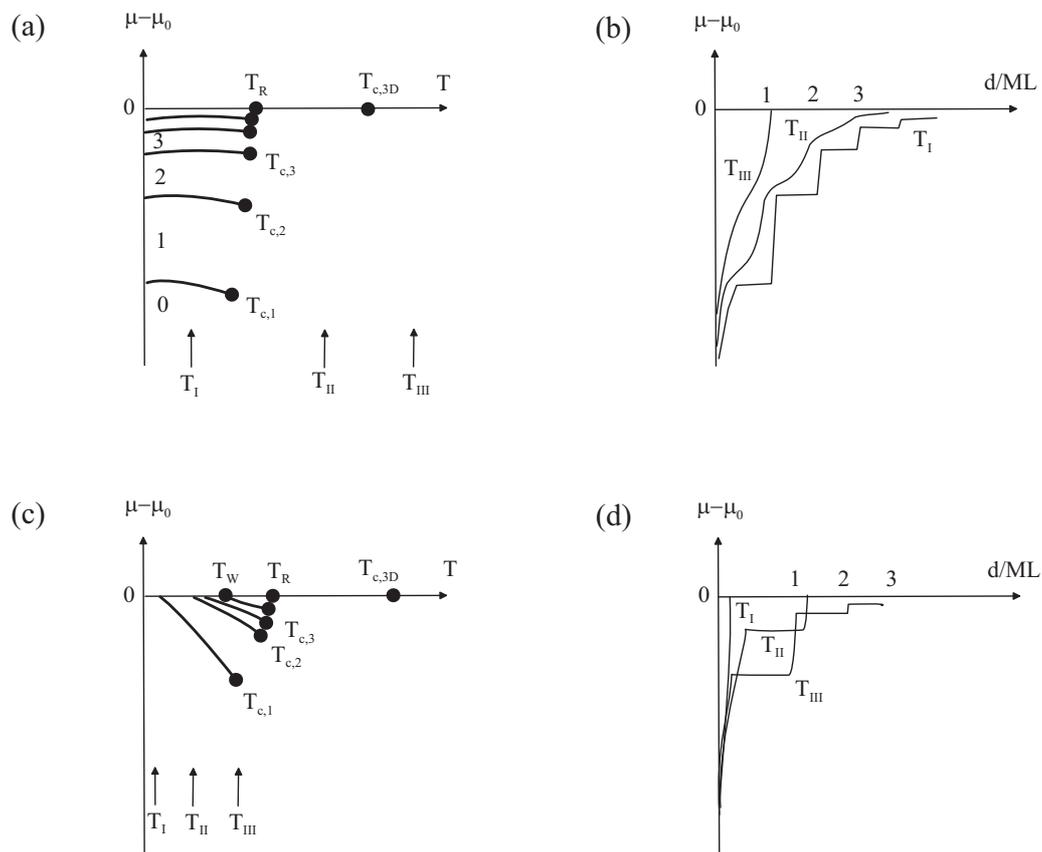


Abbildung 3.14: Chemisches Potential μ als Funktion der Temperatur T und der Schichtdicke d nach [68]. Die Darstellung $\mu(T)$ in (a) und (c) benutzt die Zahl der komplettierten Schichten, die Darstellung $\mu(d)$ in (b) und (d) die Temperatur T als Parameter (Erläuterung siehe Text). (a),(b) gelten exemplarisch für den Fall einer in Relation zur Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung starken Anbindung an das Substrat. Es tritt vollständige Benetzung bei niedrigen Temperaturen auf. (c),(d) zeigen den Fall einer schwach reaktiven Oberfläche. Vollständige Benetzung findet erst oberhalb der Grenztemperatur T_w statt.

Es sind zwei verschieden Substrat-Adsorbat-Kombinationen gezeigt. Die Diagramme sind als Archäetypen für Oberflächenphasendiagramme zu verstehen und wurden theoretisch erhalten. Sie stimmen qualitativ mit Messungen wie in [69] überein. Im Experiment wird μ aus dem Druck in der Kammer bestimmt. Für die Dickenmessung muss eine unabhängige Messung wie z.B. die Ellipsometrie verwendet werden.

Die Abbildungen 3.14(a),(b) zeigen beispielhaft den Fall eines relativ zur Kohäsion der Adsorbateilchen stark physisorptiv bindenden Substrates. Messungen von Edelgasen auf Graphit sind hierfür ein gutes Beispiel. Die Adsorptionsisothermen in (b) zeigen für $T_I < T_c$ mit ihrem stufenförmigen Verlauf ein Lage für Lage Aufwachsen mit der Ausbildung einer unendlich dicken Schicht bei hohem Druck (Messgröße zur Bestimmung von μ). Dabei bildet sich bei Entstehen einer neuen Schicht mit wachsendem Druck eine 2D Gasphase auf der Oberfläche, welche in ihrer Dichte mit wachsendem Stoffeintrag ansteigt. Ab einem bestimmten Druck setzt die Kondensation des Gases zu einem Festkörper ein. Diese äußert sich in einem waagerechten Teilstück und entspricht einem Phasenübergang 1.Ordnung. Ein solches Diagramm ist in seiner Aussage vergleichbar mit einem p(V)-Diagramm der Art von Abbildung 3.1(c) für eine Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur. Wegen der vergleichsweise starken Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat ist das chemische Potential der Filmoberfläche höchstens so groß wie das des reinen Adsorbatfestkörpers μ_0 . Die Schicht wächst somit unaufhörlich. Man nennt dies vollständiges Benetzen. Abbildung 3.14(a) zeigt bei $T_I < T_c$ die Erhöhung des chemischen Potentials der Oberfläche mit wachsender Schichtdicke. Die Linien sind Phasenkoexistenzlinien des 2D-Systems gebildet durch die jeweils oberste Schicht. Sie enden bei großer Temperatur in den kritischen Punkten. Das chemische Potential der Oberfläche μ nähert sich für große Schichtdicken asymptotisch dem Wert μ_0 des Adsorbat-Festkörpers. Bei einer Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur der i-ten Schicht $T_{II} > T_{c,i}$ verschwindet die Phasengrenze im i-ten 2D Teilsystem auf der Oberfläche. Dem entsprechend fehlen bei dieser Temperatur in Abbildung 3.14(b) die waagerechten Teilstücke. Die Adsorbatschicht wird nun zwar beliebig dick, jedoch gibt es in der obersten Lage nur noch eine Phase, welche als 2D Flüssigkeit bezeichnet werden kann. Für eine noch höhere Temperatur $T_{III} > T_{c,3D}$ gibt es auch in den tiefer liegenden Schichten keine Phasengrenzen mehr. Das System ist nun nicht mehr unterteilbar in einzelne Schichten, sondern ist eine 3D Flüssigkeit. Die Schicht dampft nun teilweise ab und wird endlich dick.

Die Abbildungen 3.14(c) und (d) zeigen den Fall einer etwas schwächeren Bindung zum Substrat, welche bei niedrigen Temperaturen zu einem unvollständigen Benetzen führt.

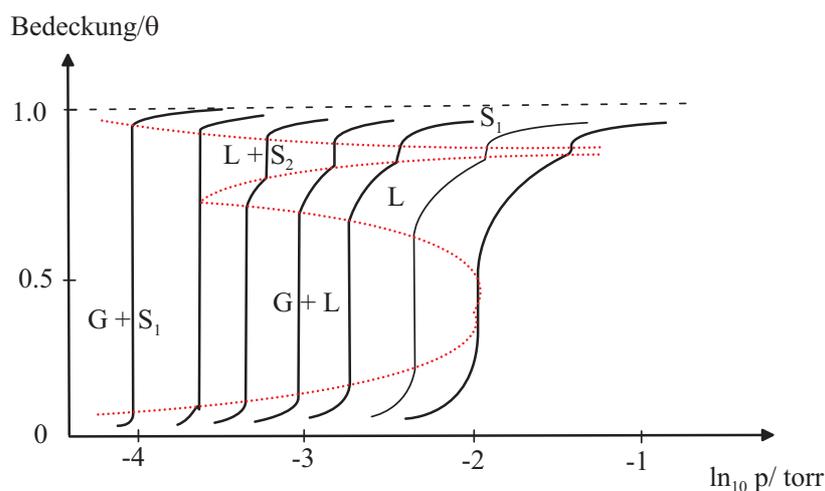


Abbildung 3.15: Phasen in einer physisorbierten Monolage Xenon auf Graphit nach [69]. Die durchgezogenen Linien sind Adsorptionsisothermen für von links nach rechts ansteigende Temperaturen. Die gestrichelte Linie ist eine Phasenkoexistenzlinie. Es gibt 4 verschiedene Phasen, von denen 2 Festkörperphasen sind. Das Diagramm ist das 2D Analogon zu einem $V(p,T)$ -Diagramm.

Bei sehr kleiner Temperatur $T=T_I$ entnetzt die Oberfläche in diesem Beispiel vollkommen. Es gibt lediglich ein 2D Gas geringer Dichte auf der Oberfläche. Bei $T=T_{II}$ kann sich lediglich eine Monolage bilden. Überschreitet man schließlich die Grenztemperatur der Benetzung T_W , so kann sich bei ausreichend hohem Druck eine beliebig dicke Schicht bilden. Diese wächst Lage für Lage (Übergänge 1.Ordnung). Man beachte, dass hier das einfache Bild eines "Ausfrierens" falsch ist. Tatsächlich führt erst eine Temperatursteigerung über den damit verbundenen Entropiegewinn zu einer Kondensation. Bei weiter erhöhter Temperatur wird zunächst die jeweilige oberste Schicht rau, bevor sich die gesamte Schicht in eine flüssige 3D Phase wandelt und schließlich als Ganzes einen Rauigkeitsübergang erleidet und abdampft.

Mit der gleichen Methode lassen sich auch Phasenübergänge anderer Art bei der Bildung der Monolage feststellen. Abbildung 3.15 zeigt dies am Beispiel von Xenon auf Graphit (siehe [69] und darin enthaltene Referenzen). Anstatt des chemischen Potentials ist hier die Messgröße Druck angegeben. Es ist die Bedeckung θ als Funktion des Druckes gezeigt ($0 < \theta < 1$). (Das Diagramm entspricht somit Abbildung 3.14(b) und (d) mit vertauschten Achsen.) Die durchgezogenen Linien sind Adsorptionsisothermen bei Temperaturen von 97K bis 117K, aufsteigend von links nach rechts. Die gestrichelte Linie ist eine Phasenkoexistenzlinie. Während es bei niedriger Temperatur nur zwei ver-

schiedene Phasen gibt, (Gas (G), Festkörper (S_1)) entwickelt sich ab dem zweiten Temperaturschritt eine "Unterstufe", d.h. es entstehen weitere Phasen (Flüssigkeit (L), Festkörper (S_2)). Dabei unterscheiden sich die beiden Festkörperphasen in ihrer Ordnung, es gibt also Polymorphismus. Die bisher gezeigten Fälle sind hauptsächlich für physisorptiv gebundene Adsorbate wie Edelgase gültig. Jedoch ist das Verhältnis der Stärke der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung zur Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung entscheidend, nicht die absolute Bindungsstärke.

Im Folgenden soll alleine der Aspekt der Ordnung in der festen Phase für den Fall einer sehr starken Anbindung an das Substrat in der Monolage betrachtet werden. Er ist für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit von großer Bedeutung, da das untersuchte Adsorbat eine Vielzahl von geordneten Phasen auf der Ag Oberfläche ausbildet.

Für Adsorbate auf einer geordneten (kristallinen) Oberfläche ist es angebracht, die Einheitszelle des Substrates als Basis für die Beschreibung der Adsorbateinheitszelle zu verwenden. Es kann anhand des strukturellen Bezuges der beiden Gitter qualitativ entschieden werden, ob die lokale Wechselwirkung zum Substrat dominiert oder ob die Wechselwirkung der Adsorbateilchen untereinander die Ordnung vorgibt.

Generell gibt es zwei Prinzipien bei der Ausbildung einer Überstruktur auf einer stark reaktiven Oberfläche. Zum einen wird eine bestimmte Bindungsenergie pro Adsorbateilchen freigesetzt, so dass bei einer vollständig bedeckten Oberfläche die gesamte Adsorptionsenergie proportional zur Flächendichte der Adsorbateilchen ist. Letztere wird jedoch limitiert durch die i.a. richtungsabhängige, repulsive Wechselwirkung der Adsorbateilchen untereinander im 2D System der Oberfläche. Sie gibt u.U. eine bestimmte Ordnung vor. Zum anderen gibt es den Aspekt der lokalen, platzspezifischen Anbindung des einzelnen Adsorbates an das Substrat. Die Einnahme von bestimmten Plätzen wird i.A. zu einer Überstruktur geringer Dichte führen, so dass es zu einer Konkurrenz mit dem Bestreben nach hoher Dichte kommt.

Abbildung 3.16 gibt einen Überblick über mögliche Typen von Überstrukturen. Das Substrat ist als Gitter eingezeichnet, die Einheitszelle des Adsorbates liegt mindestens mit einem Punkt auf einem Substratgitterpunkt. Dies entspricht der Freiheit bei der Wahl der relativen Lage von Gitter und Basis in einer Struktur. Ein gefüllter Kreis in Abbildung 3.16 zeigt an, dass ein Adsorbatgitterpunkt immer auf einem Substratgitterpunkt liegt, ein offener Kreis bedeutet lediglich eine Lage auf einer Verbindungsgeraden von Substratgitterpunkten (2D Gitterebene). Dominiert die 2D Ordnung im Adsorbat vollkommen, so gibt es u.U. keine Beziehung zur Substratstruktur und es bildet sich eine inkommensurable Struktur aus (siehe Abbildung 3.16(a)). Die Überstrukturmatrix

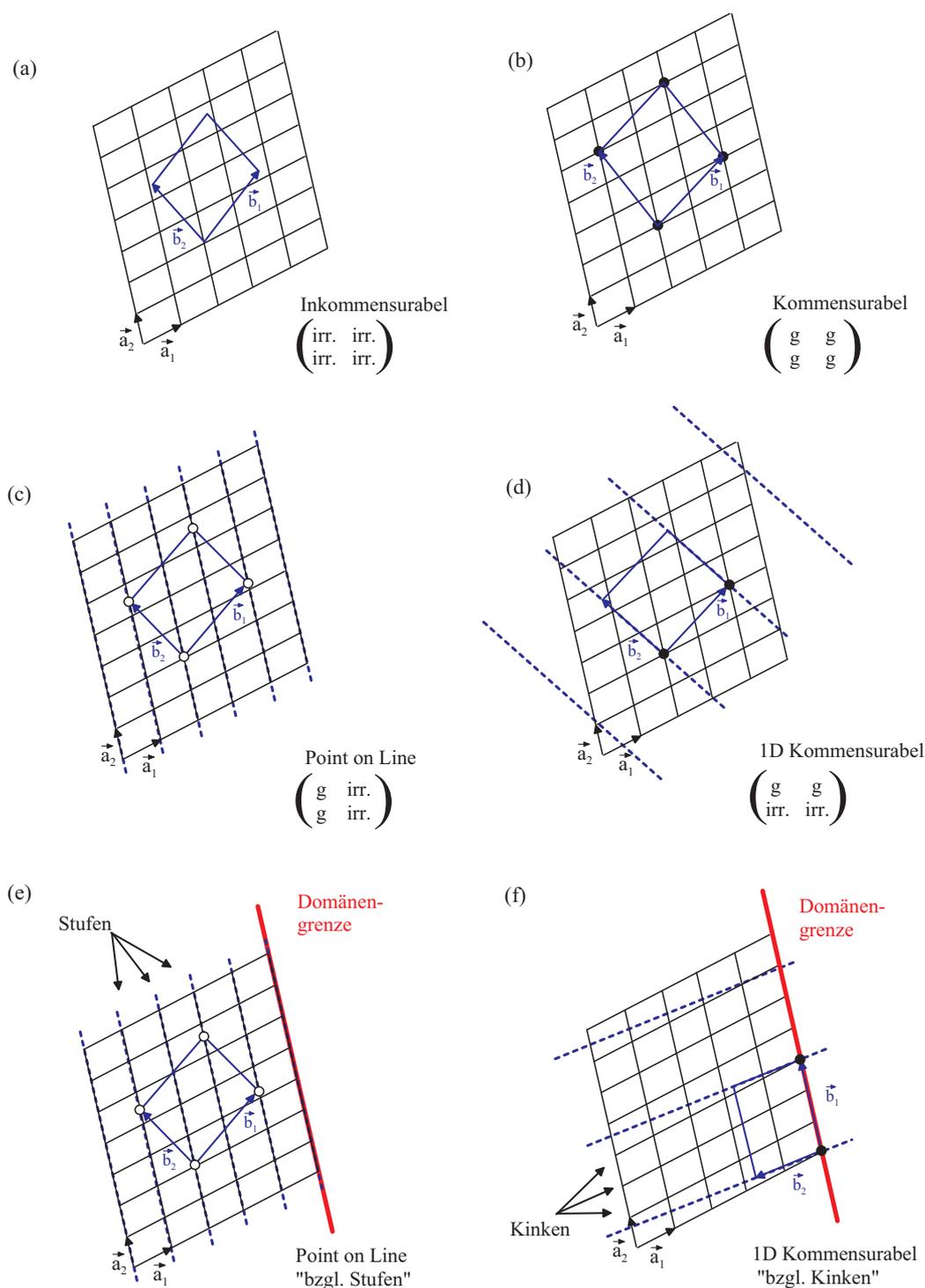


Abbildung 3.16: Klassifizierung von Adsorbatüberstrukturen. Die Adsorbateinheitszelle wird aufgespannt durch die Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 . Die Matrix beschreibt sie in der Basis der Substrateinheitszellenvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 (Gitter). Die Einträge in der Matrix sind ganzzahlig (g) oder irrational (irr.).

besitzt in diesem Fall ausschließlich irrationale Einträge. Es ist jedoch nicht zwingend, dass eine geordnete (feste) Phase zu einer minimalen Gesamtenergie bei allen Werten von (p, θ, T) führt. Führt die Ausbildung einer Art 2D Adsorbatkristall bei $\theta=1\text{ML}$ zu einer sehr lockeren Packung, so kann eventuell in Abhängigkeit von der Temperatur T eine ungeordnete (flüssige) jedoch dichtere Phase zu einer Energieabsenkung führen. So ist für das Beispiel von Xenon auf Graphit die inkommensurable Hochtemperaturphase S_{II} in Abbildung 3.15 dichter als die kommensurable Phase S_I . Es tritt also u.U. eine Verflüssigung ein, wenn Temperatur und Bedeckung erhöht werden.

Abbildung 3.16(b) zeigt den Grenzfall eines dominanten Einflusses der Substratordnung auf die Adsorbatordnung. Er führt zur Ausbildung einer in 2 Dimensionen kommensurablen Überstruktur mit genau definierten Adsorptionsplätzen. Dabei wird i.a. die Packungsdichte nicht den vom Adsorbat im Volumen angestrebten Wert erreichen, da es begrenzt viele mögliche Adsorptionsplätze gibt und eine starke kurzreichweitige Repulsion der Adsorbate untereinander ein dichtes Aufwachsen verhindern kann. Ist lediglich einer der Vektoren der Adsorbateinheit zelle ein Substratgittervektor, spricht man von einer unidirektional (1D) kommensurablen Überstruktur (Fall (d)). Alle Überstrukturen, deren Gitterpunkte auf den eingezeichneten gestrichelten Linien liegen, führen ebenfalls zu 1D kommensurablen Strukturen. Für eine vorgegebene Überstruktur belegen die Gitterpunkte bei unendlicher Größe der Domäne alle Punkte auf diesen Geraden mit gleicher Häufigkeit. Diese beliebige "Verschiebbarkeit" der Adsorbatstruktur spiegelt eine Dominanz der Wechselwirkung in der Adsorbatschicht längs Richtung \vec{b}_1 wider. Die Überstruktur bestimmt also die Länge des Vektors \vec{b}_2 und den Winkel zu \vec{b}_1 . Ist lediglich die gleiche Komponente beider Vektoren, d.h. eine Spalte der Matrix ganzzahlig, spricht man von Point on Line-Strukturen (Fall (c)). Die Wechselwirkung ist nun ebenfalls platzunspezifisch längs eines Strichgitters (gestrichelte Linien). Letzteres ist aber nun durch das Substrat vorgegeben. Physikalisch ist dies nur sinnvoll, wenn diese Gittergeraden des Substrates eine hohe Atomdichte aufweisen, oder gar, wie im Beispiel (c), längs eines Einheitszellenvektors verlaufen und Abstände von nur einer Substrateinheit zelle besitzen.

Für vollständig bedeckte Oberflächen ist zunächst kein Unterschied in der Hierarchie zwischen Point on Line und 1D kommensurabel festzustellen: es tritt kein spezieller Adsorptionsplatz bevorzugt auf. Dies gilt nicht für endlich große Inseln. Die Abbildungen 3.16(e),(f) zeigen beide Strukturtypen in der Nähe einer linearen Domänengrenze, welche parallel zu den Stufen des Substrates verlaufen soll. Die Wahl der Beispiele orientiert sich an typischen Ergebnissen des Abschnittes 6.2. Bei der Nukleation besitzt die 1D kommensurable Struktur einen Vorteil gegenüber der Point on Line Struktur, da

für die Adsorbate gleiche Adsorptionsplätze an der Grenze entstehen. Es existiert also u.u. eine dominante, platzspezifische Wechselwirkung mit bestimmten Punkten des Substrates längs einer Linie. Im Beispiel von Abbildung 3.16(f) sind dies die Kinken auf der Grenzlinie. Eine solche Struktur soll als 1D kommensurabel bzgl. der Kinken bezeichnet werden. Im Fall der Point on Line Struktur gibt es, auch auf einer einzelnen Linie, keine ausgezeichneten Adsorptionsplätze. Stattdessen besteht lediglich ein Bezug zu linienhaften Elementen, wie den Stufen im gezeigten Beispiel in Abbildung 3.16(e). Sie besitzen in Richtung der Stufennormalen (in der Oberfläche) bestimmte Abstände. Eine solche Überstruktur soll als Point on Line bzgl. der Stufen bezeichnet werden. Die Korrugation in den Stufen erzeugt durch die Kinken findet nun keinen Niederschlag in der Kommensurabilität.

Neben den genannten Überstrukturtypen können auch alle Kombinationen vorkommen.

Kapitel 4

Überblick der gesamten experimentellen Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit zeigt Ergebnisse zu einem vielschichtigen und komplexen Rekonstruktionsvorgang auf einer Metalloberfläche. Er umfasst Musterbildungen mit charakteristischen Längen von atomarer bis zu mesoskopischer Ausdehnung (einige dutzend Nanometer). Es wird im Folgenden jedes der **Ergebniskapitel 5, 6, und 7** beispielhaft vorgestellt. Die genaue Erklärung und Diskussion der gezeigten Daten erfolgt in den jeweiligen Kapiteln.

Abbildung 4.1 zeigt die PTCDA-induzierte Facettierung von gestuftem Ag in einer schematischen Darstellung. Das Substrat ist stufig gezeichnet, das molekulare Adsorbat als strukturlose Schicht. Im Experiment wird die unbedeckte vizinale Ag-Oberfläche (1-2nm Terrassenweite) (a) durch das Farbstoffmolekül Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) (siehe Abschnitt 2.3) sukzessive mit einer bestimmten Rate bedeckt. Bei geeigneten Präparationsbedingungen bündeln die Moleküle Substratstufen und stabilisieren sie als ebene Facettenflächen. In ihrer Nachbarschaft entstehen stufenentleerte Terrassen, die zunächst unbedeckt bleiben (b),(c). Sind alle Stufen bedeckt, erfolgt eine Adsorption auf den Terrassenflächen (nicht gezeigt). In einigen Fällen bilden sich regelmäßige, reflexionsgitterartige Muster von Facetten aus, welche eine mesoskopische Periodizitätslänge D besitzen (siehe (c)). Es wurden rekonstruierte Oberflächen mit einer Bedeckungen von bis zu einer Monolage (geschlossene Bedeckung) untersucht. Es kamen jedoch bei der Präparation teilweise Multilagenbedeckungen vor.

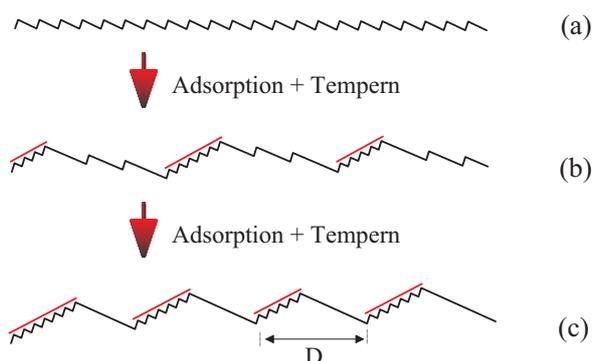


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der PTCDA-induzierten Facettierung einer vizinalen Ag-Oberfläche. Das unbedeckte Vizinal (a), rekonstruiert mit steigender Bedeckung durch sukzessive Stufenbündelung zu steilen Facettenflächen und (111)-Terrassen (b), (c). Die Facetten ordnen sich zu einem regelmäßigen Domänenmuster der Periodizität D .

Abbildung 4.2 (a) zeigt eine STM-Messung einer durch PTCDA zu mehreren Facetten rekonstruierten Oberfläche. Es sind auf der gesamten Oberfläche keine Einzelstufen mehr vorhanden (Fall (c) in Abbildung 4.1). Die dunklen Flächen sind stufenentleerte (111)-Terrassen. Die hellen Streifen sind Facettenflächen, die aus dutzenden von Stufen aufgebaut sind. Sie sind durch PTCDA bedeckt. Die Moleküle sind jedoch nicht durch die Messung aufgelöst, da sie in dieser Messung etwa die Größe eines Bildpunktes besitzen. Die Indizierung der Flächen ist angegeben. Sie sind etwa 20° gegenüber den in ihrer Nachbarschaft entstandenen (111)-Terrassen geneigt. Es wurden insgesamt 17 Facetten-Flächen gemessen.

Die Möglichkeit ihrer Entstehung ist aus kinetischen Gründen abhängig von der Startoberfläche, d.h. ist zu viel Stofftransport notwendig, um eine Facette zu bilden, wird ihre Entstehung verhindert. Jedoch führen recht stark unterschiedlich orientierte Startflächen zu den selben Facettentypen. Sie sind durch ihre polare und azimutale Orientierung charakterisierbar und exakt indizierbar. (b) zeigt die Orientierung der beteiligten Flächen in diesem Beispiel. Die Startfläche liegt bei einem Polarwinkel von 8.5° und verschwindet im Verlauf der Rekonstruktion. Die drei gebildeten Facetten (Polarwinkel etwa 20°) haben unterschiedliche Stufenrichtungen, in diesem Fall behält nur eine Facette die Startstufenrichtung bei.

Die gebildeten Facettenoberflächen sind in allen Fällen Kristallgitterebenen mit geringer atomarer Belegungsdichte und damit großer Elementarzelle (EZ). An der Grenzfläche zum Adsorbat sind dies stark gestufte Substratflächen mit einheitlicher

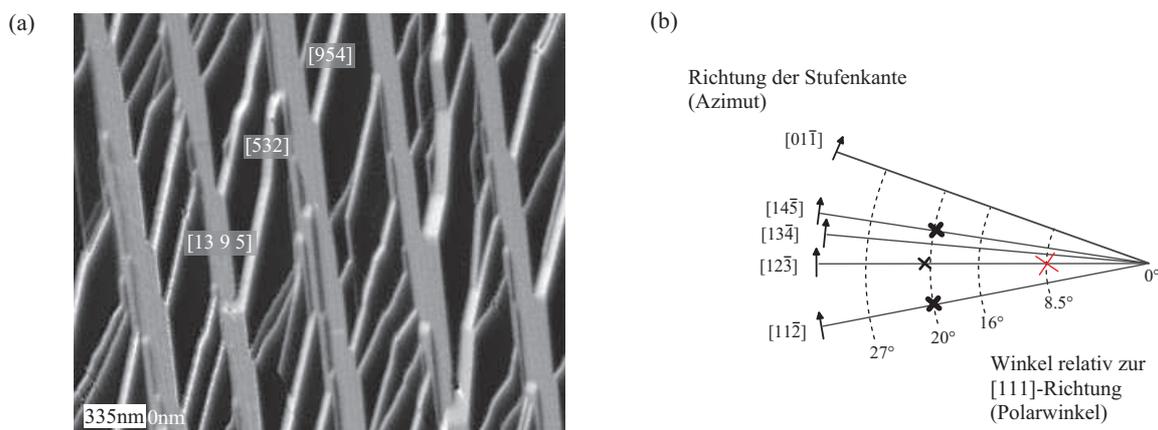


Abbildung 4.2: Beispiele zum **kristallographischen Aspekt** der Facettierung zur Erläuterung des Inhalts des **5. Kapitels**. (a) zeigt eine STM-Messung einer durch PTCDA zu mehreren Facetten rekonstruierten Oberfläche. (b) zeigt die Orientierung aller Flächen, die die Durchschnittsfläche liegt bei einem Polarwinkel von 8.5° .

Orientierung.

Kapitel 5 behandelt diesen **kristallographischen Aspekt der Facettierung** und zeigt somit das anisotrope Benetzungsverhalten des Ag-Kristalls bezüglich PTCDA. Der mikroskopische Mechanismus der Stabilisierung der Facetten wird in diesem Kapitel nicht diskutiert. Statt dessen erfolgt eine phänomenologische Beschreibung der Entstehung der Facetten durch eine adsorbatinduzierte Orientierungsphasenseparation. Sie verwendet makroskopischen Größen wie die richtungsabhängige freie Energie der Oberfläche als Funktion der Stufendichte und folgt methodisch der Thermodynamik.

Auf allen Facetten existieren geordnete molekulare Überstrukturen, welche die Facetten stabilisieren und die Repulsion der Stufen und der Kinken kompensieren.

Abbildung 4.3 (a) zeigt eine STM-Messung der **molekularen Überstruktur auf einer Facette**. Die Modelle in (b) und (c) stellen den Bezug der Überstruktur zu der stark gestuften und gekinkten Substratoberfläche unter den Molekülen her. Eine solche strukturelle Analyse wird in **Kapitel 6** für alle Facetten gezeigt.

Die Gesamtheit dieser Ergebnisse ermöglicht es wichtige Aspekte der molekularen Stabilisierung der Ag-Facetten zu finden. Das Konzept der Kommensurabilität von Adsorbat und Substrat erlaubt, die Einflüsse der 2D-PTCDA-Überstruktur, der 1D-PTCDA-Überstruktur und der Einzelmoleküle von einander abzugrenzen. Es kann außerdem die Rolle des Ag-Substrates weiter konkretisiert und somit die

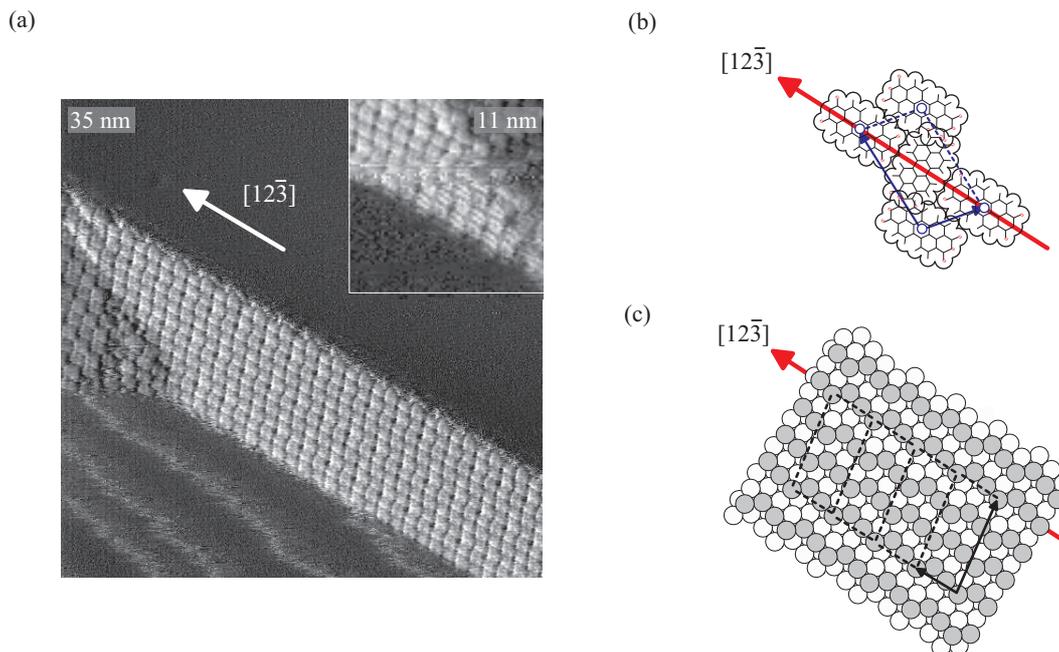


Abbildung 4.3: Beispiele zum Einfluss der **molekularen Überstrukturen** auf die Facettierung zur Erläuterung des Inhalts des **6. Kapitels**. (a) zeigt zwei STM-Messungen einer durch eine geordnete PTCDA-Überstruktur bedeckten Facette. Sie grenzt an eine unbedeckte (111)-Terrasse, welche als schwarze Fläche abgebildet ist. Die Messung in der oberen Bildecke zeigt submolekulare Details. (b) und (c) sind Modelle der Überstruktur und des Silbersubstrates der Facettenfläche mit deren Elementarzelle. Die Richtung der Domänengrenze zur Terrassenfläche ist in allen Bildern angegeben.

„optimale Grenzfläche“ von PTCDA zu Ag definiert werden.

Daneben werden metastabile PTCDA-Überstrukturen auf den (111)-Terrassen analysiert. Sie geben neuen Einblick in die empfindliche Kräftebalance der stabilen (111)-Überstruktur, welche bereits in anderen Arbeiten intensiv untersucht wurde.

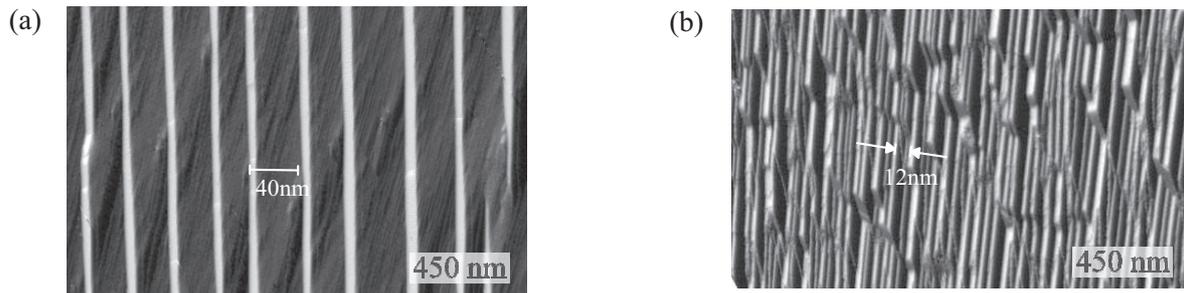


Abbildung 4.4: Beispiele zum **geordneten Domänenmuster** zur Erläuterung des Inhalts des **7. Kapitels**. Die hellen Streifen sind Facetten, welche ein selbstorganisiertes Muster gebildet haben.

Kapitel 7 beschäftigt sich mit **regelmäßigen Domänenmustern auf mesoskopischer Größenskala** gebildet durch viele Facetten eines Typs.

Abbildung 4.4 zeigt zwei STM-Messungen zu diesem Phänomen: (vorwiegend) ein Facettentyp bildet ein regelmäßiges Streifenmuster auf mesoskopischer Größenskala aus. In Beispiel (a) ist lediglich jede Facette, in Beispiel (b) die gesamte Oberfläche bedeckt, was zu einer unterschiedlichen Strukturweite D (vgl. Abbildung 4.1(d)) führt. Es werden Daten gezeigt, welche starke Indizien für eine durch langreichweitige elastische Wechselwirkungen zwischen den Facetten vermittelte Ordnung liefern. Die Domänenmuster werden als selbstorganisierte Strukturen im Sinne der restriktiven Definition in Abschnitt 7.3 gedeutet.

Kapitel 5

PTCDA-induzierte Silber-Facettierung aus Sicht des Substrates

In Abschnitt 5.1 dieses Kapitels wird zunächst ein Überblick über alle gefundenen Facettentypen gegeben. Sie lassen sich durch die Auswertung der Lage der spekularen Reflexe in LEED-Messungen eindeutig indizieren. Zusammen ergeben sie eine beinahe vollständige Karte aller möglichen PTCDA-induzierten Flächen auf Silber. Wie bereits erwähnt, lassen sich somit Aussagen treffen, welche nicht nur für eine bestimmte Kristallorientierung gültig sind, sondern das anisotrope Benetzungsverhalten des gesamten Silberkristalls bezüglich PTCDA wiedergeben. Im folgenden Abschnitt 5.2 wird auf die Abhängigkeit der Rekonstruktion von den Präparationsbedingungen und der Bedeckung eingegangen. Auch zeigt sich hier der Einfluss der benutzten individuell orientierten Probenoberflächen. Der Abschnitt 5.3 befasst sich mit der Degradation bestimmter Kristalloberflächen als Folge der Facettierung auf der Größenskala von einigen Mikrometern.

Die Interpretationen in Kapitel 5.4 basieren auf einem phänomenologischen Modell der Oberfläche im Rahmen der statistischen Mechanik (siehe Abschnitt 3.5). Im hier verwendeten einfachsten Modell setzt sich die freie Energie der Oberfläche lediglich aus den richtungsabhängigen Flächentermen (Oberflächenspannungen) zusammen. Damit ist eine Orientierungsphasenseparation erklärbar. Domänengrenzenergien und Wechselwirkungen zwischen Domänengrenzen werden zunächst vernachlässigt, und das Molekül wird als strukturlose benetzende Substanz vereinfacht. Diese Benetzung erfolgt sehr selektiv, d.h. es bilden sich charakteristische Facettenflächen aus. Da sowohl Kristall als auch Adsorbat strukturell flexibel sind, wird die Rekonstruktion durch die Bildung einer optimalen Grenzschicht gesteuert. In diesem Kapitel wird jedoch alleine

das Substrat betrachtet, wodurch Hinweise auf den strukturbildenden Anteil des Ag-Kristalls gegeben werden können. Der Anteil, welcher den Anforderungen des Moleküls an eine monomolekulare Schicht entspringt, wird im Kapitel 6 der Überstrukturen erörtert.

5.1 Kristallflächen der Facettentypen

In diesem Abschnitt wird eine Zusammenstellung aller auf den drei Substraten gefundenen Facettentypen gezeigt. Der gesamte experimentell zugängliche Parameterraum wurde dabei ausgenutzt (siehe Abschnitt 2.3) und es wurden Bedeckungen bis zu einer Monolage verwendet. Die niedrigste zur Präparation verwendete Proben temperatur lässt aufgrund einer kinetischen Limitierung lediglich eine Doppelstufenbildung zu. Die höchste zur Präparation verwendete Proben temperatur liegt knapp unter der Fragmentierungstemperatur von PTCDA (siehe auch Abschnitt 9.1). Die Wahl der Aufdampf rate hatte lediglich für den Fall der Erzeugung einer geschlossenen Monolage Einfluss, die Details werden im folgenden Abschnitt behandelt. Als Datengrundlage fanden hauptsächlich LEED-Daten Verwendung. Sie erlauben die Bestimmung der Polarkoordinaten der Oberflächennormalen der Facetten mit einer Genauigkeit, welche eine eindeutige Indizierung nach Miller ermöglicht (siehe Anhang 9.2).

Bei den vorgestellten Facetten handelt es sich um Flächen, welche mehr als 10 Stufen enthalten. Sie erzeugen spekulare Reflexe in LEED-Messungen ohne Elongation. Eine Ausnahme bildet die (211)-Facette, da sie lediglich in STM-Messungen auftaucht. Auch alle übrigen Flächen finden sich in STM-Messungen wieder. Auf die Bildung der Facetten wird gesondert eingegangen (siehe Abschnitt 6.1).

Die Abbildung 5.1 zeigt zwei Beispiele für typische LEED Messungen an den Proben $\text{Ag}(775)_{\text{rau}}$ und $\text{Ag}(10\ 8\ 7)$. Die adsorbierte Menge PTCDA entspricht $\theta=0.3\text{ML}$. Sie lässt die (111)-Terrassen unbedeckt, führt aber zu einer Bündelung nahezu aller Stufen zu Facetten. Die Oberflächen wurden bei kleiner Aufdampf rate (0.05 ML/min) und hoher Proben temperatur ($T_{\text{sub}} \geq 450\text{K}$) präpariert. In der linken Abbildung entsprechen die intensivsten Maxima spekularen Reflexen von Facettenflächen auf der $\text{Ag}(775)_{\text{rau}}$ -Oberfläche. Hinzu kommt der intensive (111) Reflex (Terrassen) und der schwache Reflex der Durchschnittsfläche (siehe teilweise verdecktes Maximum an der Stelle des Kreuzes). Weitere Maxima sind den Überstrukturen auf den Facetten zuzuordnen. In der rechten Abbildung sind gleichfalls spekulare Reflexe zu sehen: der (111)-Reflex, der

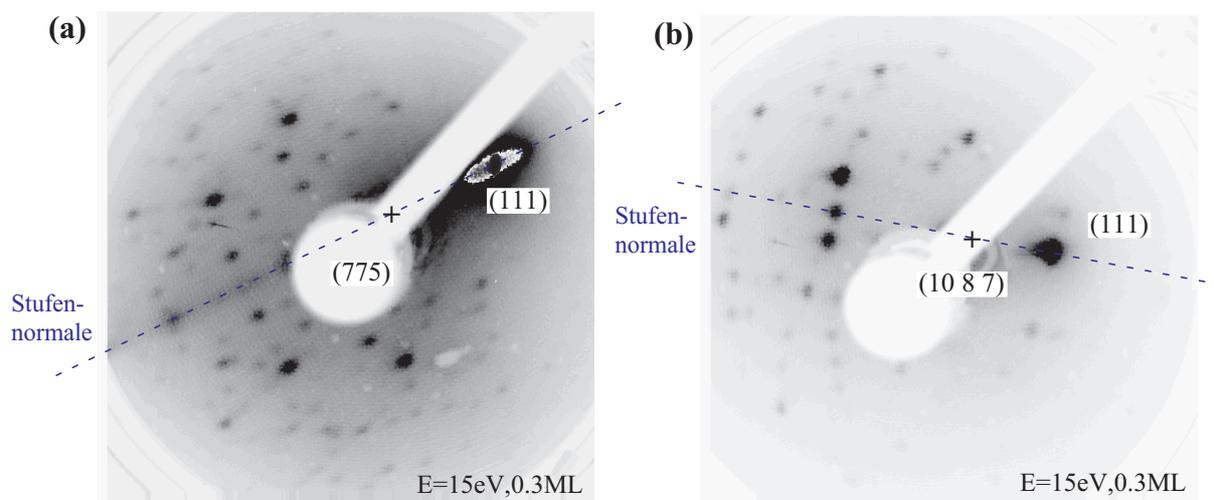


Abbildung 5.1: Beispiele von LEED Messungen an facettierten Ag(775) und Ag(10 8 7) Oberflächen. Die Richtung der Stufennormale entsprechend der Durchschnittsorientierung ist eingezeichnet.

Reflex der Durchschnittsfläche Ag (10 8 7) und die Gruppe der 3 intensiven Reflexe (siehe Auswertung der LEED Messungen in Abschnitt 9.2). Auf die molekularen Überstrukturen auf den Facettenflächen, welche bei der verwendeten Elektronenenergie von 15eV ebenfalls schwach sichtbar sind, wird in Abschnitt 6.2 eingegangen. In den LEED-Messungen der Abbildung 5.1 wurde die Senkrechte zur mittleren Stufenrichtung eingezeichnet. Sie ergibt sich aus der Richtung der Aufspaltung der (111)-Reflexe des sauberen Kristalls bei geeigneter Elektronenenergie (siehe 2.3). Das LEED-Bild der facettierten Ag(775)-Oberfläche besitzt eine Spiegelebene, welche parallel zur Stufennormale und damit senkrecht zur Stufenrichtung $[10\bar{1}]$ der unfacettierten Ag(775) Oberfläche angeordnet ist. Auf der rekonstruierten Oberfläche sind demnach (lmn) Facetten und deren Spiegelfacetten (lnm) zu finden. Die Reflexe eines solchen Paares besitzen als Folge der Erhaltung der Durchschnittsorientierung gleiche Intensität. Das LEED-Bild des facettierten Ag(10 8 7)-Kristalls weist keine Spiegelebene auf, da sie kein Symmetrieelement der Stufen des unrekonstruierten Startkristalls ist. Die durchschnittliche Stufenrichtung verläuft hier längs $[12\bar{3}]$.

Abbildung 5.2 zeigt eine allgemeine Punktlage in einem Stereogramm gemäß der Symmetrie $3m (C_{3v})$. Dies ist die Symmetrie eines fcc-Kristalles längs der $[111]$ -Richtung. Die Symmetrieelemente erzeugen 6 Rotations/Spiegeldomänen, eingezeichnet als Flächenpole bei gleichem Polarwinkel relativ zur (111)-Fläche. Das nebenstehende Modell zeigt ein Realraummodell des Silberkristalls projiziert in $[111]$ -Richtung. Die Symmetrie des

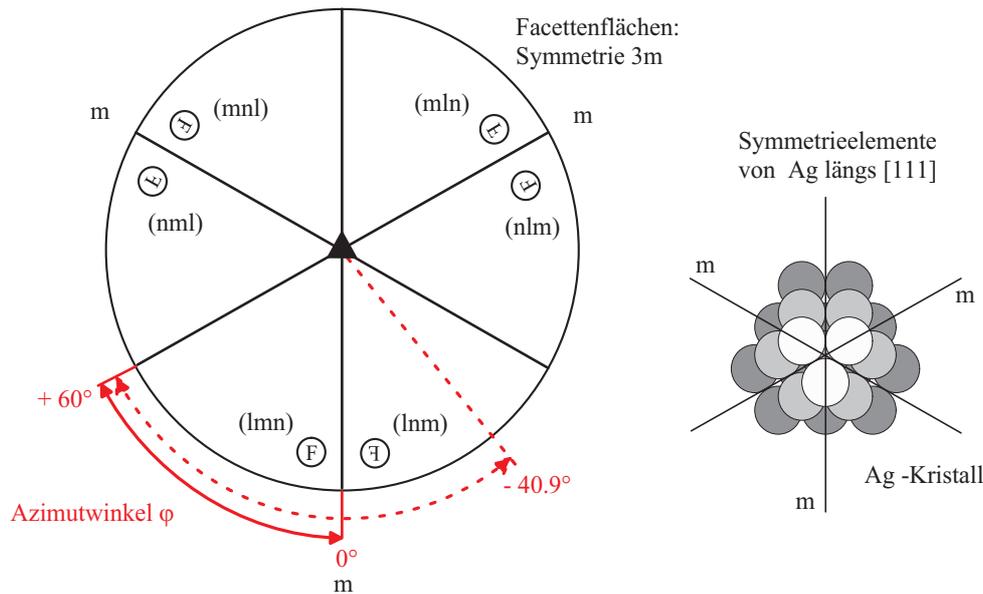


Abbildung 5.2: Stereogramm der Flächenpole symmetrieäquivalenter Facetten längs der Richtung $[111]$ (obere Halbebene des Silberkristalls). Das Modell des Silber-Kristalles zeigt identische Symmetrie. Das Symbol m steht für eine Spiegelebene, das Dreieck für eine dreizählige Drehachse.

gefundenen Musters aller spekularen Reflexe der Facettenflächen stimmt überein mit der Symmetrie des Silberkristalls.

Der im Stereogramm hervorgehobene, strichliniert eingezeichnete Azimutwinkelbereich von $-40.9^\circ \leq \varphi \leq +60^\circ$ kennzeichnet den Bereich, aus dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit Messdaten (spekulare Reflexe) erhalten wurden. Die beiden (775) Proben zeigen Facetten und deren durch Spiegelung an der Richtung längs $\varphi=0^\circ$ (senkrecht zur $[10\bar{1}]$ Stufenrichtung) erzeugten Spiegelfacetten (siehe Abschnitt 6.2) in einem Bereich von $-40.9^\circ \leq \varphi \leq +40.9^\circ$. Die Facetten der (10 8 7) Oberfläche liefern Daten im Bereich $+19.1^\circ \leq \varphi \leq +60^\circ$. Dieser Bereich enthält bei $\varphi=+60^\circ$ eine Spiegelebene (Normale zur $[01\bar{1}]$ -Stufenrichtung). Folglich können auf diesem Kristall keine Spiegelfacetten gefunden werden.

Damit ist zwar die Existenz einer Spiegelfacette zu jeder Facette nicht bewiesen, sie kann jedoch als sicher angesehen werden. Dies lässt sich wie folgt begründen. PTCDA besitzt die Spiegelebenen enthaltende Molekülsymmetrie $mmm (D_{2h})$ (siehe Abschnitt 2.3). Bildet es aber eine Fischgrät-Überstruktur, kann eine händige Basis (Punktgruppe 1 (C_1)) bestehend aus zwei Molekülen entstehen. Es kann dabei immer sowohl die "rechtshändige" als auch die "linkshändige" Basis gebildet werden. Somit gibt es zu jeder im Experiment gefundenen Facette nebst Überstruktur eine Spiegelfacette nebst

gespiegelter Fischgrätüberstruktur, welche u.u. aus kinetischen Gründen auf einem bestimmten Substrat nicht gebildet wird.

Die Indizierung aller Facettenflächen ergibt sich wie folgt. Betrachtet man eine Facette mit den Miller Indizes (nml) , so entsteht die Indizierung der Spiegelfacetten durch Vertauschung eines Indexpaares, welches zu antizyklisch angeordneten Indizes führt. Das Symmetrieelement der dreizähligen Drehachse des Substrates bedingt drei weitere symmetrieäquivalente Flächen zu jeder Facette. Es bewirkt durch eine zweimalige Spiegelung an 2 verschiedenen Ebenen eine zyklische Vertauschung der Miller-Indizes. Insgesamt gibt es also für eine Fläche in allgemeiner Punktlage, wie sie in Abbildung 5.2 veranschaulicht ist, 6 Facettenflächen, deren Indizierung sich aus allen möglichen Permutationen der Indizes ergeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine physikalischen Effekte als Folge der Spiegelung beobachtet, deshalb erfolgt in allen Darstellungen und Betrachtungen eine Beschränkung auf Flächen in einem Azimutwinkelbereich von $0^\circ \leq \varphi \leq +60^\circ$, wie er in Abbildung 5.2 als Kreissektor eingezeichnet ist.

Abbildung 5.3 zeigt eine Zusammenstellung aller Facettentypen. Sie sind gekennzeichnet nach den Substraten, auf denen sie gefunden wurden. Hierzu wurden die aus LEED-Daten (Ausnahme: Facette bei $(\vartheta, \varphi) = (19.5^\circ, 60^\circ)$ aus STM-Daten) gewonnenen Polarkoordinaten in die Darstellung einer in der Kristallographie üblichen stereographischen Projektion auf die (111)-Fläche überführt (siehe Abschnitt 9.2). Die Darstellung in Abbildung 5.3 beschränkt sich aus oben genannten Gründen auf einen Azimutwinkelbereich von $0^\circ \leq \varphi \leq 60^\circ$. Sie beinhaltet beide Stufentypen (siehe auch Abbildung 5.6). Den drei Substratflächen werden verschiedene Symbole zugeordnet. Die großen Symbole stehen für die Durchschnittsorientierungen der Kristalle, nicht für Facettenflächen. Die kleinen Symbole stehen für die bei bestimmten Polarkoordinaten beobachteten Facettenflächen auf der jeweiligen Probenoberfläche. 4 Facetten, welche ausschließlich bei einer Bedeckung von 1ML entstehen sind farblich hervorgehoben gezeichnet.

Natürlich bleibt bei allen Oberflächen die Durchschnittsorientierung bei der Facettierung erhalten, jedoch auf verschiedenen Längenskalen. Es gibt generell keine experimentellen Hinweise in dieser Arbeit auf eine Erzeugung oder Vernichtung von Stufen, d.h. es ist nicht nur die Durchschnittsneigung (mittlerer Polarwinkel) konstant, sondern auch die Zahl der Stufen. Diese strenge Nebenbedingung gilt jedoch nicht für die Zahl der Kinken, deren Gesamtzahl durch Facettierung erhöht werden kann.

Es wurden zwei $\text{Ag}(775)$ Kristalle verwendet, welche sich in der Zahl der Präparationszyklen unterscheiden. Der Kristall $\text{Ag}(775)_{rau}$, welcher eine größere Anzahl von Zyklen

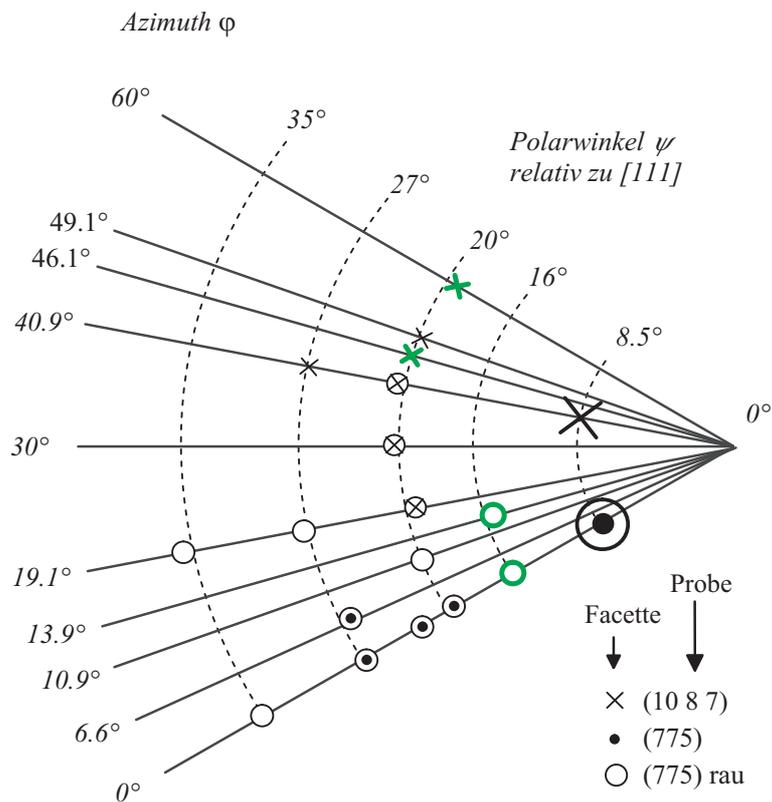


Abbildung 5.3: Stereographische Projektion aller gefundenen Facettenflächen auf die (111)-Fläche korreliert zu den verschiedenen Proben. Grosse Symbole kennzeichnen die Durchschnittsorientierung der Proben (Polarwinkel 8.5°), kleine Symbole die Facettenflächen. Symbole großer Strichstärke stehen für Facettenflächen, welche ausschließlich bei einer Gesamtbedeckung von einer Monolage entstehen. Der Azimutwinkel $\varphi=0^\circ$ entspricht einem Kristall mit $(11\bar{1})$ -Stufen und damit der Stufenkantenrichtung $[10\bar{1}]$.

durchlief, ist auf einer Größenskala von einigen Mikrometern vorwiegend parallel zur Stufenrichtung deutlich aufgeraut (siehe Abschnitt 2.3). Er zeigt Facettenflächen, welche bis zu $\varphi=\pm 40.9^\circ$ im Azimut gegenüber der durchschnittlichen Stufenrichtung gedrehte Stufen enthalten.

Der zweite Ag(775) Kristall ist weniger stark korrigiert und liefert neben der Facette bei $\varphi=0^\circ$ lediglich ein weiteres Facettenpaar bei $\varphi=\pm 6.6^\circ$. Auf einer kinkfreien Ag(775) Oberfläche entstehen offenbar bei jeder Facettierung Kinken mit positivem und negativem Vorzeichen in den $(11\bar{1})$ orientierten Stufen des idealen Ag(775) Kristalls. Ein Reinigen der Oberfläche durch Ionenbeschuss und Ausheilen stellt dann nicht den Anfangszustand der Fläche her, so dass eine Degradation der Oberfläche auf Mikrometerskala stattfindet. Dieser Effekt ist im Sinne einer kontrollierten Probenpräparation störend, da es die Verwendung von integrierenden Methoden wie XPS oder LEED erschwert. Die Evolution der Morphologie gibt jedoch Aufschluss über die physikalisch interessante Richtungsabhängigkeit der Facettierung in einem großen Azimutwinkelbereich. Bei einer lokalen Messmethode wie STM und AFM ergeben sich bei ausreichend großer Datenbasis keine Einschränkungen der Auswertbarkeit. Auf der $(10\ 8\ 7)$ Oberfläche blieb dagegen die Stufen- und die Kinkenzahl auch nach 20 Präparationszyklen konstant (siehe AFM Messungen in Abschnitt 2.3). Somit kann bereits an dieser Stelle ein Trend zu einer Facettierung zu gestuften und gekinkten Flächen festgestellt werden.

In Abbildung 5.3 ist abzulesen, dass die Daten verschiedener Kristalle z.T., übereinstimmen, d.h. die gleichen Facettentypen auf verschiedenen Substraten vorkommen. Sie sind damit in ihrem Auftreten unabhängig von der genauen Orientierung der Startfläche und stehen für charakteristische, von PTCDA stabilisierte Flächen.

Die Tabelle 5.1 zeigt das Ergebnis der in Abschnitt 9.2 im Anhang beschriebenen Indizierung der Facettenflächen nach Miller. Im Anhang findet sich die Tabelle 9.1 der numerischen Messdaten der Polarkoordinaten im Vergleich mit den Daten der angepassten Flächen.

Abbildung 5.4 veranschaulicht an einem Beispiel die Aufstellung der primitiven Substrateinheitszelle durch die Vektoren \vec{c}_1 und \vec{c}_2 . \vec{c}_1 liegt immer parallel zur Stufenkante, der Winkel γ ist als $\leq 90^\circ$ gewählt.

Abbildung 5.5 ist die grafische Darstellung dieser Ergebnisse analog zu Abbildung 5.3. Es wird darauf hingewiesen, dass wegen der oben angesprochenen Symmetrie des Kristalls zu jeder Facette eine Spiegelfacette existiert (Beschränkung des dargestellten azimutalen Winkelbereichs auf 60° , jedoch trigonale Symmetrie des Facettenmusters). Es sind neben den Miller-Indizes der Flächen entlang der beiden Hochsymmetrierichtun-

Indizierung	Polar $\vartheta/^\circ$	Azimuth $\varphi/^\circ$	EZ/ \AA : $ \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 $; ($\alpha/^\circ$)	t/ \AA	EZ/ \AA^2
(221)	15.8	0	2.89×8.67 ; (90)	8.67	25.0
(874)	15.2	13.90	10.42×9.03 ; (85)	9.00	93.8
(552)	19.3	0	2.89×21.38 ; (90)	7.13	61.8
(331)	22.0	0	2.89×6.46 ; (77)	6.29	18.1
(873)	20.0	10.89	13.24×7.62 ; (65)	6.91	91.5
(542)	18.9	19.11	7.65×7.63 ; (73)	7.30	55.8
(13 9 5)	19.9	30	5.01×13.90 ; (87)	6.95	69.6
(532)	20.5	40.89	7.65×7.08 ; (72)	6.73	51.5
(743)	20.1	46.10	10.42×7.06 ; (103)	6.88	71.7
(954)	19.9	49.11	13.24×7.03 ; (80)	6.92	91.6
(211)	19.5	60	2.89×6.67 ; (90)	6.67	19.3
(551)	27.0	0	2.89×10.46 ; (83)	5.19	30.0
(41 37 9)	26.3	6.59	21.82×11.15 ; (73)	5.33	232.6
(23 17 5)	26.5	19.11	7.65×16.09 ; (80)	5.28	121.3
(25 13 7)	26.4	40.89	7.65×16.10 ; (81)	5.30	121.6
(110)	35.3	0	2.89×4.09 ; (90)	4.09	11.8
(320)	33.9	19.11	7.65×4.39 ; (75)	4,24	32.4

Tabelle 5.1: Miller-Indizierung aller Facettenflächen, Polarkoordinaten (ϑ, φ), Längen und Winkel der Vektoren der Elementarzelle (EZ), mittlerer Stufenabstand t und Fläche der EZ. (Definition der Größen und Aufstellung der EZ siehe Beispiel in Abbildung 5.4)

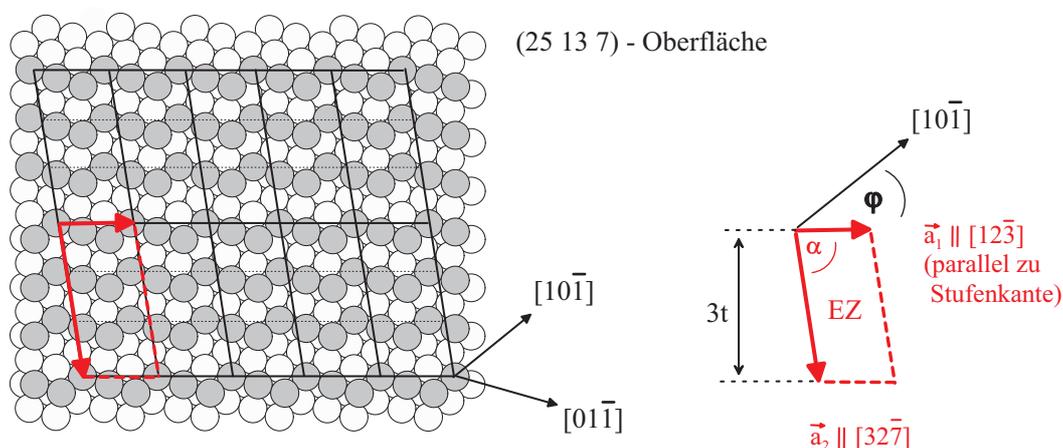


Abbildung 5.4: Erklärung der Angaben in Tabelle 5.1 anhand des Beispiels der (25 13 7)-Oberfläche. Die Fläche liegt in der Zeichenebene, so dass lediglich die Vektoren der Elementarzelle (EZ), nicht aber alle übrigen Vektoren exakt in der Zeichenebene liegen. $|a_1|$ gibt den Kinkenabstand an, die Größe t ist der mittlere Stufenabstand. In diesem Beispiel enthält die EZ 3 Stufen.

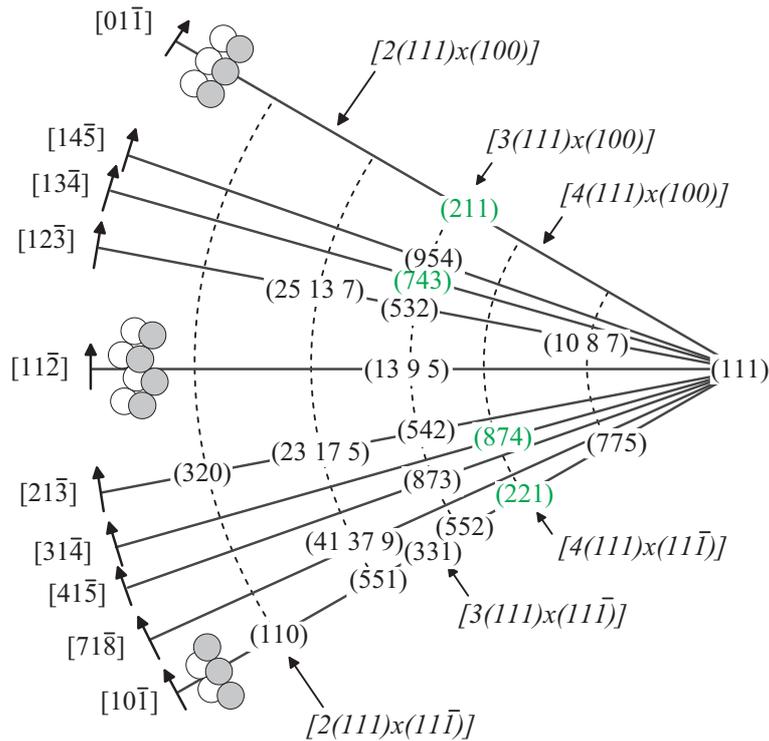


Abbildung 5.5: Stereographische Projektion aller gefundenen Facettenflächen indiziert nach Miller. Der Punkt der Projektion liegt jeweils im Zentrum der Flächenindizierung. Zur besseren Orientierung sind einige Flächen längs der Hochsymmetrierichtungen in der Lang-Notation angegeben. Die angegebenen Richtungen sind Stufenkantenrichtungen. Drei Richtungen sind durch Skizzen illustriert (siehe auch Abbildung 5.6). Die farblich hervorgehobenen Facetten existieren ausschließlich bei einer Bedeckung mit einer geschlossenen Monolage PTCDA.

gen zusätzlich einige Flächen gemäß der Lang-Notation angegeben. In dieser Schreibweise $[A(klm)x(nop)]$ wird die Breite A der nach Miller indizierten Terrasse (klm) in atomaren Einheiten und die Stufenfläche (nop) angegeben. Diese Flächen sind nur teilweise als Facettenflächen zu finden und dienen lediglich der besseren Vorstellung der Flächen.

