



**Strukturbestimmung einer
niedrig-dimensionalen
Siliziumstruktur auf einer
Au(110)-Oberfläche mittels
Photoelektronenspektroskopie
und Photoelektronenbeugung**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Fakultät Physik
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
Peter Roese
geboren in Dortmund

1. Gutachter : Prof. Dr. Carsten Westphal

2. Gutachter : Prof. Dr. Markus Betz

Datum des Einreichens der Arbeit: 14.11.2018

Datum der Disputation: 23.01.2019

Eingereicht bei der Fakultät für Physik der Technischen Universität Dortmund

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Strukturuntersuchung von Silizium Nano-Ribbons auf einer Au(110)-Oberfläche. Speziell niedrig-dimensionale Strukturen wie Silizium Nano-Ribbons sind im Zuge der Entdeckung des Graphens von großem Interesse, da sie durch ihre elektronischen Eigenschaften für Anwendungen in der Spintronik prädestiniert sind. Die Photoelektronenspektroskopie eignet sich besonders zur Analyse dieser niedrig-dimensionalen Materialien und deren Grenzflächen zum darunterliegenden Substrat.

Eine genaue chemische Untersuchung mithilfe von Detailspektren der Rumpfniveaus einzelner Elemente ermöglicht Rückschlüsse über lokale Bindungen einzelner Emitteratome in der Struktur sowie deren Anordnung an der Oberfläche oder im Volumen. Zusätzlich variiert die Signalintensität als Funktion von Polar- und Azimutwinkel, bedingt durch Beugungs- und Streuungseffekte der emittierten Elektronenwelle an benachbarten Atomen. Aus den resultierenden Beugungsmustern kann die lokale Nahordnung der Atome und daraus die Struktur des untersuchten Systems bestimmt werden, was eine detaillierte Strukturanalyse erlaubt.

Alle Untersuchungen wurden *in situ* mithilfe von Synchrotronstrahlung der Strahllinie 11 des Elektronenspeicherings DELTA durchgeführt. Nach erfolgreicher Präparation sowie chemischer und struktureller Analyse der (2×1) -Oberflächenrekonstruktion des Au(110)-Substrats wurden die Silizium Nano-Ribbons auf dem Au(110)-Substrat präpariert. Der Unterschied zwischen den Detailspektren des Au $4f$ Signals vor und nach der Silizium-Deposition zeigt eine chemische Bindung der Siliziumatome zum darunterliegenden Substrat. Aus den Spektren des Silizium Signals wird ersichtlich, dass sich die Siliziumatome lediglich an der Oberfläche befinden und dort zu gleichen Teilen in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorkommen.

Das Beugungsmuster des Siliziums beweist das Wachstum in zwei Ketten hexagonal angeordneter Siliziumatome mit „zigzag“-terminierten Rändern. Die Ketten liegen jeweils oberhalb einer fehlenden Atomreihe des Substrats. Die starke Interaktion zwischen den Silizium Nano-Ribbons und dem Goldsubstrat wird in einer Bindung eines Teils der Siliziumatome zum Gold deutlich, woraus auch die beiden chemisch unterschiedlichen Bindungsumgebungen der Siliziumatome resultiert.

Abstract

The present work deals on the structural investigation of silicon nano-ribbons on an Au(110) surface. Since the discovery of graphene, especially low-dimensional structures such as silicon nano-ribbons came into scientific focus, because they are predestined for applications in spintronics due to their electronic properties. Photoelectron spectroscopy is particularly suitable for the analysis of low-dimensional materials and their interface structure with the underlying substrate.

A detailed chemical analysis using core level spectra of individual elements allows conclusions about local bondings of individual emitter atoms in the structure and their localization, i.e. whether they are at the surface or in the bulk. In addition, the signal intensity varies as a function of polar and azimuth angles due to diffraction and scattering of the emitted electron wave at adjacent atoms. From the resulting diffraction patterns the local environment of the atoms and the internal structure can be determined, allowing a detailed structural analysis. Here, all analysis was carried out *in situ* using synchrotron radiation at beamline 11 at the electron storage ring DELTA. After successful preparation and chemical as well as structural analysis of the (2×1) -reconstructed Au(110) surface, the silicon nano-ribbons were prepared on the Au(110) substrate. The difference in the spectra between the Au $4f$ signals before and after silicon deposition shows a chemical bonding of the silicon atoms to the underlying substrate. The spectra of the silicon signal indicate that the silicon atoms are only located at the surface. Additionally, the silicon atoms occur in two different chemical environments in equal parts.

The silicon diffraction pattern proves the growth in two chains of hexagonal arranged silicon atoms with 'zigzag'-terminated edges. Each chain is located above a 'missing-row' of the substrate. The strong interaction between the silicon nano-ribbons and the gold substrate results in a chemical bond between some of the silicon and the gold atoms, which is the reason for the two chemical bonding environments of the silicon atoms.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Theorie des Photoeffekts	5
2.2	Photoelektronenspektroskopie	6
2.2.1	Relaxationsprozesse	9
2.2.2	Inelastische mittlere freie Weglänge	10
2.2.3	Winkelabhängigkeit der PES	12
2.2.4	Signaluntergrund	14
2.2.5	Linienform	15
2.2.6	Chemische Verschiebung	17
2.2.7	Spin-Bahn-Kopplung	20
2.3	Photoelektronenbeugung	21
2.3.1	XPD-Datenbearbeitung	23
2.3.2	Simulation von Photoelektronenbeugungsmustern	25
2.3.3	Der genetische Algorithmus zur R-Faktor-Minimierung	28
3	Experimenteller Aufbau	31
3.1	Ultrahochvakuumkammer	31
3.2	Probenhalter	33
3.3	Spektrometer	34
3.4	LEED-System	36
3.5	Sputtergun	38
3.6	Silizium-Verdampfer	39
3.7	Synchrotronstrahlungsquelle	40
4	Charakterisierung des Au(110)-Substrats	43
4.1	Au(110)-Oberfläche	43
4.2	Präparation der (2×1) -Rekonstruktion von Au(110)	46
4.3	Strukturbestimmung der (2×1) -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche	51
5	Charakterisierung der Silizium Nano-Ribbons	59
5.1	Einführung in niedrig-dimensionale Silizium-Strukturen	59
5.2	Präparation niedrig-dimensionaler Silizium-Strukturen auf Au(110)	63
5.2.1	AuSi-Legierung auf Au(110)	66

5.2.2	Silizium Nano-Ribbons auf Au(110)	67
5.3	Strukturbestimmung der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) . . .	73
6	Zusammenfassung und Ausblick	85
	Literaturverzeichnis	88
	Publikationen	107
	Danksagung	108

1 Einleitung

Seit der Entwicklung des ersten integrierten Schaltkreises im Jahr 1958 strebt die Elektronikindustrie immer kleinere, schnellere und günstigere Bauteile an. Beschrieben wird dies durch das Mooresche Gesetz, welches besagt, dass sich die Anzahl an Transistoren in integrierten Schaltkreisen nahezu alle 18 Monate verdoppelt [1]. Jedoch wird dieses Gesetz seine Gültigkeit verlieren, sobald die Dimensionen der entscheidenden Bauteile, den sogenannten Feldeffekt-Transistoren (kurz: FET), den Bereich weniger Nanometer erreichen. Aktuell werden für die Herstellung der FET's Materialien wie Dielektrika mit Gatelängen < 10 nm verwendet [2, 3]. Jedoch ist keine weitere Miniaturisierung unterhalb von 5 nm der bisher verwendeten Materialien aufgrund der in diesen Größenordnungen nicht mehr zu vernachlässigenden Quanteneffekte möglich [4].

Durch die erfolgreiche Präparation des Dirac-Materials Graphen durch Novoselov und Geim im Jahr 2004 [5] wurde eine neue Klasse an Materialien entdeckt, welche in der Folge als niedrig-dimensionale Materialien bezeichnet werden. Diese sind definiert als kristalline Materialien, welche lediglich aus einer einzigen stabilen Atomlage bestehen. Aufgrund ihrer Beschränkung in zwei Dimensionen zeigen Materialien wie das Graphen im Vergleich zu Volumenmaterialien außerordentliche elektronische, mechanische und optische Eigenschaften [6–8]. Basierend darauf wächst das wissenschaftliche Interesse an zweidimensionalen Materialien von Jahr zu Jahr und erste Anwendungen des Graphens in der Optoelektronik [9, 10], für Sensoren [11–14] oder in Solarzellen [15, 16] wurden bereits in der Literatur vorgeschlagen. In der konventionellen Transistortechnologie ist Graphen jedoch aufgrund seiner verschwindenden Bandlücke nur bedingt anwendbar [17], wodurch weitere niedrig-dimensionale Materialien wie Übergangsmetall-Dichalcogenide [18] oder andere Dirac-Materialien als Alternativen zum Graphen in den Fokus der Forschung gerückt sind [19–22]. Zu letzteren gehören, neben dem Graphen, niedrig-dimensionale Strukturen bestehend aus den Elementen der 4. Gruppe im Periodensystem wie Silizium, Germanium und Zinn. Ihnen wird zur eindeutigen Identifizierung ein „en“ als Namenskennung angehängt.

Ein eingehend untersuchtes Material aus dieser Klasse ist das Graphen-Analogon Silicen [23–26]. Trotz großer Gemeinsamkeiten [26] besitzt das Silicen im Unterschied zu Graphen eine direkte Bandlücke [27], welche Anwendungen als halbleitendes Material ermöglichen. Die Verwendung von Silicen als Baumaterial für Feldeffekt-Transistoren mit Baugrößen im Bereich von < 5 nm wurde 2013 vorhergesagt [28]

und zwei Jahre später erstmals realisiert [29]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten in der Batterieentwicklung [30], der Photonik [31] oder in medizinischen Sensoren [32] wurden ebenfalls postuliert. Die Untersuchung verschiedener niedrig-dimensionaler Materialien erweitert somit die technologischen Möglichkeiten in verschiedensten Anwendungsbereichen und bietet außerdem die Möglichkeit, die bereits angesprochenen Probleme in der fortschreitenden Miniaturisierung zu lösen. Jedoch muss die grundlegende Untersuchung dieser Materialien weiter vorangetrieben werden, um ein genaues Verständnis der physikalischen Prozesse bedingt durch die Eingrenzung der Dimensionen der Materialien auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften zu erlangen.

Die synthetische Herstellung von flächigem Silicen geschieht durch die Adsorption von Siliziumatomen auf Metalloberflächen in der (111)-Oberflächenorientierung [33–36]. Durch Variation der Substratorientierung kann die Struktur des zweidimensionalen Materials jedoch weiter verändert werden. So reduziert sich die Dimensionalität des Silicens bei der Verwendung von Substraten in der (110)-Oberflächenorientierung, was in der Bildung sogenannter Silizium Nano-Ribbons resultiert. Diese Silizium Nano-Ribbons werden als eindimensionale Silizium-Struktur bezeichnet und wurden bisher sowohl auf Ag(110) [37–41] als auch auf Au(110) [42] erfolgreich präpariert. Obwohl Silizium in seiner Volumenstruktur sowie als zweidimensionales Silicen ein Halbleiter ist, wurden bei ersten Untersuchungen der elektronischen Struktur der eindimensionalen Silizium Nano-Ribbons metallische Eigenschaften festgestellt [43]. Basierend darauf wurden eine Vielzahl möglicher Anwendungen der Silizium Nano-Ribbons in der Spintronik vorhergesagt, da ihre elektronischen Eigenschaften durch Adsorption unterschiedlicher Elemente wie Wasserstoff [37, 44], Mangan [45] oder organischen Molekülen [46] gezielt modifiziert werden können.

Da für die theoretische Bestimmung der elektronischen Struktur der Silizium Nano-Ribbons eine exakte Kenntnis der atomaren Struktur notwendig ist, wurde diese in den letzten Jahren verstärkt untersucht. Auf Ag(110) als Substrat wachsen die Silizium Nano-Ribbons in einer pentagonalen Struktur mit sehr schwacher Adsorbat-Substrat-Interaktion auf [37, 47–49]. Diese Struktur unterscheidet sich folglich deutlich von der hexagonalen Struktur des flächigen Silicens, was eine Begründung für die unterschiedliche elektronische Struktur darstellt.

Neben der elektronischen Struktur ist besonders die Kenntnis der Interaktion mit dem darunterliegenden Substrat für nachfolgende technische Anwendungen von großem Interesse, da die Silizium Nano-Ribbons bisher lediglich auf leitenden Substraten präpariert werden konnten. Folglich ist ein Transferprozess der Silizium Nano-Ribbons auf halbleitende oder isolierende Substrate notwendig [50].

Nach der detaillierten Untersuchung der Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) stellt sich nun die Frage, ob die Silizium Nano-Ribbons ebenfalls in einer pentagonalen Struktur auf dem Substrat Au(110) aufwachsen. Erste Untersuchungen an diesem System zeigen ein ähnliches Wachstum der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) wie auf Ag(110) [42].

Basierend darauf wurde ein erstes Strukturmodell der Silizium Nano-Ribbons vorgeschlagen, was jedoch aufgrund der fehlenden chemischen Sensitivität der verwendeten Untersuchungsmethoden keinen Aufschluss über die exakte chemische Umgebung der Siliziumatome und deren Atompositionen liefert. Ein Ziel dieser Arbeit ist daher die Bestimmung des atomaren Aufbaus innerhalb der Silizium Nano-Ribbons und diesen mit dem der Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) zu vergleichen. Außerdem werden die chemischen Bindungen innerhalb der Silizium Nano-Ribbons sowie eine mögliche Bindung zwischen den Siliziumatomen und den Goldatomen des Substrats untersucht. Letztere Vermutung resultiert aus dem mit 364 °C sehr niedrigen eutektischen Punkt der Legierung aus Silizium und Gold, weshalb eine mögliche Bildung einer Legierung zu erwarten ist [51]. Somit ist neben dem strukturellen Aufbau der Nano-Ribbons auch die Anordnung der Goldatome unterhalb der Nano-Ribbons sowie deren Bindungszustände von großer Bedeutung. Dies gilt nicht zuletzt für die bereits angesprochene Notwendigkeit des Transferprozesses der Silizium Nano-Ribbons auf andere Substrate.

Die genannten Fragestellungen sollen in dieser Arbeit mithilfe der Photoelektronenspektroskopie und der Photoelektronenbeugung untersucht werden. Während mit der Photoelektronenspektroskopie die chemische Umgebung eines Emitteratoms untersucht werden kann, liefert die Photoelektronenbeugung die strukturelle Auflösung der lokalen Emitterumgebung mit einer Präzision von 0,02 Å – 0,05 Å [52]. Außerdem kann im Gegensatz zu anderen oberflächensensitiven Methoden die Struktur in der Zwischenschicht zwischen den Silizium Nano-Ribbons und dem Substrat aufgrund der von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängigen Informationstiefe untersucht werden [53, 54].

Die vorliegende Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. Nach diesem einleitenden Kapitel folgt in Kapitel 2 die Beschreibung der physikalischen Grundlagen der Photoelektronenemission und der darauf basierenden Methoden der Photoelektronenspektroskopie sowie der Photoelektronenbeugung. Neben dem theoretischen Hintergrund beider Methoden wird auch auf die Bearbeitung und die Analyse der Photoelektronenbeugungsmuster näher eingegangen. Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau ist in Kapitel 3 beschrieben, wobei alle für die Präparation und Untersuchung der Probenoberflächen notwendigen Kompo-

zenten sowie die verwendete Synchrotronstrahlungsquelle DELTA beschrieben werden. In Kapitel 4 folgt die Präparation des Au(110)-Substrats sowie dessen Charakterisierung mittels niederenergetischer Elektronenbeugung und Photoelektronenspektroskopie. Die strukturelle Bestimmung der exakten Atompositionen der rekonstruierten Au(110)-Oberfläche wird mittels Photoelektronenbeugung durchgeführt und mit Literaturwerten verglichen. Nach der Charakterisierung des Substrats wird in Kapitel 5 die Präparation zweier niedrig-dimensionaler Silizium-Strukturen auf Au(110) beschrieben. Für den Fall des Wachstums von Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) werden die chemischen Bindungen und die Struktur mithilfe von niederenergetischer Elektronenbeugung, Photoelektronenspektroskopie und Photoelektronenbeugung analysiert. Das daraus folgende Strukturmodell wird anschließend mit bisherigen vorgeschlagenen Strukturen verglichen. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und in den aktuellen wissenschaftlichen Kontext eingeordnet.

2 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen des Photoeffekts und die darauf basierende Methode der Photoelektronenspektroskopie inklusive der auf das Messsignal einwirkenden Einflüsse beschrieben. Außerdem wird die Theorie der Streuung von Photoelektronen und die daraus resultierende Methode der Photoelektronenbeugung näher beschrieben.

2.1 Theorie des Photoeffekts

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Photoelektronenspektroskopie und Photoelektronenbeugung basieren auf dem Photoeffekt, welcher die Wechselwirkung zwischen Licht und einem im Festkörper gebundenen Elektron beschreibt. Erstmals 1839 beschrieben [55, 56] und in den folgenden Jahren genauer untersucht [57–59], lieferte Albert Einstein 1905 die theoretische Beschreibung des photoelektrischen Effekts [60], wofür ihm 1921 der Nobelpreis in Physik verliehen wurde. Einstein beschrieb Licht als gequantelte Energiepakete, den sogenannten Photonen, wobei jedem Photon die Energie $E_{\text{Ph}} = h\nu$ zugeschrieben wird. Dabei entsprechen h dem Planck'schen Wirkungsquantum und ν der Frequenz des Lichtes. Trifft beim Photoeffekt ein Photon auf ein im Festkörper gebundenes Elektron, wird es absorbiert und überträgt seine gesamte Energie auf das Elektron. Die Energiebilanz dieses Prozesses wird durch die photoelektrische Gleichung beschrieben:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi_{\text{P}}, \quad (2.1)$$

wobei E_{kin} der kinetischen Energie des Photoelektrons nach Verlassen des Festkörpers, E_{B} der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper und Φ_{P} der Austrittsarbeit der Probe entsprechen. Φ_{P} beschreibt die Energiedifferenz zwischen der Fermi-Energie E_{F} und der Vakuum-Energie E_{Vak} . E_{B} beschreibt die Energiedifferenz zwischen der Fermi-Energie E_{F} und der Energie des Orbitals, in dem das Elektron gebunden ist. Nach Gleichung 2.1 wird ein Elektron aus dem Material ausgelöst, wenn die Energie des einfallenden Photons $E_{\text{Ph}} = h\nu$ größer ist als die

Summe der Bindungsenergie und der Austrittsarbeit $E_B + \Phi_P$. Die überschüssige Energie wird als kinetische Energie E_{kin} an das Photoelektron übertragen. Das Auslösen eines Photoelektrons aus dem Festkörper in Folge des Photoeffekts ist schematisch im linken Teil der Abbildung 2.1 dargestellt.

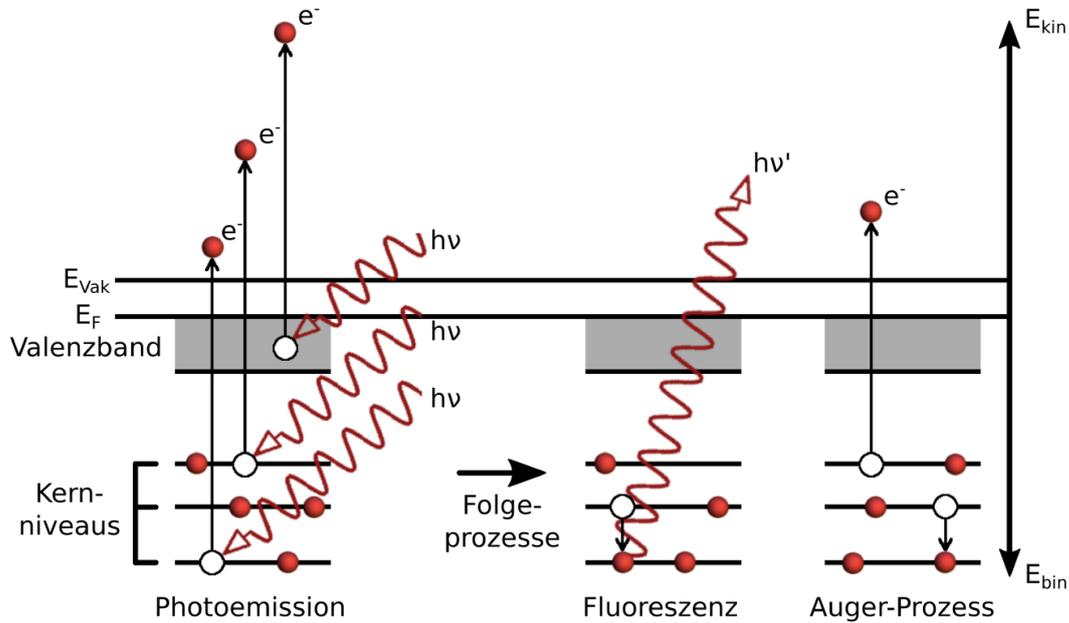


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Photoeffekts und seiner Folgeprozesse. Nach dem Auslösen eines Photoelektrons werden die freien Energieniveaus durch schwächer gebundene Elektronen besetzt, wobei entweder ein Photon durch Fluoreszenz oder ein Auger-Elektron durch den Auger-Prozess emittiert wird. Abbildung nach [61].

Folglich kann durch Messung der kinetischen Energie der ausgelösten Elektronen auf deren Bindungsenergie zurückgeschlossen werden. Dies wird bei der auf dem Photoeffekt basierenden Photoelektronenspektroskopie (kurz: PES) für Aussagen über die chemische Umgebung der Atome im Festkörper genutzt und im folgenden Abschnitt näher erläutert.

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Die bei der Photoemission aus dem Material ausgelösten Photoelektronen werden bei der PES zur Charakterisierung eines Festkörpers im Hinblick auf dessen elementare Zusammensetzung sowie auf chemische Bindungen hin untersucht. Schematisch ist dies in Abbildung 2.2 dargestellt.

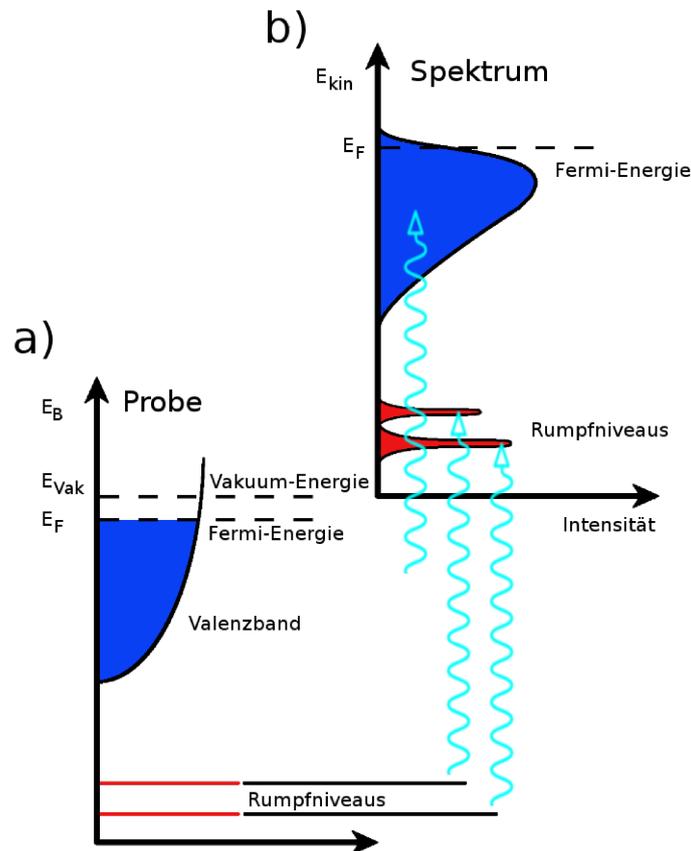


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Photoelektronenspektroskopie. Die elektronische Struktur der Probe ist in a) zu sehen. Nach dem Auslösen der Elektronen durch Photonen mit der Energie $E = h\nu$ resultiert das in b) abgebildete Spektrum. Abbildung entnommen aus [61].

In Abbildung 2.2 a) ist die elektronische Struktur eines Festkörpers mit den stark gebundenen Rumpfniveaus und dem deutlich schwächer gebundenen Valenzband dargestellt. Bei Bestrahlung der Probe mit Photonen hinreichender Energie können nach Gleichung 2.1 Elektronen aus allen Bindungszuständen aus dem Festkörper ausgelöst und anschließend in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie detektiert werden. Ein resultierendes Spektrum ist in Abbildung 2.2 b) dargestellt. Diskrete Rumpfniveaus werden als einzelne Intensitätsmaxima im Spektrum abgebildet, während das Valenzband des Festkörpers im Spektrum ebenfalls als Band zu sehen ist. Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass eine exakte Bestimmung der Bindungsenergie einzelner Elektronen-Niveaus nur möglich ist, wenn monochromatisches Licht verwendet wird. Anderenfalls werden Elektronen gleicher Bindungsenergie mit unterschiedlichen kinetischen Energien emittiert, was zu einer Verbreiterung der diskreten Energieniveaus führt.

Obwohl es keine klare Abgrenzung gibt, existiert eine historisch bedingte Unterteilung der PES in Abhängigkeit von der anregenden Photonenenergie, welche hier nur als Richtwert für die unterschiedlichen Bereiche der PES dienen. Es wird zwischen UPS (engl.: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) im Energiebereich von $5 < E_{\text{Ph}} < 50$ eV, XPS (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy) im Bereich von $100 < E_{\text{Ph}} < 1500$ eV und HAXPES (engl.: Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy) für Photonenenergien $E_{\text{Ph}} > 1500$ eV unterschieden.

Als Anregungsquelle wird in dieser Arbeit Synchrotronstrahlung aufgrund der hohen Intensität, ihrer hohen Brillanz sowie der variabel einstellbaren Photonenenergien verwendet, wodurch alle Bereiche der Photoelektronenspektroskopie abgedeckt werden können.

Ein Photoelektron wird in Folge des Photoeffekts nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus dem Festkörper ausgelöst, welche durch den sogenannten differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ beschrieben wird [62]. Dieser ist abhängig von dem untersuchten Element, dem Orbital, aus dem die Elektronen ausgelöst werden, sowie von der anregenden Photonenenergie. Theoretisch bestimmte Werte dieser Wirkungsquerschnitte für unterschiedliche Elemente bei unterschiedlichen Anregungsenergien können der Literatur entnommen werden [63]. Bei der PES muss daher der Einfluss des differentiellen Wirkungsquerschnitts in einer geeigneten Wahl der anregenden Photonenenergie berücksichtigt werden.

Als Beispiel ist ein PES-Übersichtsspektrum einer mit Silizium Nano-Ribbons bedeckten Au(110)-Oberfläche in Abbildung 2.3 dargestellt. Anhand solcher PES-Spektren ist es möglich, die elektronische Zustandsverteilung der untersuchten Probe zu bestimmen, da die charakteristischen Maxima durch ihre kinetische Energie spezifischen Bindungsniveaus im Festkörper zugeordnet werden können.

Bei den PES-Spektren wird zwischen Übersichtsspektren und Detailspektren unterschieden. Übersichtsspektren liefern eine qualitative Übersicht über alle in der Probe enthaltenen Elemente, da die Photoelektronen über einen großen Bereich der kinetischen Energie abgebildet werden. Dies geht jedoch bedingt durch die Messzeit des Spektrums zulasten der energetischen Auflösung des Spektrums. Dagegen werden Detailspektren einzelner Orbitale mit einer höheren energetischen Auflösung dazu genutzt, die Feinstruktur eines Signals aufzulösen und somit Bindungskomponenten innerhalb eines Orbitals zu bestimmen. Im Folgenden soll nun detailliert auf die maßgeblichen Einflüsse auf das gemessene Signal der Photoelektronen und dessen Analyse eingegangen werden.

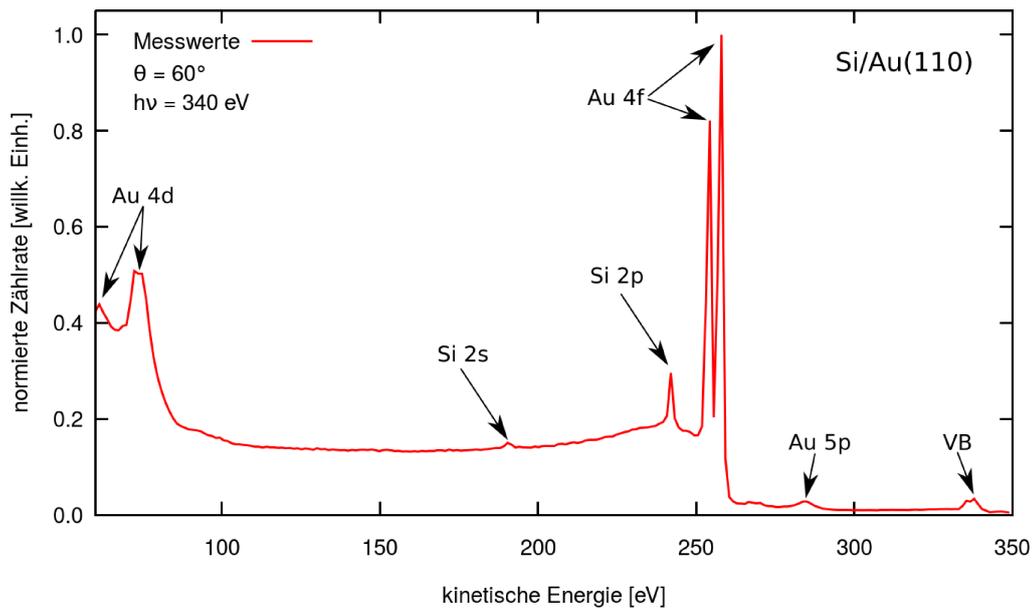


Abbildung 2.3: PES-Übersichtsspektrum einer mit Silizium Nano-Ribbons bedeckten Au(110)-Oberfläche, aufgenommen mit einer Photonenenergie $E_{\text{Ph}} = 340 \text{ eV}$ unter einem Emissionswinkel von $\theta = 60^\circ$. Alle charakteristischen Signale sind markiert.

2.2.1 Relaxationsprozesse

Durch das Auslösen eines Photoelektrons bleibt ein unbesetzter Zustand mit der Energie E_i im Festkörper zurück, welcher anschließend durch ein schwächer gebundenes Elektron aus dem Energieniveau E_f durch Relaxation wieder besetzt wird. Die bei der Relaxation frei werdende Energiedifferenz $E_{\text{Diff}} = E_f - E_i$ kann anschließend in zwei unterschiedlichen Folgeprozessen aufgewendet werden, welche in Abbildung 2.1 zusammen mit dem Prozess der Photoemission schematisch dargestellt sind. Einerseits kann ein Photon mit der Energie $h\nu' = E_{\text{Diff}}$ emittiert werden, was als Röntgenfluoreszenz bezeichnet wird. Andererseits kann durch den sogenannten Auger-Meitner-Prozess [64, 65] ein weiteres, schwächer gebundenes Elektron in das Valenzband angeregt werden oder bei ausreichend großer Energiedifferenz die Auslösung dieses Elektrons ins Vakuum erfolgen. Dieses wird dann Auger-Elektron genannt.

Unabhängig vom Material der untersuchten Probe geschehen beide Relaxationsprozesse gleichzeitig, doch ihre Wahrscheinlichkeit ist abhängig von der Atomzahl der beteiligten Elemente. Der Auger-Meitner-Prozess überwiegt bei Atomzahlen von $Z \leq 30$ und die Aussendung von Fluoreszenzstrahlung bei Atomzahlen von

$Z \geq 60$ [66,67]. Die kinetische Energie des ausgelösten Auger-Elektrons $E_{\text{kin, Auger}}$ ist unabhängig von der anregenden Photonenenergie $h\nu$, da sie lediglich von der Energiedifferenz zwischen E_{Diff} und der Bindungsenergie ihres Kernzustandes $E_{\text{B, Auger}}$ abhängt. Somit können die Auger-Elektronen von den Photoelektronen durch Variation der anregenden Photonenenergie im Spektrum getrennt werden.

Bei der Analyse von Photoemissionslinien in dieser Arbeit spielt lediglich ein spezieller Fall des Auger-Prozesses, der sogenannte Coster-Kronig-Übergang, eine Rolle [68]. Der durch die Photoemission entstandene freie Zustand wird dabei mit einer gewissen Übergangswahrscheinlichkeit in ein Orbital mit der gleichen Hauptquantenzahl, jedoch unterschiedlicher Drehimpulsquantenzahl transferiert. Dies resultiert in einer leicht verschobenen Bindungsenergie des ausgelösten Photoelektrons im Grundzustand. Ein Beispiel hierfür ist der $L_1L_{2,3}M$ -Übergang. Die Anforderung an die Zustände der Energieniveaus der Elektronen bedingen, dass Coster-Kronig-Übergänge nur bei bestimmten Elementen im Periodensystem wie dem Gold und gleichzeitig nur bei bestimmten Spin-Zuständen auftreten können [69–71]. Bemerkenswert bei diesen Übergängen ist die extrem kurze Lebensdauer von $\tau \approx 10^{-16}$ s. Da der Coster-Kronig-Übergang somit quasi instantan geschieht, trägt er direkt zur Linienverbreiterung im PES-Spektrum bei [72, 73].

2.2.2 Inelastische mittlere freie Weglänge

Trotz der Tatsache, dass Röntgenstrahlung materialabhängig mehrere Nanometer bis hin zu Mikrometern tief in die Probe eindringt [74, 75], handelt es sich bei der Photoelektronenspektroskopie um eine sehr oberflächensensitive Untersuchungsmethode. Grund dafür ist, dass das ausgelöste Photoelektron durch den Kristall propagieren muss, bevor es an die Oberfläche gelangt und dort austreten kann. Auf dem Weg durch den Kristall unterliegen die ausgelösten Photoelektronen verschiedenen Streuprozessen, unter anderem Streuung an Phononen, an Plasmonen oder Elektron-Elektron Streuung.

Zum einen geschieht dies elastisch ohne Energieübertrag und zum anderen inelastisch mit Energieübertrag. Der Einfluss der elastischen Streuung wird erst für die Photoelektronenbeugung wichtig, auf die in Abschnitt 2.3 näher eingegangen wird. Die inelastische Streuung hingegen resultiert in einer Abschwächung der Photoelektronen-Intensität, welche durch das Lambert-Beer'sche Gesetz unter Berücksichtigung der inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda(E_{\text{kin}})$ (engl.: inelastic mean free path, kurz: IMFP) beschrieben wird:

$$I(d, \lambda(E_{\text{kin}})) = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda(E_{\text{kin}})}}. \quad (2.2)$$

Hier beschreibt I_0 die Ausgangsintensität und $I(d, \lambda(E_{\text{kin}}))$ die Intensität der Photoelektronen nach Durchlaufen einer Wegstrecke d in einem Medium mit der IMFP $\lambda(E_{\text{kin}})$. Die IMFP definiert die Weglänge, nach der die Anfangsintensität I_0 durch inelastische Streuung der Elektronen im Festkörper auf einen Wert von $I(1\lambda) = I_0 \cdot \frac{1}{e}$ reduziert wurde. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photoelektron inelastisch gestreut wird, wird größtenteils durch die kinetische Energie der Elektronen E_{kin} beeinflusst und zeigt nur eine geringe Abhängigkeit vom Element der Probe. Daher wurde die IMFP historisch bedingt als sogenannte universelle Kurve durch die elementunabhängige, empirische Funktion $\lambda(E_{\text{kin}}) = \frac{2170}{E_{\text{kin}}^2} + 0,72\sqrt{d \cdot E_{\text{kin}}}$ angenähert [76]. Eine deutlich realistischere und elementabhängige Bestimmung der IMFP erfolgt über die modifizierte *TPP-2M*-Formel [77–80]:

$$\lambda(E_{\text{kin}}) = \frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{p}}[\beta \ln(\gamma E_{\text{kin}}) - (C/E_{\text{kin}}) + (D/E_{\text{kin}}^2)]}, \quad (2.3)$$

wobei β , γ , C und D durch empirische Ausdrücke berechnet werden und E_{p} die Plasmonenenergie in einem freien Elektronengas beschreibt. Der Verlauf der IMFP in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für die in dieser Arbeit untersuchten Elemente Silizium und Gold ist in den beiden Darstellungen in Abbildung 2.4 gezeigt.

Aus der Kurvenform der IMFP kann nun die Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie und der Photoelektronenbeugung abgeleitet werden. Die minimale inelastische mittlere freie Weglänge liegt im Bereich von $30 \text{ eV} < E_{\text{kin}} < 100 \text{ eV}$ und beträgt dort wenige Ångström. Wird folglich die Energie der anregenden Photonen bei der PES so gewählt, dass E_{kin} der ausgelösten Photoelektronen im Bereich der minimalen IMFP liegt, gelangen größtenteils Photoelektronen aus den obersten Lagen der Probe an die Oberfläche und können anschließend detektiert werden.

Es ist jedoch wichtig zu verdeutlichen, dass neben Photoelektronen aus einer Tiefe von 1λ auch Photoelektronen aus tieferen Lagen nicht unerheblich zum Messsignal beitragen. Dies wird nach Gleichung 2.2 deutlich, da nach einer Weglänge von 1λ 63 % der Anfangsintensität absorbiert wurden, nach einer Weglänge von 2λ weitere 22 % und nach 3λ weitere 9 %. Neben der Variation der Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie kann die inelastische mittlere freie Weglänge

auch für eine Schichtdickenbestimmung mittels PES nach Gleichung 2.2 verwendet werden.

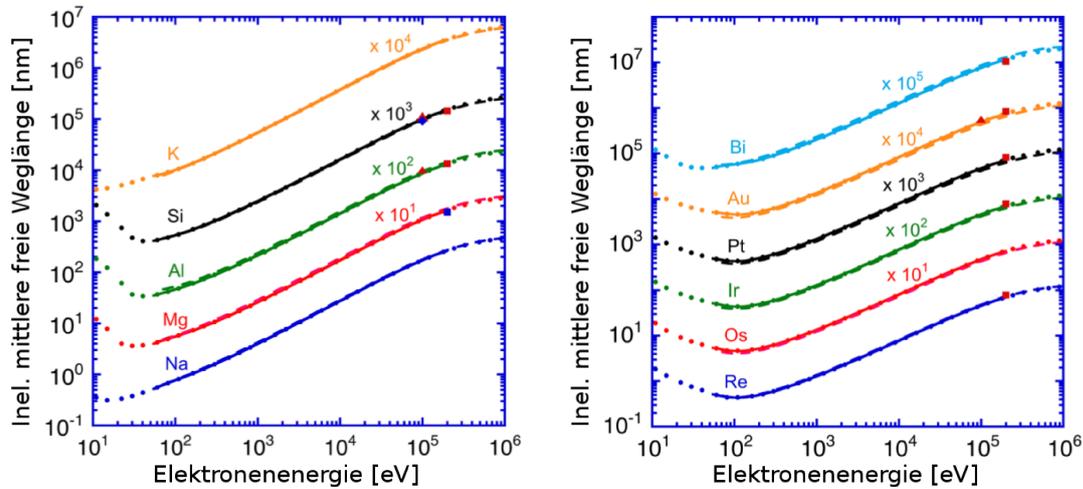


Abbildung 2.4: Durch die *TPP-2M*-Formel berechnete inelastische mittlere freie Weglängen für Elektronen in verschiedenen Materialien in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie. Abbildung entnommen aus [77].

