

Sb-Nanoribbons auf Ag(110)

Untersuchung der strukturellen und chemischen
Entwicklung der Ober- und Grenzfläche

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(*Dr. rer. nat.*)

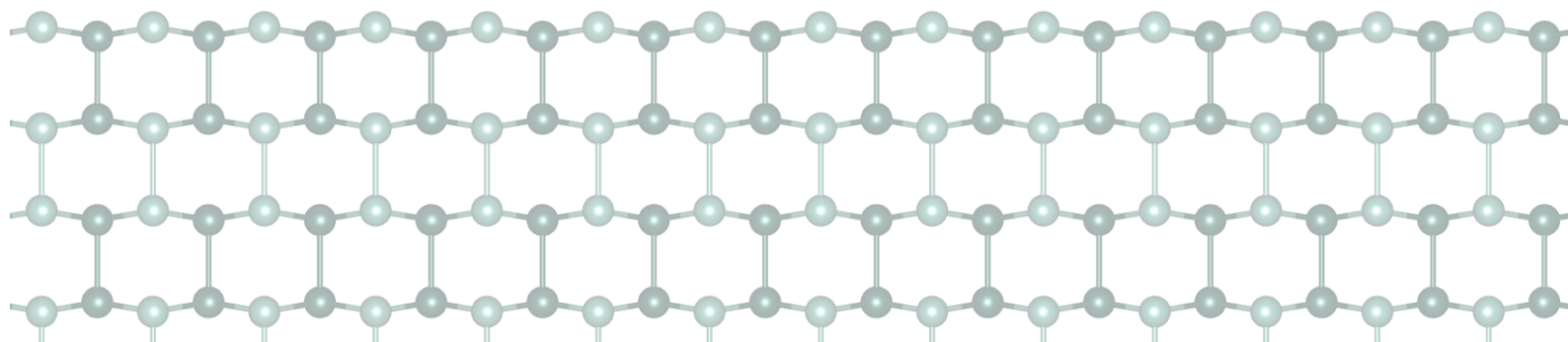
der Fakultät Physik
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Stefanie Hilgers

geboren in Olpe

- 2026 -



Eine Dissertation, eingereicht an der Fakultät für Physik der Technischen Universität
Dortmund zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften.

Prof. Dr. Carsten Westphal
Prof. Dr. Mirko Cinchetti
Prof. Dr. Jan Kierfeld
Dr. Andrea H. Knue

Abgabedatum: 12.05.2026
Prüfungsdatum: 09.07.2026

Kurzfassung

Im Fokus dieser Arbeit steht die detaillierte strukturelle und chemische Charakterisierung von Sb-Nanoribbons auf der Ag(110)-Oberfläche. Um die strukturelle Anordnung der Nanoribbons aufzuklären, werden oberflächensensitive Messmethoden wie die Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) und die Rastertunnelmikroskopie (STM) verwendet. Für die chemische Charakterisierung der verschiedenen Bindungsumgebungen wird die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) angewandt. Die Kombination dieser Messmethoden ermöglicht es, ein Strukturmodell für die atomare strukturelle Anordnung der Sb-Nanoribbons auf der Ag(110)-Oberfläche aufzustellen.

Bei einer Schichtdicke von 0,5 ML bildet sich eine $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion aus. Anhand der LEED-IV-Analyse und XPS-Messungen kann sie als Substitutionslegierung, auch Alloy genannt, identifiziert werden. Die XPS-Messungen weisen sowohl im Sb 4d-Signal als auch im Ag 3d-Signal eine deutliche *Alloy*-Komponente auf, die der Bindung zwischen Sb und Ag zugeordnet werden kann.

Für höhere Schichtdicken wird im STM die Ausbildung von Sb-Nanoribbons beobachtet. In der vorliegenden Arbeit werden die beiden **Ribbons I**- und **Ribbons II**-Phasen mit Schichtdicken von 1 ML und 1,24 ML näher untersucht. Mit steigender Schichtdicke nimmt die *Alloy*-Komponente in den XPS-Messungen ab, weshalb auf ein Auflösen des Alloys, ein Dealloying, geschlossen werden kann. Somit wachsen die Sb-Nanoribbons direkt auf der Ag(110)-Oberfläche. Basierend auf den winkelaufgelösten Messungen unter $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ kann zudem ein zweilagiges Wachstum der Ribbons identifiziert werden.

Im STM können schmale und breite Nanoribbons beobachtet werden, die aus zwei bzw. vier Atomen in der obersten Atomlage bestehen. Die Nanoribbons sind stochastisch auf der Oberfläche angeordnet, was sich im LEED in Form von aufgespaltenen Intensitätsreflexen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung widerspiegelt. Dabei ist die Distanz zwischen den Reflexen direkt mit dem Verhältnis von schmalen zu breiten Ribbons verknüpft. Für die **Ribbons II**-Phase sind im LEED entlang der $[001]$ -Richtung zusätzliche Reflexe zu erkennen. Anhand der LEED-Analyse können diese einer facettierten Oberflächenstruktur zugeordnet werden. Die Facetten auf der Oberfläche entstehen vermutlich aufgrund eines Gitterversatzes, hervorgerufen durch eine Differenz zwischen den Ag- und Sb-Gitterkonstanten. Infolgedessen kommt es zu einer Neigung der Sb-Nanoribbons.

Basierend auf diesen Ergebnissen kann das bisher existierende Strukturmodell, wonach die Sb-Nanoribbons in einer Lage direkt auf dem Alloy wachsen, widerlegt werden. Stattdessen wird ein neues Strukturmodell präsentiert, das aus zweilagigen Sb-Nanoribbons besteht, die in der γ -Sb-Struktur direkt auf der Ag(110)-Oberfläche wachsen.

Abstract

This work focuses on the detailed structural and chemical characterization of Sb nanoribbons on the Ag(110) surface. For this purpose, surface-sensitive methods, such as low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM), are used to determine the structural arrangement of the nanoribbons. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is utilized to characterize the various bonding environments. The combination of these measurement methods enables the construction of a structural model of the Sb nanoribbons on the Ag(110) surface.

For a coverage of 0.5 ML a $c(2 \times 2)$ -reconstruction is observed. By LEED-IV analysis and XPS measurements, this reconstruction can be identified as a substitutional alloy. XPS measurements show a distinct *alloy* component in both the Sb 4d signal and the Ag 3d signal, which can be attributed to the bond between Sb and Ag.

For higher coverages, the formation of Sb nanoribbons is observed in STM. In this work, the **Ribbons I** and **Ribbons II** phases, with coverages of 1 ML and 1.24 ML, are examined in detail. As the coverage increases, the *alloy* component decreases in the XPS measurements, suggesting a dealloying process and the growth of Sb ribbons directly on the Ag(110) surface. In addition, based on angle-resolved measurements at $\Theta = 0^\circ$ and $\Theta = 60^\circ$, a two-layered growth of the ribbons can be identified.

In the STM data, narrow and wide nanoribbons are identified, consisting of two or four atoms in the topmost atomic layer, respectively. The nanoribbons are arranged stochastically on the surface, which is reflected in the LEED pattern as a spot splitting along the $[1\bar{1}0]$ direction. This splitting is directly linked to the ratio of narrow to wide ribbons. For the **Ribbons II** phase, additional spots are visible in LEED along the $[001]$ direction. Following the LEED analysis, these spots are attributed to a faceted surface structure, likely arising from a lattice mismatch between Sb and Ag, leading to a tilt of the Sb nanoribbons.

Based on these results, the previously proposed structural model, according to which the Sb nanoribbons grow in a single layer on top of the alloy, can be refuted. Instead, a new structural model is presented, consisting of two-layered Sb ribbons that grow in the γ -Sb structure directly on the Ag(110) surface.

Kapitel

Inhaltsverzeichnis

Publikationen und Konferenzteilnahmen	viii
1 Einleitung	1
2 1D- und 2D-Materialien	5
2.1 Antimon	7
2.1.1 2D-Antimon	7
2.1.2 1D-Antimon	8
3 Grundlagen und Messmethoden	11
3.1 Mittlere freie Weglänge (IMFP)	11
3.2 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)	13
3.2.1 LEED-IV	16
3.2.2 Aufbau	20
3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	21
3.3.1 Photoelektrischer Effekt	21
3.3.2 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	24
3.3.3 Spektrometer	25
3.3.4 Datenanalyse	28
3.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)	36
3.4.1 Messprinzip	36
3.4.2 Quantenmechanische Grundlagen	38
3.4.3 Datenanalyse	41
4 Experimenteller Aufbau	45
4.1 Ultrahochvakuum	45
4.2 Präparationsmethoden	46
4.3 UHV-Kammern	49
4.3.1 XPS-Kammer	49
4.3.2 LT-STM-Kammer	50
4.4 Synchrotronstrahlungsquelle DELTA	51
5 Probenpräparation	53
5.1 Präparation Ag(110)-Kristall	53

5.2	Aufdampfzeiten von Antimon	57
6	Ergebnisse und Diskussion	59
6.1	Präparation und Phasenübersicht	59
6.2	$c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion	64
6.3	Ribbons I- und Ribbons II-Phasen	69
6.3.1	LEED-Analyse	69
6.3.2	XPS-Analyse	73
6.3.3	STM-Analyse	78
6.3.4	Mögliches Strukturmodell	90
7	Zusammenfassung	97
	Literaturverzeichnis	101
	Akronymverzeichnis	118
	Symbolverzeichnis	119
	Abbildungsverzeichnis	122
	Tabellenverzeichnis	123
	Danksagung	126

Publikationen und Konferenzteilnahmen

Publikationen

- [A1] S. Hilgers, J. A. Hochhaus, L. Hammer, U. Berges und C. Westphal, *Structural evolution of γ -antimonene nanoribbons on Ag(110)*, Applied Surface Science **738**, 166938 (2026).
- [A2] J. A. Hochhaus, S. Hilgers, A. Kononov, P. Weinert, U. Berges, H. Hövel und C. Westphal, *Ultraflat honeycomb stanene nanoribbons on Au(111)*, Advanced Materials Interfaces **12**, 24, e00861 (2025).
- [A3] J. A. Hochhaus, S. Hilgers, A. Kononov, L. Kesper, M. Schmitz, U. Berges, H. Hövel und C. Westphal, *First evidence of a square-like Sn lattice on the Au₂Sn surface alloy on Au(111)*, Applied Surface Science **714**, 164470 (2025).
- [A4] J. A. Hochhaus, S. Hilgers, M. Schmitz, L. Kesper, U. Berges und C. Westphal, *Structural analysis of Sn on Au(111) at low coverages: Towards the Au₂Sn surface alloy with alternating fcc and hcp domains*, Scientific Reports **15**, 7953 (2025).
- [A5] P. Weinert, J. Hochhaus, L. Kesper, R. Appel, S. Hilgers, M. Schmitz, M. Schulte, R. Hönig, F. Kronast und S. Valencia, *Structural, chemical, and magnetic investigation of a graphene/cobalt/platinum multilayer system on silicon carbide*, Nanotechnology **35**, 165702 (2024).

Konferenzbeiträge

- [K1] S. Hilgers, J. A. Hochhaus, U. Berges, H. Hövel und C. Westphal, *Structural and chemical investigation of antimony nanowires on Ag(110)*, ECSCD-16/ICSOS-14, Wien, Österreich (2025).
- [K2] S. Hilgers, J. A. Hochhaus, U. Berges und C. Westphal, *Exploring the structural and chemical composition of antimony monolayer on Ag(110)*, ROCAM: 10th International Conference on Advanced Materials, Bukarest, Rumänien (2024).
- [K3] S. Hilgers, J. A. Hochhaus, U. Berges und C. Westphal, *Exploring the structural and chemical composition of antimony monolayer on Ag(110)*, 809. WE-Heraeus-Seminar: Functional Materials at Surfaces, Physikzentrum Bad Honnef, Deutschland (2024).
- [K4] S. Hilgers, J. A. Hochhaus, U. Berges und C. Westphal, *Structural and chemical investigation of sub-monolayer antimony on Ag(110)*, Flatlands beyond graphene, Prag, Tschechien (2023).

- [K5] S. Hilgers, J. A. Hochhaus, U. Berges und C. Westphal, *Structural investigation of sub-monolayers antimony on Ag(111) and Ag(110)*, International Workshop on Advanced Quantum Materials, Marseille, Frankreich (2023).
- [K6] S. Hilgers, J. A. Hochhaus, M. G. H. Schulte und C. Westphal, *Structural investigation of antimony monolayers on Ag(111)*, DPG-Tagung der Sektion Kondensierte Materie, Regensburg, Deutschland (2022).
- [K7] S. Hilgers, J. A. Hochhaus, A. Reinold, M. G. H. Schulte und C. Westphal, *Preparation of antimony monolayers on Ag(111)*, DPG-Tagung der Sektion Kondensierte Materie, virtuelle Tagung (2021).

Betreute Abschlussarbeiten

- [T1] C. Wassenberg, *Structural and Electronic Properties of Antimony Monolayers on Au(111)*, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund (2026).
- [T2] C. Wassenberg, *Präparation und Charakterisierung von Antimon-Monolagen auf Au(111)*, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund (2024).

Kapitel Einleitung

1

Die Forschungsfelder in der Physik reichen von sehr großen Objekten wie Galaxien bis hin zu den kleinsten bekannten Bausteinen der Materie, den Elementarteilchen. Der Teilbereich der Festkörperphysik beschäftigt sich mit kondensierter Materie wie kristallinen und amorphen Festkörpern. Insbesondere in der Oberflächen- und Nanophysik, wo typische Größenordnungen im Bereich von Nanometern liegen, werden die Materialeigenschaften maßgeblich durch die atomare Struktur beeinflusst.

Wenn der Zusammenhang zwischen der Struktur eines Materials und seinen Eigenschaften verstanden ist, eröffnet dies die Möglichkeit, Materialien gezielt zu entwickeln und ihre Eigenschaften kontrolliert zu beeinflussen. Auf diese Weise können neue Materialien mit spezifischen, gewünschten Eigenschaften hergestellt und für unterschiedliche Anwendungen optimiert werden.

Schon heute sind Nanomaterialien und Nanotechnologien weit verbreitet und nicht mehr aus dem Alltag wegzudenken. Sie finden zum Beispiel Anwendung in der Medizin, in funktionalen Oberflächenbeschichtungen, in der Energieerzeugung und -speicherung sowie in zahlreichen elektronischen Bauteilen. Dabei hängt die konkrete strukturelle Anordnung der Nanopartikel von der jeweiligen Anwendung ab und reicht von dünnen Schichten über Cluster und Quantenpunkte bis hin zu Nanodrähten.

Atomar dünne Schichten, also Materialien, die nur aus einer einzigen Atomlage bestehen, werden als 2D-Materialien bezeichnet. Die erste experimentelle Realisierung eines solchen Materials erfolgte 2004 durch Andre Geim und Konstantin Novoselov, denen es erstmals gelang, Graphen herzustellen. Graphen ist eine atomar flache Lage von Kohlenstoffatomen, die in einem Honigwabengitter angeordnet sind [1].

Insbesondere wegen seiner herausragenden mechanischen und elektronischen Eigenschaften zog diese Entdeckung viel Aufsehen auf sich [1, 2]. Damit war der Startschuss gefallen, auch andere Materialien in einer zweidimensionalen Anordnung zu präparieren und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Zunächst konzentrierte sich die Forschung auf weitere Elemente der vierten Hauptgruppe, darunter Silizium [3], Germanium [4] und Zinn [5]. Später wurden auch Elemente der fünften Hauptgruppe in ihrer zweidimensionalen Form untersucht. Als erstes Element dieser Gruppe stand Phosphoren im Mittelpunkt der Forschung. Aufgrund seiner von der Schichtdicke abhängigen, einstellbaren Bandlücke erregte es großes Interesse [6, 7]. Allerdings

1 Einleitung

zeigte sich schnell, dass seine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff und die damit verbundene strukturelle Instabilität das Potenzial für mögliche Anwendungen erheblich einschränken [8].

Für Antimonen (Sb) hingegen konnte experimentell eine Stabilität an Luft über einen Zeitraum von bis zu 30 Tagen nachgewiesen werden [9, 10]. Zudem werden Antimonen bemerkenswerte Eigenschaften zugeschrieben, unter anderem topologisch nicht-triviale Zustände [11], der Quanten-Spin-Hall-Effekt [11] sowie hervorragende elektronische Eigenschaften, etwa ein verzerrungsabhängiger Übergang von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke [12, 13]. Diese Eigenschaften machen Antimonen zu einem vielversprechenden Kandidaten für zukünftige Anwendungen in der Nanoelektronik und Optoelektronik [14–16]. Insbesondere aufgrund der einstellbaren Bandlücke und der hohen Ladungsträgermobilität wird Antimonen als potenzielles Kanalmaterial für zukünftige Feldeffekttransistoren (FETs) [16–19] sowie für den Einsatz in Photodetektoren [20, 21] diskutiert. Zudem ist aufgrund der vorhergesagten hohen Kapazität eine Nutzung als Anodenmaterial in Akkumulatoren eine vielversprechende Anwendungsmöglichkeit im Bereich der Energiespeicherung [22–25].

Experimentell konnte Antimonen bereits auf verschiedenen Substraten wie PdTe₂ [10], Au(111) [26, 27] und Mica [9] präpariert werden. Auf der Ag(111)-Oberfläche zeigt sich zudem die strukturelle Vielfalt dieses Materials, da von gewellten [28], flachen [29] sowie stark verzerrten Phasen [30] berichtet wird. Gegenüber ausgedehnten zweidimensionalen Lagen bringen eindimensionale Anordnungen wie beispielsweise Nanoribbons zusätzliche Vorteile mit sich. So weisen sie etwa einen gerichteten Ladungsträgertransport sowie von der strukturellen Anordnung abhängige elektronische Eigenschaften auf. Zu den bekanntesten Vertretern eindimensionaler Strukturen zählen Silizium-Nanowires auf der Ag(110)-Oberfläche. Sie zeigen unter anderem eine von der Nanowire-Breite abhängige Bandlücke sowie spinabhängige Zustände [31].

Ähnliche, durch die Breite der Nanoribbons oder die Kantenform bestimmte Eigenschaften werden auch für Sb-Nanoribbons vorhergesagt [32, 33]. Dazu zählen etwa der Übergang von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke [33] oder die Ausbildung von Randkanalzuständen innerhalb der Bandlücke [34].

Diese Eigenschaften sowie die Möglichkeit, durch gezielte strukturelle Anordnung die resultierenden Eigenschaften zu beeinflussen und zu kontrollieren, machen Sb-Nanoribbons zu einem attraktiven Material für zukünftige Anwendungen in der Nanoelektronik. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die Zusammenhänge zwischen der strukturellen Anordnung und den daraus resultierenden Eigenschaften verstanden sind, weshalb weiterführende Forschung notwendig ist.

Diese Arbeit soll zur Aufklärung der strukturellen Anordnung von Sb-Nanoribbons auf der Ag(110)-Oberfläche beitragen. In der Literatur sind bisher drei Arbeiten bekannt, die sich mit dem Sb/Ag(110)-System befassen. Nie et al. [35] und

Nascimento et al. [36] beschränken sich dabei auf die Untersuchung der AgSb-Substitutionslegierung (Alloy), die sich bis zu einer Schichtdicke von 0,5 Monolagen bildet. Wang et al. [37] untersuchen hingegen auch höhere Schichtdicken und beobachten Sb-Nanoribbons. In ihrer Arbeit wird die Struktur jedoch alleinig anhand von Rastertunnelmikroskopie-Messungen (STM-Messungen) untersucht, ohne die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung über verschiedene Schichtdicken hinweg zu berücksichtigen.

In der vorliegenden Arbeit wird das Sb/Ag(110)-System sowohl strukturell als auch chemisch analysiert. Die strukturelle Charakterisierung erfolgt mit Niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) und Rastertunnelmikroskopie (STM), während die chemische Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erfolgt. Somit stellt diese Arbeit die erste detaillierte Analyse des Sb/Ag(110)-Systems dar, die die strukturelle Entwicklung hin zu Sb-Nanoribbons umfassend durch die Kombination struktureller und chemischer Messmethoden untersucht.

Basierend auf den umfangreichen Untersuchungen, insbesondere den XPS-Ergebnissen, kann diese Arbeit das bisherige, einlagige Strukturmodell von Wang et al. [37] widerlegen. Es zeigt sich ein Dealloying-Prozess, infolgedessen die Sb-Nanoribbons direkt auf dem Ag(110)-Substrat wachsen. Außerdem kann anhand winkelaufgelöster XPS-Spektren eindeutig identifiziert werden, dass es sich bei den Sb-Nanoribbons um eine zweilagige Struktur handelt.

Kapitel 1D- und 2D-Materialien

2

Eine Anordnung von Atomen, die in alle drei Raumrichtungen (3D) periodisch ist, wird als Volumenkristall bezeichnet. Wird eine Dimension eines solchen Kristalls, zum Beispiel die z -Ausdehnung, kontinuierlich reduziert, so resultiert dies schließlich in einer einzelnen atomaren Lage, was auch als Monolage (ML) bezeichnet wird. Eine solche Monolage weist keine Periodizität in z -Richtung mehr auf, da die Translationssymmetrie gebrochen ist. Sie ist somit nur in zwei Dimensionen (x und y) periodisch, weshalb sie auch als zweidimensionales (2D) Material bezeichnet wird. Da den Atomen hier im Vergleich zum Volumenkristall Bindungspartner fehlen, weisen 2D-Materialien andere Eigenschaften auf, als das gleiche Element im Volumenkristall. Wird nun auch die laterale Periodizität in x - oder y -Richtung eingeschränkt, verbleibt schließlich nur die Periodizität entlang einer Richtung, weshalb es sich dann um eindimensionale (1D) Materialien handelt. Schematisch sind diese drei räumlichen Ausprägungen in Abbildung 2.1 dargestellt.

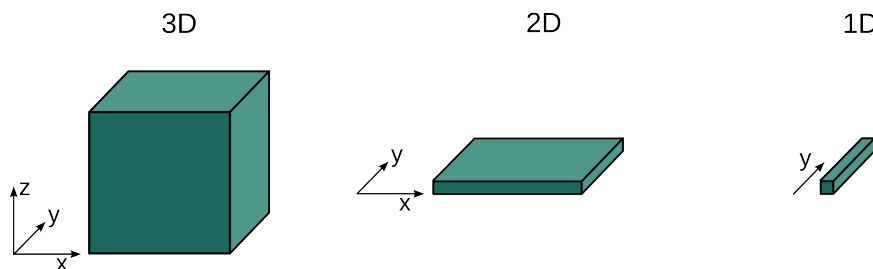


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung: a) Volumenkristall (3D), b) zweidimensionales Material (2D) c) eindimensionales Material (1D).

Die Nomenklatur von 2D-Materialien setzt sich häufig aus dem jeweiligen Element und der Endung *-en* zusammen. So wird das 2D-Analogon von Germanium beispielsweise als Germanen bezeichnet. Zurück geht diese Benennung und die Endung *-en* auf Graphen, die 2D-Anordnung von Kohlenstoffatomen. Hier sind die Atome im 2D-Kohlenstoffgitter sp^2 -hybridisiert und bilden C=C-Doppelbindungen aus. Entsprechend der Nomenklatur der organischen Chemie leitet sich daraus die Endung *-en* ab.

2 1D- und 2D-Materialien

Die Nomenklatur wurde auch für weitere 2D-Materialien übernommen und hat sich als Bezeichnung für Monolagen-Materialien etabliert. Es ist jedoch zu beachten, dass für viele Materialien der ursprüngliche Grund für diese Endung, das Auftreten einer Doppelbindung, nicht mehr gegeben ist. 2D-Materialien der fünften Hauptgruppe wie beispielsweise Phosphorene sind nahezu sp^3 -hybridisiert und bilden daher keine Doppelbindung aus, welche die Endung *-en* rechtfertigen würde [38]. Dennoch wird im Folgenden die Endung *-en* als Indikator für 2D-Materialien verwendet, wie es in der Literatur üblich ist.

Innerhalb der Gruppe der 1D-Materialien gibt es weitere Unterscheidungen zwischen *Nanowires*, *Nanorods*, *Nanotubes* und *Nanoribbons*. Als *Nanowires* werden 1D-Strukturen bezeichnet, deren Länge ihre Breite deutlich übersteigt ($l \gg b$). Die Querschnittsfläche und Ränder sind nicht näher bestimmt und müssen auch nicht zwingend einheitlich sein. *Nanorods* unterscheiden sich gegenüber *Nanowires* durch eine deutlich kürzere Länge. *Nanoribbons* zeichnen sich durch eine einheitliche Querschnittsfläche und Randstruktur aus. „Aufgerollte“ Strukturen, bei denen sich ein hohler Innenkanal ergibt, werden als *Nanotubes* bezeichnet. Die Grenzen zwischen den verschiedenen Bezeichnungen sind aber nicht immer eindeutig, weshalb es in der Literatur zu Überschneidungen kommt [39].

Ein sehr bekannter Vertreter der Gruppe der 2D-Materialien ist Graphen. Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, wurde es 2004 von K. Novoselov und A. Geim als erstes 2D-Material experimentell realisiert [1]. Es besteht aus einer einzigen Lage von Kohlenstoffatomen, die in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. Die hexagonale Struktur, auch Honigwabenstruktur genannt, ist bei weiteren 2D-Materialien der vierten Hauptgruppe zu finden. Dazu zählen zum Beispiel Silizene, Germanene und Stanene, die 2D-Analoga der Elemente Silizium, Germanium und Zinn. Während die Honigwabenstruktur im Fall von Graphen nahezu ideal flach ist, weist sie für die anderen Elemente der Kohlenstoffgruppe eine Welligkeit (engl. buckling) δ auf. Diese nimmt innerhalb der Kohlenstoffgruppe mit steigender Ordnungszahl Z zu.

Graphen wurde aufgrund seiner herausragenden mechanischen und elektronischen Eigenschaften bekannt [2, 40]. An dieser Stelle soll kurz auf die elektronischen Eigenschaften eingegangen werden. Graphen zeichnet sich durch die linear verlaufende Dispersionsrelation nahe der Fermi-Energie an den K - und K' -Punkten des reziproken Raums aus. An diesen Punkten berühren sich die linear verlaufenden Valenz- und Leitungsbänder und bilden die sogenannten Dirac-Kegel. Aufgrund dieser charakteristischen Eigenschaft der Bandstruktur zählt Graphen auch zu den Dirac-Materialien. Für dessen Beschreibung sind die Lösungen der Schrödingergleichung nicht länger ausreichend, da sie parabolische Bändern der Form $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ mit der effektiven Masse m^* beschreiben. Stattdessen kann die lineare Dispersionsrelation mit den Lösungen der Dirac-Gleichung für relativistische, nahezu masselose, Elektronen beschrieben werden. Dies resultiert in einer Dispersionsrelation der Form $E(\vec{k}) = \hbar v_F |\vec{k}|$ mit der Fermigeschwindigkeit v_F . [40–43]

Die Dirac-Kegel von Graphen berühren sich an den K und K' Punkten, ohne dass sich eine Bandlücke öffnet, weshalb Graphen als Halbleiter ohne Bandlücke bezeichnet werden kann [43]. Die fehlende Bandlücke limitiert mögliche Anwendungsbereiche von Graphen in der Elektronik und Optoelektronik erheblich. Daher wurde nach der experimentellen Realisierung von Graphen nach weiteren 2D-Materialien gesucht, die eine Bandlücke besitzen und somit mehr Anwendungspotential aufweisen.

2.1 Antimon

Neben den Materialien der vierten Hauptgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) [3–5, 44] werden auch Materialien der fünften Hauptgruppe (P, As, Sb, Bi) [9, 45–47] in ihrer zweidimensionalen Form untersucht. Auf 2D- sowie 1D-Antimon (Sb), welches in dieser Arbeit untersucht wurde, wird im Folgenden näher eingegangen.

2.1.1 2D-Antimon

Eine Monolage Antimon wird nach der oben genannten Nomenklatur auch Antimonen genannt. Sie kann in verschiedenen strukturellen Anordnungen (Allotropen) auftreten, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. α -Sb und β -Sb sind in der Literatur die am häufigsten erwähnten Vertreter von Antimonen, was auch damit zusammenhängt, dass diese Allotrope gegenüber weiteren Allotropen sehr stabil sind [13, 48]. Die Struktur des α -Allotrops ist von schwarzem Phosphoren bekannt und weist eine rechteckige Einheitszelle auf [48]. β -Sb zeichnet sich durch seine hexagonale Honigwabenstruktur aus, welche beispielsweise von Graphen und weiteren Vertretern der vierten Hauptgruppe ausgebildet wird. Diese Konfiguration liegt auch im rhomboedrischen Volumenkristall von Antimon vor. γ -Sb weist ebenfalls eine hexagonale Grundstruktur auf und lässt sich deshalb als stark deformiertes β -Sb beschreiben. In der Literatur besteht jedoch Uneinigkeit, ob dieses Allotrop stabil ist oder nicht. Während Wang et al. seine Instabilität vorhersagen [13], geht aus den Berechnungen von Zhang et al. seine Stabilität hervor [49]. Bei theoretischen Berechnungen muss jedoch immer bedacht werden, dass die Materialien freistehend simuliert werden. Jegliche Wechselwirkung zu einem Substrat also vernachlässigt wird, was häufig nicht der experimentellen Realität entspricht. Neben den hier genannten Allotropen treten noch weitere strukturelle Anordnungen auf ($\delta, \epsilon, \zeta, \eta, \theta, \iota$) [48, 49], die an dieser Stelle aber nicht näher thematisiert werden.

Die verschiedenen strukturellen Konfigurationen unterscheiden sich signifikant in ihren Eigenschaften. So weist β -Sb etwa eine indirekte Bandlücke von 2,28 eV auf wohingegen α -Sb eine direkte Bandlücke von 1,18 eV besitzt [12, 49]. Die indirekte Bandlücke von β -Sb kann durch Streckung entlang beider Kristallachsen, in eine

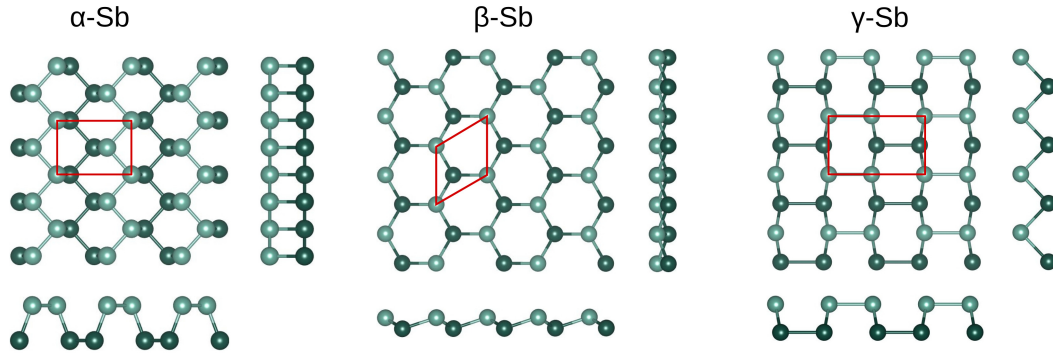


Abbildung 2.2: Strukturelle Konfigurationen von α -, β -, und γ -Antimonen, jeweils dargestellt in der Drauf- und Seitenansicht. Nächste-Nachbar-Abstände und Gitterkonstanten entnommen aus [13, 48].

direkte Bandlücke überführt werden [12]. Dadurch wird das Potential für mögliche Anwendungen erhöht, da bei einer direkten Bandlücke kein zusätzliches Phonon zur Impulsübertragung erforderlich ist. Zugleich reduziert sich unter zunehmender Streckung des Materials die Bandlücke. Eine solche Verzerrung des β -Sb kann experimentell beispielsweise über leicht voneinander abweichende Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat herbeigeführt werden.

Neben der strukturellen Konfiguration sowie einer möglichen Streckung oder Stauchung des Materials beeinflussen weitere Faktoren, wie etwa die Anzahl der Lagen, die elektronischen Eigenschaften. Liegt etwa eine zwei- oder dreilagige Schicht β -Sb vor, hat diese halbmetallische Eigenschaften, ähnlich dem Volumenkristall. Die zuvor diskutierte Monolage weist hingegen eine Bandlücke auf [12]. Auch die Ladungsträgermobilität bildet eine ausschlaggebende Größe für mögliche zukünftige Anwendungen. Während Graphen mit Werten von bis zu $10^7 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [50] heraussticht, erreicht Antimonen je nach Allotrop, Dehnung des Materials und Kristallrichtung Werte von bis zu $10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [51]. Im Vergleich dazu liegt die Ladungsträgermobilität in Silizium im Bereich von $10^3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [52].

2.1.2 1D-Antimon

Zu 1D-Antimon-Strukturen lässt sich in der Literatur bislang nur wenig auffinden, wobei sich die vorhandenen Studien nach jetzigem Kenntnisstand ausnahmslos auf die hexagonale β -Konfiguration beziehen. Deshalb wird sich im Folgenden zunächst auf diese Konfiguration beschränkt. Wird ein hexagonales 2D-Material (z.B. β -Sb) auf ein 1D-Material reduziert, bilden sich abhängig vom Schnittwinkel spezifische Atomanordnungen an den Kanten. Man unterscheidet hierbei zwischen der Zigzag- und der Armchair-Konfiguration, wie in Abbildung 2.3 veranschaulicht. Letztere

verdankt ihren Namen der Ähnlichkeit mit einer Sesselarmlehne, während in der Zigzag-Konfiguration eine gezackte Kantenstruktur vorliegt. Die jeweilige Kantenform beeinflusst die elektronischen Eigenschaften der Nanoribbons erheblich. So sind Armchair-Sb-Nanoribbons indirekte Halbleiter, ähnlich zu β -Sb, während Zigzag-Sb-Nanoribbons eine direkte Bandlücke aufweisen [33].

Neben der Kantenform bildet die Breite der Nanoribbons eine weitere charakteristische Größe, welche entweder über die absolute Breite oder den Parameter N beschrieben werden kann. Bei der Armchair-Konfiguration werden dazu die Dimerreihen gezählt, bei der Zigzag-Konfiguration die Anzahl der zickzackförmigen Linien.

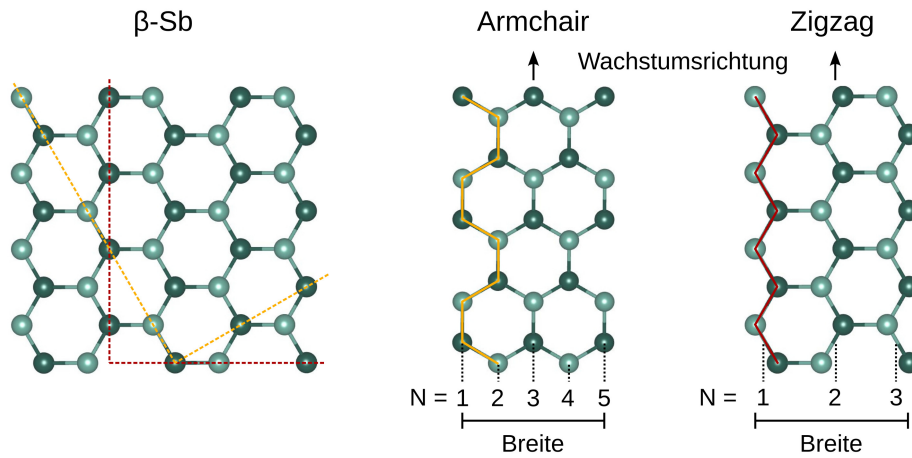


Abbildung 2.3: Illustration, wie die Armchair- und Zigzag-Kantenformen von 1D-Materialien aus der 2D-Lage des β -Sb hervorgehen. Zudem ist der Parameter N eingezeichnet, der die Breite der Nanoribbons beschreibt.

In der Literatur herrscht etwas Uneinigkeit über die Auswirkungen der Breite der Nanoribbons auf die Bandlücke, was unter anderem darin begründet liegt, dass kein einheitliches System untersucht wurde. So werden die nicht abgesättigten Bindungen an den Kanten der Nanoribbons unterschiedlich behandelt. Wang und Ding sättigen die freien Bindungen etwa mit Wasserstoffatomen ab und können anschließend eine inverse Abhängigkeit der Bandlücke zur Breite der Nanoribbons feststellen, sowohl für die Armchair- als auch Zigzag-Konfiguration [33]. Ähnliche Ergebnisse für die Armchair-Nanoribbons erzielen Goharrizi et al., die ebenfalls einen inversen Zusammenhang zwischen der Breite und der resultierenden Bandlücke beobachten [53]. Hier sind die freien Bindungen an den Rändern ebenfalls mit Wasserstoff abgesättigt worden. Den Fall, dass keine Absättigung der freien Bindungen mit Wasserstoff vorliegt und es stattdessen zu einer Rekonstruktion der Sb-Randatome kommt, haben Shen et al. untersucht [54]. Sie beobachten für Armchair-Nanoribbons eine Oszillation der Bandlücke abhängig davon, ob N gerade oder ungerade ist. Im Gegensatz dazu

kann für die Zigzag-Nanoribbons keine Abhängigkeit von der Breite festgestellt werden. Stattdessen weist die Bandlücke einen nahezu konstanten Wert auf. Eine weitere Studie der elektronischen Eigenschaften ohne jegliche Rekonstruktion oder Absättigung der Randatome haben van Veen et al. durchgeführt [34]. Darin führen die nicht abgesättigten Bindungen zur Ausbildung von Randkanalzuständen innerhalb der Bandlücke, sowohl bei Armchair- als auch Zigzag-Nanoribbons. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes, entweder senkrecht oder parallel zur Ebene der Nanoribbons wird zudem die Inversionssymmetrie gebrochen, was zu einer Spin-Aufspaltung der Randkanalzustände führt [34].

An diesen beiden strukturellen Parameter, sowohl die Kantenform, als auch die Breite der Nanoribbons wird deutlich, dass die strukturelle Anordnung einen erheblichen Einfluss auf die resultierenden elektronischen Eigenschaften der Nanoribbons hat.

Grundlagen und Messmethoden

Kapitel

3

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die Oberflächenphysik gegeben sowie die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Zunächst wird die mittlere freie Weglänge (IMFP) erläutert. Sie stellt eine relevante Größe für alle oberflächensensitiven Messungen dar, bei der sich Elektronen durch die Probe bewegen. Anschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden eingeführt, beginnend mit der Niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) in Abschnitt 3.2. Daran anschließend werden die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) in Abschnitt 3.3, sowie die realraumaufösende Rastertunnelmikroskopie (STM) in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

3.1 Mittlere freie Weglänge (IMFP)

Um dünne Schichten untersuchen zu können, werden Messmethoden benötigt, die eine hohe Oberflächensensitivität aufweisen. Elektronen mit niedrigen Energien, wie beispielsweise bei den hier verwendeten Methoden LEED und XPS, sind dafür prädestiniert. Die Oberflächensensitivität der Elektronen bzw. die Informationstiefe der Messung wird durch die mittlere freie Weglänge (IMFP; von engl. inelastic mean free path) bestimmt. Sie liegt bei den hier verwendeten Messmethoden unterhalb von einem Nanometer.

Wenn sich ein Elektron durch einen Festkörper bewegt, kommt es zu elastischen und inelastischen Stößen, wobei das Elektron bei inelastischen Stößen einen Teil seiner kinetischen Energie verliert. Für viele Messmethoden, wie beispielsweise LEED, sind die elastisch gestreuten Elektronen von besonderem Interesse, da nur sie eine feste Phasenbeziehung aufweisen und so Beugungsmuster aufgrund von Interferenz ausbilden können. Die Intensität eines initialen Elektronenstrahls I_0 der sich durch den Festkörper bewegt, fällt aufgrund der inelastischen Stöße exponentiell mit der Distanz d ab [55]:

$$I(d) = I_0 \exp \left(- \frac{d}{\lambda_{\text{IMFP}}(E)} \right). \quad (3.1)$$

3 Grundlagen und Messmethoden

Dabei beschreibt $\lambda_{\text{IMFP}}(E)$ die energieabhängige mittlere freie Weglänge. Anschaulich gesprochen definiert sie die mittlere Distanz, die ein Elektron im Festkörper zurücklegen kann, bevor ihm ein inelastischer Stoß widerfährt. Nach dieser Distanz ist die Intensität des initialen Elektronenstrahls auf $1/e \approx 37\%$ abgefallen. Bei der Betrachtung der gemessenen mittleren freien Weglängen für verschiedene Materialien fällt auf, dass diese alle einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Dieses Verhalten beobachteten Seah und Dench und beschrieben den Verlauf mit einer *universellen Kurve* [56]:

$$\lambda(E) = \frac{143}{E^2} + 0,054\sqrt{E}. \quad (3.2)$$

Der Verlauf der Kurve ist zusammen mit experimentellen Daten in Abbildung 3.1 dargestellt [56]. Die Kurve weist ein Minimum im Energiebereich um $E = 50$ bis 100 eV mit einer mittleren freien Weglänge von unter 1 nm auf. Somit kann ein Elektron im Mittel nur die obersten drei bis vier Atomlagen passieren, bevor es inelastisch gestreut wird. Energieabhängig ergeben sich verschiedene Mechanismen, die die inelastischen Streuprozesse dominieren. Für niedrige Energien dominiert die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren, welche mit E^2 skaliert. Der Verlauf der universellen Kurve ist dann proportional zu E^{-2} [57]. Die rechte hochenergetische Flanke wird maßgeblich durch die Anregung von Plasmonen sowie das Auslösen von Rumpfelektronen dominiert, was erst mit zunehmender Energie möglich wird. Gleichzeitig reduziert sich aufgrund der höheren Energie der Elektronen die Wechselwirkungszeit. Unter der Annahme, dass der inelastische Streuquerschnitt proportional zur Wechselwirkungszeit ist, steigt die mittlere freie Weglänge in etwa proportional zur Geschwindigkeit der Elektronen mit $\propto \sqrt{E}$ an [57].

Eine genauere Beschreibung der mittleren freien Weglänge, insbesondere für den Bereich höherer Energien, liefert die TPP-2M Formel von Tanuma, Powel und Penn [58]:

$$\lambda(E) = \frac{E}{E_p^2[\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]}. \quad (3.3)$$

Sie beinhaltet die materialspezifische Größen β , γ , C und D , die von Parametern wie der Plasmonenenergie E_p , der Anzahl der Valenzelektronen, der Masse und der Dichte des Materials abhängen. Werte für die mittlere freie Weglänge berechnet nach der TPP-2M Formel für die verwendeten Materialien Silber und Antimon sind in Abbildung 3.1 dargestellt [58, 59].

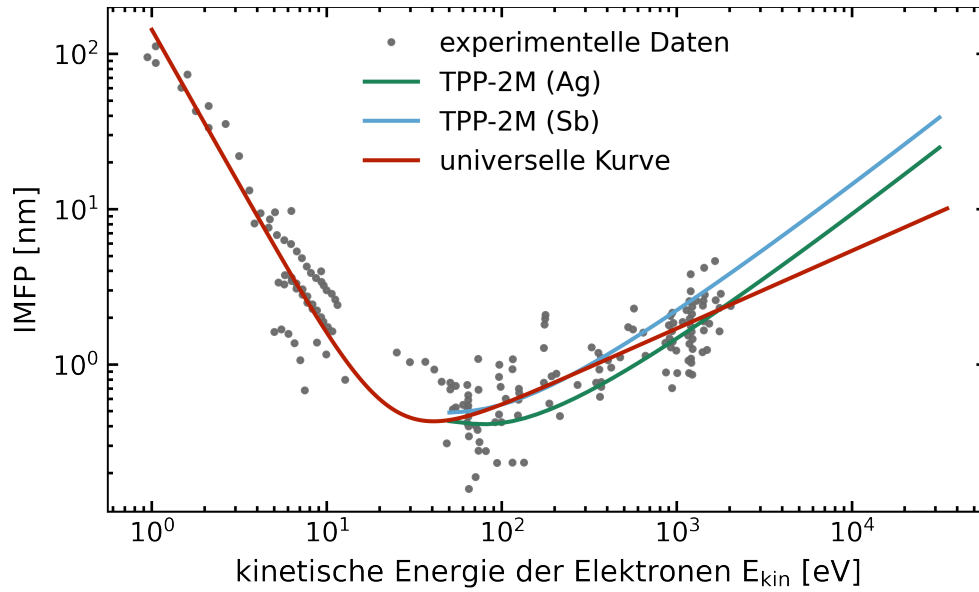


Abbildung 3.1: Experimentelle Daten der mittleren freien Weglänge verschiedener Materialien zusammen mit der universellen Kurve. Daten entnommen aus [56]. Zudem sind die mit der TPP-2M Formel berechneten Werte für Silber und Antimon dargestellt [58].

3.2 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Die Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED; von engl. Low-Energy Electron Diffraction) ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden in der Oberflächenphysik und an nahezu jeder Ultrahochvakuumkammer verfügbar. In dieser Arbeit wird die Methode zur Bestimmung der Oberflächenperiodizität und zur Verifikation der Reproduzierbarkeit einzelner struktureller Phasen verwendet, da LEED an allen in dieser Arbeit verwendeten Aufbauten zur Verfügung steht.

Das Prinzip der Methode besteht darin, einen monochromatisierten Elektronenstrahl auf die Kristalloberfläche zu richten und mit einem Fluoreszenzschirm das zurückgeworfene Beugungsmuster sichtbar zu machen. Die Grundlage hierfür ist, dass Elektronen sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften aufweisen, was auch Welle-Teilchen-Dualismus genannt wird. Er bildet die Basis dafür, dass die einfallenden Elektronen am Kristallgitter gebeugt werden. Im Jahr 1924 beschrieb Louis de Broglie in seiner Dissertation die Wellenlänge von Materiewellen wie folgt [60]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}. \quad (3.4)$$

3 Grundlagen und Messmethoden

Hierbei bezeichnet h das Plank'sche Wirkungsquantum, p den Impuls, E_{kin} die kinetische Energie und m die Masse des Teilchens. Drei Jahre später konnte diese Welleneigenschaft unabhängig voneinander von Davisson und Germer [61] sowie Thomson [62] durch Beugungsexperimente bestätigt werden. Für die typischen Energien zwischen 20 und 500 eV, die bei LEED verwendet werden, ergibt sich nach Gleichung 3.4 eine Wellenlänge der Elektronen von 0,5 bis 2,7 Å. Dieser Wellenlängenbereich liegt im Bereich atomarer Abstände, wodurch Elektronen dieser Energien ideal zur Strukturuntersuchung geeignet sind. Die Oberflächensensitivität von LEED wird dabei durch die begrenzte mittlere freie Weglänge der niederenergetischen Elektronen gewährleistet, wie zuvor in Abschnitt 3.1 diskutiert.

Damit es unter den an der Oberfläche gebeugten Elektronenwellen zu Interferenzen kommt, müssen die Elektronenwellen die Kohärenzbedingung erfüllen, d.h. eine feste Phasenbeziehung aufweisen. Diese Bedingung ist jedoch nicht für alle Elektronen, die die Elektronenkanone verlassen erfüllt. Die Elektronenkanone besteht aus einer Glühkathode, einem Wehneltzylinder und einer Anode, wobei die Elektronen aufgrund des glühelektrischen Effekt aus der Glühkathode austreten. Da das Filament (die Glühkathode) eine endliche Ausdehnung besitzt hat es keine homogene Temperatur, sondern es bilden sich verschieden heiße Stellen aus. Infolgedessen werden Elektronen an räumlich voneinander unabhängigen Stellen des Filaments emittiert und weisen somit keine feste Phasenbeziehung zueinander auf. Hinzu kommen weitere Faktoren wie Abbildungsfehler in der Elektronenoptik oder Ungenauigkeiten der Gitter, welche die Phasenbeziehung beeinflussen [63]. Schlussendlich wird von dem Elektronenstrahl, der einen Durchmesser von etwa 1 mm besitzt, nur ein kleiner Teil der Oberfläche mit kohärenten Wellen bestrahlt [57]. Dieser Bereich, in dem kohärente Wellen auf die Oberfläche treffen, wird Kohärenzbereich oder Transferweite genannt und wird im Folgenden mit t_w bezeichnet. Für LEED-Systeme hat der Kohärenzbereich einen Durchmesser von 100 bis 200 Å [57]. Daraus ergibt sich, dass Strukturen mit einer Größe d die kleiner als der Kohärenzbereich t_w ist, vollständig mit kohärenten Elektronen bestrahlt werden, wodurch es zu Interferenz der gebeugten Wellen kommen kann. Für Strukturgrößen d größer als t_w kommt es hingegen zu inkohärenter Überlagerung bzw. Addition der Intensitäten einzelner Kohärenzbereiche [64].

