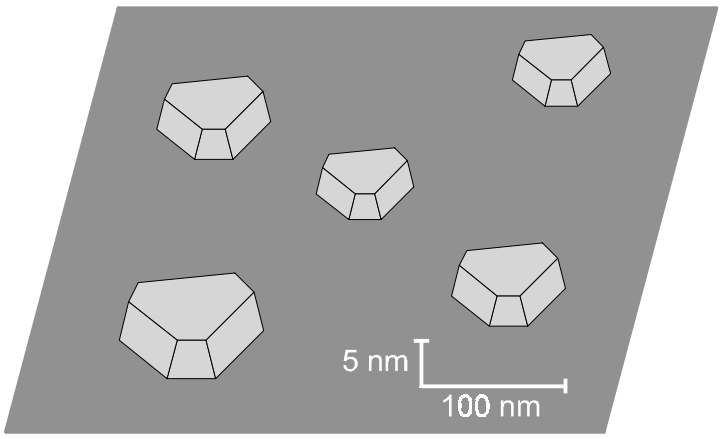
Schmelzpunktbestimmung von Indium-Nanostrukturen auf Wolframdiselenid



Diplomarbeit

angefertigt von
Andreas Maier

Dezember 1998

Arbeitsgruppe Prof. Dr. Günter Schatz
Universität Konstanz
Fakultät für Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 3

2 Die verwendete UHV-Apparatur "PAC-SAU" 5

3 Die verwendeten experimentellen Meßmethoden 7

3.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) 7

3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) 9

3.3 Die gestörte $\gamma\gamma$-Winkelkorrelationsspektroskopie (PAC) 13

3.3.1 Magnetische Wechselwirkung 14

3.3.2 Elektrische Wechselwirkung 15

3.3.3 Durchführung und Auswertung der PAC-Messungen 17

3.4 Rastertunnelmikroskopie (STM) 18

4 Experimentelle Vorbereitungen 22

4.1 Eichung des Indiumverdampfers 22

4.2 Präparation der radioaktiven ^{111}In-Sonden 23

4.3 Präparation der Tunnelspitze 24

4.3.1 Wolframspitze 25

4.3.2 Platin / Iridium-Spitze 26

4.4 Eichung der STM-Auflösung 26

4.4.1 Eichung der lateralen STM-Auflösung 26

4.4.2 Eichung der vertikalen STM-Auflösung 28

4.5 Temperaturmessung 29

5 Indium auf Wolframdiselenid (WSe_2) 31

5.1 Eigenschaften von WSe_2 31

5.2 Wachstumsprozesse 32

5.3 Inselwachstum von Indium auf WSe_2 34

5.4 PAC-Untersuchungen an Indiuminseln auf WSe_2 37

6 Zusammenfassung und Ausblick 46

7 Literaturverzeichnis 48

8 Abbildungsverzeichnis 51

Dank 53

1 Einleitung

Die Erforschung kleinster Strukturen aus atomarer Materie bildet einen wichtigen Zweig der Physik. Die rasante Entwicklung im Bereich der Mikroelektronik, z.B. der immense Zuwachs an Rechenleistung und –geschwindigkeit wurde nur durch die technischen Fortschritte bei der Herstellung von Mikrostrukturen bis in den Bereich unter 1 Mikrometer = 1/1000 Millimeter ermöglicht.

Richard P. Feynman, theoretischer Physiker und Nobelpreisträger, war mit seiner Rede 1959 vor der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft [Fey59] seiner Zeit weit voraus. Er sprach damals, also ein Jahr nach der Herstellung der ersten integrierten Schaltkreise, der Geburt der Mikroelektronik, und Jahrzehnte vor der Entwicklung der Rastersondenmethoden, über die Möglichkeit der gezielten Manipulation einzelner Atome. Außerdem spekulierte er über winzige Maschinen und leistungsfähige Computer, deren Schaltkreise nur einige 100 Nanometer groß wären, verbunden mit Drähten von 10 bis 100 Atomen im Durchmesser.

Heute spricht man von Nanotechnologie und meint damit dasselbe, die Herstellung winzigster Strukturen und Bauelemente in allen Bereichen der Technik, von der Elektronik über die Mechanik bis hin zu neuen Werkstoffen. Winzig bedeutet dabei, daß die Größen der entscheidenden Komponenten im Bereich von etwa 100 Nanometer (nm) oder darunter liegen. Dies sind 0,0000001 Meter oder ein Tausendstel des Durchmessers eines menschlichen Haares. Gerade diese Winzigkeit spielt für die physikalischen Eigenschaften eine bedeutende Rolle. Knapp vierzig Jahre nach Feynmans Rede sind einige Visionen Wirklichkeit geworden. Die Firma INTEL stößt gerade mit ihren neuesten Chipentwicklungen in Feynmans vorausgesagten Bereich vor [Cia98], und mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops ist es gelungen, einzelne Xenonatome auf einer Nickel-Einkristalloberfläche [EiSchw90] zu verschieben.

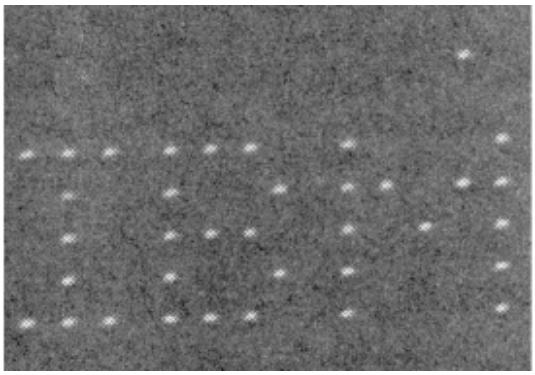


Abb. 1.1: STM-Bild der Xenonatome, die mit dem STM auf einer (110)-Nickeloberfläche verschoben wurden. Jeder Buchstabe ist in y-Richtung 50 Å hoch.

Diese Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Schatz im Rahmen des SFB 513 “Nanostrukturen an Grenzflächen und Oberflächen“ an der Universität Konstanz durchgeführt. Dieser Sonderforschungsbereich untersucht unter anderem die Herstellung von lateralen Strukturen im Submikrometerbereich mit neuartigen unkonventionellen Methoden und deren physikalische Eigenschaften. Dabei geht es um festkörperartige Strukturen, insbesondere aus Metallen und Halbleitern. Wir untersuchten das System “Indium auf Wolframdiselenid“. Indium zeigt auf diesem Schichthalbleiter selbstorganisierte Inselbildung, durch Aufwachsen von Indium erhält man regelmäßig angeordnete Strukturen im Nanometerbereich. Die Selbstorganisation spielt eine wichtige Rolle, da es bis jetzt praktisch unmöglich ist, solche kleinen Strukturen mit herkömmlicher Lithografietechnik, wie sie in der Chip-Produktion verwendet wird, großflächig herzustellen.

