

# **Bleinanstrukturen auf mit Wasserstoff passiviertem Silizium (111): Elektrochemische Bleiabscheidung und Vakuumverdampfungsverfahren**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften des Fachbereiches Physik der Universität  
Dortmund

vorgelegt von  
Christian Rettig

Juni 2005



Erster Gutachter:

Priv. Doz. Dr. H. Hövel

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. K. Wille

Tag der mündlichen Prüfung:

08. Juli 2005



## Inhaltsverzeichnis

1 Einführung.....	1
2 Die verwendeten Untersuchungsmethoden.....	6
2.1 Das zyklische Voltammogramm.....	6
2.2 Rastertunnelmikroskopie.....	15
2.3 Die Oberflächenröntgenstreuung.....	17
2.4 Die niederenergetische Elektronenbeugung.....	31
3 Substratpräparation .....	34
3.1 Die verwendeten Siliziumwaferproben.....	35
3.2 Die Güte der verwendeten Siliziumhütchenproben.....	36
4 Messungen von Blei auf Si (111) : H im Ultrahochvakuum.....	38
4.1 Die verwendeten Messapparaturen.....	38
4.2 Die Eichung der Bleiverdampfer.....	43
4.3 Bleiwachstum auf Si (111) : H in Abhängigkeit von der Aufdampftemperatur.....	44
4.4 Belegungsabhängiges Wachstum von Blei auf Si (111) : H.....	53
5 Elektrochemie.....	74
5.1 Die verwendeten elektrochemischen Zellen.....	74
5.2 Zyklische Voltammetrie in Glas- und Teflonzelle.....	77
5.3 Röntgenmessungen und Auswertung der Elektrochemiedaten.....	80
6 Zusammenfassung und Diskussion.....	98
6.1 Die Morphologie, gemittelte Cluster-Höhen, Cluster-Höhenverteilung und die Mosaizität der Blei-Cluster.....	98
6.2 Die lateralen Cluster-Orientierungen, laterale Cluster-Ausrichtungen und die lateralen Cluster-Breiten der Blei-Cluster.....	103
6.3 Schlussfolgerung.....	104
7 Ausblick.....	106
8 Anhang.....	109
8.1 Rastertunnelspektroskopiemessungen auf Blei-Clustern.....	109
8.2 Rastertunnelspektroskopiemessungen der Energielücke der Supraleitung auf einem Pb (111)-Kristall.....	111
9 Literaturverzeichnis.....	I-V



## 1 Einführung

Das Gebiet der Halbleiternanostrukturierung ist auf Grund der voranschreitenden Verkleinerung der Bauelemente für die Chip-Herstellung der Halbleiterindustrie ein sehr dynamisches Feld der Forschung. In den letzten 30 Jahren wurde die Leistungssteigerung der Chips durch ständiges Verkleinern der Halbleiterbauelemente erreicht. Bereits Anfang des 21. Jahrhunderts wurden Halbleiterstrukturen unterhalb von 50 nm hergestellt, ein Bereich, in dem die quantenmechanischen Effekte einen starken Einfluss auf die beobachteten Strukturen haben. Zukünftig werden Halbleiter und Metallstrukturen von großem Interesse sein. Zum Beispiel beschäftigt sich ein interessanter Forschungszweig mit dem Einzelektronentransistor (engl. Single Electron Transistor). Ein Einzelektronentransistor besteht aus einer mit zwei Tunnelbarrieren von den Zuleitungen getrennten metallischen Insel. Selbst die Skalierbarkeit eines SETs bis hin zu atomaren Abmessungen und auch die Manipulation eines einzelnen Elektrons [1] ist möglich. Dies könnte bei der Herstellung von integrierten Schaltungen durch Benutzung von SETs enorm hohe Packungsdichten von Transistoren bei gleichzeitiger Reduzierung der Leistungsaufnahme ermöglichen [1]. Auch für eine zukünftige Anwendung in einem möglichen Quantencomputer als Elektrometer zum Auslesen von „Josephson-Qubits“ [2] scheint der SET geeignet zu sein.

Eine Rasterelektronenaufnahme eines SETs zeigt Abbildung 1 [3, 4]. Die Farbskalierung in dieser Aufnahme wurde zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Präparationsschritte nachträglich erzeugt. Die Herstellung der SETs geschieht durch eine Kombination von lithographischen, Ätz- und Aufdampfverfahren zum Teil im Hochvakuum. Dieses Herstellungsverfahren wird bei großindustrieller Fertigung der integrierten Schaltungen auf Halbleiterchips benutzt, um z. B. wohldefinierte Metall-Halbleiter-Kontakte zu erzeugen. Dabei besitzen die Vakuumverfahren einige Nachteile. Bei den Aufdampfverfahren sind Inhomogenitäten durch Schrägbedampfung keine Seltenheit und schränken somit die Substratgröße stark ein. Dafür ist der Vorteil der gut kontrollierbaren Sauberkeit auf Grund der abgeschlossenen Systeme gegeben, was die Streuung der Parameter der hergestellten Bauelemente und deren Kontakte stark reduziert.

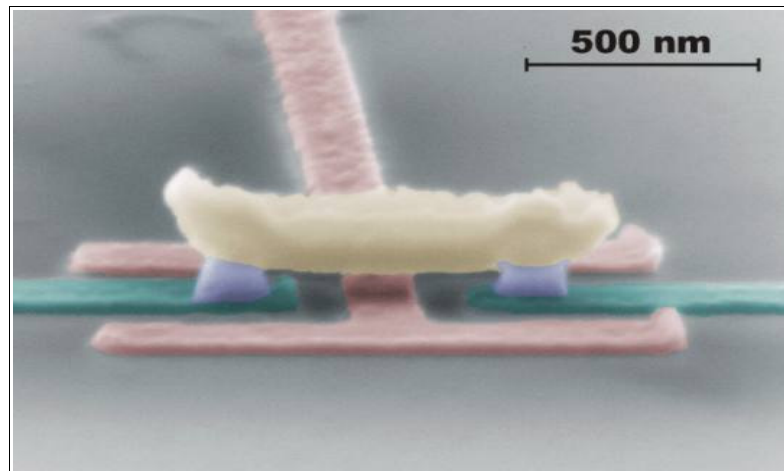


Abbildung 1: Rasterelektronenaufnahme eines „Single Electron Transistor“. Die Sourceelektrode und Drainelektrode sind nachträglich grün, die Metallinsel gelb und die Gateelektrode rot eingefärbt. Die Tunnelkontakte sind ungefähr 70 nm x 70 nm groß und befinden sich zwischen der Metallinsel und den Elektroden [3, 4].

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Metall-Halbleiter-Kontakten stellt die elektrochemische Metallabscheidung dar. Durch Anlegen einer Spannung zwischen zwei Elektroden können wohldefinierte Metallstrukturen auf einer Halbleiteroberfläche entstehen. Im Gegensatz zur Hochvakuumumgebung existiert keine Einschränkung an die Größe des Substrates, da homogene Abscheidebedingungen durch ein homogenes elektrisches Feld im Elektrolyten und Halbleiter erreicht werden. Bei diesen Verfahren begrenzt die Reinheit die Eigenschaften der Strukturen bzw. eine gezielte Strukturierung ist nur begrenzt möglich.

Die in Abbildung 1 vorgestellten SETs entfalten nur bei tiefen Betriebstemperaturen von ungefähr  $T \approx 50$  mK ihre typischen Eigenschaften. Beim Heraufsetzen der Betriebstemperatur auf einfach zugängliche Temperaturen, wie z. B. durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff ( $T = 77$  K), müssten die gezeigten Strukturen um einen Faktor 10-100 verkleinert werden [5].

Mit den gängigen lithographischen Herstellungsverfahren können aber nur Strukturen bis zu einigen 10 nm erzeugt werden, die für die gewünschten Abmessungen immer noch ungefähr eine Größenordnung zu groß sind. Aus diesem Grunde liegt ein Fokus der Forschung auf der Untersuchung der Wachstumsprozesse von Metall auf Halbleiteroberflächen. Die Untersuchungen ergeben wichtige Parameter, wie z. B. Spannung und Konzentration für die elektrochemische Abscheidung und Aufdampftemperatur sowie die Belegungsmenge für das Aufdampfen im Vakuum. Diese Parameter können die Form, Höhe, Orientierung und Breite der Nanoteilchen beeinflussen.

Durch die Wahl von speziellen Präparationsparametern wird bei einigen Probensystemen Selbstorganisation beobachtet. Dies bedeutet, dass ohne lithographische Verfahren geordnete Netzwerke, gleiche geometrische Formen und Höhen der Nanoteilchen erzeugt werden können.

Eines der Probensysteme, das solches Selbstorganisationsverhalten zeigt, ist Blei auf Silizium [6, 7]. Das System Pb / Si (111) 7 x 7 ist bereits bei verschiedenen Probertemperaturen intensiv untersucht worden. Bei großen Bleiinseln auf Si (111) 7 x 7 konnten Quantum-Well-Zustände für die Elektronen gemessen werden [8, 9], die einen Einfluss auf die Höhen der Bleiinseln bei Temperaturen unterhalb von 270 K haben [10]. Bei diesem Wachstumsverhalten treten auf einer geschlossenen Bleischicht auf dem Si (111) 7 x 7 fast nur Bleiinseln mit einer ungeradzahligen Anzahl von Pb (111) Monolagen auf [11]. Durch Rechnungen konnte dieses Phänomen mit Energieminima der Elektronen, bedingt durch Quantum-Well-Zustände, erklärt werden [12, 13].

Aus diesen Fakten folgt für Nanoteilchen mit der Größe unterhalb von 50 nm, dass die elektronischen Eigenschaften der Nanoteilchen das Wachstumsverhalten beeinflussen können. Bekannt ist, dass die Eigenschaften von der geometrischen Struktur der Nanoteilchen selbst und von der Art der Ankopplung auf dem Substrat abhängen. Der zuletzt genannte Punkt wird durch einen Vergleich des Wachstumsverhalten von Silber auf Silizium bzw. auf mit Wasserstoff terminiertem Silizium (Si (111) : H 1 x 1) deutlich. Die elektronischen Eigenschaften der sich bildenden Silberlagen auf Si (111) 7 x 7 und Si (111) : H 1 x 1 zeigen einen signifikanten Unterschied in den Energielagen der Quantum-Well-Zustände [14]. Dieser ist mit dem Phasenakkumulationsmodell [9] auf einen veränderten Phasensprung der an der Grenzschicht von Silber und Silizium reflektierten Elektronenwelle durch die Anwesenheit des Wasserstoffs zurückzuführen. Zusätzlich beobachtet man durch die Wasserstoffterminierung ein unterschiedliches Wachstumsverhalten, das zu Silberfilmen mit höherer Qualität bzw. auf Grund erhöhter Diffusionslänge zu signifikanten Änderungen in der Größenverteilung der Nanoteilchen führt [15]. Die starken Wechselwirkungen zwischen Silber und Silizium führen bei dem Wachstum von Silber auf Si (111) : H 1x1 zu einer Desorption von Wasserstoff. Ein nur schwach wechselwirkendes System existiert in Form von Blei auf Si (111) : H 1 x 1 [16].

Ausführliche Untersuchungen über den Einfluss der Wasserstoffterminierung auf das Wachstumsverhalten des Bleis existieren nicht für Pb / Si (111) : H 1 x 1. Die Literatur

[17, 18] zeigt bei ähnlichen Aufdampfparametern im Vakuum zwei unterschiedliche Wachstumsverhalten für das Probensystem Pb/Si(111):H 1 x 1. Dabei steht die Beobachtung eines reinen Volmer-Weber-Wachstumsverhaltens einem Stranski-Krastanov-Wachstumsverhalten gegenüber.

In dieser Arbeit werden Messungen für das Probensystem Pb/Si(111):H 1 x 1 vorgestellt. Dieses Probensystem besitzt interessante Perspektiven für Anwendungen. Blei als Metall ist ein mögliches Material für den zu Beginn vorgestellten SET. Bei Bleinanostrukturen mit einer Größe von einigen Nanometern sind Aussagen über metallisches Verhalten schwierig und stellen einen Aspekt für weitere Untersuchungen dar.

Zusätzlich besitzt Blei als supraleitendes Material Eigenschaften für eine mögliche Anwendung in Quantencomputern. Ein Vorschlag für ein Qubit (Grundeinheit eines möglichen Quantencomputers) basiert auf einem Josephson-Kontakt [2] und wird deshalb als Josephson-Qubit bezeichnet. Referenz [19] zeigt ein Qubit, welches auf der Ausnutzung von supraleitenden Eigenschaften von Aluminium basiert. Dabei wiesen die benutzten Strukturen ähnliche Größen auf, wie beim SET in Abbildung 1. Bei einer wünschenswerten Verkleinerung der Strukturen ist die Bestimmung von supraleitenden Eigenschaften bisher nicht geschehen.

Die schwache Wechselwirkung zwischen Blei und Silizium bietet die Möglichkeit, einige grundlegende Effekte des Metallwachstumsverhaltens auf Silizium zu erforschen. Dies könnte geeignete Parameter zur gezielten Herstellung von den Nanostrukturen in gewünschter Größe aufzeigen. Speziell die (111)-orientierte und mit Wasserstoff passivierte Siliziumoberfläche stellt eine exzellente Wahl als Substrat dar. Ein chemisches Ätzverfahren erzeugt atomar flache Terrassen auf der Oberfläche. Zusätzlich erweist sich diese Oberfläche über einen längeren Zeitraum an Luft als chemisch inert [20], was die Handhabung der Proben und die Verwendung in industriellen Prozessen erleichtert.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden aufgeführt. In Kapitel 3 erfolgt die Beschreibung des nasschemischen Verfahrens zur Erzeugung der Wasserstoffterminierung der Si(111)-Oberfläche. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Pb/Si(111):H 1 x 1 in einem weiten Parameterraum analysiert. Es wurden Untersuchungen im Bereich zwischen tiefen Aufdampftemperaturen (10 K) und Raumtemperatur

(300 K) vorgenommen, wobei auch die Abhängigkeit des Bleiwachstumsverhaltens von der Bleibelegungs­menge überprüft wurde. Die Untersuchungen erfolgten mit den Methoden der Rastertunnel­mikroskopie, der niederenergetischen Elektronenbeugung und mit Oberflächen­röntgenstreuung. An der Strahl­linie ID 32 an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble fanden in-situ Messungen im Ultrahochvakuum mit dem Rastertunnel­mikroskop und Oberflächen­röntgenstreuung statt. Dabei war es möglich, eine Aussage über die Morphologie, die kristalline Struktur und die Orientierung der gefundenen Bleinanoteilchen zu treffen. Diese Messungen werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Durch die Ultrahochvakuum­umgebung sind Messungen zur elektronischen Struktur der Bleinanoteilchen möglich. Diese Umgebungs­bedingungen stellen allerdings an großindus­trielle Herstellungsverfahren hohe Anforderungen und sind nur schwer zu realisieren. Aus diesem Grunde erfolgt in Kapitel 5 die Darstellung einer vergleichenden Messung über das Wachstums­verhalten von durch elektrochemische Bleiabscheidung hergestellten Bleinanoteil­chen auf mit Wasserstoff terminierten Silizium. Durch eine spezielle Zellen­konstruktion war auch hier unter in-situ Bedingungen eine Bestimmung des Bleiwachstums­verhaltens mit Oberflächen­röntgenstreuungsmessungen möglich, womit ein Vergleich mit dem Bleiwachstums­verhalten in der Ultrahochvakuum­umgebung möglich ist.

Kapitel 6 fasst die Mess­ergebnisse zusammen und diskutiert die Unterschiede der beiden Herstellungsverfahren der Blei-Cluster. Kapitel 7 zeigt einen Ausblick auf zukünftige Messungen.

## 2 Die verwendeten Untersuchungsmethoden

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das System Blei (Pb) auf mit Wasserstoff passivierten Si (111)-Oberflächen untersucht. Die Bleibelegung wurde mit zwei verschiedenen Präparationsverfahren hergestellt, nämlich durch eine elektrochemische Metallabscheidung und durch eine Metallbedampfung im Ultrahochyakuum (UHV). Die Untersuchungsmethoden umfassten zyklische Voltammetrie, Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy), Niederenergetische Elektronenbeugung (Low Energy Electron Diffraction) und Oberflächenröntgenstreuung (Surface X-Ray Diffraction). Diese Messmethoden ermöglichen einen Zugang zu komplementären Informationen. Insbesondere die Kombination von STM und SXRd stellt hier ein perfektes Beispiel dar. Die STM-Messung ist sensitiv auf die lokale Morphologie und lokale kristalline Struktur des Probensystems, während SXRd eine großflächige Mittelung über die kristalline Struktur der Oberfläche ermöglicht. Eine STM-Untersuchung von großen Probenbereichen ist nur mit erheblichem Aufwand möglich und die Bestimmung von kristallinen Strukturen erreichen im Vergleich zur SXRd-Messung eine geringe Genauigkeit.

### 2.1 Das zyklische Voltammogramm

Die mit elektrochemischer Bleiabscheidung erzeugten und später mit SXRd untersuchten Proben wurden zunächst durch zyklische Voltammetrie charakterisiert. Die zyklische Voltammetrie ermöglicht eine Analyse des Metallabscheide- und Metallauflösvorgangs auf den verwendeten Si (111) : H-Oberflächen. In den folgenden Kapiteln werden zuerst einige Grundlagen der Elektrochemie erläutert. Für weitergehende Information siehe Referenzen [21, 22, 23,24].

#### 2.1.1 Das Nernst-Potential

Im Folgenden soll eine elektrochemische Halbzelle betrachtet werden. Eine in eine Mischphase (Elektrolyt) eingetauchte Elektrode kann zwei Reaktionen hervorrufen. Diese beiden Fälle zeigt Abbildung 2 schematisch in Form von zwei Halbzellen. Zum einen können von der Metallelektrode positiv geladene Metallionen  $Me^{z+}$  in Lösung gehen, wobei auf dem Metallstab Elektronen zurückbleiben. Zum anderen scheiden sich  $Me^{z+}$ -Ionen auf der

Elektrode ab, so dass die Elektrode positiv geladen wird. In beiden Fällen führt dieser Vorgang zu einer Ladungstrennung.

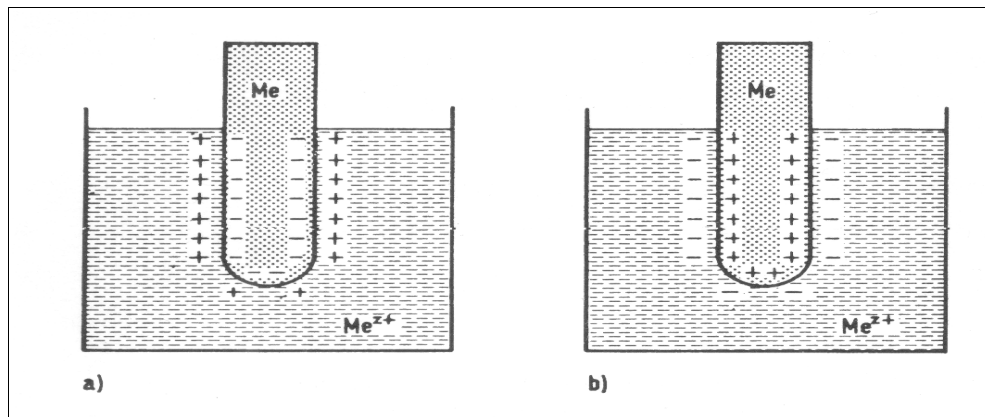


Abbildung 2: Elektrochemische Halbzellen mit einer Elektrode und Metall-Elektrolytlösungen. Nach dem Eintauchen gleichen sich die elektrochemischen Potentiale des Metallstabes und der Lösung aus. Im Fall a) müssen positiv geladene Metallionen in Lösung gehen. Dies führt zu einer negativen Ladung der Metallelektrode. Im Fall b) scheiden sich Metallionen auf dem Metallstab ab. Dabei entsteht eine positive Ladung an der Elektrode.

Um dieses quantitativ erklären zu können, wird zuerst das elektrochemische Potential eingeführt. Das chemische Potential der  $i$ -ten Komponente  $\mu_i$  einer Mischphase beschreibt die Energie, welche benötigt wird, um ein Mol der  $i$ -ten-Teilchensorte aus dem Unendlichen in die Mischphase zu bringen. Bei geladenen Teilchen muss zusätzlich noch die elektrische Arbeit, welche geleistet wird, berücksichtigt werden. Es ergibt sich somit

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_i) + z_i \cdot F \cdot \Phi \quad (1)$$

Hierbei ist  $\mu_i^0$  das innere chemische Potential einer reinen Phase bei einer Aktivität  $a_i = 1$ . Als Aktivität versteht man eine effektive Konzentration von Ionen z. B. in einer Mischphase. Wenn ein Zentralion in einem Lösungsmittel gelöst ist, bildet sich auf Grund der Coulombkraft eine Ionenwolke um das Zentralion aus. Damit das Zentralion an einer Reaktion teilnehmen kann, muss zusätzlich Energie aufgewendet werden, um das Zentralion aus dieser Ionenwolke zu entfernen. Wenn eine hohe Konzentration von Ionen vorhanden ist, kann es zu einer sehr stark ausgeprägten Wechselwirkung zwischen einem Zentralion und einer Ionenwolke kommen. Dies führt zu einem abweichenden Verhalten von einem idealen Ion in Lösung. Die Aktivität  $a_i$  beschreibt dieses abweichende Verhalten. Bei den in dieser Arbeit verwendeten niedrigen Ionenkonzentrationen kann die Aktivität gleich der Konzentration der Ionen in der Lösung gesetzt werden [21].  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $z_i$  die Ladung der  $i$ -ten-Teilchen,  $F$  die Faraday Konstante ( $96485 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{C}$ ) und  $\Phi$  das

elektrische Potential in der Mischphase.

Wenn, wie in Abbildung 2 dargestellt, eine Elektrode in eine Elektrolytlösung eintaucht, gleichen sich die elektrochemischen Potentiale beider Phasen (Metall und Elektrolytlösung) an. Diese Gleichgewichtsbedingung ergibt mit  $z_{M^{z+}} = z$  die Nernst-Gleichung

$$\Delta \Phi_0 = \Phi_M - \Phi_L = \frac{\mu_{M^{z+}}^0 - \mu_M^0}{z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \right). \quad (2)$$

$\Phi_L$  ist das elektrische Potential im Lösungsmittel und  $\Phi_M$  das in der Elektrode. Beachtet man, dass in einer reinen Phase  $a_M = 1$  gilt, vereinfacht sich die Gleichung (2) zu

$$\Delta \Phi_0 = \Delta \Phi_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(a_{M^{z+}}) \quad \text{mit} \quad \Delta \Phi_{00} \equiv \frac{\mu_{M^{z+}}^0 - \mu_M^0}{z \cdot F}. \quad (3)$$

Bei einer Redoxreaktion an einer nicht angreifbaren Elektrode dient die Elektrode nur als Elektronenvermittler, d. h. als Donator und Akzeptor. Das Gleichgewicht muss in diesem Fall durch die elektrochemischen Potentiale für Elektronen im Elektrolyten und im Metall bestimmt werden. Das innere Potential eines Elektrolyten ist experimentell schwer zugänglich, weshalb das Potential einer solchen Halbzelle auf das Potential der Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezogen wird (siehe Kapitel 2.1.2). Dies führt zum Ersetzen von  $\Phi_{Redox}$  für  $\Delta \Phi_0$  und  $\Phi_{00}$  für  $\Delta \Phi_{00}$  aus Gleichung 3. Unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes für die Reaktion  $S_{oxidiert} + n \cdot e^- \leftrightarrow S_{reduziert}$  von Substanz S ergibt sich ein Nernst-Potential in Bezug zur NHE in der Form:

$$\Phi_{Redox} = \Phi_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{oxidiert}}{a_{reduziert}} \right) \quad (4)$$

### 2.1.2 Die Normalwasserstoffelektrode (NHE)

Die NHE ist in Abbildung 3 als Beispiel über einen Schnabel mit einer Halbzelle Cu / Cu<sup>2+</sup> verbunden und besteht aus einem platinieren Platinblech, das sich in einer wässrig-sauren Lösung befindet. Diese Elektrode wird mit einem konstanten Wasserstoff-Gasfluss umspült. Der Druck des H<sub>2</sub>-Gases beträgt 1013,25 mbar. An der Elektrode stellt sich ein Nernst-Potential für die Reaktion  $2 \cdot H_3O^+ + 2 \cdot e^- \leftrightarrow H_2 + 2 \cdot H_2O$  ein. Dieses Potential der Halbzelle ist das Nullpotential. Der Vorzug dieser Elektrode ist, dass sich das Gleichgewichtspotential schnell, reproduzierbar und zeitkonstant einstellen lässt. Der erhebliche experimentelle

Aufwand zur Realisierung der NHE ist zu vermeiden, indem andere Referenzelektroden benutzt werden. Die typischen Elektroden sind die Kalomel-Elektrode (SCE) oder die Ag / AgCl-Elektrode. Diese Elektroden haben abhängig von ihrer Salzkonzentration ein wohl definiertes Potential gegenüber der NHE [21].

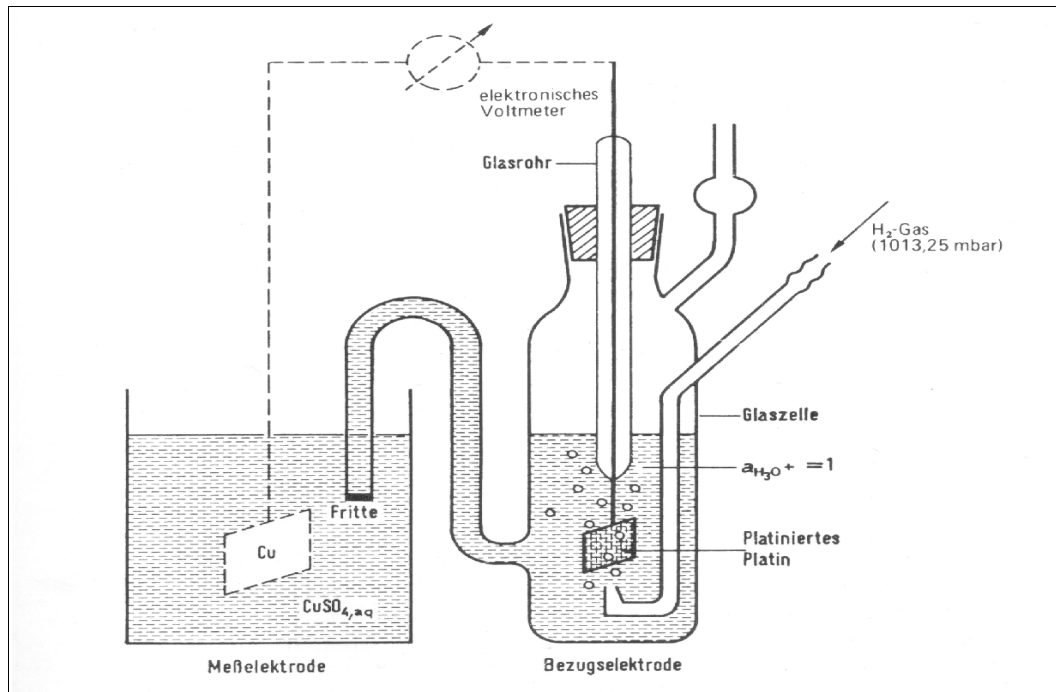


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Normalwasserstoffelektrode (NHE). Auf der linken Seite ist eine Halbzelle  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  über den Schnabel mit einer Fritte verbunden. [21]

Das Nernst-Potential der NHE kann mit dem chemischen Potential der Elektronen im Festkörper<sup>1</sup> durch eine Abschätzung verknüpft werden, die besagt, dass das Nernst-Potential der NHE zur Vakuumenergie  $E_{\text{VAC}}$  um  $-4,5 \text{ eV}$  verschoben ist [25]. In Abbildung 4 ist der Zusammenhang zwischen der Vakuumpotentialskala und der NHE-Potentialskala dargestellt und es ist möglich, jedem beliebigen Redoxpaar einen Energiewert auf der Vakuumskala in folgender Form zuzuweisen:

$$E_{\text{vac}} \approx -4,5 \text{ eV} - e_0 \cdot \Phi_{\text{Redox}} \quad (5)$$

$e_0$  stellt die Elementarladung dar.

<sup>1</sup> In der Regel wird in der Festkörperphysik das chemische Potential auf die Vakuumenergie bezogen und als Fermienergie bezeichnet.

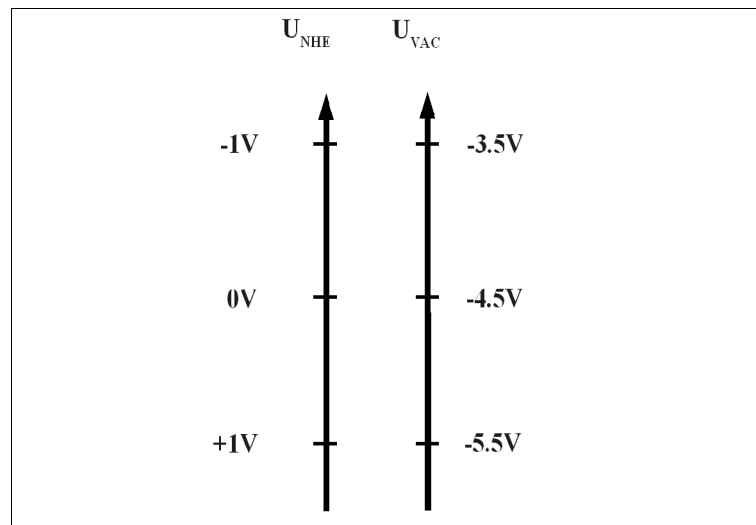


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Beziehung der elektrochemischen Potentialskala zur Vakuumpotentialskala. Das Nullpotential der elektrochemischen Potentialskala ist durch das Nernst-Potential der NHE definiert.

### 2.1.3 Das Bändermodell für einen Elektrolyten

Das Nernst-Potential einer Redoxreaktion ist vergleichbar mit dem chemischen Potential der Elektronen in einem Festkörper. Diese Analogie kann noch weiter ausgebaut werden, indem man die Energiezustände eines Redoxpaares im Elektrolyten mit dem Modell der fluktuierenden Energieniveaus beschreibt [23]. Die Energieniveaus stellen besetzte (reduzierte) und unbesetzte (oxidierte) Zustände dar, welche einen Analogieschluss mit dem Leitungs- und Valenzband im Festkörper zulassen. Oxidierte und reduzierte Spezies (z. B.  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$ ) haben auf Grund der unterschiedlichen Ladungen unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen (Solvathülle). Dies führt zu unterschiedlichen Energieniveaus  $E_{ox}$  und  $E_{red}$  für die oxidierten und reduzierten Ionen und ist in Abbildung 5 veranschaulicht.

Da die Lösungsmittelmoleküle thermischen Fluktuationen unterliegen, sind die Energieniveaus nicht scharf definiert, sondern gauß-förmig verbreitert und können als Zustandsdichte der Ionen aufgefasst werden. Für die reduzierten Spezies gilt:

$$D(E) = \frac{c_{red}}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \cdot e^{-\frac{(E_{red}-E)^2}{4\lambda kT}} \quad (6)$$

Dabei ist  $c_{red}$  die Konzentration und  $\lambda$  die Reorganisationsenergie, welche die Energie beschreibt, um die sich ausbildenden ladungsabhängigen Solvathüllen ineinander zu

transformieren [23]. Diese Reorganisationsenergie ist, wie oben schon beschrieben, der Grund für die Niveaufspaltung der Ionen-Spezies im Lösungsmittel.  $k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.

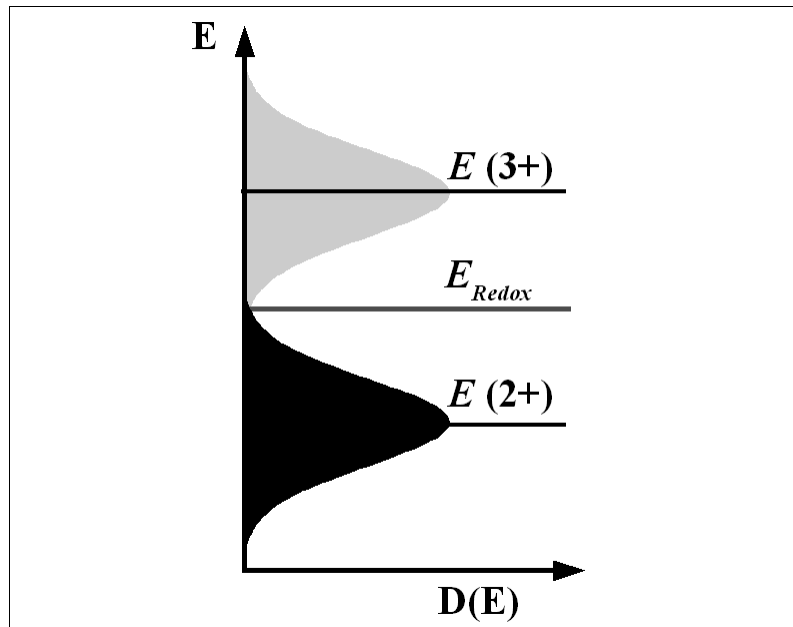


Abbildung 5: Modell der fluktuierenden Energieniveaus.  $D(E)$  stellt die Zustandsdichte der oxidierten und reduzierten Spezies dar. In dieser Abbildung wird die Konzentration der beiden Spezies als konstant angenommen.

#### 2.1.4 Metallabscheidung auf Halbleitern

Durch dieses Modell und die Verbindung der beiden Energieskalen ist es möglich, die prinzipiellen Vorgänge an einer Halbleiterelektrode zu beschreiben. Im Folgenden werden zwei Arten der Abscheidung vorgestellt. Diese beiden Abscheidvorgänge sind in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Bei der ersten Art können auf Grund der energetischen Lage der oxidierten Metallionenzustände Leitungselektronen des Halbleiters in die oxidierten Zustände des Elektrolyten injiziert werden. Dies führt zu einer Abscheidung auf der Oberfläche des Halbleiters.

Die zweite hier dargestellte Möglichkeit besteht darin, dass die oxidierten Zustände des Elektrolyten auf dem gleichen Energieniveau wie das Valenzband des Halbleiters liegen. In diesem Fall werden Löcher in das Valenzband injiziert.

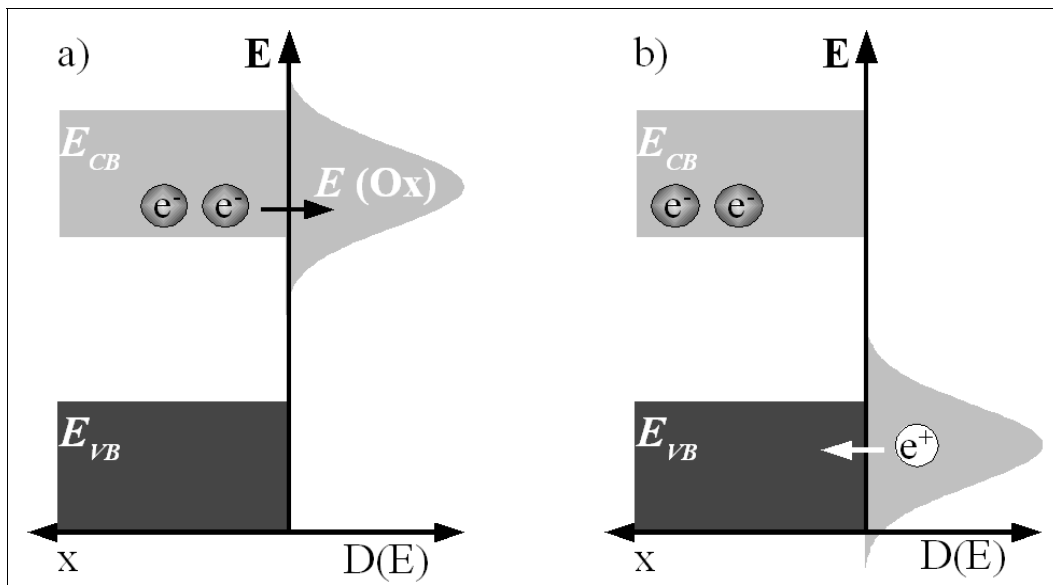


Abbildung 6: Verschiedene Abscheidemechanismen auf n-dotierten Halbleiteroberflächen. Die eingezeichnete Energieskala stellt jeweils die Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt dar. In beiden Zeichnungen sind auf der linken Seite die Bänder des Halbleiters und auf der rechten Seite die Zustandsdichte des Elektrolyten dargestellt. a) Leitungselektronen gehen in oxidierte Zustände über. b) Löcher injizieren sich aus oxidierten Zuständen in das Valenzband des Halbleiters.

### 2.1.5 Apparaturen und Messungen der zyklischen Voltammetrie

In der zyklischen Voltammetrie werden drei Elektroden benötigt. Dabei handelt es sich um die Referenzelektrode RE (englisch: Reference Electrode), die Gegenelektrode GE (englisch: Counter Electrode) und die Arbeitselektrode AE (englisch: Working Electrode). Durch die RE wird in dem elektrochemischen System das Nullpotential festgelegt. Bei der AE handelt es sich um die zu untersuchende Probe. Die GE ist eine inerte Elektrode, die in der Regel nur zur Stromaufnahme benutzt wird. In Abbildung 7 ist der schematische Aufbau einer zyklischen Voltammetrie dargestellt. Ohne die RE und die regelbare Spannungsquelle würde sich diese dargestellte Zelle wie eine gewöhnliche Batterie verhalten. Es bildet sich eine Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Elektroden aus. An der AE findet eine Oxidation der Anionen statt und an der GE reduzieren die Kationen. Dabei können z. B. gelöste Metallionen durch die an den Elektroden stattfindenden Reaktionen auf den Elektrodenflächen abgeschieden werden. Zusätzlich wird durch diese Reaktionen ein Stromtransport über die in Abbildung 7 eingezeichneten Leitungen von der AE zur GE stattfinden.

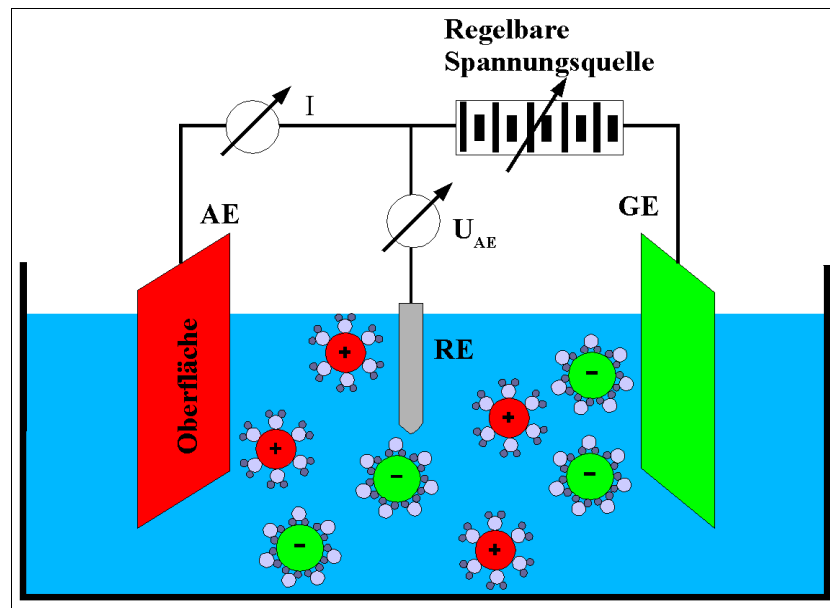


Abbildung 7: Schematischer Aufbau zur Erstellung eines zyklischen Voltammogramms. (AE = Arbeitselektrode, GE = Gegenelektrode, RE = Referenzelektrode,  $U_{AE}$  = Spannung zwischen AE und RE,  $I$  = Stromfluss zwischen AE und GE)

Die zyklische Voltammetrie funktioniert invers. Durch Anlegen einer gewünschten Spannung  $U_{AE}$  zwischen RE und AE wird über eine Regelschleife eine Spannung zwischen der AE und der GE erzeugt, so dass zu jedem Zeitpunkt unabhängig z. B. von Ionenkonzentration und Stromfluss die gewünschte Spannung  $U_{AE}$  anliegt. In diesem Verfahren verändert man die angelegte Spannung in einer Dreiecksform zwischen zwei gewählten Grenzpotentialen  $U_{min}$  und  $U_{max}$  mit einer konstanten Geschwindigkeit  $v = \Delta U / \Delta t$ . Dabei wird die Lage der Energieniveaus des Elektrolyten und des Halbleiters zueinander verschoben bis eine genügend große Anzahl von Elektronen an der Oberfläche akkumuliert sind und sich die Niveaus des Leitungsbandes des Halbleiters und der oxidierten Zustände des Elektrolyten ausreichend überlappen (siehe Kapitel 2.1.4). Ist dies der Fall, dann wird eine Metallabscheidung auf der Halbleiteroberfläche in Form eines Stromes zwischen der AE und der GE messbar sein.

In Abbildung 8 sind sowohl eine elektrochemische Glaszelle als auch der sogenannte Potentiostat gezeigt, welche zur Durchführung einer zyklischen Voltammetrie notwendig sind. Um eine hohe Reinheit für diese Messanordnung zu gewährleisten, werden die Glasgeräte in der sogenannten Caro - Säure<sup>2</sup> gereinigt und anschließend mit ultrareinem Wasser (Total Organic Carbon < 2ppm) gespült. Dies soll vor allem die organischen Verunreinigungen in

<sup>2</sup> Dies ist eine Mischung aus konz.  $H_2SO_4$  und 30%  $H_2O_2$  im Verhältnis 3:1.

der Glaszelle eliminieren. Um Sauerstoff aus dem Elektrolyten zu entfernen, wird die Glaszelle mit dem Elektrolyten permanent entweder mit Stickstoff oder mit Argon über eine Fritte gespült.

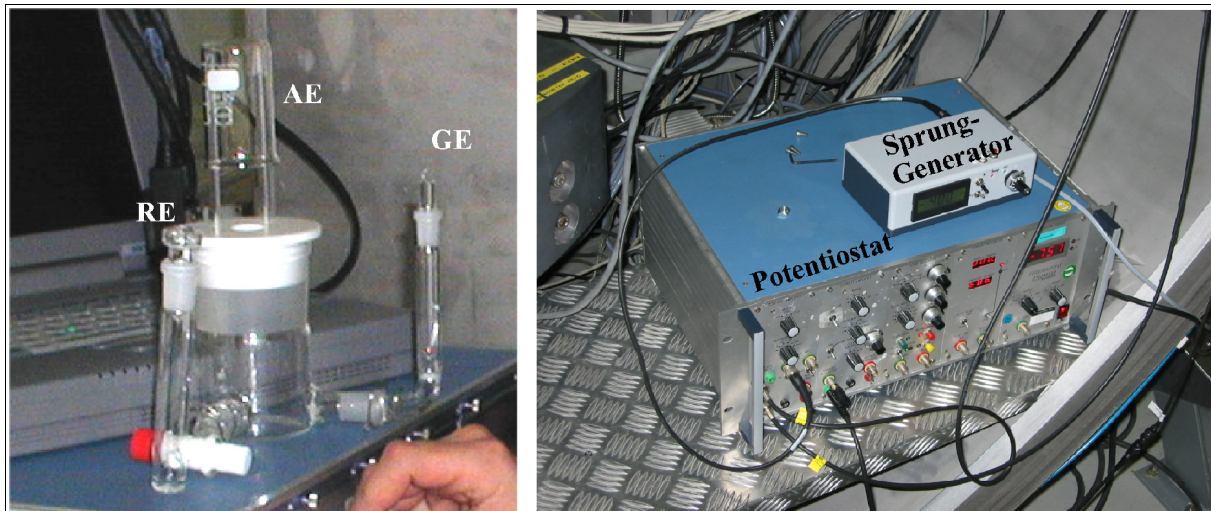


Abbildung 8: Links: Bild der benutzten Glaszelle bei zyklischen Voltammetrien. Rechts: Potentiostat mit dem für die Röntgenmessungen benutzten Sprunggenerator.

Ein typisches Bild einer zyklischen Voltammetrie ist in Abbildung 9 gezeigt. Als Referenzelektrode diente eine SCE, während als Elektrolyt 0,1 M  $\text{HClO}_4$  + 0,1 mM  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  und eine mit Wasserstoff terminierte Si (111)-Oberfläche benutzt wurde.

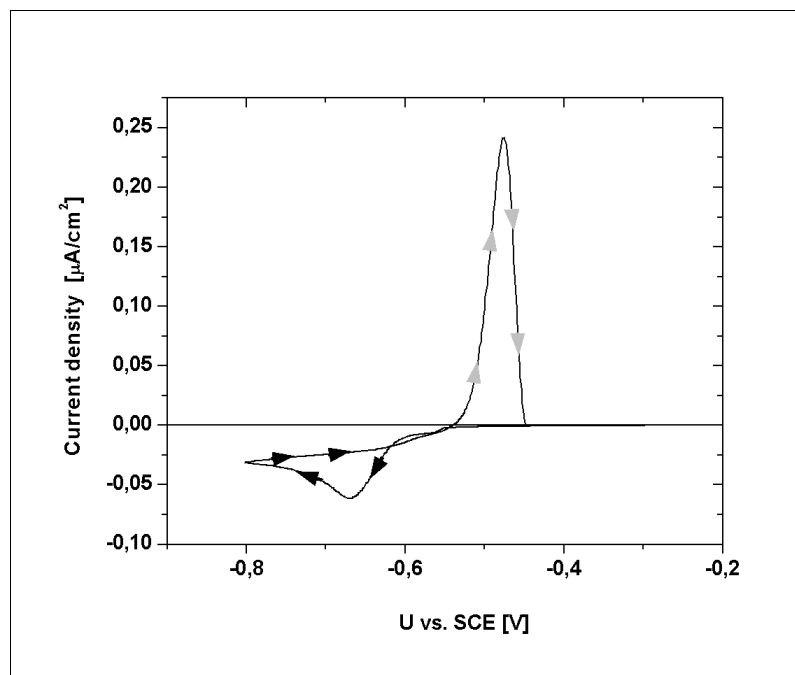


Abbildung 9: Messkurve einer zyklischen Voltammetrie. Die Potentiale  $U_{\text{max}} / U_{\text{min}}$  betragen -300 mV vs. SCE bzw. -800 mV vs. SCE. Der Abscheidvorgang (schwarze Pfeile) wird als negative, der Auflösvorgang (hellgraue Pfeile) wird als positive Stromdichte sichtbar.

Der Potentiostat ändert von einem Startpotential von  $U_{max} = -400$  mV vs. SCE ausgehend die Spannung mit einer konstanten Geschwindigkeit von  $v = -20$  mV / s bis zum Umkehrpotential von  $U_{min} = -800$  mV vs. SCE. Von diesem Potential wird die Spannung mit einer Geschwindigkeit von  $v = +20$  mV / s bis zum Startpotential von  $U_{max} = -400$  mV vs. SCE geändert. Ist das Startpotential erreicht, beginnt der Messvorgang ohne Unterbrechung von neuem.

Die Bleiabscheidung ist ab ca. -550 mV als negative Stromdichte zu identifizieren. Dagegen stellt bei einem Potential größer als ca. -495 mV die positive Stromdichte die Bleiauflösung dar. Die Flächeninhalte der beiden Peaks sind proportional zur geflossenen Ladung. Die für diese Voltammetrie bestimmte Ladung der Abscheidung und die Ladung des Auflösungs Vorgangs sind identisch. Mit diesen Informationen ist ein Beleg für einen reversiblen Vorgang gegeben. Dies belegt die geringe Wechselwirkung zwischen Blei und der mit Wasserstoff terminierten Si (111)-Oberfläche.

## 2.2 Rastertunnelmikroskopie

Das STM wurde im Jahre 1982 von Binnig und Rohrer entwickelt [26]. Die Rastertunnelmikroskopie ist eine hochauflösende Abbildungstechnik zur Bestimmung der Morphologie von leitenden bzw. halbleitenden Probensystemen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die atomare Struktur der zu untersuchenden Oberfläche zu bestimmen. Mit dem STM können laterale Auflösungen von ungefähr 1 Ångström erreicht werden, wobei die Messgenauigkeit von Höhenunterschieden bis zu zwei Größenordnungen genauer ist [27].

In dieser Arbeit wurde die Morphologie und die atomare Struktur der Si(111):H-Oberfläche u. a. mit dem STM charakterisiert. Die Morphologiebestimmung der mit Blei bedampften Proben erfolgte ebenfalls mit dem STM. Aus diesen Messungen konnten Aussagen über die Qualität der Si(111):H-Oberflächen, den Wachstumsmodus des Bleis, die Höhenverteilungen der gemessenen Blei-Cluster, die Facettenform der Blei-Cluster und auch die mittlere Größe der Facettenflächen getroffen werden. Im Folgenden wird kurz die Funktionsweise des STM in diesen Messungen beschrieben.