Ist die Kohärenzbedingung erfüllt, kommt es zu Interferenz der gebeugten Wellen. Von besonderem Interesse ist dann die konstruktive Interferenz, da Wellen, die konstruktiv interferiert haben, später als Beugungsreflexe auf dem Leuchtschirm sichtbar werden. Für konstruktive Interferenz muss die Laue-Bedingung

$$\vec{k}_0 - \vec{k}_f = \Delta\vec{k} = \vec{G}_{hkl} \quad (3.5)$$

erfüllt sein. Hier bezeichnet $\vec{k}_0$ den einfallenden Wellenvektor und $\vec{k}_f$ den ausfallenden, gestreuten Wellenvektor. Ihre Differenz $\Delta\vec{k}$ wird als Streuvektor bezeichnet und muss für konstruktive Interferenz einem reziproken Gittervektor $\vec{G}_{hkl}$ entsprechen.

3.2 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Dabei bezeichnen h , k und l die Miller-Indizes. Da senkrecht zur Oberfläche die Translationssymmetrie des Kristallgitters gebrochen ist, ergibt sich eine Periodizität erst im Unendlichen, was sich im reziproken Raum als Gittervektoren infinitesimaler Länge darstellt. Daher ist die senkrechte Komponente des Streuvektors nicht mehr durch die Laue-Bedingung beschränkt, es muss lediglich die Energieerhaltung erfüllt werden. Somit kann die Laue-Bedingung in zwei Dimensionen zu $\vec{k}_{0,\parallel} - \vec{k}_{f,\parallel} = \vec{G}_{hk}$ vereinfacht werden, wobei $\vec{k}_{0,\parallel}$ und $\vec{k}_{f,\parallel}$ die Vektorkomponenten parallel zur Oberfläche beschreiben.

In Abbildung 3.2a) ist die Ewaldkugel gezeigt, mit der sich die Beugungsbedingung grafisch veranschaulichen lässt. Schwarze Kugeln repräsentieren das reziproke Gitter. Aufgrund der fehlenden Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche wird das reziproke Gitter in dieser Dimension nicht durch Punkte, sondern durch Gitterstäbe repräsentiert. Auf den Ursprung des reziproken Gitters trifft der einfallende Wellenvektor $\vec{k}_0$, um dessen Ursprung die Ewaldkugel mit dem Radius $|\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$ gezeichnet ist [55]. Alle Punkte der Ewaldkugel, die eine Gitterstange schneiden, erfüllen die zweidimensionale Laue-Bedingung und führen zu einem Beugungsreflex, wie in Abbildung 3.2b) skizziert [67]. Die Benennung der Reflexe erfolgt nach den Miller-Indizes (h,k) in Abhängigkeit des zugehörigen Gittervektors $\vec{G}_{hk}$. Mit

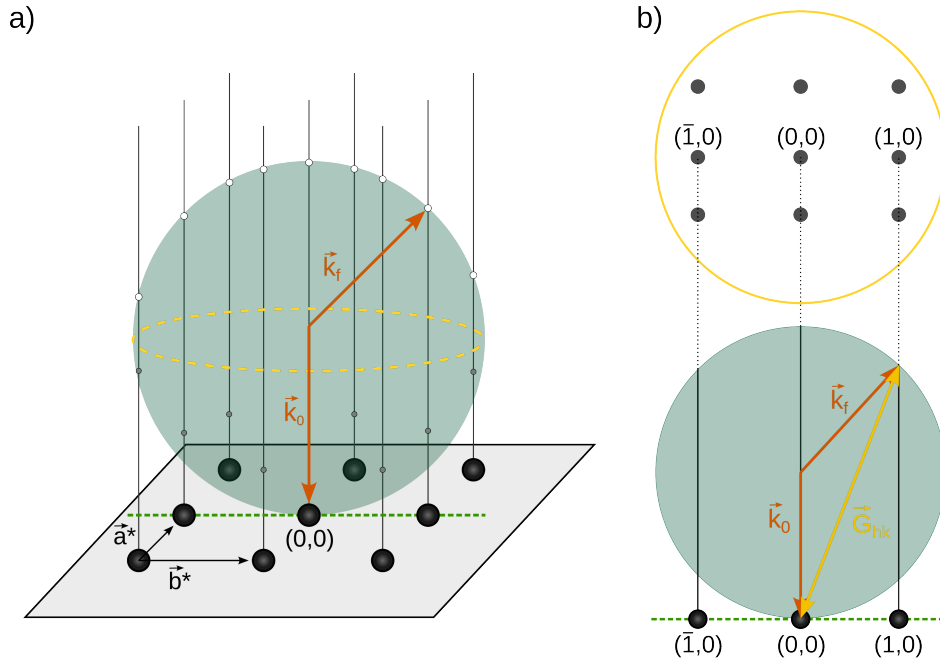


Abbildung 3.2: a) Abbildung der Ewaldkugel unter senkrechtem Einfall. Alle Schnittpunkte der Gitterstangen mit der Ewaldkugel erfüllen die zweidimensionale Laue-Bedingung und sind als Reflex sichtbar. b) Schnitt durch die Ewaldkugel (unten) und Draufsicht mit resultierenden Beugungsreflexen (oben). Abbildung nach [65, 66].

Variation der Energie des einfallenden Elektronenstrahls kann die Größe der Ewaldkugel variiert werden. Dadurch schneiden mehr oder weniger reziproke Gitterstangen die Ewaldkugel, wodurch die Anzahl der beobachtbaren Beugungsreflexe variiert wird [55].

3.2.1 LEED-IV

In der bisherigen Betrachtung wurden nur die Reflexpositionen berücksichtigt. Die jeweiligen Intensitäten wurden außer Betracht gelassen, obwohl aus ihnen viele zusätzliche Informationen abgelesen werden können. Das macht sich die Methode LEED-IV zu Nutze, indem sogenannte IV-Spektren aufgenommen werden, welche die Intensitäten der Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Energie auftragen. Da die Energie im Experiment über eine Beschleunigungsspannung U_B mit der Einheit V reguliert wird, ergibt sich zusammen mit der Intensität I die Abkürzung IV.

Im Folgenden wird mithilfe der kinematischen und dynamischen Beugungstheorie von der idealisierten Betrachtung einer reinen Gitterperiodizität zu einer realen atomaren Struktur übergegangen. Dabei wird zunächst auf die kinematische Beugungstheorie eingegangen, welche sich auf Einfachstreuung beschränkt. Es wird angenommen, dass jedes Atom nur die von außen einfallende Elektronenwelle (Primärwelle) zurückstreut. Die Annahme trifft sehr gut auf Röntgenstrahlung und schnelle Elektronen zu, da sie nur sehr schwach mit dem Festkörper wechselwirken. Niederenergetische Elektronen, wie sie bei LEED verwendet werden, wechselwirken hingegen stark mit dem Festkörper. Zur vollständigen Beschreibung muss daher die auftretende Mehrfachstreuung mit berücksichtigt werden. Dies ist in der dynamischen Beugungstheorie der Fall. Dennoch liefert die kinematische Beugungstheorie eine gute Näherung zur Beschreibung von Beugungsbildern und bildet die Grundlage für die dynamische Beugungstheorie. [57, 64, 67]

Kinematische Beugungstheorie

Um einen Ausdruck für die Intensität der Beugungsreflexe zu finden, muss neben der Periodizität der Oberfläche (des Gitters) auch die Anordnung der Atome innerhalb der Zelle und deren jeweiliger atomarer Streufaktor f_j berücksichtigt werden. Der Ursprung einer jeden Zelle auf der Kristalloberfläche sei im Folgenden mit $\vec{r}_{m,n} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ gegeben, wodurch sich das Kristallgitter ergibt. Die Positionen der Atome j innerhalb der Zelle werden mit $\vec{\rho}_j$ beschrieben [57]. Durch Summation über die einzelnen Streubeiträge lässt sich die Streuamplitude als

$$A = \sum_j f_j(\vec{k}_0, \vec{k}) \cdot e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\rho}_j} \sum_{m,n} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_{m,n}} \quad (3.6)$$

3.2 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

schreiben. Dabei wurde die Amplitude der Primärwelle mit $A_0 = 1$ angenommen. $\vec{k}_0$ und $\vec{k}_f$ sind die Wellenvektoren der ein- und ausfallenden Welle, woraus sich der Streuvektor $\Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_0$ ergibt. Aus dem Betragsquadrat der Amplitude ergibt sich die Beugungsintensität zu:

$$I = |A|^2 = \left| \sum_j f_j(\vec{k}_0, \vec{k}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\rho}_j} \right|^2 \cdot \left| \sum_{m,n} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_{m,n}} \right|^2 = |F|^2 \cdot |G|^2. \quad (3.7)$$

Der erste Term $|F|$ ist der Struktur- oder Formfaktor und beinhaltet das Streuvermögen einer Zelle. Er setzt sich aus den Positionen der einzelnen Atome und dem atomaren Streufaktor $f_j(\vec{k}_0)$ jedes einzelnen Atoms innerhalb der Zelle zusammen. $f_j(\vec{k}_0)$ ist von der Energie der einfallenden Welle sowie der Richtung der einfallenden und gebeugten Welle abhängig.

Der zweite Term $|G|$ gibt den Gitterfaktor an, der von der Periodizität des Gitters abhängig ist. Er lässt sich ausdrücken als [63, 64]

$$|G|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{m \cdot \Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_1}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{n \cdot \Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_2}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_2}{2}\right)}. \quad (3.8)$$

An dieser Form lässt sich ablesen, dass die Intensität eines Reflexes maximal wird, wenn der Nenner verschwindet. Das ist bei Erfüllung der zweidimensionalen Laue-Bedingung $\Delta\vec{k} = \vec{k}_{0,\parallel} - \vec{k}_{f,\parallel} = \vec{G}_{hk}$ der Fall.

Bisher wurde aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der niederenergetischen Elektronen von einer rein zweidimensionalen Betrachtung ausgegangen, was einem vereinfachten Modell entspricht. Da die Elektronen eine endliche Eindringtiefe von wenigen Atomlagen aufweisen, muss für eine vollständige Betrachtung der dreidimensionale Fall der Beugungsbedingung betrachtet werden. Somit muss neben der zweidimensionalen Laue-Bedingung auch die Komponente senkrecht zur Oberfläche beachtet werden und die Beugungsbedingung erfüllen. Sie ist abhängig vom Lagenabstand a_3 des Kristalls [57]. Daraus folgt, dass die zuvor als kontinuierlich angenommenen Gitterstangen nicht weiter als kontinuierlich angenommen werden können, wenn mehrere Atomlagen betrachtet werden. Entlang der Gitterstangen senkrecht zur Oberfläche bilden sich Intensitätsmaxima aus, welche in Abbildung 3.3 veranschaulicht sind. Zusätzlich sind die Ewaldkugeln für zwei verschiedene Energien eingezeichnet, um die energieabhängige Intensitätsmodulation zu verdeutlichen. Ein daraus resultierendes IV-Spektrum ist im nebenstehenden Diagramm gezeigt.

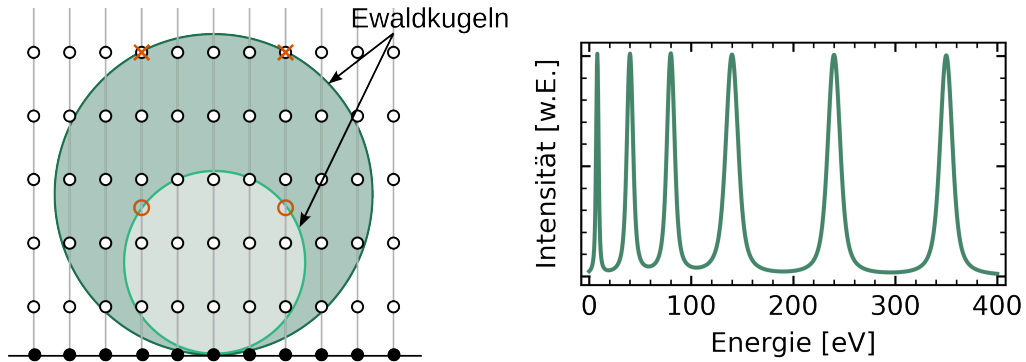


Abbildung 3.3: Unter Berücksichtigung der Beugungsbedingung senkrecht zur Oberfläche kommt es zu Beugungsmaxima entlang der Gitterstangen. Anhand von zwei Ewaldkugeln ist eine Energievariation dargestellt, wodurch auch die Intensität eines Beugungsreflexes variiert. Das nebenstehende Diagramm zeigt die resultierende Intensitätsmodulation an einem dieser Punkte, auch als IV-Spektrum bekannt. Darstellung nach [57, 67].

Dynamische Beugungstheorie

In der bisherigen Betrachtung wurde immer von Einfachstreuung ausgegangen. Dabei wird eine Welle am Atom gebeugt und gelangt direkt, ohne Umwege, zum Detektor, wie in Abbildung 3.4a) gezeigt. Aufgrund des hohen Streuquerschnitts der Probenatome für niederenergetische Elektronen wird eine Welle mehrfach gestreut, also nicht direkt zum Detektor zurückgeworfen. Stattdessen wird sie nochmals an Nachbaratomen gestreut, bevor sie den Festkörper verlässt. Dies ist in Abbildung 3.4b) dargestellt. Aufgrund der Mehrfachstreuung kann es dazu kommen, dass eine Welle in der Abfolge von Streuprozessen nochmals vom gleichen Atom gestreut wird, was eine selbstkonsistente Betrachtung erfordert. Dieser Fall ist in Abbildung 3.4c) dargestellt.

Auch wenn für die Herleitung des Ausdrucks $I = |F|^2 \cdot |G|^2$ aus Gleichung 3.7 die Mehrfachstreuung vernachlässigt wurde, behält er seine Gültigkeit, wenn der Strukturfaktor F durch einen dynamischen Strukturfaktor F_D ersetzt wird. Aufgrund der Mehrfachstreuung sind die beobachteten Intensitäten stark von der geometrischen Atomanordnung in der jeweiligen Zelle abhängig. Beispielsweise können Reflexe aufgrund der Energieabhängigkeit des Strukturfaktors verschwinden oder sehr schwach werden. Des Weiteren sind Auslöschungen von Reflexen aufgrund von Symmetrieeigenschaften möglich [57]. Da im Experiment die Intensität, also das Betragsquadrat der Amplitude gemessen wird, geht die Phaseninformation verloren. Somit kann aus den aufgenommenen Intensitäten nicht direkt die gesuchte Struktur bestimmt werden. Stattdessen wird ein iteratives Verfahren angewendet: Mittels dynamischer

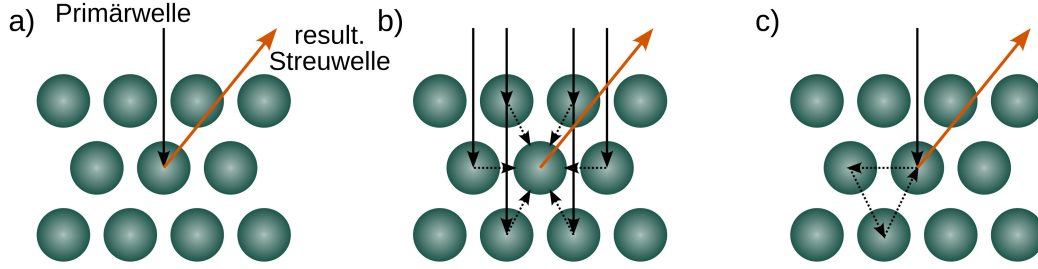


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung von a) Einfachstreuung und b) Mehrfachstreuung. In c) ist dargestellt, dass eine selbstkonsistente Betrachtung der Mehrfachstreuung notwendig ist. Eigene Abbildung nach [68].

Streutheorie werden IV-Spektren für verschiedene infrage kommende Modelle berechnet und mit den experimentell aufgenommenen Kurven verglichen. Anschließend werden die strukturellen Parameter des Modells variiert, bis eine zufriedenstellende Übereinstimmung erreicht ist. Um das Maß der Übereinstimmung zu bestimmen wird häufig der R-Faktor (von engl. reliability factor) von Pendry genutzt [69]. Je kleiner sein Wert, desto besser die Übereinstimmung. Häufig wird ab einem Wert von $\leq 0,2$ von einer guten Übereinstimmung gesprochen.

Um die theoretischen IV-Spektren zu berechnen, wird die Beugung der Primärwelle am Kristall in drei Teilschritte unterteilt, die in Abbildung 3.5 dargestellt sind. Dazu wird der Kristall als Stapelung von Atomlagen betrachtet, die wiederum aus Zellen mit atomaren Streuern aufgebaut sind. Im ersten Schritt, der in Abbildung 3.5a) gezeigt ist, wird der atomare Streufaktor eines einzelnen Atoms bestimmt. Im zweiten Schritt wird die Mehrfachstreuung innerhalb einer Lage berechnet. Abschließend ergibt sich das Beugungsspektrum aus der Stapelung der Einzellagen unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung zwischen den Lagen. Neben der Struktur muss zur Berechnung der IV-Spektren auch das innere Potential des Kristalls berücksichtigt werden. Dies setzt

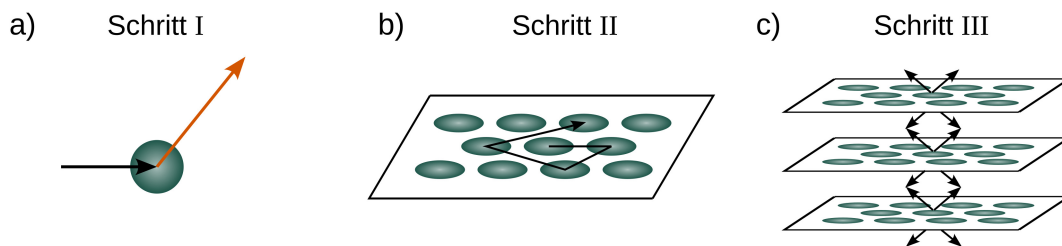


Abbildung 3.5: Bildliche Darstellung der drei Schritte zur Berechnung von IV-Spektren. a) Berechnung des Streuverhaltens eines einzelnen Atoms. b) Berücksichtigung der Mehrfachstreuung in einer Lage. c) Stapelung der Einzellagen mit Berücksichtigung der Mehrfachstreuung zwischen den Lagen. Abbildung nach [68].

sich aus einem Real- und Imaginärteil zusammen, wobei der Realteil eine Potentialstufe repräsentiert, die zur Verschiebung der IV-Spektren entlang der Energieachse führt. Der Imaginärteil beschreibt eine Dämpfung der Elektronenwelle, und spiegelt damit die geringe Eindringtiefe der Elektronen wider [57, 63].

3.2.2 Aufbau

In Abbildung 3.6 ist der schematische Aufbau eines LEED-Systems gezeigt. Der in der Elektronenkanone erzeugte Elektronenstrahl wird auf die Energie E_B beschleunigt und durch das anschließende Linsensystem fokussiert, bevor er auf die Probe trifft. An der Probenoberfläche kommt es zu Beugung. Sowohl elastisch als auch inelastisch gebeugte Elektronen werden von der Oberfläche zu den Gittern zurückgeworfen.

Das erste Gitter, das die gebeugten Elektronen passieren, liegt zusammen mit der Probe auf Erdpotential. Dadurch wird ein feldfreier Raum zwischen der Probe und den Gittern erzeugt, wodurch Ablenkungen vermieden werden. Das zweite und dritte Gitter, auch Suppressor genannt, dienen als Energiefilter, denn nur die elastisch gestreuten Elektronen sind für das Beugungsbild von Interesse. An diesen Gittern liegt eine negative Spannung an, die knapp unterhalb von U_B liegt. Somit besitzen nur die elastisch gestreuten Elektronen genügend Energie, um die

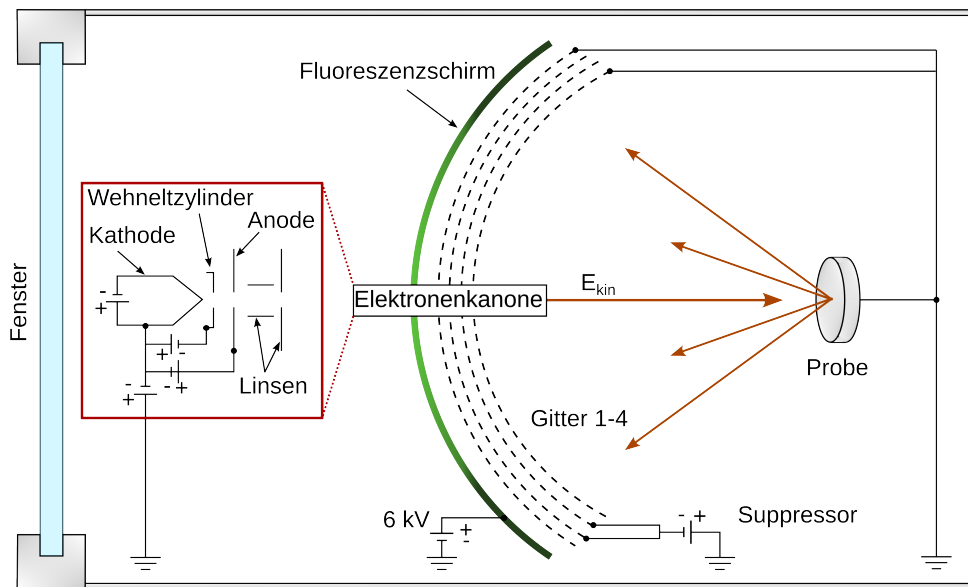


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines LEED-Systems. Der auf die Kristalloberfläche treffende Elektronenstrahl wird gebeugt und passiert anschließend die energiefilternden Gitter, bevor ein Beugungsbild auf dem Fluoreszenzschirm sichtbar wird. Darstellung nach [70].

Gitter zu passieren. Das letzte Gitter ist erneut geerdet, um eine Beeinflussung der Gitter durch die Schirmspannung U_S zu verhindern. Anschließend an die Gitter folgt der Fluoreszenzschirm, der auf 6 kV liegt, wodurch die Elektronen auf den Schirm beschleunigt werden und dort ein Leuchtereignis hervorrufen, welches mit einer Kamera aufgenommen wird.

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine in der Oberflächenphysik sehr verbreitete Methode. Mit ihr können die chemische Zusammensetzung der Probe, die vorhandenen chemischen Bindungen sowie die Bandstruktur des Materials untersucht werden. In Abhängigkeit der verwendeten Anregungsenergie unterteilt sich die Photoelektronenspektroskopie in verschiedene Teilbereiche. Bei Anregungsenergien bis zu 100 eV spricht man von Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS). Diese wird meist verwendet, um die Bandstruktur eines Materials aufzulösen. Bei Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wird Röntgenstrahlung im Bereich von 100 eV bis 2000 eV verwendet. Diese Art der PES wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, wobei nur weiche Röntgenstrahlung zwischen 240 und 700 eV zur Anregung genutzt wurde.

3.3.1 Photoelektrischer Effekt

Als photoelektrischer Effekt wird das Herauslösen von Elektronen aus einem Material bezeichnet, wenn es mit Licht bestrahlt wird. Entdeckt wurde der Effekt 1887 von Heinrich Hertz [71]. Weitere Untersuchungen folgten 1888 von Wilhelm Hallwachs [72]. In den folgenden Jahren konnte Philipp Lenard zeigen, dass die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen unabhängig von der einfallenden Lichtintensität ist. Die Intensität des anregenden Lichts beeinflusst lediglich die Anzahl der ausgelösten Elektronen [73, 74]. Dieses Verhalten war zunächst unerklärbar, bis Albert Einstein 1905 basierend auf der Energiequantisierung von Max Planck den Photoeffekt beschrieb: Die Lichtphotonen geben ihre Energie an ein Elektron im Material ab, woraufhin dieses aus dem Material herausgelöst wird [75]. 1921 erhielt Albert Einstein für diese Erklärung den Nobelpreis. Als Formel ausgedrückt lässt sich der Photoeffekt schreiben als:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bin}} - \Phi_P. \quad (3.9)$$

Dabei beschreibt $E_{\text{Ph}} = h\nu$ die Energie der einfallenden elektromagnetischen Strahlung mit h als plancksches Wirkungsquantum. E_{bin} bezeichnet die Bindungsenergie des Elektrons im Material, während E_{kin} die kinetische Energie ist, mit der das Elektron

3 Grundlagen und Messmethoden

das Material verlässt. Φ_P gibt die Austrittsarbeit der Probe an und ist definiert als die Differenz zwischen der Vakuumenergie und der Fermi-Energie: $\Phi_P = E_{\text{Vac}} - E_F$.

Auch wenn die theoretischen Zusammenhänge verstanden waren, werden zur experimentellen Messung hochaufgelöster Spektren präzise Elektronenspektrometer benötigt. Deren Entwicklung ab den 1950er-Jahren geht maßgeblich auf Kai Siegbahn und seine Forschungsgruppe in Uppsala zurück [76, 77]. Auf die Funktionsweise eines solchen Spektrometers wird in Abschnitt 3.3.3 näher eingegangen. Siegbahn prägte auch die Bezeichnung ESCA (von engl. electron spectroscopy for chemical analysis), welche Photoelektronen und die aufgrund von Relaxationsprozessen entstehenden Auger-Meitner-Elektronen gleichermaßen berücksichtigt. Beide Bezeichnungen, XPS und ESCA, werden heute verwendet, wobei XPS gebräuchlicher ist [78].

Um anhand der aus der Probe ausgelösten Photoelektronen Rückschlüsse über die chemische Zusammensetzung der Probe treffen zu können, müssen die Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie detektiert werden. Dazu ist das System aus Probe und Analysator meist geerdet und befindet sich in elektrischem Kontakt. So wird eine elektrostatische Aufladung der Probe vermieden. Zudem gleichen sich die beiden Fermi-Niveaus der Probe und des Analysators an, wie in Abbildung 3.7 dargestellt.

Wird ein Elektron mit einem Analysator detektiert, muss auch dessen Austrittsarbeit Φ_A berücksichtigt werden, wodurch sich Gleichung 3.9 umschreiben lässt. Die am Analysator detektierte kinetische Energie E_{kin}^A lässt sich dann schreiben als

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}}^A &= h\nu - E_{\text{bin}} - \Phi_P - (\Phi_A - \Phi_P) \\ &= h\nu - E_{\text{bin}} - \Phi_A \end{aligned} \quad (3.10)$$

und ist unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe Φ_P [78, 79]. Die Austrittsarbeit des Analysators Φ_A ist eine Konstante und meist bekannt, oder kann alternativ aus der Position der im Spektrum gemessenen Fermi-Kante bestimmt werden. Somit lässt sich aus der gemessenen kinetischen Energie des Photoelektrons seine ursprüngliche Bindungsenergie berechnen.

Abbildung 3.8 zeigt schematisch den Photoemissionsprozess sowie die nachfolgenden Relaxationsprozesse. In Abbildung 3.8a) ist dargestellt, wie einfallende Röntgenstrahlung Elektronen verschiedener Bindungsenergien aus dem Festkörper auslöst. Dieser Prozess kann mittels des Drei-Schritt-Modells beschrieben werden. Im ersten Schritt kommt es zur Photoionisation. Dabei wird das Photon von einem Rumpfelektron absorbiert, wodurch dieses in einen energetisch höheren Zustand gehoben wird. Im zweiten Schritt bewegt sich das Photoelektron durch den Festkörper bis an die Oberfläche. Im finalen dritten Schritt verlassen die Elektronen, die genügend Energie besitzen, um die Austrittsarbeit der Probe Φ_P zu überwinden, diese und treten ins Vakuum ein, wo sie detektiert werden können. [80] Entsprechend Gleichung 3.9

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

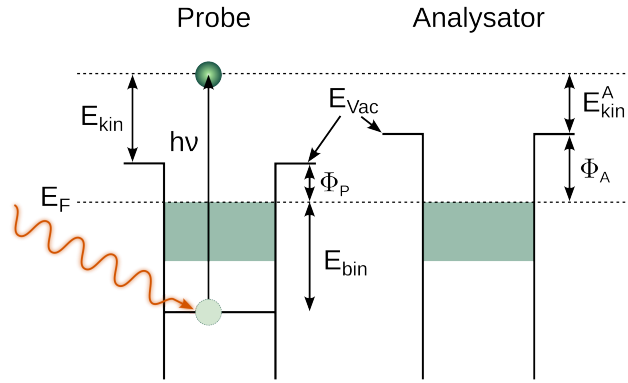


Abbildung 3.7: Bildliche Darstellung der Einstein-Gleichung des Photoeffekts und der beteiligten Potentiale. Probe und Analysator sind hier in elektrischem Kontakt und geerdet. Somit gleichen sich die Fermi-Energien an und elektrostatische Aufladungen der Probe werden verhindert. Abbildung nach [78, 79].

haben die ausgelösten Photoelektronen verschiedene kinetische Energien E_{kin} , wie im aufgetragenen Spektrum dargestellt. Der kontinuierliche Untergrund resultiert dabei aus inelastisch gestreuten Sekundärelektronen.

Das entstandene kernnahe Loch kann durch zwei verschiedene Relaxationsprozesse wieder gefüllt werden: Den Auger-Meitner-Prozess [81, 82] oder durch Fluoreszenz. Bei dem Auger-Meitner-Prozess, der in Abbildung 3.8b) gezeigt ist, wird das entstandene Loch durch ein Elektron eines energetisch höher liegenden Niveaus wieder gefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird an ein weiteres Elektron abgegeben, welches als Auger-Meitner-Elektron die Probe verlässt und damit auch im aufgenommenen Spektrum sichtbar ist. Im Gegensatz zum Auger-Meitner-Prozess ist ein Relaxationsprozess über Fluoreszenz nicht im aufgenommenen Spektrum sichtbar. Hierbei wird, wie in Abbildung 3.8c) veranschaulicht, die durch Relaxation eines Elektrons frei werdende Energie direkt in Form eines Photons der Energie $h\nu'$ abgegeben.

Die kinetische Energie der ausgelösten Auger-Meitner-Elektronen lässt sich über die Bindungsenergien der beteiligten Elektronen bestimmen. Für den in Abbildung 3.8b) gezeigten Prozess unter Beteiligung von Elektronen aus den Energieniveaus E_K , E_{L1} und $E_{L2,3}$ ergibt sich die kinetische Energie des ausgelösten Elektrons zu

$$E_{\text{kin}} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \Phi_A. \quad (3.11)$$

Somit ist die Energie von Auger-Meitner-Signalen unabhängig von der Anregungsenergie und kann durch Variation dieser leicht von XPS-Signalen unterschieden werden [78].

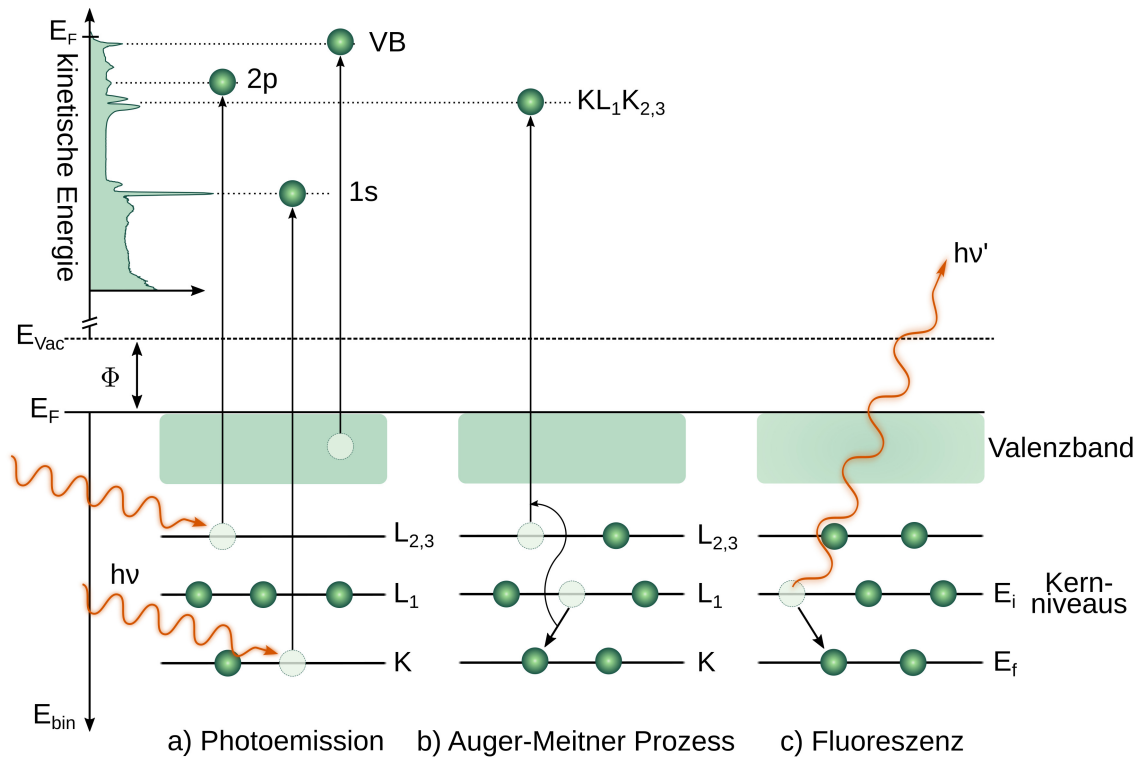


Abbildung 3.8: a) Darstellung des Photoemissionsprozesses, bei dem kernnahe Elektronen und Valenzbandelektronen ausgelöst werden. Diese werden detektiert und in einem Spektrum gegen ihre kinetische Energie E_{kin} aufgetragen, wie im oberen Teil der Abbildung dargestellt. Die an die Photoemission anschließenden Relaxationsprozesse können in Form eines b) Auger-Meitner-Prozess oder als c) Fluoreszenz auftreten.

3.3.2 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Um weitere Informationen über ein zu untersuchendes Probensystem zu erhalten, können auftretende Winkelleffekte bei der PES ausgenutzt werden. Dabei wird die Probe je nach Experiment um den Polarwinkel Θ und den Azimutalwinkel Φ rotiert. Bei den in dieser Arbeit aufgenommenen winkelaufgelösten XPS-Spektren wird sich auf die Rotation um den Polarwinkel Θ beschränkt. Dieser ist definiert als der Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe und der Spektrometerachse und wird auch als Emissionswinkel bezeichnet. Bei $\Theta = 0^\circ$ ist das Spektrometer somit senkrecht auf die Probenoberfläche ausgerichtet.

Neben der in Abschnitt 3.1 diskutierten IMFP wird die mittlere Austrittstiefe (MED; von engl. mean escape depth) eingeführt. Sie gibt an, aus welcher Tiefe senkrecht zur Oberfläche Photoelektronen die Probe verlassen. Nachfolgend wird diese Größe

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

um eine Winkelabhängigkeit modifiziert, sodass sich für winkelaufgelöste Messungen die Größe $MED(\Theta)$ schreiben lässt als [59, 78, 83]:

$$MED(\Theta) = \lambda_{\text{IMFP}} \cdot \cos(\Theta). \quad (3.12)$$

Dieser Zusammenhang verdeutlicht, dass für größere Emissionswinkel die mittlere Austrittstiefe $MED(\Theta)$ reduziert wird, wodurch eine höhere Oberflächensensitivität erreicht wird. Dieser Zusammenhang ist grafisch in Abbildung 3.9 an einem Zweischichtsystem veranschaulicht. Das Signal der Oberflächenkomponente gewinnt unter größeren Emissionswinkel deutlich an Intensität. Mit dieser Methode lässt sich qualitativ die Position von einzelnen Schichten in Schichtsystemen zuordnen, beispielsweise Substrat, Grenzschicht und Oberfläche.

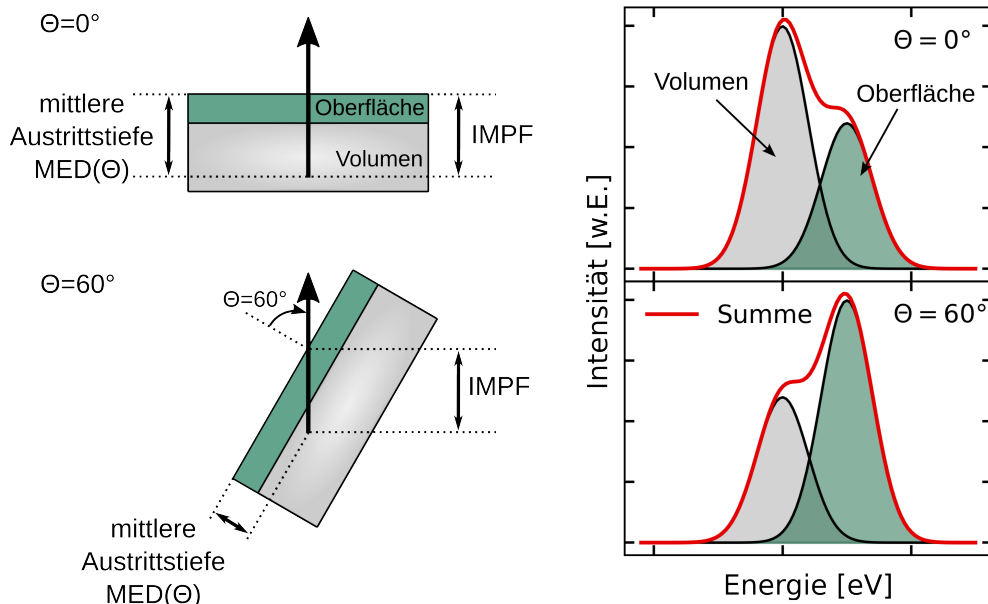


Abbildung 3.9: Grundprinzip winkelaufgelöster PES-Messungen. Photoelektronen, die unter einem größeren Emissionswinkel gemessen werden, haben eine geringere mittlere Austrittstiefe $MED(\Theta)$, wodurch die Oberflächensensitivität des gemessenen Signals erhöht wird.

3.3.3 Spektrometer

Um aus den emittierten Photoelektronen ein energieaufgelöstes Spektrum aufnehmen zu können, ist ein präzises Energiefiltersystem notwendig. In der Vergangenheit wurden verschiedene Typen von Analysatoren entwickelt und verwendet. Aufgrund seiner guten Energieauflösung hat sich der hemisphärische Analysator durchgesetzt, und ist an XPS-Experimenten weit verbreitet.

In dieser Arbeit wurde ebenfalls ein hemisphärischer Analysator verwendet; konkret das Modell EA15 der Firma Prevac [84]. Eine schematische Zeichnung eines solchen Analysators ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Bevor ein Elektron detektiert wird, passiert es drei zentrale Bauteile: Das Linsensystem, den hemisphärischen Analysator, welcher als Energiefilter fungiert und schließlich den Detektor.

Über das Linsensystem kann sowohl der Messbereich auf der Probe als auch der akzeptierte Emissionswinkel eingestellt werden. Zudem beschleunigt oder bremst es die Elektronen, sodass diese mit einer voreingestellten Energie, der sogenannten Pass-Energie E_{pass} (von engl. pass energy) auf den Eintrittsspalt des Analysators treffen. Der Analysator kann als Bandfilter verstanden werden, der nur Elektronen durchlässt, deren kinetische Energie in ein kleines Energiefenster um die vorgegebenen Energie E_{pass} fällt. Er besteht aus zwei Halbkugeln, einer äußeren mit Radius R_2 , die auf dem negativen Potential $-V_2$ liegt und einer inneren mit Radius R_1 auf einem

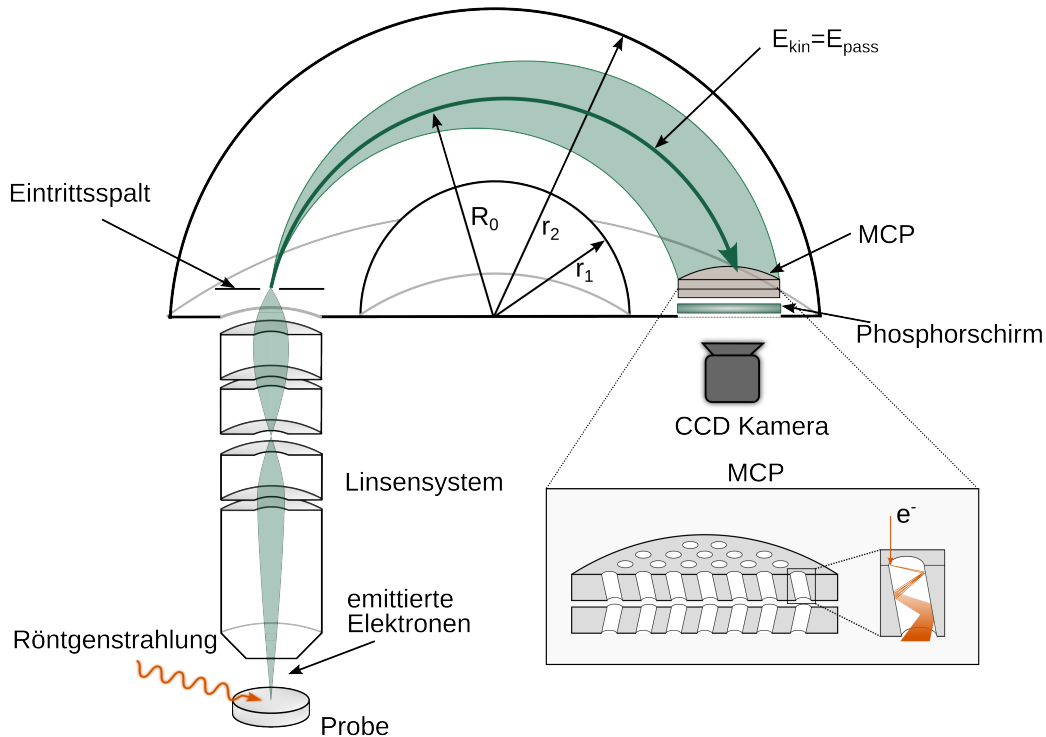


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung eines hemisphärischen Analysators bestehend aus drei Hauptkomponenten: Linsensystem, Analysator und Detektor. Der Analysator lässt nur Elektronen mit einer Energie gleich der Pass-Energie passieren: $E_{\text{kin}} = E_{\text{pass}}$. Der Detektor besteht aus zwei Mikrokanalplatten (MCP) welche das Signal verstärken, bevor es schließlich auf den Phosphorschirm trifft und von der Kamera detektiert wird.

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

positiven Potential V_1 . Somit kann der Analysator auch als Halbkugelkondensator beschrieben werden. Aufgrund des entstehenden elektrischen Feldes können nur Elektronen mit einer kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = E_{\text{pass}} \pm \Delta E$ den Analysator passieren, wobei ΔE die Energieauflösung bezeichnet [85]. Sie lässt sich auch aus den geometrischen Größen des Analysators berechnen [86]:

$$\Delta E = E_{\text{pass}} \left(\frac{w_1 + w_2}{4R_0} + \frac{\alpha^2}{2} \right). \quad (3.13)$$

Die Größen w_1 und w_2 bezeichnen dabei jeweils die Breite des Eintritts- und Austrittsspalts. Mit α wird der Winkel bezeichnet, mit dem Elektronen abweichend zur idealen Halbkugelbahn in den Analysator eintreten. Die ideale Halbkugelbahn R_0 ist gegeben mit $R_0 = (R_1 + R_2)/2$. Für den in dieser Arbeit verwendeten Analysator gilt $R_0 = 150 \text{ mm}$. An Gleichung 3.13 lässt sich ablesen, dass die Energieauflösung direkt mit der gewählten Pass-Energie skaliert. Kleinere Pass-Energien führen also zu einer besseren Energieauflösung. Sie resultieren jedoch auch in einer verringerten Intensität, weshalb hier immer ein Kompromiss zwischen Energieauflösung und Intensität und damit auch der erforderlichen Messzeit getroffen werden muss.

Die erforderlichen Potentiale für ein Elektron mit $E_{\text{kin}} = E_{\text{pass}}$, das sich genau auf der Äquipotentialfläche entlang R_0 bewegt, lassen sich wie folgt bestimmen [78]:

$$e\Delta V = E_{\text{pass}} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (3.14)$$

Schlussendlich werden die Elektronen, welche den Analysator passiert haben, im Detektor nachgewiesen. Dies erfolgt über zwei Mikrokanalplatten (MCP; von engl. microchannel plate) in Kombination mit einem Fluoreszenzschirm. MCPs sind Sekundärelektronenvervielfacher, welche die ankommenden Elektronen um etwa den Faktor 10^7 verstärken, sodass auch eine geringe Anzahl an Elektronen detektierbar wird. Die MCPs bestehen aus Bleiglas, das mit Löchern im μm -Bereich versehen ist. Die Spezifikationen des Bleiglasses sind dabei so optimiert, dass auftreffende Elektronen eine Lawine an Sekundärelektronen auslösen und schließlich zur Verstärkung des Signals führen. Um eine Ionenrückkopplung (engl. ion feedback) zu vermeiden, werden häufig zwei MCPs so übereinander gestapelt, dass die Winkel der einzelnen Kanäle gegenläufig ausgerichtet sind, was Chevron-Anordnung genannt wird. [87] Die verstärkten Sekundärelektronen werden schließlich auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht und von einer Kamera ausgewertet.

3.3.4 Datenanalyse

Um aus den aufgenommenen XPS-Spektren quantitative Aussagen treffen zu können, ist eine Datenanalyse notwendig. Diese unterscheidet sich je nach aufgenommenener Art des Spektrums. Übersichtsspektren (engl. survey spectra) decken einen großen Energiebereich ab und liefern Rückschlüsse auf die Materialzusammensetzung der Probe. Wenn es sich um ein Schichtsystem handelt, kann aus der Signalintensität auch die Schichtdicke einer Lage bestimmt werden. Anhand von hochaufgelösten Spektren (kurz HighRes; von engl. high-resolution) über einen kleinen Energiebereich lassen sich verschiedene chemische Bindungsumgebungen für Atome des gleichen Elements in der Probe identifizieren. Dazu ist eine detaillierte Datenanalyse der Spektren notwendig, bei der ein berechnetes Modell des Spektrums an die gemessenen Daten angepasst wird, beziehungsweise *gefittet* wird. Dazu wird die frei verfügbare Software LG4X-V2 [88] verwendet, die auf den Python-Paketen LMFIT [89] und `lmfitxps` [90] basiert. Als Qualitätskriterium für den Fit ist unterhalb aller gefitteten Spektren das zugehörige Residuum dargestellt, das sich aus der normierten Differenz des Fits zu den Messdaten ergibt. Im Folgenden wird näher auf den Fit-Prozess und die dabei zu berücksichtigenden Parameter eingegangen.

Untergrund und Linienprofil

Wenn sich ausgelöste Photoelektronen durch den Festkörper bewegen, werden sie elastisch und inelastisch gestreut. Die elastisch gestreuten Elektronen erfahren keinen Energieverlust und können daher dem Peak des jeweiligen Orbitals, aus dem sie ausgelöst wurden, zugeordnet werden. Alle Elektronen, die inelastisch gestreut werden, widerfahren einen Energieverlust. Dies kann bei diskreten Energieverlusten zu zusätzlichen Signalen im Spektrum führen, etwa zu Plasmonensignalen [78, 91]. Alle weiteren, inelastisch gestreuten Elektronen tragen zum Untergrund des Spektrums bei. Charakteristisch für den Verlauf des Untergrunds ist, dass er zu niedrigeren kinetischen Energien hin ansteigt, insbesondere nach einem ausgeprägten Signal [92]. Dies lässt sich durch Energieverluste der Photoelektronen des entsprechenden Orbitals infolge inelastischer Stöße erklären, sodass sie bei geringeren kinetischen Energien detektiert werden. Für eine quantitative Auswertung von XPS-Spektren ist ein Untergrundabzug daher unerlässlich.