Zunächst fällt in Abbildung 5.3 und 5.5 auf, dass bestimmte azimutale und polare Winkel bevorzugt auftreten. Die Hilfslinien zur Angabe des Polarwinkels richten sich nach diesen bevorzugt auftretenden Neigungswinkeln. Wie sich im Folgenden zeigen wird, sind diese Winkel nur teilweise durch die Ausbildung einer kleinen Substrateinheit zelle erklärbar. Die Stufenkantenrichtungen orientieren sich jedoch mehr an den im Ag-Kristall vorgegebenen Richtungen. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Flächen eine Elementarzelle besitzen, welche die Größe des PTCDA-Moleküls nicht überschreitet und somit einer lokalen platzspezifischen Wechselwirkung als Facettierungsursache entspricht. Die Daten der Facetteneinheit zellen zeigen, wie im Folgenden erläutert wird, dass dies nur zum Teil zutrifft und es längerreichweitige Anpassungen an die molekulare Überstruktur gibt.

In Abbildung 5.6 sind die Stufenrichtungen und das Aussehen der Stufenkanten der Facetten dargestellt. Da die Facetten immer an eine höchstens schwach gestufte (111) -Fläche angrenzen (siehe STM-Daten im Überblick in Kapitel 4), entspricht dies ebenfalls dem Aussehen der Domänengrenzen zwischen molekülbedeckter Facettenfläche und benachbarter (111) -Terrasse im Silberkristall. Die modellhafte Darstellung zeigt die Silberatome der Stufenkante auf der Längenskala einer Substrateinheit zelle der jeweiligen Facettenfläche. Die zweite Schicht von Atomen (Kreise) deutet den Kristallaufbau des Silbers an und ermöglicht damit die Unterscheidung der beiden Stufentypen mit den Mikrofacetten $(11\bar{1})$ und (100) (Orientierungen der Stirnfläche).

Die Vektoren längs der Stufenkanten der Facettenflächen lassen sich als Addition eines Vektors längs der $[10\bar{1}]$ (oder $[01\bar{1}]$) Richtung und einem Vektor längs der $[01\bar{1}]$ (oder $[10\bar{1}]$) Richtung beschreiben (letzterer ist die Kinke). Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.6 rechts oben gegeben: der Kantenvektor \vec{a}_1 ist die vektorielle Summe aus $\vec{d}=\text{const. } n[10\bar{1}]$ und dem Vektor $\vec{e}=\text{const. } [01\bar{1}]$. n besitzt dabei die Werte 1, 2, 3, 4 und 7. Die Länge der Substratelementarzelle reicht demnach für $n=4$ bis 13.24\AA , beziehungsweise für $n=7$ bis 21.82\AA im Fall der $(41\ 37\ 9)$ -Fläche (siehe Tabelle 5.1). Der Wert $n=3$ bei den Facetten (874) und (743) tritt ausschließlich bei der Bedeckung von einer Monolage auf und ist von der Ausbildung einer bestimmten Überstruktur auf den (111) Terrassen abhängig (siehe Abschnitt 5.2 und 6.1).

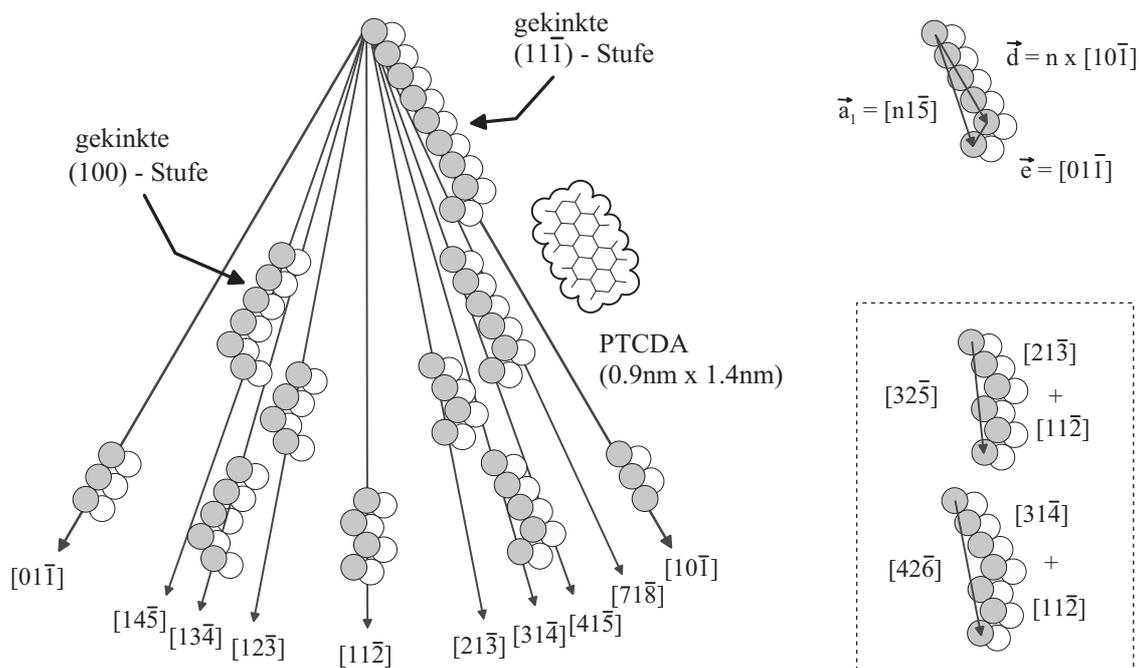


Abbildung 5.6: Skizzenhafte Darstellung der Stufenkantenrichtungen aller Facettenflächen. Man beachte das Auftreten von zwei verschiedenen Stufentypen. Das Beispiel rechts oben zeigt eine Typisierung der Kanten. Der Abstand zwischen zwei Kinken in einer Stufe entspricht der Länge des einen Substrateinheitszellenvektors aller Vizinalflächen mit diesen Stufen. Die beiden eingerahmt gezeichneten Stufenkantenrichtungen sind keine Facettenstufenkanten, sie dienen lediglich dem Vergleich.

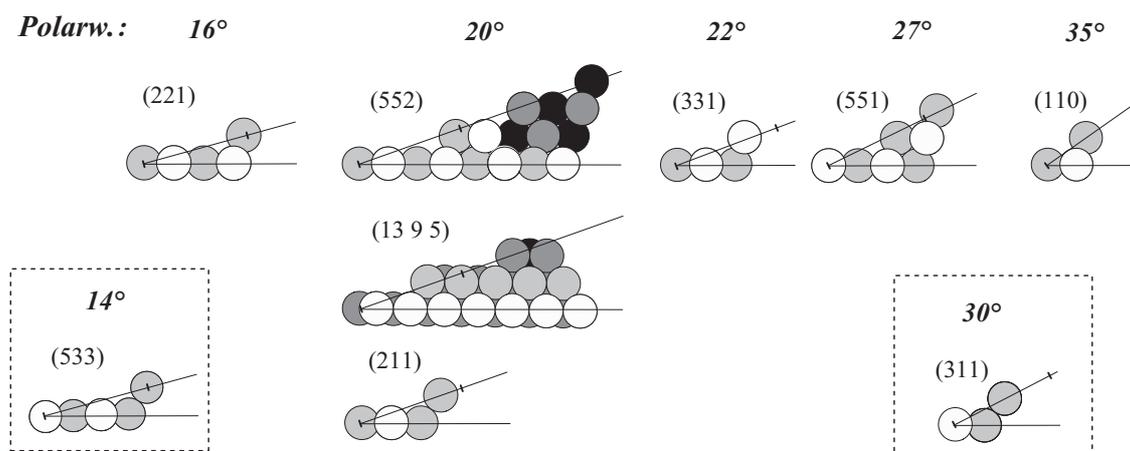


Abbildung 5.7: Skizzenhafte Darstellung der Terrassenabfolge verschieden steiler Facetten auf der Längenskala einer Einheitszelle. Verschieden gefärbte Atome liegen in verschiedenen Ebenen. Die beiden eingerahmten gezeichneten Flächen sind keine Facettenflächen, sie dienen lediglich dem Vergleich.

Zum Größenvergleich ist ein maßstabsgetreues Modell des PTCDA-Moleküls in Abbildung 5.6 eingezeichnet. Es scheint zunächst, als ob alle möglichen Stufenkantentypen, für kleine ganze n bis zu einem Kinkenabstand entsprechend der Moleküllänge von etwa 14\AA realisiert sind. Dies gilt jedoch nicht im Falle der $(41\ 37\ 9)$ -Facette. Deren sehr grosse Elementarzelle ist mit einer lokalen Wechselwirkung von Stufenkanten mit Einzelmolekülen nicht vereinbar. Auffällig ist außerdem, dass ausschließlich gerade Stufenkanten mit nur einem charakteristischen Kinkenabstand realisiert sind. Richtungen, welche durch Kombination von 2 oder mehr verschiedenen Kinkenabständen konstruiert werden können, tauchen nicht auf. Im eingerahmten Einsatz in Abbildung 5.6 sind die Richtungen $[32\bar{5}]$ und $[42\bar{6}]$ als Beispiele aufgeführt. Diese Beobachtung ist nicht durch die Größe der EZ-Vektors zu erklären, da sie bei der Richtung $[32\bar{5}]$ kleiner als die Moleküllänge bleibt. Hingegen ist die Elementarzelle längs der $[42\bar{6}]$ -Richtung bereits größer als die Moleküllänge.

Man beachte, dass unbedeckte Einzelstufen ähnlicher Orientierung in STM-Messungen als lokal stark gekrümmt, also instabil beobachtet werden. An dieser Stelle kann lediglich, in der Sprache des nicht-lokalen Modells der statistischen Mechanik (siehe Abschnitt 3.3 und 5.4), festgestellt werden, dass sich die Steifheit der Stufenkante durch die Moleküladsorption erhöht.

Abbildung 5.7 gibt an Beispielen einen Überblick über das Aussehen der Facettenflächen in der Ebene des Polarwinkels. Es sind Schnitte senkrecht zur Oberfläche und

zu den Stufenkanten skizziert. Die Modelle zeigen Terrassenbreiten und Terrassenabfolgen der Facettenflächen geordnet nach deren Neigungswinkeln bezüglich der [111]-Richtung. In jedem Modell ist die Breite des PTCDA-Moleküls in der Facettenebene durch kurze quer verlaufende Striche markiert.

Die beiden Facetten (221) und (874) bei einem Polarwinkel von $\vartheta \approx 16^\circ$ besitzen die größte Terrassenweite von 8.7\AA bzw. 8.3\AA und liegen knapp unter der Breite des Moleküls von 9.2\AA . (Die Fläche (552) enthält ebenfalls eine Terrasse der Breite 8.7\AA , besitzt aber auch schmalere Terrassen.) Die Fläche (533) (siehe Abbildung 5.7) mit einer Terrassenweite von 9.5\AA wird nicht gebildet. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Begrenzung der Terrassenweite durch die Molekülgröße, speziell durch dessen Breite. Das Molekül "möchte" offenbar in jeder möglichen Orientierung mindestens eine Stufenkante bedecken. Dafür spricht auch die stufenbündelnde Wirkung der Einzelmoleküle, welche bei der Nukleation (siehe Abschnitt 6.1) offensichtlich ist.

Die Länge der Elementarzellen der Facettenflächen ist i.a. größer als der Stufenabstand und kann somit deutlich größer werden als das Molekül selbst. Abbildung 5.7 zeigt die Flächen (552) und (551) als Beispiele. Sie sind im Sinne einer Abfolge verschiedener Terrassenweiten zusammengesetzt und zeigen deshalb eine Welligkeit der Oberfläche innerhalb einer Elementarzelle. Für die Flächen mit kinkfreien $(11\bar{1})$ Stufen sind alle Flächen mit einer (111)-Terrassenweite von 4, 3 und 2 Einheiten entsprechend (221), (331) und (110) realisiert. Facetten mit einer davon abweichenden Neigung entstehen bei $\vartheta \approx 20^\circ$ und $\vartheta \approx 27^\circ$ und sind komplexer aufgebaut. Die Fläche (552) ist aus einer Abfolge von (221) und zwei (331) Flächen zusammengesetzt, die Fläche (551) aus (110) und (331) Flächen. Weitere nicht abgebildete in diesem Sinne zusammengesetzte Flächen sind die $(41\ 37\ 9)$ und die $(25\ 13\ 7)$ Fläche.

Es ist auffällig, dass bestimmte Polarwinkel bevorzugt gebildet werden, obwohl dies, je nach Azimut, die Bildung von Flächen mit großem Einheitszellevektor \vec{a}_2 zur Folge haben kann. Betrachtet man z.B. alle Flächen bei $\vartheta \approx 20^\circ$, welche sich im Azimutwinkel φ unterscheiden, so liegen deren exakte Neigungswinkel in einem Bereich von $18.8^\circ \leq \vartheta \leq 20.5^\circ$ (siehe Tabelle 5.1). Sie sind komplex aufgebaut im Fall der (552) und der $(13\ 9\ 5)$ Flächen. Alle übrigen Flächen sind einfach aufgebaut. Der Grund hierfür liegt in den verschiedenen Stufentypen. Die Projektion der (100) Stufe bzw. der $(11\bar{1})$ Stufe auf die (111) Terrasse beträgt 1.67\AA bzw. 0.84\AA . Somit liegen z.B. die beiden Flächen (211) und (331) mit einer Terrassenbreite von 3 Einheiten bei $\vartheta = 19.5^\circ$ und bei $\vartheta = 22.0^\circ$ (siehe Abbildung 5.5). Die komplex aufgebaute (552) Fläche wird durch die steilere (331) bei $\vartheta = 22^\circ$ ergänzt. Dies ist ein Indiz dafür, dass die vom Substrat bevorzugte Bildung von Oberflächen mit kleinen Elementarzellen und die vom Molekül bevorzugte Ausbildung

von Flächen mit $\theta \approx 20^\circ$ in Konkurrenz zueinander stehen. In Richtung der (100) Stufen passen die übrigen bevorzugten Polarwinkel bei $\theta \approx 16^\circ$ und $\theta \approx 27^\circ$ jedoch nicht zu möglichen Facettenflächen einfachen Aufbaus (siehe Abbildung 5.5) der Terrassenweite von 2 und 4 Einheiten. Die hypothetische (311) Fläche ist mit $\vartheta = 29.5^\circ$ offenbar zu weit von dem magischen Winkel $\vartheta \approx 27^\circ$ entfernt, welcher eine sehr kompliziert aufgebaute Fläche ergäbe. Die hypothetische (533) ist, wie oben ausgeführt, zu flach um von einem Molekül zusammengehalten zu werden.

Die Karte der Facetten in Abbildung 5.5 deckt in Richtung der $(11\bar{1})$ -Stufen den gesamten Ag-Kristall ab. Die (110)-Fläche bei $\vartheta = 35.3^\circ$ liegt exakt zwischen den symmetrieäquivalenten Flächen (111) und $(11\bar{1})$. Eine gestufte $(11\bar{1})$ Fläche ergäbe demnach lediglich Spiegelfacetten, deren Existenz schon auf dem verwendeten $(775)_{rau}$ Kristall nachgewiesen wurde (siehe Abbildung 5.1(a)). In [6] werden STM-Daten eines durch PTCDA rekonstruierten, schwach gestuften (110)-Kristalls gezeigt. Die Moleküle bedecken hier präferenziell die (110)-Flächen und drängen die vorhandenen Stufen zu Stufenbündeln mit Orientierungen nahe der (111)-Fläche zusammen. Somit wurde bei dieser Oberfläche, in der Sichtweise der vorliegenden Arbeit, die Facettierungsrekonstruktion ausgehend von einer gestuften "Facettenfläche" beobachtet, welche bevorzugt benetzt wird. Da die molekulare Überstruktur die Terrassen eines vizinalen (110)-Kristalls stabilisiert und diese auszuweiten versucht, werden keine wohldefinierten neuen Facetten gebildet, sondern lediglich Stufen zu (111)-artigen Flächen zusammengedrängt.

Im Rahmen der Diplomarbeit des Autors [4] wurde Ähnliches, jedoch unter dem Einfluss einer leichten Dotierung mit Kalium beobachtet. Damit bestätigen auch diese Daten den Vorgang der Facettierung, ausgehend von einer gestuften (110)-"Facettenfläche".

In der Literatur sind keine Daten für PTCDA auf schwach gestuftem Ag(100) bekannt. In Abbildung 5.5 würde die Fläche (100) bei $\vartheta = 54^\circ$ liegen. Somit würden ab einer Neigung von $\tilde{\vartheta} \approx 19^\circ$ gegenüber der [100]-Richtung Facetten einer gestuften (100)-Fläche in Abbildung 5.5 bei $\vartheta \approx 35^\circ$ als stark gestufte (111)-Flächen auftauchen, was nicht der Fall ist. Zwar sind damit Facettenflächen der Neigungswinkel $15^\circ \leq \tilde{\vartheta} \leq 19^\circ$ nicht ausgeschlossen, jedoch widersprechen sie dem Trend der gemessenen Daten. Die auf gestuften (111)-Kristallen beobachtete Facettierung beweist, dass die (100)-Stufen in (111)-Flächen eine erhöhte Reaktivität aufweisen, so dass ein gestufter (100)-Kristall sich analog zum gestuften (110)-Kristall verhalten sollte. Dieser Argumentation folgend würden auf einem vizinalen(100) Kristall Terrassen durch PTCDA bevorzugt benetzt und stabilisiert. Stufen des $(11\bar{1})$ -Typs würden lediglich zusammengedrängt, wodurch keine

weiteren Facettentypen entstehen könnten.

5.2 Präparationsabhängigkeit der Facettentypen

Im letzten Kapitel wurde die Gesamtheit der Facettenflächen vorgestellt, ohne näher auf die Abhängigkeit von der verwendeten Oberflächenorientierung und den angewendeten Präparationsbedingungen einzugehen. Abbildung 5.3 zeigt, dass auf einer bestimmten Oberfläche lediglich Facettenflächen entstehen, welche eine Schnittmenge aller gefundenen Facettentypen darstellen. Diese Schnittmenge kann von der Korrugation der Oberfläche abhängen, welche die lokale Durchschnittsorientierung auf einer Probe "variiert". Dieser Einfluss einer nicht perfekten Startoberfläche liegt aber lediglich im Fall der $(775)_{rau}$ Oberfläche vor und ist auch nur insofern von Interesse, als die Adsorption die Ursache der Korrugation ist. Bei den übrigen Proben zeigt sich stattdessen eine charakteristische Morphologie der Oberfläche als Funktion der Bedeckung. Sie ist bei kleinen Bedeckungen nicht vom Verlauf der Präparation abhängig. Selbstverständlich spielen kinetische Limitierungen bei niedrigen Substrattemperaturen eine wichtige Rolle.

Ein Durchfahren der Temperatur bei konstanter Bedeckung zeigt thermisch verschiedenen hoch aktivierte Facettentypen unterschiedlicher Bindungsenergien. Dabei erfolgt der Wechsel von thermisch niedrig aktivierten Facettentypen zu höher aktivierten Typen über bestimmte Umwandlungswege, führt aber immer zu den gleichen Facettentypen.

Bei Bedeckungen, welche zu einer Belegung der (111)-Terrassen führen, spielt im Gegensatz dazu die Vorgeschichte der Rekonstruktion eine Rolle, d.h. die energetisch günstigste Morphologie wird dann nicht erreicht.

In diesem Abschnitt werden die Trends der Temperatur- und Bedeckungsabhängigkeit gezeigt. Sie sind weitgehend im Rahmen des Deutungskonzeptes des Abschnitts 5.4 verständlich, welches auf der Grundidee der Minimierung der gesamten freien Energie der Oberfläche basiert und den Einfluss der Startoberfläche als Nebenbedingung berücksichtigt. Der Beitrag der Phasengrenzen wird zunächst vernachlässigt und in Abschnitt 6.4 behandelt.

Abbildung 5.8 zeigt stereographische Projektionen der gefundenen Facettentypen in Abhängigkeit von Proben temperatur und Bedeckung. Die Datengrundlage hierfür sind zahlreiche LEED-Messungen bei verschiedenen Bedeckungen und Präparationsbedin-

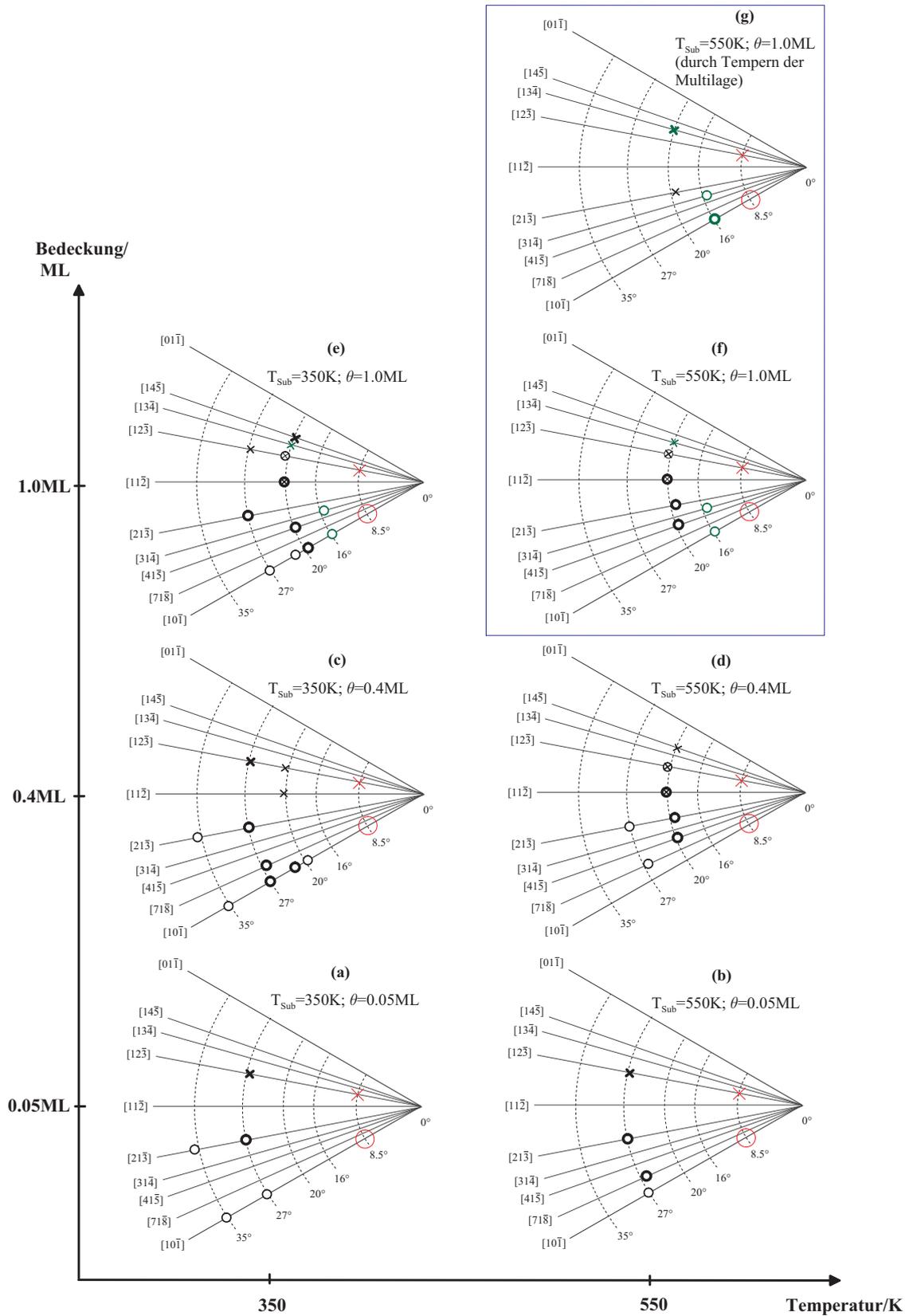


Abbildung 5.8: Temperatur und Bedeckungsabhängigkeit der Entstehung der Facettentypen (Erklärung siehe Text).

gungen, ergänzt durch STM-Messungen. Aus Darstellungsgründen wurde auf eine Angabe der Indizierung verzichtet, man entnehme sie der Abbildung 5.5. Die Kreise stehen für Facetten, gefunden auf der $(775)_{rau}$ Oberfläche, die Kreuze für Facetten auf der (10 8 7)-Probe. Im Allgemeinen dominieren wenige Facettentypen auf einer Probenoberfläche. Die Intensität der einzelnen Reflexe in LEED-Messungen in Verbindung mit der Auswertung der STM-Ergebnisse ergibt ein Maß für die von der jeweiligen Facette eingenommene Gesamtfläche. Die dominierenden Facetten sind in Abbildung 5.8 durch Symbole grosser Strichbreite gekennzeichnet.

Als Datenpunkte auf der Achse der Substrattemperatur sind beispielhaft zwei Temperaturen gewählt. Nach Tempern bei $T_{Sub}=350\text{K}$ für einige Minuten sind die Facetten niedrigster Aktivierungsenergie voll ausgebildet. Das Nukleationsverhalten der Facetten bei kleineren Substrattemperaturen wird in Abschnitt 6.1 gesondert behandelt. Ein Erhöhen der Substrattemperatur auf $T_{Sub}=550\text{K}$ bewirkt ein irreversibles Umwandeln der Facettentypen, d.h. einmal gebildete, für höhere Temperaturen typische Facetten bleiben auch nach dem Abkühlen erhalten. Die Facettentypen bei $T_{Sub}=550\text{K}$ lassen sich auch nicht durch langes Tempern (bis zu einer Stunde) weiter umwandeln. Dieses Erreichen einer ausgezeichneten Rekonstruktion der Oberfläche gilt nicht nur für den Typ der Facette und dessen Anteil an der Gesamtfacettierung, sondern auch für die Facettenbreite und für die Anordnung von Facetten eines Typs zu Domänenmustern auf mesoskopischer Grössenskala (siehe Kapitel 7). Diese Temperatur bewirkt noch keine Fragmentierung des PTCDA, welche erst ab $T_{Sub}=630\text{K}$ beginnt. Die thermische Stabilität ist abhängig vom Facettentyp und wird gesondert weiter unten behandelt.

Eine Bedeckung von $\theta=0.05\text{ML}$ erlaubt die Identifikation von Facettentypen, welche bei kleiner Beweglichkeit (Substrattemperatur) und kleiner Moleküldichte (kleine Übersättigung des molekularen "Gases") nukleieren und wachsen. Es wird betont, dass trotz der kleinen Bedeckung große Facetten schon bei $T_{Sub}=350\text{K}$ gefunden werden. Sie besitzen, STM-Messungen zufolge Längen, von einigen hundert nm und Breiten von mehr als 10nm. Bedeckungen bis zu $\theta=0.4\text{ML}$ führen bei Temperaturen von $T_{Sub}>280\text{K}$ ausschließlich zur Adsorption an den Stufenkanten der Facetten. Die im Zuge der Stufenbündelung größer werdenden (111)-Flächen bleiben unbedeckt. Dies zeigen die fehlenden Überstrukturreflexe in Richtung des (111)-Spekularreflexes und STM-Messungen, welche niemals PTCDA-Inseln auf (111)-Terrassen nachweisen, falls noch Stufen unbedeckt sind. Für Bedeckungen bis zu $\theta=0.4\text{ML}$ ist das Ergebnis der Rekonstruktion unabhängig von der Präparationsart. So kann die Adsorption auf ein kaltes oder auf ein heißes Substrat erfolgen, entscheidend für das Ergebnis der Rekonstruktion ist nur die Bedeckung und die Endtemperatur und bei niedrigen Temperaturen die Dauer des

Tempers. Das gilt nicht mehr bei Bedeckungen von $0.4\text{ML} \leq \theta \leq 1.0\text{ML}$. Nun sind die (111)-Terrassen ebenfalls mit PTCDA bedeckt, und der Verlauf der Rekonstruktion ist vom Präparationsvorgang abhängig. Die Abbildung 5.8(f) entspricht dem Fall des langsamen Aufdampfens einer Monolage auf das heiße Substrat, 5.8(g) dem Fall der zur Monolage getemperten, bei kleiner Substrattemperatur aufgetragenen Multilage.

Abbildung 5.8 zeigt, dass bei kleinen Temperaturen zunächst steile und sehr steile Facettentypen bei $\vartheta \approx 27^\circ$ und bei $\vartheta \approx 35^\circ$ entstehen. Sie besitzen Stufenrichtungen, welche parallel zur Durchschnittsstufenrichtung der Oberfläche liegen. Dies ist besonders deutlich in Abbildung 5.8(a) (siehe ebenfalls Abbildung 5.9(a)) zu sehen. Auf der (10 8 7)-Oberfläche bildet sich ausschließlich die (25 13 7)-Facette. Auf der $(775)_{rau}$ -Oberfläche entstehen zusätzlich Facetten, welche nicht parallel zur Durchschnittsstufenrichtung orientiert sind ((320) und (23 17 5)). STM-Messungen ergeben aber, dass sie auf der massiv korrigierten Oberfläche nahe an der lokal gefundenen Stufenrichtung liegen.

Alle Experimente zeigen einen Trend zur Ausbildung flacher Facetten (kleinere Polarwinkel ϑ) mit wachsender Temperatur und Bedeckung. In den Fällen einer Bedeckung von $\theta=0.4\text{ML}$ (siehe Abbildungen 5.8(a) bis (d)) gelingt dieses Abflachen der Facetten bis zu einem Winkel von $\vartheta \approx 20^\circ$. Für Bedeckungen bis zu $\theta=1.0\text{ML}$ setzt sich dieser Trend fort. Die charakteristischen Monolagenfacetten sind sogar in zwei Fällen sehr flach ($\vartheta \approx 16^\circ$). Dabei gelingt das Umwandeln der Facetten zu flacheren Typen bei verhältnismäßig kleinen Temperaturen, falls man die Bedeckung erhöht. So sind z.B. im Fall (e) bei $\theta=1.0\text{ML}$ die flachen Facetten dominant, obwohl lediglich bei $T_{Sub}=350\text{K}$ für einige Minuten getempert wurde. Bei sehr kleinen Bedeckungen (siehe Abbildung 5.8(a) und (b)) ist es dagegen nicht möglich, durch Tempern flache Facetten zu erzeugen. Es werden lediglich die sehr steilen in die steilen Facetten bei $\vartheta \approx 27^\circ$ umgewandelt.

Ein zweiter genereller Trend ist die Bevorzugung von Facettentypen, welche hohe Kinkdichten besitzen, also der Stufenrichtung $[11\bar{2}]$ nahe sind. Dieser ist zwar schon in Abbildung 5.8 zu erkennen, wird aber deutlicher bei genauerer Betrachtung der Bedeckungsabhängigkeit in einem Bereich von $0.05\text{ML} \leq \theta \leq 0.4\text{ML}$.

Abbildung 5.9 zeigt das Facettierungsverhalten der (10 8 7)-Oberfläche anhand von STM-Messungen. PTCDA wurde mit niedriger Rate von $0.1\text{ML}/\text{min}$ auf das heiße Substrat aufgebracht, um eine hohe Aktivierungsenergie und Beweglichkeit bei der Rekonstruktion zu erreichen. Die STM-Messungen sind so orientiert, dass die Stufen der (10 8 7)-Oberfläche von oben nach unten verlaufen und von links nach rechts aufsteigend angeordnet sind. Die neben den Messungen abgebildeten Stereogramme enthalten die komplette Winkelinformation. Bei sehr kleiner Bedeckung (siehe Abbildung 5.9(a)) bil-

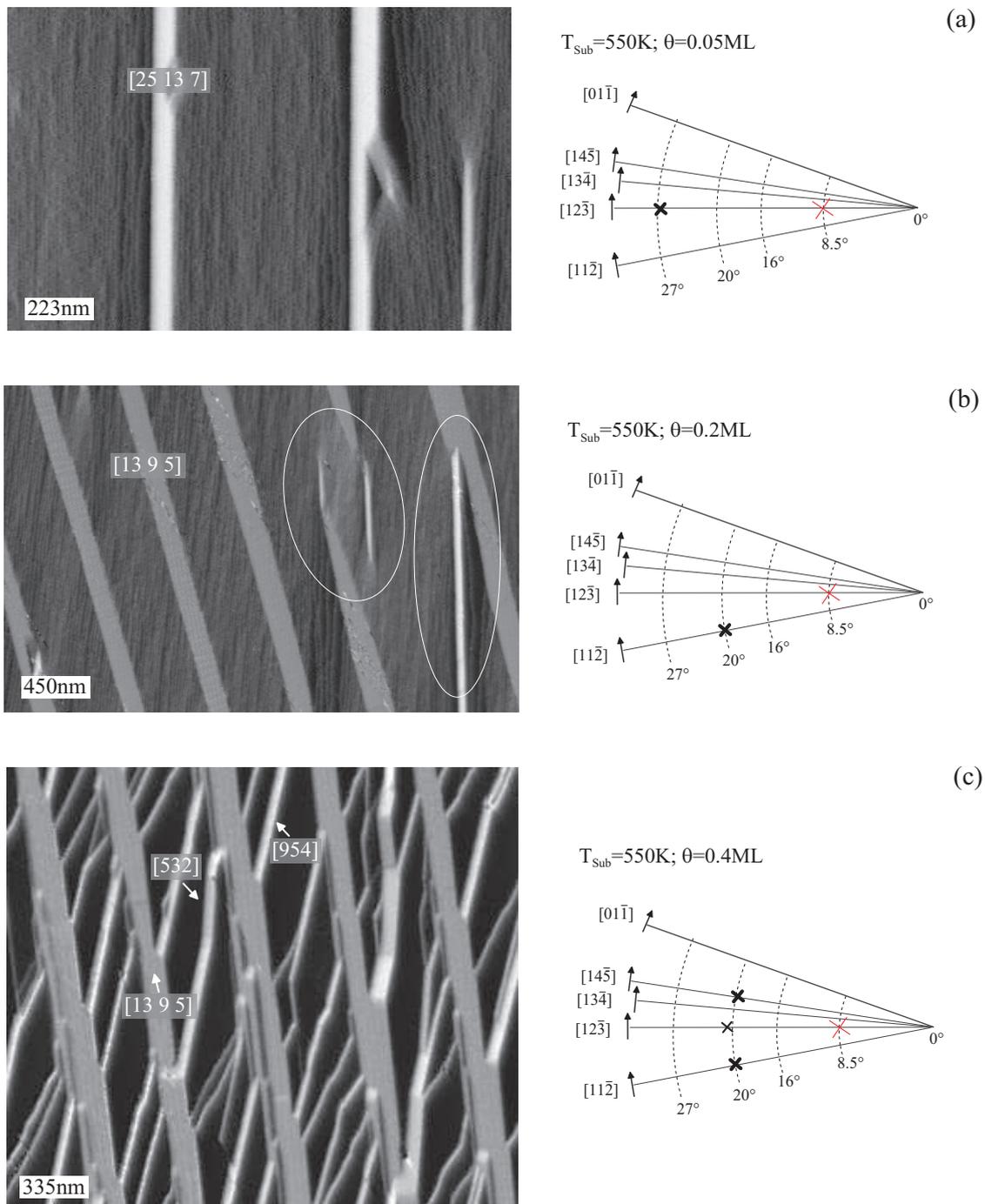


Abbildung 5.9: STM-Messungen zur Facettierung der $(10\ 8\ 7)$ Oberfläche in dem Bedeckungsbereich $0.05\text{ML} \leq \theta \leq 0.4\text{ML}$. Die Stufen sind aufwärts angeordnet von links nach rechts und ihre durchschnittliche Richtung verläuft von oben nach unten. Die Stereogramme sind entsprechend der Messungen orientiert.

den sich zunächst die steilen (25 13 7)-Facetten, welche die Startstufenrichtung beibehalten. Ihre Entstehung verringert die Stufendichte in der lokalen Umgebung deutlich. Sie nukleieren unter Beibehaltung von bestimmten Mindestabständen, was auf eine Wechselwirkung hindeutet und in Abschnitt 7.2 analysiert wird. Die streifenartige Form zeigt, dass das Längenwachstum erheblich schneller als das Breitenwachstum ist. Die Breite erreicht einen bestimmten Sättigungswert, und die Länge ist vermutlich nur durch Kristalldefekte beschränkt (typische Länge $0.5\mu\text{m}$).

Ab einer Bedeckung von 0.1ML nukleieren (13 9 5)-Facetten an den Enden der (25 13 7)-Facetten. Sie wachsen auf Kosten der (25 13 7)-Facetten und verdrängen diese bei 0.2ML fast völlig. In Abbildung 5.9(b) sind noch Reste der steilen Facetten, markiert durch Kreise, zu erkennen. Die (13 9 5)-Facette besitzt die maximal mögliche Kinkendichte (siehe Abbildung 5.6). Ihre Bildung erfordert also, ausgehend von den Stufen der (10 8 7)-Oberfläche, eine Bündelung der Kinken. Betrachtet man die unbedeckten Zwischenbereiche, so ist hier nicht nur die Stufendichte auf etwa die Hälfte verringert, sondern auch die Kinkendichte. Die Richtung der ungebündelten Stufen verläuft nun in etwa in Richtung $[14\bar{5}]$. Die (13 9 5)-Facetten zeigen ebenfalls langreichweitige Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 7.1).

Eine Erhöhung der Bedeckung auf 0.4ML führt zu einer Bündelung der verbleibenden Stufen, was hauptsächlich mit (954)-Facetten und einem kleinen Anteil (532)-Facetten geschieht. Dabei muss die lokale Stufenrichtung entsprechend Abbildung 5.9(b) nur wenig verändert werden.

Betrachtet man einen Punkt, an dem zwei Facettentypen und die (111)-Fläche aufeinander treffen, zeigt sich der allgemeine Fall einer Facettierung. Die Startfläche (10 8 7) weist in eine Richtung, in der, sowohl bezüglich des Azimutwinkels als auch des Polarwinkels keine Facette existiert, es entsteht eine Ecke in der Kristallform. Da die Facettentypen nur um wenige Grad im Azimutwinkel gegenüber der durchschnittlichen Stufenrichtung gedreht sind, entstehen streifenförmige Facetten großer Länge. Das Abwechseln von Facettentypen mit positiver und negativer Abweichung im Azimut erzeugt ein netzartiges Erscheinungsbild.

Die Rekonstruktion bewirkt demnach drei unterschiedliche Flächen, die entsprechend des physikalischen Konzeptes des Abschnitts 3.3 als drei unabhängige Orientierungsphasen interpretiert werden können. Alternativ formuliert gibt es neben dem Stufenbündelungseffekt noch eine Kinkenbündelung. Sie wird auf Oberflächen, auf denen sie den Hauptanteil der Facettierung ausmacht, als Meandering bezeichnet. Der Name entstand durch das Aussehen der Stufenkanten, welche in zwei Richtungen zerfallen und dabei ein Zick-Zack-Muster bilden. Die (13 9 5)-Facetten bilden im Verband mit den

(954)-Facetten ein solches Muster bei $\theta=0.4\text{ML}$ auf der Größenskala der Abbildungen 5.9. Die Existenz von mehr als drei koexistierenden Flächen (mehr als 2 Facettentypen) deutet entweder auf eine uneinheitliche lokale Orientierung oder auf kinetische Limitierungen bei der Facettenbildung hin. Sehr wahrscheinlich ist im Fall der (10 8 7)-Oberfläche die (532) Facette metastabil. (13 9 5) und (954)-Facette bilden zusammen mit der (111)-Fläche die stabilen Richtungen.

Im Falle von Bedeckungen im Bereich $0.4\text{ML} \leq \theta \leq 1.0\text{ML}$ treten Effekte kinetischer Limitierung auf, da die Überstruktur auf den (111)-Terrassen einen steuernden Einfluss auf die Ausbildung von Facettentypen besitzt. Diese Facettentypen sind abhängig von den geordnet bedeckten Terrassen, da sie längs der Domänengrenze zu der (111)-Überstrukturphasengrenze angepasst sind. Das Phänomen wird ausführlich in Abschnitt 6.4 behandelt. In Abbildung 5.8 sind diese speziellen Facetten farblich hervorgehoben. Durch die lenkende Wirkung der (111)-Überstruktur ist entscheidend, wie stark die Rekonstruktion fortgeschritten ist, wenn das Wachstum auf den (111)-Terrassen einsetzt. Ab diesem Zeitpunkt erfolgt der Einfluss der (111)-Überstruktur auf die weitere Facettenbildung. Die Beweglichkeit der u.U. schon voll facettierten Oberfläche reicht dann nicht mehr aus, um alle Facettentypen in die Monolagentypen umzuwandeln.

In den Experimenten gemäß der Abbildung 5.8(e) und (f) wurde durch langsames Aufdampfen (Rate $0.1\text{ML}/\text{min}$) auf eine heiße Probe eine Monolage erzeugt. Die Facettentypen entwickelten sich zunächst wie in 5.8(a) bis (d). Im Fall der stärkeren kinetischen Limitierungen unterliegenden Präparation (e) wurden bei Überschreiten der Grenzbedeckung von etwa 0.4ML lediglich noch die für die Monolage typischen Facettentypen zusätzlich gebildet. Dies erfordert eine teilweise Umwandlung der Facettentypen, da im Fall (c) schon alle Stufen bedeckt sind. Bei erhöhter Substrattemperatur (Fall (f)) verschwinden die steilen Facetten, und die (954)-Facette wird weitgehend in die zur (111)-Überstruktur passende (743)-Facette umgewandelt. Andere, für die Submonolage typische Facetten wie die (13 9 5)-Facette bleiben jedoch erhalten.

Abbildung 5.10 zeigt ein solches Beispiel anhand von STM-Messungen an der (10 8 7)-Oberfläche. Die 0.3ML PTCDA führen in Abbildung 5.10(a) zu einer Bündelung eines großen Teils aller Stufen zu Facetten, lassen jedoch die (111)-Terrassen unbedeckt. Da bei $T=550\text{K}$ getempert wurde, sind die Facetten zu voller Größe gewachsen. Ein nachträgliches Aufdampfen einer Multilage PTCDA bei Raumtemperatur auf die vorstrukturierte Oberfläche, gefolgt von Tempern bei $T=550\text{K}$, führt zu einer geschlossenen Monolage. Die Morphologie dieser in Abbildung 5.10(b) gezeigten Oberfläche gleicht dabei weitgehend der der Oberfläche in Abbildung 5.10(a), da die (13 9 5)-Facetten bestehen bleiben.

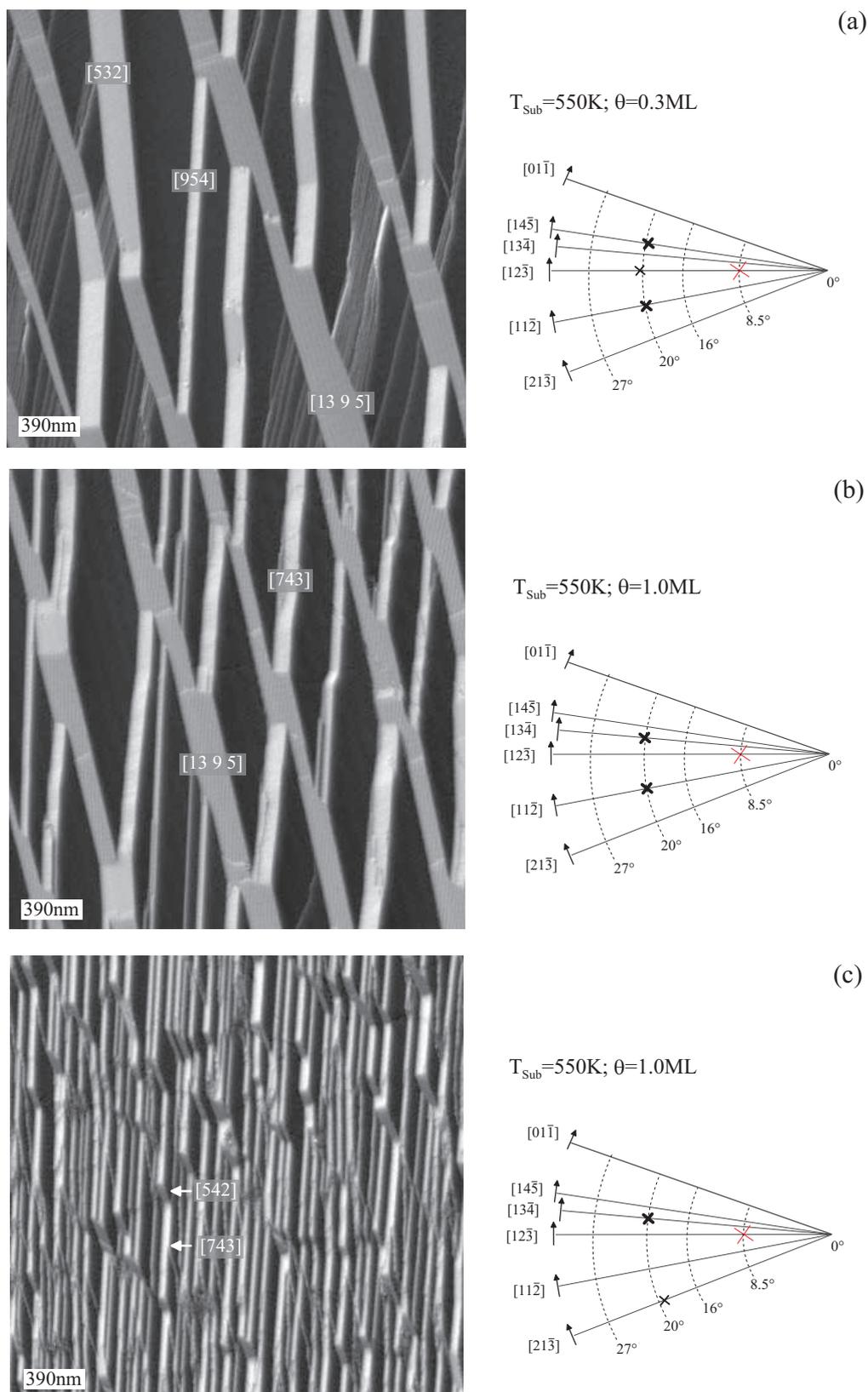


Abbildung 5.10: STM-Messungen zur Präparationsabhängigkeit der Facettierung der (10 8 7)-Oberfläche. Die Endbedeckung ist eine geschlossene Monolage. Die Stereogramme sind entsprechend der Messungen orientiert.

Jedoch wird die Facette (954) (Stufenrichtung $[14\bar{5}]$) in die annähernd gleich steile, für Monolagen typische Facette (743) (Stufenrichtung $[13\bar{4}]$) komplett umgewandelt. Präpariert man eine Multilage bei tiefer Substrattemperatur von $T_{sub}=280\text{K}$ und temperiert anschließend, verläuft die Rekonstruktion völlig anders. Nun lenkt die (111)-Überstruktur die Facettierung, und es dominieren drei Monolagenfacettentypen. Dies sind die (221)- und die (874)-Facetten auf der $(775)_{rau}$ -Oberfläche und die (743)-Facetten auf der (10 8 7)-Oberfläche (siehe Abbildung 5.8(g)). Abbildung 5.10(c) zeigt diesen Fall anhand einer STM-Messung an Ag(10 8 7). Die für eine geschlossene Monolage typische (743)-Facette dominiert nun ganz klar. Der zusätzlich gebildete kleine Anteil der Facette (542) (Stufenrichtung $[21\bar{3}]$) dient auf der (10 8 7)-Oberfläche lediglich der Erhaltung der Durchschnittsstufenrichtung. Man beachte, dass das System hierfür nicht die im Azimut am nächsten gelegene Facette (13 9 5) ausbildet, sondern die (542). Sie bildet damit lediglich einen kleinen Anteil der gesamten Phasengrenzen zu der (111)-Terrasse aus. Deshalb ist sie als energetisch unvorteilhafter Defekt in der (743)/(111) rekonstruierten Oberfläche interpretierbar, der durch "Auswachsen" zu minimaler Größe tendiert. Ein Vergleich von Abbildung 5.10(b) und (c) zeigt deutlich den dramatischen Einfluss der Anpassung der Überstrukturphasengrenzen, welcher sich auch in der Facettengröße bemerkbar macht (die Details hierzu in Abschnitt 6.4). Die zuletzt erläuterte Präparation kann als Rekonstruktion bei sehr hoher Aufdampftrate interpretiert werden (siehe hierzu Abschnitt 5.4).

5.3 Degradation der Oberfläche

Im Allgemeinen wird bei der Durchführung von Experimenten von einer ideal ebenen Startoberfläche ausgegangen. Alle integrierenden Messmethoden wie LEED, XPS usw. sind darauf angewiesen, dass die Oberfläche homogen ist, da es sonst zu falschen Schlussfolgerungen kommen kann. Ein Präparationszyklus im UHV enthält Schritte wie das Ionenätzen, welche unter bestimmten Bedingungen die Probenoberfläche auf mesoskopischer Größenskala erodieren können. Es wäre wünschenswert, die Morphologie in einem Größenbereich entsprechend der typischen Terrassenbreiten (im vorliegenden Fall 16\AA bis zu mehreren Mikrometern) routinemäßig zu überprüfen. Jedoch ist dies mit erheblichem experimentellen Aufwand verbunden. Eine LEED-Messung kann den Grad der Ordnung in einem Bereich unterhalb der Kohärenzlänge des Elektronenstrahls überprüfen. Diese beträgt jedoch typischerweise lediglich 10-20nm. Hinzu kommt die Tatsache, dass in der Praxis ungeordnete Bereiche nicht registriert werden.

Sie führen lediglich zu einem erhöhten Steuerrückgrund der Messungen. Damit entsteht u.U. eine Unsicherheit bei der Korrelation von strukturellen und spektroskopischen Daten.

Für Strukturen im Bereich von einigen Nanometern ist das STM das geeignete Instrument. Allerdings liefert es nur bei ausreichend vielen Stichproben statistisch verlässliche Aussagen. Der hohe experimentelle Aufwand verhindert oftmals einen Einsatz mit wissenschaftlicher Genauigkeit, insbesondere wenn es lediglich um die Überprüfung einer Probenoberfläche geht. Für den Bereich ab etwa $0.5\mu\text{m}$ kommen nur elektronenoptische Instrumente wie das Elektronenmikroskop, LEEM oder Rastermikroskope mit sehr großem Bildbereich (AFM und STM) in Betracht. Messungen dieser Bildgröße haben den Vorteil, dass sie bereits mit kleinerem Aufwand einen guten Eindruck der Morphologie vermitteln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine von der Kristallrichtung abhängige Degradation der Probenoberfläche auf Mikrometerskala beobachtet. Sie entsteht durch ein Verbleiben von Rekonstruktionen auch nach dem Reinigen der Probe durch Sputtern. Diese Aufrauung verstärkt sich mit jedem durchlaufenen Präparationszyklus. Die auf der Skala einiger hundert Nanometer stattfindende Facettierung führt dabei sukzessive zu einer Änderung der Morphologie auf Mikrometerskala, welche qualitativ die Richtungsabhängigkeit der Adsorptionsenergie von PTCDA widerspiegelt. Die mesoskopischen Rekonstruktionen unterliegen also einer starken kinetischen Limitierung, wobei vermutlich Verunreinigungen eine wichtige Rolle spielen.

Abbildung 5.11 zeigt mehrere AFM-Messungen an einer mit 0.8ML PTCDA bedeckten, bei 500K getemperten (775)-Oberfläche. Die Messungen sind zwecks Kontraststeigerung in Zeilenrichtung differenziert. Abbildung 5.11(e) zeigt zusätzlich die Höheninformation. Die in Abbildung 5.11(d) angegebenen Richtungen gelten für alle Messungen. Ein Vergleich von Abbildung 5.11(a) mit der sauberen Oberfläche (nicht gezeigt) auf der Skala von einigen dutzend Mikrometern zeigt, dass der Betrag der Korrugation nicht wesentlich von der Existenz der aktuellen Facettierung abhängt. Somit führt die Rekonstruktion während eines Präparationszyklus nicht zu der beobachteten massiven Aufrauung der Oberfläche. Die Höhenunterschiede von einigen hundert nm führen zu einer optisch matten Erscheinung.

Auf einer exakt (775)-orientierten Oberfläche sollte die Bildung von gekinkten Facettenflächen nicht erfolgen, da Facettentypen mit kinkfreien Stufenkanten wie z.B. (221) und (331) mit der passenden Stufenrichtung existieren. Dennoch bilden sie sich, was leicht durch ein Abweichen der lokalen Orientierung von der globalen Durchschnitts-

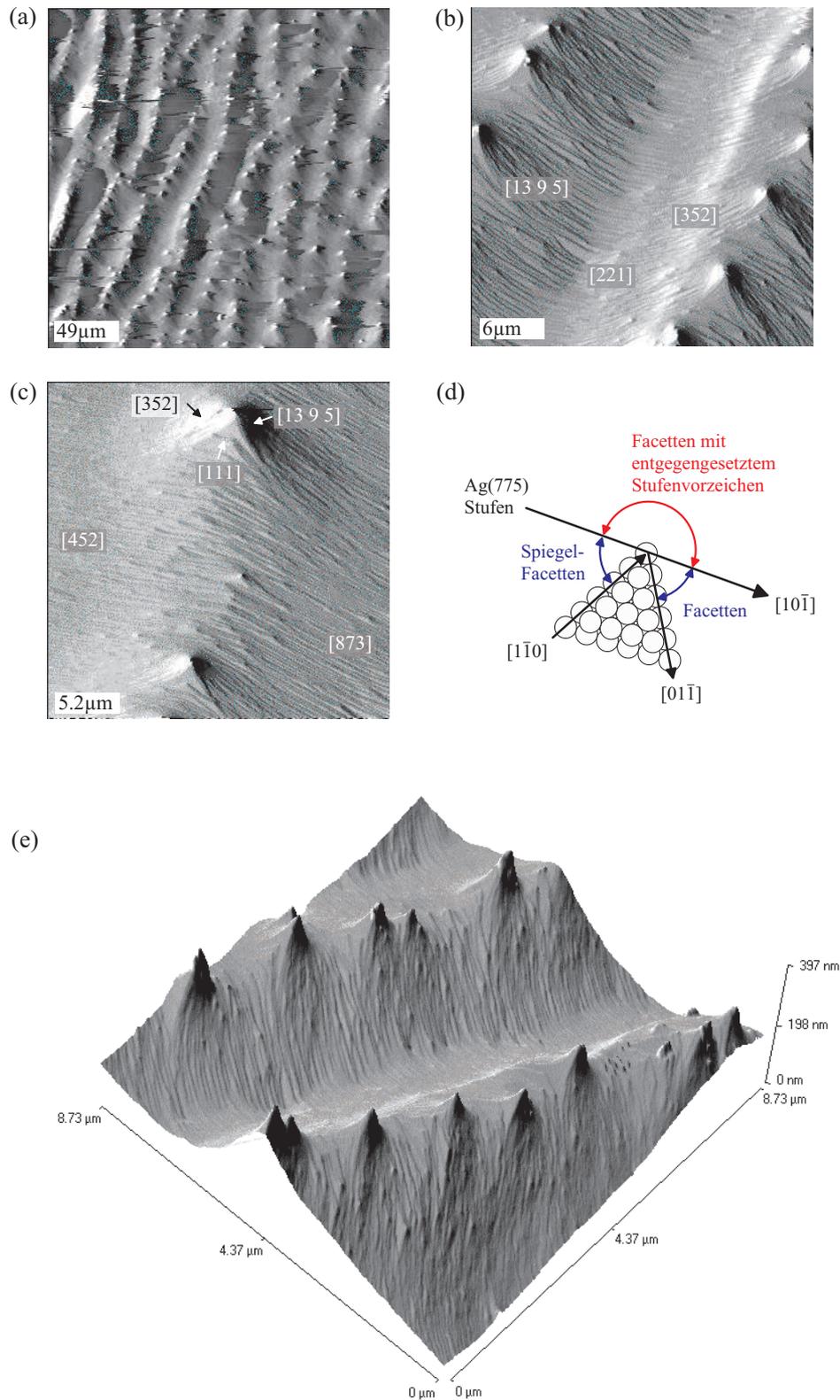


Abbildung 5.11: AFM-Messungen an der facettierten $(775)_{rau}$ -Oberfläche bei einer Bedeckung von $\theta=0.8$ ML. Die Orientierung der Aufnahmen entspricht den Angaben in Schemazeichnung (d).

richtung erklärt werden kann. Eine Abschätzung der lokalen Fehlorientierung der sauberen $\text{Ag}(775)_{\text{rau}}$ Oberfläche liefert einen Wert von $\pm 5^\circ$ für beide Polarwinkelkoordinaten. Es muss jedoch betont werden, dass die Variation im Azimutwinkel φ keine ausreichende Erklärung für das Auftreten von Facetten wie (13 9 5) bei $\varphi=30^\circ$ darstellt. Deren Bildung ist vielmehr eine Folge einer lokalen Kinkenbündelung.

Es gibt Merkmale der Oberfläche, welche erst nach der Facettierung mittels AFM-Messungen festgestellt werden können. STM-Messungen sind hier unterlegen, da sie einen zu kleinen Bildbereich zeigen. Abbildung 5.11 zeigt vier AFM-Messungen der $(775)_{\text{rau}}$ -Oberfläche bedeckt mit 0.8ML PTCDA. Die Oberfläche ist facettiert, die zugehörige LEED-Messung entspricht weitgehend der Abbildung 5.1(a). Die in Abbildung 5.11(d) angegebenen Orientierungen gelten für alle AFM-Messungen. Abbildung 5.11(a) zeigt die stark korrugierte Oberfläche auf einer Größenskala von $49 \mu\text{m}$. Auffällig ist die Anordnung von "spitzen" Erhebungen. Sie sind vermutlich auf kleine Kohlenstoff-Ansammlungen zurückzuführen, welche stufenbündelnd wirken. Diese Pinning-Zentren sind überwiegend senkrecht zur Stufenrichtung des (775)-Kristalls in Reihen angeordnet und durch talartige Bereiche der Oberfläche parallel zur Stufenrichtung voneinander getrennt. Abbildung 5.11(b) und (e) zeigen eines dieser "Täler" in AFM-Messungen der Größe 6.0 bzw. $8.7 \mu\text{m}$. Die Facetten kleiden das etwa 300nm tiefe "Tal" aus. In der "Talsole" kommen Domänen kinkenfreier Facettentypen und an den "Berghängen" gekinkte Facettentypen vor. An gegenüberliegenden "Hängen" liegen Facetten und deren Spiegelfacetten. Diese Symmetrie in der Facettierung ist nicht exakt gegeben. So dominiert in Abbildung 5.11(b) die Facette (13 9 5) den rechten, die Facette (352) (Spiegelfacette zu (532)) den linken "Berghang". Der durch (221)-Facetten rekonstruierte Bereich liegt demnach nicht exakt in der "Talsohle".

Die bevorzugte Facettierung in Richtung der stark gekinkten Flächen lässt die (775)-Oberfläche sogar auf der Skala von einigen μm instabil werden. Da die saubere (775)-Oberfläche ähnlich rau ist, werden wahrscheinlich die durch Facettieren erzeugten Kinken nicht vollständig durch Sputtern und Ausheilen wieder vernichtet. Somit verstärkt sich die Korrugation mit jedem Präparationzyklus. Zusätzlich ist denkbar, dass die präferentielle Adsorption die Effektivität des Materialabtrages beim Sputtern beeinflusst. Wurde z.B. eine dicke PTCDA-Schicht durch Sputtern zerstört, können kleine Kohlenstoff-Körner entstehen, welche das Ag gegenüber dem Sputterprozess abschatten und in diesem Fall hauptsächlich die "Täler" erodieren lassen. Letzteres erklärt die enorm grosse Taltiefe von 300nm . Die leichte Asymmetrie der "Täler" kann durch Sputtern verursacht sein - tatsächlich wurde vielfach unter einem Winkel von 45° aus entsprechender Richtung gesputtert.

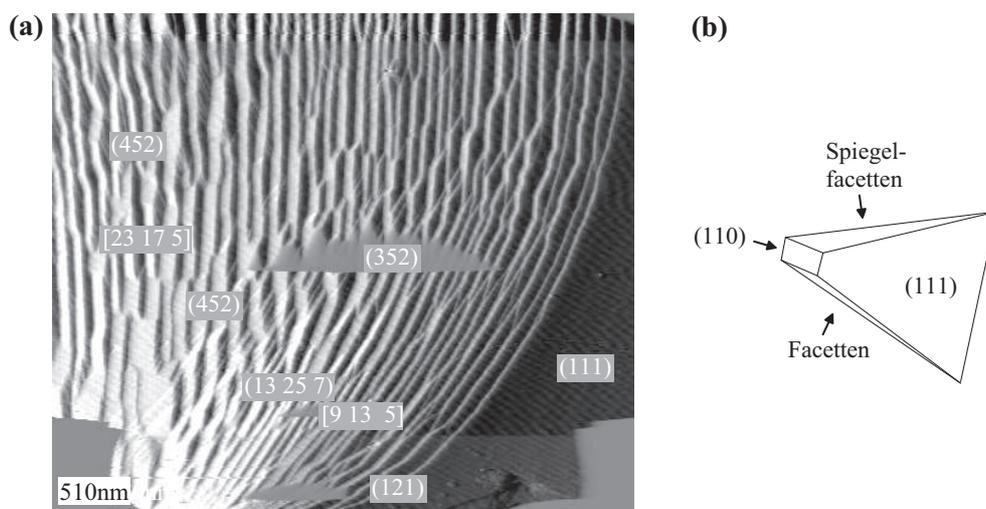


Abbildung 5.12: (a) STM-Messung der Seitenlänge 510nm in der Umgebung einer großen (111)-Terrasse auf der $(775)_{rau}$ -Oberfläche. Die Skizze in (b) zeigt die Morphologie der Stelle in einem Größenbereich von etwa $1\mu\text{m}$. Sie entspricht einer dreiseitigen Pyramide, wie sie z.B. in der AFM-Messung (Abbildung 5.11(c)) zu sehen sind.

Abbildung 5.11(c) zeigt den Bereich der "Bergrücken". Betrachtet man die Umgebung einer der "spitzen" Erhebungen auf einer Längeskala von etwa $0,5\mu\text{m}$ näher, so stoßen dort eine sehr grosse (111)-Terrasse und zwei stark gestufte und gekinkte Flächen aufeinander (siehe ebenfalls schematische Darstellung neben Abbildung 5.12(b)). Zusammen bilden diese drei Flächen näherungsweise eine dreiseitige Pyramide, welche aus der (111) und zwei um etwa $\vartheta=20^\circ$ geneigten Flächen mit Azimutwinkeln von etwa $\varphi=\pm 60^\circ$ besteht. Damit sollte die Oberfläche alle Facettentypen zeigen, welche mit dem Stufenvorzeichen der (775)-Oberfläche vereinbar sind (dies bestätigt die Ergebnisse der LEED-Messungen, wie weiter oben beschrieben). Die grosse (111)-Terrasse ist annähernd durch Stufenkanten der Richtungen $[01\bar{1}]$ und $[1\bar{1}0]$ begrenzt (siehe skizzenhafte Darstellung in 5.11(d)).

Abbildung 5.12(a) zeigt eine STM-Messung der Seitenlänge 510nm in der direkten Umgebung der oben beschriebenen pyramidalen Auswachsung.

(Die STM-Messung enthält Artefakte, wie z.B. der einem Einschnitt ähnlich sehende Bereich in der Mitte der Messung. Diese sind durch ein Überschreiten des maximalen Regelhubs des verwendeten STM während der Messung zustande gekommen. Der Regelhub ist kleiner als der maximale Hub. Es besteht jedoch die Möglichkeit, während der Messung manuell die Spitze um maximal 200nm zurückzuziehen. Messung 5.12(a)

besteht somit aus mehreren Teilbereichen. Die Darstellung der Höhendaten als längs der Zeilen differenzierte Rohdaten unterdrückt die Artefakte der damit verbundenen Höhengsprünge. Die Facetten können mit dem Wissen der Facettierung des gesamten Silberkristalls gemäß Abbildung 5.3 identifiziert werden).

Abbildung 5.12(b) zeigt schematisch die aus AFM-Messungen abgeleitete Morphologie auf einer größeren Längenskala: eine große (111) Terrasse bildet zusammen mit zwei facettenbelegten Flächen eine dreiseitige Pyramide. An der Schnittfläche der Facettenflächen bildet sich eine (110)-Fläche. Die im Azimut φ mehr als $\pm 40.9^\circ$ gedrehten Facetten, wie z.B. die (121) (Spiegelfacetten zu (211)) sind auf der $(775)_{rau}$ -Oberfläche offenbar zu selten, um in LEED-Messungen erkennbar zu sein. Die (110)-Facette wurde in STM-Messungen nicht gefunden, jedoch ist die Oberfläche an der Schnittkante der Facetten-Domänen mit den Spiegelfacetten-Domänen besonders steil ($\vartheta = 35 \pm 5^\circ$ gemäß AFM-Messung 5.11(c)). Die Skizze in Abbildung 5.12(b) zeigt diese Stelle, welche mit der Orientierung der (110)-Fläche vereinbar ist. Es kann dort eine große, bedeckte (110)-Fläche existieren, welche die bekannte (110) PTCDA-Überstruktur besitzt. Sie ist damit wahrscheinlich nicht durch kleine (111)-Terrassen unterbrochen, wie die übrigen Facettentypen.