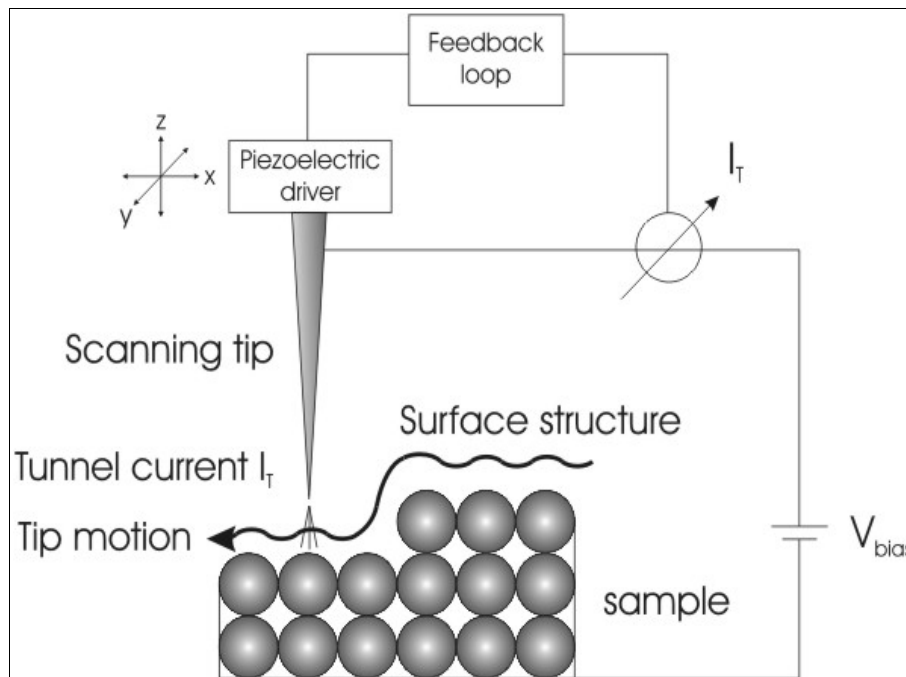


Abbildung 10: Schema eines Aufbaus der Rastertunnelmikroskopie. Die Regelschleife hält über den Abstand zwischen Probe und Oberfläche den Tunnelstrom konstant. Dadurch sind selbst sehr kleine Höhenunterschiede im Picometerbereich messbar [28].

Die hohe Empfindlichkeit dieser Methode ist im Ausnutzen des Tunneleffekts begründet. Dieser tritt in Erscheinung, wenn sich z. B. eine atomar feine Spitze in einigen Ångström Abstand über die zu untersuchende Oberfläche rasternd bewegt. Für die Elektronen besteht dann die endliche Wahrscheinlichkeit von der Spitze in die Oberfläche zu transmittieren. Zwischen Spitze und Probe wird eine Spannung von einigen Millivolt bis hin zu einigen Volt angelegt, wobei ein Tunnelstrom, der proportional zur Transmissionswahrscheinlichkeit der Elektronen ist, in der Größenordnung von einigen Nanoampere zu messen ist. Dieser Tunnelstrom hängt exponentiell von dem Abstand der Spitze zur Probe ab. Durch den hier verwendeten Konstant-Strom-Modus wird bei der rasternden Bewegung des STMs über eine Regelschleife der Tunnelstrom über die Regelung des Abstandes zwischen der Spitze und Probe konstant gehalten. Eine hohe Genauigkeit der Spitzenbewegung wird mit piezoelektrischen Keramiken realisiert. Wird bei kleinen Spannungen die laterale Position der Spitze ( $x$ ,  $y$ ) gegen die Höhe der Spitze ( $z$ ) aufgetragen, ergibt sich ein Abbild von Flächen konstanter Zustandsdichte, die meist mit der Morphologie der Probe korreliert sind [29]. Der Mikroskopievorgang ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt.

Bei der Interpretation der STM-Bilder müssen die elektronischen Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien berücksichtigt werden. Abhängig von der Polarität zwischen

Spitze und Oberfläche werden entweder besetzte oder unbesetzte Zustände gemessen. Dies führt dazu, dass durch unterschiedliche Spannungspolaritäten verschiedene Morphologien an der gleichen Probe gemessen werden können. Ein anderer Effekt, welcher die wahren geometrischen Strukturen der Oberfläche verfälscht, beruht auf der Faltung der Spitzenform mit den Formen der Objekte auf der Oberfläche. In Abbildung 11 ist dieser Effekt am Beispiel eines Clusters auf einer Oberfläche dargestellt. Die endliche Breite der Spitze führt zu einer erheblichen Verbreiterung des gemessenen Durchmessers, wobei die Cluster-Höhe recht exakt gemessen werden kann. Die Messung der Cluster-Höhen ist von der angelegten Spannung abhängig. In Referenz [30] konnte für Gold-Cluster auf Graphit gezeigt werden, dass die gemessenen Cluster-Höhen von gleichen Objekten um ca. 15 % von niedrigen ( $\approx 0$  V) zu hohen Spannungen (3 V) abnehmen können. Dabei wurde der Cluster-Höhenunterschied der Objekte untereinander nicht verfälscht.

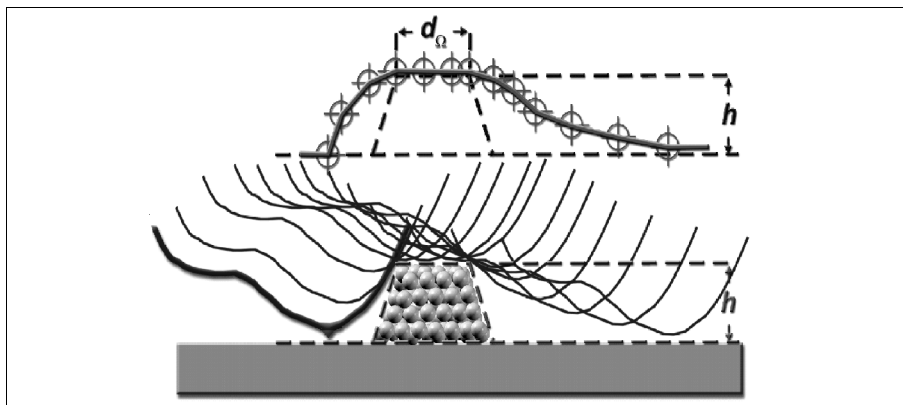


Abbildung 11: Einfluss der Spitzenform auf die Abbildung von 3D-Strukturen. Trotz der Verbreiterung der Seitenflächen, ist die Facettenfläche und der Facettendurchmesser  $d_\Omega$  sowie die Höhe  $h$  der Struktur gut zu bestimmen [31]

Treten bei den zu untersuchenden Clustern Facetten auf, wie in Abbildung 11 gezeigt, kann die Facettenform und die Facettenfläche bzw. der Facettendurchmesser  $d_\Omega$  sehr gut bestimmt werden.

### 2.3 Die Oberflächenröntgenstreuung

Die Oberflächenröntgenstreuung (Surface X-Ray Diffraction (SXRD)) ist eine Methode, um Oberflächen u. a. auf ihre kristalline Struktur zu untersuchen. Die große Anzahl von Informationen, die aus den Messdaten extrahiert werden kann, macht die Oberflächenröntgenstreuung zu einem Messverfahren mit vielen unterschiedlichen Varianten. In diesem

Abschnitt wird nur ein Überblick über die hier in der Arbeit benutzten Methoden gegeben. Darunter fallen die Röntgenreflektivität und kristallographische Messverfahren. Für nähere Informationen siehe [32, 33, 34, 35]

### 2.3.1 Röntgenreflektivität

Abbildung 12 zeigt die Anordnung die spekulären Geometrie, welche in der Reflektivitätsmessung benutzt wird. In einer Reflektivitätsmessung wird der zur Probenoberfläche unter kleinen Einfallswinkeln  $\alpha_i$  reflektierte Röntgenstrahl im Ausfallswinkel  $\alpha_f = \alpha_i$  gemessen. In dieser spekulären Geometrie steht der Streuvektor  $\vec{q}$  parallel zur Flächennormalen und besitzt nur eine  $z$ -Komponente. Aus den Messdaten folgt das Dispersionsdichteprofil, das proportional zur Elektronendichte ist, senkrecht zur Probenoberfläche, wobei lateral ( $x, y$ ) über einen extrem großen Bereich (bis zu einigen  $\text{mm}^2$ ) gemittelt wird. Durch die apparativen Auflösungen und Intensitäten der Synchrotronstrahlung sind mit den Reflektivitätsmessungen Strukturen von einigen  $10 \mu\text{m}$  bis zu unterhalb eines Ångströms aufzulösen [35].

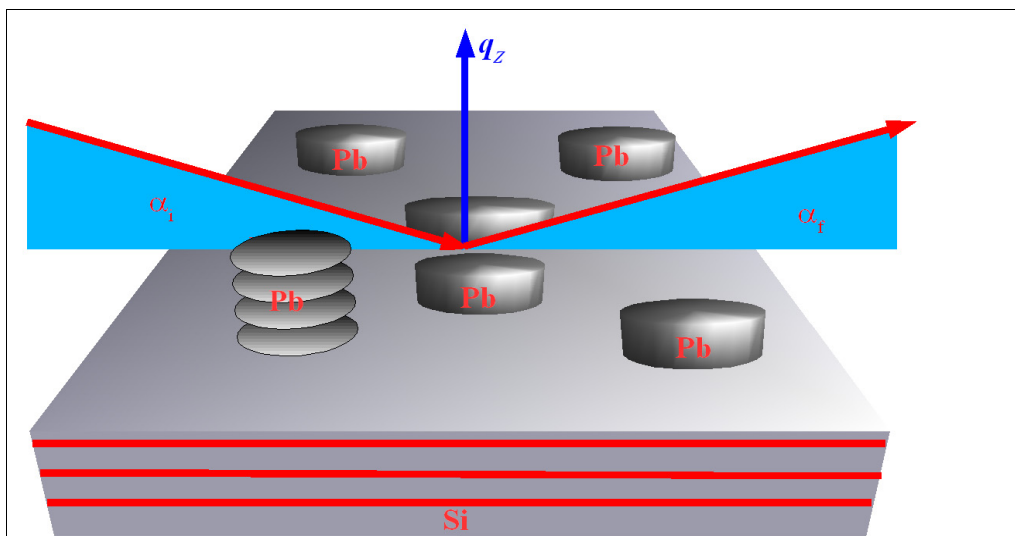


Abbildung 12: Schematische Darstellung der spekulären Geometrie ( $\alpha_i = \alpha_f$ ) und eine mit Blei-Clustern belegte Siliziumprobe.

Im Gegensatz zur Diffraktion an periodischen Strukturen, die im Kapitel vorgestellt wird, können mit dieser Methode auch Informationen über nicht periodische Strukturen senkrecht zur Probenoberfläche extrahiert werden. Als Ergebnis ergibt sich ein Dispersionsprofil eines Schichtsystems mit einer lateral gemittelten Elektronendichte und entsprechend auch die

Schichtraugigkeiten. Aus diesen Ergebnissen lässt sich sowohl die gemittelte Höhe der Blei-Cluster als auch die Cluster-Höhenverteilung abschätzen.

Bei der Röntgenreflektivitätsmessung wird eine elektromagnetische Welle mit dem Wellenvektor  $|\vec{k}|=2\cdot\pi/\lambda$  ( $\lambda$  = Wellenlänge des Röntgenstrahls) und der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}(\vec{r})=\vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}}$  an der Grenzschicht zwischen Vakuum und Probe mit dem Brechungsindex  $n(\vec{r})$  transmittiert und reflektiert. Die Ausbreitung der Welle kann über die Helmholtzgleichung beschrieben werden

$$\Delta \vec{E}(\vec{r})+k^2 n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})=0. \quad (7)$$

Durch die Annahme eines Modells von  $N$  angeregten harmonischen Oszillatoren pro Volumen, kann der Brechungsindex ausgedrückt werden als [37]

$$n^2(\vec{r})=1+\frac{N\cdot e_0^2}{\varepsilon_0\cdot m_e}\cdot\sum_{j=1}^N\frac{f_j}{\omega_j^2-\omega^2-2i\omega\eta_j}. \quad (8)$$

Hierbei ist  $e_0$  die Elementarladung,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $\varepsilon_0$  die Vakuum-Dielektrizitätskonstante,  $f_j$  die Oszillatorstärke,  $\eta_j$  Dämpfungsfaktoren,  $\omega_j$  die Resonanzfrequenzen und  $\omega$  die Frequenz der einfallenden Welle. Im Fall von Röntgenstrahlung mit der Energie von einigen Kiloelektronenvolt bis hin zu einigen 10 keV sind die Anregungsfrequenzen  $\omega \gg \omega_j$ , wodurch der Brechungsindex als  $n = 1 - \delta - i\beta$  geschrieben werden kann. Genaugenommen sind die  $f_j$  energieabhängig. Für sehr kleine Winkel, homogene Materialien und Energien weit entfernt von Absorptionskanten kann  $f_j$  aber als konstant angenommen werden, und es folgt die Dispersion  $\delta$  und Absorption  $\beta$  [37].

$$\delta=\frac{\lambda^2}{2\pi}r_e\rho \quad \text{und} \quad \beta=\frac{\lambda}{4\pi}\mu \quad (9)$$

$\rho$  ist die Elektronendichte und  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient. Für Röntgenstreuungsexperimente mit einer Photonenenergie von einigen Kiloelektronenvolt ist der Wert von  $\delta \approx 10^{-6}$  und  $\beta$  in der Regel eine Größenordnung kleiner. Hiermit ist  $\text{Re}(n) < 1$  und somit wird für Röntgenstreuung der Brechungsindex für Materie kleiner als der Brechungsindex für das Vakuum. Dies ermöglicht eine Totalreflexion.

Mit dem Brechungsgesetz von Snellius ergibt sich an der Grenzschicht zwischen Vakuum und Probe für den kritischen Winkel  $\alpha_c$  der Totalreflexion die Formel

$$\alpha_c=\lambda\sqrt{\frac{r_e\rho}{\pi}}. \quad (10)$$

Für Röntgenstrahlen beträgt der kritische Winkel  $\alpha_c$  meist nur einige zehntel Grad. Für Winkel kleiner als  $\alpha_c$  ist die Totalreflexion gegeben. Die Intensität einer von einer Oberfläche reflektierten Welle wird durch die Fresnel-Formeln beschrieben [36].

Für die Amplituden des reflektierten ( $r$ ) und transmittierten ( $t$ ) Strahls ergeben sich demnach folgende Gleichungen:

$$r = \frac{k_{(i,z)} - k_{(t,z)}}{k_{(i,z)} + k_{(t,z)}} \quad (11)$$

$$t = \frac{2k_{(i,z)}}{k_{(i,z)} + k_{(t,z)}} \quad (12)$$

wobei  $k_{(i,z)} = k \cdot \sin(\alpha_i)$  und  $k_{(t,z)} = k \sqrt{(n^2 - \cos^2(\alpha_i))}$  sind. Der Index  $i$  bezieht sich auf den einfallenden Strahl und der Index  $t$  auf den transmittierten Strahl.

Der Intensitätsverlauf für die reflektierte Welle  $R_F = |r|^2$  kann gegen den Einfallswinkel aufgetragen werden (siehe Abbildung 13 links). Während unterhalb des kritischen Winkels  $\alpha_c$  unter Vernachlässigung der Absorption die Intensität zu 100% reflektiert wird, fällt die Messkurve der Reflektivität oberhalb von  $\alpha_c$  schnell ab. Es gilt eine  $1/q^4$ -Abhängigkeit oberhalb von  $3\alpha_c$ .

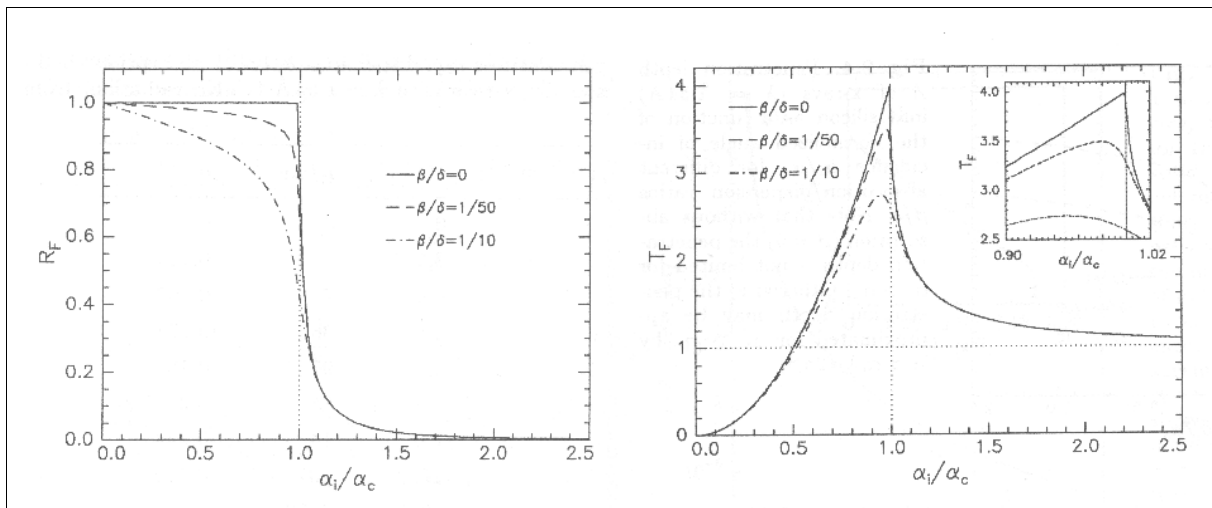


Abbildung 13: Amplitudenquadrate der reflektierten  $R_F$  (links) und transmittierten  $T_F$  (rechts) Welle für die Grenzschicht zwischen Vakuum und Silizium bei einer Wellenlänge  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Auf der Ordinate ist der auf den kritischen Winkel  $\alpha_c$  normierte Einfallswinkel  $\alpha$  aufgetragen. Kurven für unterschiedliche Verhältnisse von Dispersion  $\delta$  zur Absorption  $\beta$  sind dargestellt. [37]

Das Quadrat der Amplitude der transmittierten Welle  $T_F$  an der Probenoberfläche ist auf der rechten Seite von Abbildung 13 gezeigt. In der Nähe des kritischen Winkels ist eine starke Überhöhung des Amplitudenquadrats an der Probenoberfläche auf Grund von Interferenzen

zwischen der transmittierten und der reflektierten Welle zu erkennen. Für große Winkel geht das Amplitudenquadrat gegen 1.

Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha_i$  zeigt Abbildung 14. Bei Winkeln unterhalb von  $\alpha_c$  ist ein konstanter Wert von ca. 5 - 10 nm festzustellen, die Amplitude fällt im Probeninneren exponentiell ab.

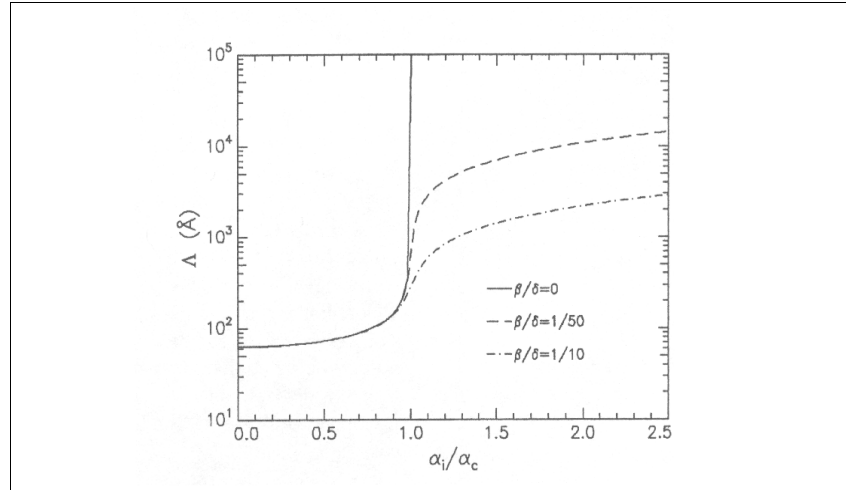


Abbildung 14: Eindringtiefen der transmittierten Welle für eine Grenzschicht zwischen Vakuum und Silizium bei einer Wellenlänge  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Auf der Ordinate ist der auf den kritischen Winkel  $\alpha_c$  normierte Einfallswinkel  $\alpha$  aufgetragen. Kurven für unterschiedliche Verhältnisse von Absorption  $\beta$  zur Dispersion  $\delta$  sind dargestellt. [37]

In der Nähe des kritischen Winkels steigt die Eindringtiefe stark an und ist unter Vernachlässigung der Absorption unbegrenzt.  $\Lambda$  kann durch Formel 13 berechnet werden.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{2}\pi} \left[ \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Bei dem realen Fall der endlichen Absorption kann die Eindringtiefe für  $\alpha_i \gg \alpha_c$  durch Formel 14 genähert werden.

$$\Lambda \approx \frac{\alpha_i \lambda}{2\pi\beta} \quad (14)$$

Diese oben beschriebenen Effekte zeigen deutlich, dass jede Messung unter streifendem Einfall besonders die Struktur der Oberfläche hervorhebt und somit oberflächensensitive Messungen möglich sind.

Zum qualitativen Verständnis der Reflektivität wird ein einfaches Mehrschichtsystem in Abbildung 15 von Vakuum, Polystrol und Silizium vorgestellt. Für dieses Modellsystem werden zwei kritische Winkel beobachtet, sowohl für das Polytrol als auch für das Silizium.

Der kritische Winkel von Polystrol  $\alpha_{c, PS}$  liegt auf Grund niedrigerer Elektronendichte der Polystrolschicht bei kleineren Einfallswinkeln  $\alpha_i$  (siehe Formel 10) und ist durch einen deutlichen Abfall der Intensität in der Reflektivität bei  $\alpha_i = \alpha_{c, PS}$  gekennzeichnet. Bei Winkeln  $\alpha_i > \alpha_{c, PS}$  nimmt die Eindringtiefe des Röntgenstrahls in der Polystrolschicht zu, bis dieser auf die Grenzschicht von Polystrol und Silizium trifft.

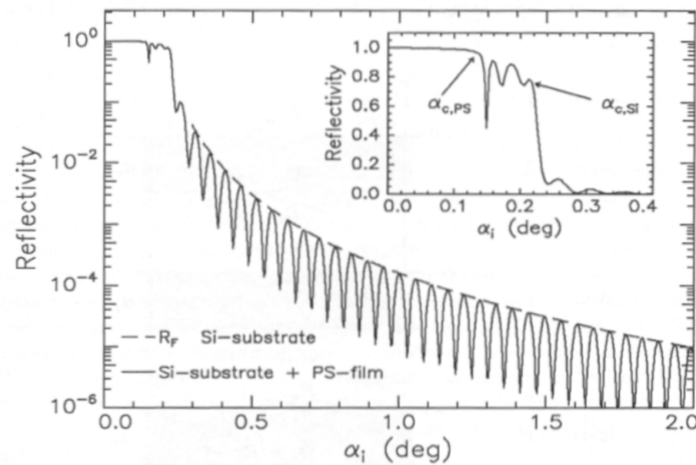


Abbildung 15: Berechnete Reflektivität eines Schichtsystems von Vakuum, Polystrol und Silizium. Die Polystrolschichtdicke beträgt 800 Å (durchgezogene Linie). Die Fresnel-Reflektivität des Siliziums ist gestrichelt angedeutet. Der Ausschnitt zeigt den Bereich um die kritischen Winkel stark vergrößert. [37]

Dort findet erneut eine Totalreflexion statt und die Reflektivität zeigt deutliche Oszillationen in  $q_z$ , also für wachsende  $\alpha_i$ . Die Oszillationen sind auf Interferenzen der reflektierten Welle von der Grenzschicht zwischen Polystrol und Vakuum und der reflektierten Welle von der Grenzschicht zwischen Polystrol und Silizium zurückzuführen. Falls  $\alpha_i > \alpha_{c, Si}$  gilt, transmittiert die Welle in das Siliziumsubstrat. Durch die Oszillationsperiode  $\Delta q_z$  kann mit  $d = 2\pi / \Delta q_z \approx \lambda / (2 \Delta \alpha_i)$  eine Bestimmung der Schichtdicke  $d$  der Polystrolschicht erfolgen.

Das zuvor beschriebene System Vakuum, Polystrol und Silizium soll nun auf ein Mehrschichtsystem erweitert werden. Zur Berechnung der Reflektivität wird ein Algorithmus vorgestellt. Das Mehrschichtsystem in Abbildung 16 zeigt  $N$  Grenzschichten an den Positionen  $z_j \leq 0$ , wobei das Vakuum als Schicht  $N = 1$  an der Position  $z_1 = 0$  betrachtet wird. Die letzte Schicht  $N$  ist über dem halbunendlichen Substrat  $N+1$  zu finden.

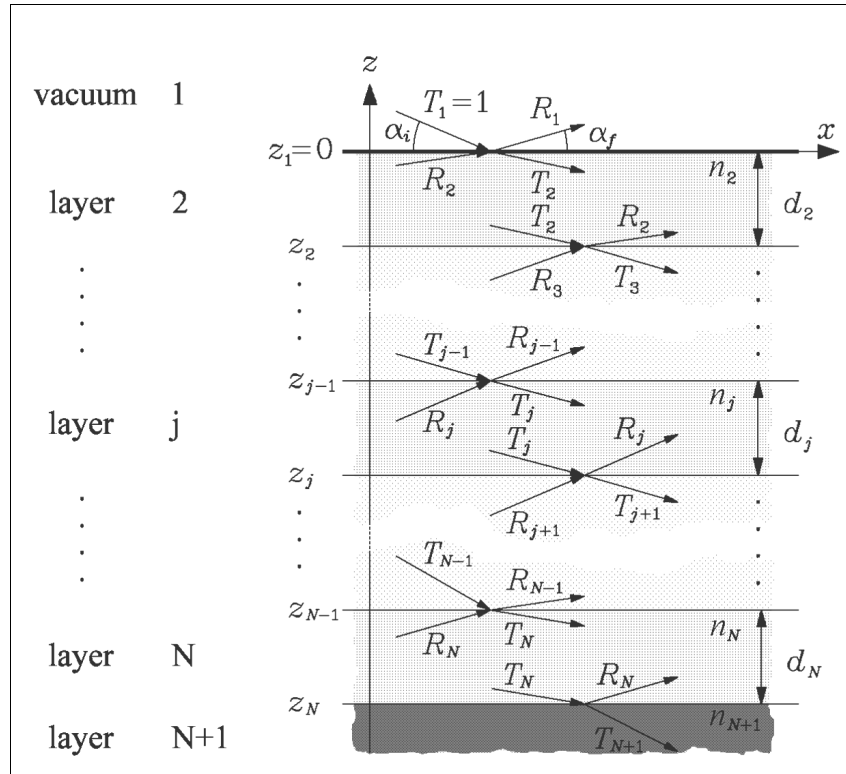


Abbildung 16: Mehrschichtsystem mit verschiedenen Brechungsindizes  $n_j$ . Für jede Grenzschicht sind die Reflexions- und Transmissionsverhältnisse eingezeichnet. Das Substrat  $j = N + 1$  besitzt auf Grund seiner unendlichen Ausdehnung keine Reflexion  $R_{N+1}$  [37, 38]

Für jede Schicht kann die Schichtdicke als  $d_j = z_{j-1} - z_j$ , der Brechungsindex  $n_j = 1 - \delta_j - i\beta_j$ , die Amplitude  $T_j$  und der Wellenvektor  $\vec{k}_{i,j}$  der transmittierten und die Amplitude  $R_j$  und der Wellenvektor  $\vec{k}_{f,j}$  für die reflektierte Welle geschrieben werden, wobei die Amplitude der Welle  $T_1$  unter dem einfallenden Winkel  $\alpha_i$  gleich eins gesetzt wird. Um die aus diesem Mehrschichtsystem reflektierte Amplitude  $R_j$  zu bestimmen, kann das rekursive Modell von Paratt benutzt werden, wie es üblicherweise in der Röntgenreflektometrie genutzt wird [38].

Über das Amplitudenverhältnis  $X_{j+1}$  aus der reflektierten Amplitude  $R_{j+1}$  und transmittierten Amplitude  $T_{j+1}$  in der  $j+1$ -ten Schicht, kann das Amplitudenverhältnis  $X_j$  der darüber liegenden Schicht mit

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2k_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1} \cdot X_{j+1} e^{2ik_{z,j+1}z_j}} \quad (15)$$

bestimmt werden. Hierbei ist

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad (16)$$

der Fresnel-Koeffizient und  $k_{z,j} = k \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \alpha_i}$  die  $z$ -Komponente des Wellenvektors in der Schicht  $j$ . Als Startpunkt der Rekursion wird die fehlende reflektierte Welle von der Substratschicht  $N+1$  benutzt. Die gesamte spekuläre Intensität  $R$  ist nach  $N$  Iterationen gegeben durch:

$$|R| = |X_1|^2 = |R_1|^2 \quad (17)$$

Der Parrat-Algorithmus wird in Programmen wie LSFIT verwendet [39]. Als Startpunkt wird ein Lagenmodell vorgegeben. Aus diesem Lagenmodell ergibt sich ein Dispersionsprofil, das an die Reflektivität angepasst wird. Die Anpassungsparameter sind die Dispersionen und Rauigkeiten der Schichten und die Schichtdicken selbst. Für mehr Detailinformationen zum Programm LSFIT siehe [39].

### 2.3.2 Die kristallographischen Messverfahren

Als Ergänzung zur Reflektivität werden in dieser Arbeit mit kristallographischen Messverfahren die kristalline Struktur und die parallele und laterale kristalline Orientierung des Bleis zur Kristalloberfläche des Siliziumsubstrats bestimmt. Das Verfahren basiert auf der Charakterisierung von Bragg-Reflexen, die durch konstruktive Überlagerung der an periodischen Strukturen reflektierten Röntgenstrahlen entstehen. Diese Reflexe treten in der Regel bei großen Einfallswinkeln auf, die erheblich größer sind als der kritische Winkel des Probensystems. Da die untersuchten Proben ein geringes Bleistreusignal aufwiesen, war der Einsatz von Synchrotronstrahlung notwendig. Für mehr Detailinformationen zum Thema der kristallographischen Messungen wird auf Referenz [34] verwiesen.

#### 2.3.2.1 Messungen in der spekulären Geometrie

Der einfallende Röntgenstrahl wird an der periodischen Struktur des Kristalls gestreut. Die an den Netzebenen gestreuten Wellen überlagern sich kohärent. Eine merkliche gestreute Intensität (Bragg-Reflex) wird dann beobachtet, wenn der Gangunterschied der einfallenden und ausfallenden Wellen an zwei Netzebenen im Abstand  $d$  genau  $n \cdot \lambda$  beträgt. Daraus ergibt sich das Gesetz von Bragg:

$$2d \cdot \sin(\alpha_i) = n \cdot \lambda \quad (18)$$

$n$  stellt einen ganzzahligen Wert dar, der höhere Beugungsordnungen beschreibt und  $\lambda$  ist die Wellenlänge des Röntgenstrahls. Aus einem gemessenen Bragg-Reflex folgt mit der Streugeometrie der Streuvektor  $\vec{q}$ . Die Verknüpfung des Betrages dieses Streuvektors mit dem Netzebenenabstand lautet

$$q_{hkl} = \frac{2 \cdot \pi}{d_{hkl}} = \frac{4 \pi \cdot \sin(\alpha_i)}{\lambda}. \quad (19)$$

Die Indizes  $h, k, l$  stellen die Millerschen Indizes dar. Die Bestimmung der kristallinen Struktur von Materialien parallel zur Oberfläche des Substrates erfolgt in der spekulären Geometrie. Diese Geometrie ist gleich der Geometrie für die Reflexionsmessungen (Abbildung 12 Kapitel 2.3.1). Dabei werden Einfallswinkel  $\alpha_i$  gewählt, die die Bedingung  $\alpha_i \gg \alpha_c$  erfüllen. In der Messung wird die Länge des Streuvektors geändert, wobei die Orientierung des Streuvektors  $\vec{q}$  beibehalten wird. Dieser Messvorgang verändert den Streuvektor nur in der radialen Richtung und wird deshalb als radial-Scan bezeichnet.

Zusätzlich wurde in dieser Geometrie die Mosaizität des deponierten Bleis über eine Messung in Rocking-Geometrie gemessen (siehe Abbildung 17).

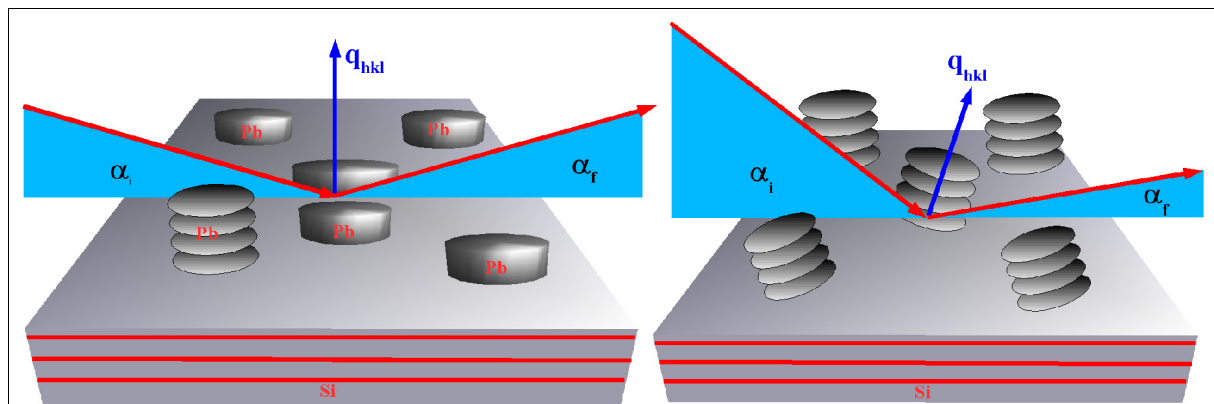


Abbildung 17: a) Spekuläre Geometrie: Der Streuvektor steht senkrecht auf der Substratoberfläche. In dieser Geometrie tragen Cluster, die parallel zum Substrat liegen, zu den Intensitäten im Bragg-Fall bei. b) Rocking-Messung: Die Messung startet von der Ausgangsposition in Bild a). Der Einfallswinkel  $\alpha_i$  wird leicht verändert, woraufhin sich in dieser Geometrie auch der Ausfallswinkel  $\alpha_f$  um den gleichen Wert mit anderem Vorzeichen ändert. Daraufhin steht der Streuvektor nicht mehr senkrecht zur Oberflächennormalen. Zum Streusignal in der Bragg-Reflexion tragen nun die verkippt dargestellten Cluster bei.

Für diese Messung wird die Apparatur auf das Maximum eines Bleireflexes eingestellt und eine leichte Verkipfung der Oberflächennormalen über den einfallenden Winkel  $\alpha_i$  um  $\Delta\alpha$  erreicht. Dabei wird der Streuvektor  $\vec{q}$  vom Betrage her nicht verändert, aber seine Orientierung zur Probenoberflächennormalen. Dies entspricht einer Veränderung des Streuvektor  $\vec{q}$  in angularer Richtung und der Messvorgang wird als angular-Scan bezeichnet.

Durch die Verkippung des Streuvektors  $\vec{q}$  zur Oberfläche tragen die Bleinetzebenen zum Streusignal bei, für die das Braggsche Gesetz bei  $\alpha_i \pm \Delta\alpha_i$  erfüllt ist. Dies bedeutet, dass die Netzebenen um  $\Delta\alpha_i$  zur Substratoberfläche verkippt sind.

Die Anpassung der Messdaten zur Mosaizität erfolgt mit einer Pseudovoigt-Funktion. Das Ergebnis einer Anpassung einer Pseudovoigt-Funktion an die Messkurve eines Pb (220)-Reflexes zeigt als Beispiel für die Güte der Anpassung Abbildung 18.

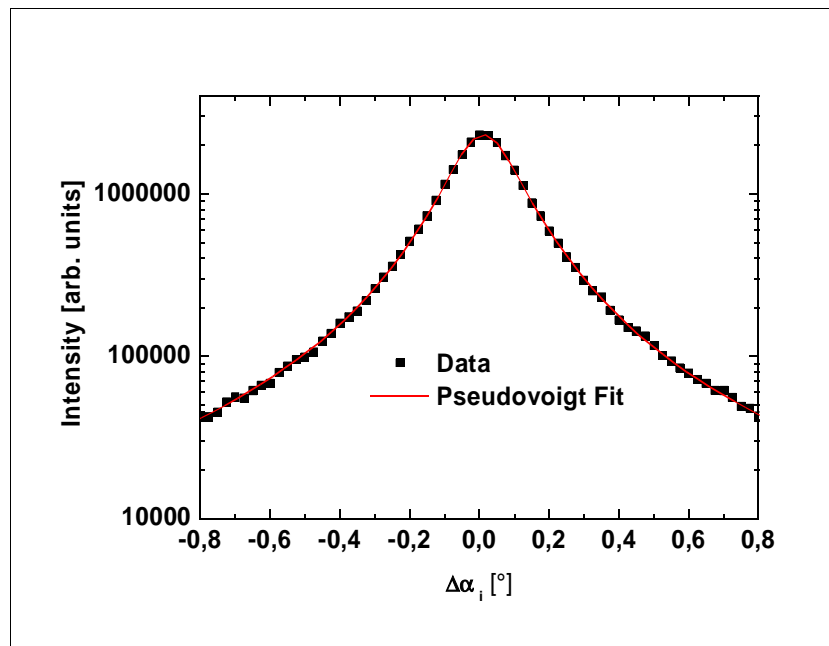


Abbildung 18: Mosaizitätsmessung an der Position eines Pb (222)-Reflexes einer in-situ Elektrochemiemessung. Es wurden 20 ML Pb (111) auf Si (111) : H abgeschieden. Die Anpassung erfolgte mit der Pseudovoigt-Funktion aus Formel 20.

Diese Funktion stellt eine Mischung aus einer Gauß-Funktion und einer Lorentz-Funktion der Form

$$I = y_0 + A \cdot \left[ \frac{\mu \cdot 2}{\pi} \frac{w}{4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2} + \frac{(1 - \mu) \cdot \sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} \cdot e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2} \right] \quad (20)$$

dar.  $w$  ist die Halbwertsbreite,  $x_c$  die Position der Maxima der beiden Funktionen,  $A$  die Amplitude und  $y_0$  eine Konstante.  $\mu$  gibt die relative Gewichtung der Lorentz-Funktion an. Diese Funktion ermöglicht eine gute Anpassung der gemessenen Daten. Ein stichprobenartige Anpassung einer Gauß-Funktion ergab eine ca. 5% höhere Breitenbestimmung, die auf eine im Vergleich zur Pseudovoigt-Funktion nicht perfekte Anpassung der Messdaten zurückzuführen ist.

### 2.3.2.2 Messungen in der Geometrie des streifenden Einfalls

Durch einen Wechsel in die Geometrie des streifenden Einfalls (Grazing Incidence) sind Strukturinformationen lateral zur Oberfläche zugänglich. Der Streuvektor  $\vec{q}$  liegt in dieser Geometrie fast parallel zur Oberfläche. Dies erreicht man durch die Wahl eines sehr kleinen Einfallswinkels ( $\alpha_i$ ) und Ausfallswinkels ( $\alpha_f$ ). Auch hier gilt  $\alpha_i = \alpha_f$ , wobei die gemessene Intensität auf Grund der Detektorspalte über einen Ausfallswinkelbereich von ca.  $0,2^\circ$  integriert wird. Dadurch wird eine sehr kleine Eindringtiefe des Röntgenstrahls und ein erhöhtes Amplitudenquadrat der transmittierten Welle an der Oberfläche erreicht, womit die hohe Oberflächensensitivität dieser Anordnung begründet ist.

Diese Geometrie zeigt Abbildung 19, wobei die für die Beugung an einem Kristallgitter relevanten dunkelblau unterlegten Winkel  $\alpha_{i,B}$  und  $\alpha_{f,B}$  eingezeichnet sind.

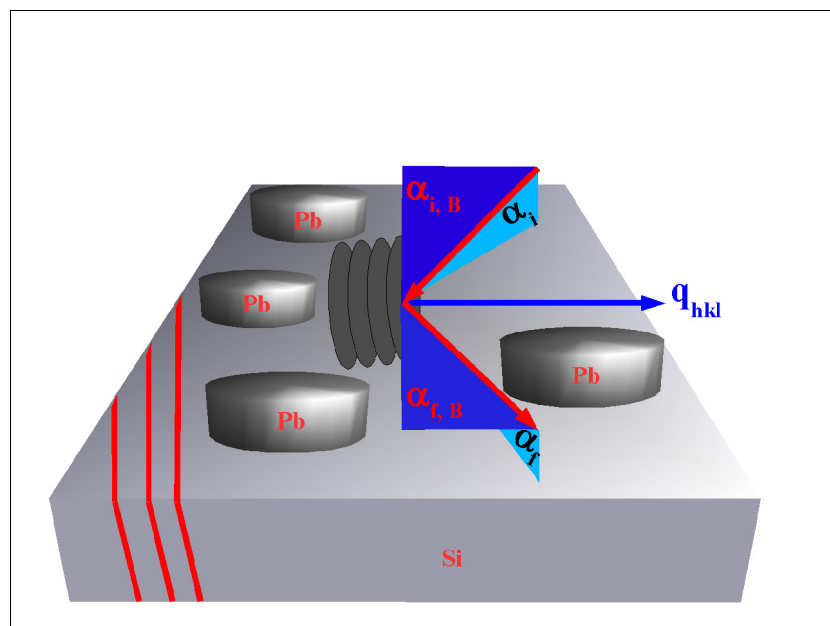


Abbildung 19: Schematische Zeichnung der Grazing Incidence Geometrie. Die Winkel  $\alpha_i = \alpha_f$  sind leicht erhöht gegenüber dem kritischen Winkel  $\alpha_c$ . Diese Geometrie ermöglicht eine äußerst hohe Sensitivität auf Oberflächenstrukturen. Die durch diese Geometrie gemessenen Netzebenenachsen stehen senkrecht zur Substratoberfläche.

Durch Veränderung dieser beiden Winkel können beide Messungen wie in der spekulären Geometrie auch in der Grazing Incidence Geometrie getätigt werden. Bei dem radial-Scan werden die Winkel  $\alpha_{i,B}$  und  $\alpha_{f,B}$  synchron geändert, während bei dem angular-Scan durch eine Rotation der Probe um die Oberflächennormale die Orientierung der zu untersuchende Kristallebene zum Einfallswinkel variiert wird. Die radial-Scans in der Grazing Incidence Geometrie erlauben, verschiedene Reflexe entlang von Hochsymmetrierichtungen des

Substrates senkrecht zur Oberfläche zu bestimmen. Die radial-Scans in der spekulären Geometrie ermöglichen, die Bestimmung von Verkippungen der Bleinetzebenen zu den Siliziumnetzebenen parallel zur Oberfläche zu messen.

Auftretende Bleireflexe in der spekulären Geometrie können mit Bleireflexen in der Grazing Incidence Geometrie in Verbindung gebracht werden. Werden in beiden Geometrien Bleiorientierungen untersucht, die senkrecht zueinander stehen, sind für eine Sorte von Blei-Clustern Informationen parallel zur Oberfläche und laterale Informationen zugänglich. Zum Beispiel kann für eine in der spekulären Geometrie gemessene Pb (111)-orientierte Sorte von Blei-Clustern durch den Pb (2 -2 0)-Reflex in der Grazing Incidence Geometrie auch die laterale Information dieser Sorte von Blei-Cluster bestimmt werden.

Um Verwechslungen im Folgenden auszuschließen, wird der radial-Scan in der spekulären Geometrie  $\theta$ - $2\theta$ -Scan und der angular-Scan in der spekulären Geometrie Rocking-Scan genannt. Demgegenüber stehen die Bezeichnungen In-Plane-Scan für den radial-Scan in der Grazing Incidence Geometrie und  $\omega$ -Scan für den angular-Scan in der Grazing Incidence Geometrie.

### 2.3.2.3 Bestimmung der gemittelten Cluster-Höhe und der lateralen Cluster-Breite aus den Röntgenmessdaten

In den radial-Scans in der spekulären und in der Grazing Incidence Geometrie können Aussagen über die mittlere Größe der Strukturen getroffen werden. Die Streuung an den Netzebenen kann als Beugung an einem Gitter aufgefasst werden [32, 33, 35]. Damit werden die Intensitäten der Bragg-Reflexe durch

$$I \propto \frac{\sin^2\left(\frac{N \cdot d_{hkl}}{2} \cdot q\right)}{\sin^2\left(\frac{d_{hkl}}{2} \cdot q\right)} \quad (21)$$

beschrieben [32,33]. Hier ist  $q$  der Betrag des Streuvektors,  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand und  $N$  die Anzahl der Netzebenen. Dies bedeutet, dass die Breite eines Bragg-Reflexes in radialer Richtung Informationen über die Anzahl der beteiligten Netzebenen bei diesem Streuvorgang enthält. Die Breite des Bragg-Reflexes im radial-scans in der spekulären Geometrie ist somit umgekehrt proportional zur der gemittelten Höhe der Blei-Cluster bzw. im radial-Scan in der Grazing Incidence Geometrie zur gemittelten Breite der Blei-Cluster. Zur Quantifizierung der

Breite betrachtet man die Funktion 21 im Hauptmaximum an der Position  $q=n\cdot 2\pi/d$  der  $n$ -ten Beugungsordnung. Für den Bereich um diese Positionen herum, lässt sich die Funktion 21 als

$$I \propto N^2 \frac{\sin^2\left(\frac{N \cdot d_{hkl}}{2} \cdot q\right)}{\left(\frac{N \cdot d_{hkl}}{2} \cdot q\right)^2} \quad (22)$$

nähern. Die Positionen bei der halben Intensität  $I=N^2/2$  liegen bei  $q_{01/02} = 2\pi/d_{hkl} \pm 0,88 \cdot \pi/(d_{hkl} \cdot N)$ . Dies bedeutet, dass durch Bestimmung von  $\Delta q$  (FWHM = Full Width Half Maximum) eines Bragg-Reflexes die Anzahl der beteiligten Netzebenen mit

$$N \approx \frac{0,88 \cdot q}{\Delta q} \quad (23)$$

bestimmt werden kann [32, 33]. Durch Multiplikation dieser Anzahl  $N$  mit dem durch den Bragg-Reflex bestimmten Netzebenenabstand  $d$  der ersten Beugungsordnung ergibt sich mit

$$N \cdot d_{hkl} \approx H_{Cluster} \quad (24)$$

die gemittelte Cluster-Höhe  $H_{Cluster}$ . Die Funktion aus Formel 21 ist für  $d_{hkl} = 1$  und  $N = 20$  in Abbildung 20 dargestellt. Es ist eine halblogarithmische Darstellung gewählt. Zusätzlich ist die ganze Breite  $\Delta q$  auf der halben Höhe eingezeichnet. Um die Breiteninformation aus den Messdaten zu ermitteln, werden zwei Methoden angewendet.

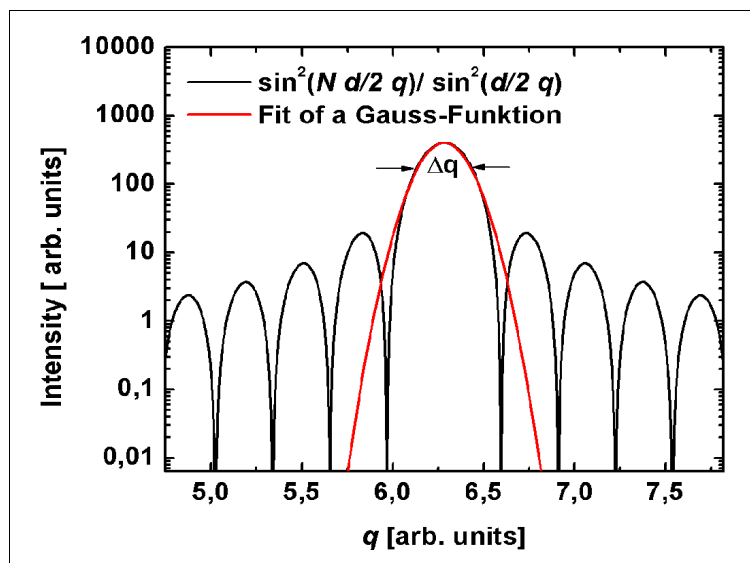


Abbildung 20: Halblogarithmische Darstellung der Funktion aus Formel 21 für 20 Netzebenen und  $d=1$  (schwarze Linie). Es ist die Breite  $\Delta q$  auf der halben Höhe eingezeichnet (FWHM). Eine Gauß-Funktion wurde im Hauptmaximum angepasst (rote Linie). Im wichtigen Intensitätsbereich ist eine gute Übereinstimmung der Breiten von der Gauß-Funktion mit der Funktion aus Formel 21 zu erkennen.