Grundsätzlich sind neben einem linearen Untergrund zwei Varianten des Untergrundabzugs gebräuchlich: Der Shirley-Untergrund und der Tougaard-Untergrund. Der Shirley-Untergrund ist empirisch bestimmt und häufig an seinem sprunghaften Verlauf an den Positionen der Signalmaxima zu erkennen, wie in Abbildung 3.11 dargestellt. Es wird eine konstante Energieverlustfunktion angenommen, weshalb er sich gut für symmetrische Peaks eignet, deren Untergrund bei hohen und niedrigen

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bindungsenergien konstant verläuft. Der Shirley-Untergrund berechnet sich aus der Integration des gemessenen Intensitätsprofils $I(E')$ nach [93]

$$S(E_1) = k \int_{E_1}^{E_2} [I(E') - I(E_2)] dE'. \quad (3.15)$$

E_1 und E_2 bezeichnen dabei den Start- und Endpunkt des Integrationsfensters, während k eine Konstante proportional zur Stufenhöhe darstellt. Die Stufenhöhe kann häufig schon per Auge identifiziert werden und wird vom Shirley-Untergrund gut abgebildet. Änderungen der Steigung sind hingegen nicht immer offensichtlich. Sie ergeben sich aus einer nicht konstanten Energieverlustfunktion und werden daher nicht vom Shirley-Untergrund erfasst. Eine solche Änderung der Steigung zeigt sich beispielsweise durch einen Anstieg des Untergrunds zu niedrigen Energien hin, wie etwa beim Sekundärelektronenberg in Übersichtsspektren.

Um diese Eigenschaft des Untergrunds zu modellieren, kann ein Slope-Untergrund (von engl. slope für Neigung) verwendet werden [94]:

$$\frac{dB(E_1)}{dE} = -k_{\text{slope}} \int_{E_1}^{E_2} [I(E') - I(E_2)] dE'. \quad (3.16)$$

Der Slope-Untergrund alleine kann den Untergrund jedoch nicht abbilden und muss in Kombination mit dem Shirley-Untergrund verwendet werden. In Abbildung 3.11 ist dargestellt, wie sich der resultierende Untergrund aus dem Shirley- und Slope-Untergrund zusammensetzt.

Der Tougaard-Untergrund ist ein weiteres Modell für die Beschreibung des Untergrunds. Er ist physikalisch begründet und basiert auf der Berücksichtigung des inelastischen Elektronenstreuquerschnitts. Dieser setzt sich aus der mittleren freien Weglänge $\lambda_{\text{IMFP}}(E)$ und dem Term $K(E, T)$ zusammen. Letzterer beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron der Energie E bei der Propagation durch den Festkörper die Energie $T = E - E'$ verliert. Der inelastische Elektronenstreuquerschnitt lässt sich schreiben als [95]:

$$\lambda(E) \cdot K(E, T) = \frac{BT}{(C + C'T^2)^2 + DT^2}. \quad (3.17)$$

Die Parameter B, C, C' und D können mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie bestimmt werden. Der Tougaard-Untergrund ergibt sich aus der Integration des Produkts von inelastischem Elektronenstreuquerschnitt und gemessenem Intensitätsprofil wie folgt [96]:

$$T(E) = \lambda(E) \int_E^\infty K(E, T) \cdot I(E') dE'. \quad (3.18)$$

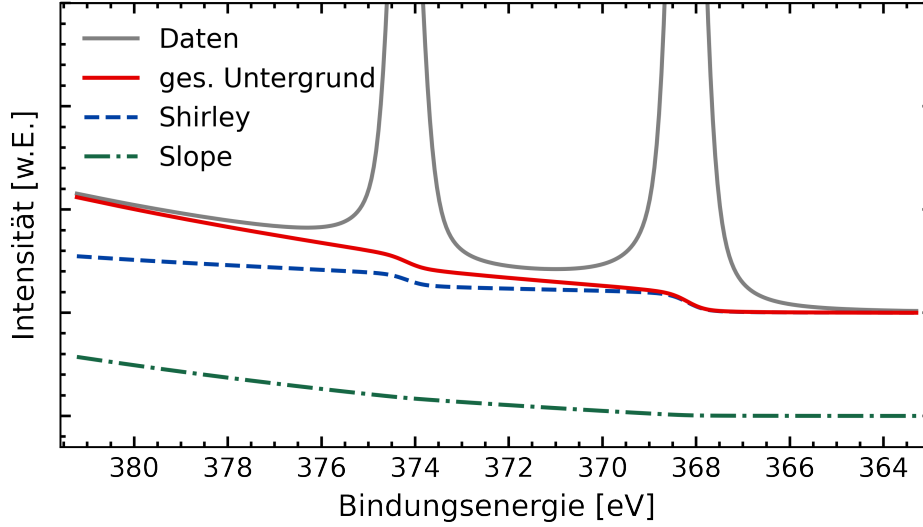


Abbildung 3.11: Der gesamte Untergrund lässt sich aus einem Shirley- und einem Slope-Untergrund zusammensetzen. Der Shirley-Anteil spiegelt die Stufenhöhe wider, während der Slope-Anteil die veränderte Steigung wiedergibt.

Er nimmt an, dass der Signal-Ausläufer inelastisch gestreuter Elektronen erst nach ca. 50 eV auf Null abfällt [96]. In der Praxis ist es jedoch nicht praktikabel, hochaufgelöste Spektren über einen solch großen Energiebereich aufzunehmen. Deshalb wird der Signalverlauf für den Bereich des inelastischen Signal-Ausläufers häufig genähert. Es konnte gezeigt werden, dass sich mittels solcher Näherungen zuverlässige Ergebnisse erzielen lassen [97]. Dennoch erfordert die Anwendung des Tougaard-Untergrunds, dass die Parameter des inelastischen Elektronenstreuquerschnitts bekannt sind, was insbesondere für Legierungen oder Schichtsysteme nicht immer der Fall ist.

Linienprofil

Das Linienprofil eines Photoemissionssignals lässt sich über eine Lorentzfunktion beschreiben:

$$L(E, E_0, \sigma_L) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\sigma_L}{(E - E_0)^2 + \sigma_L^2} \right). \quad (3.19)$$

Die Peakposition ist dabei E_0 , während über den Zusammenhang $f_{\text{Lorentz}} = 2\sigma_L$ die Halbwertsbreite (FWHM; von engl. full width at half maximum) beschrieben wird. Sie wird maßgeblich durch die Lebensdauer des kernnahen Lochzustandes bestimmt, bevor dieser infolge von Fluoreszenz oder Auger-Meitner-Prozessen wieder besetzt wird. Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation ist die Halbwertsbreite invers proportional zur Lebensdauer des Lochzustandes: $\Delta E_0 \propto \hbar/\tau$. Dabei bezeichnet $\hbar$ das plancksches Wirkungsquantum und τ die Lebensdauer des Zustandes. Der Ag 3d-Lochzustand hat beispielsweise eine Lebensdauer von ca. 10^{-14} s. [78, 79, 85]

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Neben dieser natürlichen Linienverbreiterung treten weitere Verbreiterungseffekte auf. Dazu zählen sowohl die thermische Verbreiterung als auch die Verbreiterungen durch den Analysator sowie die Anregungsquelle [79]. All diese Effekte lassen sich mit einer Gauß-Funktion beschreiben:

$$G(E, E_0, \sigma_G) = \frac{1}{\sigma_G \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma_G^2} \right]. \quad (3.20)$$

Hier gilt der Zusammenhang $f_G = 2\sigma_G \sqrt{2\ln(2)}$ für die Halbwertsbreite. Die genannten Effekte, welche zu Gauß-Verbreiterungen führen, überlagern sich, weshalb die Faltung der jeweiligen Gauß-Anteile gebildet wird. Da die Faltung zweier Gauß-Funktionen wieder eine Gauß-Funktion ist, lässt sich eine resultierende Gesamtverbreiterung bestimmen. Die resultierende Varianz ergibt sich dann aus der Summe der Einzelvarianzen: $\sigma_{\text{ges}}^2 = \sigma_{\text{therm}}^2 + \sigma_{\text{h}\nu}^2 + \sigma_{\text{Ana}}^2$ [98].

Um das gemessene Linienprofil eines XPS-Signals korrekt zu beschreiben, muss das natürliche Linienprofil (Lorentz-Funktion) mit der instrumentellen und thermischen Verbreiterung (Gauß-Funktion) gefaltet werden [99]. Die resultierende Funktion ist ein Voigt-Profil der Form:

$$V(E, E_0, \sigma_G, \sigma_L) = \int_{-\infty}^{\infty} G(E', 0, \sigma_G) L((E - E'), E_0, \sigma_L) dE'. \quad (3.21)$$

Da dieses Integral nicht analytisch lösbar ist, kann die FWHM auch nur genähert angegeben werden mit [100]

$$f_V \approx 0,5343 f_L + \sqrt{0,2169 f_L^2 + f_G^2}. \quad (3.22)$$

Zum anschaulichen Vergleich sind alle drei bisher genannten Linienprofile Lorentz-, Gauß- und Voigt-Profil in Abbildung 3.12a) dargestellt.

In der Praxis lassen sich nicht alle beobachteten Signale mit einem Voigt-Profil beziehungsweise dem zugrundeliegenden Lorentz-Profil beschreiben. Besonders Metalle zeigen häufig ein asymmetrisches Linienprofil mit einem Ausläufer zu höheren Bindungsenergien (niedrigeren kinetischen Energien), dessen natürliches Linienprofil nicht mit einem symmetrischen Profil wie einem Lorentz-Profil beschrieben werden kann. Ursächlich dafür sind freie, unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi-Energie in Kombination mit einer hohen Dichte besetzter Zustände nahe der Fermi-Energie. Somit kommt es zu einer Anregung von Elektronen in unbesetzte Zustände, wodurch das Photoelektron Energie verliert. Aufgrund der hohen Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie ist dieser Energieverlust nahezu kontinuierlich und führt zu einem Ausläufer des Signals zu niedrigen kinetischen Energien [85].

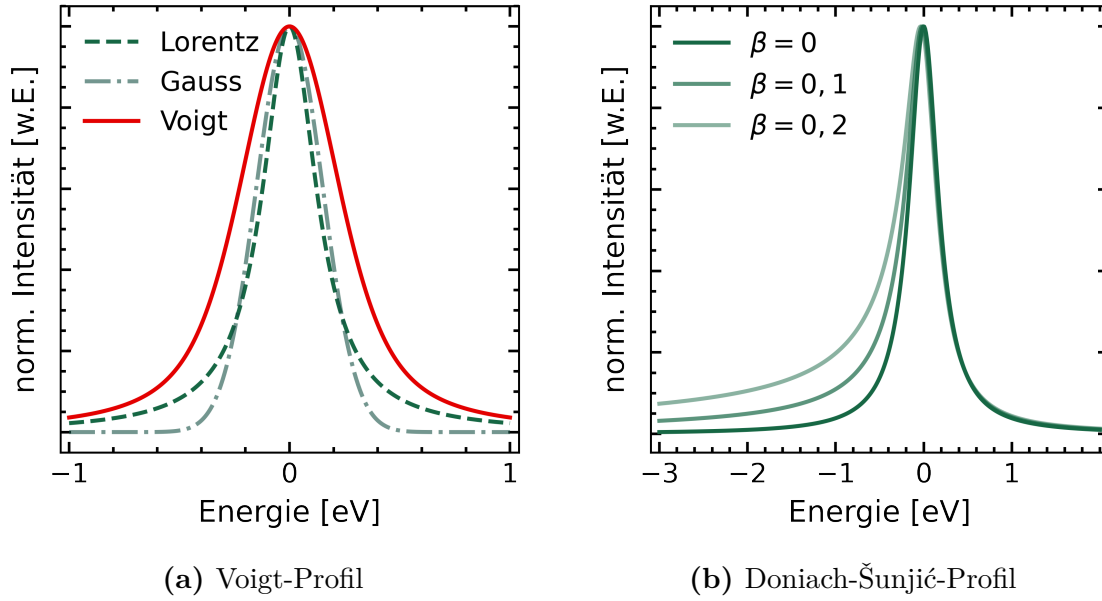


Abbildung 3.12: a) Voigt-Profil, das sich als Faltung aus einem Lorentz- und einem Gauß-Profil ergibt. b) Doniach-Šunjić-Profil (DS) für verschiedene Asymmetrieparameter β .

Zur Beschreibung solcher Signale ist deshalb ein asymmetrisches Linienprofil wie das Doniach-Šunjić-Profil, auch kurz DS-Profil

$$DS(E, E_0, \gamma, \beta) = \frac{\cos \left[\frac{\pi\beta}{2} + (1 - \beta) \cdot \arctan \left(\frac{E - E_0}{\gamma} \right) \right]}{[(E - E_0)^2 + \gamma^2]^{(1-\beta)/2}} \quad (3.23)$$

notwendig [101, 102]. Der Grad der Asymmetrie des Profils wird über den Asymmetrieparameter β angegeben. Der Einfluss dieses Parameters auf das Linienprofil ist in Abbildung 3.12b) veranschaulicht. Für den Fall $\beta = 0$ reduziert sich das Profil auf ein Lorentz-Profil und das Linienprofil ist symmetrisch. Über den Parameter γ ist die Breite des Profils gegeben. Ähnlich zum Voigt-Profil ist das Integral über das DS-Profil ebenfalls nicht analytisch lösbar, weshalb sich die Halbwertsbreite nur approximiert mit $f_{DS} \approx \gamma(2 + \beta \cdot b + (\beta \cdot c)^4)$ ($b=2.5135$ und $c=3.6398$) angeben lässt [90].

Spin-Bahn-Kopplung

Bei hochaufgelösten XPS-Spektren können häufig Aufspaltungen der Signale beobachtet werden, die auf die Spin-Bahn-Kopplung (SOC; von engl. spin-orbit coupling) zurückgeführt werden können. Um diese Kopplung zu verstehen, werden zunächst

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

die Quantenzahlen n , l , m_l , s und m_s eingeführt, mit denen sich ein gebundenes Elektron beschreiben lässt.

Die Hauptquantenzahl n beschreibt, das Hauptenergieniveau in dem das Elektron gebunden ist. Über die Nebenquantenzahl oder Bahndrehimpulsquantenzahl l wird die Form des Orbitals festgelegt. Aus historischen Gründen werden die Orbitale auch häufig mit den Buchstaben s, p, d, f beschrieben, was den Nebenquantenzahlen $l = 0, 1, 2, 3$ entspricht. Mit der Magnetquantenzahl des Drehimpulses m_l wird die z -Komponente des Elektronen-Bahndrehimpulses angegeben. Die Spinquantenzahl wird mit $(s = 1/2)$ beschrieben, wobei m_s wieder die z -Projektion darstellt. Welche Werte die jeweiligen Quantenzahlen annehmen können, ist in der folgenden Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Quantenzahlen und ihr jeweiliger Definitionsbereich.

Quantenzahl	Definitionsbereich
n	$1, 2, 3, 4, \dots \in \mathbb{N}$
l	$0, 1, 2, 3, \dots < n$
m_l	$-l, \dots, l \in \mathbb{Z}$
m_s	$+1/2, -1/2$

Die Spin-Bahn-Kopplung kann anschaulich wie folgt verstanden werden: Das Elektron bewegt sich als geladenes Teilchen auf seinem Orbital (Bahndrehimpulsquantenzahl l) um den positiv geladenen Atomkern, wodurch ein magnetisches Feld induziert wird. Dieses magnetische Feld koppelt an den Spin s des Elektrons, wodurch sich ein Gesamtdrehimpuls ergibt, welcher über $j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$ ausgedrückt wird. Somit kommt es abhängig davon, ob Spin und Bahndrehimpuls parallel oder antiparallel ausgerichtet sind, zu einer Energieaufspaltung. Für eine eindeutige Benennung der Energieniveaus wird deshalb die Schreibweise nl_j genutzt. Das Ag 3d-Signal ist somit in das $3d_{3/2}$ - und $3d_{5/2}$ -Signal aufgespalten und wird in Form von zwei Signalen (doublett) mit leicht verschiedenen Bindungsenergie gemessen. Die Spin-Bahn-Aufspaltung tritt nur für Bahndrehimpulse $l > 0$ auf. Daraus folgt, dass s -Orbitale keine Aufspaltung erfahren. Die jeweiligen Zustände sind dabei $2j + 1$ entartet, was der Anzahl möglicher m_j -Werte entspricht [85]. Aus dieser Entartung ergibt sich für verschiedene Orbitale ein vorgegebenes Flächenverhältnis der Signale, welches sich nach

$$\frac{I_{j<l}}{I_{j>l}} = \frac{2(l-s)+1}{2(l+s)+1} \quad (3.24)$$

bestimmen lässt. Für das Ag 3d-Signal (mit $l = 2$ und $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$) ergibt sich somit ein Verhältnis von 2:3.

Chemische Verschiebung

Um aus den hochaufgelösten Spektren Aussagen über die chemische Umgebung der Atome treffen zu können ist es notwendig, die einzelnen Komponenten des Signals zu fitten. Wie bereits erwähnt, werden dazu theoretische Linienprofile an die experimentellen Daten angepasst. Häufig lässt sich das experimentelle Signal nicht mit einem einzigen Linienprofil und damit einer Komponente beschreiben, sondern besteht aus mehreren Komponenten mit leicht verschiedenen Bindungsenergien. Diese Verschiebungen in der Bindungsenergie werden chemische Verschiebungen (engl. chemical shift) genannt und sind auf die verschiedenen chemischen Umgebungen zurückzuführen, in denen sich die jeweiligen Atome befinden.

Erstmals beobachtet und beschrieben wurde die chemische Verschiebung von Kai Siegbahn, wofür er 1981 den Nobelpreis erhielt. Um die Verschiebung zu verdeutlichen, wurde eigens ein Molekül entwickelt, das für die einzelnen Komponenten besonders deutliche Verschiebungen der Bindungsenergien aufweist: Ethyltrifluoracetat ($\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2$), auch ESCA-Molekül genannt. Sowohl das Molekül selbst, als auch ein Spektrum, aus dem die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Kohlenstoff 1s-Signale abzulesen sind, ist in Abbildung 3.13 dargestellt [103, 104].

Die Ursache für die chemische Verschiebung kann mithilfe der Elektronegativität der beteiligten Bindungspartner verstanden werden. Valenzelektronen, die an einer Bindung beteiligt sind, werden von elektronegativen Elementen wie Fluor stärker

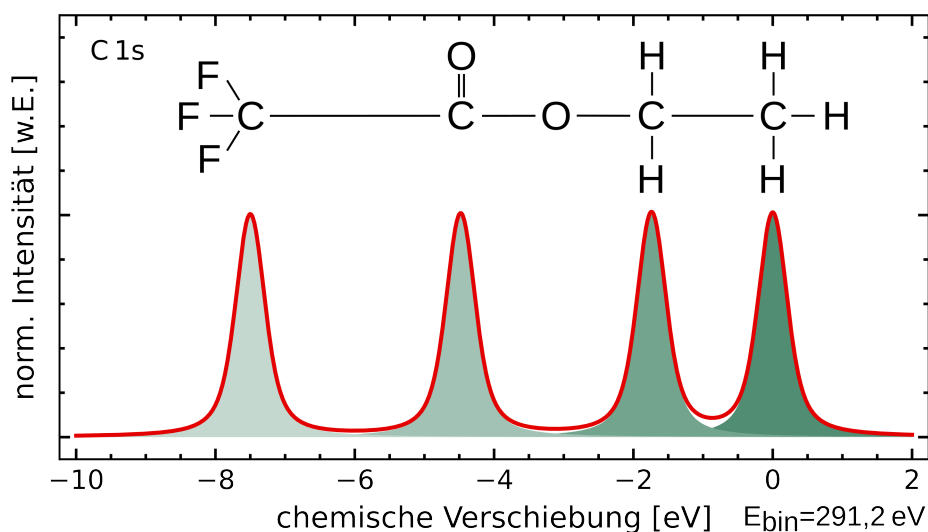


Abbildung 3.13: Strukturformel des ESCA-Moleküls mit den zugehörigen C1s-Rumpfniveausignalen. Die Verschiebung der Bindungsenergien für Kohlenstoffatome in verschiedenen chemischen Umgebungen ist deutlich zu erkennen. Abbildung nach [104].

angezogen, als von weniger elektronegativen Elementen wie Wasserstoff. Aufgrund der Verlagerung der Elektronendichte schirmen die Elektronen die positive Kernladung weniger ab, weshalb die verbleibenden Elektronen effektiv eine stärkere Kernladung wahrnehmen. Dies resultiert in einer höheren Bindungsenergie, die mittels XPS detektiert werden kann [78]. Am Beispiel von Ethyltrifluoracetat resultiert dieser Effekt in einer chemischen Verschiebung von $\Delta E = 7,5 \text{ eV}$ für die CF_3 -Komponente im Vergleich zur CH_3 -Komponente [104].

Die Herleitung über die Elektronegativität der Bindungspartner ist anschaulich einleuchtend, jedoch eher als Orientierung zu verstehen, da sie nicht immer zutrifft. In einigen Fällen gibt es Abweichungen von diesem Schema, wie beispielsweise für Legierungen [105]. Einen Sonderfall stellt die chemische Verschiebung von Kernniveaus der Oberflächenatome dar. Sie entsteht aufgrund des fehlenden Bindungspartners des Oberflächenatoms und beträgt für das in dieser Arbeit untersuchte Silber $-0,08 \text{ eV}$ für das $\text{Ag } 3d_{5/2}$ -Signal [106].

Bindungsenergien bestimmen

Die mit dem Analysator gemessenen Spektren stellen zunächst die Zählrate in Abhängigkeit der kinetischen Energie E_{kin} dar. Die Bindungsenergie kann daraus mithilfe von Gleichung 3.10 bestimmt werden. Diese Variante ist die genaueste und zuverlässigste, ist aber nicht für jedes Probensystem gleichermaßen geeignet. Eine Grundvoraussetzung ist, dass sich die Probe und der Analysator in gutem elektrischem Kontakt befinden, sodass die Fermi-Energien auf einem Niveau liegen. Für Metalle,

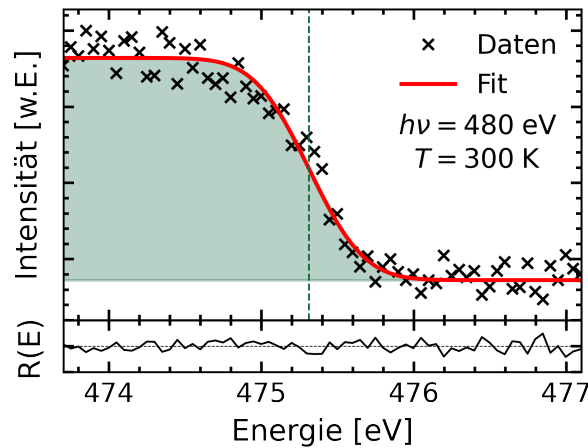


Abbildung 3.14: Gemessene Fermi-Kante inklusive Fit zur exakten Positionsbestimmung. Mit der gestrichelten Linie ist der Wendepunkt der Fermi-Dirac-Verteilung markiert, der den Nullpunkt der Bindungsenergieskala definiert, hier bei $E_{\text{kin}} = 475,31 \text{ eV}$.

wie das in dieser Arbeit untersuchte Silber, ist diese Bedingung erfüllt. Des Weiteren ist die Messung der Fermi-Kante notwendig, da ihr Wendepunkt der Fermi-Energie entspricht, die den Nullpunkt $E_{\text{bin}} = 0 \text{ eV}$ der Bindungsenergieskala definiert [79]. Bei der Messung der Fermi-Kante ist zu beachten, dass diese mit den exakt gleichen Messeinstellungen wie das dazugehörige Spektrum aufgenommen werden muss. In Abbildung 3.14 ist eine gemessene Fermi-Kante und der dazugehörige Fit abgebildet. Für den Fit wird eine mit einer Gauß-Funktion gefaltete Fermi-Dirac-Verteilung verwendet.

3.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Ein Rastertunnelmikroskop (STM; von engl. scanning tunneling microscope) ermöglicht die Abbildung der Probenoberfläche im Realraum mit atomarer Auflösung. Dazu wird unter Ausnutzung des Tunneleffekts eine atomar feine Metallspitze über die Probe gerastert, wodurch die Überlagerung aus der Topographie der Probe und ihrer elektronischen Zustandsdichte abgebildet wird. Entwickelt wurde dieses Messprinzip im Jahr 1981 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer. Bereits 1986 erhielten sie für diese neuartige Errungenschaft den Nobelpreis in Physik.

3.4.1 Messprinzip

Das Messprinzip eines STM basiert darauf, dass eine atomar feine Spitze über die Probenoberfläche rastert. Dies ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Die Spitze besteht häufig aus in NaOH elektrochemisch geätztem Wolfram. Der Abstand der Probe zur Spitze beträgt meist $< 1 \text{ nm}$, sodass ein Tunnelstrom ermöglicht wird [63]. Die Rasterbewegung wird über einen Röhrenpiezo realisiert, auf dem die Spitze angebracht ist. Aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts führt das Anlegen einer elektrischen Spannung an den Kontakten des Piezoelements zu einer Verformung des Materials, wodurch sich die Bewegung der Spitze exakt steuern lässt.

Der Verlauf der Rasterbewegung auf der Oberfläche ist ebenfalls in Abbildung 3.15 dargestellt. Die Oberfläche wird linienweise (x -Richtung) abgerastert, wobei sowohl auf dem Hin- und Rückweg Daten aufgenommen werden. Ist eine Linie vollständig abgefahren, wird die Spitze in y -Richtung zur nächsten Linie bewegt, welche dann erneut in x -Richtung abgefahren wird. Ist die Spitze am oberen Ende des Messbereichs angekommen (Up-Richtung), bewegt sie sich wieder entlang der y -Achse nach unten (Down-Richtung), wobei erneut linienweise gemessen wird. Somit ergeben sich in Summe vier Bilder: Up- und Down-Bilder mit jeweils den Messungen für die Hin- und Rückrichtung. Die x -Richtung, welche entlang der Scanlinien verläuft, wird auch als

schnelle Scanrichtung bezeichnet, während die dazu senkrechte y -Richtung langsame Scanrichtung genannt wird [107].

Da eine elektrische Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt ist, kommt es zu einem kontinuierlichen Tunnelstrom. Dieser wird je nach verwendetem Messmodus in einer Steuereinheit verarbeitet. Das STM lässt sich grundsätzlich in zwei verschiedenen Messmodi betreiben, dem Konstant-Strom-Modus und dem Konstant-Höhen-Modus. Wie die Namen schon vermuten lassen, wird entweder der Tunnelstrom oder die Höhe der Spitze über der Probe konstant gehalten. Die jeweils andere Größe stellt dann die Messgröße dar. So wird im Konstant-Höhen-Modus der variierende Tunnelstrom als Messgröße aufgezeichnet. Im Konstant-Strom-Modus wird der Tunnelstrom konstant gehalten, indem die z -Position der Spitze mittels einer aktiven Feedbackschleife kontinuierlich angepasst wird. Die Messgröße ist dann die z -Position der Spitze.

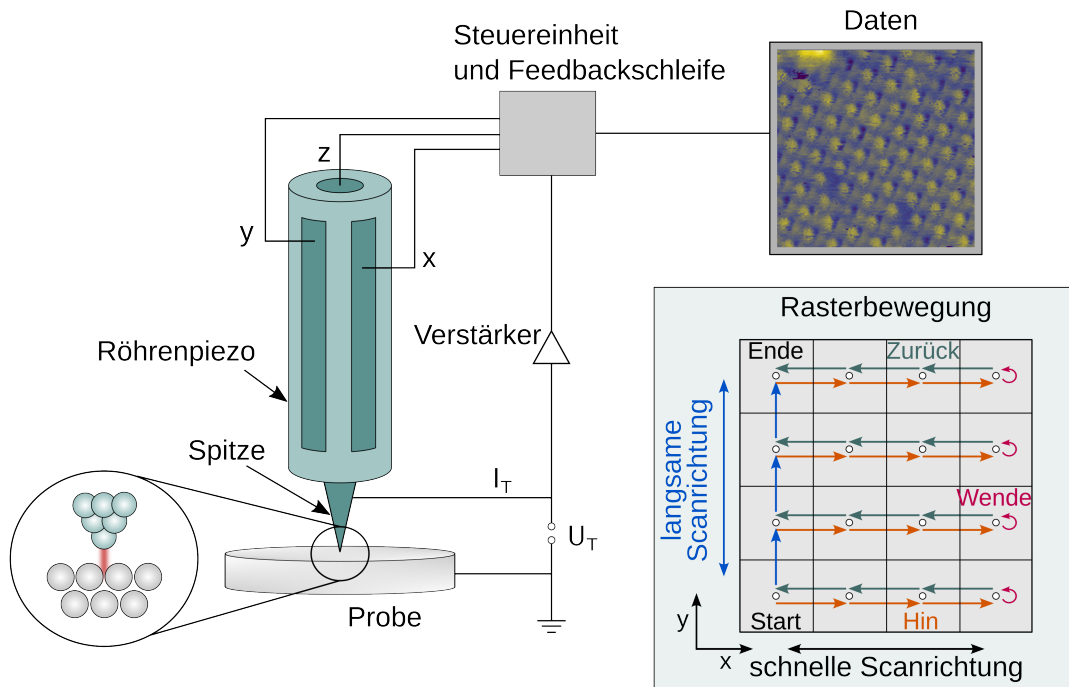


Abbildung 3.15: Grundlegendes Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops. Mit einer Metallspitze, die auf einem Piezoelement montiert ist, wird die Probe abgerastert. Eine Steuereinheit verarbeitet die gemessenen Informationen, bevor die Messdaten ausgegeben werden. Der Verlauf der Rasterbewegung ist unten rechts im Bild dargestellt. Abbildung nach [107].

3.4.2 Quantenmechanische Grundlagen

Wie bereits erwähnt, basiert das Rastertunnelmikroskop auf dem Tunneleffekt, der ein rein quantenmechanisches Phänomen ist. Dabei können Teilchen, in diesem Fall Elektronen, eine Potentialbarriere endlicher Höhe auch dann überwinden, wenn diese nach den Gesetzen der klassischen Physik unüberwindbar ist. Erste theoretische Beschreibungen des Tunneleffekts gehen auf das Jahr 1928 zurück, in dem die Feldemission von R. H. Fowler und L. Nordheim [108] sowie der α -Zerfall von G. Gamow et al. beschrieben wurden [109].

Im Folgenden wird der Tunneleffekt am Modell einer eindimensionalen Potentialbarriere, wie in Abbildung 3.16 veranschaulicht, erläutert. Grundsätzlich lassen sich drei Bereiche identifizieren: Die STM-Spitze, die Potential- bzw. Vakuumbarriere und die Probe. Das gemeinsame Vakuumniveau von Spitze und Probe E_{Vac} bezeichnet den Nullpunkt des Systems. Aus dem Zusammenhang $E_{\text{Vac}} = E_{\text{F}} + \Phi$ lassen sich die jeweiligen Fermi-Energien der Spitze E_{F}^{S} und der Probe E_{F}^{P} bestimmen. Dabei bezeichnen Φ_{S} und Φ_{P} jeweils die Austrittsarbeit von Spitze und Probe. Durch Anlegen einer Spannung kann kontrolliert werden, wie sich die Fermi-Energien zueinander verschieben. Bei einer positiven Spannung liegt die Fermi-Energie der Probe E_{F}^{P} tiefer als die der Spitze E_{F}^{S} . Folglich können die Elektronen von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe tunneln. Bei einer negativen Spannung ist es genau umgekehrt, die Elektronen tunneln von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze. In Orange ist die Wellenfunktion des Elektrons skizziert. Es ist zu erkennen, dass die Wellenfunktion innerhalb der Potentialbarriere exponentiell abfällt, danach aber noch eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi|^2$ besitzt [110].

Für die mathematische Beschreibung der Wellenfunktion wird zunächst von einem vereinfachten Modell ausgegangen. Dazu wird eine Spannung von $U_{\text{T}} = 0 \text{ V}$ sowie identische Austrittsarbeiten $\Phi = \Phi_{\text{P}} = \Phi_{\text{S}}$ angenommen. Aufgrund von letzterem ergibt sich eine rechteckige Tunnelbarriere konstanter Höhe V_0 . Zur Bestimmung der Wellenfunktion wird die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right] \Psi(z) = E \Psi(z) \quad (3.25)$$

verwendet. In den drei verschiedenen Teilbereichen ergeben sich aufgrund der verschiedenen Potentiale verschiedene Lösungsansätze [112]:

$$\Psi(z) = \begin{cases} Ae^{ikz} + Re^{-ikz}, & \text{für } z < 0 \\ A'e^{\kappa z} + R'e^{-\kappa z}, & \text{für } 0 \leq z \leq d \\ Te^{ikz}, & \text{für } z > d. \end{cases} \quad (3.26)$$

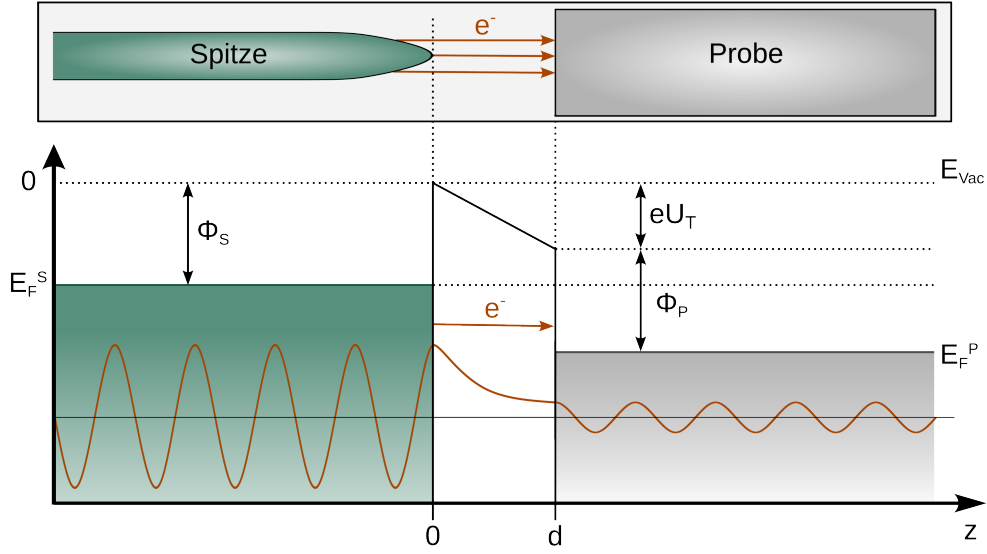


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Tunnelbarriere zwischen der Spitze und der Probe. Durch Anlegen einer Spannung U_T werden die Fermi-Energien gegeneinander verschoben, was ein Tunneln von besetzten in unbesetzte Zustände ermöglicht. In Orange ist die Wellenfunktion eines Elektrons eingezeichnet. Diese fällt innerhalb der Potentialbarriere exponentiell ab, existiert aber noch nach der Potentialbarriere, wodurch sich eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt. Abbildung nach [111].

Hier spiegelt Ae^{ikz} eine einlaufende Welle wider, während Re^{-ikz} eine an der Potentialbarriere reflektierte Welle beschreibt. Mit Te^{ikz} wird die durch die Potentialbarriere transmittierte Welle beschrieben, welche hier von besonderem Interesse ist. Unter der Annahme elastischer Tunnelprozesse bleibt die Energie des Elektrons beim Durchgang durch die Potentialbarriere unverändert. So ergibt sich der Wellenvektor $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ sowohl vor, als auch nach der Potentialbarriere. Für die Abklingkonstante innerhalb der Barriere gilt hingegen $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$.

Die einzelnen Vorfaktoren lassen sich mithilfe der Stetigkeitsbedingungen an den Rändern berechnen. Es muss sowohl die Stetigkeit der Wellenfunktion selber als auch deren Ableitung gewährleistet sein. Mit der Näherung einer hohen und breiten Potentialbarriere ergibt sich, dass der Tunnelstrom I_T proportional zum Betragsquadrat der transmittierten Wellenfunktion ist

$$I_T \propto |T|^2 \propto e^{-2\kappa d}. \quad (3.27)$$

Dabei ist d die Breite der Potentialbarriere [111, 112]. Schon an diesem einfachen Modell einer rechteckigen Potentialbarriere kann abgelesen werden, wie sich Veränderungen in der Breite sowie Höhe der Potentialbarriere auf den gemessenen

3 Grundlagen und Messmethoden

Tunnelstrom auswirken. So ist der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand d zwischen Probe und Spitze abhängig, was zu einer sehr hohen vertikalen Auflösung führt.

Auch wenn sich viele Abhängigkeiten schon an diesem eindimensionalen Modell zeigen, vernachlässigt es einige grundlegende Eigenschaften des Systems. Beispielsweise wird die zwischen Probe und Spitze angelegte Spannung nicht berücksichtigt. Zudem bestehen Spitze und Probe häufig aus verschiedenen Materialien, deren Austrittsarbeit sich unterscheidet. Auch die Zustandsdichten von Probe und Spitze, welche die möglichen Tunnelkanäle bestimmen, werden vernachlässigt.

Ein detaillierteres Modell zur Beschreibung des Tunnelprozesses liefert die 1961 von John Bardeen aufgestellte Theorie. Diese wurde vor der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops aufgestellt und bezieht sich ursprünglich auf den Tunnelprozess zwischen zwei Metallplatten, getrennt durch eine Oxidschicht [113]. Nach der Erfindung des Rastertunnelmikroskops bauten J. Tersoff und D. Hamann auf diese Theorie auf und passten sie an die Gegebenheiten des Tunnelprozesses in einem Rastertunnelmikroskop an [114]. Dazu wurde der Tunnelprozess auf kleine Spannungen ($U \rightarrow 0$) und geringe Temperaturen ($T \rightarrow 0$) beschränkt. Die Annahme kleiner Spannungen beschränkt den Tunnelprozess auf die nahe Umgebung der Fermi-Energie, während bei geringen Temperaturen die Besetzungswahrscheinlichkeit eine Stufenfunktion annimmt. Außerdem wird die Wellenfunktion der Spitze näherungsweise über ein kugelsymmetrisches s-Orbital beschrieben. Unter diesen Annahmen gilt für den Tunnelstrom [114]:

$$I_T = 32 \frac{\pi^3}{\hbar} e^2 U \Phi^2 \rho_S(E_F) \frac{R^2}{\kappa^4} e^{2\kappa R} \cdot \underbrace{\sum_v \left| \Psi_v(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_v - E_F)}_{\rho_P(\vec{r}_0, E)}. \quad (3.28)$$

Dabei beschreibt $\rho_S(E_F)$ die Zustandsdichte der Spitze an der Fermi-Energie pro Volumen. Die Summe auf der rechten Seite kann auch als $\rho_P(\vec{r}_0, E_F)$ geschrieben werden und bezeichnet die lokale Zustandsdichte der Probe an der Fermi-Energie E_F . Des Weiteren ist über den Zusammenhang $|\Psi_v(\vec{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+d)}$ die bekannte Abhängigkeit zum Spitze-Probe-Abstand gegeben [112]. Somit spiegelt eine STM-Aufnahme nicht alleinig die Topographie der Oberfläche wider, sondern ist auch immer mit der lokalen Zustandsdichte der Probe verknüpft. Ein extremes Beispiel dafür ist ein CO-Molekül auf einer Cu(111)-Oberfläche, die als flach genähert werden kann. Obwohl das Molekül topographisch aus der Oberfläche herausragt, ist es in STM-Aufnahmen nicht als heller Punkt zu erkennen, wie erwartet, sondern als dunkle Stelle. Diese Kontrastinversion ist durch eine stark reduzierte lokale elektronische Zustandsdichte an der Adsorptionsstelle des CO-Moleküls im Vergleich zum umliegenden Substrat zu erklären [111, 115].

Aufgrund der Annahme niedriger Spannungen ist die Tersoff-Hamann-Theorie nicht für die Beschreibung von Tunnelströmen an Halbleitern geeignet. Hier liegt die verwendete Spannung typischerweise in der Größenordnung einiger Volt [116]. Zudem ist die Beschreibung der Spitze als ein Atom mit s-förmiger Wellenfunktion stark vereinfacht und spiegelt nicht die Realität wider, weshalb weiterführende Theorien notwendig sind. Beispielsweise beschrieben Ohnishi und Tsukada die Spitze als Anhäufung (engl. Cluster) von Atomen [117]. J. Chen erweiterte die Beschreibung des Tunnelstroms basierend auf Bardeens Ansatz, indem er auch andere Orbitale als s-Orbitale zur Beschreibung der Spitze verwendet. So zeigt sich, dass lokalisierte p_z - und d_{z^2} -Spitzenorbitale notwendig sind um eine atomare Auflösung zu erreichen [118]. Diese Orbitale treten besonders häufig bei Übergangsmetallen wie Wolfram, Platin und Iridium aus dem d-Block auf, die daher häufig als Spitzenmaterial verwendet werden.

3.4.3 Datenanalyse

Bevor qualitative Aussagen über die Probenoberfläche getroffen werden können, ist in den meisten Fällen eine Nachbearbeitung der Rastertunnelmikroskopie-Messungen notwendig. In dieser Arbeit wurde dafür die Software Gwyddion [119] verwendet. Häufig auftretende Störquellen sind elektronisches Rauschen, mechanische Vibrationen oder eine gekippte Probenoberfläche. Letzteres kann mit einem geeigneten Ebenenabzug korrigiert werden (z -Korrektur). Außerdem führt der thermische Drift der Probe gegenüber der Spitze zu Verzerrungen im Bild. Messungen bei tiefen Temperaturen von flüssigem Stickstoff oder Helium können diesen Effekt weitestgehend minimieren.

Auch die am Messprozess beteiligten Komponenten wie Spitze und Piezoelemente beeinflussen die Messdaten über ihre Geometrie beziehungsweise auftretende Nichtlinearitäten. Mehrere Effekte wie Hysterese, Kriechen oder unzureichende Entkopplung zwischen Bewegungen in x -, y - und z -Richtung führen bei Piezoelementen dazu, dass die Auslenkung nicht vollständig linear zur angelegten Spannung ist. Diese Effekte treten insbesondere beim Scannen großer Bereiche oder dem Wechsel zu einer anderen Messstelle auf. Nach einiger Zeit ohne Positionswechsel klingen diese Effekte stark ab [111, 120, 121]. Dennoch kann sich der abzubildende Bereich der Probe gegen den tatsächlich abgerasterten Bereich verschieben, was zu Verzerrungen führt [107]. Deshalb müssen die Rohdaten neben der Korrektur in z -Richtung auch in der xy -Ebene korrigiert werden. Auf beide Korrekturen wird im Folgenden kurz eingegangen.

z-Korrektur

In den Rohdaten von STM-Aufnahmen ist oft nur ein Farbverlauf oder ein sehr diffuses Bild zu erkennen, was häufig auf die Verkipfung der Probe zurückzuführen ist. Denn die kaum vermeidbare Verkipfung der Ausrichtung übersteigt die Größenordnung der Oberflächenstrukturen um ein Vielfaches. In Abbildung 3.17a) sind die Rohdaten eines Oberflächenbereichs mit Stufenkante gezeigt.

Die Stufenkante ist schwach zu erkennen und das gesamte Bild zeigt kaum Kontraste. Im unteren Teil der Abbildung ist jeweils das gemessene Höhenprofil dargestellt, welches im Fall der Rohdaten deutlich abschüssig ist. Um diese Verkipfung zu entfernen, kann eine Ebene von den Rohdaten abgezogen werden. Dabei ist die Wahl der Ebene entscheidend. Abbildung 3.17b) zeigt die Daten nach dem Abzug einer Ebene, die aus allen vorhandenen Datenpunkten bestimmt wurde. Die Konturen sind schon viel deutlicher zu erkennen, jedoch zeigt das Höhenprofil einen Sägezahn-Verlauf. Dies ist ein klares Zeichen, dass der Ebenenabzug in diesem Fall die Messdaten verzerrt darstellt, da die beobachteten Terrassen horizontal und parallel zueinander ausgerichtet sein sollten. Um dies zu erreichen, ist für Daten mit Stufenkanten ein Ebenenabzug, wie in Abbildung 3.17c) gezeigt, am besten geeignet. Dazu werden drei Referenzpunkte markiert, die alle auf einer Höhe liegen, also beispielsweise alle

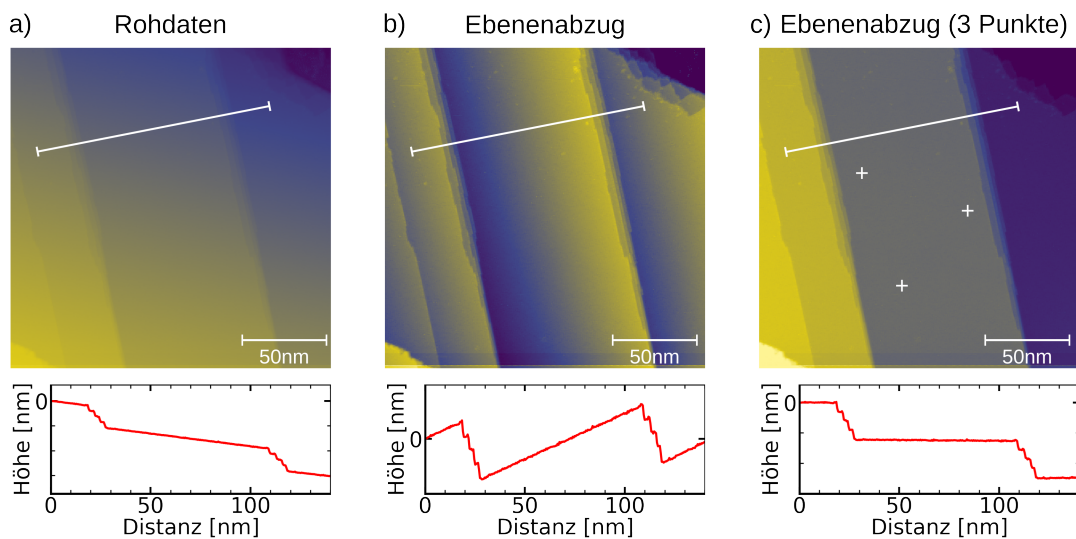


Abbildung 3.17: Vergleich verschiedener Untergrundabzüge. Dargestellt ist jeweils die STM-Aufnahme (oben) sowie das jeweilige Linienprofil (unten). a) Rohdaten ohne Untergrundabzug und b) mit Ebenenabzug. Die Ebene wird aus allen Datenpunkten bestimmt und dann abgezogen. c) Mit Ebenenabzug anhand von drei Referenzpunkten. Die Punkte, aus denen die Ebene bestimmt wurde, sind eingezeichnet.

auf der gleichen Terrasse. An diese Punkte wird eine Ebene angepasst, welche dann von den Rohdaten abgezogen wird.

xy-Korrektur

Um aus atomar aufgelösten STM-Aufnahmen Aussagen über atomare Distanzen treffen zu können, müssen Verzerrungen durch thermischen Drift oder Nichtlinearitäten der Piezoelemente durch eine Korrektur beseitigt werden. Dazu kann beispielsweise eine atomar aufgelöste STM-Aufnahme einer bekannten Oberflächenstruktur verwendet werden. Anhand der ausgemessenen Distanzen im Vergleich zu den bekannten Theoriewerten kann dann eine Korrekturmatrix bestimmt werden.

In dieser Arbeit wurde dazu die beobachtete $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion von Sb auf Ag(110) verwendet, deren Modell in Abbildung 3.18a) abgebildet ist. Dort ist auch eine rechteckige Zelle mit den Dimensionen $5,76 \text{ \AA} \times 8,18 \text{ \AA}$ eingezeichnet. Abbildung 3.18b) zeigt die unbearbeiteten Daten dieser Struktur, wobei die Kantenlänge der ausgemessenen Zelle mit $6,78 \text{ \AA} \times 9,36 \text{ \AA}$ die erwarteten theoretischen Werte übersteigt, weshalb eine Korrektur notwendig ist. Im Anschluss an die durchgeführte xy -Korrektur stimmen die gemessenen Distanzen mit den theoretischen Werten überein, wie in Abbildung 3.18c) zu sehen ist.