Wegen der großen Korrugation der $(775)_{rau}$ -Oberfläche sieht die Oberfläche auch zwischen den oben beschriebenen Pyramiden inhomogen aus. Aufgrund der Variation der lokalen Orientierung ist eine systematische Untersuchung der Oberfläche mittels STM-Messungen in Abhängigkeit von mehreren Präparationsparametern, wie Bedeckung und Temperatur sehr zeitaufwendig, da die einzelnen Facettentypen u.U. nicht bei jeder Präparation auffindbar sind. Es gelang eine Überstrukturanalyse aller Facettentypen (mit Ausnahme der sehr steilen (110) und (320) Facetten), welche in Abschnitt 6.2 gezeigt wird. Die Aussagen über Facettengrößen als Funktion der Bedeckung und Temperatur sind qualitativ mit den Ergebnissen der (10 8 7)-Facettierung vergleichbar.

Die Abbildung 5.13 zeigt Messungen, welche nahe der "Talsohle" entsprechend Abbildung 5.11(e) erhalten wurden und demnach Facetten mit einer im Vergleich zu der Stelle in Abbildung 5.12 kleineren Abweichung im Azimut von der (775) -Stufenrichtung aufzeigen. Es bilden sich etwa $1\mu\text{m}$ große Bereiche aus, in denen jeweils ein Facettentyp dominiert. Die Stereogramme geben die Polarkoordinaten der in den Messungen vorkommenden Facetten an. Die Abbildungen 5.13(a) und (b) zeigen eine nahezu komplett bedeckte Oberfläche, welche bei 500K getempert wurde.

Die Oberfläche in Abbildung 5.13(a) der Größe 280nm zerfällt in zwei Teilbereiche. Die obere Bildhälfte ist durch die sehr kleinen (221)-Facetten rekonstruiert, welche

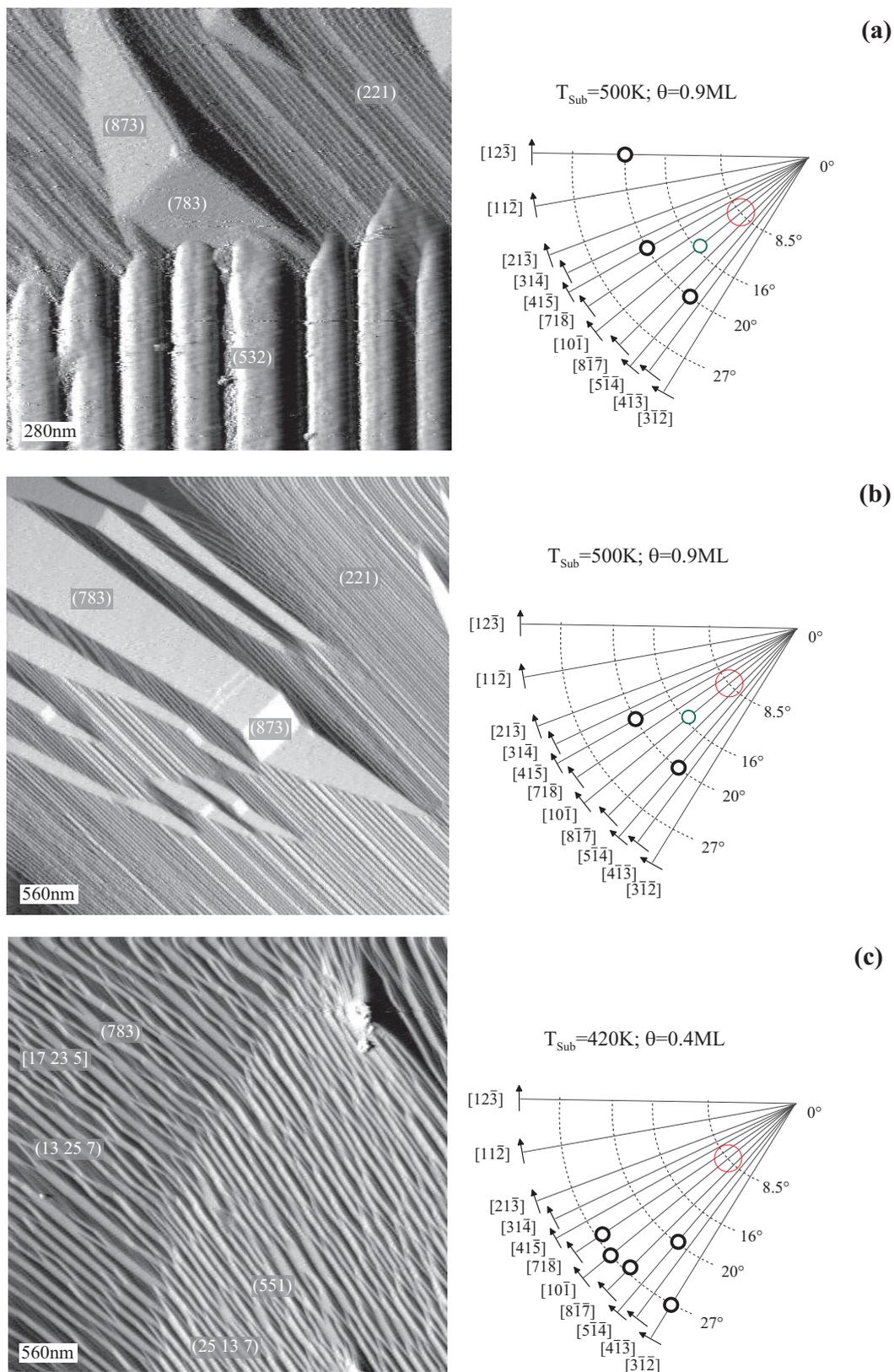


Abbildung 5.13: STM-Messungen auf der $(775)_{\text{rau}}$ -Oberfläche an Stellen unterschiedlicher lokaler Orientierung. Bestimmte, der lokalen Stufenrichtung nahe kommende Facettentypen dominieren Bereiche von etwa $1\mu\text{m}$ Größe.

ausschließlich im Fall einer (lokalen) Monolagenbedeckung auftreten und die (775)-Stufenrichtung beibehalten. Sie sind die für eine ideale (775)-Oberfläche typische Rekonstruktion bei $\theta=1\text{ML}$. In der unteren Bildhälfte sind die deutlich größeren (532)-Facetten zu finden. Sie dominieren an dieser Stelle den "Berghang" (vgl. Abbildung 5.11(c), (e)). Man beachte, dass es eine relativ scharfe Grenze zwischen diesen beiden Bereichen gibt. In der Mitte der Abbildung zeigt sich eine dreiseitige Pyramide, gebildet aus einer (111)-Terrasse, einer bedeckten (873)-Facette und deren Spiegelfacette (783). Im Gegensatz zu den viel größeren pyramidenförmigen Erhebungen in Abbildung 5.11(e) ist diese Erhebung während eines Präparationsvorganges entstanden und wird durch Einzelfacetten, also ebene exakt definierte Kristallflächen gebildet. Sie demonstriert ebenfalls eindrucksvoll die Tendenz der (775)-Oberfläche, in (111)-Terrassen und zwei stark gekinkte und stark gestufte Oberflächen zu zerfallen. Allerdings ist diese Morphologie eine Ausnahme, im Regelfall sind die Facetten streifenförmig und treffen in einem flacheren Winkel aufeinander. Dies ändert aber nichts an der Aussage der generell beobachteten Instabilität von Flächen mit Stufenrichtung [10 $\bar{1}$].

Abbildung 5.13(b) zeigt bei $\theta=0.9\text{ML}$ eine STM-Messung der Größe 560nm, welche von den sehr schmalen (221)-Facetten dominiert wird. Eine (221)-Facette besitzt lediglich eine Breite von 5 bis 10nm. Die Facetten (873) bzw. (783) werden mit einer Breite von bis zu 100nm dagegen sehr viel größer.

Präpariert man die Oberfläche bei einer Bedeckung von $\theta=0.4\text{ML}$, so bleiben die (111)-Terrassen noch unbedeckt (Abbildung 5.13(c)). Eine relativ geringe Temperatur von 420K bewirkt die Ausbildung von steilen Facettentypen wie (551), (41 37 9), (23 17 5) und deren Spiegelfacetten (siehe auch Abbildung 5.8). In der Messung haben diese Facetten Breiten von 5 bis 15nm. Auch hier ist eine relativ scharfe Grenze zwischen zwei durch verschiedene Facetten dominierte Bereiche zu erkennen. Oben links herrscht die (17 23 5), unten rechts die (551)-Facette vor. Somit zerfällt eine vor der Facettierung leicht gekrümmte Oberfläche entlang der langen Richtung der Facetten in zwei annähernd ebene Facettendomänen. Diese Facettendomänen besitzen offenbar für sich eine gewisse Steifheit im Vergleich zu der unfacettierten Fläche. Dies ist ein Indiz dafür, dass es eine Wechselwirkung zwischen den Facetten gibt (siehe Kapitel 7).

Im Gegensatz zu der (775)-Oberfläche blieb die Korrugation der (10 8 7)-Oberfläche auch nach etwa 20 Präparationszyklen gering. Abbildung 5.14 zeigt AFM-Messungen an der mit $\theta=0.4\text{ML}$ PTCDA bedeckten und bei 550K rekonstruierten Oberfläche. Auch hier wurden alle Abbildungen bis auf 5.14(b) in Zeilenrichtung differenziert. Die Abbildung 5.14(c) enthält zusätzlich die Höheninformation. Abbildung 5.14(a) der Bildgröße 10 μm

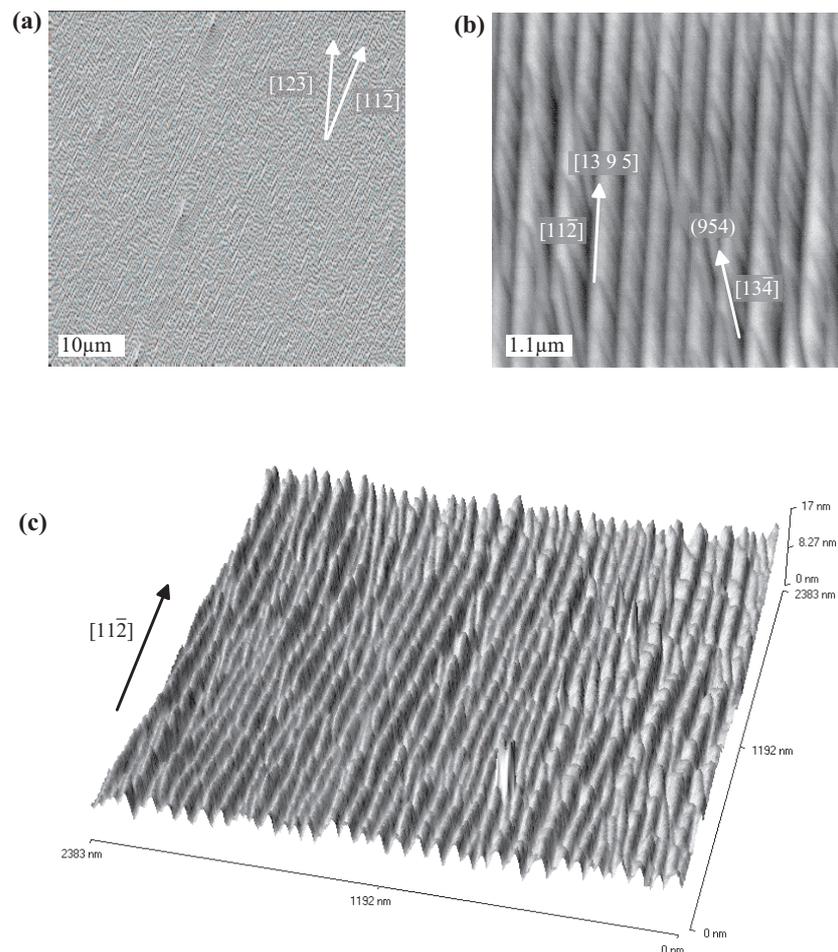


Abbildung 5.14: AFM-Messungen auf der bei 550K und bei einer Bedeckung von $\theta=0.4\text{ML}$ facettierten (10 8 7)-Oberfläche. Die lokale Orientierung entspricht auf nahezu der gesamten Oberfläche sehr gut der Durchschnittsorientierung. Die (13 9 5) Facette dominiert das Aussehen der Oberfläche bei einer Ortsauflösung von etwa 20nm.

zeigt ein einheitliches Facettenmuster. Es treten wenige Störungen auf, welche jedoch nur einen kleinen Teil der Gesamtfläche betreffen. 5.14(b) zeigt ein regelmäßiges Streifenmuster, gebildet durch (13 9 5) und (954)-Facetten. Aus Abbildung 5.14(c) der Bildgröße $2.4 \mu\text{m}$ geht die geringe Korrugation der Oberfläche auf μm -Skala hervor. Eine genaue Auswertung ist jedoch wegen der Verzeichnung des verwendeten AFM nicht möglich. Sie bestimmt maßgeblich die auf dieser Skala gemessenen Höhenunterschiede von etwa 5nm. Die (13 9 5)-Facetten selbst besitzen dagegen Höhen von etwa 10nm. Damit ist die Abweichung von der durch den Anschnitt vorgegebenen Orientierung auf einem Großteil der Oberfläche vernachlässigbar und die STM-Messungen zeigen in fast allen Fällen eine repräsentative Oberfläche. Die bedeckungsabhängige Rekonstruktion, wie sie in Abbildung 5.9 gezeigt wird, entspricht damit dem repräsentativen Verhalten der (10 8 7)-Oberfläche.

Auf der (10 8 7)-Oberfläche kommen vereinzelt Störungen vor, an denen große (111)-Terrassen entstehen. Die AFM-Messungen in Abbildung 5.15 zeigen eine solche Stelle bei zwei verschiedenen Bedeckungen. Für ungestörte Bereiche stützt Abbildung 5.15(a) die STM-Ergebnisse. Man erkennt die spontan entstandenen (25 13 7)-Facetten, an denen wiederum die (13 9 5)-Facetten nukleieren. In der Nähe der Störung ist die Nukleationswahrscheinlichkeit wegen der größeren Stufendichte erhöht, und es zeigt sich schon bei kleiner Bedeckung eine nahezu vollständige Facettierung. Man beachte, dass hierzu die Diffusionslänge der Moleküle mindestens mehrere μm betragen muss. Mit Hilfe von STM-Messungen konnten auch diese Facetten als (13 9 5) und als (25 13 7) identifiziert werden. Die (532)-Facetten sind nicht zu finden, sie erscheinen bei dieser Bedeckung lediglich selten in STM-Messungen.

Abbildung 5.15(b) zeigt eine ähnliche Stelle bei $\theta=0.4\text{ML}$ und vollständiger Facettierung. Die direkte Umgebung der Störung verändert sich nicht mit steigender Bedeckung. Die verbleibende Oberfläche rekonstruiert gemäß den Messungen der Abbildung 5.14 auf der idealen (10 8 7)-Fläche.

Zusammenfassend erweist sich damit die (10 8 7)-Fläche im Gegensatz zu der (775)-Oberfläche als weitgehend resistent gegenüber einer Degradation der Oberfläche.

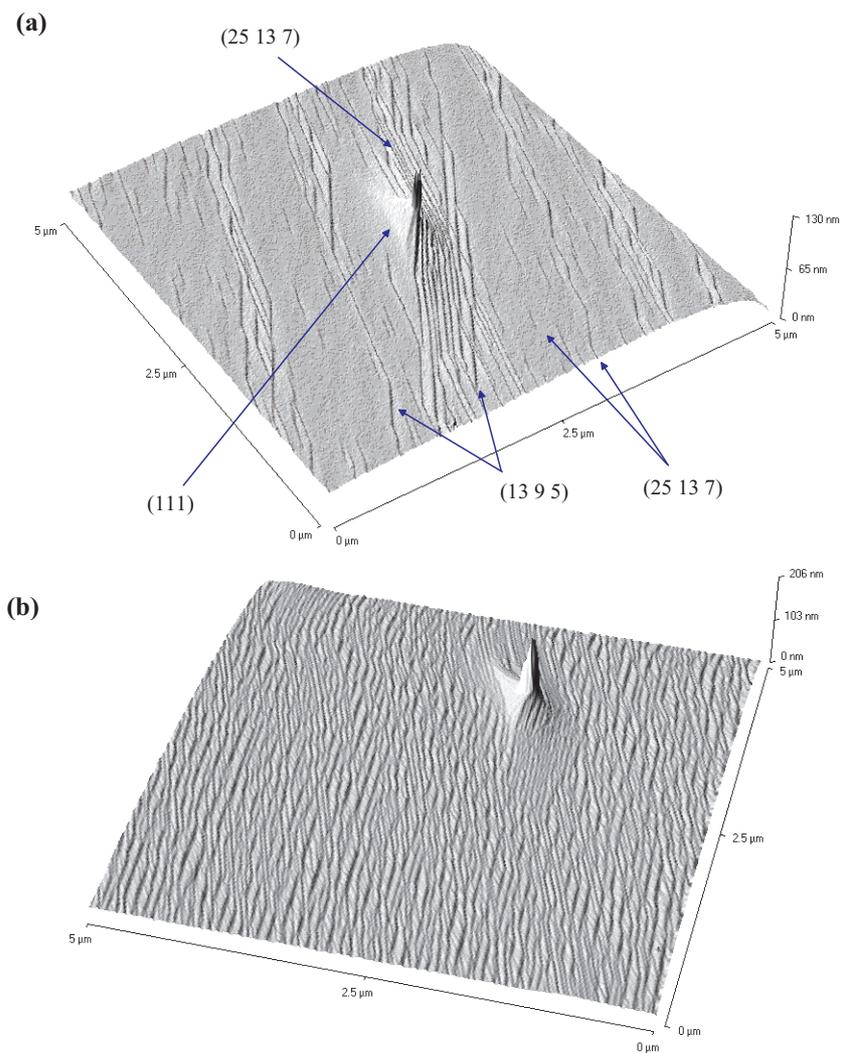


Abbildung 5.15: AFM-Messungen auf der bei 550K facettierten (10 8 7)-Oberfläche bei zwei verschiedenen Bedeckungen in der Umgebung einer Störung. (a) zeigt das Nukleieren von Facetten bei $\theta=0.1\text{ML}$ und (b) die bei einer Bedeckung von $\theta=0.4\text{ML}$ vollständig facettierte Oberfläche. Die Facette (25 13 7) kommt bevorzugt in der Nähe der Störung vor.

5.4 Facettierung als adsorbatinduzierte Orientierungsphasenseparation

In Abschnitt 5.1 wurde die Gesamtheit aller auf den untersuchten Kristalloberflächen auftretenden Facettenflächen gezeigt. Sie entsprechen einem großen Teil aller durch PTCDA stabilisierten Flächen auf dem gesamten Ag-Kristall. Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt wurde, ist die Morphologie im Gleichgewicht (ECS) eindeutig verknüpfbar mit der freien Energie als Funktion der Richtung $F(\vartheta, \varphi)$. Mit Hilfe der Wulff-Konstruktion lässt sich die Morphologie der Gleichgewichtskristallform (ECS) aus der Richtungsabhängigkeit der freien Energie ermitteln. Sie entspricht dem Minimum der gesamten freien Energie der Oberfläche unter der Nebenbedingung konstanten Volumens, d.h. die Form unterliegt keinerlei sonstigen Nebenbedingungen. Dies trifft in dem vorliegenden Fall einer durch Anschnitt erzeugten Oberfläche nicht zu. Die Nebenbedingung der konstanten Durchschnittsorientierung führt zu weiter unten diskutierten Einschränkungen der Rekonstruktion. Deswegen ist die Aussage der Experimente bezüglich der Reihenfolge der Oberflächenspannungen der Facettenflächen lediglich qualitativ. Zusätzlich kommt es offensichtlich zu einer Auswahl der Flächen in Abhängigkeit von der Molekülgröße und der durch das PTCDA bevorzugten Überstruktur. Diese Selektion erschwert eine Interpretation in dem einfachen Bild der Oberflächenthermodynamik. Die durch die anisotropen Wechselwirkungen in der Überstruktur des Adsorbates entstehenden Effekte werden im folgenden Kapitel diskutiert, können jedoch in der hier angewendeten Beschreibung im Rahmen der in Abschnitt 5.4 behandelten Beschreibung nicht berücksichtigt werden.

Obwohl der großflächig ebene Anschnitt im vorliegenden Fall eine freie Variation der Form des Kristalls behindern, kann durch die Ergebnisse des vorliegenden Kapitels ein angenähertes Bild der ECS eines mit einer geordneten PTCDA-Überstruktur bedeckten Ag-Kristalls erhalten werden. Die Temperexperimente in 5.2 zeigen eine klar bevorzugte Ausbildung von Facetten mit Stufenkanten hoher Kinkendichte. Die Nukleation von ausschließlich steilen ($\vartheta \approx 27^\circ$) und sehr steilen ($\vartheta \approx 35^\circ$) Facetten bei kleiner Bedeckung lässt auf eine Bevorzugung von Flächen annähernd maximaler Stufendichte schließen. Demnach sollte die hypothetische ECS eines bedeckten Ag-Kristalls durch Flächen wie (320) und (25 13 7) maßgeblich bestimmt sein. Falls die Energieunterschiede der einzelnen Facettenflächen eher gering sind, tauchen zusätzlich die übrigen Facettenflächen und schließlich noch Flächen wie (100) und (111) auf, da im Falle eines sphärischen Ag-Kristalles die Gesamtoberfläche "geschlossen" sein muss.

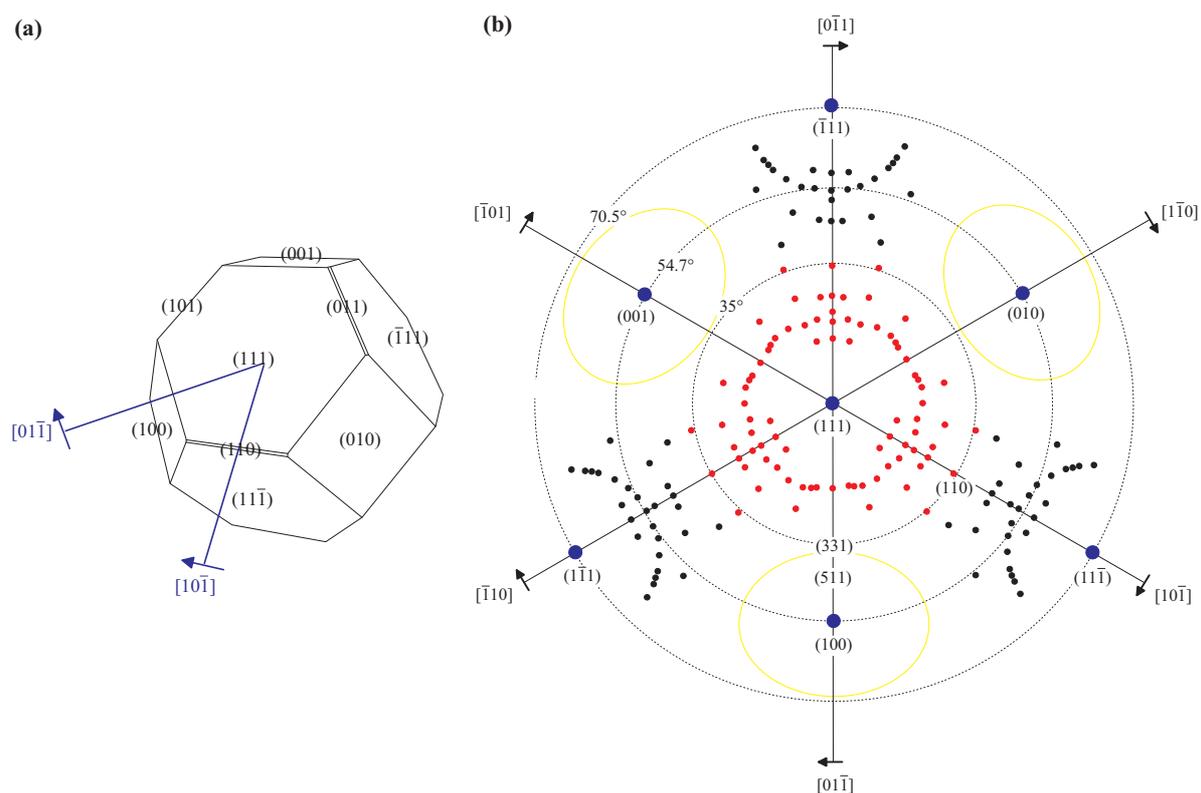


Abbildung 5.16: Vergleich der Facettenflächen (Flächen der bedeckten ECS) mit den Flächen der nach Frenken et al. berechneten ECS von unbedecktem Silber. (a) zeigt die ECS von unbedecktem Ag bei $T=0\text{K}$ [35], die auftretenden Flächen sind in der stereographischen Projektion (b) als große Punkte eingezeichnet. Kleine Punkte stehen für PTCDA-induzierte Facettenflächen. Sie entstehen in Richtung der verbotenen Flächen der ECS des unbedeckten Silbers. Über gestufte (100)-Flächen (mit großen Ellipsen markierte Bereiche) liegen keine Messergebnisse vor.

Leitet man die Richtungsabhängigkeit der freien Energie eines Silberkristalls aus einem einfachen Oberflächenkoordinationskonzept (siehe Abschnitt 3.5) ab, so ergeben die Flächen (111) und (100) die größte Koordination. Die Zahl der nächsten Nachbarn der Oberflächenatome beträgt bei diesen Flächen 9 und 8. Sie besitzen demnach die geringste freie Energie. Genauere Untersuchungen ergeben für die Oberflächenspannung der (100)-Fläche einen um etwa 10 Prozent größeren Wert als für die (111)-Fläche [35–37]. Flächen wie (110) und (311) besitzen eine abermals um 1 bis 2 Prozent erhöhte freie Energie. Das Wissen über die Energien aller Flächen ermöglicht mit Hilfe der Wulff-Konstruktion (siehe Abschnitt 3.3) eine Aussage über die zu erwartende Gleichgewichtskristallform (ECS). Abbildung 5.16(a) zeigt eine von Frenken et al. für $T=0\text{K}$ berechnete ECS von Ag [35]. Sie wird überwiegend von $\{111\}$ und $\{100\}$ -Flächen bestimmt, es taucht lediglich ein kleiner Anteil an $\{110\}$ -Flächen zusätzlich auf.

Die in Abbildung 5.16(a) eingezeichneten Richtungen in der (111)-Ebene (siehe Pfeile) stimmen mit den Stufenkantenrichtungen in den bisher gezeigten Stereogrammen (siehe z.B. Abbildung 5.5) überein und stellen somit den Bezug zu den bisher gezeigten Daten der vorliegenden Arbeit her. In Abbildung 5.16(b) sind alle Flächenpole der Flächen der ECS entsprechend Abbildung 5.16(a) (große Punkte) und die der PTCDA-induzierten Facettenflächen (kleine Punkte) der oberen Halbebene in einem Stereogramm eingezeichnet. Die ECS-Flächen $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$ und $(\bar{1}11)$ des sauberen Ag liegen bei einem Polarwinkel von $\vartheta=70.53^\circ$. Die Flächen (100), (010) und (001) liegen bei $\vartheta=54.74^\circ$. Auf eine Darstellung der Flächenpole von Flächen der unteren Halbebene wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Um alle Facettenflächen der oberen Halbebene abzubilden, wurden zunächst die Flächenpole im stereographischen Dreieck gemäß Abbildung 5.5 eingezeichnet und um deren Spiegelfacetten ergänzt. Sie decken nun einen Azimutwinkelbereich von 120° und einen Polarwinkelbereich von $0 \leq \vartheta \leq 35.26^\circ$ ab. Anschließend wurden sämtliche Rotationsdomänen um die [111]-Richtung ergänzt. In gleicher Weise sind die Facettenflächen um die übrigen $\{111\}$ -Flächen angeordnet. Das Muster dieser Facetten ist allerdings in Folge der Darstellung verzerrt abgebildet.

In den Richtungen der beiden Stufentypen ergaben die Messungen der vorliegenden Arbeit Daten, welche unterschiedlich vollständig im Hinblick auf den gesamten Ag-Kristall sind. Betrachtet man z.B. die Facettenflächen der (111)-Vizinalen mit Stufenrichtung $[10\bar{1}]$ mit steigendem Polarwinkel ϑ , so erreicht man die höchste Stufendichte mit der (110)-Fläche bei $\vartheta=35.26^\circ$. Sie kann als gestufte (111) oder gestufte $(11\bar{1})$ -Fläche interpretiert werden und besitzt eine Spiegelebene senkrecht zur Oberfläche entlang der Stufen (oder Ag Atom-Reihen). Bei noch größerem Polarwinkel werden die Stufenkan-

tenflächen der (111)-Vizinalen zu den Terrassenflächen der $(11\bar{1})$ -Vizinalen, und alle Facettenflächen erscheinen noch einmal als gespiegelte Flächen. Somit sind in den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit alle Facetten von (111)-Vizinalflächen mit beliebiger Stufenrichtung erfasst.

Verfolgt man dagegen die Flächen des zweiten Stufentyps (Stufenrichtung $[01\bar{1}]$) mit wachsendem Polarwinkel ϑ , so findet sich bei $\vartheta=19.5^\circ$ die (211)-Facette. Bei $\vartheta=29.5^\circ$ erreicht man die (311)-Fläche, welche als gestufte (111) oder als gestufte (100)-Fläche interpretiert werden kann. Die (311)-Oberfläche besitzt jedoch keine Spiegelebene parallel zur Stufenrichtung, weshalb die Facetten der gestuften (111)-Flächen sich bei größerem Polarwinkel nicht wiederholen. Stattdessen folgen gestufte (100)-Flächen wie die (511), (711), (911) usw., welche mit wachsender Nähe zur (100)-Fläche im Polarwinkel immer dichter aufeinander folgen (steigender Terrassenabstand der (100)-Vizinalen). In diesem, in Abbildung 5.16(b) strichliniert markierten Richtungsbereich, liefert die vorliegende Arbeit keine Ergebnisse.

Es ist möglich, dass in Analogie zu den gestuften (111)-Flächen ein Bereich um die $[100]$ -Richtung unfacettiert bleibt und erst ab einer Terrassenweite von weniger als der Molekülgröße Facettierung möglich ist. Somit wäre z.B. die (511)-Fläche mit einer Terrassenweite von 7.60\AA eine mögliche Facettenfläche. Allerdings könnte die Beweglichkeit aufgrund der höheren freien Energie eingeschränkt und das Nukleationsverhalten der Adsicht verändert sein, da die Adsorptionsenergie auf (100) im Vergleich zur (111)-Fläche erhöht ist (siehe Phänomen der kritische Inselgröße weiter unten). Deshalb könnte eine Facettierung einer gestuften (100)-Fläche ausbleiben. Zudem ist, folgt man den berechneten Werten der oben genannten Literatur, der Unterschied der Reaktivität der (100)-Fläche und der Stufen klein. Die treibende Kraft für eine Facettierung ist demnach gering. Wird die (100)-Fläche gegenüber ihren Stufen bevorzugt bedeckt (ist also eine "Facettenfläche"), so entstehen keine weiteren stabilisierten Flächen.

Die Darstellung in Abbildung 5.16(b) erlaubt einen Vergleich der ECS von sauberem Silber mit der Lage der durch PTCDA induzierten Facettenflächen. Lässt man die soeben erwähnten kinetischen Limitierungen bei einer Facettierung der (100)-Vizinalen außer acht, so zeigt sich, dass die Facettenflächen in den Richtungen der verbotenen Flächen der ECS des sauberen Silberkristalls entstehen. Damit ergibt sich eine vereinfachte Interpretation der Richtungsabhängigkeit der PTCDA-Adsorption. Vernachlässigt man die Auswahl ganz bestimmter Flächen durch die molekulare Überstruktur und die platzspezifische Anbindung von Einzelmolekülen, so erfolgt die Adsorption in den Richtungen der höchsten freien Energie des (hypothetischen) Silberkristalls bei $T=0$. Die Oberfläche zerfällt bei etwa halber Bedeckung in unbedeckte (111)-Terrassen, welche eine ho-

he Koordination der Oberflächenatome besitzen und in die bedeckten Facettenflächen, in der die niedrig koordinierten Ag-Oberflächenatome eine Bindung zum PTCDA und damit eine höhere effektive Koordination eingehen.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, warum nicht beliebige andere Adsorbate ebenfalls eine Rekonstruktion einleiten. Betrachtet man die ECS von unbedecktem Silber, so sollte für Vizinale eine spontane Facettierung eintreten, d.h. eine gestufte (111)-Fläche sollte i.A. in eine (111), eine (100) und eine $(11\bar{1})$ -Fläche zerfallen. Dies wird im Experiment nicht beobachtet. Stattdessen sind bei Silber alle Richtungen gegenüber spontaner Facettierung stabil. Die ECS für $T > 0\text{K}$ ist für Ag demnach eher eine Kugel, im Gegensatz zu dem in Abbildung 5.16(a) für $T=0$ gezeigten stark anisotropen Kristall. In der Literatur werden verschiedene Mechanismen der Stabilisierung der gestuften Oberflächen von Metallen vorgeschlagen. Eine Ursache sind Relaxationen an der Oberfläche (siehe Abschnitt 7.3). So sollte die Stufenrepulsion aufgrund der im Vergleich zum Volumen geänderten Kräfte an der Oberfläche zusammen mit den elastischen Eigenschaften von Ag eine Stufenbündelung verhindern.

Die Besonderheit des Adsorbates PTCDA besteht nun in seiner stufenbündelnden Wirkung, d.h. die Stufenrepulsion wird über Distanzen entsprechend etwa der Größe des Moleküles kompensiert. Das einzelne Molekül nimmt also Zugkräfte auf und bewirkt in den Facetten eine lokale Verspannung des Silberteilsystems. Damit wird die Oberfläche des Ag dem Volumenkristall ähnlicher, ein Stabilisieren der Oberfläche durch die gleichmäßige Verteilung der Stufen wird rückgängig gemacht. Die freie Energie des Silberteilsystems steigt lokal an und lässt tendentiell die Richtungsabhängigkeit des unbedeckten, nicht-relaxierten Silbers zu Tage treten. Die "Energiekosten" für diesen Vorgang kommen aus der auf stark gestuften Flächen erhöhten Bindungsenergie des Moleküls. Somit erfolgt die Adsorption auf gestuften Flächen. Betrachtet man das Gesamtsystem ist, wegen der hohen Bindungsenergie der Moleküle, die freie Energie pro Flächeneinheit auf den Facetten besonders gering. Sie "bezahlt" die Kosten im Silberteilsystem.

Kleinere Adsorbate, welche die Relaxation von vizinalem Ag an der Oberfläche nicht vermindern können, führen nicht zu einer externen lateralen Verspannung, sondern lediglich zu einer Dekoration der Stufenkantenflächen. Sie ändern also nicht wesentlich den Beitrag der elastischen Energie an der gesamten der Oberfläche. Ist der Stufenabstand jedoch sehr klein, können auch atomare Adsorbate wie Sauerstoff zu Facettierungen führen. So adsorbiert O auf vicinalem Ag(110) selektiv auf der (110)-Fläche und erzeugt so eine Facettierung [70]. Die ebenfalls durch O induzierte "Missing Row" Rekonstruktion kann gleichermaßen als Mikrofacettierung in eine (111) und eine $(11\bar{1})$

Fläche interpretiert werden.

Bisher wurde der Fall der Nebenbedingung konstanten Volumens diskutiert. Er entspricht nicht dem Fall der durch Anschnitt festgelegten Oberfläche der vorliegenden Arbeit. Die Vorgabe der durchschnittlichen Orientierung erzeugt immer ein Gesamtsystem, welches über makroskopische Distanzen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Die gesamte freie Energie der unfacettierten Oberfläche ist für durchschnittliche Orientierungen entlang der verbotenen Richtungen der ECS hoch. Sie kann durch Facettierung lediglich im Rahmen der Nebenbedingung einer konstanten Durchschnittsorientierung minimiert werden. Die Oberfläche wird i.A. in Richtung niedrigerer Energie facettieren, jedoch nicht unbedingt in die Flächen der ECS. Je nach verwendetem Beschreibungsmodell treten dabei Energiekosten für eine Vergrößerung der Oberfläche auf oder nicht (siehe Abschnitt 3.3). Es kann entweder eine Vergrößerung des Betrages der Einhüllenden der Oberfläche oder eine im Mittel erhöhte Stufenrepulsion im TSK-Modell eintreten.

Zunächst soll das etwas anschaulichere Bild der richtungsabhängigen Oberflächenspannung der einhüllenden Oberflächen herangezogen werden, welches mit der Facettierungsbedingung nach Gleichung 3.13 korrespondiert und die Existenz von Stufen nicht vorsieht. Allerdings können aufgrund der Schwächen dieser Beschreibungsart nur Abschätzungen gemacht werden. Ist die Flächenzunahme kleiner als die Absenkung der freien Energie durch das Erzeugen von Flächen kleinerer Oberflächenspannung, so findet eine Facettierung statt. Man kann also aus der gemessenen Vergrößerung der einhüllenden Oberfläche eine untere Grenze für den Betrag der Verminderung der Oberflächenspannung auf der Facettenfläche bestimmen.

Im vorliegenden Fall sind Facette und Gegenfläche (111) nicht vorgegeben, sondern die Bedeckung limitiert den maximalen Flächenanteil der Facette. Abbildung 5.17(a) zeigt eine durch eine Facette mit einer Neigung von $\vartheta=27^\circ$ rekonstruierte Oberfläche. Es sei lediglich die Facette bedeckt. Die obere Skizze zeigt den Fall der vollständigen Bündelung aller Stufen zu einer Facette. Sie führt zu einem, sich aus der Facettenneigung und aus der Fehlorientierung der Startoberfläche von $\vartheta=8.5^\circ$ ergebenden, maximalen Facettenanteil von 33 Prozent (Bedeckung 0.33ML). Die Einhüllende der Oberfläche vergrößert sich bei der Facettierung, verglichen mit der Einhüllenden der gestuften Startfläche, um 2.45 Prozent. Bei kleineren Bedeckungen bleiben Stufen ungebündelt, und die Oberfläche rekonstruiert zu einer Facette und zu einem unbedecktem (111)-Vizinal mit einer Fehlorientierung von weniger als 8.5° . Die Gesamtflächenzunahme ist demnach kleiner als 2.45 Prozent. Berechnet man die Zunahme der Gesamtfläche bezogen auf die Start-

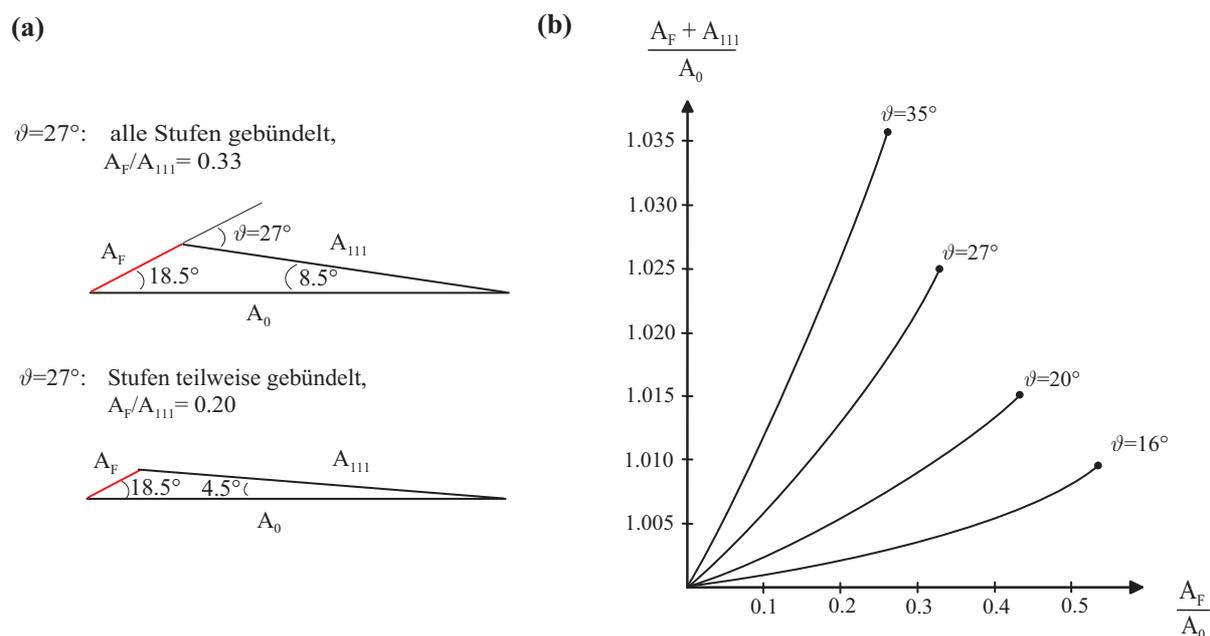


Abbildung 5.17: Vergrößerung der einhüllenden Oberfläche (keine Stufen) durch Facettierung. (a) Skizze einer vollständig und einer teilweise durch einen Facettentyp rekonstruierten Oberfläche. (b) Relative Oberflächenzunahme in Abhängigkeit vom Facettenflächenanteil für verschiedene Facettentypen.

fläche als Funktion des Facettenflächenanteils, so ergibt sich die in Abbildung 5.17(b) gezeigte Funktion, welche mit dem Parameter des Polarwinkels $\vartheta=27^\circ$ der Facette gekennzeichnet ist. Eine kleinere Facettenneigung ergibt einen langsameren Anstieg der Gesamtfläche mit der Bedeckung und einen größeren maximalen Anteil der Facettenfläche an der Gesamtoberfläche. So führt die Facette bei $\vartheta=16^\circ$, bei einem maximalen Facettenanteil von 54.3 Prozent, zu einer Oberflächenvergrößerung von lediglich 0.95 Prozent.

Den experimentellen Ergebnissen zufolge (siehe Abschnitt 5.2) rekonstruieren die 8.5° -Vizinaloberflächen vollständig zu Facetten der Neigung $\vartheta=20^\circ$, nicht jedoch vollständig zu steileren Facetten. Es ergibt sich also nach der Rekonstruktion eine Reduktion der mittleren Oberflächenspannung von mindestens 1.5 Prozent durch das "Benutzen" der Facettenfläche anstelle der Startfläche. Diese Energieabsenkung wird zu einem großen Teil auf der bedeckten Hälfte der Oberfläche "gewonnen", so dass die Adsorption die Oberflächenspannung um mehr als etwa 3 Prozent senkt. Diese Überlegungen sind nur zulässig, wenn alle Moleküle auf den Facetten adsorbieren können (Fall kleiner Bedeckung) und die Zahl der Moleküle in der ersten Lage konstant ist. Für größere Bedeckungen sind diese Überlegungen nicht brauchbar.

Bedeckungen nahe der Grenzbedeckung von etwa $\theta=0.4ML$ und größer führen zu kompletter Stufenbündelung. Es wird nun wichtig, wie viele Moleküle einen Adsorptionsplatz auf der Facettenfläche erhalten. Bei der Bedeckung von einer geschlossenen ML entscheidet die Dichte direkt über die Zahl der Moleküle in der ersten Lage. Demnach kann der Einfluss der "Packung" in der Überstruktur viel größer sein als der Einfluss der Unterschiede in der Gesamtfläche bei verschiedenen Facettentypen gemäß Abbildung 5.17(b). Somit wären für vollständige Belegung zuallererst die Details der Überstruktur entscheidend und nicht der Wert der Gesamtoberfläche. In Abschnitt 6.2 wird gezeigt, dass sich die Dichten der Überstrukturen um bis zu 58 Prozent unterscheiden. Alle gefundenen Monolagenstrukturen sind jedoch dicht gepackt. Die große Variation gilt lediglich beim Vergleich der Submonolagen-Facettentypen. Es zeigt sich in Abschnitt 6.4, dass das System im Falle geschlossener Bedeckung sogar die Phasengrenzen der Überstrukturen optimieren und so eine maximale Anzahl von Molekülen in der ersten Lage realisieren kann.

Für kleine Bedeckungen ($<0.4ML$), welche in jedem Fall Stufen ungebündelt lassen, kann dagegen jedes Molekül einen Adsorptionsplatz auf der Facettenfläche erlangen. Somit ist die Zahl der adsorbierbaren Moleküle vorgegeben und nicht die Adsorptionsfläche, wie im Fall großer Bedeckungen. Nun entscheidet alleine die Bindungsenergie,

die Phasengrenzenergie und die Größe der Gesamtfläche. Die Packungsdichte der Moleküle ist nun von untergeordneter Bedeutung. Tatsächlich findet man auf den steileren Facettentypen bei kleiner Bedeckung deutlich weniger dichte Überstrukturen und andere Domänengrenzen der Überstrukturen.

Der Trend der Temperexperimente (siehe Abbildung 5.8) bei mittlerer Bedeckung von $0.1\text{ML} \leq \theta \leq 0.2\text{ML}$ besteht in der Umwandlung von steilen zu flachen Facetten. Hierdurch wird die Gesamtfläche um ein bis zwei Prozent vermindert.

In Abschnitt 7.2 werden experimentelle Beweise für die Interpretation von Facetten als Stressdomänen gezeigt. Dieser Effekt führt zu einer Abnahme der Bindungsenergie mit wachsender Facettenbreite und steigender Stufendichte in den Facetten. Somit führen flache und kleine Facetten zu weniger verspannten Flächen, was ebenfalls zu der Entwicklung der Rekonstruktion mit der Bedeckung passt.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich für sehr kleine Bedeckungen. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Facettierung für 0.05ML in Abbildung 5.2 so zeigt sich, dass der allgemeine Trend zu flacheren Facetten bei dieser Bedeckung nicht zu beobachten ist. Speziell die (25 13 7)-Facette wird durch Tempern nicht in eine $\vartheta=20^\circ$ -Facette umgewandelt. Eine einfache Erklärung ergibt sich aus dem Diagramm in Abbildung 5.17(b). Für kleine Facettenflächenanteile ergeben sich nur geringe absolute Unterschiede in der Gesamtfläche von weniger als einem halben Prozent. Ist die Bindungsenergie einer steilen Facette ($\vartheta=27^\circ$) um etwa diesen Betrag größer als die der flacheren Facetten, so spielt die Flächenzunahme erst bei größerer Bedeckung eine Rolle. Bei sehr kleiner Bedeckung kommen also die geringen Unterschiede in der Bindungsenergie auf den einzelnen Facettenflächen zum Vorschein. Eine Präparation von Facetten durch Aufdampfen auf das heiße Substrat zeigt demnach tendenziell die Reihenfolge der Bindungsenergien. Die Betrachtung der Nukleationsmechanismen der Facetten in Abschnitt 6.1 liefert jedoch starke Argumente, dass es bildungskinetische Gründe für eine verzögerte Entstehung der flachen Facettentypen gibt.

In der bisherigen Diskussion wurde die Facettierung durch eine an den Stufenkanten erhöhte Bindungsenergie der Moleküle begründet, welche durch eine Vergrößerung der Einhüllenden der Gesamtoberfläche "erkauf" werden muss. Als Ergebnis konnte jedoch lediglich eine Abschätzung der Abnahme der mittleren Oberflächenspannung durch die Adsorption erhalten werden. Eine bessere Beschreibung der Facettierung gelingt im Bild der Stufenwechselwirkung. Die Energie des Gesamtsystems als Funktion der Bedeckung wird im vorliegenden Fall im Rahmen der Nebenbedingung konstanter Stufenzahl verringert. Die Facettierung kann in einer Darstellung von $F_{proj}(\varrho)$ gemäß

Abschnitt 3.2, Abbildung 3.4(a) beschrieben werden. Sie führt im Gleichgewicht zu einem gemeinsamen Stufendruck und einem gemeinsamen chemischen Potential von i.A. drei verschiedenen Orientierungsphasen (siehe Abbildung 3.5).

Im Folgenden soll aus Darstellungsgründen eine Beschränkung auf den Fall von zwei Orientierungsphasen beibehalten werden. In diesem Modell gibt es entweder eine Funktion von $F_{proj}(\varrho)$, welche das gesamte Verhalten beschreibt, oder mehrere Potentialfunktionen, deren untere Einhüllende das Verhalten des Systems reproduziert. Die zweite Beschreibungsform soll gewählt werden, da sie die Verknüpfung mit dem realen System erleichtert.

Da es mit der vorhandenen Information nicht möglich ist, eine genaue Berechnung von $F(\vartheta, \varphi)$ vorzunehmen, wird im Folgenden eine qualitative Darstellung von $F_{proj}(\varrho)$ gezeigt, welche die Messergebnisse erklärt und dadurch begründet ist. Sie ist deshalb lediglich als Stabilitätsdiagramm zu verstehen. Die gesamte freie Energie des Systems ergibt sich aus den Energien der Orientierungsphasen, gewichtet mit den sich aus dem Hebelgesetz (Gleichung 3.12) ergebenden Anteilen der Facettenflächen an der Gesamtfläche. Sie ist also nicht direkt angegeben.

Abbildung 5.18 zeigt das Orientierungsphasendiagramm. Das Vorzeichen der Krümmung der unteren Einhüllenden aller Kurven $F_{proj,i}$ der verschiedenen Anteile i zeigt die Stabilität der Oberfläche bezüglich der Orientierung, also in Abhängigkeit von der Stufendichte ϱ . Alle Effekte wie eine richtungsabhängige Bindungsenergie (BE) der bedeckten und der unbedeckten Oberfläche oder die Unterschiede in der freien Energie zwischen einer geordneten oder einer ungeordneten Adsorbatüberstruktur werden im TSK-Bild behandelt. Die gesamte Rekonstruktion wird dargestellt als eine adsorbatinduzierte Änderung der Stufenwechselwirkung (siehe Gleichung 3.10), welche sich in $F_{proj}(\varrho)$ niederschlägt. Durch die Verwendung der projizierten freien Energie anstatt der freien Energie kann dieses Diagramm alle Information bezüglich der Stabilität von verschiedenen geneigten Oberflächen enthalten. Im Gegensatz dazu wurde im voran gehenden Teil des Abschnitts die geometrische Größe der Einhüllenden einer speziellen Vizinalfläche zur vereinfachten Interpretation herangezogen und der Versuch unternommen, mit der Oberflächenzunahme Aussagen über die Oberflächenspannung der beteiligten Flächen zu treffen. Im Folgenden wird das Zustandekommen des qualitativen Phasendiagramms erläutert.

Der maximale Wertebereich eines Orientierungsphasendiagrammes beträgt, wie in Abbildung 3.3(b) gezeigt wurde, $0^\circ < \vartheta < 90^\circ$. In der vorliegenden Arbeit erfolgt eine Rekonstruktion ausgehend von einem schwach geneigten (111)-Vizinal in die (111)-Fläche und

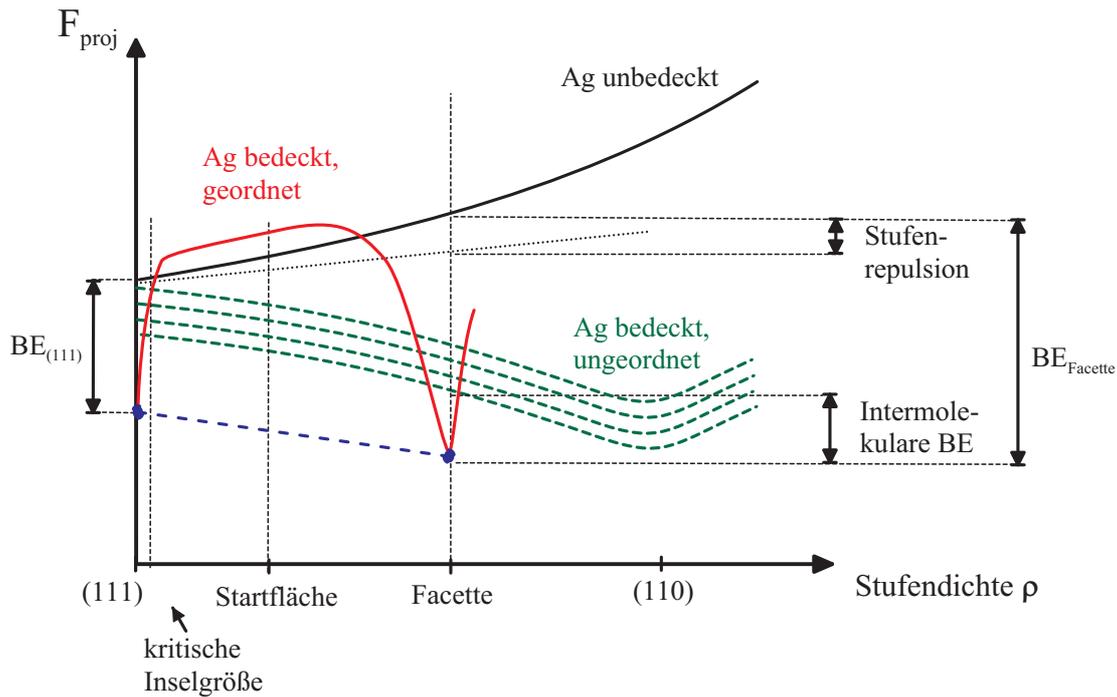


Abbildung 5.18: Orientierungsphasenseparation als Folge einer adsorbatinduzierten Destabilisierung der gestuften Silberoberfläche. Das Diagramm zeigt die projizierte freie Energie der bedeckten und der unbedeckten Oberfläche als Funktion der Stufendichte. Im Speziellen wird zwischen einer geordnet- (dicht gepackte Überstruktur) und einer ungeordnetbedeckten (diffundierende Moleküle, Kurvenschar) Oberfläche unterschieden. Die untere Einhüllende aller Kurven liefert mittels der Doppeltangentenkonstruktion (strichlinierte Gerade) die Facettenflächen.

eine Facette mit gleichem Stufenvorzeichen und Stufentyp. Wählt man z.B. die Stufenrichtung $[11\bar{1}]$, so ist die maximale Stufendichte bei $\vartheta=35.26^\circ$ erreicht. Sie ist in diesem Bereich identisch mit der Zahl der Einfachstufen pro Längeneinheit und stimmt mit dem kristallographischen Verständnis von einer gestuften (111)-Fläche überein.

In einer Auftragung der projizierten freien Energie des sauberen Silbers als Funktion der Stufendichte $F_{proj}(\varrho)$ ergibt sich nach Gleichung 3.10 in erster Näherung eine Gerade mit einer Steigung proportional zur Stufenenergie. Gäbe es keine Stufenwechselwirkung, so wären alle Facettierungen unter der Nebenbedingung gleicher Durchschnittsneigung energetisch gleich, falls sich die Zahl der Stufen durch die Rekonstruktion nicht ändert. Gibt es eine Stufenrepulsion, so liegen alle Rekonstruktionen, welche nicht zu einer gleichmäßigen Stufenverteilung führen, energetisch höher. Geht man zusätzlich von einer mit ϱ ansteigenden Repulsion aus, so entsteht ein konkaver, also stabiler Verlauf von $F_{proj}(\varrho)$, wie er als solide Kurve in Abbildung 5.18 gezeigt ist. Diese positive Steifheit der Oberfläche (Term dritter Ordnung in Gleichung 3.10) entspricht dem experimentellen Befund, dass saubere Ag(111)-Vizinalen bei RT stabil bezüglich einer Facettierung sind.

Die zweite solide Kurve in Abbildung 5.18 zeigt den stark gekrümmten Verlauf der freien Energie einer vollständig bedeckten Oberfläche mit einer geordneten Überstruktur. In Richtung der (111) und in Richtung der Facettenfläche treten Minima auf, welche mit einem Sprung im Werteverlauf der Steigung verbunden sind. Es kostet also einen bestimmten Energiebetrag Stufen in den durch PTCDA stabilisierten Flächen zu erzeugen oder zu entnehmen. Die genaue Lage dieser Minima ist abhängig von der Stufenrichtung. Die Messergebnisse zeigen für einige Stufenrichtungen mehr als eine mögliche Facette, so dass der gezeigte Verlauf eine Vereinfachung der tatsächlichen Situation darstellt (siehe z.B. Abbildung 5.5). So gibt es beispielsweise für die Richtung $[10\bar{1}]$ fünf durch PTCDA stabilisierte Flächen verschiedener Steigung. Im Experiment erfährt man nichts über $F_{bed,geord}(\varrho)$ im Bereich mittlerer Stufendichte. Die Kurve besitzt hier begrenzte Aussagekraft, da sie einer erzwungenen Überstruktur auf einer beliebig gewählten gestuften Oberfläche entspricht. Im Besonderen ist unklar, ob ein Schnitt mit $F_{unbed}(\varrho)$ besteht. Es ist lediglich die untere Einhüllende aller Kurven (inclusive der im Folgenden noch erklärten) und damit die Aussage einer Instabilität in diesem Bereich entscheidend.

Die Schar stichlinierter Kurven $F_{bed,ungeord}(\varrho)$ zeigt die freie Energie einer mit einer ungeordneten PTCDA-Schicht bedeckten Oberfläche. Diese stellen den Grenzfall einzelner, nicht untereinander wechselwirkender PTCDA-Moleküle bei unterschiedlichen Konzentrationen dar. Die mobilen Moleküle werden als eine zweite Phase interpretiert, da

es nach Abschnitt 3.7 auf einer Oberfläche ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer beweglichen ungeordneten und einer kondensierten geordneten Phase gibt. Dabei nimmt der Anteil der mobilen Phase mit der Temperatur zu, so dass er beim Tempern eine wichtige Rolle spielen kann. Der konvexe aber stetige Verlauf von $F_{bed,ungeord}(\varrho)$ entspricht der Destabilisierung der Oberfläche mittlerer Neigung durch untereinander nicht wechselwirkende Moleküle. Sie kompensieren die Stufenrepulsion, führen aber nicht zur Stabilisierung bestimmter Flächen. Da vorzugsweise steile Facetten bei $\vartheta \simeq 27^\circ$ nukleieren, ist die Oberfläche mindestens bis zu dieser annähernd maximalen Stufendichte destabilisiert. Der Verlauf der freien Energie folgt damit auch einer mit sinkender Koordination der Oberflächenatome ansteigenden Bindungsenergie. Er wurde deshalb mit einem Minimum bei maximaler Stufendichte eingezeichnet. Die Energie der Oberfläche durch mobile Adatome nimmt mit zunehmender Konzentration ab, liegt aber auch für hohe Konzentrationen über dem der Minima der geordneten Phase. Dieser Unterschied entspricht der Kondensationsenergie im 2D System der Adsorbatschicht (Molekül-Molekül-Wechselwirkung).

Die untere Einhüllende aller Kurven liefert nun mittels der eingezeichneten Doppeltangentenkonstruktion (strich-linierte Gerade) die beiden Orientierungsphasen. Es gibt also im Gleichgewicht zwei bedeckte Phasen unterschiedlicher Orientierung. Dies entspricht im Experiment dem Fall der durch Abdampfen einer Multilage erzeugten Monolage.

Bei unvollständiger Bedeckung entscheiden wachstumskinetische Effekte über den Verlauf der Facettierung. Während der Rekonstruktion bilden sich die bedeckten Facetten unmittelbar, die (111)-Terrassen bleiben aber wegen der Stufen frei von einer Überstruktur. Der zuerst genannte Effekt deutet auf ein Fehlen einer Aktivierungsenergie für die Bildung von Facetten ausgehend von der Startfläche hin. Im Experiment ist die Bildung einer Facette ab einer Temperatur von etwa $T=280\text{K}$ möglich. Diese bleibt bei mittleren Temperaturen (bis $T=500\text{K}$) stabil und wird erst bei hohen Temperaturen (ab etwa $T=600\text{K}$) zusammen mit dem Molekül zerstört. Die Größe der Facetteninsel und damit die Randenergie der Insel spielt also für die thermische Stabilität eine untergeordnete Rolle. Bei Raumtemperatur sind selbst einzelne Molekülketten adsorbiert an Doppeltufen mit dem STM abbildbar (siehe Abschnitt 6.1). Somit ist die Bindung auf einer Facettenfläche niedrig aktiviert und liefert eine hohe Bindungsenergie mit einem niedrigen intermolekularen Anteil.

Im Gegensatz dazu ist die thermische Stabilität einer kleinen PTCDA-Insel auf der (111)-Fläche sehr klein. Die Facettierung auf der gestuften (111)-Fläche läuft deshalb

mit höherer Wahrscheinlichkeit als die Schaffung von (111)-Terrassen ab. In Abbildung 5.18 wird dies durch den Verlauf der $F_{bed,ungeord}(\varrho)$ -Kurve wiedergegeben. Er erzeugt in Richtung der (111)-Fläche eine Energiebarriere, bevor das Minimum der geordneten Struktur erreicht werden kann. Diese wird kleiner bei ansteigender Übersättigung (für tiefer liegende Kurven).

Weitere experimentelle Ergebnisse stützen die Existenz einer ausgeprägten Nukleationsbarriere auf der (111)-Fläche. Die STM-Ergebnisse von K. Glöckler auf Ag(111) zeigen eine Ausbildung von etwa 300nm großen Inseln nach Aufdampfen bei Raumtemperatur [6]. Somit ist die Nukleation bei diesen Bedingungen ein sehr seltenes Ereignis, und der Effekt der Ostwald-Reifung ist stark ausgeprägt. Eine genauere Analyse der Überstruktur in Abschnitt 6.3 im Kontext metastabiler Alternativstrukturen lässt auf einen großen Anteil der Molekül-Molekül-Wechselwirkung an der Gesamtbindungsenergie der (111)-Überstruktur schließen, welcher die Randenergiekosten einer Insel erhöht. Sie liefern eine mikroskopische Erklärung für die Instabilität kleiner Inseln auf Ag(111).

Wie in Abschnitt 6.1 ausgeführt wird, gibt es i.A. eine temperatur- und übersättigungsabhängige kritische Inselgröße, ab der eine Insel auf Kosten der mobilen Phase zu wachsen beginnt. Bei der Facettierung wird die Nukleation auf (111)-Terrassen so lange verhindert, bis diese Größe erreicht ist. Während des Wachstums der Facetten wirken unbedeckte Stufenkanten als Senken für das Adsorbat und bewirken somit zusätzlich eine niedrige Übersättigung der mobilen Phase auf den Terrassen. Dies hält die kritische Inselgröße groß und verhindert eine Nukleation. Erst wenn alle Stufen bedeckt sind, beginnt ein Wachstum auf den (111)-Terrassen. Diese haben dann bereits eine Größe von etwa 50nm erreicht. PTCDA-Inseln auf diesen Terrassen bilden in der Regel eine bestimmte Rotations-/Spiegeldomäne über die gesamte Breite und über Längen von oftmals 150nm (der etwa 500nm langen) Terrassen aus. Somit gibt es auch bei dieser Terrassen-Größe eine niedrige Nukleationsrate.

Schmalere Inseln auf (111)-Bereichen entstehen lediglich bei Präparation einer Multilage bei niedriger Temperatur und anschließender Desorption der Multi- und Bilage. Die zunächst bei kleiner Temperatur eingeschränkte Beweglichkeit erzeugt auf den kleinen (111)-Terrassen eine hohe Übersättigung, welche die Aktivierungsenergie und damit auch die kritische Inselgröße reduziert. Die Nukleation findet nun häufiger statt, und die (111)-Überstruktur lenkt die Facettierung (siehe Abschnitt 6.1). Es bilden sich lediglich 10nm breite und 100nm lange Terrassen. Deren Überstruktur grenzt kommensurabel an die Überstruktur der von ihr stabilisierten Facette. Es entsteht effektiv eine sich über beide Oberflächenorientierungen und viele Domänen erstreckende große In-

sel, wodurch die Randenergiekosten reduziert werden.

In Abbildung 5.18 liefert der Schnitt der freien Energie der kondensierten und der mobilen Phase eine Art kritische Terrassenweite, welche die Bedeutung einer kritischen Inselgröße besitzt. Ist sie größer als die aktuelle (111)-Terrassenweite während der Facettierung, kann eine Nukleation nicht stattfinden. Sind die Terrassen ausreichend groß und besitzen sie ein zumindest leicht übersättigtes 2D Molekülgas, so kann schließlich die Bildung der geordneten Phase einsetzen. In diesem Sinne führt ein sehr langsames Aufdampfen zu großen Facetten, da alle unbedeckten Stufen als Senken wirken und die kritische Inselgröße auf den Terrassen groß halten.

Dieser rein kinetischen Argumentation zufolge sollte mit fortschreitender Facettierung eine sehr breite Größenverteilung der Facetten entstehen. Dies wird nicht beobachtet, was in Abschnitt 7.2 gezeigt und durch eine elastische Wechselwirkung zwischen den Facetten erklärt wird. Ein Tempern der Multilage zur Monolage führt ebenfalls zu einem regelmäßigen Domänenmuster mit einer über viele Facetten einheitlichen Überstruktur. Auch diese Domänenstruktur ist somit keine Folge bloßer Wachstumskinetik. Stattdessen existieren langreichweitige Wechselwirkungen, welche eine selbstorganisierte Musterbildung auf mesoskopischer Größenskala zur Folge haben.

Die vollständig facettierte Oberfläche bei gleichzeitig unbedeckten (111)-Bereichen ist also eine Folge der Wachstumskinetik des Adsorbates. Die Strukturierung auf mesoskopischer Skala als Effekt von wechselwirkenden Domänengrenzen wurde bisher außer acht gelassen und wird in Abschnitt 7.2 diskutiert.