2.2.3 Winkelabhängigkeit der PES

Neben dem Wissen über die IMFP der Photoelektronen spielt der Polarwinkel Θ zwischen der Oberflächennormalen und dem Detektor, unter dem die Photoelektronen detektiert werden, eine entscheidende Rolle für Aussagen über die Oberflächenempfindlichkeit der Messung. Anschaulich ist dies in Abbildung 2.5 dargestellt.

Die über die IMFP bestimmte mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen ist unabhängig vom Detektionswinkel Θ . Bei einem Detektionswinkel von $\Theta = 0^\circ$ entspricht die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen der effektiven Probentiefe. Bei größeren Detektionswinkeln Θ verlängert sich der Weg der in tieferen Schichten ausgelösten Photoelektronen durch den Festkörper bis an die Probenoberfläche, wobei sie öfter inelastisch gestreut werden. Daher reduziert sich die Anzahl der detektierten Photoelektronen aus tieferen Schichten. Dagegen steigt der Anteil der detektierten Photoelektronen aus oberflächennahen Schichten durch deren kürzeren Weg an die Probenoberfläche deutlich. Eine Variation des Winkels resultiert folglich in einer Variation der effektiven Probentiefe.

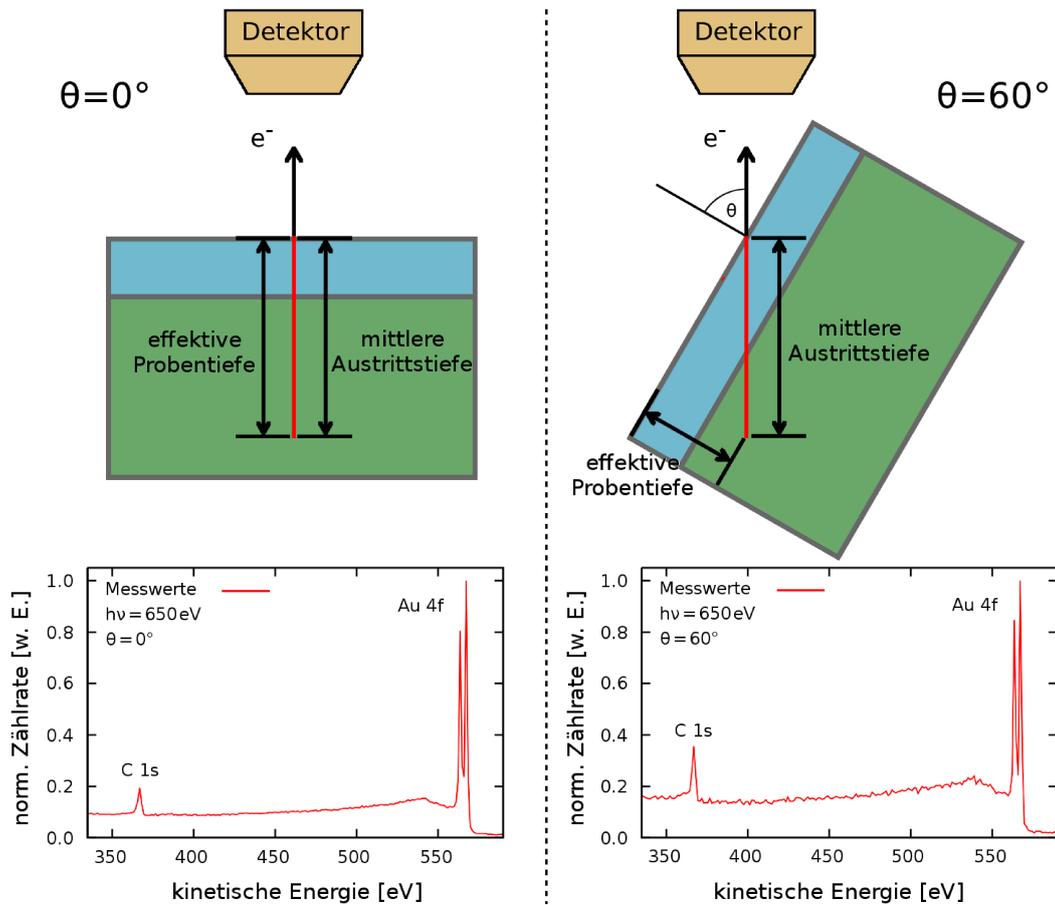


Abbildung 2.5: Einfluss des Emissionswinkels zwischen Probennormalen und Detektor auf das PES Signal, gezeigt am Beispiel einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit mehreren Lagen des Moleküls Tetraphenylporphyrin ($C_{44}H_{30}N_4$). Dargestellt sind die jeweiligen XPS-Übersichtsspektren für die Winkel $\Theta = 0^\circ$ links und $\Theta = 60^\circ$ rechts.

Aus dem Vergleich zwischen XPS-Spektren unterschiedlicher Detektionswinkel Θ können Aussagen über die Anordnung unterschiedlicher Komponenten in der Probe getroffen werden. Dies wird im unteren Teil der Abbildung 2.5 durch die Variation der Höhenverhältnisse des Au 4f Signals des Substrats im Vergleich zu dem C 1s Signal der Adsorbatschichten auf der Oberfläche deutlich.

2.2.4 Signaluntergrund

Die auf ihrem Weg durch den Festkörper durch inelastische Stöße verlorene Energie der Photoelektronen wird an den Festkörper abgegeben. Infolgedessen kann es sogar zum Auslösen von Sekundärelektronen kommen. Aufgrund des variablen Energieverlusts können die austretenden Elektronen bei der Detektion nicht mehr eindeutig ihren Ursprungorbitale zugeordnet werden und erzeugen zusammen mit den ausgelösten Sekundärelektronen ein kontinuierliches, zu niedrigeren kinetischen Energien hin ansteigendes Untergrundsignal. Für eine qualitative Auswertung von Photoelektronenspektren ist es daher notwendig, den Signaluntergrund zu bestimmen und von dem Messsignal zu subtrahieren.

Die Bestimmung des Untergrundsignals kann auf zwei Arten erfolgen. Eine Möglichkeit ist der deterministische Untergrundabzug nach Shirley [81], welcher auf einer gleichförmigen Energieverlustfunktion basiert:

$$U_S(E) = \int_E^\infty S(E')dE' + c. \quad (2.4)$$

Hier beschreiben $U_S(E)$ die Untergrundfunktion, E die Energie, $S(E')$ die Signalfunktion und c eine Konstante. Die Anwendung des Untergrundabzugs nach Shirley ist für die Photoelektronenspektren der meisten Elemente ausreichend und stellt eine zufriedenstellende Näherung an das reale Untergrundsignal dar.

Im Fall von metallischen Proben kann der Untergrundabzug nach Shirley jedoch nicht angewandt werden [82, 83], da die Photoemissionslinien eine intrinsische Asymmetrie in ihrer Linienform aufweisen [84, 85]. Hierfür eignet sich der Untergrundabzug nach Tougaard, welcher auf der IMFP $\lambda(E)$ sowie der Annahme eines nicht gleichmäßigen Energieverlustwirkungsquerschnitts $K(E, T)$ eines Elektrons mit $T = E - E'$ basiert [82, 86]. Das Untergrundsignal nach Tougaard ergibt sich zu:

$$U_T(E) = \lambda(E) \int_E^\infty K(E', T)S(E')dE'. \quad (2.5)$$

Der Energieverlustwirkungsquerschnitt $K(E, T)$ kann dabei entweder experimentell mithilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (kurz: EELS) bestimmt werden

oder über die sogenannte Fünf-Parameter-Näherung angenähert werden [86]:

$$\lambda(E) \cdot K(E, T) = \Theta(T - T_0) \frac{B(T - T_0)}{(C + C'(T - T_0)^2 + D(T - T_0)^2)}. \quad (2.6)$$

Die Bestimmung der Parameter B, C, C', T_0 und D erfolgt dabei im Zuge der Anpassung an die experimentellen Daten, wodurch sich die Anwendung des Untergrundabzugs nach Tougaard als deutlich komplexer als der Untergrundabzug nach Shirley herausstellt.

Ein Vergleich zwischen den beiden Untergrund-Abzügen ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Bei dem Au 4f Signal einer sauberen Au(110)-Oberfläche in Abbildung 2.6 a) wurde der Untergrundabzug nach Shirley durchgeführt, während für das Si 2p Signal von Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) in Abbildung 2.6 b) der Untergrundabzug nach Tougaard durchgeführt wurde.

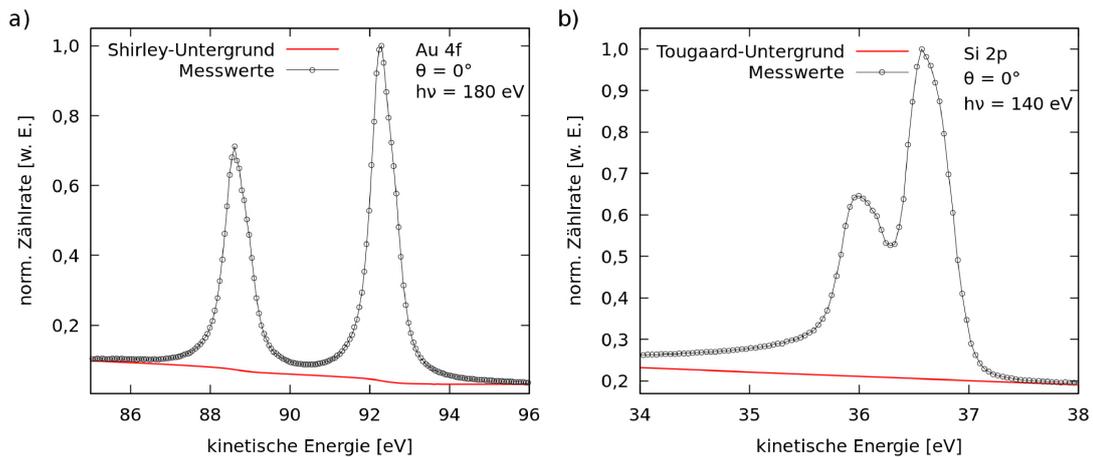


Abbildung 2.6: XPS-Spektren des Au 4f Signals einer Au(110)-Oberfläche mit eingezeichnetem Shirley-Untergrund nach Gleichung (2.4) (a)), beziehungsweise des Si 2p Signals von Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) mit eingezeichnetem Tougaard-Untergrund (b)), errechnet im Zuge des Anpassungsprozesses nach Gleichung (2.5).

2.2.5 Linienform

Obwohl die Photoelektronen aus Rumpfniveaus diskrete Bindungsenergien im Festkörper besitzen, sind ihre gemessenen Photoelektronenlinien im wesentlichen durch zwei Prozesse verbreitert. Zum einen besitzt die durch das ausgelöste

Photoelektronen entstandene Fehlstelle im Festkörper eine endliche Lebensdauer, bevor sie durch die in Abschnitt 2.1 beschriebenen Relaxationsprozesse wieder besetzt wird. Dies resultiert in einer Verbreiterung der Photoelektronenlinie, welche durch eine Lorentz-Funktion bei einer beliebigen Energie E mit der Halbwertsbreite ω_L beschrieben werden kann:

$$L(E, \omega_L) = \frac{\omega_L}{2\pi E^2 + (\frac{1}{2}\omega_L)^2}. \quad (2.7)$$

Zum anderen wird die Breite der Photoelektronenlinien durch apparative Einflüsse bedingt. Dazu zählen die Energiebreite der anregenden Strahlung, Elektron-Phonon Wechselwirkung bedingt durch die Probertemperatur und Eigenschaften des Spektrometers wie dessen Winkel- und Energieauflösung [87]. Die Summe dieser Einflüsse werden durch eine Gauß-Funktion $G(E, \omega_G)$ mit der Halbwertsbreite ω_G beschrieben

$$G(E, \omega_G) = \frac{1}{\omega_G \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\omega_G^2}\right). \quad (2.8)$$

Insgesamt kann die Linienform des Signals durch eine Faltung aus der Gauß-Funktion 2.8 und der Lorentz-Funktion 2.7, dem sogenannten Voigt-Profil, beschrieben werden [88]:

$$V_{L,G}(E) = V(L(E, \omega_L) * G(E, \omega_G)) = \int_{-\infty}^{\infty} L(E', \omega_L) G(E - E', \omega_G) dE'. \quad (2.9)$$

Die gemessenen Signale von Systemen mit metallischem Charakter weisen eine intrinsische Asymmetrie auf [84, 85], weshalb für die Anpassung der Signale nicht das Voigt-Profil angewendet werden kann. Grund für diese Asymmetrie ist eine hohe Dichte an besetzten Zuständen unterhalb und unbesetzten Zuständen oberhalb der Fermi-Energie E_F . Ein ausgelöstes Photoelektron kann daher leicht mit den Elektronen aus diesen Zuständen interagieren, indem ein Elektron-Loch Paar im Leitungsband mit einer Lebensdauer weniger Femtosekunden angeregt wird [89]. Dabei verlieren die Photoelektronen kontinuierlich Energie, was in einer Asymmetrie in der Signalform hin zu niedrigeren kinetischen Energien resultiert [90, 91] Für die Berücksichtigung des asymmetrischen Beitrags wird die Lorentz-Funktion durch eine Doniach-Sunjic-Funktion $DS(E, \beta, \alpha, E_0)$ ersetzt [92]:

$$DS(E, \beta, \alpha) = \frac{\cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan \left(\frac{E}{\beta} \right) \right]}{(E^2 + \beta^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}}. \quad (2.10)$$

Darin beschreiben β die Halbwertsbreite des Doniach-Sunjic Profils und α den Asymmetrie-Parameter, um den die Lorentz-Funktion erweitert wurde. Für den Fall eines symmetrischen Signals mit $\alpha = 0$ konvergiert die Gleichung 2.10 zu einer Lorentz-Funktion aus Gleichung 2.7.

Die Größe des Asymmetrie-Parameters unterscheidet sich jedoch stark zwischen edlen und unedlen Metallen. Bei unedlen Metallen existieren Asymmetrie-Parameter von $\alpha = 0,12$ für Al [93] bis hin zu $\alpha = 0,25$ für Li [85]. Edelmetalle wie Au, Ag und Cu hingegen weisen einen deutlich kleineren Asymmetrie-Parameter von $\alpha < 0,04$ auf [94]. Erklärt wird diese Abweichung durch die Dichte an Valenzelektronen nahe an der Fermi-Kante, welche bei Edelmetallen aufgrund ihres vollständig besetzten d-Orbitals deutlich geringer ist im Vergleich zu unedlen Metallen [95]. Da die Doniach-Sunjic-Funktion insgesamt als allgemeinerer Ansatz für die Beschreibung der natürlichen Lebensdauereinflüsse der Photoemissionlinien verstanden werden kann, ergibt sich für die Faltung aus Gleichung 2.9 ein neues Profil, welches im Rahmen dieser Arbeit für die Anpassung der Photoemissionslinien verwendet wird:

$$\begin{aligned} V_{DS,G}(E) &= V(DS(E, \beta, \alpha) * G(E, \omega_G)) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} DS(E', \beta, \alpha) G(E - E', \omega_G) dE'. \end{aligned} \quad (2.11)$$

2.2.6 Chemische Verschiebung

Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie kann über die kinetische Energie der ausgelösten Photoelektronen auf deren Bindungsenergie im Festkörper und damit gleichzeitig auf die chemischen Bindungen der Atome zurückgeschlossen werden. Dieser Effekt ist auf die unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner zurückzuführen, wobei die beteiligten Elektronen dabei vom elektronegativeren Atom angezogen werden. Die resultierende erhöhte Elektronendichte am Ort des elektronegativeren Atoms senkt dessen effektive Kernladungszahl, was zu

einer niedrigeren Bindungsenergie der Rumpfniveau-Elektronen dieses Atoms führt. Gleichzeitig steigt die effektive Kernladungszahl des Bindungspartners, wodurch sich die Bindungsenergie dessen Rumpfniveau-Elektronen vergrößert. Die resultierende Verschiebung der Bindungsenergien wird als Verschiebung der kinetischen Energien im PES-Spektrum sichtbar [84, 96]. Dabei gilt, je kleiner der Unterschied in den Elektronegativitäten der Bindungspartner, desto geringer sind die Verschiebungen der einzelnen Bindungskomponenten im Spektrum.

Ein Beispiel für diese chemische Verschiebung im Photoelektronenspektrum ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Zu sehen ist das C 1s Signal des Moleküls Ethyltrifluoroacetat, welches die Kohlenstoff-Bindungen mit den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor zeigt [97].

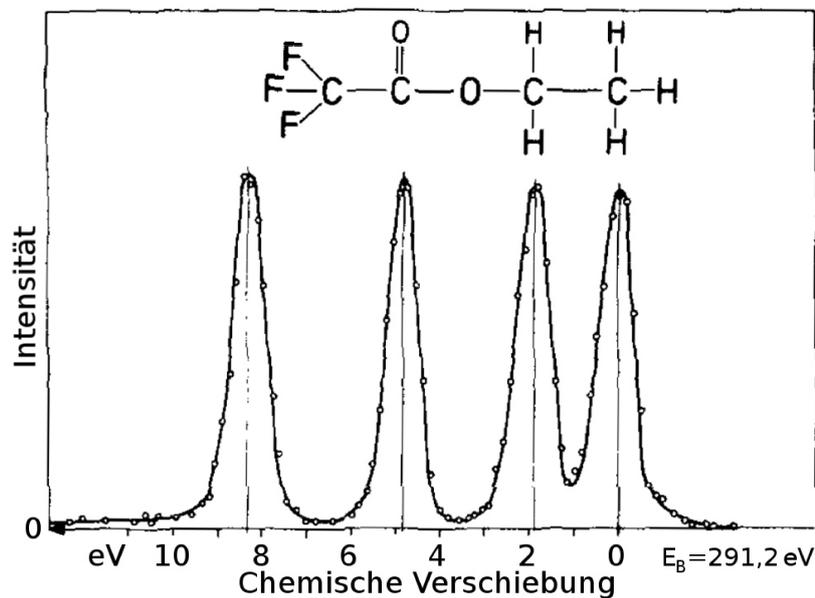


Abbildung 2.7: C 1s Signal eines Ethyltrifluoroacetat Moleküls. Das Signal spaltet durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Kohlenstoff-Bindungspartner H, C, O und F in vier chemisch verschobene Komponenten auf. Abbildung entnommen aus [97].

Anhand der unterschiedlichen Bindungspartner des Kohlenstoffs werden die chemisch verschobenen Signale den unterschiedlichen chemischen Umgebungen zugeordnet. Es wird deutlich, dass die Elektronen aus dem C 1s Orbital mit dem elektronegativsten Bindungspartner Fluor bei einer Bindungsenergie von $E_{\text{bin,CF}} = 299,4 \text{ eV}$ am stärksten gebunden sind. Im Gegensatz dazu sind die Elektronen aus Kohlenstoffatomen mit Bindungen zu Wasserstoffatomen lediglich bei einer Bindungsenergie von $E_{\text{bin,CH}_3} = 291,2 \text{ eV}$ gebunden.

Aber nicht nur Bindungen zwischen verschiedenen Elementen können durch die chemische Verschiebung analysiert werden. Auch die Unterscheidung zwischen Oberflächen- und Festkörperatomen des selben Elements ist möglich. Den Oberflächenatomen von Festkörpern fehlen in mindestens einer Dimension Bindungspartner, was eine geänderten Koordinationszahl und somit eine Verschiebung in der Bindungsenergie dieser Atome hervorruft [98]. Dieser Effekt wird Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (engl.: Surface-Core-Level-Shift, kurz: SCS) genannt und ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt.

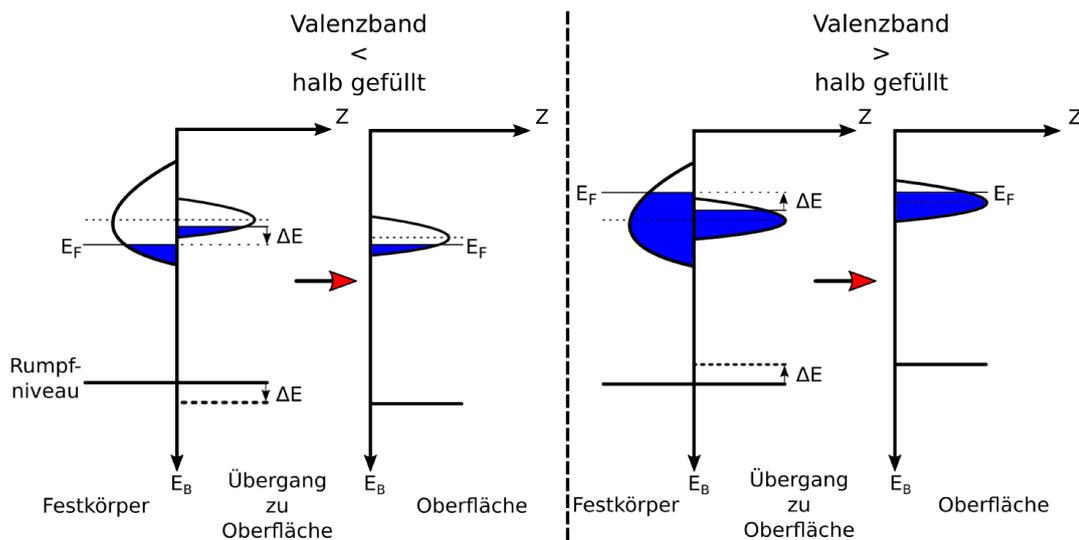


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der elektronischen Zustände in Folge der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung. Bei Materialien mit einem weniger als halb gefüllten Valenzband führt dies zu einer Senkung der Bindungsenergie an der Oberfläche (links), bei Materialien mit einem mehr als halb gefüllten Valenzband resultiert eine Vergrößerung der Bindungsenergie an der Oberfläche (rechts).

Eine kleinere Koordinationszahl der Atome an der Oberfläche resultiert in einer Verschmälerung des Valenzbandes, was wiederum zu einer Erhöhung der elektronischen Zustandsdichte führt. Es werden nun zwei unterschiedliche Fälle betrachtet. Der linke Teil der Abbildung 2.8 zeigt den Fall für Atome, deren Valenzband weniger als halb gefüllt ist. Nach Erhöhung der Zustandsdichte liegt der Valenzband-Schwerpunkt der Oberflächenatome oberhalb von dem der Festkörperatome. Durch das Angleichen der Fermi-Energien zwischen Oberfläche und Festkörper wird die Bindungsenergie aller Elektronen der Oberflächenatome verringert.

Im anderen Fall eines mehr als halb gefüllten Valenzbandes tritt eine Vergrößerung der Bindungsenergien auf, was im rechten Teil der Abbildung 2.8 gezeigt ist. In Kombination mit der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Winkelabhängigkeit der

Austrittstiefe ermöglichen sowohl die chemische Verschiebung durch unterschiedliche Elemente als Bindungspartner als auch der SCS eine eindeutige Unterscheidung zwischen Signalen von Oberflächen- und Festkörperatomen.

2.2.7 Spin-Bahn-Kopplung

Eine weitere Verschiebung innerhalb des Signals wird durch die Spin-Bahn-Kopplung (engl.: Spin-Orbit-Coupling, kurz: SO) hervorgerufen. Die Spins $s = \pm \frac{1}{2}$ der Elektronen im Festkörper koppeln dabei mit dem Bahndrehimpuls l und sind relativ zu l entweder parallel oder anti-parallel ausgerichtet [99]. Aus der Summe aller Elektronenspins

$$S = \sum_i s_i$$

und aller Bahndrehimpulse

$$L = \sum_i l_i$$

ergibt sich der Gesamtdrehimpuls der Elektronen im Festkörper zu $J = L + S = L \pm \frac{1}{2}$. Folglich existiert für den Fall von s-Unterniveaus aufgrund des verschwindenden Bahndrehimpuls $L = 0$ keine Spin-Bahn-Aufspaltung. Da ein höherer Gesamtdrehimpuls in einer niedrigeren Bindungsenergie resultiert, wird die Spin-Bahn-Kopplung als Aufspaltung in den Photoelektronenspektren sichtbar [100, 101]. Aus dem Entartungsgrad

$$\frac{I_{J_+}}{I_{J_-}} = \frac{2(L + S) + 1}{2(L - S) + 1} \quad (2.12)$$

kann das theoretisch erwartete Intensitätsverhältnis der beiden aufgespaltenen Signale errechnet werden. Für die in dieser Arbeit betrachteten Orbitale Si 2p und Au 4f ergeben sich somit die theoretischen Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{1/2}}{I_{3/2}} = \frac{1}{2}$ beziehungsweise $\frac{I_{5/2}}{I_{7/2}} = \frac{3}{4}$.

Bei experimentell aufgenommenen Photoelektronenspektren bestimmter Spin-Bahn aufgespaltenen Signale kann es jedoch vorkommen, dass das gemessene Intensitätsverhältnis nicht mit dem theoretisch erwarteten Intensitätsverhältnis aus Gleichung 2.12 übereinstimmt. Gründe für diese Abweichung sind der in Abschnitt 2.2.1 beschriebene Koster-Cronig-Übergang, der Sensitivitätsfaktor des Spektrometers [84] sowie verschiedene Korrelationseffekte bestimmter Übergänge

zwischen Photoelektronen und Valenzelektronen [96, 100].

Ein Beispiel für die Spin-Bahn-Kopplung ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Das Ag 3d Signal spaltet in das Ag $3d_{5/2}$ und das Ag $3d_{3/2}$ Signal auf, welche um $\Delta E_{SO} = 6,05 \text{ eV}$ zueinander verschoben sind und ein Intensitätsverhältnis von 2:3 aufweisen.

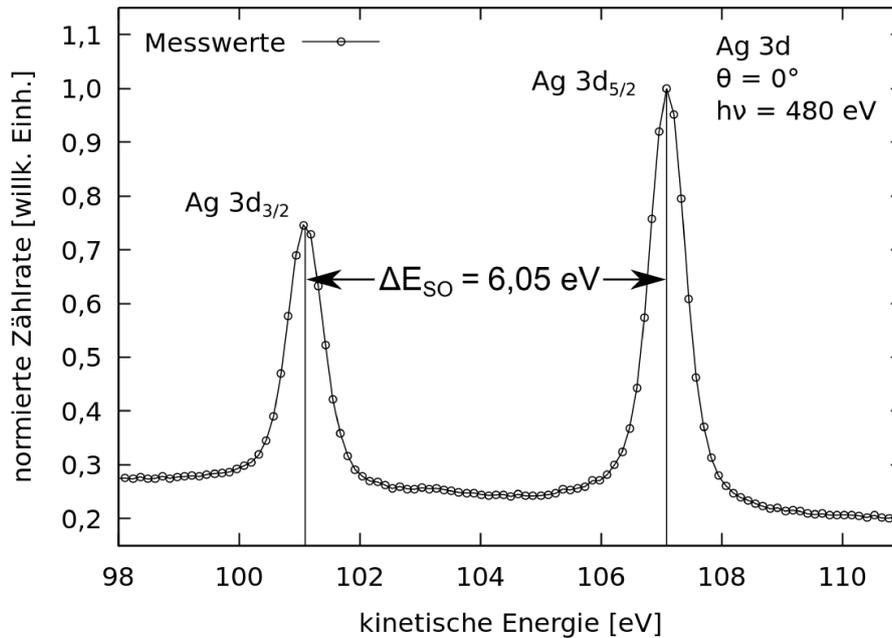


Abbildung 2.9: Spin-Bahn-Aufspaltung eines Ag 3d Signals in das Ag $3d_{5/2}$ und das Ag $3d_{3/2}$ Signal. Die Verschiebung der Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt $\Delta E_{SO} = 6,05 \text{ eV}$.

2.3 Photoelektronenbeugung

Bei der Photoelektronenbeugung (engl.: X-ray Photoelectron diffraction, kurz: XPD) handelt es sich um eine auf der Photoelektronenspektroskopie basierende Methode, mit der Ober- und Grenzflächen hinsichtlich ihrer Struktur untersucht werden können. Erstmals 1970 wurde über das Phänomen einer starken Winkelabhängigkeit ausgelöster Rumpfniveau-Elektronen berichtet [102], was durch die Streuung der ausgelösten Photoelektronen auf ihrem Weg durch Festkörper erklärt werden kann. Das aus der Überlagerung der einzelnen gestreuten und ungestreuten Elektronenwellen resultierende Beugungsmuster beinhaltet alle strukturellen Informationen der lokalen Emitterumgebung [53, 103]. Schematisch ist der grundlegende Prozess in Abbildung 2.10 a) dargestellt.

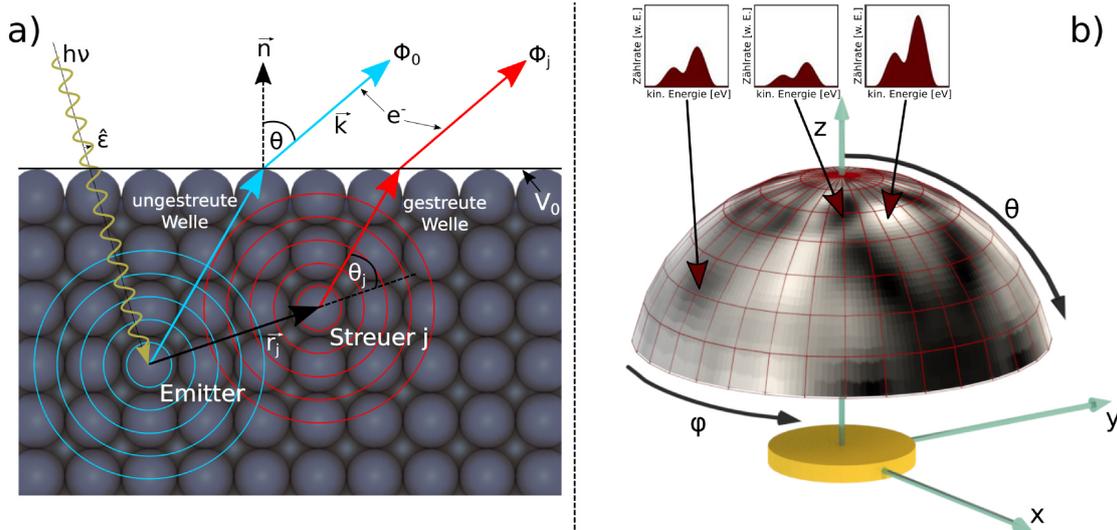


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Prozesses der Photoelektronenbeugung (a) und Darstellung der Erzeugung eines Beugungsmusters aus den gemessenen XPS-Daten (b). Die gemessenen Intensitäten $I(\Theta, \Phi)$ werden als Grauwerte codiert und den Pixeln einer Halbkugel oberhalb der Oberfläche zugewiesen.

Ein aus einem Rumpfniveau ausgelöstes Photoelektron propagiert als sphärische Welle durch den Festkörper. In Folge der Streuprozesse nimmt die Intensität der Elektronenwelle proportional zu der inversen Distanz vom emittierenden Atom um den Betrag $\Psi_0(\vec{r}) \propto \frac{e^{ik|\vec{r}|}}{|\vec{r}|}$ ab. Aus dieser $\frac{1}{|\vec{r}|}$ -Abhängigkeit resultiert eine starke Sensitivität der XPD bezüglich der kurzreichweitigen Ordnung bei gleichzeitig fehlender Sensitivität bezüglich der langreichweitigen Ordnung einer Struktur [53, 103]. Die ausgelösten Primärwellen werden an benachbarten Atomen gestreut und erzeugen dort Sekundärwellen, welche die Kohärenzbedingung über eine feste Phasenbeziehung und eine feste Amplitude zu der Primärwelle erfüllen. Daraus wird ersichtlich, dass nur die elastisch gestreuten Elektronenwellen zur Interferenz beitragen können.

Die konstruktive und destruktive Interferenz aller beteiligten Elektronenwellen resultiert in einem Interferenzmuster. Bei der Detektion der Intensität der Interferenzmuster-Wellenfunktion $I(\vec{k})$ in Abhängigkeit vom Wellenvektor \vec{k} wird jedoch nur das Betragsquadrat der Wellenfunktion $I(\vec{k}) = |\Psi_0(\vec{k}) + \sum_m \Psi_m(\vec{k})|^2$ aufgenommen, wobei Ψ_0 der Primärelektronenwelle und die Ψ_m der m -ten Sekundärelektronenwelle entsprechen. Daraus wird ersichtlich, dass die Phaseninformation der Wellenfunktion beim Messprozess verloren geht, was eine große Auswirkung auf die im späteren Abschnitt beschriebene Analyse der Beugungsmuster hat.

Da der Wellenvektor \vec{k} der Elektronenwellen von der kinetischen Energie und der Ausbreitungsrichtung abhängen [53, 104], kann die Modulation der gemessenen Intensität auf zwei Arten erzeugt werden. Zum einen kann die anregende Photonenenergie $h\nu$ bei festem Detektionswinkel variiert werden, was in einer Änderung der kinetischen Energie der Photoelektronen resultiert. Zum anderen kann bei fester Anregungsenergie der Detektionswinkel variiert werden.

Neben den einfach gestreuten Photoelektronen muss bei der Analyse der Beugungsmuster auch deren Mehrfachstreuung berücksichtigt werden. Die theoretische Beschreibung der Photoelektronenbeugung kann jedoch vereinfacht am Beispiel der Einfachstreuung erklärt werden. An dieser Stelle soll nicht näher auf alle einzelnen Bestandteile der mathematischen Formulierung für die Beschreibung der gemessenen Intensität der Wellenfunktionen $I(\vec{k})$ eingegangen werden. Eine exakte Beschreibung aller Proportionalitäten findet sich in der Literatur [47, 103]. Lediglich die Beschreibung des komplexen Streufaktors ist für die weiteren Erläuterungen im Rahmen dieser Arbeit notwendig. Dieser besteht aus einer Amplitude $f_m(\Theta_m, k)$ und einer Phasenverschiebung $\Phi(\Theta_m, k)$, ist elementspezifisch und hängt stark vom Streuwinkel sowie von der kinetischen Energie der Photoelektronen ab [53, 105, 106]. Der komplexe Streufaktor spielt eine wichtige Rolle bei der Auswahl der Simulationpakete, mit denen die XPD-Muster in dieser Arbeit simuliert werden, was in Abschnitt 2.3.2 näher erläutert wird.

Neben der Beugung im Festkörper erfahren die Photoelektronen eine zusätzliche Streuung beim Übergang zwischen Festkörper und Vakuum durch das innere Potential des Festkörpers V_0 . Diese Streuung kann durch $\frac{\sin(\Theta_{\text{FK}})}{\sin(\Theta_{\text{Vak}})} = \sqrt{\frac{E_{\text{kin}} + V_0}{E_{\text{kin}}}}$ beschrieben werden [107, 108]. Dabei entsprechen Θ_{FK} dem Polarwinkel innerhalb des Festkörpers und Θ_{Vak} dem Polarwinkel nach dem Austritt der Elektronen ins Vakuum.

Aufgrund der Tatsache, dass die Photoelektronenbeugung auf der Photoelektronenspektroskopie basiert, ist sie sowohl auf unterschiedliche chemische Elemente als Emitter innerhalb der Probe als auch auf chemisch unterschiedlich gebundene Emitter des selben Elements sensitiv. Daher ist XPD eine exzellente Methode um die lokale Emitterumgebung von Oberflächen sowie die von Grenzflächen chemisch sensitiv zu untersuchen.

2.3.1 XPD-Datenbearbeitung

In der vorliegenden Arbeit wird die Intensitätsmodulation durch Variation des Detektionswinkels bei konstanter Anregungsenergie untersucht. Für die Aufnahme

eines Photoelektronenbeugungsmusters wird dabei für jeden Punkt in der Hemisphäre oberhalb der Probe die Intensität der austretenden Photoelektronen bei Variation des Polarwinkels Θ und des Azimutwinkels Φ gemessen. Die Intensität jedes Messpunktes der Hemisphäre entspricht dabei der Fläche unter einem vollständigen Photoelektronenspektrum, was in Abbildung 2.10 b) dargestellt ist.

In dieser Arbeit wird der Bereich von $24^\circ \leq \Theta \leq 70^\circ$ für die Polarwinkel und $0^\circ \leq \phi < 360^\circ$ für die Azimutwinkel gemessen, wobei Θ den Winkel zwischen Oberflächennormalen und Spektrometereingang definiert und ϕ die Drehung der Probe um ihre Oberflächennormale beschreibt. Die Schrittweiten betragen $\Delta\Theta = 2^\circ$ und $\Delta\phi = 1,8^\circ$, wodurch das gemessene XPD-Muster aus 4800 einzelnen Photoelektronenspektren besteht.

Um aus den einzelnen Photoelektronenspektren ein vollständiges Beugungsmuster zu erhalten, werden mehrere Bearbeitungsschritte durchgeführt, welche in Abbildung 2.11 anhand eines Au 4f Beugungsmusters einer (2×1) -rekonstruierten Au(110) Oberfläche, aufgenommen bei einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 92,9 \text{ eV}$, dargestellt sind.

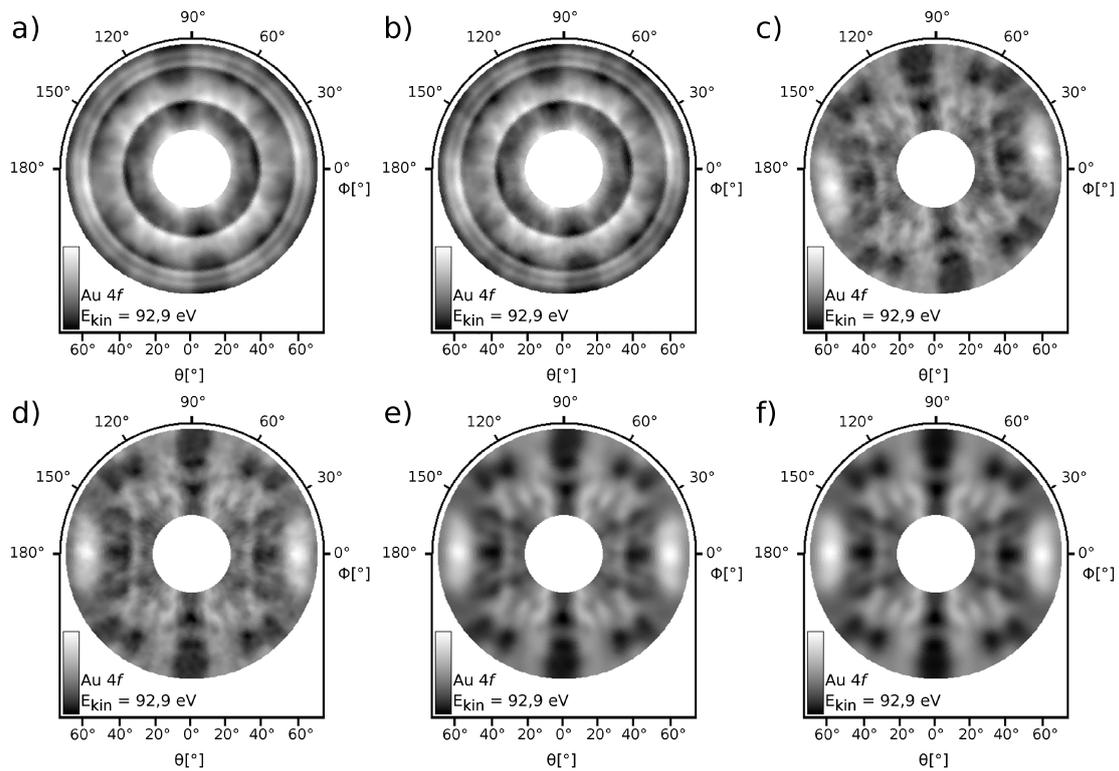


Abbildung 2.11: Bearbeitungsschritte eines gemessenen Photoelektronenbeugungsmusters: a) Rohdaten, b) Untergrundentfernung, c) Anwendung der Anisotropiefunktion, d) Winkelkorrektur, e) Anwendung eines Gauß'schen Weichzeichners und f) Symmetrisierung.