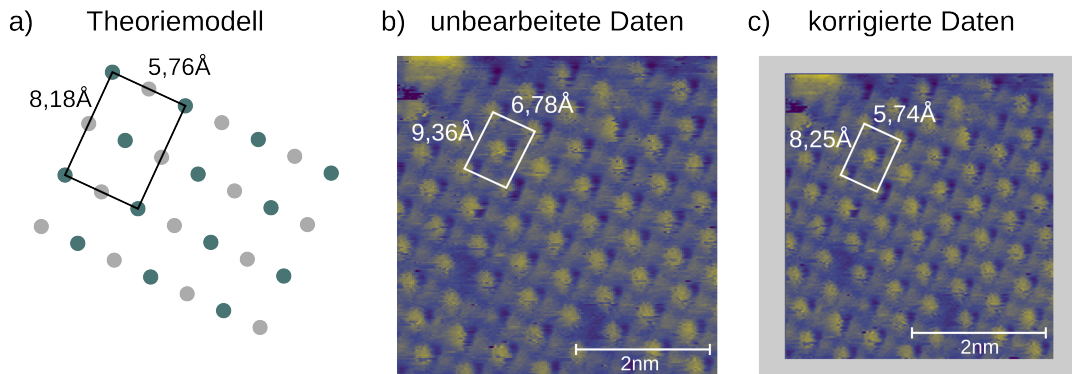


Abbildung 3.18: a) Darstellung einer $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mit eingezeichneter Zelle. b) Unbearbeitete Daten mit identischer Zelle. Aufgrund von Verzerrungen weichen die gemessenen Distanzen der Zelle vom Theoriewert ab. c) Nach der xy -Korrektur stimmen die ausgemessenen Distanzen mit den erwarteten Theoriewerten überein.

Kapitel Experimenteller Aufbau

4

In diesem Kapitel wird zunächst in das Thema Ultrahochvakuum (UHV) sowie dessen Notwendigkeit für oberflächensensitive Untersuchungen und Messmethoden eingeführt. Anschließend werden die zur Präparation des Ag-Kristalls und zum Aufbringen des Antimons verwendeten Bauteile und Methoden erläutert. Daraufhin werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten UHV-Kammern vorgestellt, wobei eine maßgeblich für die STM- und die andere für XPS-Messungen verwendet wurde.

4.1 Ultrahochvakuum

Die Verwendung von Ultrahochvakuum (UHV) ist für oberflächensensitive Experimente unerlässlich. Deshalb erfolgen in dieser Arbeit alle signifikanten Schritte, von der Probenpräparation über das Aufbringen der Sb-Schichten bis hin zur Analyse, im UHV. Die dazu verwendeten UHV-Kammern haben typischerweise einen Basisdruck im Bereich von 10^{-10} mbar. Maßgeblich für die Verwendung von UHV sind zwei Gründe: Zum einen verlangsamt die Vakuumumgebung die Anlagerung von Kontaminationsatomen und verhindert ungewollte Oberflächenrekonstruktionen. Dadurch wird es ermöglicht, eine saubere und klar definierte Oberfläche zu untersuchen. Zum anderen werden Messmethoden ermöglicht, die auf Teilchentransport, zum Beispiel von Elektronen wie bei XPS, beruhen.

Eine wichtige Größe im UHV ist deshalb die mittlere freie Weglänge eines Teilchens im Restgas, die gegeben ist durch [122]

$$\lambda_{\text{Gas}} = \frac{k_{\text{B}}T}{\sqrt{2\pi}pd^2}. \quad (4.1)$$

Hier bezeichnet k_{B} die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Der Druck ist über p gegeben, während d den Durchmesser der Teilchen angibt, die als harte Kugeln genähert werden. Für einen Druck von $p = 10^{-10}$ mbar ergeben sich so mittlere freie Weglängen im Bereich von $\lambda_{\text{Gas}} = 10^7$ m.

Für die zu untersuchende Oberfläche ist außerdem die Zeit zur Bildung einer Monolage eine relevante Größe. Sie ist gegeben über

$$\tau = \frac{n_0 \sqrt{2\pi m k_B T}}{p}, \quad (4.2)$$

mit n_0 als Anzahl der Atome in einer Monolage [65]. Unter der Annahme, dass jedes auftreffende Teilchen auf der Oberfläche verbleibt, also einem Haftkoeffizienten von 1, dauert es im UHV mehrere Stunden, bis sich eine vollständige Monolage bildet.

Um ein Ultrahochvakuum zu erreichen, sind mehrere Schritte notwendig. Zunächst bedarf es Vorvakuum pumpen, um ein Feinvakuum von circa 10^{-3} mbar zu erreichen. Mit weiteren UHV-Pumpen wie Turbomolekular-, Ionengetter- und Titan-Sublimationspumpen können schließlich Drücke im Bereich von 10^{-10} mbar erzielt werden. Notwendige Voraussetzung dazu ist ein vorheriges Ausheizen der gesamten Vakuumkammer bei Temperaturen von 80 bis 250 °C, wodurch verbleibende Verunreinigungen von der Kammerwand desorbieren. Dabei wird die Ausheiztemperatur häufig von empfindlichen Bauteilen und Materialien limitiert.

4.2 Präparationsmethoden

Einkristalle hoher Reinheit können bereits in der gewünschten Kristallorientierung gekauft werden und sind ein gutes Ausgangsmaterial für oberflächensensitive Untersuchungen. Ein in dieser Arbeit verwendeter Ag(110)-Einkristall ist in Abbildung 4.1 auf der linken Seite abgebildet. Der Kristall ist bereits auf einem Probenhalter für die Verwendung in der UHV-Kammer montiert. Als Größenvergleich dient eine 1-Euro-Münze.

Bevor der Kristall für oberflächensensitive Untersuchungen und das Aufbringen von Antimon-Monolagen verwendet werden kann, muss die Oberfläche zuvor von unerwünschten Adsorbaten wie Wasser oder Kohlenstoff gereinigt werden. Dazu wird der Kristall zunächst in die UHV-Kammer eingeschleust und anschließend mehreren Präparationszyklen, bestehend aus Ionenbeschuss (Sputtern) und Heizen, ausgesetzt. Der Ionenbeschuss erfolgt mit einer Sputtergun (engl. für Ionenkanone), die mit einem Edelgas, hier Argon, bis zu einem Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar geflutet wird. Im Inneren der Sputtergun wird das eingelassene Gas zu Ar^+ -Ionen ionisiert, welche anschließend auf die Probenoberfläche fokussiert und beschleunigt werden. Auf diese Weise werden durch den Impulsübertrag Kontaminationsatome von der Oberfläche abgetragen. Typischerweise werden dazu Energien im Bereich von einigen 100 eV bis zu wenigen keV verwendet. Der Ionenbeschuss und damit auch der Impulsübertrag ist jedoch nicht auf die zu entfernenden Kontaminationsatome

begrenzt, sondern beschädigt die gesamte Oberflächenstruktur [57]. Deshalb wird der Kristall im Anschluss geheizt. Dadurch wird die Mobilität der Oberflächenatome erhöht, sodass die durch das Sputtern erzeugten Kristalldefekte ausheilen können. Zudem desorbieren einige der verbliebenen Adsorbate von der Oberfläche. Da durch das Erhitzen auch Verunreinigungen aus tieferen Atomlagen an die Oberfläche gelangen können, wird dieses Vorgehen in mehreren Präparationszyklen wiederholt, bis die Oberfläche sauber und gut rekonstruiert ist. Um dies zu verifizieren, werden LEED- und XPS-Messungen durchgeführt.

Das Aufbringen von atomar dünnen Schichten Antimon auf den Ag(110)-Kristall erfolgt mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD; von engl. physical vapor deposition). In dieser Arbeit wurden dafür sowohl eine Knudsenzelle als auch ein Elektronenstrahlverdampfer (kurz: Verdampfer) verwendet. Das Grundprinzip ist bei beiden Geräten ähnlich: Das zu verdampfende Material, in diesem Fall Antimon, wird in einen Tiegel gefüllt und erhitzt, bis es in die Gasphase übergeht. Das verwendete Antimongranulat ist in Abbildung 4.1 abgebildet. Das gasförmige Material kondensiert anschließend auf der Probenoberfläche und bildet eine dünne Adsorbatschicht. Die Knudsenzelle und der Verdampfer unterscheiden sich lediglich



Abbildung 4.1: Verwendeter Ag(110)-Einkristall montiert auf einem Probenhalter (links) sowie Antimongranulat (mittig), welches verdampft wird. Als Größenvergleich dient eine 1-Euro-Münze.

darin, wie das Material erhitzt wird, weshalb sich auch die maximal erreichbaren Temperaturen unterscheiden. Während der Verdampfer eine Elektronenstoßheizung verwendet, arbeitet die Knudsenzelle mit einer Widerstandsheizung, wodurch die maximal erreichbare Temperatur auf 600 °C begrenzt ist [123]. Da Knudsenzellen für das Verdampfen organischer Substanzen konzipiert wurden, ist eine hohe Temperatur hier nicht das maßgebende Ziel. Höhere Temperaturen von bis zu 2500 °C werden mit dem Verdampfer erreicht [124]. Für die dazu verwendete Elektronenstoßheizung werden Elektronen durch Glühemission aus einem Filament ausgelöst. Die angelegte

4 Experimenteller Aufbau

Hochspannung U_{HV} zwischen Filament und Tiegel beschleunigt die Elektronen auf den Tiegel, welcher durch den Elektronenbeschuss mit dem Emissionsstrom I_{em} geheizt wird. Die resultierende Leistung $P_{\text{em}} = I_{\text{em}} \cdot U_{\text{HV}}$ kann über den Emissionsstrom und die angelegte Hochspannung kontrolliert werden. Um den entstehenden Teilchenstrom und damit auch die Aufdampfzeit zu kontrollieren, verfügen sowohl die Knudsenzelle, als auch der Verdampfer über eine Verschlussplatte (engl. shutter). Der Verdampfer ist zusätzlich mit einem Kollimator ausgestattet, wodurch sich der Sb-Dampf gezielt auf die Probenoberfläche fokussieren lässt. Des Weiteren ist ein Fluxmonitor verbaut, der es ermöglicht die Menge an verdampftem Sb stetig zu überprüfen. Dieser nutzt aus, dass ein Teil des Materialdampfs ionisiert ist und sich somit ein Ionenstrom im nA bis μA messen lässt, der proportional zum gesamten Teilchenstrom ist.

Für eine Abschätzung der aufgetragenen Schichtdicke in Abhängigkeit der Heiztemperatur, beziehungsweise der Verdampferleistung, wird eine Quarzkristall-Mikrowaage verwendet. Deren grundlegendes Prinzip basiert auf der Frequenzänderung eines Schwingquarzes durch das Aufbringen einer zusätzlichen Masse. Dazu wird ein Quarzkristall aus SiO_2 verwendet, der an der Ober- und Unterseite mit Elektroden kontaktiert ist. Durch Anlegen einer Spannung wird er aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts in Schwingung mit einer Resonanzfrequenz von 6 MHz versetzt. Die Oberflächen des Quarzkristalls schwingen dabei gegenläufig zueinander, wobei die Oberflächen parallel ausgerichtet bleiben. Die Frequenzänderung durch Aufbringen einer zusätzlichen Masse wird durch die Sauerbrey-Gleichung

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\rho_q v_{tr} A} \cdot \Delta m \quad (4.3)$$

beschrieben [125]. Dabei bezeichnet ρ_q die Dichte des Quarzkristalls, v_{tr} die transversale Ausbreitungsgeschwindigkeit der Scherwelle und A die Fläche des Quarzkristalls. Durch Ersetzen von $\Delta m = \rho_{\text{Ads}} \cdot \Delta d \cdot A$ ergibt sich die gesuchte Abhängigkeit der Frequenzänderung zur deponierten Schichtdicke Δd . Dafür muss die Dichte der adsorbierten Schicht ρ_{Ads} bekannt sein.

Die Quarzwaage wurde in dieser Arbeit für eine erste Bestimmung der Aufdampfraten und zur Ermittlung der nötigen Temperatur bzw. Leistung zum Verdampfen von Antimon verwendet. Diese Messungen erfolgten in einer separaten UHV-Kammer. Die finale Schichtdickenbestimmung der untersuchten Antimon-Monolagen erfolgte anhand von XPS-Übersichtsspektren, wie in Abschnitt 6.1 erläutert.

4.3 UHV-Kammern

Alle Ergebnisse, die in dieser Arbeit präsentiert werden, wurden entweder an der XPS-Kammer oder der LT-STM-Kammer aufgenommen. Wie die Benennung der Kammern vermuten lässt, wurden diese jeweils für die XPS- bzw. STM-Messungen verwendet. Grundlegende Vakuumbauteile zur Probenpräparation stehen an beiden Kammern zur Verfügung. Details bezüglich der einzelnen Kammern werden im Folgenden vorgestellt.

4.3.1 XPS-Kammer

Die XPS-Kammer stand zum Zeitpunkt der Messungen an der Strahllinie 11 (BL11; von engl. beamline) von DELTA, dem Zentrums für Synchrotronstrahlung in Dortmund. Für weitere Details siehe Abschnitt 4.4. Die Kammer ist für die Probenpräparation mit einer Ionenkanone und einer Knudsenzelle zum Aufbringen des Antimons ausgestattet. Für eine erste Analyse der aufgetragenen Schichten wird das verbaute LEED-System verwendet. Eine schematische Skizze der Kammer ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

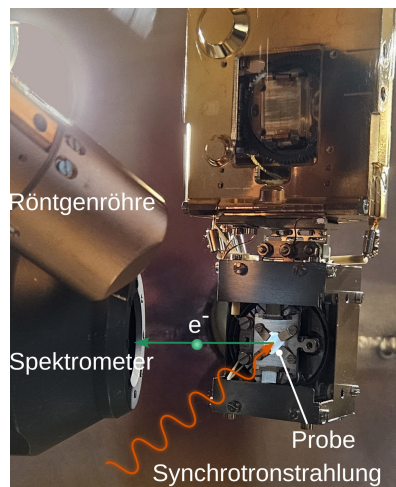


Abbildung 4.2: Blick auf den Manipulator und den Kopf des Spektrometers.

Der 5-Achsen-Manipulator ermöglicht eine präzise Ausrichtung der Probe in x -, y - und z -Richtung sowie die Rotationen um die Manipulatorachse Θ und die Probennormale Φ . Der Manipulator verfügt über zwei Probenaufnahmen, die vertikal übereinander angeordnet sind.

Die untere Position dient zur Präparation. Hier kann die Probe über ein Wolfram-Filament geheizt werden, wobei zusätzlich eine Spannung für Elektronenstoßheizen angelegt werden kann. Dadurch können Temperaturen von bis zu 1200 °C erreicht werden [126]. Zur Temperaturkontrolle ist in direkter Nähe der Probe ein Thermoelement verbaut.

Auf der oberen Position, der Messposition, kann die Probe kontinuierlich um die Probennormale Φ rotiert werden. Zudem kann in dieser Messposition mit flüssigem Helium auf 10 K gekühlt werden. Die Möglichkeit zum Kühlen wurde in dieser Arbeit nicht verwendet. Alle gezeigten XPS-Messungen wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Des Weiteren befindet sich eine Röntgenröhre an der Kammer, wodurch XPS-Messungen außerhalb des Synchrotronbetriebs ermöglicht werden. Alle in dieser Arbeit gezeigten XPS-Messungen

4 Experimenteller Aufbau

wurden mit Synchrotronstrahlung von BL11 aufgenommen. Als Spektrometer wurde der hemisphärische Analysator EA-15 der Firma Prevac verwendet [84].

Das Spektrometer ist in einem Winkel von $\alpha = 55^\circ$ zur einfallenden Synchrotronstrahlung an die Kammer montiert. Dies entspricht etwa dem theoretisch bestimmten *magischen* Winkel von $\alpha_m = 54,7^\circ$, unter dem Verzerrungen der gemessenen Photoelektronenintensität minimiert werden, die aufgrund der Winkelverteilung der ausgelösten Photoelektronen entstehen [127, 128]. Abbildung 4.2 zeigt einen Blick ins Kammerinnere. Zu erkennen sind die Richtung der einfallenden Röntgenstrahlung, die Position des Spektrometers sowie die übereinander liegenden Probenpositionen.

4.3.2 LT-STM-Kammer

Dieser UHV-Kammer ist ein LT-STM-Aufbau der Firma Omicron und steht im Labor der Arbeitsgruppe H. Hövel in Dortmund. Dabei bezeichnet LT (von engl. low temperature) die Möglichkeit, die Probe während der Messung zu kühlen. Die Kammer ist unterteilt in eine Präparations- und eine STM-Kammer, in der die eigentlichen STM-Daten aufgenommen werden. Zudem ist an der Kammer eine Schleuse angebracht, was das Einbringen und Herausnehmen von Proben erleichtert.

Für die Probenpräparation steht ebenfalls eine Ionenkanone und ein Elektronenstoß-Verdampfer zur Verfügung. Der 4-Achsen-Manipulator, der horizontal montiert ist, ermöglicht eine präzise Kontrolle über die Probenposition in x -, y - und z -Richtung, als auch die Rotation um die Manipulatorachse. Zudem stehen zwei Probenaufnahmen zur Verfügung. Auf der Präparationsposition kann die Probe über eine PBN-Heizplatte (pyrolytisches Bornitrid) geheizt werden. Die Temperatur der Probe kann über ein Thermoelement kontrolliert werden. Außerdem besteht die Möglichkeit die Probe über einen Durchflusskryostaten bis auf 10 K zu kühlen. In dieser Arbeit wurde die Probe für LEED-Aufnahmen mit flüssigem Stickstoff auf 80 K gekühlt, wodurch der Hintergrund reduziert wird und die Reflexe schärfer sind.

Das LT-STM ist ebenfalls kühlbar, wobei hier ein zweistufiger Badkryostat verwendet wird. Dadurch werden Vibrationen vermieden, die die STM-Messungen beeinträchtigen würden. Unter der Verwendung von flüssigem Helium sind mit diesem Aufbau Temperaturen von 5 K erreichbar. Für die STM-Messungen dieser Arbeit wird flüssiger Stickstoff verwendet, sodass die Messtemperatur etwa 80 K entspricht. Zusätzlich besteht die Möglichkeit von UPS-Messungen, was in dieser Arbeit aber nicht verwendet wurde. [129, 130]

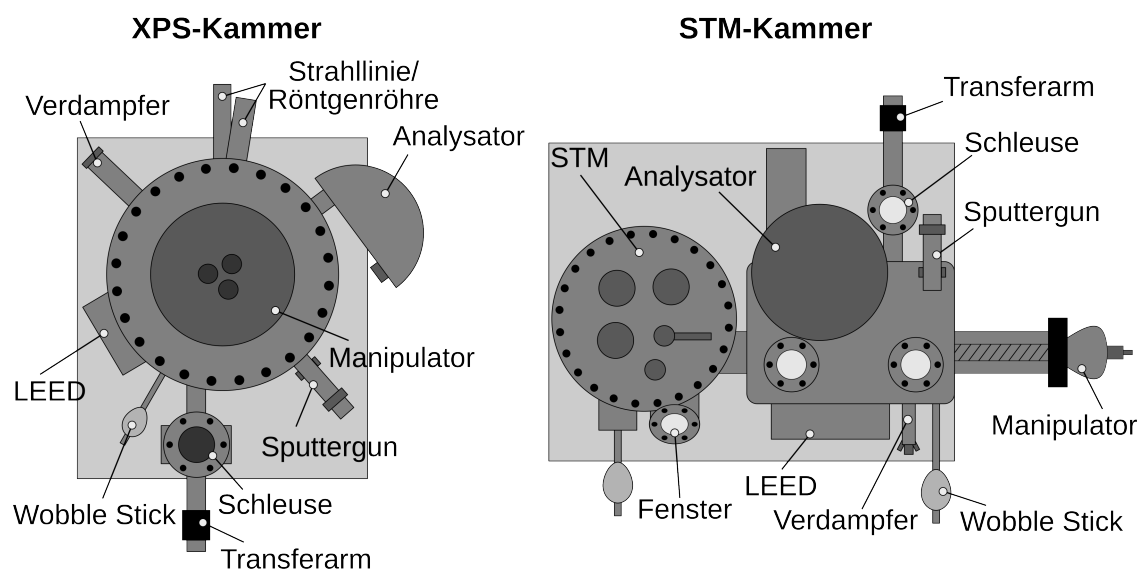


Abbildung 4.3: Draufsicht der in dieser Arbeit verwendeten UHV-Kammern: XPS- und STM-Kammer. Wesentliche Bauteile sind beschriftet.

4.4 Synchrotronstrahlungsquelle DELTA

Synchrotronstrahlung ist gegenüber Laborquellen wie Röntgenröhren favorisiert, wenn es um Experimente geht, die mit Röntgenstrahlung arbeiten, wie etwa XPS. Synchrotronstrahlung bietet einige Vorteile, wie eine hohe Brillanz, polarisiertes Licht und einen hohen Photonenfluss, was die Messzeit deutlich reduziert [131, 132]. Außerdem liegt ein breites Energiespektrum vor, aus dem mit einem Monochromator die gewünschte Anregungsenergie, angepasst auf die jeweilige Probe, ausgewählt werden kann, während bei Laborquellen eine feste Anregungsenergie vorgegeben ist (meist Al K_α und Mg K_α). Jedoch ist eine Synchrotronstrahlungsquelle sehr aufwändig zu betreiben und platzintensiv, weshalb es eigens dafür errichtete Synchrotronstrahlungszentren gibt. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde Synchrotronstrahlung von DELTA, dem Zentrum für Synchrotronstrahlung der TU Dortmund verwendet. Eine schematische Zeichnung des Aufbaus ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

Zunächst werden Elektronen mittels thermischer Emission in einer Elektronenkanone erzeugt. Anschließend werden die Elektronen von dem Linearbeschleuniger (LINAC) beschleunigt [135], bevor sie in das Booster-Synchrotron (BoDo) eingeleitet werden. Hier werden die Elektronen bis auf 1,5 GeV beschleunigt. Anschließend werden sie in Paketen (engl. bunches) in den Speicherring geleitet [134]. Dort wird der Elektronenstrahl mit bis zu 130 mA für mehrere Stunden gespeichert. Aufgrund von Streuprozessen und damit einhergehenden Verlusten fällt der Strahlstrom mit der Zeit exponentiell ab. Da an DELTA keine Möglichkeit besteht den Speicherring im

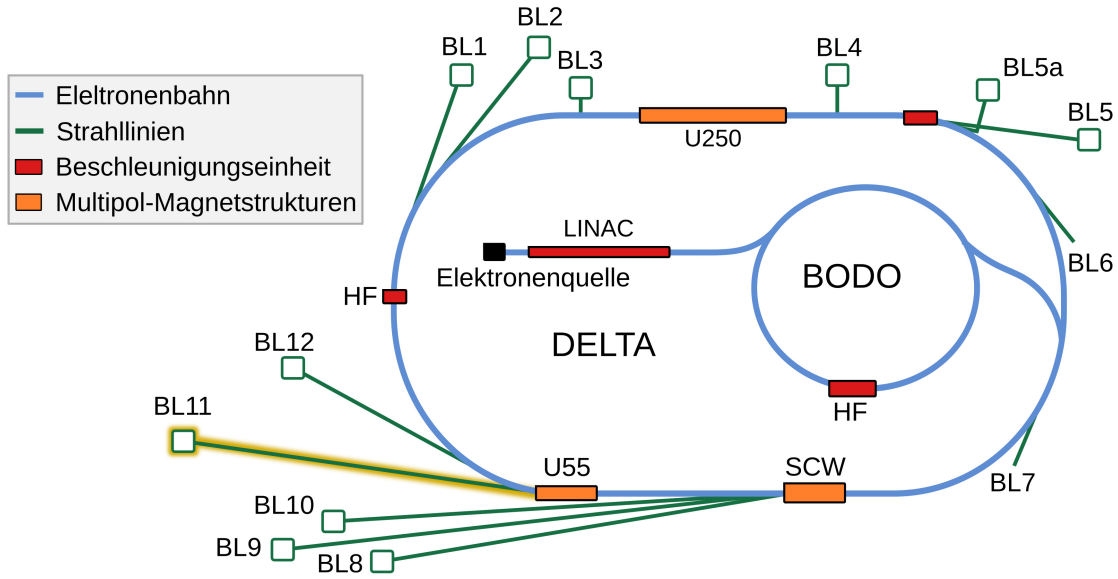


Abbildung 4.4: Skizze in Draufsicht des Elektronenspeicherrings DELTA sowie den Vorbeschleunigern LINAC und BODO. Die zur Verfügung stehenden Strahllinien sind in grün eingezeichnet. BL11, welche in dieser Arbeit verwendet wurde, ist gelb markiert. Skizze nach [133, 134].

laufenden Betrieb aufzufüllen, muss der Betrieb zum Nachfüllen unterbrochen werden. Im Speicherring bewegen sich die Elektronen nahe der Lichtgeschwindigkeit, wodurch relativistische Effekte beachtet werden müssen. So geben Elektronen, die von einem Magnetfeld abgelenkt werden, hochenergetische Synchrotronstrahlung ab [131]. Um diese Strahlungsausbeute zu maximieren, sind entlang des Speicherrings spezielle Magnetanordnungen wie Wiggler und Undulatoren verbaut. Strahllinien führen die Synchrotronstrahlung anschließend zum jeweiligen Experiment.

In dieser Arbeit wurde der UHV-Aufbau an BL11 verwendet. Dieser Aufbau ist in Abschnitt 4.3.1 näher beschrieben. Die hier verwendete Synchrotronstrahlung wird von dem Undulator U55 generiert. Dieser setzt sich aus zwei Reihen alternierend angeordneter Permanentmagneten zusammen, die die Elektronen auf eine „Slalombahn“ zwingen, wodurch Synchrotronstrahlung generiert wird [131]. Die Zahl 55 im Namen bezeichnet dabei die Periode von 55 mm [136]. Die erzeugte Strahlung liegt mit 55 bis 1500 eV im Bereich der weichen Röntgenstrahlung. Über den Undulatorspalt zwischen der oberen und unteren Magnetreihe kann die Energie der gewünschten Strahlung eingestellt werden. In Kombination mit einem Monochromator kann so monochromatische Strahlung der gewünschten Wellenlänge für das Experiment bereitgestellt werden. Der Strahldurchmesser, der schließlich auf die zu untersuchende Probenoberfläche fällt, beträgt $70 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ [136].

Kapitel Probenpräparation

5

In diesem Kapitel werden die einzelnen Schritte der Probenpräparation im UHV sowie die dazu verwendeten Parameter erläutert. Zunächst wird der Ag(110)-Kristall präpariert, um eine saubere und periodisch geordnete Oberfläche zu erhalten. Im zweiten Schritt werden atomare Schichten Antimon auf den Kristall aufgebracht, wobei sich temperatur- und schichtdickenabhängig verschiedene Antimon-Phasen ausbilden.

5.1 Präparation Ag(110)-Kristall

In dieser Arbeit wird ein Ag(110)-Einkristall als Substrat verwendet, auf den anschließend atomare Schichten Antimon aufgebracht werden. Alle hier verwendeten Kristalle wurden von *MaTecK* oder *Surface Preparation Laboratory* bezogen und haben einen Durchmesser von 7 mm. Die Reinheit der Silberkristalle liegt bei $>99,999\%$ und die (110)-Oberflächenorientierung weist eine Genauigkeit von $< 0,1^\circ$ auf.

Die (110)-Oberflächenorientierung zeichnet sich durch ihre reihenartige Struktur aus, die in Abbildung 5.1a) abgebildet ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kristalloberfläche entlang der beiden Kristallrichtungen $[1\bar{1}0]$ und $[001]$ anisotrop ist. Die $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit der Gitterkonstanten a wird auch als *in-channel*-Richtung bezeichnet. Entlang dieser Richtung ist die oberste Ag-Atomlange in Reihen angeordnet, sodass sich auf der Oberfläche „Täler“ und „Berge“ ausbilden. Entlang der $[001]$ -Richtung mit der Gitterkonstanten b , die genau senkrecht dazu verläuft, müssen diese „Täler“ und „Berge“ abwechselnd überwunden werden, was als *cross-channel*-Richtung bezeichnet wird.

Bevor atomar dünne Schichten Antimon auf den Silberkristall aufgebracht werden können, muss sichergestellt sein, dass die Oberfläche frei von Kontaminationen ist. Sie muss außerdem gut rekonstruiert sein, also eine langreichweitige periodische Ordnung aufweisen. Um dies zu gewährleisten und erneute Kontaminationen aus der Atmosphäre zu vermeiden, findet der gesamte Präparationsprozess im UHV statt. Dazu werden Präparationszyklen, bestehend aus Sputtern und Heizen, angewendet. Durch das Sputtern wird die Oberfläche zunächst von Kontaminationen

befreit und rekonstruiert anschließend durch den Heiz- und Abkühlvorgang. Die Präparationszyklen werden mehrfach wiederholt. Die dazu verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Verwendete Parameter für die Präparation des Ag(110)-Einkristalls.

	Sputtern	Heizen
Ag(110)	600 eV	430 °C
	45–60 Min	45 Min

Besonders bei neuen Kristallen, die zuvor noch nicht präpariert wurden, kann es notwendig sein, die Sputterzeit zu erhöhen und mehrere Zyklen zu fahren, bis eine Rekonstruktion der Oberfläche erreicht wird. Ist der Kristall einmal langreichweitig rekonstruiert, reichen in den meisten Fällen, wie z.B. nach dem Aus- und Einschleusen, wenige Präparationszyklen aus. Durch sie werden Kontaminationen entfernt um weiter mit dem Kristall arbeiten zu können. Zur Verifikation, ob eine Präparation des Kristalls erfolgreich war, werden LEED- und XPS-Messungen durchgeführt. LEED-Aufnahmen, aufgenommen bei $T = 80$ K und verschiedenen kinetischen Energien, werden verwendet, um die strukturelle Periodizität der Oberfläche zu untersuchen. Entsprechende Aufnahmen für $E_{\text{kin}} = 70$ eV und $E_{\text{kin}} = 120$ eV sind in Abbildung 5.1b) und c) abgebildet. Die Beugungsreflexe sind scharf und heben sich deutlich vom Untergrund ab, wodurch sich eine langreichweitig geordnete Oberfläche auszeichnet.

Die chemische Reinheit und damit die Abwesenheit von Kontaminationen wird mittels XPS-Übersichtsspektren verifiziert. Ein solches Spektrum ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Es wurde aufgenommen mit einer Anregungsenergie von $h\nu = 700$ eV und unter einem Emissionswinkel von $\Theta = 60^\circ$, um die Oberflächensensitivität zu

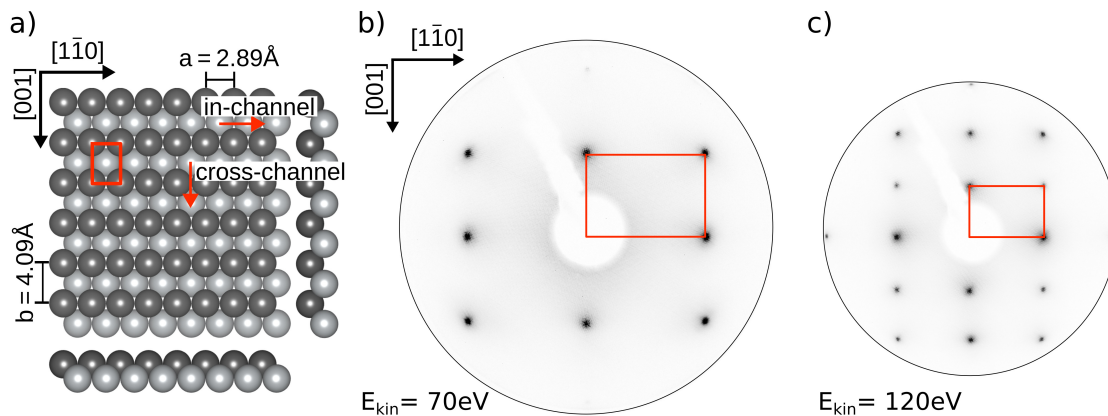


Abbildung 5.1: a) Modell der Ag(110)-Oberfläche mit der $[1\bar{1}0]$ in-channel-Richtung und der $[001]$ cross-channel-Richtung. b) und c) LEED-Bild des sauberen Ag(110)-Kristalls bei $E_{\text{kin}} = 70$ eV und $E_{\text{kin}} = 120$ eV mit eingezeichneter Einheitszelle.

erhöhen. Charakteristische Signale der Rumpfniveaus sowie Auger-Meitner-Signale sind markiert. Insbesondere das Ag 3d-Signal bei $E_{\text{bin}} = 368 \text{ eV}$ und 374 eV sticht aufgrund seiner Intensität heraus, weshalb dieses Signal im weiteren Verlauf für hochauflösende Ag-Spektren verwendet wird. In Orange sind die Bindungsenergien des Sauerstoff und Kohlenstoff 1s-Signals markiert, die typische Oberflächenkontaminationen sind. Im Spektrum ist an diesen Positionen kein Signal zu erkennen, somit war die Präparation erfolgreich und die Oberfläche ist frei von Kontaminationen.

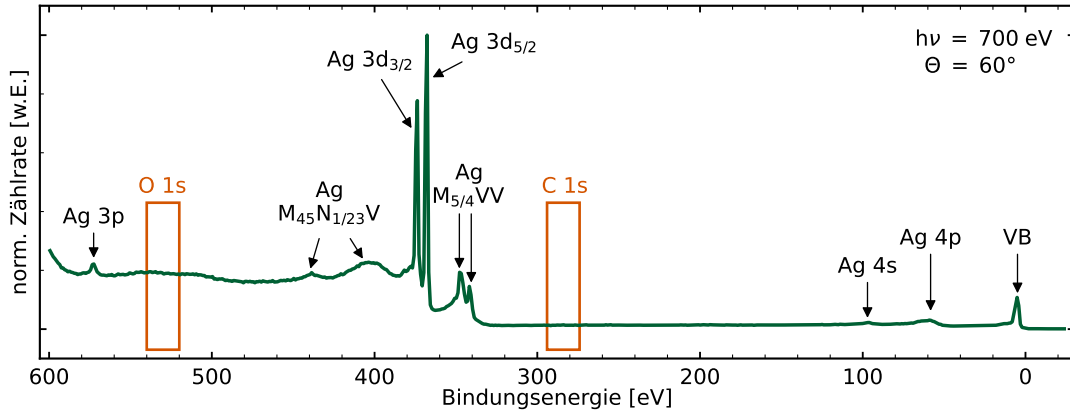


Abbildung 5.2: XPS-Übersichtsspektrum des sauberen Ag(110)-Kristalls, aufgenommen mit einer Anregungsenergie von $h\nu = 700 \text{ eV}$ und unter einem Emissionswinkel von $\Theta = 60^\circ$.

Zusätzlich wurde das Ag 3d-Signal hochauflösend unter einem Emissionswinkel von $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ gemessen und anschließend gefittet. Für alle XPS-Analysen in dieser Arbeit wurde die Vorgehensweise angewandt, dass Fitparameter wie die SOC-Aufspaltung, FWHM und die Asymmetrie β für gleiche Komponenten über alle präparierten Phasen hinweg festgehalten werden, oder nur minimale Variationen erlaubt werden. Somit kann die physikalische Konsistenz der Fits gewährleistet werden. Außerdem wurde der Ansatz verfolgt, so viele Komponenten wie nötig, jedoch so wenige wie möglich für den jeweiligen Fit zu verwenden. Die Anzahl der benötigten Komponenten wurde zudem im Zusammenspiel mit den LEED- und STM-Daten bestimmt, um eine physikalische Bedeutung der Komponenten sicherzustellen.

Das Ag 3d-Spektrum ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Hier wurde eine Anregungsenergie von $h\nu = 480 \text{ eV}$ gewählt, da der Photoionisationsquerschnitt des 3d-Signals in diesem Energiebereich maximal ist und so die Messdauer reduziert werden kann. Für dieses sowie alle weiteren Ag 3d-Spektren wurde eine Kombination aus Shirley- und Slope-Untergrund zur Beschreibung des Untergrunds verwendet.

Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist das Signal in den $d_{5/2}$ - und den $d_{3/2}$ -Peak aufgespalten, separiert um $5,99 \text{ eV}$. Der $d_{5/2}$ -Peak liegt bei einer Bindungsenergie

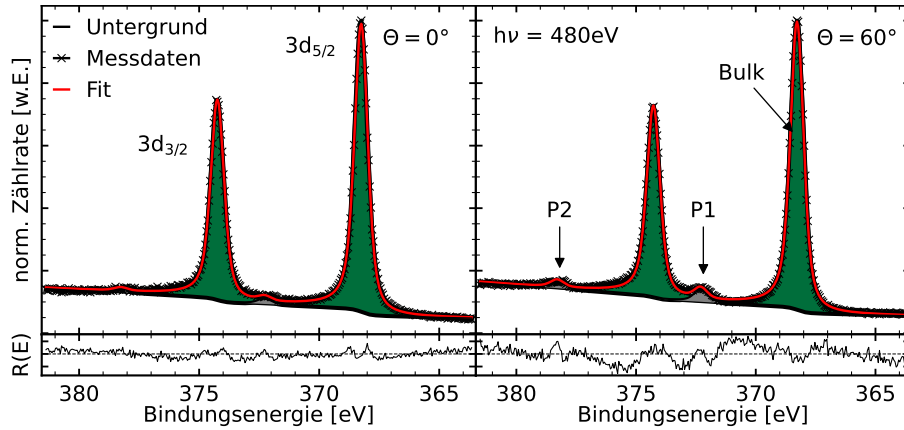


Abbildung 5.3: Hochauflösende XPS-Spektrum des Ag 3d-Signals der sauberen Ag(110)-Oberfläche, aufgenommen unter $\Theta = 0^\circ$ und 60° mit $h\nu = 480\text{ eV}$.

von $E_{\text{bin}} = 368,27\text{ eV}$, was mit bekannten Literaturwerten übereinstimmt [137]. Zudem sind von beiden Peaks aus zu höheren Bindungsenergien hin zusätzliche Signale zu beobachten, die um $\Delta E = 4,03\text{ eV}$ verschoben sind. Sie sind als P1 und P2 markiert und können als Oberflächenplasmonen von Silber identifiziert werden [138]. Besonders intensiv sind die Plasmonen unter $\Theta = 60^\circ$ zu beobachten. Des Weiteren sind die $d_{5/2}$ - und $d_{3/2}$ -Peaks nicht vollständig symmetrisch, sondern weisen zu höheren Bindungsenergien eine leichte Asymmetrie von $\beta = 0,02$ auf. Die Asymmetrie ist verknüpft mit der elektronischen Struktur der Metalle sowie der Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie [85, 139]. Zum Fitten der Peaks wurde daher ein Doniach-Šunjić-Profil, gefaltet mit einem Gauß-Profil, verwendet. Die Peaks sind mit einer einzigen Komponente gefittet, die dem Volumenkristall, im Folgenden als *Bulk* bezeichnet, zugeordnet werden kann. Die erwartete chemische Verschiebung der Oberflächen-Komponente von Ag ist mit $-0,08\text{ eV}$ [106] zu gering, um identifiziert werden zu können, sodass keine separate Oberflächenkomponente gefittet wird. Die Fitparameter der Analyse sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: Fitparameter der Analyse des Ag 3d-Signals des sauberen Ag(110)-Kristalls. Alle angegebenen Werte beziehen sich auf das $3d_{5/2}$ -Signal.

Daten	θ ($^\circ$)	Komp.	E_{bin} (eV)	A_{rel}	FWHM (eV)	E_{SOC} (eV)	Asymmetrie β
Ag(110)	0	Bulk	368,27	98,26	0,66	5,99	0,02
		Plasmonen	372,30	1,74	0,66	5,99	0,02
	60	Bulk	368,27	96,21	0,67	6,00	0,02
		Plasmonen	372,30	3,79	0,66	6,00	0,02

5.2 Aufdampfraten von Antimon

Für das Aufbringen atomarer Sb-Schichten auf den sauberen Ag(110)-Kristall, wird ein Verdampfer bzw. eine Knudsenzelle verwendet, wie in Kapitel 4.2 beschrieben. Um die aufgebrachte Schichtdicke zu kontrollieren, werden zuvor die Aufdampfraten mit der Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) bestimmt.

Antimon verdampft bei einem Druck von ca. $1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar bereits ab einer Temperatur von 279 °C [140]. Solche Temperaturen können ohne Probleme sowohl von der Knudsenzelle als auch dem Verdampfer erreicht werden.

Da die Aufdampfrate bei diesen niedrigen Temperaturen sehr empfindlich auf Schwankungen in der angelegten Leistung $P_{\text{em}} = I_{\text{em}} \cdot U_{\text{HV}}$ reagiert, führt eine händische Einstellung der Leistung leicht zu ungleichmäßigen Aufdampfraten. Daher wurde der verbaute Fluxmonitor zur Stabilisierung der Aufdampfrate genutzt. Dabei wird die Leistung einmalig auf einen gewünschten Ionenstrom eingestellt. Anschließend wird dieser und damit auch die Aufdampfrate über eine Regelschleife konstant gehalten. Das Vorgehen wird für mehrere Werte des Ionenstroms wiederholt, wobei jeweils die auf die Quarzkristall-Mikrowaage aufgebrachte Schichtdicke gemessen wird.

Über eine lineare Regression kann im Anschluss die Aufdampfrate bestimmt werden. Da die Unsicherheit, welche sich durch die lineare Regression ergibt, unterhalb von

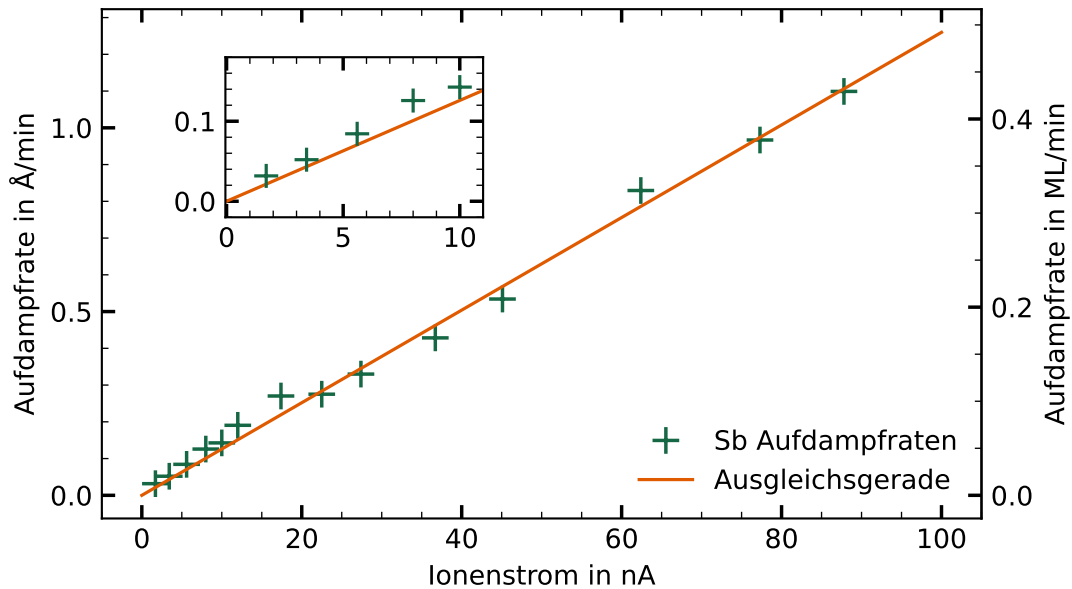


Abbildung 5.4: Lineare Abhängigkeit der Sb-Aufdampfraten von dem am Verdampfer eingestellten Ionenstrom. Die einzelnen Aufdampfraten wurden mittels Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt.

5 Probenpräparation

0,1 % liegt, wird auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet. In Abbildung 5.4 sind die gemessenen Aufdampfraten in Abhängigkeit des eingestellten Ionenstroms aufgetragen.

Auf der linken Achse ist die Aufdampfrate in $\text{\AA}/\text{min}$ angegeben und auf der rechten Achse die umgerechnete Angabe in ML/min . Dabei entspricht 1 ML der (110)-Oberfläche einer Dichte von $8,5 \cdot 10^{14} \text{ Atomen}/\text{cm}^2$, beziehungsweise $2,56 \text{ \AA}$. Für die spätere Präparation der Sb-Schichten werden zwei verschiedene Raten von $0,05 \text{ \AA}/\text{min}$ und $0,09 \text{ \AA}/\text{min}$ verwendet. Dies entspricht einem jeweiligen Ionenstrom von $4,0 \text{ nA}$ und $7,1 \text{ nA}$ oder etwa 1 bis $1,2 \text{ W}$ Leistung. Um vergleichbare Aufdampfraten mit der Knudsenzelle zu erreichen, wurden Temperaturen von $380 \text{ }^\circ\text{C}$ und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet.

Kapitel Ergebnisse und Diskussion

6

Nachdem zuvor die Präparation des Ag(110)-Kristalls sowie die Bestimmung der Sb-Aufdampfraten behandelt wurden, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der strukturellen und chemischen Untersuchungen atomar dünner Schichten Antimon auf der Ag(110)-Oberfläche präsentiert. Das Kapitel ist in drei Teile gegliedert. Zu Beginn wird eine kurze Übersicht über die untersuchten Phasen sowie deren Präparation gegeben. Daran anschließend folgt die Untersuchung der $c(2 \times 2)$ -Substitutionslegierung. Den größten Teil dieses Kapitels und damit auch den größten Teil der Arbeit nimmt die Untersuchung der **Ribbons I**- und **Ribbons II**-Phasen ein, wobei sich diese Phasen in Teilen ähneln. Alle hier präsentierten Ergebnisse sind zudem in dem Artikel *Structural evolution of γ -antimonene nanoribbons on Ag(110)* in Applied Surface Science **738**, 166938 (2026) veröffentlicht [141].

6.1 Präparation und Phasenübersicht

Das Aufbringen atomar dünner Sb-Schichten erfolgt auf den zuvor mittels Sputtern und Heizen präparierten Ag(110)-Kristall. Bei Schichtdicken unterhalb von 0,5 ML, die bei Raumtemperatur (RT) präpariert werden, bildet sich eine $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion aus. Es zeigen sich zunächst etwas unscharfe Reflexe im LEED, welche sich bei einer Schichtdicke von 0,5 ML zu sehr intensiven und scharfen Reflexen entwickeln, wie in Abbildung 6.2a) zu sehen.

Wird die Schichtdicke anschließend weiter erhöht, dann sind die $c(2 \times 2)$ -Reflexe zunächst weiterhin sichtbar, verschwinden aber mit steigender Schichtdicke im intensiver werdenden Untergrund. Schlussendlich sind dann nur noch die Substratspots sichtbar. Eine detaillierte Bilderserie, aufgenommen bei kleinschrittiger Erhöhung der Schichtdicke, ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Neben dem Weg über das Aufdampfen auf den sauberen Kristall lässt sich die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion auch sehr reproduzierbar durch das Heizen von Phasen höherer Bedeckung präparieren. Dafür wird eine Phase höherer Bedeckung für 30 Min bei 400 °C geheizt. Durch den Heizprozess verdampft überschüssiges Antimon, sodass schließlich die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion auf der Oberfläche verbleibt. Um die Reproduzierbarkeit der Phase zu gewährleisten, wird diese Präparationsmethode präferiert verwendet.