Diese Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ordnen sich ein in eine Vielzahl von experimentell beobachteten Facettierungsvorgängen auf verschiedensten Oberflächen. Wie in Abschnitt 3.4 und 3.5 erläutert wurde, kann jede Änderung der Richtungsabhängigkeit der freien Energie eine Facettierung zur Folge haben. So kann auf Metall-Einkristallobersflächen eine Rekonstruktion [11], eine Adsorption eines reaktiven Adsorbates wie O [70,71] oder CO [72] oder gar ein richtungsabhängiges Schmelzen der Oberfläche [73] eine Facettierung induzieren.

Es sind jedoch wenige Fälle bekannt, bei denen große molekulare Adsorbate eine Facettierung bewirken [74,75]. In diesen Fällen erfolgt lediglich eine Facettierung im Sinne einer induzierten Meanderierung. Die ursprüngliche Stufenrichtung zerfällt in zwei Richtungen. Zusätzlich tritt eine Stufenbündelung von wenigen Stufen ein, so dass sich eine sägezahn-artige Morphologie ausbildet. Ein derart großer Stofftransport, wie er im Fall des Systems der vorliegenden Arbeit stattfindet, bleibt aus.

Die Ursache für den enormen Stofftransport ist hauptsächlich im Nukleationsverhalten

von PTCDA begründet. Zunächst bleiben Einzelstufen mobil, PTCDA bindet lediglich an Doppelstufen platzspezifisch. Dieser Effekt ist vermutlich mit der erheblichen Größe des Adsorbates verknüpft, welche zu einer wenig platzspezifischen Bindung führt. Noch wichtiger ist der Effekt einer Nukleationsbarriere auf (111)-Terrassen. Er verhindert ein Inselwachstum in frühen Stadien des Facettenwachstums und damit ein "kinetisches Einfrieren" des Systems. Dabei unterstützt dieser Effekt die vorhandene Anisotropie der Bindungsenergie. Aus dieser Sicht ist das Facettierungsphänomen der vorliegenden Arbeit ein sehr seltener Effekt, da er an viele Voraussetzungen gebunden ist. Jedoch ist die Zahl der bisher untersuchten Systeme sehr klein, so dass eine Einordnung erschwert wird.

Kapitel 6

PTCDA-Überstrukturen auf den Silberfacettenflächen

Im letzten Kapitel wurde die Facettierung aus dem Blickwinkel der Kristallographie des Ag-Kristalles betrachtet. Die Substratrekonstruktion wurde als Orientierungsphasenseparation gedeutet, wobei entscheidend ist, dass das Molekül ganz bestimmte Flächen (die Phasen) zu stabilisieren vermag. Die thermodynamische Beschreibung ignoriert jedoch die diskrete Größe und Symmetrie von Adsorbat und Substrat und liefert deshalb keine mikroskopischen Erklärungen für die Ausbildung bestimmter Flächen als Facettenflächen. Das folgende Kapitel beschäftigt sich deshalb mit den Überstrukturen auf den verschiedenen Kristallflächen.

Im Allgemeinen ist eine Aussage über die Anbindung mittels der rein geometrischen Information geordneter monomolekularer Adsorbatschichten sehr schwer zu treffen. Die Überstrukturen auf den verschiedenen Kristallflächen sind im vorliegenden Fall ein Ergebnis einer empfindlichen Balance der intermolekularen Kräfte in der Adsorbat- und der wenig platzspezifischen Wechselwirkung eines großen Adsorbats, welches mit seinem Molekülorbital an etwa 16 bis 18 Ag-Atome "anbindet". Die gefundene Komensurabilität und Dichte einer einzelnen Überstruktur ist somit nur begrenzt aussagefähig. Das Phänomen der adsorbatinduzierten Facettierung der vorliegenden Arbeit erlaubt jedoch die Analyse der Trends in Abhängigkeit von der Richtung der Oberfläche.

Die Vielzahl der insgesamt 3 bekannten und 18 hier neu analysierten Überstrukturen ergibt zusammen mit grundlegenden Aussagen über die Anisotropie des Ag-Kristalls eine Aussage über die Kräftebalance in der Adsorbatschicht. Die Analyse von Überstrukturen kann auch in einem größeren Zusammenhang von Nutzen sein. Wegen ih-

rer attraktiven elektronischen und optischen Eigenschaften sind organische Halbleiterfilme Gegenstand intensiver, auch kommerzieller Forschung. Manche Anwendungen lassen z.T. ein Wachsen einer hochgeordneten epitaktischen Adsorbatschicht erstrebenswert erscheinen. Hierfür muss die Grenzschicht zum Substrat an den zu wachsenden Adsorbatkristall angepasst werden. Jedoch sind die ersten Lagen i.A. verspannt, weil die Gitterkonstanten der beiden Komponenten nicht genau kommensurabel sind. Dann führt eine Relaxation des Adsorbatkristalles auf bisher nicht verstandene Weise zu einem Stranski-Krastanov-Wachstum, welches oft mit einem kompletten Verlust der relativen Orientierung zum Substratkristall einher geht. Ein wissenschaftlicher Zugang zu einem gesteuerten Kristallwachstum auf einem Substratkristall ist äußerst schwierig. Ein vorgegebenes kristallines System soll an ein vorgegebenes zweites kristallines System angepasst werden, wobei der Wachstumsprozess organischer Schichten nahezu keine Verspannung toleriert.

Reduziert man das Problem auf zwei Dimensionen, so ändert sich prinzipiell daran nur wenig. Es entstehen i.A. verspannte monomolekulare Schichten, welche je nach Kräftebalance einen strukturellen Bezug zum Substrat erkennen lassen. Jedoch ist Epitaxie im Sinne von Kommensurabilität leichter zu erreichen, weil das Adsorbat in gewissem Sinn flexibel ist. Die Moleküle werden dann aufgrund einer starken Adhäsion vom Substrat platziert. Es entstehen somit auch wenig dicht gepackte Strukturen. Dicht gepackte, inkommensurable (teppichartige) Strukturen repräsentieren den zweiten Grenzfall. Sie entstehen bei dominanter Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung. In einem Zwischenbereich finden sich Strukturen, welche den Einfluss von Substrat und Adsorbatkristall gleichermaßen in sich tragen. Die PTCDA-Überstruktur auf der Ag(111)-Fläche ist hierfür ein gut untersuchtes Beispiel [76]. In Abschnitt 6.3 werden metastabile, alternative Überstrukturen auf der (111)-Fläche gezeigt, welche einen Einblick in die Kräftebalance auf dieser Fläche liefern.

Will man die Substratoberfläche zum Zweck der Grenzschichtoptimierung variieren, so kann dies prinzipiell durch geeigneten Anschnitt erfolgen. Jedoch hat die Wahl der Fläche Stichprobencharakter und wird in den meisten Fällen durch praktische Erwägungen beeinflusst. Hochsymmetrieoberflächen wie (111) liefern in Folge ihrer Stabilität große Terrassenweiten und somit eine für integrierende Methoden wie XPS und SPA-LEED geeignete einheitliche Oberfläche. Ein besserer Zugang ist die Verwendung eines strukturell flexiblen Substrates.

Die adsorbatinduzierte Facettierung der vorliegenden Arbeit bietet hier neue Möglichkeiten. Das Molekül "erschafft" sich die Oberfläche, auf der eine optimale Bindung erreicht wird. Damit entsteht eine neue Klasse von Überstrukturen, gekennzeichnet

durch eine optimierte Grenzschicht zum Metall. In Abschnitt 5.1 wurde die Auswahl bestimmter Flächen und auch das Meiden von benachbarten Flächen vom Standpunkt des Substrates ausgehend beleuchtet. Die Terrassenweiten überschreiten nicht die Breite des Moleküls, ein Zeichen für das "Zusammenziehen" von Stufen durch Kräfte aus der chemisorptiven Bindung zu einzelnen Molekülen. Die Facettenflächen besitzen gerade Stufenkanten mit Elementarzellenlängen, welche die Moleküllänge z.T. überschreiten. Die durch die Adsorption erhöhte Steifheit der Facettenflächen ist entweder eine Folge der lokal erhöhten Stufendichte, oder sie wird durch die Überstruktur direkt vermittelt. Im Folgenden wird sich zeigen, dass die Substrat-Einheitszelle immer kleiner als die Molekül-Einheitszelle ist. Somit ist es möglich, dass die Überstruktur eine selektive Stabilisierung der Facettenfläche bewirkt.

6.1 Facettenukreation und Wachstum

Die Bildung der Facetten ist abhängig von den Präparationsbedingungen und von Aktivierungsenergien. Es muss zwischen der Präparation durch sukzessives Aufdampfen bei hoher Substrattemperatur und durch Desorption einer, bei niedriger Temperatur aufgebracht, Multilage unterschieden werden. Diese experimentellen Grenzfälle unterscheiden sich nicht in der angebotenen Energie, sondern im Grad der Übersättigung der Adsorbatschicht während der Nukleation. Wie in Abschnitt 5.4 gezeigt wurde, ist diese entscheidend für die Bildung der (111)-Überstruktur, welche in Konkurrenz zu der Bildung der Facettenüberstrukturen steht.

Im Fall sukzessiven Aufdampfens erlaubt die Rastertunnelmikroskopie eine Abbildung des Prozesses der Facettenbildung und eine Analyse des Wachstums. Allerdings kann die Messung im vorliegenden Fall aus technischen Gründen lediglich bei Raumtemperatur und mit Tunnelströmen von mehr als 0.1nA erfolgen, so dass ein gewisser Anteil an beweglichen Molekülen und Atomen nicht abgebildet wird. Er ist eine Folge des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtes, also des Dampfdrucks im 2D-System der Moleküle an der Oberfläche. Existieren unbedeckte Stufen, so bewirken sie ein Einfangen von Molekülen. Somit kondensieren die Moleküle nahezu vollständig. Wie in Abschnitt 5.2 aus LEED-Messungen (siehe Abbildung 5.8 Fall (a),(b)) geschlossen wurde, entstehen bei kleiner Bedeckung auf allen Flächen zunächst steile ($\vartheta=27^\circ$) und sehr steile Facetten. STM-Messungen bestätigen dies, zeigen jedoch nur steile, keine sehr steilen Mikrofacetten. Vermutlich sind die auf $\text{Ag}(775)_{\text{rau}}$ gefundenen Facetten (320) und (110)

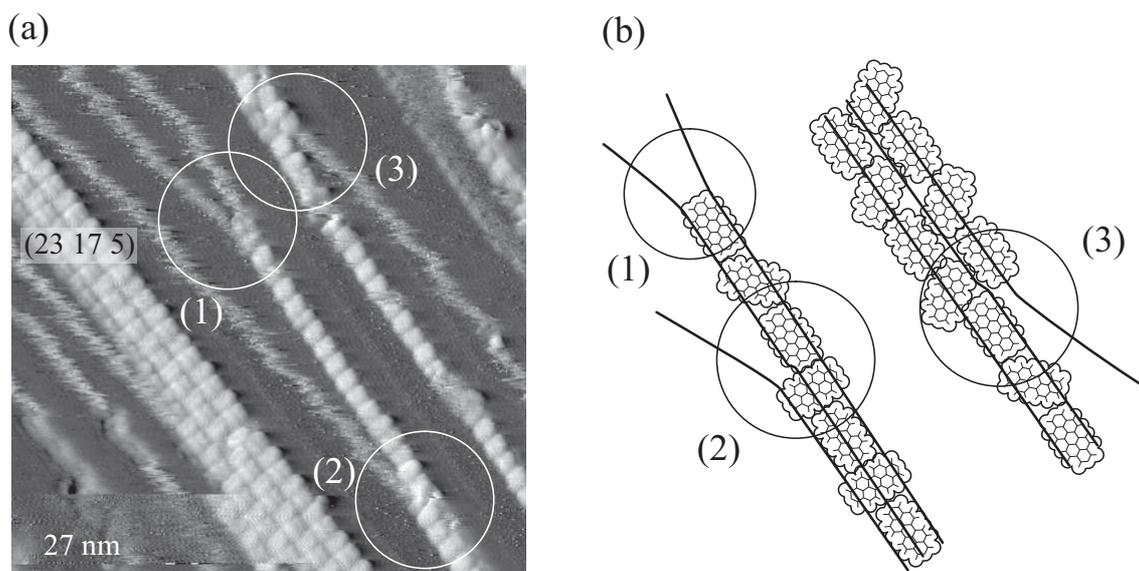


Abbildung 6.1: Nukleation und Wachstum einer (23 17 5) Facette ausgehend von einer unbedeckten gestuften Oberfläche. Die STM-Messung (a) bildet Stufen monoatomarer Höhe als unscharfe helle Linien (aufwärts in Zeilenrichtung) und Moleküle als kleine helle Rechtecke ab. Der Mechanismus der Stufenbündelung wird im Text erläutert. (b) zeigt eine modellhafte Darstellung.

nicht abgebildet worden, da sie an schwer abbildbaren Stellen vorkommen (den dreiseitigen Pyramiden der Abbildungen 5.11 und 5.12). Es kann also keine Aussage bezüglich deren Nukleation getroffen werden.

Abbildung 6.1(a) zeigt beispielhaft die Doppelstufenbildung auf der nominell (775) orientierten Oberfläche bei kinetischer Limitierung. Sie führt, als Folge der lokalen Stufenrichtung, zur Ausbildung einer (23 17 5)-Facette. Abbildung 6.1(b) ergänzt die Messung durch eine modellhafte Darstellung. Es wurde bei $T=200\text{K}$ eine Menge von 0.3ML PTCDA aufgebracht und für einige Minuten bei $T=350\text{K}$ getempert. Stufen monoatomarer Höhe werden in der Messung als unscharfe weiße Linien abgebildet, ortsfeste Moleküle als rechteckige helle Objekte. Im Bereich (1) erfolgt die Bündelung von zwei Stufen zu einer näherungsweise längs der $[21\bar{3}]$ Richtung orientierten Doppelstufe. Sie wird von einer Kette von Molekülen zusammengehalten. Der nebenstehende Modellvorschlag einer fischgrätartigen Anordnung wird durch andere Messungen begründet (siehe Abbildung z.B. 6.27). Bei Stelle (2) läuft eine weitere Stufe ein, so dass nun 3 Stufen durch eine Molekülkette gebündelt werden. (3) markiert ebenfalls eine Dreifachstufe, welche ersichtlich aus einer Doppelstufe durch Einlaufen einer Einzelstufe entstanden ist. Auf

dieser Mikrofacette ist eine Überstruktur, bestehend aus zwei molekularen Ketten entstanden. Die Stabilität der 3-Stufen-Mikrofacette ist also während dieser kritischen Phase des Wachstums gewährleistet. Für eine größere Facette sind die erforderlichen Umordnungen kleiner. Das sukzessive Einlaufen von weiteren Stufen und die Anbindung weiterer Molekülketten führt schließlich zu geordnet bedeckten Facetten wie der (23 17 5) in Abbildung 6.1(a). Im folgenden Kapitel wird ausgeführt, dass die Mikrofacetten bei (1) und (2) die charakteristischen Steigungen ("steil" und "flach") besitzen sollten. Eine direkte Messung ist jedoch nicht mit erforderlicher Genauigkeit möglich.

Die Rastersondenmessungen zeigen am Ort von adsorbiertem PTCDA generell eine Doppelstufenbildung. Die Ausrichtung der parallel verlaufenden Stufenkanten verläuft längs der lokalen Durchschnittsstufenrichtung. An lokal gestörten Bereichen werden auch leicht gekrümmte Doppelstufen beobachtet, so dass der Adsorptionplatz der Moleküle auf der Doppelstufe nicht genau bestimmt ist. Bei Raumtemperatur werden in STM-Messungen keine durch Moleküle dekorierte Einzelstufen beobachtet. Dies bedeutet, dass die Bindungsenergie des Moleküls an eine Stufe vermutlich unter der thermischen Energie des Moleküls liegt.

Eine Stabilisierung einer Kristallfläche ist auch mit einer schlecht geordneten Überstruktur möglich. Abbildung 6.2 zeigt die $\text{Ag}(775)_{\text{rau}}$ Oberfläche nach der oben beschriebenen Präparation an einer Stelle mit der lokalen Stufenorientierung $[10\bar{1}]$. Ein großer Teil der Stufen ist zu steilen Facetten ($\vartheta=27^\circ$) gebündelt. Sie sind durch Ketten von Molekülen stabilisiert. Erst bei höherer Temperatur ordnen sich diese Ketten u.U. zu der typischen (551)-Überstruktur.

LEED-Messungen liefern weitere Daten über die Pfade der Entstehung von Facetten mit wachsender Bedeckung und Substrattemperatur. Die spekularen Reflexe von manchen Flächen verschwinden durch Tempern, und neue Reflexe tauchen auf. Diese Facetten benutzen offenbar keine Stufenbündel als Vorläufer-Facetten. In anderen Fällen sind kontinuierliche Umwandlungspfade in LEED-Messungen zu erkennen: die Messungen liefern viel Intensität für Steigungen, die Flächen zwischen den voll ausgebildeten Facetten entsprechen. Da dabei die Stufenrichtung beibehalten wird, handelt es sich also um Aufteilungen und Abflachungen von Stufenbündeln. So beobachtet man bei der Stufenrichtung $[10\bar{1}]$ (kinkfreie Stufenrichtung) eine Abflachung der (110) zu (551) und schließlich zu (331) und (552)-Facetten. Ähnliches gilt für die Stufenrichtung $[21\bar{3}]$ für Steigungen zwischen der (320) und der (23 17 5)-Facette. Der Fall einer Aufteilung der Facetten wird weiter unten beschrieben.

Die nicht genau definierten Oberflächen sind offenbar metastabil infolge Bedeckung mit

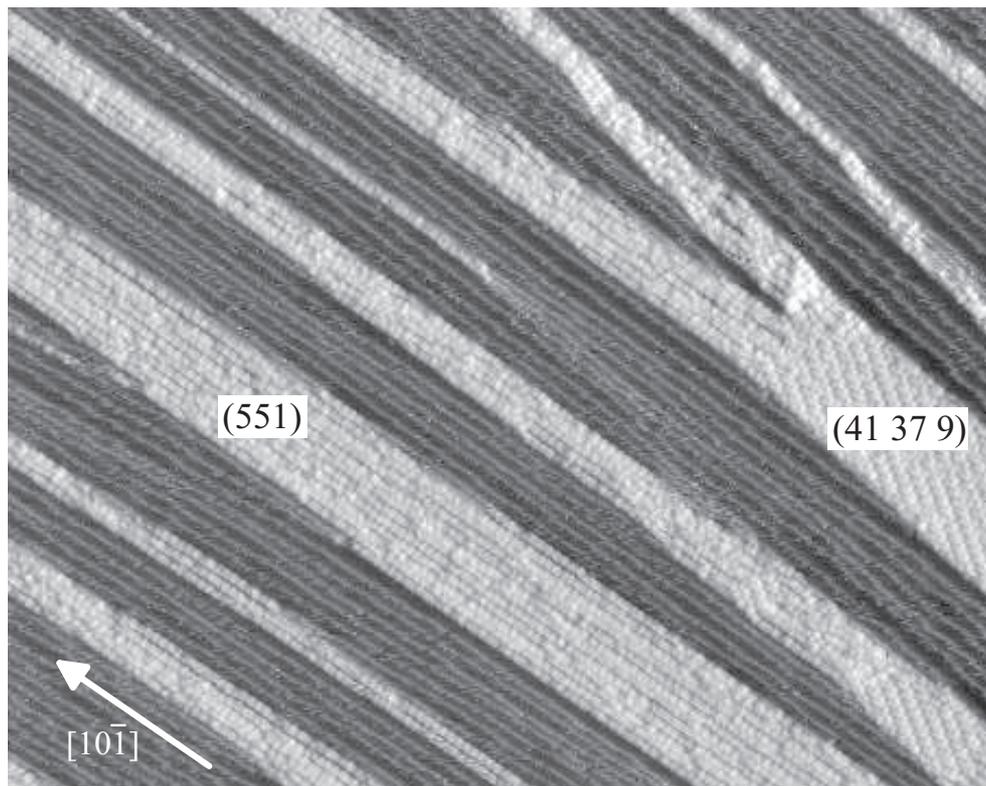


Abbildung 6.2: Facettierung der (775)-Oberfläche bei kinetischer Limitierung. Die Adsorption von Ketten von Molekülen längs der Stufenrichtung führt zu einer Stabilisierung einer Fläche mit der Orientierung (551). Eine Umordnung kann zu einer Ausbildung einer (41 37 9)-Facette führen.

Ketten von Molekülen. Sie stabilisieren die Stufenrichtung von Doppelstufen, liefern jedoch keine genaue Festlegung des Stufenabstandes.

Abbildung 6.2 zeigt einen weiteren Typ der Umwandlung, welcher mit einem nicht-kontinuierlichen Wechsel der azimutalen Orientierung einher geht. An zwei Stellen hat sich eine geordnete Überstruktur auf Flächen gebildet, die als (41 37 9)-Facetten identifiziert werden können. Dies entspricht nicht dem Kette-für-Kette Mechanismus gemäß Abbildung 6.1, stattdessen ist dieser Bildungsprozess abhängig von einer hohen Startstufendichte (dem Ausläufer der schon vorhandenen Facette) und einem molekularen Keim. Die Betrachtung der Überstrukturen in Abschnitt 6.4 zeigt eine sehr komplexe Grenze der (41 37 9)-Überstruktur, welches ein Kette-für-Kette Wachstum unmöglich erscheinen lässt (siehe Abbildung 6.16).

Die STM-Messungen der Abbildung 5.9 zeigen eine Nukleation der flachen (13 9 5)-Facette an der steilen (25 13 7)-Fläche bei wachsender Bedeckung. Es ändern sich also nach der Nukleation Polar- und Azimutwinkel der Fläche. Ähnliches gilt für die Facetten (954) und (532). Sie entstehen an der (13 9 5)-Facette als Bänder, deren Breite die einer Molekülkette übertrifft.

Generell gilt, dass die steilen Facettentypen (mit Ausnahme der (41 37 9)) auf der unbedeckten Oberfläche nukleieren können, die flachen Facetten jedoch nur an anderen Facetten. Das Nukleationsverhalten ist natürlich abhängig von der Wahl der Startfläche. Die Aussagen der vorliegenden Arbeit beruhen nur auf der Basis der Daten zweier gestufter Oberflächen, jedoch bietet die Analyse der Überstrukturen eine einfache Erklärung. Die Grenze der unabhängig nukleierenden, steilen Facetten verläuft immer in Richtung [11] der Überstruktur (längs der Diagonale der PTCDA-Elementarzelle, siehe Abbildung 6.20), so dass ein Kette-für-Kette Wachstum wie in Abbildung 6.1 möglich ist. Alle übrigen Überstrukturen besitzen eine komplexer aufgebaute Phasengrenze, welche mit Ausnahme der (41 37 9)-Facette längs der [12] Richtung der Überstruktur verläuft (Definition dieser Richtung siehe ebenfalls Abbildung 6.20). Diese Strukturen nukleieren nicht längs einer Linie parallel zur Domänengrenze, sondern entstehen durch eine viele Moleküle gleichzeitig betreffende Umordnung ausgehend von einem Keim einer zweiten molekularen Überstruktur. Die Bedeutung der Domänengrenzen wird ausführlich in Abschnitt 6.4 diskutiert.

Bringt man eine Multilage PTCDA auf eine kalte ($T=280\text{K}$) Substratoberfläche auf und erzeugt anschließend durch Tempern bei $T=550\text{K}$ eine Monolage, so erfolgt die nahezu ausschließliche Bildung von Facettentypen, welche nur bei bedeckter (111)-Terrasse zu finden sind. Dies sind die vier Facetten (221),(874),(743) und (211). Die Nukleation der

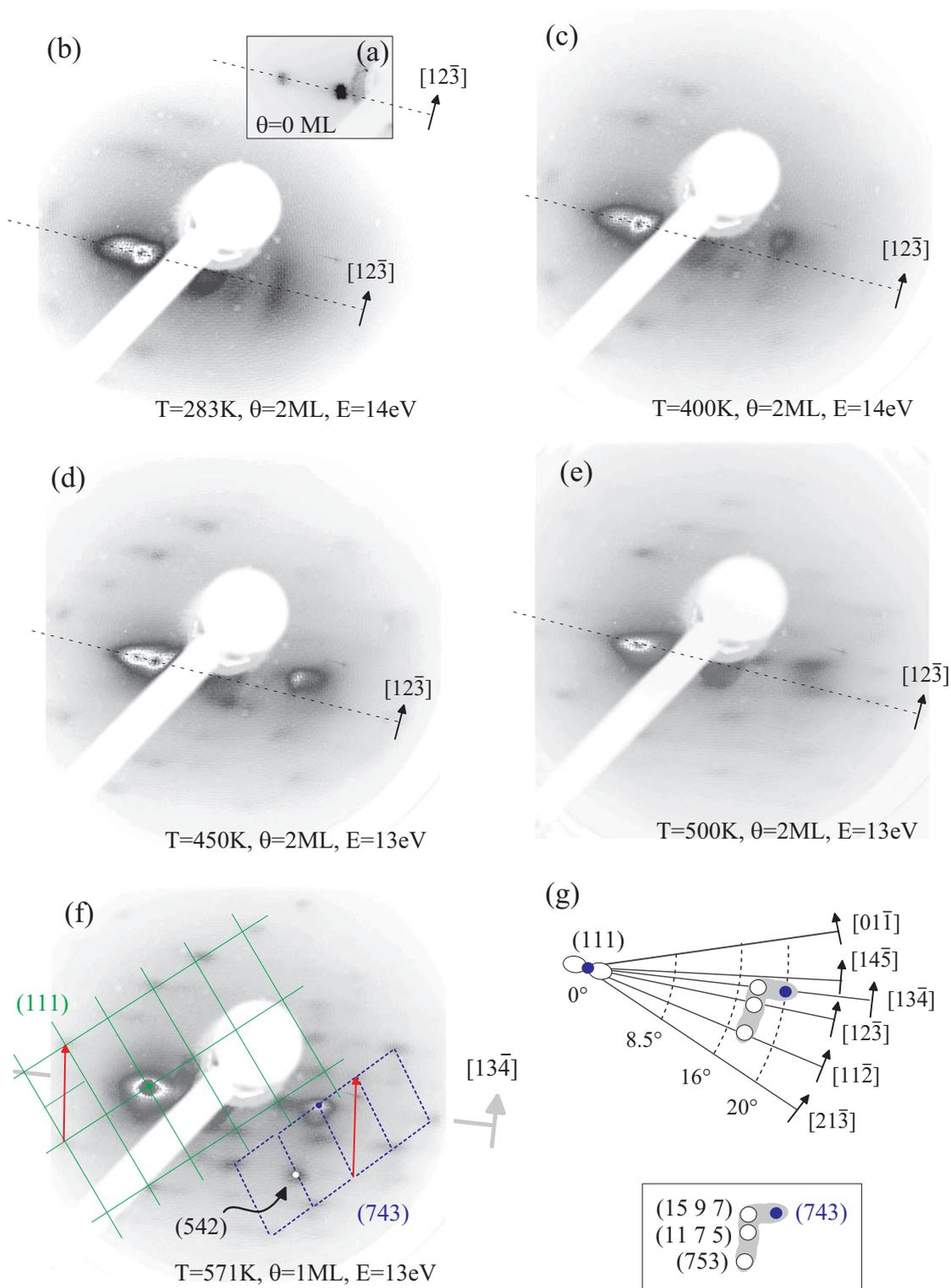


Abbildung 6.3: LEED-Daten zur Entstehung der (743)-Facette auf Ag(10 8 7) durch Tempern einer bei niedriger Temperatur aufgetragenen Bilage PTCDA. Die Bildung erfolgt über metastabile Facetten geringerer Neigung und wird durch die Überstruktur $S_A(111)$ maßgeblich gesteuert. Richtungsangaben sind ortsraumbezogen (siehe Abbildung (g)).

(221)-Facette wurde bereits in der Arbeit von C. Seidel [1] beschrieben. Im Folgenden soll die Evolution der (743)-Facette betrachtet werden.

Die LEED-Messungen an der Ag(10 8 7)-Oberfläche in Abbildung 6.3 lassen mit steigender Temperatur mehrere Stadien der Rekonstruktion erkennen. Abbildung 6.3(a) zeigt die Aufspaltung des (00)-Reflexes der (111)-Struktur in Antiphasebedingung bei $E=13\text{eV}$ auf der unbedeckten Oberfläche. Sie ist eine Folge der regelmäßigen Anordnung von Stufen monoatomarer Höhe auf dem sauberen Kristall.

Abbildung 6.3(b) zeigt das Beugungsbild nach der Adsorption einer Bilage PTCDA bei $T=280\text{K}$. Der Abstand der Maxima des spekularen (111)-Reflexes halbiert sich, was ein häufiges Vorkommen einer verdoppelten Terrassenbreite anzeigt. Zusätzlich existiert eine schlecht entwickelte eindomänige Überstruktur auf der (111)-Terrasse, welche der wohlbekannteren $S_A(111)$ Struktur (siehe Abschnitt 6.3) entspricht. Infolge der Antiphase-Beziehung sind deren Überstrukturreflexe ebenfalls aufgespalten, d.h. es gibt etwa 3.2 nm breite, durch Doppelstufen getrennte, geordnet bedeckte (111)-Streifendomänen. Im Gegenzug ist ein Facettenreflex entsprechend der Neigung $\vartheta=17.5^\circ\pm 0.5^\circ$ entstanden, welcher im Azimut einen Bereich von der Richtung $[11\bar{2}]$ bis zur Richtung $[13\bar{4}]$ einnimmt. Er umfasst somit die Startstufenrichtung $[12\bar{3}]$ und die beiden benachbarten Richtungen mit geraden Stufenkanten. Wegen der vergleichsweise geringen Spotbreite muss er Mikrofacetten mit 4 oder mehr Stufen zugeschrieben werden.

Beschränkt man die Suche nach geeigneten Flächen auf die o.g. Stufenrichtungen und auf Kristallflächen mit einer Einheitszelle, welche der Terrassenbreite für $\vartheta=17.5^\circ\pm 0.5^\circ$ von 7.6 Å entspricht, so gelingt eine eindeutige Indizierung. Für die Facette mit der Startstufenrichtung ergibt sich die (11 7 5)-Fläche und für die zunächst ebenfalls gebildete Fläche mit der Stufenrichtung $[11\bar{2}]$ die (753)-Fläche. Die Fläche längs der Richtung $[13\bar{4}]$ kann als (15 9 7) identifiziert werden (siehe auch Tabelle 6.1). All diese Vorläuferfacetten liegen bei $17^\circ < \vartheta < 18^\circ$. Es sind keine Überstrukturreflexe erkennbar, d.h. die Facetten sind mit einer vermutlich schlecht geordneten Bilage PTCDA bedeckt.

Bei $T=400\text{K}$ (Abbildung 6.3(c)) hat die Facette (15 9 7) längs der Stufenrichtung $[13\bar{4}]$ die gesamte Intensität übernommen, d.h. es hat eine Drehung im Azimut in Richtung niedrigerer Kinkendichte stattgefunden. Man beachte, dass dies nicht dem allgemeinen Trend der bevorzugten Kinkenbündelung entspricht, wie er bei sukzessivem Aufdampfen besteht.

Für $400\text{K} < T < 500\text{K}$ erfolgt schließlich eine kontinuierliche Aufsteilung der (15 9 7)-Facette zu einer (743)-Facette bei $\vartheta=20.1^\circ$ (siehe Abbildung 6.3(d),(e)), welche von einer eindomänigen geordneten Überstruktur bedeckt ist. Diese Facette ist nach Desorption

Indizierung	Polar $\vartheta/^\circ$	Stufen	EZ/ \AA : $ \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 $; ($\alpha/^\circ$)	t/ \AA	EZ/ \AA^2
(753)	18.1	[11 $\bar{2}$]	5.01×7.66 ; (83)	7.60	38.4
(11 7 5)	17.2	[12 $\bar{3}$]	7.65×7.64 ; (86)	7.62	58.5
(15 9 7)	17.3	[13 $\bar{4}$]	10.42×7.72 ; (98)	7.64	80.4
(743)	20.1	[13 $\bar{4}$]	10.42×7.06 ; (103)	6.88	71.7
(13 7 5)	22.2	[13 $\bar{4}$]	10.42×7.62 ; (125)	6.24	65.0

Tabelle 6.1: Miller-Indizierung der an der Bildung der (743)-Facette beteiligten Facettenflächen auf Ag(10 8 7) (die (13 7 5) dient lediglich dem Vergleich), Neigung zur (111)-Terrasse (ϑ), Richtung der Stufenkante, Längen ($|\vec{a}_1|, |\vec{a}_2|$), Winkel α , Stufenabstand t und Fläche der Substratelementarzellen (EZ). Definition siehe Beispiel in Abbildung 5.4. Siehe auch Abbildung 6.3(g).

der Bilage bei etwa $T=550\text{K}$ voll entwickelt und typisch für diesen Kristall bei dieser Präparationsart. Das LEED-Bild in Abbildung 6.3(f) zeigt zusätzlich zu den $S_A(111)$ -Überstrukturreflexen die S(743)-Überstrukturreflexe. Beide Strukturen besitzen denselben, als Pfeil eingezeichneten Vektor längs der Stufenrichtung. In STM-Messungen bestätigt sich dieser Befund und wird als strukturelle Anpassung längs der gemeinsamen Domänengrenze erklärt. Zusätzlich ergeben sich weitere Details, welche die S(743)-Überstruktur als von der $S_A(111)$ -Struktur aufgeprägt erklären (siehe Abbildung 6.11). Die als Pfeile in Abbildung 6.3 eingezeichneten Vektoren sollten in der Messung exakt längs der Stufenrichtung [13 $\bar{4}$] der Facette (743) verlaufen. Da die spekularen Reflexe der beiden Flächen jedoch in einem Winkel von etwa 40° zueinander stehen, werden die Überstrukturen nicht mehr winkelgetreu auf dem LEED-Schirm abgebildet. Um die Erhaltung der mittleren Stufenrichtung zu gewährleisten, entsteht zusätzlich eine (542)-Facette (siehe auch STM-Messung Abbildung 5.10(c)). Da diese Facette im Azimut stark verdrehte Stufen enthält, genügt ein kleiner Anteil der (542). Sie ist deshalb als Defekt in der (743)/(111)-Struktur anzusehen, der in Folge der Erhaltung der Durchschnittsrichtung nicht komplett verschwinden kann.

Die (743)-Facette ist nur eine der Facetten, welche kommensurable Grenzen zu bestimmten Richtungen der $S_A(111)$ -Struktur ausbildet (siehe auch Abschnitt 6.4). Diese Richtungen sind parallel zu den Vektoren (1,2) und (2,1) in der Basis der benachbarten $S_A(111)$ -Struktur. Beide Vektoren besitzen annähernd gleiche Länge. Wegen der Anpassung längs der Domänengrenze übernehmen die Überstrukturen auf den Flächen (211), (743), (221) und (874) eine dieser Längen als Vektor ihrer Überstruktur.

Vergleicht man verschiedene Facetten diesen Typs, so fällt auf, dass die Facetten des Stufentyps (11 $\bar{1}$) bei $\vartheta \approx 16^\circ$ und die des Stufentyps (100) bei $\vartheta \approx 20^\circ$ liegen. Die Gesamt-

heit aller Facetten zeigt jedoch eine Dominanz der Facetten bei $\vartheta \approx 20^\circ$.

Die Facette (743) entsteht aus der (15 9 7) durch Aufsteilung, welche nur die Terrassenweite verringert. Nimmt man an, dass nach Adsorption der Bilage eine schlecht geordnete Schicht mit einer Dichte entsprechend etwa der der Struktur $S_A(111)$ (ohne molekularen Überlapp) existiert, so sollte eine Aufsteilung auf $\vartheta \approx 20^\circ$ bei fest gehaltener Zahl der adsorbierten Moleküle (kein lateraler Transport) zu einer Verdichtung der Überstruktur um etwa 10 Prozent führen. Tatsächlich ergibt die Messung (siehe nächster Abschnitt) einen Wert für die Größe der S(743)-Einheitszelle, welcher bei 81 Prozent der $S_A(111)$ -Struktur liegt. Es ist also anzunehmen, dass die Moleküle an der Grenze zum Substrat lediglich zu einer dachziegelartigen Anordnung übereinander gezogen werden und die Moleküle nur zu einem sehr kleinen Anteil aus der ungeordneten Bilage stammen.

Die Fläche (13 7 5) bei $\vartheta = 22.2^\circ$ (siehe Tabelle 6.1) würde in diesem Bild geringer lateraler Beweglichkeit der Moleküle zu einer abermals um etwa 10 Prozent verdichteten Struktur führen, was offenbar nicht möglich ist.

Erfolgt die Verdichtung der Moleküle auf $\vartheta = 20^\circ$ nicht, so bleibt die Aufsteilung bei dem kleineren Neigungswinkel von $\vartheta \approx 16^\circ$ stehen, so wie es für die Facetten (221) und (874) der Fall ist.

Die STM-Messungen in Abbildung 6.4 unterstützen diesen vorgeschlagenen Mechanismus, indem sie metastabile Alternativrekonstruktionen zeigen. Obwohl die Oberfläche bei $T = 571\text{K}$ getempert wurde, verbleiben kleine Bereiche mit Doppelstufen, welche nicht zu (743)-Facetten gebündelt werden. Die Messung der Abbildung 6.4(a) zeigt eine etwa 120nm große Domäne auf einer sonst zu (743)-Flächen facettierten Oberfläche. Die kleinen Facetten besitzen die Stufenrichtung der Startoberfläche (10 8 7) und werden durch eine Rotations/Spiegeldomäne der $S_A(111)$ Überstruktur stabilisiert, welche von der dominanten, die (743)-Facette erzeugenden $S_A(111)$ -Rotations/Spiegeldomäne (siehe oberer Bildbereich) abweicht.

Die Messung der Abbildung 6.4(b) zeigt, dass für eine Doppelstufe der (11 7 5)-Fläche eine Anpassung längs der [11]-Richtung der $S_A(111)$ gelingt. Es wurden keine großen (11 7 5)-Facetten beobachtet. Sie sind lediglich als Doppelstufen stabil und offenbar eine Folge einer Anpassung an eine Minoritäts-Rotations/Spiegeldomäne auf der (111)-Fläche.

Das Modell in 6.4(b) zeigt, dass die Molekülkette auf der (11 7 5)-Doppelstufe viel Platz vorfindet, also keine Kompression stattfindet. Man beachte, dass die Domänengrenze längs Richtung [11] der $S_A(111)$ verläuft, welche offenbar ungeeignet ist, eine große fla-

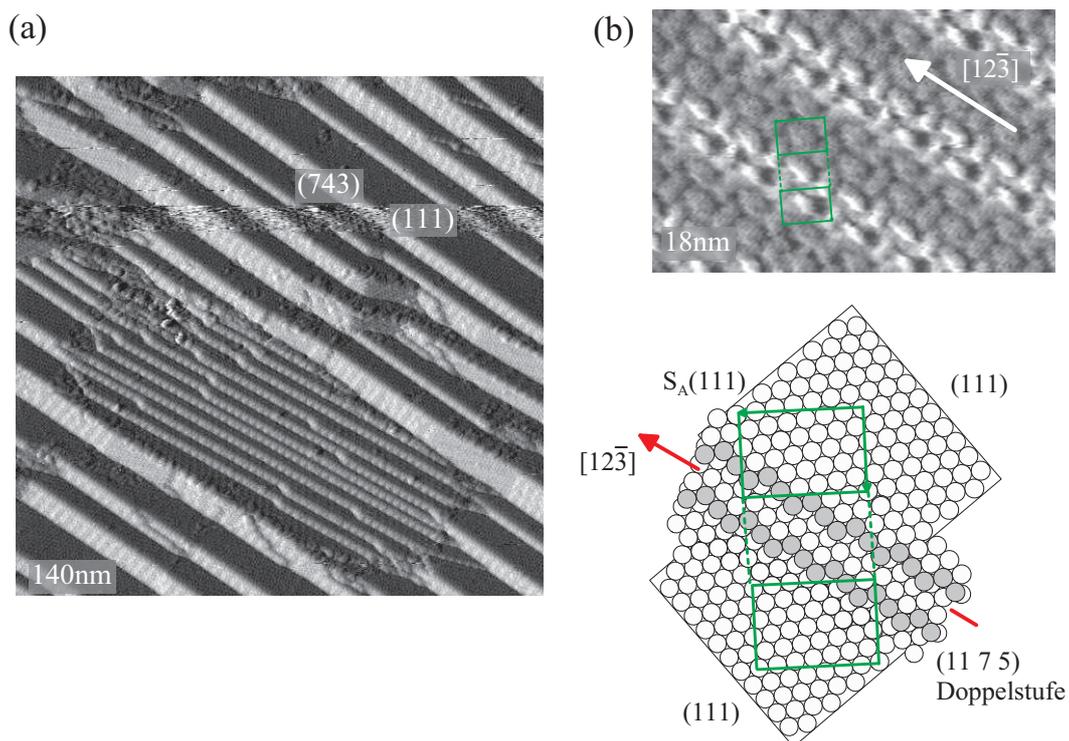


Abbildung 6.4: Teilbereiche der Ag(10 8 7)-Oberfläche rekonstruieren nicht zu (743)-Facetten. (a) zeigt eine solche Domäne bestehend aus (11 7 5)-Doppelstufen, welche in Richtung der Ag(10 8 7)-Stufen verlaufen. Eine lokal von der dominanten $S_A(111)$ -Überstruktur abweichende Domäne steuert die Bildung der Doppelstufe, wobei die [11]-Richtung der $S_A(111)$ -Struktur parallel zur Stufenrichtung verläuft (b).

che Facette zu unterstützen.

Im Gegensatz dazu führt die dominante $S_A(111)$ -Rotations/Spiegeldomäne auf einem Großteil der Oberfläche zu der oben beschriebenen Drehung der Stufen im Azimut und zu einer Bildung der (743)-Facette über die Vorläuferfacette (15 9 7). Ihre Domänengrenze unterstützt große Facetten mit dicht gepackte Überstrukturen. Dieser Prozess kann nicht mit dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop abgebildet werden, da er schon vor der Desorption der Bilage abläuft.

Im Allgemeinen ist also zu erwarten, dass bei einer Präparationsart mit großer Übersättigung diejenige $S_A(111)$ -Rotations/Spiegeldomäne nukleiert, welche mit ihrer [12]-Richtung den Startstufen im Azimutwinkel am nächsten gelegen ist. Diese Domäne steuert anschließend das Facettenwachstum. Weitere Daten bestätigen dieses Modell. Die Überstrukturen und die Bedeutung der Phasengrenzen werden in den folgenden zwei Kapiteln ausführlich besprochen.

Zusammenfassend ergibt sich ein unterschiedliches Bild für die zwei Präparationsarten der facettierten Oberfläche. Bei voller Bedeckung und kleiner Beweglichkeit erfolgt eine Nukleation von geordneten Überstrukturen zuerst auf den (111)-Terrassen. Diese steuern nun die Facettenbildung und führen zu einer Anpassung der Phasengrenzen der Überstrukturen. Dadurch wird eine Anbindung einer maximalen Anzahl von Molekülen an das Substrat erreicht. Im Falle einer sehr kleinen PTCDA-Aufdampftrate wachsen die Facettenüberstrukturen zuerst und verhindern eine Nukleation auf den (111)-Terrassen. Dies gilt selbst dann, wenn die Terrassen eine Breite von vielen Nanometern erreicht haben. Letzteres ist wahrscheinlich eine Folge der Existenz einer konzentrationsabhängigen kritischen Inselgröße für die $S_A(111)$ -Struktur, wie in Abschnitt 5.4 postuliert wurde. Die bevorzugte Nukleation an den Stufen ist durch eine Bereitstellung von Adsorptionsplätzen mit maximaler Bindungsenergie erklärbar. Dies führt zur Bildung von steilen Facetten und zur Kinkenbündelung. Der Aspekt der Entwicklung einer möglichst dichten Überstruktur ist bei derart kleinen Bedeckungen von untergeordneter Bedeutung, da jedes Molekül einen optimalen Facettenadsorptionsplatz erhalten kann.

6.2 2D-Überstrukturen auf Facettenflächen

6.2.1 STM-Daten und Modelle

Die Abbildungen 6.5 bis 6.18 zeigen STM-Messungen der Überstrukturen auf den Facettenflächen. Sie sind geordnet nach Polarwinkel, aufsteigend in ϑ . Es tauchen in Näherung die Polarwinkel 16° ("sehr flach"), 20° ("flach") und 27° ("steil") auf. Bei annähernd konstanter Steigung wurde eine Reihenfolge der Darstellung gewählt, welche die Stufenrichtung in einem Bereich von $[10\bar{1}]$ ($(11\bar{1})$ -Stufentyp), über eine maximale Kinkendichte, bis hin zur Stufenrichtung $[01\bar{1}]$ ((100) -Stufentyp) variiert. Die Auswertung der Messungen erfolgte nach der im Anhang beschriebenen Methode. Dort finden sich auch die Messdaten, welche in einigen Fällen im Rahmen des Messfehlers gerundet wurden, da sich so ein direkter struktureller Bezug zum Substrat ergab.

Das Modell der Überstruktur zeigt das Substrat mit einer Einheitszelle aufgespannt durch die Vektoren \vec{a}_i ($i=1,2$). Sie wurde so gewählt, dass die Vektoren einen Winkel zueinander einschließen, der 90° möglichst nahe kommt. Die Daten der Substrateinheitszellen wurden in Tabelle 5.1 bereits aufgeführt. Man beachte, dass einige Flächen mehrere Stufen pro EZ enthalten. In den Modellen des Substratgitters wird die Lage einer Stufe durch gestrichelte Linien, die der EZ durch massive Linien dargestellt. Die molekulare Überstruktur wird durch die angegebene Matrix in der Basis der Substrateinheitszellen beschrieben.

Die Domänengrenze der molekularen Überstruktur ist in den Messungen in allen Fällen gerade. Sie verläuft immer parallel zur Stufenrichtung in der Facettenfläche. Die molekulare Insel ist immer so groß wie die Facettenfläche. Sämtliche Überstrukturen einer Facette sind eindomänig, was mit einem nahezu fehlerfreien Wachstum auf der Facette korrespondiert: der Wechsel von einer Rotations-/Spiegeldomäne zu einer anderen ist offenbar nicht vereinbar mit dem Stufenbündelungsmechanismus. Solch ein Wechsel wäre i.A. auch nicht mit einer linearen Domänengrenze vereinbar: für alle Überstrukturen passt nur eine der drei möglichen Rotationsdomänen zu der vorgefundenen Richtung der linearen Domänengrenze. Hingegen ist es für die Facetten der Stufenrichtungen $[01\bar{1}]$ und $[10\bar{1}]$, welche eine Spiegelebene in Richtung der Stufennormalen besitzen möglich (siehe Abbildung 5.5, dass eine bestimmte Rotationsdomäne und ihre Spiegeldomäne die gleiche Facette erzeugen. Auch hier wurde aber, auf der selben Facette jeweils nur eine Domäne gefunden (fehlerfreie Überstrukturen). In den Modellen der Überstruktur ist die Grenzlinie der Überstruktur stets als großer Pfeil mit einer An-

gabe der Richtung bezogen auf das Substrat eingezeichnet.

Die Basis der gezeigten Adsorbat-Einheitszellen besitzt stets eine fischgrätartige Belegung mit (vielfachen von) zwei Molekülen. Eine Ausnahme bildet lediglich die (110)-Überstruktur, welche vermutlich keine streifenförmigen Facetten unterstützt. Es liegen von ihr keine STM-Messdaten auf den untersuchten vizinalen Flächen vor. PTCDA besitzt ein Quadrupolmoment und damit die Tendenz einen rechten Winkel zu einem benachbarten Molekül auszubilden. Der Prototyp dieser Struktur ist die bekannte $S_A(111)$ -Struktur, welche zwei Moleküle pro EZ in dichter Packung ohne Überlapp der Moleküle besitzt (siehe Abbildung 6.5 und 6.24). Um einen besseren Vergleich der Strukturen zu ermöglichen, wurde in allen Facettenüberstrukturen eine analoge Zelle eingezeichnet. Die Einheitszelle wurde jedoch in mehreren Fällen davon abweichend aufgestellt und z.T. verdoppelt oder sogar verdreifacht. Sie ist jeweils durch massive Linien und Vektorpfeile kenntlich gemacht. Diese Strukturen (S(532), S(743), S(211), S(551), S(41 37 9), S(25 13 7)) werden dadurch als unidirektional kommensurabel längs der Domänengrenze erkennbar. (Als Beispiel sei die (532)-Facette in Abbildung 6.10 erläutert. Betrachtet man die EZ ohne Kenntnis der Basis, so gelangt man zunächst zu der gestrichelt eingezeichneten EZ vom Typ Point-on-line. Dabei folgt man zunächst der Konvention, eine möglichst einen rechten Winkel der Vektoren erzeugende Aufstellung zu benutzen. Die doppelt so große anders aufgestellte, mit massiven Linien gezeichnete EZ muss allerdings vorgezogen werden. Sie zeigt die in diesem Fall zusätzlich vorhandene 1D-Kommensurabilität längs der Stufenrichtung.)

Die Klassifizierung der Strukturen wird durch die Verwendung von Symbolen unterstrichen. Liegen die Eckpunkte der EZ auf Gitterpunkten, so wird dies durch gefüllte Kreise angezeigt und es ergeben sich kommensurable Strukturen. Liegen sie lediglich auf Verbindungsgeraden von Gitterpunkten, so ist ein offener Kreis eingezeichnet und es folgt lediglich eine 1D-Kommensurabilität oder eine point-on-line Koinzidenz. Im letztgenannten Fall sind die strukturbestimmenden Verbindungsgeraden von Substratgitterpunkten in jedem gefundenen Fall mit einer hohen Substratatomdichte belegt. Dies ist wichtig für den physikalischen Gehalt der point-on-line Struktur, da Gittergeraden kleiner Substratatomdichte nahezu beliebig dicht liegen können und deshalb ein Bezug zum Substrat in vielen Fällen fälschlich konstruiert werden kann. Dies ist vergleichbar mit dem Postulat einer kommensurablen Struktur sehr hoher Ordnung.

Die S(331) und die S(221) Überstrukturen wurden von C. Seidel gemessen [1] und konnten bestätigt werden. Die Daten zur Struktur S(211) sind wegen zu schmaler Facetten senkrecht zur Stufenrichtung sehr ungenau; es wurde auf die Angabe eines zweiten Vektors der EZ verzichtet. Es besteht jedoch eine große Ähnlichkeit zur S(743) Struktur.

Die exakte Anpassung an die $S_A(111)$ Struktur erlaubt jedoch die Bestimmung der Fläche der EZ. Es existieren keine STM-Daten zur (874)-Überstruktur. Da sie jedoch ebenfalls eine der typischen Monolagen-Facetten ist, ist ein Aussehen vergleichbar zu dem der ebenfalls bei $\vartheta=16^\circ$ liegenden S(221)-Struktur sehr wahrscheinlich (siehe Abschnitt 6.4).

Die Qualität der STM-Messungen erlaubt in allen Fällen die Identifikation der fischgrätartigen Belegung der EZ. Eine Bestimmung des Winkels der Moleküle zueinander und der Lage innerhalb der EZ ist jedoch mit einem relativ großen Messfehler behaftet. Dies gelang bei den Facetten (13 9 5) und (25 13 7) mit größter Genauigkeit, da Messungen mit submolekularer Auflösung erzielt werden konnten. Der Winkel ist in diesen Fällen angegeben. Die übrigen Strukturmodelle erhalten in diesem Bezug ihre Rechtfertigung durch mehrere Argumente: es wird ein Überlapp der Moleküle minimiert, und eine räumliche Nähe von Stellen der Moleküle mit gleichen Partialladungen möglichst vermieden. Dies legt den Winkel der Moleküle zueinander in dichten Strukturen ohne Überlapp auf etwa $\pm 2^\circ$ fest (siehe Strukturen auf der Fläche (111) in Abschnitt 6.3). Im Falle der Facettenflächen ist wegen eines z.T. erheblichen Überlapps der Moleküle eine größere Unsicherheit von etwa $\pm 5^\circ$ anzunehmen. Die Modelle sind in diesem Aspekt als Vorschläge zu sehen. Der genaue Bindungsplatz geht nicht aus den Messungen hervor, es wurde deshalb auf ein detailliertes Substratmodell verzichtet. Im Folgenden wird eine kurze Charakterisierung der einzelnen Überstrukturen geliefert und anschließend folgt ein systematischer Vergleich.

Die **Überstruktur S(221)** ist an eine bestimmte Rotations/Spiegeldomäne der $S_A(111)$ angepasst. Die Messung der Abbildung 6.5 auf der $Ag(775)_{rau}$ -Probe zeigt in der oberen Hälfte den nahezu ungestörten Übergang der beiden Strukturen in der Richtung senkrecht zu den (221)-Stufen. In der zweiten Bildhälfte bewirkt eine Spitzenveränderung, dass die unterschiedliche Orientierung von (111) und (211)-Domänen sichtbar wird. Die mittlere Oberfläche im Bildbereich ist um einige Grad steiler als die der durchschnittlichen $Ag(775)$ -Oberfläche, so dass die (211)-Facette mehr als die Hälfte der Fläche bedeckt. Die Überstruktur S(221) ist kommensurabel, von relativ geringer Dichte senkrecht zu den Stufen und kann mit einem Modell ohne molekularen Überlapp erklärt werden. Eine fehlorientierungsfreie (775)-Oberfläche sollte bei der Multilagensorptions-Präparationsart vollständig in dieser Art facettieren.

Die Facette (552) tritt selten auf der $Ag(775)_{rau}$ -Probe auf und ist zwischen zwei Flächen der Orientierung (873) im Zentrum der Abbildung 6.15 zu finden. Die **Überstruktur S(552)** ist von sehr geringer Dichte und kommensurabel bei Verdopplung der EZ zu ei-

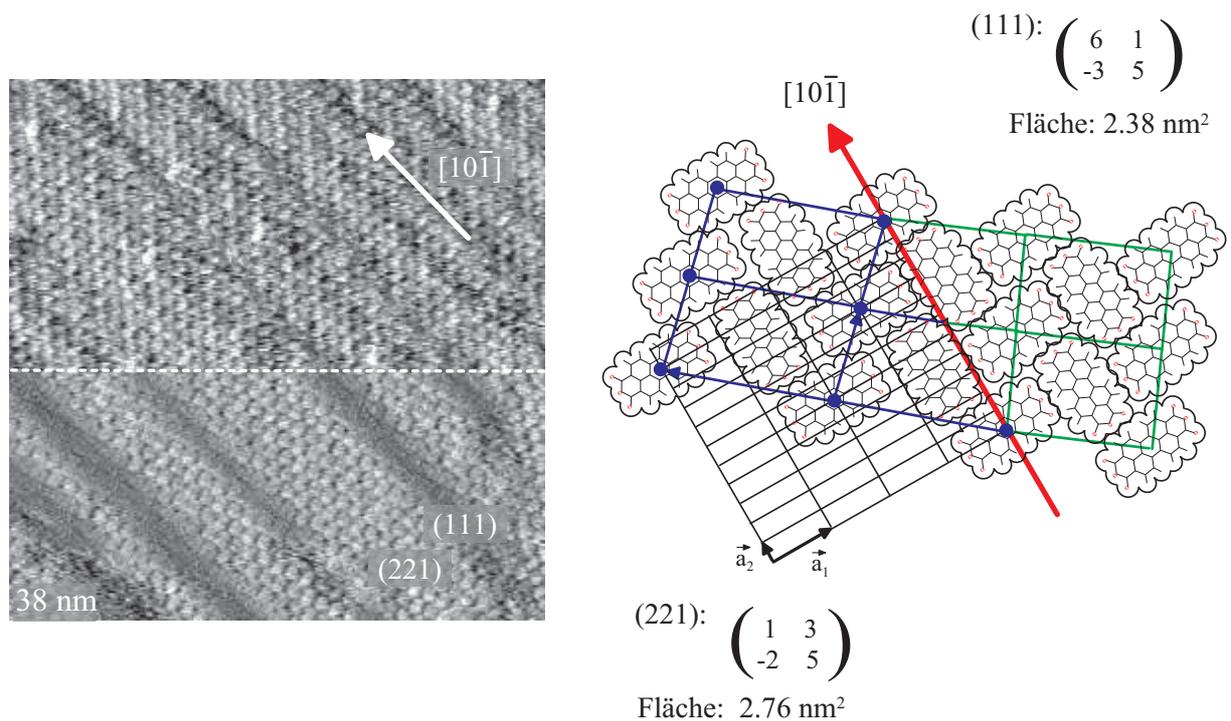


Abbildung 6.5: Die Überstruktur auf der Monolagen-Facette (221). Sie ist längs der Domänengrenze zur benachbarten $S_A(111)$ -Struktur angepasst. Die gestrichelte Linie in Zeilenrichtung zeigt eine Kontraständerung durch eine Spitzenveränderung während der Messung an.

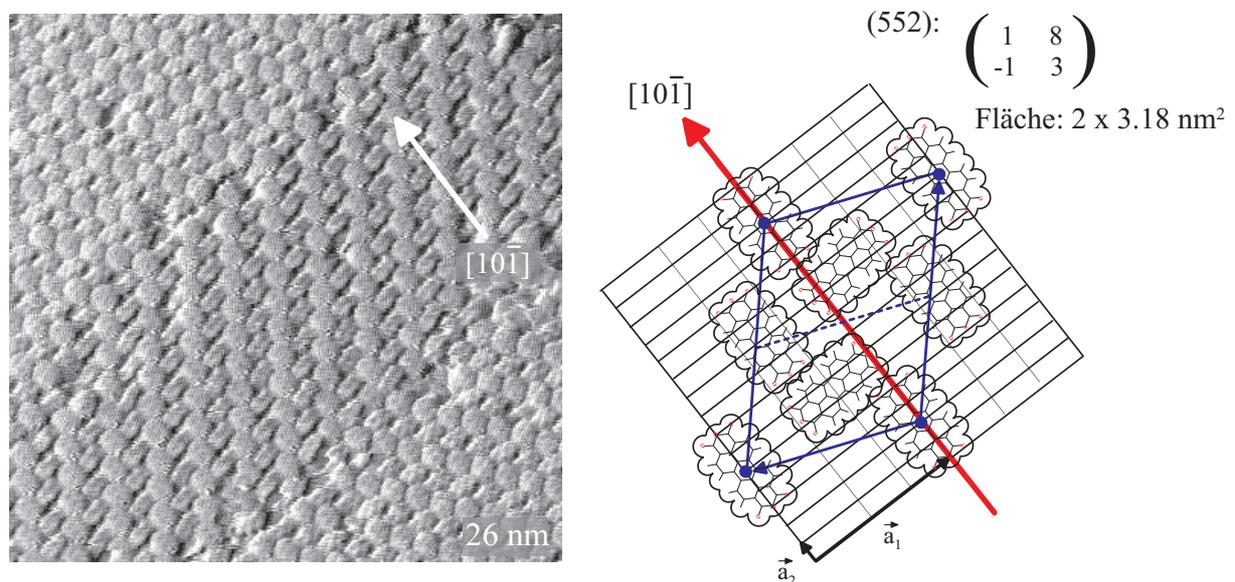


Abbildung 6.6: Die Überstruktur auf der Facette (552) (Bereich im Zentrum der Messung).

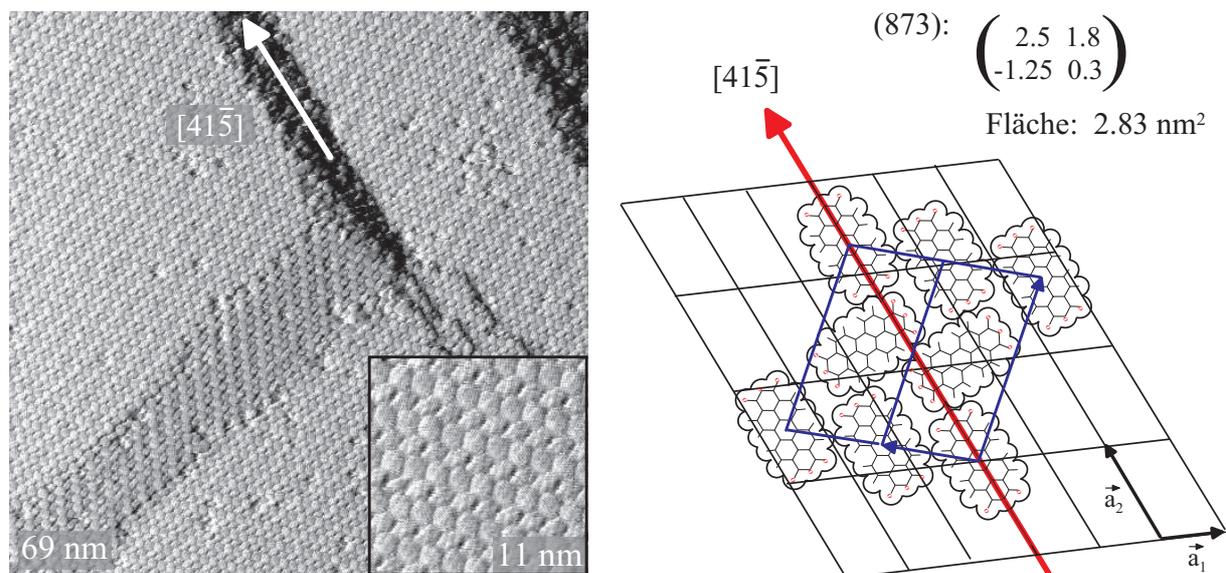


Abbildung 6.7: Die Überstruktur auf der Facette (873).

ner 4 Moleküle enthaltenden Basis. Dies ist eine Folge der großen, 3 Stufen enthaltenden Substrat-EZ. Der Tunnelkontrast der Moleküle unterscheidet jedoch lediglich zwischen der Orientierung mit der Längsachse parallel zu den Stufen und parallel zu der Richtung des zweiten Substrat-EZ-Vektors. Er zeigt keine Details, welche die verschiedenen Terrassenweiten der (552)-Fläche widerspiegeln.

Die Facette (873) wird auf Teilbereichen der $Ag(775)_{rau}$ -Oberfläche sehr groß. Ihre Überstruktur geringer Dichte beherrscht den Hauptteil der Messung in Abbildung 6.7. Die Messung mit stärkerer Vergrößerung in der unteren rechten Bildecke zeigt die Fischgrätenanordnung in einer zwei Moleküle enthaltenden Basis. Hinweise auf eine größere EZ fehlen. Die Überstruktur ist mit der [12]-Richtung längs der Substrat-Stufenrichtung ausgerichtet und wird bei Vervierfachung in der kurzen Richtung der EZ zu einer point-on-line Struktur, welche sich am Stufenabstand orientiert. Letztere Aussage ist jedoch wegen der limitierten Messgenauigkeit lediglich als Vorschlag anzusehen.

Die Facette (542) entsteht auf der $Ag(775)_{rau}$ und auf der $Ag(10\ 8\ 7)$ Oberfläche. Die Messung in Abbildung 6.8 auf der $Ag(10\ 8\ 7)$ Oberfläche zeigt die nahezu dicht gepackte **Überstruktur S(542)** auf zwei Facetten. Zwischen ihnen sind teilweise bedeckte (111)-Terrassen zu erkennen. Die S(542)-Struktur ist bei einfacher Größe (2 Moleküle pro EZ) vom Typ Point-on-line bezüglich der Stufenabstände.

Die (13 9 5)-Facette dominiert die facettierte $Ag(10\ 8\ 7)$ Oberfläche im Fall des Auf-

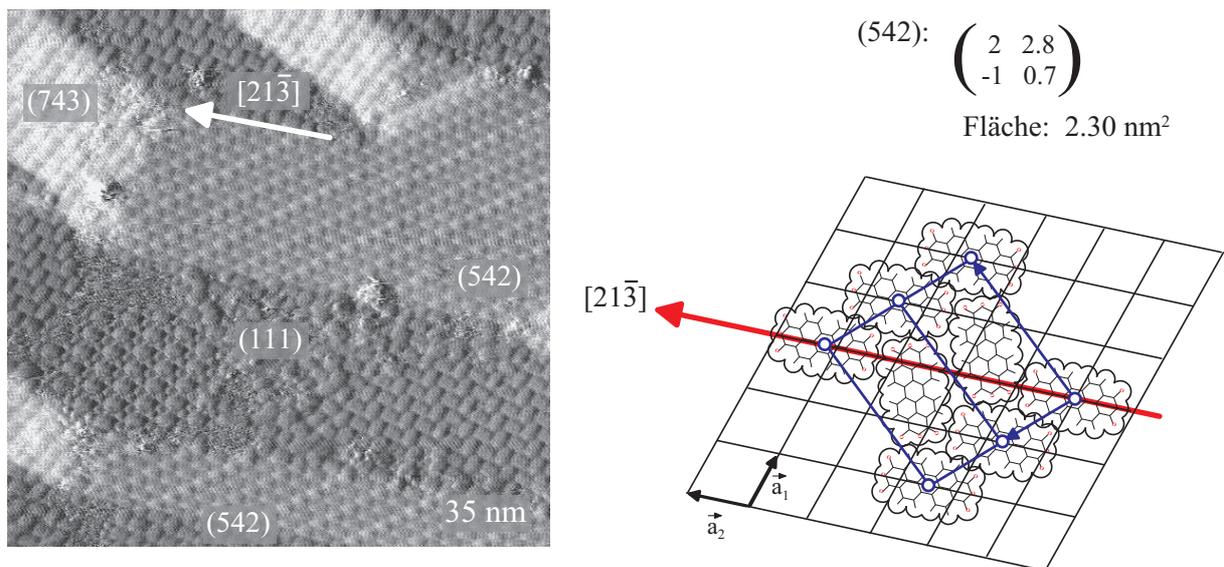


Abbildung 6.8: Die Überstruktur auf der Facette (542).

dampfens bei hoher Substrattemperatur und bei Bedeckungen von mehr als 0.2ML. Die Substratoberfläche besitzt maximale Kinkendichte und ist aus (753) und (321) Terrassen aufgebaut. Abbildung 6.9 zeigt in einer STM-Messung der Bildgröße 50nm die **Überstruktur S(13 9 5)**. Einige Stufen laufen unter relativ großem Winkel in die aus etwa 30 Stufen bestehende Facette ein. Die sehr dichte Überstruktur ist inkommensurabel, aber mit ihrer [12]-Richtung längs der Stufenrichtung ausgerichtet. Einige Punktdefekte in Form von tiefer liegenden Molekülen lassen auf das Fehlen von einzelnen Kinkenatomen im Substrat schließen.