Das System “Indium auf WSe_2“ wurde am Lehrstuhl von Prof. Leiderer an der Universität Konstanz bereits mit der Methode der Rastertunnelmikroskopie charakterisiert (siehe Kapitel 5.3, [Ret98]). Man gewann so wichtige Ergebnisse über das Wachstum metallischer Nanostrukturen auf Schichthalbleitern. Bei so kleinen Strukturen kann nicht davon ausgegangen werden, daß sie dieselben physikalischen Eigenschaften wie eine makroskopische Probe zeigen. Je kleiner die Strukturen werden, um so größer wird das Verhältnis Oberfläche zu Volumen. Dadurch kann man in der theoretischen Herleitung von physikalischen Eigenschaften nicht mehr von der Annahme eines unendlich ausgedehnten Festkörpers ausgehen. Diese Annahme geht aber in viele Herleitungen ein, weshalb es notwendig ist, bekannte makroskopische Eigenschaften neu zu bestimmen. Kleine Siliziumcluster ($n \approx 10$) verhalten sich z.B. eher metallisch, obwohl Silizium als Festkörper ein Halbleiter ist, Eisencluster verhalten sich gerade entgegengesetzt [BSch92].

In dieser Arbeit werden Eigenschaften von Indium-Nanostrukturen auf Wolframdiselenid vorgestellt. Dabei geht es vor allem um die Schmelzpunktbestimmung der Indium-Nanostrukturen auf dem Substrat mittels PAC. Das Substratmaterial ist ein Schichtgitterhalbleiter. Dieser wurde ausgewählt, da die van der Waals-gebundene Oberfläche von WSe_2 keine Oberflächenzustände hat [Tra92]. Deshalb ist sie eine ideale Oberfläche, die das Aufwachsen von Indium möglichst wenig beeinflußt. Trotzdem hat sie die Eigenschaft, daß Gold, Kupfer und Indium in dreieckigen Inseln aufwachsen, die fast alle in einer Richtung orientiert sind und etwa dieselbe Größe haben. Wir haben in dieser Arbeit Indium als Adsorbat ausgewählt, da die von uns für die gestörte $\gamma\gamma$-Winkelkorrelationsspektroskopie (PAC) verwendete radioaktive Sonde ^{111}In im natürlichen Indium keine Verunreinigung darstellt, die die physikalischen Eigenschaften, z.B. den Schmelzpunkt, beeinflussen kann, denn PAC-Sonde und Wirtsgitter sind Isotope der gleichen Atomsorte. Außerdem spürt die radioaktive Indiumsonde in Gold und Kupfer keinen Feldgradienten, ohne den eine Schmelzpunktbestimmung über das Vorhandensein eines Feldgradienten unterhalb und dessen Verschwinden oberhalb des Schmelzpunktes nicht möglich ist.

2 Die verwendete UHV-Apparatur “PAC-SAU“

Die Präparation von Einkristallen und dünnen Filmen und deren Untersuchung soll unter reproduzierbaren Bedingungen durchgeführt werden. Deshalb geschieht dies im Ultrahochvakuum (UHV), d.h. $p < 10^{-8}$ mbar . Dadurch wird der Einfluß von Verunreinigungen auf das Film- und Inselwachstum, auf die Diffusion der aufgedampften Atome und die Umgebung der Sondenatome möglichst klein gehalten.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden an der UHV-Apparatur “PAC-SAU“ (Perturbed Angular Correlation Surface Analysis Unit) durchgeführt. Das System besteht aus einer Schleuse, einer Präparationskammer, einem Meßrezipienten und einer STM-Kammer. Abb. 2.1 zeigt einen schematischen Aufbau des Systems.

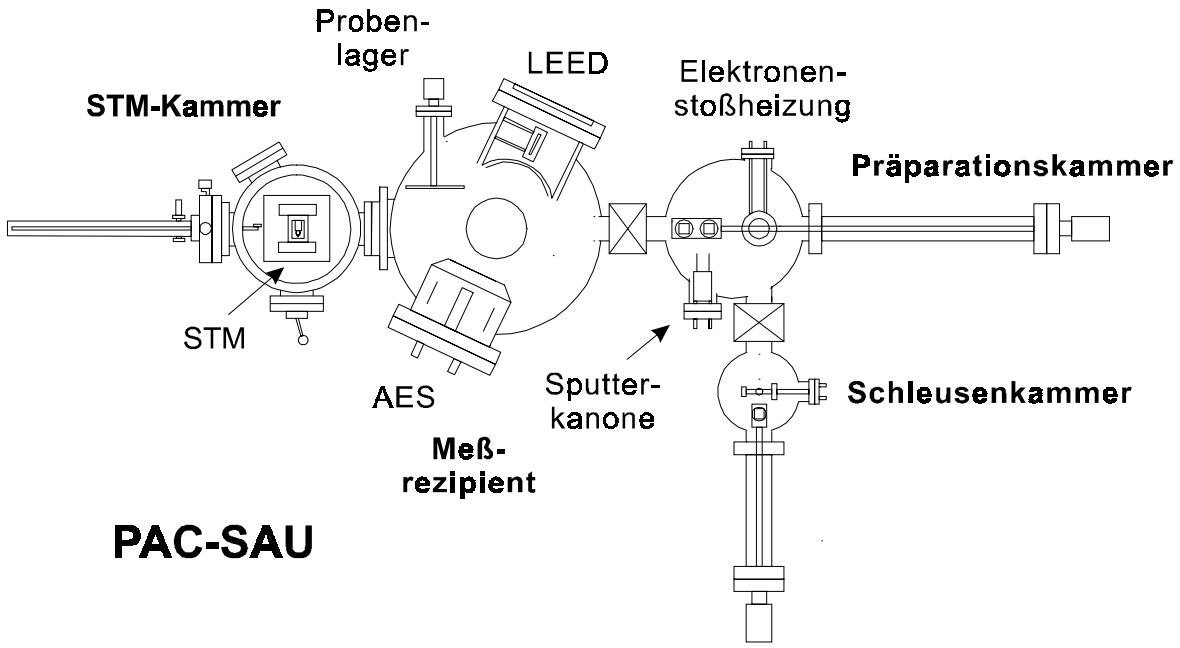


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau des UHV-Systems ‘PAC-SAU‘.

Schleuse und Präparationskammer, sowie Präparationskammer und Rezipient sind jeweils durch Schieberventile voneinander getrennt. Schleuse und Präparationskammer können mit einem Pumpensystem aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe abgepumpt werden. Zusätzlich sind in der Präparationskammer und im Rezipient kühlbare Titansublimationspumpen und am Rezipient noch eine Ionenzerstäuberpumpe angebracht. Nach Ausheizen des ganzen Systems für mehrere Tage bei ca. 125 °C und anschließendem kurzem Ausgasen aller Heiz- und Spektrometerfilamente, Verdampferschiffchen und neu eingeschleusten Proben werden in den verschiedenen Kammern folgende Drücke erreicht: Schleuse $p \approx 3 \cdot 10^{-8}$ mbar, Präparationskammer $p \approx 1 \cdot 10^{-9}$ mbar und Rezipient $p \approx 5 \cdot 10^{-11}$ mbar. In der STM-Kammer

steht keine Druckmessröhre zu Verfügung. Da jene aber über einen großen Flansch mit dem Rezipient verbunden ist, herrscht dort wegen des großen Pumpquerschnitts derselbe Druck. Schleuse, Präparationskammer und Rezipient besitzen ein Gaseinlaßsystem (O_2, H_2, N_2, Ar,…). Das Argon wird als Sputtergas und die anderen Gase zum reaktiven Sputtern und Heizen verwendet.