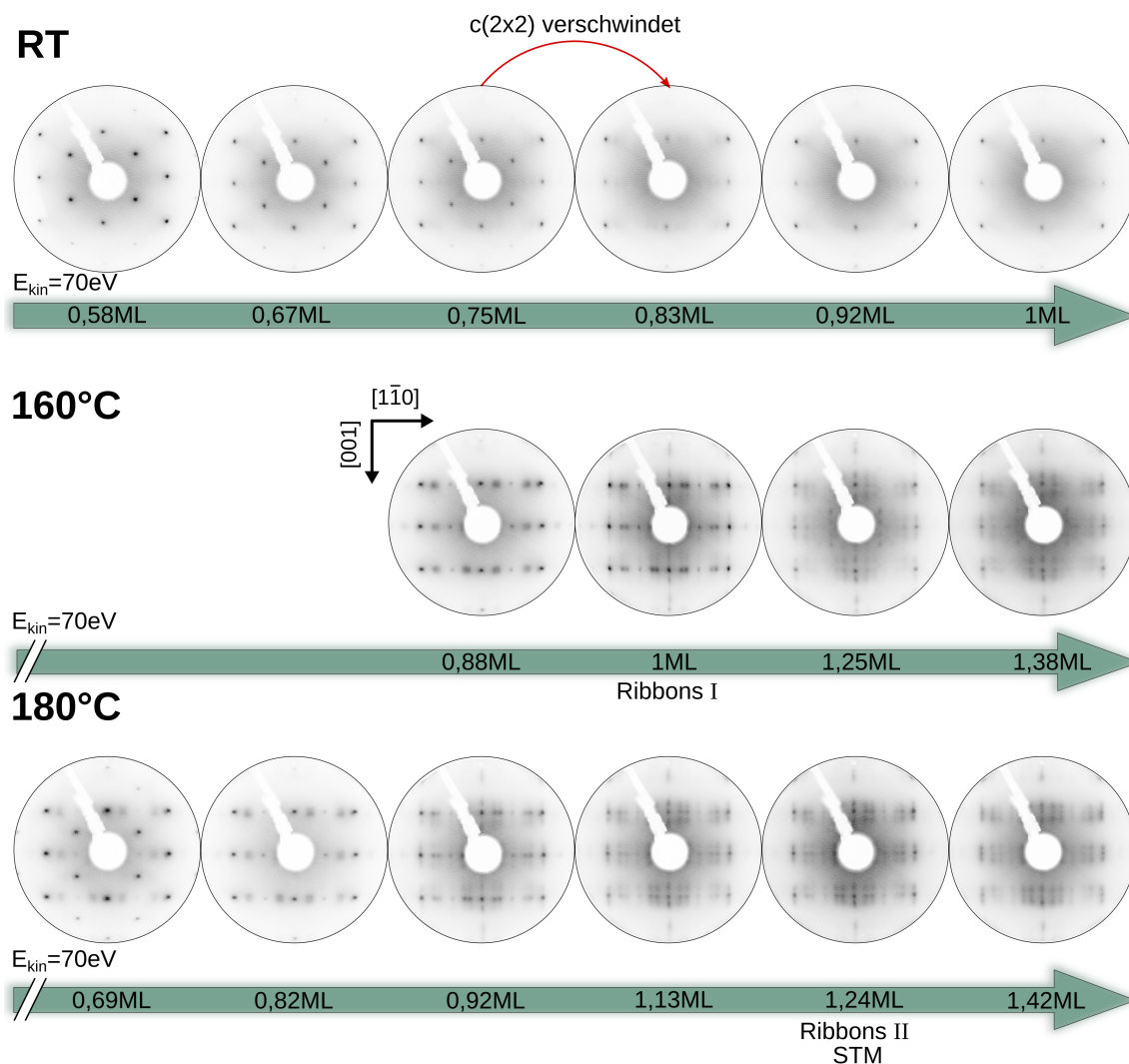


Abbildung 6.1: LEED-Übersicht der strukturellen Entwicklung in Abhängigkeit der Schichtdicke und Temperatur. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die Kristalltemperatur während des Aufdampfvorgangs. Die im Detail analysierten Phasen Ribbons I und Ribbons II sind markiert. Die RT-Bilder sind bei Raumtemperatur aufgenommen, während die 160 °C und 180 °C Bilder bei $T = 80 \text{ K}$ aufgenommen wurden.

Damit auch oberhalb von 0,5 ML eine geordnete Sb-Schicht entsteht, ist es notwendig, den Kristall während des Aufdampfens leicht zu heizen, wodurch die Mobilität der Sb-Atome an der Oberfläche erhöht wird. Abhängig von der Schichtdicke und der Kristalltemperatur werden zwei weitere strukturelle Phasen beobachtet: Die **Ribbons I**- und **Ribbons II**-Phase. Sie unterscheiden sich anhand ihrer Periodizität entlang der $[001]$ -Richtung, wie in den LEED-Bildern in Abbildung 6.2 zu erkennen. Die Benennung der Phasen wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit ersichtlich. Eine Übersicht der verwendeten Präparationsparameter ist in Tabelle 6.1 gezeigt. Es ist zu beachten, dass bei allen Präparationen die Kristallheizung zusammen mit dem Aufdampfvorgang angeschaltet wurde und die angegebenen Temperaturen sich jeweils auf die Temperatur nach Beendigung des Aufdampfvorgangs beziehen.

Eine detaillierte Untersuchung der Periodizität bei kleinschrittiger Variation der Schichtdicke ist auch hier in Abbildung 6.1 zu finden. Es ist zu erkennen, dass die Periodizität entlang der $[001]$ -Richtung eine reine Schichtdickenabhängigkeit aufweist. Dennoch sind die Reflexe bei der Präparation mit 180°C Substrattemperatur schärfer, was auf eine langreichweitigere Ordnung hindeutet. Anhand dieser detaillierten temperatur- und schichtdickenabhängigen Untersuchung, kann die Reproduzierbarkeit der hier untersuchten Phasen verifiziert werden.

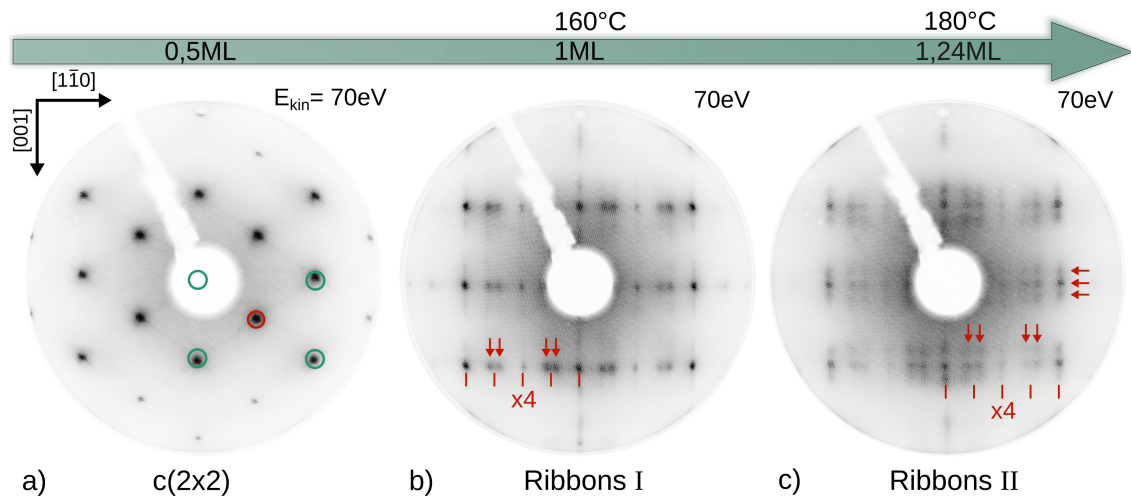


Abbildung 6.2: LEED-Übersicht der untersuchten Sb-Phasen auf $\text{Ag}(110)$, jeweils aufgenommen bei $E_{\text{kin}} = 70 \text{ eV}$ und $T = 80 \text{ K}$. a) $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion, die ganzzahligen und bruchteiligen Beugungsreflexe sind in grün und rot markiert. b) **Ribbons I** -Phase: Entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist eine (4×1) -Periodizität eingezeichnet, diese beschreibt jedoch nicht die zusätzliche Aufspaltung einiger Reflexe. c) **Ribbons II** -Phase: Entlang der $[001]$ -Richtung treten zusätzliche Reflexe direkt ober- und unterhalb der ursprünglichen Positionen auf.

Tabelle 6.1: Die $c(2 \times 2)$ -Phase wird durch Heizen einer Phase höherer Bedeckung präparieren. Für die Ribbons I- und II-Phase wird auf die $c(2 \times 2)$ -Phase aufgedampft, während der Kristall leicht geheizt wird.

Phase	Dauer	Aufdampftrate	Kristalltemperatur
$c(2 \times 2)$	30 Min	–	400 °C
Ribbons I	40 Min	0,05 Å/min	160 °C
Ribbons II	40 Min	0,09 Å/min	180 °C

Die im Folgenden genannten Schichtdicken wurden mittels XPS-Übersichtsspektren nach der Beendigung der Präparation bestimmt. Die dazu verwendeten Spektren sind in Abbildung 6.3 dargestellt und bestätigen eine nahezu kontaminationsfreie Oberfläche im Rahmen der Nachweisgrenze von ca. 0,1at. % [142]. Das O 1s-Signal liegt bei einer ähnlichen Bindungsenergie wie das Sb 3d-Signal und würde daher mit dem Sb-Signal überlappen. Da das Sb 3d-Signal aber keine erkennbare Veränderung des erwarteten Flächenverhältnisses aufweist, wird davon ausgegangen, dass kein Sauerstoff auf der Oberfläche vorliegt. An der Position des C 1s-Signals, das in Orange markiert ist, sind minimale Spuren von Kohlenstoff zu erkennen. Diese treten insbesondere bei höheren Schichtdicken auf und können daher durch den recht langen Aufdampfprozess von Sb erklärt werden.

Schon mit dem Auge ist anhand der Sb 3d- und Sb 4d-Signale eine Zunahme der Sb-Schichtdicke von der $c(2 \times 2)$ -Phase über die Ribbons I- hin zur Ribbons II-Phase zu erkennen. Um die Schichtdicke nach abgeschlossener Präparation zu bestimmen, wird das von Fadley [143] und Zemlyanov [144] beschriebene Vorgehen angewandt. Die so bestimmten Schichtdicken unterscheiden sich von den mittels Quarzwaage bestimmten

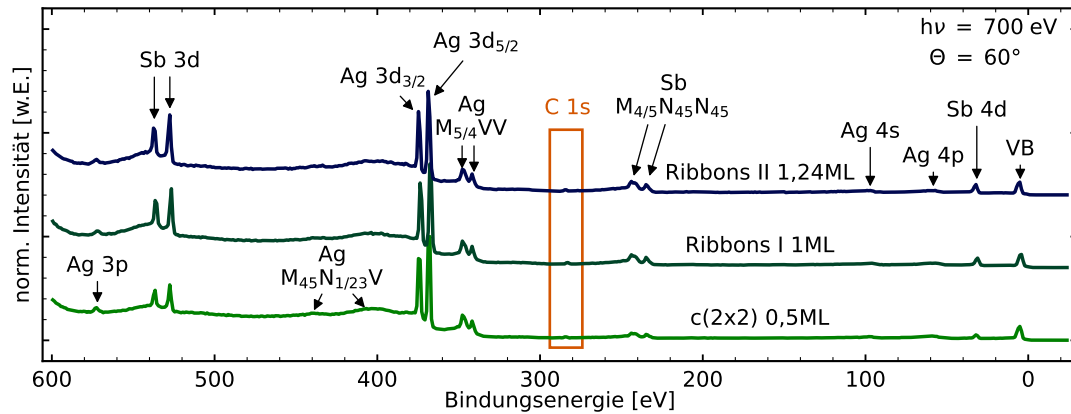


Abbildung 6.3: XPS-Übersichtsspektrum der drei Sb-Phasen, aufgenommen bei $h\nu = 700$ eV und $\Theta = 60^\circ$. Es ist gut zu erkennen, dass mit steigender Schichtdicke auch das Sb 3d-Signal anwächst.

Schichtdicken, da aufgrund des Heizprozesses nicht das gesamte aufgebrachte Antimon auf der Probe verbleibt, sondern Teile wieder desorbieren. Aus diesem Grund sind die mittels Quarzwaage bestimmten Schichtdicken ungenügend für eine absolute Schichtdickenbestimmung. Besser geeignet sind Methoden, die die Schichtdicke nach dem abgeschlossenen Präparationsprozess bestimmen, was bei der hier angewandten Methode anhand der XPS-Übersichtsspektren der Fall ist. Wenn im weiteren Verlauf Schichtdicken genannt werden, sind immer die mittels XPS bestimmten Schichtdicken gemeint.

Wird auf die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion für 40 min Sb mit einer Aufdampftrate von $0,05 \text{ Å/min}$ aufgebracht und der Kristall währenddessen auf 160 °C geheizt, bildet sich die **Ribbons I**-Phase mit einer Schichtdicke von $1,01 \pm 0,03 \text{ ML}$ aus. Der Einfachheit halber wird die Schichtdicke im weiteren Verlauf mit 1 ML angegeben. Die **Ribbons I**-Phase zeichnet sich im LEED durch eine zusätzliche Periodizität entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus, wobei die $c(2 \times 2)$ -Reflexe verschwinden, wie in Abbildung 6.2b) zu sehen. Die zusätzliche Periodizität ähnelt einer (4×1) -Rekonstruktion, wobei einige Reflexe zusätzlich aufgespalten sind, wie mit Pfeilen markiert. Die ganzzahligen und halbzahligen Reflexe sind von dieser Aufspaltung nicht betroffen. Bei zu niedriger Schichtdicke ist keine Aufspaltung zu erkennen und es verbleibt eine reine (4×1) -Rekonstruktion. Eine detaillierte Analyse dieser Aufspaltung ist in Abschnitt 6.3.1 zu finden. Entlang der $[001]$ -Richtung ist keine zusätzliche Periodizität zu erkennen, was darauf hindeutet, dass die Sb-Struktur die gleiche Periodizität wie das Ag-Substrat aufweist. An dieser Stelle soll nochmals betont werden, dass diese Phase nur auftritt, wenn der Kristall während des Aufdampfens leicht geheizt wird, was die Bedeutung der Temperatur für eine strukturelle Anordnung unterstreicht.

Wird auf die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion eine etwas höhere Schichtdicke aufgebracht und währenddessen auf 180 °C geheizt, dann bildet sich die **Ribbons II**-Phase mit einer Schichtdicke von $1,24 \pm 0,05 \text{ ML}$ aus. Die Periodizität entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung bleibt im Vergleich zur **Ribbons I**-Phase unverändert. Entlang der $[001]$ -Richtung ist keine strikte Periodizität zu beobachten. Dennoch treten die Beugungsreflexe, die schon entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu beobachten waren, zusätzlich ober- und unterhalb der ursprünglichen Reflexe auf. Das entsprechende LEED-Bild ist in Abbildung 6.2c) zu finden. Diese Beobachtung könnte durch eine facettierte Oberflächenstruktur erklärt werden, wodurch zusätzliche Beugungsbilder entstehen, die rotiert zum ursprünglichen Bild erscheinen. Eine detaillierte LEED-Analyse dieser Phase ist in Abschnitt 6.3.1 zu finden.

6.2 $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion

Die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion wurde in vorherigen Arbeiten von Nascimento et al. [36] und Nie et al. [35] ebenfalls bei einer Schichtdicke von 0,5 ML beobachtet und als Substitutionslegierung (engl. substitutional alloy) identifiziert. Somit besteht die oberste Lage sowohl aus Sb- als auch Ag-Atomen. Nichtsdestotrotz wurde von Reis et al. für das Sb/Au(110)-System Sb als separate Schicht auf der Au(110)-Oberfläche identifiziert [145]. Dabei bildet sich kein Alloy, stattdessen setzen sich die Sb-Atome in die Hollow-Positionen des Au(110)-Substrats. Da die Periodizität der Sb-Schicht in beiden Fällen, Alloy oder kein Alloy, identisch ist, können die verschiedenen Rekonstruktionen nicht anhand der LEED-Reflexpositionen unterschieden werden.

Um bei der hier vorliegenden $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion widersprüchliche Strukturmodelle aufzuklären und die tatsächlich vorliegende strukturelle Anordnung zu bestimmen, wurde eine LEED-IV-Analyse durchgeführt. Diese wurde dankenswerterweise von Lutz Hammer unter der Verwendung der Software ViPerLEED [146, 147] durchgeführt.

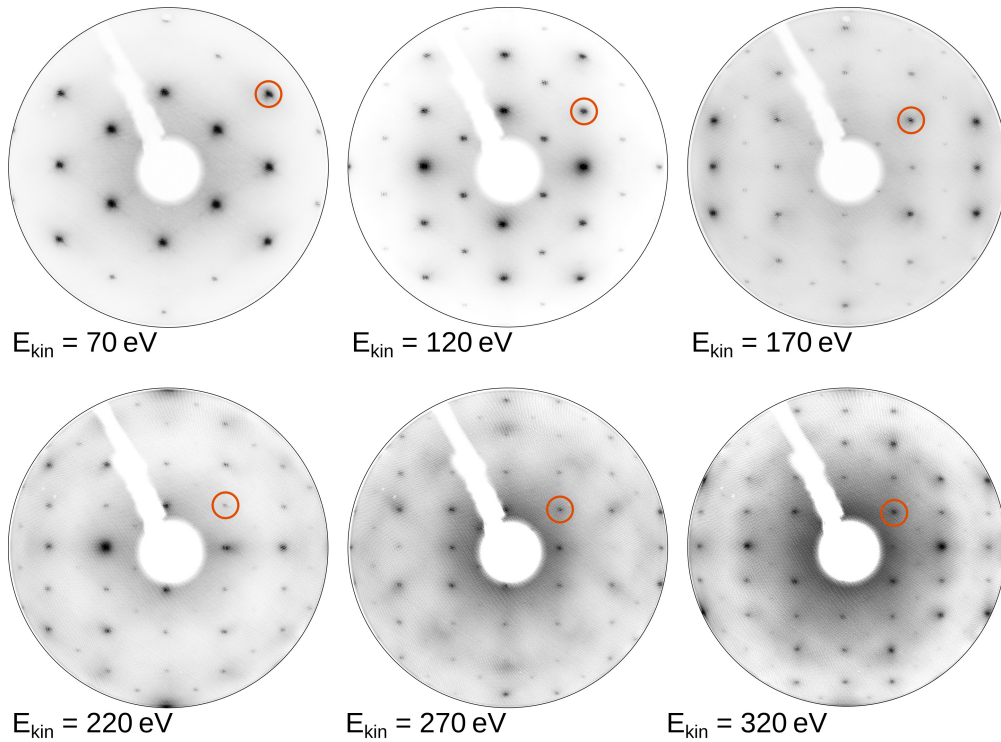


Abbildung 6.4: Ausschnitte der LEED-Serie der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion, welche für die LEED-IV-Analyse verwendet wurde. Eine Intensitätsmodulation der Beugungsreflexe in Abhängigkeit der kinetischen Energie ist deutlich erkennbar. Zur Veranschaulichung ist in allen Bildern der (1,1)-Reflex hervorgehoben.

Für die LEED-IV-Analyse wurde eine Bildserie von 50 bis 370 eV in 1 eV Schritten bei $T = 80$ K aufgenommen. Ausschnitte dieser energieabhängigen Serie, auch als IV-Serie bezeichnet, sind in Abbildung 6.4 gezeigt.

Die Intensitätsmodulation der einzelnen Reflexe in Abhängigkeit der Elektronenenergie kann beispielsweise an dem rot markierten (1,1)-Reflex verfolgt werden. Während der Reflex bei 70 eV eine mit den übrigen Reflexen vergleichbare Intensität aufweist, gehört er bei 220 eV zu den Reflexen mit der geringsten Intensität. Die für die Analyse verwendeten Startmodelle sind zusammen mit dem jeweiligen R-Faktor in Abbildung 6.5 dargestellt. Im Optimierungsprozess werden die Sb-Atome entsprechend ihrer Symmetrie gruppiert und anschließend nur strukturelle Anpassungen erlaubt, die die zugrunde liegende Symmetrie des Systems erhalten. Die besten Ergebnisse mit

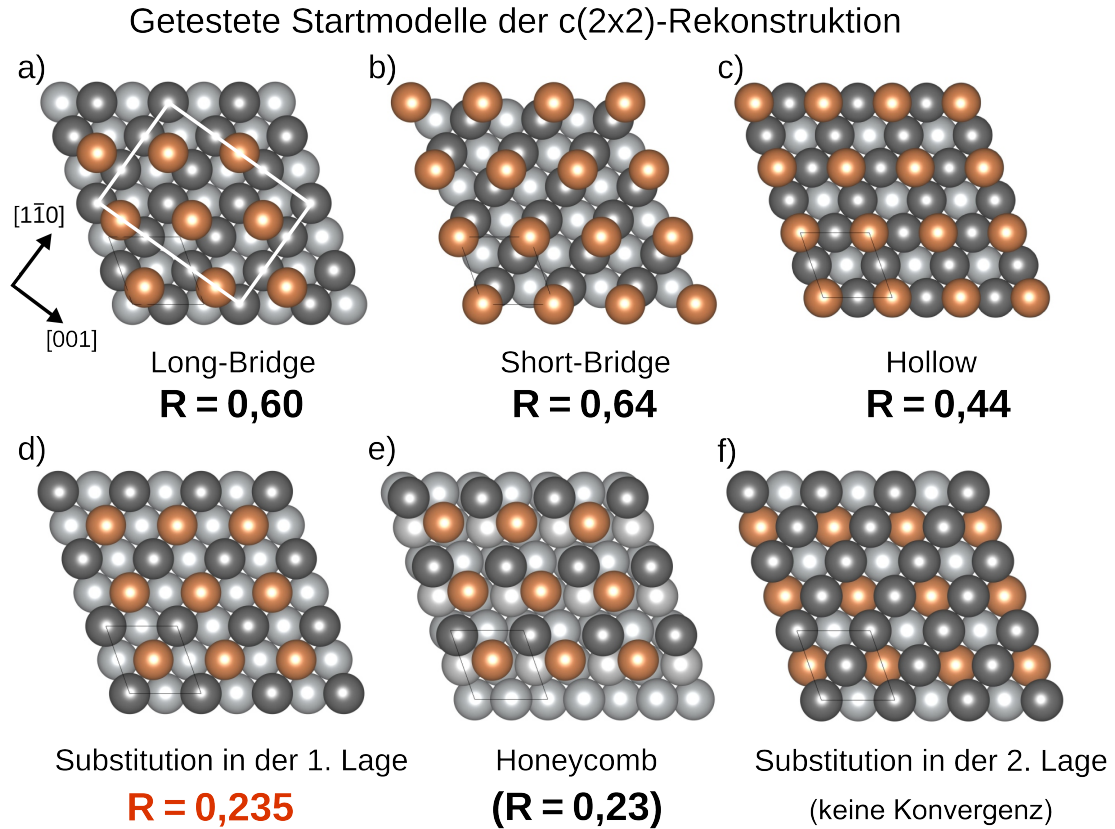


Abbildung 6.5: Getestete Startmodelle der LEED-IV-Analyse sowie die zugehörigen R-Faktoren. Der beste R-Faktor wird für die Startmodelle *Substitution der 1. Lage* in d) und *Honeycomb* in e) erzielt. Das identische Resultat ist dadurch zu erklären, dass für das *Honeycomb*-Modell die Abweichungen von dem Modell *Substitution der 1. Lage* während der Strukturoptimierung gegen Null konvergieren. Somit resultiert ein identisches Endergebnis einer $c(2 \times 2)$ -Substitutionslegierung.

einem R-Faktor von 0,235 konnten für die beiden Modelle *Substitution der 1. Lage* und *Honeycomb* erzielt werden. Die Substitution in der 1. Lage bildet auf der Oberfläche linear angeordnete Sb-Ag-Sb-Ag-Ketten aus. Eine mögliche Zickzack-Anordnung dieser Ketten führt zu einer verzerrten Honigwabenstruktur, die das Startmodell *Honeycomb* widerspiegelt. Während des Optimierungsprozesses werden diese Zickzack-Auslenkungen auf Null gezogen, wodurch das Modell *Substitution der 1. Lage* und das *Honeycomb*-Modell in der gleichen Endstruktur resultieren, was den identischen R-Faktor erklärt. Diese Endstruktur einer $c(2 \times 2)$ -Substitutionslegierung ist in Abbildung 6.6c) dargestellt und stimmt mit den Ergebnissen von Nascimento et al. [36] und Nie et al. [35] überein.

Die im LEED beobachtete Periodizität ist auch in den atomar aufgelösten STM-Aufnahmen sichtbar, wie in Abbildung 6.6a) gezeigt. Es sind zwei verschiedene Atompositionen innerhalb der Einheitszelle erkennbar, welche wahrscheinlich den unterschiedlichen Atomen Sn und Ag zuzuordnen sind. Da STM-Messungen jedoch nicht chemisch sensitiv sind, kann keine eindeutige Zuordnung von Sb- und Ag-Atomen erfolgen. Dennoch lässt sich deutlich die mittels LEED-IV bestimmte $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion identifizieren. Sie lässt sich entweder als primitive Einheitszelle oder als zentriert rechteckige Zelle beschreiben. Im Folgenden wird die Beschreibung der zentriert rechteckigen Zelle verwendet. Die ausgemessenen Gitterkonstanten von $5,74 \text{ \AA} \times 8,25 \text{ \AA}$ sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Werten von $5,76 \text{ \AA} \times 8,18 \text{ \AA}$. In Abbildung 6.6b) ist die Fouriertransformierte (berechnet mittels Fast Fourier Transform; FFT) der STM-Daten aus a) gezeigt und liefert eine gute Übereinstimmung mit den aufgenommenen LEED-Daten aus Abbildung 6.2a). In dem FFT-Bild sind zudem mit weißen und roten Kreisen

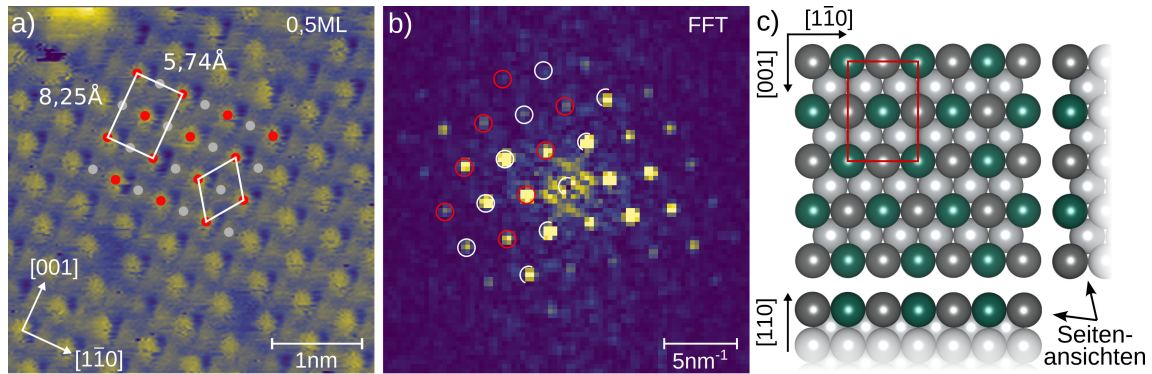


Abbildung 6.6: a) Atomar aufgelöste STM-Aufnahme der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mit verschiedenen Atompositionen, die in rot und grau markiert sind. Aufgenommen bei $U_T = 1 \text{ V}$ und $I_T = 1 \text{ nA}$. b) FFT von Bild a). Die beobachtete Periodizität stimmt mit dem LEED-Bild aus 6.2 a) überein. c) Mittels LEED-IV-Analyse bestimmtes Strukturmodell einer $c(2 \times 2)$ -Substitutionslegierung. Dunkel- und Hellgraue Kugeln repräsentieren Ag-Atome, während grüne Kugeln die Sb-Atome darstellen.

die erwarteten Reflexpositionen einer $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion hervorgehoben, die mit den beobachteten Intensitätsmaxima übereinstimmen.

Um neben der strukturellen Untersuchung auch Einblicke in die chemische Konfiguration der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion zu erhalten, wurden zusätzlich zu dem XPS-Übersichtsspektrum aus Abbildung 6.3 hochauflösende XPS-Spektren sowohl von Sb als auch von Ag aufgenommen. Für Ag wird wie zuvor beim sauberen Kristall das Ag 3d-Signal verwendet, während für die Sb-Messungen das Sb 4d-Signal herangezogen wird.

Die hochauflösenden Spektren des Sb 4d-Signals, aufgenommen bei $h\nu = 240$ eV und unter $\Theta = 0^\circ$ (oben) sowie $\Theta = 60^\circ$ (unten), sind in Abbildung 6.7a) gezeigt. Die dazugehörigen Fitparameter finden sich in Tabelle 6.2. Für den Untergrundabzug wurde für dieses und alle weiteren Sb 4d-Spektren ein Shirley-Untergrund verwendet. Unter $\Theta = 0^\circ$ wird das Signal mit zwei Komponenten gefittet, wobei es von

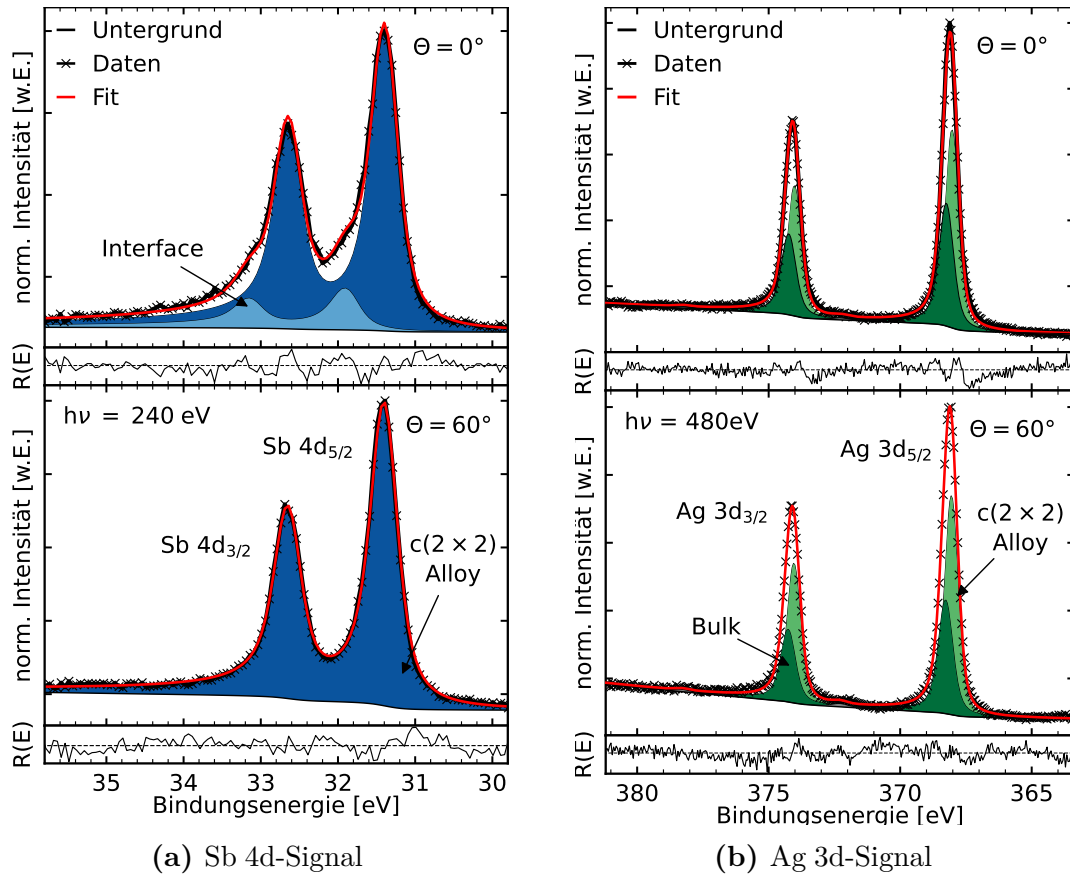


Abbildung 6.7: Hochauflösende XPS-Spektren in a) des Sb 4d-Signals, aufgenommen mit $h\nu = 240$ eV und in b) des Ag 3d-Signals, gemessen mit $h\nu = 480$ eV. Beide Signale wurden unter einem Emissionswinkel von $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$ gemessen und sind im oberen bzw. unterem Spektrum dargestellt.

Tabelle 6.2: XPS-Fitparameter des Sb 4d-Signals der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion.

Daten	θ (°)	Komp.	E_{bin} (eV)	A_{rel}	FWHM (eV)	E_{SOC} (eV)	Asymmetrie β
c(2x2)	0	Alloy	31,39	85,61	0,43	1,25	0,06
		Interface	31,88	14,39	0,47	1,25	0,14
	60	Alloy	31,35	100,00	0,43	1,25	0,06

Tabelle 6.3: XPS-Fitparameter des Ag 3d-Signals der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion.

Daten	θ (°)	Komp.	E_{bin} (eV)	A_{rel}	FWHM (eV)	E_{SOC} (eV)	Asymmetrie β
c(2x2)	0	Bulk	368,27	41,41	0,67	5,99	0,02
		Plasmonen	372,29	0,73	0,66	5,99	0,02
		Alloy	368,05	57,86	0,59	5,99	0,02
	60	Bulk	368,27	37,09	0,67	5,99	0,02
		Plasmonen	372,29	0,92	0,66	5,99	0,02
		Alloy	368,05	61,99	0,59	5,99	0,02

einer Komponente mit Bindungsenergie $E_{\text{bin}} = 31,39$ eV dominiert wird. Für den Fit wird zudem eine SOC-Aufspaltung von $E_{\text{SOC}} = 1,25$ eV und eine Halbwertsbreite von 0,43 eV verwendet, was mit Literaturwerten übereinstimmt [148–150]. Die Linienform weist eine Asymmetrie von $\beta = 0,06$ auf, was auf einen metallischen Charakter des Valenzbandes hindeutet [139, 151]. Diese Komponente wird der $c(2 \times 2)$ -Substitutionslegierung (kurz Alloy) zugeordnet. Im Zusammenspiel von XPS und LEED zeigt sich ein klarer Zusammenhang: Dominiert die *Alloy*-Komponente das Spektrum, dann ist die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion im LEED deutlich ausgeprägt.

Die deutlich kleinere, zweite Komponente, welche nur unter $\Theta = 0^\circ$ auftritt, ist um $E_{\Delta} = 0,49$ eV gegenüber der *Alloy*-Komponente verschoben und zeigt mit $\beta=0,14$ eine deutlich größere Asymmetrie. Diese Komponente wird im Rahmen der winkelaufgelösten XPS-Analyse der *Ribbon I*- und *Ribbon II*-Phase in Abschnitt 6.3.2 näher analysiert. Sie kann als *Interface*-Komponente (engl. für Grenzfläche) identifiziert werden, die zwischen dem Ag-Kristall und einer weiteren Sb-Komponente lokalisiert ist.

Zur weiteren chemischen Untersuchung der $c(2 \times 2)$ -Phase, insbesondere im Hinblick auf die Ag-Sb-Grenzfläche, wurden hochauflösende Ag 3d-Spektren aufgenommen, jeweils unter $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$. Die Anregungsenergie beträgt $h\nu = 480$ eV. Es lassen sich zwei Komponenten identifizieren, eine davon kann dem Volumenkristall (engl. bulk) zugeordnet werden, wie in Abbildung 6.7b) dargestellt. Sie liegt bei einer Bindungsenergie von $E_{\text{bin}} = 368,27$ eV und kann mit identischen Fitparametern wie die Messung des sauberen Ag(110)-Kristalls aus Abbildung 5.3 gefittet werden. Als Untergrundabzug wurde erneut eine Kombination aus Shirley- und Slope-Untergrund verwendet, wie für alle hier gefitteten Ag 3d-Spektren. Die Fitparameter der einzelnen Komponenten sind Tabelle 6.3 zu entnehmen. Die zweite

Komponente ist um $E_{\Delta} = 0,22 \text{ eV}$ zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und wird als *Alloy*-Komponente bezeichnet.

An dieser Stelle kann keine eindeutige Zuordnung getroffen werden, ob die *Ag-Alloy* Komponente einer Bindung zur *Sb-Alloy* oder *Sb-Interface*-Komponente zugeordnet werden kann. Im weiteren Verlauf der XPS-Analyse der **Ribbons I-** und **Ribbons II-**Phasen in Abschnitt 6.3.2 können die Ag- und Sb-Alloy-Komponenten basierend auf den Ergebnissen der XPS-Analyse sowie der LEED-IV-Analyse einander zugeordnet werden, sodass von einer metallischen oder kovalenten Bindung ausgegangen werden kann. Dies stimmt mit dem Strukturmodell einer Substitutionslegierung überein, bei dem Sb-Atome in einer substitutiven Anordnung zwischen Ag-Atomen eingebettet sind, was eine starke chemische Bindung erwarten lässt.

6.3 Ribbons I- und Ribbons II-Phasen

Bei höheren Bedeckungen von 1 ML und 1,24 ML bilden sich die Ribbons I- und Ribbons II-Phasen aus. Beide Phasen bilden schmale und breite Ribbons auf der Oberfläche aus, unterscheiden sich jedoch anhand der im LEED beobachteten Beugungsreflexe entlang der $[001]$ -Richtung.

6.3.1 LEED-Analyse

Nachfolgend werden die beobachteten Aufspaltungen der LEED-Reflexe näher untersucht, welche schon in Abbildung 6.2 erwähnt wurden. Die Auswertung ist zweigeteilt strukturiert und beginnt mit dem Beugungsmuster entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, gefolgt von der $[001]$ -Richtung. Da das Beugungsmuster entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung für die **Ribbons I-** und **Ribbons II-**Phasen identisch ist, ist die Analyse für beide Phasen gleichermaßen gültig. Es werden jedoch hauptsächlich die Daten der **Ribbons II-**Phase verwendet. Die Analyse der $[001]$ -Richtung bezieht sich hingegen nur auf die **Ribbons II-**Phase, da nur bei dieser Phase zusätzliche Reflexe entlang der $[001]$ -Richtung auftreten.

$[1\bar{1}0]$ -Richtung

Das aus Abbildung 6.2c) bekannte LEED-Bild der **Ribbons II-**Rekonstruktion ist in Abbildung 6.8a) erneut dargestellt. Um die beobachtete Aufspaltung der Reflexe näher zu analysieren, wurde aus dem LEED-Profil ein Intensitätsprofil extrahiert, welches in b) gegen den reduzierten Wellenvektor aufgetragen ist. Auch im Intensitätsprofil kann eine Aufspaltung der Intensitätsmaxima beobachtet werden, wobei Maxima an ganz- und halbzahligen Positionen nicht betroffen sind. Für eine genauere Betrachtung

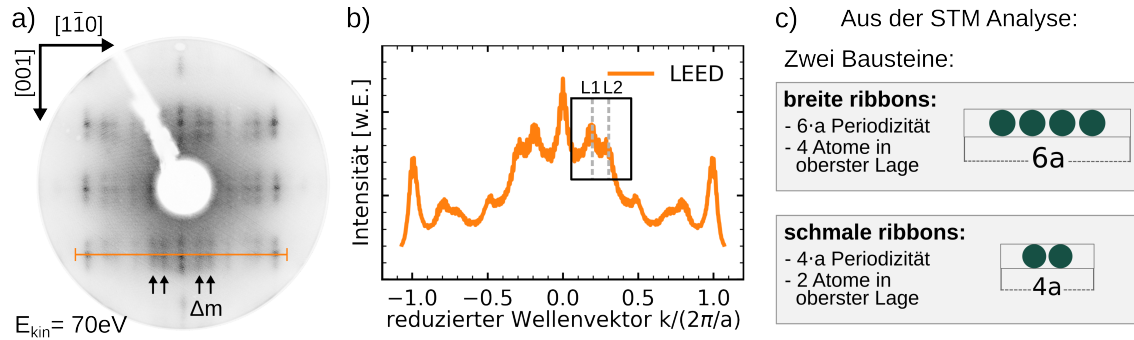


Abbildung 6.8: a) LEED-Bild der Ribbons II-Phase, identisch zu Abbildung 6.2c). b) Intensitätsprofil aus dem LEED-Bild in a). c) Aus der STM-Analyse vorgegriffen: Antimon ordnet sich in breiten $\times 6a_{\text{Ag}}$ und schmalen $\times 4a_{\text{Ag}}$ Ribbons an, welche stochastisch auf der Oberfläche angeordnet sind.

ist ein vergrößerter Ausschnitt des Intensitätsprofils rund um den $1/4$ -Reflex in Abbildung 6.9a) gezeigt. Dort sind außerdem die erwarteten Intensitätsmaxima einer reinen (4×1) - und einer reinen (6×1) -Rekonstruktion eingezeichnet.

An dieser Stelle muss den STM-Ergebnissen aus Abschnitt 6.3.3 vorweggegriffen werden, um das beobachtete Beugungsmuster entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung vollständig zu analysieren. Aus den STM-Aufnahmen geht hervor, dass die Ribbons II-Phase Strukturen entlang der $[001]$ -Richtung ausbildet, welche Bändern auf der Oberfläche ähneln, die im Folgenden als *Ribbons* bezeichnet werden. Somit erschließt sich die Benennung der beiden beobachteten Phasen. Die Ribbons treten in zwei verschiedenen Varianten auf: Breite Ribbons mit einer Breite von $6a_{\text{Ag}}$ und schmale Ribbons mit einer Breite von $4a_{\text{Ag}}$, wie in Abbildung 6.8c) dargestellt. Die beiden Varianten der Ribbons sind stochastisch auf der Oberfläche angeordnet, sodass sich keine strikte Periodizität in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ergibt. Die stochastische Verteilung der Ribbons führt zu der im LEED beobachteten Aufspaltung der Reflexe. Dies liegt daran, dass die beobachteten Strukturgrößen d kleiner sind als die Transferweite t_w des LEED-Systems. Dadurch überlagern sich die Streuamplituden lokaler Bereiche mit schmalen und breiten Ribbons kohärent, was zu Interferenzeffekten führt.

In dem vergrößerten Ausschnitt des Intensitätsprofils in Abbildung 6.9a) ist deutlich zu erkennen, dass die beiden in der Abbildung markierten Intensitätsmaxima L1 und L2 zwischen den Maxima der (4×1) - und der (6×1) -Rekonstruktion liegen. Dies ist allein auf die stochastische Anordnung der beiden Ribbon-Arten zurückzuführen, welche zu zusätzlichen Interferenzeffekten führt. Andernfalls würde eine inkohärente Überlagerung der Intensitäten beobachtet. Der beobachtete Abstand zwischen den Beugungsreflexen ist somit von der mittleren Domänenlänge abhängig [152], welche durch das Bedeckungsverhältnis von breiten zu schmalen Ribbons bestimmt ist. Es

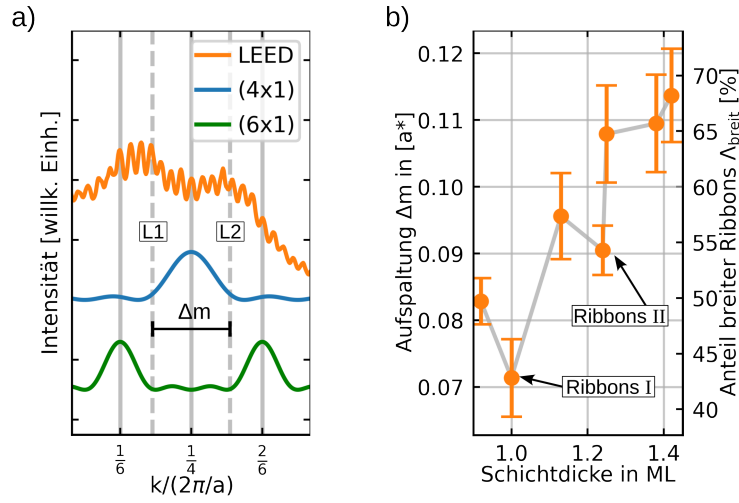


Abbildung 6.9: a) Detailansicht des LEED-Intensitätsprofils der Ribbons II-Rekonstruktion. Gezeigt ist der Bereich des $1/4$ -Reflexes, der in zwei Intensitätsmaxima separiert ist. Der vergrößerte Ausschnitt ist in 6.8c) in Schwarz markiert. Zum Vergleich sind die Intensitäten einer reinen (6×1) -Rekonstruktion der breiten Ribbons sowie einer reinen (4×1) -Rekonstruktion der schmalen Ribbons eingezeichnet. Die tatsächlich beobachteten Reflexpositionen L1 und L2 liegen abhängig von der Verteilung genau dazwischen. b) Ausgemessene Distanzen Δm zwischen den beobachteten Intensitätsmaxima, aufgetragen gegen die Schichtdicke. Auf der zweiten y -Achse ist der aus Δm berechnete prozentuale Anteil Λ_{breit} an breiten Ribbons angegeben. Abbildung nach [141].

liegt die Vermutung nahe, dass das Bedeckungsverhältnis von der aufgetragenen Schichtdicke abhängig ist.

Zur Verifikation wird deshalb die Distanz Δm der Reflexe zueinander anhand mehrerer LEED-Bilder verschiedener Schichtdicken ausgemessen. Eine Übersicht der verwendeten LEED-Bilder ist in Abbildung 6.1 zu finden, wobei nur Bilder von Präparationen auf dem geheizten Kristall (160°C und 180°C) verwendet wurden. Die ausgemessenen Distanzen Δm in Einheiten der reziproken Gitterkonstante a^* sind in Diagramm 6.9b) dargestellt. Es ist eine klare Abhängigkeit der Reflexdistanz von der Schichtdicke zu beobachten. Zudem kann die anteilige Bedeckung Λ_{breit} der Oberfläche mit breiten bzw. schmalen Ribbons aus der gemessenen Distanz berechnet werden, was auf der zweiten y -Achse des Diagramms aufgetragen ist. Für die Ribbons II-Phase ergibt sich aus der Distanz von $(0,090 \pm 0,004)a^*$ ein Bedeckungsverhältnis von $(54 \pm 2)\%$ breiten zu $(46 \pm 2)\%$ schmalen Ribbons. Das mittels LEED bestimmte Bedeckungsverhältnis kann außerdem anhand von STM-Übersichtsaufnahmen verifiziert werden, wie in Abschnitt 6.3.3 und Abbildung 6.20 diskutiert. Das so bestimmte Verhältnis von 58% breiten zu 42% schmalen Ribbons passt ausgezeichnet zu den mittels LEED erzielten Ergebnissen.

[001]-Richtung

Die Adsorbat-Reflexe entlang der [001]-Richtung weisen keine Periodizität auf. Stattdessen ist das ursprüngliche Beugungsbild an Positionen ober- und unterhalb der ursprünglichen Position gespiegelt, weshalb es sich, wie zuvor erwähnt, um Facetten handeln könnte. Facetten sind Bereiche der Oberfläche, die von der mittleren Kristallorientierung abweichen, wobei die Orientierung des Gesamtkristalls erhalten bleibt [63]. Da der einfallende Elektronenstrahl nicht senkrecht auf die Facetten fällt, wie üblicherweise bei LEED, sondern unter einem Winkel, erscheint auch das resultierende LEED-Bild verkippt. Die Verkipfung des LEED-Bildes entspricht dabei genau der doppelten Facettenverkipfung infolge von Einfall und Ausfall des Elektronenstrahls. Für eine facettierte Oberfläche ist aufgrund der starren Verkipfung der einzelnen Facetten daher eine konstante Winkeldifferenz δ zwischen dem Reflex der (110)-Kristallorientierung und einer Facette zu erwarten. Dies führt dazu, dass die Distanz Δk zwischen den Reflexen mit steigender Energie proportional zu $\sqrt{E_{\text{kin}}}$ ansteigt. Im Gegensatz dazu wäre für Reflexe, die aus einer Überstruktur resultieren, zu erwarten, dass Δk proportional zu $1/\sqrt{E_{\text{kin}}}$ ist [153, 154].

Um zu verifizieren, ob es sich bei der vorliegenden Struktur der Ribbons II-Phase um Facetten handelt, muss daher die Winkeldifferenz δ bestimmt werden. Dazu wird zunächst die Distanz Δk zwischen den Reflexen entlang der [001]-Richtung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Einheiten des reziproken Gittervektors b^* und in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen für einen Bereich von 70 bis 140 eV in Abbildung 6.10a) aufgetragen. Die Distanz der Reflexe wurde an drei unabhängig präparierten Proben (P1, P2 und P3) vermessen, was durch die verschiedenen Farben gekennzeichnet ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Distanz Δk mit steigender Energie zunimmt, wodurch der Verdacht einer facettierten Oberfläche untermauert wird.