Von den in Abbildung 2.11 a) gezeigten Rohdaten wird im ersten Schritt der in Abschnitt 2.2.4 beschriebene Signaluntergrund jedes einzelnen XPS-Spektrums subtrahiert, was in Abbildung 2.11 b) gezeigt ist. Anschließend wird, wie in Abbildung 2.11 c) dargestellt, die sogenannte Anisotropiefunktion $\chi(\Theta, \phi)$ zur Normierung der Messdaten angewandt:

$$\chi(\Theta, \phi) = \frac{I(\Theta, \phi) - \overline{I(\Theta)}}{\overline{I(\Theta)}}. \quad (2.13)$$

Dabei beschreiben $I(\Theta, \phi)$ die gemessene Intensität an der Stelle (Θ, ϕ) und $\overline{I(\Theta)}$ den Mittelwert aller gemessenen Intensitäten eines Polarwinkels Θ . Abschließend wird eine Winkelkorrektur, eine Entfernung kleinerer statistischer Messunsicherheiten mithilfe eines Gauß'schen Filters sowie eine Symmetrisierung des gemessenen Musters zur weiteren Reduktion von Messartefakten durchgeführt. Dies ist in den Abbildungen 2.11 d), e) und f) dargestellt. Die Entstehung von Messunsicherheiten ist die Folge von Schwankungen im Photonenfluss auf der Probe aufgrund von Strahllageverschiebungen während der Messung. Die abschließende Symmetrisierung des Beugungsmusters darf nur durchgeführt werden, wenn entsprechende Rotations- oder Spiegelsymmetrien im Muster erkennbar sind und diese mit den zu erwartenden Symmetrien der Probe übereinstimmen.

Neben der Strukturbestimmung anhand des gesamten Beugungsmusters kann auch die in den einzelnen Photoelektronenspektren enthaltenen Informationen über Bindungen der Emittieratome durch die in Abschnitt 2.2.6 beschriebene chemische Verschiebung ausgenutzt werden. Es ist daher durch Anpassung jedes einzelnen XPS-Spektrums innerhalb eines Beugungsmusters möglich, das gesamte Beugungsmuster in je ein Muster für jede chemisch verschobene Komponente zu separieren [47, 109–111]. Die Halbwertsbreite und die energetische Position der jeweiligen Komponenten ändern sich bei Variation des Polar- sowie Azimutwinkels nicht. Lediglich die Amplitude der chemisch verschobenen Komponenten variiert, weshalb die Amplitude als Anpassungsparameter einer Python-Routine übergeben wird. Diese separiert automatisch jedes der 4800 XPS-Spektren in seine Komponenten, woraus wiederum für jede Komponente ein XPD-Muster entsteht.

2.3.2 Simulation von Photoelektronenbeugungsmustern

Durch den bereits erwähnten Verlust der Phaseninformation während des Messprozesses kann nicht direkt von dem gemessenen Beugungsmuster auf die zu-

grundliegende Struktur geschlossen werden. Für die Bestimmung der korrekten Atompositionen muss daher eine dreistufige Analyseprozedur durchgeführt werden, bei der das gemessene Muster mit simulierten Mustern verglichen wird.

Im ersten Schritt der Analyse muss ein Strukturmodell als Startstruktur erstellt werden, in dem die Atomposition jedes einzelnen Atoms innerhalb der Einheitszelle genau definiert und die Längen und Richtungen der Gittervektoren bestimmt werden. Anschließend folgt die Simulation des Beugungsmusters zu diesem Strukturmodell sowie eine abschließende Bewertung über den Vergleich des gemessenen mit dem simulierten Muster. Falls beide Muster nicht übereinstimmen, muss das Strukturmodell hinsichtlich der Atompositionen angepasst oder komplett neu variiert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass fundamentale Charakteristiken der Struktur wie Symmetrieeigenschaften oder die Größe der Einheitszelle beibehalten werden.

Für die Simulation von Beugungsmustern wird in dieser Arbeit auf die beiden unterschiedlichen Simulationspakete EDAC (engl.: Electron Diffraction in Atomic Clusters) [108] und MSPHD (engl.: Full Multiple Scattering Code for Low Energy Photoelectron Diffraction) [109] zurückgegriffen. Beiden Simulationspaketen liegt der Prozess der Photoelektronenbeugung zugrunde, welcher in drei Unterprozesse zerlegt wird: 1) Erzeugung des Photoelektrons, 2) Propagation des Photoelektrons durch den Kristall unter Berücksichtigung elastischer und inelastischer Stoßprozesse und 3) Übergang des Photoelektrons aus dem Festkörper ins Vakuum. Aus allen drei Prozessen zusammen ergibt sich ein differentieller Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{dk}$, welcher sich aus der mehrfach gestreuten Endzustandswellenfunktion in der Drehimpuls-Darstellung für ein emittierendes Atom in einem stückweisen Potential ergibt. Eine genaue Beschreibung des differentiellen Wirkungsquerschnitts $\frac{d\sigma}{dk}$ findet sich in der Literatur [112].

Im Rahmen dieser Arbeit soll vor allem auf einen entscheidenden Teil des differentiellen Wirkungsquerschnitts, den sogenannten Streupfadoperator S , näher eingegangen werden. Dieser beschreibt alle Streuprozesse der sich ausbreitenden Elektronenwelle sowie die Wellen-Propagation durch den Festkörper.

Beide erwähnten Simulationspakete basieren auf dem gleichen Ansatz der Mehrfachstreuung, dem Ansatz der Green-Funktion zur Beschreibung der Ausbreitung der Elektronenwelle zwischen den Streuprozessen sowie der Annahme eines Atomclusters ohne Forderung einer langreichweitigen Ordnung für die zu simulierende Struktur. Letzteres kann durch den geringen IMFP und den daraus resultierenden Beitrag der unmittelbaren Emitterumgebung zu elastischen Streuprozessen erklärt werden [113]. Die Größe dieses Bereichs, innerhalb dessen elastisch gestreut wird,

definiert sich über den Streuradius r_{Str} , welcher typischerweise dem 1,5 – 2-fachen der mittleren freien Weglänge entspricht [108, 109].

Neben den Gemeinsamkeiten beider Simulationspakete liegt jedoch der eindeutige Unterschied in der Formulierung des erwähnten Streupfadoperators S . Dieser wird beim EDAC-Paket durch einen iterativen Prozess über die Summation aller möglichen einzelnen Streupfade bestimmt, basierend auf der Annahme des Festkörperpotentials als „Muffin-Tin“-Potential [114]. Die einzelnen Streupfade resultieren jeweils aus einer Reihenentwicklung mit Cluster-Matrix-Elementen, welche den Streuprozess an der Stelle eines Atoms in der „Muffin-Tin“-Sphäre beschreiben und aus Green-Operatoren, welche wiederum die Ausbreitung der gestreuten Photoelektronenwelle beschreiben.

Im Gegensatz zu dieser Reihenentwicklung verwendet das MSPHD-Simulationspaket eine exakte Darstellung des Streupfadoperators S in jeder Ordnung bis zur maximal berücksichtigten Drehimpulsquantenzahl l_{max} . Dies geschieht durch eine Summation aller einzeln berechneten Streupfade ausgehend vom emittierenden Atom hin zu allen Atomen im Atomcluster, bevor das Photoelektron aus dem Festkörper austritt [115]. Dabei wird die Abschwächung der Photoelektronenwelle durch einen komplexen Term nach Art eines Hedin-Lundqvist-Typs realisiert [116].

Ein weiterer Unterschied ist die Berücksichtigung des inneren Potentials V_0 beim Übertritt der Elektronen vom Festkörper ins Vakuum. Bei EDAC wird die Streuung am inneren Potential V_0 durch den im vorherigen Abschnitt genannten Formalismus berücksichtigt, während MSPHD lediglich die Beugung für die im Festkörper enthaltenen Polarwinkel ohne Beugung am inneren Potential V_0 berechnet [109].

Die aus der Berechnung der Streupfadoperatoren resultierenden Rechenzeiten sind abhängig von der Anzahl der Atome im Atomcluster N und ungefähr proportional zu $N^2(l_{\text{max}} + 1)^3$ (EDAC) beziehungsweise $N^3(l_{\text{max}} + 1)^6$ (MSPHD). Aus dem Vergleich wird ersichtlich, dass große Drehimpulsquantenzahlen sowie sehr große Atomcluster nicht von Vorteil für die Rechendauer von MSPHD im Vergleich zu EDAC sind.

Ein weiterer, für diese Arbeit entscheidender Unterschied beider Simulationspakete ist die Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen. Bei EDAC geschieht diese anhand der in Gleichung 2.3 beschriebenen TPP - $2M$ -Formel, welche für Energien im Bereich zwischen 50 eV und 10.000 eV definiert ist [117]. Daraus wird ersichtlich, dass sich das EDAC-Simulationspaket lediglich für Simulationen der Photoelektronenbeugung für kinetische Energien oberhalb von 50 eV eignet, da Energien < 50 eV zwar mithilfe der Gleichung 2.3 errechnet werden können, diese jedoch ungenau sind und nicht an reale Messwerte angepasst

wurden. Im Gegensatz dazu verwendet das MSPHD-Simulationspaket die ebenfalls erwähnte empirische Funktion für die Bestimmung der IMFP.

Diese ist zwar nicht exakt und elementunabhängig, jedoch auch für kinetische Energien < 50 eV gültig.

Unter anderem deshalb ist MSPHD speziell für niederenergetische Elektronenbeugung im Bereich von $E_{\text{kin}} \leq 100$ eV ausgelegt und hat sich für die Simulation von Beugungsmustern Silizium-basierter Systeme bei niedrigen kinetischen Energien trotz der beschriebenen Nachteile gegenüber dem EDAC-Simulationsalgorithmus als brauchbar erwiesen [47, 61, 109, 118]. Für die Simulationen der Beugungsmuster bei höheren kinetischen Energien in dieser Arbeit wird das EDAC-Simulationspaket verwendet.

2.3.3 Der genetische Algorithmus zur R-Faktor-Minimierung

Für den abschließenden qualitativen Vergleich der simulierten mit den gemessenen Beugungsmustern wird der sogenannte R-Faktor (engl.: Reliability-factor) angewandt [119, 120]:

$$R = \sum_{\Theta} \sum_{\Phi} \frac{(\chi(\Theta, \Phi)_{\text{sim}} - \chi(\Theta, \Phi)_{\text{exp}})^2}{\chi^2(\Theta, \Phi)_{\text{sim}} + \chi^2(\Theta, \Phi)_{\text{exp}}}. \quad (2.14)$$

Darin entsprechen $\chi(\Theta, \Phi)_{\text{exp}}$ und $\chi(\Theta, \Phi)_{\text{sim}}$ den jeweiligen Anisotropiefunktionen, errechnet aus Gleichung 2.13, für das gemessene und das simulierte Muster. Der R-Faktor kann Werte von $R = 0$ bis $R = 2$ annehmen, dabei entsprechen ein R-Faktor von $R = 0$ der perfekten Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Muster, ein R-Faktor von $R \approx 1$ keiner Korrelation und ein R-Faktor von $R = 2$ der vollständigen Anti-Korrelation beider Muster. Dies ist beispielhaft in Abbildung 2.12 dargestellt.

Für die Anwendung des R-Faktors bei der Photoelektronenbeugung bedeutet ein R-Faktor von $R \lesssim 0,1$ eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem simulierten Muster. Sollte der R-Faktor deutlich größer sein als $R = 0,1$ muss das Strukturmodell durch kleinere Modifikationen verändert werden oder es muss ein vollständig neues Strukturmodell erarbeitet werden. Dabei entsprechen die Modifikationen Übergängen von der Ausgangsposition \vec{r} eines

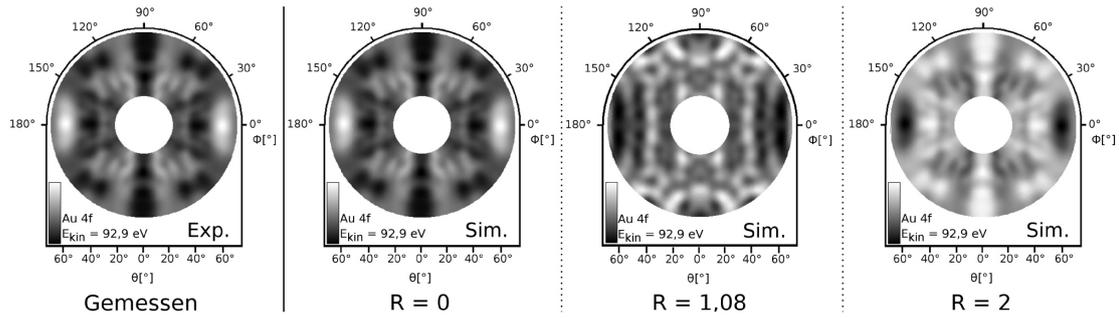


Abbildung 2.12: Bedeutung des R-Faktors für die qualitative Bewertung von Photoelektronenbeugungsmustern. $R = 0$: perfekte Übereinstimmung; $R \approx 1$: keine Korrelation; $R = 2$: totale Anti-Korrelation.

in der Struktur enthaltenen Atoms zur modifizierten Position $r^{\vec{r}}$, welche durch affine Transformationen in Form von Translationen, Rotationen und Skalierungen beschrieben werden [121]. Der Bereich, in dem die Struktur transformiert werden kann, wird vorgegeben und durch eine Gleitkommazahl $0 \leq \alpha_i \leq 1$ parametrisiert. Die Variationen in diesem Bereich resultieren in einer großen Anzahl möglicher Strukturen, was zur Folge hat, dass ein systematisches Austesten aller modifizierten Strukturen nicht praktikabel ist.

Stattdessen wird der sogenannte genetische Algorithmus angewandt [122], welcher sich für die Strukturbestimmung als sehr zuverlässige Methode herausgestellt hat [47, 61, 123–125]. Bei dem genetischen Algorithmus wird jeder Struktur ein sogenanntes Gen zugewiesen, welches eine Liste an α_i -Parametern enthält. Die nächste Generation zu simulierender Strukturen wird dann durch Auswahl, Mutation und Kombination bestimmter Strukturen der vorherigen Generation erzeugt. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus des genetischen Algorithmus sowie der dabei verwendeten Auswahlregeln für Mutation und Kombination mit dem Ziel der R-Faktor-Minimierung findet sich in der Literatur [121] und ist schematisch in Abbildung 2.13 dargestellt.

Es hat sich gezeigt, dass die Anwendung eines genetischen Algorithmus bei dieser Art von Prozessoptimierung aufgrund der Vermeidung lokaler Minima deutlich vielversprechender ist als die Anwendung anderer Algorithmen [122]. Nichtsdestotrotz bleibt es eine zeitaufwändige und rechenaufwendige Methode, was durch Rechenzeiten für die Strukturfindung von mehreren Tagen bei üblicherweise 100 getesteten Generationen deutlich wird.

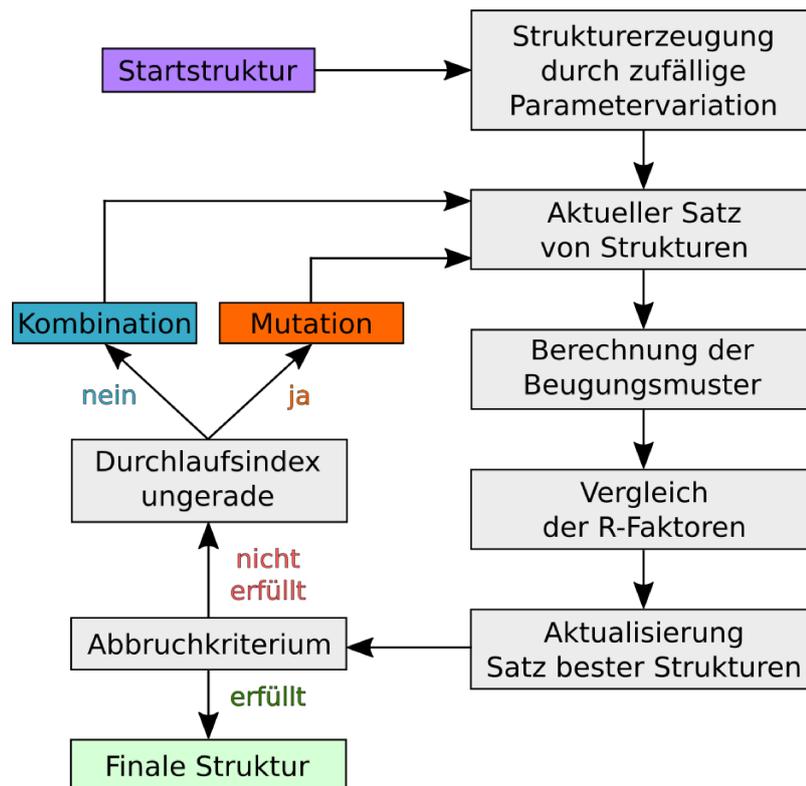


Abbildung 2.13: Schematischer Ablauf der Anwendung des genetischen Algorithmus zur Strukturbestimmung mittels Photoelektronenbeugung und R-Faktor-Minimierung.

3 Experimenteller Aufbau

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente sowie Präparationsschritte der Probe wurden *in situ* in einer Ultrahochvakuum-Kammer an der Strahllinie 11 der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA, TU Dortmund durchgeführt. Im Folgenden soll kurz auf Aufbau des Experiments sowie auf die einzelnen für die Präparation und Untersuchung des Probensystems benötigten Instrumente näher eingegangen werden.

3.1 Ultrahochvakuumkammer

Da es sich bei der Photoelektronenspektroskopie und der Photoelektronenbeugung um sehr oberflächensensitive Messmethoden handelt, wird eine saubere, kontaminationsfreie Oberfläche während des Messprozesses benötigt. Um dies zu gewährleisten, sind durchgehende Ultrahochvakuum-Bedingungen (kurz: UHV) in einer Vakuum-Kammer erforderlich, deren Aufbau schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Der Basisdruck in der hier verwendeten Ultrahochvakuum-Kammer

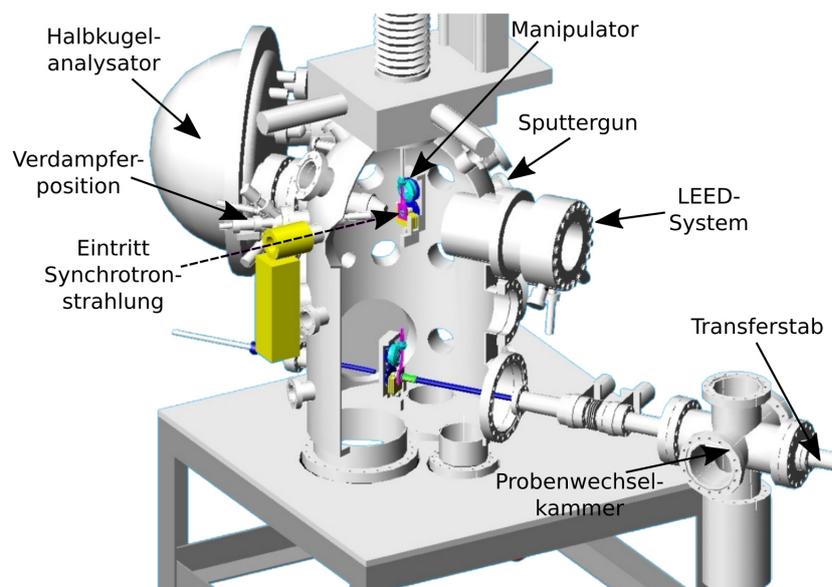


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Ultrahochvakuum-Kammer mit den Komponenten beschriftet, welche für die Präparation und Messung benötigt werden.

liegt in einem Bereich kleiner $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Dieser geringe Druck reduziert die Absorption von Restgasteilchen aus dem Vakuum auf der Probenoberfläche, welche durch den Haftkoeffizienten S beschrieben wird [126]. Während bei Umgebungsdruck und einem hypothetischen Haftkoeffizienten $S = 1$ eine sauber präparierte Oberfläche innerhalb von 10^{-5} s mit einer Monolage von Restgasatomen bedeckt sein wird [99, 127], verlängert sich diese Zeit auf bis zu 10^5 s bei einem Basisdruck von etwa $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Somit ermöglicht eine Reduzierung des Umgebungsdrucks in der Messkammer in den Bereich des Ultrahochvakuums selbst zeitaufwändige Experimente über mehrere Tage durchzuführen, ohne störende Einflüsse durch Kontamination der präparierten Oberfläche zu erhalten.

Die UHV-Bedingungen werden erreicht, indem die Kammer mithilfe von Turbomolekularpumpen und Scroll-Pumpen als deren Vorvakuumpumpen evakuiert, anschließend auf eine Temperatur von 150°C aufgeheizt und für eine längere Zeit auf dieser Temperatur gehalten wird. Dieser Prozess des Ausheizens erhöht die Mobilität der Restgasteilchen im Vakuum und ermöglicht außerdem die Desorption von an den Kammerwänden adsorbierten Restgasteilchen ins Vakuum, welche anschließend über die Vakuumpumpen abgepumpt werden. Nach Abkühlen der UHV-Kammer wird ein Basisdruck kleiner als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar durch die zusätzliche Verwendung einer Titansublimationspumpe sowie einer Ionen-Getter-Pumpe erreicht. Auf eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise aller hier genannten Vakuumpumpen wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet und auf weiterführende Literatur verwiesen [127]. Eine weitere Vakuumkammer, als Probenwechselkammer in Abbildung 3.1 gekennzeichnet, ist durch ein Handventil von der Hauptkammer getrennt. Eine unabhängige Evakuierung dieser Kammer ermöglicht einen Probenwechsel unter UHV-Bedingungen.

Der in Abschnitt 3.2 beschriebene Probenhalter kann mittels eines Transferstabes zwischen der Probenwechselkammer und der Hauptkammer transferiert werden. In der Hauptkammer kann dieser über einen 5-Achsen-Manipulator entlang der drei aufeinander senkrecht stehenden Raumrichtungen x , y und z bewegt werden. Die beiden weiteren Bewegungsfreiheitsgrade sind die azimutale Rotation ϕ der Probe um ihre Oberflächennormale sowie die polare Rotation der Probe θ um die Manipulatorachse (z -Achse). Die Verwendung des Manipulators ermöglicht somit die Bewegung der Probe relativ zum fest verbauten Spektrometer. Dadurch kann jeder Punkt der Hemisphäre oberhalb der Probenoberfläche analysiert werden, was für die in Abschnitt 2.3 beschriebene Photoelektronenbeugung notwendig ist.

3.2 Probenhalter

Der Probenhalter für die Präparation und Messungen von Metallsubstraten ist rotationssymmetrisch aufgebaut und in Abbildung 3.2 abgebildet.

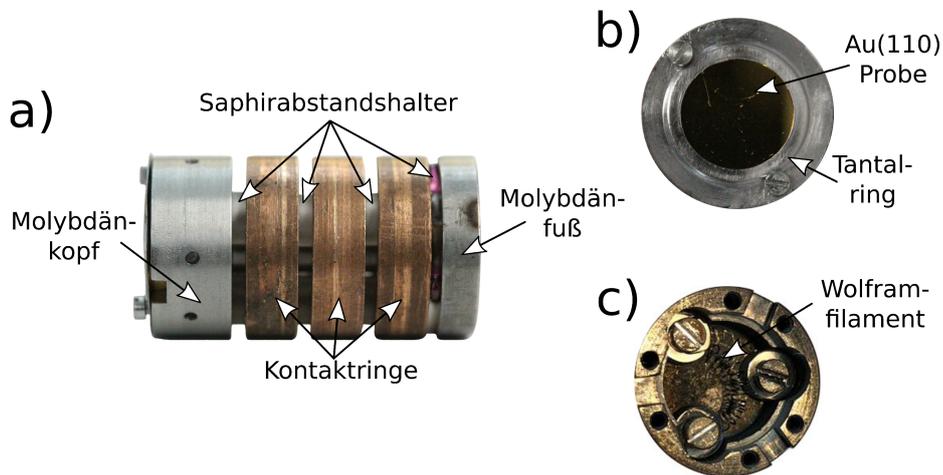


Abbildung 3.2: Abbildung des verwendeten Metallprobenhalters. a): Seitliche Ansicht; b): Aufsicht mit eingebauter Au(110) Probe; c): Aufsicht ohne Probe.

Probenhalterkopf und -fuß sind aus Molybdän gefertigt, einem hochschmelzenden und gegenüber den meisten anderen Materialien inerten Metall, um keinerlei Einfluss des Probenhalters auf die zu untersuchende Probe zu erhalten. Über den Probenhalterfuß wird der Probenhalter mit dem Manipulator verbunden. Im Kopf des Probenhalters ist eine zylindrische Vertiefung eingelassen, welche als Probenaufnahme für zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 2 mm dient. Gehalten wird die Probe durch einen dünnen Tantalring, welcher in Abbildung 3.2 b) zu sehen ist. Somit ist die Probe über den Probenhalterkopf und -fuß elektrisch mit dem Manipulator und damit mit der UHV-Kammer verbunden. Darüber ist die Probe geerdet, was für Messmethoden wie die Photoelektronenspektroskopie und die niederenergetische Elektronenbeugung durch mögliche Aufladungseffekte bei fehlender Erdung wichtig ist.

Neben der Erdung des gesamten Probenhalters geschieht die elektrische Kontaktierung der drei Schrauben im Probenhalterkopf, abgebildet in Abbildung 3.2 c), über drei elektrisch voneinander isolierte Kontaktringe.

In dieser Arbeit werden, wie in Abbildung 3.2 c) zu sehen, zwei der drei Kontaktringe mittels eines 0,125 mm dicken Wolfram-Filaments kontaktiert. Ein durch das Filament fließender Strom heizt es resistiv auf und die emittierte Wärmestrahlung

kann die Probe auf Temperaturen bis 700 °C heizen. Eine dritte Kontaktierungsmöglichkeit wurde in dieser Arbeit nicht benötigt, weshalb der dritte Kontakt geerdet wurde.

3.3 Spektrometer

Für die Elektronendetektion in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie wird ein hemisphärischer Analysator des Typs CLAM 4 des Herstellers VG als Spektrometer verwendet. Dabei handelt es sich um einen aus zwei Halbkugelschalen aufgebauten Analysator mit einem 9-Kanal Elektronenvervielfacher für die Signalverstärkung. Eine schematische Darstellung des Analysators ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

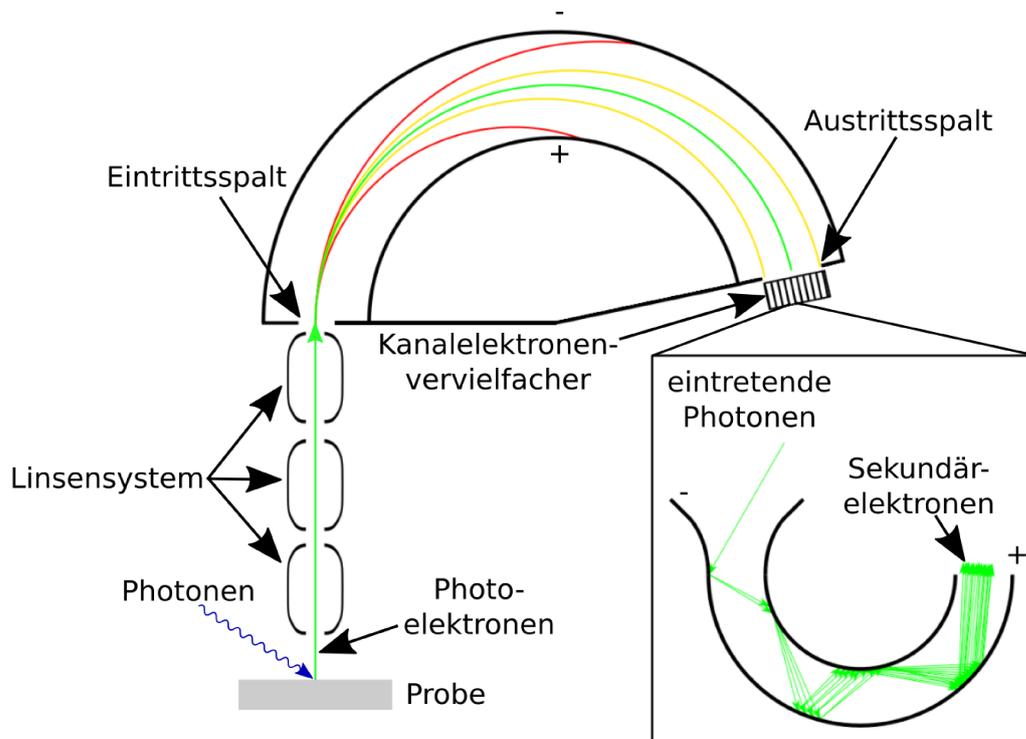


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des verwendeten Halbkugelanalysators für die Detektion der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie. Vergrößert dargestellt ist ein Kanalelektronenvervielfacher, welcher einzelne eintretende Elektronen zu einem zählbaren Signal lawinenartig verstärkt. Abbildung nach [128].

Die aus der Probe austretenden Elektronen werden durch ein elektrostatisches Linsensystem auf den Eintrittsspalt des Halbkugelanalysators fokussiert. Gleichzeitig bremst ein elektrisches Gegenfeld mit der Spannung U_G die eintretenden Elektro-

nen ab, wodurch lediglich Elektronen mit einer größeren kinetischen Energie E_{kin} als die des angelegten Gegenfeldes in den Halbkugelanalysator eintreten können. Anschließend durchlaufen die Elektronen die beiden zwei konzentrisch zusammengesetzten Halbkugelschalen des Analysators, an denen eine negative beziehungsweise positive Spannung an der äußeren beziehungsweise inneren Halbkugel anliegt. Lediglich Elektronen mit einer definierten Passenergie E_{Pass} durchlaufen das Spektrometer auf der Sollbahn. Wie in Abbildung 3.3 zu sehen ist, werden Elektronen mit einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} \neq E_{\text{Pass}}$ von der Sollbahn an die äußere beziehungsweise innere Halbkugel gelenkt.

Durch Variation der Gegenfeldspannung U_G vor dem Eintrittsspalt und der elektrischen Feldstärke zwischen den Halbkugeln ist es somit möglich, eine Energieselektion der detektierten Elektronen vorzunehmen und gleichzeitig die kinetische Energie der Elektronen, welche die Halbkugel durchlaufen können, durchzustimmen. Dies ermöglicht die Zählung der eintretenden Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie.

Nach Durchlaufen des Halbkugelanalysators treffen die Elektronen auf die sich am Ende der Halbkugeln befindenden neun Kanalelektronenvervielfacher, deren Funktion in der Detailansicht in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Diese dienen zur Vervielfachung der auftreffenden Elektronen, da eine Detektion einzelner Elektronen für die dahinter befindliche Zählleinheit messtechnisch nicht realisierbar ist. Die Innenwände jedes einzelnen Kanalelektronenvervielfachers sind mit einer dünnen Schicht eines hochohmigen Materials bedeckt. Durch Anlegen einer hohen Potentialdifferenz von $U \geq 2,3\text{kV}$ werden die Elektronen auf die Wände des Kanalelektronenvervielfachers beschleunigt und lösen dort durch Stöße Sekundärelektronen aus.

Dieser Vorgang geschieht mehrfach auf dem Weg durch den Kanalelektronenvervielfacher. Dadurch vergrößert sich die Zahl der ausgelösten Elektronen lawinenartig um mehrere Größenordnungen, wodurch gleichzeitig das mit der Anzahl der Elektronen linear korrelierte Messsignal verstärkt wird.

Um die Energieauflösung des Spektrometers weiter verbessern zu können, befindet sich eine zusätzliche Blende vor den Kanalelektronenvervielfachern. Diese ist in Abbildung 3.3 als Austrittsspalt gekennzeichnet und hat die Funktion einer Apertur. Somit ist es möglich, die Energiebreite der in die Kanalelektronenvervielfacher eintreffenden Elektronen zusätzlich zu reduzieren, was jedoch die Zählrate senkt und somit zu deutlich längeren Aufnahmezeiten für die Photoelektronenspektren führt.

3.4 LEED-System

Neben dem Spektrometer für die Analyse der Photoelektronen steht ein LEED-System (engl.: Low-Energy Electron Diffraction) für die Untersuchung von Probenoberflächen zur Verfügung. Diese Untersuchungsmethode beruht auf der 1927/1928 erstmals beschriebenen Beugung niederenergetischer Elektronen an dem Kristallgitter [129, 130].

Die von der Oberfläche zurückgestreuten Elektronen interferieren und erzeugen dadurch ein Beugungsmuster. Daraus kann anschließend auf die langreichweitige Ordnung der Oberfläche zurückgeschlossen werden. Für die Beugung der Elektronen muss ihre De-Broglie-Wellenlänge λ [131] im Bereich der atomaren Abstände der zu untersuchenden Struktur liegen. Über den Zusammenhang $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ mit dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Elektronenmasse m und der Elektronenenergie E resultiert, dass Elektronenenergien für Beugung an Kristallgittern im Bereich um $E_{\text{kin}} = 100 \text{ eV}$ verwendet werden müssen. Die aus diesen niedrigen Elektronenenergien resultierende IMFP von wenigen Ångström beweist die Oberflächenempfindlichkeit dieser Untersuchungsmethode.

Der schematische Aufbau eines LEED-Systems ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

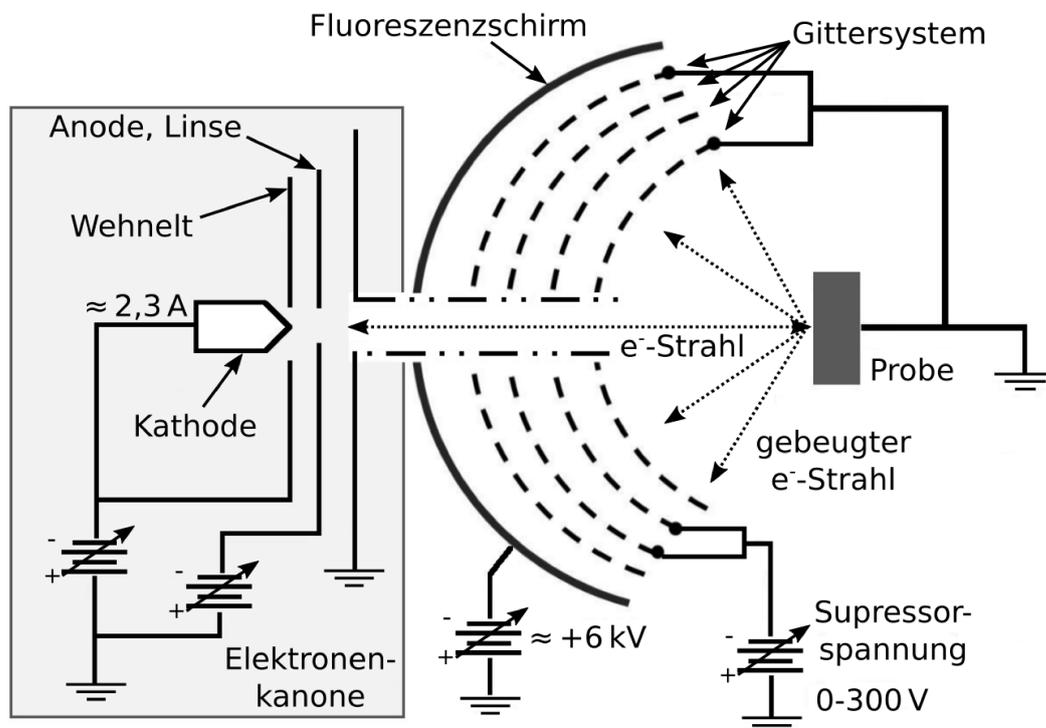


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten LEED-Systems. Abbildung nach [128].

Die wesentlichen Komponenten sind eine Elektronenkanone, ein Gittersystem für die Fokussierung, Selektion und Beschleunigung der zurückgestreuten Elektronen sowie ein Leuchtschirm. In der Elektronenkanone werden aus einem stromdurchflossenen Wolfram-Filament durch den glühelektrischen Effekt Elektronen ausgelöst. Aufgrund dieser thermischen Emission besitzen diese Elektronen eine niedrige Energiebreite von $\Delta E \leq 1 \text{ eV}$ [71]. Die Elektronen werden mit einem Wehnelt-Zylinder auf die Strahlachse fokussiert und der entstehende Elektronenstrahl wird anschließend durch eine Anode auf die gewünschte kinetische Energie E_{kin} beschleunigt. Mehrere elektrostatische Linsen dienen zur erneuten Fokussierung des Elektronenstrahls, bevor die Elektronen durch eine feldfreie Driftröhre auf die Probe geleitet werden. Typischerweise beträgt der Durchmesser des Elektronenstrahl auf der Probe 1 mm, welcher im Wesentlichen durch die endliche Größe des Filaments begrenzt wird [71].