Die in Abbildung 6.9 unten gezeigte Messung der Größe 46nm zeigt ein Moire-Muster in der Überstruktur bestehend aus Streifen in Richtung des ersten Vektors der Substrat-EZ (Kinkenrichtung). Der Abstand der Streifen längs der Stufen beträgt mit 5.0nm, das zehnfache des Kinkenabstandes. Diese Länge entspricht der Komponente des Überstrukturvektors (3,2) in Richtung der Stufenkante, wie im nebenstehenden Modell gezeigt wird. Die Kinkenrichtung verläuft nicht exakt parallel zu der durch zwei Molekülreihen angedeuteten Richtung $[\bar{1}1]$ des Adsorbates (gestrichelte Linie), wodurch die Koinzidenz im Moire-Muster die Molekülreihe wechselt, wenn man die Facette längs der Breite überquert. Eine genaue Betrachtung zeigt, dass dies im Fall der abgebildeten Messung drei mal geschieht, überquert man die gesamte Breite der Facette. Die von oben nach unten verlaufenden, streifenförmigen Modulationen in der Messung sind keine Moire-Muster, sondern Störungen während der Messung.

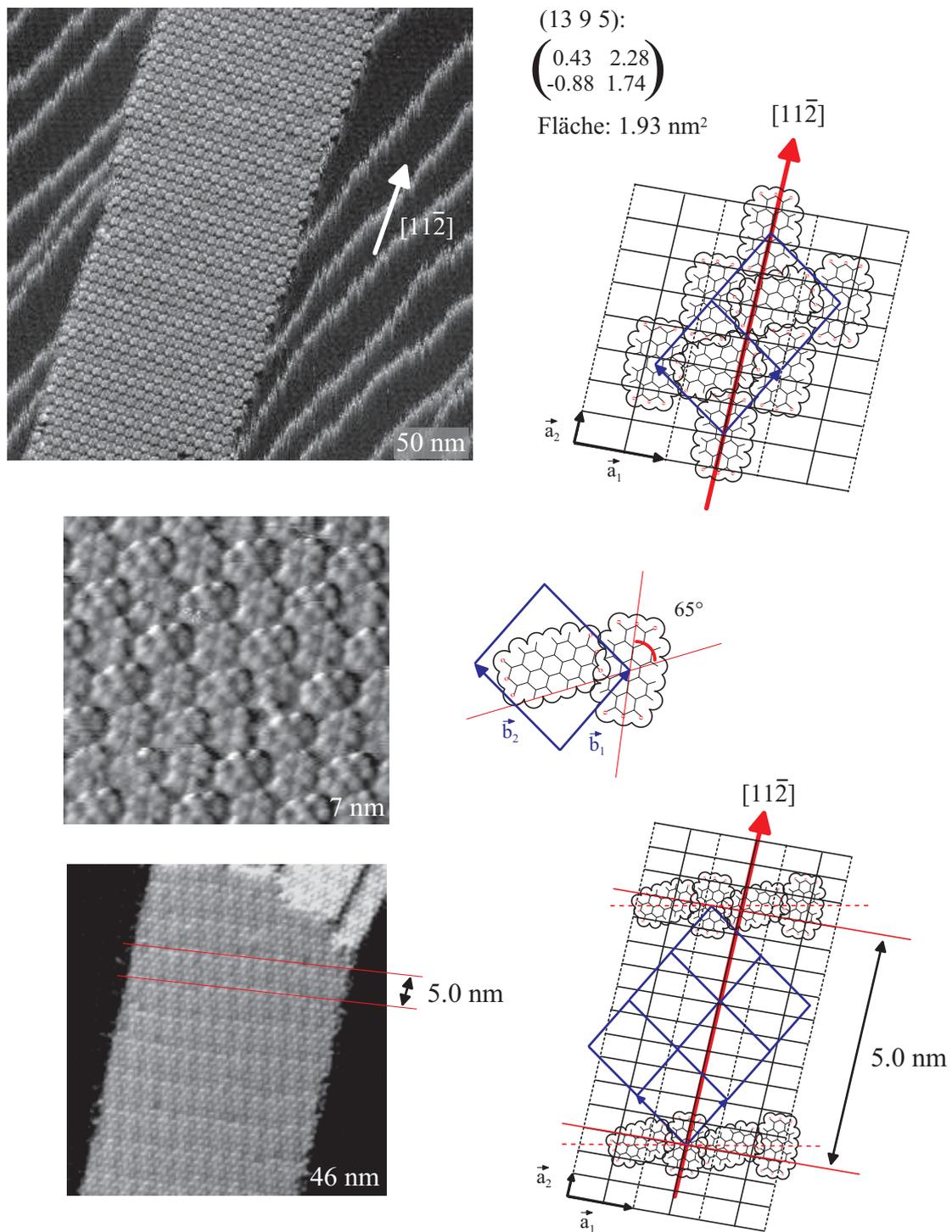


Abbildung 6.9: Die Überstruktur auf der Facette (13 9 5).

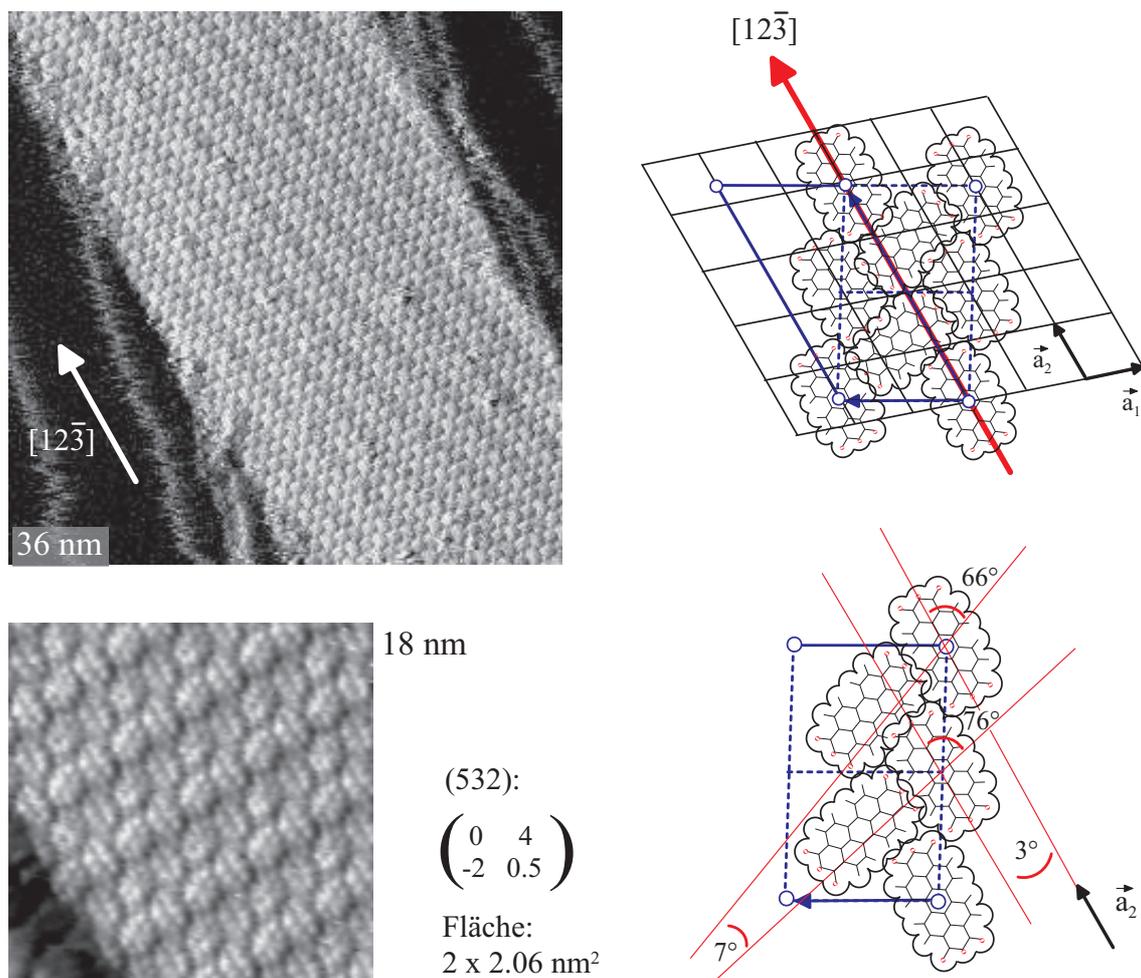


Abbildung 6.10: Die Überstruktur auf der Facette (532). Sie ist 1D kommensurabel bzgl. der Kinken und point-on-line bzgl. der Stufen.

Für die Facette (13 9 5) konnten Aufnahmen mit submolekularem Kontrast erzielt werden. Die in der Mitte von Abbildung 6.9 gezeigte Messung wurde bei den Tunnelparametern (2.1V, 1.3nA) erhalten und zeigt einen submolekularen Kontrast des Moleküls, welcher dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) ähnlich ist. Dies entspricht dem Fall der Anbindung auf der (111)-Fläche, eine Diskussion findet sich in der Arbeit von K. Glöckler [6]. Aus diesen Aufnahmen lässt sich der Winkel der Moleküle in der Basis der EZ als $(65 \pm 2)^\circ$ bestimmen.

Abbildung 6.10 zeigt STM-Messungen der **Überstruktur S(532)**. Die Facette (532) wurde auf beiden untersuchten Oberflächen beobachtet. Auf der Ag(10 8 7) Oberfläche besitzt sie die durchschnittliche Stufenrichtung, tritt aber dennoch selten auf. Bei Anwendung der Präparationsmethode des Aufdampfens auf eine heiße Substratoberfläche wird sie

weitgehend durch die Facetten (13 9 5) und (954) ersetzt. Ist die Beweglichkeit durch eine geringe Substrattemperatur oder durch Verunreinigungen herabgesetzt, erhöht sich der Anteil der (532)-Facette.

Die Überstruktur ist sehr dicht, jedoch um 6 Prozent lockerer als die der im Azimut benachbarten Facetten. Wie schon oben erwähnt wurde, ist die Überstruktur in einer alternativen Aufstellung 1D-kommensurabel bezüglich des Abstandes der Kinken des Substrates (entlang der Stufen) und point-on-line bezüglich des Terrassenabstandes. Die hierfür notwendige Verdoppelung der EZ findet ihre Bestätigung in hochauflösenden Messungen, wie in Abbildung 6.10 unten gezeigt. Das rechts davon abgebildete Modell der verdoppelten konventionellen EZ zeigt die daraus gewonnene Basis. Zwei der vier Moleküle schließen einen Winkel von $(76 \pm 2)^\circ$ und die übrigen beiden einen Winkel von $(66 \pm 2)^\circ$ zueinander ein. Das eine Molekül des letztgenannten Paares ist mit seiner Längsachse parallel zur Stufenrichtung angeordnet. Der bei den Parametern (1.9V, 1.1nA) gewonnene submolekulare Kontrast zeigt ebenfalls die für das LUMO typischen Maxima in einer Intensitätsverteilung vergleichbar zu der auf der Fläche (111).

Abbildung 6.11 zeigt in der Messung oben die sehr dichte **Überstruktur S(743)** auf einer (743)-Facette bestehend aus 11 Stufen (helle Fläche, Bildmitte). Sie grenzt beidseitig an eine bestimmte Rotations/Spiegeldomäne der $S_A(111)$ -Struktur, welche in enger Beziehung zu ihr steht: die azimutale Ausrichtung der Facette und der Überstruktur auf ihr wird in ihrer Entstehung durch die Bedingung der Kommensurabilität längs der Domänengrenze zur $S_A(111)$ -Struktur gelenkt. Die Grenze verläuft längs der Richtung [12] der kommensurablen Überstruktur $S_A(111)$. Die S(743)-Struktur übernimmt durch Verdopplung der konventionellen EZ (Winkel der Vektoren nahe 90°) diese Länge als Diagonale.

In einer geänderten besseren Aufstellung mit einem Vektor parallel zur Domänengrenze, ist sie als 1D-kommensurabel erkennbar. Der zweite Vektor lässt keinen Bezug zum Substrat erkennen.

Die Messung zeigt ein Moire-Muster, welches aus Streifen in Richtung des ersten Substrat-EZ-Vektors besteht. Der Abstand zweier Streifen beträgt das Dreifache des Kinkenabstandes und damit der von der $S_A(111)$ aufgeprägten Periodizitätslänge.

Es darf deshalb vermutet werden, dass auf einer reinen (743)-Oberfläche eine inkommensurable Struktur bestünde. Diese Vermutung wird unterstützt durch Beobachtungen von komplexen Moire-Mustern bei einzelnen (743)-Facetten, welche von defektreichen $S_A(111)$ Überstrukturdomänen umgeben sind. Die untere STM-Messung in Abbildung 6.11 zeigt ein solches Beispiel auf der Ag(10 8 7)-Oberfläche. Bei der Präparation

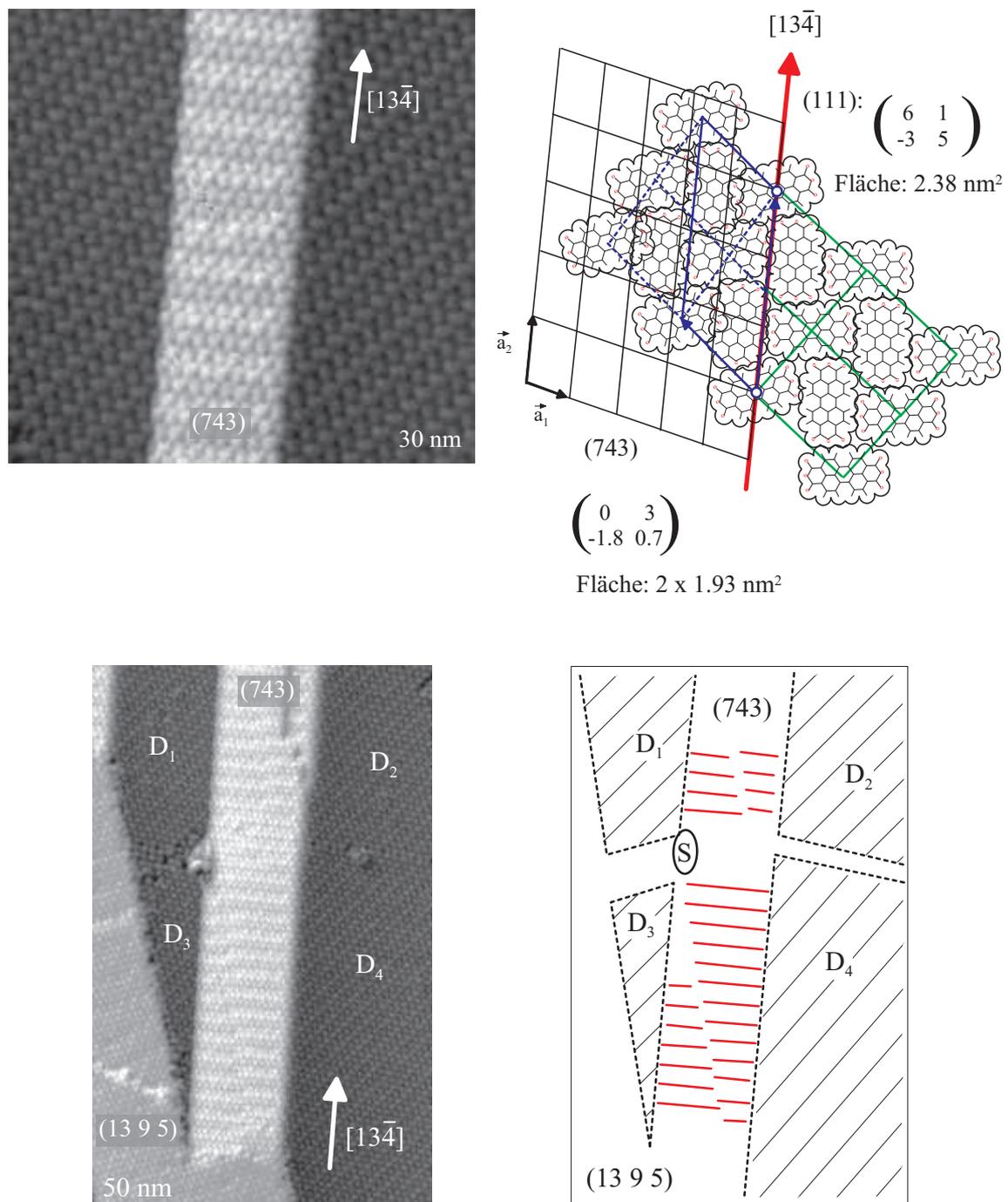


Abbildung 6.11: Die Überstruktur auf der Monolagen-Facette (743). Sie ist längs der Domänengrenze zur benachbarten $S_A(111)$ -Struktur angepasst. Die LEED Ergebnisse in Abbildung 6.3(f) bestätigen die Realraumstruktur.

handelt es sich um eine Mischform, welche große (111)-Terrassen provoziert: es wurden zunächst etwa 0.2ML PTCDA auf das heiße Substrat aufgedampft, wodurch etwa die Hälfte der Stufen in den Facetten (13 9 5) und in einem kleinen Anteil (532)-Facetten gebündelt wurden. Dazwischen entstanden große, unbedeckte und schwach gestufte (111)-Terrassen. Anschließend wurde bei kaltem Substrat eine Multilage aufgebracht und danach wieder bis auf die Monolage bei $T=550\text{K}$ desorbiert. Es blieben die (13 9 5)-Facetten erhalten und die (532) wurden in (743)-Facetten umgewandelt. Bisher ungebündelte Stufen wurden zu (743)-Flächen gebündelt und mit der $S_A(111)$ -Überstruktur strukturell verknüpft. So entstanden große (743)-Facetten, welche in Einzelfällen von verschiedenen Translationsdomänen der $S_A(111)$ -Struktur umgeben sind und von ihnen beeinflusst werden.

Die unten in Abbildung 6.11 gezeigte Messung zeigt ein Beispiel hierfür, welches im nebenstehenden Modell schematisiert abgebildet ist. Längs den Grenzen der (743)-Facette existieren je zwei Translationsdomänen der $S_A(111)$ -Struktur, welche mit D_i ($i=1,\dots,4$) nummeriert sind. Die Domänen D_1 und D_2 erzeugen, ausgehend von beiden Seiten der Facette, ein weitgehend ungestörtes Moire-Muster in der (743)-Überstruktur. Die Domänen D_3 und D_4 prägen der Überstruktur jedoch ein um etwa eine Kinkenlänge des Substrates in Richtung der Länge der Facette zueinander versetztes Streifenmuster auf. In der Facette treffen beide Muster aufeinander. In der Nähe der mit einem S bezeichneten Störung ist kein Moire-Muster zu erkennen. Hier ist offenbar der Einfluss der $S_A(111)$ -Überstruktur nicht vorhanden: während von der unteren Seite der Facette (von links) die Störung einen Einfluss der $S_A(111)$ -Struktur unterbindet, ist auf der oberen Seite (von rechts) die Domänengrenze D_2 zu D_4 zu finden, welche ebenfalls den strukturellen Bezug der beiden Überstrukturen stört.

Bei ausreichender Beweglichkeit und kleiner Facettenbreite, wie im Fall der in Abbildung 6.11 oben gezeigten Facette, wachsen die obere und die untere $S_A(111)$ Nachbardomäne in einer bestimmten, durch die Facette vorgegebenen relativen Lage zueinander. Diese Abhängigkeit erfordert eine erhebliche Beweglichkeit während der Bildung. Nimmt man eine $S_A(111)$ Struktur und die S(743)-Struktur als bereits entstanden an, so bedeutet dies für die zweite $S_A(111)$ Struktur, dass genau eine von drei sich um Vielfache von Kinkenabständen unterscheidende Translationsdomänen (längs der Grenze) entsteht.

Eine mikroskopische Erklärung für ein Moire-Muster ergibt sich aus der genauen Betrachtung der $S_A(111)$ -Struktur (siehe Abschnitt 6.3). Der Vektor (-1,2) in dieser Struktur ist um 1.7 Prozent kürzer als der Vektor (1,2), so dass in dieser Richtung eine kompressive Verspannung vorliegen könnte. Diese führt bei der $S_A(111)$ -Struktur in

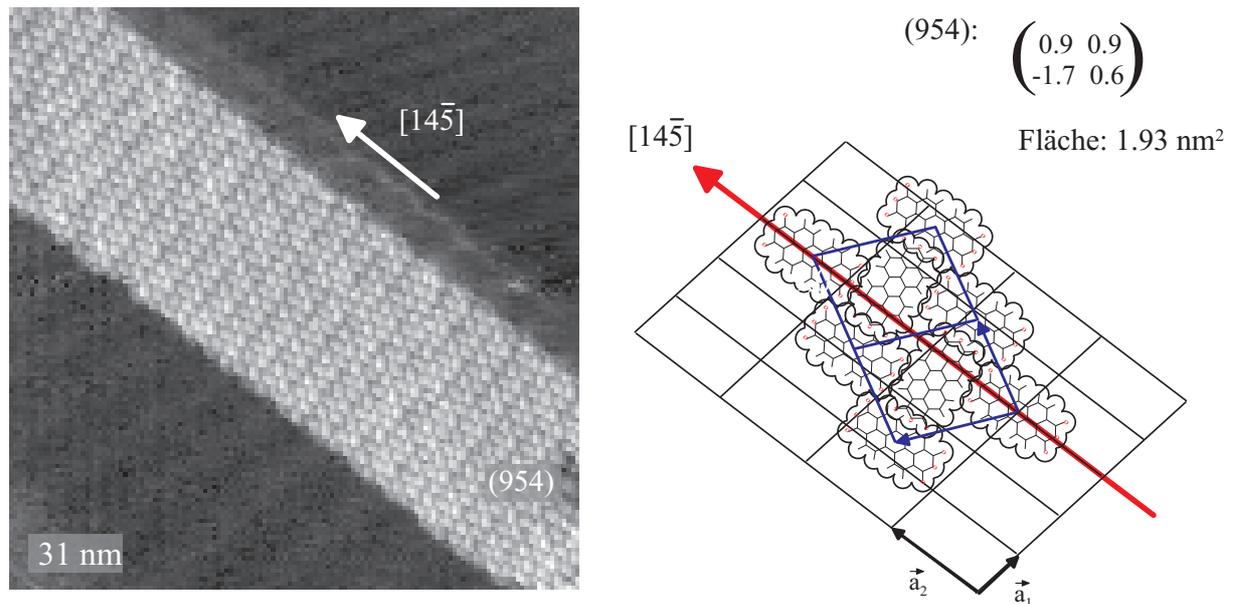


Abbildung 6.12: Die Überstruktur auf der Facette (954). Sie ist inkommensurabel, jedoch längs der Domänengrenze und damit parallel zu den Substratstufen ausgerichtet.

STM-Messungen zu keinen sichtbaren Effekten. Wird die Kompression auf die S(743)-Struktur übertragen, entsteht allerdings ein Moire-Muster, da bei dieser Struktur offensichtlich die Anbindung an das Substrat weniger platzspezifisch ist.

Abbildung 6.12 zeigt eine (954)-Facette. Sie wird bedeckt von der sehr dichten **Überstruktur S(954)**. Sie ist inkommensurabel und lediglich an der Domänengrenze ausgerichtet. Es ist möglich, dass zusätzlich eine Ausrichtung längs der Richtung [11] bezüglich des Substrates stattfindet: aus der Abbildung ist ersichtlich, dass der kürzere Vektor der Überstruktur-EZ in diese Richtung zeigt. Man beachte, dass die EZ sich deutlich von der auf der geometrisch sehr ähnlichen (873)-Facette unterscheidet. Letztere hat gleichen Kinkenabstand und sehr ähnlichen Stufenabstand, unterscheidet sich aber im Stufentyp. Der Einfluss des Stufentyps wird weiter unten diskutiert.

Die **Überstruktur S(221)** konnte, wegen der lediglich kleinen auf der Ag(10 8 7)-Oberfläche beobachteten Facetten, nur parallel zur Domänengrenze genau bestimmt werden (Abbildung 6.13). Sie ist ebenfalls eine der von der $S_A(111)$ -Überstruktur abhängigen Facetten. Es ist deshalb anzunehmen, dass eine Oberfläche, welche ausschließlich (100)-Stufen besitzt, zu dieser Facette rekonstruiert (Präparationsart des Temperns einer bei tiefen Temperaturen aufgetragenen ungeordneten Multilage). Die $S_A(111)$ -Domäne

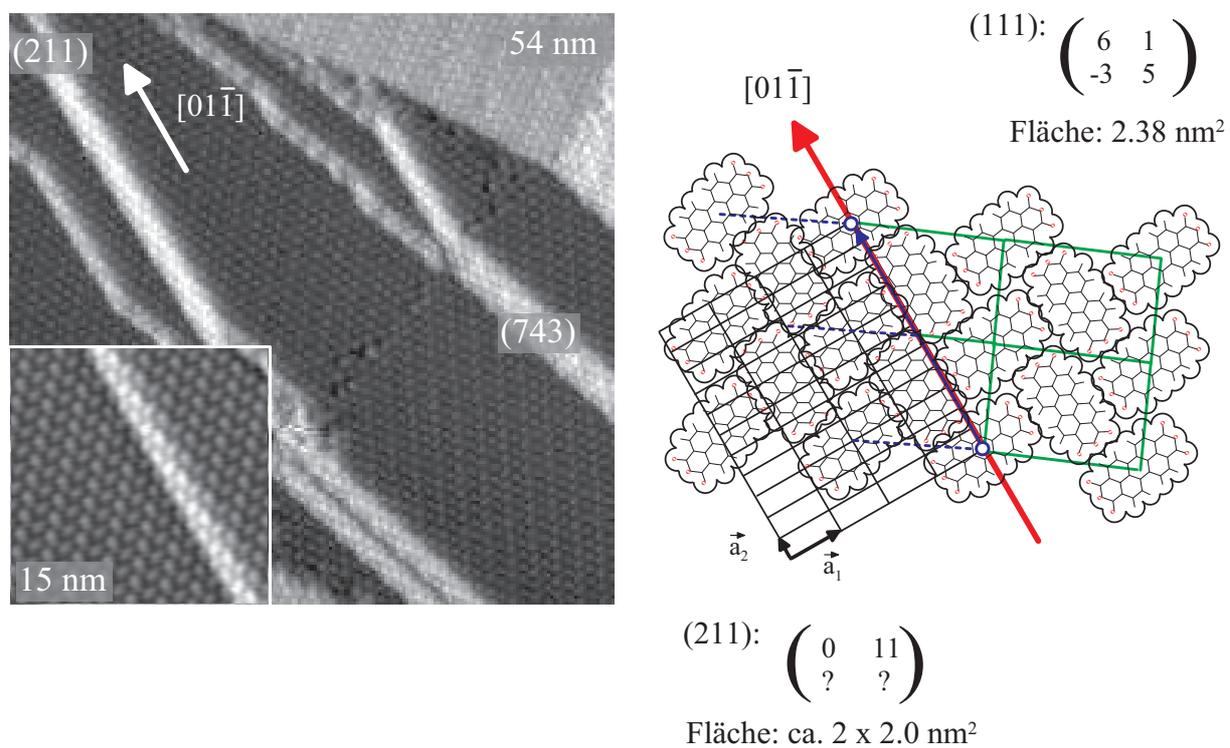


Abbildung 6.13: Die Überstruktur auf der Monolagen-Facette (211). Sie ist längs der Domänengrenze zur benachbarten $S_A(111)$ -Struktur angepasst.

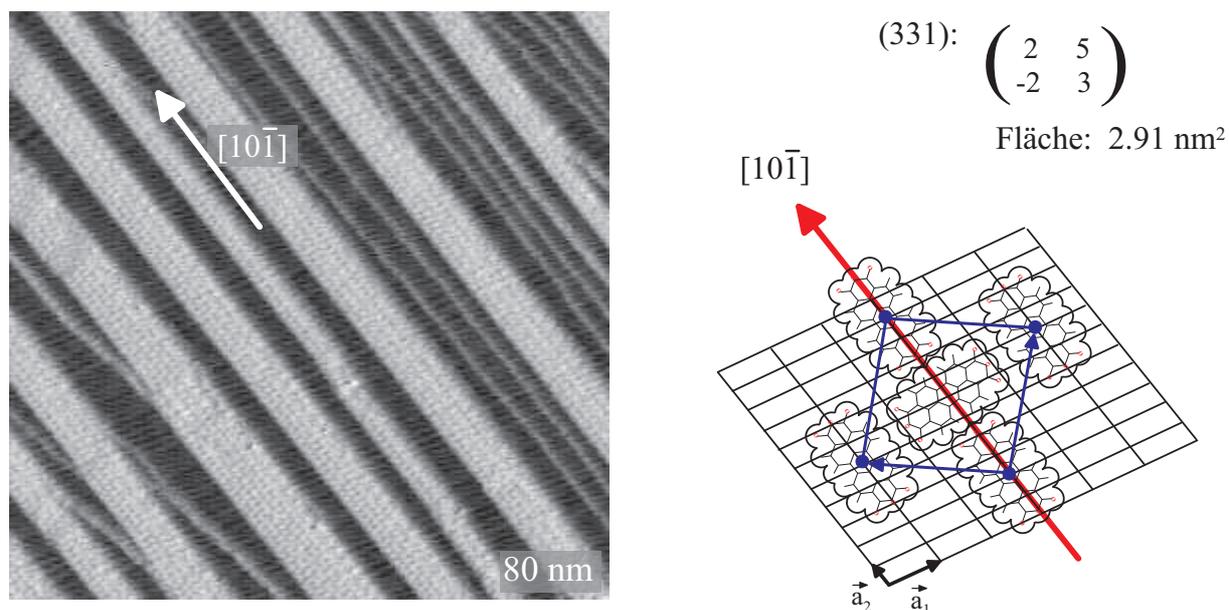


Abbildung 6.14: Die Überstruktur auf der Facette (331).

rechts unten unterstützt die (743), die davon abweichende $S_A(111)$ -Domäne links oben die (211)-Facette. Eine genaue Diskussion findet sich in Abschnitt 6.4.

Die Facette (331) in Abbildung 6.14 nimmt bezüglich ihrer Steigung von $\vartheta=22^\circ$ eine Sonderstellung ein. Sie benötigt zu ihrer Ausbildung eine geringere Aktivierungsenergie als die flachere (552)-Fläche. Die sehr lockere **Überstruktur S(331)** wurde von C. Seidel als kommensurabel ausgemessen [1], was hier aufgrund zu geringer Datenqualität nicht überprüft werden konnte.

Abbildung 6.15 zeigt die **Überstruktur S(551)** auf einer steilen (551)-Facette. Sie ist lediglich in einem kurzen Teilstück der geneigten Fläche in der Bildmitte zu finden. Oberhalb und unterhalb der Bildmitte ist diese geneigte Fläche eine (41 37 9) Fläche nebst Überstruktur. Dieses Vorkommen ist typisch für die (551)-Facette, welche auf der Ag(775)-Oberfläche gefunden wurde. Die S(551)-Überstruktur ist in einer unkonventionellen Aufstellung 1D-kommensurabel bzgl. der Kinken (ein Vektor verläuft längs der Domänengrenze).

Die **Überstruktur S(41 37 9)** auf der Facette (41 37 9) ist sehr locker und kommensurabel bei Verdreifachung der konventionellen EZ. Ihre Basis besteht somit aus 6 Molekülen. Die hochauflösende STM-Messung in der rechten oberen Ecke der Abbildung 6.16 zeigt die ungewöhnliche Belegung der Basis. Dies gilt insbesondere für eine 2 Moleküle enthaltende Pseudo-EZ: das Molekül im Innern der Basis ist azentrisch angeordnet

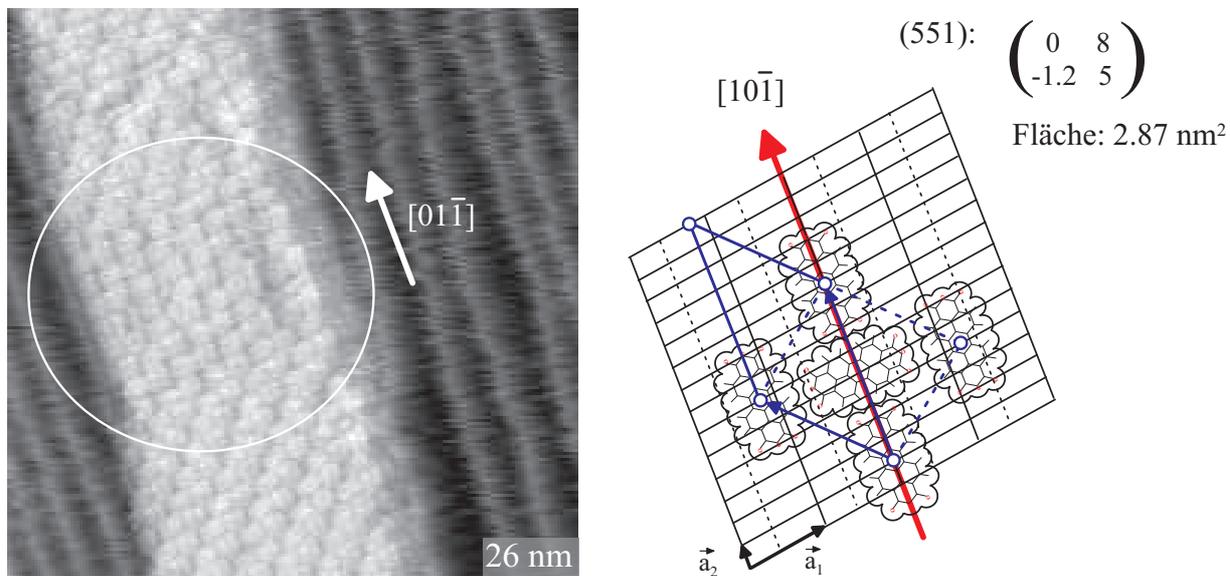


Abbildung 6.15: Die Überstruktur auf der Facette (551).

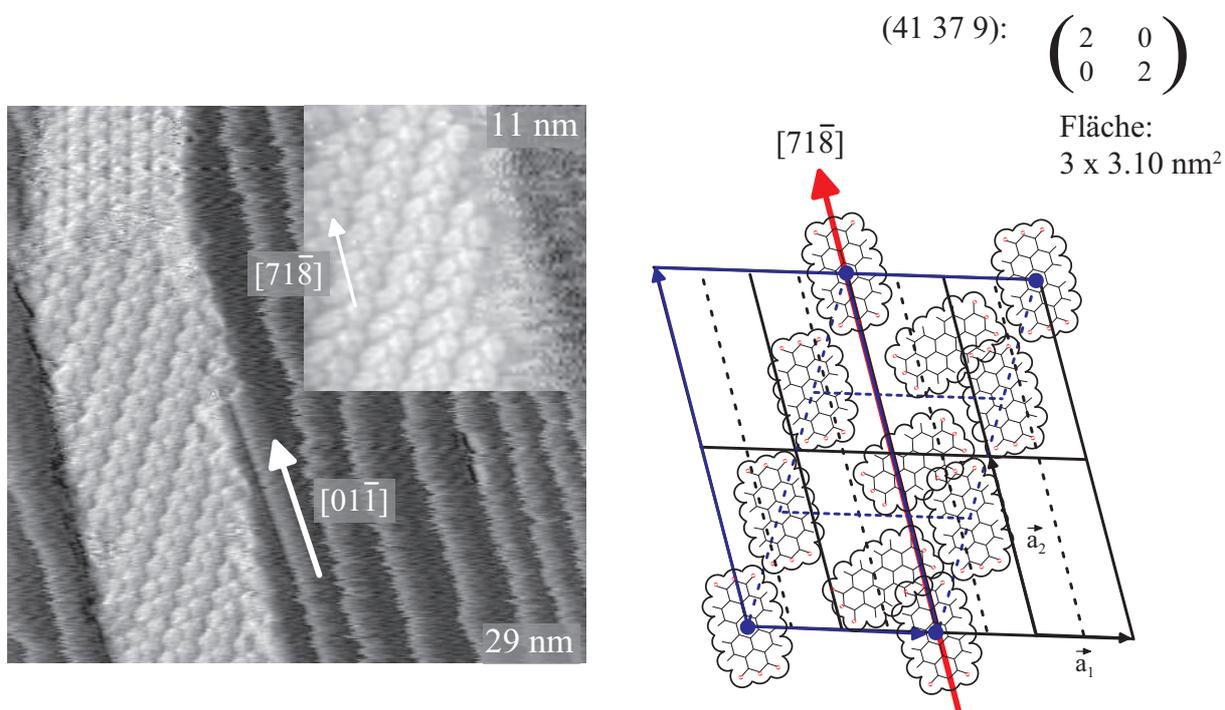


Abbildung 6.16: Die Überstruktur auf der Facette (41 37 9).

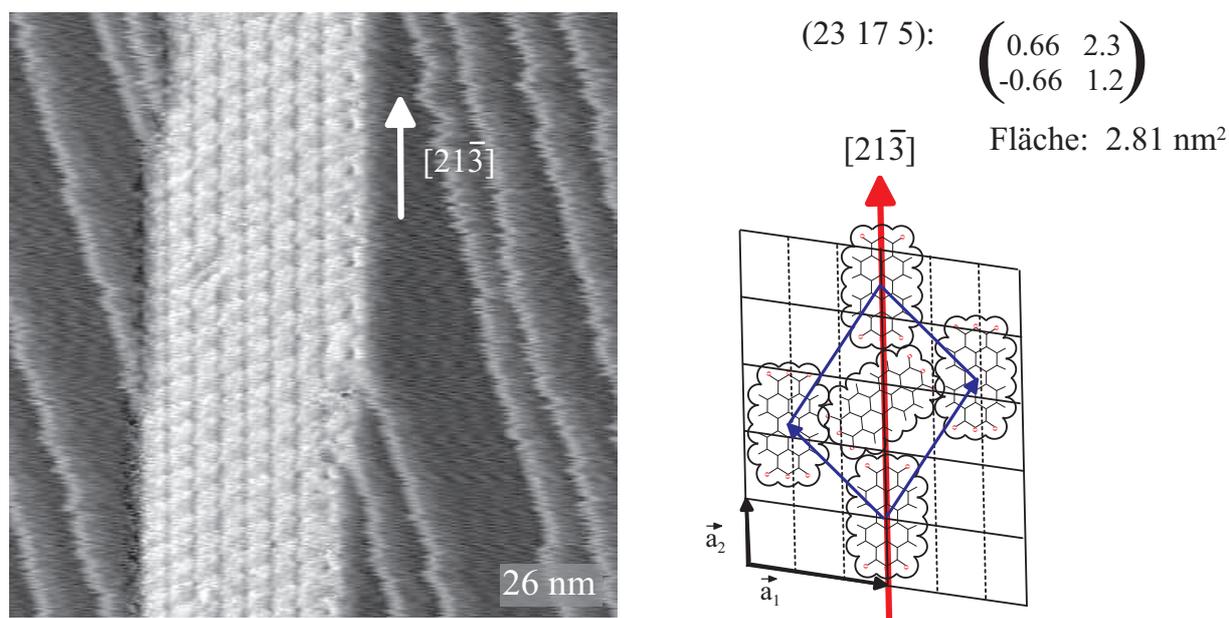


Abbildung 6.17: Die Überstruktur auf der Facette (23 17 5).

und sollte mit 2 der 4 Eckmoleküle stark überlappen. In der Messung ist die Domänengrenzrichtung und die Richtung der benachbarten kinkenfreien Stufenrichtung $[01\bar{1}]$ eingezeichnet. Letztere ist stabiler und wird deshalb in der Messung als glatt abgebildet.

Die Facette (23 17 5) auf der Ag(775)-Oberfläche besitzt eine sehr lockere Überstruktur des Types Point-on-Line bezüglich des zweifachen durchschnittlichen Stufenabstandes. Da aber die Fläche (23 17 5) aus 3 Terrassen mit zwei verschiedenen Terrassenweiten zusammengesetzt ist, ist die Struktur lediglich point-on-line 3.Ordnung. Die STM-Messung in Abbildung 6.17 zeigt einheitlichen Kontrast und lässt keine verdreifachte EZ erkennen.

Die Facette (25 13 7) nukleiert auf der Ag(10 8 7)-Oberfläche bei sehr kleiner Bedeckung. Die **Überstruktur S(25 13 7)** ist 1D-kommensurabel längs der Domänengrenze und zusätzlich point-on-line zu Substratgitterlinien, welche sich durch Kinkenanstände unterscheiden. Die Terrassenabstände sind also nicht strukturbestimmend. In der oberen rechten Bildecke ist eine Aufnahme mit teilweise submolekularer Auflösung gezeigt. Sie lässt die ungefähre Orientierung der Moleküle der Basis erkennen. Der Kontrast ist mit dem Aussehen des Molekülorbitals LUMO vereinbar, zeigt jedoch keine Details.

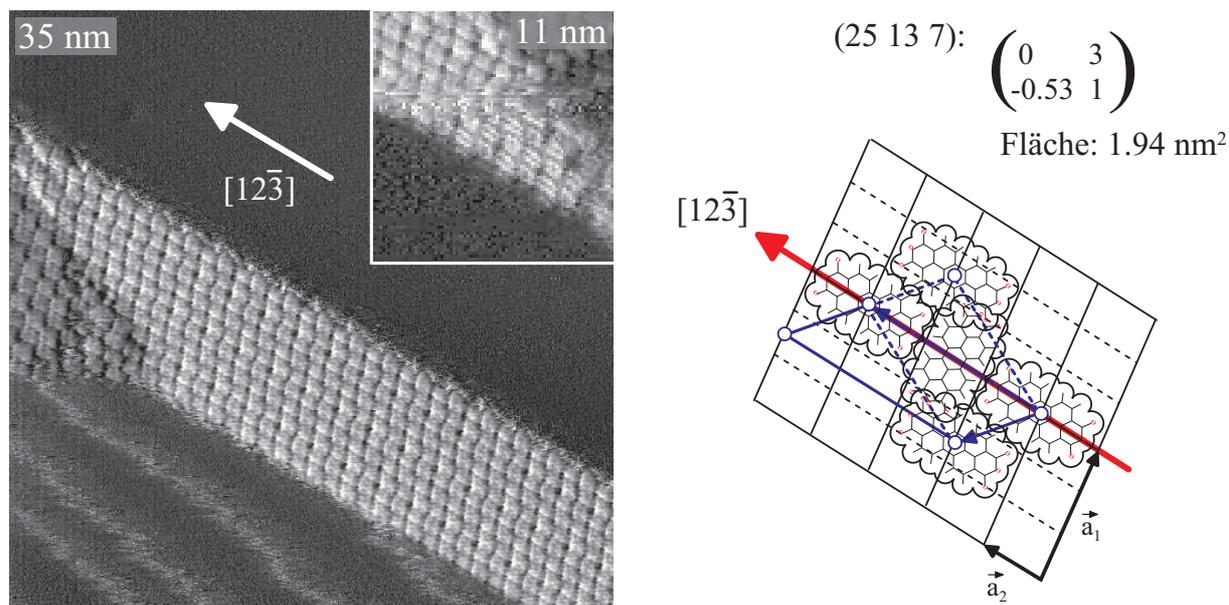


Abbildung 6.18: Die Überstruktur auf der Facette (25 13 7).

Die Tabellen 6.2 und 6.3 zeigen die Überstrukturdaten der Facettenflächen für flache und steile Facetten. Die Messdaten wurden hierzu innerhalb des Messfehlers abgeändert, falls dadurch ein struktureller Bezug zum Substrat erreicht wurde. Die Tabelle 9.2 im Anhang enthält die Messdaten. Längen und Winkelangaben haben einen Fehler von etwa 2 Prozent, die Flächen einen Fehler von etwa 4 Prozent. Im Falle einer Kommensurabilität der Struktur sind in den Tabellen genaue Werte angegeben. Der Beweis einer Kommensurabilität kann in Strenge nicht erbracht werden, da die Messgrößen den erwähnten Fehler besitzen. Eine Ausnahme bilden Längen in Strukturen, welche an die mit grosser Genauigkeit bekannte Vergleichstruktur $S_A(111)$ angepasst sind [76]. Da die Grenze der Überstrukturen in jedem Fall exakt angebbar ist, ergibt sich die Ausrichtung auf dem Substrat und muss nicht den STM-Messungen entnommen werden. Dies erhöht die Genauigkeit des Modells und damit der Daten in der Überstrukturmatrix erheblich. Auch das Erkennen eines Bezuges zum Substrat erfolgt hierdurch mit deutlich größerer Sicherheit. Die Matrix benutzt die mit durchgezogenen Linien eingezeichnete EZ in den Abbildungen 6.5 bis 6.17. Diese sind nicht einheitlich aufgestellt, besitzen aber den Vorteil, dass sie den strukturellen Bezug zum Substrat sofort erkennen lassen. Die Längen und Winkel in den Tabellen beziehen sich jedoch auf eine Einheitszelle, welche einen Winkel von nahe 90° besitzt und eine zwei Moleküle enthaltende Basis. Diese Basis ist, falls von der oben genannten Basis abweichend, in den Abbildungen 6.5 bis

6.17 ebenfalls angegeben (Strichlinierung). Hierdurch entsteht eine Vergleichbarkeit der Elementarzellen, wie sie auch in Abbildung 6.21 zur Deutung ausgenutzt wurde. Im folgenden Unterkapitel werden diese Daten zusammenfassend dargestellt einer vergleichenden Betrachtung unterzogen.

Struktur	EZ/Å: $ \vec{b}_1 \times \vec{b}_2 $; ($\beta/^\circ$)	EZ/Å ²	Matrix	p/Å
S(221)	12.3 × 22.6; (84.8)	275.6 (115.2%)	$\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ -5 & 2 \end{pmatrix}$	31.79 (101.7%)
S(874)	/	/	/	31.26 (100.0%)
S(552)	31.1 × 22.7; (110.5)	330.6 (138.8%)	$\begin{pmatrix} 1 & 8 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$	31.79 (101.7%)
S(873)	24.0 × 12.1; (100)	285 (120%)	$\begin{pmatrix} 2.5 & 1.8 \\ -1.25 & 0.30 \end{pmatrix}$	30.6 (98%)
S(542)	22.0 × 10.3; (86)	226 (95%)	$\begin{pmatrix} 2 & 2.70 \\ -1 & 0.70 \end{pmatrix}$	31.8 (102%)
S(13 9 5)	13.4 × 14.7; (85)	196 (82%)	$\begin{pmatrix} 0.43 & 2.28 \\ -0.88 & 1.74 \end{pmatrix}$	31.5 (101%)
S(532)	13.0 × 15.9; (87)	206 (87%)	$\begin{pmatrix} 0 & 4 \\ -2 & 0.50 \end{pmatrix}$	30.60 (97.9%)
S(743)	12.1 × 16.1; (81)	193 (81%)	$\begin{pmatrix} 0 & 3 \\ -1.80 & 0.71 \end{pmatrix}$	31.26 (100.0%)
S(954)	12.7 × 15.4; (81)	193 (81%)	$\begin{pmatrix} 1.77 & 1.77 \\ -1.71 & 0.54 \end{pmatrix}$	31.3 (100%)
S(211)	16 × 13; (103)	200 (85±5%)	$\begin{pmatrix} 0 & 11 \\ / & / \end{pmatrix}$	31.79 (101.7%)
$S_A(111)$	12.63 × 18.95; (89.0)	239.3 (:=100%)	$\begin{pmatrix} 6 & 1 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}$	31.26 (:=100%)

Tabelle 6.2: Überstrukturdaten der flachen Facettenflächen ($\vartheta < 21^\circ$): Bezeichnung (Miller-Indizierung), Längen und Winkel der Elementarzellenvektoren (Aufstellung mit β möglichst nahe an 90° , 2 Moleküle pro EZ), Fläche der EZ, Matrix (Aufstellung siehe Abbildungen 6.5 bis 6.13) und Periodizitätslänge p längs der Grenze. Die Prozentangaben beziehen sich auf die in der letzten Spalte angegebenen Werte der dicht gepackten S_A -Überstruktur.

Struktur	EZ/Å: $ \vec{b}_1 \times \vec{b}_2 $; ($\beta/^\circ$)	EZ/Å ²	Matrix	p/Å
S(331)	17.3 × 17.1; (95.6)	294.4 (123.6%)	$\begin{pmatrix} 2 & 5 \\ -2 & 3 \end{pmatrix}$	23.12 (100.7%)
S(551)	16.2 × 17.8; (95)	287 (121%)	$\begin{pmatrix} 0 & 8 \\ -1.20 & 5 \end{pmatrix}$	23.12 (100.7%)
S(41 37 9)	14.7 × 22.0; (76.6)	310.0 (130.2%)	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$	43.64
S(23 17 5)	19.1 × 15.0; (79)	281 (118%)	$\begin{pmatrix} 0.66 & 2.30 \\ -0.66 & 1.2 \end{pmatrix}$	26.5 (115%)
S(25 13 7)	18.4 × 10.8; (78)	194 (82%)	$\begin{pmatrix} 0 & 3 \\ -0.53 & 1 \end{pmatrix}$	22.95 (100.0%)
$S_A(111)$	12.63 × 18.95; (89.0)	239.3 (:=100%)	$\begin{pmatrix} 6 & 1 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}$	22.95 (:=100%)

Tabelle 6.3: Überstrukturdaten der steilen Facettenflächen ($\vartheta > 21^\circ$): Bezeichnung (Miller-Indizierung), Längen und Winkel der Elementarzellenvektoren (Aufstellung mit β möglichst nahe an 90° , 2 Moleküle pro EZ), Fläche der EZ, Matrix (Aufstellung siehe Abbildungen 6.14 bis 6.18) und Periodizitätslänge p längs der Grenze. Die Prozentangaben beziehen sich auf die in der letzten Spalte angegebenen Werte der dicht gepackten S_A -Überstruktur.

6.2.2 Vergleichende Betrachtung und Interpretation der selektiven Stabilisierung der Facetten

Die Bildung der Facettenflächen ist eine Folge der Stabilisierung des Substrates durch die molekulare Überstruktur. Es ergibt sich in jedem Fall eine Konkurrenz zwischen dem Bestreben, eine 2 Moleküle enthaltende, fischgrätartige, möglichst dicht gepackte unverspannte Überstruktur zu erhalten, und der Bevorzugung bestimmter Adsorptionsplätze eines Einzelmoleküls auf dem Substrat. Im Folgenden wird die Gesamtheit aller Überstrukturen in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der jeweils zugrunde liegenden Substratfläche betrachtet. So kann richtungsabhängig entschieden werden, welche Einflussfaktoren strukturbestimmend sind.

Die Abbildung 6.19 zeigt zusammenfassend verschiedene Aspekte der Überstrukturen in einer Auftragung gemäß einer stereographischen Projektion, also in Abhängigkeit von den Polarkoordinaten der Facettenflächen bezogen auf die (111)-Fläche. Die Indizierung der Facetten nach Miller kann der umrandeten Darstellung entnommen werden. Die Facettenflächen in der unteren Hälfte der Darstellung enthalten (gekinkte) Stufen des Typs $(11\bar{1})$, die der oberen Hälfte (gekinkte) Stufen des Typs (100) (siehe auch Abbildung 5.6).

Eine grundlegende Eigenschaft der Facettierung ist die Ausbildung von streifenförmigen bedeckten Domänen mit geraden Grenzen längs der Stufen des Substrates. Wie schon in Abschnitt 5.1 gezeigt wurde, ist offenbar die Ausbildung von gekrümmten Stufen energetisch sehr unvorteilhaft. Die Überstruktur übernimmt die linearen Grenzen und trifft in azimuthaler Richtung eine mäßig spezifische Auswahl aus den Möglichkeiten, welche durch das Substrat vorgegeben sind (siehe Abschnitt 5.1).

Abbildung 6.19(a) zeigt schematisch das Aussehen der Überstrukturphasengrenzen der Facetten zu der angrenzenden (111)-Terrasse. Es ist in jedem Fall der Verlauf der Grenze als Pfeil in Relation zu der Überstruktur-EZ eingezeichnet. Der Pfeil gibt somit auch die Stufenrichtung der Facette an (Angabe der Richtung siehe Abbildung 5.6). Es wurde, der besseren Vergleichbarkeit wegen, durchgängig die konventionelle Aufstellung der Adsorbat-EZ gewählt: die Vektoren schließen zueinander einen 90° möglichst nahe kommenden Winkel ein, und es liegen zwei Moleküle in einer EZ. In den Abbildungen des vorangehenden Kapitels sind dies die gestrichelt gezeichneten Elementarzellen. Falls der Verlauf der Grenze dies nötig macht, sind zwei oder drei solcher Einheitszellen abgebildet. Die Facettenüberstrukturen mit Verschränkung zu der $S_A(111)$ sind farblich hervorgehoben, wobei die Facette (874) wegen fehlender Daten ausgespart wurde. Des

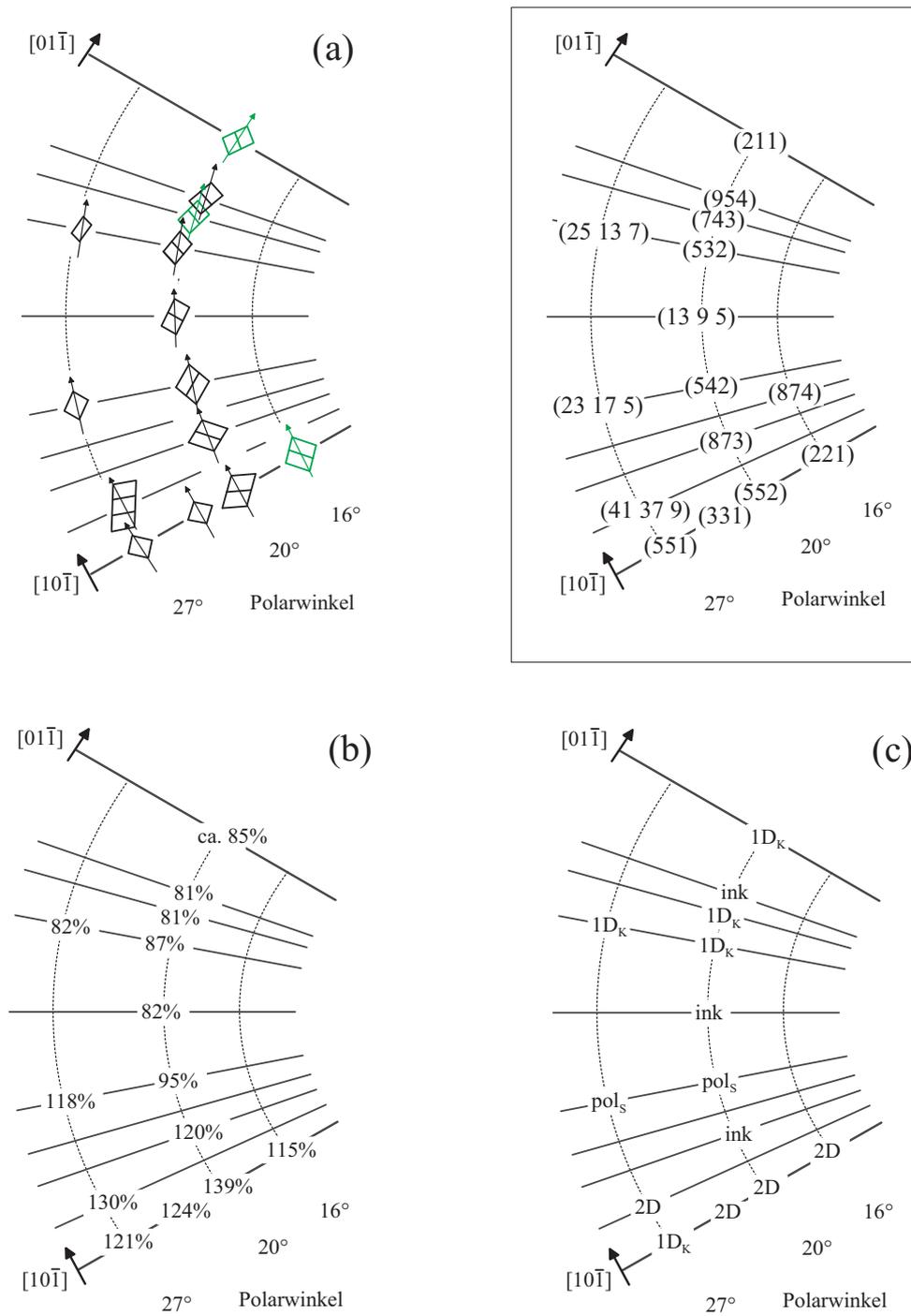


Abbildung 6.19: Daten der Facettenüberstrukturen als Funktion der Oberflächenorientierung. Die umrandete Skizze liefert die Facettenindizierung. (a) zeigt das Aussehen der linearen Domänengrenzen, (b) die Flächen der EZ bezogen auf die dicht gepackte $S_A(111)$ -Struktur ($:=100$ Prozent) und (c) die Klassifizierung der Strukturen in kommensurabel (2D), 1D-kommensurabel bezüglich Kinkenabständen ($1D_K$), point-on-line bezüglich Stufenabständen (pol_S) und inkommensurabel (ink).

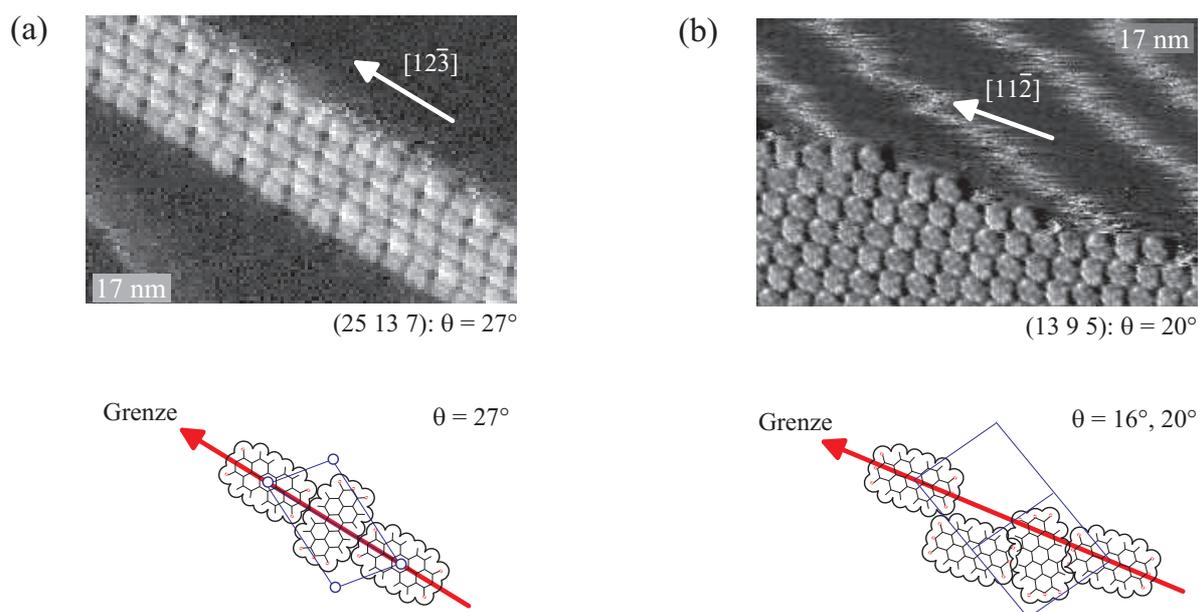


Abbildung 6.20: Aussehen der charakteristischen Domänengrenzen der Fischgrät-Überstrukturen in Abhängigkeit von der Steigung der Facette. (a) zeigt die typische Grenze der Strukturen auf steilen Facetten am Beispiel der S(25 13 7)-Struktur, sie ist die einfachste lineare Grenze einer Fischgrätstruktur und verläuft in Richtung $[11]$ der Überstruktur. (b) zeigt die typische Grenze der flachen Facetten am Beispiel der S(13 9 5)-Struktur. Sie ist die am nächsten kompliziertere Grenze entlang der Richtung $[12]$.

weiteren wurden die Flächen (110) und (320) nicht mit in die Betrachtung einbezogen, da wegen fehlender Daten unklar ist, ob sie auf vizinalen Oberflächen Streifendomänen oder große Inseln ausbilden.

Es gibt zwei Typen von Grenzen, welche von der Steigung der Facetten nicht jedoch vom Aussehen der Stufenkante (Stufentyp, Kinkendichte) abhängen. Diese zwei typischen Möglichkeiten der linearen Überstrukturgrenzen werden in Abbildung 6.20 an zwei konkreten Beispielen gezeigt.

Die steilen Facetten $\vartheta=27^\circ$, wie z.B. die (25 13 7) in 6.20(a), besitzen eine Grenze längs der Richtung [11] der Überstruktur. Diese Grenze ist durch den Wachstumsmechanismus der Facetten erklärbar, wie er im vorangehenden Kapitel aufgezeigt wurde. Die Flächen nukleieren als Doppelstufe und wachsen in der Breite durch sukzessive Anlagerung von Einzelstufen und Molekülketten entlang der linearen Grenze nach dem anschaulichen Bild eines Reißverschlusses. Dabei müssen sich lediglich die mit jeder Stufe neu hinzukommenden Moleküle ordnen, die schon gebildete Überstruktur bleibt. Eine Ausnahme unter den steilen Facetten bildet die (41 37 9). Sie besitzt eine Domänengrenze der Länge von zwei Substrat-EZ, welche der Länge des Pseudo-Adsorbat-Vektors (1,3) entspricht (bezugnahme auf die gestrichelte Adsorbat-EZ in Abbildung 6.16).

Flache Facetten bilden generell eine komplexere Domänengrenze aus. Sie verläuft längs der Richtung [21] der Überstruktur und weist deshalb eine im Vergleich zu dem Typus längs [11] ungefähr verdoppelte Periodizitätslänge auf. Die Messung der S(13 9 5)-Struktur in 6.20(b) zeigt die genaue Anordnung der Moleküle längs der Grenze. Sie ergibt sich aus der Forderung, dass jedes Molekül an mehr als eine Stufe binden muss. Somit ist das eine fehlende, die Facettenfläche nur mit etwa einem Drittel seiner Fläche überdeckende Molekül nicht mehr fest gebunden. Läuft allerdings eine Stufe in die Facette ein, erfolgt an dieser Stelle eine Bindung auch dieses Moleküls. Die zugehörigen Facetten wachsen nicht "Stufe-für-Stufe" längs der Domänengrenze.

Dieser komplexe Grenztypus entsteht bei flachen Facetten, welche auf verschiedene Art präpariert werden können. Bei Aufdampfen auf eine heiße Substratoberfläche nukleieren flache Facetten an den "Kopfenden" schon vorhandener steiler Facetten. Hier ist die Stufendichte bereits lokal erhöht und es existiert schon ein molekularer Keim. Dadurch ist ein eher kollektiver Ordnungsprozess möglich. Bei der alternativen Präparationsart des Erzeugens einer Monolage durch Tempern einer Multilage entsteht der gleiche Grenztypus, allerdings wird er von der $S_A(111)$ -Struktur aufgeprägt (siehe auch Abschnitt 6.4).

In Ausnahmefällen besteht bei Monolagen-Bedeckungen ebenfalls die Möglichkeit der Aufprägung einer Grenze vom Typus längs der Richtung [11] der Überstruktur-EZ

durch die benachbarte $S_A(111)$ -Struktur. Jedoch wachsen dort, wo dies geschieht, lediglich Doppel- oder Dreifachstufen und keine großen Facetten (siehe Abbildung 6.4). Somit ist die optimale Überstruktur einer flachen Facette nicht vereinbar mit diesem Grenztypus.

Die einfachste Möglichkeit den Bezug der Überstruktur zur Substratfläche zu beschreiben ist die Angabe der Fläche der Elementarzelle. Abbildung 6.19(b) zeigt diese in Prozent der EZ der $S_A(111)$ -Struktur. Diese Struktur wurde als Referenz gewählt, da sie eine dichte Packung der Moleküle ohne Überlapp besitzt.