Die erste Methode basiert auf der Anpassung der Gauß-Funktion an einem Bragg-Reflex. Abbildung 20 zeigt eine angepasste Gauß-Funktion im Hauptmaximum der Funktion aus Formel 21. Die Anpassung der Gauß-Funktion zeigt im Intensitätsbereich von 0,01 bis ca. 10 keine Übereinstimmung mit der Funktion aus Formel 21. In dem für die Breitenbestimmung wichtigen Intensitätsbereich von 100 bis ca. 1000 wird allerdings eine gute Übereinstimmung erzielt. Die Breite  $\Delta q$  und die Position  $q$  des Reflexes wird mit den Daten der angepassten Gauß-Funktion bestimmt. Zur Bestimmung der Anzahl der Netzebenen wurde der Faktor 0,88 in Formel 23 durch 1 genähert, da diese systematische Abweichung unterhalb der abgeschätzten Fehler liegt.

Der Großteil der Reflex-Breiten werden mit einer zweiten Methode ausgewertet. Die Breitenbestimmung der zweiten Methode ist in Abbildung 21 dargestellt.

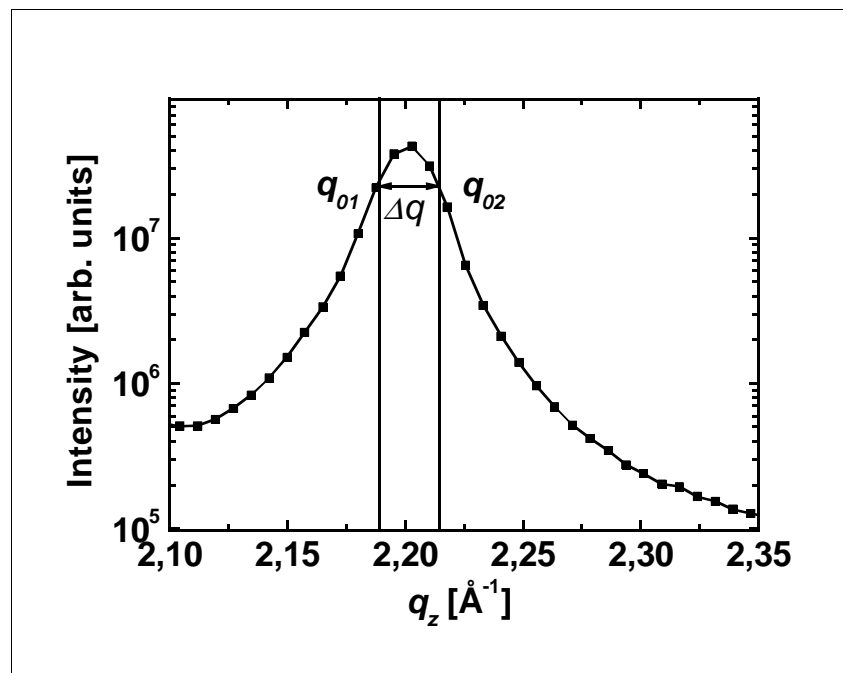


Abbildung 21: Halblogarithmische Darstellung eines Pb (111)-Reflexes einer in-situ Elektrochromie-messung. Die Positionen  $q_{01}$  und  $q_{02}$  bei halber Intensität sind eingezeichnet.

Die Position  $q$  des Bragg-Reflexes wird durch die Positionen  $q_{01}$  und  $q_{02}$  bei halber Intensität aus

$$q = \frac{q_{01} + q_{02}}{2} \quad (25)$$

bestimmt.

Die Breite  $\Delta q$  ermittelt sich aus

$$\Delta q = q_{01} - q_{02} . \quad (26)$$

### 2.3.2.4 Die Notation des Streuvektors $\vec{q}$

Der Streuvektor  $\vec{q}$  an den Positionen von Bragg-Reflexen wird durch Festlegen eines gewählten Kristallgitters durch die Millerschen  $h, k, l$  beschrieben. Im Folgenden werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Kristallsysteme dargestellt. Das hier verwendete Silizium besitzt als Einheitszelle eine Diamantstruktur, also eine fcc-Struktur mit Basis  $0; \frac{1}{4} \cdot (\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ , wobei die fcc-Struktur als kubisches Gitter mit der Basis  $0; \frac{1}{2} \cdot (\vec{e}_x + \vec{e}_y); \frac{1}{2} \cdot (\vec{e}_y + \vec{e}_z); \frac{1}{2} \cdot (\vec{e}_z + \vec{e}_x)$  beschrieben werden kann.  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$  stellen die Einheitsvektoren des kubisch primitiven Gitters dar. Die Si (111) : H Oberfläche zeigt eine hexagonale Symmetrie. Aus diesem Grund wurde als Gitter eine hexagonale Einheitszelle benutzt. Dies bedeutet, dass das Kristallsystem durch zwei Oberflächenvektoren und einem Gittervektor senkrecht zur (111)-orientierten Oberfläche beschrieben wird. Im reziproken Gitter stellen die Millerschen Indizes  $h$  und  $k$  die Vorfaktoren der reziproken Gittervektoren parallel zum Substrat dar. Der Vorfaktor des reziproken Gittervektors senkrecht zur Oberfläche wird durch den Millerschen Index  $l$  repräsentiert [40]<sup>3</sup>. Dies bedeutet, dass z. B. eine Messung in spekulärer Geometrie im gewählten hexagonalen Kristallsystem als „ $l$ -Messung“ bezeichnet und eine Messung in der Grazing Incidence Geometrie vollkommen mit den nicht Millerschen Indizes  $h$  und  $k$  beschrieben wird. Durch die radial-Scans ergeben sich Messpunkte, welche bei nicht „ganzahligen“ Millerschen Indizes auftreten. Für nähere Informationen über die Beschreibung der Diamantstruktur in hexagonale Koordinaten siehe Referenz [41].

## 2.4 Die niederenergetische Elektronenbeugung

Bei der niedenergetischen Elektronenbeugung, auch LEED (Low Energy Electron Diffraction) genannt, werden Elektronen mit einer Energie von etwa 20 bis einigen 100 eV senkrecht auf die zu untersuchende Probenoberfläche beschleunigt. In diesem Energiebereich liegt die de Broglie-Wellenlänge im Bereich von einigen Ångström. Die Eindringtiefe der Elektronen in diesem Energiebereich beträgt nur einige Ångström und ist damit um ungefähr

<sup>3</sup> In dieser Arbeit werden sowohl die kubische als auch die hexagonale Notation verwendet, wobei die kubische Notation mit einem Index C oder keinem Index und die hexagonale Notation mit dem Index Hex versehen wird.

eine Größenordnung geringer als bei der verwendeten Oberflächenröntgenstreuung. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 22 einen Graphen, der die Eindringtiefe von Elektronen in Materialien abhängig von ihrer Energie dargestellt. Dadurch ist LEED eine sehr sensitive Methode zur Bestimmung von periodischen Oberflächenstrukturen, mit einem geringen Beitrag der Festkörperstruktur.

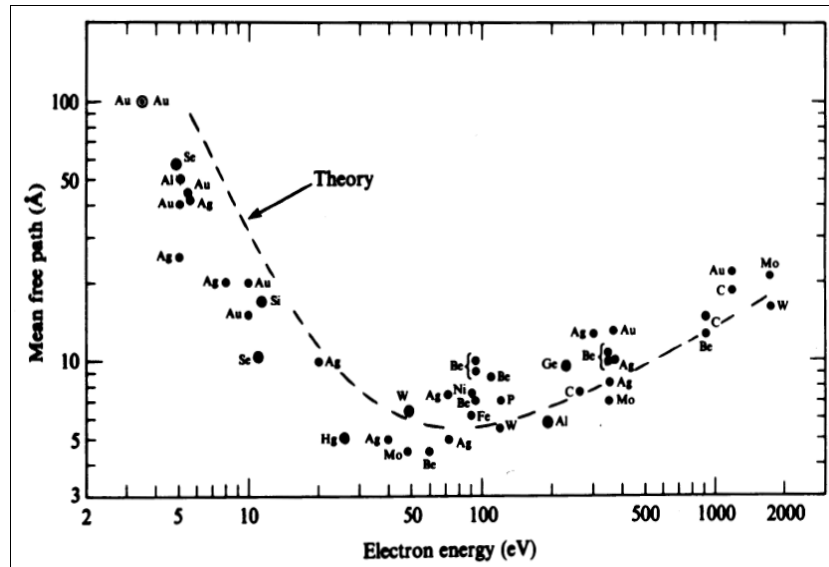


Abbildung 22: Mittlere freie Weglänge von Elektronen für verschiedene Energien und Materialien. [42]

Die Intensität des gebeugten Elektronenstrahls ist proportional zu der Fouriertransformierten der zweidimensionalen Oberfläche. Die geringe Eindringtiefe der Elektronen in das Substrat wird mathematisch als  $\delta$ -Peak in  $z$ -Richtung aufgefasst. Dies führt zu einer konstanten Intensität des gebeugten Elektronenstrahls in  $k_z$ -Richtung, was mit dem Begriff der Gitterstangen bezeichnet wird [42].

Durch LEED wird die zweidimensionale Periodizität der Oberfläche unter den Winkeln, bei denen die Gitterstangen die Ewaldkugel im reziproken Raum schneiden, auf einem fluoreszierenden Leuchtschirm sichtbar gemacht. Die LEED-Apparatur ist in Abbildung 22 dargestellt. Der Schirm weist eine Krümmung auf, um die Verzerrung durch die Ewaldkugel zu kompensieren. Das hier verwendete LEED-System ermöglicht einen Ausleuchtungsfleck in der Größe von einigen Mikrometern, wobei die Kohärenzlänge des Elektronenstrahles nur einige 10 nm beträgt. [42].

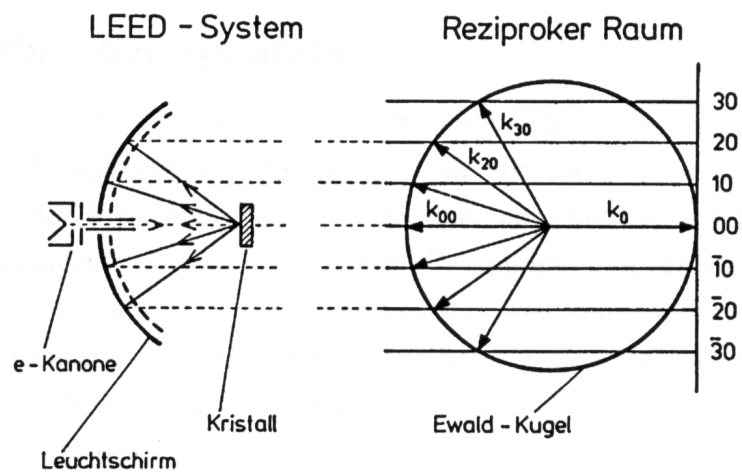


Abbildung 23: Prinzip und Aufbau einer LEED-Untersuchung. Reflexe sind unter den Winkeln zu beobachten, bei denen die Gitterstangen die Ewaldkugel im reziproken Raum schneiden. [42]

### 3 Substratpräparation

In dieser Arbeit wurden Si (111)-Proben benutzt, welche mit Phosphor n-dotiert waren. Der spezifische Widerstand beträgt 1-20  $\Omega\text{cm}$ , was einer Dotierung von ungefähr  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Die Fehlorientierung der in dieser Arbeit benutzten Proben, auch Miscut genannt, ist kleiner als  $0.1^\circ$ . Für die Experimente wurden zwei Arten von Proben benutzt. Zum einen Waferstücke, welche die Maße 5 mm x 13 mm x 0,5 mm aufweisen, und zum anderen Hütchenproben, welche aus einem Einkristall gefräst wurden und auf der Oberseite auf einem Durchmesser von 4 mm poliert sind. Diese Proben wurden auf Grund ihrer Geometrie für die SXRD-Messungen benutzt, während die Wafer für klassischen elektrochemischen bzw. STM-Untersuchungen verwendet wurden.

Als Substrat wurde die mit Wasserstoff passivierte Si (111)-Oberfläche genutzt. Diese weist keine Rekonstruktionen auf. Die mit Wasserstoff terminierte Oberfläche ist chemisch äußerst inert, vor allem gegen Luftoxidation [20]. Um eine möglichst homogene und für Industrieprozesse typische Oberfläche zu erhalten, ist die Terminierung nasschemisch erzeugt worden. Dabei wurde zuerst eine modifizierte Form der bekannten RCA-Reinigungsvorschrift angewendet [43], welche in vier Schritte gegliedert ist:

1. Um organische Verunreinigungen wie z. B. Wachs zu entfernen, werden die Siliziumproben mindestens zwei Stunden in Isopropanol unter Rückfluss gereinigt.
2. Die Proben werden 15 Minuten bei  $80^\circ\text{C}$  in einer Lösung von  $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (Verhältnis 1:1:5) behandelt. Diese Prozedur wirkt oxidativ auf organische Verunreinigungen und führt zur Entfernung dieser Verunreinigungen.
3. Einminütiges Ätzen in 50%-iger HF (Flusssäure) entfernt die  $\text{SiO}_2$ -Schicht und überführt sie in eine raue, mit Wasserstoff terminierte Oberfläche.
4. Die Proben werden bei  $80^\circ\text{C}$  in  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (Verhältnis 1:1:5) behandelt. Bei diesem Reinigungsschritt werden Metalle auf der Oberfläche gelöst und gleichzeitig eine ungefähr  $16 \text{ \AA}$  dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht aufgewachsen [43].

Zwischen den Reinigungsschritten werden die Proben mit ultrareinem Wasser gespült. Nach Schritt 4 besitzt die Probe eine wohldefinierte Probenoberfläche, welche eine Woche in Dunkelheit und in ultrareinem Wasser aufbewahrt werden kann.

Durch zwei zusätzliche Präparationsschritte wird eine atomar glatte Si (111) : H 1 x 1 Oberfläche erzeugt. Ein einminütiger Ätzvorgang der Probe in 50%-iger HF entfernt die

SiO<sub>2</sub>-Schicht und führt zu mono-, di- und trihydridterminierten Oberflächenatomen auf einer rauen Si (111) : H-Oberfläche. Durch einen anschließenden dreiminütigen Ätzzvorgang in NH<sub>4</sub>F werden di- und trihydridterminierte Oberflächenatome schneller von der Oberfläche gelöst als monohydridterminierte. Als Resultat ergibt sich eine atomar flache terrasierte Oberfläche, wobei die Breite der Terrassen umgekehrt proportional zum Mismatch ist [44].

### 3.1 Die verwendeten Siliziumwaferproben

Die mit der RCA-Reinigungsvorschrift präparierten Proben wurden zeitnah entweder in eine elektrochemische Umgebung oder in eine UHV-Umgebung transferiert. Die Überprüfung der Güte der Siliziumwaferoberfläche erfolgte mit dem STM bzw. mit LEED. Typische STM-Bilder einer Si (111) : H-Oberfläche sind in Abbildung 24 dargestellt. Die STM-Bilder zeigen die zu erwartenden Stufenkanten bzw. die atomare Struktur mit einer 60°-Symmetrie der Si (111) : H 1 x 1-Oberfläche. Einige wenige Adsorbate bzw. Fehlstellen sind in den Bildern als weiße Punkte bzw. als schwarze Löcher zu erkennen.

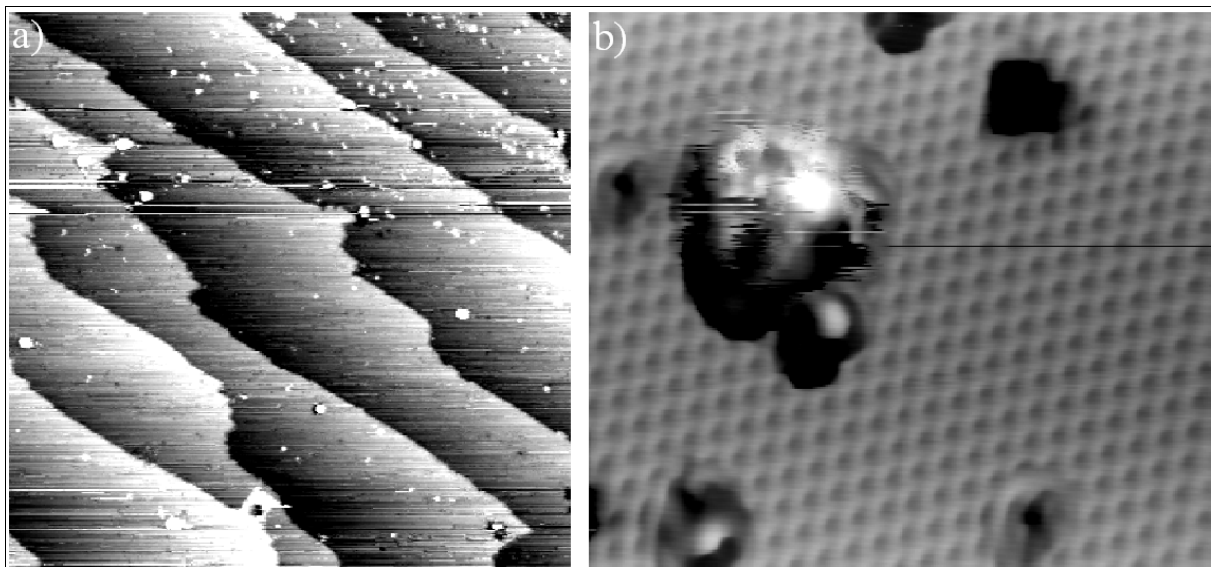


Abbildung 24: a) STM-Bild (300 x 300 nm<sup>2</sup>) von einer nasschemisch hergestellten Si (111) : H 1 x 1-Oberfläche einer Waferprobe. Die Messung erfolgte bei  $T = 77$  K. Es sind Stufenkanten und einige Adsorbate zu sehen. b) STM-Bild (9 x 10 nm<sup>2</sup>) von einer nasschemisch hergestellten Si (111) : H 1 x 1-Oberfläche einer Waferprobe mit atomarer Auflösung. Die Messung erfolgte bei  $T = 77$  K. Es sind einige Adsorbate und Fehlstellen in der Terminierung zu sehen.

Zwei LEED-Messungen der Si (111) : H-Oberfläche bei Elektronenenergien von 35 eV und 79 eV in Abbildung 25 zeigen die erste bzw. die erste und zweite auftretende Beugungsordnung. Der Fluoreszenzschirm zeigt ein Bild von scharf ausgeprägten Punkten, welche alle

60° auftreten und die Symmetrie der Si (111) : H-Oberfläche zeigen. Beide Messverfahren mit dem STM und LEED belegen die hohe Qualität der Si (111) : H-Oberfläche.

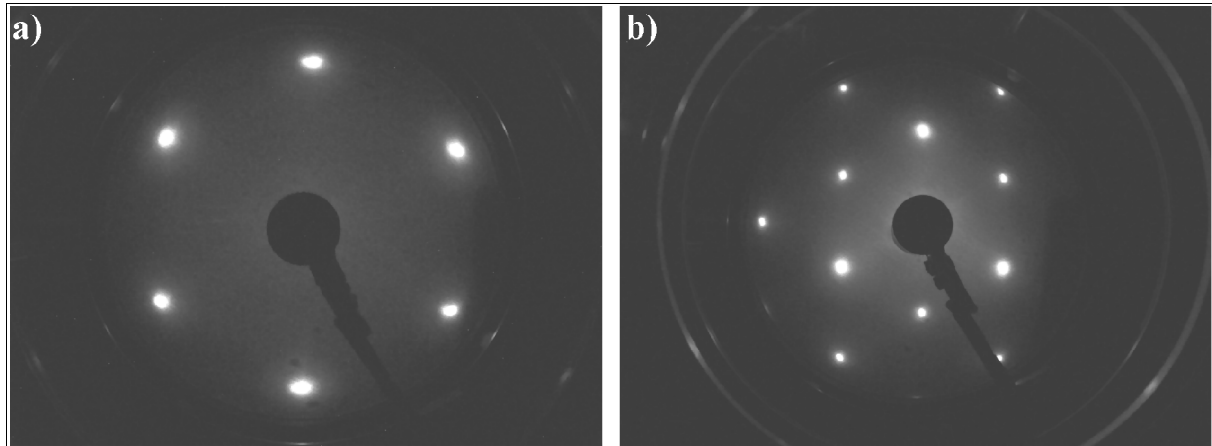


Abbildung 25: a) LEED-Messung aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 35 eV. Auf dem Bild ist genau die erste Beugungsordnung zu sehen. b) LEED-Messung aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 79 eV. Es ist die erste und zweite Beugungsordnung zu sehen. Der sechste Spot rechts wird auf Grund des Probenhalters verdeckt.

### 3.2 Die Güte der verwendeten Siliziumhütchenproben

Ein typisches STM-Bild für eine mit Wasserstoff terminierten Hütchenprobenoberfläche ist in Abbildung 26 gezeigt.

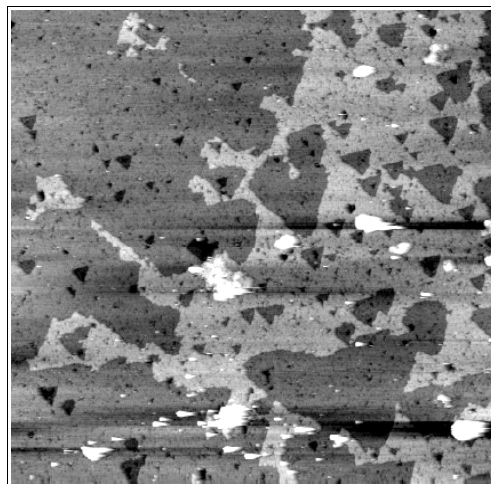


Abbildung 26: 500 x 500 nm<sup>2</sup> STM-Bild einer Si (111) : H-Oberfläche einer Hütchenprobe.

Für die Oberflächenröntgenstreuungsmessungen wurden diese Hütchenproben benutzt, die in Dortmund nasschemisch mit Wasserstoff terminiert und in einem Exsikkator innerhalb eines Tages an die ESRF transportiert und ins Vakuum eingeschleust wurden. Im Raumtemperatur-

---

STM von Omicron (Micro-STM) wurde die Qualität der Hütchenprobenoberflächen untersucht. Im Vergleich zu den in Kapitel 3.1 vorgestellten Proben aus Waferstücken ist die Großflächigkeit der Terrassen auffällig. Die Terrassen erstrecken sich über Bilder von mehr als  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  Größe. Die Oberfläche selbst scheint eine ähnliche Qualität zu besitzen, wie die im LT-STM untersuchten Proben. Es sind deutliche dreieckige Ätzlöcher als dunkle Löcher zu erkennen. Zusätzlich sind einige Adsorbate in Form von weißen Punkten vorhanden.

## 4 Messungen von Blei auf Si (111) : H im Ultrahochvakuum

In diesem Kapitel werden die Messungen und die Ergebnisse zum Wachstumsprozess von Blei auf Si (111) : H im UHV dargestellt. Dabei teilt sich dieses Kapitel in zwei Themenkomplexe. Der erste Teil beschreibt die verwendeten Apparaturen. Der zweite Teil beinhaltet die Messungen, deren Ergebnisse und die zugrunde gelegten Modelle zur Auswertung.

### 4.1 Die verwendeten Messapparaturen

Die Experimente wurden in zwei UHV-Analysesystemen durchgeführt. In Dortmund erfolgten die Untersuchungen zum Bleiwachstumsverhalten abhängig von der Temperatur mit dem Tieftemperaturrastertunnelmikroskop und der niederenergetischen Elektronenbeugung. An der ESRF wurden Messungen mit Oberflächenröntgenstreuung (SXRD) unter Einsatz der sogenannten Baby-Chamber mit Raumtemperaturrastertunnelmikroskopie-messungen kombiniert. Die Beschreibung der verwendeten Messapparaturen zur Bestimmung des Bleiwachstumsverhalten findet sich ab Kapitel 4.1. Die Beschreibung der Analyse der Messdaten und deren Ergebnisse erfolgt ab Kapitel 4.3

#### 4.1.1 Das Tieftemperaturrastertunnelmikroskop in Dortmund

Die benutzte Oberflächenanalyseanlage in Dortmund ist mit zwei UHV-Kammern (Analysekammer und Präparationskammer) ausgestattet. Diese Kammern enthalten Turbomolekularpumpen, Ionengetterpumpen und Titansublimationspumpen, die einen Basisdruck von einigen  $10^{-11}$  mbar ermöglichen. In der Präparationskammer standen zur Untersuchung von Proben u. a. eine LEED-Apparatur und zur Bedampfung der Proben mit Blei ein Elektronenstrahlverdampfer und ein Tieftemperaturprobenhalter zur Verfügung. Der Tieftemperaturprobenhalter des Manipulators ermöglicht Aufdampfexperimente bei Probentemperaturen bis ungefähr 15 K und ist in Referenz [45] genauer beschrieben. Die präparierten Proben wurden über den Manipulator und ein Transfersystem in die Analysekammer befördert und mit einer Transferzange in das dort vorhandene Tieftemperaturrastertunnelmikroskop (Low-Temperature-STM) der Firma Omicron geschleust. Das LT-STM war mit zwei Kryostaten ausgestattet, die im Rahmen dieser Arbeit mit flüssigen  $N_2$  gefüllt wurden und eine stabile Probentemperatur von  $T = 77$  K garantieren. Die Analysekammer (links) mit dem LT-

STM und die Präparationskammer (rechts) mit Tieftemperaturprobenhalter, Elektronenstrahlverdampfer und LEED-Apparatur sind in Abbildung 27 dargestellt.

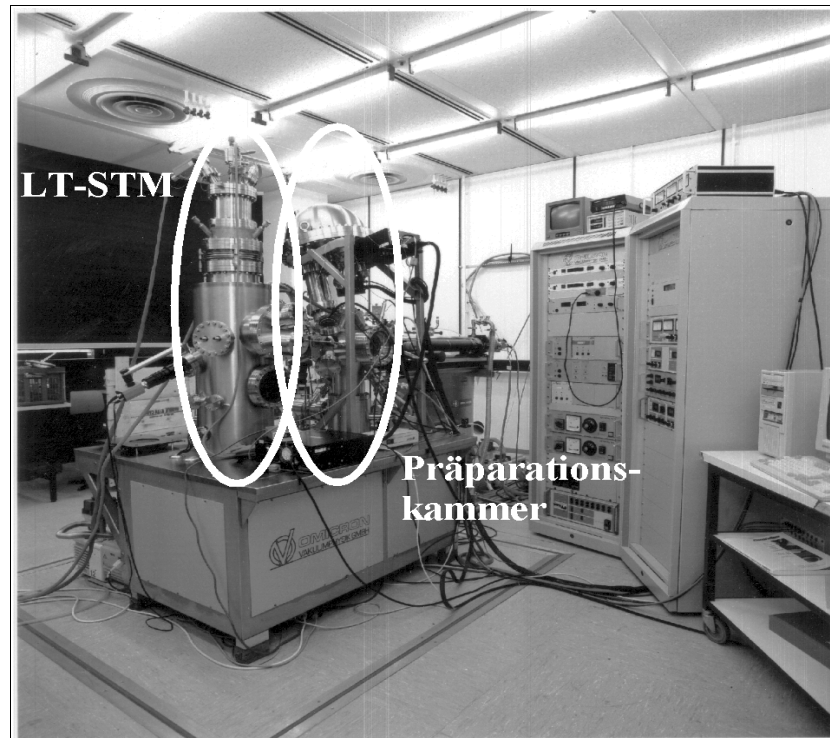


Abbildung 27: Die Omicron UHV-Oberflächenanalyseanlage mit dem LT-STM in der Analyse-Kammer auf der linken Seite und LEED, LT-Probenhalter und Elektronenstrahlverdampfer in der Präparationskammer auf der rechten Seite. Beide Kammern sind durch ein Schleusensystem getrennt.

Nähere Informationen über das komplette Oberflächenanalyseanlage sind unter den Referenzen [46, 47] einzusehen.

#### 4.1.2 Die benutzen Apparaturen an der European Synchrotron Radiation Facility

An der ESRF in Grenoble wurden kombinierte Messungen mit STM, LEED und SXRD vorgenommen. Dazu wurde die Infrastruktur für UHV-Probenpräparationen der Strahllinie ID 32 benutzt. Dies geschah mit der R2P2-Vakuumkammer im Surface Characterisation Lab (SCL) kombiniert mit der Baby-Chamber, die eine SXRD-Messung der Proben unter Vakuumbedingungen ermöglichte. Dadurch konnten an den gleichen Proben in-situ STM- und SXRD-Untersuchungen stattfinden.

#### 4.1.2.1 Die R2P2-UHV-Kammer

Die R2P2-UHV-Kammer ist ein UHV-Mehrkammersystem, das einen Probentransfer über ein Drehkreuz sicherstellt. Dieses Kammersystem ist in Abbildung 28 dargestellt. Das Drehkreuz der R2P2-UHV-Kammer ist mit einer Ionengetter- und einer Titansublimationspumpe ausgestattet. Die davon abgehenden Kammern sind über Schleusen und Ventile von dem Drehkreuz der R2P2-UHV-Kammer trennbar, wobei die UHV-Bedingungen bei geschlossenen Ventilen mit Turbomolekularpumpen erhalten wurden. Der Basisdruck der R2P2-UHV-Kammer lag bei ungefähr  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar.

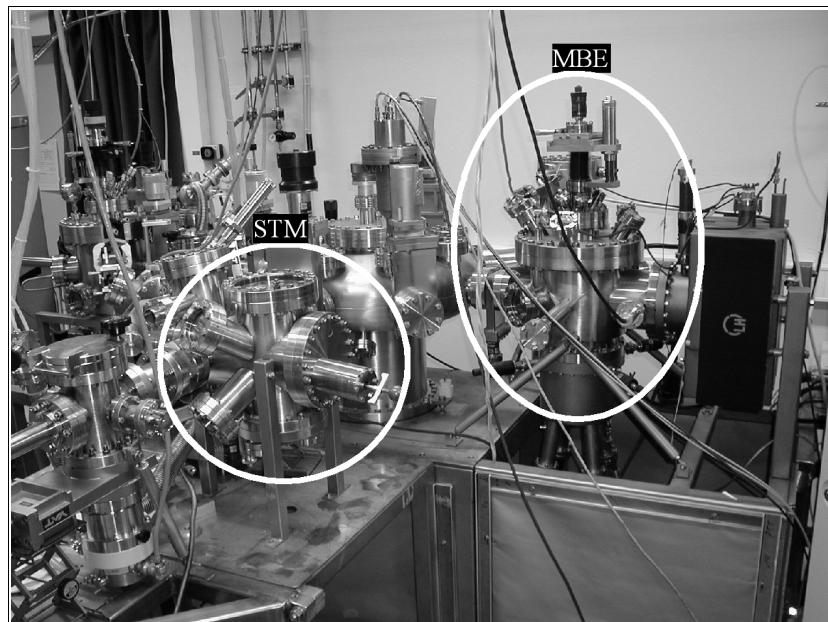


Abbildung 28: R2P2-Kammer an der ESRF. Die MBE-Kammer, welche mit Knudsenzellen ausgestattet war, und das Micro-STM sind weiß eingerahmt.

Nach dem Transfer der Siliziumproben in die R2P2-UHV-Kammer wurde mit dem Micro-STM der Firma Omicron die Qualität der Si(111) : H-Oberflächen untersucht. Der Bleibedampfungsprozess fand in der MBE-Kammer (MBE = Molecular Beam Epitaxy) statt, wobei zur Bleibedampfung eine Knudsenzelle benutzt wurde. Anschließend wurde die Morphologie der mit Blei bedampften Probe mit dem Micro-STM analysiert. Der danach stattfindende Transfer in die Baby-Chamber fand unter in-situ Bedingungen statt.

#### 4.1.2.2 Die Baby-Chamber

Nach der Probenpräparation und der Morphologiebestimmung der mit Blei bedampften Proben mit dem Micro-STM erfolgte der Probentransfer in die Baby-Chamber über eine ausgeheizte Schleuse an der R2P2-Kammer. Diese Baby-Chamber ist eine kleine ausheizbare UHV-Kammer, welche einen Durchmesser von ungefähr 110 mm hat. Sie ist in Abbildung 29 abgebildet. An der oberen Seite ist eine für die Röntgenstrahlung im Energiebereich von ungefähr 10 keV fast durchlässige Beryllium-Kuppel mit einer Wandstärke von 500  $\mu\text{m}$  angebracht, die einen Durchmesser von 65 mm besitzt. Die Höhe der Kuppel beträgt 115 mm.

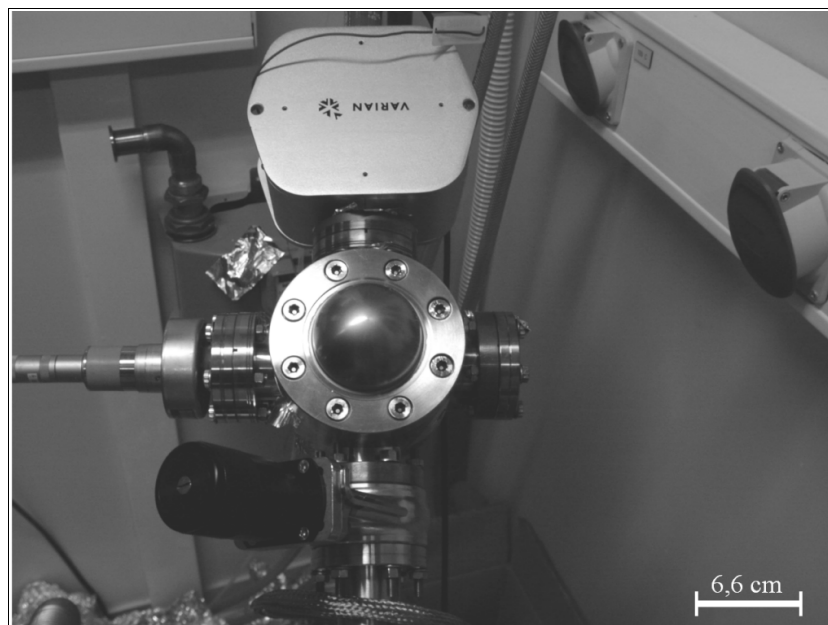


Abbildung 29: Aufsicht auf die Beryllium-Kuppel für die in der SXRD verwendeten Baby-Chamber, die einen Durchmesser von 65mm besitzt. Im oberen Bereich des Bildes ist die Iongetterpumpe zu erkennen. Am unteren Rand des Bildes befindet sich der Übergang zwischen der Baby-Chamber und der R2P2-UHV-Kammer [48].

In der Baby-Chamber wird ein Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar mit einer Iongetterpumpe erreicht. Für diesen Basisdruck ist eine dreitägige Ausheizprozedur bei  $140^\circ\text{C}$  nötig. Das Gewicht der Baby-Chamber liegt bei 10 kg und die Baby-Chamber ist somit ohne Probleme auf das Diffraktometer an der Strahllinie ID 32 montierbar [48].

#### 4.1.2.3 Die Strahllinie ID 32 an der European Synchrotron Radiation Facility

Die Strahllinie ID 32 ist eine auf SXR und auf Photoelektronenspektroskopie spezialisierte Strahllinie. Bei den Messungen wurde ein Doppelkristallmonochromator mit Si (111)-Kristallen benutzt. Es ergab sich eine Energieauflösung von  $\Delta E / E = 10^{-4}$  bei der verwendeten Röntgenstrahlung mit der Energie  $E$  von 17 keV. Durch einen mit Platin beschichteten Spiegel wird der Röntgenstrahl in die Experimentierhütte reflektiert. Zusätzlich werden durch den Spiegel auftretende höhere Harmonische herausgefiltert. Nach dem Austritt des Röntgenstrahls aus der Vakuumstrecke wird die Strahlintensität durch eine Luftionisationskammer (IC0) gemessen. Hinter dieser Ionisationskammer sind Spalte angebracht, welche eine Breite von 20  $\mu\text{m}$  vertikal und 1 mm horizontal zur Probenoberfläche aufweisen. Die Intensität des Strahls wird dann in einer Luftionisationskammer (Mon) erneut gemessen. Ein Autoabsorber mit 0.08 mm dicken Sn-Folien ist direkt daran angeschlossen.

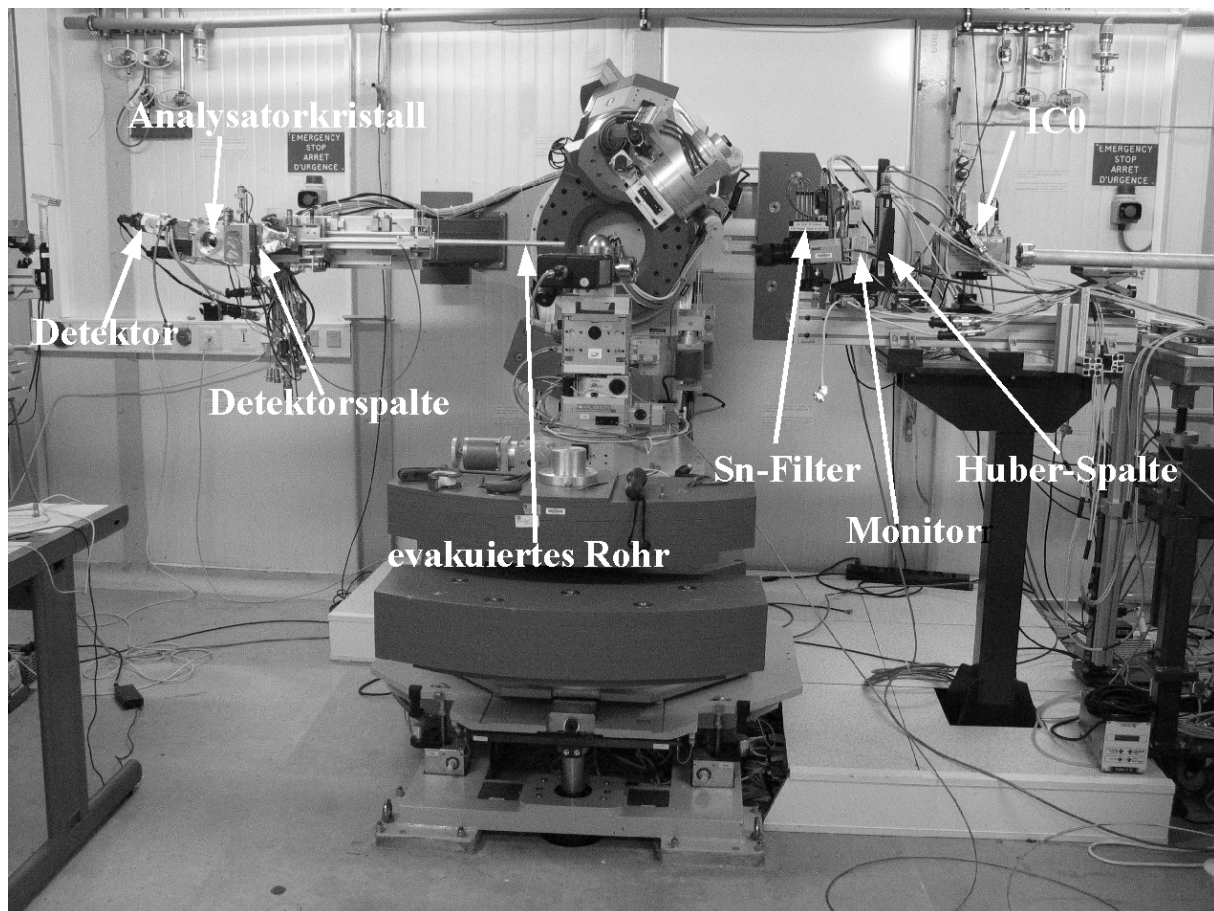


Abbildung 30: Bild des verwendeten Aufbaus. In der Mitte ist auf dem Huber-Tower die montierte Baby-Chamber zu erkennen.

In einem Abstand von 0,6 m vom Huber-Spaltsystem entfernt ist die Baby-Chamber auf dem 2 + 2 + 2 + 1 Kreis Huber-Diffraktometer befestigt. Der von der Probe reflektierte Röntgenstrahl passiert ein 0,7 m langes evakuiertes Rohr. Der Röntgenstrahl trifft durch die sich anschließenden Detektorspalte auf einen Graphitkristall und wird dort Bragg-reflektiert. Dies bedingt ein besseres Signal zu Untergrundverhältnis, halbiert jedoch die in den Detektor einfallende Intensität: Die Messung der Intensität erfolgte mit einem Szintillatorkristalldetektor.

## 4.2 Die Eichung der Bleiverdampfer

Da die Abhängigkeit des Bleiwachstums von der Bleibedampfungsmenge in dieser Arbeit untersucht wird, ist es zwingend erforderlich eine Eichung der verwendeten Bleiverdampfer vorzunehmen. In Dortmund wurde zur Bleibedampfung ein Elektronenstrahlverdampfer benutzt. Der Elektronenstrahlverdampfer wurde dabei mit einem Schwingquarz und durch Messungen von epitaktisch gewachsenen Bleiinseln (Abbildung 31) auf einem Pb(111)-Kristall geeicht. Dies erfolgte analog zur entsprechenden Kalibration für Au / Au (111) [49].

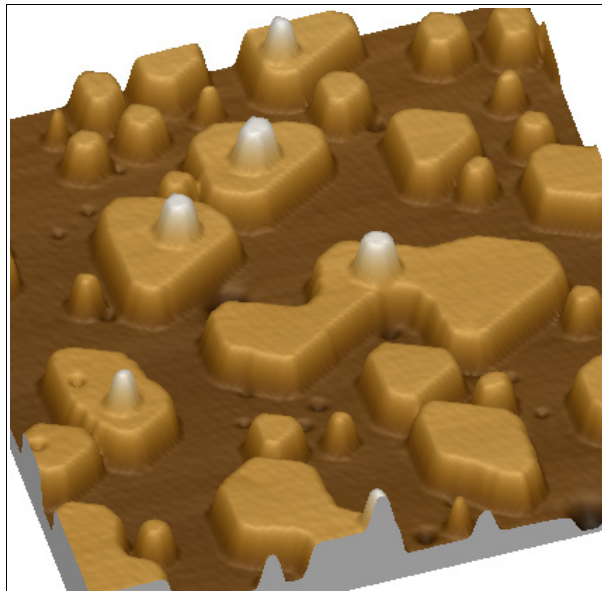


Abbildung 31: 100 x 100 nm<sup>2</sup> großes 3D-STM-Bild der Pb(111)-Oberfläche mit einer 40%-igen Pb(111) ML Belegung. Auf den monoatomaren Inseln sind schon Bleiadsorbate zu erkennen, welche auf das Wachstum der 2 ML hindeuten.

Allerdings musste für das Wachstum von Bleiinseln mit einem Durchmesser von einigen 10 nm auf den Pb (111)-Terrassen eine Temperatur von  $T_{\text{Deposition}} = 150$  K gewählt werden. Bei einer Beschleunigungsspannung von  $U_B = 800$  V und einem gemessenen Ionenstrom von

$I_{Flux} = 280 \text{ nA}$  ergab sich eine Aufdampfrate von  $0,0099 \text{ ML/s} \pm 0,0005 \text{ ML/s}$  Pb (111) ( $ML = \text{Monolagen}$ ).

An der ESRF erfolgte der Bleibedampfungsvorgang mit einem thermischen Verdampfer, wobei eine Aufdampfrate von  $0,00342 \text{ ML/s}$  Pb (111) mit einem Schwingquarz kalibriert wurde. Im Gegensatz zur Schwingquarzmessung in Dortmund wurde hier der Verdampfer vor jedem Aufdampfvorgang mit dem Schwingquarz in-situ geeicht und ermöglichte damit eine sehr genaue Messung der Aufdampfrate. Selbst Eichmessungen über mehrere Stunden ergaben jeweils eine stabile Rate. Deshalb wird der Fehler der Aufdampfrate mit einigen wenigen Prozent abgeschätzt.

### 4.3 Bleiwachstum auf Si (111) : H in Abhängigkeit von der Aufdampftemperatur

In den bisherigen Veröffentlichungen über das System Blei auf Si (111) : H waren unterschiedliche Wachstumsmodi des Bleis angegeben. Aristov et al. [17] beschreiben ein Stranski-Krastanov-Wachstum, während Odasso et. al. [18] ein Volmer-Weber-Wachstum angeben. Wie in der Einleitung angedeutet, wurde für das System Blei auf Si (111)  $7 \times 7$  unterhalb von 150 K ein erstaunlicher Wachstumsprozess beobachtet: Die Pb (111)-Inselhöhen traten auf einer Bleibenetzungsschicht nur mit einer ungeradzahligem Anzahl von Bleiebenen auf [10]. In einem ersten Schritt wird in dieser Arbeit die Abhängigkeit des Bleiwachstums auf Si (111) : H von der Aufdampftemperatur analysiert. In diesen Experimenten wurden unter anderem Proben mit 2 ML Pb (111) und  $\frac{1}{2}$  ML Pb (111) Bedampfung bei den Aufdampftemperaturen  $T_{Deposition}$  von 10 K, 150 K und bei Raumtemperatur hergestellt. Die STM-Messungen erfolgten dann bei 77 K bzw. bei Raumtemperatur.

#### 4.3.1 Bleiwachstum auf Si(111) : H bei einer Aufdampftemperatur von 10 K

Messungen der mit 2 ML Pb(111) bei einer Aufdampftemperatur von  $T_{Deposition} = 10 \text{ K}$  bedampften Probe werden im Folgenden dargestellt und analysiert. Zusätzlich wird die Auswertung der Messdaten und die verwendeten Modellannahmen sowie die Fehlerabschätzungen beschrieben. Die Messungen mit dem STM wurden bei einer Temperatur von  $T_{Messung} = 77 \text{ K}$  durchgeführt. Die Si (111) : H-Oberflächenpräparation fand an den

Waferstücken mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen RCA-Verfahren statt. Der Transfer der Proben in die Präparationskammer gelang innerhalb einer halben Stunde. Dies schließt eine Luftoxidation der mit Wasserstoff terminierten Oberfläche aus, welches die in Kapitel 3.1 beobachtete Güte der Oberfläche garantiert [20].

Das rechte STM-Bild in der Abbildung 32 zeigt eine Messung der mit 2 ML Pb (111) bedampften Probe. Die Blei-Cluster sind auf Grund ihrer Höhe als helle Punkte und das darunterliegende Substrat auf Grund seiner räumlichen Tiefe als dunkler Hintergrund dargestellt. Die Blei-Cluster weisen eine rundliche Form auf, was auf ein Volmer-Weber-Wachstum ohne Bleibenetzungsschicht auf Si(111) : H hindeutet. Aus den gemessenen STM-Bildern ergibt sich eine Cluster-Dichte (Cluster-Anzahl pro Fläche) von  $\eta = 0,014 \text{ nm}^{-2}$ . Der statistische Fehler ist gegenüber systematischen Fehlern, wie z. B. das Verschieben der Cluster durch die Wechselwirkung von Spitze und Cluster, vernachlässigbar.

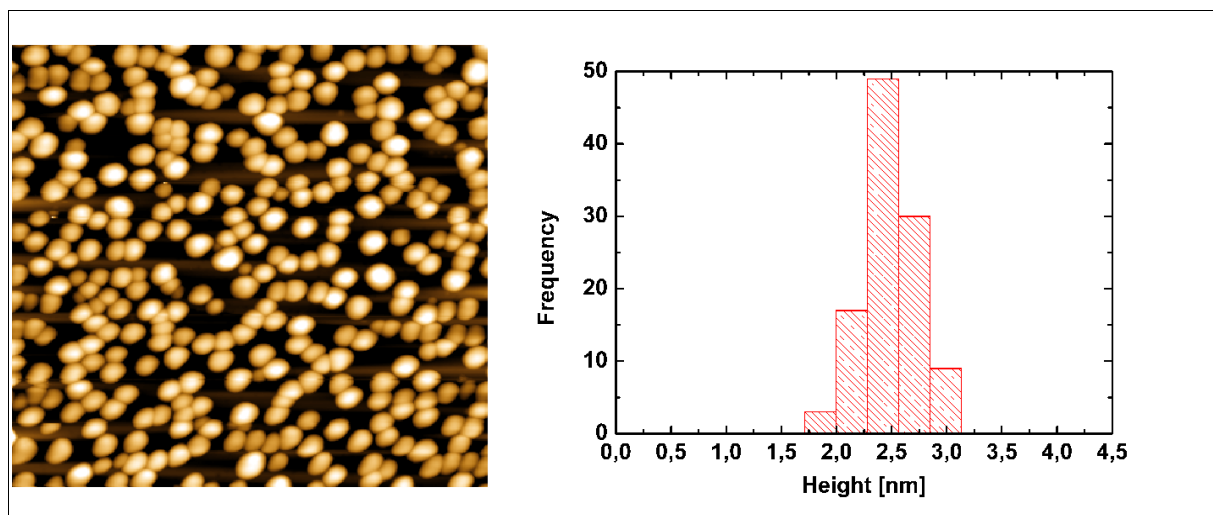


Abbildung 32: Rechts: STM-Bild  $150 \times 150 \text{ nm}^2$  mit 2 ML Pb bei  $T_{\text{Deposition}} = 10 \text{ K}$ . Die Messung erfolgte bei 77K. Links: Aus dem linken STM-Bild entnommene Höhenstatistik. Diese weist eine extrem kleine Höhenverteilung um die gemittelte Höhe  $\langle H \rangle = 2,48 \text{ nm}$  mit einer Verteilung von  $\sigma = 0,24 \text{ nm}$  auf.