Die mit dem Wellenvektor \vec{k}_0 auf der Probe auftreffenden Elektronen werden überwiegend durch zwei Mechanismen zurückgestreut. Ein Großteil der Elektronen wird inelastisch mit $|\vec{k}_0| \neq |\vec{k}_{\text{inel.}}|$ von der Oberfläche zurückgestreut. Dieser inelastische Anteil trägt nicht zur Interferenz der gestreuten Elektronen bei und wird im Weiteren vernachlässigt. Der restliche Anteil der Elektronen wird elastisch mit $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_{\text{el.}}|$ zurück gestreut, wobei die Laue-Bedingung in 3D erfüllt wird:

$$\vec{k}_0 - \vec{k}_{\text{el.}} = \vec{G}_{h,k,l}. \quad (3.1)$$

Hierin beschreibt $\vec{G}_{h,k,l}$ einen beliebigen reziproken Gittervektor der Oberfläche, ausgedrückt durch die Miller Indizes (h,k,l) [132]. Aufgrund der Brechung der Periodizität des Kristallgitters an der Oberfläche und da die elastisch gestreuten Elektronen durch ihre niedrige IMFP lediglich an den oberflächennahen Lagen der Probe gestreut werden, reduziert sich die Laue-Bedingung in 3D aus Gleichung 3.1 auf die Anteile der Wellenvektoren $\vec{k}_{0,\parallel}$ und $\vec{k}_{\text{el.,}\parallel}$ parallel zur Oberfläche:

$$\vec{k}_{0,\parallel} - \vec{k}_{\text{el.,}\parallel} = \vec{G}_{h,k}. \quad (3.2)$$

Eine anschauliche Beschreibung der Laue-Bedingung aus Gleichung 3.2 mithilfe der Ewald-Konstruktion findet sich in weiterführender Literatur [71, 133].

Aus Gleichung 3.2 wird ersichtlich, dass das entstehende Beugungsmuster die bereits erwähnte, langreichweitige Ordnung der Oberfläche abbildet. Die maximal

auflösbare Größe periodischer Strukturen wird dabei jedoch durch die Kohärenzlänge der elastisch gestreuten Elektronen, definiert über die Energiebreite der aus der Elektronenkanone thermisch emittierten Elektronen, auf ≈ 10 nm begrenzt. Die von der Probe elastisch zurückgestreuten Elektronen werden anschließend durch einen Gegenfeldanalysator, bestehend aus einem System aus vier Gittern, auf einem Leuchtschirm aus Phosphor abgebildet. Das erste Gitter ist dabei geerdet, damit sich die Elektronen feldfrei und geradlinig von der Probenoberfläche zum Gitter-System hin ausbreiten können. Inelastisch von der Probe zurückgestreute Elektronen können das an den nächsten beiden Gittern anliegende negative Potential nicht überwinden, wodurch nur elastisch gestreute Elektronen das vierte Gitter vor dem Leuchtschirm erreichen. Dieses ist ebenfalls geerdet, um einen Feldübertrag von dem bis zu 6 kV großen Potential des Leuchtschirms auf die Gitter zwei und drei zu verhindern. Zusätzlich ermöglicht das vierte Gitter durch seine Erdung die Durchführung der Auger-Elektronenspektroskopie, welche in Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht verwendet wurde.

Durch die anschließende Beschleunigung der Elektronen auf den Leuchtschirm wird dieser an der Stelle des Auftreffens zur Fluoreszenz angeregt und bildet das Beugungsmuster ab.

Für die Anwendung des LEED-Systems in der Oberflächenanalyse resultiert folglich, dass eine saubere, wohlgeordnete Oberfläche durch die Laue-Bedingung helle, scharf abgegrenzte Intensitätsmaxima auf dem Leuchtschirm erzeugt. Außerdem kann durch den Vergleich der Beugungsmuster eines Substrats und dem mit kristallinem Adsorbat bedeckten Substrat die relative Größe der Einheitszelle des Adsorbats sowie deren Orientierung im Bezug auf die des Substrats beschrieben werden [71, 134].

3.5 Sputtergun

Für die Untersuchung von Ober- und Grenzflächen ist es notwendig, neben UHV-Bedingungen auch Methoden zur Reinigung von Oberflächen zu verwenden. Eine gebräuchliche Methode hierfür ist das sogenannte Ionen-Ätzen (engl.: Sputtern). Bei diesem Prozess wird die Probenoberfläche mit Edelgas-Ionen aus einer Sputtergun beschossen, welche durch Stöße Atome aus der Oberfläche auslösen können. Für die Erzeugung dieser Ionen wird die Sputtergun mit Edelgasatomen, meist Argon oder Neon, bis zu einem Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar über ein Feindosiventil gefüllt und durch aus einem Glühfilament austretende Elektronen ionisiert.

Elektrostatische Linsen beschleunigen anschließend die Edelgasionen auf Energien zwischen 300 eV und 3000 eV bei gleichzeitiger Fokussierung, was in einem Ionenstrom von wenigen Mikroampere resultiert. Abhängig von der Energie der verwendeten Edelgasionen und dem Winkel zwischen Ionenstrahl und der Oberflächennormalen, unter dem sie auf die geerdete Probe auftreffen, werden die Edelgasionen entweder in die Oberfläche eingebracht oder sie lösen Atome von der Oberfläche aus. Für einen effektiven Impulsübertrag und somit für ein effektives Abtragen von Fremdatomen von der Oberfläche, werden die Edelgasionen unter einem Winkel zwischen 45° und 60° auf die Probe beschleunigt.

Nachteilig bei diesem Prozess ist jedoch, dass nicht nur Fremdatome von der Oberfläche entfernt werden, sondern zusätzlich auch Substratatome durch den Ionen-Beschuss von der Oberfläche abgetragen werden. Dies führt letztlich zu einer Aufrauung der gesamten Oberfläche. Somit muss der Kristall im Anschluss an das Sputtern ausgeheilt werden. Dies geschieht durch Erhitzen der Probe, wodurch sich die Diffusionsgeschwindigkeit der Kristallatome erhöht. Die durch das Sputtern entstandenen Fehlstellen an der Oberfläche können dadurch wieder besetzt werden. Jedoch erhöht sich gleichzeitig auch die Diffusionsgeschwindigkeit von im Festkörper gebundenen Fremdatomen, welche sich wiederum an der Oberfläche ablagern. Eine Wiederholung in Form mehrerer Sputter-Heiz-Zyklen ist daher für die Oberflächenpräparation notwendig [127].

3.6 Silizium-Verdampfer

Für das Aufbringen dünner Schichten auf Substraten im Vakuum wird die Methode der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapour deposition, kurz: PVD) angewandt. Dabei wird das aufzutragende Adsorbat auf seine Sublimationstemperatur erwärmt und der entstehende Materialdampf auf die Oberfläche geleitet. An der Substratoberfläche kondensiert der Dampf und es bilden sich Schichten aus dem verdampften Material aus.

Im Fall von Silizium wird für diesen Prozess ein Direktstrom-Verdampfer verwendet.

Dabei wird das Silizium in Form eines $7,8 \text{ mm} \times 7,8 \text{ mm}$ großen Plättchens mittels vier Tantal-Plättchen zwischen zwei Stäben befestigt und gleichzeitig kontaktiert. Da es sich bei Silizium um ein halbleitendes Material handelt, fließt bei Anlegen einer Spannung an das Plättchen nicht direkt ein Strom. Erst nach Erreichen einer Grenzspannung, der sogenannten Durchbruchspannung, beginnt der Stromfluss

über das Silizium-Plättchen. Infolge von Dissipation heizt sich das Plättchen durch den Fluss an Elektronen auf und das Material wird verdampft. Über die im Silizium-Plättchen deponierte Leistung kann die zu verdampfende Menge an Silizium geregelt werden. Um diese jedoch genau zu bestimmen, wird eine Quarzkristall-Mikrowaage verwendet, auf deren genaue Funktionsweise hier nicht eingegangen wird [135, 136].

3.7 Synchrotronstrahlungsquelle

Als Anregungsquelle für die in dieser Arbeit verwendete Photoelektronenspektroskopie und Photoelektronenbeugung wird Synchrotronstrahlung verwendet, welche von DELTA (Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage) erzeugt wird. DELTA ist ein Elektronenspeicherring in Dortmund, an dem an mehreren Strahllinien Experimente mit Synchrotronstrahlung durchgeführt werden können. Gegliedert ist DELTA in drei Abschnitte, deren schematischer Aufbau von DELTA in Abbildung 3.5 dargestellt ist.

Elektronen aus einer Elektronenkanone werden im Linearbeschleuniger (LINAC) und im Booster-Synchrotron (BoDo) auf bis zu 1,5 GeV beschleunigt. Anschließend werden sie in den Speicherring DELTA eingespeist, wo sie mehrere Stunden gespeichert werden und an mehreren Strahllinien Synchrotronstrahlung ausstrahlen. Gespeist werden die unterschiedlichen Strahllinien zum einen durch einfache Dipol-Ablenkmagneten und zum anderen durch Undulatoren.

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden an der in Abbildung 3.5 rot markierten Strahllinie 11 durchgeführt, welche durch den Undulator 55 gespeist wird.

An der Strahllinie 11 ist die Durchführung von Experimenten mit linear polarisiertem Synchrotronlicht mit Photonenergien in einem Bereich von $h\nu = 55$ eV bis zu $h\nu = 1500$ eV möglich [137]. Der Undulator 55 besteht aus einer Reihe alternierender Permanentmagneten mit einer Periodenlänge von 55 mm, wodurch die den Speicherring durchlaufenden Elektronenpakete beim Passieren des Undulators durch das alternierende magnetische Feld der Permanentmagneten auf eine sinusförmige Bahn gezwungen werden. Diese Ablenkung führt zur Aussendung von Synchrotronstrahlung, welche aus der Impulsänderung und der damit verbundenen Änderung des Geschwindigkeitsvektors der Elektronen resultiert [138, 139]. Aufgrund der Tatsache, dass die Elektronen den Undulator mit annähernd Lichtgeschwindigkeit durchqueren, besitzt die Synchrotronstrahlung eine nahezu vollstän-

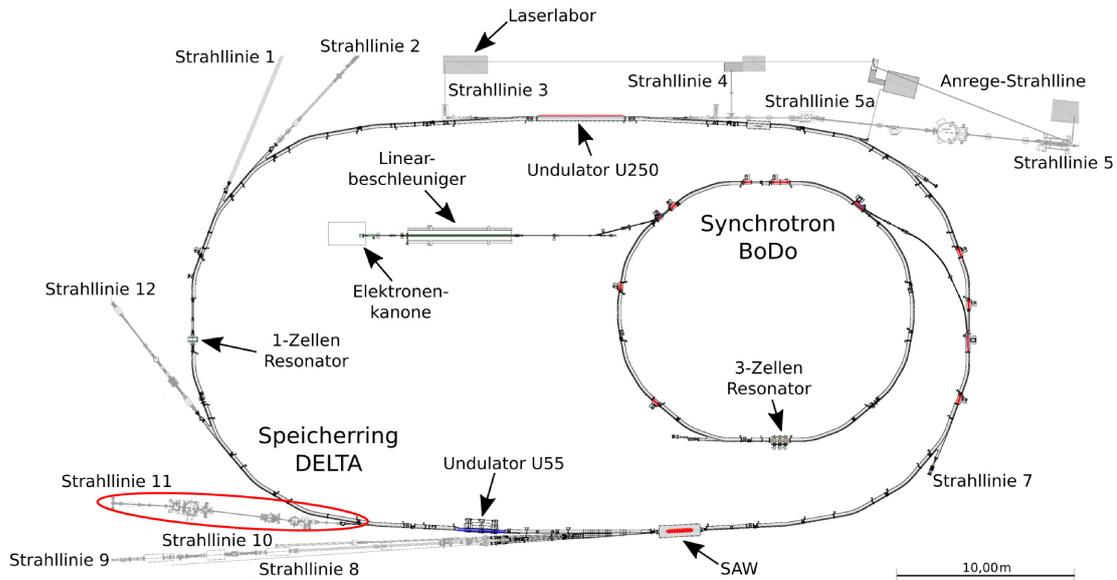


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Elektronenspeicherrings DELTA inklusive aller Strahllinien. Die im Zuge dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden an der rot markierten Strahllinie 11 durchgeführt.

dig in Richtung der Elektronentrajektorie gerichtete Abstrahlcharakteristik [140]. Hinter dem Undulator werden die Elektronen durch Ablenkmagnete weiter auf ihren Sollorbit im Speicherring gelenkt, während die Synchrotronstrahlung in die Strahllinie eintritt.

Innerhalb der Strahllinie 11 befindliche Spiegel dienen der Fokussierung des Strahls auf die Strahlebene. Am Ort der Probe werden die Photonen dadurch auf eine Fläche von $70 \times 30 \mu\text{m}^2$ fokussiert [137, 141]. Zusätzlich sind entlang der Strahllinie Austrittsspalte verbaut, welche hauptsächlich als Apertur dienen. Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Strahllinie dient der Energieselektion, da für die Untersuchung von Oberflächen mittels Photoelektronenspektroskopie monochromatisches Licht benötigt wird. Die aus dem Undulator austretenden Photonen besitzen jedoch ein breites, kontinuierliches Energiespektrum. Zu diesem Zweck ist in der Strahllinie ein Spiegel-Gitter-Monochromator (engl.: Plane-Grating-Monochromator, kurz: PGM) als dispersives Element für die Energieselektion verbaut. Daher kann der Abstand zwischen den Undulatorbänken in Korrelation zu der Winkelbeziehung der Gitter innerhalb des Monochromators variiert werden, um eine bestimmte Energie aus dem Spektrum zu selektieren. Letztendlich resultiert dies bei optimalen Einstellungen der Strahllinie 11 in einer Energieauflösung von $\frac{E}{\Delta E} = 2.000$ bei einer Photonenenergie von $h\nu = 400 \text{ eV}$, sowie einem Photonenfluss von $4 \cdot 10^{12} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot 100 \text{ mA}}$ [137].

4 Charakterisierung des Au(110)-Substrats

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Au(110)-Substrats sowie die Präparation der (2×1)-Oberflächenrekonstruktion im Ultrahochvakuum beschrieben. Anschließend wird das Substrat im Hinblick auf seine chemischen und strukturellen Eigenschaften mittels LEED, XPS und XPD charakterisiert.

4.1 Au(110)-Oberfläche

Gold besitzt die Ordnungszahl 79 und bildet zusammen mit den Elementen Kupfer und Silber die Gruppe der Edelmetalle. In der Oberflächenphysik wird Gold aufgrund seines chemisch inerten Verhaltens gegenüber vieler Elemente als wohlgeordnetes Substrat für die Ausbildung von Adsorbat-Überstrukturen verwendet, um starke Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat aufgrund von chemischen Bindungen auszuschließen [142–144]. Dieses inerte Verhalten resultiert aus dem mit zehn Elektronen vollständig gefüllten d-Orbital, worauf ebenfalls die physikalische Klassifizierung als Edelmetall basiert [145]. Jedoch ist zu beachten, dass Gold mit vielen Metallen wie Titan, Silber und Kupfer Legierungen eingeht.

Gold kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten (engl.: cubic-face centered, kurz: fcc) Kristallstruktur, welche in Abbildung 4.1 a) dargestellt ist. Daraus ergibt sich für Gold die Koordinationszahl 12. Die Gitterkonstante beträgt $d_{\text{Au}} = 4,08 \text{ \AA}$ und der Abstand der nächsten Nachbarn $d_{\text{NN}} = \frac{d_{\text{Au}}}{\sqrt{2}}$. Ein Schnitt entlang einer ausgezeichneten Kristallebene, welche durch die Miller Indizes (h, k, l) beschrieben wird, resultiert in verschiedenen Oberflächen.

Die in dieser Arbeit verwendete Oberfläche ist die Au(110)-Oberfläche, welche in Abbildung 4.1 b) perspektivisch dargestellt ist. Abgebildet ist die durch den Schnitt entlang der Kristallebenen resultierende, unrekonstruierte Oberfläche mit ihrer Oberflächeneinheit zelle und den Gitterabständen a , $\frac{\sqrt{2}}{a}$ und $\frac{\sqrt{2}}{a}$ entlang der $[\bar{1}10]$ -, $[001]$ - und $[110]$ -Richtungen. In der Realität tritt diese Anordnung der Goldatome jedoch nicht auf, da die Bindungssymmetrie in $[110]$ -Richtung an der

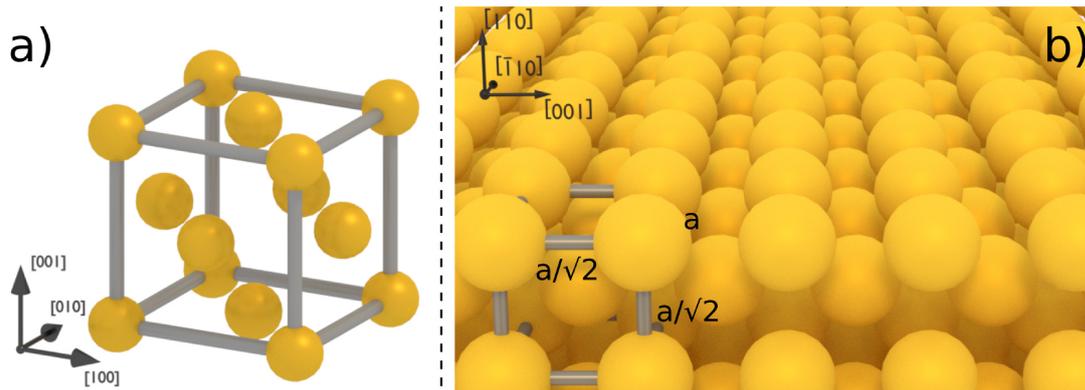


Abbildung 4.1: Darstellung der kubisch flächenzentrierten Einheitszelle von Gold a). Perspektivische Ansicht der unrekonstruierten Au(110) Oberfläche b). Die Oberflächeneinheitszelle ist mit ihren Gitterabständen eingezeichnet.

Oberfläche gebrochen ist. Den obersten Atomen fehlen somit Bindungspartner in dieser Richtung, wodurch aufgrund der Energieminimierung des Kristalls eine Modifizierung der Positionen der Oberflächenatome entsteht. Diese Modifizierung resultiert in den Effekten der Relaxation oder Rekonstruktion der Oberfläche [127]. Relaxation beschreibt die Variation der Atompositionen in den obersten Schichten senkrecht zur Oberfläche. Dabei bleibt die Periodizität der Oberflächeneinheitszelle parallel zur Oberfläche im Vergleich zu der des restlichen Festkörpers erhalten. Rekonstruktion hingegen beschreibt die Variation der Atompositionen in den obersten Schichten parallel zur Oberfläche, was in einer Veränderung in der Oberflächeneinheitszelle resultiert. Neben den reinen Translationen von Atomen parallel zur Oberfläche beinhaltet der Begriff der Rekonstruktion auch die Anordnungen zusätzlicher Atome oder das Fehlen einzelner Atome beziehungsweise ganzer Atomreihen an der Oberfläche, wodurch ebenfalls eine komplett unterschiedliche Oberflächeneinheitszelle im Vergleich zu der des Substrats entsteht.

Komplexe Rekonstruktionen treten speziell bei stark kovalent gebundenen Materialien wie Halbleitern auf, da an der Kristalloberfläche nicht abgesättigte Bindungen zurückbleiben. Die hohe Reaktivität dieser Materialien bedingt Rekonstruktionen an der Oberfläche um die Bindungen abzusättigen. Aufgrund der starken Delokalisation der metallischen Bindungen sind die Rekonstruktionen von Metalloberflächen weniger komplex [126]. Eine Relaxation oder Rekonstruktion der obersten Schichten kann durch Übertrag elektrischer Ladung theoretisch beschrieben werden. Dabei verteilt sich die Elektronen-Ladungsdichte über die gesamte Oberfläche, wodurch die Oberflächenatome als Ionen außerhalb ihres elektrostatischen Gleichgewichts zurückbleiben. Die folgende Ausbildung elektrischer Dipole bedingt

durch das elektrische Dipolfeld eine elektrostatische Kraft auf die umliegenden Metallionen an der Oberfläche, was in einer Verschiebung der Atome bis zum Eintreten des elektrostatischen Equilibriums resultiert [146].

Auch die in dieser Arbeit untersuchte Au(110)-Oberfläche bildet eine (2×1) -Rekonstruktion. Dabei handelt es sich um eine Kombination aus Rekonstruktion und Relaxation der Atome in den obersten Lagen.

Schematisch ist diese Oberfläche in Abbildung 4.2 dargestellt. Diese Rekonstruktion wird auch als „missing-row“-Rekonstruktion bezeichnet und ist typisch für viele Metalloberflächen in (110)-Orientierung wie Au, Ir und Pt [147]. Für die (2×1) -Rekonstruktion von Au(110) ist ein Atomabstand in $[110]$ -Richtung von $a = 2,88 \text{ \AA}$ zu erwarten, was einem Lagenabstand von $d = 1,44 \text{ \AA}$ entspricht. Außerdem beträgt der Gitterabstand in $[\bar{1}10]$ -Richtung $a = 2,88 \text{ \AA}$ und in $[001]$ -Richtung $\sqrt{2}a = 4,08 \text{ \AA}$.

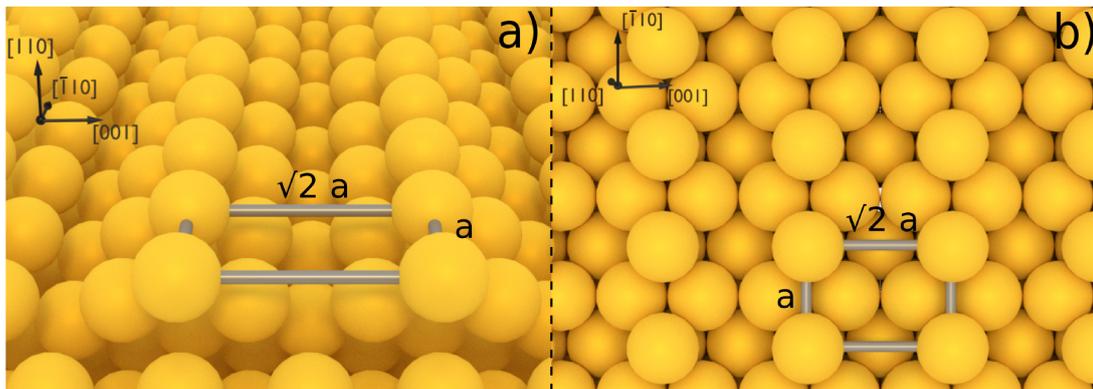


Abbildung 4.2: Perspektivische Ansicht der Au(110) Oberfläche mit der (2×1) -Rekonstruktion (a)). Aufsicht dieser Rekonstruktion (b)). Die rekonstruierte Oberflächeneinheit zelle ist mit ihren Gitterabständen eingezeichnet.

Nicht nur das Auftreten der (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche wird in der Literatur beschrieben. Neben dieser existieren viele mögliche Oberflächenrekonstruktionen, welche sich alle durch fehlende Reihen an Goldatomen entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung auszeichnen [148, 149]. Jedoch variieren sie in ihrer Periodizität in $[001]$ -Richtung, weshalb diese generell als $(n \times 1)$ -Rekonstruktion beschrieben werden. Theoretische Berechnungen zeigen, dass die $(n \times 1)$ -Rekonstruktionen bis zu $n = 3$ eine vergleichbare Oberflächenenergie besitzen und als einzig stabile Rekonstruktionen vorkommen können [150–152].

In welcher Form die Au(110)-Oberfläche rekonstruiert, ist von dem verwendeten Verfahren zur Oberflächenpräparation abhängig. Bei der in dieser Arbeit angewandten Methode der mehrfachen Sputter-Heiz-Zyklen entsteht beim langsamen

Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur die (2×1) -Rekonstruktion. Wird die Probe sehr schnell von außen abgekühlt, können sich weitere Oberflächenstrukturen ausbilden [153].

Bei der hier untersuchten (2×1) -Rekonstruktion ist die Flächenelementarzelle in $[001]$ -Richtung zweimal so groß wie die Volumenelementarzelle, wogegen sie in $[\bar{1}10]$ -Richtung dieselbe Größe aufweist, was in Abbildung 4.2 zu sehen ist. Durch die fehlende Atomreihe an der Oberfläche ergibt sich bei der (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche eine stärkere Vorzugsrichtung als bei der vergleichbaren Ag(110)-Oberfläche, welche lediglich eine (1×1) -Rekonstruktion der Oberfläche aufweist. Aus dieser Anisotropie der Oberfläche resultiert demnach eine ausgezeichnete Richtung an der Oberfläche, entlang welcher Adsorbatwachstum präferiert ist. Somit eignet sich die (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche ideal, um das Ausbilden eindimensionaler Strukturen zu untersuchen. Im Folgenden wird nun die Präparation der (2×1) -Rekonstruktion von Au(110) beschrieben und ihre Struktur und chemische Zusammensetzung anschließend mittels LEED, XPS und XPD charakterisiert.

4.2 Präparation der (2×1) -Rekonstruktion von Au(110)

Eine exakte Kenntnis der Substrat-Struktur sowie der Oberflächenrekonstruktion vor und nach dem Aufdampfen des Siliziums ist notwendig, um Veränderungen in der Substratstruktur feststellen zu können und die Wechselwirkung zwischen den Silizium Nano-Ribbons und der darunterliegenden Substratoberfläche zu untersuchen. Der in dieser Arbeit verwendete Au-Kristall in der (110)-Orientierung besitzt eine Reinheit von 99,999%. Nach dem Transfer von der Luft ins Vakuum liegt keine geordnete und kontaminationsfreie Oberfläche vor. Daher muss die Präparation sowie alle späteren Messungen *in situ* durchgeführt werden, um die Kontaminationsfreiheit der Oberfläche zu gewährleisten.

Die Präparation der Kristalloberfläche geschieht durch die Prozedur der wiederholten Sputter-Heiz-Zyklen, welche in Abschnitt 3.5 beschrieben wurde. Für das Sputtern werden Argon-Ionen mit einer Energie von 800 eV und ein Winkel von 45° gewählt. Das anschließende Ausheilen der entstandenen Fehlstellen an der Oberfläche geschieht durch Heizen der Probe auf eine Temperatur von $\approx 450^\circ\text{C}$ für 20 bis 30 min. Im letzten Schritt wird die Probe in Schritten von $\frac{20^\circ\text{C}}{\text{min}}$ bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Prozedur wird solange wiederholt

bis zum einen die Oberfläche frei von Kontaminationen ist, was mithilfe von XPS-Übersichtsspektren überprüft wird, und zum anderen scharfe Intensitätsmaxima der (2×1) -Rekonstruktion im LEED sichtbar sind. Insgesamt werden über 30 Sputter-Heiz-Zyklen durchgeführt, wobei das erste Kriterium einer kontaminationsfreien Oberfläche bereits nach etwa drei Zyklen erfüllt ist.

Die XPS-Übersichtsspektren direkt nach dem Einschleusen der Probe ins Vakuum sowie nach drei Präparationszyklen sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Sie wurden bei einer Photonenenergie von $h\nu = 650$ eV und unter einem Winkel von $\Theta = 60^\circ$ aufgenommen.

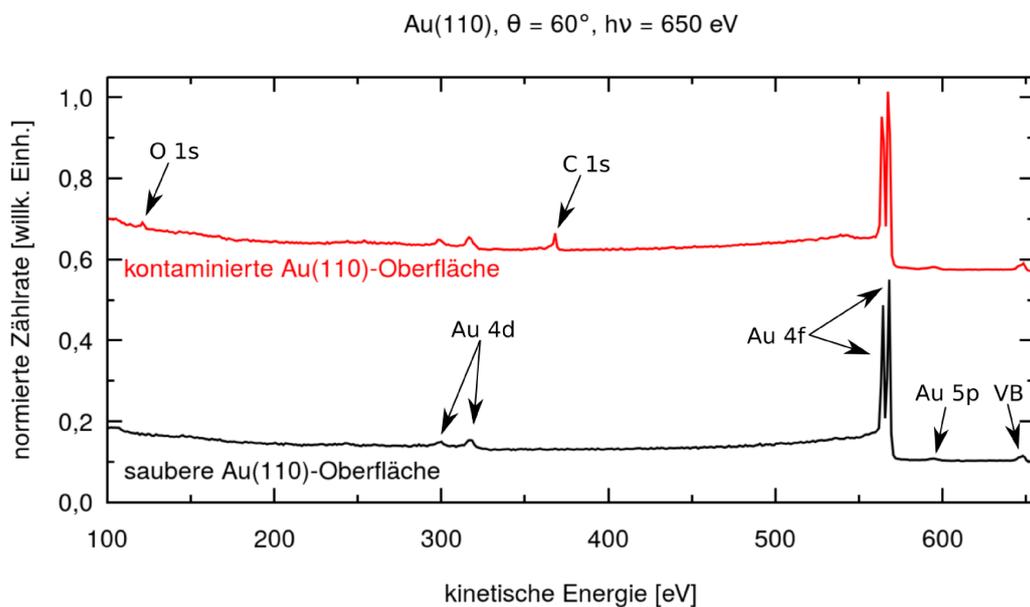


Abbildung 4.3: Übersichtsspektren der $Au(110)$ -Oberfläche direkt nach dem Einschleusen ins Vakuum (rot) und nach drei Sputter-Heiz-Zyklen (schwarz). Kontaminationen vor der Präparation sind in Form von $O 1s$ und $C 1s$ Signalen zu sehen. Nach drei Sputter-Heiz-Zyklen können keine Kontaminationen mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden, lediglich die Gold Signale sind zu erkennen. Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von $h\nu = 650$ eV und unter einem Winkel von $\Theta = 60^\circ$ aufgenommen.

Die direkt nach dem Einschleusen der Probe ins Vakuum auf der Oberfläche verbliebenen Kontaminationen aus der Luft sind im oberen Spektrum in Form des $C 1s$ Signals bei $E_{\text{kin}} \approx 368$ eV und des $O 1s$ Signals bei $E_{\text{kin}} \approx 120$ eV zu erkennen. Nach drei Sputter-Heiz-Zyklen sind keine Kontaminationen mehr auf der Oberfläche vorhanden, lediglich die Signale des Gold-Substrats sind zu erkennen. Das Signal mit der größten Intensität ist dabei das $Au 4f$ Signal, welches durch die

in Abschnitt 2.2.7 beschriebene Spin-Bahn-Kopplung in die beiden Au $4f_{7/2}$ und Au $4f_{5/2}$ Signale bei $E_{\text{kin},7/2} \approx 567$ eV und $E_{\text{kin},5/2} \approx 564$ eV aufgespalten ist. Da das Au $4f$ Signal außer bei der Anregungsenergie $h\nu = 650$ eV auch bei allen weiteren in dieser Arbeit verwendeten Anregungsenergien den größten differentiellen Wirkungsquerschnitt besitzt, wird das Au $4f$ Signal für die XPS-Detailspektren zur Charakterisierung des Substrats verwendet.

Neben den durch die Umgebungsluft bedingten Oberflächenkontaminationen ist es ebenfalls wichtig zu beachten, dass während des Präparationsprozesses keine weiteren Kontaminationen, zum Beispiel während des Sputterprozesses, auf die Oberfläche gebracht werden. Wird nicht nur die Probenoberfläche, sondern auch der in Abbildung 3.2 b) gezeigte Tantalring zur Probenhalterung von dem Ionenstrahl getroffen, werden Tantal-, Kohlenstoff und weitere Fremdatome vom Ring abgetragen und können sich auf der Oberfläche ansammeln. Somit ist während des Sputterprozesses die richtige Fokussierung des Ionenstrahls von großer Bedeutung. Nach den beschriebenen Präparationszyklen wird die Rekonstruktion der Oberfläche mittels LEED überprüft. Die resultierende LEED-Aufnahme der (2×1) -Rekonstruktion, aufgenommen bei einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 54$ eV, ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

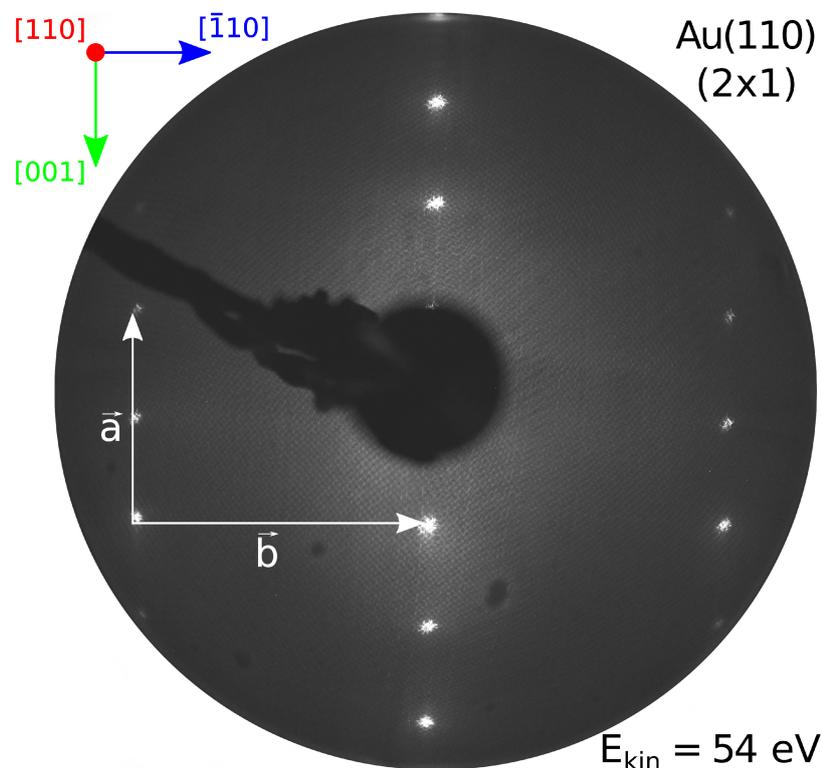


Abbildung 4.4: LEED-Aufnahme der sauberen Au(110)-Oberfläche mit einer (2×1) -Rekonstruktion. Die Elektronenenergie beträgt $E_{\text{kin}} = 54$ eV.

Die Einheitszelle des Substrats ist durch die Vektoren \vec{a} und \vec{b} gekennzeichnet, wobei der Betrag des Vektors \vec{b} um den Faktor $\sqrt{2}$ größer ist als der von Vektor \vec{a} . Da bei LEED-Aufnahmen, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, der reziproke Raum dargestellt wird, bilden die beiden Vektoren \vec{a} und \vec{b} die realen Gittervektoren der Substrateinheitszelle aus Abbildung 4.1 b) im reziproken Raum ab. Außerdem ist zu erkennen, dass die Strecke entlang des Vektors \vec{a} durch ein weiteres Intensitätsmaximum halbiert wird. Daraus ergibt sich die $(2 \times)$ -Periodizität der Oberfläche im Bezug auf die Einheitszelle des Substrats entlang der $[001]$ -Richtung. Dagegen bleibt die $(\times 1)$ -Periodizität der Oberfläche im Bezug auf die Substrateinheitszelle entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung bestehen. Dies wird durch die Gitterabstände a und $\sqrt{2}a$ der Oberflächenrekonstruktion in Abbildung 4.2 ersichtlich.

Im Anschluss an die erfolgreiche Präparation soll nun die (2×1) -Rekonstruktion von Au(110) hinsichtlich ihrer Bindungen mittels XPS untersucht werden. Für die Bestimmung der Bindungszustände der Goldatome der rekonstruierten Oberfläche wird das XPS-Detailspektrum des Au $4f$ Signals untersucht. In Abbildung 4.5 sind die XPS-Detailspektren des Au $4f$ Signals der (2×1) -rekonstruierten Oberfläche dargestellt. Sie wurden mit einer Photonenenergie von $h\nu = 340 \text{ eV}$ und jeweils unter den Polarwinkeln $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ aufgenommen.

Die Anregungsenergie von $h\nu = 340 \text{ eV}$ resultiert in einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 252 \text{ eV}$, was nach der *TPP-2M*-Formel aus Gleichung 2.3 einer IMFP der Photoelektronen von $\approx 5 \text{ \AA}$ entspricht. Somit enthält das Signal zum einen Photoelektronen, die aus dem Volumen der Probe ausgelöst wurden und zum anderen alle aus den Oberflächenatomen ausgelösten Photoelektronen, was einen Intensitätsvergleich zwischen den beiden Anteilen ermöglicht. Alle in dieser Arbeit aufgeführten XPS-Detailspektren werden für eine bessere Vergleichbarkeit auf den Wert 1 normiert und die Anpassung der Signale wird mit dem Programm UNIFIT 2017 durchgeführt [154]. Für das Au $4f$ Signal wird der Abzug des Untergrunds nach Shirley aus Abschnitt 2.2.4 angewandt. Die resultierenden Parameter für die jeweilige optimale Anpassung der Komponenten an die gemessenen Signale aus Abbildung 4.5 sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Die beste Anpassung des Au $4f$ Signals wird mit zwei Komponenten in Form des in Gleichung 2.11 beschriebenen Profils erreicht, wobei jede Komponente durch ihre Halbwertsbreite FWHM, ihre Energieposition E_{kin} , den Asymmetrieparameter α und ihre relative Fläche A_{rel} beschrieben wird. Die Spin-Bahn-Kopplung des Au $4f$ Niveaus wird bei der Anpassung der Signale durch eine Aufspaltung von $\Delta E_{\text{SO}} = 3,67 \text{ eV}$ zwischen dem Au $4f_{7/2}$ Signal und dem Au $4f_{5/2}$ Signal berücksichtigt [155]. Das theoretisch berechnete Intensitätsverhältnis der Spin-Bahn

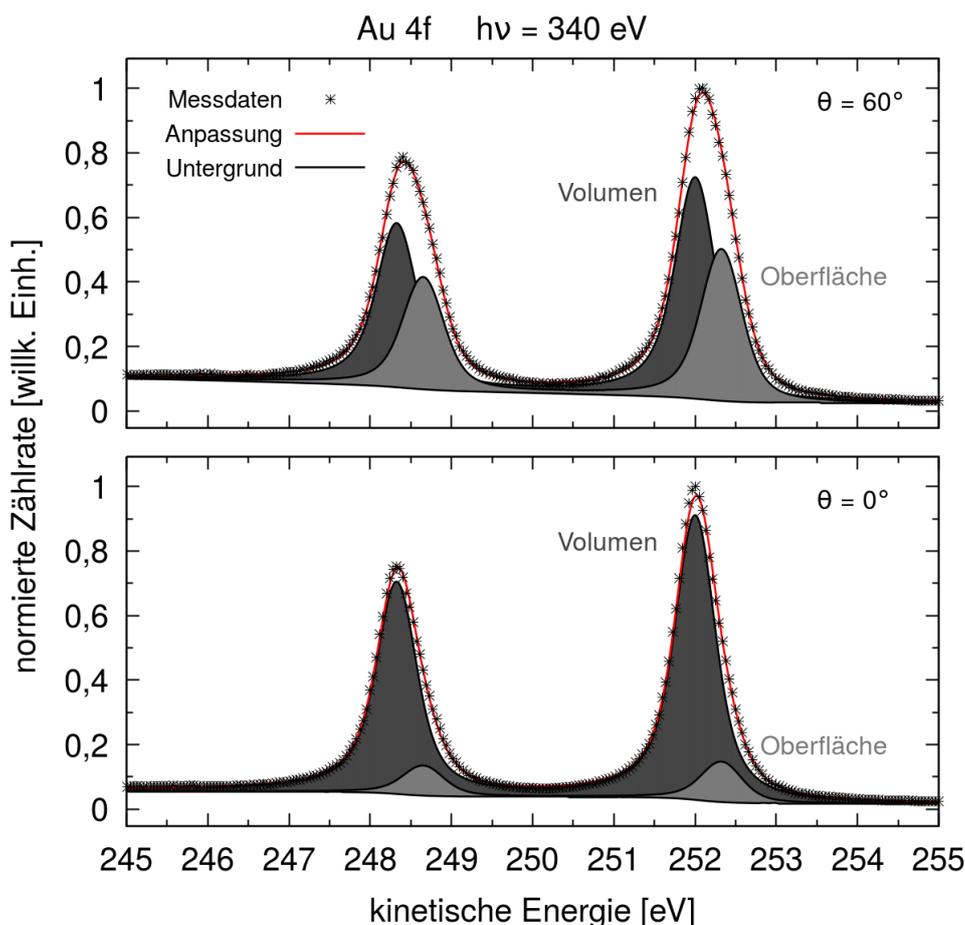


Abbildung 4.5: XPS-Detailspektrum des Au 4f Signals der (2×1) -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche. Die Anregungsenergie beträgt $h\nu = 340$ eV und das Signal wurde unter den Polarwinkeln $\Theta = 60^\circ$ (oben) und $\Theta = 0^\circ$ (unten) aufgenommen.

aufgespaltenen Signale beträgt 0,75. Die aus der Anpassung resultierenden Flächenverhältnisse betragen jedoch 0,72, was durch den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Coster-Kronig-Prozess erklärt werden kann. Neben der Aufspaltung des Signals durch die Spin-Bahn-Kopplung ist jedes dieser Signale wiederum in zwei um $\Delta E_{\text{CHEM}} = 0,37$ eV zueinander chemisch verschobene Komponenten aufgespalten. Für die Deutung des Ursprungs der dunkel- und der hellgrauen Komponente in den beiden Spektren in Abbildung 4.5 wird die in Abschnitt 2.2.3 beschriebene Winkelabhängigkeit der PES verwendet. Der Anteil der relativen Fläche der dunkelgrauen Komponente an der Gesamtfläche des Signals nimmt von 0,88 bei der Messung unter dem Winkel $\Theta = 0^\circ$ auf 0,60 bei der Messung unter dem Winkel $\Theta = 60^\circ$ ab. Gleichzeitig steigt die relative Fläche der hellgrauen Komponente von 0,12 bei der Messung unter dem Winkel $\Theta = 0^\circ$ auf 0,40 bei der Messung

Tabelle 4.1: Parameter für die Anpassung der Au 4f Signale der (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Probe in Abbildung 4.5 für $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 340$ eV.