Um endgültig zu bestätigen, dass Facetten auf der Oberfläche vorliegen, wurde zusätzlich aus der Distanz Δk die Winkeldifferenz δ berechnet. Sie ist in Diagramm 6.10b) aufgetragen und bleibt über den untersuchten Energiebereich nahezu konstant mit einem Mittelwert von $(3,88 \pm 0,15)^\circ$. Dadurch kann das Vorliegen von Facetten auf der Oberfläche bestätigt werden. Aufgrund der Winkelverdopplung durch Einfall und Ausfall des Elektronenstrahls ergibt sich die tatsächliche Verkipfung der Facetten gegenüber der (110)-Oberflächenorientierung zu $\pm(1,94 \pm 0,08)^\circ$.

Der Zusammenhang der verkippten Facetten auf der Oberfläche und der resultierenden Aufspaltung der LEED-Reflexe ist in Abbildung 6.10c) veranschaulicht. Hier wurde das LEED-Bild im Vergleich zu bisherigen Darstellungen um 90° gegen den Uhrzeigersinn gedreht. Die ausgemessene Distanz Δk ist eingezeichnet, ebenso der Winkel δ . In Schwarz sind der einfallende Elektronenstrahl sowie die (0,1)- und (0,-1)-Reflexpositionen unter senkrechtem Einfall skizziert. In Rot und Blau sind die resultierenden Reflexpositionen der Facetten angedeutet. Die grüne Halbkugel

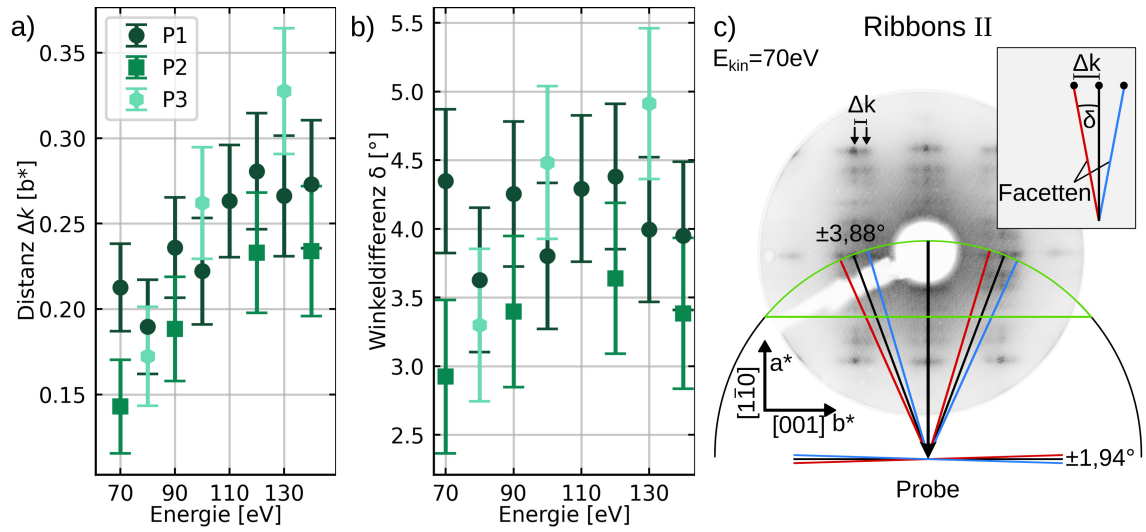


Abbildung 6.10: a) Ausgemessener Reflexabstand Δk entlang der $[001]$ -Richtung in Abhängigkeit der Energie. Der Reflexabstand nimmt mit steigender Energie zu. b) Winkeldifferenz δ aufgetragen gegen die Energie. Es ergibt sich ein nahezu konstanter Verlauf mit einer mittleren Winkeldifferenz von $(3,88 \pm 0,15)^\circ$. Die Verkipfung der Facetten gegenüber der (110) -Orientierung ergibt sich somit zu $\pm(1,94 \pm 0,08)^\circ$. c) Grafische Darstellung des Zusammenhangs zwischen LEED-Bild und Facetten auf der Oberfläche. Die ausgemessene Distanz Δk und die Winkeldifferenz δ sind eingezeichnet. Die Reflexaufspaltung resultiert aus verkippten Facetten.

repräsentiert den Fluoreszenzschirm. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass für eine korrekte Darstellung das LEED-Bild in die Papierebene hinein rotiert werden müsste und somit senkrecht zur Papierebene stehen würde. Für eine verständlichere Darstellung ist darauf aber verzichtet worden und das Bild ist parallel zur Papierebene dargestellt. Das Vorliegen von Facetten auf der Oberfläche kann in Abschnitt 6.3.3 Abbildung 6.17 mittels STM-Messungen bestätigt werden.

6.3.2 XPS-Analyse

Um weitere Einblicke in die chemische Struktur der Ribbons I- und Ribbons II-Phasen zu erhalten, wurden hochaufgelöste XPS-Spektren des Sb 4d- und Ag 3d-Signals aufgenommen. In Abbildung 6.11 sind die Spektren des Sb 4d-Signals dargestellt. Die dazugehörigen Fitparameter finden sich in Tabelle 6.4. In a) ist das Spektrum der Ribbons I-Phase gezeigt, auf das zunächst näher eingegangen wird. Im Vergleich zur $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion aus Abbildung 6.7a) verliert die *Alloy*-Komponente deutlich an Intensität, insbesondere unter $\Theta = 60^\circ$. Außerdem tritt zusätzlich zur zuvor identifizierten *Interface*-Komponente eine weitere Komponente

auf, die als *Ribbons*-Komponente bezeichnet wird. Sie weist eine Bindungsenergie von $E_{\text{bin}} = 31,56 \text{ eV}$ auf und ist damit um $E_{\Delta} = 0,19 \text{ eV}$ zur *Alloy*-Komponente verschoben. Die beobachtete Bindungsenergie passt mit zuvor bestimmten Werten für eine Antimonen-Monolage [29] überein.

In beiden Messungen, sowohl unter $\Theta = 0^\circ$ als auch $\Theta = 60^\circ$ dominiert die *Ribbons*-Komponente das Spektrum, wobei unter $\Theta = 60^\circ$ eine deutliche Intensitätszunahme von ca. 70% gegenüber der Messung unter $\Theta = 0^\circ$ beobachtet werden kann. Aufgrund dieser starken Winkelabhängigkeit kann darauf geschlossen werden, dass die *Ribbons*-Komponente direkt an der Oberfläche lokalisiert ist. Im Gegensatz dazu kann die *Interface*-Komponente einer tieferen Lage im Sb/Ag(110)-System zugeordnet werden, da sich hier im Vergleich der winkelaufgelösten Spektren das gegenteilige Verhalten zeigt. Die *Interface*-Komponente verliert unter $\Theta = 60^\circ$ ca. $2/3$ ihrer Intensität. Deshalb wird die *Interface*-Komponente einer Position an der Grenzfläche (engl. interface) zwischen dem Ag-Substrat und den Sb-Ribbons direkt an der Oberfläche zugeordnet. Des Weiteren zeigt die *Interface*-Komponente eine ausgeprägte Asymmetrie von $\beta = 0,14$, was auf einen metallischen Charakter [139, 151] und eine hohe Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie hindeutet [85]. Ähnlich ausgeprägte Asymmetrien konnten auch in anderen zweidimensionalen Materialien aus Germanen und Zinn beobachtet werden [155–157]. Im Gegensatz dazu zeigt die *Ribbons*-Komponente eine deutlich reduzierte Asymmetrie von $\beta = 0,08$, was auf einen weniger ausgeprägten metallischen Charakter hindeuten könnte. Andere mögliche Ursachen werden am Ende der Analyse der Sb 4d-Spektren diskutiert.

In Abbildung 6.11b) ist das Spektrum der *Ribbons II*-Phase dargestellt, welches nahezu identisch zu dem der *Ribbons I*-Phase ist. Daher können die gleichen Komponenten wie bei der *Ribbons I*-Phase identifiziert werden, wobei das Spektrum ebenfalls von der *Ribbons*-Komponente dominiert wird. Für die *Alloy*-Komponente zeigt sich ein leichter Intensitätsabfall, während für die *Interface*-Komponente ein leichter Intensitätszuwachs zu verzeichnen ist. Aufgrund der nur minimalen Veränderungen der Intensitäten lässt sich die zuvor diskutierte Winkelabhängigkeit auf die *Ribbons II*-Phase übertragen. Somit bleibt die Interpretation, dass die *Ribbons*-Komponente direkt an der Oberfläche lokalisiert ist und die *Interface*-Komponente an der Grenzfläche vom Ag-Substrat zu der obersten Lage Sb-Ribbons liegt, bestehen.

Werden alle drei Sb 4d-Spektren der $c(2 \times 2)$ -, der *Ribbons I*- und der *Ribbons II*-Phase betrachtet, dann fällt auf, dass die *Alloy*-Komponente mit steigender Sb-Schichtdicke an Intensität verliert, wobei die Veränderung von *Ribbons I* - zur *Ribbons II*-Phase minimal ist. Für beide Phasen werden im LEED keine Reflexe einer $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion beobachtet, weshalb von einer fehlenden langreichweitigen Ordnung des Alloys ausgegangen werden kann. Basierend auf den XPS-Ergebnissen kann jedoch weiterhin eine kleine $c(2 \times 2)$ -Alloy Komponente nachgewiesen werden, für deren Ursprung es zwei Erklärungsansätze gibt. Die erste Möglichkeit ist, dass es

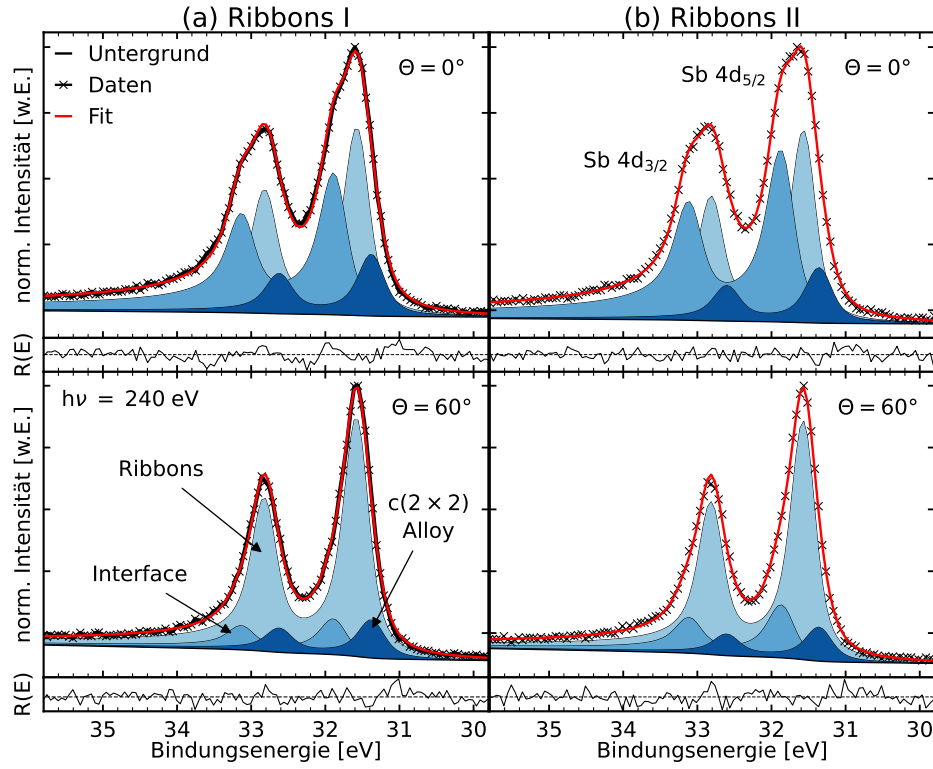


Abbildung 6.11: Hochaufgelöste XPS-Spektren des Sb 4d-Signals, aufgenommen bei $h\nu = 240$ eV unter einem Emissionswinkel von $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$. Die zugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 6.4 zu finden.

Tabelle 6.4: Fitparameter der XPS-Analyse der Sb 4d-Signale, welche in Abbildung 6.11 dargestellt sind.

Daten	θ (°)	Komp.	E_{bin} (eV)	A_{rel}	FWHM (eV)	E_{SOC} (eV)	Asymmetrie β
Ribbons I	0	Alloy	31,37	14,81	0,43	1,25	0,06
		Interface	31,86	41,39	0,47	1,25	0,14
		Ribbons	31,56	43,80	0,41	1,25	0,08
	60	Alloy	31,36	12,10	0,43	1,24	0,06
		Interface	31,86	13,28	0,47	1,24	0,14
		Ribbons	31,56	74,62	0,41	1,24	0,08
Ribbons II	0	Alloy	31,35	12,33	0,43	1,25	0,06
		Interface	31,85	46,86	0,47	1,25	0,14
		Ribbons	31,56	40,81	0,40	1,25	0,08
	60	Alloy	31,34	10,44	0,43	1,25	0,06
		Interface	31,84	19,14	0,47	1,25	0,14
		Ribbons	31,55	70,42	0,40	1,25	0,08

lokal weiterhin Bereiche gibt, in der die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion vorliegt. Diese aber zu klein sind, um signifikant in den LEED-Aufnahmen sichtbar zu werden. Die zweite Variante nimmt an, dass Sb-Atome Positionen besetzen, die chemisch sehr ähnlich zu denen des Alloy sind und deshalb nicht experimentell aufgelöst und unterschieden werden können.

Der Vergleich der Spektren über die drei untersuchten Phasen hinweg zeigt zudem, dass die *Interface*- und *Ribbons*-Komponenten in gleichem Maße ansteigen. Somit ist eine intensive *Ribbons*-Komponente nur in Kombination mit einer ausgeprägten *Interface*-Komponente zu beobachten. Wie zuvor anhand der winkelaufgelösten XPS-Daten analysiert, liegt die *Ribbons*-Komponente direkt an der Oberfläche. Die *Interface*-Komponente hingegen liegt tiefer, an der Grenzfläche zum Ag-Substrat. In Kombination kann so der Aufbau der Ribbons näher bestimmt und davon ausgegangen werden, dass die *Ribbons*-Komponente auf der *Interface*-Komponente wächst. Somit kann auf ein zweilagiges Wachstum der Ribbons geschlossen werden.

Bei näherer Betrachtung der Fitparameter fallen die großen Asymmetrien ins Auge, wobei die *Interface*-Komponente mit $\beta = 0,14$ heraussticht. Eine hohe Asymmetrie deutet üblicherweise auf eine hohe metallische Zustandsdichte an der Fermi-Kante hin. Dies schließt jedoch das Vorliegen einer Bandlücke, wie sie etwa für das β -Sb-Allotrop bekannt ist, nicht aus. Hohe Asymmetrien lassen sich beispielsweise auch durch metallische Randkanalzustände [34] oder Substrat-Hybridisierungen [158] erklären. Eine Abschirmung des entstandenen Kernniveaus durch das Silbersubstrat könnte ebenfalls Einfluss auf die beobachtete Asymmetrie des Signals nehmen. Vergleichbare Asymmetrien können auch bei anderen 2D-Materialien wie etwa Germanen [159] oder Stanen [160] beobachtet werden.

Neben den Sb 4d-Spektren wurden ebenfalls Ag 3d-Spektren aufgenommen, die in Abbildung 6.12 dargestellt sind. In Tabelle 6.5 sind die zugehörigen Fitparameter angegeben. Für beide Phasen sieht das Spektrum, bestehend aus einer *Bulk*- und einer *Alloy*-Komponente, ähnlich aus. Wie zuvor wurde die *Bulk*-Komponente mit identischen Parametern wie beim sauberen Ag(110)-Kristall aus Abbildung 5.3 gefittet. Die *Alloy*-Komponente weist für die *Ribbons I*- und *Ribbons II*-Phasen nahezu identische Intensitäten auf, wobei eine minimale Reduktion von der *Ribbons I*- zur *Ribbons II*-Phase zu erkennen ist. Wie schon für die Sb-Messungen diskutiert, ist auch hier ein deutlicher Intensitätsabfall der *Alloy*-Komponente beim Übergang von der $c(2 \times 2)$ -Phase zu den *Ribbons* zu erkennen. Die Analyse der winkelaufgelösten Spektren zeigt zudem eine schwache Winkelabhängigkeit der *Alloy*-Komponente, wobei die Intensität unter $\Theta = 60^\circ$ leicht ansteigt. Folglich lässt sich darauf schließen, dass die *Alloy*-Komponente an der Oberfläche des Ag-Substrats lokalisiert ist.

Basierend auf der zusätzlich aufgetragenen Sb-Schicht und der damit einhergehenden Abschwächung wäre zu erwarten, dass die *Bulk*-Komponente aufgrund ihrer tieferen Lage im Vergleich zur *Alloy*-Komponente an der Ag-Oberfläche eine stärkere

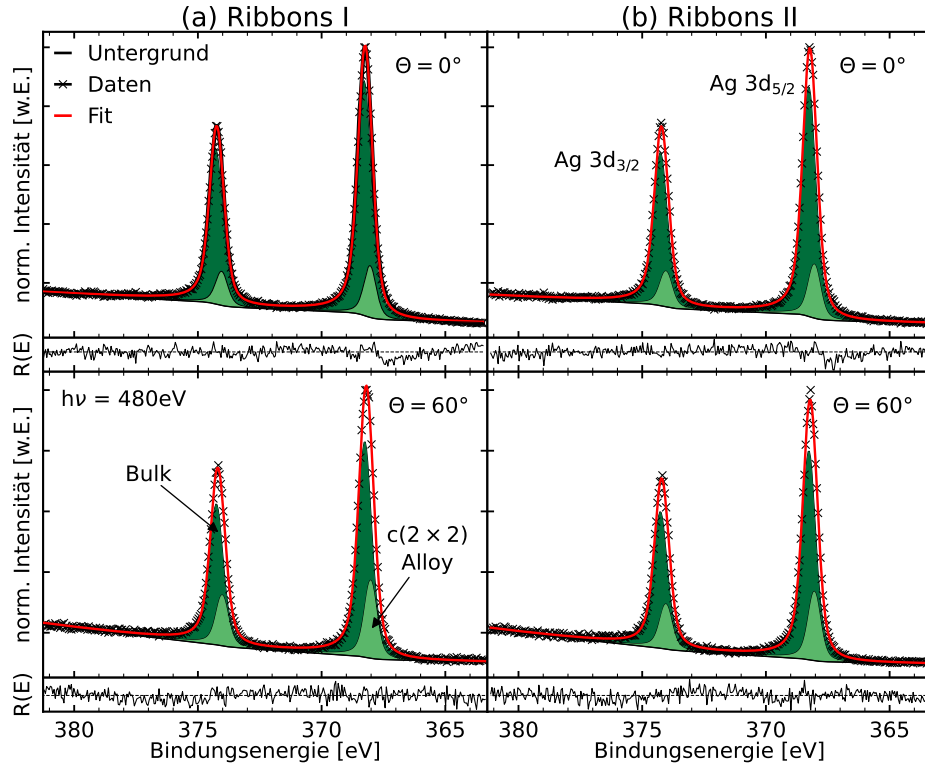


Abbildung 6.12: Hochaufgelöste XPS-Spektren des Ag 3d-Signals, aufgenommen bei $h\nu = 480\text{ eV}$ unter einem Emissionswinkel von $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 60^\circ$. Die zugehörigen Fitparameter sind in Tabelle 6.5 zu finden.

Abschwächung erfährt. Folglich würde das Flächenverhältnis *Alloy*-zu-*Bulk* ansteigen. Beobachtet wird jedoch ein abfallendes Flächenverhältnis. Somit unterliegt die *Alloy*-Komponente einer stärkeren Reduktion, als über die Abschwächung des Signals erklärbar wäre, was auf ein Auflösen des Alloys, einen Dealloying-Prozess, hindeutet.

Die Kombination der hochaufgelösten Sb 4d- und Ag 3d-Spektren lässt Rückschlüsse auf vorhandene chemische Bindungen zu. So kann aufgrund des vergleichbaren Verhaltens der Ag-*Alloy*- und der Sb-*Alloy*-Komponente auf eine starke chemische Bindung zwischen den Ag- und Sb-Atomen in der Legierung geschlossen werden. Eine Zuordnung der Ag-*Alloy*-Komponente zu der Sb-*Interface*- oder Sb-*Ribbons*-Komponente wäre widersprüchlich, da diese mit steigender Schichtdicke anwachsen, während die Ag-*Alloy*-Komponente gegenüber der Ag-*Bulk*-Komponente an Bedeutung verliert. Wie bereits in Abschnitt 6.2 diskutiert, stimmt diese Zuordnung mit den Ergebnissen der LEED-IV-Analyse überein, da für eine Substitutionslegierung eine starke Bindung zwischen den beteiligten Elementen erwartet werden kann. Da in den Ag-Spektren keine weiteren Komponenten identifiziert werden können, deutet dies darauf hin, dass weder die Sb-*Interface*- noch die Sb-*Ribbons*-Komponente eine

Tabelle 6.5: Fitparameter der XPS-Analyse der Ag 3d-Signale, welche in Abbildung 6.12 gezeigt sind.

Daten	θ (°)	Komp.	E_{bin} (eV)	A_{rel}	FWHM (eV)	E_{SOC} (eV)	Asymmetrie β
Ribbons I	0	Bulk	368,27	83,91	0,66	6,00	0,02
		Alloy	368,04	16,09	0,60	6,00	0,02
	60	Bulk	368,27	76,11	0,66	6,00	0,02
		Alloy	368,04	23,89	0,59	6,00	0,02
Ribbons II	0	Bulk	368,28	83,05	0,67	6,00	0,02
		Alloy	368,06	16,95	0,60	6,00	0,02
	60	Bulk	368,28	77,68	0,67	6,00	0,02
		Alloy	368,06	22,32	0,60	6,00	0,02

signifikante chemische Bindung zum Ag(110)-Substrat ausbildet. Dies spricht für eine Sb-Schicht, die nur schwach mit dem Substrat interagiert beziehungsweise lediglich über Van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden ist.

6.3.3 STM-Analyse

Zur detaillierteren Strukturuntersuchung der **Ribbons I**- und **Ribbons II**-Phasen im Realraum wurden STM-Messungen durchgeführt. Zunächst wird näher auf den strukturellen Übergang von der $c(2 \times 2)$ -Phase zur **Ribbons I**-Phase eingegangen, bevor anschließend die **Ribbons II**-Phase detailliert diskutiert wird.

Ribbons I-Phase

In Abbildung 6.13a) und b) sind STM-Aufnahmen der Übergangsphasen von dem $c(2 \times 2)$ -Alloy zur **Ribbons I**-Phase dargestellt. Beide Bilder sind bei Raumtemperatur mit einer Sb-Schichtdicke von 0,74 ML aufgenommen. Zu erkennen ist das Wachstum von „Kabeln“ oder „Bändern“, die im Weiteren als *Ribbons* bezeichnet werden. Die Länge der Ribbons ist jedoch auf wenige Nanometer (< 5 nm) begrenzt. An einigen Stellen, wie etwa der rot markierten Position, wachsen die Ribbons wie „Ausfransungen“ der Stufenkante aus einer flachen Ebene heraus. Es wird davon ausgegangen, dass die Ebene den $c(2 \times 2)$ -Alloy repräsentiert. Somit ist das Ribbon-Wachstum aus den Ebenen heraus ein Indikator für die Auflösung der Substitutionslegierung (engl. Dealloying), was mit der beobachteten Abnahme der *Alloy*-Komponente im XPS in Übereinstimmung ist. Außerdem können zwei Lagen von Ribbons identifiziert werden, was die vorherige XPS-Interpretation eines zweilagigen Wachstums untermauert.

Der Bildungsprozess der Ribbons kann im Detail in der unteren Bildhälfte von Abbildung 6.13b) beobachtet werden: Zu Beginn bilden sich Sb-Dimere aus, die sich stufenartig in den Tälern der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Ag(110)-Kristalls anlagern. Die

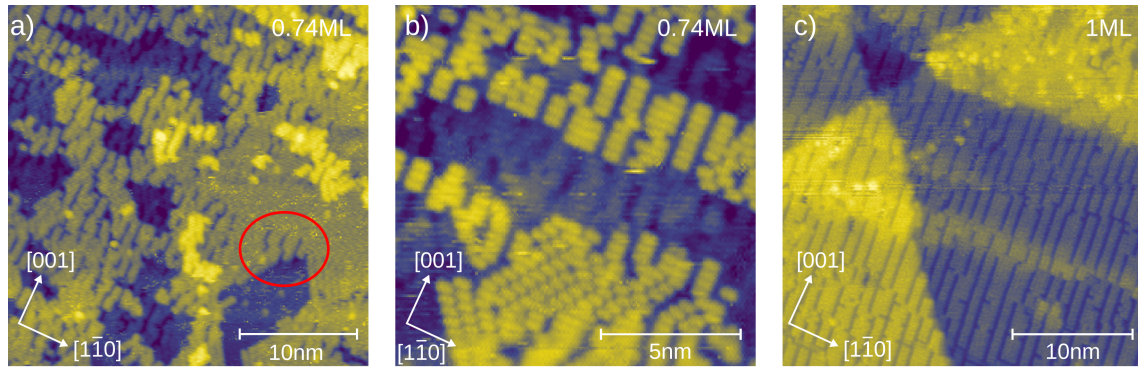


Abbildung 6.13: Übergangsphase der $c(2 \times 2)$ - zur Ribbons I-Phase. a) und b) Bei einer Schichtdicke 0,74 ML ist der Entstehungsprozess sowie das zweilagige Wachstum der Ribbons erkennbar. Aufgenommen bei Raumtemperatur mit $U_T = 0,08$ V und $I_T = 200$ pA bzw. $U_T = 0,15$ V und $I_T = 1,5$ nA. c) Ribbons I-Phase: Bei einer Schichtdicke von 1 ML ist die Oberfläche vollständig mit Ribbons bedeckt. Aufgenommen mit $U_T = 1$ V und $I_T = 1$ nA.

Bildung von Sb-Dimeren ist dabei wenig überraschend, da Antimon dafür bekannt ist, Dimere und Tetramere auszubilden [161–163]. Im nächsten Schritt „rutschen“ die Sb-Dimere zusammen und bilden so die Sb-Ribbons mit einer klar orientierten Wachstumsrichtung entlang der [001]-Richtung. Weitere Details, wie STM-Messungen und ein Wachstumsmodell der Ribbons, können den Zusatzinformationen von Wang et al. [37] entnommen werden.

In Aufnahme c) ist eine STM-Aufnahme der Ribbons I-Phase mit einer Schichtdicke von 1 ML dargestellt. Die Oberfläche ist vollständig mit Ribbons bedeckt, welche sich über eine Länge von mehreren Nanometern (ca. 10 nm) erstrecken. Somit hat die Länge der Ribbons im Vergleich zur Übergangsphase deutlich zugenommen. Das Wachstum findet orientiert entlang der [001]-Richtung statt, weist aber auch Störstellen, wie zum Beispiel fehlende Atompaaire auf. Außerdem sind die Ribbons nicht identisch, sondern es treten schmale und breite Ribbons auf, die jeweils durch eine Lücke voneinander getrennt sind. Eine detaillierte Analyse der Abmessungen wie der Breite der Ribbons und der Lücke sowie der Nächste-Nachbar-Abstände findet sich in Abschnitt 6.3.3 und Abbildung 6.15. Des Weiteren zeigen sich in den STM-Aufnahmen Stufenkanten, die nicht mit den Richtungen der Gittervektoren des Ag-Substrats übereinstimmen. Mögliche Erklärungen für die Orientierung der Stufenkanten wäre der AgSb-Alloy, da die Stufenkanten den Kanten der rhombischen $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle folgen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist, dass die Stufenkanten durch die Auflösung des Alloys (den Dealloying-Prozess) entstehen, da sich aufgrund dieses Prozesses eine halbe Monolage neu orientiert.

Ribbons II-Phase

Nachfolgend wird die Ribbons II-Phase näher analysiert. Eine atomar aufgelöste STM-Aufnahme dieser Phase ist in Abbildung 6.14a) dargestellt. Wie auch bei der Ribbons I-Phase sind Ribbons auf der Oberfläche zu erkennen, die entlang der $[001]$ -Richtung wachsen. Die Wachstumsrichtung entlang der *cross-channel*-Richtung ist überraschend, da aufgrund der „reihenartigen“ Oberflächenstruktur des Ag(110)-Kristalls naiv ein Wachstum entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung zu erwarten wäre, wie es z.B. bei Si-Nanoribbons beobachtet wird [164, 165]. Das Wachstum entlang der $[001]$ -Richtung tritt dennoch für verschiedene Systeme wie Bi/Ag(110) [166], Sb/Ag(110) [37] und Ag-O/Ag(110) [167] auf. Wie schon bei der Ribbons I-Phase bilden sich ebenfalls schmale und breite Ribbons, die durch eine Lücke voneinander getrennt sind. In Abschnitt 6.3.1 wurde die Struktur der Ribbons im Rahmen der LEED-Analyse schon einmal vorgegriffen. An dieser Stelle wird die Struktur anhand der aufgenommenen STM-Daten ausgewertet und diskutiert.

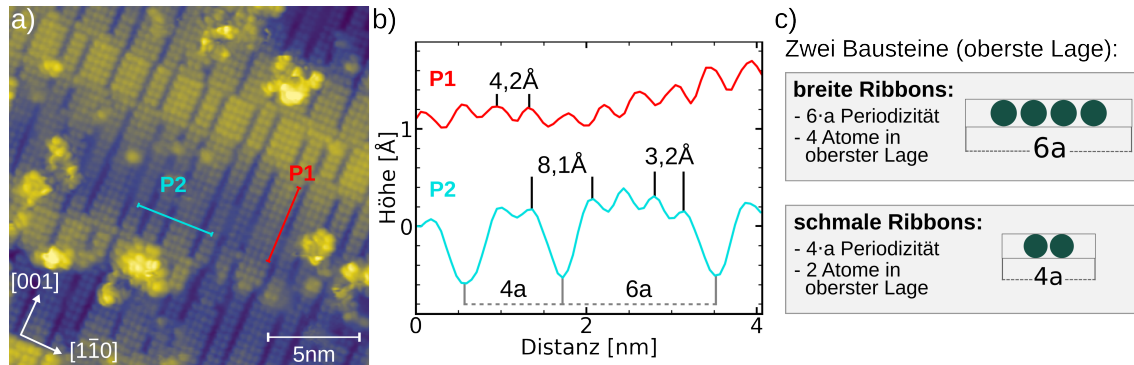


Abbildung 6.14: a) Atomar aufgelöste STM-Aufnahme mit schmalen und breiten Ribbons, die jeweils aus zwei oder vier Atomen in der obersten Lage bestehen. Aufgenommen bei $U_T = 1$ V und $I_T = 200$ pA. b) Linienprofile P1 und P2 mit den ausgemessenen Distanzen. c) Bausteine für die schmalen und breiten Ribbons, welche $\times 4a_{\text{Ag}}$ und $\times 6a_{\text{Ag}}$ entsprechen.

Die schmalen Ribbons bestehen aus zwei, die breiten Ribbons aus vier Atomen in der obersten Lage. Andere Breiten der Ribbons, die von diesem Schema abweichen, werden nicht beobachtet. Alle Ribbons sind durch einen identischen Inter-Ribbon-Abstand voneinander getrennt. Außerdem kann beobachtet werden, dass die schmalen und breiten Ribbons stochastisch auf der Oberfläche angeordnet sind, es also kein alternierendes oder anderweitig periodisches Verhalten in der Breite der Ribbons gibt. In Abbildung 6.14b) sind die ausgemessenen Linienprofile P1 und P2 aus a) aufgetragen. Um die charakteristischen Abmessungen der Ribbons zu bestimmen, wurden weitere Linienprofile ausgemessen. Aus ihnen werden die Breite der Ribbons, der Inter-Ribbon-Abstand sowie die Nächste-Nachbar-Abstände (kurz NN-Abstände)

entlang beider Kristallachsen bestimmt. Für die Analyse werden insgesamt 59 Lini-
enprofile aus vier verschiedenen STM-Aufnahmen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung und
45 Linienprofile aus drei verschiedenen STM-Aufnahmen entlang der $[001]$ -Richtung
analysiert. Die statistische Verteilung der einzelnen vermessenen Größen ist in den
Histogrammen in Abbildung 6.15 dargestellt. Der Mittelwert der jeweiligen Größe ist
unterhalb des Histogramms angegeben. Zur Visualisierung ist zudem ein vereinfachtes
Modell der Ribbons gezeigt, an dem die einzelnen Größen eingezeichnet sind.

Es ergibt sich eine Breite von $(11,2 \pm 0,4)$ Å für die schmalen Ribbons und $(17,5 \pm 0,5)$ Å für die
breiten Ribbons, was $4\times$ und $6\times$ der Ag-Gitterkonstante entspricht. Da aufgrund der
stochastischen Verteilung der Ribbons entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung keine eindeutige
Periodizität bestimmt werden kann, kann auch keine Einheitszelle identifiziert werden.

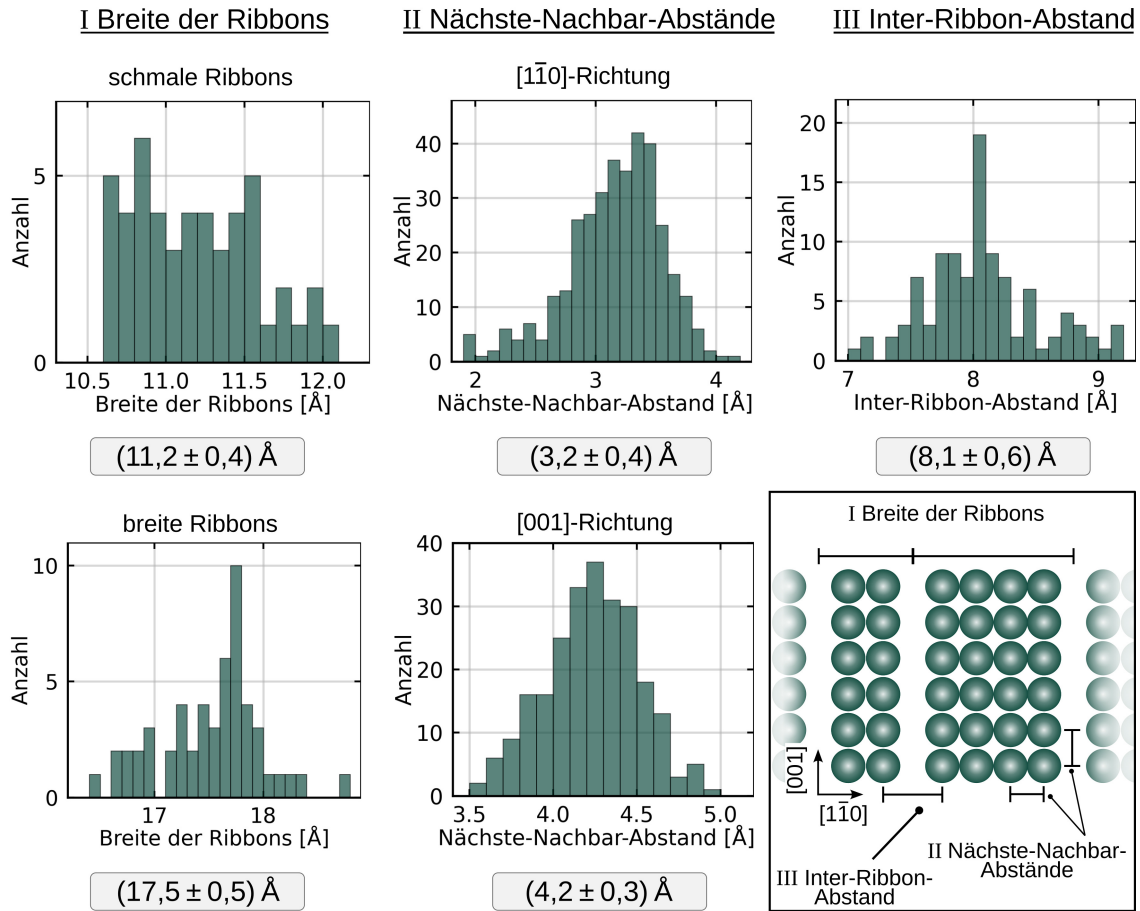


Abbildung 6.15: Statistik der ausgemessenen Breite der Ribbons, den Inter-Ribbon-Abständen und der Nächste-Nachbar-Abstände entlang der $[1\bar{1}0]$ - sowie $[001]$ -Richtung. Der resultierende Mittelwert ist jeweils unterhalb des Histogramms angegeben. Zur Visualisierung ist zudem ein vereinfachtes Modell gezeigt, an dem die ausgemessenen Distanzen eingezeichnet sind.

Stattdessen kann die Oberfläche mit zwei strukturellen Bausteinen der Breite $4a_{\text{Ag}}$ und $6a_{\text{Ag}}$ beschrieben werden, wobei einer die schmalen und einer die breiten Ribbons beschreibt, wie in Abbildung 6.14c) veranschaulicht. Die Bausteine ergeben sich als Kombination aus zwei bzw. vier Sb-Atomen in der obersten Lage und der halben Inter-Ribbon-Distanz zu jeder Seite.

Entlang der $[001]$ -Richtung ergibt sich ein NN-Abstand von $(4,2 \pm 0,3) \text{ \AA}$, was minimal größer ist als die Ag-Gitterkonstante von $4,09 \text{ \AA}$, wobei dieser Wert noch innerhalb der experimentellen Messungenauigkeit liegt. Auf diese minimale Diskrepanz wird detaillierter bei der Analyse der $[001]$ -Richtung eingegangen.

Zunächst wird die $[1\bar{1}0]$ -Richtung näher analysiert. Hier kann ein NN-Abstand von $(3,2 \pm 0,4) \text{ \AA}$ bestimmt werden, wie im hellblauen Profil P2 markiert. Dieser Wert liegt über der Gitterkonstante des Ag-Substrats entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit $2,89 \text{ \AA}$, was auf eine Streckung des Sb-Gitters in Bezug auf das Ag-Gitter hindeutet. Des Weiteren wurde untersucht, ob zwischen breiten und schmalen Ribbons sowie den NN-Abständen innerhalb der Ribbons eine systematische Variation vorliegt. Dies ist jedoch nicht der Fall, sodass alle NN-Abstände entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung basierend auf den STM-Messungen als identisch angenommen werden.

Der Inter-Ribbon-Abstand kann zu $(8,1 \pm 0,6) \text{ \AA}$ bestimmt werden. Auch hier kann anhand der experimentellen Daten kein Unterschied des Abstandes in Abhängigkeit von der Ribbon-Breite festgestellt werden. Wird der Abstand zwischen den Ribbons in Relation zu den beiden vorliegenden Gitterkonstanten von Ag und Sb gesetzt, ergibt sich, dass der Abstand inkommensurabel ist: $2,8a_{\text{Ag}}$ bzw. $2,5a_{\text{Sb}}$.

In einer theoretischen Überlegung kann aus der Breite der Bausteine ($\times 4a_{\text{Ag}}$ und $\times 6a_{\text{Ag}}$), der Anzahl der Atome in der obersten Lage und dem ausgemessenen NN-Abstand der Inter-Ribbon-Abstand berechnet werden. So ist für eine rein sechszählige und eine rein vierzählige Symmetrie ein Abstand von $7,8 \text{ \AA}$ und $8,4 \text{ \AA}$ zwischen zwei breiten beziehungsweise zwei schmalen Ribbons zu erwarten. Für den Abstand zwischen breiten und schmalen Ribbons würde sich hingegen eine Distanz von $8,1 \text{ \AA}$ ergeben, was mit dem experimentellen Ergebnis exakt übereinstimmt. Auch wenn die theoretisch zu erwartenden Abstände leicht von der gemittelten experimentellen Distanz abweichen, liegen die berechneten Abstände vollständig im Rahmen der experimentellen Messungenauigkeit und können daher von den vorliegenden Daten nicht aufgelöst werden.

In Abbildung 6.16 werden die STM-Daten mit der im LEED beobachteten Periodizität entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verknüpft. Dazu wird die Fouriertransformierte der STM-Aufnahme aus Abbildung 6.14a) verwendet, welche in 6.16a) dargestellt ist. Um die Sichtbarkeit der äußeren Reflexe zu verbessern, wurde bei der Berechnung der FFT eine Rauschunterdrückung vorgenommen, wodurch das $(0,0)$ -Signal deutlich reduziert wurde. Das anschließend extrahierte Intensitätsprofil ist in Grün hervorgehoben. Aus dem LEED-Bild in Abbildung 6.16b) wurde ebenfalls ein Intensitätsprofil

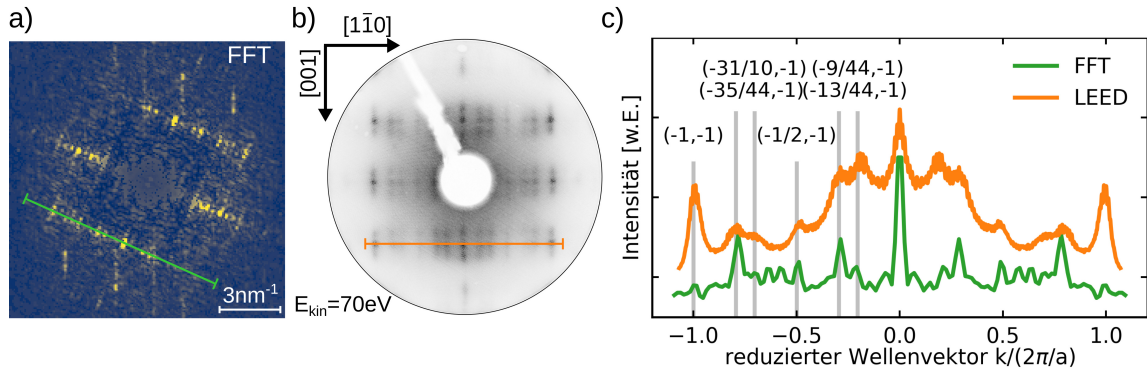


Abbildung 6.16: a) FFT von der STM-Aufnahme in Abbildung 6.14a). b) LEED-Bild der Ribbons II-Phase. c) Diagramm der extrahierten Linienprofile aus a) und b). Das FFT-Signal zeigt die gleichen Charakteristika, die auch im LEED beobachtet werden können, inklusive der Aufspaltung der Intensitätsmaxima.

extrahiert, wie in Orange markiert. Beide Profile sind zusammen im Diagramm in 6.16c) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Aufspaltung von Reflexen, welche im LEED erkennbar ist, auch in der FFT identifiziert werden kann. Zudem sind markante Reflexpositionen auf der linken Seite des Diagramms markiert.

Da STM nahezu ausschließlich Informationen über die oberste Atomlage abbildet, fließt auch nur die geometrische Struktur der Ribbons in der obersten Lage in die resultierende FFT ein. Die Tatsache, dass sich die Aufspaltung in der FFT-Analyse des STM-Bildes reproduzieren lässt, ist somit der direkte Beweis, dass dieser Effekt allein auf die stochastische Verteilung der Ribbons in der obersten Lage zurückzuführen ist. Eine Begründung der Aufspaltung durch Effekte des Substrats können daher ausgeschlossen werden. Zudem wäre die Aufspaltung bei einer substratinduzierten Ursache über alle Phasen hinweg zu beobachten. Das ist jedoch nicht der Fall. Wird die Ribbons II-Phase geheizt, bildet sich die $c(2 \times 2)$ -Alloy-Phase, welche in keinem der aufgenommenen LEED-Bilder eine Aufspaltung der Reflexe erkennen lässt. Die Reflexaufspaltung ist somit vollständig reversibel und alleinig durch die Struktur und stochastische Verteilung der Ribbons begründet.

[001]-Richtung:

Das Wachstum der Ribbons entlang der [001]-Richtung ist, wie in Abbildung 6.14 und 6.17 zu erkennen, mehrfach unterbrochen, wodurch die Länge der Ribbons eingeschränkt wird. Nach einer Unterbrechung setzen sich die Ribbons fort, jedoch häufig versetzt zu dem vorherigen Ribbon. Außerdem wird die Art des Ribbon, ob breit oder schmal, nicht immer fortgeführt, sondern kann sich ändern. Als Ursache für diese Unterbrechungen können zwei Gründe ausgemacht werden: Stufenkanten und ein Gitterversatz zwischen Ag und Sb.

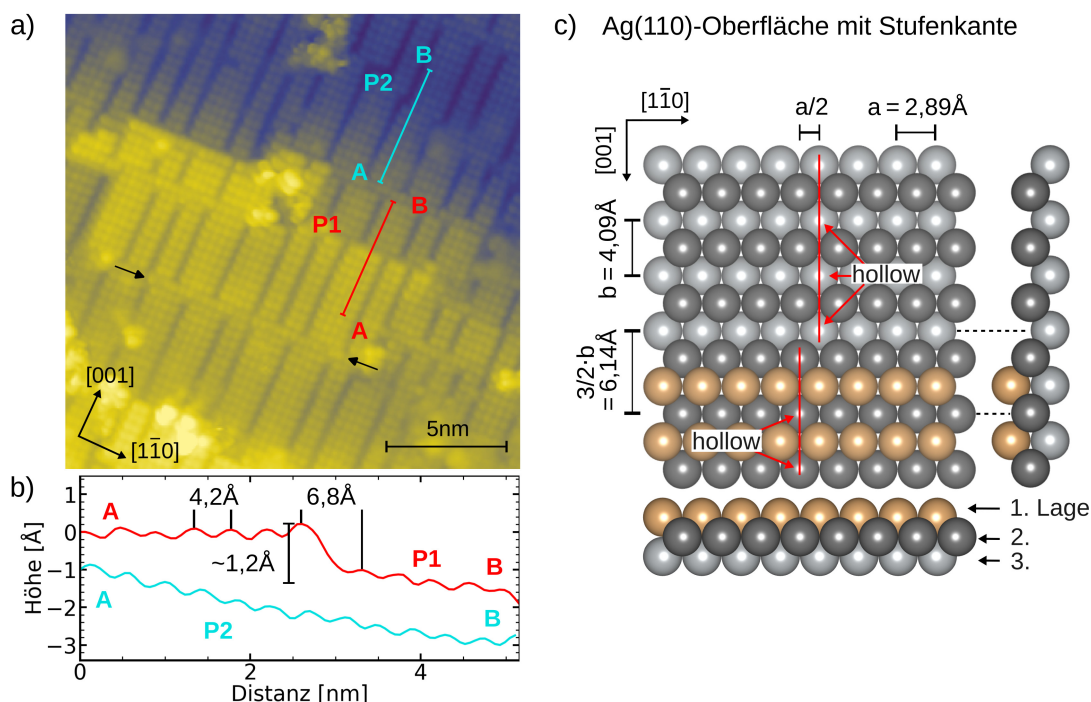


Abbildung 6.17: a) Atomar aufgelöste STM-Aufnahme. Das Wachstum der Ribbons entlang der $[001]$ -Richtung wird mehrfach unterbrochen und weist Versetzungen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf. Aufgenommen bei $U_T = 1 \text{ V}$ und $I_T = 200 \text{ pA}$. b) Linienprofile P1 und P2 aus a). Die verschiedenen Bereiche des Profils P1 sind ca. 2° gegeneinander geneigt, was exzellent zu der aus LEED bestimmten Facettenneigung von $\pm 1,94^\circ$ passt. c) Modell einer Ag(110)-Oberfläche mit Stufenkante. An der Stufenkante ergibt sich ein vergrößerter NN-Abstand.

Zunächst wird näher auf die Effekte eingegangen, welche durch Stufenkanten hervorgerufen werden. Dazu werden zwei Linienprofile entlang der $[001]$ -Richtung ausgemessen, die in Abbildung 6.17b) dargestellt sind. Entlang des Verlaufs von Profil P1 von A nach B kann eine Stufenkante mit einer Höhe von ca. $1,2 \text{ Å}$ ausgemacht werden. Dies liegt nah an dem für eine Ag(110)-Oberfläche erwarteten Wert von $1,44 \text{ Å}$. Auffällig ist, dass der NN-Abstand direkt an der Stufenkante mit $(6,8 \pm 0,4) \text{ Å}$ deutlich größer ist, als die zuvor ausgemessenen Distanzen. Die Abweichung lässt sich durch das Vorhandensein der Stufenkante erklären. Dies ist in dem Strukturmodell einer sauberen Ag(110)-Oberfläche mit Stufenkante in Abbildung 6.17c) veranschaulicht. Demnach beträgt der erwartete NN-Abstand von energetisch günstigen Hollow-Positionen $6,14 \text{ Å}$. Als Hollow-Position wird hier der Adsorptionsplatz in der Mitte zwischen den vier Ag-Oberflächenatomen bezeichnet. Zusätzlich zu dem vergrößerten NN-Abstand ist ein lateraler Versatz der Ribbons entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu beobachten. Der Versatz kann darüber erklärt werden, dass die Hollow-Positionen an der Stufenkante entlang der $[001]$ -Richtung um eine halbe Gitterkonstante $a_{\text{Ag}}/2$

in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung versetzt sind. Zu beobachten ist dieser Versatz auch anhand des Linienprofils P1 in Abbildung 6.17a). Zu Beginn des Profils, an Punkt A, liegt das Profil genau auf den jeweiligen Sb-Atomen, also in Top-Position. Mit dem Überschreiten der Stufenkante in Richtung Punkt B liegt das Profil genau zwischen zwei Atomen, also in einer Brückenposition um $a_{\text{Ag}}/2$ verschoben zur darunterliegenden Atomlage.