Die gemessene Höhenverteilung der Blei-Cluster ist im rechten Histogramm von Abbildung 32 dargestellt. Die Breiten der Histogrammbalken repräsentieren jeweils die Höhe von 1 ML Pb (111). Dies entspricht einer Höhe von 0,285 nm. Der Mittelwert der Höhenverteilung der Blei-Cluster, im Folgenden als gemittelte Cluster-Höhe bezeichnet, ergibt sich zu  $\langle H \rangle = 2,48 \text{ nm}$ , welches ungefähr 9 ML entspricht. Es wird eine Breite der Höhenverteilung von  $\sigma = 0,24 \text{ nm}$  ermittelt, die im Folgenden als Cluster-Höhenverteilung bezeichnet wird. Auffällig ist die schmale Cluster-Höhenverteilung von ungefähr  $\pm 1 \text{ ML}$ . Dadurch ist die Cluster-Höhe fast uniform. Durch die Kapitel 2.2 dargestellten Einfluss der

Spitzenform kann aus dem STM-Daten keine zuverlässige Information zur Cluster-Breite entnommen werden. Daher müssen Modellannahmen zur Cluster-Form verwendet werden.

Das gesamte Bleivolumen, das in den gemessenen Blei-Clustern enthalten ist, wird zunächst unter der Annahme von Halbkugeln als Cluster-Form errechnet. Die Äquivalent-schichtdicke  $H_{\text{Äquivalent}}$  einer durch das Bleivolumen der Blei-Cluster gedachten geschlossenen Bleischicht auf der Oberfläche ist mit

$$H_{\text{Äquivalent}} = \frac{2}{3} \pi \langle H \rangle^3 \eta \quad (27)$$

berechenbar. Auf Grund der schmalen Höhenverteilung ist es möglich die Berechnungen zur Cluster-Form und Volumen für einen mittleren Cluster mit der Höhe  $\langle H \rangle$  auszuführen. Für diese mit 2 ML Pb (111) bedampften Probe ergibt sich eine Äquivalentschichtdicke von  $H_{\text{Äquivalent}} = 0,4$  nm. Dieses entspricht ungefähr 1,5 ML Pb (111). Der Fehler der Äquivalent-schichtdicke beträgt mehrere 10%. Der Grund für diesen sehr großen Fehler liegt sowohl in der Modellannahme von Halbkugeln sowie in systematischen Fehlern wie das Verschieben der Cluster mit dem STM begründet, und übersteigt die statistischen Fehler. Trotzdem lässt diese Abschätzung eine Bleibenetzungsschicht ausschließen.

Geht man davon aus, dass keine Bleibenetzungsschicht existiert und nimmt man weiterhin an, dass der sogenannte Haftkoeffizient (Verhältnis von Pb (111)-Aufdampfmenge zu der haftenden Bleibelegung auf dem Substrat) bei den niedrigen Aufdampftemperaturen eins ist, kann ein Breite zu Höhe Verhältnis  $b/h$  nach der Formel 28 [50] abgeschätzt werden. Dabei wird ein Kugelabschnitt als Cluster-Form auf der Oberfläche angenommen (siehe Abbildung 33).

$$b/h = \sqrt{\frac{8V_{\text{Cluster}}}{\pi \langle H \rangle^3} - \frac{4}{3}} \quad \text{mit} \quad V_{\text{Cluster}} = \frac{\text{Belegung [ML]} \cdot 0,285 \frac{\text{nm}}{\text{ML}}}{\eta} \quad (28)$$

Hierbei stellt  $b$  die Breite,  $h$  die Höhe der Blei-Cluster und  $V_{\text{Cluster}}$  ein Äquivalentvolumen pro Cluster, errechnet aus der aufgedampften Belegung Pb (111) in ML und der gemessenen Cluster-Dichte  $\eta$ , dar. Mit der Formel 28 ergibt sich für die mit 2 ML Pb (111) bedampfte Probe ein Breite zu Höhe Verhältnis von  $b/h = 2,4$ . Auch hier kann der Fehler zu einigen 10% aus oben angeführten Gründen abgeschätzt werden. Dieses Breite zu Höhe Verhältnis  $b/h$  bestätigt im Rahmen der Fehler die Annahme einer Kugelgestalt für die gewachsenen Cluster.

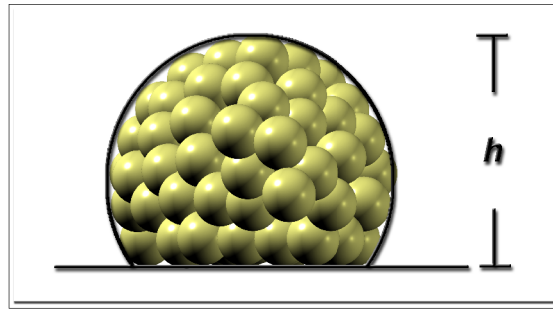


Abbildung 33: Kugelabschnittsmodell zur Berechnung des Breite zu Höhe Verhältnisses.

Das Kegelstumpfmodell in Abbildung 34 ist eine akzeptable Näherung für (111)-orientierte Cluster mit einer fcc-Kristallstruktur [51]. Man betrachtet den Cluster im Kegelstumpfmodell mit einem eingeschlossenen Winkel von  $60^\circ$  zwischen Substratoberfläche und der Seitenfläche des Blei-Clusters [52]. Mit Formel 29 erhält man eine berechnete Cluster-Facettenfläche von  $\Omega_{berechnet} = 6,8 \text{ nm}^2$ .

$$\Omega_{berechnet} = \left( \sqrt{\frac{\pi}{12} \langle H \rangle} \pm \sqrt{\frac{\pi}{48} \langle H \rangle^2 - \left( \frac{\pi}{9} \langle H \rangle^2 - \frac{V_{cluster}}{\langle H \rangle} \right)} \right)^2 \quad (29)$$

Durch Zugrundelegen einer Kreisfläche für die Facettenfläche ergibt sich ein Cluster-Facettendurchmesser von  $d_{\Omega_{berechnet}} = 2,94 \text{ nm}$ .

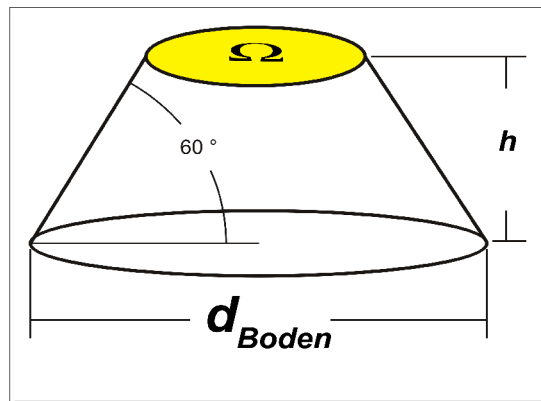


Abbildung 34: Kegelstumpfmodell zur Beschreibung der Clusterform. Dargestellt sind die Höhe  $h$ , der Bodenradius  $d_{Boden}$  und die Facettenfläche  $\Omega$ . Der eingeschlossene Winkel ist  $60^\circ$ .

Betrachtet man die Auflösung des verwendeten STMs bei dieser Bildgröße ergeben sich für den berechneten Durchmesser und den hier verwendeten Bildgrößen im Linienprofil nur acht Messpunkte. Dies bedeutet, dass mögliche vorhandene Facetten auf Grund der geringen Messpunktanzahl nicht deutlich aufgelöst werden könnten.

#### 4.3.1.1 Reifungsverhalten der mit 2 ML Pb (111) bei 10 K und für eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmten und bedampften Probe

Die hier vorgestellte Probe wurde zur weiteren Untersuchung eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend erneut bei 77 K mit dem STM untersucht. In Abbildung 35 ist ein STM-Übersichtsbild und die Höhenverteilung dieser Probe dargestellt. Auf dem linken Bild sind sechseckige Facettenformen bei einem Großteil der Blei-Cluster zu erkennen. Die Facetten weisen die gleiche Orientierung zum Substrat auf. Aus der Höhenverteilung der Blei-Cluster folgt eine gemittelte Cluster-Höhe von  $\langle H \rangle = 2,91$  nm mit einer Cluster-Höhenverteilung von  $\sigma = 0,33$  nm. Die Cluster-Dichte sank im Vergleich zur nicht auf Raumtemperatur erwärmten Probe um einen Faktor 2,3 auf  $\eta = 0,006$  nm<sup>-2</sup>, wohingegen die gemittelte Cluster-Höhe nur um 17% steigt. Mit dem Halbkugelmodell errechnet sich nach Formel 27 eine Äquivalentschichtdicke von  $H_{\text{Äquivalent}} = 0,3$  nm, die im Vergleich zur Äquivalentschichtdicke der nicht erwärmten mit 2 ML Pb (111) bei  $T_{\text{Deposition}} = 10$  K bedampften Probe verringert ist.

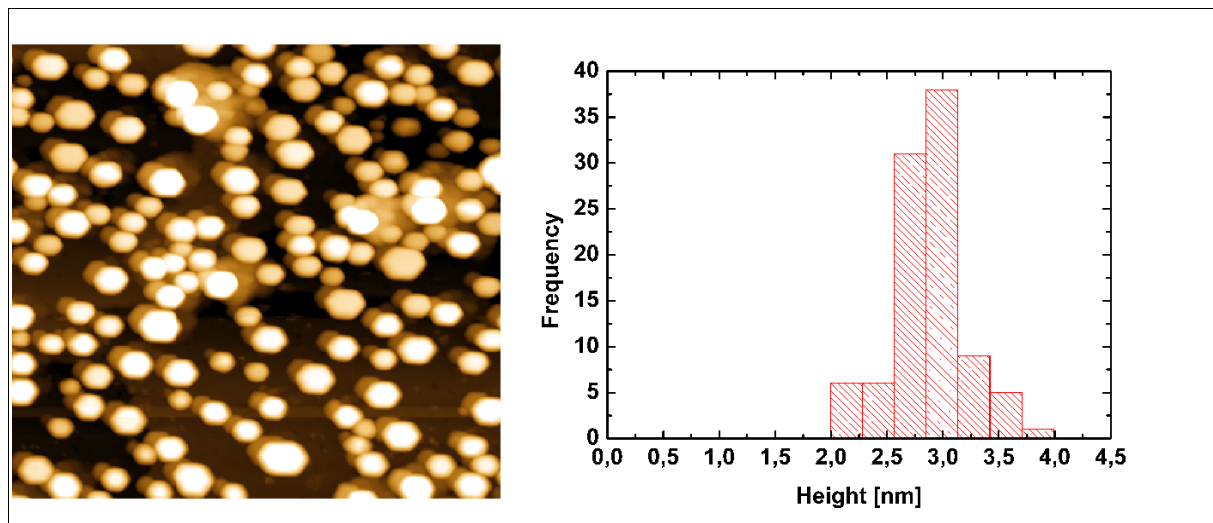


Abbildung 35: Links: STM-Bild  $150 \times 150$  nm<sup>2</sup> der mit 2ML Pb (111) bei  $T_{\text{Deposition}} = 10$  K bedampften Probe, die anschließend für eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die Messung erfolgte bei 77K. Bei den Clustern sind Facetten zu erkennen. Rechts: Aus den Messungen entnommene Höhenverteilung. Diese weist um die gemittelte Cluster-Höhe  $\langle H \rangle = 2,91$  nm eine schmale Cluster-Höhenverteilung von  $\sigma = 0,33$  nm auf.

Die Abweichung in der Äquivalentschichtdicke zeigt, dass das Halbkugelmodell die Cluster-Form für die Blei-Cluster dieser Probe nur noch unzureichend beschreibt. Das nach Formel 28 bestimmte Breite zu Höhe Verhältnis der Blei-Cluster ergibt  $b/h = 3,0$  und ist damit deutlich größer als zwei. Das Verhältnis belegt einen lateralen Reifungsprozess der Blei-Cluster.

Berechnet man aus der Bleibedampfmenge von 2 ML Pb (111) und den oben ermittelten Werten die Facettenfläche für diese auf Raumtemperatur erwärmte und mit 2 ML Pb (111) bei 10 K bedampfte Probe, ergibt sich mit Formel 29 eine berechnete Cluster-Facettenfläche von  $\Omega_{\text{berechnet}} = 16,2 \text{ nm}^2$ . Unter der Annahme einer Kreisfläche als Facettenform ergibt sich ein Durchmesser von  $d_{\text{berechnet}} = 4,5 \text{ nm}$ . Die Auswertung der in Abbildung 35 gezeigten Facetten der Blei-Cluster mit der erweiterten Histogrammmethode von T. Irawan [52] zeigen eine gemittelte Cluster-Facettenfläche von  $\Omega = 23,5 \text{ nm}^2$  mit einer Cluster-Facettenflächenverteilung von  $\sigma_{\Omega} = 15,2 \text{ nm}^2$ . Daraus wird der gemittelte Facettendurchmesser mit  $d_{\Omega} = 5,5 \text{ nm}$  bestimmt. Dieser Facettendurchmesser entspricht ungefähr 15 Messpunkten in einer mit dem STM abgerasterten Linie. Dies sind doppelt so viele Messpunkte, wie bei der nicht erwärmten Probe. Daher sind die Facetten hier messbar aber es könnten auf Grund der Auflösung mögliche kleine Facetten der Blei-Cluster nicht gemessen werden. Unter Berücksichtigung, dass STM-Messungen vermehrt größere Facettenflächen auflösen, ist im Rahmen dieser Fehlerquelle eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten gemittelten Cluster-Facettenfläche und berechneten gemittelten Cluster-Facettenfläche festzustellen.

### 4.3.2 Messungen und Auswertung der mit $\frac{1}{2}$ ML Pb (111) bei 150 K bedampften Probe

In diesem Abschnitt werden die Messungen und die Ergebnisse einer mit  $\frac{1}{2}$  ML Pb (111) bei 150 K bedampfte Probe dargestellt. Die aus den STM-Bildern bestimmte Höhenverteilung der Blei-Cluster dieser Probe führt zu einer gemittelten Cluster-Höhe von  $\langle H \rangle = 0,99 \text{ nm}$  mit einer schmalen Cluster-Höhenverteilung von  $\sigma = 0,21 \text{ nm}$ . Die Cluster-Dichte ist mit  $\eta = 0,014 \text{ nm}^{-2}$  vergleichbar mit der mit 2 ML Pb (111) bei 10 K bedampften Probe (Abschnitt 4.3.1). Aus diesen Daten lässt sich mit dem Halbkugelmodell für die Cluster-Form mit Formel 27 eine Äquivalentschichtdicke von  $H_{\text{Äquivalent}} = 0,03 \text{ nm}$  abschätzen. Dies

entspricht einer zehntel Pb (111)-ML. Die starke Diskrepanz zwischen der ermittelten Äquivalentschichtdicke und der halben ML Pb(111) Bleibedampfungsmenge könnte mit einem sehr geringen Haftkoeffizienten oder auch mit einem massiven Einfluss der STM-Spitze auf die Blei-Cluster erklärbar sein. Diese Probe wies bei den STM-Messungen die schlechtesten Messbedingungen auf.

In Abbildung 36 ist ein Übersichtsbild der mit  $\frac{1}{2}$  ML Pb (111) bei 150 K bedampften Probe abgebildet. Viele Blei-Cluster sind nicht vollständig abgebildet. Diese nicht vollständigen Abbildungen der Blei-Cluster sind auf ein Schieben der Blei-Cluster mit der STM-Spitze zurückzuführen. Die Höhenverteilung der Blei-Cluster dieser Probe ist rechts in Abbildung 36 gezeigt.

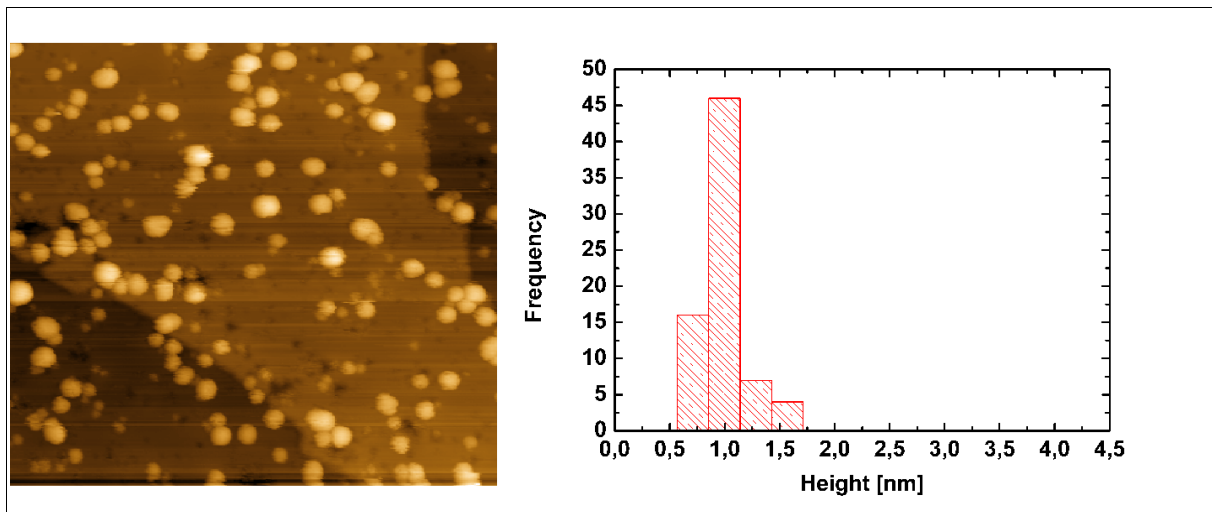


Abbildung 36: Rechts: STM-Bild  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  mit der mit  $\frac{1}{2}$  ML Pb (111) bei  $T_{\text{Deposition}} = 150 \text{ K}$  bedampften Probe. Die Messung erfolgte bei  $77 \text{ K}$ . Links: Aus den STM-Messungen entnommene Höhenverteilung der Blei-Cluster. Diese weist um die gemittelte Cluster-Höhe  $\langle H \rangle = 0,99 \text{ nm}$  eine schmale Cluster-Höhenverteilung von  $\sigma = 0,21 \text{ nm}$  auf.

Unter der Annahme eines Haftkoeffizienten von eins, ergibt sich mit Formel 28 ein Breite zu Höhe Verhältnis von  $b/h = 5$ . Da solch ein extremes  $b/h$  im Vergleich mit dem zuvor vorgestellten Proben nicht sinnvoll erscheint und auch für die mit dem STM gemessenen Clusterbreiten kleiner als  $\langle H \rangle \cdot 5 = 5 \text{ nm}$  gilt, würde dieses Ergebnis bedeuten, dass der Haftkoeffizienten erheblich kleiner als eins ist oder nur ein kleiner Teil der Cluster abgebildet wurde. Eine Abschätzung des Breite zu Höhe Verhältnisses der Blei-Cluster ist daher ohne den bekannten Haftkoeffizienten nicht sinnvoll.

### 4.3.3 Messungen und Auswertung der mit 2 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe

Die STM-Untersuchungen der mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Probe sind an der ESRF durchgeführt worden. Die dort benutzten Hüfchenproben besaßen einen geringeren Miscut als die vorher verwendeten Waferproben. Dies kann den Wachstumsmodus der Blei-Cluster beeinflussen. Da aber bei den oben genannten Proben keine stark ausgeprägte Stufendekoration zu beobachten war, sollte ein qualitativer Vergleich möglich sein. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Abschnitt 4.3.1 zu erreichen, findet in diesem Kapitel nur die Vorstellung der mit 2 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe statt, während die anderen mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben im Abschnitt 4.4 diskutiert werden.

In Abbildung 37 ist ein STM-Übersichtsbild (links) und die Höhenverteilung (rechts) der Blei-Cluster von der mit 2 ML Pb (111) belegten Probe dargestellt. Viele Blei-Cluster sind nicht vollständig abgebildet. Dieses ist durch ein Schieben der Blei-Cluster mit der STM-Spitze bedingt.

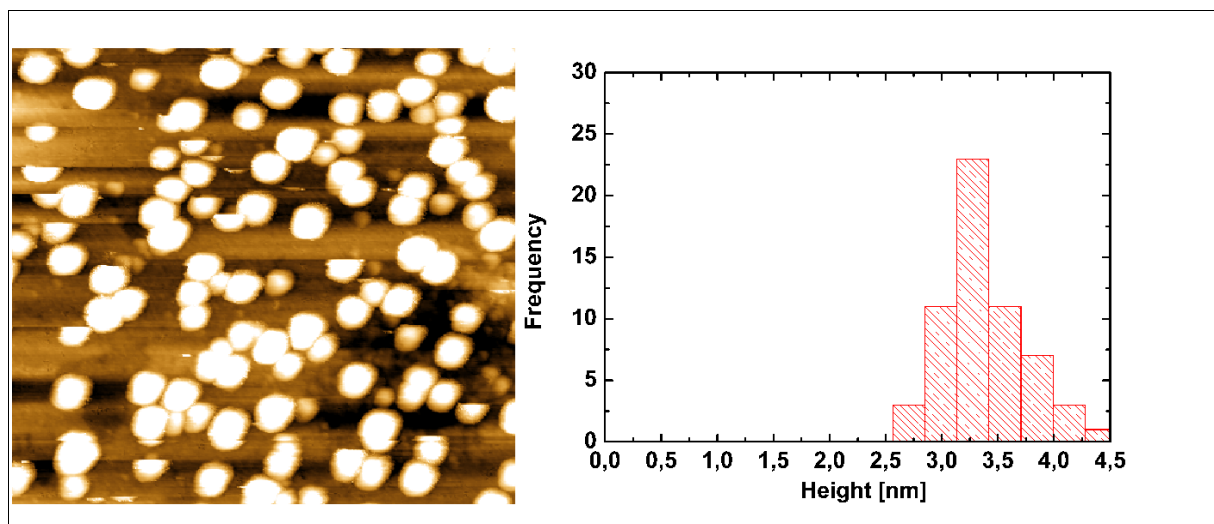


Abbildung 37: Rechts: STM-Bild  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  der mit 2 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe. Links: Aus den Messungen entnommene Höhenstatistik. Diese weist eine schmale Höhenverteilung um die gemittelte Cluster-Höhe  $\langle H \rangle = 2,43 \text{ nm}$  von  $\sigma = 0,56 \text{ nm}$  auf.

Aus den STM-Messungen folgt für diese Probe eine gemittelte Cluster-Höhe von  $\langle H \rangle = 2,42 \text{ nm}$  mit einer Cluster-Höhenverteilung von  $\sigma = 0,56 \text{ nm}$ . Auch bei dieser Probe erfolgten die STM-Messungen unter nicht stabilen Bedingungen, was die Bestimmung der Cluster-Dichte erschwert, da von STM-Bild zu STM-Bild die Cluster-Dichten stark

schwanken. Fehler sind in beiden Richtungen möglich. Zu große Dichten könnten durch Doppelbilder als Artefakt der STM-Daten, zu kleine Werte durch ein Verschieben der Cluster entstehen. Aus den STM-Messungen ergeben sich Werte von  $0,0044 \text{ nm}^{-2}$  bis  $0,0072 \text{ nm}^{-2}$ . Deshalb wird eine gemittelte Cluster-Dichte von  $\eta = 0,0058 \text{ nm}^{-2}$  angenommen.

Aus diesen Werten errechnet sich mit dem Halbkugelmodell als Cluster-Form die Äquivalentschichtdicke  $H_{\text{Äquivalent}} = 0,1 \text{ nm}$ . Dieser Wert weicht von der anderen mit 2 ML Pb (111) bei 10 K bedampften Probe ab, welches in einem sehr kleinen Haftkoeffizienten bei Raumtemperatur begründet liegt. Das Fehlen von Facetten bei den Blei-Clustern zusammen mit der geringeren gemittelten Cluster-Höhe im Vergleich zur mit 2 ML Pb (111) bei 10 K bedampften Probe bestätigt einen Haftkoeffizienten bei Raumtemperatur erheblich kleiner als eins. Die Bestimmung des Breite zu Höhe Verhältnisses ergibt  $b / h = 4,18$ . Der unbekannte Haftkoeffizient führt zu dieser deutlich zu hohen Abschätzung des Breite zu Höhe Verhältnisses der Blei-Cluster, das mit den STM-Bildern dieser Probe falsifiziert werden kann, da die gemessenen Cluster-Breiten kleiner als  $\langle H \rangle \cdot 4,18 = 11,7 \text{ nm}$  sind.

#### 4.3.4 Vergleich der Ergebnisse der STM-Messungen bei verschiedenen Aufdampftemperaturen

Zum Abschluss werden die Ergebnisse des Bleiwachstumsverhaltens als Funktion der Temperatur in Tabelle 1 dargestellt. Werte in Klammern beinhalten aus den vorher genannten Gründen einen sehr hohen Fehler bzw. sind auf Grund der bei der Berechnung vorausgesetzten Annahmen nur bedingt aussagekräftig. Die Daten in Tabelle 1 zeigen folgendes Wachstumsverhalten des Bleis auf. Schon bei niedrigen Aufdampf- (10 K) und Messtemperaturen (77 K) wird eine sehr hohe Diffusion des Bleis festgestellt. Da mit dem Halbkugelabschnittsmodell als Cluster-Form keine Bleibenetzungsschicht auf diesen mit 2 ML Pb (111) bedampften Proben nachweisbar sind und ein  $b / h$  deutlich kleiner als 1 unrealistisch ist, liegt bei 77 K ein reines Volmer-Weber-Wachstumsverhalten bzw. ein Cluster-Reifungsprozess des Bleis vor. Die Cluster-Dichte liegt bei Proben mit einer Aufdampftemperatur unterhalb von 150 K bei ungefähr  $\eta = 0,014$ , während die mit 2 ML Pb (111) bei 10 K bedampfte und auf Raumtemperatur erwärmte Probe eine um einen Faktor zwei geringere Cluster-Dichte aufweist. Zieht man zusätzlich in Betracht, dass die Cluster-Höhe bei Erwärmung nur geringfügig ansteigt, ist die Annahme eines hauptsächlich lateralen Wachstums der Blei-Cluster bei Erreichen einer kritischen gemittelten Cluster-Höhe

gerechtfertigt. Dies zeigt sich auch in der Zunahme des Breite zu Höhe Verhältnisses  $b/h$ . Die leicht erhöhte Cluster-Dichte und leicht erniedrigte Cluster-Höhenverteilung bei der mit 2 ML Pb (111) bei 10 K bedampften und auf Raumtemperatur erwärmten Probe im Vergleich zur der mit 2 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe lässt auf einen Ostwald-reifungsprozess schließen [53].

	<b>2 ML</b> <b>10 K / (77 K)</b>	<b>2 ML</b> <b>10 K / 300 K / (77 K)</b>	<b>2 ML</b> <b>300 K / (300 K)</b>	<b>½ ML</b> <b>150 K / (77 K)</b>
<b><math>\langle H \rangle</math></b>	2,48 nm	2,91 nm	2,43 nm	0,99 nm
<b><math>\sigma</math></b>	0,24 nm	0,33 nm	0,56 nm	0,21 nm
<b><math>\eta</math></b>	0,014 nm <sup>2</sup>	0,006 nm <sup>2</sup>	0,005 nm <sup>2</sup>	0,014 nm <sup>2</sup>
<b><math>b/h</math></b>	2,4	3		
<b><math>H_{\text{äquivalent}}</math></b>	0,4 nm	0,3 nm	( 0,1 nm )	( 0,03 nm )

Tabelle 1: Mess- und Theoriewerte bzw. Messwerte des Wachstumsverhaltens von Pb auf Si (111) : H in Abhängigkeit der Temperatur. Dargestellt sind die gemittelten Cluster-Höhen  $\langle H \rangle$ , die Cluster-Höhenverteilung  $\sigma$ , Die Cluster-Dichten  $\eta$ , die Äquivalentschichtdicken  $H_{\text{äquivalent}}$ . Die erst genannte Temperatur gibt die Aufdampftemperatur und die Temperatur in Klammern die Messtemperatur der Probe an. Treten noch andere Temperaturwerte auf, stellen diese die Aufwärmtemperatur dar.

Dazu passt auch das Ausbilden von Cluster-Facetten mit einer gemittelten Cluster-Facettenfläche von 23,5 nm<sup>2</sup> und einer Cluster-Flächenverteilung von 15,2 nm<sup>2</sup>, welches zu einem gemittelten Facettendurchmesser von 5,5 nm führt.

#### 4.4 Belegungsabhängiges Wachstum von Blei auf Si (111) : H

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei den Wachstumsprozessen neben der Temperatur auch die Belegung geändert. Die Untersuchungen mit unterschiedlichen Bedampfungsmengen erfolgten an der ESRF mit den Methoden der Rastertunnelmikroskopie und mit SXR. Die Aufdampfexperimente erfolgten bei Raumtemperatur, wobei die Bedampfungsmenge 2 ML, 3,5 ML, 6 ML und 20 ML Pb (111) betrug. Durch die Kombination der R2P2-UHV-Kammer und der Baby-Chamber waren in-situ Messungen auf den gleichen Proben gewährleistet. Die Qualitätsprüfung der nicht mit Blei bedampften Si (111) : H-Oberflächen wurde mit dem Micro-STM durchgeführt. Nach der Qualitätsprüfung der Probenoberfläche dampfte man das Blei in der MBE-Kammer der R2P2-Apparatur auf. Die Bleibedampfung wurde mit einem thermischen Verdampfer durchgeführt. Nach dem Aufdampfvorgang fand die Morphologieuntersuchung der Probenoberflächen mit dem STM statt. Die STM-Daten sind ab

Kapitel 4.4.1 dargestellt und ausgewertet. Der Probentransfer unter in-situ Bedingungen in die Baby-Chamber erlaubte anschließende SXRD-Messungen, welche ab Kapitel 4.4.3.2 beschrieben sind.

#### 4.4.1 STM-Messungen zur Bestimmung der Abhängigkeit des Bleiwachstums von der Bedampfungsmenge

In diesem Kapitel sind die STM-Messdaten und deren Ergebnisse zur Bestimmung der Abhängigkeit des Bleiwachstums als Funktion der Bedampfungsmenge dargestellt. Bei den Messdaten war auffällig, dass eine starke Wechselwirkung der STM-Spitze mit den Blei-Clustern stattfand. Diese starke Wechselwirkung führte für die nicht ausreichend haftenden Blei-Cluster auf der Si (111) : H-Oberfläche zu einem vermehrten Schieben der Blei-Cluster.

Typische STM-Bilder der mit verschiedenen Mengen Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben zeigen in Abbildung 38 Blei-Cluster als weiße Punkte und die Si (111) : H-Oberfläche als grauen Hintergrund. Abbildung 38 a) zeigt keine Facetten der Blei-Cluster. Die aus den STM-Daten gewonnene Höhenverteilung der Blei-Cluster ergibt eine gemittelte Cluster-Höhe von  $\langle H \rangle = 2,43 \text{ nm}$  und eine schmale Cluster-Höhenverteilung von  $\sigma = 0,56 \text{ nm}$ . Die Cluster-Dichte ermittelte sich aus den STM-Daten zu  $\eta = 0,005 \text{ nm}^{-2}$ . Durch die Abschätzung mit dem Halbkugelmodell folgt eine errechnete Äquivalentschichtdicke von  $H_{\text{Äquivalent}} = 0,1 \text{ nm}$ , die ungefähr 1/3 ML Pb (111) entspricht. Dies ergibt bei einer Bedampfungsmenge von 2 ML Pb (111) einen Haftkoeffizienten von rund 1/6.

Das STM-Bild der mit 3,5 ML Pb (111) bedampften Probe zeigt in Abbildung 38 b) keine Facetten, sondern im Vergleich zu der mit 2 ML Pb (111) bedampften Probe größere kugelförmige Blei-Cluster. Aus den gemessenen STM-Daten folgt eine gemittelte Cluster-Höhe von  $\langle H \rangle = 3,06 \text{ nm}$  mit einer Cluster-Höhenverteilung von  $\sigma = 0,67 \text{ nm}$ , ähnlich wie bei der mit 2 ML Pb (111) bedampften Probe. Als Cluster-Dichte ergibt sich mit  $\eta = 0,005 \text{ nm}^{-2}$  ein zur mit 2 ML Pb (111) bedampften Probe identischer Wert. Mit dem Halbkugelmodell errechnet sich eine Äquivalentschichtdicke von  $H_{\text{Äquivalent}} = 0,3 \text{ nm}$ , die ungefähr 1,1 ML Pb (111) entspricht. Betrachtet man die Bedampfungsmenge von 3,5 ML Pb (111), folgt daraus ein höherer Haftkoeffizient von fast 1/3. Diese Erhöhung liegt aber im Rahmen der systematischen Fehler.

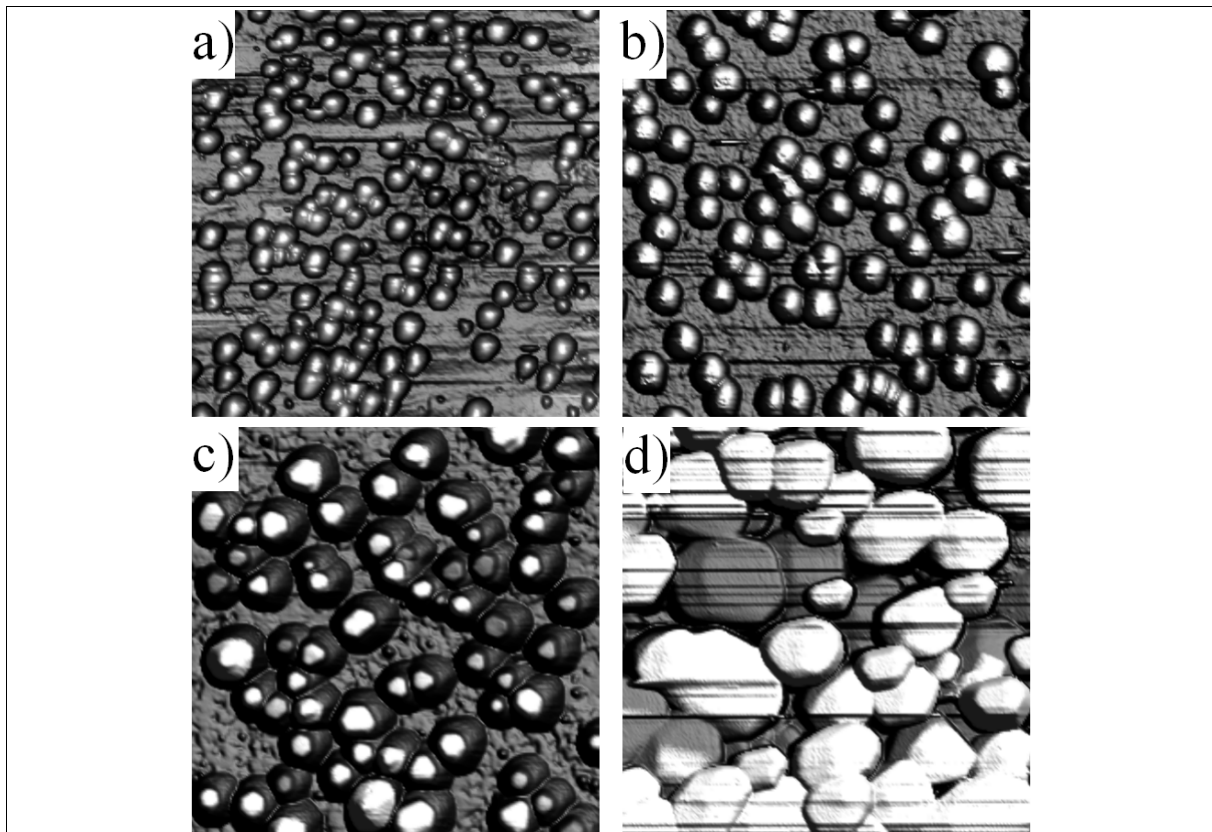


Abbildung 38: a)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  großes STM-Bild von einer mit 2 ML Pb belegten Si (111) : H-Oberfläche. Einige Cluster sind auf Grund des Spitzeneinflusses nicht vollständig abgebildet worden. b)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  großes STM-Bild von einer mit 3,5 ML Pb belegten Si (111) : H-Oberfläche. Einige Cluster sind auf Grund des Spitzeneinflusses nicht vollständig abgebildet worden. Einige Facetten sind ansatzweise zu erkennen. c)  $150 \times 150 \text{ nm}^2$  großes STM-Bild von einer mit 6 ML Pb belegten Si (111) : H-Oberfläche. Die hexagonalen Facetten sind deutlich zu erkennen. d)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  großes STM-Bild von einer mit 20 ML belegten Si (111) : H-Oberfläche. Es ist ein fast zusammenhängender Film aus koallizierten Clustern zu erkennen.

Das STM-Bild der mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe in Abbildung 38 c) zeigt die Morphologie dieser Probe. Die Blei-Cluster auf dieser Probe weisen u. a. hexagonale Facetten auf, wobei auch deutliche Verzerrungen der Facettenform vorhanden sind. Die gemittelte Cluster-Höhe erhöht sich im Vergleich zu der mit 3,5 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe nur leicht auf 3,48 nm. Die Cluster-Höhenverteilung nimmt einen fast gleichen Wert von  $\sigma = 0,59 \text{ nm}$  an. Die Cluster-Dichte ist mit  $\eta = 0,005 \text{ nm}^{-2}$  gleich der Cluster-Dichte der beiden zuvor diskutierten Proben. Die Auswertung der in Abbildung 38 c) gezeigten Facetten der Blei-Cluster erfolgt wie in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben. Die gemittelte Facettenfläche ergibt sich zu  $\Omega = 36,15 \text{ nm}^2$ , wobei die Facettenflächenverteilung mit  $\sigma_{\Omega} = 15,26 \text{ nm}^2$  breit ausfällt.

Für die Abschätzung der Äquivalentschichtdicke  $H_{\text{Äquivalent}}$  ist das Halbkugelmodell als Cluster-Form auf Grund der Facettierung der Blei-Cluster nicht passend. Aus Referenz [52] folgt, dass für Gold-Cluster mit kristalliner fcc-Struktur und einer (111)-orientierten Facette eine fast exakte Beschreibung des Cluster-Volumens mit dem Kegelstumpfmodell möglich ist. Der eingeschlossene Winkel zwischen Substrat und Flanke des Clusters ist mit  $60^\circ$  genähert (vgl. Abbildung 34). Die ausgemessenen Facettenflächen und die Cluster-Höhen ermöglichen so die Volumenabschätzung der einzelnen Cluster. Das Volumen bestimmt sich dann aus

$$V(\Omega, h) = 0,955 \cdot \Omega + 0,977 \cdot h \cdot \sqrt{\Omega} + 0,35 \cdot h^3. \quad (30)$$

mit der gemittelten Facettenfläche  $\Omega$ . Es ergibt sich ein gemittelt Cluster-Volumen  $\langle V \rangle = 71 \text{ nm}^3$ , wobei das Cluster-Volumen mit  $\sigma_V = 22 \text{ nm}^3$  streut. Multipliziert man das gemittelte Cluster-Volumen mit der Cluster-Dichte, ergibt sich die Äquivalentschichtdicke  $H_{\text{Äquivalent}} = 0,33 \text{ nm}$ . Benutzt man das Halbkugelmodell nach Formel 27, ergibt sich eine leicht höherer Wert von  $H_{\text{Äquivalent}} = 0,42 \text{ nm}$ . Daraus folgt ein Haftkoeffizient für beide Modellannahmen von ungefähr  $\frac{1}{4}$ .

Das STM-Bild in Abbildung 38 d) zeigt die Morphologie der mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe. In diesem Bild sind große Terrassen bzw. Inseln aus Blei zu sehen, welche eher durch ein Filmwachstum beschrieben werden können. Diese Inseln sind teilweise koaliziert und erschweren die Höhenbestimmung mit dem STM, da das Substrat bedingt durch die Faltung der Spitzenform mit den Bleiinseln nicht mehr mit dem STM gemessen werden kann. Eine Bestimmung einer Cluster-Dichte ist auf Grund des Wachstumsmodus im Vergleich zu den anderen bei Raumtemperatur mit Blei bedampften Proben nicht aussagekräftig. Eine Darstellung der STM-Bilder in Form eines Histogramms erlaubt die Abschätzung der gemittelten Insel-Höhen als Mittelwert der Histogramm Daten über den tiefsten gemessenen Probenpositionen mit  $\langle H \rangle = 7,55 \text{ nm}$ , wobei die gemessene Rauigkeit von  $\sigma = 1,92 \text{ nm}$  als Insel-Höhenverteilung aufgefasst wird. Eine Abschätzung des Breite zu Höhe Verhältnisses  $b/h$  alleine aus den STM-Daten ist bei allen mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben auf Grund des nicht bekannten Haftkoeffizienten nicht aussagekräftig.

#### 4.4.2 Eine Zusammenfassung der STM-Daten und die daraus ermittelten Ergebnisse der mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben.

Die ermittelten Werte und auch die Messergebnisse als Funktion der Bedampfungsmenge stehen zusammengefasst in Tabelle 2. Aus diesen Daten folgt, dass die gemittelte Cluster-Höhe  $\langle H \rangle$  bei einer Erhöhung der Bleibedampfungsmenge von 2 ML Pb (111) auf 3,5 ML Pb (111) um ca. 26% ansteigt. Dieses stimmt mit der berechneten Volumenzunahme im Rahmen des Halbkugelabschnittsmodells als Cluster-Form überein. Bei einer weiteren Erhöhung der Bleibedampfungsmenge auf 6 ML steigt die mittlere Höhe nur um weitere 13% an.

	2 ML	3,5 ML	6 ML	20 ML
$\langle H \rangle$	2,43 nm	3,06 nm	3,48 nm	(7,55 nm)
$\sigma$	0,56 nm	0,67 nm	0,59 nm	(1,92 nm)
$\eta$	0,005 nm <sup>-2</sup>	0,005 nm <sup>-2</sup>	0,005 nm <sup>-2</sup>	-
$H_{\text{äquivalent}}$	(0,1 nm)	(0,3 nm)	0,3 nm (0,4 nm)	-

Tabelle 2: STM-Messdaten und Berechnungen zum belegungsabhängigen Wachstumsverhalten von Pb auf Si(111):H. Dargestellt sind die mittlere Höhe  $\langle H \rangle$ , die Höhenverteilung  $\sigma$ , die Clusterdichte  $\eta$ , die Äquivalentschichtdicke  $H_{\text{äquivalent}}$ . Die Werte für  $H_{\text{äquivalent}}$  nach dem Halbkugelmodell sind wie die Daten für die mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe mit großen Fehlern behaftet und daher eingeklammert.

Die Cluster-Höhenverteilung dieser Probe zeigt im Vergleich zu den mit weniger Blei bedampften Proben keinen signifikanten Unterschied und beträgt ungefähr 0,6 nm. Dies belegt ein laterales Cluster-Wachstumsverhalten bei Erreichen einer kritischen Cluster-Höhe. Dies passt auch zu den an dieser Probe beobachteten Cluster-Facetten mit einer gemittelten Cluster-Facettenfläche von  $\Omega = 36,2 \text{ nm}^2$  mit einer Facettenflächenverteilung von  $\sigma_{\Omega} = 15,3 \text{ nm}^2$ . Daraus ergibt sich ein gemittelter Facettendurchmesser von  $d_{\Omega} = 6,8 \text{ nm}$ . Bei der mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe ist ein fast filmartiges Wachstumsverhalten zu erkennen, wobei die gemittelten Insel-Höhen von 7,55 nm größer als die effektive Schichtdicke von 5,7 nm bei einem Haftkoeffizienten von 1 ist. Dies deutet auf einen nicht vollständig geschlossenen Film hin.

### 4.4.3 Messungen mit Oberflächenröntgenstreuung zur Bestimmung des Cluster-Wachstumsverhaltens in Abhängigkeit von der Bleibedampfungsmenge

Nach den STM-Untersuchungen wurden dieselben Proben mit Oberflächenröntgenstreuung bei einer Röntgenstrahlenergie von  $E = 17$  keV untersucht, wobei unter in-situ Bedingungen ein Transfer in die Baby-Chamber stattfand. Aus der Oberflächenröntgenstreuung konnten die kristallinen Orientierungen der Blei-Cluster parallel zur Substratoberfläche, die gemittelten Cluster-Höhen, die Cluster-Höhenverteilung, die Mosaizität, die laterale Orientierung der Blei-Cluster und die lateralen Cluster-Breiten gemessen werden.

#### 4.4.3.1 Die Bestimmung der kristallinen Orientierung der Blei-Cluster parallel zum Substrat und die Messung der Mosaizität

Die Messung der auftretenden kristallinen Orientierung der Blei-Cluster parallel zur Substratoberfläche geschah mit den  $\theta$ - $2\theta$ -Scans. Mit Rocking-Scans ließ sich die Mosaizität dieser Blei-Cluster bestimmen. Die Messkurven der  $\theta$ - $2\theta$ -Scans an den mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben sind in der Abbildung 39 dargestellt, wobei die Messkurven jeweils um einen Faktor 10 zueinander verschoben sind. Man erkennt für die Messkurven den zu  $q_z^{-4}$  proportionalen Abfall der Reflektivität bei Beträgen des Streuvektors  $q_z$  unterhalb von  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Die gemittelte Cluster-Höhe der Blei-Cluster ist die Ursache des modulierten Intensitätsabfalls der Reflektivität. Dabei werden die Blei-Cluster als gemittelte Blei-Schicht mit verminderter Elektronendichte gemessen. Bei ungefähr  $1 \text{ \AA}^{-1}$  ist kein weiterer Abfall der Intensität festzustellen und es ist eine verstärkte Modulation der Intensität zu sehen, welche auf eine Schwebung hindeutet. Bei höheren Beträgen des Streuvektors  $q_z$  von ca.  $2 \text{ \AA}^{-1}$  treten der Si (111)- und der Pb (111)-Bragg-Reflex auf. Die beobachtbaren Oszillationen an den Ausläufern der Bleireflexe weisen auf eine sehr schmale, fast uniforme Cluster-Höhenverteilung bei allen hier mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben hin. Bei der mit 2 ML Pb (111) bedampften Probe tritt der Pb (111)-Reflex in der Messkurve für  $q_z > 2,0 \text{ \AA}^{-1}$  nur schwach im Ausläufer des Si (111)-Peaks auf. Mit steigender Belegung nimmt der Pb (111)-Reflex deutlich an Intensität zu. Die Messung belegt ein exklusives Pb (111)-Cluster-Wachstum parallel zur Substratoberfläche.

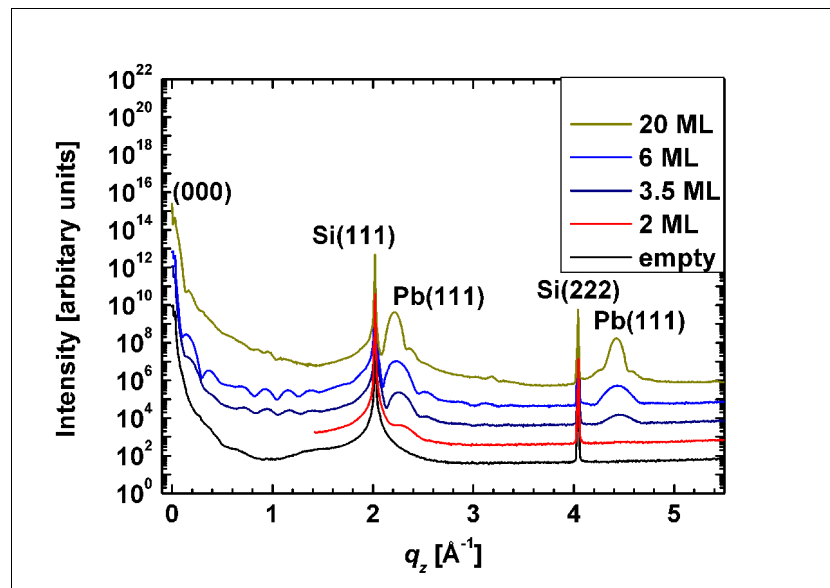


Abbildung 39: Messkurven der  $\theta$ - $2\theta$ -Scans an mit verschiedenen Bleimengen bedampften Proben. Die Messkurven zeigen neben der zu erwartenden Reflektivität bei ca.  $1 \text{ \AA}^{-1}$  eine Oszillation. Die Bragg-Reflexe der 1. und 2. Ordnung von Silizium und Blei sind zu erkennen. Die Messkurven sind um einen Faktor 10 zueinander verschoben.