Komponente	E_{kin} [eV]	ΔE_{SO} [eV]	FWHM [eV]	Asymmetrie α	$A_{\text{rel.}} _{0^\circ}$	$A_{\text{rel.}} _{60^\circ}$
Au 4f Vol.	252,01	3,67	0,60	0,002	0,88	0,60
Au 4f Oberfl.	252,35	3,67	0,61	0,002	0,12	0,40

unter dem Winkel $\Theta = 60^\circ$. Aus der steigenden Oberflächenempfindlichkeit der PES bei Messungen unter höheren Winkeln kann geschlossen werden, dass sich der chemische Zustand der dunkelgrauen Komponente tiefer in der Probe befindet als der der hellgrauen Komponente. Die dunkelgraue Komponente resultiert aus den Volumenatomen, während die hellgraue Komponente durch die Oberflächenatome erzeugt wird. Da eine Kontamination mit Fremdatomen bereits durch die Übersichtsspektren aus Abbildung 4.3 ausgeschlossen wurden, kann auch eine chemische Verschiebung durch Bindungen der Goldatome durch Fremdatome ausgeschlossen werden. Die hier beobachtete Verschiebung im Signal ΔE_{CHEM} wird durch die in Abschnitt 2.2.6 beschriebene Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung verursacht. Da jede zweite Atomreihe in $[\bar{1}10]$ -Richtung bei der (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche fehlt und zusätzlich eine Relaxation der verbleibenden Atome in den obersten Atomlagen aufgrund der Energieminimierung stattfindet [147], ändert sich die Koordinationszahl der Goldatome an der Oberfläche. Infolgedessen verschieben sich die Bindungsenergien, was in der beobachteten Aufspaltung im XPS-Signal resultiert. Der aus der Anpassung bestimmte Wert für die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung von $\Delta E_{\text{CHEM}} = 0,37$ eV stimmt mit Literaturwerten zu dieser Oberflächenrekonstruktion überein [156, 157].

4.3 Strukturbestimmung der (2×1) -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche

Für die exakte Bestimmung der Atompositionen und Untersuchung der lokalen Nahordnung der Emittieratome innerhalb der (2×1) -Rekonstruktion von Au(110) wird die in Abschnitt 2.3 beschriebene Photoelektronenbeugung verwendet. Das bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 340$ eV gemessene Beugungsmuster ist auf der linken Seite in Abbildung 4.6 abgebildet.

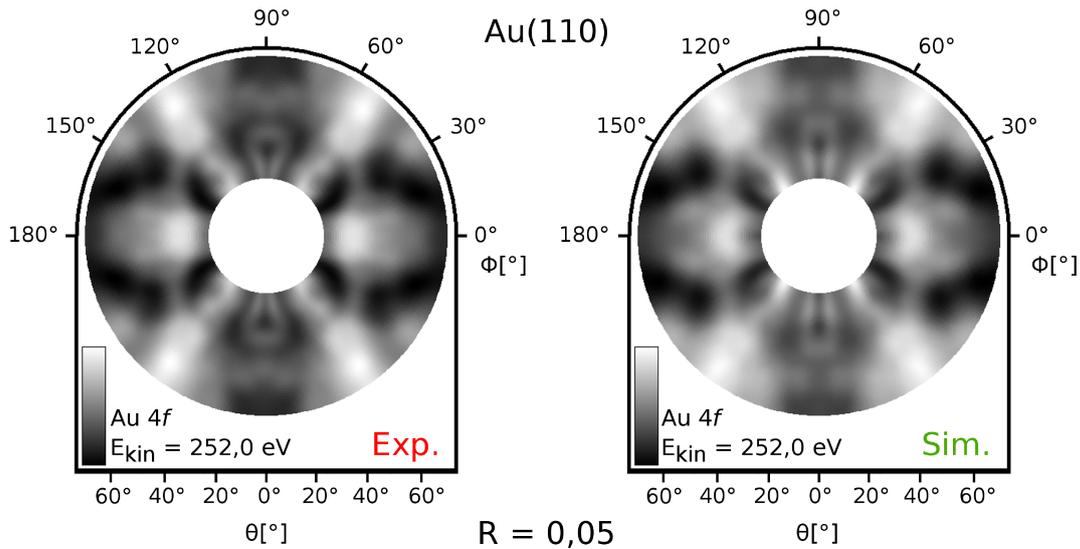


Abbildung 4.6: Experimentelles XPD-Muster des Au 4f Signals der (2x1)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 340 \text{ eV}$ (links). Simuliertes XPD-Muster der (2x1)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche, nachdem der genetische Algorithmus zur Strukturbestimmung angewandt wurde (rechts). Der R-Faktor beträgt $R = 0,05$.

Das gemessene XPD-Muster zeigt eine zweizählige Rotationssymmetrie sowie zwei Spiegelachsen, was den erwarteten Symmetrieeigenschaften der Au(110)-Kristallstruktur entspricht. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, muss für die Bestimmung der Kristallstruktur mittels Simulation der Beugungsmuster ein Strukturmodell zugrunde gelegt werden, was in diesem Fall der in Abbildung 4.2 gezeigten Kristallstruktur einer „missing-row“-Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche entspricht. Als Emittierer werden 15 Goldatome aus den obersten sieben Atomlagen ausgewählt. Basierend auf dieser Modellstruktur wird der genetische Algorithmus angewandt, wobei die Atome der obersten fünf Lagen entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung in einem Wertebereich von $-0,5 \text{ \AA} \leq d_i \leq 0,5 \text{ \AA}$ relaxieren können. Die Atome auf den Flanken der fehlenden Atomreihen können symmetrisch entlang der $[001]$ -Richtung in einem Wertebereich von $-0,15 \text{ \AA} \leq d_i \leq 0,15 \text{ \AA}$ relaxieren. Außerdem ist eine Skalierung des gesamten Kristalls um 0,5% entlang der drei ausgezeichneten Kristallrichtungen erlaubt, um kleine Variationen der Gitterkonstanten zu berücksichtigen. Aufgrund der hohen kinetischen Energie des gemessenen XPD-Musters wird für die Simulation des Au 4f Signals der EDAC-Simulationsalgorithmus, beschrieben in Abschnitt 2.3.2, mit den Simulationsparametern Streuradius $r_{\text{Str}} = 11,5 \text{ \AA}$, maximal berücksichtigte Drehimpulsquantenzahl $l_{\text{max}} = 10$, Debye-Temperatur $T_D = 165 \text{ K}$, inneres Potential $V_0 = 9 \text{ V}$ sowie Simulationsordnung $O = 15$ gewählt.

Das simulierte XPD-Muster nach Anwendung des genetischen Algorithmus zur R-Faktor-Minimierung ist auf der rechten Seite von Abbildung 4.6 dargestellt. Der R-Faktor von $R = 0,05$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem simulierten Muster. Die dem simulierten Muster zugrunde liegende Struktur ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

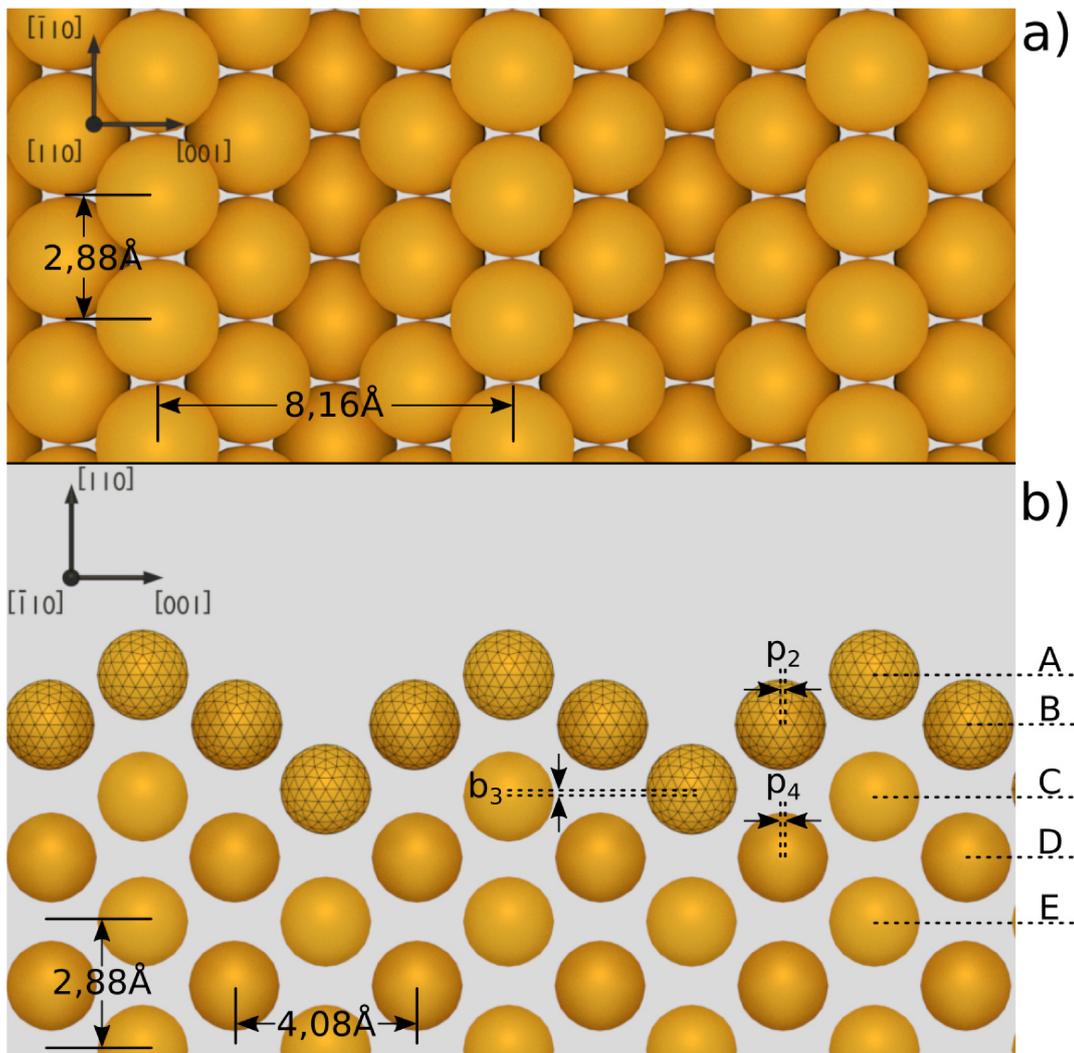


Abbildung 4.7: Orthografische Aufsicht der resultierenden Struktur der (2×1) -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche (a). Orthografische Seitenansicht (b). Die Atomabstände nach der Anwendung des genetischen Algorithmus sind eingezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber sind die Goldatome in Abbildungsteil b) um den Faktor 0,7 skaliert.

Alle Atomabstände im Volumen der Kristallstruktur in (110)-Orientierung bleiben bei der aus der Simulation resultierenden Struktur erhalten und stimmen exzellent mit den erwarteten Werten von $a = 2,88 \text{ \AA}$ in $[110]$ -Richtung, $a = 2,88 \text{ \AA}$ in $[\bar{1}10]$ -Richtung und $\sqrt{2}a = 4,08 \text{ \AA}$ in $[001]$ -Richtung überein. In der resultierenden

Struktur in Abbildung 4.7 a) ist die fehlende Atomreihe entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung zu sehen, was einem Abstand von $8,16 \text{ \AA}$ zwischen den Atomreihen in der obersten Atomlage in $[001]$ -Richtung entspricht. Entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung bleibt der Atomabstand von $2,88 \text{ \AA}$ im Vergleich zum Volumen erhalten.

Die Relaxation entlang der $[110]$ -Richtung der einzelnen Atomlagen ist in Abbildung 4.7 b) zu sehen. Der Übersichtlichkeit halber werden die obersten fünf Atomlagen mit den Buchstaben A bis E gekennzeichnet. Atome der obersten Lage A sind nach Ausbilden der (2×1) -Rekonstruktion um den Wert $d_{AB} = -0,32 \text{ \AA}$ auf einen Lagenabstand $L_{AB} = 1,12 \text{ \AA}$ verdichtet. Des Weiteren relaxieren die Goldatome aus der dritten Atomlage C unterschiedlich. Zum einen ist der Lagenabstand L_{CD} bei Atomen, welche in $[110]$ -Richtung ein Goldatom über sich haben, um den Wert $d_{CD} = -0,07 \text{ \AA}$ auf $L_{CD} = 1,37 \text{ \AA}$ verdichtet. Zum anderen relaxieren Goldatome aus Lage C, welche in $[110]$ -Richtung kein Goldatom über sich haben, um den Wert $b_3 = 0,16 \text{ \AA}$, sodass sich dort der Lagenabstand auf $L_{C'D} = 1,53 \text{ \AA}$ vergrößert. Goldatome aus der zweiten Atomlage B sind um $d_{BC} = 0,17 \text{ \AA}$ auf einen Lagenabstand $L_{BC} = 1,61 \text{ \AA}$ relaxiert.

Gleichzeitig vollzieht sich eine symmetrische Relaxation innerhalb der Lagen B und D entlang der $[001]$ -Richtung um Goldatome der dritten Atomlage C, welche in $[110]$ -Richtung kein Goldatom über sich haben. Dabei reduziert sich der Atomabstand der beiden Atome der Atomlage B um jeweils $p_2 = 0,06 \text{ \AA}$ auf $3,97 \text{ \AA}$ sowie der Atomabstand der beiden Atome der Atomlage D um jeweils $p_4 = 0,01 \text{ \AA}$ auf $4,06 \text{ \AA}$. Dies entspricht einer Kompression um $2,7 \%$ in Lage B beziehungsweise $0,3 \%$ in Lage D im Vergleich zum Volumenabstand.

Eine Zusammenfassung der resultierenden Werte für die einzelnen Atompositionen nach Rekonstruktion der Oberfläche sowie ein Vergleich mit Literaturwerten ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der Vergleich mit Literaturwerten aus vorherigen Untersuchungen mittels LEED [158, 159], Ionenstreuung an der Oberfläche [160, 161] sowie theoretischen Strukturberechnungen [147, 150, 159, 162, 163] zeigt eine gute Übereinstimmung mit den hier bestimmten Atompositionen.

Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, ist es durch Kombination der Informationen über chemische Bindungen aus den XPS-Detailspektren des Au $4f$ Signals in Abbildung 4.5 und der strukturellen Information über die Nahordnung der Emitterumgebung durch die XPD-Analyse möglich, den Ursprung der chemisch verschobenen Komponenten im XPS-Detailspektrum in der resultierenden Struktur zu identifizieren. So wird jedes einzelne der 4800 XPS-Spektren, aus denen sich das XPD-Muster zusammensetzt, über eine Anpassungsrechnung mit den beiden chemisch verschobenen Komponenten angepasst. Aus dem gemessenen

Tabelle 4.2: Vergleich der aus der Simulation des Au 4f XPD-Musters resultierenden Atomabstände der Struktur für die (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche zu Literaturwerten.

d_{AB} [Å]	d_{BC} [Å]	d_{CD} [Å]	b_3 [Å]	p_2 [Å]	p_4 [Å]	Quelle/Methode
-0,32	0,17	-0,07	0,16	0,06	0,01	diese Arbeit/XPD
-0,29	0,03	-	0,24	0,07	-	[158]/LEED
-0,26	0,06	-	0,24	<0,1	-	[160]/MEIS
-0,23	0,03	0,04	0,20	0,10	-	[147, 162]/Ab initio
-0,32	0,03	0	0,35	0,04	0,07	[150]/DFT
-0,29	0,01	0,05	0,30	0,06	0,07	[159]/LEED
-0,27	0	0,02	0,32	0,02	0,07	[159]/DFT
-0,25	0,10	-0,01	0,12	0,01	0,02	[161]/SARIS
-0,25	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	[163]/DFT

XPD-Muster resultiert folglich je ein Muster für jede chemisch verschobene Komponente in Abbildung 4.5. Die resultierenden separierten Muster für die Volumen- und Oberflächenkomponente sind in Abbildung 4.8 b) und c) abgebildet.

Die separierten Muster weisen die selben Symmetrieeigenschaften wie das gemessene XPD-Muster des gesamten Signals in Abbildung 4.6 auf, jedoch mit einer deutlich unterschiedlichen Intensitätsverteilung. Für die Bestimmung der Ursprünge der chemisch verschobenen Komponenten werden erneut Simulationen mit der resultierenden Struktur aus Abbildung 4.7 für beide separierte XPD-Muster durchgeführt.

Dabei dienen nicht mehr alle 15 Goldatome als Emitter, sondern die Auswahl einzelner Emitter an der Oberfläche beziehungsweise im Volumen der Struktur wird systematisch variiert. Außerdem wird für die Simulationen der separierten Muster erneut der genetische Algorithmus angewendet, wobei kleine Strukturvariationen im Bereich von $\pm 0,05$ Å für die Translationen der einzelnen Atomlagen, sowie jeweils eine Variation im Bereich von $\pm 0,5$ % für die Skalierung der gesamten Struktur in $[001]$ -, $[\bar{1}10]$ - und $[110]$ -Richtung erlaubt werden. Diese erneuten Strukturvariationen für die Minimierung des R-Faktors sind notwendig, da statistische Fehler durch den Anpassungsprozess der einzelnen XPS-Spektren entstehen.

Die entsprechenden simulierten XPD-Muster sind in Abbildung 4.8 d) und e) für die Volumen- beziehungsweise Oberflächenkomponente dargestellt. Die R-Faktoren von $R = 0,05$ bzw. $R = 0,08$ zeigen eine gute Übereinstimmung der simulierten Muster mit den separierten Mustern aus b) und c). Für die Simulation

des XPD-Musters der Oberflächenkomponente wurden die in Abbildung 4.7 mit einem Gitternetz markierten Goldatome als Emitter ausgewählt, während für die Simulation des XPD-Musters der Volumenkomponente die Emitter unterhalb der Goldatome mit Gitternetz ausgewählt wurden. Das Ergebnis der Separation des XPD-Musters bestätigt somit die Annahmen aus der Auswertung der XPS-Detailspektren aus Abschnitt 4.2, dass der Ursprung der hellgrauen Komponente den Atomen direkt an der Oberfläche der (2×1) -Rekonstruktion zugeordnet werden kann, während die dunkelgraue Komponente aus den Volumenatomen stammt.

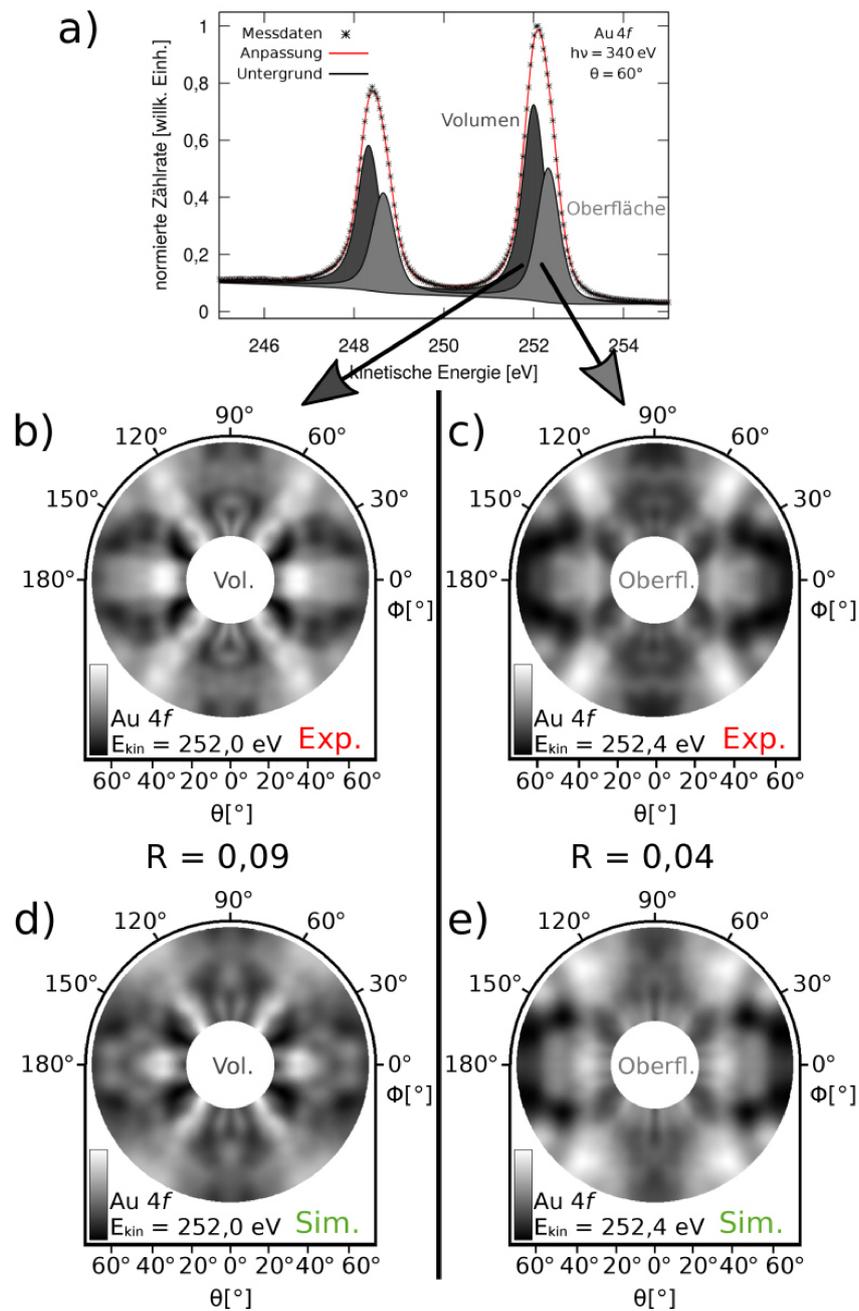


Abbildung 4.8: XPS-Detailspektrum des Au 4f Signals als Grundlage für die Separation des Au 4f XPD-Musters, aufgenommen bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 340$ eV a); b) und c) zeigen die resultierenden separierten XPD-Muster für die dunkel- und hellgraue Komponente im XPS-Spektrum; d) und e) zeigen die simulierten XPD-Muster der Volumen- beziehungsweise Oberflächenatome des Strukturmodells in Abbildung 4.7. Die R-Faktoren $R = 0,05$ und $R = 0,08$ bestätigen die gute Übereinstimmung beider Muster mit den separierten experimentellen Mustern.

5 Charakterisierung der Silizium Nano-Ribbons

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen niedrig-dimensionalen Silizium-Strukturen eingeführt und die Präparation einer zweidimensionalen AuSi-Legierung sowie von Silizium Nano-Ribbons auf einer Au(110)-Oberfläche beschrieben. Anschließend werden die Silizium Nano-Ribbons im Hinblick auf ihre chemischen und strukturellen Eigenschaften mittels LEED, XPS und XPD charakterisiert. Speziell die Interaktion der Siliziumatome mit dem darunterliegenden Substrat wird untersucht.

5.1 Einführung in niedrig-dimensionale Silizium-Strukturen

Das Element Silizium mit der Ordnungszahl 14 befindet sich zusammen mit den Elementen Kohlenstoff, Germanium, Zinn und Blei in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems. Mit 27,72 % ist Silizium nach Sauerstoff der zweithäufigste elementare Bestandteil der Erdkruste, weshalb es in großer Menge als Rohstoff für die Industrie verfügbar ist [164]. Als Elementhalbleiter mit einer Bandlücke von 1,1 eV bei Raumtemperatur [145] stellt Silizium heutzutage die Grundlage der meisten Produkte der Halbleiterindustrie dar, beispielsweise in integrierten Schaltkreisen oder in Solarzellen. Neben dieser Verwendung werden auch häufig Silizium-Legierungen, zum Beispiel mit Aluminium, in der Automobilindustrie verwendet. Da die Beimischung von hohen Siliziumanteilen die Fließfähigkeit der Schmelze erhöht und gleichzeitig die Heißrissanfälligkeit senkt, werden Aluminium-Silizium Legierungen üblicherweise als Schweißzusatzmaterial verwendet [165].

Als Volumenkristall kristallisiert Silizium in Diamant-Struktur mit einer Gitterkonstanten von $d_{\text{Si}} = 5,43 \text{ \AA}$ und einem Nächsten-Nachbar-Abstand von $d_{\text{NN}} = \frac{\sqrt{3} \cdot d_{\text{Si}}}{4}$. Eine schematische Darstellung der Diamant-Struktur, bestehend aus zwei um eine viertel Raumdiagonale zueinander verschobenen kubisch flächenzentrierten Gittern, ist in Abbildung 5.1 abgebildet.

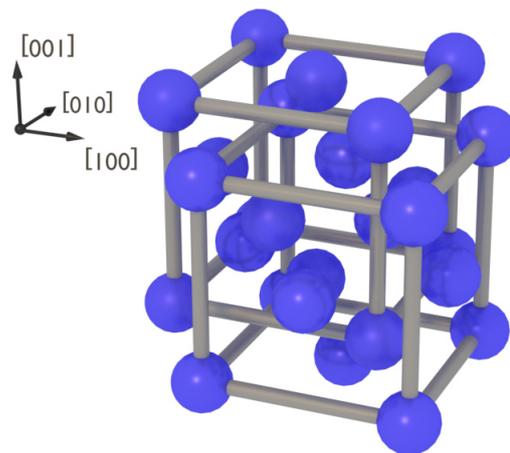


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung einer Silizium Einheitszelle in Diamant-Struktur.

Aufgrund seiner Elektronenkonfiguration $[\text{Ne}]3s^23p^2$ besitzt Silizium vierzehn Elektronen pro Atom, wobei vier davon Valenzelektronen sind. Dies führt zu einer vierfachen Koordination und zur Ausbildung einer sp^3 -Hybridisierung.

Neben der Anordnung der Siliziumatome in der Diamant-Struktur wurde in letzter Zeit die synthetische Herstellung von unterschiedlichen allotropen Strukturen erforscht, in denen das Silizium in einem 3D-Volumenkristall kristallisieren kann [166, 167]. Eine Struktur im Übergang zwischen den 3D-Strukturen des Siliziums und den niedrig-dimensionalen Silizium-Strukturen stellt das Si_{136} in hexagonaler Lonsdaleit-Struktur dar [168], in der das Silizium mehrere hundert Nanometer lange Nanodrähte (engl.: nano-wires) mit einem Durchmesser von nur wenigen Nanometern bildet [169]. Eine stärkere Beschränkung der lateralen Größe in einer Dimension auf wenige Ångström und eine damit einhergehende Änderungen der physikalischen Eigenschaften führt zu den niedrig-dimensionalen Silizium-Strukturen, welche in 1D- und 2D-Strukturen unterteilt werden.

Das Graphen-Analogon Silicen stellt eine zweidimensionale Struktur des Siliziums dar und wurde theoretisch vorhergesagt [23, 170], bevor es erstmals experimentell nachgewiesen werden konnte [171]. Aufbauend darauf folgten im Jahr 2012 weitere Veröffentlichungen über das erfolgreiche Wachstum und eine detailliertere Analyse von großflächigem Silicen auf $\text{Ag}(111)$ [34, 172, 173], dessen hexagonale Struktur der von Graphen zwar ähnelt, jedoch eine deutlich größere Welligkeit aufweist [174]. Eine weitere niedrig-dimensionale Struktur aus der Gruppe der 1D-Strukturen des Siliziums stellen die Silizium Nano-Ribbons dar, deren Wachstum auf $\text{Ag}(110)$ erstmals 2005 beschrieben wurde [38]. Dabei bilden die Siliziumatome Streifen mit einer Breite von $\approx 1,6$ nm, einer Höhe von $\approx 0,2$ nm, und einer Gesamtlänge

von ≈ 30 nm entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung des anisotropen Ag(110) Substrats aus [38, 175, 176]. Im Bezug auf das darunterliegende Substrat zeigen STM- und LEED-Untersuchungen dieses Systems eine (x2)-Periodizität entlang der [001]-Richtung und eine (x5)-Periodizität entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung [47, 176].

Über die elektronischen Eigenschaften der Silizium Nano-Ribbons ist bisher nur wenig bekannt. XPS- und STM-Untersuchungen geben jedoch erste Hinweise auf einen metallischen Charakter der Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) [175, 177] und zusätzlich führt die bereits beschriebene laterale Beschränkung der Nano-Ribbons zur Ausbildung von vier neuen Zuständen an der Fermi-Kante [38, 39].

In den vergangenen Jahren gab es in der Frage nach der exakten lokalen Struktur innerhalb der Silizium Nano-Ribbons sowie nach der Wechselwirkung mit dem darunterliegenden Ag(110) Substrat eine Vielzahl an theoretischen und experimentellen Untersuchungen. Daraus resultierten Vorschläge für über 30 unterschiedliche Strukturmodelle für das Wachstum der Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) [37, 38, 41, 48, 178–186]. Erst 2017 wurde die exakte Struktur der Silizium Nano-Ribbons mittels Photoelektronenbeugung bestimmt [47]. Darin wurde die von Cerda *et al.* [37] und Prevot *et al.* [48] vorgeschlagene Struktur pentagonal angeordneter Silizium-Ketten auf zwei fehlenden Reihen an Silberatomen des Substrats als Grundlage bestätigt und die exakten Atompositionen für die Siliziumatome angepasst. Dies wurde wenig später durch Sheng *et al.* mittels nc-AFM und TERS Messungen bestätigt [49].

Basierend auf der nun bekannten Struktur der Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) stellt sich die Frage, wie groß der Einfluss des Substrats auf das Wachstum von niedrig-dimensionalen Silizium-Strukturen ist und ob geordnetes Wachstum niedrig-dimensionaler Silizium-Strukturen auf anderen Oberflächen möglich ist. Für den Fall des zweidimensionalen Silicens wurde die erfolgreiche Präparation großer Silicen-Flächen auf einer Au(111)-Oberfläche erstmals 2017 mittels LEED, ARPES, XPS und STM untersucht [36].

Bei der Verwendung von Gold als Substrat muss die Affinität des Systems Si/Au zur Legierungsbildung durch dessen niedrige eutektische Temperatur berücksichtigt werden [51]. Trotz einer Vielzahl an Untersuchungen großflächiger AuSi-Legierungen auf unterschiedlichen Siliziumoberflächen sind die zugrundeliegenden physikalische Konzepte für die Bildung dieser Legierungen bis jetzt nicht vollständig verstanden. Neben amorphen oder metastabilen kristallinen Phasen von AuSi-Volumenlegierungen [187, 188] wird auch eine Formation zweidimensionaler Oberflächenphasen nach Abkühlen des Systems auf Raumtemperatur beschrieben, was als Einfrieren der Oberfläche (engl.: surface freezing) bezeichnet wird [189–191].

Bei der Präparation bei Raumtemperatur bildet sich dagegen keine kristalline Oberflächenphase aus [192]. Im Fall des inversen Systems von Silizium auf Goldoberflächen gibt es bisher nur wenige Untersuchungen [193, 194], jedoch speziell für die Au(110)-Oberfläche wurde von Enriquez *et al.* mittels LEED- und STM Messungen die Anordnung geringer Mengen an Silizium von $\approx 0,2$ Monolagen auf der Oberfläche untersucht [195]. Dabei zeigte sich die Ausbildung einer geordneten Überstruktur aus Silizium in Form von zwei Domänen, beschrieben in der Matrixnotation: $\begin{pmatrix} 10 & 1 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} 10 & -1 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$. Dies wird als zweidimensionale Oberflächenlegierung bezeichnet. Anhand von STM-Aufnahmen wurde auch ein erstes Strukturmodell für diese Legierung vorgeschlagen, welches in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt ist.

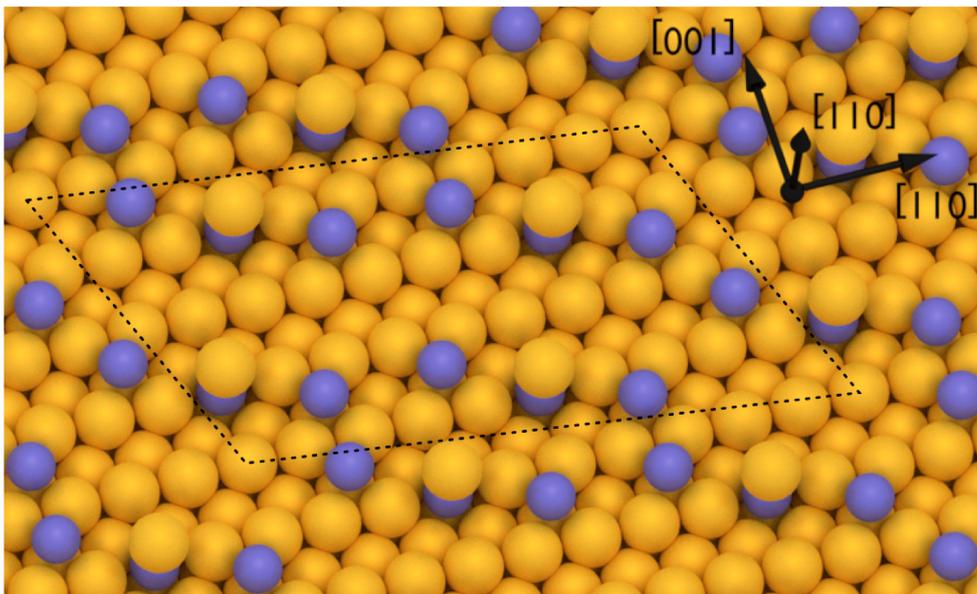


Abbildung 5.2: Perspektivische Darstellung des von Enriquez *et al.* vorgeschlagenen Strukturmodells einer großflächigen AuSi-Legierung aus $\approx 0,2$ Monolagen Silizium auf Au(110) [195]. Dargestellt ist eine der beiden spiegelsymmetrischen Domänen der Silizium-Überstruktur.

Eine weitere Erhöhung der Silizium-Menge auf $\approx 0,4$ Monolagen resultiert in einer Neuordnung der Siliziumatome zu Silizium Nano-Ribbons auf der Au(110)-Oberfläche [42], was den ersten experimentellen Nachweis für das Wachstum der Silizium Nano-Ribbons auf einem anderen Substrat als Ag(110) darstellt. Basierend auf ihren Ergebnissen aus STM-, XPS- und LEED-Messungen haben Tchalala *et al.* ebenfalls ein erstes Strukturmodell für die Silizium Nano-Ribbons bestehend aus hexagonal angeordneten Siliziumatomen in $16,4 \text{ \AA}$ breiten Streifen mit „zigzag“-terminierten Rändern, einer Höhe von einer Atomlage sowie einer Ein-

heitszellengröße in $[\bar{1}10]$ -Richtung von $17,3 \text{ \AA}$ vorgeschlagen. Dieses Strukturmodell ist schematisch in Abbildung 5.3 dargestellt.

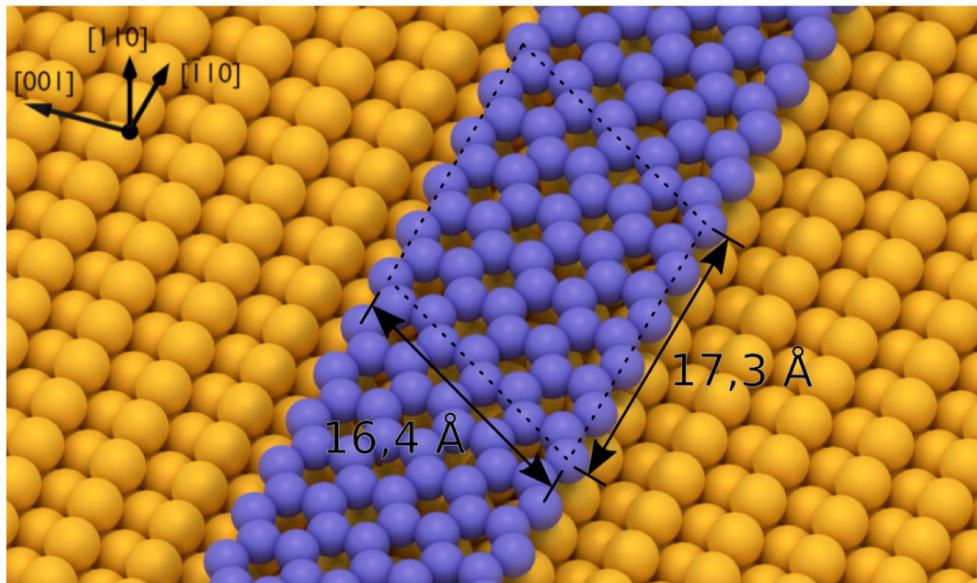


Abbildung 5.3: Perspektivische Darstellung des von Tchalala *et al.* vorgeschlagenen Strukturmodells der Silizium Nano-Ribbons bestehend aus $\approx 0,4$ Monolagen Silizium auf Au(110) [42].