Anhand des Profils P1 in 6.17b) ist erkennbar, dass der Bereich nach der Stufenkante um ca. 2° gegenüber dem horizontal verlaufenden Bereich vor der Stufenkante verkippt ist. Diese Verkipfung kann als Facettierung der Probe betrachtet werden. Die Beobachtung von zueinander verkippten Facetten passt ausgezeichnet mit den Ergebnissen der LEED-Analyse zusammen. Dort konnte eine Verkipfung der Facetten von $\pm 1,94^\circ$ zur Oberflächennormalen bestimmt werden. Somit kann die Existenz und Verkipfung der Facetten, die mit LEED über einen makroskopischen Bereich bestimmt wurde, auch lokal anhand von STM-Daten bestätigt werden.

Die absolute Neigung von Profilen aus STM-Aufnahmen ist stark von dem gewählten Untergrundabzug abhängig, weshalb die absolute Verkipfung nicht aussagekräftig ist. Relative Verkipfungen hingegen, wie in diesem Fall von Profil P1, können für eine Interpretation herangezogen werden. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass ausschließlich lineare Untergrundabzüge verwendet werden, die nur die absolute Neigung der gesamten STM-Aufnahme ändern, jedoch nicht die relative Neigung

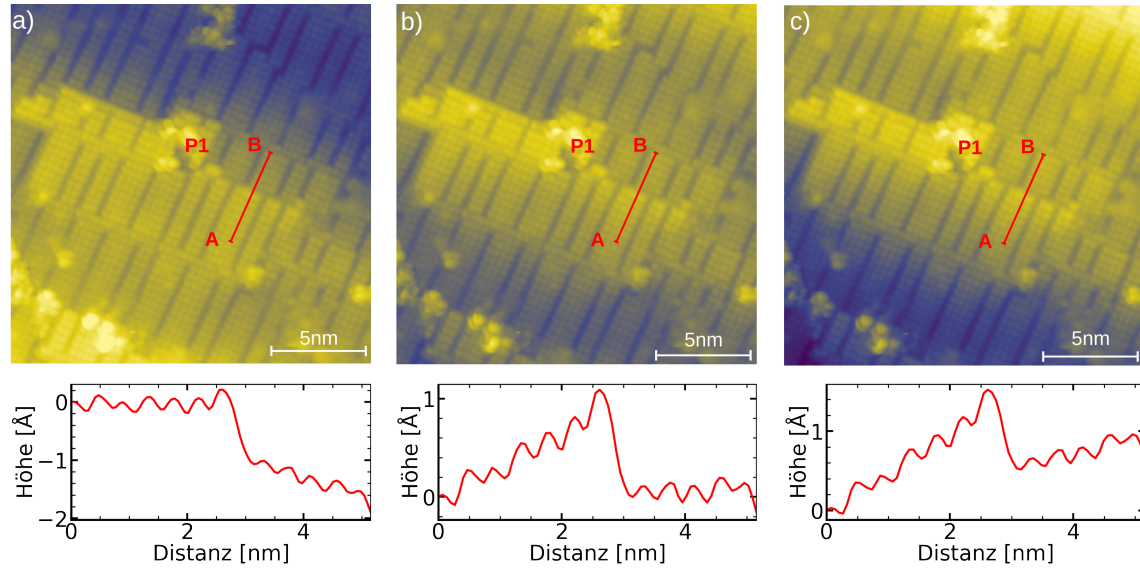


Abbildung 6.18: Vergleich von drei verschiedenen linearen Untergrundabzügen anhand der STM-Aufnahme aus Abbildung 6.19a). Der gewählte Untergrundabzug beeinflusst die absolute Verkipfung und damit das Linienprofil erheblich. Die relative Verkipfung hingegen bleibt unbeeinflusst.

zwischen einzelnen Facetten oder Terrassen. In Abbildung 6.18 ist die absolute Änderung der Verkippung anhand von drei verschiedenen linearen Untergrundabzügen veranschaulicht, während die relative Verkippung unverändert bleibt. Da in dieser Arbeit nur lineare Untergrundabzüge verwendet wurden, kann die relative Verkippung zur Bestimmung der Oberflächenfacettierung verwendet werden.

Neben dem Auftreten von Stufenkanten kann auch die leichte Differenz der Sb- und Ag-Gitterkonstanten zu einem eingeschränkten Wachstum der Ribbons führen. In nahezu allen STM-Aufnahmen sind beispielsweise helle Bereiche von Ribbons auf der Oberfläche erkennbar, die auf einen erhöhten Bereich der Oberfläche oder eine erhöhte Zustandsdichte hindeuten. Die hellen Bereiche unterbrechen das Wachstum der Ribbons, auch wenn keine Stufenkante vorliegt. Eine mögliche Erklärung für diese Bereiche ist die gestreckte Sb-Gitterkonstante von $(4,2 \pm 0,3) \text{ \AA}$ im Vergleich zur Ag-Gitterkonstante mit $4,09 \text{ \AA}$. Der resultierende Gitterversatz führt dazu, dass die energetisch favorisierten Hollow-Positionen nicht für alle Sb-Atome zur Verfügung stehen. Wird von einem Startpunkt des Ribbon-Wachstums in einer energetisch günstigen Hollow-Position ausgegangen, so vergrößert sich die Abweichung zur nächstgelegenen Hollow-Position mit steigender Ribbon-Länge aufgrund der Differenz der NN-Abstände. Dadurch werden Sb-Atome gezwungen energetisch ungünstigere Positionen zu besetzen, was zu einer Erhöhung der z -Position führt. Für den Fall des maximalen Gitterversatzes ist dadurch auch die z -Position maximal, wodurch sich die hellen Bereiche, welche im STM beobachtet werden können, erklären lassen.

Überschreitet die Länge der Ribbons dieses Szenario, so reduziert sich der Gitterversatz wieder und die Positionen der Sb-Atome nähern sich wieder energetisch günstigeren Hollow-Positionen an, was zu einer Abnahme der z -Position führt. In einem Höhenprofil wäre also ein Anstieg in z -Richtung, gefolgt von einer Verringerung der z -Position zu erwarten, gegebenenfalls mit einem Plateau konstanter Höhe dazwischen. Eben dieses Verhalten kann im Linienprofil P2 in Abbildung 6.19c) beobachtet werden. Neben der Höhenvariation kann hier ebenfalls ein Versatz entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung beobachtet werden, wie schon zuvor an Stufenkanten der Fall. Hier wird der Versatz jedoch aufgrund der Verspannungen des Sb-Gitters zum Ag-Gitter hervorgerufen. Mit einer weißen Linie ist ein solcher Versatz in Abbildung 6.19a) hervorgehoben.

Energetisch ungünstige Sb-Positionen, die aufgrund des Gitterversatzes entstehen, werden nur bis zu einem gewissen Grad besetzt. Wenn diese Positionen jedoch energetisch zu ungünstig sind oder der Versatz des Gitters zu groß ist, kann es zu einem Bruch kommen und das Ribbon-Wachstum beginnt von Neuem. Es wird die Annahme getroffen, dass dieser Fall ab einem Versatz von einer halben Gitterkonstante $b_{\text{Ag}}/2$ eintritt, da dies der Distanz von einer Hollow- zu einer Top-Position entspricht. Da die Top-Position energetisch ungünstig ist, wird davon ausgegangen, dass die Ribbons bis zum Erreichen dieses Versatzes wachsen und ihr Wachstum spätestens dort oder bereits früher abbricht. Basierend auf dieser Annahme kann für die Ribbons

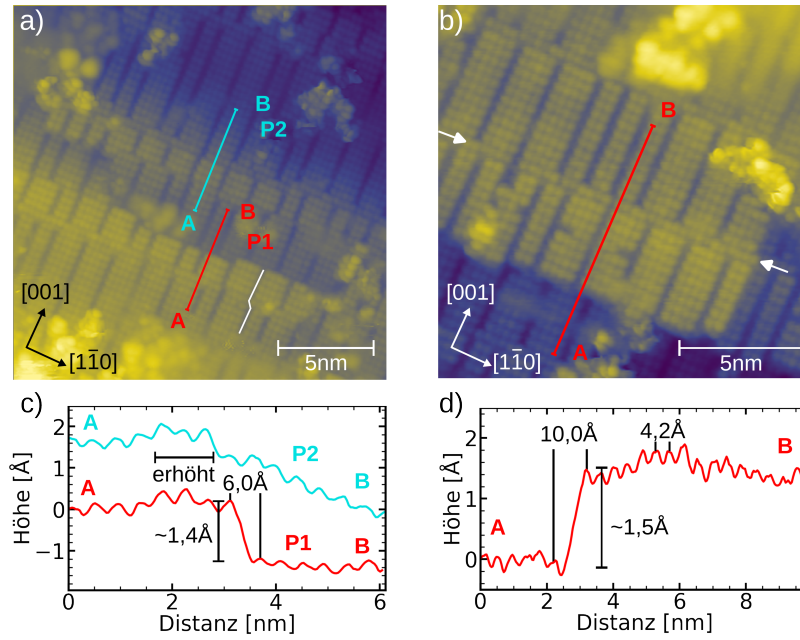


Abbildung 6.19: In a) und b) sind zwei atomar aufgelöste STM-Aufnahmen der Ribbon II-Phase dargestellt, beide aufgenommen bei $U_T = 1$ V und $I_T = 200$ pA. Die zugehörigen ausgemessenen Linienprofile sind in c) und d) gezeigt. Die erhöhten NN-Abstände an Stufenkanten lassen sich über das Vorhandensein eben dieser erklären. c) Das Linienprofil P2 zeigt einen erhöhten Bereich von Sb-Atomen entlang der Ribbons, der durch einen Gitterversatz zwischen Sb und Ag erklärt werden kann.

eine Länge von bis zu 8 nm erwartet werden. Dazu wird die Differenz der Ag- und Sb-Gitterkonstanten von $0,11$ Å zugrunde gelegt. Die so erwartete Länge der Ribbons ist in guter Übereinstimmung mit den aus Übersichtsaufnahmen bestimmten Längen zwischen 3 nm und 9 nm, wie in Abbildung 6.20 dargestellt.

Basierend auf der bisherigen Argumentation gibt es keinen Hinweis auf eine Vorzugsrichtung des Ribbon-Wachstums, bei der das Wachstum auf eine einzige Richtung beschränkt wäre. Ein Wachstum der Ribbons von einem Punkt A nach B ist gegenüber einem Wachstum von B nach A weder bevorzugt noch benachteiligt. Lediglich die maximale Länge der Ribbons ist aufgrund des zunehmenden Gitterversatzes begrenzt. Um beide möglichen Wachstumsrichtungen entlang der [001]-Richtung zu berücksichtigen, wird im Folgenden ein symmetrisches Wachstum entlang der [001]- und $[00\bar{1}]$ -Richtung angenommen, im Weiteren auch als Rechts-Links-Symmetrie bezeichnet.

Unter der beispielhaften Annahme, dass das Wachstum an einem Zentralatom beginnt, das in Hollow-Position sitzt, wachsen die Ribbons von diesem Atom ausgehend in beide Richtungen. In der Seitenansicht entlang der [001]-Richtung ergibt sich dadurch eine V-förmige Struktur. Die Länge der Ribbons beträgt dabei jeweils 4,5 nm in

beide Richtungen, ausgehend von dem Zentralatom. Die Neigung der Ribbons ist für die beiden Richtungen genau entgegengesetzt, wodurch eine facettierte Oberfläche entsteht, wie bereits aus der LEED-Analyse in Abschnitt 6.3.1 hervorgeht. Unter Verwendung der mittels LEED bestimmten Neigung ergibt sich so eine z -Differenz von $1,52 \text{ \AA}$ entlang der Ribbons, was nahezu der Höhendifferenz zwischen der Ag-Hollow- und der Ag-Top-Position entspricht.

Ein weiteres Detail, das in einigen STM-Aufnahmen beobachtet werden kann, ist die Formation von Übergangslinien, wie in Abbildung 6.19b) mit Pfeilen markiert. Sie sind an den Kopf- bzw. Fußenden von aufeinanderstoßenden Ribbons zu finden und bilden eine einatomige Kette entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Charakteristisch ist, dass die ansonsten von den Ribbons geprägte strukturelle Anordnung aufgehoben ist und die Übergangslinie nahezu keine Unterbrechung aufweist. Die ausgemessenen NN-Abstände der Sb-Atome in den Übergangslinien liegt innerhalb der Messungenauigkeit der NN-Abstände innerhalb der Ribbons und weisen somit keine nennenswerte Abweichung auf. In dieser STM-Aufnahme wurde ebenfalls ein Linienprofil entlang der $[001]$ -Richtung ausgemessen. Das zugehörige Linienprofil ist in Abbildung 6.19d) dargestellt und weist eine Stufenkante auf. Der erhöhte NN-Abstand an der Kante von $10,0 \text{ \AA}$ kann über den erwarteten NN-Abstand an einer Stufenkante in Kombination mit einer weiteren Ag-Gitterkonstante b_{Ag} erklärt werden.

Die im STM beobachteten Unregelmäßigkeiten sowie die begrenzte Länge der Ribbons können erklären, warum über alle Präparationen der Ribbons II-Phase hinweg im LEED verwaschene Reflexe beobachtet wurden und keine scharfen Reflexe. Dennoch können auf diese Weise nicht die zusätzlichen Reflexe entlang der $[001]$ -Richtung erklärt werden, da keine eindeutige Periodizität der Unregelmäßigkeiten oder der Ribbon-Länge identifiziert werden kann. Wie in Abschnitt 6.3.1 diskutiert, resultieren die zusätzlichen Reflexe von Facetten auf der Oberfläche, die zueinander geneigt sind. Aus der STM-Analyse geht hervor, dass die facettierte Oberfläche über einen Anstieg und Abfall der z -Position der Ribbons aufgrund des Gitterversatzes von Sb zu Ag begründet werden kann.

Übersichtsaufnahmen Ribbons II-Phase

Neben atomar aufgelösten STM-Aufnahmen, die die lokale Struktur der Ribbons zeigen, wurden auch STM-Übersichtsaufnahmen aufgenommen. Sie geben Aufschluss über die Ordnung großer Oberflächenbereiche, wie in Abbildung 6.20 zu sehen. Die Oberfläche weist eine sehr facettenreiche Struktur auf, ebene Flächen oder Terrassen sind gar nicht oder schwierig zu identifizieren. Alle zuvor beobachteten Eigenschaften der Ribbons II-Phase, wie schmale und breite Ribbons, helle erhöhte Bereiche und limitierte Länge der Ribbons lassen sich auf größere Bereiche der Oberfläche übertragen. Eine langreichweitige Ordnung kann nicht identifiziert werden, stattdessen handelt es sich um eine stochastische Verteilung der Ribbons, welche

anhand der Übersichtsaufnahme näher analysiert werden kann. Dazu wird in zufällig ausgewählten Bereichen die jeweilige Anzahl an schmalen und breiten Ribbons bestimmt.

Das Ergebnis von insgesamt 257 untersuchten Ribbons ist in der Tabelle in Abbildung 6.20c) aufgetragen. In beiden Fällen überwiegt die Anzahl an breiten Ribbons, sodass sich insgesamt ein Verhältnis von 42% schmalen Ribbons zu 58% breiten Ribbons ergibt. Somit stimmen die unabhängig voneinander gemessenen Ergebnisse der realraumaufauflösenden Rastertunnelmikroskopie mit den LEED-Ergebnissen aus Abschnitt 6.3.1 überein. Dort konnte ein Verhältnis der schmalen zu breiten Ribbons von $(46 \pm 2)\%$ zu $(54 \pm 2)\%$ bestimmt werden, wobei LEED über eine makroskopische Fläche von ca. 1 mm^2 mittelt.

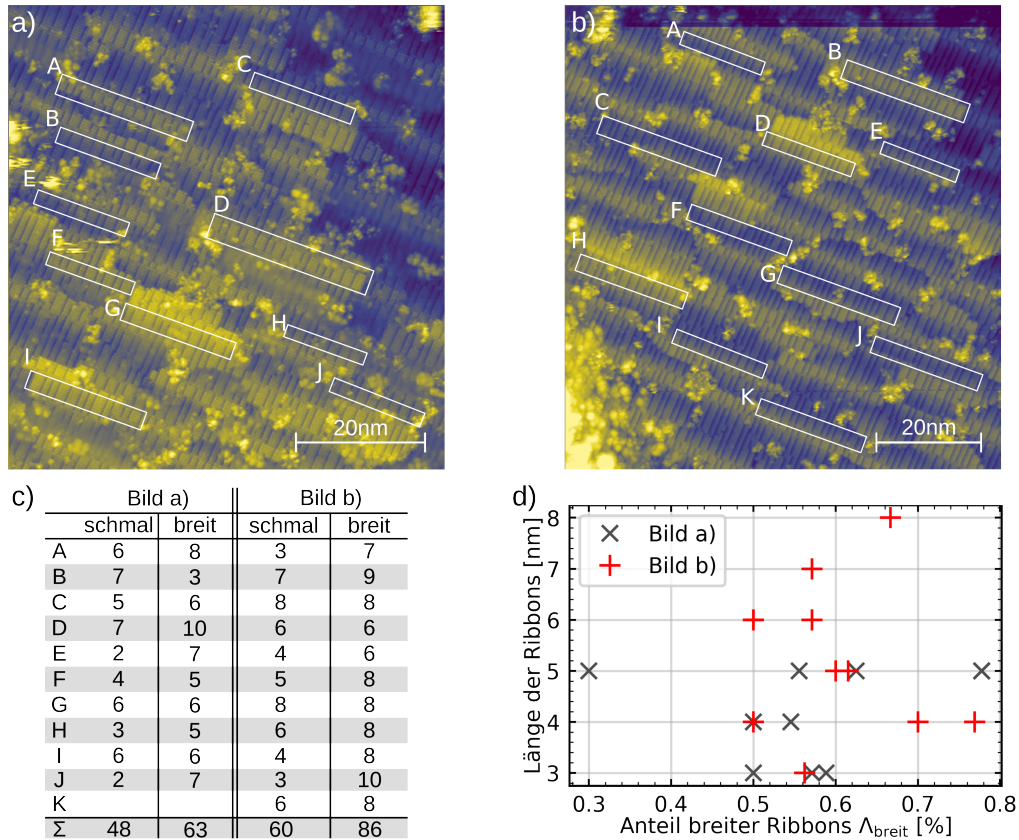


Abbildung 6.20: a)-b) STM-Übersichtsaufnahmen der Ribbons II-Phase. An zufällig ausgewählten Bereichen wird das Verhältnis von schmalen zu breiten Ribbons bestimmt. Jeweils aufgenommen bei $U_T = 1 \text{ V}$ und $I_T = 200 \text{ pA}$. c) Tabelle mit der bestimmten Anzahl an Ribbons. d) Statistische Analyse zwischen der Länge der Ribbons und dem Anteil an breiten Ribbons anhand der ausgewählten Bereiche. Es kann keine Korrelation festgestellt werden.

Da die hier mit STM lokal beobachtete stochastische Verteilung ein vergleichbares Verhältnis zwischen schmalen und breiten Ribbons aufweist, kann darauf geschlossen werden, dass die gezeigten STM-Aufnahmen repräsentativ für die ganze Probe sind. Zusätzlich wurde untersucht, ob eine Korrelation der Ribbon-Länge mit dem vorliegenden Verhältnis von schmalen zu breiten Ribbons vorliegt. Dazu wurde für jeden der zufällig ausgewählten Bereiche A-J bzw. A-K, die in Abbildung 6.20 markiert sind, die Länge der Ribbons ausgemessen und gegen den jeweiligen Anteil an breiten Ribbons aufgetragen. Wie in Diagramm 6.20d) zu sehen, zeigt sich keine Korrelation zwischen der Länge der Ribbons und der bevorzugten Breite der Ribbons feststellen.

6.3.4 Mögliches Strukturmodell

Nachfolgend werden alle Ergebnisse der Analyse der **Ribbons II**-Phase mittels LEED, XPS und STM zusammengetragen, um ein mögliches Strukturmodell der Ribbons aufzustellen.

Wie bereits in Abschnitt 6.3.2 diskutiert, bedeckt die $c(2 \times 2)$ -Substitutionslegierung nicht länger die gesamte Oberfläche, sondern es kommt zu einem *Dealloying*-Prozess. Basierend auf der bestimmten Schichtdicke für die **Ribbons II**-Phase ist es unwahrscheinlich, dass Teile der Legierung in den Ribbons oder unterhalb dieser, als Basis, bestehen bleiben. Dennoch bleibt die genaue strukturelle Anordnung der Grenzschicht zwischen Ag-Substrat und der obersten Ribbon-Lage anhand der vorhandenen Daten unklar, da mittels STM nur die oberste Schicht abgebildet werden kann. Aus der LEED-Analyse geht jedoch hervor, dass die Grenzschicht entweder der Periodizität des Ag-Substrats oder der der obersten Sb-Lage folgen muss. Denn im LEED sind keine zusätzlichen Reflexe erkennbar, die nicht über die Struktur der obersten Lage der Ribbons erklärt werden können.

Aus winkelaufgelösten XPS-Daten konnte bestimmt werden, dass Sb-Atome innerhalb der Ribbons in zwei verschiedenen chemischen Umgebungen vorliegen, der *Interface*- und der *Ribbons*-Komponente. Die *Ribbons*-Komponente kann direkt an der Oberfläche lokalisiert werden, während die *Interface*-Komponente eine tiefer liegende Position einnimmt. Beide Komponenten zeigen keine starke Bindung zum Substrat, was auf eine schwach gebundene oder über Van-der-Waals-Wechselwirkungen gebundene Lage hindeutet.

Unter der Bedingung, dass keine ausgeprägte Wechselwirkung zum Substrat vorliegt, die stabilisierend wirken kann, ist eine starke Wechselwirkung innerhalb der Ribbons zur Stabilisation erforderlich. Insbesondere wenn Ribbons, wie im STM beobachtet, aufgrund des Gitterversatzes Facetten ausbilden und somit trotz ihrer Neigung zum Substrat stabilisiert werden müssen. Um die innere Stabilität der Ribbons zu gewährleisten, wurden die bekannten zweidimensionalen Allotrope von

Antimon: α -, β -, γ - und δ -Sb [13, 49] herangezogen. Eine gründliche Betrachtung der möglichen strukturellen Konfigurationen von Antimonen und ein Abgleich mit den experimentell bestimmten strukturellen Eigenschaften des Sb/Ag(110)-Systems ist in Abschnitt 6.3.4 zu finden. Von den betrachteten Allotropen kommt lediglich γ -Sb als mögliche Struktur für die Erstellung eines Strukturmodells infrage, da hier die strukturellen Eigenschaften am besten übereinstimmen. Ein Strukturmodell von freistehendem γ -Sb ist in Abbildung 6.21 dargestellt.

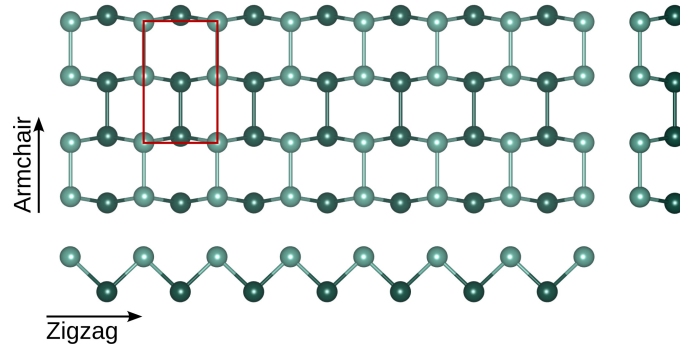


Abbildung 6.21: Theoretisches Strukturmodell der γ -Sb-Phase mit den dazugehörigen Seitenansichten. Das rote Rechteck markiert die Einheitszelle. Die Strukturparameter und Bindungslängen sind entnommen aus [13, 49].

Für das Strukturmodell von Sb/Ag(110) wurden die vorhergesagten strukturellen Parameter von freistehendem γ -Sb leicht modifiziert, um die beobachteten experimentellen STM-Daten widerzuspiegeln. Das so generierte Strukturmodell ist in Abbildung 6.22 gezeigt. Die tiefer liegende *Interface*-Atomlage ist mit dunkelgrünen, die obere Atomlage mit hellgrünen Kugeln repräsentiert.

Die Sb-Sb-Bindungslänge parallel zur Ag-Oberfläche der *Interface*-Atome entlang der Ag-[1 $\bar{1}$ 0]- bzw. Sb-Armchair-Richtung wurde auf eine Bindungslänge von 2,9 Å gesetzt. Dieser Wert liegt nah an dem berechneten Wert für die Sb-Sb-Bindungslänge in γ -Sb von 2,94 Å und der Ag-Gitterkonstante von 2,89 Å. Es ist zu beachten, dass entlang der Armchair-Richtung nicht alle *Interface*-Atome diesen Bindungsabstand aufweisen. Wie in der Armchair-Seitenansicht des theoretischen Strukturmodells in Abbildung 6.21 zu erkennen ist, treten benachbarte *Interface*-Atome (dunkelgrün) auf, die miteinander gebunden sind, sowie solche, zwischen denen keine Bindung besteht. Gleiches gilt auch für die obere Atomlage, repräsentiert durch die hellgrünen Kugeln.

Experimentell konnte mittels STM-Messungen ein NN-Abstand von Sb in Armchair-Richtung von $(3,2 \pm 0,4)$ Å bestimmt werden. Innerhalb der Messungenauigkeit kann kein Unterschied des NN-Abstands zwischen inneren und äußeren Sb-Paaren der oberen Lage festgestellt werden. Daher wird dieser Wert im Strukturmodell für

alle Sb-NN-Abstände der oberen Lage entlang der Armchair- bzw. $[1\bar{1}0]$ -Richtung angenommen.

Auch wenn der gemessene Sb-NN-Abstand den theoretisch erwarteten Wert für den Sb-Sb-Bindungsabstand in γ -Sb leicht übersteigt, liegt der Wert dennoch innerhalb der Messungenauigkeit. Eine mögliche Erklärung für den vergrößerten Sb-Sb-Abstand könnte eine Neigung der gemessenen Orbitale nach außen zu den Rändern liefern. Bei den schmalen Ribbons würde dies beispielsweise dazu führen, dass der experimentell bestimmte Abstand den tatsächlichen NN-Abstand übersteigt. Ein solches Verhalten konnte beispielsweise für das System Te/Au(100) [168] beobachtet werden. Ein weiterer Erklärungsansatz ist, dass die theoretischen Bindungslängen für freistehendes γ -Sb simuliert wurden und eine Wechselwirkung zum Substrat vernachlässigen. Letztere kann jedoch zu verzerrten Einheitszellen [169, 170] oder vergrößerten Bindungslängen [30] führen. Des Weiteren entstehen aufgrund des vergrößerten NN-Abstandes in der oberen Sb-Ribbon-Lage, der vermutlich substratinduziert ist, zwei verschiedene chemische Umgebungen für die oberen und unteren Sb-Atome. Dies führt zu zwei winkelabhängigen Komponenten im XPS-Signal, was exakt die Ergebnisse der XPS-Analyse aus Abschnitt 6.3.2 widerspiegelt.

Unter all diesen Annahmen ergibt sich für das vorgeschlagene Strukturmodell eine Einheitszelle von $6,4 \text{ \AA}$ entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, was mit den theoretisch berechneten Werten von $6,47 \text{ \AA}$ bis $6,62 \text{ \AA}$ [48, 49] für freistehendes γ -Sb übereinstimmt. Auch die gemessene Distanz von $(4,2 \pm 0,3) \text{ \AA}$ entlang der $[001]$ -Richtung ist vergleichbar mit theoretisch berechneten Größen der Einheitszelle von $3,94 \text{ \AA}$ bis $4,1 \text{ \AA}$ [48, 49]. Die kleine Differenz der Sb- und Ag-Gitterkonstanten entlang der $[001]$ -Richtung führt dazu, dass Sb-Atome in Richtung Top-Position gedrängt werden, was mit einer erhöhten z -Position einhergeht, wie zuvor diskutiert. Die resultierende Neigung der Ribbons sowie eine Rechts-Links-Symmetrie wurden im Modell ebenfalls berücksichtigt. Dabei wurde die Neigung der Facetten zueinander mit $\pm 1,94^\circ$ angenommen, wie aus der LEED-Analyse bestimmt.

Das vorgeschlagene Strukturmodell unterscheidet sich in zwei wesentlichen Punkten von dem zuvor von Wang et al. vorgestellten Modell [37]. Erstens wachsen die Ribbons direkt auf der Ag(110)-Oberfläche, ohne einen darunterliegenden $c(2 \times 2)$ -Alloy. Zweitens weisen die Ribbons eine zweilagige Struktur auf, während im Modell von Wang et al. eine einlagige Struktur angenommen wird, die auf einer Alloy-Schicht liegt. Die Abwesenheit des Alloys sowie das zweilagige Wachstum der Ribbons wurden durch XPS-Messungen bestätigt.

Warum die Sb-Gitterkonstante entlang der $[001]$ -Richtung über die Ag-Gitterkonstante hinaus gestreckt werden sollte, bleibt jedoch offen, da hierfür kein direkter Grund ersichtlich ist. Insbesondere vor dem Hintergrund, dass die theoretisch berechnete Sb-Gitterkonstante kleiner ist als die Ag-Gitterkonstante oder vergleichbar mit dieser. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die theoretisch erwartbare Gitterkonstante

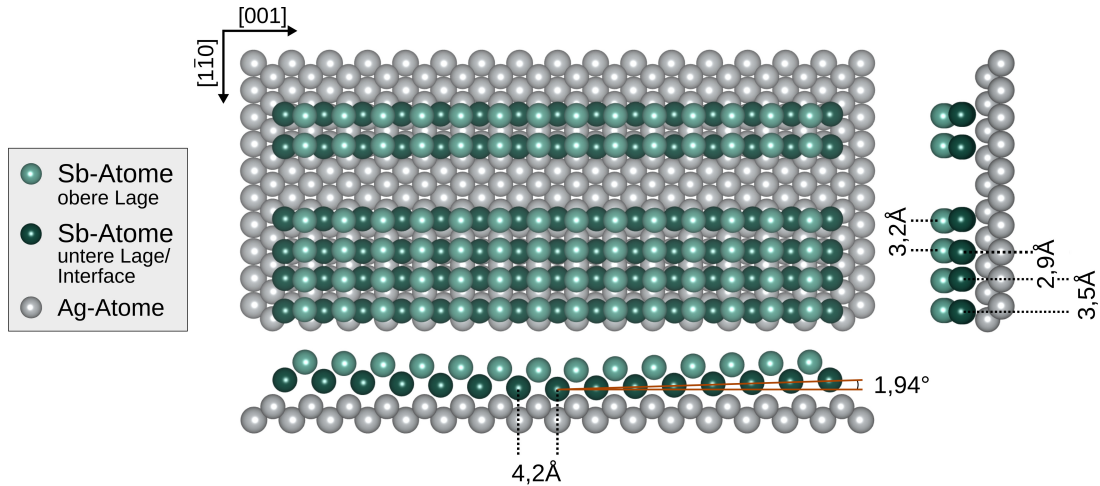


Abbildung 6.22: Vorgeschlagenes Strukturmodell der Ribbons II-Phase. Die Ribbons wachsen in einer γ -Sb-Struktur auf der Ag(110)-Oberfläche. Die erhöhte Position der Sb-Atome, welche mit der Länge des Ribbons entlang der [001]-Richtung zunimmt, ist besonders deutlich in der Seitenansicht sichtbar. Sie wird aufgrund des Gitterversatzes zwischen Ag und Sb hervorgerufen.

innerhalb der Messungenauigkeit des experimentell bestimmten Wertes liegt. Für die Erklärung einer facettierten Oberfläche basierend auf einem Gitterversatz infolge leicht unterschiedlicher Gitterkonstanten ist eine entsprechende Differenz der Gitterkonstanten erforderlich. Dabei ist jedoch unerheblich, ob die Gitterkonstante des Adsorbats größer ist als die des Substrats, wie im vorliegenden Fall, oder umgekehrt die Gitterkonstante des Adsorbats kleiner ist als die des Substrats. Letzteres wäre für unbeeinflusstes, freistehendes γ -Sb aus theoretischen Berechnungen in Kombination mit Ag(110) zu erwarten.

Für die absoluten Atompositionen im Strukturmodell wurde angenommen, dass die energetisch günstigen Hollow-Positionen bevorzugt werden. Somit ergibt sich aus dem Strukturmodell für den Inter-Ribbon-Abstand in der obersten Atomlage eine Distanz von $8,06 \text{ \AA}$, was sehr gut mit dem experimentell bestimmten Wert von $(8,1 \pm 0,6) \text{ \AA}$ übereinstimmt. Außerdem wurde unter Berücksichtigung des Bedeckungsverhältnisses von 42% schmalen und 58% breiten Ribbons die erwartete Bedeckung des γ -Sb-Strukturmodells berechnet, was zu einer Schichtdicke von $1,23 \text{ ML}$ führt und mit der mittels XPS bestimmten Schichtdicke von $(1,24 \pm 0,05) \text{ ML}$ übereinstimmt.

Basierend auf dem in Abbildung 6.22 gezeigten Strukturmodell wäre es ebenfalls möglich, dass der Inter-Ribbon-Abstand genau um eine Ag-Gitterkonstante kleiner ist, da die Ribbons in diesem Fall dieselbe atomare Position relativ zum Substrat einnehmen würden. Darauf kann im Experiment aber kein Hinweis gefunden werden, da nur ein einheitlicher Abstand von $(8,1 \pm 0,6) \text{ \AA}$ beobachtet wird.

Welche Gründe für das Auftreten genau dieser Inter-Ribbon-Distanz vorliegen, kann anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht näher bestimmt werden. Beispielsweise könnten sich in der Lücke Überreste des $c(2 \times 2)$ -Alloys befinden, welche in dem vorliegenden Modell nicht weiter berücksichtigt wurden. Dies würde jedoch die gemessene Schichtdicke überschreiten, weshalb es als unwahrscheinlich erachtet wird. Gleiches gilt für den Verbleib von $c(2 \times 2)$ -Überresten innerhalb oder unter den Ribbons. Denkbar wäre, dass $c(2 \times 2)$ -Überreste in Form einer Rekonstruktion an den Kopf- und Fußenden der Ribbons verbleiben [54]. Jedoch können dazu im STM keine Anzeichen gefunden werden. Eine weitere Möglichkeit wäre der Verbleib in den Übergangslinien an den Kopf- und Fußenden zwischen den Ribbons, die im STM beobachtet werden.

Bei erneuter Betrachtung der Seitenansicht des γ -Sb-Modells entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung erscheint schlüssig, dass nur Ribbons mit zwei oder vier Atomen in der obersten Lage auftreten. So können die oberen Atome von einer etwas breiteren Basis an *Interface*-Atomen gestützt werden, was zur Stabilität der Ribbons beiträgt. Der NN-Abstand der *Interface*-Atome unterscheidet sich in Abhängigkeit davon, ob eine Bindung zwischen den Sb-Atomen vorliegt ($2,9 \text{ \AA}$) oder nicht ($3,5 \text{ \AA}$). Die obere Lage weist hingegen einen äquidistanten NN-Abstand von $3,2 \text{ \AA}$ auf. Dadurch ergibt sich, dass die größere nicht-bindende Sb-Distanz der *Interface*-Atome stützend für die darüber liegenden Sb-Atome fungiert. Dies funktioniert aber nur bei einer geraden Anzahl Atomen in der oberen Lage, da ansonsten die größere Sb-Distanz der oberen Lage auf eine kleinere Basis mit einem NN-Abstand von $2,9 \text{ \AA}$ trifft. Folgend diesem Ansatz wären auch Ribbons mit sechs oder acht Atomen in der oberen Lage denkbar. Breitere Ribbons als vier Atome in der obersten Lage konnten in dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet werden. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass mit steigender Breite der Ribbons der Versatz der Sb-Positionen zum Ag-Substrat entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung zunimmt, sodass breitere Ribbons energetisch ungünstig sind. Deshalb wird das Wachstum eines neuen Ribbons in einer energetisch günstigeren Position gegenüber breiteren Ribbons bevorzugt.

Neben strukturellen Argumenten könnten zudem elektronische Zustände Strukturen einer bestimmten Breite stabilisieren. Beispielsweise wird für einige Systeme eine Oszillation der Bandlücke in Abhängigkeit von der Breite der Ribbons vorhergesagt [54, 171], was die enge Verknüpfung von strukturellen und elektronischen Eigenschaften bestätigt.

Anhand der strikten Beobachtung, dass nur Ribbons auftreten, die zwei oder vier Atome in der oberen Lage breit sind, was jeweils zu einer kommensurablen $\times 4a_{\text{Ag}}$ und $\times 6a_{\text{Ag}}$ Periodizität führt, wird davon ausgegangen, dass die Breite der bestimmende Parameter für das Wachstum der Ribbons ist. Zudem lässt sich eine Korrelation zwischen der Schichtdicke und dem Anteil an breiten Ribbons auf der Oberfläche beobachten. Ein Zusammenhang zwischen der Breite und der Länge der Ribbons

konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die Länge scheint durch den Gitterversatz von Sb zum Ag-Substrat und die dadurch entstehende Spannung limitiert zu sein.

Vergleich der Sb-Allotrope mit dem Sb/Ag(110)-System

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits ein mögliches Sb/Ag(110)-Strukturmodell vorgestellt, bei dem die Sb-Ribbons in einer angepassten γ -Sb-Struktur vorliegen. Im Folgenden wird die Wahl der γ -Sb-Struktur näher begründet, indem die α -, β -, γ - und δ -Sb-Strukturen mit den erforderlichen strukturellen Eigenschaften und den experimentellen Beobachtungen des Sb/Ag(110)-Systems verglichen werden. Dazu zählen maßgeblich die beobachtete rechteckige Struktur des Antimons im STM sowie das mittels XPS bestimmte zweilagige Wachstum der Sb-Ribbons. Zudem ist die reihenartige Oberflächenstruktur des Ag(110)-Substrats zu berücksichtigen, wodurch sich „Täler“ und „Berge“ auf der Oberfläche ausbilden.

Im Folgenden werden die strukturellen Charakteristika der einzelnen Phasen diskutiert. Einige der Allotrope sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

- α -Sb:

Das in der Literatur [172, 173] beobachtete Erscheinungsbild von α -Sb in STM-Aufnahmen passt nicht zu der in dieser Arbeit beobachteten Struktur, insbesondere nicht zu den STM-Aufnahmen wie etwa aus Abbildung 6.14a) oder 6.17a). Shi et al. [172] beobachten beispielsweise für 1 ML und 2 ML α -Sb eine rechteckige Zelle mit einem zentrierten Atom, was in den hier gezeigten STM-Daten nicht zu erkennen ist. Für eine Schichtdicke von 3 ML ist das zentrierte Atom nicht mehr erkennbar, sodass die STM-Daten aus der Literatur dann rein visuell zu den hier gezeigten Daten passen würden. Jedoch zeigt die Schichtdickenbestimmung für das hier untersuchte System eine deutlich geringere Schichtdicke von 1,24 ML.

Die Struktur von α -Sb besteht aus zwei Atomlagen, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Sowohl in der oberen als auch in der unteren Lage bilden sich Bindungen parallel zur Oberfläche aus. In der Draufsicht betrachtet stehen diese aufgrund der rechteckigen Struktur senkrecht zueinander. Im Folgenden wird α -Sb so auf der Ag(110)-Oberfläche positioniert, dass die tiefer liegende Atomlage und damit auch die zugehörigen Bindungen entlang der *in-channel*-Richtung des Substrats liegen. Folglich würden dann tiefer liegende Bindungen entlang der *cross-channel*-Richtung des Substrats verlaufen, also „durch die Berge des Substrats hindurch“. Eine solche Anordnung erscheint jedoch physikalisch unrealistisch, sodass diese Struktur für ein mögliches Strukturmodell ausgeschlossen wird.

- β -Sb:

Aufgrund seiner Honigwabenstruktur kann β -Sb als mögliche zugrundeliegende Struktur ausgeschlossen werden. Die gemessenen STM-Aufnahmen zeigen keinen Anhaltspunkt für eine trigonale oder hexagonale Struktur. Für ein Strukturmodell von β -Sb siehe Abbildung 2.2.

- γ -Sb:

γ -Sb kann als stark deformiertes β -Sb verstanden werden. Je nach Grad der Streckung kann die Struktur eher als hexagonal/trigonal oder rechteckig beschrieben werden. In optimierten theoretischen Modellen liegt eine rechteckige Einheitszelle vor, wie in Abbildung 6.21 dargestellt. Das Erscheinungsbild der nahezu rechteckigen Atomanordnung [13, 49] stimmt mit den gemessenen STM-Beobachtungen der **Ribbons II**-Phase überein. Zudem weist γ -Sb eine Welligkeit (engl. buckling) auf und besteht somit aus zwei Atomlagen, was in Übereinstimmung mit den XPS-Ergebnissen ist.

In der Armchair-Richtung bilden sich innerhalb der beiden Atomlagen Bindungen parallel zur Oberfläche aus. Entlang der Zigzag-Richtung verlaufen die Bindungen diagonal zwischen den Atomlagen. Wird diese Struktur so auf das Ag(110)-Substrat positioniert, dass die Armchair-Richtung entlang der *in-channel*-Richtung des Substrats verläuft, können sich die tiefer liegenden Atome der Zigzag-Richtung entlang der *cross-channel*-Richtung genau in den „Tälern“ des Substrats positionieren, ohne dass Sb-Bindungen beeinträchtigt werden. Zudem passt die theoretisch bestimmte Distanz der tiefer liegenden Sb-Atome mit 4,10 Å [48] nahezu exakt zur Ag-Gitterkonstante entlang der *cross-channel*-Richtung.

- δ -Sb:

Auch wenn die rechteckige Struktur von δ -Sb visuell zu der mit STM beobachteten Struktur passen könnte, bildet δ -Sb ähnliche Bindungen aus wie α -Sb. Daher treten auch hier parallel zur Oberfläche verlaufende Bindungen der unteren Atomlage entlang beider Achsen auf, die nicht mit der Periodizität des Ag(110)-Substrats kompatibel sind.

Der Vergleich der möglichen strukturellen Konfigurationen von Antimonen mit den aus den experimentellen Ergebnissen abgeleiteten strukturellen Eigenschaften des Sb/Ag(110)-Systems zeigt, dass γ -Sb am besten mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

Kapitel Zusammenfassung

7

Diese Arbeit befasst sich mit der detaillierten strukturellen und chemischen Analyse von Monolagen Antimon auf einer Ag(110)-Oberfläche. Es wurden drei verschiedene Phasen mit Schichtdicken im Submonolagen- bis Monolagenbereich präpariert und anschließend untersucht. Zu den analysierten Phasen zählen die $c(2 \times 2)$ -Substitutionslegierung, die **Ribbons I**- und die **Ribbons II**-Phase, wobei letztere im Fokus der Untersuchungen stand. Für alle Phasen wurden zur strukturellen Analyse LEED-Bilder und STM-Aufnahmen aufgenommen, während die chemische Untersuchung mit hochaufgelösten XPS-Messungen erfolgte. An der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion wurde zusätzlich eine LEED-IV-Analyse durchgeführt.

Zu Beginn wurde der Ag(110)-Kristall mit Sputter- und Heizzyklen präpariert, bevor Antimon aufgebracht wurde. Zur Überprüfung, ob die Oberfläche langreichweitig rekonstruiert ist, dienten LEED-Bilder. XPS-Übersichtsspektren sowie hochaufgelöste Spektren bestätigten, dass die Oberfläche frei von Kontaminationen ist, sodass sie sich als Substrat für atomare Sb-Schichten eignet.

Zum Aufbringen der atomar dünnen Schichten Antimon wurde sowohl ein Elektronenstrahlverdampfer als auch eine Knudsenzelle verwendet. Um die tatsächlich aufgebrauchte Menge Antimon kontrollieren zu können, wurden zunächst Sb-Aufdampfzeiten in Abhängigkeit des Ionenstroms beziehungsweise der Temperatur bestimmt.

Werden Bruchteile einer Monolage Antimon ($<0,5$ ML) auf die Ag(110)-Oberfläche aufgebracht, bildet sich eine $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion. Diese erscheint im LEED zunächst leicht verwaschen, zeigt jedoch bei einer Schichtdicke von 0,5 ML scharfe Reflexe. Diese Phase lässt sich zudem sehr gut und reproduzierbar durch Heizen einer Phase höherer Bedeckung erzeugen. Die $c(2 \times 2)$ -Phase wurde intensiv anhand einer LEED-IV-Analyse untersucht, sodass sie als Substitutionslegierung identifiziert werden konnte. Die strukturelle Anordnung konnte außerdem mit STM-Messungen bestätigt werden, während im XPS eine starke Bindung von Sb zum Ag-Substrat identifiziert werden konnte.

Wird über 0,5 ML hinaus aufgedampft, muss der Kristall während des Aufdampfens leicht geheizt werden, da sich ansonsten keine langreichweitig periodische Struktur ausbildet. Bei einer Schichtdicke von $(1,01 \pm 0,03)$ ML bildet sich die **Ribbons I**-Phase und bei $(1,24 \pm 0,05)$ ML die **Ribbons II**-Phase. Im LEED unterscheiden sich

diese beiden Phasen durch zusätzliche Reflexe der **Ribbons II**-Phase entlang der $[001]$ -Richtung. In der $[\bar{1}10]$ -Richtung weisen beide Phasen die gleiche Periodizität auf. Zudem kann im Beugungsmuster die Aufspaltung von Reflexen beobachtet werden. In einer detaillierten LEED-Analyse konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Aufspaltung der Beugungsreflexe von der stochastischen Verteilung zweier verschiedener Arten an Nanoribbons auf der Oberfläche, den schmalen und breiten Ribbons, herrührt. Anhand der Distanz der Reflexe kann der Anteil von schmalen beziehungsweise breiten Ribbons auf der Oberfläche bestimmt werden. Die zusätzlichen Reflexe der **Ribbons II**-Phase entlang der $[001]$ -Richtung konnten Facetten mit einem Neigungswinkel von $\pm 1,94^\circ$ zugeordnet werden.

Anhand von winkelaufgelösten XPS-Spektren konnte für die beiden **Ribbons I**- und **Ribbon II**-Phasen eine Abnahme der *Alloy*-Komponente identifiziert werden. Gleichzeitig treten zwei neue Komponenten auf, eine *Interface*- und eine *Ribbons*-Komponente. Beide weisen keine starke Wechselwirkung zum Substrat auf, weshalb von einer schwach oder über Van-der-Waals-Wechselwirkungen gebundenen Struktur ausgegangen werden kann. Zudem kann anhand der winkelaufgelösten Spektren die *Ribbons*-Komponente direkt an der Oberfläche lokalisiert werden, während die *Interface*-Komponente tiefer, an der Grenzschicht zum Ag-Substrat sitzt.