Über die Schleuse können ohne Belüften der anderen Kammern Proben und das radioaktive Sondenmaterial eingeschleust werden. In ihr wird nach kurzem Abpumpen wieder ein gutes Vakuum erreicht. Über einen drehbaren Probenmanipulator können die Proben danach in die Präparationskammer übergeben werden. Dazu werden sie auf einem Probenteller fixiert. Dieser kann mit einem Bajonettverschluß auf dem Manipulator befestigt werden und mit einem Greifer von einem Manipulator auf den anderen übergeben werden. Derselbe Mechanismus ist im Rezipient vorhanden [Voi90].

In der Präparationskammer können die Proben auf mehrere Arten präpariert werden: es steht eine mit Ar^+-Ionen betriebene Sattelfeld-Ionen-Sputterkanone und eine Elektronenstoßheizung (max. Temperatur ca. 2600 °C) zur Verfügung. Ein Quadrupolmassenspektrometer kann zur Restgasanalyse und Lecksuche verwendet werden. Die Proben können auf einem x-y-z-φ-Manipulator mit einem Tantalfilament bis ca. 600 °C geheizt (z.B. während des Sputterns oder zum Ausgasen) oder in den Rezipient transportiert werden. Beim Heizen wird die Temperatur mittels eines NiCr-Thermoelements gemessen und über einen computergesteuerten Temperaturregler kontrolliert.

Im Rezipient werden die Proben strukturell und auf den chemischen Zustand untersucht, auf einem Probenlager (10 Plätze) zwischengelagert und mit Atomen bedampft. Dazu gibt es eine Verdampfer-Quarz-Shutter-Kombination, mit der nach Eichung (siehe Kapitel 4.1) eine kontrollierbare Menge an Atomen aufgedampft werden kann. Der Verdampfer besteht aus einem widerstandsbeheizten Molybdänschiffchen, in dem niedrigschmelzende Materialien verdampft werden können. Die Dampfrate wird permanent über eine im Verdampfungskegel angebrachte Quarzmikrowaage gemessen. Die Charakterisierung der Proben erfolgt mit folgenden Meßmethoden: PAC (perturbed angular correlation), LEED (low energy electron diffraction) und AES (auger electron spectroscopy). Auf einem x-y-z-φ-Manipulator, mit dem die verschiedenen Meßpositionen erreicht werden, können die Proben auf eine ähnliche Art wie in der Präparationskammer geheizt werden. Die maximal erreichbare Temperatur beträgt ebenfalls ca. 600 °C. Zusätzlich können sie mit flüssigem Stickstoff auf ca. -150 °C gekühlt werden. Bei diesem Manipulator besteht außerdem die Möglichkeit, die Probe mittels Zweitrotation um fast 90° zu kippen.

Zur weiteren Charakterisierung der Probenoberflächen gibt es in der STM-Kammer ein Rastertunnelmikroskop (STM, scanning tunneling microscope).

Alle Meßmethoden werden in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

3 Die verwendeten experimentellen Meßmethoden

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden, die eine Charakterisierung von Einkristallen und dünnen Filmen ermöglichen. Es wurden verschiedene Meßprinzipien verwendet: Wechselwirkung von Elektronen mit Materie (AES, LEED), Hyperfeinwechselwirkung von Kernen (PAC) und der quantenmechanische Tunneleffekt (STM). Alle Meßmethoden können innerhalb der UHV-Apparatur durchgeführt werden.

3.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist eine Meßmethode zur Bestimmung von Elementzusammensetzungen auf Oberflächen. Beschießt man eine Probe mit hochenergetischen Primärelektronen (≈ 3 keV), so entstehen dadurch niederenergetische Sekundärelektronen bei bestimmten Energien (20 - 2000 eV). Diese haben wegen ihrer geringen Energie eine geringe mittlere freie Weglänge (10 - 30 Å). Deshalb sind die Sekundärelektronen sehr oberflächensensitiv, da Elektronen tiefer liegender Atome nicht an die Oberfläche gelangen und ins Vakuum austreten können. Eine genauere Beschreibung der Meßmethode findet sich bei Seah [SeaB83].

Das Meßprinzip beruht auf dem Augereffekt: Ein Elektron wird durch einen Konversionsprozeß oder durch K-Einfang aus einer inneren Schale des Atoms entfernt. Die Hülle bleibt danach in einem angeregten Zustand. Die Anregungsenergie kann entweder als elektromagnetische Strahlung abgegeben oder auf ein Hüllenelektron übertragen werden. Die kinetische Energie der Augerelektronen ($E_{Auger} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3*}$) ist durch die Bindungsenergiedifferenz in der Hülle gegeben. Je nach Energie der Augerelektronen kann man also auf die chemische Zusammensetzung auf der Oberfläche schließen, da E_{Auger} elementspezifische Werte hat.

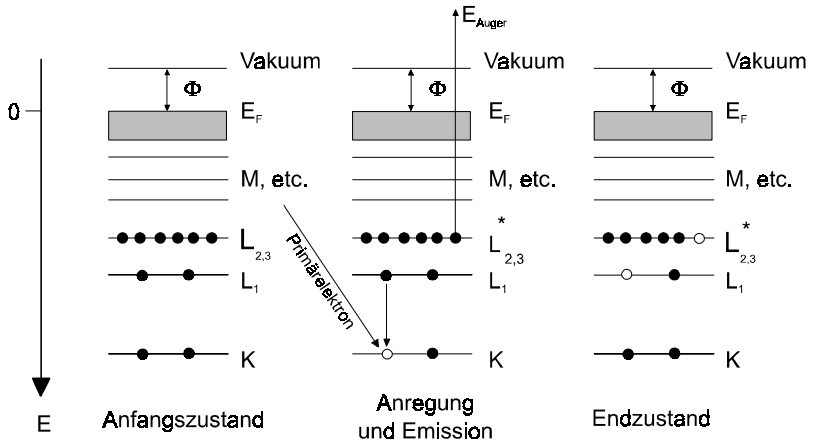


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Augerprozesses.

In Abb. 3.1 ist ein KLL-Prozeß dargestellt. Ein Loch in der K-Schale wird von einem Elektron der L-Schale aufgefüllt, und aus der L-Schale wird ein Elektron emittiert. Analog gibt es einen LMM-Prozeß, MNN-Prozeß, usw. Diese Prozesse spielen jedoch erst bei höheren Kernladungszahlen eine Rolle. Wie man sieht, sind bei einem Augerprozeß immer 3 Elektronen beteiligt. Darum können die Elemente Wasserstoff und Helium nicht nachgewiesen werden.

Das Energiespektrum der Augerelektronen wird mit einem CMA- (cylindrical mirror analyzer) Spektrometer aufgenommen (siehe Abb. 3.2).