Daraus ergibt sich nun die Frage, inwieweit sich die interne Struktur der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) von der auf Ag(110) unterscheidet. Eine unterschiedliche Struktur ließe den Schluss zu, dass der strukturelle Aufbau der Nano-Ribbons und damit deren elektronische Eigenschaften durch eine geeignete Wahl des Substrats beeinflusst werden können. Außerdem soll beantwortet werden, welche Rolle die Legierungsbildung bei niedrigen Silizium-Schichtdicken auf die Bindung der Siliziumatome innerhalb der Nano-Ribbons zum Substrat sowie die Struktur an der Grenzfläche zwischen Silizium und Gold spielt.

5.2 Präparation niedrig-dimensionaler Silizium-Strukturen auf Au(110)

Im Anschluss an die erfolgreiche Präparation der (2×1) -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche werden die beiden in der Literatur von Enriquez *et al.* [195] und Tchalala *et al.* [42] beschriebenen Silizium-Strukturen auf der Au(110)-Oberfläche präpariert. Die Präparation geordneter Silizium-Strukturen ist nur bei erhöhter Substrattemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgreich, da selbst dünne Silizium-Schichten auf einem

Au(110)-Substrat bei Raumtemperatur keine geordnete Struktur ausbilden [196]. Hierfür wird die Au(110) Probe mithilfe des in Abbildung 3.2 gezeigten Wolfram-Filaments unterhalb der Probe mit einer Leistung von $4,0 \text{ V} \cdot 2,8 \text{ A} = 11,2 \text{ W}$ geheizt, wobei die Temperatur des Goldsubstrats mit einem Pyrometer kontrolliert wird.

Für den Aufdampfprozess des Siliziums wird die Probe in einem Abstand von circa 25 cm zu dem in Abschnitt 3.6 beschriebenen Direktstrom-Silizium-Verdampfer platziert. Damit Siliziumatome aus dem Silizium-Plättchen im Verdampfer austreten, wird ein Strom durch das Silizium-Plättchen geleitet. Bei einer resultierenden Leistung von etwa 64 W wird das Silizium-Plättchen folglich durch Dissipation auf etwa 1000 °C erhitzt.

Die Aufdampfrate an Silizium bei dieser Leistung und dem gegebenen Abstand zur Probe wurde in einer vorherigen Messung des Anteils an verdampftem Silizium in Abhängigkeit von der Zeit mittels einer Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt. Die Messdaten sind in Abbildung 5.4 zusammen mit der linearen Ausgleichsrechnung dargestellt.

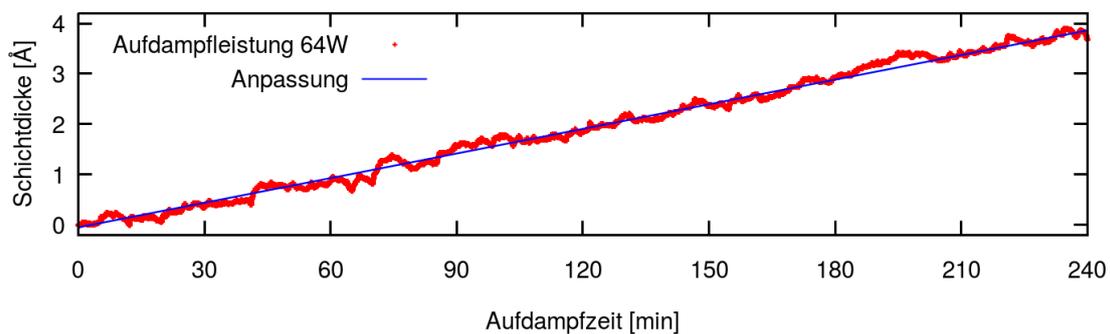


Abbildung 5.4: Bestimmung der Aufdampfrate von Silizium für eine Leistung von 64 W, gemessen mit einer Quarzkristall-Mikrowaage.

Die aus der Ausgleichsrechnung resultierende Silizium-Aufdampfrate beträgt $0,97 \frac{\text{Å}}{\text{h}} = 0,016 \frac{\text{Å}}{\text{min}}$. Um im nächsten Schritt von einer Silizium-Schichtdicke in Ångström auf die Anzahl an Silizium Monolagen auf der Oberfläche zurückschließen zu können, muss die Dichte des aufgewachsenen Siliziums definiert werden. Eine Monolage an Siliziumatomen auf der Oberfläche wird hier anhand der Bedeckungsdichte einer Ebene an Siliziumatome definiert, welche eine hexagonale Struktur entlang der Si(111) Ebene bildet. Dabei entspricht 1 Å einer Bedeckung der Oberfläche von $\approx 0,2$ Monolagen.

Während des Präparationsprozesses der Silizium-Strukturen ist stets darauf zu achten, dass der Druck in der Vakuumkammer einen Wert von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar nicht übersteigt, da sonst aufgrund der hohen Reaktivität eine Oxidation des aufgedampften Siliziums eintritt. Die Kontamination der Oberfläche nach dem Präparationsprozess beider Silizium-Strukturen durch Fremdatome wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff wird jeweils durch XPS-Übersichtsspektren bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 650$ eV kontrolliert.

Diese sind in Abbildung 5.5 dargestellt, wobei das schwarze Spektrum der (2×1) -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche, das Spektrum in rot der mit einer großflächigen AuSi-Legierung bedeckten Au(110)-Oberfläche und das blaue Spektrum der mit Silizium Nano-Ribbons bedeckten Au(110)-Oberfläche entsprechen.

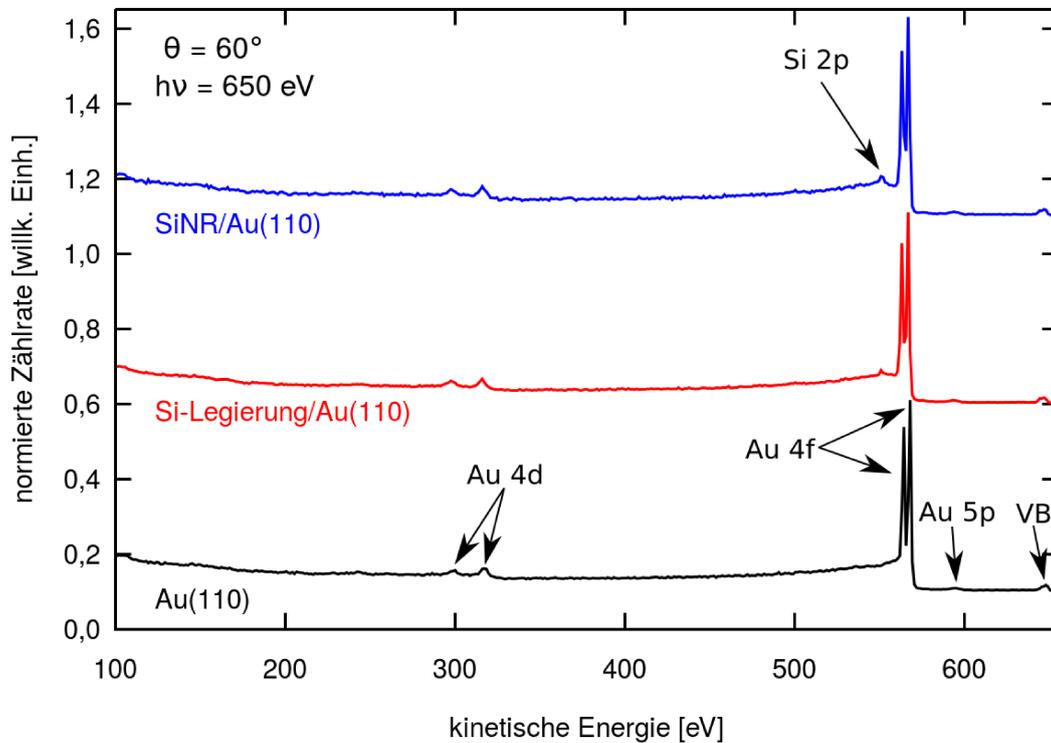


Abbildung 5.5: XPS-Übersichtsspektren der mit unterschiedlichen Silizium-Schichtdicken präparierten Au(110)-Oberfläche. Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von $h\nu = 650$ eV und unter einem Winkel von $\Theta = 60^\circ$ aufgenommen. In schwarz dargestellt ist das Spektrum nach Präparation der (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche. In rot dargestellt ist das Spektrum der Au(110) Probe mit $\approx 0,2$ Monolagen Silizium. In blau dargestellt ist das Spektrum der Au(110) Probe mit $\approx 0,4$ Monolagen Silizium.

Da bei allen XPS-Übersichtsspektren lediglich die Signale des Siliziums und des Goldes zu erkennen sind, kann von einer kontaminationsfreien Präparation der Silizium-Strukturen ausgegangen werden. Wie aus Abbildung 5.5 ersichtlich wird, sind die Signale des Siliziums kaum vom Untergrund zu unterscheiden. Dies liegt zum einen an der sehr geringen Schichtdicke des Siliziums bei beiden Strukturen und zum anderen an dem geringen Wirkungsquerschnitt der Silizium-Signale bei dieser hohen Anregungsenergie verglichen zu dem der Gold-Signale.

5.2.1 AuSi-Legierung auf Au(110)

Für die Präparation der ersten Struktur, im Folgenden AuSi-Legierung genannt, werden $60 \text{ min} \cdot 0,016 \frac{\text{\AA}}{\text{min}} = 0,96 \text{ \AA}$ Silizium auf die geheizte Au(110)-Oberfläche aufgebracht, was einer Schichtdicke von $\approx 0,2$ Monolagen entspricht. Für die resultierende Oberflächenstruktur ergibt sich die in Abbildung 5.6 dargestellte LEED-Aufnahme, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 54 eV.

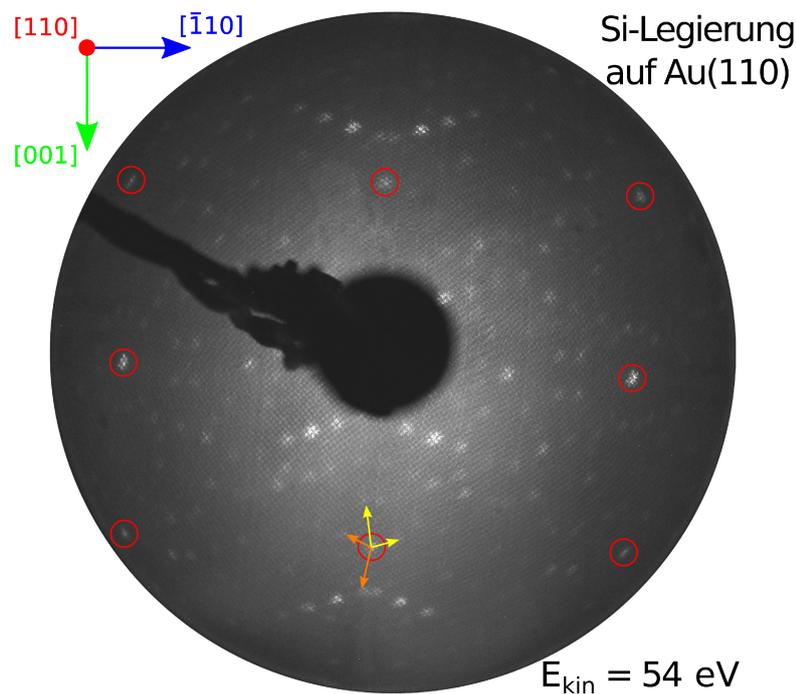


Abbildung 5.6: LEED-Aufnahme der Au(110)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von $\approx 0,2$ Monolagen Silizium. Die Elektronenenergie beträgt $E_{\text{kin}} = 54 \text{ eV}$. Die roten Kreise markieren die Intensitätsmaxima der (1×1) -Volumeneinheit zelle des Au(110)-Substrats. Die gelben und orangenen Vektoren markieren die Einheitsvektoren der beiden spiegelsymmetrischen Domänen.

Die roten Kreise markieren die Intensitätsmaxima der (1×1) -Volumeneinheitszelle des Au(110)-Substrats. Die gelben und orangenen Vektoren markieren die Einheitsvektoren der beiden Domänen auf der Oberfläche. Die mit der Quarzkristall-Mikrowaage bestimmte Schichtdicke sowie die resultierende LEED-Aufnahme stimmen sehr gut mit der in der Literatur für die zweidimensionale AuSi-Legierung auf Au(110) beschriebenen Schichtdicke und Ausbildung der Überstruktur überein [195]. Auf eine detaillierte Strukturanalyse dieser Silizium-Struktur und der damit verbundenen Überprüfung der von Enriquez *et al.* vorgeschlagenen Struktur aus Abbildung 5.2 soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden. Jedoch kann anhand der Einheitsvektoren der Überstruktur in der LEED-Aufnahme die in der Literatur vorgeschlagene Formation einer großflächigen AuSi-Legierung in Form von zwei zueinander rotierten Domänen, beschrieben durch die Matrizen $\begin{pmatrix} 10 & 1 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$ beziehungsweise $\begin{pmatrix} 10 & -1 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$, bestätigt werden.

Des Weiteren kann der LEED-Aufnahme entnommen werden, dass die Intensitätsmaxima der (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche vor der Silizium-Präparation aus Abbildung 4.4 verschwunden sind. Dies ist ein erstes Indiz für eine starke Interaktion des Siliziums mit den Goldatomen in der obersten Substratlage.

5.2.2 Silizium Nano-Ribbons auf Au(110)

Anschließend werden für die Präparation der eindimensionalen Silizium Nano-Ribbons $120 \text{ min} \cdot 0,016 \frac{\text{Å}}{\text{min}} = 1,92 \text{ Å}$ Silizium auf die geheizte (2×1) -rekonstruierte Au(110)-Oberfläche aufgebracht, was einer Schichtdicke von etwa 0,4 Monolagen entspricht. Diese Schichtdicke stimmt mit der in der Literatur beschriebenen Silizium-Schichtdicke für die Bildung von Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) überein [42]. Nach dem Aufdampfen von $\approx 0,4$ Monolagen Silizium auf die (2×1) -rekonstruierte Au(110)-Oberfläche entsteht die in Abbildung 5.7 dargestellte LEED-Aufnahme, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 54 eV.

Auch hier werden die Intensitätsmaxima der (1×1) -Volumeneinheitszelle des Au(110)-Substrats durch rote Kreise markiert. Das im vorherigen Abschnitt bereits beschriebene Fehlen der Intensitätsmaxima der (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche ist auch in dieser LEED-Aufnahme ersichtlich und es bestärkt die Vermutung einer starken Interaktion der Siliziumatome mit dem Goldsubstrat. Im Vergleich zu der LEED-Aufnahme der zweidimensionalen AuSi-Legierung aus Abbildung 5.6 hat sich die Struktur an der Oberfläche jedoch vollständig geändert. Anstatt der beiden Domänen der AuSi-Legierung bilden sich Linien an Intensitäts-

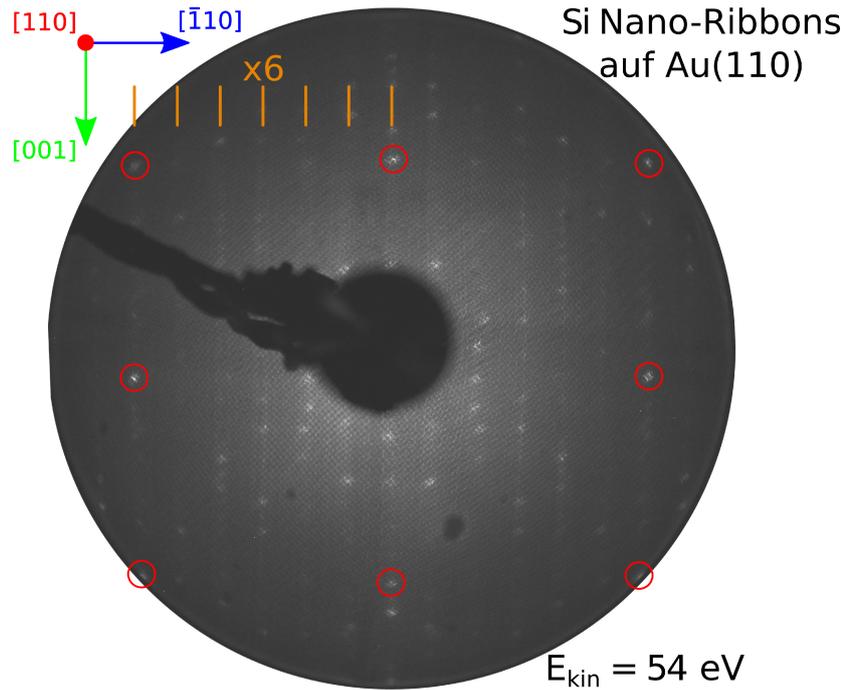


Abbildung 5.7: LEED-Aufnahme der Au(110)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,4 Monolagen Silizium. Die anregende Elektronenenergie beträgt $E_{\text{kin}} = 54 \text{ eV}$. Die roten Kreise markieren die Intensitätsmaxima der (1×1) -Volumeneinheit zelle des Au(110) Substrats. Die Bildung einer $(n \times 6)$ -Überstruktur entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung ist sichtbar.

maxima entlang der $[001]$ -Richtung aus, welche eine $(\times 6)$ -Periodizität entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung des Substrats aufweisen. Eine Periodizität entlang der $[001]$ -Richtung ist jedoch aus den LEED-Aufnahmen nicht eindeutig zu bestimmen. Daher wird diese Überstruktur im Folgenden als $(n \times 6)$ -Überstruktur bezeichnet. Die in der LEED-Aufnahme sichtbare Verteilung der Intensitätsmaxima und die Ausbildung der $(n \times 6)$ -Periodizität stimmt mit der LEED-Aufnahme aus der Veröffentlichung von Tchalala *et al.* überein [42]. Im Rahmen derer STM-Untersuchungen wurde die Bildung von Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) bestätigt, weshalb die LEED-Aufnahme aus Abbildung 5.7 ein Beweis für eine erfolgreiche Präparation der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) ist. Aus der $(n \times 6)$ -Periodizität entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung kann geschlossen werden, dass die Einheitszelle der Silizium Nano-Ribbons entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung des Substrats eine Größe von $6 \times a_{\text{Au}}$ aufweist.

Die Periodizität entlang der $[001]$ -Richtung des Substrats ist anhand der LEED-Aufnahmen nicht exakt definierbar. Dies kann durch die endliche Breite der Silizium Nano-Ribbons von $\approx 16 \text{ \AA}$ in dieser Richtung erklärt werden, welche

anhand von STM-Aufnahmen bestimmt wurde [42]. Die fehlende Periodizität der Überstruktur im Vergleich zur Substrat-Einheitszelle entsteht zum einen durch die unterschiedlich dichte Bedeckung der Oberfläche mit Nano-Ribbons und zum anderen durch einen unterschiedlich großen Abstand der Nano-Ribbons zueinander.

Die anhand der LEED-Aufnahme in Abbildung 5.7 vermutete starke Interaktion der adsorbierten Siliziumatome mit den Atomen der Goldoberfläche ist in den XPS-Detailspektren des Au 4f Signals nach Präparation der Silizium Nano-Ribbons auf dem Au(110)-Substrat erkennbar, welche in Abbildung 5.8 zu sehen sind. Sie wurden mit einer Photonenenergie von $h\nu = 340$ eV und jeweils unter den Winkeln $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ aufgenommen. Die resultierenden Parameter für die jeweilige optimale Anpassung der Komponenten an die gemessenen Signale aus Abbildung 5.8 sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

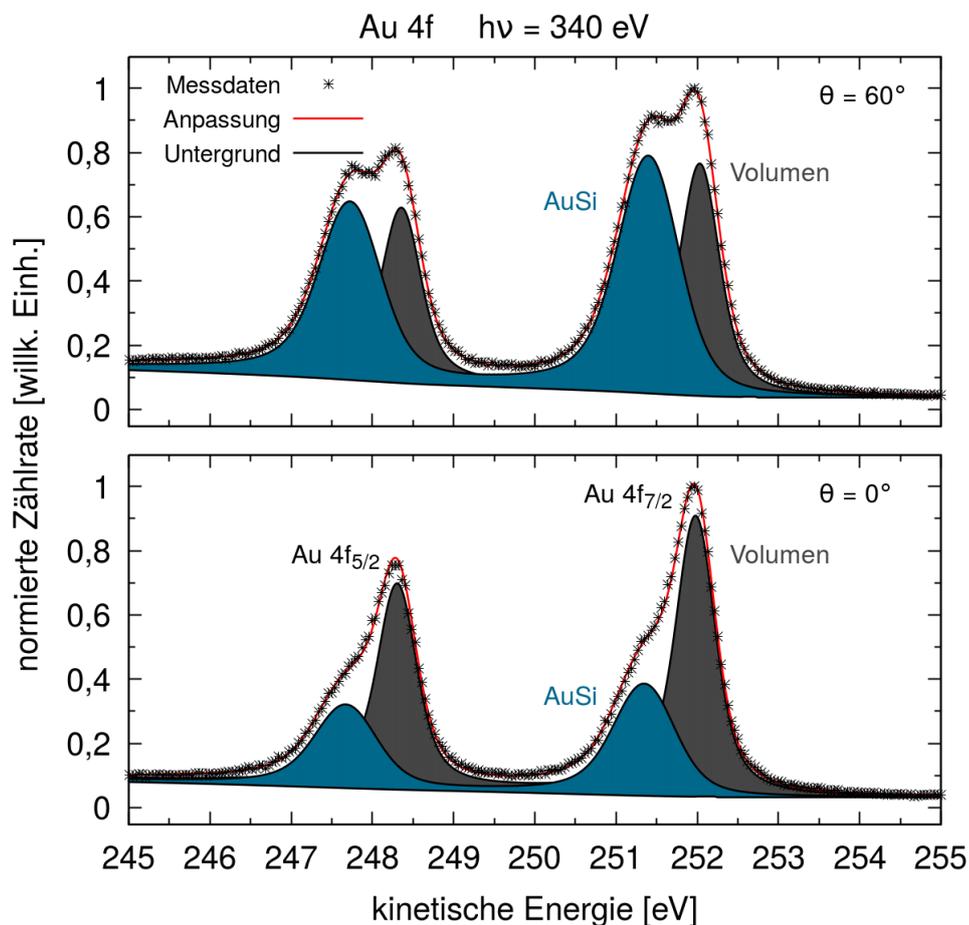


Abbildung 5.8: XPS-Detailspektrum des Au 4f Signals nach Präparation der Silizium Nano-Ribbons auf dem Au(110)-Substrat. Die Anregungsenergie beträgt $h\nu = 340$ eV, aufgenommen unter den Winkeln $\Theta = 0^\circ$ (unten) und $\Theta = 60^\circ$ (oben).

Tabelle 5.1: Parameter für die Anpassung der Au 4f Signale nach Präparation der Silizium Nano-Ribbons auf dem Au(110)-Substrat in Abbildung 5.8 für $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 340$ eV.

Komponente	E_{kin} [eV]	ΔE_{SO} [eV]	FWHM [eV]	Asymmetrie α	$A_{\text{rel.}} _{0^\circ}$	$A_{\text{rel.}} _{60^\circ}$
Au 4f Vol.	251,99	3,67	0,59	0,04	0,64	0,41
Au 4f AuSi	251,36	3,67	0,91	0,04	0,36	0,59

Wie auch das Au 4f Signal der (2×1) -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche besteht dieses Signal aus zwei um $\Delta E_{\text{CHEM}} = 0,63$ eV chemisch zueinander verschobenen Komponenten. Diese setzen sich jeweils aus zwei durch die Spin-Bahn-Kopplung um $\Delta E_{\text{SO}} = 3,67$ eV aufgespaltenen Komponenten zusammen.

Es fällt zuerst auf, dass sich die dunkelgraue Komponente bei einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 251,99$ eV bis auf 0,02 eV exakt an der selben Stelle befindet wie die als Volumenkomponente identifizierte dunkelgraue Komponente des rekonstruierten Substrats aus Abbildung 4.5. Außerdem weist sie mit 0,59 eV die ebenfalls nahezu gleiche Halbwertsbreite auf, wodurch diese dunkelgraue Komponente eindeutig der Volumenkomponente des Au(110) Substrats zugeordnet werden kann. Die Anpassung dieser Komponente unterscheidet sich nur in der leicht gestiegenen Asymmetrie von $\alpha = 0,04$.

Ein weiterer Unterschied zu dem Spektrum der sauberen Oberfläche aus Abbildung 4.5 ist die fehlende Oberflächenkomponente in hellgrau, welche bei höheren kinetischen Energien zu erkennen wäre. Dies ist ein weiteres Indiz für die Neuordnung der Goldatome an der Silizium-Gold-Grenzfläche, welche bereits aufgrund der fehlenden Intensitätsmaxima der (2×1) -Rekonstruktion in der LEED-Aufnahme nach der Präparation der Silizium Nano-Ribbons in Abbildung 5.7 vermutet wurde. Anstatt der Oberflächenkomponente des rekonstruierten Substrats entsteht eine neue Komponente bei einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 251,36$ eV, welche in Abbildung 5.8 in blau dargestellt ist.

Als Anpassungsparameter dienen eine Halbwertsbreite von 0,91 eV und der gleiche Asymmetrieparameter $\alpha = 0,04$ wie für die Volumenkomponente. Aufgrund des Anstiegs ihrer relativen Fläche von $0,36|_{\Theta=0^\circ}$ auf $0,59|_{\Theta=60^\circ}$ kann diese Komponente eindeutig einem Zustand der Goldatome an der Oberfläche zugeordnet werden. Bisherige Veröffentlichungen, welche AuSi-Legierungen in unterschiedlicher Zusammensetzung mittels XPS untersucht haben, beschreiben ebenfalls die Bildung einer neuen, im Vergleich zur Volumenkomponente um $\Delta E_{\text{CHEM}} \approx 0,6$ eV zu niedrigeren kinetischen Energien verschobene Komponente im Au 4f XPS-Detailspektrum,

was auf die Bildung von Gold-Siliziden zurück zu führen ist [192, 197]. Somit kann der Ursprung der blauen Komponente aus Abbildung 5.8 als Gold-Silizium Bindung an der Oberfläche bestimmt werden. Die deutlich erhöhte Halbwertsbreite dieser Komponente im Vergleich zur Volumenkomponente lässt darauf schließen, dass die Goldatome nicht nur in einer einzigen Bindungskonfiguration zu den Siliziumatomen vorliegen. Demnach setzt sich diese Komponente aus mehreren nur minimal zueinander verschobenen Komponenten zusammen. Die Trennung der einzelnen Komponenten ist jedoch aufgrund des Auflösungsvermögen bei den hier durchgeführten Messungen nicht möglich.

Neben dem XPS-Detailspektrum des Au 4f Signals wird im Folgenden die chemische Bindung der Siliziumatome untersucht. Die XPS-Detailspektren des Si 2p Signals nach Präparation der Silizium Nano-Ribbons auf dem Au(110)-Substrat sind in Abbildung 5.9 zu sehen. Sie wurden mit einer Photonenenergie von $h\nu = 140$ eV und jeweils unter den Winkeln $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ aufgenommen.

Für das Si 2p Signal wird der Abzug des Untergrunds nach Tougaard aus Abschnitt 2.2.4 angewandt. Die resultierenden Parameter für die jeweilige optimale Anpassung der Komponenten an die gemessenen Signale aus Abbildung 5.9 sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: Parameter für die Anpassung der Si 2p Signale nach Präparation der Silizium Nano-Ribbons auf dem Au(110) Substrat in Abbildung 5.9 für $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 140$ eV.

Komponente	E_{kin} [eV]	ΔE_{SO} [eV]	FWHM [eV]	Asymmetrie α	$A_{\text{rel.}} _{0^\circ}$	$A_{\text{rel.}} _{60^\circ}$
Si 2p Si1	36,56	0,61	0,30	0,11	0,52	0,54
Si 2p Si2	36,77	0,61	0,31	0,11	0,48	0,46

Wie auch das Au 4f Signal besteht das Si 2p Signal aus zwei um $\Delta E_{\text{CHEM}} = 0,21$ eV chemisch zueinander verschobenen Komponenten. Jede einzelne Komponente besteht wiederum aus zwei durch die Spin-Bahn-Kopplung um $\Delta E_{\text{SO}} = 0,61$ eV zueinander verschobenen Komponenten. Die Werte für die chemische Aufspaltungen der Komponenten stimmen sehr gut mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein, welche in den XPS-Spektren von Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) [42] sowie für die Formation von Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) berichtet wurden [41, 47, 198].

Basierend darauf kann also die erfolgreiche Präparation der Silizium Nano-Ribbons bestätigt werden. Für die Berücksichtigung der starken Asymmetrie wird das in Abschnitt 2.2.5 beschriebene Doniach-Sunjic Profil für die Anpassung an das

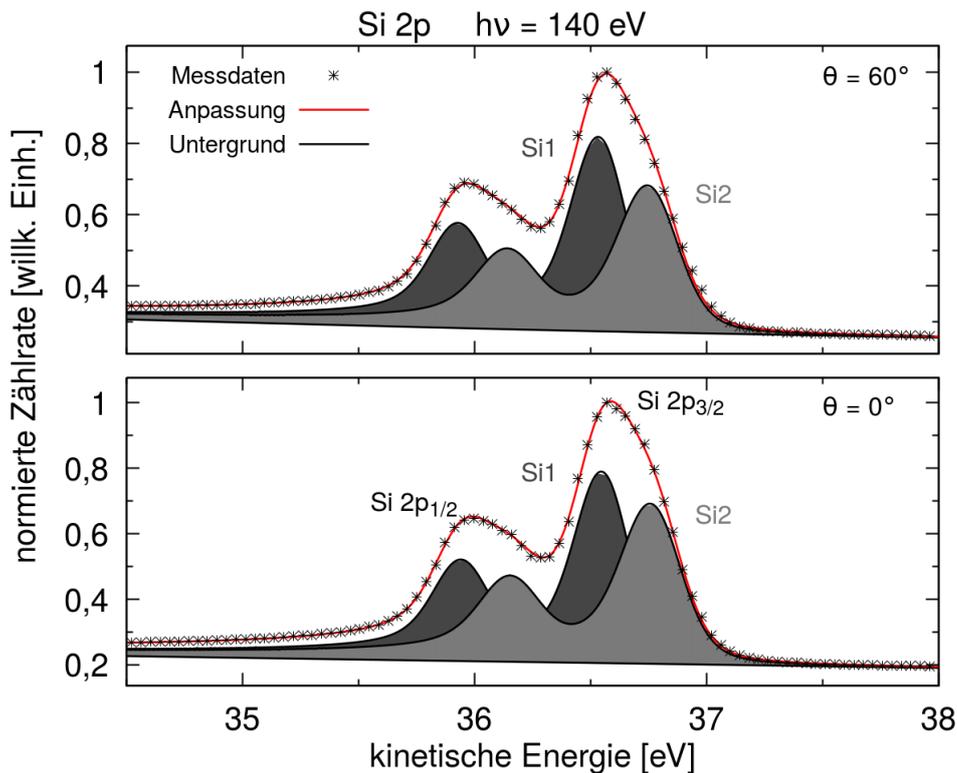


Abbildung 5.9: XPS-Detailspektrum des Si $2p$ Signals nach Präparation der Silizium Nano-Ribbons auf dem Au(110) Substrat. Die Anregungsenergie beträgt $h\nu = 140$ eV, aufgenommen unter den Winkeln $\Theta = 0^\circ$ (unten) und $\Theta = 60^\circ$ (oben).

Signal angewendet. Diese resultiert in der dunkelgrauen Si1 Komponente mit einer Halbwertsbreite von 0,30 eV und in der hellgrauen Si2 Komponente mit einer Halbwertsbreite von 0,31 eV. Die Asymmetrie beider Komponenten beträgt $\alpha = 0,11$, was ebenfalls sehr gut mit Veröffentlichungen für Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) übereinstimmt [38, 47, 198]. Die Ausbildung einer so starken Asymmetrie beider Komponenten kann verschiedene Gründe haben, welche in Abschnitt 2.2.5 und in der Literatur im speziellen Fall von Silizium Nano-Ribbons näher diskutiert werden [38, 198].

Die Notwendigkeit der Anpassung des Si $2p$ Signals durch zwei chemisch verschobene Komponenten zeigt, dass die Siliziumatome innerhalb der Silizium Nano-Ribbons in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorliegen. Für das Wachstum von Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) war dies ebenfalls der Fall, jedoch mit einem anderen Flächenverhältnis von 0,66 [37, 38, 47].

Für das System Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) beträgt das aus der Anpassung resultierende relative Flächenverhältnis $\frac{Si1}{Si2} = 1,08|_{\Theta=0^\circ}$ beziehungsweise $\frac{Si1}{Si2} = 1,17|_{\Theta=60^\circ}$. Die kleine Differenz in den relativen Flächenverhältnissen zwi-

schen der Messung unter $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ von 8 % kann nur schwer durch eine unterschiedliche Position der emittierenden Atome in der Struktur erklärt werden. Ursächlich dafür sind stattdessen hauptsächlich Streueffekte der ausgelösten Photoelektronen an benachbarten Atomen im Festkörper, welche Intensitätsmodulationen im XPS-Spektrum erzeugen. Dies beruht auf der in Gleichung 2.13 beschriebenen Anisotropiefunktion, welche ein Maß für die Stärke der Intensitätsmodulation durch Streueffekte innerhalb eines XPD-Musters darstellt. Die maximale Anisotropie für das gemessene Si 2*p* XPD-Muster bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 140$ eV, welches im folgenden Abschnitt 5.3 in Abbildung 5.10 gezeigt und analysiert wird, beträgt 10 %. Die Abweichung der relativen Flächenverhältnisse zwischen $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ des Si 2*p* XPS-Spektrums liegt somit in der Größenordnung der Streueffekte.

Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, dass die auf die Oberfläche aufgebrachten Siliziumatome lediglich an der Oberfläche innerhalb der eindimensionalen Silizium Nano-Ribbons lokalisiert sind. Zusätzlich liegen die Siliziumatome darin in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen vor, welche in gleichen Anteilen in der Struktur enthalten sein müssen.

5.3 Strukturbestimmung der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110)

Nach der Analyse der chemischen Bindungen der Silizium Nano-Ribbons soll nun die Frage der atomaren Struktur innerhalb der Silizium Nano-Ribbons sowie die Frage der Grenzflächenstruktur beantwortet werden. Dafür wird, wie auch für die saubere, (2×1) -rekonstruierte Au(110)-Oberfläche, die Methode der Photoelektronenbeugung angewendet. Das bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 140$ eV gemessene XPD-Muster des Si 2*p* Signals ist auf der linken Seite in Abbildung 5.10 dargestellt.

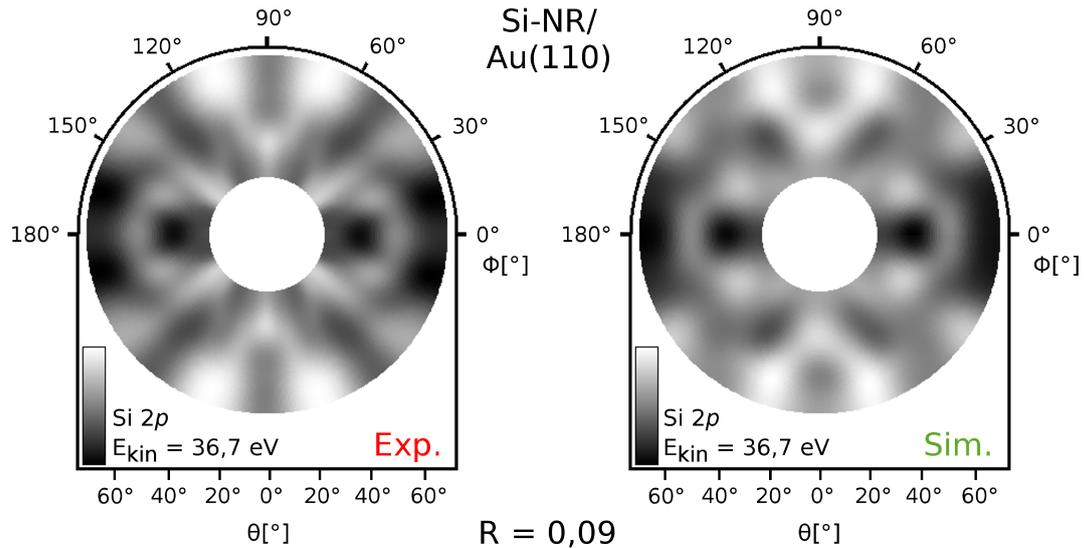


Abbildung 5.10: Experimentelles XPD-Muster des Si 2p Signals nach Präparation der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 140$ eV (links). Simuliertes XPD-Muster der besten Struktur bestehend aus in zwei Ketten hexagonal angeordneter Siliziumatome mit „zigzag“-terminierten Rändern (rechts). Der R-Faktor beträgt $R = 0,09$.

Das gemessene XPD-Muster zeigt ebenso wie das Muster der sauberen Au(110)-Oberfläche eine zweizählige Rotationssymmetrie sowie zwei Spiegelachsen. Für die Bestimmung der exakten Struktur der Silizium Nano-Ribbons sowie der Struktur an der Grenzfläche zwischen Nano-Ribbons und Substrat wurden mehrere unterschiedliche Strukturmodelle in der XPD-Analyseprozedur untersucht. Aufgrund der niedrigen kinetischen Elektronenenergie des gemessenen XPD-Musters von $E_{\text{kin}} = 36,7$ eV wird für die Simulation des Si 2p Signals der in Abschnitt 2.3.2 beschriebene MSPHD-Simulationsalgorithmus mit den Simulationsparametern Streuradius $r_{\text{str}} = 4,9$ Å, maximal berücksichtigter Drehimpulsquantenzahl $l_{\text{max}} = 6$ sowie einer Simulationsordnung $O = 15$ gewählt. Alle weiteren Simulationsparameter werden bei MSPHD im Gegensatz zu EDAC aus dem gegebenen Atomcluster von dem Simulationsalgorithmus selbst bestimmt.

Alle unterschiedlichen, in der Analyse getesteten Strukturen müssen drei wesentliche Eigenschaften erfüllen. Erstens müssen sie die aus dem gemessenen XPD-Muster und der vorhergegangenen Analyse der LEED-Aufnahmen resultierenden Symmetrieeigenschaften besitzen. Zweitens muss die Einheitszelle der Strukturen die ($\times 6$)-Periodizität entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung im Bezug auf das darunterliegende Au(110)-Substrat aufweisen. Drittens muss sich das aus den Flächenverhältnissen der beiden Silizium Komponenten im XPS-Detaillspektrum

des Si $2p$ Signals resultierende stöchiometrische Verhältnis im Vorkommen der Siliziumatome in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen in der Struktur widerspiegeln.