Um detaillierte Einblicke in die Realraumstruktur, insbesondere der **Ribbons II**-Phase zu erhalten, wurden atomar aufgelöste STM-Messungen durchgeführt. Diese lassen klar Ribbons erkennen, die eine ausgezeichnete Wachstumsrichtung entlang der $[001]$ -Richtung aufweisen und jeweils durch eine Lücke voneinander getrennt sind. Dabei wird zwischen zwei Arten von Ribbons unterschieden, schmalen und breiten, die jeweils aus zwei bzw. vier Atomen in der obersten Atomlage bestehen. Da die Ribbons stochastisch verteilt und nicht periodisch angeordnet sind, kann keine Einheitszelle identifiziert werden. Die Oberfläche wird stattdessen als aus Bausteinen aufgebaut beschrieben, die jeweils den schmalen und breiten Ribbons entsprechen. Außerdem wird beobachtet, dass die Ribbons nicht planar auf der Oberfläche wachsen, sondern einen Neigungswinkel aufweisen, wie zuvor mittels LEED analysiert. Die Neigung der Ribbons und die daraus folgende Facettenstruktur kann auf einen Gitterversatz von Ag zu Sb zurückgeführt werden, der aus einer Differenz der Gitterkonstanten resultiert.

Schließlich wurden alle Ergebnisse aus LEED, XPS und STM zusammengetragen, um ein Strukturmodell der Sb-Ribbons auf der Ag(110)-Oberfläche aufzustellen. Ein Abgleich der experimentell gefundenen strukturellen Ergebnisse mit verschiedenen Sb-Allotropen zeigt, dass γ -Sb die beobachteten Eigenschaften am besten widerspiegelt. Für ein Strukturmodell, welches das Sb/Ag-System beschreibt, wurden die theoretisch berechneten Parameter auf das hier untersuchte System angepasst. Das so bestimmte Strukturmodell weist eine Schichtdicke von 1,23 ML auf, was perfekt mit dem aus XPS-Übersichtsspektren bestimmten Wert von $(1,24 \pm 0,05)$ ML übereinstimmt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ag(110)-Oberfläche ideal als Trägersubstrat für die Präparation von Sb-Nanoribbons mit ausgezeichneter Wachstumsrichtung geeignet ist. Basierend auf den experimentellen Untersuchungen der Ribbons konnte das bisherige Strukturmodell von Wang et al. [37] widerlegt werden. Es bestand aus einlagigen Sb-Ribbons, die auf dem Alloy wachsen und basierte allein auf STM-Messungen. XPS- sowie LEED-Untersuchungen des Sb/Ag(110)-Systems sind für die Ribbon-Phasen in der Literatur bisher nicht vorhanden. Anhand der hier gezeigten XPS-Messungen kann ein Dealloying-Prozess identifiziert werden, sodass die Ribbons direkt auf der Ag-Oberfläche, ohne darunterliegendes Alloy wachsen. Zudem konnte mit winkelaufgelösten XPS-Messungen die zweilagige Struktur der Ribbons bestimmt werden. Aus der LEED-Analyse in Kombination mit STM-Ergebnissen wurden die stochastische Verteilung der Ribbons, das schichtdickenabhängige Verhältnis von schmalen zu breiten Ribbons sowie die facettierte Oberfläche identifiziert.

Die Ausbildung von Sb-Nanoribbons führt zu einem hohen Oberflächenanteil und insbesondere zu einem großen Anteil an Randbereichen im Verhältnis zur eingenommenen Fläche. An den Randbereichen könnten sich potentiell Randkanalzustände mit besonderen Transporteigenschaften ausbilden [34]. Zudem folgt aus dem substratinduzierten, gradlinigen Wachstum entlang der [001]-Richtung eine gerichtete Transportrichtung von Ladungsträgern, was für nanoelektronische Anwendungen von Vorteil sein kann. Darüber hinaus bieten solche Nanostrukturen langfristig auch potenziell interessante Eigenschaften für oberflächenaktive Anwendungen, beispielsweise in der Katalyse oder als Anodenmaterial in Akkumulatoren [22, 23, 174].

Zuvor gilt es jedoch, einige experimentelle Herausforderungen anzugehen. Dazu zählen insbesondere Verfahren zur großflächigen und automatisierten Präparation der Ribbons sowie eine detaillierte Untersuchung ihrer Stabilität an Luft. Auch der Einfluss der beobachteten hellen Bereiche der Ribbons, die das gradlinige Wachstum der Strukturen begrenzen, auf die elektronischen Eigenschaften muss näher untersucht werden, bevor praktische Anwendungen realisierbar sind.

Literaturverzeichnis

- [1] 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).
- [2] M. Sang, J. Shin, K. Kim und K. J. Yu, *Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications*, Nanomaterials **9**, 374 (2019).
- [3] 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).
- [4] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio und G. Le Lay, *Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene*, New Journal of Physics **16**, 095002 (2014).
- [5] F.-F. Zhu, W.-J. Chen, Y. Xu, C.-L. Gao, D.-D. Guan, C.-H. Liu, D. Qian, S.-C. Zhang und J.-F. Jia, *Epitaxial growth of two-dimensional stanene*, Nature Materials **14**, 1020 (2015).
- [6] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang und L. Yang, *Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus*, Physical Review B **89**, 235319 (2014).
- [7] L. Li, J. Kim, C. Jin, G. J. Ye, D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, Z. Shi, L. Chen, Z. Zhang, F. Yang, K. Watanabe, T. Taniguchi, W. Ren, S. G. Louie, X. H. Chen, Y. Zhang und F. Wang, *Direct observation of the layer-dependent electronic structure in phosphorene*, Nature Nanotechnology **12**, 21 (2017).
- [8] F. Benini, N. Bassoli, P. Restuccia, M. Ferrario und M. C. Righi, *Interaction of Water and Oxygen Molecules with Phosphorene: An Ab Initio Study*, Molecules **28**, 3570 (2023).
- [9] J. Ji, X. Song, J. Liu, Z. Yan, C. Huo, S. Zhang, M. Su, L. Liao, W. Wang, Z. Ni, Y. Hao und H. Zeng, *Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy*, Nature Communications **7**, 13352 (2016).

- [10] X. Wu, Y. Shao, H. Liu, Z. Feng, Y.-L. Wang, J.-T. Sun, C. Liu, J.-O. Wang, Z.-L. Liu, S.-Y. Zhu, Y.-Q. Wang, S.-X. Du, Y.-G. Shi, K. Ibrahim und H.-J. Gao, *Epitaxial Growth and Air-Stability of Monolayer Antimonene on PdTe₂*, *Advanced Materials* **29**, 1605407 (2017).
- [11] M. Zhao, X. Zhang und L. Li, *Strain-driven band inversion and topological aspects in Antimonene*, *Scientific Reports* **5**, 16108 (2015).
- [12] S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen und H. Zeng, *Atomically Thin Arsenene and Antimonene: Semimetal–Semiconductor and Indirect–Direct Band-Gap Transitions*, *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 3112 (2015).
- [13] G. Wang, R. Pandey und S. P. Karna, *Atomically Thin Group V Elemental Films: Theoretical Investigations of Antimonene Allotropes*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 11490 (2015).
- [14] J. A. Carrasco, P. Congost-Escoin, M. Assebban und G. Abellán, *Antimonene: a tuneable post-graphene material for advanced applications in optoelectronics, catalysis, energy and biomedicine*, *Chemical Society Reviews* **52**, 1288 (2023).
- [15] X. Wang, X. Yu, J. Song, W. Huang, Y. Xiang, X. Dai und H. Zhang, *Two-dimensional semiconducting antimonene in nanophotonic applications – A review*, *Chemical Engineering Journal* **406**, 126876 (2021).
- [16] Y. Yin, C. Shao, C. Zhang, Z. Zhang, X. Zhang, J. Robertson und Y. Guo, *Anisotropic Transport Property of Antimonene MOSFETs*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**, 22378 (2020).
- [17] H. N. Niknezhad und S. Babaei Touski, *Tunneling FET Based on Monolayer Antimonene: The Role of Vacancy*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **69**, 5934 (2022).
- [18] Y. Wang, P. Huang, M. Ye, R. Quhe, Y. Pan, H. Zhang, H. Zhong, J. Shi und J. Lu, *Many-body Effect, Carrier Mobility, and Device Performance of Hexagonal Arsenene and Antimonene*, *Chemistry of Materials* **29**, 2191 (2017).
- [19] X. Sun, Z. Song, S. Liu, Y. Wang, Y. Li, W. Wang und J. Lu, *Sub-5 nm Monolayer Arsenene and Antimonene Transistors*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 22363 (2018).
- [20] F. Chu, M. Chen, Y. Wang, Y. Xie, B. Liu, Y. Yang, X. An und Y. Zhang, *A highly polarization sensitive antimonene photodetector with a broadband photoresponse and strong anisotropy*, *Journal of Materials Chemistry C* **6**, 2509 (2018).

- [21] Q. Xiao, C.-X. Hu, H.-R. Wu, Y.-Y. Ren, X.-Y. Li, Q.-Q. Yang, G.-H. Dun, Z.-P. Huang, Y. Peng, F. Yan, Q. Wang und H.-L. Zhang, *Antimonene-based flexible photodetector*, Nanoscale Horizons **5**, 124 (2020).
- [22] Y. Yang, S. Leng und W. Shi, *Electrochemical exfoliation of porous antimonene as anode materials for sodium-ion batteries*, Electrochemistry Communications **126**, 107025 (2021).
- [23] S. Upadhyay und P. Srivastava, *Modelling of antimonene as an anode material in sodium-ion battery: A first-principles study*, Materials Chemistry and Physics **241**, 122381 (2020).
- [24] Y.-B. Liang, K. Liu, Z. Liu, J. Wang, C.-S. Liu und Y. Liu, *A First-Principles study of monolayer and heterostructure antimonene as potential anode materials for Magnesium-ion batteries*, Applied Surface Science **577**, 151880 (2022).
- [25] Y. A. Kumar, R. M. N. Kalla, A. G. Al-Sehemi, E. Ravindran und R. Mangiri, *Emerging group-VA 2D materials: Antimonene and bismuthene for nanoelectronics and energy storage*, Journal of Alloys and Compounds **1044**, 184331 (2025).
- [26] E. D. Cantero, E. A. Martínez, L. N. Serkovic-Loli, J. D. Fuhr, O. Grizzi und E. A. Sánchez, *Synthesis and Characterization of a Pure 2D Antimony Film on Au(111)*, Journal of Physical Chemistry C **125**, 9273 (2021).
- [27] J. Hu, X. Wang, A. C. Åsland und J. W. Wells, *Unconventional broadening of Rashba spin splitting in a Au₂Sb surface alloy with periodic structural defects*, npj Quantum Materials **10**, 1 (2025).
- [28] S. Sun, T. Yang, Y. Z. Luo, J. Gou, Y. Huang, C. Gu, Z. Ma, X. Lian, S. Duan, A. T. Wee, M. Lai, J. L. Zhang, Y. P. Feng und W. Chen, *Realization of a Buckled Antimonene Monolayer on Ag(111) via Surface Engineering*, Journal of Physical Chemistry Letters **11**, 8976 (2020).
- [29] Y. Shao, Z. L. Liu, C. Cheng, X. Wu, H. Liu, C. Liu, J. O. Wang, S. Y. Zhu, Y. Q. Wang, D. X. Shi, K. Ibrahim, J. T. Sun, Y. L. Wang und H. J. Gao, *Epitaxial Growth of Flat Antimonene Monolayer: A New Honeycomb Analogue of Graphene*, Nano Letters **18**, 2133 (2018).
- [30] Y. H. Mao, L. F. Zhang, H. L. Wang, H. Shan, X. F. Zhai, Z. P. Hu, A. D. Zhao und B. Wang, *Epitaxial growth of highly strained antimonene on Ag(111)*, Frontiers of Physics **13**, 1 (2018).
- [31] Y. Ding und J. Ni, *Electronic structures of silicon nanoribbons*, Applied Physics Letters **95**, 083115 (2009).

- [32] O. Ü. Aktürk, V. O. Özçelik und S. Ciraci, *Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes*, Physical Review B **91**, 235446 (2015).
- [33] Y. Wang und Y. Ding, *Electronic Structure and Carrier Mobilities of Arsenene and Antimonene Nanoribbons: A First-Principle Study*, Nanoscale Research Letters **10**, 254 (2015).
- [34] E. van Veen, J. Yu, M. I. Katsnelson, R. Roldán und S. Yuan, *Electronic structure of monolayer antimonene nanoribbons under out-of-plane and transverse bias*, Physical Review Materials **2**, 114011 (2018).
- [35] J. Nie, H. Xiao, X. Zu und F. Gao, *First-principles study of Sb adsorption on Ag(110)(2×2)*, Chemical Physics **326**, 583 (2006).
- [36] V. B. Nascimento, R. Paniago, A. De Siervo, C. M. De Castilho, R. Landers, E. A. Scares und V. E. De Carvalho, *Structural study of the Ag(110)c(2 × 2)-Sb phase by low energy electron diffraction*, Surface Science **572**, 337 (2004).
- [37] Y. Wang, Y.-H. Song, L. Wang, L. She und W. Zhang, *Evolution from Alloying to Nanostrips of Sb on Ag(110) Probed by Scanning Tunneling Microscopy*, The Journal of Physical Chemistry C **126**, 15030 (2022).
- [38] M. Pumera und Z. Sofer, *2D Monoelemental Arsenene, Antimonene, and Bismuthene: Beyond Black Phosphorus*, Advanced Materials **29**, 1605299 (2017).
- [39] Y. Ding und Z. L. Wang, *Structure Analysis of Nanowires and Nanobelts by Transmission Electron Microscopy*, The Journal of Physical Chemistry B **108**, 12280 (2004).
- [40] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos und A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature **438**, 197 (2005).
- [41] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang und E. Rossi, *Electronic transport in two-dimensional graphene*, Reviews of Modern Physics **83**, 407 (2011).
- [42] A. K. Geim, *Graphene: Status and Prospects*, Science **324**, 1530 (2009).
- [43] M. Houssa, A. Dimoulas und A. Molle, *2D Materials for Nanoelectronics* (CRC Press, Boca Raton, 2016).
- [44] J. Yuhara, B. He, N. Matsunami, M. Nakatake und G. Le Lay, *Graphene’s Latest Cousin: Plumbene Epitaxial Growth on a “Nano WaterCube”*, Advanced Materials **31**, 1901017 (2019).

- [45] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. V. Alvarez, H. W. Zandbergen, J. J. Palacios und H. S. J. van der Zant, *Isolation and characterization of few-layer black phosphorus*, 2D Materials **1**, 025001 (2014).
- [46] J. Shah, W. Wang, H. M. Sohail und R. I. G. Uhrberg, *Experimental evidence of monolayer arsenene: an exotic 2D semiconducting material*, 2D Materials **7**, 025013 (2020).
- [47] F. Reis, G. Li, L. Dudy, M. Bauernfeind, S. Glass, W. Hanke, R. Thomale, J. Schäfer und R. Claessen, *Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin Hall material*, Science **357**, 287 (2017).
- [48] S. Zhang, M. Xie, F. Li, Z. Yan, Y. Li, E. Kan, W. Liu, Z. Chen und H. Zeng, *Semiconducting Group 15 Monolayers: A Broad Range of Band Gaps and High Carrier Mobilities*, Angewandte Chemie **128**, 1698 (2016).
- [49] B. Zhang, H. Zhang, J. Lin und X. Cheng, *First-principle study of seven allotropes of arsenene and antimonene: thermodynamic, electronic and optical properties*, Physical Chemistry Chemical Physics **20**, 30257 (2018).
- [50] P. Neugebauer, M. Orlita, C. Faugeras, A.-L. Barra und M. Potemski, *How Perfect Can Graphene Be?*, Physical Review Letters **103**, 136403 (2009).
- [51] Y. Wu, K. Xu, C. Ma, Y. Chen, Z. Lu, H. Zhang, Z. Fang und R. Zhang, *Ultrahigh carrier mobilities and high thermoelectric performance at room temperature optimized by strain-engineering to two-dimensional aw-antimonene*, Nano Energy **63**, 103870 (2019).
- [52] N. Arora, J. Hauser und D. Roulston, *Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature*, IEEE Transactions on Electron Devices **29**, 292 (1982).
- [53] A. Yazdanpanah Goharrizi, A. M. Barzoki, S. Selberherr und L. Filipovic, *A Theoretical Study of Armchair Antimonene Nanoribbons in the Presence of Uniaxial Strain Based on First-Principles Calculations*, ACS Applied Electronic Materials **5**, 4514 (2023).
- [54] J.-N. Shen, Y. Fang, Z.-X. Lin, T.-Z. Xie, Y.-F. Zhang und L.-M. Wu, *A chemical-bond-driven edge reconstruction of Sb nanoribbons and their thermoelectric properties from first-principles calculations*, RSC Advances **9**, 1047 (2019).

- [55] D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. S. C. Smart, G. Ertl, H. Lüth und D. L. Mills, *Surface Analysis Methods in Materials Science* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [56] 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).
- [57] T. Fauster, L. Hammer, K. Heinz und M. A. Schneider, *Oberflächenphysik: Grundlagen und Methoden* (De Gruyter, Berlin, Boston, 2019).
- [58] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths II. Data for 27 Elements over the 50–2000 eV Range*, Surface and Interface Analysis **17**, 911 (1991).
- [59] C. J. Powell und A. Jablonski, *Surface sensitivity of X-ray photoelectron spectroscopy*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **601**, 54 (2009).
- [60] L. De Broglie, *Recherches sur la théorie des Quanta*, Annales de Physique **10**, 22 (1924).
- [61] C. Davisson und L. H. Germer, *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, Physical Review **30**, 705 (1927).
- [62] G. P. Thomson und A. Reid, *Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film*, Nature **119**, 890 (1927).
- [63] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1991).
- [64] G. Ertl und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985).
- [65] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits und A. A. Saranin, *Surface Science* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [66] M. Rocca, T. S. Rahman und L. Vattuone, *Springer Handbook of Surface Science* (Springer Nature Switzerland, Cham, 2020).
- [67] W. Moritz und M. A. Van Hove, Herausgeber, *Surface Structure Determination by LEED and X-rays* (Cambridge University Press, Cambridge, 2022).
- [68] J. Bahlmann, *IV-LEED Untersuchungen an Ag(001): Experimentelle Einflüsse und Datenanalyse*, Masterarbeit, Universität Osnabrück, Osnabrück (2017).

- [69] J. B. Pendry, *Reliability factors for LEED calculations*, Journal of Physics C: Solid State Physics **13**, 937 (1980).
- [70] SPECS GmbH, *Optics and Power Supplies ErLEED User Manual 1.3* (SPECS GmbH, Handbuch, 2003).
- [71] H. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung*, Annalen der Physik **267**, 983 (1887).
- [72] W. Hallwachs, *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, Annalen der Physik **269**, 301 (1888).
- [73] P. Lenard, *Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht*, Annalen der Physik **307**, 359 (1900).
- [74] P. Lenard, *Ueber die lichtelektrische Wirkung*, Annalen der Physik **313**, 149 (1902).
- [75] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik **322**, 132 (1905).
- [76] C. Nordling, E. Sokolowski und K. Siegbahn, *Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies*, Physical Review **105**, 1676 (1957).
- [77] E. Sokolowski, C. Nordling und K. Siegbahn, *Magnetic analysis of X-ray produced photo and auger electrons*, Arkiv Fysik **12** (1957).
- [78] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science* (Springer, Berlin Heidelberg, 2013).
- [79] G. Greczynski und L. Hultman, *X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing*, Progress in Materials Science **107**, 100591 (2020).
- [80] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer, Berlin Heidelberg, 2003).
- [81] L. Meitner, *Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ -Strahlung*, Zeitschrift für Physik **11**, 35 (1922).
- [82] P. Auger, *Sur l'effet photoélectrique composé*, Journal de Physique et le Radium **6**, 205 (1925).
- [83] S. Tanuma, H. Yoshikawa, H. Shinotsuka und R. Ueda, *Calculations of mean escape depths of photoelectrons in elemental solids excited by linearly polarized X-rays for high-energy photoelectron spectroscopy*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **190**, 127 (2013).
- [84] Prevac, *User Manual Energy Analyser EA15* (Prevac, Handbuch, 2018).

- [85] D. Briggs und M. P. Seah, *Practical surface analysis, Volume 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (WILEY, Chichester, 1996).
- [86] G. Schönhense, S. Babenkov, D. Vasilyev, H.-J. Elmers und K. Medjanik, *Single-hemisphere photoelectron momentum microscope with time-of-flight recording*, Review of Scientific Instruments **91**, 123110 (2020).
- [87] J. L. Wiza, *Microchannel plate detectors*, Nuclear Instruments and Methods **162**, 587 (1979).
- [88] J. A. Hochhaus und H. Nakajima, *LG4X-V2: A GUI for XPS data analysis with LMFIT/lmfitxps*, Software, Zenodo (2024).
- [89] M. Newville, R. Otten, A. Nelson, T. Stensitzki, A. Ingargiola, D. Allan, A. Fox, F. Carter und M. Rawlik, *LMFIT: Non-Linear Least-Squares Minimization and Curve-Fitting for Python*, Software, Zenodo (2024).
- [90] J. A. Hochhaus, *lmfitxps: Python package for XPS data analysis*, Software, Zenodo (2024).
- [91] M. Kurth, P. Graat und E. Mittemeijer, *Determination of the intrinsic bulk and surface plasmon intensity of XPS spectra of magnesium*, Applied Surface Science **220**, 60 (2003).
- [92] M. H. Engelhard, D. R. Baer, A. Herrera-Gomez und P. M. A. Sherwood, *Introductory guide to backgrounds in XPS spectra and their impact on determining peak intensities*, Journal of Vacuum Science & Technology A **38**, 063203 (2020).
- [93] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Physical Review B **5**, 4709 (1972).
- [94] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, F. S. Aguirre-Tostado und M. O. Vazquez-Lepe, *The slope-background for the near-peak regimen of photoemission spectra*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **189**, 76 (2013).
- [95] 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).
- [96] S. Tougaard, *Background removal in x-ray photoelectron spectroscopy: Relative importance of intrinsic and extrinsic processes*, Physical Review B **34**, 6779 (1986).

- [97] S. Tougaard, *Practical guide to the use of backgrounds in quantitative XPS*, Journal of Vacuum Science & Technology A **39**, 011201 (2020).
- [98] V. Jain, M. C. Biesinger und M. R. Linford, *The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans*, Applied Surface Science **447**, 548 (2018).
- [99] G. H. Major, N. Fairley, P. M. A. Sherwood, M. R. Linford, J. Terry, V. Fernandez und K. Artyushkova, *Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology A **38**, 061203 (2020).
- [100] J. J. Olivero und R. L. Longbothum, *Empirical fits to the Voigt line width: A brief review*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **17**, 233 (1977).
- [101] 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).
- [102] M. Schmid, H.-P. Steinrück und J. M. Gottfried, *A new asymmetric Pseudo-Voigt function for more efficient fitting of XPS lines*, Surface and Interface Analysis **46**, 505 (2014).
- [103] 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).
- [104] O. Travnikova, K. J. Børve, M. Patanen, J. Söderström, C. Miron, L. J. Sæthre, N. Mårtensson und S. Svensson, *The ESCA molecule—Historical remarks and new results*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **185**, 191 (2012).
- [105] K. S. Kim und N. Winograd, *X-ray photoelectron spectroscopic binding energy shifts due to matrix in alloys and small supported metal particles*, Chemical Physics Letters **30**, 91 (1975).
- [106] P. H. Citrin, G. K. Wertheim und Y. Baer, *Surface-atom x-ray photoemission from clean metals: Cu, Ag, and Au*, Physical Review B **27**, 3160 (1983).
- [107] M. P. Yothers, A. E. Browder und L. A. Bumm, *Real-space post-processing correction of thermal drift and piezoelectric actuator nonlinearities in scanning tunneling microscope images*, Review of Scientific Instruments **88**, 013708 (2017).

- [108] R. H. Fowler und L. Nordheim, *Electron emission in intense electric fields*, Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **119**, 173 (1928).
- [109] G. Gamow, *Zur Quantentheorie des Atomkernes*, Zeitschrift für Physik **51**, 204 (1928).
- [110] J. C. Vickerman und I. S. Gilmore, *Surface Analysis – The Principal Techniques* (WILEY, Chichester, 2009).
- [111] B. Voigtländer, *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2015).
- [112] B. Bhushan, H. Fuchs, P. Avouris, B. Bhushan, K. Von Klitzing, H. Sakaki und R. Wiesendanger, Herausgeber, *Applied Scanning Probe Methods III: Characterization* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2006).
- [113] J. Bardeen, *Tunnelling from a many-particle point of view*, Physical Review Letters **6**, 57 (1961).
- [114] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **31**, 805 (1985).
- [115] R. K. Tiwari, D. M. Otálvaro, C. Joachim und M. Saeys, *Origin of the contrast inversion in the STM image of CO on Cu(111)*, Surface Science **603**, 3286 (2009).
- [116] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, G. Ertl, R. Gomer, D. L. Mills und H. K. V. Lotsch, Herausgeber, *Scanning Tunneling Microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1994).
- [117] S. Ohnishi und M. Tsukada, *Molecular orbital theory for the scanning tunneling microscopy*, Solid State Communications **71**, 391 (1989).
- [118] C. J. Chen, *Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule*, Physical Review B **42**, 8841 (1990).
- [119] D. Nečas und P. Klapetek, *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*, Open Physics **10**, 181 (2012).
- [120] R. Howland und L. Benatar, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy* (Park Scientific Instruments, 1996).
- [121] E. Meyer, R. Bennewitz und H. J. Hug, *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip* (Springer International, Cham, 2021).
- [122] K. Jousten, *Handbuch Vakuumtechnik* (Springer Vieweg, Wiesbaden, 2018).

- [123] Kentax GmbH, *Operating instructions for Evaporator TCE-BSC and variable power supply unit* (Kentax GmbH, Seelze, 2012).
- [124] FOCUS, *Instruction Manual UHV Evaporator EFM 2/3(s)/4(s)* (FOCUS GmbH, Handbuch, 2017).
- [125] G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Zeitschrift für Physik **155**, 206 (1959).
- [126] Prevac, *User Manual 5-axes Flag Style manipulator 1-3025-3109-01044* (Prevac, Handbuch, 2022).
- [127] D. J. H. Cant, B. P. Reed, B. F. Spencer, W. R. Flavell und A. G. Shard, *Magic angle HAXPES*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **264**, 147311 (2023).
- [128] D. W. Lindle und O. Hemmers, *Breakdown of the dipole approximation in soft-X-ray photoemission*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **100**, 297 (1999).
- [129] T. Becker, H. Hövel, M. Tschudy und B. Reihl, *Applications with a new low-temperature UHV STM at 5 K*, Applied Physics A **66**, S27 (1998).
- [130] H. Hövel, T. Becker, D. Funnemann, B. Grimm, C. Quitmann und B. Reihl, *High-resolution photoemission combined with low-temperature STM*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **88–91**, 1015 (1998).
- [131] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen* (Teubner Studienbücher, Wiesbaden, 1996).
- [132] A. L. Robinson, *History of Synchrotron Radiation*, Synchrotron Radiation News **28**, 4 (2015).
- [133] M. Tolan, T. Weis, C. Westphal und K. Wille, *DELTA: Synchrotron light in nordrhein-westfalen*, Synchrotron Radiation News **16**, 9 (2003).
- [134] K. Wille, *Initial Experience with DELTA*, Proc. 5th European Particle Accelerator Conference 950 (1996).
- [135] G. Blokesch, J. Friedl, A. Jankowiak, C. Piel, T. Weis und K. Wille, *The Injector Linac of the DELTA-Facility*, Proc. 5th European Particle Accelerator Conference 834 (1996).
- [136] C. Westphal, U. Berges, S. Dreiner, R. Follath, M. Krause, F. Schäfers, D. Schirmer und M. Schürmann, *The plane-grating monochromator beam-line at the U55 undulator for surface and interface studies at DELTA*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **144–147**, 1117 (2005).

- [137] M. P. Seah, G. C. Smith und M. T. Anthony, *AES: Energy calibration of electron spectrometers. I—an absolute, traceable energy calibration and the provision of atomic reference line energies*, Surface and Interface Analysis **15**, 293 (1990).
- [138] J. Leiro, E. Minni und E. Suoninen, *Study of plasmon structure in XPS spectra of silver and gold*, Journal of Physics F: Metal Physics **13**, 215 (1983).
- [139] S. Hüfner, G. Wertheim und J. Wernick, *XPS core line asymmetries in metals*, Solid State Communications **17**, 417 (1975).
- [140] E. Graper, A. Fischer, C. Bradley und D. von Diemar, *Evaporation Guide for the Elements - Vacuum Level, Crucible Temperature, Crucible Type, Effusion Cell Type, E-beam & Plasma Choices* (2008), <https://www.createc.de/Download/>.
- [141] S. Hilgers, J. A. Hochhaus, L. Hammer, U. Berges, H. Hövel und C. Westphal, *Structural evolution of γ -antimonene nanoribbons on Ag(110)*, Applied Surface Science **738**, 166938 (2026).
- [142] A. G. Shard, *Detection limits in XPS for more than 6000 binary systems using Al and Mg K α X-rays*, Surface and Interface Analysis **46**, 175 (2014).
- [143] C. Fadley, *Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy In Electron Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications* (Academic Press, New York, 1978).
- [144] D. Y. Zemlyanov, M. Jespersen, D. N. Zakharov, J. Hu, R. Paul, A. Kumar, S. Pacley, N. Glavin, D. Saenz, K. C. Smith, T. S. Fisher und A. A. Voevodin, *Versatile technique for assessing thickness of 2D layered materials by XPS*, Nanotechnology **29**, 115705 (2018).
- [145] D. dos Reis, F. Negreiros, V. de Carvalho, E. Soares und C. de Castilho, *Atomic structure of the Au(110)c(2 $\times$ 2)–Sb system: A combined LEED and DFT study*, Surface Science **609**, 100 (2013).
- [146] F. Kraushofer, A. M. Imre, G. Franceschi, T. Kißlinger, E. Rheinfrank, M. Schmid, U. Diebold, L. Hammer und M. Riva, *ViPErLEED package I: Calculation of $I(V)$ curves and structural optimization*, Physical Review Research **7**, 013005 (2025).
- [147] M. Schmid, F. Kraushofer, A. M. Imre, T. Kißlinger, L. Hammer, U. Diebold und M. Riva, *ViPErLEED package II: Spot tracking, extraction, and processing of $I(V)$ curves*, Physical Review Research **7**, 013006 (2025).

- [148] R. A. Pollak, S. Kowalczyk, L. Ley und D. A. Shirley, *Evolution of Core States from Energy Bands in the 4d5s5p Region from Pd to Xe*, Physical Review Letters **29**, 274 (1972).
- [149] J. C. Woicik, T. Kendelewicz, K. E. Miyano, C. E. Bouldin, P. L. Meissner, P. Pianetta und W. E. Spicer, *Local bonding structure of Sb on Si(111) by surface extended x-ray-absorption fine structure and photoemission*, Physical Review B **43**, 4331 (1991).
- [150] V. P. Zakaznova-Herzog, S. L. Harmer, H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft, R. Fleming und A. R. Pratt, *High resolution XPS study of the large-band-gap semiconductor stibnite (Sb₂S₃): Structural contributions and surface reconstruction*, Surface Science **600**, 348 (2006).
- [151] S. Hüfner und G. K. Wertheim, *Core-line asymmetries in the x-ray-photoemission spectra of metals*, Physical Review B **11**, 678 (1975).
- [152] J. E. Houston und R. L. Park, *Low-energy electron diffraction from imperfect structures*, Surface Science **21**, 209 (1970).
- [153] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl und M. Hietschold, *Coronene on Ag(111) Investigated by LEED and STM in UHV*, The Journal of Physical Chemistry B **106**, 4482 (2002).
- [154] M. G. H. Schulte, *Structural analysis of 1,3,7-trimethylxanthine formations on Au(111)*, Dissertation, Technische Universität Dortmund, Dortmund (2021).
- [155] L. Kesper, J. A. Hochhaus, M. Schmitz, M. G. H. Schulte, U. Berges und C. Westphal, *Tracing the structural evolution of quasi-freestanding germanene on Ag(111)*, Scientific Reports **12**, 7559 (2022).
- [156] J. A. Hochhaus, S. Hilgers, M. Schmitz, L. Kesper, U. Berges und C. Westphal, *Structural analysis of Sn on Au(111) at low coverages: Towards the Au₂Sn surface alloy with alternating fcc and hcp domains*, Scientific Reports **15**, 7953 (2025).
- [157] J. A. Hochhaus, S. Hilgers, A. Kononov, L. Kesper, M. Schmitz, U. Berges, H. Hövel und C. Westphal, *First evidence of a square-like Sn lattice on the Au₂Sn surface alloy on Au(111)*, Applied Surface Science **714**, 164470 (2025).
- [158] P. S. Bagus, E. S. Ilton und C. J. Nelin, *The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties*, Surface Science Reports **68**, 273 (2013).
- [159] M. E. Dávila und G. Le Lay, *Few layer epitaxial germanene: a novel two-dimensional Dirac material*, Scientific Reports **6**, 20714 (2016).

- [160] J. A. Hochhaus, S. Hilgers, A. Kononov, P. Weinert, U. Berges, H. Hövel und C. Westphal, *Ultraflat Honeycomb Stanene Nanoribbons on Au(111)*, Advanced Materials Interfaces **12**, e00861 (2025).
- [161] J. Mühlbach, P. Pfau, E. Recknagel und K. Sattler, *Cluster emission from the surfaces of Bi, Sb and Se*, Surface Science **106**, 18 (1981).
- [162] E. Martínez-Guerra, G. Falkenberg, R. L. Johnson und N. Takeuchi, *Adsorption of Sb₄ on Ge(001) and Si(001) surfaces: Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations*, Physical Review B **73**, 075302 (2006).
- [163] M. Gu, C. Li, Y. Ding, K. Zhang, S. Xia, Y. Wang, M.-H. Lu, H. Lu und Y.-F. Chen, *Direct Growth of Antimonene on C-Plane Sapphire by Molecular Beam Epitaxy*, Applied Sciences **10**, 639 (2020).
- [164] P. De Padova, P. Perfetti, B. Olivieri, C. Quaresima, C. Ottaviani und G. Le Lay, *1D graphene-like silicon systems: silicene nano-ribbons*, Journal of Physics: Condensed Matter **24**, 223001 (2012).
- [165] 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).
- [166] Z. Yuan, Y.-H. Song, W. Zhang und W. Zhang, *Revealing a Surface Alloying-to-Dealloying Transition of Bi on Ag(110)*, The Journal of Physical Chemistry C **129**, 8339 (2025).
- [167] Y. Okawa und K.-i. Tanaka, *STM investigation of the reaction of Ag-O added rows with CO₂ on a Ag(110) surface*, Surface Science **344**, L1207 (1995).
- [168] L. Hammer, A. Schewski, A. Wegerich, T. Kißlinger und M. A. Schneider, *LEED-IV analyses of tellurium adsorbate structures on iridium and gold surfaces*, Surface Science **750**, 122589 (2024).
- [169] P. Zhang, C. Ma, S. Sheng, H. Liu, J. Gao, Z. Liu, P. Cheng, B. Feng, L. Chen und K. Wu, *Absence of topological β -antimonene and growth of α -antimonene on noble metal Ag(111) and Cu(111) surfaces*, Physical Review Materials **6**, 074002 (2022).
- [170] J. Li, K. Yu, X. Zhang, Y. Li, L. Qiao, X. Peng, X. Dong, Z. Wang, J. Ma, W. Xiao und Y. Yao, *Controllable Growth of α - and β -Antimonene by Interfacial Strain*, The Journal of Physical Chemistry C **126**, 5022 (2022).
- [171] L. Zhu, T. Zhang und J. Wang, *Electronic Structure of Bi Nanoribbon: Greatly Influenced by Edge Chirality and Edge Reconstruction*, The Journal of Physical Chemistry C **114**, 19289 (2010).

- [172] Z.-Q. Shi, H. Li, C.-L. Xue, Q.-Q. Yuan, Y.-Y. Lv, Y.-J. Xu, Z.-Y. Jia, L. Gao, Y. Chen, W. Zhu und S.-C. Li, *Tuning the Electronic Structure of an α -Antimonene Monolayer through Interface Engineering*, Nano Letters **20**, 8408 (2020).
- [173] T. Jaroch, L. Żurawek-Wyczęsany, A. Stepniak-Dybala, M. Krawiec, M. Kopuszyński, P. Drózd, M. Golebiowski und R. Zdyb, *Epitaxial Growth of Large-Scale α -Phase Antimonene*, Nano Letters **24**, 12469 (2024).
- [174] F. Li, M. Xue, J. Li, X. Ma, L. Chen, X. Zhang, D. R. MacFarlane und J. Zhang, *Unlocking the Electrocatalytic Activity of Antimony for CO₂ Reduction by Two-Dimensional Engineering of the Bulk Material*, Angewandte Chemie International Edition **56**, 14718 (2017).

Akronymverzeichnis

BL11	Strahllinie 11 an DELTA (engl. beamline)
BoDo	Booster Dortmund, Vorbeschleuniger von DELTA
DELTA	Elektronenspeicherring, Zentrum für Synchrotronstrahlung in Dortmund
DS	Doniach-Šunjić-Profil
ESCA	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. electron spectroscopy for chemical analysis); häufig als Synonym für XPS verwendet
FFT	Schnelle Fourier-Transformation (engl. Fast Fourier Transform)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum)
HighRes	Hochaufgelöstes XPS-Spektrum (engl. high energy-resolution)
IMFP	Inelastische mittlere freie Weglänge (engl. inelastic mean free path)
IV	Intensitäts-Spannungs-Abhängigkeit, Intensitätsmodulation in Abhängigkeit der Elektronenenergie
LEED	Niederenergetische Elektronenbeugung (engl. low-energy electron diffraction)
LEED-IV	Intensitäts-Spannungs-Analyse der niederenergetischen Elektronenbeugung
LINAC	Linearbeschleuniger (engl. linear accelerator), <i>hier</i> : Vorbeschleuniger von DELTA
LT	Niedrige Temperatur (engl. low temperature)
MCP	Mikrokanalplatte (engl. microchannel plate)
MED	Mittlere Austrittstiefe (engl. mean escape depth)
ML	Monolage
NN-Abstand	Nächste-Nachbar-Abstand
PBN	Pyrolytisches Bornitrid
PES	Photoelektronenspektroskopie

Literaturverzeichnis

PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapor deposition)
QCM	Quarzkristall-Mikrowaage (engl. quartz crystal microbalance)
RT	Raumtemperatur
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (engl. spin-orbit coupling)
STM	Rastertunnelmikroskop (engl. scanning tunneling miscroscopy)
U55	Undulator 55 an DELTA
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)

Symbolverzeichnis

a	Gitterkonstante von Ag(110) entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung
b	Gitterkonstante von Ag(110) entlang der $[001]$ -Richtung
β	Asymmetrieparameter
δ	Winkel zwischen dem LEED-Reflex einer Facette und der (110)-Kristallorientierung
E_{bin}	Bindungsenergie
E_{Δ}	chemische Verschiebung
E_{F}	Fermi-Energie, Fermi-Kante, Fermi-Niveau
E_{pass}	Pass-Energie; Energie mit der die Elektronen den hemisphärischen Analysator durchlaufen
E_{kin}	Kinetische Energie
E_{Vac}	Vakuumenergie
$h\nu$	Photonenenergie
I_{T}	Tunnelstrom
Λ_{breit}	Anteil an breiten Ribbons auf der Oberfläche
λ_{IMFP}	Inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP)
Φ_{A}	Austrittsarbeit des Analysators
Φ_{P}	Austrittsarbeit der Probe
Φ_{S}	Austrittsarbeit der STM-Spitze
Θ	XPS-Emissionswinkel, Polarwinkel bezüglich der Oberflächennormalen
t_{w}	Kohärenzbereich eines LEED-Systems
U_{T}	Tunnelspannung
v_{F}	Fermigeschwindigkeit

Abbildungsverzeichnis

2.1	Übersicht von 3D-, 2D- und 1D-Strukturen	5
2.2	Strukturelle Konfigurationen von α -, β -, und γ -Antimonen	8
2.3	Kantenformen von β -Sb Nanoribbons	9
3.1	Die inelastische mittlere freie Weglänge	13
3.2	Darstellung der Ewaldkugel	15
3.3	Ewaldkugel in Abhängigkeit der Elektronenenergie	18
3.4	Darstellung der Mehrfachstreuung	19
3.5	Schritte zur Berechnung von IV-Spektren	19
3.6	Schematischer Aufbau eines LEED-Systems	20
3.7	Schematische Darstellung des Photoeffekts	23
3.8	Photoemissionsprozess und Relaxation	24
3.9	Grundprinzip wickelaufgelöster PES-Messungen	25
3.10	Skizze eines Halbkugelanalysators	26
3.11	XPS-Untergrundabzug	30
3.12	Voigt- und Doniach-Šunjić-Profil	32
3.13	Chemische Verschiebung in XPS	34
3.14	Bestimmung der Bindungsenergie anhand der Fermi-Kante	35
3.15	Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops	37
3.16	Schematische Darstellung der Tunnelbarriere	39
3.17	Untergrundabzug in STM-Daten	42
3.18	xy -Korrektur von STM-Daten	43
4.1	Ag(110)-Kristall und Antimongranulat	47
4.2	Blick in die XPS-Kammer	49
4.3	Skizze UHV-Kammern	51
4.4	Elektronenspeicherring DELTA	52
5.1	Sauberer Ag(110)-Kristall: Strukturmodell und LEED-Bild	54
5.2	XPS-Übersichtsspektrum von Ag(110)	55
5.3	Hochauflösendes XPS-Spektrum des Ag 3d-Signals	56
5.4	Sb-Aufdampfzraten	57
6.1	LEED: Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit	60
6.2	LEED: Übersicht der untersuchten Sb-Phasen	61

6.3	XPS: Übersichtsspektren der untersuchten Sb-Phasen	62
6.4	LEED $c(2 \times 2)$ -Phase: Energieabhängigkeit	64
6.5	LEED-IV $c(2 \times 2)$ -Phase: Getestete Startmodelle	65
6.6	STM $c(2 \times 2)$ -Phase: Atomar aufgelöste Struktur	66
6.7	XPS-HighRes $c(2 \times 2)$ -Phase: Sb 4d- und Ag 3d-Signal	67
6.8	LEED Ribbons II-Phase: Beobachtete Aufspaltung	70
6.9	LEED Ribbon-Phasen: Analyse der Reflexabstände	71
6.10	LEED Ribbons II-Phase: Analyse der Facettenstruktur	73
6.11	XPS-HighRes: Sb 4d-Signal der Ribbon-Phasen	75
6.12	XPS-HighRes: Ag 3d-Signal der Ribbon-Phasen	77
6.13	STM: Übergang von der $c(2 \times 2)$ - zur Ribbons I-Phase	79
6.14	STM: Untersuchung breiter und schmaler Ribbons	80
6.15	Statistik der ausgemessenen Distanzen	81
6.16	Reflexaufspaltung: Vergleich von LEED und FFT	83
6.17	STM: Ribbons II-Phase an Stufenkanten	84
6.18	STM: Vergleich verschiedener linearer Untergundabzüge	85
6.19	STM: Analyse der Ribbons II-Phase entlang der [001]-Richtung . . .	87
6.20	STM: Übersichtsaufnahmen der Ribbons II-Phase	89
6.21	Theoretisches Strukturmodell der γ -Sb-Phase	91
6.22	Vorgeschlagenes Strukturmodell der Ribbons II-Phase	93

Tabellenverzeichnis

3.1	Quantenzahlen und ihr Definitionsbereich	33
5.1	Präparationsparameter Ag(110)-Kristall	54
5.2	XPS Ag(110): Fitparameter des Ag 3d-Signals	56
6.1	Präparationsparameter	62
6.2	XPS $c(2 \times 2)$ -Phase: Fitparameter des Sb 4d-Signals	68
6.3	XPS $c(2 \times 2)$ -Phase: Fitparameter des Ag 3d-Signals	68
6.4	XPS Ribbon-Phasen: Fitparameter des Sb 4d-Signals	75
6.5	XPS Ribbon-Phasen: Fitparameter des Ag 3d-Signals	78

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, die mich in den letzten Jahren auf diesem Weg unterstützt und begleitet haben. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gilt dabei Herrn Prof. Dr. Carsten Westphal für die Betreuung dieser Arbeit sowie die zur Verfügung gestellte Infrastruktur seiner Arbeitsgruppe. Dieser Dank gilt auch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, da ich schon meine Bachelor- und Masterarbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen durfte. Ebenso dankbar bin ich für das entgegengebrachte Vertrauen, die ermöglichten Konferenzbesuche sowie die zahlreichen fachlichen und außerfachlichen Diskussionen.

Ich möchte mich ebenso bei Herrn Prof. Dr. Mirko Cinchetti für die Anfertigung des Zweitgutachtens bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank ihm und der gesamten Arbeitsgruppe Cinchetti für den wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Austausch im Rahmen von Gruppenbesprechungen und Workshops.

Außerdem möchte ich Dr. Lutz Hammer meinen Dank für die LEED-IV-Analyse, seine eingebrachte Expertise im Bereich LEED sowie die wissenschaftlichen Diskussionen bezüglich des Strukturmodells aussprechen.

Ein großer Dank gilt ebenso der gesamten Arbeitsgruppe Westphal, sowohl den aktiven als auch den ehemaligen Mitgliedern. Ich schätze es sehr, auch nach der aktiven Zeit in der Gruppe Kontakt zu halten und bin sehr dankbar für die Ratschläge und die entgegengebrachte Unterstützung. Die angenehme Arbeitsatmosphäre in der Gruppe, die ich immer geschätzt habe, ist erst durch euch entstanden. Dazu zählen die fachliche Unterstützung und aufbauenden Worte, wenn etwas nicht so klappt wie geplant, ebenso wie der Humor neben der Arbeit. Speziell möchte ich an dieser Stelle Dr. Julian Hochhaus und Celine Wassenberg für die gute Bürogemeinschaft danken.

Einen besonderen Dank möchte ich Dr. Malte Schulte und Dr. Julian Hochhaus aussprechen, die mich seit meinem Start in der Arbeitsgruppe betreut und unterstützt haben und letztendlich auch zu diesem Forschungsthema geführt haben. Ebenso gilt der Dank Anneke Reinhold für den gemeinsamen Auftakt in der Wissenschaft und die gegenseitige Unterstützung im Labor während des Corona-Lockdowns.

Danksagung

Ein Großteil der Ergebnisse dieser Arbeit basiert auf den STM-Messungen, für die der experimentelle Aufbau der AG Hövel verwendet wurde. Daher möchte ich Prof. Dr. Heinz Hövel meinen herzlichen Dank für die Bereitstellung seines Labors aussprechen. Ebenso dankbar bin ich für die fachliche Expertise und das Feedback rund um das Thema STM. Gleichmaßen danke ich Dr. Alexander Kononov für seine Unterstützung und den einzigartigen Humor während der Laborarbeit.

Auch allen wissenschaftlichen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der TU Dortmund, die diese Arbeit ermöglicht haben, möchte ich danken. Dazu zählt das gesamte Team von DELTA sowie Dr. Ulf Berges für die Bereitstellung der Synchrotronstrahlung. Ohne sie wären die XPS-Messungen nicht möglich gewesen. Ebenso eingeschlossen sind das Präparationslabor sowie die mechanische und elektronische Werkstatt für die zahlreichen Reparaturen, Neuanfertigungen oder Umbauten von Laborequipment.

Mein größter Dank gilt Dr. Julian Hochhaus für die stetige Unterstützung während aller Phasen dieser Arbeit, von Messungen während Strahlzeiten über zahlreiche fachliche Diskussionen bis hin zur Unterstützung bei der Publikation. Danke für deine Geduld, Nachsicht und deinen Beistand in schwierigen Momenten.

Für das Lektorat dieser Arbeit und den damit verbundenen Zeitaufwand möchte ich einen großen Dank an Dr. Julian Hochhaus, Dr. Matthias Gianfelice und Dr. Malte Schulte aussprechen.

Meiner Familie und meinen Freundinnen, die mich all die Zeit unterstützt haben, vom ersten Tag im Studium bis hierher, möchte ich ebenfalls zutiefst danken. Dafür, dass ihr mir den Rücken freigehalten habt, mir die Möglichkeit gegeben habt, diesen Weg so lange zu verfolgen, und für den Ausgleich neben der Arbeit gesorgt habt. Danke!