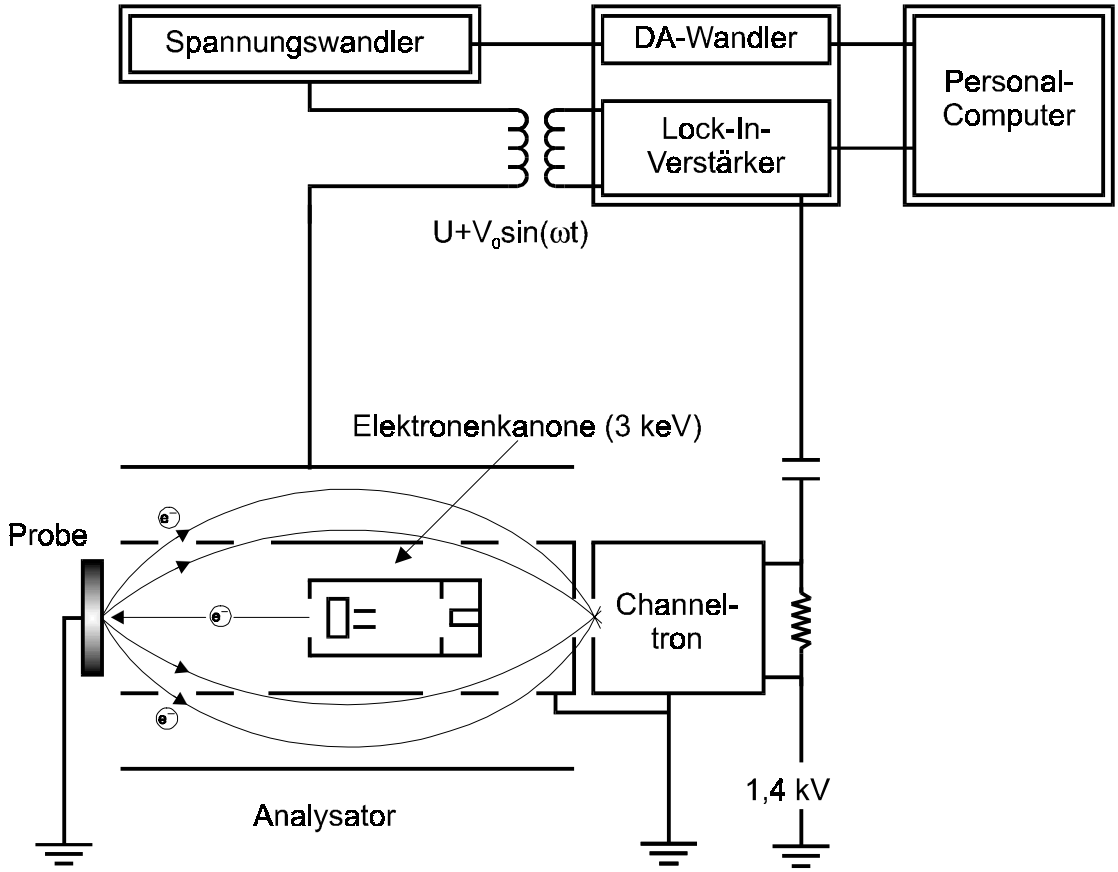


Abb. 3.2: Aufbau des verwendeten Auger-Elektronen-Spektrometers.

Dieses besteht aus zwei Zylindern, zwischen denen eine einstellbare Hochspannung angeschlossen ist. Diese filtert Elektronen mit einer bestimmten Energie heraus und fokussiert sie auf einen Sekundärelektronenvervielfacher (Channeltron). Da das Signal-Rausch-Verhältnis im Channeltron sehr klein ist, verwendet man das Lock-In-Prinzip und erhält so das differenzierte Energiespektrum dN(E)/dE.

Alle Funktionen des Auger-Elektronen-Spektrometers können über einen Computer gesteuert werden, der auch zur Datenaufnahme und -auswertung benutzt wird. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgt durch Vergleich mit Referenzspektren [DavD78]. Mit

Hilfe der relativen Intensitäten der verschiedenen Signale kann die Bedeckung eines Substrats mit Fremdatomen bis zu einer Monolage sehr einfach bestimmt werden, bei dickeren Filmen oder Legierungen ist die quantitative Analyse kompliziert.

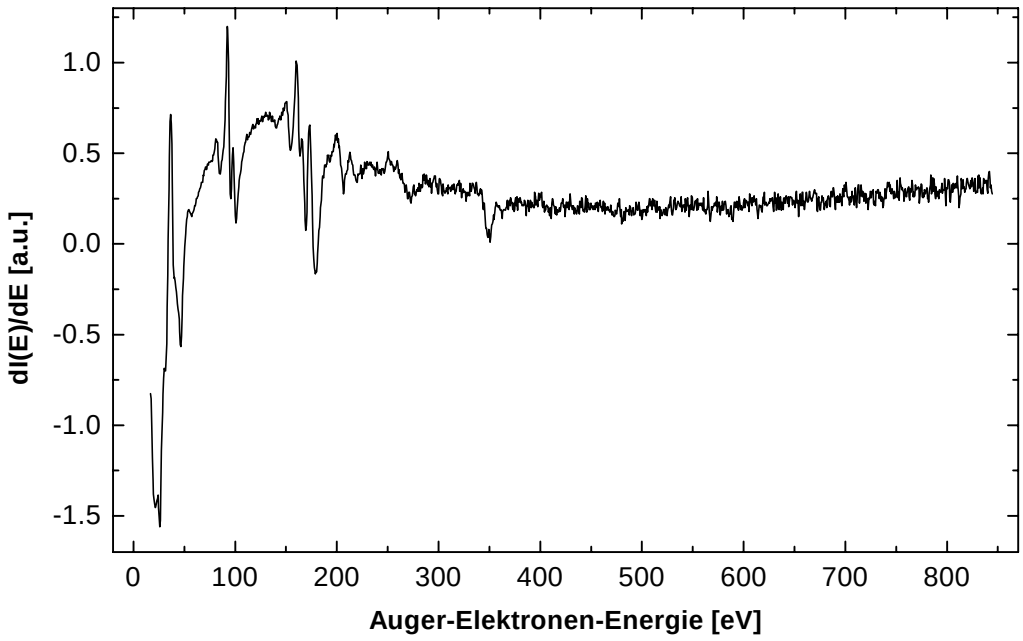


Abb. 3.3: Augerspektrum einer sauberen WSe_2-Oberfläche.

Abb. 3.3 zeigt das Augerspektrum einer an Luft gespaltenen und im Vakuum ausgegasten WSe_2-Oberfläche. Die niederenergetischen Peaks bis 200 eV und der Peak bei 350 eV sind charakteristisch für Wolfram, der Peak bei 99 eV für Selen. Der Peak bei 272 eV zeigt eine kleine Verunreinigung der Oberfläche mit 6 % Kohlenstoff.

3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Elektronenbeugung kann ähnlich wie die Beugung von Röntgenstrahlen zur Strukturbestimmung von Einkristallen benutzt werden. Nach de Broglie besitzen Elektronen folgende Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \text{ bzw. } \lambda(\text{Å}) = \sqrt{\frac{150}{E(eV)}} \quad . \tag{3.1}$$

Elektronen, die mit einer Energie von 20 - 500 eV auf die Probe geschossen werden, besitzen eine Wellenlänge λ in der Größenordnung atomarer Abstände im Kristall. Außerdem haben Elektronen mit dieser niedrigen Energie eine kleine mittlere freie Weglänge in Materie. Deshalb ist LEED eine sehr oberflächensensitive Meßmethode. Die Meßmethode wird ausführlich in [HenG91] beschrieben, deshalb hier nur ein kurzer Überblick.