Die Rocking-Scans wurden an den mit 2 ML, 3,5 ML und 6 ML Pb (111) belegten Proben durchgeführt. Durch verschiedene Einstellungen für die Detektorspalte sind unterschiedliche Auflösungsvermögen während der Messung vorhanden. Für die mit 3,5 ML bzw. 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Proben wiesen die Spalte eine Öffnung von 3 mm parallel und 0,5 mm senkrecht zum Probenhorizont auf, was ein Auflösungsvermögen des Einfallswinkels  $\alpha_i$  von ungefähr  $0,0175^\circ$  entspricht. Für die mit 2 ML Pb(111) bei Raumtemperatur bedampften Probe war der Detektor mit einer Öffnung von 3 mm parallel und 3 mm senkrecht zum Probenhorizont versehen. Diese Spaltbreite entspricht einem Auflösungsvermögen für den Einfallswinkel  $\alpha_i$  von  $0,1^\circ$ . Diese berechneten Werte entsprechen den gemessenen Breiten der Rocking-Scans in Abbildung 40. Da aus dem  $\theta$ - $2\theta$ -Scan ein Einfallswinkelsakzeptanz von ungefähr  $2^\circ$  für den Pb (111)-Reflex, bedingt durch die endliche Höhe der Blei-Cluster, bestimmt wurde, ist über einen weiten Winkelbereich im Rocking-Scan von einer konstanten Intensität auszugehen. Zusätzlich ist aber bei jedem Messpunkt des Rocking-Scan Einfallswinkel = Ausfallswinkel für den einfallenden und ausfallenden Röntgenstrahl gegeben. Dadurch wandert der reflektierte Strahl bei den Rocking-Scans über die Detektorspalte hinaus und man erkennt nur die Breite der Detektorspalte. Wenn eine Mosaizität der Blei-Cluster vorhanden wäre, müsste auch bei anderen Einfallswinkeländerungen  $\Delta\alpha$  Intensität messbar sein.

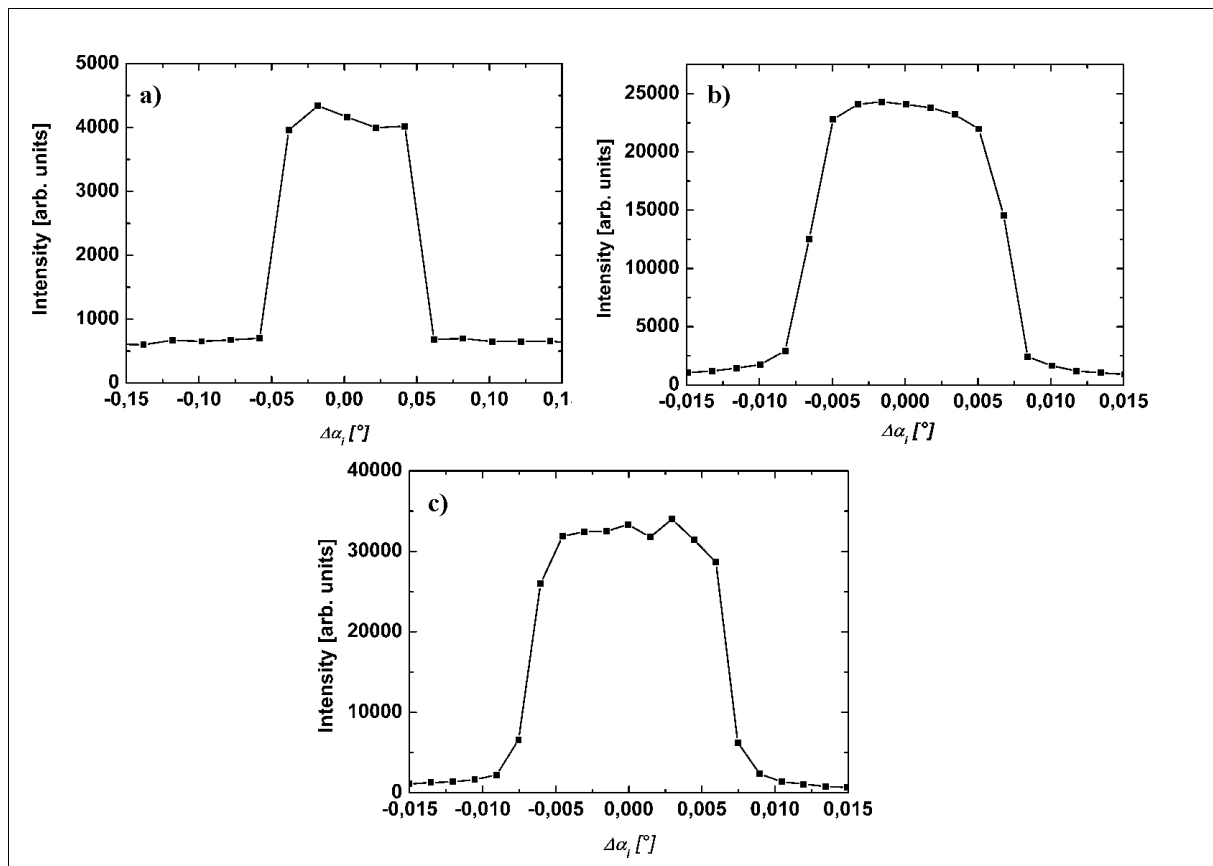


Abbildung 40: Rocking-Scans an den Pb (111)-Reflexen für mit a) 2 ML b) 3,5 ML und c) 6 ML Pb (111) bedampften Proben. Die Messungen zeigen eine perfekte Orientierung der Blei-Cluster parallel zur Substratoberfläche.

Mit dieser Vorstellung folgt aus den Messungen in Abbildung 40 im Rahmen der Auflösung eine perfekte Mosaizität der Blei-Cluster parallel zur Si(111)-Oberfläche. Dass keine Verbreiterung des reflektierten Röntgenstrahls beobachtet wurde, könnte auf eine Wechselwirkung der von den Blei-Clustern gestreuten Strahlung untereinander zurückgeführt werden.

#### 4.4.3.2 Die Bestimmung der Cluster-Höhen durch die gemessenen Blei-Bragg-Reflexe mit der Röntgenstreuung

Die Bestimmung der Lage und die Breite des Pb (111)-Reflexes geschieht mit einer Anpassung einer Lorentz-Funktion für den Ausläufer des Si (111)-Reflexes und einer Gauß-Funktion zur Beschreibung des Bleireflexes. Exemplarisch für alle Bleibedampfungsmengen zeigt Abbildung 41 die Anpassung für die mit 2 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampfte Probe. Auch die Bestimmung höherer Beugungsordnungen von Blei und Silizium erfolgten wie in Abbildung 41.

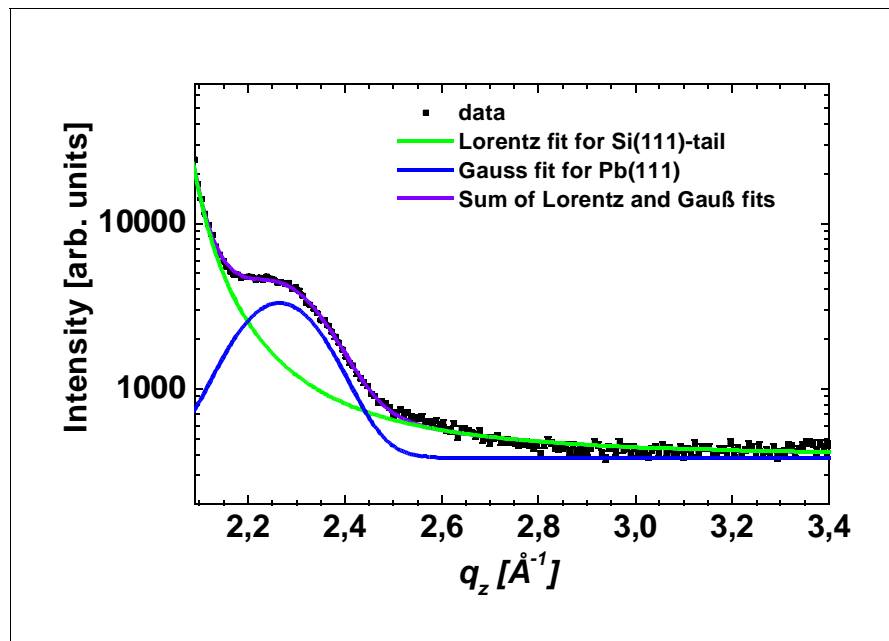


Abbildung 41: Fit für den Pb (111)-Reflex der mit 2 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe. Die Beschreibung des Ausläufer des Si (111)-Reflexes erfolgt mit einer Lorentz-Funktion, während die Beschreibung des Blei-Bragg-Reflexes mit einer Gauß-Funktion geschieht.

Die höheren Beugungsordnungen erlauben eine genauere Bestimmung der gemittelten Cluster-Höhen, da die Signale der Si (222)- und der Pb (222)-Reflexe im Vergleich zu den entsprechenden (111)-Reflexen von Silizium und Blei deutlich voneinander getrennt sind.

In Tabelle 3 sind die Lagen der Streuvektoren  $q_z$  für die Bleireflexe dargestellt. Gerade bei geringen Belegungen betragen die Abweichungen über 3%, die bei der mit 3,5 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe im Rahmen der Anpassungsgenauigkeiten der Gauß-Funktionen liegt. Die Werte der Pb (222)-Reflexpositionen stimmen im Rahmen der Messfehler exakt mit den Literaturwerten überein. Die Anpassung für die Pb (111)-Reflexe erweist sich als schwierig, da zum einen die auftretenden Oszillationen an den Flanken der Bleireflexe und zum anderen der Siliziumausläufer die Anpassung einer Gauß-Funktion erschweren. Dadurch ergeben sich die Abweichungen bei den nur mit wenig Blei bedampften Proben. Die Unterschiede zu den ermittelten Reflex-Breiten zwischen dem Pb (111)- und dem Pb (222)-Reflex könnten auf einen relaxierten Pb(111)-Netzebenenabstand in den Blei-Clustern hindeuten. Aber die Genauigkeit der Messdaten reicht für eine Absicherung dieser Vermutung nicht aus

Die aus einer Anpassung mit einer Gauß-Funktion ermittelten Reflexlagen  $q_{Pb(111)}$  und  $q_{Pb(222)}$  der Pb(111)- und Pb(222)-Reflexe und deren Breiten  $\Delta q_{Pb(111)}$  und  $\Delta q_{Pb(222)}$  bestimmen die gemittelten Cluster-Höhen  $H_{q_{Pb(111)}}$  und  $H_{q_{Pb(222)}}$  nach Formel 24 (Tabelle 3).

Diese Daten ergeben sehr gute Übereinstimmungen mit den aus den STM-Daten bestimmten gemittelten Cluster-Höhen in Tabelle 2. Die in Tabelle 3 angegebenen Standardabweichungen  $\sigma$  der Messwerte stellen die Fehler der Anpassung durch eine Gauß-Funktion dar und repräsentieren keine Cluster-Höhenverteilung wie bei der STM-Messung.

	2 ML	3,5 ML	6 ML	20 ML		3,5 ML	6 ML	20 ML
$q_{z, Pb(111)} [\text{Å}^{-1}]$	2,27	2,22	2,25	2,2	$q_{z, Pb(222)} [\text{Å}^{-1}]$	4,4	4,42	4,39
$\sigma_{qz, Pb(111)} [\text{Å}^{-1}]$	0,05	0,01	0,01	0,00	$\sigma_{qz, Pb(222)} [\text{Å}^{-1}]$	0,01	0,03	0,00
$q_{theo} [\text{Å}^{-1}]$	2,20	2,20	2,20	2,20	$q_{theo} [\text{Å}^{-1}]$	4,40	4,40	4,40
$\Delta = q_z - q_{theo} [\text{Å}^{-1}]$	-0,07	-0,02	-0,05	0,00	$\Delta = q_z - q_{theo} [\text{Å}^{-1}]$	0,00	0,02	-0,01
$\Delta [\%]$	3,18	1,07	2,10	0,19	$\Delta [\%]$	0,05	0,56	0,29
$\Delta q_{z, Pb(111)} [\text{Å}^{-1}]$	0,20	0,14	0,14	0,09	$\Delta q_{z, Pb(222)} [\text{Å}^{-1}]$	0,20	0,18	0,09
$\sigma_{\Delta qz, Pb(111)} [\text{Å}^{-1}]$	0,09	0,02	0,03	0,00	$\sigma_{\Delta qz, Pb(222)} [\text{Å}^{-1}]$	0,03	0,07	0,01
$H_{\Delta qz, Pb(111)} [\text{nm}]$	3,21	4,69	4,62	7,3	$H_{\Delta qz, Pb(222)} [\text{nm}]$	3,14	3,55	7,17
$\sigma_{H\Delta qz, Pb(111)} [\text{nm}]$	1,49	0,63	0,99	0,02	$\sigma_{H\Delta qz, Pb(222)} [\text{nm}]$	0,51	1,4	0,48

Tabelle 3: Lagen  $q_z$  und Breiten  $\Delta q_z$  der Pb (111)- und Pb (222)-Reflexe bestimmt aus den Messkurven der  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans und deren Abweichung  $\Delta$  von den Literaturwerten [54]. Die Fehler der Lagen  $\sigma_{qz, Pb(111)}$  bzw.  $\sigma_{qz, Pb(222)}$  und die Breiten  $\sigma_{\Delta qz, Pb(111)}$  bzw.  $\sigma_{\Delta qz, Pb(222)}$  der Pb (111)- und Pb (222)-Reflexe ergeben sich aus der Anpassung von Gauß-Funktionen. Die gemittelten Cluster-Höhen  $H_{H\Delta qz, Pb(111)}$  und  $H_{H\Delta qz, Pb(222)}$  ergeben sich aus Formel 24, wobei deren Fehler als  $\sigma_{H\Delta qz, Pb(111)}$  bzw.  $\sigma_{H\Delta qz, Pb(222)}$  bezeichnet sind.

Es ist ein Anstieg der gemittelten Cluster-Höhe zwischen der mit 2 ML Pb (111) und mit 3,5 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe zu beobachten. Die Ergebnisse belegen, dass die Cluster-Höhe zwischen der mit 3,5 ML Pb (111) und mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Proben keine signifikante Cluster-Höhenzunahme besitzt. Die mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampfte Probe zeigt dagegen wieder einen starken Anstieg der Cluster-Höhe. Aus diesen Messdaten ist das laterale Wachstum der Blei-Cluster ab einer kritischen Cluster-Höhe abzuleiten.

#### 4.4.3.3 Bestimmung der gemittelten Cluster-Höhen, Cluster-Höhenverteilung und des Haftkoeffizienten durch die gemessenen Reflektivitäten

Informationen zu den gemittelten Cluster-Höhen und Cluster-Höhenverteilungen kann man auch aus den gemessenen Reflektivitäten extrahieren (Abbildung 39). Die Anpassung der Reflektivität geschieht mit dem Programm LSFIT [39]. Die Messdaten und eine angepasste Reflektivitätskurve für die mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampfte Probe und das

sich daraus ergebende Dispersionsprofil ( $\delta$ -Profil), welches proportional zum Elektronendichteprofil ist, zeigt Abbildung 42. Während in dieser Anpassung der prinzipielle Kurvenverlauf gut mit den Messdaten übereinstimmt, lässt sich die Intensität im Bereich oberhalb von  $q_z = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  nicht reproduzieren.

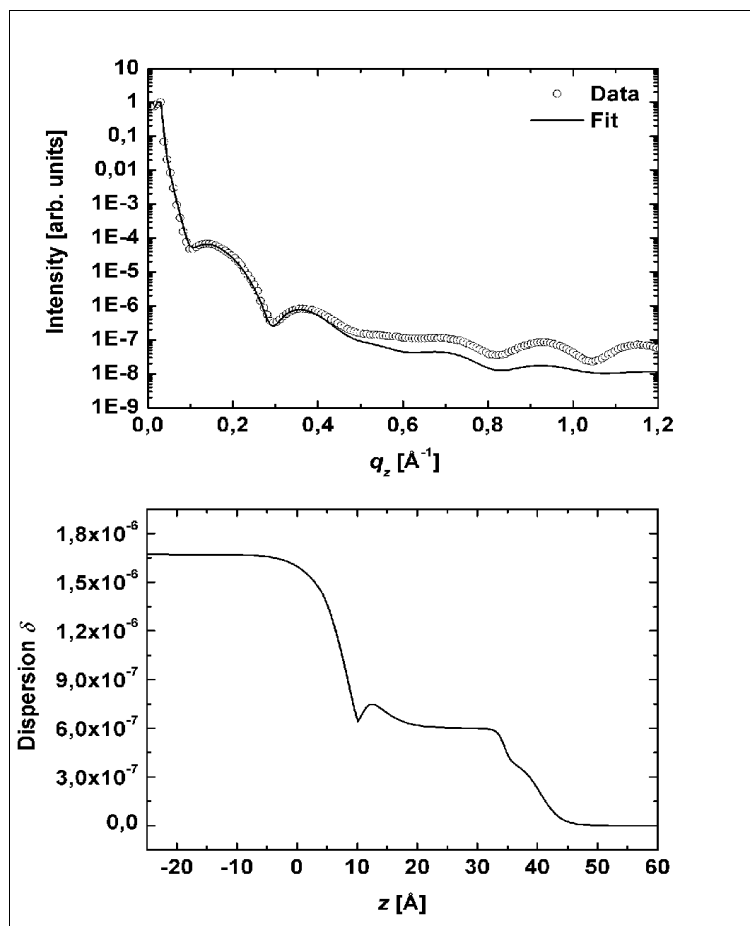


Abbildung 42: Links: gemessene und angepasste Reflektivität. Rechts: das dazugehörige Dispersionsprofil. Als gemittelte Cluster-Höhe ergibt sich ungefähr 2,8 nm.

In diesem Modell wurde ein Vierschichtsystem auf dem Siliziumsubstrat angenommen. Es setzt sich aus einer rauen Schicht zur Beschreibung der Stufen und Rauigkeiten der Siliziumoberfläche, einer dünnen Schicht mit geringer Dispersion zur Beschreibung der Wasserstoffterminierung, einer dicken Bleischicht mit im Vergleich zur Dispersion eines geschlossenen Bleifilms verminderter Dispersion und einer dünnen Bleischicht mit einer weiter verminderten Dispersion zur Beschreibung einer schmalen Cluster-Höhenverteilung zusammen. Da die Anpassung des Intensitätsverlaufes der Reflektivität mit diesem Programm oberhalb von  $q_z = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  nicht möglich ist, wird die Reflektivität bei  $q_z = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  abgeschnitten und durch ein leicht modifiziertes Schichtmodell erneut angepasst.

Dieses Modell beinhaltet nicht mehr die Beschreibung der Cluster-Höhenverteilung durch die vierte Schicht und geht somit in ein Dreischichtmodell über. Das Ergebnis der Anpassung des Dreischichtmodells ist in Abbildung 43 gezeigt.

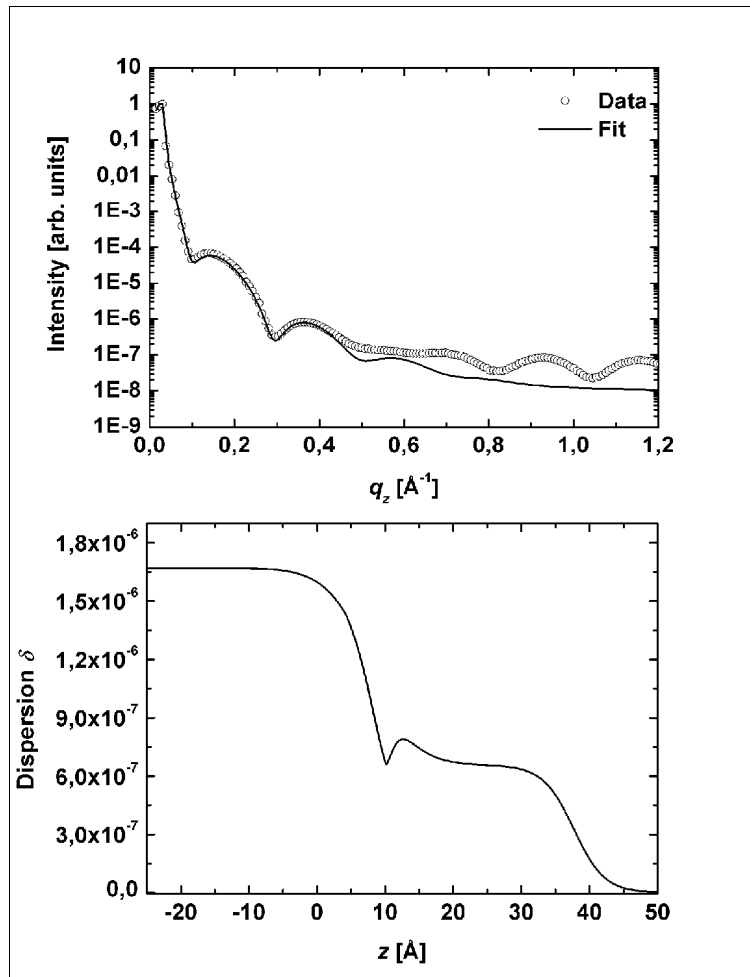


Abbildung 43: Links: Gemessene und angepasste Reflektivität der mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe. Rechts: Das dazugehörige Dispersionsprofil. Als Cluster-Höhe ergibt sich ungefähr 2,5 nm.

Die angepasste Reflektivität zeigt keine Oszillationen für  $q_z > 0,5 \text{\AA}^{-1}$ . Vergleicht man die ermittelten Dispersionsprofile der beiden angepassten Schichtmodelle, ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Für die Entnahme gemittelter Cluster-Höhen aus diesen Dispersionsprofilen besteht ein gewisser Interpretationsspielraum. Für das Dreischichtmodell folgt aus der Bleischichtdicke der angepassten Bleischicht die Abschätzung der gemittelten Cluster-Höhe. Die Abschätzung der gemittelten Cluster-Höhe für das Vierschichtmodell setzt sich aus der Summe der ersten Bleischicht und der zweiten dünnen Bleischicht zusammen. Mit diesen Abschätzungen berechnet sich mit beiden Dispersionsprofilen eine gemittelte Cluster-Höhe von ungefähr 2,6 nm, wobei das vereinfachte Modell ein leicht geringere

gemittelte Cluster-Höhe beschreibt (ca. 2,5 nm zu ca. 2,8 nm). Da gleiche Cluster-Höhen zum Teil mit geringerer Schichtdicke, einem erhöhten Dispersionswert und einer erhöhten Rauigkeit dargestellt werden können, ist davon auszugehen, dass der Fehler bei den ermittelten Werten zu mindestens 10% abgeschätzt werden kann. Im Folgenden geschieht die Anpassung aller Reflektivitäten mit dem Dreischichtmodell, wobei die Anpassungen der Messdaten nur bis  $q_z = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  erfolgen.

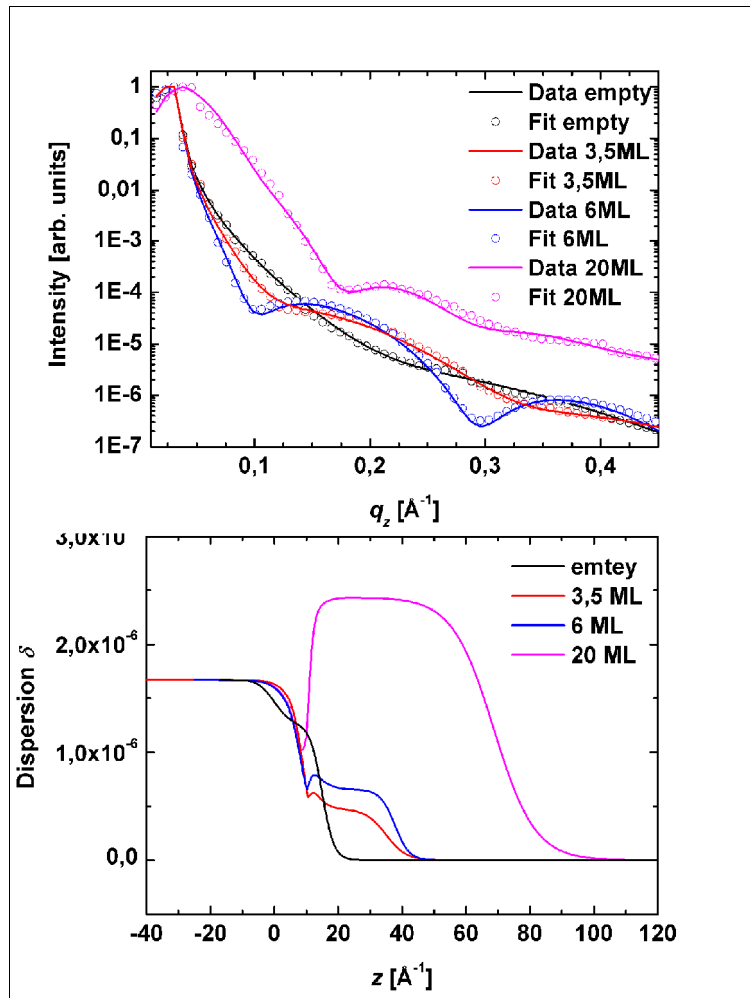


Abbildung 44: Oben: gemessene und angepasste Reflektivitäten an die mit verschiedenen Mengen Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben. Unten: Die sich aus den Anpassungen ergebenden Dispersionsprofile.

Die Messungen, die Anpassungen der Reflektivitäten und die sich daraus ergebenden Dispersionsprofile zeigt Abbildung 44. Bei allen Anpassungen der mit Blei belegten Proben wird das Substrat (ca. bis  $z = 10 \text{ \AA}$ ) auf gleiche Art und Weise beschrieben. Allerdings muss eine leichte Veränderung der angepassten Substratoberfläche bei der leeren Probe

vorgenommen werden, die aber essentiell für eine gute Anpassung der gemessenen Reflektivitätskurve ist.

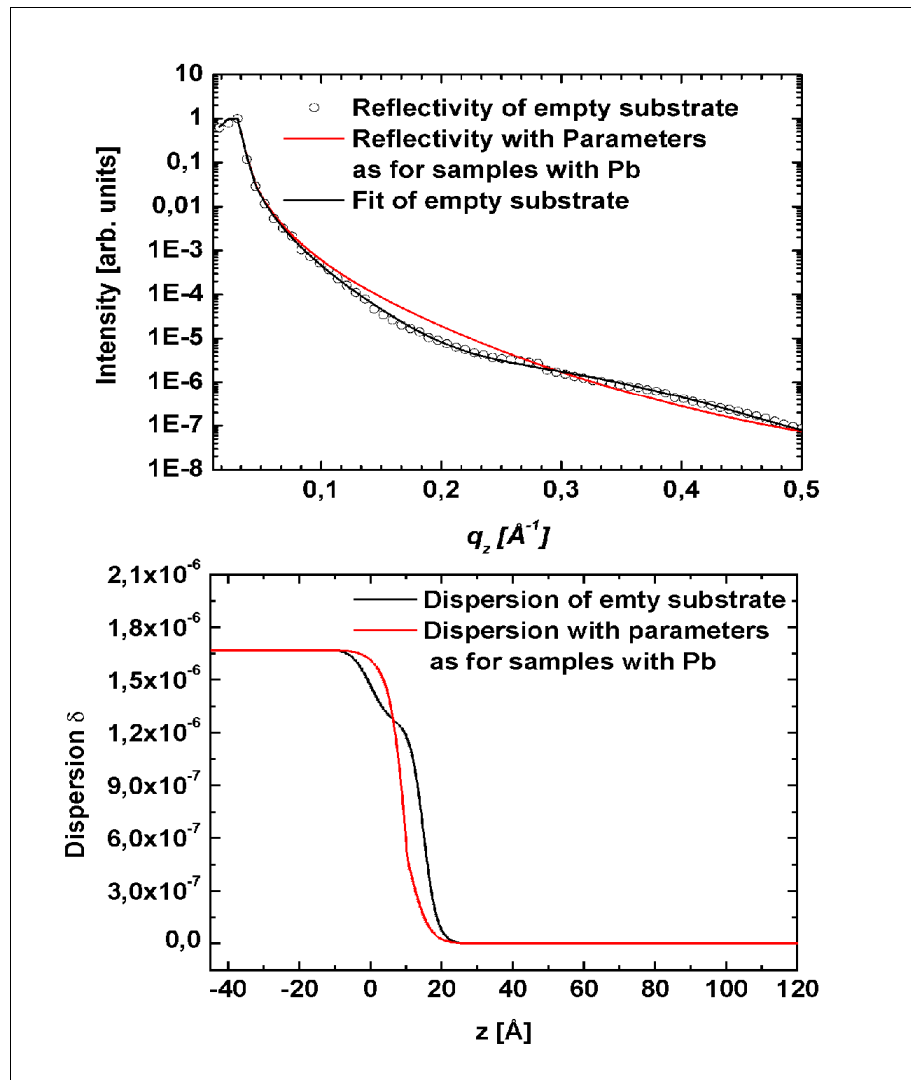


Abbildung 45: Oben: Gemessene und angepasste Reflektivitätskurve für die nicht mit Blei bedampfte Probe (schwarz) und die Kurve mit den Parametern für die mit Blei belegten Proben. Unten: Die sich aus den Anpassungen ergebenden Dispersionsprofile

Zur Verdeutlichung dieser Abweichung stellt Abbildung 45 die Messdaten der Reflektivität des nicht mit Blei bedampften Substrates, die Anpassung und das sich daraus ergebende Dispersionsprofil dar. Zusätzlich ist die Reflektivität des Siliziumsubstrates mit Parametern wie bei den mit Blei bedampften Proben gezeigt. Diese Anpassung weicht von den Messdaten der nicht mit Blei bedampften Probe deutlich ab. Im Vergleich zum ermittelten Dispersionsprofil aus der nicht mit Blei bedampften Probe zeigt sich eine erhöhte Dispersion an der Grenzschicht von Vakuum und Silizium. Diese Abweichung kann auf verschiedene

Arten und Weisen interpretiert werden. Zum einen hat die Wasserstoffschicht bei einer nicht mit Blei bedampften Probe kaum Einfluss auf die Reflektivität. Zusätzlich ergibt sich durch das Vorhandensein zusätzlicher Schichten bei den mit Blei belegten Proben eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten der Parameter, die die Beschreibung der Grenzfläche Blei-Cluster und Silizium ermöglichen. Außerdem sollte auf den Einfluss der Probengeometrie hingewiesen werden. Die Probe wies nur einen Durchmesser von 4 mm auf und hatte gerade an den Rändern auf Grund des Präparationsprozesses vermehrt Bruchstellen, was zu Artefakten in den Reflektivitätskurven führen kann. Diese Bruchstellen bzw. auch andere defekte Bereiche der Siliziumoberfläche könnten zu oxidierten makroskopischen Bereichen auf den Proben führen. Als Streusignal würde sich eine Superposition von einem Streusignal einer Siliziumoxidschicht plus dem Streusignal einer mit Wasserstoff terminierten Oberfläche ergeben. Im Rahmen der STM-Untersuchungen übergeht man solch große verschmutzten Bereiche auf den Probenoberflächen, weshalb diese Siliziumoxidschichten nicht beobachtet werden. Eine Veränderung der Grenzschicht auf Grund der Bleibelegung kann zusätzlich die Dispersionsprofile stark beeinflussen.

Abhängig von der Bleibedampfmenge ergibt sich eine Cluster-Höhenzunahme zwischen der mit 3,5 ML Pb (111) bis zur mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Proben. Hierbei scheinen die gemittelten Cluster-Höhen der mit 3,5 ML Pb (111) mit der mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Proben vergleichbar zu sein. Die Dispersion  $\delta$  steigt für diese beiden Bleibelegungen korreliert mit der Bedampfmenge an. Eine deutliche gemittelte Cluster-Höhenzunahme ist aus den Dispersionsprofilen für die mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe beobachtbar. Neben dieser Höhenzunahme ist auch ein erheblicher Anstieg von  $\delta$  über den hier angepassten Si-Wert zu erkennen. Dies drückt sich auch durch einen leicht erhöhten kritischen Winkel in der Reflektivität aus. Diese Ergebnisse belegen erneut das laterale Wachstum der Blei-Cluster.

Aus den aus der Reflektivitätsanpassung ermittelten Daten folgt zusätzlich die Abschätzung der Äquivalentschichtdicke  $H_{\text{Äquivalent}}$  mit

$$H_{\text{Äquivalent}} = \frac{\int \delta_{Pb} dz}{\delta_{Pb}^0}. \quad (31)$$

Dazu wird die integrierte Dispersion  $\delta$  über den Bleibereich durch die Dispersion  $\delta_{Pb}^0 = 6.1573 \cdot 10^{-6}$  [54] von Blei geteilt. Die Bestimmung der Haftkoeffizienten erfolgt mit der aus Formel 31 errechneten Äquivalentschichtdicke  $H_{\text{Äquivalent}}$  und der Bleibedampfungs-

menge. Bei den mit 3,5 ML Pb (111) und 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Proben ergeben sich Haftkoeffizienten von ungefähr 1/5, die im Rahmen der abgeschätzten Fehler mit den aus den STM-Messungen ermittelten Haftkoeffizienten von 1/3 bis 1/4 übereinstimmen. Für die mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe ergibt sich ein Haftkoeffizient von 2/5, welches trotz der abgeschätzten Fehler eindeutig eine Belegungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten nachweist.

Tabelle 4 zeigt die gemittelte Cluster-Höhen  $\langle H \rangle$ , Rauigkeiten  $\sigma_{Pb}$  die Äquivalentschichtdicke  $H_{\text{Äquivalent}}$  und den Haftkoeffizienten. Vergleicht man diese Werte mit den ermittelten Daten aus den Pb (111) / Pb (222)-Reflexen und den STM-Daten, erkennt man im Rahmen der möglichen systematischen Fehler eine sehr gute Übereinstimmung in den Cluster-Höhen.

	$\langle H \rangle$ [nm]	$\sigma_{Pb}$ [nm]	$H_{\text{Äquivalent}}$ [nm]	Haftkoeffizient [%]
<b>3,5ML</b>	2,45	0,58	0,20	20
<b>6ML</b>	2,72	0,41	0,29	17
<b>20ML</b>	5,83	1,17	2,28	40

Tabelle 4: gemittelte Clusterhöhe  $\langle H \rangle$ , Rauigkeiten  $\sigma_{Pb}$ , und die Äquivalentschichtdicke  $H_{\text{Äquivalent}}$  einer geschlossenen Bleischicht berechnet nach Formel 31.

Die sich aus den Reflektivitätsmessungen ergebenden Rauigkeiten ermitteln eine Cluster-Höhenverteilung, die für die mit 3,5 ML Pb (111) und 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Proben mit jeweils ungefähr  $\sigma_{Pb} = 0,5$  nm sehr schmal ausfallen und mit den STM-Daten übereinstimmen.

#### 4.4.3.4 Bestimmung der lateralen Orientierung und der lateralen Cluster-Breite in der Grazing Incidence Geometrie

Durch die Messungen in der Grazing Incidence Geometrie werden die lateralen kristallinen Orientierungen und die Cluster-Breiten bestimmt. In dieser Geometrie wurde der Einfallswinkel  $\alpha_i = 0,13^\circ$  gewählt, da der kritische Winkel für Silizium für eine Röntgenstrahlenergie von 17 keV bei  $\alpha_c = 0,1^\circ$  liegt.

In den  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans treten nur Blei-Bragg-Reflexe vom Typ (111) auf. Deshalb erwartet man in den GID-Messungen Bleireflexe, die senkrecht zum Pb (111)-Reflex stehen. Abbildung 46 zeigt die an den mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben durchgeführten In-Plane-Scans. Es treten entlang der  $H = K$ -Richtung im hexagonalen Oberflächenkoordinatensystem

die erwarteten (1 -1 0)-Reflexe des Siliziums und des Bleis auf, die in kubischen Koordinaten den (2 -2 0)-Reflexen entsprechen. In der Diffraktion kann zwischen positiven und negativen Millerschen Indizes nicht unterschieden werden. Aus diesem Grunde werden im Folgenden nur die positiven Millerschen Indizes benutzt. Der Pb (220)-Reflex tritt bei einer geringen Belegung nur als Schulter im Ausläufer des Siliziumreflexes in Erscheinung und wächst mit steigender Belegung zu einem ausgeprägten Pb (220)-Reflex an. Die in den Radial-Scans in der spekulären Geometrie beobachteten Oszillationen an den Flanken der Bleireflexe sind hier nicht zu sehen. Dies deutet auf eine nicht so gut definierte laterale Cluster-Breitenverteilung hin, die für die mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Proben und mit den STM-Daten gezeigt wurde.

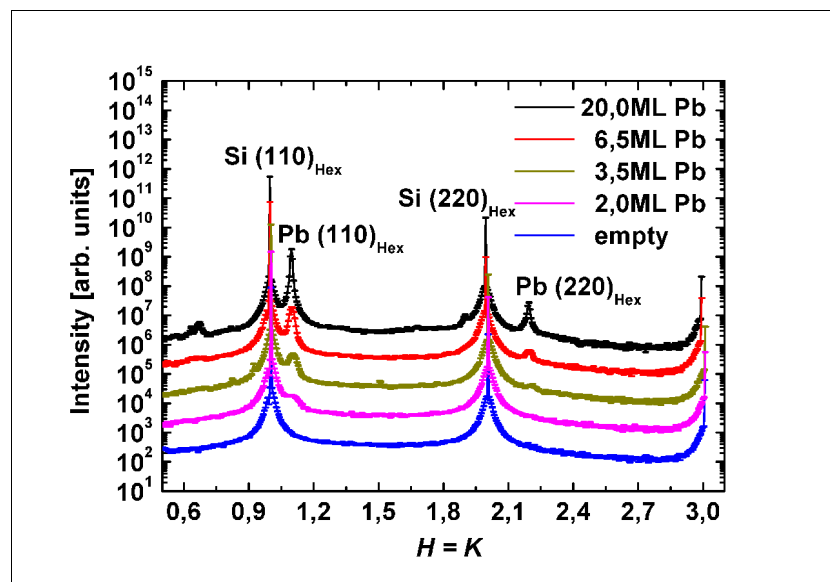


Abbildung 46: In-Plane-Scans entlang der Hochsymmetrierichtung  $H = K$  des Siliziums im hexagonalem System. Die Pb (220)-Reflexe bei geringer Bedampfungsmenge treten nur schwach in dem Ausläufer des Si (220)-Reflexes auf. Bei höherer Belegung wächst diese Intensität deutlich an und es sind höhere Beugungsordnungen erkennbar. Zur besseren Darstellung sind die verschiedenen Kurven schrittweise mit einem Faktor 10 multipliziert.

Durch  $\omega$ -Scans an den Pb (220)-Reflexpositionen gewinnt man weitere Informationen über die laterale Orientierung der Blei-Cluster in der Probenebene. Abbildung 47 zeigt diese Messkurven. In dieser Darstellung sind die normierten Intensitäten dargestellt, die nicht mit einem Faktor zueinander verschoben sind. Mit steigenden Bleiaufdampfmengen nehmen die Intensitäten zu und zeigen eine  $60^\circ$ -Symmetrie. Der  $\omega$ -Scan an der Bleireflexposition der nicht mit Blei bedampften Probe zeigt, bedingt durch den Ausläufer des Si (111)-Reflexes, die gleiche Symmetrie. Die Intensitäten entlang der Hochsymmetrierichtung  $H = K$  zeigen im Vergleich der nicht mit Blei und der mit 2 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften

Probe fast die gleiche Intensität im Maximum. In den Bereichen dazwischen weichen die Streuuntergrundsignale deutlich voneinander ab. Bei höheren Belegungen ist das Anwachsen des Streuuntergrundsignals deutlich zu erkennen.

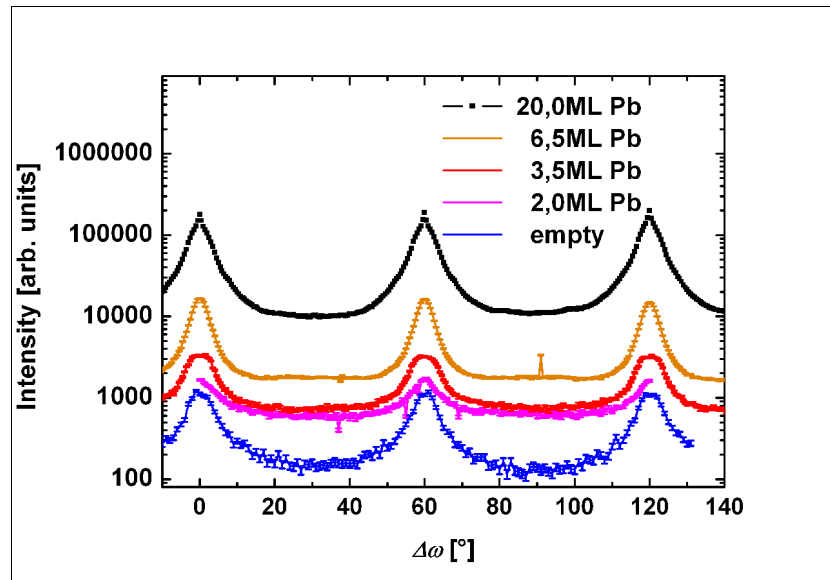


Abbildung 47:  $\omega$ -Scans an dem Pb (220)-Reflex. Die Intensitäten sind nicht zueinander verschoben und können direkt verglichen werden.  $\Delta\omega$  stellt den Rotationswinkel vom Startpunkt des Pb (220)-Reflexes entlang der  $H = K$ -Richtung dar. Eine Intensitätszunahme mit steigender Belegung ist zu erkennen. Zusätzlich sieht man bei allen Messungen eine  $60^\circ$ -Symmetrie.

Das Anwachsen des Streuuntergrundsignals wurde durch In-Plane-Scans, welche gradweise zur Hochsymmetrierichtung  $H = K$  verkippt wurden, untersucht. Dabei startete die Messreihe von der  $H = K$ -Richtung des Siliziumkristalls und endete bei einem Drehwinkel der Probe von  $30^\circ$ . Dies entspricht einer Verkipfung von  $30^\circ$  zur  $H = K$ -Richtung. Abbildung 48 zeigt diese Messungen an der mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe. Es ist deutlich der Si (220)-Reflex zu erkennen, welcher schon bei einer Drehung von wenigen Grad im Streuuntergrundsignal der Probe keine Intensität mehr aufweist. Im Gegensatz dazu tritt die Intensität an der Pb (220)-Position bei jeder Verdrehung zur  $H = K$ -Richtung des Siliziumkristalls auf, wobei allerdings eine deutliche Modulation des Bleisignals existiert. Dies zeigt, dass die Blei-Cluster statistisch zum Substrat orientiert sind, wobei eine Vorzugsorientierung der Blei-Cluster entlang der  $H = K$  Hochsymmetrierichtung zu beobachten ist.

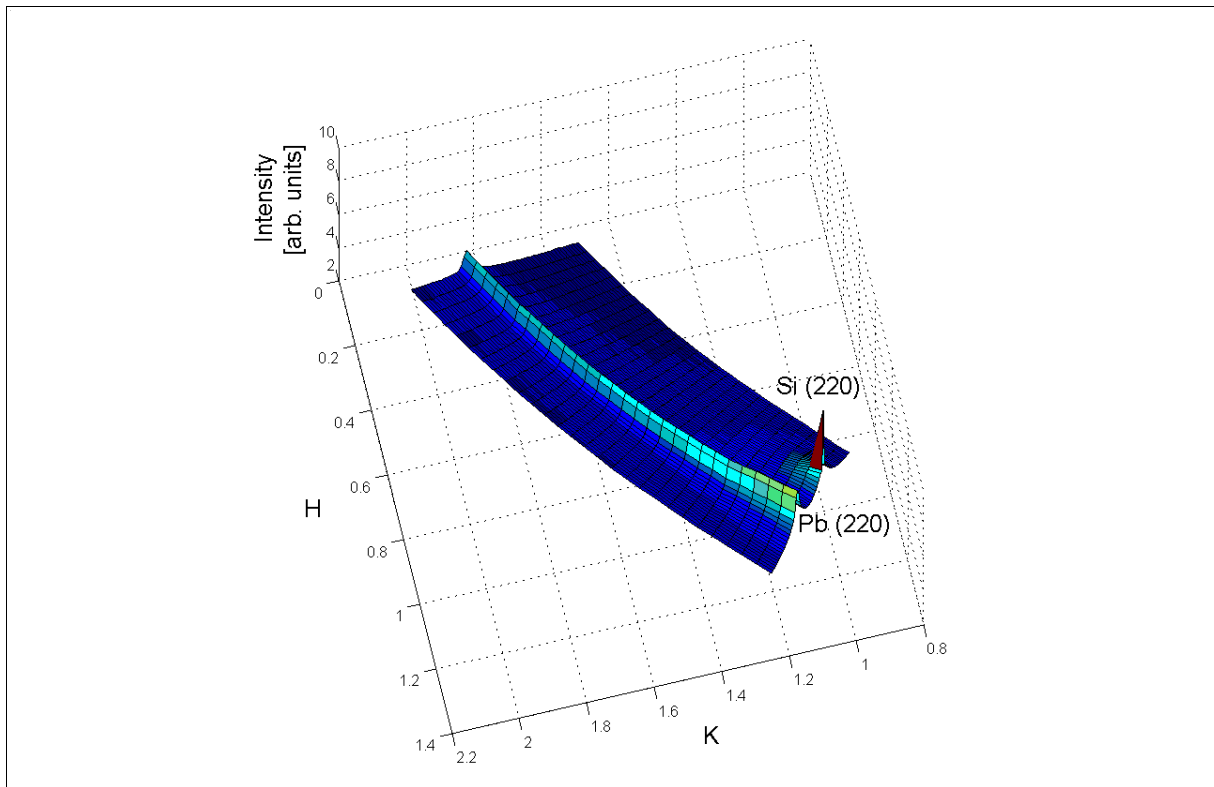


Abbildung 48: Messungen zur Untersuchung des Untergrundstreusignals bei den  $\omega$ -Scans an dem Pb (220)-Reflex. Es ist deutlich der Si (220)-Reflex mit der stark abfallenden Intensität zu erkennen. Ein Pb (220)-Reflex tritt bei jeder Verdrehung auf, wobei eine deutliche Modulation des Bleisignals existiert.

Die Messungen bei einer Drehposition entlang der  $H = K$ -Richtung des Siliziums und die Messungen mit einer Verdrehung von  $15^\circ$  und  $30^\circ$  zur  $H = K$ -Richtung des Siliziums werden zur Bestimmung eines richtungsabhängigen lateralen Cluster-Wachstumsverhaltens ausgewertet. Repräsentativ zeigt Abbildung 49 a) die In-Plane-Scans an den drei verschiedenen Drehpositionen der mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe. Diese Abbildung zeigt die Vergleichbarkeit der beiden Messkurven bei Drehwinkeln von  $15^\circ$  und  $30^\circ$ . Der Messpunktabstand bedingt die leicht abgewandelte Form der Bleireflexe. Abbildung 49 b) zeigt den In-Plane-Scan entlang der  $H = K$ -Richtung des Siliziums und den In-Plane-Scan bei einer Verdrehung von  $15^\circ$  zur  $H = K$ -Richtung des Siliziums. Die Messkurve entlang der  $H = K$ -Richtung des Siliziums wird mit einem Faktor von ungefähr 0,07 multipliziert. Beachtet man die logarithmische Skala in dem Graphen, ergeben sich keine signifikanten Änderungen in den Breiten der beiden Blei-Reflexe. Dies zeigt die dritte Kurve, die sich aus der Messkurve bei der Verdrehung von  $15^\circ$  zur  $H = K$ -Richtung des Siliziums minus des Probenstreuuntergrunds ergibt. Die so erzeugte Kurve stimmt bis auf Strichstärke mit dem Blei-Reflex entlang der  $H = K$ -Richtung überein.

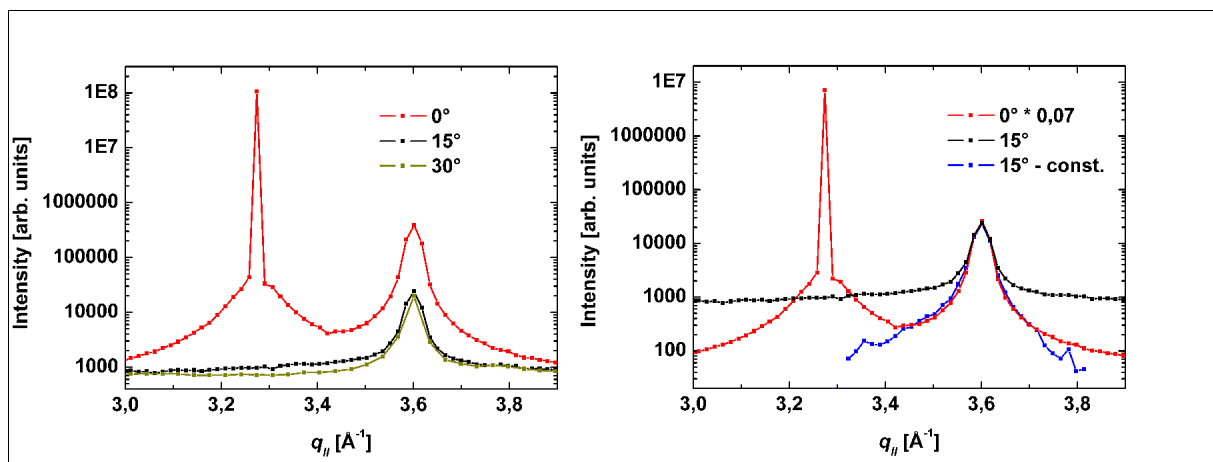


Abbildung 49: Links: Messungen über den Pb (220)-Reflex von der mit 20 ML Pb belegten Probe in  $0^\circ$ ,  $15^\circ$  und  $30^\circ$  Rotation zur  $H = K$ -Richtung. Die Übereinstimmung der Bleireflexbreiten bei  $15^\circ$  und  $30^\circ$  ist unter Beachtung der unterschiedlichen Messpunktabstände gegeben. Rechts: Messungen über den Pb (220)-Reflex von der mit 20 ML Pb belegten Probe in  $0^\circ$  und  $15^\circ$  Rotation zur  $H = K$ -Richtung. Die rote Kurve wurde mit einem Faktor von ungefähr 0,07 multipliziert. Zur besseren Verdeutlichung der Vergleichbarkeit der Bleireflexbreiten wurde von der Messkurve bei  $15^\circ$  ein konstanter Wert subtrahiert, der dem Siliziumuntergrundsignal entspricht (blaue Kurve).