Im Zuge der Strukturbestimmung wurde eine Vielzahl an unterschiedlich aufgebauten Strukturen getestet. Unter anderem wurden eine aus zwei Ketten pentagonal angeordneter Siliziumatome aufgebaute Struktur, mehrere „Silicen-artige“ hexagonal aufgebaute Strukturen unterschiedlicher Breite und unterschiedlich terminierten Rändern in „armchair“- oder „zigzag“-Konfiguration sowie das von Tchalala *et al.* vorgeschlagene Strukturmodell [42] überprüft. Zusätzlich zu den grundlegend verschieden aufgebauten Strukturmodellen wird für jedes Strukturmodell die Struktur der darunterliegenden Goldoberfläche mit „missing-row“-Rekonstruktion und nicht-relaxierter (1×1)-Oberfläche getestet.

Für jede überprüfte Struktur wurde anschließend der genetische Algorithmus zur Strukturvariation angewandt. Dabei sind sowohl für die Silizium- als auch für die Goldatome an der Grenzfläche Translationen in alle drei räumlichen Richtungen im Bereich von $\pm 0,3 \text{ \AA}$ sowie eine Skalierung des gesamten Atomclusters im Bereich von $\pm 0,5 \%$ möglich. In Abbildung 5.11 ist eine Auswahl an untersuchten Strukturen mit den jeweiligen aus der Simulation mit Anwendung des genetischen Algorithmus resultierenden R-Faktoren und das jeweilige simulierte XPD-Muster dargestellt. Dabei entspricht Struktur ③ der von Tchalala *et al.* vorgeschlagenen Struktur [42].

Letztendlich ergab nur eine Struktur, welche in Abbildung 5.11 als Struktur ⑤ abgebildet ist, die beste Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und simulierten XPD-Muster. Dies wird durch einen R-Faktor von $R = 0,09$ bestätigt. Alle anderen getesteten Strukturen erreichen keinen zufriedenstellenden R-Faktor beim Vergleich der simulierten mit dem gemessenen Muster. Somit können diese Strukturen als Grundlage für den Aufbau der Silizium Nano-Ribbons ausgeschlossen werden. Das simulierte XPD-Muster der besten Struktur ist in Abbildung 5.10 auf der rechten Seite dargestellt. Eine detaillierte Darstellung der resultierenden Struktur ist in Abbildung 5.12 zu sehen.

Die Struktur der Silizium Nano-Ribbons ist charakterisiert durch zwei Ketten hexagonal angeordneter Siliziumatome mit „zigzag“-terminierten Rändern, was in der Aufsicht in Abbildung 5.12 a) zu sehen ist. Beide hexagonale Ketten werden durch eine Atomreihe separiert, bestehend aus Goldatomen aus der obersten Lage des Substrats. Dadurch stellt sich ein Abstand von $3,69 \text{ \AA}$ in $[001]$ -Richtung zwischen den Ketten ein. Die Oberflächeneinheit zelle der Silizium Nano-Ribbons enthält 40 Siliziumatome und ist mit einer roten, gestrichelten Linie markiert.

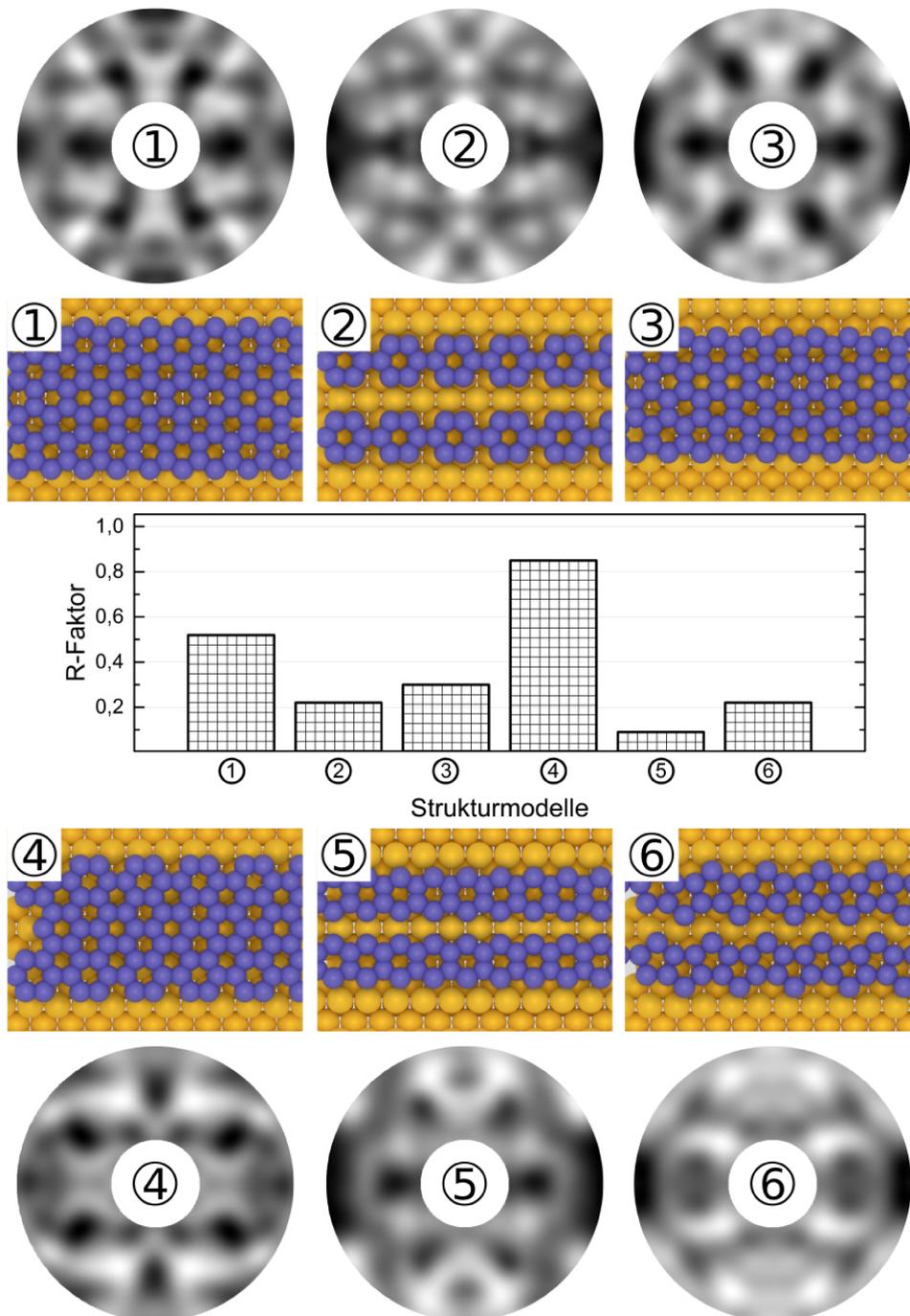


Abbildung 5.11: Vergleich der resultierenden R-Faktoren für eine Auswahl an getesteten Strukturmodellen mit den jeweiligen simulierten XPD-Mustern. Der jeweilige R-Faktor für jede Struktur resultiert aus der Anwendung des genetischen Algorithmus mit den im Text beschriebenen Modifikationen. Struktur ③ entspricht der von Tchalala *et al.* vorgeschlagenen Struktur für die Silizium Nano-Ribbons [42]. Struktur ⑤ entspricht der Struktur mit der besten Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und simulierten Muster.

Diese besitzt eine Länge von $17,74 \text{ \AA}$ in $[\bar{1}10]$ -Richtung und eine Breite von $15,24 \text{ \AA}$ in $[110]$ -Richtung. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den experimentell bestimmten Größen von $(17,6 \text{ \AA} \times 16,0 \text{ \AA})$ aus den STM-Messungen von Tchalala *et al.* überein [42]. Entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung ist eine $(\times 5)$ -Periodizität der Silizium Hexagone im Bezug auf die $(\times 6)$ -Periodizität der Goldatome zu erkennen, wodurch die $(\times 6)$ -Periodizität aus den LEED-Aufnahmen aus Abbildung 5.7 bestätigt wird. Durch die starke Interaktion der Siliziumatome mit den Goldatomen des Substrats werden die Silizium Hexagone in $[\bar{1}10]$ -Richtung komprimiert. Dies führt zu einer Ausbildung von nicht gleichschenkligen Hexagonen mit einer Bindungslänge von $1,77 \text{ \AA}$ entlang des in Abbildung 5.12 a) markierten Vektors \vec{A} sowie einer Bindungslänge von $1,98 \text{ \AA}$ entlang des Vektors \vec{B} .

Bei näherer Betrachtung der seitlichen Ansicht in Abbildung 5.12 b) werden mehrere Charakteristiken eindeutig erkennbar. Zum einen weisen die Silizium Nano-Ribbons eine große Welligkeit von $0,35 \text{ \AA}$ in $[110]$ -Richtung auf. Dieser Wert stimmt mit Welligkeitswerten kompletter, freistehender Silicen Lagen [26, 199] sehr gut überein und ist zugleich deutlich geringer als der Welligkeitswert von Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) [47].

Zum anderen ist bei Betrachtung des unter den Silizium Nano-Ribbons liegenden Goldsubstrats eine deutliche Veränderung im Vergleich zur unbedeckten Au(110)-Oberfläche sichtbar. Die Goldatome der obersten Lage weisen eine Relaxation in $[110]$ -Richtung auf, wodurch eine Volumen-ähnliche Struktur anstatt der in Abschnitt 4.1 beschriebenen „missing-row“-Rekonstruktion der sauberen Au(110)-Oberfläche entsteht. Diese Tatsache wird durch die verschwindende Oberflächenkomponente im XPS-Detailpektrum des Au 4f Signals nach Präparation der Silizium Nano-Ribbons in Abbildung 5.8 sowie durch die fehlenden Intensitätsmaxima der (2×1) -Periodizität der Goldoberfläche in den LEED-Aufnahmen aus Abbildung 5.7 bestätigt. Lediglich direkt unterhalb der beiden Silizium-Ketten verbleibt das Gold in einer „missing-row“-Rekonstruktion.

Doch auch die Goldatome, welche diesen Bereich der fehlenden Goldatom-Reihe umgeben, zeigen eine klare Tendenz zur Relaxation in Richtung der Siliziumatome. Diese Relaxation führt somit zu Abstandsvergrößerungen von bis zu 10 % verglichen zu dem Lagenabstand von $2,88 \text{ \AA}$ entlang der $[110]$ -Richtung. Eine Erklärung für die Relaxation liefert die bereits beschriebene Affinität der Goldatome zu Bindungen mit den Siliziumatomen.

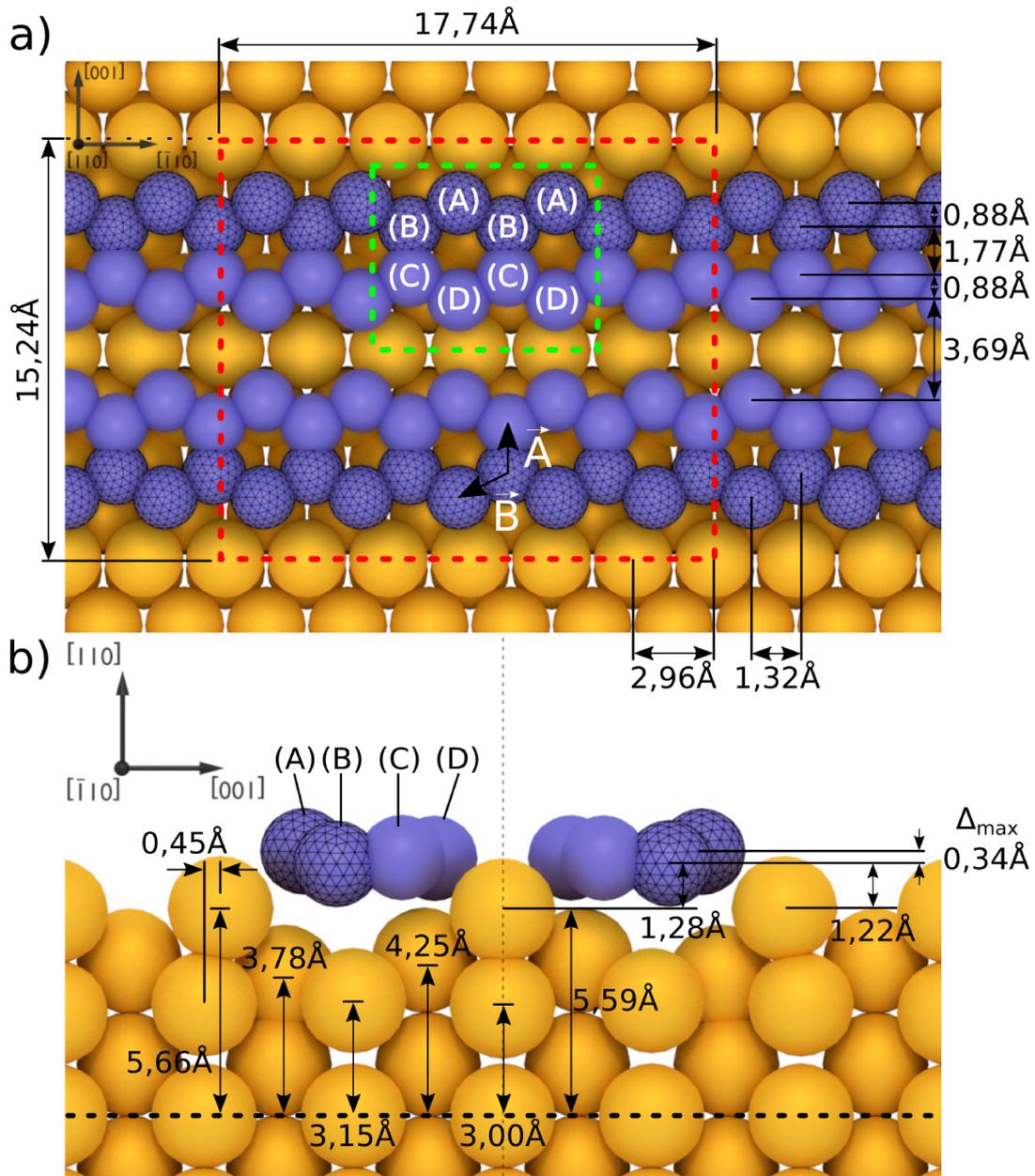


Abbildung 5.12: Aus der Simulation des XPD-Musters resultierendes Strukturmodell der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) in Aufsicht (a) und seitlicher Ansicht (b). Die Silizium Nano-Ribbons sind entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung des Substrats in zwei „zigzag“-terminierten hexagonal angeordneten Siliziumketten angeordnet. Separiert werden sie durch eine Reihe an Goldatomen. Die Siliziumatome liegen innerhalb der Silizium Nano-Ribbons in vier unterschiedlichen chemischen Umgebungen vor, welche mit den Buchstaben (A) bis (D) gekennzeichnet sind.

Bei der Betrachtung der Grenzfläche zwischen den Silizium Nano-Ribbons und dem Substrat soll nun zusätzlich die Frage geklärt werden, ob das Silizium neben der Bildung von Silizium Nano-Ribbons eine großflächige AuSi-Legierung an der Oberfläche eingeht. Diese Annahme ergibt sich aus der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Formation einer zweidimensionalen AuSi-Legierungen für niedrige Silizium-Bedeckungen auf Au(110).

In Untersuchungen in Form von ortsaufgelösten Photoemissionsmessungen des Valenzbands der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) wurde von Oughaddou *et al.* gezeigt, dass in den Bereichen zwischen den Silizium Nano-Ribbons keine Siliziumatome mehr vorhanden sind [200], wodurch das Zurückbleiben einer großflächigen AuSi-Legierung ausgeschlossen werden kann. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass sich die Siliziumatome in Folge einer höheren Bedeckung der Oberfläche rearrangieren und die zweidimensionale AuSi-Legierung aufgehoben wird. Bei den bisherigen Untersuchungen der Struktur der Silizium Nano-Ribbons mittels STM und Photoemission des Valenzbandes konnte jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, ob eine AuSi-Legierung direkt unterhalb der Silizium Nano-Ribbons verbleibt, welche als Grundlage für das Wachstum der Silizium Nano-Ribbons dienen könnte.

Um dies auszuschließen, wurden in weiteren Simulationsdurchläufen alle getesteten Strukturmodelle um verschieden geordnete großflächige Legierungsformationen in den obersten Goldlagen erweitert und anschließend erneut eine R-Faktor-Minimierung mittels genetischem Algorithmus durchgeführt. Die Simulationen resultierten sämtlich in R-Faktoren im Bereich von $R = 0,15 - 0,89$, welche deutlich größer sind als der R-Faktor für die beste, bereits beschriebene Struktur ohne AuSi-Legierungsbildung unterhalb der Silizium Nano-Ribbons. Somit kann eine Anordnung von weiteren Siliziumatomen unterhalb der Nano-Ribbons in Form einer großflächigen AuSi-Legierung ausgeschlossen werden.

Wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, wird auch bei der Strukturbestimmung der Silizium Nano-Ribbons die chemische und die strukturelle Information resultierend aus den Methoden XPS und XPD miteinander kombiniert, um den Ursprung der chemisch verschobenen Komponenten im XPS-Detailpektrum des Si $2p$ Signals in der resultierenden Struktur zu identifizieren. Dafür werden alle 4800 XPS-Spektren des gemessenen XPD-Musters in jeweils ein Muster für jede Komponente Si1 und Si2 aufgeteilt. Die resultierenden XPD-Muster sind in Abbildung 5.13 b) und c) dargestellt.

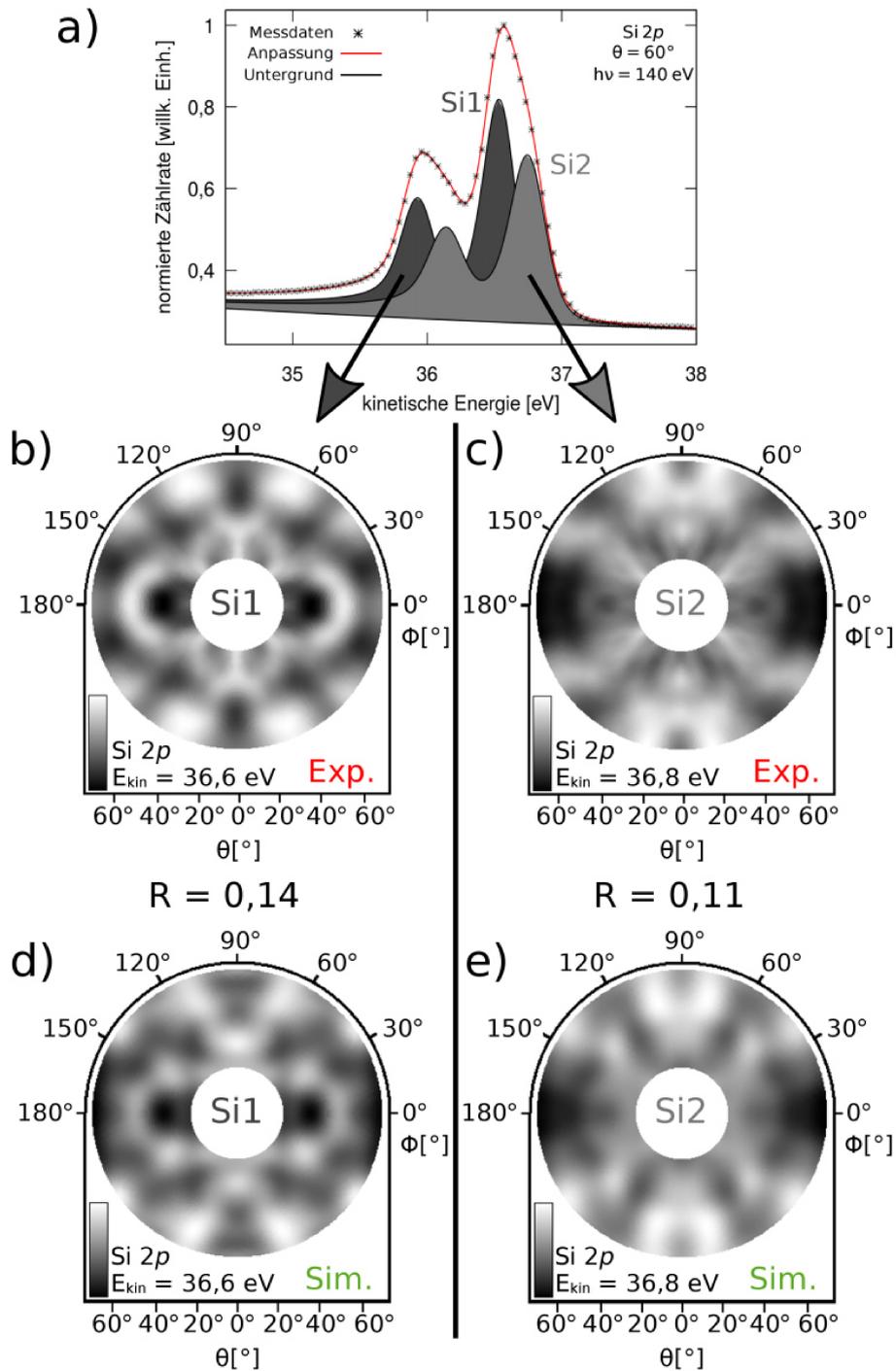


Abbildung 5.13: XPS-Detaillenspektrum des Si 2p Signals als Grundlage für die Separation des Si 2p XPD-Musters, aufgenommen bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 140 \text{ eV}$ a); b) und c) zeigen die separierten XPD-Muster für die dunkelgraue Si1 und hellgraue Si2 Komponente im XPS-Spektrum; d) und e) zeigen die simulierten XPD-Muster der äußeren beziehungsweise inneren Siliziumatome des Strukturmodells in Abbildung 5.12 mit den R-Faktoren $R = 0,14$ und $R = 0,11$.

Die separierten XPD-Muster weisen die selben Symmetrieeigenschaften wie das gemessene XPD-Muster des gesamten Signals in Abbildung 5.10 auf, unterscheiden sich jedoch deutlich in ihrer Intensitätsverteilung. Für die Bestimmung der Ursprünge der chemisch verschobenen Komponenten werden erneut Simulationen mit der resultierenden Struktur aus Abbildung 5.12 für die beiden separierten XPD-Muster durchgeführt. Dabei werden für die Emitterauswahl alle Siliziumatome innerhalb der in Abbildung 5.12 rot gestrichelt dargestellten Einheitszelle in Betracht gezogen und die Wahl einzelner Emitter systematisch variiert. Des Weiteren wird für die Simulationen der separierten XPD-Muster erneut der genetische Algorithmus angewandt, um mögliche statistische Fehler infolge des Anpassungsprozesses zu berücksichtigen. Wie schon bei der Strukturbestimmung der sauberen Goldoberfläche im vorherigen Kapitel werden kleine Strukturvariationen für die Translationen einzelner Silizium- sowie Goldatome ebenso wie eine Skalierung der gesamten Struktur in alle drei räumlichen Richtungen erlaubt.

Die resultierenden simulierten XPD-Muster zu den separierten XPD-Mustern sind in Abbildung 5.13 d) und e) für die dunkelgraue Si1 beziehungsweise hellgraue Si2 Komponente dargestellt. Die R-Faktoren von $R = 0,14$ beziehungsweise $R = 0,11$ zeigen eine gute Übereinstimmung der simulierten Muster mit den separierten XPD-Mustern. Dabei wurden für die Simulation des XPD-Musters der dunkelgrauen Si1 Komponente die in Abbildung 5.12 mit einem Gitternetz markierten äußeren beiden Reihen an Siliziumatomen als Emitter ausgewählt. Für eine einfachere Beschreibung werden die beiden Silizium-Atomreihen zusätzlich mit der Kennzeichnung (A) und (B) versehen. Aus der Aufsicht in Abbildung 5.12 a) wird deutlich, dass die mit (A) markierten Siliziumatome lediglich zu zwei weiteren (B)-Siliziumatomen binden, während die mit (B) markierten Siliziumatome Bindungen zu zwei (A)-Siliziumatomen und einem (C)-Siliziumatom ausbilden. Außerdem besitzen die (A)-Siliziumatome keine direkte Bindung zu den Goldatomen des Substrats, was in der seitlichen Ansicht in Abbildung 5.12 b) deutlich wird.

Jedoch wird eine attraktive Van-der-Waals Interaktion zwischen den Siliziumatomen des Typs (A) und den darunterliegenden Goldatomen ersichtlich, was sich in einer Verschiebung der äußeren Goldatome in der obersten Lage um $0,45 \text{ \AA}$ in Richtung der (A)-Siliziumatome widerspiegelt. Eine detaillierte Ansicht der chemischen Umgebungen der (A)- und (B)-Siliziumatome mit den jeweiligen Bindungspartnern ist in Abbildung 5.14 a) und b) dargestellt.

Aus diesem Zwischenergebnis kann zusammengefasst werden, dass der Ursprung der Si1 Komponente im Si $2p$ Spektrum den Siliziumatomen (A) und (B) zugeordnet werden kann, welche nicht unter direktem Einfluss einer Goldbindung stehen.

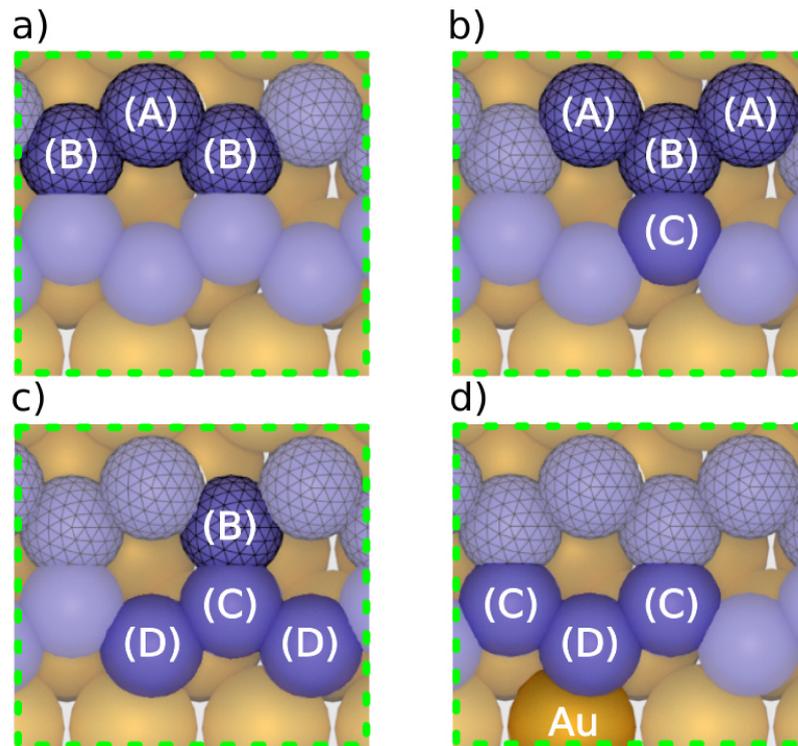


Abbildung 5.14: Detaillierte Darstellung der vier unterschiedlichen chemischen Umgebungen der mit (A)-(D) markierten Siliziumatome des Strukturmodells der Silizium Nano-Ribbons. Gezeigt ist die Detailansicht des grün gestrichelt umrandeten Bereichs aus Abbildung 5.12.

Dagegen wurden für die Simulation der hellgrauen Si₂ Komponente Siliziumatome in den beiden inneren Reihen als Emitter ausgewählt, welche im Strukturmodell mit (C) und (D) markiert sind. Aus Abbildung 5.12 a) ist klar ersichtlich, dass die (D)-Siliziumatome Bindungen zu zwei Siliziumatomen des Typs (C) ausbilden. Der Unterschied in der chemischen Umgebung der (D)-Siliziumatome, dargestellt in Abbildung 5.14 d), zu der vorher beschriebenen chemischen Umgebung der (A)-Siliziumatome ist eine zusätzliche Bindung zu den obersten Goldatomen in der Reihe zwischen den beiden Silizium-Ketten.

Aufgrund dieser Bindung der (D)-Siliziumatome zum Gold ist auch der Unterschied in der chemischen Umgebung der (C)- und (B)-Siliziumatome zu erklären. Bei der reinen Betrachtung der Bindungspartner ist festzustellen, dass beide Siliziumatomsorten jeweils zu drei weiteren Siliziumatomen in der Struktur binden. Da jedoch die chemische Umgebung der Bindungspartner (A) und (D) unterschiedlich ist, wirkt sich dies ebenfalls auf die Bindung der (B)- und (C)-Siliziumatome aus. Dies wird im Vergleich der detaillierten Ansicht der Bindungsumgebungen in Abbildung 5.14 b) und c) sichtbar.

Der Einfluss der Au-Si Bindung führt somit dazu, dass die (C)- und (D)-Siliziumatome eine wesentlich unterschiedliche chemische Umgebung als die äußeren (A)- und (B)-Siliziumatome aufweisen, was wiederum in der chemischen Verschiebung um $0,21 \text{ \AA}$ zwischen den beiden Komponenten des XPS-Detailspektrums des Si $2p$ Signals resultiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die hier bestimmte atomare Struktur der auf der Au(110)-Oberfläche in zwei hexagonalen Atomketten aufgewachsenen Silizium Nano-Ribbons deutlich von der pentagonalen Struktur der Nano-Ribbons auf Ag(110) unterscheidet. Ursächlich dafür ist vor allem die starke Interaktion zwischen den Silizium- und den Goldatomen, welche unter anderem in der Bildung von Bindungen zwischen beiden Elementen resultiert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Präparation von Silizium Nano-Ribbons auf einer (2×1) -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche sowie anschließend deren Charakterisierung hinsichtlich ihrer chemischen und strukturellen Eigenschaften mithilfe der oberflächensensitiven Messmethoden XPS und XPD. Ein Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Bestimmung der inneren Struktur der Silizium Nano-Ribbons sowie auf die Interaktion der Siliziumatome mit dem darunterliegenden Substrat an der Grenzfläche gelegt. Besonders sollte die Frage geklärt werden, wie groß der Einfluss des Substrats auf die Bildung der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) im Vergleich zu Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) ist.

Als Ausgangslage für das Wachstum der Silizium-Strukturen wurde eine (2×1) -rekonstruierte Au(110)-Oberfläche präpariert und im Anschluss mit den Methoden LEED, XPS und XPD analysiert. Dabei wurde eine kontaminationsfreie Au(110)-Oberfläche nach mehreren Sputter-Heiz-Zyklen erreicht. Mithilfe von LEED-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die obersten Atomlagen der Au(110)-Oberfläche rekonstruieren und gleichzeitig relaxieren. An der Oberfläche bildet sich eine (2×1) -Rekonstruktion aus. Dabei konnten die Goldatome im XPS-Detailspektrum des Au $4f$ Signals durch die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen nachgewiesen werden.

Die lokale Struktur der rekonstruierten Au(110)-Oberfläche wurde mithilfe eines XPD-Musters des Au $4f$ Signals analysiert. Dadurch konnten zum einen die exakten Atompositionen der rekonstruierten Oberfläche bestimmt und zum anderen durch die Separation des gemessenen Musters der jeweilige Ursprung der beiden Komponenten im XPS-Detailspektrum den jeweiligen Atomen im Strukturmodell zugeordnet werden.

Anschließend wurde in zwei Schritten eine definierte Menge an Silizium auf die rekonstruierte Au(110)-Oberfläche aufgebracht. Bei einer Silizium-Menge von $\approx 0,2$ Monolagen bildete sich eine großflächige, zweidimensionale AuSi-Legierung an der Oberfläche aus. LEED-Aufnahmen dieser Struktur zeigten in Übereinstimmung mit der Literatur zwei zueinander rotierte Domänen einer Überstruktur. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine nähere Strukturuntersuchung dieser Legierung verzichtet.

Eine Erhöhung der Silizium-Menge auf $\approx 0,4$ Monolagen führte zur Bildung von Silizium Nano-Ribbons entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung des Substrats, was durch LEED-Aufnahmen bestätigt wurde. Mithilfe von XPS-Detailspektren des Au 4*f* Signals wurde die entstandene Grenzfläche zwischen den Silizium Nano-Ribbons und dem darunterliegenden Au(110)-Substrat untersucht. Der Vergleich mit dem Au 4*f* Spektrum vor der Präparation der Silizium-Struktur zeigt eine eindeutige Veränderung der chemischen Umgebungen der Goldatome. Die verschwindende Oberflächenkomponente der (2×1) -Rekonstruktion in Folge des Aufdampfens und das gleichzeitige Erscheinen einer neuen Komponente, bedingt durch eine Gold-Silizium-Bindung an der Oberfläche, sind ein deutliches Indiz für eine starke Interaktion zwischen den Silizium- und den Goldatomen. Lediglich die Volumenkomponekte des Goldes bleibt unverändert.

Das XPS-Detailspektrum des Si 2*p* Signals der Silizium Nano-Ribbons besteht aus zwei chemisch verschobenen Komponenten und bestätigt die Ergebnisse aus der Literatur hinsichtlich des metallischen Charakters und der Ausbildung von zwei unterschiedlichen Bindungsumgebungen innerhalb der Silizium Nano-Ribbons. Dabei wurde die ausschließliche Lokalisation aller Siliziumatome an der Oberfläche der Probe durch winkelaufgelöste XPS-Detailspektren bestätigt.

Ein XPD-Muster des Si 2*p* Signals wurde zur Bestimmung der lokalen Nahordnung der Siliziumatome innerhalb der Nano-Ribbons sowie deren Ordnung bezüglich des Au(110)-Substrats aufgenommen. Im Rahmen der Strukturanalyse wurden unterschiedliche Strukturmodelle für die Formation der Silizium Nano-Ribbons getestet. Lediglich eine Struktur, bestehend aus zwei Ketten hexagonal angeordneter Siliziumatome mit „zigzag“-terminierten Rändern, zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentellem Muster. Beide Ketten liegen jeweils in einer fehlenden Atomreihe des Goldsubstrats und sind durch eine Reihe an Goldatomen entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung getrennt. Die jeweils inneren Siliziumatome binden direkt zu diesen Goldatomen in der Mitte. LEED- und XPS-Ergebnisse bestätigen das Aufheben der Rekonstruktion an der übrigen Substratoberfläche durch eine Relaxation der Goldatome in Folge der Silizium-Deposition. Auch hier wurde mittels Separation des gemessenen XPD-Musters der Ursprung der beiden Komponenten des Si 2*p* Signals aufgrund der unterschiedlichen Bindungsumgebungen bestimmt. Des weiteren konnte die zusätzliche Bildung einer AuSi-Legierung unterhalb beziehungsweise zwischen den Silizium Nano-Ribbons ausgeschlossen werden.

Es kann somit eindeutig geschlussfolgert werden, dass sich die innere Struktur der Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) deutlich von der pentagonalen Struktur der

Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) unterscheidet. Dies ist in erster Linie auf die starke Interaktion der Siliziumatome mit den Goldatomen des Substrats zurückzuführen. Während in der Literatur bereits gezeigt wurde, dass die auf Ag(110) gewachsenen Silizium Nano-Ribbons aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit dem Substrat mithilfe einer STM-Spitze vom Substrat gelöst werden können [50], müssen andere Prozesse wie beispielsweise die Anwendung von Ätzverfahren für die Entfernung der auf Au(110) gewachsenen Silizium Nano-Ribbons angewandt werden.

Nichtsdestotrotz ist diese veränderte Struktur aufgrund der Interaktion der Siliziumatome mit dem Substrat bemerkenswert, da sich auch die elektronische Struktur der hexagonalen Silizium Nano-Ribbons auf Au(110) im Vergleich zu den pentagonalen Silizium Nano-Ribbons auf Ag(110) unterscheiden wird. Auf Basis des in dieser Arbeit beschriebenen Strukturmodells können nun weiterführende theoretische Berechnungen der elektronischen Struktur vorgenommen werden, welche die Grundlage für alle folgenden Anwendungen bietet.

Außerdem zeigt diese Arbeit, dass die Wahl des Substrats den strukturellen Aufbau der Silizium Nano-Ribbons beeinflusst, während allgemeine Parameter der Silizium Nano-Ribbons wie eine Breite von $\approx 16 \text{ \AA}$, eine Höhe von einer Atomlage und ihre Ausrichtung entlang einer ausgezeichneten Substratrichtung nahezu unverändert bleiben.

Diese Erkenntnisse erweitern das Verständnis über das Wachstum der Silizium Nano-Ribbons auf unterschiedlichen Substraten und bieten die Grundlage für weiterführende Untersuchungen. Zum einen könnte die interne Struktur der Silizium Nano-Ribbons durch die Wahl anderer metallischer Substrate weiter beeinflusst werden. Besonders Cu(110) ist ein interessanter Kandidat, da dieses Substrat im Vergleich zu Silber und Gold eine deutlich unterschiedliche Gitterkonstante besitzt, jedoch aber durch seine Anisotropie die gleiche Vorzugsrichtung für ein mögliches Wachstum der Silizium Nano-Ribbons aufweist. Zum anderen besteht die Frage, ob eine Variation des Materials der niedrig-dimensionalen Struktur, beispielsweise zu Germanium, ebenfalls in der Formation von Nano-Ribbons auf Ag(110) beziehungsweise Au(110) resultiert. Speziell für das Halbmetall Germanium ist eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für eindimensionale Leiterbahnen in der Nanoelektronik denkbar.

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics **38**, 114 (1965).
- [2] M. Jang und S. Lee, *The characteristics of sub-10nm gate-length erbium-silicided n-type Schottky barrier metal-oxide-semiconductor field-effect transistors*, Thin Solid Films **520**, 2166 (2012).
- [3] A. D. Franklin, *Nanomaterials in transistors: From high-performance to thin-film applications*, Science **349** (2015).
- [4] M. Lundstrom, *Moore's Law Forever?*, Science **299**, 210 (2003).
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva und A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666 (2004).
- [6] J. Moser, A. Barreiro und A. Bachtold, *Current-induced cleaning of graphene*, Applied Physics Letters **91**, 163513 (2007).
- [7] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar und J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science **321**, 385 (2008).
- [8] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres und A. K. Geim, *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, Science **320**, 1308 (2008).
- [9] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong und S. Iijima, *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, Nature Nanotechnology **5**, 574 (2010).
- [10] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan und A. C. Ferrari, *Graphene photonics and optoelectronics*, Nature Photonics **4**, 611 (2010).
- [11] Z. Tehrani, G. Burwell, M. A. M. Azmi, A. Castaing, R. Rickman, J. Almarashi, P. Dunstan, A. M. Beigi, S. H. Doak und O. J. Guy, *Generic epitaxial graphene biosensors for ultrasensitive detection of cancer risk biomarker*, 2D Materials **1**, 025004 (2014).