Für die Elektronenbeugung gilt ebenso wie für die Röntgenbeugung eine Braggbedingung für konstruktive Interferenz, die im zweidimensionalen Fall folgendermaßen lautet:

$$n\lambda = d_{h,k}(\sin\varphi - \sin\varphi_0). \tag{3.2}$$

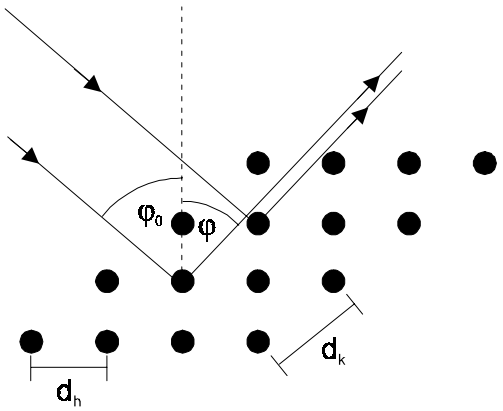


Abb. 3.4: Streuung einer ebenen Welle an einem zweidimensionalen periodischen Gitter.

Im Normalfall ist bei einem LEED-Experiment $\varphi_0 = 0°$ und Gleichung (3.2) vereinfacht sich mit Gleichung (3.1) damit zu:

$$\sin\varphi = \frac{n\lambda}{d_{h,k}} = \frac{n}{d_{h,k}} \cdot \sqrt{\frac{150}{E}} \ . \tag{3.3}$$

Man erhält also für jede Atomreihe eine Serie von Beugungsmaxima nh, nk mit der Ordnung n. Diese liegen auf zwei Kegelflächen mit gemeinsamem Ursprung und nicht parallelen Achsen. Die gestreuten Elektronen breiten sich entlang der Schnittgerade aus.

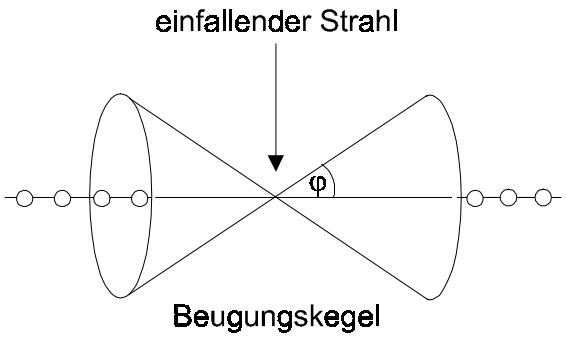


Abb. 3.5: Kegel der konstruktiven Interferenz mit Öffnungswinkel 2φ.

Aus den mit einem Leuchtschirm nachgewiesenen gestreuten Elektronen erhält man ein LEED-Beugungsbild im reziproken Raum (Impulsraum). Das Beugungsbild hat die gleiche

Symmetrie wie im realen Raum (Ortsraum), da die jeweiligen Basisvektoren über folgende Beziehung miteinander verknüpft sind:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \cdot \delta_{ij} \quad (* = \text{Impulsraum}) \tag{3.4}$$

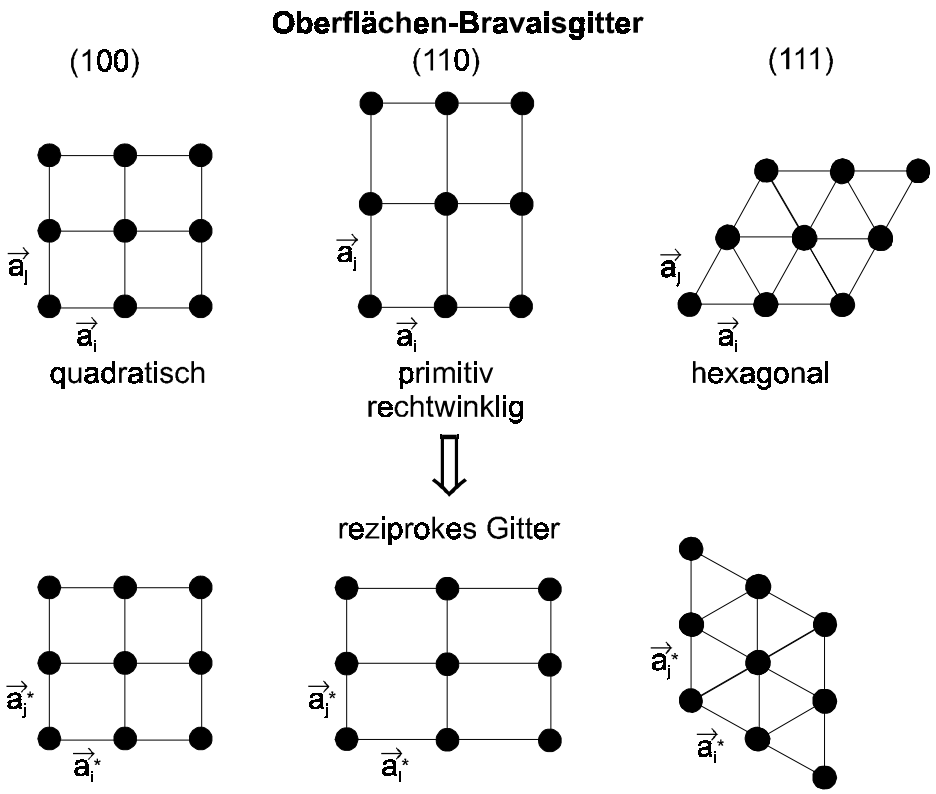


Abb. 3.6: Oberflächen-Bravaisgitter einer kubisch-flächenzentrierten Einheitszelle und die daraus konstruierten reziproken Gitter.

Während dieser Arbeit wurde mit einer 3-Gitter-LEED-Optik gearbeitet. Der Primärelektronenstrahl wird durch eine zentrale Elektronenkanone erzeugt und senkrecht auf die Probe geschossen. Die an der Probe gestreuten Elektronen durchlaufen nach dem feldfreien Raum, der durch das erste Gitter erzeugt wird, zwei weitere Gitter. Mit dem zweiten Gitter können mittels einer einstellbaren Gegenspannung inelastisch gestreute Sekundärelektronen unterdrückt werden. Dadurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Das dritte geerdete Gitter verhindert einen Einfluß der am Leuchtschirm angelegten Hochspannung auf das mittlere Gitter. Die Elektronen werden mit 3-5 kV beschleunigt und treffen auf den Fluoreszenzschirm. Die Beugungsmuster können mit einer CCD-Kamera aufgenommen und in einem Computer gespeichert werden.