Tabelle 5 enthält die aus diesen Messungen abgeschätzten lateralen Cluster-Breiten. Für die mit 2 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampfte Probe findet auf Grund des niedrigen Streusignals keine Auswertung statt.

	$q_{  }$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$\Delta q_{  }$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	Cluster-Breiten [nm]
3,5ML	3,60	0,14	5
6ML	3,60	0,08	8
20ML	3,60	0,04	17

Tabelle 5: Die Position und Breite der Pb (220)-Reflexe und die sich daraus ergebenden gemittelten lateralen Cluster-Breiten.

Die Auswertung der Daten der mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampfte Probe ergibt eine laterale Breite von ungefähr 8 nm. Für diese Probe zeigen die STM-Daten einen gemittelten Facettendurchmesser von 7 nm (siehe Tabelle 2). Mit einer gemittelten Cluster-Höhe von 3,55 nm ergibt sich ein Basisdurchmesser von ungefähr 11 nm mit dem Kegelstumpfmodell mit einem eingeschlossenem Winkel zwischen Substratoberfläche und Flanke des Blei-Clusters von  $60^\circ$ . Beachtet man, dass bei STM-Messungen in der Regel bevorzugt größere Facettenflächen aufgelöst werden, stimmen die beiden Abschätzungen der gemittelten lateralen Cluster-Breite gut überein.

#### 4.4.3.5 Vergleich der gewonnenen Ergebnisse aus den Bleireflexen und der Reflektivität

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Blei-Cluster unabhängig von der Belegung exklusiv mit der Pb (111)-Orientierung parallel zum Siliziumsubstrat aufwachsen. Diese parallele Orientierung scheint im Rahmen der Messgenauigkeit perfekt zu sein und weist keine Mosaizitäten auf. In der Probenebene sind die Cluster zufällig verteilt und orientiert, obwohl einige Cluster bevorzugt entlang Hochsymmetrierichtungen des Siliziums aufwachsen. Die Messungen in der Grazing Incidence Geometrie zeigen einen Anstieg der lateralen Breite. Zwischen der mit 3,5 ML Pb (111) und 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe wächst die Breite direkt mit der Bedampfungsmenge an. Dagegen steigt die Cluster-Breite bei der mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe im Vergleich zur mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe weniger stark an. Bezieht man die Ergebnisse der Messungen in spekulärer Geometrie mit ein, ist dies erneut ein eindeutiger Beleg für ein laterales Cluster-Wachstumsverhalten bei niedrigen Belegungen. Die Messungen eines belegungsabhängigen Haftkoeffizienten passen gut mit diesem Wachstumsverhalten zusammen, da durch das laterale Cluster-Wachstumsverhalten der mit Blei belegte Flächenanteil des Substrates zunimmt.

Um den Einfluss des Röntgenstrahls und den Einfluss des nicht perfekten Vakuums in der Baby-Chamber abzuschätzen wurde die mit 2 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampfte Probe nach dem Messvorgang an der Strahllinie erneut im Surface Characterisation Lab mit dem STM untersucht. Die STM-Messungen zeigten keine signifikanten Unterschiede. Von daher ist davon auszugehen, dass die in-situ Bedingungen durch den Transfer in die Baby-Chamber während der gesamten Messung gegeben waren.

## 5 Elektrochemie

In Kapitel 5.1 werden Detailinformationen über die benutzte Glaszelle und über die bei den Oberflächenröntgenstreuexperimenten benutzte Teflonzelle gegeben. Kapitel 5.2 zeigt die zyklischen Voltammetrien in den beiden oben genannten Zellen. Im Kapitel 5.3 werden die Oberflächenröntgenstreuexperimente an den durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Proben gezeigt. Diese Messungen erfolgten an der Strahllinie ID 1 und an der Strahllinie ID 32 an der European Synchrotron Radiation Facility. Dabei wurden zum Teil redundante Messreihen an den Strahllinien vorgenommen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

### 5.1 Die verwendeten elektrochemischen Zellen

Nachdem im Kapitel 2.1.5 der grundlegende Aufbau für die elektrochemischen Messungen in der Glaszelle beschrieben wurde, werden Detailinformationen über die Glaszelle und die bei Oberflächenröntgenstremessungen benutzte Teflonzelle gegeben.

#### 5.1.1 Der Aufbau der elektrochemischen Glaszelle

Die Durchführungen der elektrochemischen Untersuchungen erfolgten für das System Blei auf Si (111) : H in der Glaszelle, die in Abbildung 50 a) schematisch dargestellt ist. Um einen möglichst geringen Einfluss durch elektronisches Rauschen zu erreichen, befand sich die Glaszelle während der Messungen in einem Faraday-Käfig. Nach dem Reinigungsvorgang, der in Kapitel 2.1.5 beschrieben ist, erfolgte vor jedem neuen und nach jedem Messtag eine Spülung der Glaszelle mit ultrareinem Wasser. Der Elektrolyt für die Messungen in der Glaszelle bestand aus 0,1 M HClO<sub>4</sub> und 0,1mM Pb (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Ein ständiger Stickstofffluss durch das Gaseinleitungsrohr (siehe Abbildung 50 a)) mit Schutzhaube, an dessen Ende eine Fritte zur feineren Blasenentwicklung angebracht ist, sorgte für das Entfernen von Sauerstoff aus dem Elektrolyten. Dadurch unterdrückt man Einflüsse durch Oxidation in den stattfindenden Reaktionen.

Für die hier durchgeführten elektrochemischen Messungen ist ein Ohmscher Kontakt zu den Siliziumproben essentiell. Bei den meisten Metall-Silizium-Kontakten entsteht aber eine Schottky-Barriere [55]. Der Ohmsche Kontakt der Siliziumproben zu den hier verwendeten

Metallträgern wurde durch eine Mischung von Gallium und Indium (Verhältnis 7 : 3) realisiert. Da dieses ein Eutektikum<sup>4</sup> ist erfolgte das Auftragen des Ga : In-Gemisches auf der Rückseite der Siliziumproben. Ein Teflonklebeband mit einem gestanzten Loch mit einem Durchmesser von 5 mm befestigte die Siliziumprobe an dem verwendeten Metallblech (siehe Abbildung 50 b)). Das Klebeband wurde komplett um das Edelstahlblech gelegt. Auf der anderen Seite verschloss man die beiden klebenden Enden Luftdicht miteinander, womit durch das Loch eine definierte Fläche der Siliziumprobe in Kontakt mit dem Elektrolyten trat.

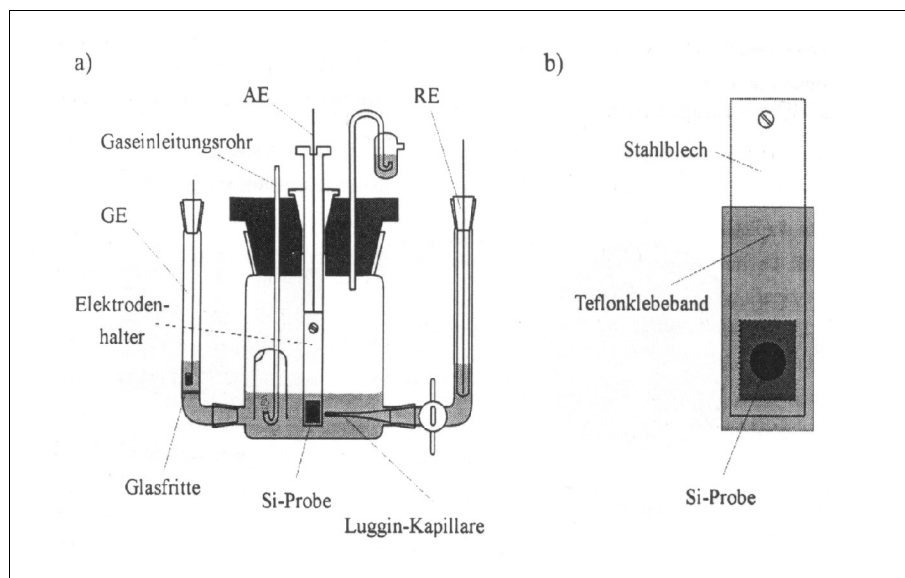


Abbildung 50: a) Elektrochemische Zelle zur Durchführung von zyklischer Voltammetrie mit Gegenelektrode GE, Arbeitselektrode AE und Referenzelektrode RE. b) Elektrodenhalter für die verwendeten Siliziumproben mit Teflonband und ausgestanztem Loch. (aus [56])

Die Referenzelektrode, hier eine gesättigte Kalomelektrode (SCE), und die Gegenelektrode in Form eines Pt-Drahtes wurden von der Restzelle getrennt, wobei der leitende Kontakt durch eine Glasfritte für die Gegenelektrode und durch einen Elektrolytfilm um ein Hahnküken plus Lugginkapillare stattfand. Die Platzierung der Lugginkapillare direkt vor der Arbeitselektrode ermöglichte, den Spannungsabfall durch den Elektrolytwiderstand zu minimieren.

### 5.1.2 Die für die Oberflächenröntgenstreuung benutzte Teflonzelle

Für die Oberflächenröntgenstreuung benutzte man eine Teflonzelle als Probenumgebung. Die Referenzen [57, 58] beschreiben den prinzipiellen Aufbau dieser Teflonzelle, wobei bei

<sup>4</sup> zu griech. eútēktos = leicht schmelzend

der in dieser Messreihen benutzten Zelle Modifikationen erfolgten, die eine bessere Handhabbarkeit gewährleisteten. Durch den modularen Aufbau der Teflonzelle ist eine vergleichbare Reinigung mit den gleichen Chemikalien wie für die Glaszelle sichergestellt. Zusätzlich stellt diese Zelle während der gesamten Messreihe die nötige Potentialkontrolle sicher. Als Referenzelektrode benutzte man eine Ag / AgCl-Elektrode, welche eine Potentialdifferenz zur bekannten SCE von +43 mV aufwies. Die Stickstoffspülung des Elektrolyten geschah in gereinigten Glasgefäßen. Über Teflonschläuche kam unter Potentialkontrolle die Probe mit der Elektrolytlösung in Kontakt. Ein schnellerer Abscheidvorgang gewährleistete ein Elektrolyt mit einer um einen Faktor 10 erhöhten Bleikonzentration (0,1 M HClO<sub>4</sub> und 1 mM Pb (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) im Gegensatz zu den Messungen in der Glaszelle.

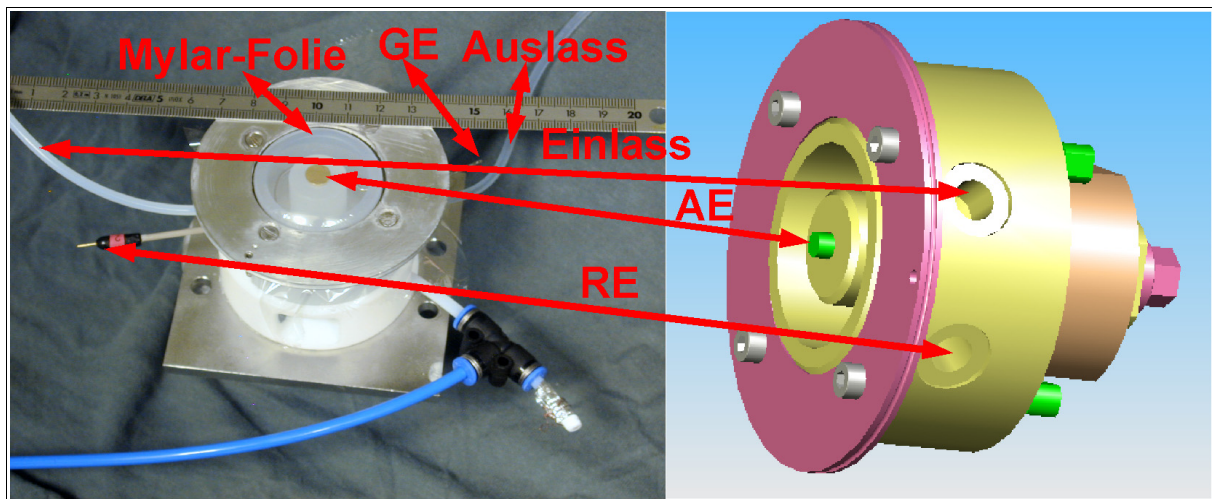


Abbildung 51: Rechts: Foto einer elektrochemischen Röntgenzelle. Links: Zeichnung der elektrochemischen Zelle. Es sind Einlass, Auslass, RE (Ag / AgCl), GE und AE zu erkennen. Ein Metallring drückt über einen Vitonring die Mylarfolie fest an die aus Teflon gefertigte Zelle und erzeugt somit ein fast abgeschlossenes System. Über die Variation des Druckes kann durch die Flexibilität der Mylarfolie eine Dickschicht für den Abscheidvorgang bzw. Dünnschicht für die Röntgenmessung erzeugt werden [57, 58].

Ein Foto und eine schematische Zeichnung der Teflonzelle zeigt Abbildung 51. Herrscht in der Zelle ein leichter Unterdruck, ist die Mylar-Folie sehr nahe an der Arbeitselektrode, wobei eine dünne Schicht Elektrolyt zwischen Arbeitselektrode und Mylar-Folie die Potentialkontrolle ermöglicht. Durch Erhöhung des Druckes in der mit Elektrolyt befüllten Zelle, gibt die Mylar-Folie auf Grund ihrer Flexibilität leicht nach und es entsteht ein Abstand von einigen Millimetern zwischen Mylar-Folie und Arbeitselektrode. Diese Geometrie wird als Dickschichtgeometrie bezeichnet und ermöglicht die Abscheidvorgänge. Die Bleiabscheidung erfolgt an dem vorher ausgewählten Abscheidpotential. Dabei wird durch einen Sprunggenerator von einem Startpotential zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode

auf das gewünschte Abscheidepotential zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode gewechselt. Der Bleiabscheidungsstopp erfolgt durch Druckminderung in der Teflonzelle. Diese Druckminderung überführt die Dickschichtgeometrie in die Dünnschichtgeometrie, wobei die Bleiabscheidung auf Grund von Diffusionshemmnissen der mikrometerdicken Elektrolytschicht über dem Substrat stoppt. Diese dünne Elektrolytschicht ermöglicht auch, dass der Röntgenstrahl bei den hier gewählten Röntgenstrahlenergien die Probe mit nur geringer Absorption erreicht und von der Probe reflektiert wird.

## 5.2 Zyklische Voltammetrie in Glas- und Teflonzelle

In Kapitel 5.2.1 erfolgt die Darstellung der Messungen mittels zyklischer Voltammetrie in der Glaszelle. Anschließende Messungen in der Teflonzelle zeigen die Vergleichbarkeit der Voltammogramme und damit die Güte der in-situ Bedingungen für die Messungen mit Oberflächenröntgenstreuung. Dies ist in Kapitel 5.2.2 dargestellt.

### 5.2.1 Zyklische Voltammetrien in der Glaszelle

Abbildung 52 zeigt ein in der Glaszelle aufgenommenes Voltammogramm. Die Bleiabscheidung ist als negative Stromdichte und die Bleiauflösung als positive Stromdichte zu identifizieren. Das Startpotential lag bei  $-350$  mV vs. SCE, das untere Wendepotential bei  $-750$  mV vs. SCE. Aus der Messung folgt ein Einsetzen der Bleiabscheidung bei ungefähr  $-650$  mV vs. SCE und die Auflösung bei ca.  $-525$  mV vs. SCE.

Die geflossenen Ladungen, die durch das Integral der Messkurve berechnet werden, ergeben für den Auflösenvorgang  $220 \mu\text{C}$  und den Abscheidvorgang  $202 \mu\text{C}$ . Unter Berücksichtigung eines kleinen Blindstromes des Potentiostaten bestätigt sich die Aussage aus den beiden Referenzen [59, 60], dass dieser Prozess reversibel ist. Da in dieser Arbeit die gleichen Wafer und Präparationsmethoden verwendet wurden wie in Referenz [59], erwartet man vergleichbare Ergebnisse. Das in Referenz [59] bestimmte Abscheidepotential liegt mit  $-550$  mV vs. SCE gut  $100$  mV über dem hier bestimmten Wert.

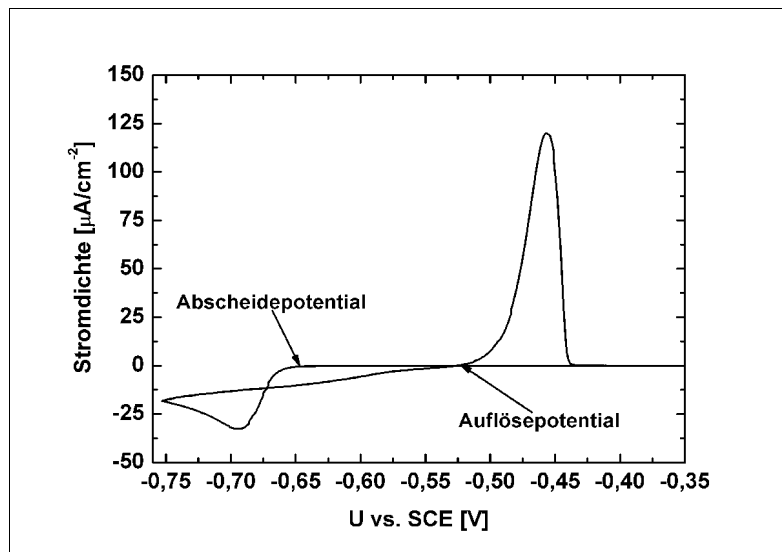


Abbildung 52: Zyklische Voltammogramme von Pb/Si(111):H. Der Elektrolyt bestand aus 0,1 M HClO<sub>4</sub> + 0,1 mM Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Die Scangeschwindigkeit betrug  $v = 20 \text{ mV/s}$ . Als Abscheidepotential wurde  $-650 \text{ mV vs. SCE}$  und für das Auflösepotential  $-525 \text{ mV vs. SCE}$  ermittelt.

Abbildung 53 zeigt den ersten bis zum vierten Zyklus der Voltammetrien an einer Si(111):H-Probe. Diese weiteren durchgeführten zyklischen Voltammetrien an dieser Probe zeigen eine Veränderung der Abscheidepotentiale mit steigendem Zyklus von  $-650 \text{ mV vs. SCE}$  hin zu  $-575 \text{ mV vs. SCE}$ . Der zuletzt genannte Wert stimmt fast mit dem Wert aus Referenz [59] überein. Das Auflösepotential ändert seinen Wert von  $-455 \text{ mV}$  in Richtung der erwarteten Position von  $-485 \text{ mV}$  und stimmt damit ebenfalls gut mit den Daten aus Referenz [59] überein.

Durch ein erneutes Reinigen der Glaszelle und den Einsatz von neuen Chemikalien zeigte sich das gleiche Verhalten. Auf Nachfrage bei der Gruppe M. Kolb an der Universität Ulm wurde mitgeteilt, dass die Präparation aus [59] bei einer schlechteren Wasserqualität erfolgte. Die in dieser Arbeit benutzte höhere Wasserqualität ermöglicht eine erhöhte Qualität der Siliziumoberfläche. Zusätzlich ergibt sich eine erhöhte Sauberkeit in den Elektrolyten selbst.

Eine deutliche Abhängigkeit des Abscheidepotentials von dem Miscut der verwendeten Probe bestätigt Referenz [60]. Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden u. a. mit einer stark angeschnittenen Probe mit einem Miscut von  $2^\circ$  durchgeführt. Aus diesem Miscut folgt eine mittlere Terrassenbreite von ungefähr  $9 \text{ nm}$ , also ein um einen Faktor 10 kleinere mittlere Terrassenbreite als für die in dieser Arbeit benutzten Wafer. Eine stark gestufte Oberfläche bedeutet eine erhöhte Rauigkeit der Substratoberfläche.

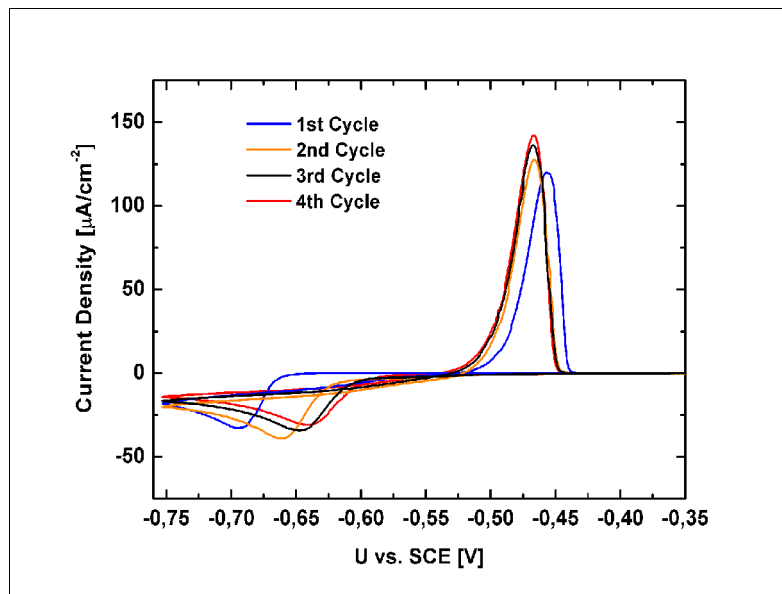


Abbildung 53: Zyklische Voltammogramme von Pb auf Si(111) :H. Der Elektrolyt bestand aus 0,1 M HClO<sub>4</sub> + 0,1mM Pb (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Es sind der 1. bis 4. Messdurchlauf dargestellt. Die Scangeschwindigkeit betrug  $v = 20 \text{ mV} / \text{s}$ . Die Abscheidopotentiale verändern sich von -650 mV vs. SCE bis hin zu -575 mV vs. SCE im vierten Durchlauf. Die Reflexposition der Auflösung ändert sich von -450 mV vs. SCE in Richtung des zu erwartenden Nernst-Potentials von -485 mV vs. SCE.

Mit diesen Informationen lässt sich folgende Vorstellung begründen. Beim ersten Zyklus des Voltammogramms adsorbieren Verunreinigungen auf einer sehr glatten Probenoberfläche. Dies führt insgesamt zu einer Aufrauung der Oberfläche und Bildung von Nukleationskeimen. Dadurch verschieben sich die Auflöse- und Abscheidopotentiale und in dem zweiten Zyklus des Voltammogramms wird das Blei auf der nun veränderten Substratoberfläche bei anderen Abscheidopotentialen abgeschieden. Die weiteren Zyklen verlaufen analog zu dem ersten mit den bedingten Verschiebungen der Potentiale. Als eine wahrscheinliche Ursache für diese Verunreinigung konnten Cl<sup>-</sup>-Ionen identifiziert werden. Durch Hinzugabe von Cl<sup>-</sup>-Ionen konnte eine beschleunigte Abscheidopotentialänderung während der zyklischen Voltammogramme beobachtet werden. Im Folgenden werden die Messungen auf den ersten Zyklus der Voltammetrie bezogen, da dort eine ungestörtes Probensystem vorhanden ist.

### 5.2.2 Zyklische Voltammogramme in der Teflonzelle

Die Messungen in der Teflonzelle waren auf Grund der Begrenzungen der Sauberkeit (Mylar-Folie bzw. damit verbundene Diffusion, Teflon anstelle von Glasgefäßen, Viton bzw. Kalrezringen zur Abdichtung der Zelle) schwierig. Zusätzlich trägt die nicht optimale Geometrie (z. B. die Begrenzung des Elektrolytvolumens) zu den Schwierigkeiten bei. Auf

Grund der Hütchengestalt waren Bleiabscheidungen an den Seitenflächen der Hütchenprobe zu erkennen.

Abbildung 54 stellt ein typisches zyklisches Voltammogramm dar. Der Strom wird auf die Si (111)-Hütchenoberfläche normiert. Auf Grund der Bleiabscheidungen an den Seitenflächen der Hütchenprobe stellt diese Stromdichte nur eine Näherung dar. Dadurch lassen sich die Stromdichten von den Messungen in der Glas- und Teflonzelle nicht quantitativ vergleichen, obwohl ein qualitativer Vergleich möglich ist.

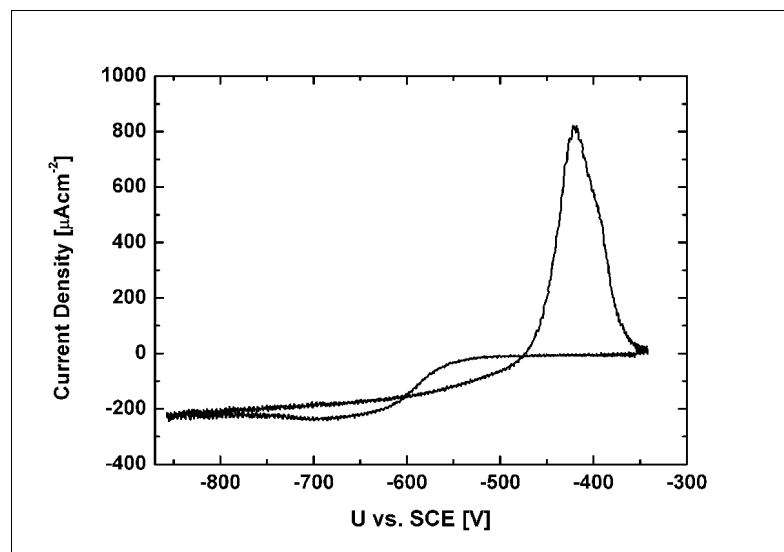


Abbildung 54: Zyklische Voltammetrie in der Teflonzelle. Als Elektrolyt wurde 0,1 M HClO<sub>4</sub> und 1mM Pb (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> benutzt. Die Geschwindigkeit  $v$  betrug 20 mV / s.

Die Form des zyklischen Voltammogramms ist vergleichbar mit den in Abbildung 53 dargestellten zyklischen Voltammogrammen. Das Bleiabscheidepotential liegt bei ca. -550 mV vs. SCE, wobei der Auflösungspeak bei ca. -425 mV vs. SCE auftritt, der auf Grund der erhöhten Bleikonzentration in die richtige Richtung verschoben ist. Das leicht verrauschte Stromsignal entsteht auf Grund des nicht vorhandenen Faraday-Käfigs. Mit diesen Messungen ist die Vergleichbarkeit der Messung in der Teflonzelle und der Glaszelle gezeigt.

### 5.3 Röntgenmessungen und Auswertung der Elektrochemiedaten

Die Messungen in den Referenzen [59] und [60] belegen ein reines Volmer-Weber-Wachstum des Bleis. Dies entspricht einem Cluster-Wachstum. Laut Referenz [60] soll, abhängig vom angelegten Überpotential (Differenz zwischen angelegtem Potential und Nernst-Potential), der Wachstumsmodus von einer instantanen Nukleation hin zu einer

progressiven Nukleation wechseln. Bei einer instantanen Nukleation werden einmalig Wachstumskeime auf der Oberfläche während der Bleiabscheidung geschaffen, dagegen bedeutet eine progressive Nukleation ein permanentes Erzeugen von neuen Nukleationskeimen während der Bleiabscheidung. Im Rahmen dieser Messreihe wurden die Auswirkungen dieser unterschiedlichen Wachstumsverfahren, auf die kristalline Struktur bzw. die Orientierung der Blei-Cluster auf dem Substrat untersucht. Die potentialabhängigen Messungen erfolgten an den Strahllinien ID 32 und ID 1 an der ESRF. Abbildung 55 zeigt die benutzte Teflonzelle auf dem Diffraktometer an der Strahllinie ID 1. In allen Messungen wurde jeweils ein Belegungsäquivalent von 20 ML Pb (111), bemessen auf die Si (111)-Oberflächen der Hütchenproben, bei unterschiedlichen Überpotentialen abgeschieden. Die Bestimmung der Bleiabscheidemenge wurde über die gemessene Ladung während der Abscheidung (ca. 750  $\mu\text{C}$ ) bestimmt.

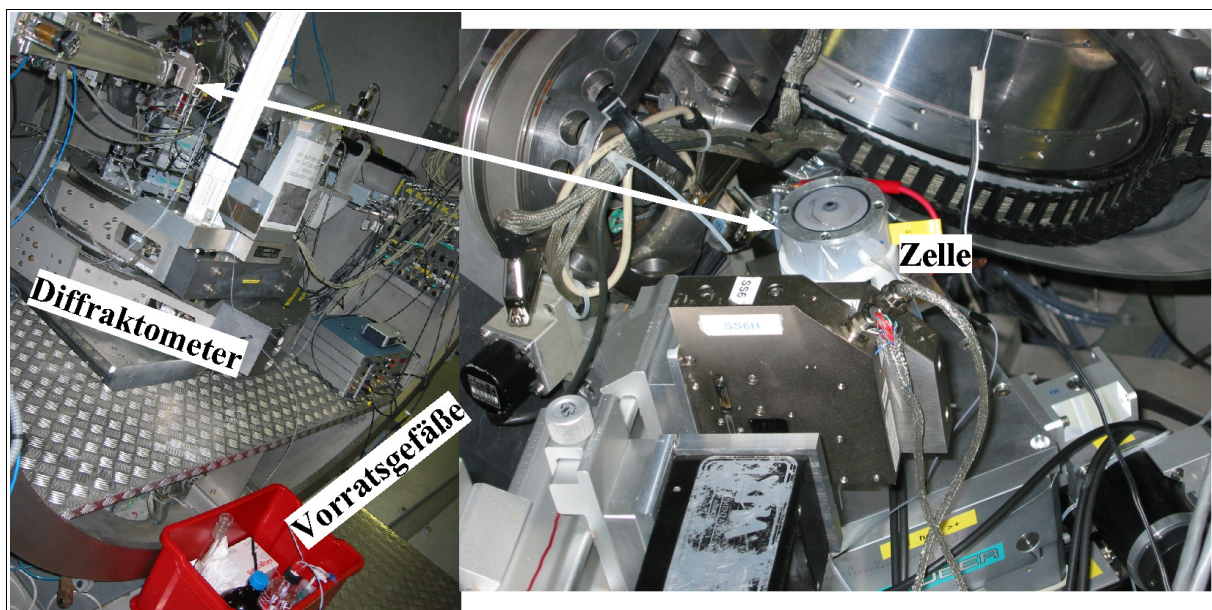


Abbildung 55: Links: Sicht auf das Diffraktometer von ID 1 an der ESRF. Zu sehen sind die Vorratsgefäße, Potentiostat mit Sprunggenerator und die montierte Zelle. Rechts: Vergrößerung des Diffraktometers mit montierter Zelle. Es sind Teflonzelle, Mylarfolie, GE, Siliziumprobe und elektrische Kontakte zu erkennen.

Der Abscheidvorgang selbst erfolgte wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben. Die Wahl des Startpotentials fiel auf -350 mV vs. SCE und die Potentiale, bei denen die Bleiabscheidung stattfinden sollte, lagen bei -650 mV, -700 mV, -750 mV, -850 mV vs. SCE. Nach der erfolgreichen Bleiabscheidung und dem Übergang in die Dünnschichtgeometrie fand eine Erhöhung des anliegenden Potentials auf -800 mV vs. SCE<sup>5</sup> statt, um die Probenbedingungen zu

5 Die Bleiabscheidung wird durch Diffusionshemmnisse gestoppt. Aus diesem Grunde wurde zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit auch die Probe bei einem Abscheidpotential von -850 mV vs. SCE nach dem Übergang in die Dünnschichtgeometrie bei -800 mV vs. SCE stabilisiert.

stabilisieren. Anschließend untersuchte man die so erstellten Proben mit Messungen in der spekulären Geometrie und in der Grazing Incidence Geometrie. Auf Grund der Mylar-Folie und der dünnen Elektrolytschicht oberhalb der zu untersuchenden Oberfläche war der Streuuntergrund im Vergleich zu den UHV-Messungen erhöht. Dies ermöglichte keine Untersuchungen mit niedrigen Belegungen, wie es in der UHV-Messzeit möglich war.

### 5.3.1 Messungen an der Strahllinie ID 1 der ESRF

Eine erste in-situ Messreihe an den mit elektrochemische Bleiabscheidung hergestellten Proben wurde an der Strahllinie ID 1 durchgeführt. Die Untersuchung der durch 20 ML Pb (111)-Abscheidung bei den Potentialen von -650 mV vs. SCE, -700 mV vs. SCE und -750 mV vs. SCE hergestellten Proben werden in diesem Kapitel vorgestellt. In dieser Messzeit wurde eine Röntgenstrahlenergie von  $E = 12,5$  keV gewählt wodurch Messungen vom Si (111)-Reflex bis zum Pb (222)-Reflex möglich waren.

#### 5.3.1.1 Bestimmungen der kristallinen Orientierung der Blei-Cluster parallel zum Siliziumsubstrat

Abbildung 56 zeigt die  $\theta$ - $2\theta$ -Scans für die drei mit Bleiabscheidung bei den Potentialen -650 mV vs. SCE, -700 mV vs. SCE und -750 mV vs. SCE hergestellten Proben. In allen drei Fällen tritt eine gleiche Anzahl von Blei-Bragg-Reflexen (Pb (111), Pb (200), Pb (220), Pb (311) und Pb (222)) in den Messkurven auf. im Vergleich zur Intensität der Pb (111) und Pb (222)-Reflexe besitzen alle anderen Reflexe eine um mindestens eine Größenordnung schwächere Intensität. Für die durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Proben bestimmt man einen deutlichen Unterschied im Streusignal. Es besteht eine gute Übereinstimmung der Si (111)-Reflexe, wobei der Si(222)-Reflex bei der mit Bleiabscheidung bei einem Potential von -700 mV vs. SCE hergestellten Probe kaum noch nachweisbar ist. Die Bleireflexintensitäten, die Ausläufer der Si (111)-Reflexe und der Untergrund besitzen bei den mit Bleiabscheidung bei den Potentialen -650 mV vs. SCE und -750 mV vs. SCE hergestellten Proben eine halbe Größenordnung unterschiedliche Intensität. Dagegen ist eine Übereinstimmung des Untergrundstreusignals bei den mit Bleiabscheidung bei -650 mV vs. SCE und -700 mV vs. SCE hergestellten Proben ersichtlich, wobei die Bleireflexe leicht verbreitert sind. Trotz dieser Übereinstimmung muss die Fehljustierung des

Diffraktometers bei der mit Bleiabscheidung bei einem Potential von  $-700\text{ mV vs. SCE}$  beachtet werden. Diese Fehljustierung ist an dem nur noch schwach ausgeprägten Si (222)-Reflex zu erkennen und verfälscht somit auch die Messergebnisse der Bleireflexe.

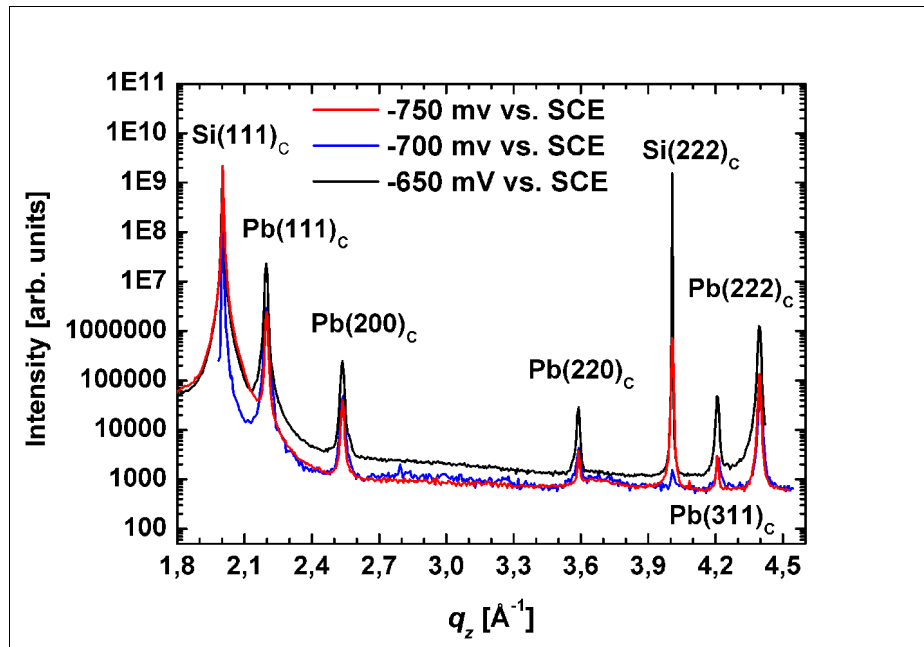


Abbildung 56:  $\theta$ - $2\theta$ -Scans für drei mit Bleiabscheidung bei drei unterschiedlichen Potentialen hergestellten Proben. Es sind mehrere Orientierungen der Blei-Cluster parallel zum Siliziumsubstrat zu erkennen.

Die Ursache für den unterschiedlichen Streuuntergrund könnte in der Mylar-Folie und in der Elektrolytschicht liegen. Bei dem Wechsel zwischen Dick- und Dünnschichtgeometrie schlug die Mylar-Folie Wellen. Dies führte bei jeder Probe zu einem jeweils leicht veränderten Elektrolytfilm und dies bedingt einen anderen Untergrundstreusignal.

Eine Aussage über die Vorzugswachstumorientierungen folgt, da die Breiten aller Bleireflexe einer Probe nur um wenige Prozent schwanken, durch den Vergleich der maximalen Intensitäten der Bleireflexe. Der Pb (111)- und der Pb (222)-Reflex liegen ungefähr einen Faktor 20 in der maximalen Intensität auseinander. Die maximale Intensität der anderen auftretenden Bleireflexe liegt nochmals wenigstens um eine Größenordnung unterhalb der Pb (222)-Intensität. Unter der Annahme einer generellen Abnahme der Intensität mit höheren  $hkl$ -Indizes ist auf eine (111)-Vorzugswachstumorientierung der Blei-Cluster parallel zum Siliziumsubstrat zu schließen. Dabei können keine signifikante Veränderung abhängig von dem Abscheidepotential beobachtet werden.

Mit Formel 24 lassen sich durch die Lage und die Breite der Bleireflexe die gemittelten Cluster-Höhen für die drei Proben errechnen. Tabelle 6 beinhaltet die so berechneten

gemittelten Cluster-Höhen für die durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Proben. Die Bestimmung der Bleireflexpositionen  $q_z$  ergibt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten, wobei die Abweichung weit unterhalb von einem Prozent liegt. Deshalb sind die Werte nicht in der Tabelle aufgeführt.

	<b>-650 mV vs. SCE</b>		<b>-700 mV vs. SCE</b>		<b>-750 mV vs. SCE</b>	
	$\Delta q_z [\text{Å}^{-1}]$	Höhe [nm]	$\Delta q_z [\text{Å}^{-1}]$	Höhe [nm]	$\Delta q_z [\text{Å}^{-1}]$	Höhe [nm]
<b>Pb(111)</b>	0,010	61	0,015	41	0,012	54
<b>Pb(200)</b>	0,012	53	0,017	37	0,014	46
<b>Pb(220)</b>	0,009	71	0,016	38	0,012	51
<b>Pb(311)</b>	0,011	59	0,016	38	0,012	50
<b>Pb(222)</b>	0,010	63	0,015	41	0,012	53

Tabelle 6: Bestimmte Bleireflexpositionen und die nach Formel 24 berechneten gemittelten Cluster-Höhen für die durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Proben.

Vergleicht man die aus unterschiedlichen Bleireflexen gemittelten Cluster-Höhen für die mit Bleiabscheidung bei einem Potential von -650 mV vs. SCE und -750 mV vs. SCE hergestellten Proben, ergeben sich annähernd gleiche Cluster-Höhen. Eine Ausnahme stellt der Pb (220)-Wert dar, aber seine Abweichung zwischen diesen beiden Proben liegt noch im Rahmen der Streuung. Dies bestätigt sich durch eine Messung an einer zweiten mit Bleiabscheidung bei einem Potential von -650 mV vs. SCE hergestellten Probe, die keine Abweichung bei der Clustersorte Pb (220) zeigt. Diese Messung ist in Abbildung 57 gezeigt. Im folgenden wird nur die in Abbildung 56 gezeigte Probe näher analysiert, da beide Proben keine signifikanten Abweichungen zeigen. Zusätzlich wird auf Grund dieser beobachteten Streuung ein Fehler der gemittelten Cluster-Höhen von ungefähr 10%-20% angenommen.

Betrachtet man zusätzlich die durch Bleiabscheidung bei einem Potential von -700 mV vs. SCE hergestellte Probe, liegen die gemittelten Cluster-Höhen gegenüber der durch Bleiabscheidung bei Potentialen von -650 mV vs. SCE und -750 mV vs. SCE hergestellten Proben systematisch niedriger. Diese systematische Abweichung begründet sich aber durch die vorhandene Fehljustierung des Diffraktometers bei dieser Messung. Zusammenfassend folgt daraus, dass die gemittelten Cluster-Höhen mit der hier erreichbaren Messgenauigkeit unabhängig von dem Potential der Bleiabscheidung sind.

Die zeitliche Veränderung der Probe führt zu einer zusätzlichen Fehlerquelle bei der gemittelten Cluster-Höhenbestimmung. Vergleicht man die zwei  $\theta$ -2 $\theta$ -Scans von einer mit Bleiabscheidung bei einem Potential von -650 mV vs. SCE hergestellten Probe in Abbildung 57, die einen Zeitversatz von 48 Stunden aufweist, erkennt man deutliche

Unterschiede in den Messdaten. Sowohl die Intensitäten der Bleireflexe als auch das Streuuntergrundsignal zeigen Abweichungen zueinander.

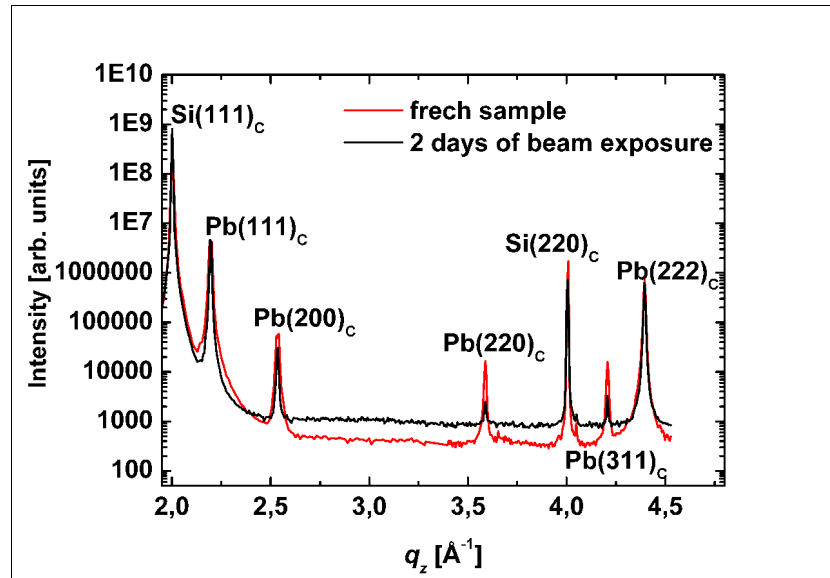


Abbildung 57: Zeitliches Verhalten einer Probe, welche bei  $-650$  mV vs. SCE präpariert wurde, unter Einfluss des Röntgenstrahls. Es sind deutliche Unterschiede in den Reflexen zu erkennen (z. B. Pb (220) bzw. Pb(311)).

Eine Gegenüberstellung der aus den Reflexpositionen und Reflexbreiten abgeschätzten gemittelten Cluster-Höhen nach Formel 24 als Funktion der Zeit beinhaltet Tabelle 7. Die Werte belegen eine Zunahme der gemittelten Cluster-Höhen als Funktion der Zeit.

	<b>-650 mV vs. SCE</b>	
	<b>Höhe nach 0h [nm]</b>	<b>Höhe nach 48h [nm]</b>
<b>Pb(111)</b>	60	70
<b>Pb(200)</b>	50	60
<b>Pb(220)</b>	60	60
<b>Pb(311)</b>	60	90
<b>Pb(222)</b>	60	70

Tabelle 7: Zeitliche Entwicklung der Cluster-Höhen. Die Werte wurden aus zwei spekulären Messungen einer mit 20 ML Pb (111)-äquivalent belegten und bei  $-650$  mV vs. SCE erstellten Probe bestimmt und auf volle Zehner gerundet.

Als mögliche Effekt ist aus Erfahrung bekannt, dass durch den benutzten Röntgenstrahl Löcher im Valenzband entstehen, welche mit dem Elektrolyten an der Halbleiteroberfläche rekombinieren. Dies führt zu einer Zerstörung der mit Wasserstoff terminierten Siliziumoberfläche. Überprüfungen an anderen durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Proben ergaben nach nur einem Tag erheblich höhere Abweichungen der

gemittelten Cluster-Höhen, wobei nach zwei Tagen sogar Bleireflexe bestimmter Cluster-Orientierungen, wie z. B. Pb (200) und Pb (220), nicht mehr nachzuweisen waren

### 5.3.1.2 Bestimmungen der lateralen kristallinen Orientierung der Blei-Cluster

Da zum Zeitpunkt der Experimente an der Strahllinie ID 1 keine Orientierungsmatrix festgelegt werden konnte, waren  $H = K$ -Messungen in der Grazing Incidence Geometrie nur schwer und mit großem Zeitaufwand möglich. Deshalb wurden Informationen über die Cluster-Orientierung in der Grazing Incidence Geometrie durch einen Detektor-Scan bestimmt. In diesen Messungen wurde der Einfallswinkel  $\alpha_i$  auf den gemessenen kritischen Winkel  $\alpha_c$  dieses Probensystems eingestellt. Dieser kritische Winkel der Proben lag bei etwa  $0,1^\circ$ . Anschließend wurde der Detektor um einen Winkel  $\Delta$  aus der Einfallsebene des Röntgenstrahls gedreht. Zwei typische Messkurven zeigt Abbildung 58.

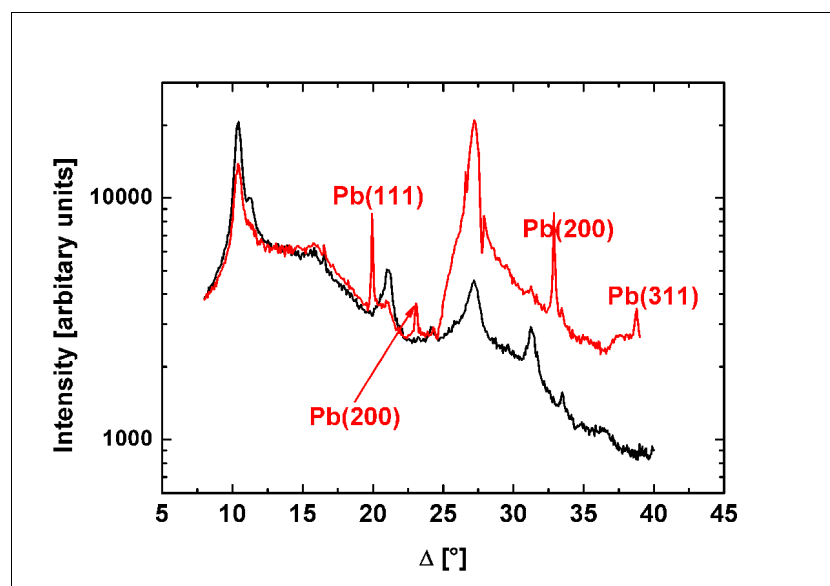


Abbildung 58: Detektor-Scan in der Grazing Incidence Geometrie an einer mit Bleiabscheidung bei einem Potential von -650 mV vs. SCE hergestellten Probe (rot). Der Detektor-Scan an einer nicht mit Blei belegten Probe ist schwarz dargestellt.

Über das Braggsche Gesetz (Formel 18) bestimmt man die erwarteten Bleireflexe (Pb (111), Pb (200), Pb (220) und Pb (311)). Die anderen Strukturen stammen von der Mylar-Folie bzw. der Siliziumprobe, welches an der Messkurve einer nicht mit Blei belegten Probe zu erkennen ist. Dass sich die absoluten Intensitäten und die Peakformen ändern, liegt an der anderen kristallographischen Orientierung des Siliziumsubstrates.

An den verschiedenen mit Bleiabscheidung hergestellten Proben fanden an den Positionen der auftretenden Bleireflexe  $\omega$ -Scans statt. Abbildung 59 zeigt drei  $\omega$ -Scans an den Pb (220)-Reflexpositionen, aufgeschlüsselt nach den bei der Bleiabscheidung verwendeten Potentialen. In der Abbildung werden die auftretenden Peaks mit 1 bis 4 bezeichnet.