Es entscheidet der Stufentyp über die Trends: die Flächen des Stufentyps $(11\bar{1})$ (siehe untere Hälfte der Darstellung) besitzen lockere Überstrukturen, welche sich mit steigender Kinkendichte verdichten. Dies ist besonders deutlich bei den Facetten mit $\vartheta \approx 20^\circ$ zu sehen: S(552) und S(873) sind sehr locker, die S(542)-Struktur lässt einen leichten Überlapp der Moleküle zu und die S(13 9 5) ist stark komprimiert. Die steileren Facetten des Stufentyps $(11\bar{1})$ liefern im Vergleich zu den flacheren Facetten meist etwas lockere Strukturen. Offenbar ist ein Überlapp der Moleküle auf schwach gekinkten Facettenflächen mit dem Stufentyp $(11\bar{1})$ nicht möglich. Die erwähnte Kompression wird teilweise durch das Ansteigen der Reaktivität der Stufenkante mit der Kinkendichte erklärt.

Für Facetten mit dem Stufentyp (100) ergibt sich ein anderes Bild. Sie besitzen eine sehr hohe, von den Polarkoordinaten nahezu unabhängige Dichte, welche einen starken Überlapp der Moleküle erfordert.

Eine genauere Analyse der Dichte der Überstrukturen ergibt sich bei einer getrennten Betrachtung der Dichte längs der Domänengrenze (längs der Stufen) und senkrecht dazu (Stufenabstände). Abbildung 6.21 zeigt dies anhand eines Größenvergleiches der jeweiligen Facettenüberstruktur-EZ mit der dicht gepackten $S_A(111)$ -Struktur. Hierbei wurde die gestrichelt eingezeichnete Vergleichsstruktur $S_A(111)$ so gedreht, dass ein leichter Größenvergleich möglich ist und typische Längen erkannt werden können. Die relative Orientierung ist nur in den Fällen der Facetten (221), (873) und (743) korrekt.

11 der 14 Überstrukturen weisen längs der Domänengrenze eine typische, einer dichten Packung ohne molekularen Überlapp entsprechende Periodizitätslänge auf (Ausnahmen: (41 37 9), (23 17 5) und (532)). Diese hat entweder die Länge des Vektors (1,1) oder des Vektors (2,1) der $S_A(111)$ -Struktur. Die Tabellen 6.2 und 6.3 enthalten diese Periodizitätslänge (p) und liefern einen Vergleich zu der entsprechenden Länge in der $S_A(111)$ -Struktur. Dabei werden die längs der Grenze kommensurablen Strukturen als genau bekannt angenommen. Die von der $S_A(111)$ -Struktur abhängigen Strukturen haben wegen der Anpassung an die $S_A(111)$ -Struktur exakt die angegebene Grenzlänge.

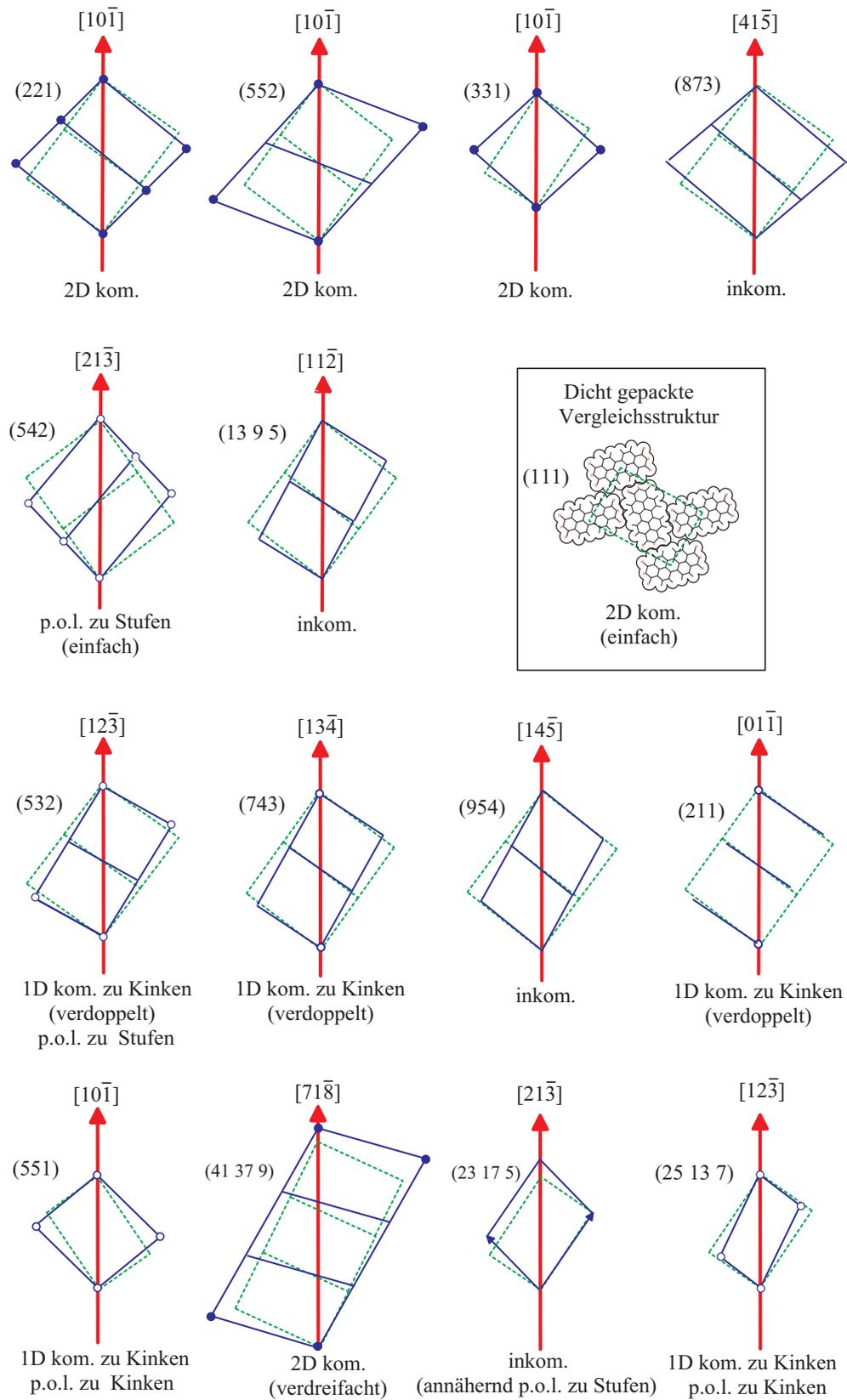


Abbildung 6.21: Größenvergleich der Facettenüberstrukturelementarzellen mit der EZ der $S_A(111)$ -Struktur (strichliniert eingezeichnet).

Da die Vergleichs-EZ nicht genau rechtwinklig ist, wird jeweils die kürzere, vermutlich mit einer leicht kompressiven Verspannung verbundene Länge verwendet. Innerhalb des Messfehlers sind mit zwei Ausnahmen ((41 37 9) und (23 17 5)) alle Grenzlängen gleich oder maximal 2 Prozent länger als die Referenzlänge. Die S(532)-Struktur ist, nimmt man die 1D-Kommensurabilität als richtig an, längs der Grenze um 2.1 Prozent gegenüber der $S_A(111)$ -Struktur komprimiert und nimmt damit eine Ausnahmestellung ein.

Bedenkt man, dass in der in allen Richtungen wachstumsfähigen $S_A(111)$ -Struktur die Packungsdichte der längeren im Vergleich zu der kürzeren Diagonale der EZ um 1.7 Prozent größer ist, so sind offensichtlich die Moleküle in der Facettenstruktur in Stufenrichtung untereinander im optimal anziehenden Bereich. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass diese nahezu optimal dichte Packung längs der Grenze für eine Bildung der Facette eine i.A. notwendige Bedingung ist. Die beiden Ausnahme-Strukturen (41 37 9) und (23 17 5) sind in dieser Richtung erheblich lockerer und somit weniger durch eine dichte Packung längs der Grenze gekennzeichnet.

Es ist offenbar generell ein Überlapp der Moleküle längs der Stufenkante unmöglich, und die Adsorption erfolgt in dieser Richtung mehr oder weniger in einer Ebene (Ausnahme die stark verspannte S(532)-Struktur). Dies bedeutet auch, dass eine Kompression lediglich in Richtung senkrecht zu den Stufen geschieht. Diese Kompression führt zu starkem Überlapp der Moleküle auf Flächen des Stufentyps (100).

Abbildung 6.19(c) zeigt die Klassifizierung der Überstrukturen bezüglich ihres strukturellen Bezuges zum Substrat (siehe Abschnitt 3.8). Kommensurabel (2D) sind ausschließlich die sehr lockeren Strukturen auf Flächen des Stufentyps ($11\bar{1}$). Dadurch können offenbar ausgezeichnete Adsorptionsplätze gefunden werden. Die dichte Packung längs der Domänengrenze im Fall der Facette (221) ist dem Bezug zur $S_A(111)$ -Struktur zu verdanken, ohne die sie wahrscheinlich nicht existieren kann. Die Facetten (331) und (552) können wegen der vergleichsweise kleinen Substrat-EZ leicht "einrasten". Die (41 37 9) ist auch längs der Stufen sehr locker und damit maßgeblich durch die Nahordnung zum Substrat bestimmt.

Betrachtet man Flächen mit ($11\bar{1}$)-Stufen und hoher Kinkendichte, so findet man in den Fällen (542) und (23 17 5) Strukturen mit point-on-line Koinzidenz bezüglich des Abstandes der Stufen. Der Kinkenabstand bleibt also ohne Auswirkung auf die Struktur. Die ungewöhnlich lockere Packung der S(23 17 5) in Richtung der Grenze ist als Folge des "Einrastens" der Struktur auf Stufenabständen erklärbar: ohne Überlapp der Moleküle muss diese Diagonale ausreichend lang sein, um 2 Moleküle aufzunehmen (siehe

Modell in Abbildung 6.17). Für die S(542)-Struktur ist aufgrund der größeren Stufenabstände unter den gegebenen Nebenbedingungen eine annähernd dichte Packung längs der Grenze möglich. Die S(873)-Struktur ist inkommensurabel. Es kann jedoch vermutet werden, dass sie Point-on-line 4.Ordnung zu den Stufen ist und demnach ebenfalls an den Stufenabständen orientiert ist. Diese Vermutung wird auch durch den Winkel in der EZ von $\beta=99.8^\circ$ gestützt, da Fischgrätmuster von PTCDA ohne Überlapp auf wenig korrigierten Oberflächen einen Winkel nahe 90° ausbilden [6].

Es ergibt sich somit für die Flächen des Stufentyps $(11\bar{1})$, dass die Stufen die strukturbestimmende Korrugation des Wechselwirkungspotentials bewirken. Die Kinken in diesem Stufentyp hingegen sind offenbar nur wenig reaktiver als die glatte Stufenkante.

In der Fläche $(13\ 9\ 5)$ ist die Kinkendichte maximal und beide Stufentypen sind mit gleichem Anteil vertreten. Vernachlässigt man die Existenz zweier verschiedener Terrassenweiten, so ist die sich dadurch ergebende effektive Größe der Einheitszelle des Substrates vergleichsweise klein. Die S(13 9 5)-Struktur ist inkommensurabel und lediglich längs an der Grenze ausgerichtet. Man findet einen EZ-Winkel von $\beta=84.9^\circ$. Dieser, einem rechten Winkel nahe kommende Wert ist ein weiteres Indiz für eine dicht gepackte Struktur ohne strukturellen Bezug zum Substrat. Die Abweichung von $\beta\approx 90^\circ$ hin zu einem etwas kleineren Winkel kann mit der Kompression von 20 Prozent, ermöglicht durch den erheblichen Überlapp der Moleküle in Richtung der Stufennormalen, erklärt werden.

Die Überstrukturen auf den Flächen des Stufentyps (100) bilden keine 2D kommensurablen Überstrukturen aus. Sie sind mit einer Ausnahme 1D kommensurabel bzgl. der Kinken. Somit liefern die Kinken weitgehend die strukturbestimmende Korrugation im Wechselwirkungspotential. Im Falle der S(532)-Struktur hat diese starke Wechselwirkung mit den Kinken sogar die sehr ungewöhnliche, (wenn auch kleine) Kompression längs der Stufen zur Folge. Nur so kann die Struktur "einrasten".

Der Stufenabstand wirkt dagegen weniger strukturbestimmend (siehe (743) und (25 13 7)), für die S(211)-Struktur liegen diesbezüglich keine Daten vor. Im Fall der (532)-Struktur ergibt sich zusätzlich eine point-on-line Koinzidenz zu den Stufen. Eine Ausnahme bildet die S(954)-Struktur, sie ist inkommensurabel. Der Winkel von $\beta=81^\circ$ in der EZ ist vermutlich eine Folge der unidirektionalen Kompression der Struktur und kann deshalb nicht, obwohl von 90° recht stark abweichend, als Hinweis auf einen strukturellen Bezug zum Substrat gewertet werden.

Die Moleküle aller Strukturen auf Flächen des Stufentyps (100) überlappen in Richtung der Stufennormalen um einen typischen Wert von etwa 20 Prozent, was zu einer eben-

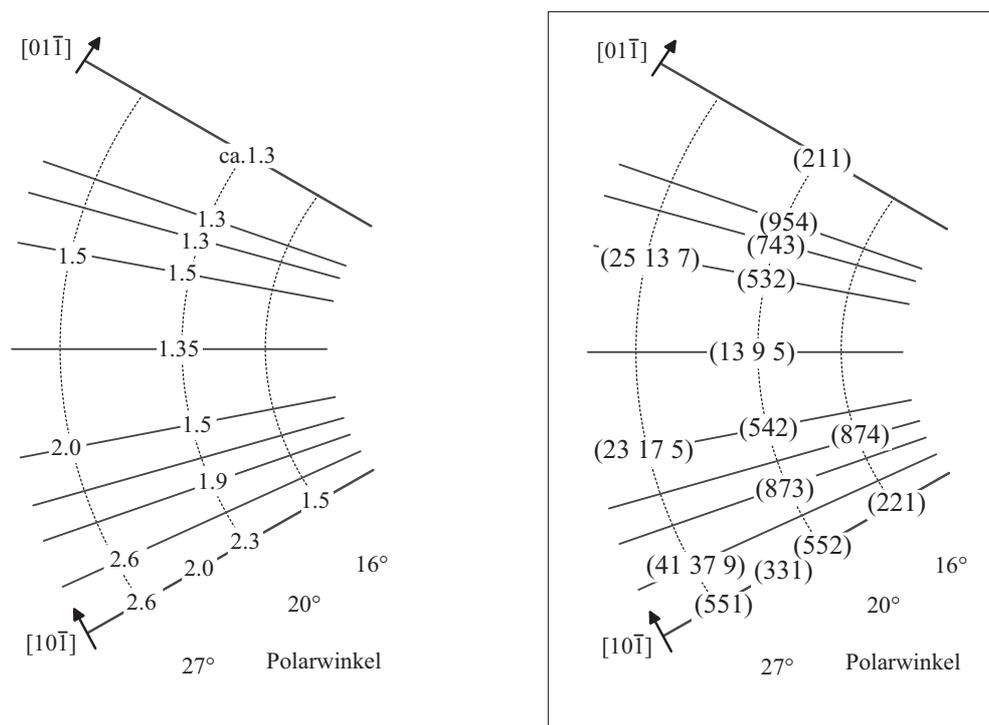


Abbildung 6.22: Durchschnittliche Anzahl der Stufen pro PTCDA-Molekül in den Facettenüberstrukturen in Abhängigkeit von der Richtung der Facettenflächen. Dichte Strukturen auf Flächen kleiner Neigung (kleine Stufendichte) führen zu einer kleinen Zahl von Stufen pro Molekül.

falls typischen Fläche der EZ von etwa 80 Prozent der Vergleichsstruktur $S_A(111)$ führt. Zusammenfassend ergibt sich somit für die Flächen des Stufentyps (100), dass die Kinken die letztlich strukturbestimmende Korrugation des Wechselwirkungspotentials längs der Stufenkante bewirken. Der Einfluss der Stufen wird offenbar durch die ausgleichende Wirkung des molekularen Überlapps vermindert.

Die STM-Messungen zeigen in allen Fällen Moleküle, welche in einer Ebene zu liegen scheinen. Die Messung ist durch die Verwendung differenzierter Daten (Hochpaß-Filterung des Signals bei der Aufnahme) sehr empfindlich auf geringste "Höhenunterschiede" in der elektronischen Struktur. Entweder führt ein ungewöhnlicher elektronischer Effekt zu dieser glatten Erscheinung oder die überlappenden Moleküle werden durch die Anbindung stark verzerrt. Denkt man, in starker Vereinfachung, an einen rein morphologischen Effekt, wäre eine "Verwebung" der Moleküle, ähnlich einem Stoffgewebe eine Erklärung. Anders als bei einer dachziegelartigen Anordnung müssten dabei die Moleküle abwechseln konkav und konvex gekrümmt sein. Dies ist aber spekulativ. Schwingungsspektroskopische Daten könnten hier eventuell Aufschluss geben.

In einem einfachen Modell könnte man den an der Bindung beteiligten Molekülorbitalen eine bestimmte Elektronegativität zuschreiben. Es sollte somit möglich sein, über die Flächendichte der Moleküle einen Rückschluß auf die Reaktivität des Substrates zu ziehen. Die Messungen zeigen, dass die Wechselwirkung des PTCDA mit einer einzelnen Stufe nicht ausreicht, um eine bei Raumtemperatur gegenüber der $S_A(111)$ -Struktur stabilere Bindung zu verursachen: eine Nukleation erfordert den Schritt zur Doppelstufe. Damit überschreitet der platzspezifische Anteil der Bindung die Anregungsenergie von 25 meV bei Raumtemperatur erst deutlich bei einer Wechselwirkung mit ein bis zwei Stufen. Nach den Erkenntnissen durch die Analyse der Überstrukturen auf den Facetten ist anzunehmen, dass ein Überlapp der Moleküle längs der Stufenkante nicht möglich ist, allenfalls eine Kompression um höchstens 2 Prozent.

Geht man vereinfachend davon aus, dass alle Strukturen annähernd gleiche Dichte längs der Stufenkante besitzen, so kann mit der Ausdehnung der Elementarzelle in Richtung der Stufennormalen berechnet werden, wie viele Stufen mit einem Molekül binden. Dieser Wert ist dann von der Steilheit (Winkel ϑ , Stufendichte) der Fläche bereinigt. Er liefert eine Art Stöchiometrie zwischen Stufe und Molekül. Allerdings ist er ein Mittelwert für die beiden Moleküle in einer Elementarzelle. In diesem Wert sollte sich die unterschiedliche Reaktivität der Stufen als Funktion der Stufenrichtung abbilden, falls die Bindungsenergie pro Molekül annähernd gleich ist (letzteres ist lediglich eine Annahme). Abbildung 6.22 zeigt diese Werte als Funktion der Polarkoordinaten der Facettenflächen. Die Deutung wird dadurch erschwert, dass auf Stufen des Typs (100) ein Überlapp möglich ist, nicht jedoch auf den Flächen des Typs (11 $\bar{1}$).

Betrachtet man zunächst die Werte der Strukturen mit molekularem Überlapp in der oberen Hälfte der Darstellung (Stufentyp (100)), so ergibt sich ein richtungsunabhängiger Wert von 1.3 Stufen pro Molekül für flache Facetten, die Stufen in der steilen Facette scheinen etwas weniger reaktiv zu sein.

Für die Stufen des Typs (11 $\bar{1}$) ergeben sich größere Werte von etwa 2 Stufen pro Molekül, welche auf eine generell geringere Reaktivität der Stufen für diesen Stufentyp schließen lassen. Dies könnte auch eine Folge der Nebenbedingung des verbotenen Überlapps sein. Allerdings zeichnet sich für die Facetten des Stufentyps (11 $\bar{1}$) bei $\vartheta \approx 20^\circ$ eine deutliche Abhängigkeit vom Azimut ab, ohne dass eine Verfälschung durch eine Abstoßung der Moleküle anzunehmen ist: mit zunehmender Kinkendichte werden die Stufenkanten reaktiver.

Die Steigung der Flächen hat ebenfalls Einfluss. Die Reaktivität der Stufen nimmt scheinbar mit der Stufendichte ab. Der größte Wert wird von der sehr flachen Facette (221) erreicht. In ihr sind pro Molekül 1.5 Stufen gebunden. Die scheinbare Abnahme

der Reaktivität für die steilen Flächen verläuft entgegen dem zu erwartenden Trend. Diese Flächen liegen qualitativ zwischen der (111) und der (110)-Fläche und damit in einem Bereich des Anstiegs der freien Energie und damit der Reaktivität zu den steileren Flächen hin. offenbar ist die oben gemachte Annahme einer bestimmten Bindungsenergie pro Molekül falsch. Das System ist also zu komplex, um in allen Aspekten derart einfach beschrieben werden zu können.

Wie in Abschnitt 5.1 bereits gezeigt wurde, besitzen die Flächen im wesentlichen zwei bevorzugte Neigungswinkel. Dies führt z.T. zu kompliziert aufgebauten Substratflächen, die vom Standpunkt des Substrates aus nicht ausgezeichnet sind. Die Ergebnisse der Analyse der Überstrukturen sollten eine Erklärung für die Stabilisierung bestimmter Stufenabstände liefern. Jedoch sind gerade in Richtung der Stufennormalen die Überstrukturen in Abhängigkeit vom Stufentyp sehr unterschiedlich, ohne einen systematischen Einfluss auf die Neigung zu haben. So gibt es für die Facetten mit $\vartheta \approx 20^\circ$ sehr lockere Strukturen und Strukturen mit erheblichem molekularem Überlapp. Es bleibt deshalb zunächst die einfache lokale Interpretation aus Abschnitt 5.1 gültig: das Molekül kann Stufen mit einem Abstand kleiner als etwa die Molekülbreite bündeln, da erst dann beide Moleküle der Basis mit mehr als einer Stufe in Kontakt kommen. Der Winkel von $\vartheta \approx 20^\circ$ entspricht einer Terrassenweite von etwa 75 Prozent der Molekülbreite (Van der Waals Radien) und erzeugt offenbar einen nahezu optimalen Überlapp zwischen Stufenkanten und bindenden Molekülorbitalen.

Die Analyse der Überstrukturen liefert hierzu lediglich Ergänzungen: Abbildung 6.23(a) zeigt an der Überstruktur der (13 9 5)-Facette exemplarisch das gemeinsame Merkmal der Überstrukturen auf den flachen Facetten, welches die Ausbildung einer bestimmten Terrassenweite motivieren kann. Das parallel zu den Stufenkanten liegende Molekül der Basis bildet mit dem gleichen Molekül der Nachbarelementarzellen dicht gepackte Ketten. Der durchschnittliche Terrassenabstand beträgt (75 ± 4) Prozent der Molekülbreite. Der Zusammenhalt der Stufen wird gewährleistet, obwohl die Stufen z.T. unterschiedliche Abstände zueinander besitzen. Es ist keine point-on-line Koinzidenz oder Kommensurabilität der Überstruktur bezüglich der Stufenabstände nötig, wenngleich sie einige Strukturen besitzen. Es darf vermutet werden, dass die Anbindung an das Substrat durch die intermolekulare Bindung einen kollektiven Charakter besitzt.

Für die steilen Facetten ergibt sich, dass (75 ± 3) Prozent der Länge der Moleküle der doppelten Terrassenweite entsprechen, also den Kontakt des Moleküls mit 3 Stufen ermöglicht. Abbildung 6.23(b) zeigt an zwei Beispielen, wie das Muster durch jenes

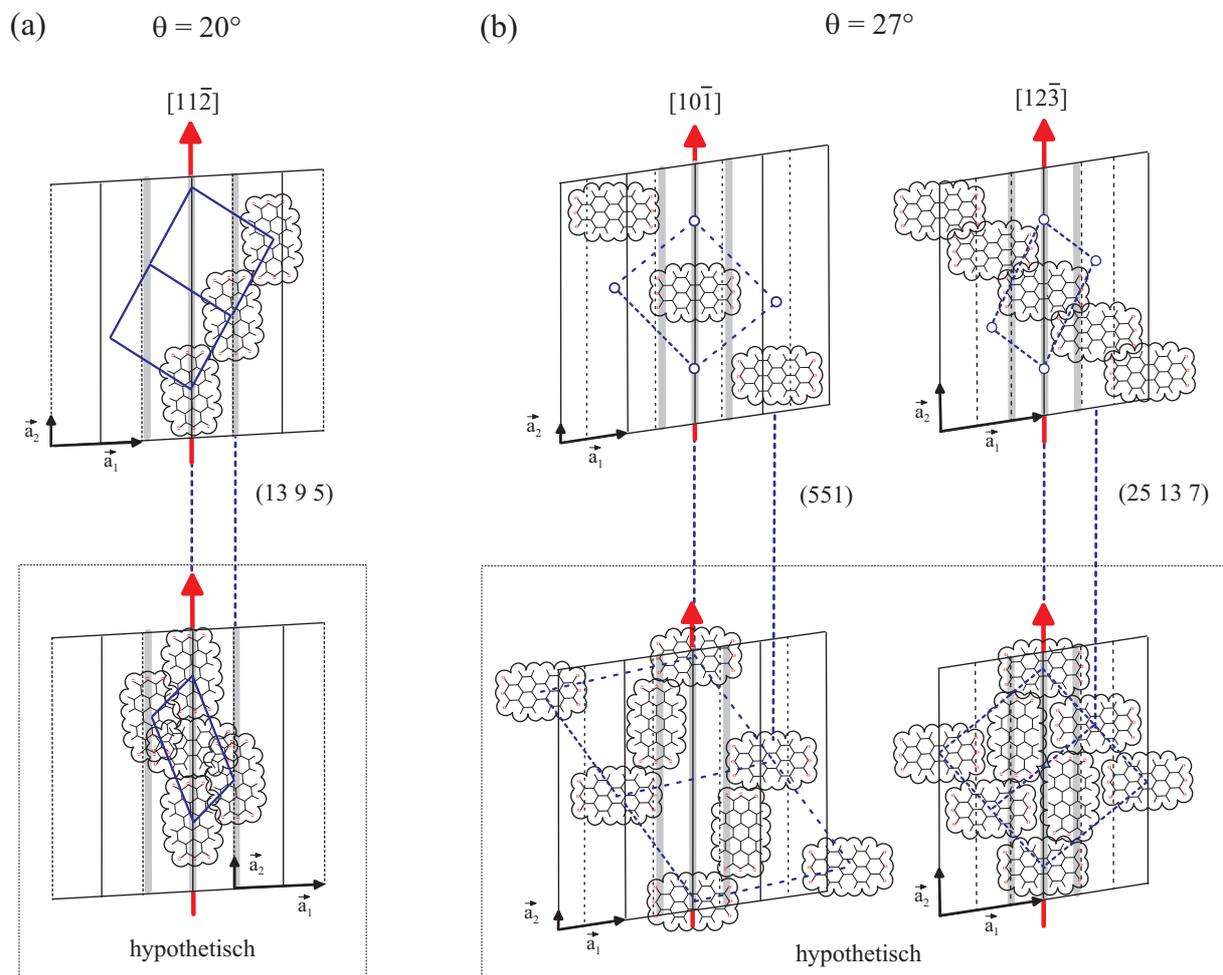


Abbildung 6.23: Bezug der Abmessungen des Moleküls PTCDA zu den bevorzugt stabilisierten Terrassenweiten. Modellhafte Darstellung der gemeinsamen Eigenschaften aller Überstrukturen, getrennt nach Neigungswinkel an konkreten Beispielen: (a) 75 Prozent der Breite des einen Basismoleküls entsprechen dem durchschnittlichen Terrassenabstand einer flachen Facette; es erfolgt zusätzlich eine dichte Packung längs einer Linie. (b) 75 Prozent der Länge des zweiten Basismoleküls entsprechen dem doppelten durchschnittlichen Terrassenabstand einer steilen Facette. Die eingerahmten Strukturen werden nicht gebildet, sie dienen lediglich dem Vergleich.

Molekül der Basis erzeugt wird, welches senkrecht zu den Stufen ausgerichtet ist. Bei der S(25 13 7)-Struktur ergibt sich eine dichte Packung dieser Moleküle zu Reihen, bei der S(551)-Struktur jedoch nicht. Diese zwei unterschiedlich dichten Strukturen entstehen, wenn der relative Versatz benachbarter Moleküle der betrachteten Ausrichtung ein oder zwei Terrassenweiten beträgt. Es sind zwei der vier Strukturen inkommensurabel bezüglich der Stufenabstände, so dass eine Stabilisierung als unbegründet erscheint. Offenbar sind einfache Modelle, welche sich auf rein geometrische Argumente stützen, nicht ausreichend zur Erklärung.

Dennoch kann generell festgestellt werden, dass die Überstrukturen der flachen Facetten eine im Vergleich zu denen der steilen Facetten optimierte Überstruktur besitzen: sie sind längs der Grenzlinie, wie nahezu alle Strukturen, dicht gepackt und es gibt zusätzlich das in Abbildung 6.23(a) gezeigte Motiv einer dicht gepackten Reihe in einer zweiten Richtung. Damit sind sie tendenziell mehr durch eine anziehende intermolekulare Wechselwirkung bestimmt.

In Abschnitt 6.1 wurde der Nukleationsprozess bei Evaporation auf die heiße Oberfläche anhand der Messung 6.1(a) erläutert. Eine Mikrofacette, welche durch eine Molekülkette längs der Stufenkante stabilisiert wird, kann zwei oder drei Stufen enthalten. Sie ist demnach vermutlich flach oder steil und die Überstruktur entspricht in etwa dem Vorschlag in Abbildung 6.1(b). Somit enthält schon der Nukleationsprozess die beiden mit der Länge und der Breite des Moleküls verbundenen Eigenschaften.

Abbildung 6.23 beleuchtet eine zweite wichtige Beobachtung, welche eine Gesetzmäßigkeit vermuten lässt. Das Aussehen der Überstrukturgrenze ist von der Facettensteigung abhängig. Die steilen Facetten besitzen den komplexen Typus längs der Richtung [12], die flachen Facetten den einfachen Typus längs [11] der Überstruktur. Die hypothetischen Strukturvorschläge in der unteren Hälfte der Abbildung zeigen, welche Auswirkungen die jeweils andere Grenze auf die Überstruktur hat. Sie wurden unter der Nebenbedingung der Vermeidung eines Überlapps längs der Grenze konstruiert und übernehmen die Orientierung derjenigen Spezies, welche in den oberen Darstellungen gezeigt sind. Im Falle der flachen Facetten entsteht auf diese Art eine sehr dichte hypothetische Überstruktur des einfachen Grenztypus, welche wegen eines Überlapps von 40 Prozent offenbar nicht gebildet werden kann. Somit ist die generell beobachtete komplexe Grenze Folge der optimalen 2D-Struktur. Dies korrespondiert mit dem komplizierten Entstehungsmechanismus der flachen Facetten.

Für die steilen Facetten lassen sich auf die gleiche Weise hypothetische Strukturen konstruieren. Es wird nun anstatt der beobachteten einfachen Grenze eine komplexe Grenze konstruiert, wobei das Motiv der senkrecht zu den Stufen angeordneten

Moleküle der oberen Zeichnung entstammt und damit tatsächlich beobachtet wurde. Die sich ergebenden Strukturen sind sehr locker. Die hypothetische S(551) besitzt keine dicht gepackte Grenze, weshalb sie vermutlich nicht gebildet werden könnte. Die hypothetische S(25 13 7) wäre trotz des abgeänderten Grenztypus eine mögliche Struktur. Somit ist die Grenze der steilen Facetten vermutlich keine Folge der 2D-Struktur, sondern ergibt sich aus dem Bildungsmechanismus: eine einzelne molekulare Kette längs einer aus drei Stufen bestehenden Mikrofacette erzeugt gerade diesen Grenztypus (siehe Abbildung 6.1(b)). Die Steilheit ergibt sich anschließend aus der Moleküllänge. Somit richtet sich, im Gegensatz zu den flachen Facetten, die Struktur nach der optimalen Grenze.

Zusammenfassend kann also keine genaue Determination von Flächen durch die Überstruktur festgestellt werden. Jedoch wirkt die elektrostatische intermolekulare Wechselwirkung indirekt strukturbildend: die Fischgrättkonfiguration führt dazu, dass sowohl Länge als auch Breite des Moleküls zur Bindung mit den Stufen angeboten werden. Die relativ großen Kräfte zur Kompensation der Stufenrepulsion sind eine Folge der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung des einzelnen Moleküle. Zwei bis auf wenige Prozent vorgegebene, zu einer optimalen Anbindung von Stufen führende Abstände im Molekül führen zu zwei bevorzugten Facettensteigungen. Die Stufenrichtungen der Facetten werden hauptsächlich durch das Substrat vorgegeben. Das Adsorbat belegt sie i.A. dicht und ohne Verspannung. Gibt das Substrat eine Stufenrichtung vor, welche zu einer kommensurablen, jedoch leicht kompressiv verspannten Struktur führt, so wird die Entstehung einer Facette verhindert: die Facetten (874) und (743) existieren nur bei Anpassung an die längs der Grenze verspannte $S_A(111)$ -Struktur.

In [6] findet sich eine Zusammenstellung der publizierten Überstrukturdaten von PTCDA auf niedrig indizierten Metall und Halbleiteroberflächen. Die PTCDA-Strukturen auf Cu(100), HOPG, MoS₂ und GeS(100) sind fischgrätartig und die Vektoren der EZ bilden einen annähernd rechten Winkel. Die Flächen der EZ sind um maximal 10 Prozent größer als die der $S_A(111)$ -Struktur. Sie sind jedoch in keinem Fall kleiner.

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Strukturen mit molekularem Überlapp sind einem mittelgroßen Stufenabstand zuzuschreiben. Vermutlich werden die Moleküle durch die Anbindung an zwei bis drei Stufenkanten deformiert, wodurch eine gewebeartige Struktur entstehen könnte.

Die bereits bekannte, als Backstein-Struktur bezeichnete S(110)-Überstruktur, reiht sich aus dem Blickwinkel der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in die Facettenüberstruk-

turen ein. Ein Molekül nimmt in ihr 119 Prozent der Fläche eines Moleküls in der $S_A(111)$ -Struktur ein. Die Besonderheit der Backstein-Struktur besteht darin, dass alle Moleküle den gleichen Adsorptionsplatz auf dem Substrat einnehmen. Dabei ist die lange Achse des PTCDA in rechtem Winkel zu den dicht gepackten Ag-Reihen ausgerichtet. Man kann die (110)-Fläche als stark gestufte (111) (oder $(11\bar{1})$)-Fläche interpretieren. Vergleicht man nun mit der Abbildung 6.23, so ergibt sich eine Ähnlichkeit zu dem typischen Motiv in den Überstrukturen der steilen Facetten in (b): die Moleküle der Backstein-Struktur sind ebenfalls senkrecht zu den Reihen (Stufen) angeordnet und überdecken mit 80 Prozent ihrer Länge drei Ag(110)-Reihen (Stufen). Es gibt also auch hier eine optimale Anbindung durch eine (zufällige) Anpassung der Oberfläche an die Ausdehnung der beteiligten Molekülorbitale.

Eine streifige Facettierung eines steilen (111)-Vizinals der Stufenrichtung $(10\bar{1})$ mit $28^\circ < \vartheta < 35^\circ$, in Analogie zu dem Fall der übrigen Facetten der vorliegenden Arbeit, ist jedoch nicht zu erwarten. Eine Überstrukturgrenze längs der Reihen (Stufen) ist "offen" und stimmt nicht mit den bevorzugten Grenzen von Inseln auf Ag(110) [6] überein. Tatsächlich finden sich die (110)-Flächen an Stellen der facettierten $(775)_{rau}$ -Oberfläche, welche auf große Terrassen hinweisen (siehe Abbildung 5.12(b)). Die Grenzen dieser sehr großen Domänen verlaufen senkrecht zu den Reihen (Stufen) der (110)-Fläche und stimmen mit den bevorzugten Grenzen von Inseln überein.

6.3 Minoritätsüberstrukturen auf (111) Terrassenflächen

PTCDA bildet auf Ag(111) die bekannte und gut untersuchte $S_A(111)$ -Struktur aus [6, 77, 78], welche auch in dieser Arbeit schon mehrere Male als Referenzstruktur benutzt wurde. Auf ungestufen, unverspannten Ag(111)-Oberflächen ist sie die einzige beobachtete Struktur. Sie ist in ihren Strukturdaten der (102) Ebene der β -Phase von PTCDA-Kristallen ähnlich [6]. Dies lässt auf eine geringe Verspannung schließen und verspricht epitaktisches Wachstum für dickere Schichten. Wie schon zu Anfang dieses Kapitels erwähnt wurde, ist ein kontrolliertes Aufwachsen eines dünnen Adsorbatfilms von großem praktischem Interesse. Eine Analyse des Wachstums ergab jedoch lediglich eine Einhaltung der lateralen Struktur bis zur Bilage. Bei größeren Schichtdicken entstehen Kristallite, d.h. es liegt Stranski-Krastanov Wachstum vor [79]. Dies legt den Rückschluss nahe, dass die $S_A(111)$ -Struktur verspannt aufwächst und der Verlust des Bezuges zum Substrat eine Folge einer Relaxation der Adsicht in vertikaler Richtung ist. In der Monolage bilden sich auf Ag(111) i.A. sehr große Inseln, welche lediglich

durch die Terrassenweite des Kristalles begrenzt werden. Sie sind wahrscheinlich Folge einer geringen Nukleationswahrscheinlichkeit, verbunden mit einem Inselreifungsprozess (Ostwald-Reifung), der kleine Inseln unterdrückt. Wie schon in Abschnitt 5.4 ausgeführt wurde, ist die geringe Nukleationswahrscheinlichkeit vermutlich eine Folge der Existenz einer kritischen Inselgröße der $S_A(111)$ -Struktur.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen ebenfalls eine Dominanz der bekannten $S_A(111)$ -Struktur auf den (111)-Terrassenflächen. Jedoch ist das Wachstum auf eine Mindest-Terrassenbreite oder auf eine Anpassung an die schon existierenden Facettenüberstrukturen angewiesen. Zusätzlich zu der $S_A(111)$ -Struktur treten jedoch drei weitere Strukturen auf den Terrassen auf. Sie bedecken nur etwa 10 Prozent der (111)-Fläche. Von den Minoritätsstrukturen wurden jeweils verschiedene Rotationsdomänen der i.A. kleinen Inseln gefunden.

Die verwendete Präparation schließt in jedem Falle ein Tempern bei hoher Temperatur ($T > 550\text{K}$) ein, weshalb es sich um thermisch stabile Strukturen handeln sollte oder zumindest Mechanismen bestehen, welche die stabile $S_A(111)$ -Struktur lokal unterdrücken. Diese alternativen Strukturen können ohne molekularen Keim nukleieren und überstehen eine STM-Messung bei Raumtemperatur mit typischen Parametern von (2V, 1nA) schadlos. Dennoch bleibt der Messprozess nicht immer ohne Einfluss. Es gelang, eine der Strukturen durch eine STM-Messung bei Raumtemperatur lokal durch Umwandlung der $S_A(111)$ -Struktur zu erzeugen.

Sie sind möglicherweise eine Folge einer Verspannung der streifenförmigen (111)-Terrassen oder einer geänderten Nukleationskinetik im Vergleich zu großen (111)-Flächen.

Die neuen Strukturen konnten mit großer Genauigkeit als kommensurabel identifiziert werden. Dies ergeben sowohl die direkten Messungen an isolierten Inseln, als auch die Analyse der Grenzen zu der bekannten $S_A(111)$ -Struktur. Letztere "liefert" eine Richtung und eine Länge der EZ der Strukturen. Der Adsorptionsplatz der Moleküle in der EZ geht nicht aus den Messungen hervor, weshalb lediglich ein Vorschlag gemacht werden kann. Es wurde dennoch, der besseren Anschaulichkeit wegen, ein Kugelmodell zur Darstellung der Ag(111)-Oberfläche gewählt.

Im Folgenden werden die Strukturen einzeln vorgestellt und anschließend zueinander in Bezug gesetzt.

Abbildung 6.24 zeigt die wichtigsten Eigenschaften der $S_A(111)$ -Struktur [6,77,78]. Die obere STM-Messung zeigt eine durch eine Mischpräparation gewonnene Rekonstruktion der Ag(10 8 7) Oberfläche. Es wurden zunächst bei heißem Substrat ($T=550\text{K}$) durch

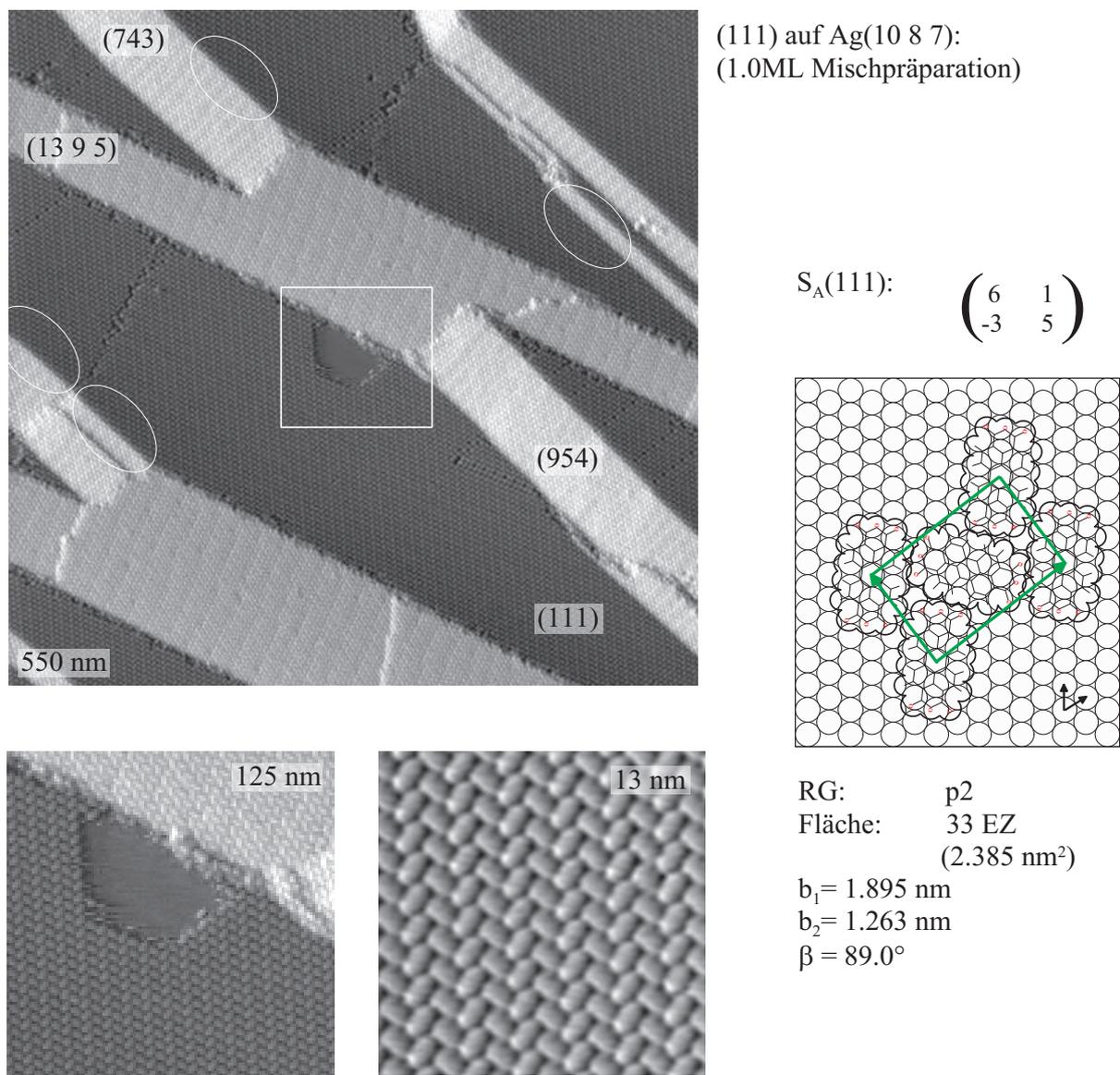
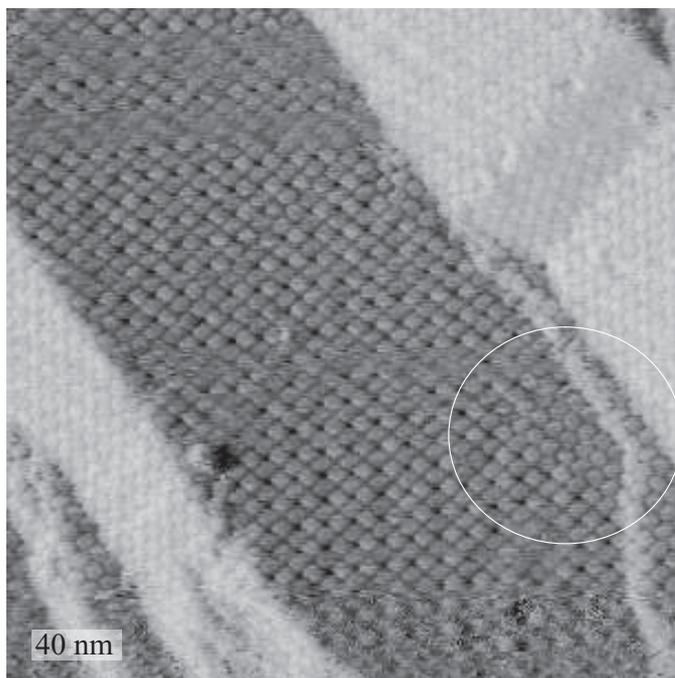


Abbildung 6.24: Strukturelle Daten der $S_A(111)$ -Struktur. Sie ist die dominante Struktur auf großen (111)-Terrassen.

Aufdampfen von 0.3ML PTCDA nahezu alle Stufen zu Facetten der Typen (13 9 5), (954) und zu einem kleinen Anteil (532) gebündelt. Hierdurch entstehen große, unbedeckte (111)-Terrassen. Ein Aufbringen einer Multilage bei kaltem Substrat ($T=300\text{K}$) und anschließendes Desorbieren von PTCDA mit Ausnahme der Monolage lässt die (13 9 5) und die (954)-Facette unverändert und wandelt (532) in (743)-Facetten um. Die (111)-Terrassen sind nun mit der $S_A(111)$ -Struktur bedeckt. Es dominiert die zu der Grenze der $S(743)$ -Struktur kommensurable Rotations-/Spiegelldomäne. Verschiedene (743)-Facettenindividuen unterstützen dabei verschiedene Translationsdomänen der $S_A(111)$ -Struktur: die eingezeichneten Ellipsen markieren einige dieser Stellen. Dort wo diese Domänen aufeinander treffen, entstehen Defekte in der Überstruktur.

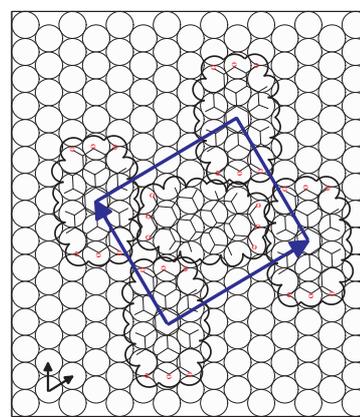
Das rechte, untere STM-Bild zeigt die dicht gepackte $S_A(111)$ -Struktur im Detail. Das Modell gibt die Überstrukturmatrix und die wichtigsten Strukturdaten wieder (siehe auch Tabelle 6.4). Die Komensurabilität prägt die Überstruktur: da der Winkel der EZ-Vektoren nicht exakt 90° beträgt, entfallen mögliche Gleitspiegelebenen und die Struktur besitzt lediglich die ebene Punktgruppe $p2$. Die Diagonalen der EZ unterscheiden sich in ihrer Länge um 1.7 Prozent (siehe auch Abbildung 6.30(a)). Die dennoch generell als dicht zu bezeichnende Packung erzwingt zusammen mit der fischgrätartigen Struktur zwei nicht-äquivalente Adsorptionsplätze in der Basis. Die relative Lage der Struktur zum Substrat ist nach dem Vorschlag von K. Glöckler gezeichnet [6]. Die STM-Messung links unten zeigt eine Vergrößerung eines spitzeninduzierten Defektes der darüber gezeigten STM-Messung. Durch wiederholte Messungen wurde die Form des Defektes mit der Zeit beobachtet. Unterscheidet man zwischen den beiden Molekülen der Basis und bestimmt die Belegung der Inselgrenze getrennt für diese beiden Spezies, so ist eine Spezies mit etwa 70 Prozent dominant. Sie taucht in Reihen in vertikaler Richtung in den gezeigten STM-Messungen auf. Es darf also vermutet werden, dass die Bindungskräfte zum Substrat für die beiden Spezies der Basis unterschiedlich sind.

Die $S_B(111)$ -Struktur ist auf beiden untersuchten Probenoberflächen für Bedeckungen nahe der geschlossenen Monolage zu finden. In allen Fällen wurde die Präparationsmethode des sukzessiven Aufdampfens bei großer Substrattemperatur verwendet. Die obere Messung in Abbildung 6.25 zeigt diese Struktur auf einer Terrasse zwischen zwei (532)-Facetten. Sie grenzt an der mit einem Kreis markierten Stelle an eine kleine Domäne der bekannten $S_A(111)$ -Struktur, was in Abbildung 6.26 zur Bestimmung der Basis genutzt wird: die Fläche der EZ erlaubt eine backsteinartige (Brickwall) oder eine fischgrätartige Belegung der Basis (siehe Modelle). Die in der Messung erkennbare de-

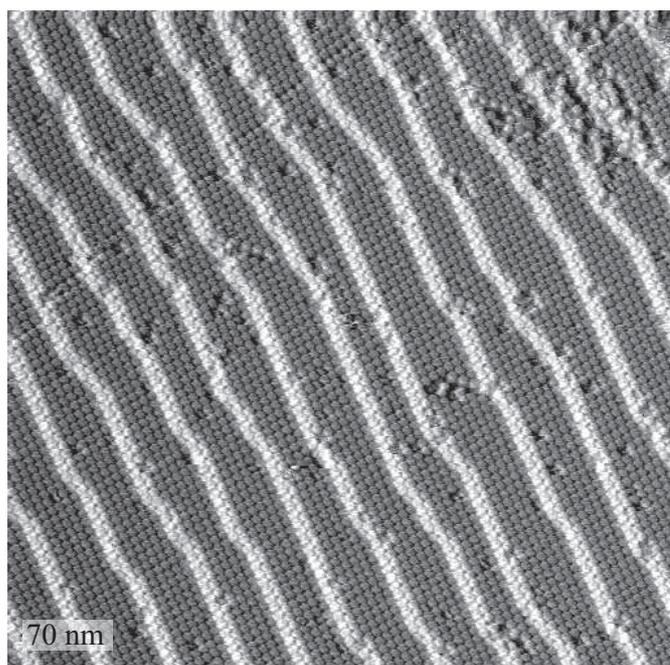


(111) auf Ag(10 8 7):
(1.0ML bei simult. Tempem)

$$S_B(111): \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ -3 & 6 \end{pmatrix}$$



RG: p2gg
Fläche: 36 EZ
(2.602 nm²)
 $b_1 = 1.734$ nm
 $b_2 = 1.502$ nm
 $\beta = 90^\circ$



(111) auf Ag(775):
(1.0ML bei simult. Tempem)

Abbildung 6.25: Daten der $S_B(111)$ -Struktur. Sie wurde auf beiden Kristalloberflächen für Bedeckungen nahe der geschlossenen Monolage gefunden. Sie besitzt eine EZ hoher Symmetrie und geringer Packungsdichte. Die Belegung der EZ kann durch eine Analyse der Grenze zur $S_A(111)$ -Struktur (siehe Kreis in oberer Messung und Abbildung 6.26) bestimmt werden.

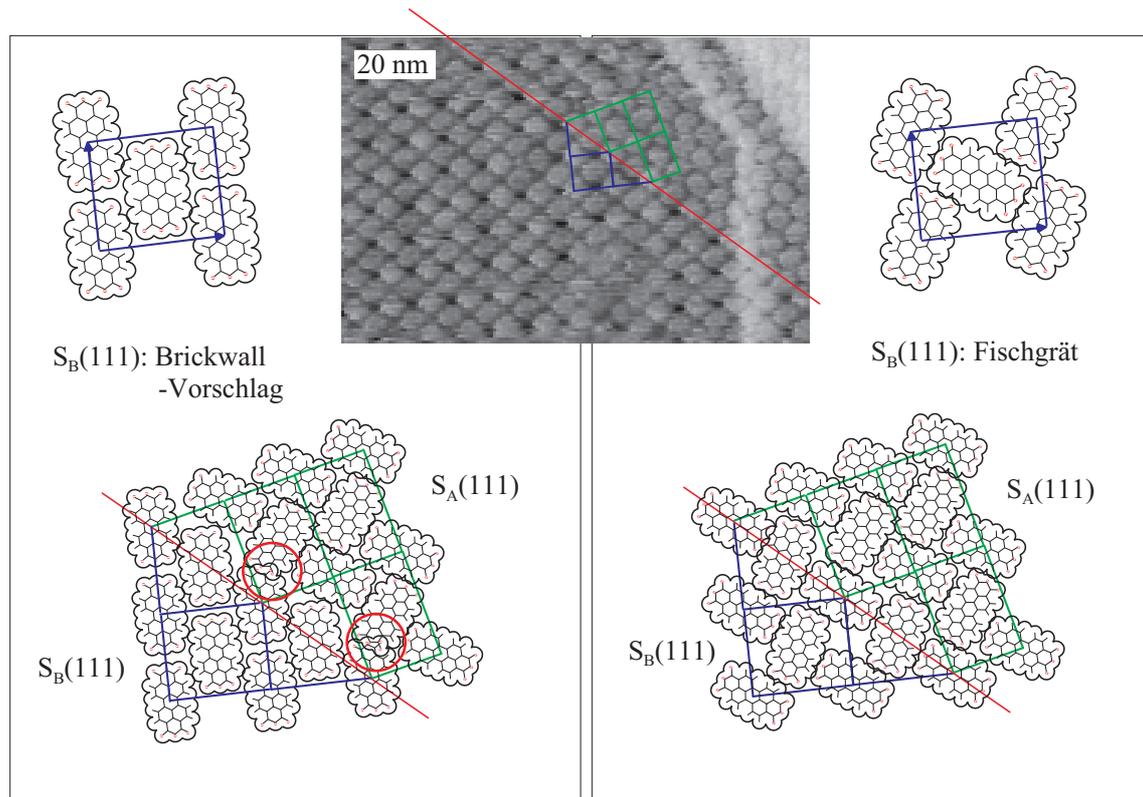


Abbildung 6.26: Belegung der Basis der $S_B(111)$ -Struktur. Die Messung zeigt eine Anpassung der bekannten $S_A(111)$ an die $S_B(111)$ -Struktur längs einer Linie. Der links gezeigte Belegungsvorschlag führt zu einem Überlapp der Moleküle (siehe Kreise), nicht jedoch der rechts gezeigte fischgrät-artige.

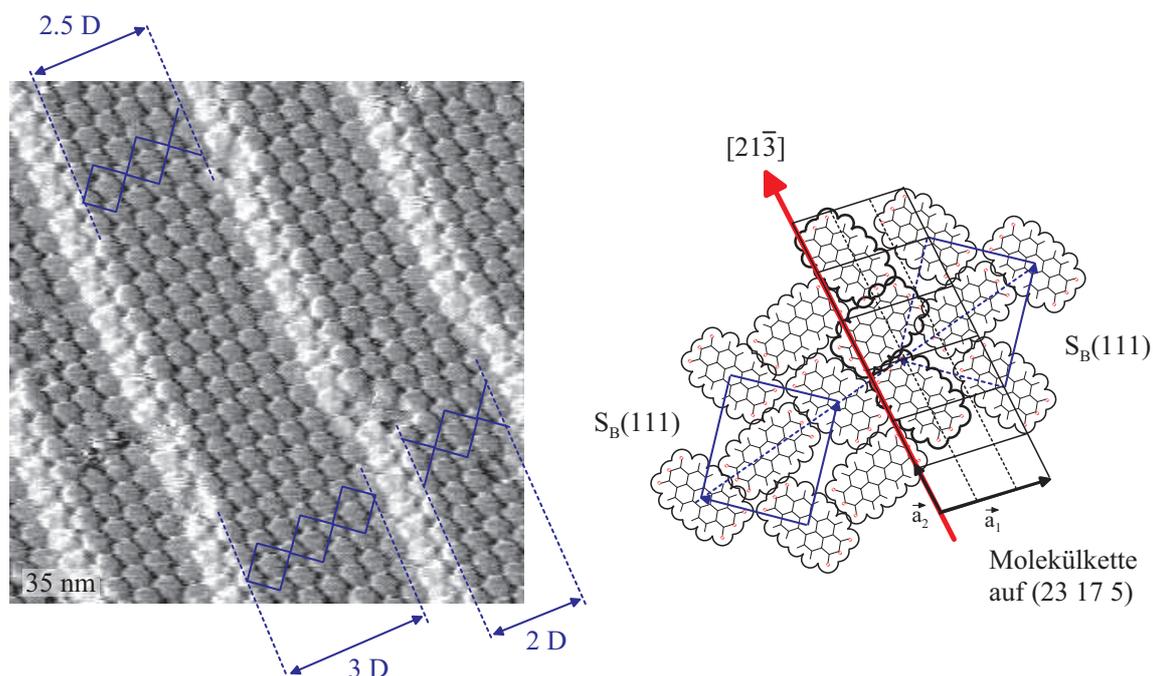


Abbildung 6.27: Anpassung der $S_B(111)$ -Struktur an $(23\ 17\ 5)$ Mikrofacetten. Die Messung ist ein Detail der unteren Messung in Abbildung 6.25.

fektfreie Anpassung an die $S_A(111)$ -Struktur schließt jedoch den Backstein-Vorschlag aus. Er würde auf der Domänengrenze beider Strukturen zu einem Überlapp jeden zweiten Moleküls führen. Trotz dieses Bezuges zu der bekannten Struktur erscheint die $S_B(111)$ -Struktur als weitgehend unabhängig von anderen Strukturen, wie z.B. der $S(532)$ -Struktur.

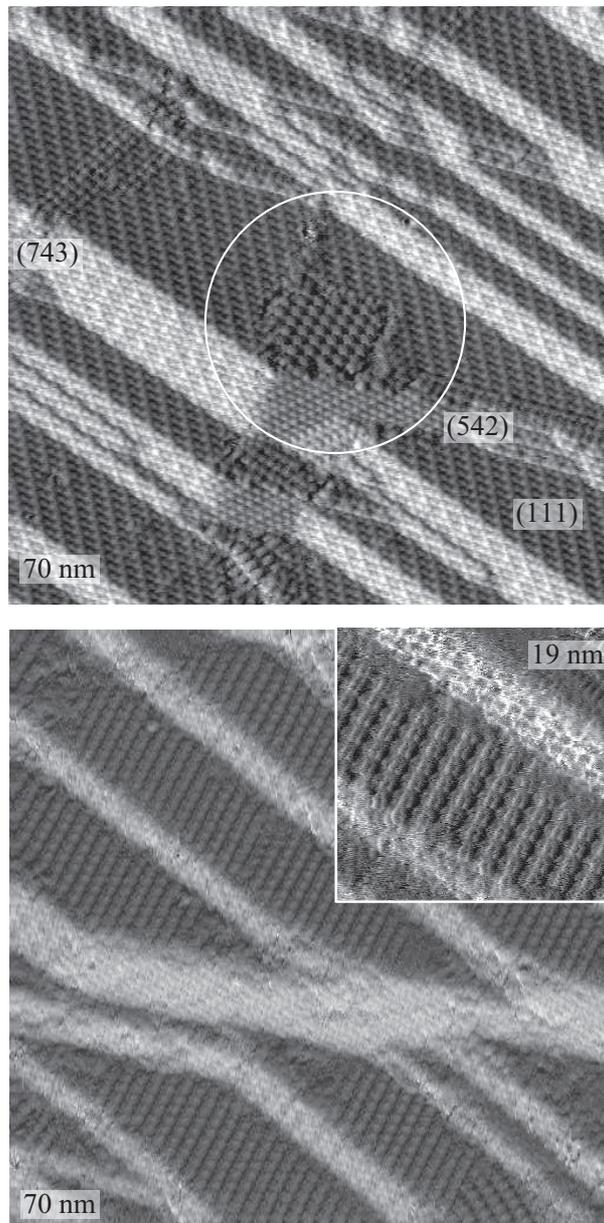
Dies ist nicht so auf der $Ag(775)_{rau}$ Oberfläche. Die untere Messung in Abbildung 6.25 zeigt eine regelmäßige Anordnung von Mikrofacetten gleicher Größe. Die (111) -Terrassen sind mit der $S_B(111)$ -Struktur belegt und stehen in einem engen Verhältnis zu den Mikrofacetten. Abbildung 6.27 zeigt eine Detailmessung und ein Modell als Ergebnis einer Analyse. Die $S_B(111)$ -Struktur ist kommensurabel längs der Richtung $[11]$ ihrer Überstruktur zu der Molekülreihe auf den Mikrofacetten. Diese Richtung stimmt mit der Stufenrichtung $[21\bar{3}]$ der Mikrofacetten überein, letztere ist eine drei Stufen enthaltende Fläche der Orientierung $(23\ 17\ 5)$. Es sei bemerkt, dass die EZ dieser Ag-Fläche drei Stufen enthält. Die Abstände der Mikrofacetten zueinander werden durch die defektfreie Anpassung an die $S_B(111)$ -Struktur vorgegeben. Sie betragen halbzahliche Vielfache der Diagonalen der $S_B(111)$ -Struktur. In Abbildung 6.27 wird diese Länge

als D bezeichnet. Die Anpassung der (111)-Struktur an die lokale Stufenrichtung ist jedoch kein ausreichender Grund für die Entwicklung der $S_B(111)$ anstelle der $S_A(111)$ -Struktur. Wie im folgenden gezeigt wird (siehe Abbildung 6.30(a),(b)), würde auch die $S_A(111)$ -Struktur die strukturellen Anforderungen der Anpassung an die o.g. Grenze erfüllen. Der Kontrast der beiden molekularen Spezies in der Basis der $S_B(111)$ ist gleich, was für eine ähnliche Hybridisierung mit dem Substrat wie bei der $S_A(111)$ -Struktur spricht. In den Messungen wurde keine submolekulare Auflösung erzielt.

Für die zwei weiteren, auf (111)-Terrassen gefundenen Strukturen wurden sehr ungewöhnliche Ergebnisse erhalten. Bei der $S_C(111)$ und der $S_D(111)$ -Struktur weisen die Moleküle der Basis stark unterschiedlichen Tunnelkontrast auf, was auf eine grundlegend verschiedene Anbindung zum Silber hinweist. Eines der Moleküle liefert in einem weiten Bereich von Tunnelspannungen ($-2V < U < 2V$) keinen Kontrast zum Ag-Substrat, wodurch die Strukturen mit etwa halbiertem Belegungsgrad erscheinen. Generell kann davon ausgegangen werden, dass eine geordnete Struktur eine annähernd dichte Packung erfordert. Die Modelle zeigen deshalb einen Vorschlag für die Basis, der das "sichtbare" Molekül dick umrandet hervorhebt und dem "unsichtbaren" Molekül einen ausgezeichneten Adsorptionsplatz zuweist.

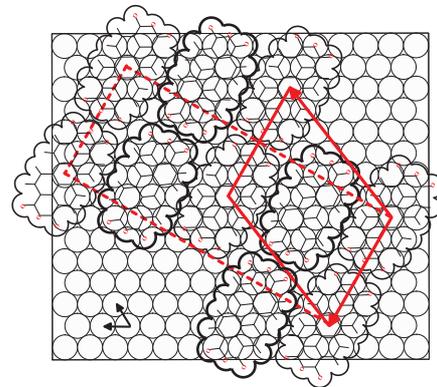
Die Abbildung 6.28 zeigt die auf der Ag(10 8 7) gefundene $S_C(111)$ -Struktur. Sie tritt bei einer Bedeckung von 1ML, erzeugt durch Tempern einer PTCDA-Multilage auf. Die obere Messung zeigt die typische Rekonstruktion zu (111)-Terrassen und (743)-Facetten, welche über die $S_A(111)$ -Struktur gelenkt wird. Da die (10 8 7) Oberfläche nicht exakt die Stufenrichtung der (743)-Facette hat, entsteht zusätzlich die (542)-Facette. Die $S_C(111)$ -Struktur kommt bevorzugt an diesen Defekten der Rekonstruktion vor (siehe Kreis in oberer Messung). Eine Messung mit den Parametern (2V, 1nA) führt nicht zu einer Zerstörung der Strukturen. Erhöht man jedoch den Tunnelstrom auf etwa 3nA, so kann lokal die Struktur verändert werden. Die untere Messung in Abbildung 6.28 zeigt einen 70nm großen Bereich, an dem die $S_A(111)$ nach einer solchen Beeinflussung durch die $S_C(111)$ -Struktur ersetzt wurde: wählt man an der selben Stelle einen größeren Messbereich, so ist deutlich der zuvor während der Beeinflussung gewählte Rasterbereich sichtbar, wodurch Fehlinterpretationen ausgeschlossen sind.