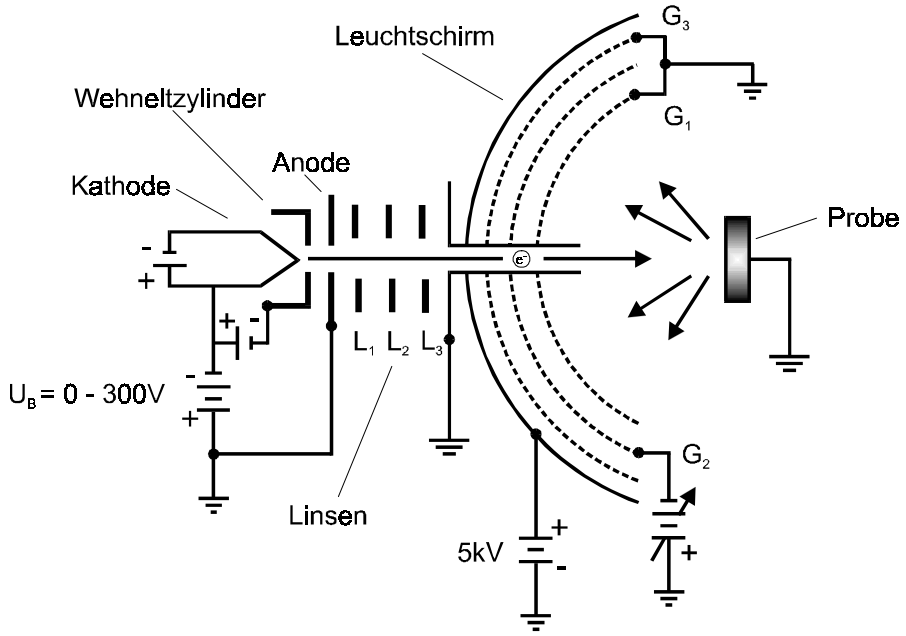


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der verwendeten 3-Gitter-LEED-Optik.

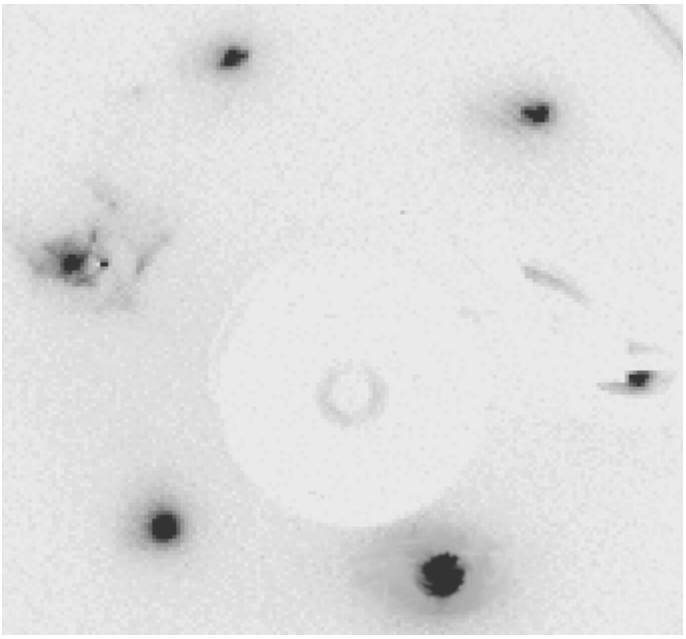


Abb. 3.8: LEED-Bild der WSe_2-Oberfläche (E = 171 eV)

Das LEED-Bild der WSe_2-Oberfläche zeigt das hexagonale Gitter im reziproken Raum. Der 00-Reflex wird durch die Elektronenkanone verdeckt. Das Ergebnis einer LEED-Aufnahme ist natürlich dasselbe wie bei der Fouriertransformierten eines STM-Bildes der Oberfläche (siehe Abb. 5.2), da man durch beide Methoden ein Bild im reziproken Raum erhält.

3.3 Die gestörte γγ-Winkelkorrelationsspektroskopie (PAC)

An dieser Stelle soll eine Beschreibung der gestörten Winkelkorrelation gegeben werden. Eine ausführliche Darstellung der Meßmethode kann z.B. bei [SchW92] oder [FraS65] nachgelesen werden.

Die gestörte γγ-Winkelkorrelation ist eine Meßmethode der nuklearen Festkörperphysik. Dabei mißt man mit kernphysikalischen Meßmethoden Eigenschaften eines Festkörpers, d.h. über die Detektion der zeitlichen Veränderung der γ-Ausstrahlcharakteristik kann man auf Eigenschaften des Festkörpers rückschließen.

Die dabei verwendete Sonde muß mehrere Bedingungen erfüllen:

- es muß ein isomeres Zwischenniveau vorhanden sein,
- die Emission der γ-Quanten muß anisotrop sein,
- die Lebensdauer des Zwischenniveaus sollte zwischen 10 ns und einigen μs liegen,
- nicht zu kleines Quadrupolmoment ($Q \geq 0{,}1$ barn) des isomeren Zwischenniveaus,
- nicht zu kleines magnetisches Dipolmoment ($\mu \geq 1\ \mu_N$).

Die von uns verwendete Sonde ist das Isotop ^{111}In:

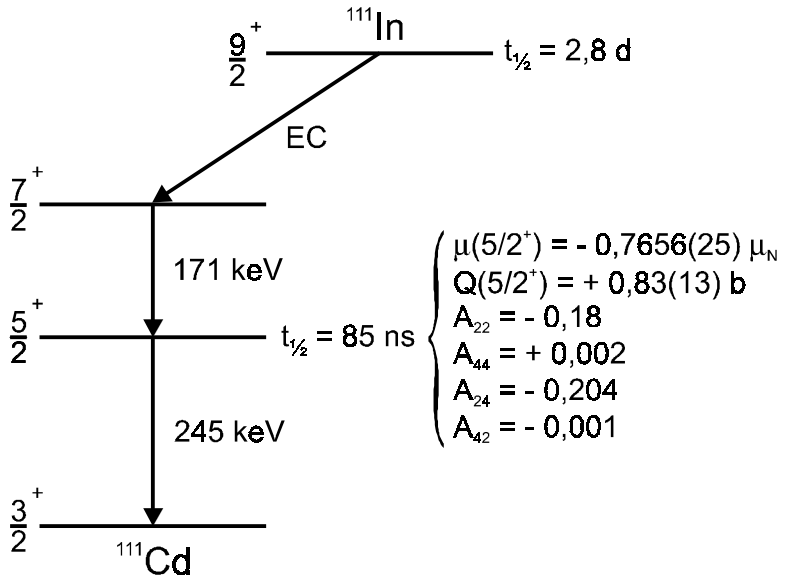


Abb. 3.9: Zerfallsschema der radioaktiven Sonde ^{111}In.

Das ^{111}In-Isotop kann über die Kernreaktionen ^{110}Cd(d,n)^{111}In oder ^{109}Ag(α,2n)^{111}In hergestellt werden. Es zerfällt durch Elektroneneinfang in das $7/2^+$-Niveau des ^{111}Cd. Der anschließende schnelle Zerfall (120 ps) findet in einer γγ-Kaskade (γ_1 = 171 keV, γ_2 = 245 keV) über den $5/2^+$-Zustand ($t_{½}$ = 85 ns) in den $3/2^+$-Grundzustand des ^{111}Cd statt.