- [12] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. Aksay und Y. Lin, *Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review*, *Electroanalysis* **22**, 1027 (2010).
- [13] S. S. Varghese, S. Lonkar, K. Singh, S. Swaminathan und A. Abdala, *Recent advances in graphene based gas sensors*, *Sensors and Actuators B: Chemical* **218**, 160 (2015).
- [14] D. Sun, Y. Luo, M. Debliquy und C. Zhang, *Graphene-enhanced metal oxide gas sensors at room temperature: a review*, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **9**, 2832 (2018).
- [15] Y. Song, S. Chang, S. Gradecak und J. Kong, *Visibly-Transparent Organic Solar Cells on Flexible Substrates with All-Graphene Electrodes*, *Advanced Energy Materials* **6**, 1600847 (2016).
- [16] X. Li, W. Chen, S. Zhang, Z. Wu, P. Wang, Z. Xu, H. Chen, W. Yin, H. Zhong und S. Lin, *18.5% efficient graphene/GaAs van der Waals heterostructure solar cell*, *Nano Energy* **16**, 310 (2015).
- [17] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov und A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [18] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan und T. F. Heinz, *Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor*, *Physical Review Letters* **105**, 136805 (2010).
- [19] L. Shi und T. Zhao, *Recent advances in inorganic 2D materials and their applications in lithium and sodium batteries*, *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 3735 (2017).
- [20] G. R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. Jung, J. Cha, S. Das, D. Xiao, Y. Son, M. S. Strano, V. R. Cooper, L. Liang, S. G. Louie, E. Ringe, W. Zhou, S. S. Kim, R. R. Naik, B. G. Sumpter, H. Terrones, F. Xia, Y. Wang, J. Zhu, D. Akinwande, N. Alem, J. A. Schuller, R. E. Schaak, M. Terrones und J. A. Robinson, *Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene*, *ACS Nano* **9**, 11509 (2015).
- [21] D. Jariwala, T. J. Marks und M. C. Hersam, *Mixed-dimensional van der Waals heterostructures*, *Nature Materials* **16**, 170 (2016).

- [22] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho und A. H. Castro Neto, *2D materials and van der Waals heterostructures*, Science **353** (2016).
- [23] G. G. Guzmán-Verri und L. C. Lew Yan Voon, *Electronic structure of silicon-based nanostructures*, Physical Review B **76**, 075131 (2007).
- [24] S. B. Fagan, R. J. Baierle, R. Mota, A. J. R. da Silva und A. Fazzio, *Ab initio calculations for a hypothetical material: Silicon nanotubes*, Physical Review B **61**, 9994 (2000).
- [25] S. Lebègue und O. Eriksson, *Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory*, Physical Review B **79**, 115409 (2009).
- [26] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin und S. Ciraci, *Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium*, Physical Review Letters **102**, 236804 (2009).
- [27] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang und Y. Yamada-Takamura, *Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films*, Physical Review Letters **108**, 245501 (2012).
- [28] M. V. Fischetti, B. Fu und W. G. Vandenberghe, *Theoretical Study of the Gate Leakage Current in Sub-10-nm Field-Effect Transistors*, IEEE Transactions on Electron Devices **60**, 3862 (2013).
- [29] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle und D. Akinwande, *Silicene field-effect transistors operating at room temperature*, Nature Nanotechnology **10**, 227 (2015).
- [30] B. Mortazavi, A. Dianat, G. Cuniberti und T. Rabczuk, *Application of silicene, germanene and stanene for Na or Li ion storage: A theoretical investigation*, Electrochimica Acta **213**, 865 (2016).
- [31] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray und H. Oughaddou, *A review on silicene — New candidate for electronics*, Surface Science Reports **67**, 1 (2012).
- [32] T. Hussain, H. Vovusha, T. Kaewmaraya, V. Amornkitbamrung und R. Ahuja, *Adsorption characteristics of DNA nucleobases, aromatic amino acids and heterocyclic molecules on silicene and germanene monolayers*, Sensors and Actuators B: Chemical **255**, 2713 (2018).

- [33] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet und B. Aufray, *Epitaxial growth of a silicene sheet*, Applied Physics Letters **97**, 223109 (2010).
- [34] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen und K. Wu, *Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111)*, Nano Letters **12**, 3507 (2012).
- [35] H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J. Y. Hoarau, B. Aufray und J. P. Bibérian, *Growth of silicene layers on Ag(111): unexpected effect of the substrate temperature*, Journal of Physics: Condensed Matter **24**, 172001 (2012).
- [36] S. Sadeddine, H. Enriquez, A. Bendounan, P. Kumar Das, I. Vobornik, A. Kara, A. J. Mayne, F. Sirotti, G. Dujardin und H. Oughaddou, *Compelling experimental evidence of a Dirac cone in the electronic structure of a 2D Silicon layer*, Scientific Reports **7**, 44400 (2017).
- [37] J. I. Cerdá, J. Sławińska, G. Le Lay, A. C. Marele, J. M. Gómez-Rodríguez und M. E. Dávila, *Unveiling the pentagonal nature of perfectly aligned single- and double-strand Si nano-ribbons on Ag(110)*, Nature Communications **7**, 13076 (2016).
- [38] C. Léandri, G. Le Lay, B. Aufray, C. Girardeaux, J. Avila, M. E. Dávila, M. C. Asensio, C. Ottaviani und A. Cricenti, *Self-aligned silicon quantum wires on Ag(110)*, Surface Science **574**, L9 (2005).
- [39] P. D. Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P. M. Sheverdyaeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray und G. Le Lay, *Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons*, Applied Physics Letters **96**, 261905 (2010).
- [40] A. Kara, S. Vizzini, C. Léandri, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray und G. Le Lay, *Silicon nano-ribbons on Ag(110): a computational investigation*, Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 045004 (2010).
- [41] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet und G. Le Lay, *Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene*, Applied Physics Letters **96**, 183102 (2010).
- [42] M. R. Tchalala, H. Enriquez, A. J. Mayne, A. Kara, S. Roth, M. G. Silly, A. Bendounan, F. Sirotti, T. Greber, B. Aufray, G. Dujardin, M. A. Ali

- und H. Oughaddou, *Formation of one-dimensional self-assembled silicon nanoribbons on Au(110)-(2x1)*, Applied Physics Letters **102**, 083107 (2013).
- [43] B. Aufray, B. Ealet, H. Jamgotchian, H. Maradj, J.-Y. Hoarau und J.-P. Biberian, Growth of Silicon Nano-ribbons on Ag(110): State of the Art, in *Silicene - Structure, Properties and Applications*, editiert durch M. J. S. Spencer und T. Morishita, Kapitel 9, Seite 183–202, Springer International Publishing, Switzerland, 1. Auflage, 2016.
- [44] M. E. Dávila, A. Marele, P. D. Padova, I. Montero, F. Hennies, A. Pietzsch, M. N. Shariati, J. M. Gómez-Rodríguez und G. Le Lay, *Comparative structural and electronic studies of hydrogen interaction with isolated versus ordered silicon nanoribbons grown on Ag(110)*, Nanotechnology **23**, 385703 (2012).
- [45] P. D. Padova, C. Ottaviani, F. Ronci, S. Colonna, B. Olivieri, C. Quaresima, A. Cricenti, M. E. Dávila, F. Hennies, A. Pietzsch, N. Shariati und G. Le Lay, *Mn-silicide nanostructures aligned on massively parallel silicon nano-ribbons*, Journal of Physics: Condensed Matter **25**, 014009 (2013).
- [46] E. Salomon und A. Kahn, *One-dimensional organic nanostructures: A novel approach based on the selective adsorption of organic molecules on silicon nanowires*, Surface Science **602**, L79 (2008).
- [47] P. Espeter, C. Keutner, P. Roesse, K. Shamout, U. Berges, G. Wenzel, L. Bignardi, N. F. Kleimeier, H. Zacharias und C. Westphal, *Facing the interaction of adsorbed silicon nano-ribbons on silver*, Nanotechnology **28**, 455701 (2017).
- [48] G. Prévot, C. Hogan, T. Leoni, R. Bernard, E. Moyen und L. Masson, *Si Nanoribbons on Ag(110) Studied by Grazing-Incidence X-Ray Diffraction, Scanning Tunneling Microscopy, and Density-Functional Theory: Evidence of a Pentamer Chain Structure*, Physical Review Letters **117**, 276102 (2016).
- [49] S. Sheng, R. Ma, J.-b. Wu, W. Li, L. Kong, X. Cong, D. Cao, W. Hu, J. Gou, J.-W. Luo, P. Cheng, P.-H. Tan, Y. Jiang, L. Chen und K. Wu, *The Pentagonal Nature of Self-Assembled Silicon Chains and Magic Clusters on Ag(110)*, Nano Letters **18**, 2937 (2018).
- [50] R. Hiraoka, C.-L. Lin, K. Nakamura, R. Nagao, M. Kawai, R. Arafune und N. Takagi, *Transport characteristics of a silicene nanoribbon on Ag(110)*, Beilstein Journal of Nanotechnology **8**, 1699 (2017).

- [51] H. Okamoto und T. B. Massalski, *The Au-Si (Gold-Silicon) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **4**, 190 (1983).
- [52] D. P. Woodruff, *Photoelectron diffraction: from phenomenological demonstration to practical tool*, Applied Physics A **92**, 439 (2008).
- [53] C. Westphal, *The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction*, Surface Science Reports **50**, 1 (2003).
- [54] D. P. Woodruff, *Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: Methods and applications*, Surface Science Reports **62**, 1 (2007).
- [55] M. E. Becquerel, *Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques*, Comptes rendus de l'Académie des sciences **9**, 145 (1839).
- [56] M. E. Becquerel, *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*, Comptes rendus de l'Académie des sciences **9**, 561 (1839).
- [57] H. Hertz, *Ueber den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik **267**, 983 (1887).
- [58] W. Hallwachs, *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, Annalen der Physik **269**, 301 (1888).
- [59] W. Hallwachs, *Ueber die Electricirung von Metallplatten durch Bestrahlung mit elektrischem Licht*, Annalen der Physik **270**, 731 (1888).
- [60] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik **322**, 132 (1905).
- [61] F. Schönbohm, *Temperaturverhalten und Strukturbestimmung dünner Metalloxidschichten auf Siliziumoberflächen*, Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2013.
- [62] S. T. Manson, The calculation of photoionization cross sections: An atomic view, in *Photoemission in Solids I*, editiert durch M. Cardona und L. Ley, Kapitel 3, Seite 135–163, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1. Auflage, 1978.
- [63] J. Yeh und I. Lindau, *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1 (1985).

- [64] L. Meitner, *Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ -Strahlung*, Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei **11**, 35 (1922).
- [65] P. Auger, *Sur L'effet Photoélectrique Composé*, Journal de Physique et Le Radium **6**, 205 (1925).
- [66] M. O. Krause, *Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells*, Journal of Physical and Chemical Reference Data **8**, 307 (1979).
- [67] M. Cardona und L. Ley, Introduction, in *Photoemission in Solids I*, editiert durch M. Cardona und L. Ley, Kapitel 1, Seite 1–104, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1. Auflage, 1978.
- [68] D. Coster und R. D. L. Kronig, *New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum*, Physica **2**, 13 (1935).
- [69] E. J. McGuire, Auger and Coster–Kronig Transitions, in *Atomic Inner-Shell Processes*, editiert durch B. Crasemann, Kapitel 7, Seite 293–330, Academic Press, New York San Francisco, 1. Auflage, 1975.
- [70] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. Marin und R. De Gryse, *An XPS study on the surface reduction of $V_2O_5(001)$ induced by Ar^+ ion bombardment*, Surface Science **600**, 3512 (2006).
- [71] G. Ertl und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1985.
- [72] J. C. Fuggle und S. F. Alvarado, *Core-level lifetimes as determined by x-ray photoelectron spectroscopy measurements*, Physical Review A **22**, 1615 (1980).
- [73] M. Jo und A. Tanaka, *Auger electron peaks of Cu in XPS*, Applied Surface Science **100-101**, 11 (1996).
- [74] D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1. Auflage, 1999.
- [75] C. R. Brundle, C. A. Evans Jr. und S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1. Auflage, 1992.
- [76] M. P. Seah und W. A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, Surface and Interface Analysis **1**, 2 (1979).

- [77] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full Penn algorithm*, Surface and Interface Analysis **47**, 871 (2015).
- [78] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range*, Surface and Interface Analysis **43**, 689 (2011).
- [79] M. Inokuti, *Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules-The Bethe Theory Revisited*, Review of Modern Physics **43**, 297 (1971).
- [80] J. C. Ashley, *Energy-loss probabilities for electrons, positrons, and protons in condensed matter*, Journal of Applied Physics **69**, 674 (1991).
- [81] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Physical Review B **5**, 4709 (1972).
- [82] A. L. Tofterup, S. Tougaard und P. Sigmund, *Elastic and inelastic scattering of electrons emitted from solids: effects on energy spectra and depth profiling in xps/aes*, Surface and Interface Analysis **9**, 130 (1982).
- [83] R. Hesse, M. Weiß, R. Szargan, P. Streubel und R. Denecke, *Comparative study of the modelling of the spectral background of photoelectron spectra with the Shirley and improved Tougaard methods*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **186**, 44 (2013).
- [84] J. F. Watts und J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1. Auflage, 2008.
- [85] G. K. Wertheim und P. H. Citrin, Fermi surface excitations in X-ray photoemission line shapes from metals, in *Photoemission in Solids I*, editiert durch M. Cardona und L. Ley, Kapitel 5, Seite 197–236, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1. Auflage, 1978.
- [86] S. Tougaard, *Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy*, Surface and Interface Analysis **11**, 453 (1988).
- [87] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage, 2003.
- [88] B. H. Armstrong, *Spectrum Line Profiles: The Voigt Function*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **7**, 61 (1967).

- [89] X. Cui, C. Wang, A. Argondizzo, S. Garrett-Roe, B. Gumhalter und H. Petek, *Transient excitons at metal surfaces*, Nature Physics **10**, 505 (2014).
- [90] E. L. Shirley, J. A. Soininen und J. J. Rehr, *Modeling core-hole screening in core-excitation spectroscopies*, Physica Scripta **2005**, 31 (2005).
- [91] G. M. Bancroft, H. W. Nesbitt, R. Ho, D. M. Shaw, J. S. Tse und M. C. Biesinger, *Toward a comprehensive understanding of solid-state core-level XPS linewidths: Experimental and theoretical studies on the Si 2p and O 1s linewidths in silicates*, Physical Review B **80**, 075405 (2009).
- [92] S. Doniach und M. Sunjic, *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*, Journal of Physics C: Solid State Physics **3**, 285 (1970).
- [93] P. H. Citrin, G. K. Wertheim und Y. Baer, *Many-Electron Effects in Core-Level X-Ray and Electron Spectroscopies from Na, Mg, and Al*, Physical Review Letters **35**, 885 (1975).
- [94] S. Hüfner, G. K. Wertheim und J. H. Wernick, *XPS core line asymmetries in metals*, Solid State Communications **17**, 417 (1975).
- [95] D. Briggs und M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1. Auflage, 1983.
- [96] C. S. Fadley, *X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **178-179**, 2 (2010).
- [97] U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark und K. Siegbahn, *A high resolution ESCA instrument with X-ray monochromator for gases and solids*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **2**, 405 (1973).
- [98] W. F. Egelhoff Jr., *Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids*, Surface Science Reports **6**, 253 (1987).
- [99] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Vieweg+Teubner Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, 1991.
- [100] D. A. Shirley, Many-electron and final-state effects: Beyond the one-electron picture, in *Photoemission in Solids I*, editiert durch M. Cardona und L. Ley, Kapitel 4, Seite 165–195, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1. Auflage, 1978.

- [101] F. P. Larkins, Transition Energies, in *Atomic Inner-Shell Processes*, editiert durch B. Crasemann, Kapitel 10, Seite 377–409, Academic Press, New York San Francisco, 1. Auflage, 1975.
- [102] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn und E. Olson, *Angular Distribution of Electrons in ESCA Spectra from a Single Crystal*, *Physica Scripta* **1**, 272 (1970).
- [103] C. S. Fadley, *Diffraction and holography with photoelectrons and Auger electrons: some new directions*, *Surface Science Reports* **19**, 231 (1993).
- [104] C. A. Lucas, Surface Structure Determination by Interference Techniques, in *Surface Analysis – The Principal Techniques*, editiert durch J. C. Vickerman und I. S. Gilmore, Kapitel 8, Seite 391–478, WILEY-VCH Verlag, Chichester, 2. Auflage, 2009.
- [105] M.-L. Xu, J. Barton und M. A. Van Hove, *Electron scattering by atomic chains: Multiple-scattering effects*, *Physical Review B* **39**, 8275 (1989).
- [106] C. Y. Chang, I. H. Hong, Y. C. Chou und C. M. Wei, *Surface structures by direct transform of electron diffraction patterns*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 10709 (2001).
- [107] M. Scheffler, K. Kambe und F. Forstmann, *Angle resolved photoemission from adsorbates: Theoretical considerations of polarization effects and symmetry*, *Solid State Communications* **23**, 789 (1977).
- [108] F. J. García de Abajo, M. A. Van Hove und C. S. Fadley, *Multiple scattering of electrons in solids and molecules: A cluster-model approach*, *Physical Review B* **63**, 075404 (2001).
- [109] R. Gunnella, F. Solal, D. Sébilleau und C. R. Natoli, *MSPHD: A full multiple scattering code for low energy photoelectron diffraction*, *Computer Physics Communications* **132**, 251 (2000).
- [110] H. Bana, E. Travaglia, L. Bignardi, P. Lacovig, C. E. Sanders, M. Dendzik, M. Michiardi, M. Bianchi, D. Lizzit, F. Presel, D. De Angelis, N. Apostol, P. K. Das, J. Fujii, I. Vobornik, R. Larciprete, A. Baraldi, P. Hofmann und S. Lizzit, *Epitaxial growth of single-orientation high-quality MoS₂ monolayers*, *2D Materials* **5**, 035012 (2018).
- [111] S. Ulstrup, P. Lacovig, F. Orlando, D. Lizzit, L. Bignardi, M. Dalmiglio, M. Bianchi, F. Mazzola, A. Baraldi, R. Larciprete, P. Hofmann und S. Lizzit,

- Photoemission investigation of oxygen intercalated epitaxial graphene on Ru(0001)*, Surface Science, In Press (2018).
- [112] C. R. Natoli, M. Benfatto, C. Brouder, M. F. R. López und D. L. Foulis, *Multichannel multiple-scattering theory with general potentials*, Physical Review B **42**, 1944 (1990).
- [113] A. Gonis und W. H. Butler, *Multiple Scattering in Solids*, Springer-Verlag, New York, 1. Auflage, 2000.
- [114] J. C. Slater, *Wave Functions in a Periodic Potential*, Physical Review **51**, 846 (1937).
- [115] J. Zabloudil, R. Hammerling, L. Szunyogh und P. Weinberger, *Electron Scattering in Solid Matter*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1. Auflage, 2005.
- [116] L. Hedin und B. I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials*, Journal of Physics C: Solid State Physics **4**, 2064 (1971).
- [117] C. J. Powell und A. Jablonski, *Evaluation of electron inelastic mean free paths for selected elements and compounds*, Surface and Interface Analysis **29**, 108 (2000).
- [118] F. Schönbohm, C. R. Flüchter, D. Weier, T. Lühr, U. Berges, S. Döring und C. Westphal, *Thermal stability of ultrathin ZrO₂ films and structure determination of ZrSi₂ islands on Si(100)*, Physical Review B **80**, 165323 (2009).
- [119] D. P. Woodruff und A. M. Bradshaw, *Adsorbate structure determination on surfaces using photoelectron diffraction*, Reports on Progress in Physics **57**, 1029 (1994).
- [120] J. B. Pendry, *Reliability factors for LEED calculations*, Journal of Physics C: Solid State Physics **13**, 937 (1980).
- [121] T. Lühr, *Messung und Simulation von XPD-Mustern der Si(110)/SiO₂-Grenzschicht*, Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, 2009.
- [122] R. Döll und M. A. Van Hove, *Global optimization in LEED structure determination using genetic algorithms*, Surface Science **355**, L393 (1996).
- [123] K. Shamout, P. Espeter, P. Roese, R. Hönig, U. Berges und C. Westphal, *Revealing the interfaces of the hybrid system MgO/Co/GaAs(001): a struc-*

- tural and chemical investigation with XPS and XPD*, Journal of Physics: Condensed Matter **30**, 075003 (2018).
- [124] L. H. de Lima, D. Handschak, F. Schönbohm, R. Landers, C. Westphal und A. de Siervo, *The atomic structure of a bare buffer layer on SiC(0001) chemically resolved*, Chemical Communications **50**, 13571 (2014).
- [125] L. Gragnaniello, F. Allegretti, R. R. Zhan, E. Vesselli, A. Baraldi, G. Comelli, S. Surnev und F. P. Netzer, *Surface structure of nickel oxide layers on a Rh(111) surface*, Surface Science **611**, 86 (2013).
- [126] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov und M. Katayama, *Surface Science*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1. Auflage, 2003.
- [127] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer International Publishing, Berlin Heidelberg, 6. Auflage, 2015.
- [128] D. Krull, *Determination of the interface structures of the multilayer system MgO/Fe/GaAs(001)*, Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2016.
- [129] C. Davisson und L. H. Germer, *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, Physical Review **30**, 705 (1927).
- [130] G. P. Thomson, *Experiments on the Diffraction of Cathode Rays*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **117**, 600 (1928).
- [131] L.-V. P. R. de Broglie, *Recherches sur la théorie des Quanta*, Dissertation, University of Paris, 1924.
- [132] W. H. Miller, *A treatise on crystallography*, J. & J. J. Deighton, Cambridge, 1. Auflage, 1839.
- [133] P. P. Ewald, *Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen.*, Physikalische Zeitschrift **11**, 465 (1913).
- [134] H. Bubern und G. Friedbacher, *Surface and thin film analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, 2011.
- [135] G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Zeitschrift für Physik **155**, 206 (1959).
- [136] D. Johannsmann, *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research*, Springer International Publishing, Basel, 1. Auflage, 2015.

- [137] C. Westphal, U. Berges, S. Dreiner, R. Follath, M. Krause, F. Schäfers, D. Schirmer und M. Schürmann, *The plane-grating monochromator beamline at the U55 undulator for surface and interface studies at DELTA*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **144-147**, 1117 (2005).
- [138] J. Schwinger, *On the Classical Radiation of Accelerated Electrons*, Physical Review **75**, 1912 (1949).
- [139] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir und H. C. Pollock, *Radiation from Electrons in a Synchrotron*, Physical Review **71**, 829 (1947).
- [140] K. Wille, *The Physics of Particle Accelerators: An Introduction*, Clarendon Press, Oxford New York, 1. Auflage, 2000.
- [141] U. Berges, M. Krause, M. Schürmann, S. Dreiner, R. Follath, F. Schäfers und C. Westphal, *The PGM-Beamline at the Undulator U55 at DELTA*, AIP Conference Proceedings **705**, 424 (2004).
- [142] C. Ma, Z. Xiao, H. Zhang, L. Liang, J. Huang, W. Lu, B. G. Sumpter, K. Hong, J. Bernholc und A.-P. Li, *Controllable conversion of quasi-freestanding polymer chains to graphene nanoribbons*, Nature Communications **8**, 14815 (2017).
- [143] H. Kong, C. Zhang, Q. Sun, X. Yu, L. Xie, L. Wang, L. Li, S. Hu, H. Ju, Y. He, J. Zhu und W. Xu, *Nickel Adatoms Induced Tautomeric Dehydrogenation of Thymine Molecules on Au(111)*, ACS Nano **12**, 9033 (2018).
- [144] C. Gu, S. Zhao, J. L. Zhang, S. Sun, K. Yuan, Z. Hu, C. Han, Z. Ma, L. Wang, F. Huo, W. Huang, Z. Li und W. Chen, *Growth of Quasi-Free-Standing Single-Layer Blue Phosphorus on Tellurium Monolayer Functionalized Au(111)*, ACS Nano **11**, 4943 (2017).
- [145] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, Springer US, New York, 2. Auflage, 2015.
- [146] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, 1988.
- [147] K. M. Ho und K. P. Bohnen, *Stability of the missing-row reconstruction on fcc (110) transition-metal surfaces*, Physical Review Letters **59**, 1833 (1987).
- [148] W. Moritz und D. Wolf, *Structure determination of the reconstructed Au(110) surface*, Surface Science **88**, L29 (1979).

- [149] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *(111) facets as the origin of reconstructed Au(110) surfaces*, Surface Science Letters **131**, L379 (1983).
- [150] M. Landmann, E. Rauls und W. G. Schmidt, *First-principles calculations of clean Au(110) surfaces and chemisorption of atomic oxygen*, Physical Review B **79**, 045412 (2009).
- [151] A. Y. Lozovoi und A. Alavi, *Reconstruction of charged surfaces: General trends and a case study of Pt(110) and Au(110)*, Physical Review B **68**, 245416 (2003).
- [152] K.-P. Bohnen und K. Ho, *Surface structure of gold and silver (110)-surfaces*, Electrochimica Acta **40**, 129 (1995).
- [153] S. Speller, T. Rauch und W. Heiland, *STM and RHEED experiments on non-equilibrium surface structures of the Au(110) surface*, Surface Science **342**, 224 (1995).
- [154] R. Hesse und R. Denecke, *Improved Tougaard background calculation by introduction of fittable parameters for the inelastic electron scattering cross-section in the peak fit of photoelectron spectra with UNIFIT 2011*, Surface and Interface Analysis **43**, 1514 (2011).
- [155] T. D. Thomas und P. Weightman, *Valence electronic structure of AuZn and AuMg alloys derived from a new way of analyzing Auger-parameter shifts*, Physical Review B **33**, 5406 (1986).
- [156] P. Heimann, J. F. van der Veen und D. E. Eastman, *Structure-dependent surface core level shifts for the Au(111), (100), and (110) surfaces*, Solid State Communications **38**, 595 (1981).
- [157] T.-W. Pi, G.-R. Lee, C.-H. Wei, W.-Y. Chen und C.-P. Cheng, *Interfacial electronic structure of copper phthalocyanine on a gold surface studied by synchrotron radiation photoemission*, Journal of Applied Physics **106**, 113716 (2009).
- [158] W. Moritz und D. Wolf, *Multilayer distortion in the reconstructed (110) surface of Au*, Surface Science **163**, L655 (1985).
- [159] D. dos Reis, F. Negreiros, V. de Carvalho und E. Soares, *Geometry of the Au(110)-(1×2) missing-row clean surface: A New LEED and DFT study*, Surface Science **604**, 568 (2010).

- [160] M. Copel und T. Gustafsson, *Structure of Au(110) Determined with Medium-Energy-Ion Scattering*, Physical Review Letters **57**, 723 (1986).
- [161] C. Höfner und J. W. Rabalais, *Surface and subsurface distortions of the Au110-(1×2) structure*, Surface Science **400**, 189 (1998).
- [162] K.-M. Ho und K. P. Bohnen, *Determination of the Geometry of the Reconstructed Au(110) Surface with First Principles Total-Energy Calculations*, Europhysics Letters **4**, 345 (1987).
- [163] A. Nduwimana, X. G. Gong und X.-Q. Wang, *Relative stability of missing-row reconstructed (1 1 0) surfaces of noble metals*, Applied Surface Science **219**, 129 (2003).
- [164] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 6. Auflage, 2014.
- [165] G. Mathers, 3 - Material standards, designations and alloys, in *The Welding of Aluminium and its Alloys*, editiert durch G. Mathers, Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies, Seite 35 – 50, Woodhead Publishing, Sawston Cambridge, 2002.
- [166] D. Y. Kim, S. Stefanoski, O. O. Kurakevych und T. A. Strobel, *Synthesis of an open-framework allotrope of silicon*, Nature Materials **14**, 169 (2015).
- [167] Q. Fan, C. Chai, Q. Wei, P. Zhou, J. Zhang und Y. Yang, *Si₉₆: A New Silicon Allotrope with Interesting Physical Properties*, Materials **9** (2016).
- [168] H. I. T. Hauge, M. A. Verheijen, S. Conesa-Boj, T. Etzelstorfer, M. Watzinger, D. Kriegner, I. Zardo, C. Fasolato, F. Capitani, P. Postorino, S. Kölling, A. Li, S. Assali, J. Stangl und E. P. A. M. Bakkers, *Hexagonal Silicon Realized*, Nano Letters **15**, 5855 (2015).
- [169] J. Tang, J.-L. Maurice, F. Fossard, I. Florea, W. Chen, E. V. Johnson, M. Foldyna, L. Yu und P. Roca i Cabarrocas, *Natural occurrence of the diamond hexagonal structure in silicon nanowires grown by a plasma-assisted vapour-liquid-solid method*, Nanoscale **9**, 8113 (2017).
- [170] Y. Wang, K. Scheerschmidt und U. Gösele, *Theoretical investigations of bond properties in graphite and graphitic silicon*, Physical Review B **61**, 12864 (2000).
- [171] H. Nakano, T. Mitsuoka, M. Harada, K. Horibuchi, H. Nozaki, N. Takahashi, T. Nonaka, Y. Seno und H. Nakamura, *Soft Synthesis of Single-Crystal*

- Silicon Monolayer Sheets*, Angewandte Chemie International Edition **45**, 6303 (2006).
- [172] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet und G. Le Lay, *Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon*, Physical Review Letters **108**, 155501 (2012).
- [173] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi und M. Kawai, *Structure of Silicene Grown on Ag(111)*, Applied Physics Express **5**, 045802 (2012).
- [174] P. Vogt, *Silicene, germanene and other group IV 2D materials*, Beilstein Journal of Nanotechnology **9**, 2665 (2018).
- [175] P. De Padova, C. Quaresima, P. Perfetti, B. Olivieri, C. Léandri, B. Aufray, S. Vizzini und G. Le Lay, *Growth of Straight, Atomically Perfect, Highly Metallic Silicon Nanowires with Chiral Asymmetry*, Nano Letters **8**, 271 (2008).
- [176] H. Sahaf, L. Masson, C. Léandri, B. Aufray, G. Le Lay und F. Ronci, *Formation of a one-dimensional grating at the molecular scale by self-assembly of straight silicon nanowires*, Applied Physics Letters **90**, 263110 (2007).
- [177] F. Ronci, S. Colonna, A. Cricenti, P. De Padova, C. Ottaviani, C. Quaresima, B. Aufray und G. Le Lay, *Low temperature STM/STS study of silicon nanowires grown on the Ag(110) surface*, physica status solidi c **7**, 2716 (2010).
- [178] C. Lian und J. Ni, *The structural and electronic properties of silicon nanoribbons on Ag(110): A first principles study*, Physica B: Condensed Matter **407**, 4695 (2012).
- [179] M. R. Tchalala, H. Enriquez, A. J. Mayne, A. Kara, G. Dujardin, M. A. Ali und H. Oughaddou, *Atomic structure of silicene nanoribbons on Ag(110)*, Journal of Physics: Conference Series **491**, 012002 (2014).
- [180] G.-m. He, *Atomic structure of Si nanowires on Ag(110): A density-functional theory study*, Physical Review B **73**, 035311 (2006).
- [181] H. Sahaf, C. Léandri, E. Moyen, M. Macé, L. Masson und M. Hanbücken, *Growth of Co nanolines on self-assembled Si nanostripes*, Europhysics Letters **86**, 28006 (2009).

- [182] H. Sahaf, F. Dettoni, C. Léandri, E. Moyen, L. Masson und M. Hanbücken, *Self-assembled Si nanostripe grating at the molecular scale as a template for 1D growth*, Surface and Interface Analysis **42**, 687 (2010).
- [183] B. Feng, H. Li, S. Meng, L. Chen und K. Wu, *Structure and quantum well states in silicene nanoribbons on Ag(110)*, Surface Science **645**, 74 (2016).
- [184] R. Bernard, T. Leoni, A. Wilson, T. Lelaidier, H. Sahaf, E. Moyen, L. Assaud, L. Santinacci, F. Leroy, F. Cheynis, A. Ranguis, H. Jamgotchian, C. Becker, Y. Borensztein, M. Hanbücken, G. Prévot und L. Masson, *Growth of Si ultrathin films on silver surfaces: Evidence of an Ag(110) reconstruction induced by Si*, Physical Review B **88**, 121411 (2013).
- [185] C. Hogan, S. Colonna, R. Flammini, A. Cricenti und F. Ronci, *Structure and stability of Si/Ag(110) nanoribbons*, Physical Review B **92**, 115439 (2015).
- [186] P. Lagarde, M. Chorro, D. Roy und N. Trcera, *Study by EXAFS of the local structure around Si on silicene deposited on Ag(110) and Ag(111) surfaces*, Journal of Physics: Condensed Matter **28**, 075002 (2016).
- [187] A. K. Green und E. Bauer, *Silicide surface phases on gold*, Journal of Applied Physics **52**, 5098 (1981).
- [188] A. L. Pinardi, S. J. Leake, R. Felici und I. K. Robinson, *Formation of an Au-Si eutectic on a clean silicon surface*, Physical Review B **79**, 045416 (2009).
- [189] O. G. Shpyrko, R. Streitel, V. S. K. Balagurusamy, A. Y. Grigoriev, M. Deutsch, B. M. Ocko, M. Meron, B. Lin und P. S. Pershan, *Surface Crystallization in a Liquid AuSi Alloy*, Science **313**, 77 (2006).
- [190] T. U. Schüllli, R. Daudin, G. Renaud, A. Vaysset, O. Geaymond und A. Pasturel, *Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets*, Nature **464**, 1174 (2010).
- [191] M. Zhang, J. G. Wen, M. Y. Efremov, E. A. Olson, Z. S. Zhang, L. Hu, L. P. de la Rama, R. Kumamuru, K. L. Kavanagh, Z. Ma und L. H. Allen, *Metastable phase formation in the Au-Si system via ultrafast nanocalorimetry*, Journal of Applied Physics **111**, 093516 (2012).
- [192] Y. Hoshino, Y. Kitsudo, M. Iwami und Y. Kido, *The structure and growth process of Au/Si(111) analyzed by high-resolution ion scattering coupled with photoelectron spectroscopy*, Surface Science **602**, 2089 (2008).

- [193] J. Han, D. Jeon und Y. Kuk, *Surface crystalline gold silicide formation on the Au(100) surface*, Surface Science **376**, 237 (1997).
- [194] L. Tang, F. Li und Q. Guo, *A structured two-dimensional Au-Si alloy*, Applied Surface Science **258**, 1109 (2011).
- [195] H. Enriquez, A. Mayne, A. Kara, S. Vizzini, S. Roth, B. Lalmi, A. P. Seitsonen, B. Aufray, T. Greber, R. Belkhou, G. Dujardin und H. Oughaddou, *Adsorption of silicon on Au(110): An ordered two dimensional surface alloy*, Applied Physics Letters **101**, 021605 (2012).
- [196] H. Oughaddou, H. Enriquez, M. R. Tchalala, A. Bendounan, A. J. Mayne, F. Sirroti und G. Dujardin, *Silicene on Ag(111) and Au(110) Surfaces*, in *Silicene - Structure, Properties and Applications*, editiert durch M. J. S. Spencer und T. Morishita, Kapitel 8, Seite 167–181, Springer International Publishing, Switzerland, 1. Auflage, 2016.
- [197] F. R. Rahsepar, L. Zhang und K. T. Leung, *Two-Dimensional Self-Assembled Gold Silicide Honeycomb Nanonetwork on Si(111) 7x7*, The Journal of Physical Chemistry C **118**, 9051 (2014).
- [198] P. D. Padova, C. Léandri, S. Vizzini, C. Quaresima, P. Perfetti, B. Olivieri, H. Oughaddou, B. Aufray und G. Le Lay, *Burning Match Oxidation Process of Silicon Nanowires Screened at the Atomic Scale*, Nano Letters **8**, 2299 (2008).
- [199] C.-C. Liu, H. Jiang und Y. Yao, *Low-energy effective Hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin*, Physical Review B **84**, 195430 (2011).
- [200] H. Oughaddou, H. Enriquez, M. R. Tchalala, H. Yildirim, A. J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, M. A. Ali und A. Kara, *Silicene, a promising new 2D material*, Progress in Surface Science **90**, 46 (2015).

Publikationen

- A1 P. Roese, C. Keutner, U. Berges, P. Espeter, und C. Westphal, *Photoemission Electron Microscopy as a Tool for Studying Steel Grains*, Metallurgical and Materials Transactions A **48**, 1484 (2017)
- A2 P. Espeter, C. Keutner, P. Roese, K. Shamout, U. Berges, G. Wenzel, L. Bignardi, N. F. Kleimeier, H. Zacharias, und C. Westphal, *Facing the interaction of adsorbed silicon nano-ribbons on silver*, Nanotechnology **28**, 455701 (2017)
- A3 P. Espeter, C. Keutner, N. F. Kleimeier, P. Roese, K. Shamout, G. Wenzel, U. Berges, H. Zacharias, und C. Westphal, *Structure determination of silicene nanoribbons on Ag(110)*, TechConnect Briefs: Advanced Materials **1**, 87 (2017)
- A4 K. Shamout, P. Espeter, P. Roese, R. Hönig, U. Berges, und C. Westphal, *Revealing the interfaces of the hybrid system MgO/Co/GaAs(0 0 1): a structural and chemical investigation with XPS and XPD*, Journal of Physics: Condensed Matter **30**, 0750003 (2018)
- A5 R. Hönig, P. Roese, K. Shamout, T. Ohkochi, U. Berges, und C. Westphal, *Structural, Chemical, and Magnetic Properties of Cobalt Intercalated Graphene on Silicon Carbide*, Nanotechnology **30**, 025702 (2019)
- A6 P. Roese, K. Shamout, P. Espeter, R. Hönig, U. Berges, und C. Westphal, *Structure determination of substrate influenced silicon nano-ribbon growth*, Applied Surface Science **467-468**, 580 (2019)
- A7 W. Tillmann, D. Stangier, P. Roese, K. Shamout, U. Berges, und C. Westphal, *On the structural and mechanical properties of Carbon incorporation in DC/HiPIMS CrAlN coatings*, Surface and Coatings Technology (eingereicht)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Prof. Dr. Carsten Westphal für die Möglichkeit bedanken, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Darüber hinaus bedanke ich mich für all Ihre wertvollen Anregungen und für das Erwecken des Interesses an der Oberflächenphysik.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Markus Betz für das Übernehmen des Zweitgutachtens für diese Arbeit.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe E1b möchte ich mich für die stets kollegiale und angenehme Arbeitsatmosphäre sowie für all die guten Ratschläge bedanken, welche ich zu allen Fragen jederzeit erhalten habe. Besonders herausheben möchte ich dabei meine beiden langjährigen Bürofrenunde Philipp Espeter und Karim Shamout, auf deren Unterstützung ich mich nicht nur in akademischen Fragen sondern auch über die Physik hinaus jederzeit verlassen kann. Ohne euch wären die letzten drei Jahre deutlich definitiv nicht so positiv verlaufen.

Für die Bereitstellung der Synchrotronstrahlung möchte ich mich beim Team des DELTA und hier insbesondere bei Ulf Berges für die Einführung in die Vakuumphysik und die stets hervorragende Betreuung der Beamline während der Strahlzeiten bedanken. Mein Dank gilt außerdem Herrn Dirk Schemionek und Frau Gisela Pike aus dem Präparationslabor der Physik, dafür dass ich jederzeit mit meinen ramponierten Goldproben zu Ihnen kommen konnte.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich in allen Lebenslagen unterstützt und mir das Interesse an der Physik erst nahe gebracht hat. Besonders danken möchte ich meiner Freundin Nadine, dafür dass sie mich schon so lange moralisch unterstützt, mich motiviert und einfach stets an meiner Seite ist.