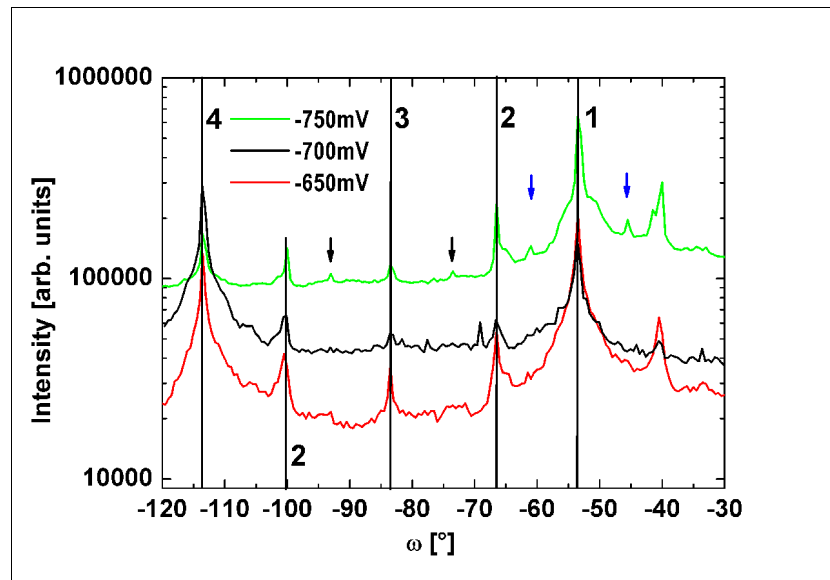


Abbildung 59:  $\omega$ -Scan an der Pb (220)-Reflexposition. Die Messkurven sind für die hier untersuchten drei verschiedenen Potentiale der Bleiabscheidung dargestellt und sind jeweils um einen Faktor 10 zueinander verschoben.

Die Hauptpeaks weisen mindestens eine Größenordnung höhere Intensität auf als die Nebenpeaks. Vergleicht man die Hauptpeaks der mit Bleiabscheidung bei einem Potential von -750 mV vs. SCE hergestellten Probe (Linie 1 und Linie 4), tritt eine deutliche Schwankung der Peakbreiten und der Peakintensitäten auf. Eine leicht verkippte Probe verursacht diese Intensitätsschwankungen, da sich der Einfallswinkel  $\alpha_i$  während des  $\omega$ -Scans ändert. Somit ist diese Schwankung ein rein geometrischer Effekt der Messung. Diese Ungenauigkeit in der Breitenbestimmung verstärkt sich, da die Peaks starke Strukturierungen aufweisen. Dies macht eine quantitative Auswertung nicht möglich.

Tabelle 8 beinhaltet die aus den  $\omega$ -Scans bestimmten Peakpositionen an dem Pb (220)-Reflex. Die Hauptpeaks (Linie 1 und Linie 4) treten alle  $60^\circ$  auf, was mit der Symmetrie der Si (111) : H-Oberfläche korreliert ist. Deutliche Peakintensitäten treten bei einer Verkipfung von  $30^\circ$  (Linie 3) zum ersten Hauptpeak auf. Die dritte Peakart (Linie 2), die bei jedem Abscheidepotential auftritt, weist  $13^\circ$  Verkipfung zu dem Hauptpeak auf. Bei der mit Bleiabscheidung bei einem Potential von -750 mV hergestellte Probe treten im Gegensatz zu den anderen Proben zwei Sorten Peaks (schwarze und blaue Pfeile) an den Drehwinkeln

7,7° und 20,2° auf. Diese Intensitätsschwankungen fallen auf Grund ihrer Symmetrie auf und sind von Ihrer Intensität nicht deutlich von dem Untergrundstreusignal zu trennen.

	Peak 1 [°]	Peak 2 [°]	Peak 3 [°]	Peak 4 [°]
-650 mV	0	13	30	60
-700 mV	0	12,9	30	60
-750 mV	0	13	30	60

Tabelle 8: Peakpositionen in den  $\omega$ -Scans an dem Pb (220)-Reflex für die verschiedenen durch Bleiabscheidung hergestellten Proben. Die Position des ersten Hauptpeaks ist gleich 0° gesetzt.

Die  $\omega$ -Scans an den Pb (111)-Reflexen zeigt Abbildung 60 a). Die Intensität der Nebenpeaks ist eine Größenordnung geringer als die Intensität der Hauptpeaks (Linie 1 und Linie 2), welche alle 60° auftreten.

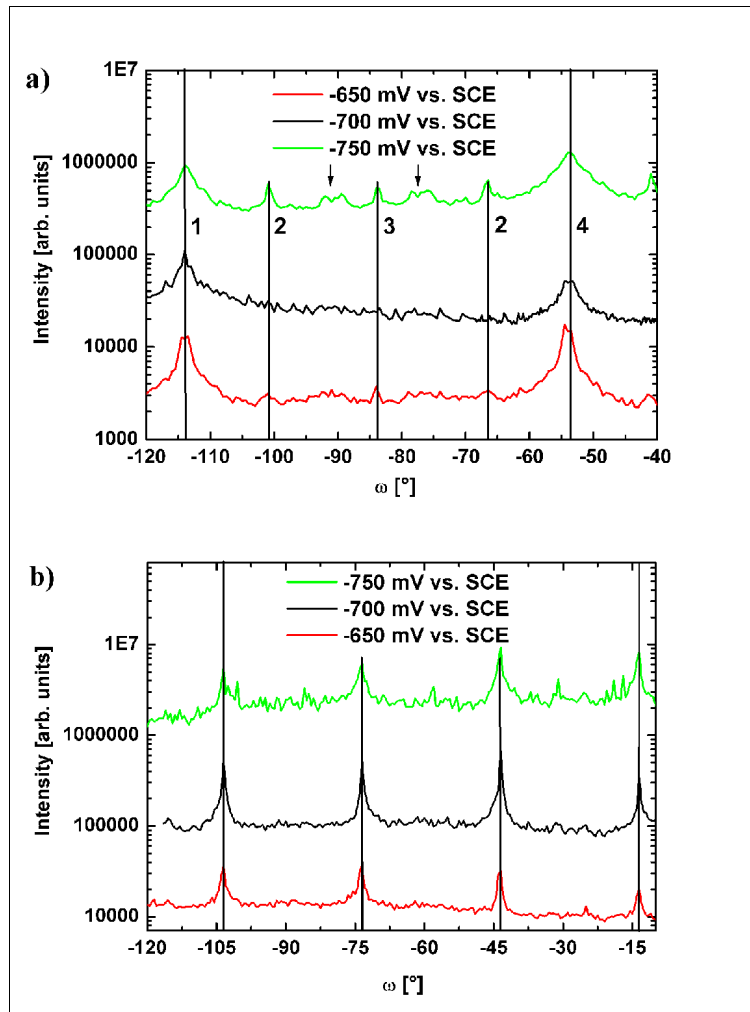


Abbildung 60: a)  $\omega$ -Scan an dem Pb (111)-Reflex für verschiedene Potentiale der Bleiabscheidung. Die Hauptpeaks erscheinen alle 60°. b)  $\omega$ -Scan an dem Pb (200)-Reflex für verschiedene Potentiale bei der Bleiabscheidung. Alle 30° treten Peaks auf.

Zusätzlich existieren Peaks bei einem Drehwinkel von  $30^\circ$ , wobei bei der durch Bleiabscheidung bei einem Potential von  $-700$  mV vs. SCE erzeugten Probe diese Peaksorte nicht auftritt. Bei der durch Bleiabscheidung bei einem Potential von  $-750$  mV vs. SCE und  $-650$  mV vs. SCE hergestellten Probe zeigen sich an der Drehposition  $13^\circ$  (Linie 2) zusätzliche Peaks über dem Streuuntergrundsignal, wobei bei einem Abscheidepotential von  $-650$  mV vs. SCE die Peakintensitäten nicht signifikant über dem Streuuntergrundsignal liegen. Die schwarzen Pfeile zeigen Positionen von Peaks, welche auf Grund ihrer Symmetrie auffallen und nur bei einem Abscheidepotential von  $-750$  mV vs. SCE auftreten. Deren Intensität liegt aber nicht deutlich über dem Streuuntergrundsignal. Die Positionen der Reflexe sind in Tabelle 9 aufgeführt.

	Peak 1 [°]	Peak 2 [°]	Peak 3 [°]	Peak 4 [°]
<b>-650 mV</b>	( 0 )	13	30	60
<b>-700 mV</b>	( 0 )	-	-	60
<b>-750 mV</b>	( 0 )	13	30,25	60

Tabelle 9: Aus den Messkurven der  $\omega$ -Scans an den Pb (111)-Reflexpositionen bestimmte Peakposition bezogen auf die Position des ersten Hauptpeaks.

Durch In-Plane-Scans an den Drehpositionen der Hauptpeaks (Linie 1 und Linie 4) der  $\omega$ -Scans an den Pb (111)- und Pb (220)-Reflexen wurde der Si-(220)-Bragg-Reflex gemessen. Dadurch bestätigt sich eine Vorzugswachstumsorientierung der Blei-Cluster entlang der Hochsymmetrierichtung ( $H = K$ ) des Siliziumkristalls. Eine gründlichere Analyse erfolgte auf Grund der fehlenden Möglichkeit zur Benutzung einer Orientierungsmatrix nicht. Zusätzliche In-Plane-Scans an dazu abweichenden Drehpositionen ergaben wie für die durch Bleieindampfung hergestellten Proben eine deutliche Bleireflexintensität über dem Streuuntergrundsignal der Probe. Dies lässt den Schluss von statistisch orientierten Blei-Clustern auf der Oberfläche zu.

Die  $\omega$ -Scans (Abbildung 60 b)) an den Pb (200)-Reflexen zeigen keine Potentialabhängigkeit. Es tritt nur eine Sorte Peaks auf, welche eine Periodizität von  $30^\circ$  aufweisen. An allen gemessenen Bleireflexen in der Grazing Incidence Geometrie fand keine quantitative Untersuchung der Bleireflexbreiten an verschiedenen Drehpositionen statt, da auf Grund von Beamlineinstabilitäten, wegen der zeitlichen Veränderung der Proben und der vorhandenen Daten eine quantitative Aussagen nicht sinnvoll erscheint.

### 5.3.2 Messungen an der Strahllinie ID 32 der ESRF

Mit den in der ersten Messreihe gesammelten Erfahrungen wurde eine weitere Messreihe an der Strahllinie ID 32 durchgeführt, wobei der Messaufbau mit dem vorgestellten Aufbau der UHV-Messreihe in Kapitel 4.1.2.3 gleich war. Die Untersuchung der durch 20 ML Pb (111)-Abscheidung bei den Potentialen von -650 mV vs. SCE, -750 mV vs. SCE und -850 mV vs. SCE hergestellten Proben werden in diesem Kapitel vorgestellt. In dieser Messzeit wurde eine Röntgenstrahlenergie von  $E = 17 \text{ keV}$  gewählt. Dadurch war es möglich, Messungen vom Ausläufer des Si (111)-Reflexes bis hin zu dem Pb (400)-Reflex durchzuführen.

#### 5.3.2.1 Bestimmungen der kristallinen Orientierung der Blei-Cluster parallel zum Siliziumsubstrat

Abbildung 61 zeigt  $\theta$ - $2\theta$ -Scans für mit Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellte Proben. Diese sind jeweils um einen Faktor 10 zueinander verschoben. Wie in den Spektren von der Messung an der Strahllinie ID 1 existieren die gleichen Bleiorientierungen (Pb (111), Pb (200), Pb (220), Pb (311), Pb (222)) und der Pb (400)-Reflex, welcher aber vom Typ Pb (200) ist und keine neuen Informationen liefert. Aus diesem Messungen ergibt sich ein bevorzugtes Pb (111)-Cluster-Wachstumsverhalten parallel zum Siliziumsubstrat.

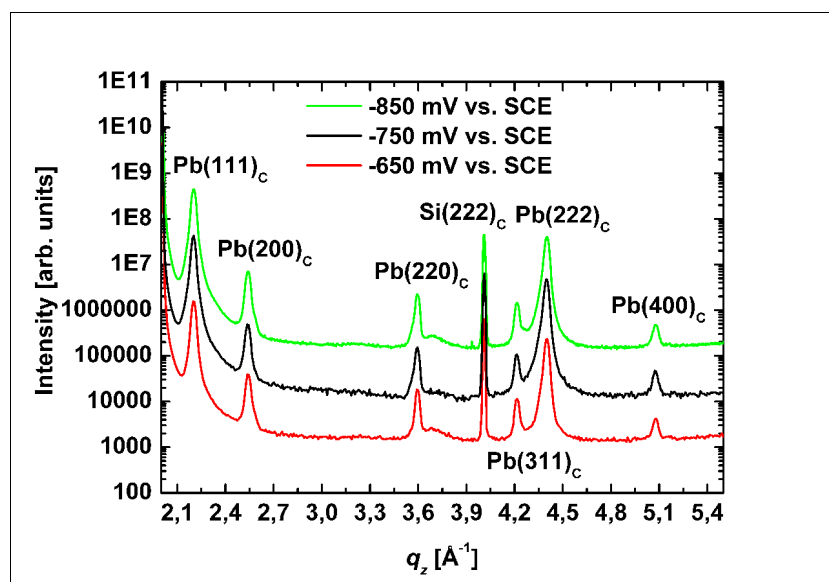


Abbildung 61:  $\theta$ - $2\theta$ -Scans für mit Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellte Proben. In den  $\theta$ - $2\theta$ -Scans treten mehrere Orientierungen der Blei-Cluster auf.

Table 10 zeigt die aus den Bleireflexpositionen und Breiten die mit Formel 24 bestimmten gemittelten Cluster-Höhen für alle drei Abscheidepotentiale. Die aus den Messkurven bestimmten Positionen der Bleireflexe zeigen zu den Literaturwerten eine Abweichung von weit unterhalb eines Prozents und sind deshalb nicht in Tabelle 10 aufgeführt. Die aus diesen Werten gemittelten Cluster-Höhen, sind im Vergleich zu den an der Strahllinie ID 1 gemessenen Höhen um einen Faktor 2. Der Si (222)-Reflex hat eine Reflexbreite kleiner  $0,02^\circ$ , und zeigt, dass die Bleireflexe mit einer Breite von ungefähr  $0,2^\circ$  nicht auflösungsbedingt verbreitert sind. Auch bei dieser Messreihe ist keine Abhängigkeit der gemittelten Cluster-Höhe von dem Abscheidepotential zu erkennen.

	-650 mV vs. SCE		-750 mV vs. SCE		-850 mV vs. SCE	
	$\Delta q_z [\text{\AA}^{-1}]$	Höhe [nm]	$\Delta q_z [\text{\AA}^{-1}]$	Höhe [nm]	$\Delta q_z [\text{\AA}^{-1}]$	Höhe [nm]
<b>Pb (111)</b>	0,030	21,0	0,029	22,1	0,031	20,0
<b>Pb (200)</b>	0,032	19,3	0,033	19,3	0,033	19,1
<b>Pb (220)</b>	0,029	21,8	0,029	21,9	0,029	21,7
<b>Pb (311)</b>	0,030	21,0	0,030	20,9	0,028	22,6
<b>Pb (222)</b>	0,031	20,4	0,031	20,6	0,031	20,2

Tabelle 10: Bleireflexbreiten  $\Delta q_z$  und die gemittelte Cluster-Höhe aus den Messungen in Abbildung 61.

Abbildung 62 zeigt stellvertretend die Rocking-Scans an den Pb (222)-Reflexen der mit Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Proben.

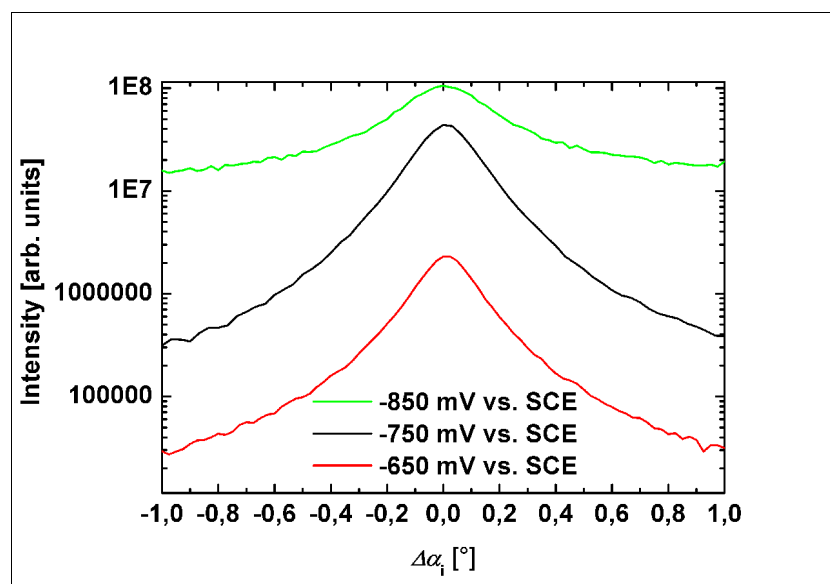


Abbildung 62: Rocking-Scans an dem Pb (222)-Reflex der durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Proben. Die Messkurven sind jeweils um einen Faktor 10 zueinander verschoben.

Dabei existiert bei der Messkurve der durch Bleiabscheidung bei einem Potential von -850 mV vs. SCE hergestellten Probe ein schlechtes Signal zu Streuuntergrund Verhältnis, bedingt durch Instabilitäten der Strahllinie ID 32. Durch die Anpassung einer Pseudovoigt-Funktion ermittelt man die Breiten der Messkurven, wobei die Anpassung der Pseudovoigt-Funktion eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten ergab. Tabelle 11 beinhaltet die Anpassungsergebnisse für die Messkurven der Rocking-Scans der drei untersuchten Proben. Die so ermittelten Breiten der Messkurven zeigen generell einen leichten Anstieg für alle Cluster-Orientierungen mit sinkendem Potential der Bleiabscheidung.

	-650 mV	-750 mV	-850 mV
	$\Delta\alpha_i [^\circ]$	$\Delta\alpha_i [^\circ]$	$\Delta\alpha_i [^\circ]$
<b>Pb (111)</b>		0,34	0,36
<b>Pb (200)</b>	0,43	0,47	0,49
<b>Pb (220)</b>	0,28	0,32	0,36
<b>Pb (311)</b>	0,30	0,29	0,35
<b>Pb (222)</b>	0,22	0,23	0,25

Tabelle 11: Ermittelte breiten Messkurven aus den Rocking-Scans. Die Werte ergeben sich als FWHM der angepassten Pseudovoigt-Funktion an die Messdaten. Die Breiten der Messkurven nehmen bei höheren Potentialen der Bleiabscheidung zu.

Die Werte in Tabelle 11 geben nicht direkt die Mosaizität wieder, da eine Faltung mit drei Beiträgen berücksichtigt werden muss. Zu beachten wäre die Detektorauflösungsfunktion (Winkelakzeptanz  $0,1^\circ$  im Einfalsswinkel  $\alpha_i$ ), die Verbreiterung durch die endlichen Cluster-Höhen und die Mosaizität der Blei-Cluster. Da die Detektorauflösungsfunktion und die Verbreiterung der Messkurven durch die endliche Cluster-Breite bei ca.  $0,1^\circ$ - $0,2^\circ$  liegen, ist davon auszugehen, dass bei den mit Bleiabscheidung erzeugten Clustern auch eine sehr geringe Mosaizität vorherrscht und diese mit dem Potential der Bleiabscheidung anwächst. Eine quantitative Aussage ist nicht möglich, da die unterschiedlichen Einflüsse aufgrund der Daten nicht voneinander getrennt werden können.

### 5.3.2.2 Kristallographische Orientierung der durch Bleiabscheidung hergestellten Blei-Cluster

Abbildung 63 zeigt die In-Plane-Scans entlang der  $H = K$ -Hochsymmetrierichtung des Siliziumkristalls in der Grazing Incidence Geometrie der beiden mit Bleiabscheidung bei den Potentialen von -650 mV vs. SCE und -750 mV vs. SCE hergestellten Proben. Bei dieser Messgeometrie wurde der Einfallswinkel  $\alpha_i$  gut 20% größer als der gemessene kritische

Winkel  $\alpha_c$  des Probensystems gewählt und lag in diesem Fall bei ungefähr  $\alpha_c = 0,13^\circ$ . Dies ermöglicht eine oberflächensensitive Röntgenstreuung, wobei Intensitätsschwankungen durch leicht verkippte Proben bei  $\omega$ -Scans, wie in den Spektren der Messungen an der Strahllinie ID 1 gesehen, minimiert werden.

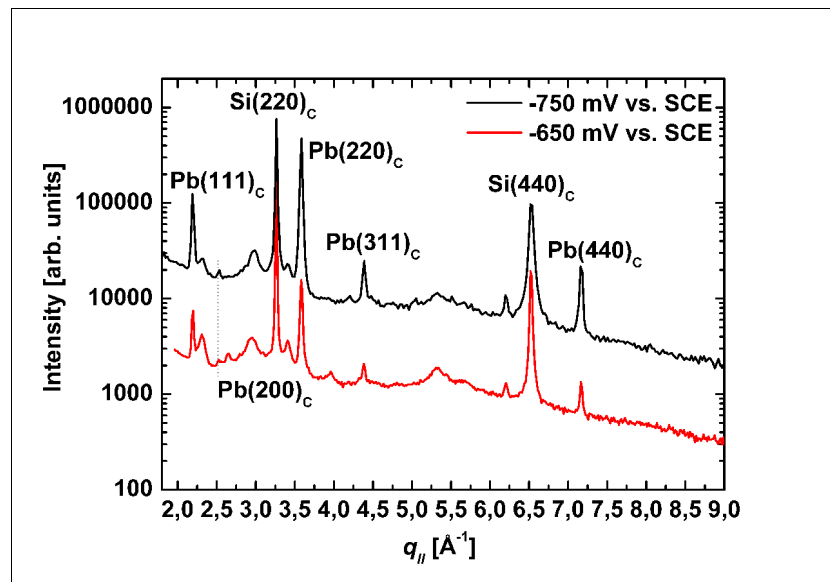


Abbildung 63: a)  $H = K$ -Messung bei zwei verschiedenen Überpotentialen (-650 mV (rot) / -750 mV (schwarz) vs. SCE). Die Kurven sind um einen Faktor 10 zueinander verschoben.

In den Messkurven der In-Plane-Scans entlang der  $H = K$ -Symmetrierichtung des Siliziumkristalls treten auf Grund der Ergebnisse der radialen Messungen in spekulärer Geometrie alle erwarteten Bleireflexe auf. Qualitativ existiert kein signifikanter Unterschied in den Messungen als Funktion des Potential der Bleiabscheidung.

Da diese Messungen eine reproduzierbare Intensität der Bleireflexe zeigen, werden durch die Pb (111)-, Pb (220)- und Pb (311)-Reflexbreiten  $\Delta q_{||}$  und die Reflexpositionen  $q_{||}$  mit Formel 24 die laterale Cluster-Breiten abgeschätzt. Die abgeschätzten Werte zeigt Tabelle 12.

	-650 mV vs. SCE		-750 mV vs. SCE	
	$\Delta q_{  } [\text{Å}^{-1}]$	lateral size [nm]	$\Delta q_{  } [\text{Å}^{-1}]$	lateral size [nm]
<b>Pb(111)</b>	0,0360	17,4	0,0349	17,9
<b>Pb(220)</b>	0,0360	17,4	0,0290	21,6
<b>Pb(311)</b>	0,0378	17,3	0,0440	14,9

Tabelle 12: Abgeschätzte laterale Cluster-Breiten mit Formel 24 aus den In-Plane-Scans.

Diese zeigen unabhängig von dem Bleireflex und von dem Potential der Bleiabscheidung eine laterale Breite von ungefähr 20 nm. Die Bleireflexpositionen haben zu Literaturwerten eine Abweichung von weit unterhalb eines Prozents und sind deshalb nicht genannt.

Die lateralen Cluster-Orientierungen werden durch  $\omega$ -Scans an den auftretenden Bleireflexen der In-Plane-Scans bestimmt. Abbildung 64 zeigt die  $\omega$ -Scans an den Pb (220)-Reflexen als Funktion des Bleiabscheidepotentials, wobei die Position  $\Delta\omega = 0^\circ$  auf der  $H = K$ -Hochsymmetrierichtung des Siliziumkristalls liegt. Die Messkurve der  $\omega$ -Scans an den Pb (220)-Reflexen zeigt keine signifikante Änderung abhängig von den Potentialen der Bleiabscheidung. Tabelle 13 beinhaltet die aus den  $\omega$ -Scans bestimmten Lagen der Peaks in Bezug auf den ersten Hauptpeak (Linie 1). Die Intensität der Hauptpeaks (Linie 1 und Linie 2) liegt ungefähr eine Größenordnung höher als die Intensität der Nebenpeaks, wobei die Hauptpeaks alle  $60^\circ$  entlang der  $H = K$ -Hochsymmetrierichtung des Siliziumkristalls auftreten. Zusätzlich sind Nebenpeaks bei  $13^\circ$  (Linie 2) und  $30^\circ$  (Linie 3) zu messen. Vergleicht man diese  $\omega$ -Scans mit den Messkurven der an der Strahllinie ID 1 gemessenen  $\omega$ -Scans, ergeben sich bis auf die durch Bleiabscheidung bei einem Potential von  $-750$  mV vs. SCE hergestellten Proben keine signifikanten Unterschiede.

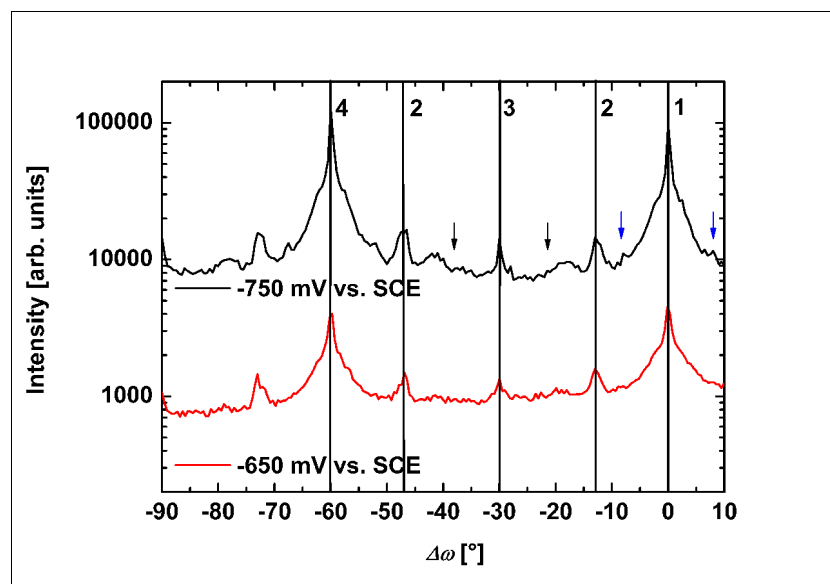


Abbildung 64: Pb (220)-Drehscan bei zwei verschiedenen Überpotentialen ( $-650$  mV (rot) /  $-750$  mV (schwarz)). Die Kurven sind um einen Faktor 10 zueinander verschoben.

Die in den Spektren von der Messung an Strahllinie ID 1 gemessenen schwach ausgeprägten Peaks an den Pfeilpositionen sind in diesen Spektren nicht vorhanden bzw. nicht deutlich ausgeprägt.

Pb (220)				
	Peak 1 [°]	Peak 2 [°]	Peak 3 [°]	Peak 4 [°]
-650 mV	0,0	13,0	29,9	60,1
-750 mV	0,0	12,7	30,0	59,9

Tabelle 13: Peakpositionen für die Pb (220)-Reflexe. Alle Werte beziehen sich auf die  $H = K$ -Hochsymmetrierichtung des Siliziumkristalls ( $\Delta\omega = 0^\circ$ ).

Abbildung 65 a) zeigt die  $\omega$ -Scans an den Pb (111)-Reflexpositionen der an der Strahllinie ID 32 gemessenen Proben, Abbildung 65 b) zeigt die  $\omega$ -Scans an den Pb (200)-Reflexpositionen der an der Strahllinie ID 32 gemessenen Proben.

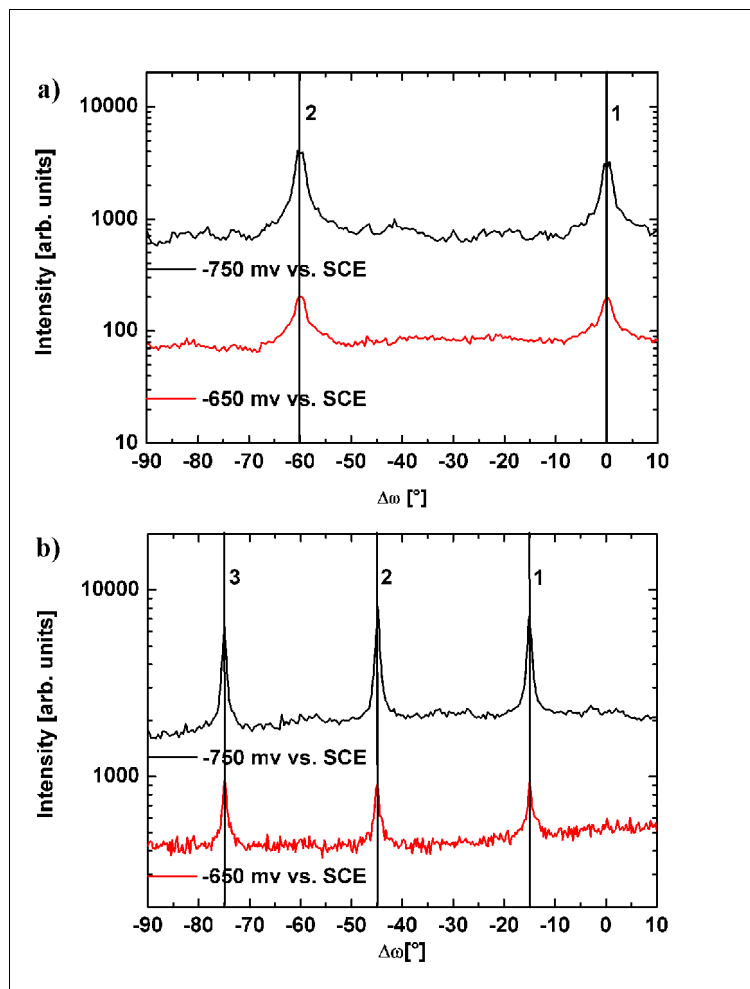


Abbildung 65: a)  $\omega$ -Scans an den Pb (111)-Reflexpositionen der durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen von -650 mV (rot) vs. SCE und -750 mV (schwarz) vs. SCE hergestellten Proben. b)  $\omega$ -Scans an den Pb (200)-Reflexpositionen der durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen von -650 mV (rot) vs. SCE und -750 mV (schwarz) vs. SCE hergestellten Proben. Die Kurven sind jeweils um einen Faktor 10 zueinander verschoben.

Die  $\omega$ -Scans an den Pb (111)-Reflexen stimmen für die an der Strahllinie ID 32 gemessenen bei verschiedenen Potentialen der Bleiabscheidung hergestellten Proben überein.

Die Hauptpeaks treten alle  $60^\circ$  auf. Vergleicht man diese Messkurven mit den Messkurven der  $\omega$ -Scans an der Strahllinie ID 1, ergeben sich gute Übereinstimmungen der Messkurven. Lediglich bei der bei einem Potential von  $-750$  mV vs. SCE hergestellten und an ID 1 gemessenen Probe treten zusätzliche Peaks an den Positionen  $\omega = 13^\circ$  und  $\omega = 30^\circ$  auf, welche hier nicht reproduziert werden konnten.

Bei den  $\omega$ -Scans an den Pb (200)-Peaks treten alle  $30^\circ$  Hauptpeaks auf. Diese Messkurven stimmen mit den gemessenen Daten von der Strahllinie ID 1 überein. In den Messdaten ergibt sich ein schlechteres Verhältnis von Streuuntergrund zum gemessenen Signal bei der durch Bleiabscheidung bei einem Potential von  $-650$  mV vs. SCE hergestellten Probe als bei der durch Bleiabscheidung bei einem Potential von  $-750$  mV vs. SCE hergestellten Probe. Dies könnte am Einfluss eines leicht anderen Einfallswinkels  $\alpha_i$  liegen (siehe Abbildung 13 Kapitel 2.3.1).

### 5.3.3 Vergleich der Messdaten der durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Proben

Zusammenfassend zeigen beide Messungen sowohl an der Strahllinie ID 1 und ID 32 überwiegend ein Pb (111)-Clusterwachstum parallel zur Si (111) : H-Oberfläche. Andere Orientierungen, wie Pb (200), Pb (220) und Pb (311), treten zusätzlich auf, aber besitzen im Vergleich zur Intensität des Pb (111)- und Pb (222)-Reflexes eine um mindestens eine Größenordnung kleinere Intensität. Eine Veränderung des Wachstumsmodus bzw. der Cluster-Höhen parallel zum Siliziumsubstrat in Abhängigkeit von dem Potential der Bleiabscheidung konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachgewiesen werden. Die Rocking-Scans zeigten einen leichten Anstieg der Mosaizität mit sinkendem Potential der Bleiabscheidung.

Die Abhängigkeiten der Messkurven der  $\omega$ -Scans an der Strahllinie ID 1 von dem Potential der Bleiabscheidung konnten in der zweiten Messreihe an der Strahllinie ID 32 nicht bestätigt werden. Insgesamt zeigen die gemessenen Daten an der Strahllinie ID 1 und an der Strahllinie ID 32 bei den untersuchten Proben keine Abhängigkeit von dem gewählten Potential der Bleiabscheidung. Die beobachteten Änderungen an den durch Bleiabscheidung bei gleichen Potentialen hergestellten Proben, wie z.B. die deutlich kleinere Cluster-Höhe bei der zweiten

Messreihe, folgen aus den nicht perfekt zu kontrollierenden Bleiabscheidparametern sowie der eingeschränkten Sauberkeit der Teflonzelle. Insbesondere wurden bei der ersten Messreihe die Siliziumproben direkt vor den Messungen an der Strahllinie ID 1 präpariert. Die Proben der Messreihe an der Strahllinie ID 32 wurden in Dortmund präpariert und unter Stickstoffatmosphäre nach Grenoble transportiert. Dieser Transport könnte zu einer erhöhten Fehlstellendichte in der Wasserstoffterminierung und somit zu einer erhöhten Nukleationskeimdichte führen.

Als generelles Ergebnis der Messungen in der Grazing Incidence Geometrie folgt für alle Potentiale der Bleiabscheidung, dass für einen Großteil der Bleicluster ein laterales Vorzugs-wachstum entlang von Hochsymmetrierichtungen ( $H = K$ ) der Si (111)-Oberfläche stattfindet. Ein erheblicher Anteil der Blei-Cluster ist willkürlich zum Substrat orientiert. Betrachtet man die gemittelte Cluster-Höhe zu der lateralen gemittelten Cluster-Breite, ist von einer Kugelgestalt der Cluster auszugehen.

## 6 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstumsverhalten von Blei auf Si (111) : H mit Röntgen- und STM-Messungen untersucht. Dabei standen zwei Probenumgebungen, nämlich UHV-Kammern und Elektrochemiezellen, zur Verfügung. In der UHV-Umgebung wurden die Aufdampftemperaturen und auch die Belegungsmengen variiert, wobei die Proben bei tiefen Temperaturen nur mit dem STM charakterisierbar waren. Die Experimente bei Raumtemperatur ermöglichten in-situ Messungen sowohl mit der über einen großen Probenbereich (ungefähr Quadratmillimeter) mittelnden Oberflächenröntgenstreuung als auch mit der lokal sensitiven (ungefähr  $10000 \text{ nm}^2$ ) Rastertunnelmikroskopie. Diese komplementären Methoden ermöglichten, unterschiedliche Informationen über das Probensystem zu erhalten.

### 6.1 Die Morphologie, gemittelte Cluster-Höhen, Cluster-Höhenverteilung und die Mosaizität der Blei-Cluster

Es wurde bei tiefer Depositionstemperatur  $T_{\text{Deposition}} = 10 \text{ K}$  und einer Messtemperatur von  $T_{\text{Messung}} = 77 \text{ K}$  auf einer mit 2 ML Pb (111) bedampften Probe beobachtet, dass das Blei auf dieser Probe in Form von Clustern aufwächst. Dies bedeutet, dass bei tiefen Temperaturen ein reiner Volmer-Weber-Wachstumsmodus des Bleis zugrunde gelegt werden kann. Die gemittelte Cluster-Höhe dieser Probe wurde zu 2,5 nm mit einer extrem schmalen Blei-Cluster-Höhenverteilung von nur 0,8 ML Pb (111) bestimmt. Mit dem Halbkugelabschnittsmodell für die Cluster-Form ergibt sich ein Breite zu Höhe Verhältnis von  $b / h = 2,5$ .

Bei Erwärmung dieser Probe auf Raumtemperatur für eine Stunde zeigt sich anschließend ein leichter Anstieg der gemittelten Cluster-Höhe auf 2,9 nm, wobei gleichzeitig eine Abnahme der Cluster-Dichte um ungefähr einen Faktor zwei stattfindet. Die Cluster-Höhenverteilung nimmt gering bis etwa 1,1 ML Pb (111) zu. Die Blei-Cluster der auf Raumtemperatur erwärmten Probe weisen in den STM-Bildern deutliche Facetten auf. Diese Ergebnisse sprechen für ein laterales Cluster-Wachstum durch einen Ostwald-Reifungsprozesses. Die Abschätzung des Breite zu Höhe Verhältnisses von  $b / h = 3$  bestätigt dies. [53]

Die schmale Höhenverteilung der Blei-Cluster könnte ein Indiz für den Einfluss von Quantum-Well-Zuständen im Cluster-Wachstum sein, wie es schon für das System Blei auf Si (111)  $7 \times 7$  bei tiefen Temperaturen beobachtet wurde [11, 61].

Das Wachstumsverhalten des Bleis bei der mit 2 ML Pb(111) bei Raumtemperatur bedampften Probe bestätigt diese Interpretation. Während man bei der Bleibedampfung bei tiefen Bedampfungstemperaturen ( $T_{Deposition} = 10$  K) davon ausgehen kann, dass 100% des Bleis auf dem Substrat haftet, zeigen Abschätzungen für die mit 2 ML Pb(111) bei Raumtemperatur bedampfte Probe eine Belegung von 0,5 ML Pb(111). Trotz der erheblich geringeren Bleibelegung ist eine ähnliche gemittelte Cluster-Höhe von 2,4 nm zu beobachten. Dies deutet auf ein laterales Cluster-Wachstum erst ab einer kritischen Cluster-Höhe hin.

Bei der mit  $\frac{1}{2}$  ML Pb(111) bei 150 K bedampften Probe konnte die Belegung von 0,1 ML Pb(111) nur abgeschätzt werden, da sich keine stabilen Tunnelbedingungen erreichen ließen. Eine Angabe des Breite zu Höhe Verhältnisses ist ohne den unbekanntes Haftkoeffizienten nicht sinnvoll. Es ist aber auch unter Berücksichtigung eines großen Fehlers davon auszugehen, dass der Haftkoeffizient deutlich kleiner als 1 ist. Das Auftreten von Clustern weit unter einer ML zeigt, dass ein Volmer-Weber-Wachstumsverhalten vorhanden ist und somit keine geschlossene Bleibenetzungsschicht auftritt.

Die belegungsabhängigen Messungen der gemittelten Cluster-Höhe auf den mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben zeigen mit beiden Methoden, Rastertunnelmikroskopie und Röntgenstreuung, qualitativ das gleiche Verhalten. Die Ergebnisse der STM-Daten und auch die Ergebnisse aus der Auswertung der Pb(222)-Reflexe stimmen im Rahmen der Fehler gut überein. Die Bestimmung der gemittelten Cluster-Höhen auf Basis des Pb(111)-Reflexes ist auf Grund des Ausläufers des Si(111)-Bragg-Reflexes für die geringen Belegungen stark fehlerbehaftet. Erst bei einer Belegungsdicke von 20 ML gleichen sich die gemittelten Cluster-Höhen, bestimmt durch den Pb(111)-Reflex, den gemittelten Cluster-Höhen, bestimmt durch den Pb(222)-Reflex an. Da diese Höhendiskrepanz unter anderem durch eine Veränderung der Reflexbreiten der Pb(111)- und der Pb(222)-Reflexbreiten bedingt ist, kann dies als ein Hinweis auf eine Verspannung bzw. eine Relaxation des Pb(111)-Netzebenenab sein. Auf Grund der Datenlage und der genannten Fehler bei der Datenanpassung ist aber eine Falsifizierung nicht möglich.

In Abbildung 66 sind die Ergebnisse aus den STM- und Röntgenstreuexperimenten in graphischer Form gezeigt, wobei die eingezeichneten Fehlerbalken bei den Röntgendaten den Anpassungsfehler an die Messdaten und bei den STM-Daten die Cluster-Höhenverteilung

darstellen. Dass die STM-Daten mit den Daten aus Röntgenstreuexperimenten übereinstimmen, belegt eine homogene und wohldefinierte Probe.

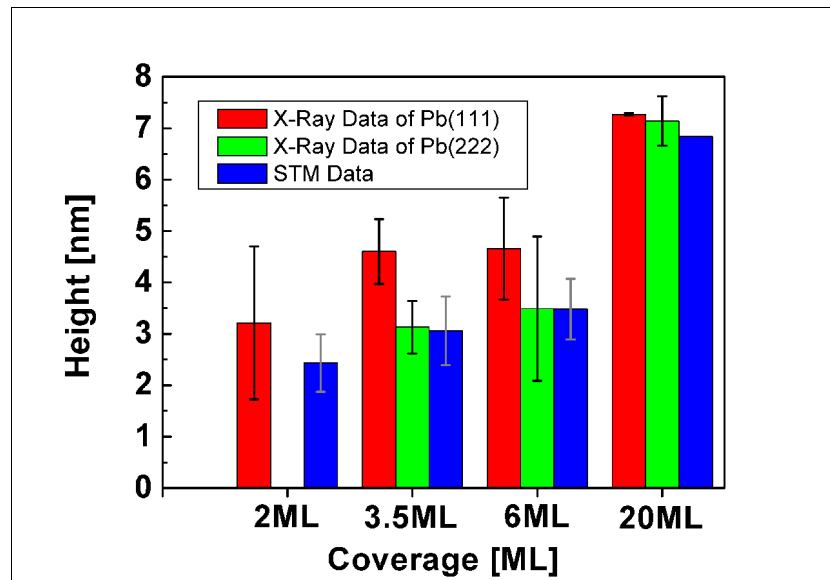


Abbildung 66: Graphische Darstellung der gemittelten Cluster-Höhen sortiert nach der verwendeten Messmethode. Bei den Röntgenmessungen entsprechen die eingezeichneten Fehlerbalken den Anpassungsfehlern der Messkurven, während die Fehlerbalken bei den STM-Messungen die Cluster-Höhenverteilung repräsentieren.

Zwischen der mit 2 ML Pb (111) und der mit 3,5 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe ist ein Anstieg der gemittelten Cluster-Höhen zu erkennen. Mit einer Abschätzung durch ein Halbkugelabschnittsmodell als Cluster-Form ist die prozentuale Erhöhung der Bleibedampfungsmenge vergleichbar mit dem durch den Anstieg der gemittelten Cluster-Höhen verursachten prozentualen Volumenzuwachs einer Halbkugel. Die gemittelten Cluster-Höhen der mit 3,5 ML Pb (111) und der mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe steigen kaum an. Dieses deutet eindeutig auf ein laterales Wachstum der Blei-Cluster hin. Erst bei 20 ML Pb (111) Bedampfungsmenge steigt erneut die gemittelte Cluster-Höhe an.

Die Cluster-Höhenverteilung aus den STM-Daten und die aus den Reflektivitäten gewonnenen Rauigkeiten liegen für die mit 3,5 ML Pb (111) und mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Proben unter Benutzung beider Messverfahren bei ungefähr 0,5 nm.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Breite der Cluster-Höhenverteilung bei den mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben um einen Faktor zwei größer als bei den beiden mit Blei bei tiefen Temperaturen bedampften Proben ist. Die Breite der Cluster-Höhenverteilung der auf Raumtemperatur erwärmten Probe liegt zwischen diesen beiden Werten. Dies

ist ein Hinweis auf ein noch nicht komplettes Ausreifen. Die bei allen Proben nur schmal verteilten und wohldefinierten gemittelten Cluster-Höhen kommen auch durch Oszillationen der Intensität an den Flanken der Bleireflexe zum Ausdruck (Abbildung 39, Kapitel 4.4.3.1).

Die Cluster-Dichten bei den mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben liegen bei  $\eta = 0,005 \text{ nm}^{-2}$  und sind, unabhängig von der Belegung, im Vergleich zu den mit Blei bei tiefen Temperaturen bedampften Proben ungefähr um einen Faktor drei niedriger. Dieses weist auf die geringe Wechselwirkung von Blei und Si (111) : H und die starke Diffusion des Bleis auf dieser Oberfläche hin. Das Ergebnis steht im Einklang mit anderen Messungen an diesem Probensystem [15, 62].

Abbildung 67 zeigt ein STM-Bild der mit 2 ML Blei bei 10 K bedampften und auf Raumtemperatur erwärmten Probe. Es zeigt deutlich, dass die Cluster eine sehr wohldefinierte Höhe besitzen, wohingegen die Breite leicht variiert. Regelmäßige Facettenformen und eine gleichartige Facettenausrichtung sind deutlich ausgeprägt.

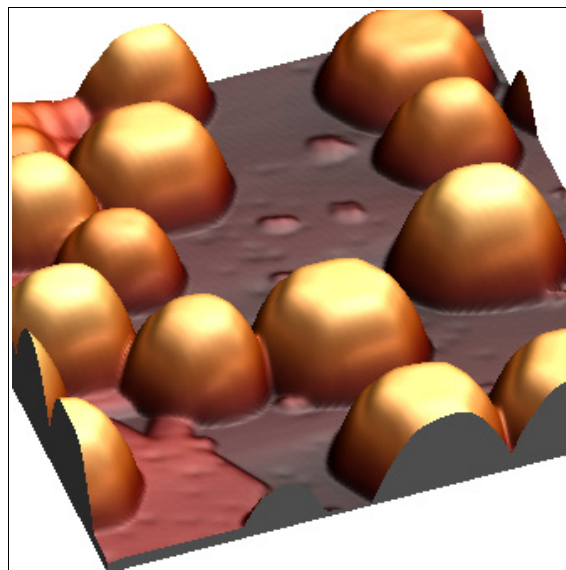


Abbildung 67:  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  3DSTM-Bild der mit 2 ML Pb (111) bei 10 K bedampften und auf Raumtemperatur erwärmten Probe. Die Blei-Cluster sind als goldfarbige Objekte dargestellt, das Substrat ist rötlich braun. Alle Blei-Cluster weisen eine hexagonale Facette auf und sind lateral in eine Richtung orientiert, wobei die Blei-Cluster eine gemittelte Cluster-Höhe von 2,9 nm besitzen.

Eine mit Blei bei Raumtemperatur bedampfte Probe mit ähnlicher tatsächlicher Belegung stellt die bei mit 6 ML Blei bedampfte Probe in Abbildung 38 c) in Kapitel 4.4.1 dar. Abbildung 68 zeigt einen Ausschnitt in 3D-Ansicht. Die deutlich breitere Cluster-Höhenverteilung ist klar zu erkennen. Die hexagonalen Facetten zeigen Verzerrungen. Beide Bilder weisen auf ein Pb (111)-Wachstum parallel zur Oberfläche hin. Für die

Wachstumsprozesse bei Raumtemperatur ist durch Röntgenstreuung der eindeutige Nachweis dieses reinen Pb (111)-Wachstums gelungen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Blei-Cluster eine im Rahmen der Messgenauigkeit perfekte Mosaizität aufweisen.

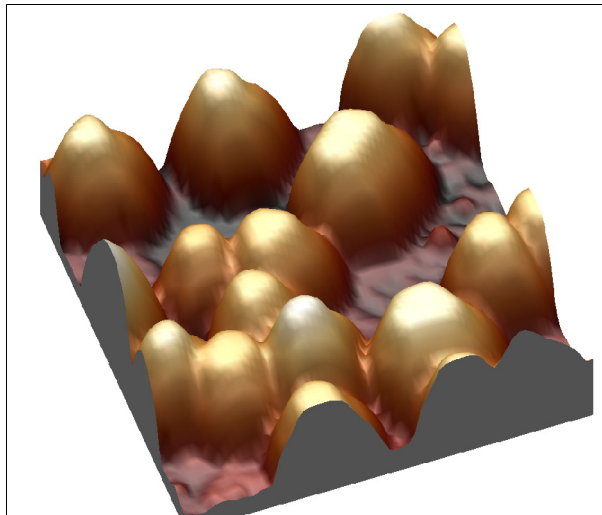


Abbildung 68:  $60 \times 60 \text{ nm}^2$  3D-STM-Bild der mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampften Probe. Die Blei-Cluster sind als goldfarbige Objekte dargestellt, das Substrat ist rötlich braun. Fast alle Cluster weisen eine hexagonale bzw. hexagonal verzerrte Facette auf. Die laterale Orientierung scheint im Vergleich zu Abbildung 67 nicht gegeben. Die Blei-Cluster besitzen eine gemittelte Cluster-Höhe von 3,5 nm.