Wenn nun dieser Sondenkern mit den elektromagnetischen Hyperfeinfeldern in der Probe wechselwirkt, erhält man Aufschluß über den elektrischen Feldgradienten und über das mag-

netische Hyperfeinfeld am Platz der Sonde. Der elektrische Feldgradient ist dabei sensitiv auf die direkte Umgebung des Sondenatoms (Defekte, Fremdatome, Verzerrungen im Kristall), und über das magnetische Hyperfeinfeld können magnetische Eigenschaften bestimmt werden.

Die grundlegende Voraussetzung für die Methode der PAC ist die anisotrope Emission der γ-Quanten. Dies erreicht man dadurch, daß man den Zwischenzustand polarisiert oder ausrichtet, d.h. die M-Unterzustände müssen ungleich besetzt sein. Diese ungleiche Besetzung kann durch den koinzidenten Nachweis von γ_1 und γ_2 erreicht werden, da man bereits durch den Nachweis von γ_1 eine bestimmte Untermenge aller Sondenkerne auswählt, nämlich diejenigen, die γ_1 in eine bestimmte Richtung emittieren. Deshalb kann γ_2 nicht mehr in jeder Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit detektiert werden und man erhält eine charakteristische anisotrope Winkelverteilung $W(\theta)$.

Während der Verweildauer im Zwischenzustand des Sondenkerns kann eine Störung auf die Sonde einwirken, nämlich eine Hyperfeinwechselwirkung (ein elektrischer Feldgradient EFG) und/oder ein magnetisches Hyperfeinfeld). Durch diese Wechselwirkung mit dem elektrischen Kernquadrupolmoment Q bzw. mit dem magnetischen Kerndipolmoment μ wird die energetische Entartung der Unterzustände aufgehoben. Dadurch ergibt sich eine zeitabhängige Winkelverteilung $W(\theta,t)$. Diese erhält man aus der quantenmechanisch korrekten Beschreibung, indem man in der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit den Zeitentwicklungsoperator $\Lambda(t) = \exp(-iHt/\hbar)$ einführt.

Da das in dieser Diplomarbeit untersuchte System keinen Magnetismus zeigt, wird im folgenden nur der Vollständigkeit halber kurz auf die Wechselwirkung mit dem magnetischen Kerndipolmoment und danach ausführlich auf die Wechselwirkung mit dem elektrischen Kernquadrupolmoment eingegangen.

3.3.1 Magnetische Wechselwirkung

Eine magnetische Dipolwechselwirkung führt zu einer äquidistanten Aufspaltung der energetisch entarteten M-Unterzustände des Zwischenniveaus. Die Wechselwirkungsenergie lautet allgemein:

$$E_{magn} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \,. \tag{3.5}$$

Außerdem führt sie zu einer zeitlichen Veränderung der Kernspinrichtung. Der Kernspin fängt an, um die z-Achse des Hyperfeinfeldes zu präzedieren. Man sieht deshalb im R(t)-Spektrum als Oszillationsfrequenz ganzzahlige Vielfache der Larmorfrequenz:

$$\omega_L = -\gamma\, B_{hf,z} = -g \frac{\mu_N B_{hf,z}}{\hbar} \,. \tag{3.6}$$

3.3.2 Elektrische Wechselwirkung

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung hängt direkt mit dem elektrischen Feldgradienten zusammen. Dieser tritt immer dann auf, wenn sich der Sondenkern in einer nicht kubischen Umgebung befindet, d.h. wenn die Ladungsverteilung nicht isotrop ist. Die Wechselwirkungsenergie ergibt sich aus einer Taylorentwicklung des elektrischen Potentials Φ um $\vec{r} = 0$. Der Monopolterm ergibt die Coulombenergie, der Dipolterm eine elektrische Dipolwechselwirkung, die jedoch bei einer quantenmechanischen Betrachtung verschwindet, und der Quadrupolterm ergibt die eigentliche elektrische Wechselwirkung:

$$E_Q = \frac{e}{6}\sum_\alpha \Phi_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \text{ mit } \Phi_{\alpha\alpha} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\alpha^2}\right) \text{ und } Q_{\alpha\alpha} = \frac{1}{e}\int \rho(\vec{r})(3x_\alpha^2 - r^2)d^3r\,. \tag{3.7}$$

In Gleichung (3.7) ist $\Phi_{\alpha\alpha}$ mittels Hauptachsentransformation bereits diagonalisiert worden. Zieht man nun noch die Spur ab, erhält man direkt den elektrischen Feldgradienten:

$$V_{\alpha\alpha} = \Phi_{\alpha\alpha} - \frac{1}{3}\left(\sum_\alpha \Phi_{\alpha\alpha}\right)\delta_{\alpha\alpha}\,. \tag{3.8}$$

Damit erhält man einen einfachen Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie:

$$E_Q = \frac{e}{6}\sum_\alpha V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha}\,. \tag{3.9}$$

Der so definierte elektrische Feldgradient ist also ein spurfreier diagonalisierbarer Tensor zweiter Stufe. Außerdem ist er wegen der zweiten Ortsableitung eine extrem kurzreichweitige Größe ($\propto 1/r^3$). Durch geschickte Wahl eines Hauptachsensystems

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|,\ |V_{zz}| \geq 0 \tag{3.10}$$

ist der elektrische Feldgradient durch 3 Bedingungen definiert:

1. spurfrei $\left(\sum_\alpha V_{\alpha\alpha} = 0\right)$
2. diagonalisierbar
3. Asymmetrieparameter $\eta = \dfrac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$. (3.11)

Mit diesen Parametern ist die Aufspaltung der Unterniveaus des $^5/_2{}^+$-Zustandes eindeutig bestimmt:

$$\omega_n(V_{zz}, \eta) = c_n(\eta)\cdot\omega_0(V_{zz}) \tag{3.12}$$

$$\text{mit } \omega_0 = \frac{3}{20\hbar}\cdot eQV_{zz} = \frac{3\pi}{10}\nu_Q \text{ und } \omega_3 = \omega_1 + \omega_2\,.$$

Im Falle eines axialsymmetrischen Feldgradienten ergibt sich für die Vorfaktoren $c_n(\eta)$:

$$c_1 = 1,\ c_2 = 2 \text{ und } c_3 = c_1 + c_2 = 3. \tag{3.13}$$

Hat man keinen axialsymmetrischen Feldgradienten vorliegen, werden die Vorfaktoren durch den Asymmetrieparameter bestimmt.