Es wurden Aufnahmen mit mäßiger submolekularer Auflösung erreicht. Die Messung mit dem Bildbereich 19nm zeigt vermutlich Ketten von mit der Längsachse des PTCDA einheitlich in Kettenrichtung orientierten Molekülen. Das Modell der kommensurablen lockeren Struktur zeigt einen backstein-artigen Vorschlag der Basis. Er ergibt sich alleine aus der EZ und dem Postulat der Nichtüberlappung der Moleküle. Der unsichtbaren



(111) auf Ag(10 8 7):
(1.0ML, Multilagendesorption)

$$S_C(111): \begin{pmatrix} 6 & 1 \\ -5 & 5 \end{pmatrix}$$



RG: p2 (c2mm)
Fläche: 35 EZ
(2.530 nm²)

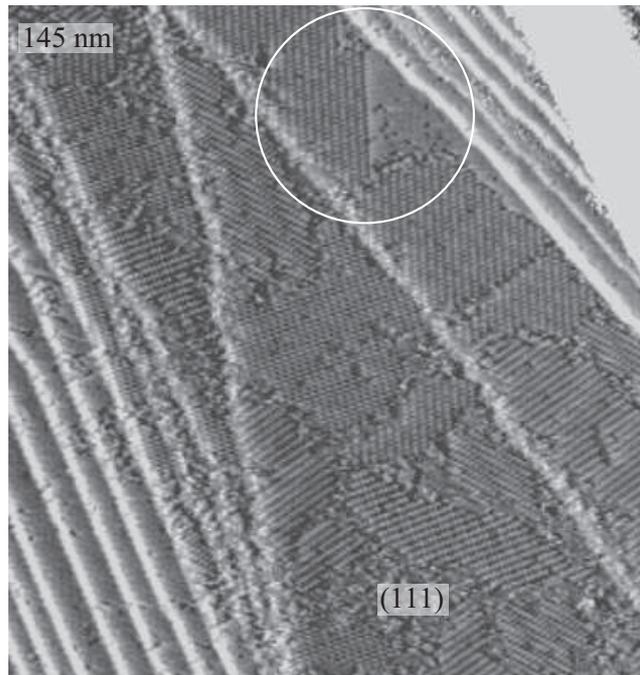
$b_1 = 1.895$ nm
 $b_2 = 1.445$ nm
 $\beta = 112.4^\circ$

Abbildung 6.28: Daten der $S_C(111)$ -Struktur. Sie existiert auf der Ag(10 8 7) Oberfläche bei einer Bedeckung von 1ML, erzeugt durch Tempern einer PTCDA-Multilage. Die obere Messung zeigt eine kleine Insel (siehe Kreis) in der Nähe einer (542)-Facette. Die $S_C(111)$ -Struktur im unteren Bild wurde durch den Messprozess bei Raumtemperatur aus der $S_A(111)$ -Struktur erzeugt. Die Struktur erzeugt wegen fehlenden Kontrastes für eine Molekülspezies in der Basis ein Muster etwa halber Belegungsdichte. Die Detailmessung der Größe 19nm mit submolekularem Kontrast unterstützt das aufgrund der Forderung eines fehlenden Überlapps der Moleküle aufgestellte Modell der Basis.

Spezies wurde ein Adsorptionsplatz zugewiesen, welcher Spiegelebenen von Substrat und Adsorbat in Übereinstimmung bringt. Hierfür kommen 4 exakt bestimmte Plätze in Frage, wovon einer im Modell gewählt wurde. Der Adsorptionsplatz der zweiten Molekülspezies in der Basis hat in dem gezeigten Vorschlag keinen Bezug zur Substratsymmetrie und sollte deshalb den normalen Kontrast des "sichtbaren" Moleküls liefern. Mit dieser Belegung ergibt sich lediglich die Punktgruppe $p2$ für die Struktur. Die Matrix ist für diese primitive Aufstellung angegeben. Die EZ erlaubt prinzipiell die Existenz von Gleitspiegelebenen: ist die zweite Spezies ebenfalls parallel zu der Spiegelebene des Substrates ausgerichtet, so kann die Elementarzelle als zentriert und rechtwinklig aufgestellt werden (gestrichelt eingezeichnet). Diese Struktur besitzt dann die ebene Punktgruppe $c2mm$.

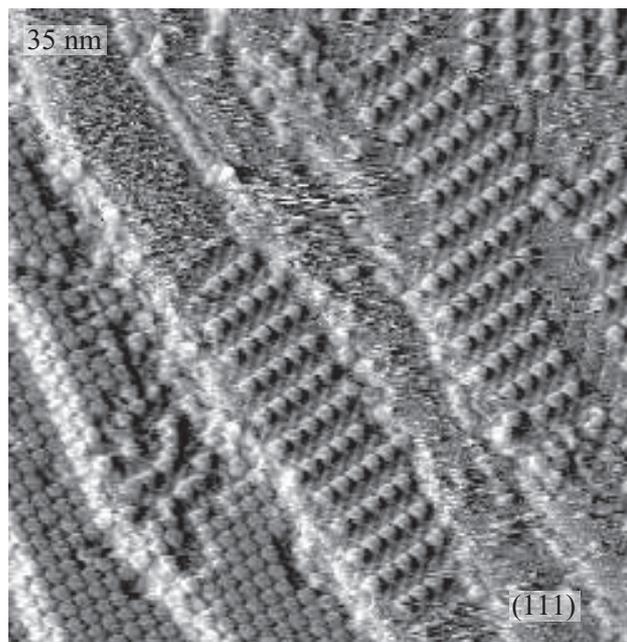
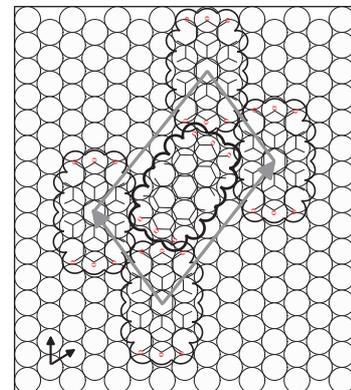
Abbildung 6.29 zeigt Messungen zur $S_D(111)$ -Struktur. Sie wurde bevorzugt auf großen Terrassen der Ag(775) Oberfläche gefunden. Die Bedeckung beträgt knapp eine ML und wurde durch Bedampfen bei simultanem Tempern erzeugt. Die obere Messung zeigt eine sehr große (111)-Terrasse, wie sie häufig auf der massiv gestörten Ag(775) Oberfläche zu finden ist (siehe Abschnitt 5.3). Auf ihr sind eine Vielzahl von Inseln der $S_D(111)$ -Struktur vorhanden, welche fünf der sechs möglichen Rotations/Spiegeldomänen zugeordnet werden können. Die große Zahl der Domänen und auch der Defekte spricht für eine hohe Nukleationswahrscheinlichkeit und das Fehlen von Reifungsprozessen. Dies steht in scheinbarem Widerspruch zu der Präparationsmethode, da ein Tempern bei $T > 500K$ eine hohe Beweglichkeit zur Folge haben sollte. Die markierte Stelle belegt die Möglichkeit der Anpassung an die $S_A(111)$ -Struktur längs einer linearen Domänengrenze und veranschaulicht den drastisch veränderten Tunnelkontrast. Die untere Messung zeigt Details in einem gestuften Bereich. Die $S_D(111)$ -Struktur in der rechten oberen Hälfte bildet kleine Inseln aus. Die Terrassen sind teilweise unbedeckt (Bereiche mit Bildrauschen), und es ist zusätzlich die $S_B(111)$ -Struktur zu finden. Das gezeigte Modell der Belegung der Basis wurde analog zu der Vorgehensweise bei der $S_C(111)$ -Struktur erhalten. Es wird betont, dass sowohl die Form der $S_C(111)$ als auch der $S_D(111)$ -EZ den selben höchstsymmetrischen Adsorptionsplatz nahelegen. Allerdings resultiert im Falle der $S_D(111)$ -Struktur dadurch ein kleiner Überlapp der Moleküle in der $S_D(111)$ -Basis, der als ungewöhnlich einzustufen ist. Die Form der EZ lässt lediglich die Punktgruppe $p2$ zu.

Abbildung 6.30 zeigt einen Vergleich aller Überstrukturen auf der Fläche (111). Die Elementarzellen der Minoritätsstrukturen haben je einen Vektor mit einer möglichen Aufstellung der EZ der $S_A(111)$ -Struktur gemein: die $S_B(111)$ übernimmt die längere Dia-



(111) auf Ag(775):
(1.0ML bei simult. Temp.)

$$S_D(111): \begin{pmatrix} 5 & 3 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}$$



RG: p2
Fläche: 34 EZ
(2.458 nm²)

$b_1 = 2.002$ nm
 $b_2 = 1.630$ nm
 $\beta = 77.2^\circ$

Abbildung 6.29: Daten der $S_D(111)$ -Struktur. Sie existiert auf der Ag(775) Oberfläche bevorzugt auf großen (111)-Terrassen bei einer Bedeckung von nahezu 1ML, erzeugt durch simultanes Aufdampfen und Tempern. Die Struktur erzeugt wegen fehlenden Kontrastes für eine Molekülspezies in der Basis ein Muster etwa halber Belegungsichte. Die obere Messung zeigt eine große (111)-Terrasse mit $S_D(111)$ -Inseln. Die markierte Stelle zeigt eine Anpassung an die (nicht aufgelöste) $S_A(111)$ -Struktur. Die untere Messung zeigt vier Domänen und die benachbarte $S_B(111)$ -Struktur (links unten).

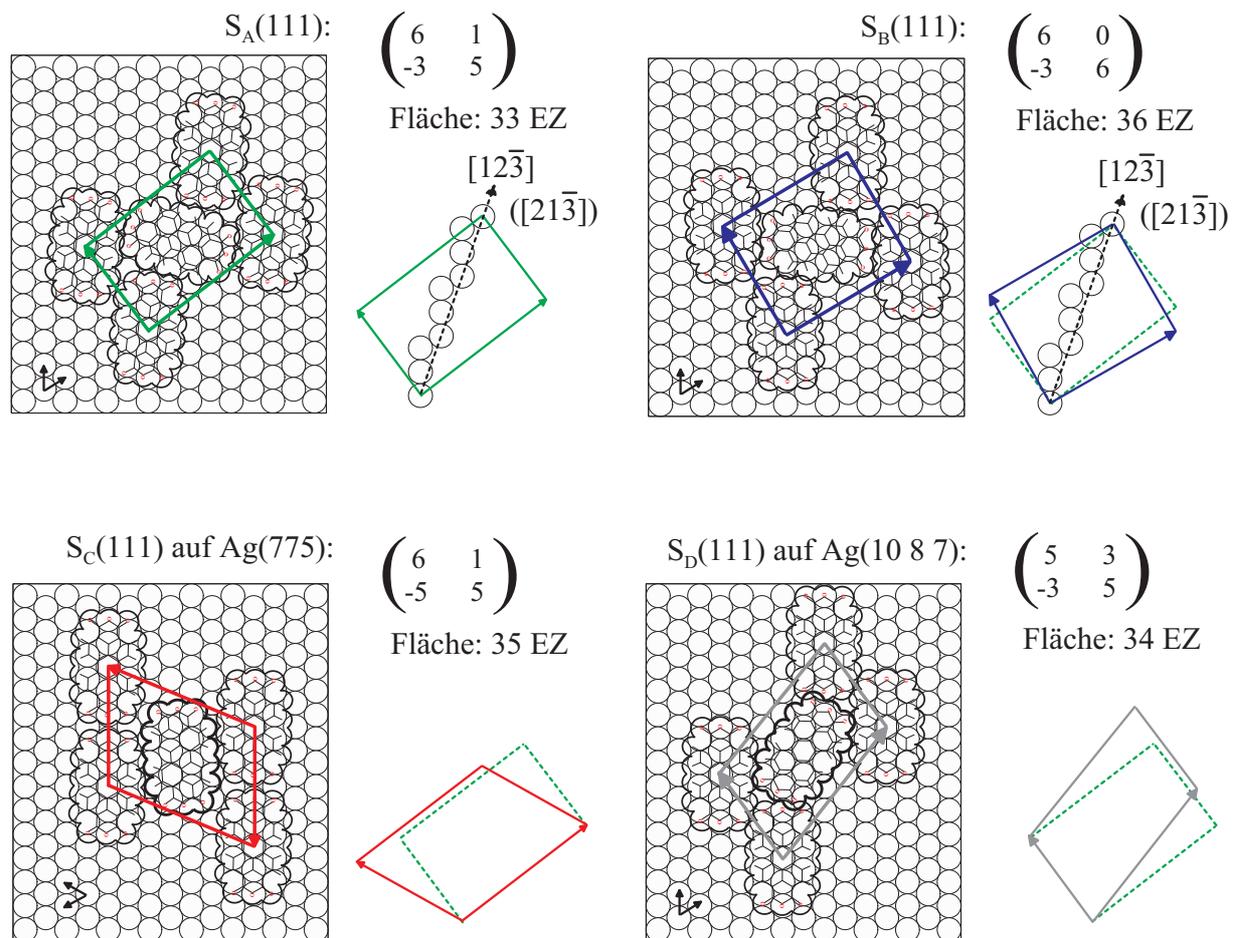


Abbildung 6.30: Vergleichende Betrachtung der strukturellen Daten aller auf (111)-Terrassen gefundenen Überstrukturen. Die Struktur $S_B(111)$ übernimmt die längere Diagonale, die Strukturen $S_C(111)$ und $S_D(111)$ je einen Vektor der EZ der stabilen Struktur $S_A(111)$. Die $S_B(111)$ -Struktur besitzt die kleinste Belegdichte.

Struktur	EZ/Å: $ \vec{b}_1 \times \vec{b}_2 $; ($\beta/^\circ$)	EZ/Å ²	Matrix	Sym.
$S_A(111)$	18.95×12.63 ; (89.0)	238.53 (:=100%)	$\begin{pmatrix} 6 & 1 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}$	p2
$S_B(111)$	17.34×15.02 ; (90)	260.21 (109.1%)	$\begin{pmatrix} 6 & 0 \\ -3 & 6 \end{pmatrix}$	p2gg
$S_C(111)$	18.95×14.45 ; (112.4)	252.98 (106.1%)	$\begin{pmatrix} -3 & 8 \\ -5 & 2 \end{pmatrix}$	p2
$S_D(111)$	20.02×12.63 ; (77.2)	245.75 (103.0%)	$\begin{pmatrix} 7 & -1 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$	p2

Tabelle 6.4: Daten der Überstrukturen auf den (111)-Terrassen: Bezeichnung (Miller-Indizierung), Längen und Winkel der Elementarzellenvektoren (Aufstellung mit β möglichst nahe an 90° , 2 Moleküle pro EZ), Fläche der EZ, Matrix (Aufstellung siehe Abbildungen 6.24 bis 6.29) und ebene Punktgruppe (Sym.). Die $S_A(111)$ -Struktur ist dominant, die übrigen Strukturen sind metastabile Alternativstrukturen.

gonale, die Strukturen $S_C(111)$ und $S_D(111)$ den langen und den kurzen Vektor der EZ der $S_A(111)$ -Struktur in der Aufstellung von Abbildung 6.30(a). Die Diagonalen der abgebildeten $S_A(111)$ -EZ sind ihrerseits Vektoren einer alternativen, spitzwinkligen EZ. Es findet sich nur die längere der beiden Diagonalen in einer Alternativstruktur wieder. Der Vektor entsprechend der kürzeren Diagonalen der $S_A(111)$ -Struktur findet keinen Niederschlag in einer neuen Struktur.

Die Strukturen sollen zunächst in Hinblick auf die Balance der intermolekularen und der platzspezifischen Kräfte, also der Bindung zum Substrat besprochen werden. Die $S_B(111)$ -Struktur kann als relaxierte Variante der $S_A(111)$ -Struktur mit erhöhter Symmetrie betrachtet werden. Diese Symmetrisierung wird erkaufte durch eine mehr als 9 Prozent verringerte Dichte. Die Richtung der gemeinsamen Diagonalen beider Strukturen ist als Grenze zu einer Facettenfläche geeignet. Sie erlaubt eine gerade Stufenkante im Sinne der Abbildung 5.6. Deren mögliche Richtungen, welche sich aus der Berücksichtigung von Rotations- und Spiegeldomänen ergeben, sind in Abbildung 6.30(a),(b) angegeben. Somit sind beide Strukturen gleichermaßen von der lokalen Stufenrichtung beeinflussbar. Aus diesen Überlegungen bezüglich der Anpassung an andere Struktu-

ren folgt also keine Motivation zur bevorzugten Bildung der $S_B(111)$ -Struktur, da die Erfordernisse an die Grenze auch von der $S_A(111)$ -Struktur erfüllt würden. Es wurde die Anpassung der $S_A(111)$ -Struktur an die (25 13 7)-Fläche und die Anpassung der $S_B(111)$ -Struktur an die (23 17 5)-Fläche auf der Oberfläche gefunden. Es "passen" aber beide Strukturen zu beiden Facetten. Da diese Strukturen selten zu finden sind, wurde diese spezielle Auswahl vermutlich zufällig gemessen. Der Tunnelkontrast der $S_B(111)$ -Struktur ist vergleichbar mit dem der $S_A(111)$ -Struktur, was ein Indiz dafür liefert, dass keines der Moleküle der Basis einen ausgezeichneten Adsorptionsplatz einnimmt.

Die Strukturen $S_C(111)$ und $S_D(111)$ sprechen hingegen wegen des drastisch veränderten Tunnelkontrastes für einen ausgezeichneten Adsorptionsplatz einer Molekülspezies in der Basis. Es wird zudem, besonders bei der $S_C(111)$ -Struktur, eine Struktur gebildet, die unvorteilhaft bezüglich der elektrostatischen intermolekularen Wechselwirkung durch das Quadrupolmoment des Moleküls ist. In den Strukturen $S_C(111)$ und $S_D(111)$ ist demnach die Anbindung lediglich einer Spezies der Basis an das Substrat strukturbestimmend. Sie führt zu einer geringen Dichte und zu einer veränderten intermolekularen Wechselwirkung. Die zweite Spezies nimmt einen Platz ein, welcher zu einer dennoch möglichst dichten kommensurablen Struktur führt.

Strukturen, welche ebenfalls nicht mit einem Quadrupolmoment der Moleküle vereinbar sind, wurden außerhalb der vorliegenden Arbeit in zwei Fällen beobachtet: Im Rahmen einer weiteren Arbeit des Autors [4] wurden bei Koadsorption von Kalium und PTCDA auf Ag(110) mehrere Abwandlungen der S(110)-Struktur beobachtet, welche sich durch einen verringerten Einfluss eines Quadrupolmomentes erklären lassen. Es wurden auch einzelne Ketten von PTCDA-Molekülen beobachtet, bei denen alle Moleküle mit ihrer Längsachse in einer Linie ausgerichtet sind. Neuere unveröffentlichte Messungen von S. Tautz [80] auf einem massiv verbogenen Ag(111)-Kristall zeigen ebenfalls Ketten von Molekülen, welche bei kleiner Bedeckung Netzwerke bilden. Diese Strukturen entstanden bei einer Präparation bei Raumtemperatur, kleiner Aufdampftrate und Endbedeckungen von $<0.1\text{ML}$. An einem Knotenpunkt dieses Netzwerkes treffen drei Ketten unter einem Winkel von 120° zusammen. Dies weist ebenfalls klar auf einen ausgezeichneten Adsorptionsplatz und auf einen Verlust des Quadrupolmomentes der Moleküle hin und lässt auch die Ergebnisse der K/PTCDA-Koadsorption in einem anderen Licht erscheinen. Sie unterstützen die Idee eines indirekten Einflusses nach Art einer Dotierung durch K und lassen die Bildung eines stöchiometrischen $K_n(\text{PTCDA})$ -Moleküles als unwahrscheinlich erscheinen.

Der Grund für die Bildung der alternativen (111)-Strukturen ist zunächst in der besonderen Wachstumskinetik zu suchen. Es ist wahrscheinlich, dass die Minoritätsstrukturen der vorliegenden Arbeit metastabil sind, jedoch im Gegensatz zu der $S_A(111)$ -Struktur bei geringer Übersättigung und großer Beweglichkeit nukleieren. Sämtliche Präparationen beinhalten ein Tempern bei einer Temperatur, welche für die Entstehung der stabilen $S_A(111)$ -Struktur mehr als ausreichend ist. Es sollten deshalb keine metastabilen Strukturen entstehen. Dies ist aber nicht so, wenn es einen Mechanismus gibt, der die Nukleation der $S_A(111)$ -Struktur beim Abkühlen unterbindet. Zusätzlich muss es eine Quelle von Molekülen auf der Oberfläche geben, da der Eintrag von Außen zu diesem Zeitpunkt nicht mehr gegeben ist. Beides wird mit der Idee einer kritischen Inselgröße der $S_A(111)$ -Struktur (siehe Abschnitt 3.11 und Abbildung 5.4) und einer Oberfläche bestehend aus kleinen streifenförmigen (111)-Terrassen zwischen bedeckten Facetten erklärt. Eine solche (111) Terrasse entsteht als Folge der Facettierung. Sind alle Stufen durch den Einfang von Molekülen belegt, beginnt die Bedeckung der Terrassen. Sie werden bei fortgesetztem Aufdampfen bei erhöhter Temperatur ($T \gg RT$) mit einem PTCDA-Gas bevölkert. Reicht die Übersättigung nicht aus, um die Nukleationsbarriere soweit abzusenken, dass die kritische Inselgröße die vorgegebene Terrassengröße von einigen Nanometern unterschreitet, so wird die $S_A(111)$ -Struktur unterdrückt. Das Gas kondensiert mit fallender Temperatur bei nachlassender Beweglichkeit zu einer der metastabilen Alternativstrukturen. Deren Inseln sind auch bei kleinen Abmessungen stabil, da die Wechselwirkung zum Substrat eine größere Platzspezivität aufweist. Deshalb gibt es entweder für sie das Phänomen der kritischen Inselgröße nicht, oder sie unterschreitet die Terrassengröße bei RT. Die $S_C(111)$ -Struktur kann, wie oben erwähnt, durch Einfluss des STM-Messprozesses entstehen. Dies lässt sich durch ein Zerstören der $S_A(111)$ -Struktur und eine anschließende Kondensation der $S_C(111)$ -Struktur aus einem vorhandenen Gas auf der Oberfläche bei RT erklären. Bei der Entstehung der metastabilen Strukturen spielen Keime offenbar eine untergeordnete Rolle.

Abschnitt 7.2 liefert experimentelle Beweise, dass die (111)-Flächen unidirektional verspannt sind. Bei der $S_C(111)$ -Struktur wurde die Dominanz einer bestimmten Domäne beobachtet, obwohl kein struktureller Bezug zu der Grenze der (743)-Facette in der Nachbarschaft besteht. Diese von der Präparation unabhängige Auswahl könnte eine Folge der Verspannung der Terrassen sein. Außerdem könnte eine leichte Verspannung der Oberfläche generell in das empfindliche Bindungsgleichgewicht eingreifen und somit die Ausbildung der neuen Strukturen beeinflussen.

Die neuen Strukturen sind besonders im Hinblick auf ein Verständnis der Mechanismen, welche zur Ausbildung der stabilen $S_A(111)$ -Struktur führen, von Nutzen. Zusammenfassend findet die komplexe Wachstumskinetik der $S_A(111)$ -Struktur durch die Betrachtung der Alternativstrukturen eine anschauliche mikroskopische Erklärung: die $S_A(111)$ -Struktur ist ein Ergebnis einer gleichermaßen optimierten intermolekularen Wechselwirkung (große Dichte bei Fischgrättkonfiguration) und einer geringen Platzspezivität. Das Wechselwirkungspotential weist also eine kleine laterale Korrugation auf, was zu einem hohen Dampfdruck bei gegebener Temperatur im 2D-System der Oberfläche führt. Dennoch bedingt die kommensurable $S_A(111)$ -Struktur bestimmte Positionen auf der (111)-Fläche. Hierbei wird eine unidirektionale kompressive Verspannung in Kauf genommen. Dieses Minimum des Wechselwirkungspotentials findet das Adsorbat-Substrat-System über den Weg der dichten Packung und nur bei ausreichender Inselgröße, da diese die Koordinationsverluste am Inselrand verringert.

6.4 Bedeutung der Adsorbat-Phasengrenzen bei der Rekonstruktion

In den letzten beiden Abschnitten wurde eine Vielzahl von Facettenüberstrukturen und anschließend von (111)-Strukturen präsentiert. Es wurde dabei mehrere Male gezeigt, dass einige Strukturen nicht voneinander unabhängig wachsen, sondern eine Anpassung der Domänengrenzen anstreben. Der folgende Abschnitt beleuchtet zusammenfassend alleine diesen Aspekt. Neben der Nukleationskinetik, vor allem der der $S_A(111)$ -Struktur, sind es die Auswirkungen der Phasengrenzen, welche die Rekonstruktion in Abhängigkeit von der Präparationsmethode verschieden verlaufen lassen. Bei der Methode des sukzessiven Aufdampfens auf eine heiße Probenoberfläche und bei geeigneter Wahl der PTCDA-Menge entsteht eine Grenze der Facettenüberstruktur zur unbedeckten (111)-Terrasse. Die lineare Orientierungsphasengrenze wird von der Überstrukturgrenze stets angenommen. Dies bedeutet, dass ein Gittervektor der Überstruktur parallel zur Grenze verlaufen muss. Hier wird die große Bedeutung der Kinetik bei der Bildung der Überstrukturen deutlich: komplexe Grenzen bedingen eine mehrfache Umordnung der Überstruktur während des Wachstums der Facette. Realisiert werden die beiden Typen der Abbildung 6.20. Der längs der [11]-Richtung der Überstruktur verlaufende Typus sollte kein elektrostatisches Fernfeld senkrecht zur Grenze verursachen. Er ist demnach für einen Wachstumsmodus nach dem Reissverschlussprinzip, also Molekülreihe für Molekülreihe, geeignet. Die Fischgrättkonfiguration bietet dem Substrat

die Breite und die Länge des Moleküles zur Anbindung mit den Stufenkanten an.

Es setzt sich bei der Nukleation bei kleinen Bedeckungen und hoher Beweglichkeit generell die Anbindung mit der Längsachse des Moleküls senkrecht zu den Stufen durch, da sie ein Binden mit drei statt zwei Stufen pro Molekül erlaubt. Wegen eines durch das Molekül bevorzugten Bindungsabstandes entstehen steile Facetten mit $\vartheta \approx 27^\circ$. Dies wurde im vorigen Abschnitt in Abbildung 6.23(b) postuliert.

Der zweite Grenztypus längs der Richtung [12] der Überstruktur wird dagegen von der Optimierung der 2D-Überstruktur auf der Facette gesteuert. Diese Optimierung bedarf eines kollektiven Ordnungsprozesses auf der Facette, welcher nicht von der Grenze ausgeht, wie in Abschnitt 6.1 gezeigt wurde. Die treibende Kraft hierfür ist die Stufenrepulsion, welche flache Facetten begünstigt. Wie in Abbildung 6.23 gezeigt wird, ist die spezielle Neigung von $\vartheta \approx 20^\circ$ mit der Breite des Moleküls verknüpft, während der Grenztypus eine Folge der limitierten Dichte der Überstruktur bei gegebenem Stufenabstand ist.

Während die Grenze der Facettenüberstruktur im Falle der unbedeckten (111)-Terrassen lediglich einen einfachen Orientierungsbezug zum Adsorbatgitter besitzen muss, liefert eine komplett mit der $S_A(111)$ -Struktur bedeckte Terrasse exakt das Aussehen der Phasengrenze und erzeugt damit auch Facetten, welche ohne diesen Einfluss nicht entstehen würden. Diese Lenkung geschieht im Falle der Präparation der Monolage durch Tempern einer bei kleiner Temperatur aufgetragenen Multilage. Abschnitt 6.1 beschreibt die Steuerung der Facettierung durch die $S_A(111)$ -Struktur. Abbildung 6.31 fasst die Strukturen und Domänen aller im Rahmen dieser Arbeit gefundenen (111)-Überstrukturen zusammen, welche einen lenkenden Einfluss auf die Facettenbildung besitzen.

Sämtliche Rotations/Spiegeldomänen der $S_A(111)$ -Struktur führen zu der Entwicklung eines angepassten Facettentyps. Diese entstehen entweder durch die Übernahme der Richtung $[\bar{1}2]$ oder der Richtung [12] als Grenze und damit auch als Stufenrichtung der Facette. Diese Richtungen liefern, wie in Abbildung 6.31 oben links und rechts am Modell gezeigt, die Voraussetzungen für eine gerade Grenze, gebildet durch eine Ag-Atomreihe. Die Berücksichtigung aller Domänen führt zu den vier stabilisierten Stufenrichtungen, welche im mittleren Schema der Abbildung zu sehen sind. Verschiedene Rotationsdomänen sind mit R_i ($i=1,2,3$), eine Domäne und ihre Spiegeldomäne mit R_i bzw. R_i' gekennzeichnet. Neben der Domänenbezeichnung ist die Miller-Indizierung der erzeugten Facette angegeben. Der Vektor (-1,2) der $S_A(111)$ -Struktur ist um 1.7 Prozent kürzer als der Vektor (1,2). Bei der S(743)-Struktur wurde ein Moire-Muster beob-

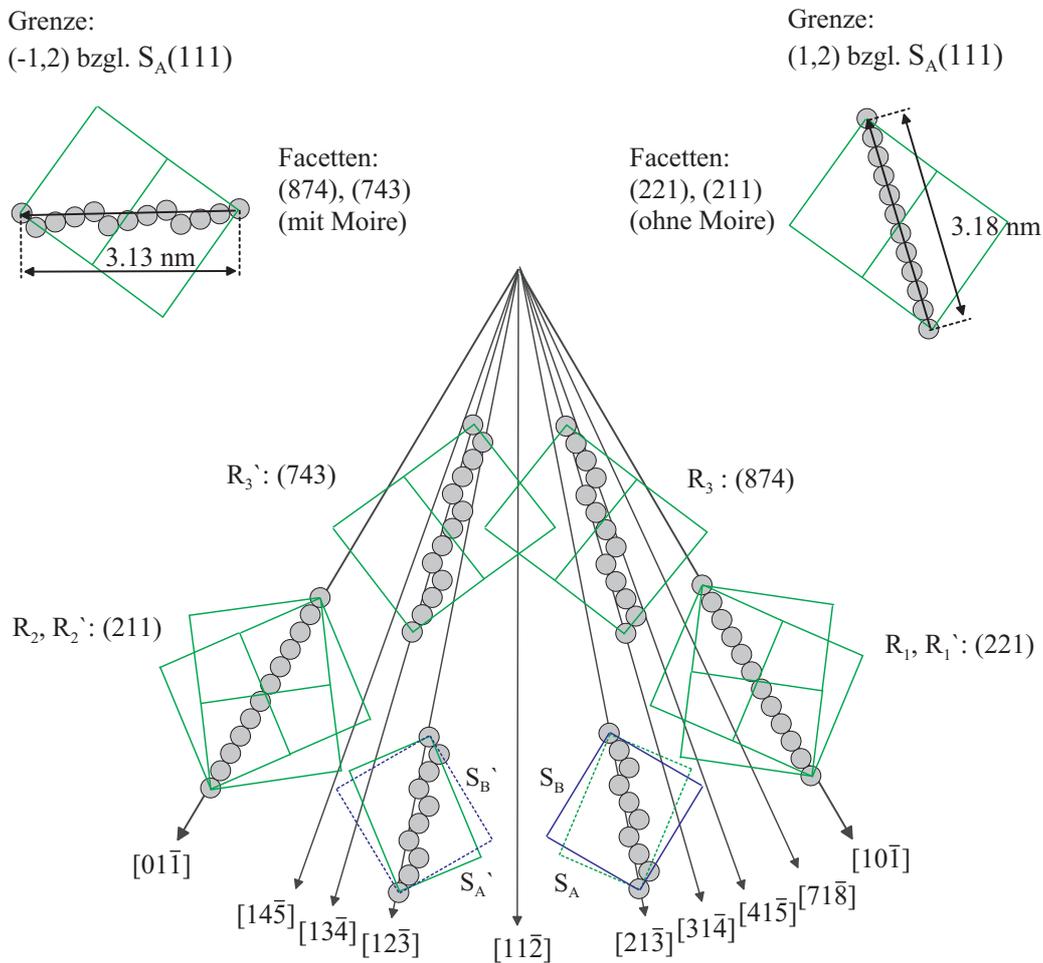


Abbildung 6.31: Zuordnung von verschiedenen Domänen der $S_A(111)$ -Struktur und deren erzeugte Facetten bei Präparation einer Monolage durch Tempern einer Multilage. Es entstehen 4 Facettentypen als Folge der 6 Domänen der $S_A(111)$ -Struktur, gesteuert über eine Anpassung längs der Vektoren (1,2) und (-1,2) in der Basis der $S_A(111)$ -Struktur. Der Vektor (1,1) der Strukturen $S_A(111)$ und $S_B(111)$ steuert lediglich die Bildung von steilen Mikrofacetten.

achtet (siehe Abbildung 6.11), das durch eine Aufprägung einer kompressiven Verspannung ausgehend von der $S_A(111)$ -Struktur erklärt werden kann.

Die $S_A(111)$ -Struktur bietet eine einfache Grenze längs der relaxierten [11]-Richtung an, welche allerdings nicht zu der Bildung von großen Facetten führt. Es werden steile Mikrofacetten stabilisiert, welche lediglich eine Molekülreihe binden. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Grenztypus mit der Neigung der Facette verknüpft ist. Dieser Grenztypus bestimmt die Neigung von $\vartheta \approx 27^\circ$. Diese Facetten sind jedoch bei voller Bedeckung nicht stabil. Da die $S_B(111)$ -Struktur diesen Vektor in ihrer EZ ebenfalls besitzt, leistet sie Ähnliches. Es wurde eine Stabilisierung einer (25 13 7) Mikrofacette durch die $S_A(111)$ -Struktur und einer (23 17 5) Mikrofacette durch die $S_B(111)$ -Struktur beobachtet. Dieser Auswahl wird keine Bedeutung zugeschrieben, da dieses Phänomen selten ist.

Kapitel 7

Selbstorganisierte Domänenmuster von Silberfacetten eines Typs

Nach der Diskussion der Details der Überstrukturen auf der Größenskala weniger Moleküle, soll im Folgenden die Musterbildung auf mesoskopischer Größenskala betrachtet werden. Das Phänomen der Facettierung zeigt eindrucksvoll den dramatischen Einfluss der Adsorption auf die Morphologie einer Oberfläche bei großer Beweglichkeit der Ag-Atome. Der induzierte massive Stofftransport auf der Oberfläche ist letztlich eine Folge der Minimierung der freien Energie der Oberfläche und wurde in Abschnitt 5.4 als Orientierungsphasenseparation im Rahmen der Thermodynamik beschrieben. Diesen Überlegungen zu Folge sollte die Größe der Facetten lediglich durch die Beweglichkeit der Oberflächenatome begrenzt sein. Die Nukleation der Facetten sollte zufällig an verschiedenen Stellen der Oberfläche stattfinden und je nach Zeitpunkt ihres Entstehens zu Facetten unterschiedlicher Größe führen. Tatsächlich wachsen die Facetten lediglich bis zum Erreichen einer charakteristischen, vom Facettentyp (Orientierung) abhängigen Größe. Zusätzlich bilden sie regelmäßige Streifenmuster aus. Diese Muster erfüllen wichtige Kriterien einer möglichen Selbstorganisation nach der Definition von Abschnitt 3.6 und werden somit eventuell durch langreichweitige Wechselwirkungen verursacht. Im Folgenden soll zunächst ein Überblick über die beobachteten Muster gegeben werden. Anschließend werden direkte experimentelle Beweise für eine Wechselwirkung zwischen Facetten über große Distanzen hinweg gezeigt.

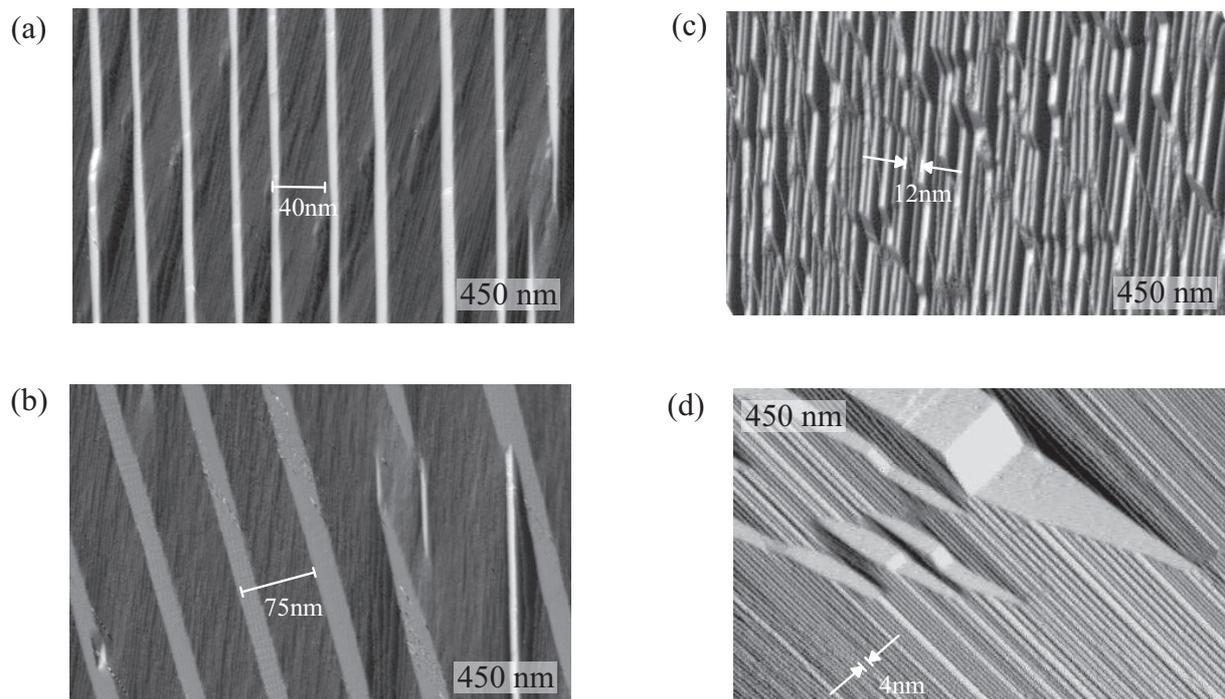


Abbildung 7.1: Ausbildung regelmäßiger Streifenmuster durch einen Facettentyp. (25 13 7) (a), (13 9 5) (b), (743) (c) und (221)-Facetten (d) bilden verschieden große Periodizitätslängen aus. In den Fällen (a) und (b) sind lediglich die Facetten, in den Fällen (c) und (d) die gesamte Oberfläche mit PTC-DA bedeckt.

7.1 Bedeckungsabhängigkeit

Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde, dominieren verschiedene Facettentypen in Abhängigkeit von der Bedeckung. Abbildung 7.1 zeigt die bei verschiedenen Bedeckungen auf der Ag(10 8 7) Oberfläche beobachteten Streifenmuster gebildet durch jeweils einen Facettentyp. Bei all diesen Domänenmustern wurde beobachtet, dass ausgedehntes Tempern bei hoher Temperatur (bis zum Zehnfachen der bei einer Standardpräparation angewandten Dauer) kein weiteres Größenwachstum der Facetten zur Folge hat.

Auf der Ag(10 8 7) Oberfläche werden drei von der Präparationsart abhängige Muster gefunden. Die Ag(775)-Oberfläche ist auf mesoskopischer Größenskala stark korrigiert. Die uneinheitliche lokale Orientierung verhindert das Auftreten von Streifenmustern auf Mikrometerskala. Stattdessen entstehen kleine geordnete Bereiche oder Mischungen von verschiedenen Facettentypen, welche i.A. nicht regelmäßige Muster bilden.

In den Fällen von Abbildung 7.1(a), (b) wurde die Präparationsart des sukzessiven Auf-

dampfens bei heißem Substrat auf der Ag(10 8 7) Oberfläche angewendet. Man beachte, dass die Bündelung der Stufen nicht vollständig ist. Das (25 13 7)-Muster in (a) entsteht bei einer Bedeckung von 0.1ML, an der Stelle der Messung ist die Bedeckung allerdings annähernd doppelt so groß. Dieses Facettenmuster entsteht vornehmlich in der Nähe von Defekten auf der Ag(10 8 7)-Oberfläche (siehe AFM-Messung 5.15(a)). Der Nukleationsort und die lokale Erhöhung der Bedeckung wird durch die an diesen Stellen leicht erhöhte Stufendichte erklärt. Dieser besondere Ort erklärt jedoch nicht die hohe Regelmäßigkeit des Musters. Das Streifenmuster besitzt eine Periodizität von 40nm. Die Breite der (25 13 7)-Facetten überschreitet 12nm nicht. Dies ist ein Wert, der auch für isolierte Facetten dieser Orientierung zu beobachten ist.

Das (13 9 5)-Muster in Abbildung 7.1(b) ist das typische Muster auf einer Ag(10 8 7)-Oberfläche. Es entsteht bei einer Bedeckung von 0.2ML und ist deutlich größer als das der (25 13 7)-Facetten. Bei einer beobachteten Periodizitätslänge von 75nm sind die Facetten mit 24nm etwa doppelt so breit wie die (25 13 7)-Facetten.

Wählt man die Präparationsart der Tempers einer Multilage, so ergeben sich deutlich kleinere Muster. Abbildung 7.1(c) zeigt eine, durch die (743)-Facette rekonstruierte Ag(10 8 7) Oberfläche. Die mit einer geschlossenen Monolage bedeckte Oberfläche zeigt ein Streifenmuster mit einer Periodizitätslänge von etwa 12nm. Die Facetten bündeln alle Stufen und zeigen eine deutlich breitere Größenverteilung als die Muster der Fälle (a) und (b).

Ähnliches gilt für die (775)-Oberfläche bei gleicher Präparationsart. Deren typische Rekonstruktion entspricht dem Muster der Periodizitätslänge 4 bis 8nm gezeigt in Abbildung 7.1(d). Es wird durch die Facette (221) gebildet.

Abschnitt 7.3 präsentiert ein Modell einer Musterbildung basierend auf einer langreichweitigen Wechselwirkung von Domänengrenzen unter der Annahme einer bestimmten Abstandsabhängigkeit. Es liefert eine universelle Gesetzmäßigkeit für die Abhängigkeit der Periodizitätslänge $D(\theta)$ vom Verhältnis einer Phase zu ihrem Komplement (Abbildung 3.10(c)). Im vorliegenden Fall entspricht das Verhältnis θ dem Verhältnis der beiden Orientierungsphasen. Dieses kann jedoch bei einer Facettenneigung von $\vartheta \approx 20^\circ$ den Wert 0.4 nicht überschreiten, da in diesem Fall alle Stufen gebündelt sind. Auch kann $D(\theta)$ nicht über einen ausreichend großen Bereich von θ vermessen werden, da der Facettentypus als Funktion der Bedeckung variiert. Somit ist eine Verifikation einer solchen Gesetzmäßigkeit im vorliegenden Fall nicht möglich.

Die Ergebnisse des Kapitels 6 zeigen einen starken Einfluss der Nukleationskinetik der verschiedenen Überstrukturen, insbesondere der der $S_A(111)$ -Struktur. Diese Effekte

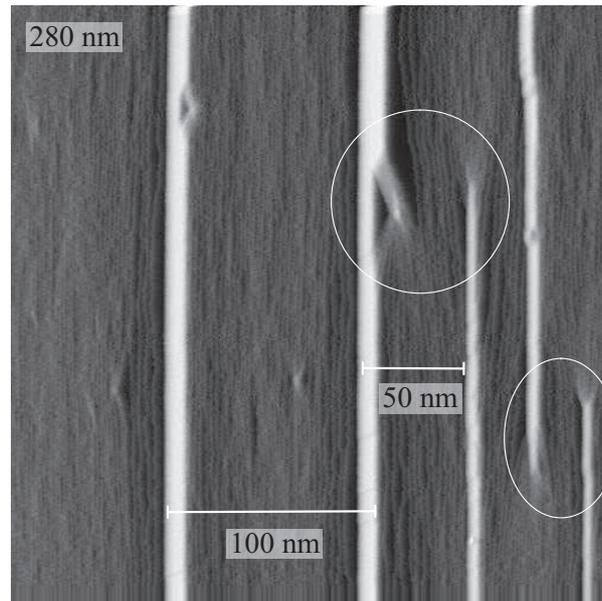


Abbildung 7.2: Beeinflussung des Facettenwachstums durch die räumliche Nähe einer zweiten Facette. Unterschreitet der Abstand zweier (25 13 7)-Facetten etwa 50nm so wird das Wachstum gehemmt.

erschweren eine Untersuchung der Musterbildung auch auf mesoskopischer Größenskala, so dass die Anwendung von Theorien auf der Basis von unterstellten Gleichgewichtszuständen (Abschnitt 3.6) mit großer Vorsicht geschehen muss. Allerdings sollten die gleichen Modelle auch für Systeme in einem metastabilen Gleichgewicht anwendbar sein. In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass die Muster in Abbildung 7.1(c) und (d) durch ein Tempern der bei kleiner Temperatur aufgetragenen Multilage entstanden. Greift man z.B. die (743)-Facetten heraus, so können bei anderer Präparationsart (Mischpräparation) deutlich größere Facetten dieses Typs erhalten werden (siehe Abbildung 6.11 und Erläuterungen im Text), so dass hier keine charakteristische Größe zu existieren scheint. Stattdessen ist eine Beschränkung der Facettengröße durch eine durch das Adsorbat begrenzte Beweglichkeit naheliegend.

7.2 Langreichweite Facettenwechselwirkung

Neben der Ausbildung von regelmäßigen Mustern, wie sie im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurden, gibt es auch direkte Anzeichen von Facettenwechselwirkungen. Es darf angenommen werden, dass Facetten zufällig auf verschiedenen Stellen der Oberfläche und zu verschiedenen Zeitpunkten nukleieren (siehe z.B. Abbildung

5.15(a)). Ist die Bedeckung sehr klein ($>0.05ML$) und die Temperdauer kurz (einige Minuten bei $T=500K$) so ergibt sich typischerweise ein Bild der Oberfläche gemäß Abbildung 7.2. Es zeigt (25 13 7)-Facetten unterschiedlicher Breite auf der (10 8 7)-Oberfläche. Die beiden großen Facetten links und in der Mitte der Messung entstanden offenbar zuerst, die drei kleineren Facetten zu einem späteren Zeitpunkt. Die Oberfläche entspricht also einer unvollkommenen Rekonstruktion bei hoher Temperatur ($T=500K$), welche bei Abkühlen auf RT in diesem Zustand verbleibt. Es ist aus der Form der Facetten ersichtlich, dass das Längenwachstum deutlich schneller als das Breitenwachstum erfolgt. Die beiden markierten Stellen zeigen, dass das Längenwachstum der entstandenen Facetten an den Stellen anhält, an denen sich zwei Facetten zu nahe kommen. Dies bewirkt der Auswuchs an der großen Facette in der Mitte. Ähnliches geschieht bei den aufeinander zu wachsenden kleinen Facetten unten rechts in Abbildung 7.2. Der beobachtete Mindestabstand von etwa 50nm ist vergleichbar mit der Periodizitätslänge in der mutmaßlichen Gleichgewichtsstruktur des selben Facettentyps in Abbildung 7.1(a).

Betrachtet man den gestuften Bereich zwischen zwei Facetten, welche mehr als 50nm voneinander entfernt sind, so fällt auf, dass dieser nicht eben ist. Abbildung 7.3 zeigt die Morphologie der unbedeckten Zwischenfläche als Funktion des Abstandes zweier Facetten des Typs (25 13 7). Obwohl es sich um Einzelmessungen handelt, sind diese in jeder Hinsicht repräsentativ und gelten qualitativ auch für kleinere Facetten. Eine einzelne Messung der Abbildung 7.3 zeigt eine Höhenlinie im Zwischenraum zweier Facetten senkrecht zu der Facettenlängsachse. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, sind die Messungen im gleichen Maßstab übereinander gezeichnet. Die Höhe z relativ zu der Durchschnittsorientierung ist um den Faktor 30 überhöht dargestellt. Die sehr steilen Bereiche mit einer Breite von 10 bis 12nm sind ebene, etwa $\pm 3nm$ hohe (25 13 7)-Facetten. Zwischen den Facetten liegt die gestufte unbedeckte Ag-Oberfläche, wobei die Stufen von links nach rechts "aufwärts" angeordnet sind.

Die zugehörigen zweidimensionalen Messungen (wie Abbildung 7.2) lassen einzelne Stufen erkennen. Jedoch zeigen sie die für Aufnahmen bei RT typischen Verschmierungseffekte. Dies hat zur Folge, dass in einer Höhenlinie der Eindruck von Rauschen entsteht. Es handelt sich also um Höhenprofile, die verglichen mit der im folgenden interessierenden Morphologie auf der Skala von einigen hundert Nanometern (mit Höhendifferenzen von einigen Nanometern), vernachlässigbare Messfehler aufweisen. Im Besonderen können Regelkreis-Artefakte des verwendeten Rastermikroskopes ausgeschlossen werden.

Die Messungen wurden ausschließlich an der Ag(10 8 7) Oberfläche durchgeführt. Es

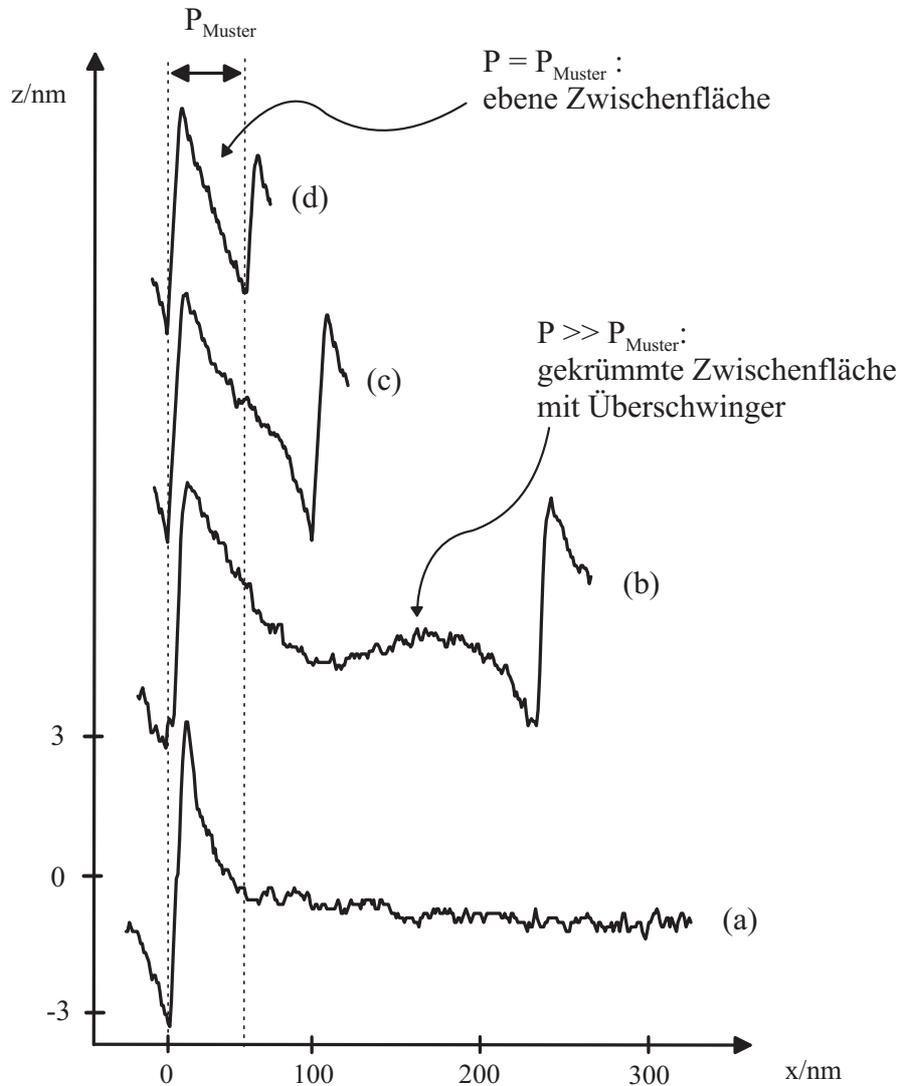


Abbildung 7.3: Gemessene typische Höhenprofile an der Stelle einer (a) oder zweier benachbarter Facetten (b)-(d). Die x -Achse verläuft senkrecht zur Stufenrichtung der Facetten. Die z -Achse gilt für (a) und in gleichem Maßstab für die übereinander gezeigten Messungen (b)-(d). Der gestufte Zwischenbereich zweier Facetten in Fall (b) zeigt einen "Überschwinger", welcher ein starkes Indiz für eine elastische Wechselwirkung zweier Facetten ist.

wurden bei etwa 20 Messungen (Bilder) derartige Daten aufgenommen. Die Höhenprofile sind qualitativ gleich und lediglich von dem Abstand der Facetten abhängig. Die Größe der Facetten hat einen geringen Einfluss. Wiederholt man die Höhenlinienmessungen an verschiedenen benachbarten Stellen der selben Facettenpaare eines Bildes, so ergibt sich das gleiche Profil.

Die Messungen der Abbildung 7.3 sind Beispiele für ein typisches Profil. Abbildung 7.3(a) zeigt die Höhenlinie senkrecht zu einer isolierten Facette. In ihrer Umgebung stellt sich die Durchschnittsorientierung der Oberfläche schon nach etwa 50nm ein. Es gibt keine Stelle außerhalb der Facette, bei der die Stufendichte größer als die der Durchschnittsfläche ist.

Existiert eine zweite Facette in einem Abstand von 250nm, dies entspricht dem vierzigfachen der Höhe und dem zwanzigfachen der Breite der Facette, so hat dies großen Einfluss auf die Morphologie der gestuften Zwischenfläche (siehe Abbildung 7.3(b)). Die Annäherung an die Durchschnittsfläche nach der ersten Facette erfolgt erst nach etwa 100nm, gefolgt von einer lokalen Aufsteilung der Oberfläche. An dieser Stelle ist die gestufte, unbedeckte Fläche etwa 1° steiler als die Durchschnittsfläche. Der Verlauf der Fläche ist annähernd punktsymmetrisch zum Mittelpunkt zwischen den beiden Facetten. Misst man das Höhenprofil in der regelmäßigen Struktur gemäß Abbildung 7.3(d), welche im vorangehenden Abschnitt als mutmaßliche Gleichgewichtsstruktur eingeführt wurde, so ergibt sich eine ebene Zwischenfläche ohne Modulation der Terrassenweiten. Abbildung 7.3(c) entspricht einem Abstand von etwa 100nm und zeigt eine gekrümmte Oberfläche mit einem stärker gestuften Zwischenbereich, jedoch existiert kein "Überschwinger" wie bei Abbildung 7.3(b).

Die Präparation ist in allen Fällen gleich, so dass gleiche Beweglichkeit des Silbers vorausgesetzt werden kann. Die Strukturen können nicht alleine durch wachstumskinetische Argumente erklärt werden: die Messung der Abbildung 7.3(a) legt eine kleine Diffusionslänge von deutlich weniger als 50nm nahe, was das Einstellen der Durchschnittsorientierung durch eine gekrümmte Linie auf einer Strecke von 50nm erklären könnte. Diese Diffusionslänge sollte aber im Fall (b) zu einer räumlich getrennten Abfolge der Form entsprechend (a) führen, da der Facettenabstand ein Zurückkehren zur ungestörten Oberfläche erlaubt. Stattdessen weicht sowohl die Umgebung einer Einzelfacette, als auch der Bereich in der Mitte zwischen den Facetten (Überschwinger), in ihrer Form deutlich davon ab. Versucht man dagegen, aus der Messung (d) eine Diffusionslänge abzuleiten, so sollte diese wenigstens der Ausdehnung des ebenen Bereichs zwischen den Facetten entsprechen ($>50\text{nm}$). Dies führt aber zu einem Widerspruch zu

den stark gekrümmten Bereichen von (a) in der Nähe der Facette. Auch erklärt diese Annahme nicht den Überschwinger in (b). Schließlich sollte die Annahme einer sehr großen Diffusionslänge ($>250\text{nm}$) zu einer Ausbildung eines ebenen Zwischenbereiches, insbesondere im Fall (b), führen. So entspricht die gerade Verbindung von unterer und oberer Kante der linken und der rechten Facette der Durchschnittorientierung im Zwischenbereich (siehe Modell in Abbildung 7.4). Diese lokale Abflachung ist im Falle eines Abstandes und einer Größe der Facetten gemäß (b) als -1° errechenbar. Somit ist umso erstaunlicher, dass dieser Bereich eine Aufsteilung von $+1^\circ$ zeigt.

7.3 Facetten als Liniendefekte in einem elastischen Medium

Abbildung 7.4 zeigt eine modellhafte Darstellung der Oberfläche, entsprechend der Messung in Abbildung 7.3(b) und vergleicht sie mit dem in einem Kasten dargestellten Fall eines regelmäßigen Facettenmusters bei höherer Bedeckung, entsprechend Abbildung 7.3(d). Die Grundidee der Deutung ist, dass die Modulation der Stufendichte zwischen den Facetten das Spannungsfeld, ausgehend von den Domänengrenzen widerspiegelt. Man beachte, dass dabei natürlich nicht der Silberkristall messbar elastisch verformt wird. Dies wäre sicherlich ein mit dem STM unmessbar kleiner Effekt. Stattdessen wird die Morphologie über die Stufenverteilung beeinflusst.

In Abschnitt 3.5 wurde ausgeführt, dass lineare Defekte in elastischen Medien langreichweitige Wechselwirkungen zur Folge haben. Dabei sollten stufenartige Defekte gleichen Vorzeichens (z.B. "Aufwärts-Stufen") sich gegenseitig abstoßen und bei ausreichender Beweglichkeit regelmäßige Mustern ausbilden. Dies ist die Ursache der Stufenrepulsion auf Vizinalflächen. Sie ist letztendlich eine Folge des diskreten atomaren Aufbaus des Festkörpers. Stufen sind als unteilbare Defekte in einem ansonsten elastischen, als kontinuierlich beschreibbaren Medium zu interpretieren. Falls man die Facetten ebenfalls als vorgegeben annimmt, bilden sie analog dazu repulsiv wechselwirkende "Superstufen". Diese Annahme ist aber gar nicht nötig, da die Eigenschaften der Facetten auf die der Stufen, aus denen sie bestehen, zurückgeführt werden können. Sie stellen Stufenbündel dar, welche aufgrund äußerer Kräfte zusammengehalten werden. Diese werden von den Adsorbatmolekülen aufgebracht.

Will man die Morphologie des Ag verstehen, so müssen die Kräfte in diesem Teilsystem betrachtet werden. Aus Sicht des Substrates ist eine Facette eine zweidimensionale

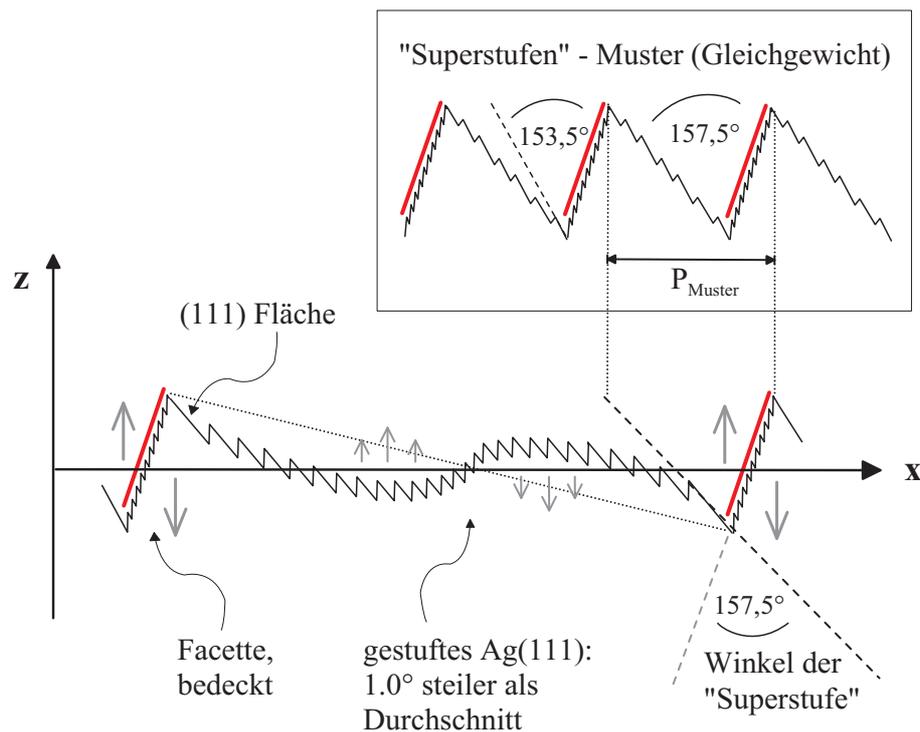


Abbildung 7.4: Modellhafte Darstellung der elastischen Wechselwirkung zweier Facetten. Die Zick-Zack-Linien stellen die Stufen des Silbers dar. Die untere Zeichnung entspricht qualitativ Fall (b) aus Abbildung 7.3. Die Abbildung im Kasten zeigt einen Ausschnitt aus einem ausgedehnten periodischen Facettenmuster. Aus Darstellungsgründen wurde die Zahl der Stufen im Vergleich zu dem realen Fall auf etwa die Hälfte reduziert. Die Pfeile zeigen Kräfte im Silber an (Erklärung siehe Text).

Stressdomäne mit linearen Grenzen in einem elastischen Medium. Nach den Ausführungen in Abschnitt 3.5 können alle Kräfte formal auf Kräfte ausgehend von den Domänengrenzen reduziert werden. Für eine solche Stressdomäne existiert ein Kraftmonopol an jeder Grenze. Somit gibt es eine Monopol-Monopol-Repulsion der Domänengrenzen innerhalb des Substrates an der Stelle einer Facette. Sie wird kompensiert über äußere Kräfte. Diese entstehen durch die Fähigkeit der Einzelmoleküle, Stufen zusammen zu halten, wie in Abschnitt 6.2 detailliert gezeigt wurde. Ist eine bestimmte Größe erreicht, so wird die Adsorption durch die erhöhte Verspannung verhindert. Hierdurch entsteht vermutlich das beobachtete, begrenzte Breitenwachstum einer isolierten Facette. Diese Überlegung ist äquivalent mit Fehlanpassungsüberlegungen für Adsorbatinseln.

Im Modell des Ag-Teilsystems in Abbildung 7.4 treten die Gegenkräfte der äußeren Kräfte im Substrat auf. Sie werden durch die großen Pfeile an den Facettengrenzen symbolisiert. Das Kräftepaar einer Facette bewirkt ein lokales Drehmoment, welches versucht die Facette einzudrehen. Dies entspricht der Stufenrepulsion im Ag. Im Fernfeld bilden die Kräftepaare einen elastischen Dipol, welcher auch auf eine sehr weit entfernte Facette einwirkt. Geht man davon aus, dass die Facetten bei kleiner Bedeckung aus kinetischen Gründen in ihrer Position fixiert sind, entsteht zwischen ihnen ein Spannungsfeld. Sind die Oberflächenatome mobil, so ändert sich die Form der Zwischenfläche derart, dass ebenfalls ein Drehmoment erzeugt wird, das die Drehmomente der Facetten zu kompensieren versucht. Dieses Drehmoment umgekehrten Vorzeichens wird von den beweglichen Stufen getragen, welche den "Überschwinger" bilden. Die Stufen erhalten dabei eine Fernwirkung durch ihre lokale Anhäufung. Dieser induzierte Dipol schirmt die Abstoßung der Facetten zumindest teilweise ab und reduziert somit die elastische Wechselwirkungsenergie der beiden Facetten im Substrat.

Die Abbildung 7.4 geht nur auf die senkrechte Komponente des Kraftdipols ein. Dies kann mit einem einfachen mechanischen Modell von der Art eines gefalteten Papierstreifens verglichen werden. Faltet man "Facetten" in den Papierstreifen und bringt dieses unter Zugspannung, so wird der Faltungswinkel verändert und die Zwischenfläche mit einer Biegekraft beaufschlagt. Die Folge ist der beobachtete Überschwinger. Das reale System ist deutlich komplexer. In Strenge tragen alle Entwicklungsterme des Kraftfeldes bei. Dabei besitzt der elastische Dipol nicht nur eine senkrechte sondern auch eine tangentielle Komponente. Die nicht-ebene Form, welche nicht notwendige Voraussetzung für die oben beschriebenen Kräfte ist, führt außerdem zu einer erschwerten Darstellung der Kraftfelder mittels einer Multipolentwicklung.