Für die durch elektrochemische Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Proben konnte mit zyklischer Voltammetrie sowohl in der Glaszelle als auch in der Teflonzelle für die Röntgenstreuexperimente ein reversibler Prozess nachgewiesen werden. Die in-situ Bedingungen für die Röntgenuntersuchung konnten durch diese Messungen belegt werden. Die Reversibilität ist ein Indiz für eine schwache Wechselwirkung zwischen Blei und Substrat.

Die Messungen in spekulärer Geometrie weisen auf einen unterschiedlichen Wachstumsmodus hin. Zwar wachsen die Cluster bevorzugt mit der Pb (111)-Orientierung parallel zum Substrat auf, aber es sind auch viele andere Cluster-Orientierungen aufzufinden. Aus den Breiten der Reflexe ergeben sich die gemittelten Cluster-Höhen zwischen 20 nm und 40 nm, wobei keine Abhängigkeit vom Potential der Bleiabscheidung beobachtet wird.

Die Mosaizität der Cluster parallel zum Substrat steigt mit den Potentialen der Bleiabscheidung an.

## 6.2 Die lateralen Cluster-Orientierungen, laterale Cluster-Ausrichtungen und die lateralen Cluster-Breiten der Blei-Cluster

Die laterale Cluster-Orientierung konnte mittels Röntgenstreuexperimenten für die bei Raumtemperatur mit Blei bedampften Proben und für die durch elektrochemische Bleiabscheidung hergestellten Proben bestimmt und analysiert werden. Auf den STM-Bildern der mit Blei bei tiefer Temperatur bedampften und anschließend auf Raumtemperatur erwärmten Probe (Abbildung 67) ist zu erkennen, dass die Blei-Cluster, wie im Kapitel 6.1 erwähnt, eine gleichförmige Facettenorientierung aufweisen. Die gleichförmige Facettenorientierung lässt auf eine laterale Vorzugsorientierung des Wachstums der Blei-Cluster schließen. Die mit 6 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampfte Probe zeigt hexagonale und koalieszierte Facetten (Abbildung 68). Diese besitzen nicht so regelmäßige Strukturen und auch die laterale Ausrichtung ist erheblich schwächer ausgebildet. Die Röntgenmessungen zeigten, dass die Blei-Cluster bevorzugt entlang von Hochsymmetrierichtungen ( $H = K$ ) aufwachsen, aber ein Großteil der Cluster statistisch auf dem Substrat orientiert ist. Durch das Vermessen der Bleireflexbreiten ergaben sich gemittelte Cluster-Breiten, die unabhängig von der Kristallorientierung zum Siliziumsubstrat sind. Es konnte eine deutliche Änderung der lateralen Breite der Cluster abhängig von der aufgedampften Bleimenge bestimmt werden. Diese steigt von ca. 5 nm für die mit 3,5 ML Pb (111) bedampfte Probe bis hin zu ca. 20 nm für die mit 20 ML Pb (111) bedampfte Probe an. Mit den Ergebnissen aus den Messungen in der spekulären Geometrie und den STM-Messungen ist deutlich der laterale Wachstumsmodus der Blei-Cluster ab einer kritischen mittleren Cluster-Höhe zu entnehmen.

Für die durch elektrochemische Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen hergestellten Cluster konnte ein ähnlicher Wachstumsmodus bestimmt werden. Dabei ergibt sich für die Hauptpeaks eine  $60^\circ$  Periodizität für die (111)- und (220)-Orientierung. Daneben sind aber einige deutliche zusätzliche Strukturen für Ausrichtungen nicht entlang von Hochsymmetrierichtungen auffindbar. Dies wurde für stark wechselwirkende Systeme wie z. B. Au auf Si (111) : H ebenfalls beobachtet [63]. Jedoch ist eine Verspannung der Au-Cluster gemessen worden, die für die Blei-Cluster nicht beobachtbar ist. Die gemittelte laterale Cluster-Breite wurde für die durch Bleiabscheidung bei verschiedenen Potentialen und auch für die mit 20 ML Pb (111) bei Raumtemperatur bedampfte Probe mit 20 nm bestimmt.

Die durch elektrochemische Bleiabscheidung erzeugten Cluster auf dem Substrat wachsen hauptsächlich entlang von Hochsymmetrierichtungen und an einigen verkippten Positionen zu

den Hochsymmetrierichtungen des Substratkristalls auf, aber ein erheblicher Anteil ist wie bei der UHV-Deposition statistisch auf der Oberfläche orientiert.

### 6.3 Schlussfolgerung

Zusammenfassend wird deutlich, dass das System Pb auf Si (111) : H sowohl bei den unter UHV-Bedingungen mit Blei bedampften als auch bei den durch elektrochemische Bleiabscheidung hergestellten Proben nur eine schwache Wechselwirkung zwischen Metall und Substrat aufweist. Im Gegensatz zu den durch elektrochemische Bleiabscheidung hergestellten Proben zeigen die mit Blei bedampften Proben im UHV eine wohldefinierte gemittelte Cluster-Höhe und eine extrem schmale Cluster-Höhenverteilung. Bei Proben mit einer ähnlichen Pb (111)-Belegung von 20 ML, aber unterschiedlichen Präparationsmethoden, ist ein deutlicher Unterschied der gemittelten Cluster-Höhen festzustellen. Beachtet man die durch elektrochemische Bleiabscheidung hergestellten Proben, so zeigen die in der spekulären Geometrie gemessene zusätzlichen Orientierungen und erhöhten Mosaizitäten der Blei-Cluster, das Vorliegen einer erheblich schlechter definierten Probe. Durch STM-Messungen ist gezeigt worden, dass bei der mit Blei bei tiefer Aufdampf-temperatur und anschließend auf Raumtemperatur erwärmten Probe ein höherer Ordnungszustand der Blei-Cluster (Cluster-Form, Cluster-Höhenverteilung und Cluster-Ausrichtung) erreicht wird, als er bei mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben existiert.

Bei der Betrachtung der lateralen Strukturen und Orientierungen der Blei-Cluster ist für die mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben eine Orientierung der Blei-Cluster entlang von Hochsymmetrierichtungen ( $H = K$ ) des Siliziumsubstrats vorhanden, wobei ein Großteil der Blei-Cluster statistisch auf der Oberfläche orientiert ist. Die durch elektrochemische Bleiabscheidung hergestellten Proben zeigen ein ähnliches Verhalten auf, wobei aber eine Vielzahl von anderen Vorzugsorientierungen unabhängig vom Potential der Bleiabscheidung verkippt zu den Hochsymmetrierichtungen zu erkennen sind.

Die durch Blei- bedampfung bei Raumtemperatur hergestellten Blei-Cluster weisen einen deutlichen lateralen Wachstumsmodus ab einer kritischen gemittelten Cluster-Höhe auf, wohingegen die durch Bleiabscheidung hergestellten Blei-Cluster bei vergleichbaren

deponierten Bleimengen eine kugelförmige Gestalt besitzen unabhängig vom Potential der Bleiabscheidung.

## 7 Ausblick

Für das Probensystem Blei auf Si (111)  $7 \times 7$  beschreiben die Referenzen ein Wachstumsverhalten der Bleiinseln, welches durch Quantum-Well-Zustände der Elektronen beeinflusst ist [6, 7, 8, 10, 11]. Eine Bestimmung dieser Elektronenzustände erfolgte mit Photoelektronenspektroskopie [64] und mit Rastertunnelspektroskopie [65]. Ein Vergleich mit theoretischen Modellen bestätigt den Einfluss dieser Elektronenzustände auf das Wachstumsverhalten [12, 13].

In dieser Arbeit ergab sich bei den unter UHV-Bedingungen bei tiefen Temperaturen von  $T_{\text{Deposition}} \geq 10$  K mit Blei bedampften und bei  $T = 77$  K gemessenen Si (111) : H-Proben kein zu den Referenzen [6, 7, 8, 10, 11] vergleichbares Bilayer-Wachstumsverhalten, obwohl eine fast uniforme gemittelte Cluster-Höhe mit einer sehr schmalen Cluster-Höhenverteilung existiert. Ein Vergleich dieser gemittelten Cluster-Höhen und ihrer Höhenverteilung mit der gemittelten Cluster-Höhe und Cluster-Höhenverteilung der mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben zeigt deutlich homogenere Höhenverteilungen, Cluster-Formen und laterale Ausrichtungen der Blei-Cluster bei tiefen Aufdampftemperaturen. Der Einfluss der Temperaturen auf die kristallographischen Eigenschaften und Ausrichtungen der hergestellten Blei-Cluster, könnte durch eine erneute Messzeit an ID 32 untersucht und quantifiziert werden, da seit einiger Zeit eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff in der Baby-Chamber installiert ist. Ebenfalls eröffnet sich hierdurch die Möglichkeit zur Messung der Dynamik des Ostwald-Reifungsprozesses.

Das Wechselspiel zwischen dem Einfluss der elektronischen Struktur der Blei-Cluster auf das Wachstumsverhalten und der Einfluss der geometrischen Struktur der Blei-Cluster auf die elektronischen Eigenschaften macht auch das Verständnis der elektronischen Struktur zur vollständigen Interpretation des Bleiwachstumsverhaltens unabdingbar. Die hohe Diffusionslänge des Bleis bei niedrigen Temperaturen ( $T \leq 77$  K) führt, wie in dieser Arbeit gezeigt, zu einem reinen Volmer-Weber-Wachstumsverhalten des aufgedampften Bleis. Vorbereitende Rastertunnelspektroskopiemessungen an Blei-Clustern sind durchgeführt worden [Anhang 8.1], wobei die gemessenen Elektronenzustände durch Quantum-Well-Zustände erklärbar wären. Im Gegensatz zu einem Bleifilm existiert eine Abhängigkeit der energetischen Lage der Elektronen-Quantum-Well-Zustände von der lateralen Spektroskopieposition auf der Blei-Cluster-Facette. Dieser Effekt könnte durch systematische Messungen

mit dem Dortmunder LT-STM untersucht werden. Durch Verwendung von niedrigen Mess-temperaturen von 5 K könnte unter Umständen ein Bleilagenwachstum erreicht und die Ergebnisse der Blei-Cluster-Spektroskopie mit den Ergebnissen der Bleifilmspektroskopie verglichen werden.

Die Rastertunnelspektroskopieuntersuchungen an den Blei-Clustern bei Temperaturen von 5 K eröffnen weiterhin eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Supraleitungseigenschaften von Clustern, die insbesondere für die Realisierung eines „Josephson-Qubit“ in einem möglichen Quantencomputer von Interesse sind.

Blei stellt einen klassischen BCS-Supraleiter (J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer) dar, welcher eine Sprungtemperatur von 7,2 K besitzt. Die Kohärenzlänge der Cooper-Paare liegt bei einigen Mikrometern [66] und ist somit weit höher als die räumliche Ausdehnung der Blei-Cluster. Inwieweit die Eigenschaften der Supraleitung von den Filmschichtdicken, Cluster-Größen und Cluster-Formen abhängen, ist bisher noch nicht ausreichend untersucht. Li et al. diskutieren [67] die Supraleitung eines Pulvers, bestehend aus Pb-Clustern mit einer mittleren Größe von 4 bis 6 nm. Die Sprungtemperatur dieses Probensystems verändert sich von 7,2 K auf ungefähr 5 K. In Referenz [68] wird für Bleifilme mit einer Dicke zwischen 14 ML und 28 ML von einer Oszillation der Sprungtemperatur als Funktion der Bleifilmdicke berichtet. Die Energielücke der Supraleitung des Bleis hat eine energetische Breite von wenigen Millielektronenvolt. Anhang 8.2 stellt die Ergebnisse der Messung mit dem Dortmunder LT-STM zur Energielücke der Supraleitung auf einem Pb (111)-Einkristall dar. Dabei konnte eine Energieauflösung des LT-STM von  $2\sigma = 5,6$  meV erreicht werden. Dies ermöglicht eine Bestimmung der Energielücke der Supraleitung. Für diese Art von Messungen stellt das LT-STM auf Grund seiner Spezifikationen eine ideale Apparatur dar, wobei die Energieauflösung verbessert werden müsste.

Die Messungen der durch elektrochemische Bleiabscheidung hergestellten Blei-Cluster zeigen ein leicht verändertes Wachstumsverhalten im Vergleich zu den mit Blei bei Raumtemperatur bedampften Proben. Da aber die hier beobachteten Effekte auf Grund der geringen Datenlage keine endgültige Aussage über die Abhängigkeit des Potentials bei der Bleiabscheidung zulassen, sollten diese Messreihen ausgebaut werden. Dabei sollte eine andere Teflonzellen konstruiert werden, welche eine bessere Kontrolle der Präparations-

---

parameter sicherstellt. Diese Konstruktion sollte auch Messungen bei geringeren Bleibelegungen ermöglichen, um auch hier eine Studie anzufertigen.

## 8 Anhang

### 8.1 Rastertunnelspektroskopiemessungen auf Blei-Clustern

Vorbereitende Tunnelspektroskopiemessungen wurden bei einer Temperatur von  $T = 77$  K an der mit 2 ML Pb (111) bei 10 K bedampften und auf Raumtemperatur erwärmten Probe durchgeführt.

Die differentielle Leitfähigkeit des Tunnelkontaktes ergibt sich im Tieftemperaturlimites  $k_B T \ll eV$  als

$$\frac{dI(z, U)}{dV} \propto \rho_{Spitze} \cdot T(z, U) \cdot \rho_{Probe}(U). \quad (32)$$

Hierbei ist  $\rho_{Spitze}$  die Zustandsdichte der Spitze,  $\rho_{Probe}$  die Zustandsdichte der Probe,  $T(z, U)$  die Tunnelwahrscheinlichkeit, die exponentiell von der angelegten Spannung  $U$  und dem Abstand  $z$  zwischen Probe und Spitze abhängt. Bei kleinen anliegenden Spannungen  $U$  zwischen Probe und Spitze kann die Tunnelwahrscheinlichkeit  $T(z, U)$  und die Zustandsdichte der Spitze als konstant angenommen werden. Mit diesen Annahmen ist die differentielle Leitfähigkeit des Tunnelwiderstands proportional zur Zustandsdichte der Probe.

Die Messung der differentiellen Leitfähigkeit erfolgt bei einem konstanten Abstand  $z$  zwischen Probe und Spitze, der durch eine geöffnete Regelschleife des STMs während des Messvorgangs realisiert wird, wobei eine  $I(U)$ -Kennlinie gemessen wird. In der Praxis wählt man häufig eine Lock-In-Technik, um direkt die differentielle Leitfähigkeit zu bestimmen. Diese Technik ermöglicht es, durch die Addition einer kleinen sinusförmigen Spannung mit der Frequenz  $\omega$  zu der Tunnelspannung, dass das zur Zustandsdichte der Probe proportionale Signal als ein Anteil des Tunnelstroms mit der Frequenz  $\omega$  bestimmt wird.

Durch die exponentielle Abhängigkeiten der Tunnelwahrscheinlichkeit von der angelegten Spannung  $U$  und dem Abstand  $z$  zwischen Spitze und Probe, steigt der gemessene Tunnelstrom bei steigender Spannung  $U$  exponentiell an. Eine geschlossene Regelschleife hält den Tunnelstrom bei höheren Spannungen durch die Veränderung des Abstandes  $z$  zwischen Spitze und Probe konstant. Trotzdem werden in den mit der Lock-In-Technik gemessenen  $dI/dU$ -Daten scharfe Strukturen bestimmt. Diese Strukturen sind proportional zu der Zustandsdichte der Probe. Für weiter Information siehe Referenzen [69, 70]

Erstellt man mit geschlossener Regelschleife  $z(U)$ -Messkurven, ergeben sich ebenfalls Spektren, die scharfe Strukturen in der Zustandsdichte der Probe zeigen. Ein entscheidender Nachteil der Messungen mit geschlossener Regelschleife liegt darin, dass Spektroskopien in der Nähe der Fermienergie nicht möglich sind. Dies war im Fall der untersuchten Blei-Cluster nicht gegeben.

Abbildung 69 zeigt einen untersuchten Blei-Cluster und die dazugehörigen gemittelten  $z(U)$ -Kennlinien von zwei unterschiedlichen Facettenbereichen des Blei-Clusters. Die gezeigten  $z(U)$ -Messkurven wurden durch Mittelung mehrerer Rastertunnelspektroskopie-spektren aus den hier eingezeichneten Regionen der Facette bestimmt. Neben einem monotonen Anstieg der  $z(U)$ -Kennlinie mit steigender Spannung treten stufenartige Strukturen auf, die auf mögliche Quantum-Well-Zustände der Elektronen hindeuten.

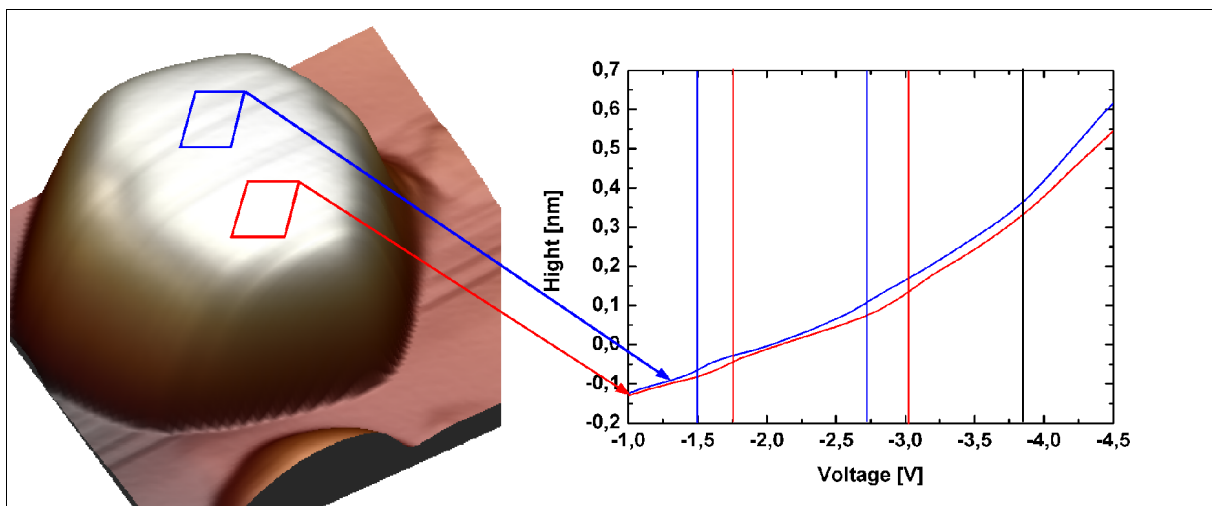


Abbildung 69: Links:  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  großes STM-Bild in 3D-Darstellung. Rechts: gemessene und geglättete Rastertunnelspektroskopiespektren auf dem im linken Bild eingezeichneten Facettenbereich.

Diese Strukturen werden deutlicher sichtbar, wenn man die Ableitung  $dz(U) / dU$  aufträgt (Abbildung 70). Die Verschiebung der Strukturen zu unterschiedlichen Spannungen zeigt deutlich die Abhängigkeit dieser Messkurven von der lateralen Position auf der Facette, was durch Spektroskopien an anderen Blei-Clustern bestätigt wurde. Sollte es sich um Quantum-Well-Zustände der Elektronen handeln, ergäbe sich ein konstanter Abstand dieser Zustände als Funktion der Spannung  $U$ , welche sich reziprok zur Cluster-Höhe  $d$  verhält. Diese Systematik konnte durch Spektroskopiemessungen nicht bestätigt werden.

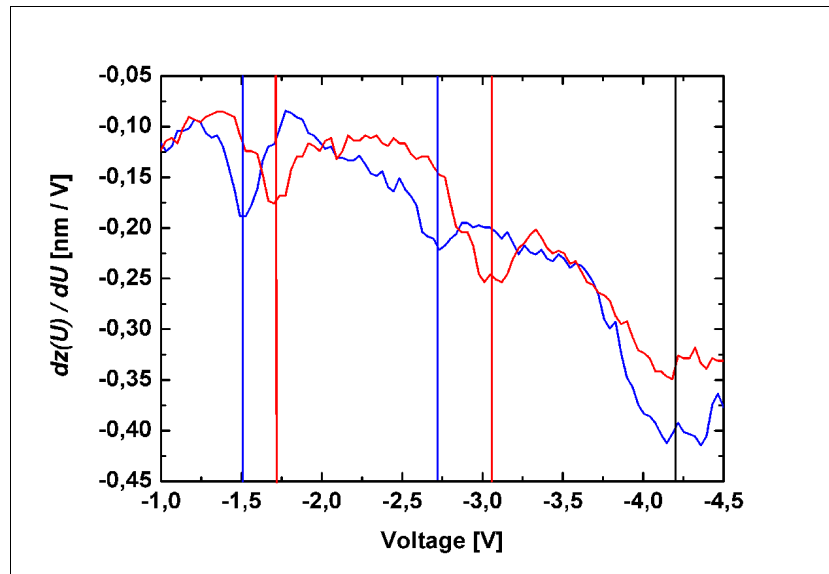


Abbildung 70:  $dz(U) / dU$ -Kennlinien zur Verdeutlichung der stufenartigen Strukturen auf der rechten Seite der Abbildung 69

## 8.2 Rastertunnelspektroskopiemessungen der Energielücke der Supraleitung auf einem Pb (111)-Kristall

Die Messung der Energielücke der Supraleitung von Blei erfolgte auf einem Pb (111)-Kristall (siehe STM-Bild Abbildung 71). Die Präparation des Kristalls erfolgte durch mehrere Heiz- und Sputter-Zyklen, die sich jeweils aus etwa einer halben Stunde Argon-Sputtern mit einem Sputter-Strom von ungefähr 30  $\mu\text{A}$  bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und zwei Stunden Heizen des Pb (111)-Kristalls bei ungefähr 220°C zusammensetzten.

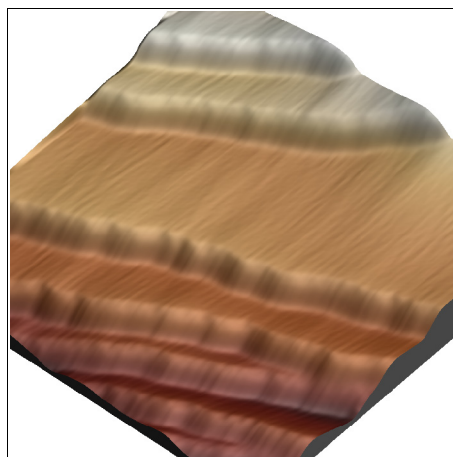


Abbildung 71: 50 x 50 nm<sup>2</sup> großes STM-Bild des Pb (111)-Einkristalls. Es sind deutlich mehrere Stufenkanten zu erkennen.

Die Pb (111)-Oberfläche besitzt nach der vollendeten Präparation eine stark gestufte Oberfläche, wobei ungefähr 20 nm breite und einige 100 nm lange Terrassen vorhanden sind.

Spektroskopiemessungen bei tiefer Probertemperatur fanden auf diesen Terrassen statt. Die Spektroskopie erfolgte mit der in Kapitel 8.1 erwähnten Lock-In-Technik, da die Messung der Energielücke  $2\Delta$  der Supraleitung an der Fermienergie  $E_F = 0$  mit einer Breite von wenigen Millielektronenvolt ein gutes Signal / Rauschverhältnis erfordert.

Abbildung 72 zeigt das vorhergesagte Verhalten der Energielücke der Supraleitung von Blei. Die Energielücke öffnet sich bei der Sprungtemperatur von  $T_c = 7,2$  K und wächst bis auf  $2\Delta = 2,7$  meV bei  $T \rightarrow 0$  an [66]. Ein einfaches Modell [71] für einen BCS-Supraleiter beschreibt die Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie mit der Formel

$$\frac{dN(E, T)}{dE} = N(0) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta(T)^2}}. \quad (33)$$

Hierbei stellt  $N(0)$  die Zustandsdichte der Bloch-Zustände bei der Fermienergie  $E_F$ ,  $E$  die Energie der Elektronen,  $T$  die Temperatur und  $\Delta$  die halbe Breite der Energielücke dar. Im Folgenden wird die Fermiverteilung<sup>6</sup> der Spitze und der Probe vernachlässigt.

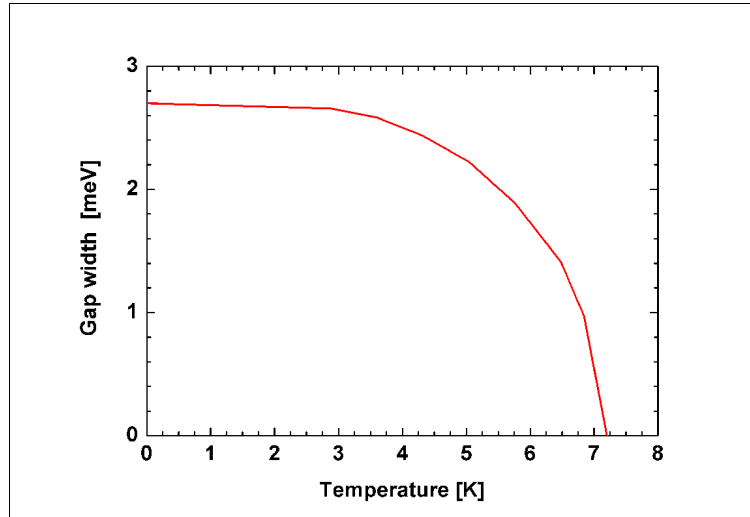


Abbildung 72: Energielücke ( $2\Delta$ ) der supraleitenden Phase von Blei. Die Sprungtemperatur ist  $T_c = 7,2$  K [66].

Die Messung der Energielücke abhängig von der Temperatur wurde durch Veränderung der Probertemperatur zwischen 5 K-10 K vorgenommen. Es wurde eine sinusförmige Modulationsspannung von  $U_{Mod} = 1$  mV (rms) mit einer Frequenz von  $\nu_{Modulation} = 700$  Hz

<sup>6</sup> Die Fermiverteilung besitzt bei einer Temperatur von 5 K eine Aufweichungszone von ungefähr 1,5 meV, die vernachlässigbar zu den später ermittelten Energieauflösungen der Apparatur ist.

verwendet. Die so gemessenen Zustandsdichten zeigt Abbildung 73. Die Messkurve bei 5 K (rot) und 8 K (grün) führt mit steigender Messzeit zu einer immer größeren gemessenen Zustandsdichte. Dies ist verursacht durch ein nicht ausreichendes Thermalisieren der Messapparatur nach der Proben temperaturerhöhung, was durch Umkehren der zeitlichen Richtung der Spannungsvariation bestätigt wurde. Diese Drift tritt bei allen Messungen in unterschiedlicher Stärke auf. Aus diesem Grunde werden zur näheren Analyse die Messkurven korrigiert. Es wird von den Messkurven ein linearer Untergrund subtrahiert, so dass die Punkte bei  $-0,01$  V und  $+0,01$  V den gleichen Wert besitzen. Die Messkurven bei 8 K und 10 K beinhalten keine Energielückenstruktur, daher wird die Kurve bei einer Proben temperatur von 10 K von den anderen Kurven als Untergrund subtrahiert.

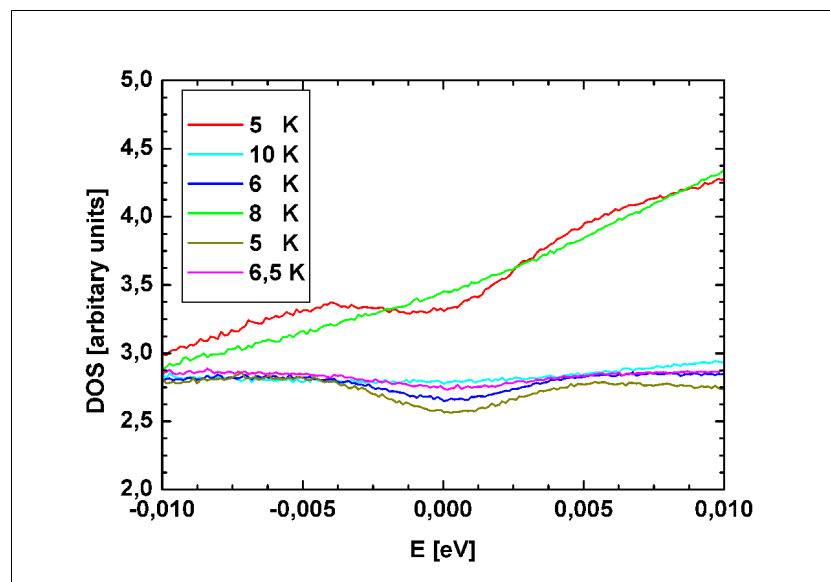


Abbildung 73: Messungen der Zustandsdichte von Blei bei verschiedenen Temperaturen. Die Messung erfolgte mit der Lock-In-Technik der Rastertunnelspektroskopie bei einer Spannung nahe der Fermienergie  $E_F$ .

Um die Energieauflösung des benutzten STMs zu berücksichtigen, erfolgt eine Faltung der theoretischen Zustandsdichten mit Gauß-Funktionen verschiedener Breiten. In Abbildung 74 sind einige dieser Faltungen bei einer Temperatur von  $5$  K dargestellt. Bei Gauß-Halbwertsbreiten erheblich kleiner als die Breite der Energielücke  $2\Delta$  erkennt man die Funktion der Formel 33 wieder, wobei leichte Abrundungen der scharfen Strukturen stattfinden. Mit Halbwertsbreiten von ungefähr  $1/10$  der Breite der Energielücke  $2\Delta$  folgt eine deutliche Verschmierung der theoretischen Zustandsdichte. Faltungen mit gleichen Energieauflösungen  $\sigma_{\text{Auflösung}}$  jedoch mit unterschiedlichen Breiten der Energielücken  $2\Delta$

zeigen eine Korrelation zwischen der Fläche der sich aus der Faltung ergebenden gauß-ähnlichen Funktion und der Breite der angenommenen Energielücke  $2\Delta$ .

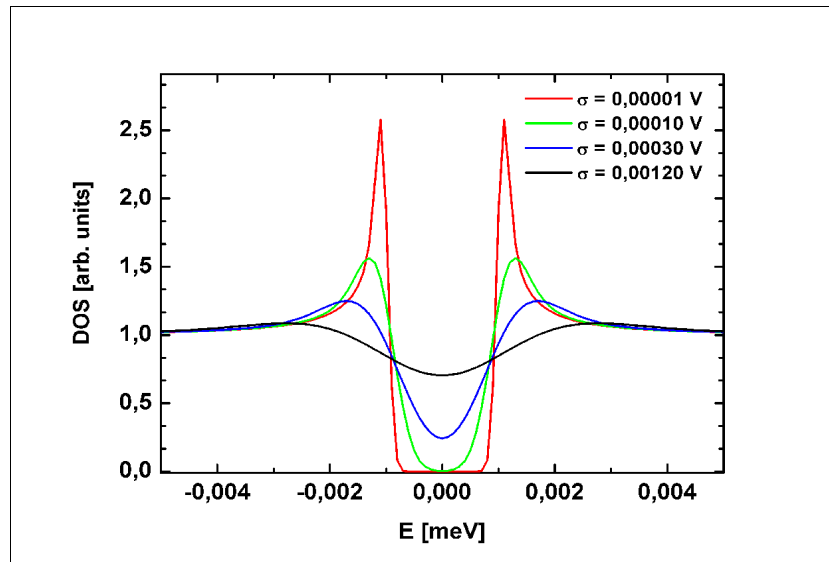


Abbildung 74: Faltungen von der Blei-BCS-Zustandsdichte bei  $T = 5$  K [71] mit Gauß-Funktionen verschiedener Halbwertsbreiten unter Vernachlässigung der Elektronenverteilung in der Spitze bedingt durch die aufgeweichte Fermifunktion bei endlichen Temperaturen.

Eine Beschreibung der korrigierten Messdaten geschieht durch die manuelle Variation der Parameter Temperatur  $T$ , die die Breite der Energielücke festlegt, und Energieauflösung der Apparatur  $\sigma_{\text{Auflösung}}$ . Abbildung 75 zeigt drei ausgewählte Messkurven und im Vergleich die Faltungen der Modellzustandsdichte mit einer Energieauflösung von  $\sigma_{\text{Auflösung}} = 2,8$  meV. In der Anpassung der korrigierten Messkurven existierte ein Spielraum von  $\pm 0,2$  meV für die Anpassungsparameter, in dem man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Faltungen und den Messdaten beobachtet. Die daraus ermittelten Temperaturen der „besten“ Anpassungen von von 6,7 K (blau) und 6,2 K (grün) stimmen mit den an der Probe mit einer Siliziumdiode gemessenen Temperaturen von 6,5 K und 6,0 K im Rahmen der Messgenauigkeiten gut überein. Die Anpassung der Messdaten bei einer gewählten Proben temperatur von 5 K (schwarz) zeigt eine deutliche Abweichung von der angepassten Temperatur von  $T = 5,7$  K.

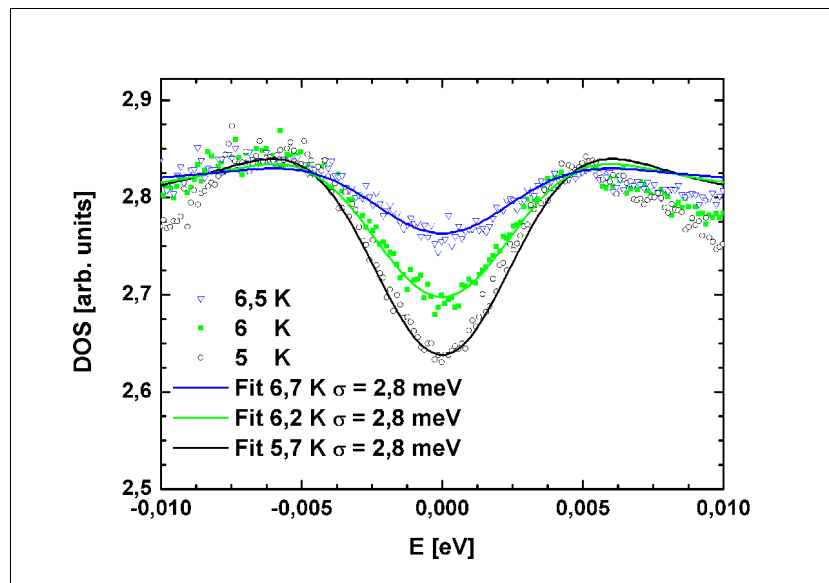


Abbildung 75: Korrigierte Rastertunnelspektroskopiemessdaten (Symbole) und manuell angepasste Faltungen (Linien) der theoretischen Zustandsdichte mit den Parametern Temperatur  $T$  und Energieauflösung des STMs  $\sigma_{\text{Auflösung}}$ .

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] R. Waser (Ed.), „Nanoelectronics and Information Technology“, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003)
- [2] Y. Makhlin, G. Schön, A. Schnirman, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 357 (2001)
- [3] Th. Weimann, H. Wolf, H. Scherer, J. Niemeyer, *Appl. Phys. Lett.* **71** (5), 713 (1997)
- [4] Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) Deutschland, Homepage: [www.ptb.de/de/org/2/24/244/set.htm](http://www.ptb.de/de/org/2/24/244/set.htm)
- [5] M. I. Lutwyche, Y. Wada, *J. Appl. Phys.* **75** (7), 3654 (1994)
- [6] H. Y. Lin, Y. P. Chiu, L. W. Huang, Y. W. Chen, T. Y. Fu, C. S. Chang, Tien T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 136101 (2005)
- [7] W.-B. Su, S.-H. Chang, C.-S. Chang, L.-J. Chen, T. Tsong, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4299 (2001)
- [8] I. B. Altfeder, K. A. Matveev, D. M. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **78** (14), 2815 (1997)
- [9] M. Milun, P. Pervan, D. P. Woodruff, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 99 (2002)
- [10] M. Hupalo, S. Kremmer, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, E. Abram. M. C. Tringides, *Surf. Sci.* **493**, 526 (2001)
- [11] M. Hupalo, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, S. Kremmer, E. Abram, M. C. Tringides, *Phys. Rev. B* **64**, 155307 (2001)
- [12] C. M. Wei, M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **66**, 233408 (2002)
- [13] Z. Zhang, Q. Niu, C.-K. Shih, *Phys. Rev. Lett.* **80** (24), 5381 (1998)
- [14] A. Arranz, J. F. Sánchez-Royo, J. Avila, V. Pérez-Dieste, P. Dumas, M. C. Asensio, *Phys. Rev. B* **65**, 195410 (2002)
- [15] M. Gruyters, *Surf. Sci.* **515**, 53 (2002)
- [16] C. Grupp, A. Taleb-Ibrahimi, *Surf. Sci.* **433-435**, 585 (1999)
- [17] V. Yu. Aristov, G. Le Lay, K. Hricovini, A. Taleb-Ibrahimi, P. Dumas, R. Gunther, J. Osvald, G. Indlekofer, *J. Electron. Spectros. Rel. Phenom.* **68**, 419 (1994)
- [18] S. Odasso, L. Seehofer, R. L. Johnson, *Appl. Surf. Sci.* **137**, 72 (1999)
- [19] Y. Nakamura, J. S. Tsai, *J. Low Temp. Phys.* **118** (5/6), 765 (2000)

- [20] W. Henrion, M. Rebien, H. Angermann, A. Röseler, Appl. Surf. Sci. **202**, 199 (2002)
- [21] C. H. Hamann, W. Vielstich, „Elektrochemie“, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1998)
- [22] R. Holze, „Leitfaden der Elektrochemie“, B. G. Teubner, Leipzig Stuttgart (1998)
- [23] W. Schmickler, „Grundlagen der Elektrochemie“, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig / Wiesbaden (1996)
- [24] R. Memming, „Semiconductor Electrochemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001)
- [25] N. Sato, „Elektrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes“, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1998)
- [26] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** (1), 57 (1982)
- [27] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, „Scanning Tunneling Microscopy“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1992)
- [28] Physics Department Condensed Matter, Universität Basel Schweiz, Homepage: [monet.physik.unibas.ch/gue/nanolab/stm.html](http://monet.physik.unibas.ch/gue/nanolab/stm.html)
- [29] J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31** (2), 805 (1985)
- [30] I. Barke, „Morphology and Electronic Structure of Gold Clusters on Graphite“, Dissertation Universität Dortmund (2004)
- [32] B. E. Warren, „X-Ray Diffraction“, Dover Publication Inc., New York (1990)
- [33] A. Guinier, X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies, Diver Publications Inc., New York (1994)
- [34] U. Pietsch, V. Holý, T. Baumbach, „High-Resolution X-Ray Scattering“, Springer, New York (1999)
- [35] J. Als-Nielsen, Des McMorrow, „Elements of Modern X-Ray Physics“, Jhon Wiley & Sons Ltd., West Sussex (2001)
- [36] J. D. Jackson, „Klassische Elektrodynamik“, 2. Auflage, Walter de Gruyter Berlin / New York (1982)

- [37] M. Tolan, „X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films - Materials Science and Basic Research -“, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. **148** (1999)
- [38] L. G. Paratt, Phys. Rev. **95**, 359 (1954)
- [39] O. Seek, „Untersuchung des Phasenübergangsverhalten von Amoniumhalogeniden mittels Röntgenstreuung“, Dissertation Universität Kiel (1997)
- [40] H. Ibach, H. Lüth, „Festkörperphysik Einführung und die Grundlagen“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1990)
- [41] J. C. Ziegler, G. Scherb, O. Bunk, A. Kazimirov, L. X. Cao, D. M. Kolb, R. L. Johnson, J. Zegenhagen, Surf. Sci. **452**, 150 (2000)
- [42] M. Henzler, W. Göpel, „Oberflächenphysik des Festkörpers“, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1991)
- [43] W. Kern, D. A. Puotinen, RCA Rev., 187 (1970)
- [44] P. Jakob, Y. J. Chabal, J. Chem. Phys. **95** (4), 2897 (1991)
- [45] I. Barke, Diplomarbeit Universität Dortmund (2001)
- [46] H. Hövel, T. Becker, D. Funnemann, C. Quitmann und B. Reihl, J. Electron Spectros. Relat. Phenom. **88**, 1015 (1998)
- [47] M. Pollmann, Diplomarbeit Universität Dortmund (1998)
- [48] European Synchrotron Radiation Facility in Frankreich, Homepage ID 32:  
[www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/SurfaceScience/ID 32](http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/SurfaceScience/ID%2032)
- [49] T. Irawan, I. Barke, H. Hövel, Apl. Phys. A **80**, 929 (2005)
- [50] D. Boecker, Diplomarbeit Universität Dortmund (2004)
- [52] T. Irawan, Diplomarbeit Universität Dortmund (2003)
- [51] I. Barke, H. Hövel, Phys. Rev. Lett. **90** (16), 166801 (2003)
- [53] W. Ostwald, Z. Phys. Chemie (Leipzig) **34**, 495 (1900)
- [54] WWW-Mincrust „Crystallographic and Crystallochemical Database for Mineral and their Structural Analogues“, Homepage:  
[database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta.php?LEAD+2528](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?LEAD+2528)

- [56] J. C. Ziegler, „Elektrochemische Nanostrukturierung von Metalloberflächen und Untersuchungen zur elektrolytischen Metallabscheidung auf n-Si (111):H-Elektroden“, Dissertation Universität Ulm (2000)
- [55] J. Dabrowski, H.-J. Müssig, „Silicon Surfaces and Formation of Interfaces“, World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., Singapore (2000)
- [57] J. Zegenhagen, G. Scherb, Phys. Bl. **54** (10), 931 (1998)
- [58] J. Zegenhagen, A. Kazimirov, G. Scherb, D. M. Kolb, D.-M. Smilgies, R. Friedenhan<sup>1</sup>, Surf. Sci. **352-354**, 346 (1996)
- [59] J. C. Ziegler, R. I. Wielgoz, D. M. Kolb, Elec. Acta **45**, 827 (1999)
- [60] B. Rachkova, B. Guel, R. T. Pötzschke, G. Staikov, W. J. Lorenz, Elec. Acta **43** No. 19-20, 3021 (1998)
- [61] M. Hupalo, M. C. Tringides, Phys. Rev. B **65**, 115406 (2002)
- [62] K. Fukutani, M. Wilde, M. Matsumoto, Phys. Rev. B **64**, 245411 (2001)
- [63] S. Warren, A. Reitzle, A. Kazimirov, J. C. Ziegler, O. Bunk, L. X. Cao, F. U. Renner, D. M. Kolb, M. J. Bedzyk, J. Zegenhagen, Surf. Sci. **496**, 287 (2002)
- [64] A. Mans, J. H. Dil, A. R. H. F. Ettema, Phys. Rev. B **66**, 195410 (2002)
- [65] W. B. Jian, W. B. Su, C. S. Chang, T. T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **90** (19), 196603 (2003)
- [66] Ch. Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, 7. Auflage, R. Oldenbourg Verlag München / Wien 1988
- [67] W.-H. Li, C. C. Yang, F. C. Tsao, K. C. Lee, Phys. Rev. B **68**, 184507 (2003)
- [68] Y. Guo, Y.-F. Zhang, X.-Y. Bao, T.-Z. Han, Z. Tang, L.-X. Zhang, W.-G. Zhu, E. G. Wang, Q. Niu, Z. Q. Qiu, J.-F. Jia, Z.-X. Zhao, Q.-K. Xue, Science **306**, 191 (2004)
- [69] R. M. Fennstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein, Surf. Sci. **181**, 295 (1987)
- [70] N. D. Lang, Phys. Rev. B **49** (8), 5947 (1986)

- [71] F. Reinert, G. Nicolay, B. Eltner, D. Ehm, S. Schmidt, S. Hüfner,  
Phys. Rev. Lett. **85** (18), 3930 (2000)

## Acknowledgement

I would like to thank Prof. Dr. Metin Tolan and Priv.-Doz. Dr. Jörg Zegenhagen for giving me the opportunity to work at both the *ESRF* (European Synchrotron Radiation Facility) in France and the *Lehrstuhl für Experimentalphysik EIa at the University Dortmund* in Germany. They wholeheartedly supported my international project.

I would especially like to thank my supervisor Priv. Doz. Dr. Heinz Hövel for his enthusiastic support during my beamtime in the second half of my PhD project. His deep understanding of many topics in physics and technical expertise led to fruitful discussions and to the success of my measurements and data analysis also in the first part of my PhD project. Due to his support of this project I gained a broad overview of different surface probe techniques and explored a new way of combining these different techniques.

I thank Prof. Dr. Klaus Wille for his interest in this work and for kindly agreeing to referee this thesis.

A lot of people from the staff of ID 32 and ID 1 at the *ESRF*, *CNRS* (Centre National de la Recherche Scientifique) and the *INFN-OGG* (Istituto Nazionale per la Fisika della Materia) in Grenoble contributed to the different experiments. Especially I would like to thank Dr. Virginie Chamard, Dr. Samantha Warren, Dr. Harald Müller, Dr. Hartmut Metzger-Kleinberg, Dr. Tien-Lin Lee, Dr. Michael Sztucki, Dr. Frank Renner and Dr. Michael Schweizer for their help in the preparation or their participation of the beamtimes. One important person who introduced me to beamtime work at the ESRF was Dr. Bruce C. C. Cowie. Without his help I would never have succeeded in solving the essential problems with the potentiostat so rapidly. The analysis of the data taken by X-Ray-Measurements especially the reflectivity were carried out with the help of Michael Paulus, Dr. Virginie Chamard and Dr. Tien-Lin Lee.

I am very thankful to the staff from the *Lehrstuhl für Experimentalphysik EIa* at the University Dortmund in Germany. I worked closely together with Dr. Ingo Barke, Thomas Irawan, Daniel Böcker, Stefanie Krause and Farhad Ghaleh and I would like to thank them for the good mood and perfect team spirit in our laboratory.

I acknowledge the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) for the doctoral scholarship within the *Graduiertenkolleg GK 726 Materialeigenschaften und Konzepte zur Quanteninformationsverarbeitung*.

I thank my colleague Dr. Samantha Warren for spending 1½ years in one office with a lot of nice music in the breaks like Abba, Baccara and some french songs made by Dr. Bruce C. C. Cowie. Dr. Ingo Barke produced a nice atmosphere in our office in Dortmund by hunting my electronic hamster in different ways. I also want to acknowledge his contribution in my experiments and the analyses especially of the STM and STS data.

I am grateful to Prof. Dr. Dieter M. Kolb and his Group at the University Ulm in Germany for their participation in this project. Dr. Alexander Reitzle introduced me to the experimental basics of electrochemistry during my 4 week stay in Ulm.

The improvement of the used electrochemistry cell was done in cooperation with the technician Fabio D`Anca from the INFM-OGG. The fruitful and co-operative input with Christine Jouan from the Safety Group at the ESRF enabled the essential chemical treatment of the samples during my beamtime measurements.

I am grateful to the technician Gisela Pike, Thorsten Witt, Georg Jülicher and Dirk Schemionek for helping me with technical problems and for the installation of my sample etching process in Dortmund.

The proof-reading of my thesis was done by Christian Sternemann, Michael Paulus, Virginie Chamard, Martin Vollmer and Stefanie Krause. I enjoyed discussing my thesis with them and thank them for their suggestions.

I am deeply grateful to Francois Dubus my flat-mate in Grenoble for spending a fantastic 1½ years together in our flat with lots of discussion, which improved my understanding of the „french psyche“. With our common friend Rudi Loidl we explored many nice places around Grenoble and had many discussions about „all the world and his brother“. I enjoyed the nice evenings, the hiking and the walking with Rudi Loidl, Samantha Warren, Steven Fiddy, Christian Plonka, Anca-Nicoleta Galatanu, Monica Amboage, Maik Kaiser, Matthias Baron, Santiago Becerrill and Bärbel Krause in Lyon, Grenoble or in the countryside around Grenoble. Until now I didn't manage to go for the much-promised dancing evening with Anca-Nicoleta Galatanu, but we found fantastic Cafés or restaurants together.

My three stays in Vienna in the flat of Matthias Baron and his girl-friend Gudrun Bauer introduced me the beauty of this city.

The tradition of having a good meal with Ingo Barke and his wife Nicola Barke after a badminton game helped me a lot to finish my thesis during last 3½ years in France and in Germany. The time with Dagmar Schulz, Jane Lillteicher, Christoph Iserlohn, Sven Breidenbach, Stephanie Hildebrandt, Michael Mucha, Alexander Schug, Stephan Kähle and Thobias Wetzka helped me to find new energy to push my thesis forward.

I am much obliged to my family. At any time they were happy to listen and helped me in difficult situations. This helped me to go ahead with my thesis. Especially I want to mention my mother Brigitte Rettig, my father Bodo Rettig, my grandmother Leokadia Kiwitt, my grandfather Otto Kiwitt (who sadly died during my thesis), my aunt Angelika Hildebrandt and my uncle Udo Hildebrandt. They were always there, to spend time with me, and to help me to reach a decision for the next important step.