Im Fall des regelmäßigen Musters, welches dem Modell im Kasten der Abbildung 7.4

entspricht, herrschen die gleichen Kräfte. Jedoch erzeugen die weiter entfernten Nachbarfacetten zusammen ein Verzerrungsfeld, welches die äußeren Kräfte an jeder Stelle der Oberfläche kompensiert. Die Folge sind ebene Flächen auch zwischen den Facetten. Formuliert man diese Aussage im Konzept der Energie der Oberfläche nach Abschnitt 3.5, bedeutet dies: das Teilsystem der molekularen Adsorbatschicht ist verspannt und führt zur Relaxation des Teilsystems Ag und damit zu einer Verringerung der Oberflächenspannung. In der Energiebilanz des Teilsystems Ag ist die Energieabsenkung durch Relaxation der einzige "Energiegewinn-Term". Die Adsicht kann aber nicht zu unendlich großen Inseln führen, sondern "reißt" auf, da sich die Verspannung innerhalb einer Domäne akkumuliert. Dadurch entsteht eine endliche Mustergröße, und Energiekosten durch Domänengrenzenergien müssen aufgebracht werden. Dies sollte auch die Breite der Facetten als Funktion des Facettenflächenanteils θ beeinflussen, wie in Abbildung 3.10(c) gezeigt ist.

Es handelt sich also nicht um ein sich abstoßendes Facettenpaar, wie bisher beschrieben, welches sich aus kinetischen Gründen nicht voneinander entfernt. Stattdessen ist nun die elastische Energie im Silber minimal, was sich durch ebene Zwischenflächen ausdrückt: äquidistante Stufen liefern die geringste Stufenwechselwirkungsenergie. Bemüht man wieder das oben beschriebene "Papierstreifenmodell", entspricht dies einer Verringerung der Oberflächenspannung. Als Folge davon wird der Winkel der Faltung der Facetten weniger beansprucht, und es entsteht kein "Überschwinger" zwischen den Facetten.

In der Literatur finden sich mehrere Beispiele von ebenen, adsorbatinduzierten Mustern [57, 63, 64, 81, 82]. Dieser Typus eines selbstorganisierten Musters wurde bereits in Abschnitt 7.3 vorgestellt. Besonders die von P. Zeppenfeld untersuchte Cu-CuO-Streifenphase liefert durch ihre bedeckungsabhängige Strukturweite, welche reversibel erzeugbar ist, einen Beweis einer Selbstorganisation.

Nicht-ebene Domänenmuster sind ebenfalls in vielen Fällen zu beobachten [83, 84], jedoch wurde i.A. kein Beweis einer langreichweitigen Wechselwirkung erbracht.

Bei der Adsorption von Ag auf vizinalem Cu(111) wird durch selektive Adsorption auf den (111)-Flächen eine Facettierung induziert. Sie entspräche, nach der Sichtweise dieser Arbeit, einer Adsorption auf einer gestuften, präferentiell benetzten Fläche, wodurch eine Bündelung der Stufen im Sinne eines Zusammendrängens von unbedeckten Stufen induziert wird [85]. Dies entspricht im Fall der vorliegenden Arbeit der Facettierung einer vizinalen Facettenfläche, wie der Ag(110). Hierdurch entsteht ein regelmäßiges, "Reflexionsgitter"-artiges Muster. Die Strukturweite lässt sich über die Ag-

Bedeckung in einem Bereich von 5 bis 30nm einstellen. Der Verlauf der Periodizität als Funktion der Bedeckung entspricht der theoretischen Kurve, welche in Abschnitt 7.3 abgebildet ist. Dieses Faktum spricht nach Ansicht des Authors der vorliegenden Arbeit für einen Gleichgewichtszustand. Er wird in [86] durch eine Interpretation der bedeckten (111)-Bereiche als wechselwirkende Stressdomänen erklärt. Die Ursache der Verspannung der bedeckten Bereiche wird einer Fehlanpassung von Ag an Cu(111) zugeschrieben. Nach Ansicht des Authors der vorliegenden Arbeit ist dies plausibel, jedoch nicht bewiesen.

7.4 Eignung als Templat

Da die beobachteten regelmäßigen Streifenmuster in Abbildung 7.1 von der Art der Präparation abhängig sind, steht ein Einfluss von kinetischen Faktoren fest. Es sollte also möglich sein, bei tiefer Temperatur bereits gebildete Muster im Sinne von strukturellen Vorlagen (Template) zu benutzen. Die Muster nach Art eines Reflexionsgitters mit einer Periodizität von etwa 5 bis 75nm könnten so einer funktionellen Adsorbatschicht übertragen werden.

Bereits im Falle einer Mischpräparation von PTCDA zeigt sich das Funktionieren dieser Idee: Abbildung 5.10(a) ist Ergebnis einer Facettierung bei sukzessivem Aufdampfen von PTCDA bei hoher Substrattemperatur. Die Rekonstruktion in vergleichsweise große bedeckte Facetten und unbedeckte (111)-Terrassen sei als Templat A bezeichnet. Wird anschließend eine Multilage PTCDA aufgebracht und durch Tempern bei $T=550\text{K}$ eine geschlossene Monolage erzeugt, so verändert sich die Morphologie im Wesentlichen nicht (Abbildung 5.10(b)). Es erfolgt hauptsächlich eine Adsorption auf den (111)-Terrassen, da die Facetten durch die Bedeckung bereits passiviert sind.

Es ist anzunehmen, dass das Templat A verwendet werden kann, um eine Vielzahl von verschiedenen Adsorbaten selektiv auf den streifenförmigen unbedeckten Terrassen zu deponieren. Dies wurde im Fall von Fe bereits von Meyerheim und Ma in Zusammenarbeit mit dem Autor der vorliegenden Arbeit untersucht [87]. Es ergab sich aber eine unerwartete Adsorptionsreihenfolge des Fe bei RT. Fe bindet bevorzugt an unbedeckten Einzelstufen. Eine perfekte Templat A-Oberfläche ohne unbedeckte Stufen in den Terrassen wird zunächst auf den PTCDA-bedeckten Facettenflächen mit Fe-Clustern bedeckt, bevor sich Fe-Inseln auf den unbedeckten (111)-Terrassen bilden. Die STM-Messungen legen eine Zerstörung der PTCDA-Überstruktur auf den Facetten nahe. Die Facetten degradieren zu Stufenbündeln ähnlicher Steigung, das PTCDA verliert seine

ordnende Wirkung. Es ist anzunehmen, dass das Fe um die Adsorptionsplätze an der Stufenkante mit dem PTCDA konkurriert und die Stabilisierung der Facette deshalb vermindert wird. Bei RT ist eine Wiederherstellung der anfänglichen Stufengleichverteilung (ein "de-bunching") nicht zu erwarten, da reaktive Adsorbate jeglicher Art die Stufenbeweglichkeit herabsetzen (siehe auch Abschnitt 9.1) (das PTCDA ist hier wegen seiner Größe eine Ausnahme). Statt einer konkurrierenden Wechselwirkung zum Substrat ist genauso eine Affinität des Fe zu reaktiven Gruppen am PTCDA-Molekül möglich. Bezüglich der Änderung der magnetischen Eigenschaften des Fe infolge der durch das Templat aufgeprägten Fe-Inselverteilung sei auf den veröffentlichten Artikel verwiesen [87].

Eine vollständig bedeckte Monolage, erzeugt durch ein Tempern einer bei kleiner Temperatur aufgetragenen Multilage, führt zu kleinen Streifenmustern mit einer Anpassung der Überstrukturphasengrenzen (z.B. Abbildung 7.1(c), (d)). Diese Rekonstruktion soll als Templat B bezeichnet werden. Es ist sehr einfach zu erzeugen und besitzt eine komplett passivierte Oberfläche. Bezüglich dieser Oberfläche stehen Koadsorptionsexperimente aus.

Die Durchführung der in dieser Arbeit gezeigten AFM-Messungen geschah unter Atmosphärenbedingungen. Sie zeigen im Rahmen der Auflösung der AFM-Messungen eine Übereinstimmung zu den UHV-STM-Messungen bei RT. Dies bedeutet, dass eine im Wesentlichen aus Wasser bestehende Adsorbatschicht die Morphologie nicht ändert. Generell ist zu erwarten, dass reaktive "Verunreinigungen" jeglicher Art die Beweglichkeit verringern und die Morphologie weitgehend erhalten.

Die bisher angesprochene selektive Adsorption setzt eine Beweglichkeit des Koadsorbates über Längen vergleichbar mit der Strukturgröße voraus. Die Adsorption wird dann durch die lokale Variation der Bindungsstärke gesteuert. Liegt dagegen der komplementäre Grenzfall einer sehr kleinen Beweglichkeit vor, ergeben sich aufgrund der Morphologie neue Möglichkeiten. Die Neigung der Facetten zu den (111)-Terrassen von etwa 20° schafft eine ideale Vorraussetzung zur selektiven Deposition durch Schrägbedampfung (aus einer bestimmten Richtung). Diese Methode sollte gleichermaßen für das Templat A, als auch für das Templat B geeignet sein. Die Reihenfolge der Reaktivität der verschiedenen Domänen der Oberfläche muss nun nicht beachtet werden. Dieses Verfahren könnte ein wichtiges Hilfsmittel bei der Erzeugung funktioneller Dünnschichten sein. Außerdem ist es, gerade wegen der Forderung einer kleinen Diffusionslänge, für Bedampfung im HV oder lediglich unter Schutzgasatmosphäre geeignet.

Kapitel 8

Ausblick

Die PTCDA-induzierten Facetten von Ag wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit strukturell charakterisiert. Diese Messungen können in Zukunft durch orts aufgelöste Photoelektronenspektroskopie ergänzt werden, welche elektronische Details der Bindung aufzeigen. Da die Oberflächen z.T. eine Variation in der lokalen Orientierung aufweisen, können so mit relativ geringem Präparationsaufwand viele Strukturen gemessen werden. Für einzelne Flächen, wie die Ag(110) und die Ag(111)-Fläche, existieren bereits umfassende Daten auch mit anderen Messmethoden [77, 88–94].

Die Facettenflächen sind offenbar ausgezeichnete Orientierungen des Kristalls, welche eine optimale Anbindung an das Molekül erlauben. Ein gezielter Anschnitt dieser Flächen erzeugt eine, mit dem gesamten konventionellen Instrumentarium der Oberflächenphysik untersuchbare Oberfläche. Diese Richtungen des Kristalls sind besonders reaktiv, lassen jedoch eine geordnete 2D-Überstruktur des PTCDA zu. Zunächst ist interessant, ob die molekulare Überstruktur auf einheitlich orientierten Oberflächen der auf kleinen streifigen Domänen der vorliegenden Arbeit entspricht. Dies ist in Anbetracht der großen Bedeutung der Domänengrenzen fraglich. Es wäre außerdem denkbar, dass die Überstrukturinseln auf einer homogenen "Facettenoberfläche" aufgrund von Verspannungseffekten in der Adsorbatschicht lediglich Streifen begrenzter Breite bilden. Dies erlaubt weiteren Einblick in die Kräftebalance in der Adsorbatschicht. Schließlich können elektronische und vibronische Details des Systems mit den entsprechenden Messtechniken in systematischer Abhängigkeit von der Richtung der Oberfläche (Stufentyp) untersucht werden, wie dies im Hinblick auf die Struktur im Rahmen der vorliegenden Arbeit geschah.

Das Studium der richtungs-, und temperaturabhängigen freien Energie eines Kristalles ist ein wichtiges, aktuelles Thema der grundlagenorientierten Physik. Es wäre denk-

bar, die Gleichgewichtskristallform eines mit PTCDA benetzten kugelförmigen Ag-Kristalles im Sub-Millimeter-Bereich zu untersuchen, wodurch ein Vergleich mit den auf der ebenen Oberfläche gefundenen Facetten möglich wäre. Dies ist allerdings experimentell sehr schwierig.

Die Facetten besitzen eine interessante strukturelle Eigenschaft. Ihre Oberflächeneinheit zelle ist i.A. händig, was sich auf die Überstruktur überträgt. Diese Oberflächen sollten stereoselektiv auf händige Moleküle wirken. Die Überstruktur des PTCDA könnte dabei zudem den Zweck erfüllen, die Größe einer "Bindungsstelle" an funktionelle große Moleküle anzupassen und somit "künstliche Kristalle" aus sehr großen Molekülen wachsen zu können. Dies wäre eine erweiterte Variante der Heteroepitaxie mit einer möglichen Anwendung in der Biophysik.

Es hat sich in Abschnitt 6.3 gezeigt, dass auf den streifenförmigen Ag(111) Terrassen Wachstumsbedingungen bestehen, welche offenbar in anderer Weise nicht zu erreichen sind: die neu gefundenen metastabilen PTCDA (111)-Überstrukturen wurden auf reinen Ag(111) Oberflächen trotz umfangreicher STM-Messungen nicht gefunden. Sie geben einen Einblick in die Balance der Kräfte, die zur Bildung der stabilen Überstruktur führt. Es wäre denkbar, andere Moleküle ebenfalls unter den Bedingungen kleiner Übersättigung und großer Beweglichkeit zu studieren und somit ansonsten kinetisch nicht erreichbare Strukturen zu erzeugen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundenen Domänenmuster sind, zumindest teilweise, eine Folge einer elastischen Wechselwirkung der Facetten. Demnach führt eine (geeignet gerichtete) äußere Kraft auf den Kristall zu einer Veränderung der elastischen Energie der Defekte. Eine Veränderung der Periodizitätslänge sollte die Folge sein. Dabei muss die Deformation des Kristalls elastisch erfolgen. Dieser Effekt sollte reversibel sein. Neben einer Beeinflussung von Domänenmustern sind Auswirkungen auf Überstrukturen, wie der (111)-Überstruktur denkbar und wahrscheinlich. Eine einzelne Domäne dieser Struktur ist wahrscheinlich unidirektional verspannt. Deshalb wird vermutlich eine extern verspannte Ag(111) Oberfläche eine ungleiche Häufigkeit der Rotations-/Spiegeldomänen der stabilen (111) Überstruktur bewirken, die Überstruktur verändern oder gar komplett unterdrücken. Ein Effekt der relativ einfach und sehr präzise mit SPA-LEED gemessen werden könnte. Zudem ist es möglich, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundenen metastabilen Strukturen auftauchen. Dies würde einen Einfluss der Verspannung beweisen, wie er auf den schmalen Terrassen der facettierten Oberfläche sicher vorhanden ist. Außerdem würde mehr Information zum Verständnis des komplexen Kräftegleichgewichts in der stabilen (111) Überstruktur erlangt werden. Auch diese Effekte sollten reversibel sein, falls der elastische Be-

reich der Verformung nicht überschritten wird. Die Ergebnisse könnten darüber hinaus eingesetzt werden, um das epitaktische Wachstum von PTCDA-Dünnschichten zu verbessern.

In Abschnitt 3.8 wurde erläutert, dass UHV-Versuche i.A. nicht geeignet sind, die volle thermodynamische Information über ein Adsorbatsystem, insbesondere im Fall von Dünnschichten, zu erlangen. Die vergleichsweise alte Methode der Bestimmung von Adsorptionsisothermen könnte, in Verbindung mit neuen "in situ" Methoden wie LEEM (Low Energy Elektron Mikroskopie) deutlich mehr Information als die Standard-UHV-Präparation liefern.

Kapitel 9

Anhang

9.1 Überstruktur und Facetten des fragmentierten PTC-DA

In Abschnitt 5.2 wurde die Abhängigkeit der Rekonstruktion als Funktion der Bedeckung und der Substrattemperatur gezeigt (Abbildung 5.8). Der hierfür untersuchte Temperaturbereich bis etwa 600K verursacht keine chemische Veränderung des Adsorbates. Dies wurde anhand der C 1s und O 1s XPS-Spektren kontrolliert, welche mit den Spektren einer bei RT aufgetragenen Schicht verglichen wurden. Setzt man das Tempern der facettierten Oberfläche bei Temperaturen über 630K fort, so wird die Stufenbündelung teilweise rückgängig gemacht und die Facetten verschwinden. Dabei zeigen die Facetten (532) und (13 9 5) auf beiden untersuchten Probenoberflächen die größte thermische Stabilität. Die (13 9 5) Fläche entspricht damit der Erwartung der höchsten Reaktivität, da sie die Fläche mit Stufen höchster Kinkendichte ist.

Die STM-Messung der Abbildung 9.1(b) zeigt die Ag(10 8 7) Oberfläche nach folgender Präparation. Es wurden zunächst 0.3ML PTCDA bei einer Substrattemperatur von $T=500\text{K}$ aufgebracht und dadurch die Bündelung aller Stufen zu großen Facetten der Typen (13 9 5), (532) und einem kleinen Anteil (954) bewirkt (siehe Abbildung 5.9(c)). Anschließend zerstörte ein Tempern bei $T=630\text{K}$ für die Dauer von 10 Minuten die (954) ganz und einen großen Teil der (532) und (13 9 5)-Facetten. Die LEED-Messung in Abbildung 9.1(a) zeigt dem entsprechend einen erhöhten Untergrund und eine, wegen der kleinen Terrassenweite, elongierten spekularen (111) Reflex. Es existiert eine gut geordnete Überstruktur auf (13 9 5), welche in (c) gezeigt wird. Sie weicht von der S(13 9 5)-Struktur ab (siehe Abbildung 6.9), ist ihr aber bezüglich Größe der EZ und Typ der

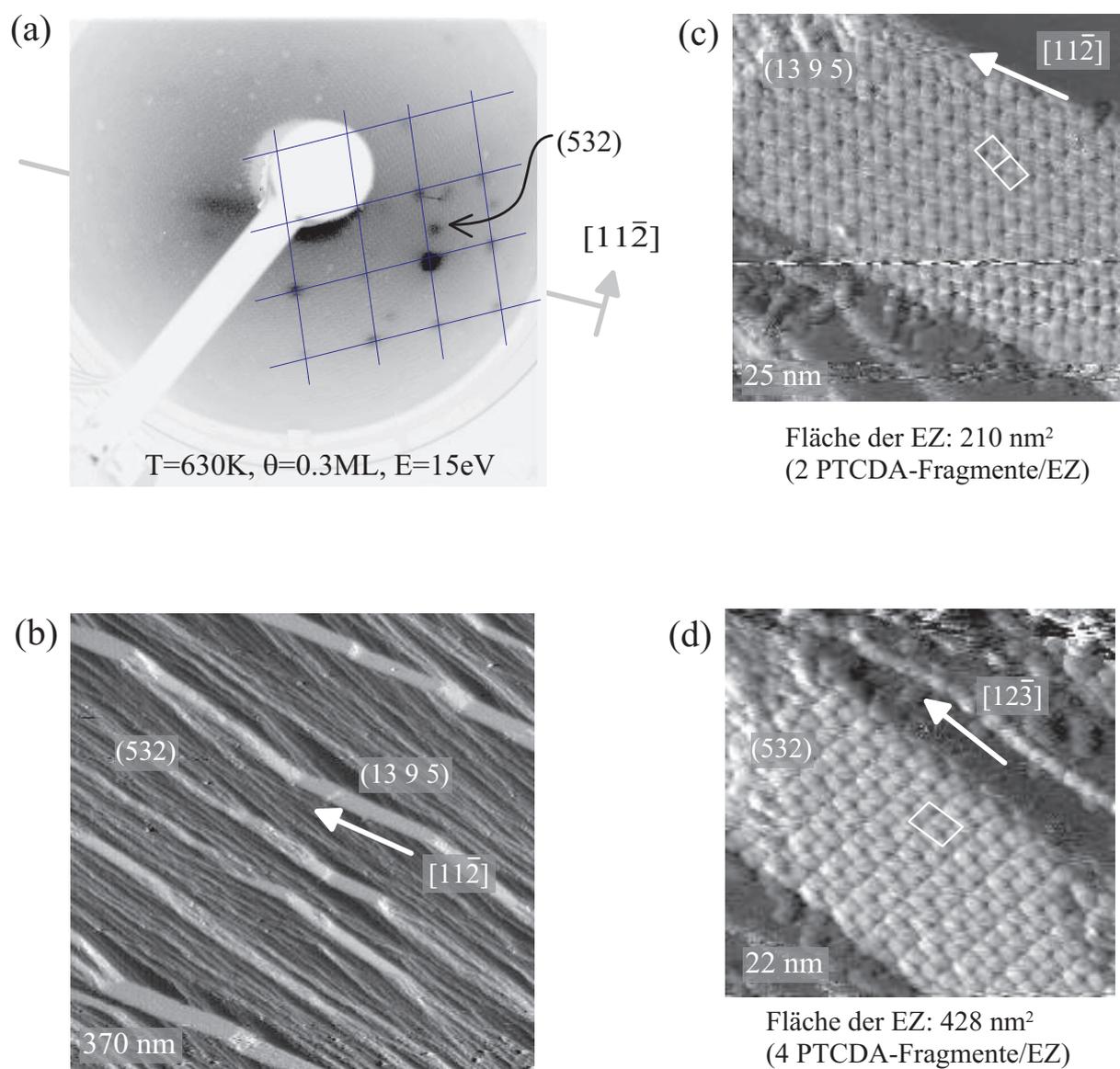


Abbildung 9.1: Teilweise Aufhebung der Facettierung durch Tempern bei $T=630\text{K}$ auf der rekonstruierten $\text{Ag}(10\ 8\ 7)$ -Oberfläche. Die LEED-Messung (a) zeigt einen elongierten (111) -Spekularspot, eine $(13\ 9\ 5)$ -Fläche mit Überstruktur und einen (532) -Spekularspot. Sie entsprechen der Morphologie der Oberfläche in der STM-Messung (b). Auf beiden Facettenflächen finden sich veränderte Überstrukturen ((c) und (d)), deren Entstehung einer teilweisen Fragmentierung des PTCDA zugeschrieben werden.

Domänengrenze zur (111)-Terrasse ähnlich.

Die STM-Messung der Abbildung 9.1(d) zeigt eine Überstruktur auf der (532)-Fläche. Entsprechende Überstrukturspots fehlen in der LEED-Messung, so dass es sich um eine seltene Struktur handelt. Sie weicht stark von der S(532)-Struktur (siehe Abbildung 6.10) ab. Es bilden sich senkrecht zu den Substratstufen Doppelreihen von Molekülen aus. Die eingezeichnete EZ überspannt zwei dieser Reihen parallel zu den Stufen. Die Basis besteht demnach aus 4 PTCDA-Molekülen, und es existiert eine bei anderen Facettenüberstrukturen nicht beobachtete Domänengrenze. Geht man von unverändertem PTCDA aus, erfordert die Dichte beider Überstrukturen einen leichten Überlapp der Moleküle. Eine XPS-Messung (Mg K_{α} -Anregung) des O 1s-Peaks zeigt eine verminderte Intensität des charakteristischen Doppelpeaks auf der Seite größerer Bindungsenergie. Dies legt nach den vorhandenen Kenntnissen [95] die Vermutung nahe, dass der zentrale Sauerstoff im PTCDA desorbiert ist und damit kein intaktes PTCDA mehr vorliegt. Aus diesem Grund wird auf eine genaue Analyse der oben genannten Überstrukturen verzichtet. Die C-Menge bleibt entsprechend XPS-Messungen durch das Tempern unverändert, die STM-Messung zeigt jedoch eine drastisch verringerte Zahl von geordneten Molekülen. Auch bei weiter erhöhten Temperaturen verbleibt der Kohlenstoff auf der Oberfläche. Die XPS-Spektren zeigen die Desorption des O und die Bildung von elementarem Kohlenstoff an. Letzterer verhindert eine vollkommene Rückbildung der Stufenbündelung, indem er die Stufenmobilität herabsetzt.

9.2 Facettenindizierung

Die Identifikation der Facettenflächen geht auf die Auswertung von LEED-Daten, wie sie in Abbildung 5.1 gezeigt werden, zurück. Die Oberflächennormale bildet die Winkelhalbierende zwischen der Richtung des einlaufenden Elektronenprimärstrahls und der Richtung des gebeugten spekularen Reflexes. Der Winkel zweier spekulärer Reflexe zueinander entspricht somit dem Zweifachen des Winkels der beiden Flächennormalen zueinander. Es werden zunächst die Polarkoordinaten (ϑ, φ) aller Flächen relativ zu der Richtung der (111)-Flächennormale bestimmt. Da teilweise die gleichen Facetten auf verschiedenen Substratoberflächen gebildet werden, ist es möglich, die Daten bezüglich ihrer azimutalen Orientierung richtig zusammensetzen. Der Ursprung der Winkel ist zunächst willkürlich. Der LEED-Schirm bildet annähernd eine Halbkugel (Öffnungswinkel 104° , Radius 7.55 cm), in der die Probe idealerweise im Zentrum angebracht ist. Im vorliegenden Fall wurde dies überprüft, und eine Abweichung um 4mm festgestellt.

Indizierung	Polar $\vartheta/^\circ$	Polar $\vartheta_{mess}/^\circ$	Azimut $\varphi/^\circ$	Azimut $\varphi_{mess}/^\circ$
(221)	15.8	15.0±1.0	0	0±0.8
(874)	15.2	14.7±1.0	13.90	13.3±0.8
(552)	19.3	20.0±0.5	0	0±0.8
(331)	22.0	21.9±0.5	0	0±0.8
(873)	20.0	20.0±0.5	10.89	10.5±0.8
(542)	18.9	19.4±0.5	19.11	20.2±0.8
(13 9 5)	19.9	19.9±0.5	30	30.3±0.8
(532)	20.5	19.8±0.5	40.89	40.4±0.8
(743)	20.1	19.8±0.5	46.10	46.8±0.8
(954)	19.9	20.0±0.5	49.11	50.6±0.8
(211)	19.5	20±3	60	59±3
(551)	27.0	26.9±0.3	0	0±0.8
(41 37 9)	26.3	26.1±0.3	6.59	6.6±0.8
(23 17 5)	26.5	26.7±0.3	19.11	20.2±0.8
(25 13 7)	26.4	26.4±0.3	40.89	40.4±0.8
(110)	35.3	35.5±1.0	0	0±0.8
(320)	33.9	35.0±1.0	19.11	20.2±0.8

Tabelle 9.1: Messdaten der aus LEED-Messungen gewonnenen Polarkoordinaten und dazu angepasste Kristallebenen indiziert nach Miller. Die Daten der (211)-Fläche wurden STM-Messungen entnommen.

Dadurch ergibt sich eine Verzerrung, die von der Position der spekularen Reflexe auf dem Schirm abhängt. Diese Verzerrung wurde bei der Auswertung der Daten grafisch korrigiert, indem die reale Geometrie aufgezeichnet und die Winkel relativ zur wahren Kristallposition ausgemessen wurden. Die Auswertung von mehreren Beugungsbildern und die Berücksichtigung der verschiedenen Verbreiterungen der Reflexe führt zu Fehlern von 0.3 bis 1° für die Polarwinkel. Die Daten und deren Messungenauigkeit können der Tabelle 9.1 entnommen werden.

Bei der Indizierung entsteht zunächst das Problem der Bestimmung der korrekten azimutalen Orientierung: da LEED-Messungen in erster Linie oberflächensensitiv sind, erscheint die (111)-Fläche als sechszählig, obwohl der Kristall dreizählige Symetrie besitzt (siehe Abbildung 5.2). Dies hat zur Folge, dass nicht zwischen den beiden Stufentypen unterschieden werden kann. Laue-Aufnahmen liefern dagegen Gitterebenen im Kristallvolumen, was Grundlage für die Orientierung beim Anschnitt des Kristalls ist. Im vorliegenden Fall bietet jedoch die Vielzahl der Facetten gleichermaßen einem Einblick in die Kristallstruktur. Damit besteht die Möglichkeit die z.T. extern (in einer Kooperation) vorgenommene Orientierung zu überprüfen: da das Muster der spekularen Reflexe

der Facettenflächen im Fall der Ergebnisse der $Ag(775)_{rau}$ Oberfläche eine Spiegelebene erkennen lässt (siehe linke LEED-Messung in Abbildung 5.1), besteht lediglich das Problem der Erkennung des Stufentyps. Gleichet man die Flächen an der Oberfläche (gemäß LEED-Messungen) mit der Karte der möglichen Kristallflächen (entsprechend einer Laue-Messung) ab, so ergibt sich eine kleine Schnittmenge bestehend aus den Ebenen (331), (13 9 5) und (532). Sie erlaubt eine eindeutige Identifizierung des Stufentyps. Zur Bestimmung der übrigen Flächen muss ein anderer Weg genommen werden. Hierzu wurden die Polarkoordinaten jeder Fläche auf ein Kugelmodell übertragen und "von Hand" indiziert. Eine nachträgliche Simulation mit einem Darstellungsprogramm liefert eine Überprüfungsmöglichkeit der Rechnung. Die Stufenrichtungen ergeben ein einfaches Bild gemäß Abbildung 5.6 aus Sicht des Substrates. Bei der polaren Orientierung ist dies nicht der Fall. Es wurden Flächen konstruiert, die maximal 3 Stufen in ihrer EZ besitzen und innerhalb des Fehlers der Messdaten liegen. Mögliche Flächen liegen im Kristall unterschiedlich dicht: längs einer glatten Stufenkante (keine Kinken) sind die Flächen im Polarwinkel 1 bis 2 Grad voneinander entfernt. Ähnliches gilt auch für die Flächen mit der maximalen Kinkendichte. Somit ist eine Indizierung mit etwas Übung schnell und sicher möglich. Lediglich die Fläche (41 37 9) ist innerhalb eines Bereichs von einem Grad von mehreren Flächen umgeben, so dass sie nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte.

9.3 Überstrukturbestimmung

In Abschnitt 6.2 und 6.3 wurden Überstrukturdaten von Strukturen der Größenordnung von ein bis zwei Nanometern präsentiert. Eine möglichst genaue Bestimmung von Längen und Winkeln aus STM-Messungen bedarf einer sorgfältigen individuellen Eichung jeder Messung, da die Abbildung i.A. verzerrt erfolgt. Das Rastertunnelmikroskop benutzt als bewegliche Elemente Piezokeramiken. Sie ermöglichen einen nahezu beliebig kleinen Bildbereich, jedoch besitzen sie einige Nachteile. Sie erzeugen nichtlineare Verzerrungen und besitzen die Eigenschaft des Kriechens (damit wird der Effekt bezeichnet, dass die Auslenkung bei konstant hoher Spannung langsam zunimmt). Diese Abbildungsfehler sind zudem von der Vorgeschichte der Keramiken abhängig und ändern sich insbesondere nach einer Ausheizprozedur [6].

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit zu jeder Vermessung eine Eichmessung vorgenommen, welche aus einer Aufnahme einer bekannten Struktur bei exakt gleicher Ansteuerung der Piezokeramiken besteht. Sie liefert eine Art Koordinatensystem, mit

dem die interessante Struktur vermessen werden kann. Die Eichmessung wird an derjenigen Stelle des Bildbereiches benutzt, an der eine Länge bestimmt werden soll ("Übereinander-Legen" von Messung und Eichung). Somit werden alle systematischen Fehler korrigiert. Es wurde zudem stets darauf geachtet, dass kein Altern der Piezokeramiken (Ausheizvorgang) zwischen den beiden Messungen stattfand. Es verbleibt die thermische Drift der Probe als mögliche Fehlerquelle. Deshalb wurde vor der Messung stets ein Ausgleich der Temperaturen abgewartet, und Wärmequellen wie Druckmessröhren mindestens eine Stunde vor Messbeginn ausgeschaltet. Die verbleibende thermische Drift wurde für Bildbereiche von einigen dutzend Nanometern und Messdauern von etwa einer Minute bei dem verwendeten Instrument als kleiner als 1 Prozent beobachtet [6].

Für das Vermessen der molekularen Überstrukturen wurde hauptsächlich die mit großer Genauigkeit bekannte $S_A(111)$ -Struktur benutzt (siehe Abschnitt 6.3). Sie liefert ein ideales Eichgitter für die übrigen Strukturen, da sie ähnliche Größe besitzt und sich deshalb auf Bildern begrenzter Auflösung bei gleichem Bildbereich leicht auszählen lässt. Im Gegensatz dazu können die Atome des Silbers auf Eichbildern, welche eine Abmessung entsprechend etwa 20 Elementarzellen einer PTCDA-Struktur besitzen, aus technischen Gründen nicht mehr aufgelöst werden.

Die ausgewerteten Strukturen liegen i.A. nicht in der Bildebene, wodurch eine Neigungskorrektur notwendig wird. Da die relative Orientierung der Flächen zueinander aus LEED-Messungen bekannt ist, kann die Stauchung der Strukturen auf den Facettenflächen und auf den entgegengesetzt geneigten (111)-Terrassen durch die Projektion auf die Bildebene rückgängig gemacht werden. Die dabei gemachte Annahme, dass die Bildebene der durchschnittlichen Orientierung der Oberfläche entspricht, konnte jedoch nicht exakt überprüft werden. Eine Abschätzung einer leichten Fehlorientierung der Probe zur Bildebene um einige Grad ergab allerdings einen Fehler von lediglich maximal 1 Prozent bei der Bestimmung von Längen.

Zur Bestimmung der Überstrukturen wurden Messungen mit möglichst großen Domänen bei guter Auflösung im Zusammenspiel mit der entsprechenden Eichmessung verwendet. Die Elementarzelle (EZ) wurde dabei zur Vermessung typischerweise um einen Faktor 20 vergrößert, indem das regelmäßige Gitter benutzt wurde. Da die Ablesegenauigkeit von Eichmessung und Messung bei typischen Messungen etwa bei einem Viertel einer EZ liegt, beträgt der dadurch erzeugte relative Fehler nur etwas mehr als 1 Prozent bei einer Längenbestimmung. Für kleinere Domänen, wie sie bei schmalen Facetten auftreten, erhöht sich diese Ungenauigkeit. Wiederholte Messung an verschie-

Struktur	$ \vec{b}_1 _{mess} \times \vec{b}_2 _{mess}; (\beta/^\circ_{mess})$	$ \vec{b}_1 \times \vec{b}_2 ; (\beta/^\circ)$	$EZ_{mess}/\text{\AA}^2$	$EZ/\text{\AA}^2$
S(221)	Lit. [1]	$12.3 \times 22.6; (84.8)$	Lit. [1]	275.6
S(874)	/	/	/	/
S(552)	$30.8 \pm 0.9 \times 22.0 \pm 0.7; (110 \pm 4)$	$31.1 \times 22.7; (110.5)$	318 ± 15	330.6
S(873)	$24.6 \pm 0.4 \times 11.8 \pm 0.2; (103 \pm 3)$	$24.0 \times 12.1; (100)$	283 ± 8	285
S(542)	$22.2 \pm 0.4 \times 10.2 \pm 0.2; (82 \pm 4)$	$22.0 \times 10.3; (86)$	224 ± 8	226
S(13 9 5)	$13.5 \pm 0.2 \times 14.9 \pm 0.2; (85 \pm 4)$	$13.4 \times 14.7; (85)$	200 ± 6	196
S(532)	$12.8 \pm 0.2 \times 15.9 \pm 0.2; (92 \pm 4)$	$13.0 \times 15.9; (87)$	203 ± 6	206
S(743)	$12.6 \pm 0.2 \times 16.0 \pm 0.2; (78 \pm 4)$	$12.1 \times 16.1; (81)$	197 ± 8	193
S(954)	$12.7 \pm 0.3 \times 15.3 \pm 0.3; (81 \pm 4)$	$12.7 \times 15.4; (81)$	192 ± 10	193
S(211)	$16 \pm 1 \times 13 \pm 1; (103 \pm 10)$	$16 \times 13; (103)$	200 ± 25	200
S(331)	Lit. [1]	$17.3 \times 17.1; (95.6)$	Lit. [1]	294.4
S(551)	$16.8 \pm 0.7 \times 18.1 \pm 0.7; (91 \pm 5)$	$16.2 \times 17.8; (95)$	304 ± 15	287
S(41 37 9)	$14.8 \pm 0.4 \times 21.5 \pm 0.4; (76 \pm 3)$	$14.7 \times 22.0; (76.6)$	308 ± 8	310.0
S(23 17 5)	$19.3 \pm 0.4 \times 15.1 \pm 0.4; (82 \pm 3)$	$19.1 \times 15.0; (79)$	288 ± 8	281
S(25 13 7)	$18.4 \pm 0.4 \times 10.8 \pm 0.2; (79 \pm 2)$	$18.4 \times 10.8; (78)$	194 ± 6	194

Tabelle 9.2: Messdaten der Überstrukturen auf den Facettenflächen im Vergleich mit den angepassten Modelldaten (Abschnitt 6.2): Bezeichnung (S(Miller-Indizierung)), Längen in \AA , Winkel der Elementarzellenvektoren in Grad (Aufstellung mit β möglichst nahe an 90° , 2 Moleküle pro EZ), Fläche der EZ in \AA^2 . Die aus der Messung stammenden Werte sind gekennzeichnet durch den Index "mess", die übrigen Werte ergeben sich unter der Annahme eines bestimmten Bezuges zum Substrat im Rahmen des Messfehlers bei Minimierung der Abweichungen zu den Messwerten.

denen Stellen der gleichen Struktur ermöglicht eine Fehlerabschätzung der gesamten Methode, welche für Längen bei etwa 2 Prozent liegt.

Die folgende Tabelle gibt die Strukturdaten der Facettenüberstrukturen und deren Fehler an. Sie werden mit den Werten der Überstrukturmodelle verglichen. Diese wurden teilweise im Rahmen des Messfehlers angepasst, um einen strukturellen Bezug zum Substrat zu erzeugen. Dies geschah unter Zuhilfenahme weiterer Daten. So wurden Beobachtungen wie kommensurable Grenzen zu Vergleichsstrukturen oder das Wissen über die Richtung einer Facettendomänengrenze eingebracht. Sie erhöhen die Sicherheit der Klassifizierung der Strukturen in Hinsicht auf deren Bezug zum Substrat erheblich. Die sich ergebenden Matrizen können den Tabellen 6.2 und 6.3 entnommen werden.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den strukturellen Aspekten einer adsorbat-induzierten Facettierung von vizinalen Ag(111)-Oberflächen. Bei dem Adsorbat handelte es sich um das organische Molekül Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA). Die Experimente wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt, die Charakterisierung erfolgte hauptsächlich mit den Messmethoden Rastertunnelmikroskopie (STM) und niederenergetische Elektronenbeugung (LEED).

Das planare Farbstoffmolekül PTCDA adsorbiert präferentiell an den Stufenkanten der verwendeten 8.5° Ag(111)-Vizinaloberflächen und induziert bei geeigneten Präparationsbedingungen eine Rekonstruktion in stark gestufte Facettenflächen und in stufenfreie (111)-Terrassen. Die beobachteten Facetten sind für das System PTCDA/Ag charakteristisch und stellen durch eine molekulare Überstruktur richtungsselektiv stabilisierte Ag-Kristallebenen dar. Durch die Variation der Stufenrichtung der Startoberfläche wurde eine Vielzahl von Facettentypen erhalten und nach Miller indiziert. In ihrer Gesamtheit erlauben sie einen Rückschluss auf das Aussehen der Gleichgewichtskristallform eines mit PTCDA bedeckten Ag-Kristalles und damit auf das richtungsabhängige Benetzungsverhalten von Ag.

Aus der Sicht des Substrates bewirkt das Adsorbat eine massive Erhöhung der Steifheit der Stufen. Die durch eine molekulare Überstruktur stabilisierten Facettenflächen übernehmen die in der Kristallstruktur des Substrates angelegten Stufenrichtungen. Die gefundene Ausbildung von zwei typischen Facettensteigungen ist jedoch nicht durch die Ag-Kristallstruktur motivierbar. Die Facettierung wurde im Rahmen einer speziellen Adaption des Konzepts der Thermodynamik auf ebene gestufte Oberflächen als Orientierungsphasenseparation beschrieben. Dieses Konzept erlaubt eine korrekte Beschreibung der beobachteten lokalen Phänomene und zeigt zudem auf, dass das molekulare

Gas, welches in den Messungen nicht erfasst wurde, eine wichtige Rolle bei der Rekonstruktion spielt. Es ergaben sich wichtige Indizien für die Existenz einer kritischen Inselgröße für PTCDA auf Ag(111).

Es wurde eine vollständige strukturelle Analyse aller stabilen molekularen Überstrukturen auf vizinalen Ag(111)-Oberflächen durchgeführt. Es wurden insgesamt 16 solcher Überstrukturen gefunden, von denen bisher nur 3 Strukturen bekannt und veröffentlicht waren. Dichte und Kommensurabilität der Facettenüberstrukturen sind systematisch vom Stufentyp der Oberfläche abhängig. Die Frage nach dem Ursprung der beiden charakteristischen Facettensteigungen ist mit der Existenz von zwei Typen von Überstrukturgrenzen verknüpft. Die Grenze bestimmt die Lage der fischgrätartigen Überstruktur zu den Stufenkanten und die Länge und die Breite des Moleküls die beiden charakteristischen Stufenabstände. Letzteres geschieht vermöge einer lokalen Wechselwirkung der PTCDA-Moleküle mit den Stufen. Die Überstrukturgrenzen erweisen sich als wichtiges Element der Rekonstruktion. Es wurden außerdem die Abhängigkeiten der verschiedenen, aneinander angrenzenden Überstrukturen aufgezeigt. Auf den (111)-Terrassen fanden sich 3 metastabile Ausnahme-Strukturen, welche einen vertieften Einblick in die komplexe Bildungskinetik der bisher bekannten stabilen (111)-Struktur erlauben.

Die Facetten bilden zusammen mit den benachbarten (111)-Terrassen regelmäßige, einem Reflexionsgitter ähnliche Muster mit einer Strukturweite von 5 bis 75nm. Die beobachteten Strukturweiten erreichen bei ausgedehntem Tempern typische Maximalwerte. STM-Messungen zeigen den Einfluss einer langreichweitigen Wechselwirkung zwischen den Facetten, vermittelt über elastische Eigenschaften des Substrates. Die Muster können als selbstorganisierte Zweiphasensysteme im thermodynamischen Gleichgewicht erklärt werden. Die Facetten wirken wie repulsiv wechselwirkende Defekte in einem elastischen Medium. Die Eignung dieser Muster als Templat wurde in Kooperation mit einer anderen Arbeitsgruppe am Beispiel der selektiven Deposition von Eisen belegt.

Summary

This thesis investigates structural aspects of adsorbate-induced faceting of vicinal Ag(111) surfaces. It is mainly based on scanning tunneling microscope (STM) and low energy electron diffraction (LEED) experiments performed under UHV conditions.

The planar dye-molecule perylene-3,4,9,10-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) adsorbs preferentially at the step edges of the 8.5° Ag(111) vicinal surfaces used in the experiments. It causes a faceting reconstruction by the formation of (111) terraces and facets with a high step density. A variation of the step direction of the unreconstructed start surface revealed the existence of a variety of different facet types. Each of them is stabilized by a typical molecular superstructure. The facets observed are independent of the details of reconstruction and therefore characteristic for PTCDA on Ag. They can be used to predict the equilibrium crystal shape of PTCDA-covered Ag and the anisotropic wetting behavior of a Ag crystal.

From the viewpoint of the substrate, the adsorbate superstructure causes a pronounced increase of the stiffness of the facet planes, but creates only steps with "native" directions. Moreover, two distinct preferential inclinations of facets were observed, which can only be explained by the selective influence of the adsorbate superstructure. In terms of thermodynamics, the faceting reconstruction can be described as an orientational phase separation, adapted to the constraints of planar surfaces. This concept is capable of explaining the local faceting phenomena. The formalism used predicts an important role of nucleation kinetics. This aspect is taken into account by introducing an additional phase of mobile molecules (2D molecular gas), which cannot be measured directly. Furthermore, strong arguments for the appearance of a critical island size for the PTCDA/Ag(111) superstructure were found.

This work presents structural information of all stable superstructures of PTCDA on vicinal Ag(111) surfaces. Altogether 16 such superstructures were found, 3 of which had been observed and published before. Density and commensurability were found to systematically depend on the step-structure. The two preferred inclinations of facets are related to two characteristic types of domain boundaries of the herringbone superstructure to the adjacent (111)-terrace. Within the superstructure, local bonding of either one molecular species adhering perpendicular or one adhering parallel to the step-edge decides about the inclination of the surface. Consequently, the superstructure domain boundaries have profound influence on the details of the reconstruction. Additionally, under certain preparation conditions the (111) superstructure controls the faceting reconstruction. On the (111) terraces, small islands of metastable superstructures were found. A comparison with the well known stable (111) structure allows insight into the complex nucleation kinetics of this structure.

Facets and (111) terraces form a regular grating-like domain pattern with a variable structural width of 5 to 75nm. This width saturates upon prolonged annealing. STM measurements show direct evidence for a long-range interaction between facet edges, causing a deformation of the surface between two facets. The domain patterns can be interpreted as two interacting phases in thermodynamic equilibrium and facets as in-

teracting defects on an elastic surface. In cooperation with another group grating-like domain patterns on the nanometer-scale were used as a template for selective Fe adsorption.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Seidel. Dissertation. *Universität Stuttgart*, 1995.
- [2] M. Henzler and W. Göpel. Oberflächenphysik des Festkörpers. *Teubner*, 1994.
- [3] R. Wiesendanger. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. *Cambridge University Press*, 1994.
- [4] S. Schmitt. Diplomarbeit. *Universität Würzburg*, 1998.
- [5] K. Besocke. An Easily Operable Scanning Tunneling Microscope. *Surface Science*, 181(1-2):145, 1987.
- [6] K. Glöckler. Dissertation. *Universität Würzburg*, 1997.
- [7] W. Nolting. Grundkurs theoretische Physik 4 (Thermodynamik). *Vieweg*, 1990.
- [8] W. Greiner. Theoretische Physik, Thermodynamik und Statistische Physik. *Verlag-Harri -Deutsch*, 1987.
- [9] A. Pimpinelli and J. Villain. Physics of crystal growth. *Cambridge university press*, 1998.
- [10] I.N. Stranski. *Z. Phys. Chem.*, 136:259, 1928.
- [11] H. C. Jeong and E. D. Williams. Steps on surfaces: experiment and theory. *Surface Science Reports*, 34(6-8):175, 1999.
- [12] I. K. Robinson, E. Vlieg, H. Hornis, and E. H. Conrad. Surface-Morphology of Ag(110) Close to Its Roughening Transition. *Physical Review Letters*, 67(14):1890, 1991.
- [13] M. S. Hoogeman, D. C. Schlosser, J. B. Sanders, L. Kuipers, and J. W. M. Frenken. Surface energetics and thermal roughening of Ag(115) studied with STM movies. *Physical Review B*, 53(20):13299, 1996.
- [14] E. D. Williams. Surface Steps and Surface-Morphology - Understanding Macroscopic Phenomena from Atomic Observations. *Surface Science*, 300(1-3):502, 1994.

- [15] G. Wulff. *Kristallogr. Miner.*, 34:449, 1901.
- [16] J. C. Heyraud and J. J. Metois. Surface Free-Energy Anisotropy Measurement of Indium. *Surface Science*, 177(1):213, 1986.
- [17] B. Li, N. C. Bartelt, and E. D. Williams. The Contact Angles of Trapped Steps. *Chemical Physics Letters*, 217(5-6):595, 1994.
- [18] S. Surnev, P. Coenen, H. P. Bonzel, and W. W. Mullins. Surface morphologies - Equilibria and transient states. *Progress in Surface Science*, 53(2-4):287, 1996.
- [19] K. Arenhold, S. Surnev, H. P. Bonzel, and P. Wynblatt. Step energetics of Pb(111) vicinal surfaces from facet shape. *Surface Science*, 424(2-3):271, 1999.
- [20] H. P. Bonzel. Surface morphologies: Transient and equilibrium shapes. *Interface Science*, 9(1-2):21, 2001.
- [21] M. Giesen, C. Steimer, and H. Ibach. What does one learn from equilibrium shapes of two-dimensional islands on surfaces? *Surface Science*, 471(1-3):80, 2001.
- [22] H. P. Bonzel. Equilibrium crystal shapes: towards absolute energies. *Progress in Surface Science*, 67(1-8):45, 2001.
- [23] M. Nowicki, C. Bombis, A. Emundts, and H. P. Bonzel. Absolute step and kink formation energies of Pb derived from step roughening of two-dimensional islands and facets. *Physical Review B*, 67(7), 2003.
- [24] H. P. Bonzel. 3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 385(1-2):1, 2003.
- [25] K. Thurmer, J. E. Reutt-Robey, E. D. Williams, M. Uwaha, A. Emundts, and H. P. Bonzel. Step dynamics in 3D crystal shape relaxation. *Physical Review Letters*, 8718(18), 2001.
- [26] K. Thurmer, J. E. Reutt-Robey, and E. D. Williams. Nucleation limited crystal shape transformations. *Surface Science*, 537(1-3):123, 2003.
- [27] W. Kleber. Einführung in die Kristallographie. *Verlag Technik GmbH Berlin*, 1991.
- [28] D. A. Walters, B. L. Smith, A. M. Belcher, G. T. Palocz, G. D. Stucky, D. E. Morse, and P. K. Hansma. Modification of calcite crystal growth by abalone shell proteins: An atomic force microscope study. *Biophysical Journal*, 72(3):1425, 1997.
- [29] R. Kaisev, E. Budevski, and S. Malinovski. Elektrolytische Wachstumsformen von kugelförmigen Silbereinkristallen. *C.R. Acad. Bulg. Sci.*, 2:29, 1949.
- [30] G.A. Wolff and J.G. Gualtieri. *The American Mineralogist*, 47:562, 1962.

- [31] K. W. Jacobsen, P. Stoltze, and J. K. Norskov. A semi-empirical effective medium theory for metals and alloys. *Surface Science*, 366(2):394, 1996.
- [32] R. C. Nelson, T. L. Einstein, S. V. Khare, and P. J. Rous. Energies of Steps, Kinks, and Defects on Ag(100) and Ag(111) Using the Embedded-Atom Method, and Some Consequences. *Surface Science*, 295(3):462, 1993.
- [33] S. V. Khare and T. L. Einstein. Energetics of Steps and Kinks on Ag and Pt Using Equivalent Crystal Theory (Ect). *Surface Science*, 314(1):L857, 1994.
- [34] R. Stumpf and M. Scheffler. Ab initio calculations of energies and self-diffusion on flat and stepped surfaces of Al and their implications on crystal growth. *Physical Review B*, 53(8):4958, 1996.
- [35] J. W. M. Frenken and P. Stoltze. Are vicinal metal surfaces stable? *Physical Review Letters*, 82(17):3500, 1999.
- [36] F. Raouafi, C. Barreteau, D. Spanjaard, and M. C. Desjonqueres. Stability of vicinal metal surfaces: From semi-empirical potentials to electronic structure calculations. *Physical Review B*, 66(4), 2002.
- [37] M. C. Desjonqueres, D. Spanjaard, C. Barreteau, and F. Raouafi. Stability of metal vicinal surfaces revisited. *Physical Review Letters*, 88(5), 2002.
- [38] T. Michely, M. Kalff, G. Comsa, M. Strobel, and K. H. Heinig. Step edge diffusion and step atom detachment in surface evolution: Ion-erosion of Pt(111). *Physical Review Letters*, 86(12):2589, 2001.
- [39] J. Krug, P. Politi, and T. Michely. Island nucleation in the presence of step-edge barriers: Theory and applications. *Physical Review B*, 61(20):14037, 2000.
- [40] M. Bott, T. Michely, and G. Comsa. The Homoepitaxial Growth of Pt on Pt(111) Studied with Stm. *Surface Science*, 272(1-3):161, 1992.
- [41] C. Rottman and M. Wortis. Exact Equilibrium Crystal Shapes at Non-Zero Temperature in 2 Dimensions. *Physical Review B*, 24(11):6274, 1981.
- [42] C. Rottman and M. Wortis. Equilibrium Crystal Shapes for Lattice Models with Nearest-Neighbor and Next-Nearest-Neighbor Interactions. *Physical Review B*, 29(1):328, 1984.
- [43] E. D. Williams and R. J. Phaneuf. Thermodynamics Vs Kinetics in Surface-Morphology. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 204:32, 1992.
- [44] G. M. Watson, D. Gibbs, S. Song, A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, and D. M. Zehner. Faceting and Reconstruction of Stepped Au(111). *Physical Review B*, 52(16):12329, 1995.

- [45] L.D. Landau and E.M. Lifschitz. Lehrbuch der theoretischen Physik, Elastizitätstheorie. *Akademic-Verlag-Berlin*, 1975.
- [46] H. Kleinert. Gauge fields in condensed matter, stresses and defekts. *World scientific*, 1989.
- [47] J. Tersoff. Surface stress and self-organization of steps. *Physical Review Letters*, 80(9):2018, 1998.
- [48] J. Stewart, O. Pohland, and J. M. Gibson. Elastic-Displacement Field of an Isolated Surface Step. *Physical Review B*, 49(19):13848, 1994.
- [49] R. Najafabadi and D. J. Srolovitz. Elastic Step Interactions on Vicinal Surfaces of Fcc Metals. *Surface Science*, 317(1-2):221, 1994.
- [50] L. E. Shilkrot and D. J. Srolovitz. Elastic field of a surface step: Atomistic simulations and anisotropic elastic theory. *Physical Review B*, 53(16):11120, 1996.
- [51] B. Salanon and P. Hecquet. Stress on vicinal surfaces. *Surface Science*, 413:639, 1998.
- [52] D. J. Srolovitz and J. P. Hirth. Elastic Analysis of the Energy and Relaxation of Stepped Surfaces. *Surface Science*, 255(1-2):111, 1991.
- [53] J. M. Rickman and D. J. Srolovitz. Defect Interactions on Solid-Surfaces. *Surface Science*, 284(1-2):211, 1993.
- [54] V. I. Marchenko and A. Y. Parshin. On the Elastic Properties of Crystal-Surfaces. *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki*, 79(1):257, 1980.
- [55] V. I. Marchenko. Possible Structures and Phase-Transitions on the Surface of Crystals. *Jetp Letters*, 33(8):381, 1981.
- [56] V. I. Marchenko. Theory of the equilibrium shape of crystals. *Sov. Phys. JETP*, 54:605, 1981.
- [57] P. Zeppenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk, G. Comsa, and M. G. Lagally. Size Relation for Surface Systems with Long-Range Interactions. *Physical Review Letters*, 72(17):2737, 1994.
- [58] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. George, and G. Comsa. Long-Range Spatial Self-Organization in the Adsorbate-Induced Restructuring of Surfaces - Cu(110)-(2x1)O. *Physical Review Letters*, 67(7):855, 1991.
- [59] J. B. Hannon, Fjnz Heringdorf, J. Tersoff, and R. M. Tromp. Phase coexistence during surface phase transitions. *Physical Review Letters*, 86(21):4871, 2001.

- [60] O. L. Alerhand, D. Vanderbilt, R. D. Meade, and J. D. Joannopoulos. Spontaneous Formation of Stress Domains on Crystal-Surfaces. *Physical Review Letters*, 61(17):1973, 1988.
- [61] M. Seul and D. Andelman. Domain shapes and patterns. *Science*, 267:476, 1995.
- [62] H. Ellmer, V. Repain, S. Rousset, B. Croset, M. Sotto, and P. Zeppenfeld. Self-ordering in two dimensions: nitrogen adsorption on copper (100) followed by STM at elevated temperature. *Surface Science*, 476(1-2):95, 2001.
- [63] F. M. Leibsle, S. S. Dhesi, S. D. Barrett, and A. W. Robinson. Stm Observations of Cu(100)-C(2x2)N Surfaces - Evidence for Attractive Interactions and an Incommensurate C(2x2) Structure. *Surface Science*, 317(3):309, 1994.
- [64] P. Zeppenfeld, M. A. Krzyzowski, C. Romainczyk, R. David, G. Comsa, H. Roder, K. Bromann, H. Brune, and K. Kern. Stability of Disk and Stripe Patterns of Nanostructures at Surfaces. *Surface Science*, 342(1-3):L1131, 1995.
- [65] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kopev, and D. Bimberg. Spontaneous Ordering of Arrays of Coherent Strained Islands. *Physical Review Letters*, 75(16):2968, 1995.
- [66] V. A. Shchukin and D. Bimberg. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. *Reviews of Modern Physics*, 71(4):1125, 1999.
- [67] R. M. Tromp and J. B. Hannon. Thermodynamics of nucleation and growth. *Surface Review and Letters*, 9(3-4):1565, 2002.
- [68] R. Pandit, M. Schick, and M. Wortis. Systematics of Multilayer Adsorption Phenomena on Attractive Substrates. *Physical Review B*, 26(9):5112, 1982.
- [69] A. Thomy and X. Duval. Stepwise Isotherms and Phase-Transitions in Physisorbed Films. *Surface Science*, 300(1-3):415, 1994.
- [70] J. S. Ozcomert. Faceting Dynamics of Stepped Ag(110) Upon Oxygen Exposure. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 12(4):2224, 1994.
- [71] D. A. Walko and I. K. Robinson. Energetics of oxygen-induced faceting on Cu(115). *Physical Review B*, 6404(4), 2001.
- [72] T. Michely, M. Hohage, M. Bott, and G. Comsa. Inversion of Growth Speed Anisotropy in 2-Dimensions. *Physical Review Letters*, 70(25):3943, 1993.
- [73] A. M. Molenbroek and J. W. M. Frenken. Surface-melting induced faceting of aluminium. *Surface Science*, 366(3):587, 1996.

- [74] M. Bohringer, R. Berndt, and W. D. Schneider. Transition from three-dimensional to two-dimensional faceting of Ag(110) induced by Cu-phthalocyanine. *Physical Review B*, 55(3):1384, 1997.
- [75] F. M. Leibsle, S. Haq, B. G. Frederick, M. Bowker, and N. V. Richardson. Molecularly induced step faceting on Cu(110) surfaces. *Surface Science*, 343(3):L1175, 1995.
- [76] L. Kilian. Dissertation. *Universität Würzburg*, 2002.
- [77] E. Umbach, K. Glockler, and M. Sokolowski. Surface architecture with large organic molecules: interface order and epitaxy. *Surface Science*, 404(1-3):20, 1998.
- [78] K. Glockler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Bohringer, R. Berndt, and W. D. Schneider. Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110). *Surface Science*, 405(1):1, 1998.
- [79] L. Chkoda, M. Schneider, V. Shklover, L. Kilian, M. Sokolowski, C. Heske, and E. Umbach. Temperature-dependent morphology and structure of ordered 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) thin films on Ag(111). *Chemical Physics Letters*, 371(5-6):548, 2003.
- [80] F. S. Tautz. (Private Mitteilung).
- [81] F. M. Leibsle. The formation and properties of adsorbate nanostructures on Cu surfaces. *Nanotechnology*, 7(4):320, 1996.
- [82] F. M. Leibsle. Nanostructure fabrication on copper surfaces. *Surface Science*, 514(1-3):33, 2002.
- [83] S. G. J. Mochrie, S. Song, M. Yoon, D. L. Abernathy, and G. B. Stephenson. Faceting of stepped silicon(113) surfaces: Self assembly of nanoscale gratings. *Physica B-Condensed Matter*, 221(1-4):105, 1996.
- [84] S. M. Driver and D. P. Woodruff. Nitrogen-induced nanometre-scale faceting of Cu(410). *Surface Science*, 560(1-3):35, 2004.
- [85] A. R. Bachmann, A. Mugarza, J. E. Ortega, and S. Speller. One-dimensional Ag-Cu superlattices on vicinal Cu(111). *Physical Review B*, 6415(15), 2001.
- [86] A. R. Bachmann, S. Speller, A. Mugarza, and J. E. Ortega. Driving forces for Ag-induced periodic faceting of vicinal Cu(111). *Surface Science*, 526(1-2):L143, 2003.
- [87] X. Ma, H. L. Meyerheim, J. Barthel, J. Kirschner, S. Schmitt, and E. Umbach. Self-assembled magnetic nanostripes by organic patterning. *Applied Physics Letters*, 84(20):4038, 2004.

- [88] V. Shklover, F. S. Tautz, R. Scholz, S. Sloboshanin, M. Sokolowski, J. A. Schaefer, and E. Umbach. Differences in vibronic and electronic excitations of PTCDA on Ag(111) and Ag(110). *Surface Science*, 454:60, 2000.
- [89] V. Shklover, S. Schmitt, E. Umbach, F. S. Tautz, M. Eremtchenko, Y. Shostak, J. A. Schaefer, and M. Sokolowski. Strong K-induced changes in perylene-tetracarboxylic-dianhydride films on Ag(110) studied by HREELS and LEED. *Surface Science*, 482:1241, 2001.
- [90] F. S. Tautz, S. Sloboshanin, J. A. Schaefer, R. Scholz, V. Shklover, M. Sokolowski, and E. Umbach. Vibrational properties of ultrathin PTCDA films on Ag(110). *Physical Review B*, 61(24):16933, 2000.
- [91] F. S. Tautz, S. Sloboshanin, V. Shklover, R. Scholz, M. Sokolowski, J. A. Schaefer, and E. Umbach. Substrate influence on the ordering of organic submonolayers: a comparative study of PTCDA on Ag(110) and Ag(111) using HREELS. *Applied Surface Science*, 166(1-4):363, 2000.
- [92] F. S. Tautz, M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, M. Sokolowski, V. Shklover, K. Glocker, and E. Umbach. A comparison of the chemisorption behaviour of PTCDA on different Ag surfaces. *Surface Science*, 502:176, 2002.
- [93] F. S. Tautz, M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, M. Sokolowski, V. Shklover, and E. Umbach. Strong electron-phonon coupling at a metal/organic interface: PTCDA/Ag(111). *Physical Review B*, 65(12), 2002.
- [94] V. Wagner, T. Muck, J. Geurts, M. Schneider, and E. Umbach. Raman analysis of first monolayers of PTCDA on Ag(111). *Applied Surface Science*, 212:520, 2003.
- [95] E. Umbach, M. Sokolowski, and R. Fink. Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates. *Applied Physics a-Materials Science and Processing*, 63(6):565, 1996.

Curriculum Vitae

Beruf

- 05/1998 - 9/2005: Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Würzburg - Promotion am Lehrstuhl für "Experimentelle Physik II", Prof. E. Umbach
- Seit 10/2005: Angestellter bei SPECS, Gesellschaft für Oberflächenanalytik und Computertechnologie mbH in Berlin, Voltastraße 5

Universitäre Ausbildung

- 05/1998 Studienabschluß als *Diplom-Physiker (Univ.)* mit Note 1.6
Thema der Diplomarbeit: "Koadsorption von Kalium und PTCDA auf Ag(110); STM-, LEED- und XPS-Untersuchungen"
- 11/1990 - 05/1998: Studium der Physik an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Schulbildung

- 06/1989: Erlangung der allgemeinen Hochschulreife:
Abitur mit Note 1.6
- 1980 - 1989: Gymnasium in Lohr a. Main (Bayern)
Ausrichtung: naturwissenschaftlich
Fremdsprachen: Englisch (erste), Französisch

Liste der Veröffentlichungen

Schmitt, S. and Umbach, E. "*Adsorbate induced regular stripe-pattern formation on stepped Ag surfaces*" Physical Review Letters (in Vorbereitung)

Schmitt, S. and Umbach, E. "*Facets on vicinal Ag(111) surfaces induced by the organic molecule PTCDA.*" Physical Review Letters (in Vorbereitung)

Schmitt, S. and Umbach, E. "*Adsorption induced facets on vicinal Ag(111): Superstructures of PTCDA molecules.*" Physical Review Letters (in Vorbereitung)

Ma, X. and Meyerheim, H. L., Barthel, J. and Kirschner, J. and Schmitt, S. and Umbach, E. "*Self-assembled magnetic nanostripes by organic patterning.*" Applied Physics Letters, 84, 4038 (2004)

Shklover, V. and Schmitt, S. and Umbach, E. and Tautz, F. S. and Eremitchenko, M. and Shostak, Y. and Schaefer, J. A. and Sokolowski, M. "*Strong K-induced changes in perylene-tetracarboxylic-dianhydride films on Ag(110) studied by HREELS and LEED.*" Surface Science 482, 1241, (2001)

Soukopp, A. and Glockler, K. and Kraft, P. and Schmitt, S. and Sokolowski, M. and Umbach, E. and Mena-Osteritz, E. and Bauerle, P. and Hadicke, E. "*Superstructure formation of large organic adsorbates on a metal surface: A systematic approach using oligothiophenes on Ag(111).*" Physical Review B, 58, 13882 (1998).

Berlin, 22.08.2006

Erklärung an den Dekan der Fakultät der Physik und Astronomie der Universität Würzburg

Sehr geehrter Herr Mannheim,

Ich versichere hiermit an Eides statt, gemäss Paragraph 5, Abs. 2 Ziff. 2 und 5 der Promotionsordnung, dass ich die vorliegende Dissertation eigenständig, d.h. insbesondere selbstständig und ohne Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters angefertigt und keine anderen, als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Sie wurde von mir am Lehrstuhl Experimentelle Physik II unter Betreuung durch Herrn Prof. E. Umbach angefertigt.

Berlin, 22.08.2006

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Moritz und bei Frau Wunderlich von der LMU-München für die hervorragende Präparation des Ag (10 8 7) Kristalles bedanken. Er zeigte bereits nach einmaligen Sputtern ein gutes LEED-Bild! Die Arbeit in der Gruppe um Herrn Prof. Umbach hat sehr viel Spass gemacht. Man hat immer hilfsbereite und kompetente Kollegen um sich gehabt. Besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Umbach persönlich bedanken. Er hat meine Ausbildung durch Workshops und ähnliche Veranstaltungen gefördert und hat mir eine hervorragende Arbeitsumgebung zur Verfügung gestellt in der ich frei forschen konnte. Ich habe den wissenschaftlichen Austausch und vor allem die Verantwortung die er für mich und die übrigen Mitglieder unserer Arbeitsgruppe übernommen hat sehr geschätzt. Dies hat mir zu Beginn meiner Arbeitszeit geholfen einen Schicksalsschlag zu überwinden.