Damit erhält man nun folgende Winkelverteilung:

$$W(\theta, t) = 1 + \sum_k A_{kk} \cdot P_k(\cos\theta) \cdot G_{eff}(\theta, t) \tag{3.14}$$

$$\text{mit } G_{eff}(\theta, t) = \sum_n s_n(\eta, \theta, \alpha, \beta) \cdot \cos(c_n(\eta) \cdot \omega_0 t).$$

Die drei Winkel α, β, θ ergeben sich aus der Lage der Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten bezüglich der Detektoranordnung, A_{kk} sind die tabellierten Anisotropiekoeffizienten [Fer65] und P_k die Legendre-Polynome. G_{eff} ist der effektive Störparameter und enthält die gesamte Zeitabhängigkeit. Falls die Sonde mehrere verschiedene Feldgradienten spürt, setzt sich G_{eff} aus mehreren Anteilen zusammen:

$$G_{eff,\,gesamt} = \sum_i f_i \cdot G_{eff,\,i}\ . \tag{3.15}$$

3.3.3 Durchführung und Auswertung der PAC-Messungen

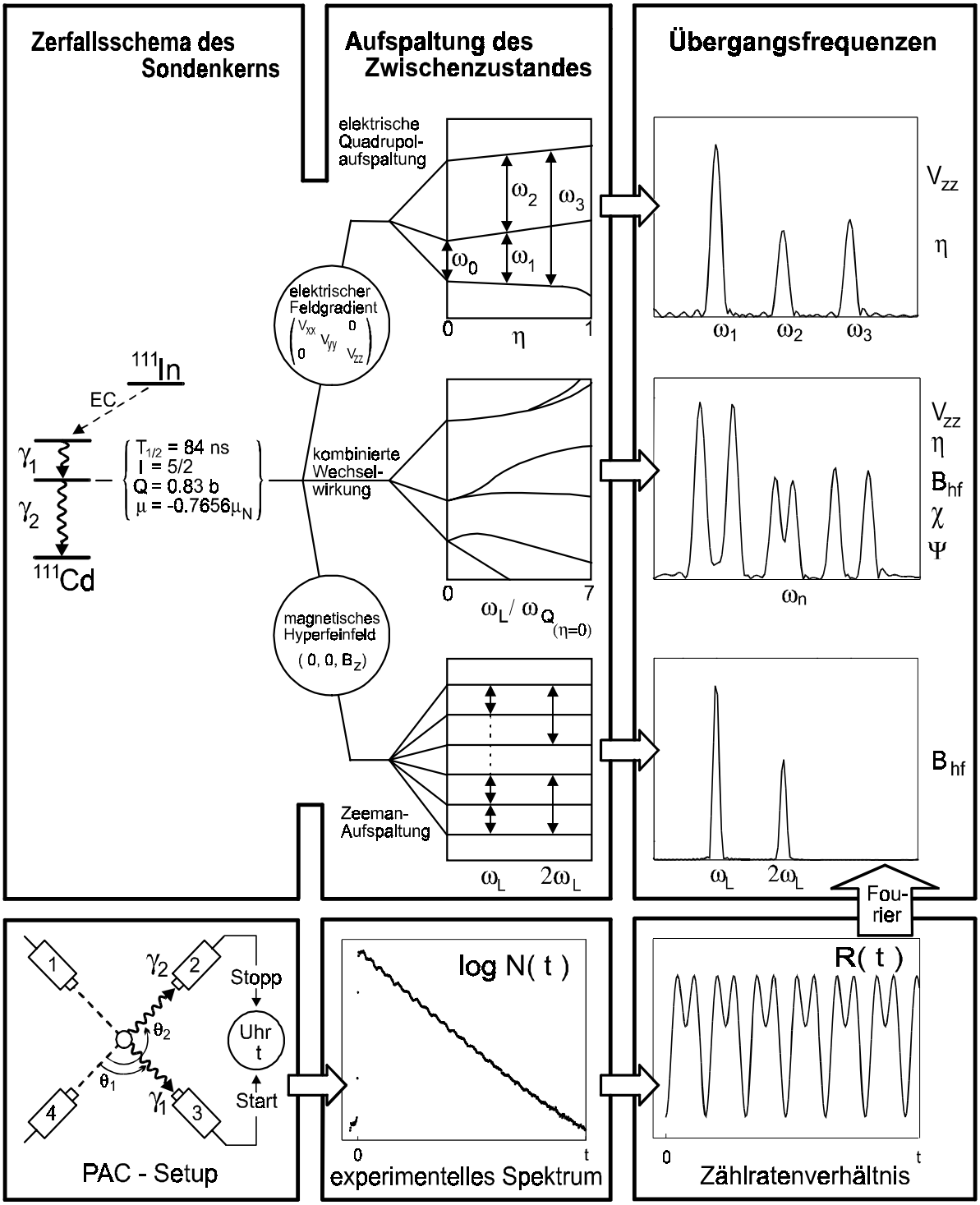


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der PAC-Meßmethode.

Für die Aufnahme der Winkelkorrelationsspektren verwenden wir eine Kombination von vier BaF_2-Detektoren ($\Delta t \approx 300$ ps bei $E = 511$ keV, $\Delta E/E \approx 11$ % für die 662 keV ^{137}Cs Linie). Jeder Detektor kann dabei als Start- oder Stopp-Detektor eingesetzt werden. Dadurch

kann man acht Spektren aus jeweils unterschiedlichen Detektorkombinationen aufnehmen. Diese Spektren zeigen natürlich alle den exponentiellen Zerfall des isomeren Zwischenniveaus. Deshalb bildet man ein Standard-Zählraten-Verhältnis

$$R(t) = 2 \cdot \left\{ \frac{N_{180} - N_{90}}{N_{180} + 2N_{90}} \right\} \tag{3.16}$$

$$\text{mit} \quad \begin{aligned} N_{180} &= \left(N_{13}(180°,t) \cdot N_{24}(180°,t) \cdot N_{31}(180°,t) \cdot N_{42}(180°,t)\right)^{1/4} \\ N_{90} &= \left(N_{23}(90°,t) \cdot N_{14}(90°,t) \cdot N_{32}(90°,t) \cdot N_{41}(90°,t)\right)^{1/4} \end{aligned} .$$

Dadurch erhält man eine Funktion, die von der Ansprechwahrscheinlichkeit der Detektoren und vom Raumwinkel unabhängig ist, da beides sowohl im Zähler als auch im Nenner enthalten ist. Als Näherung für einen axialsymmetrischen, statistisch orientierten Feldgradienten erhält man folgendes Zählratenverhältnis:

$$R(t) \approx A_{22} G_{22,\mathrm{eff}}(t) . \tag{3.17}$$

Höhere Terme mit $k > 2$ können dabei vernachlässigt werden. Für unsere Auswertung nahmen wir einen Wert von $A_{22,\ \mathrm{exp}} = -0{,}11$ an, der sich für die verwendete Sonde ^{111}In und unsere experimentelle Anordnung der Detektoren ergibt.

Zur Datenaufnahme steht uns eine Elektronik zur Verfügung, die bei [Dei84] detailliert beschrieben wird.

Die Auswertung der aufgenommenen R(t)-Spektren erfolgt mit einem Computerprogramm, das sämtliche Parameter einer Theoriefunktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an ein aufgenommenes Spektrum anpaßt [Lin96].

3.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (RTM) oder englisch “Scanning Tunneling Microscopy“ (STM) hat sich in den letzten Jahren als wichtiges Werkzeug in der Oberflächenphysik erwiesen, da man mit einem STM elektronische und topographische Oberflächenstrukturen mit atomarer Auflösung untersuchen kann [Bin82].

Ein STM arbeitet nach einem einfachen Prinzip: eine Sonde tastet ein Meßsignal rasterförmig auf einer Oberfläche ab, und danach wird daraus zeilenweise ein Abbild der Oberfläche erzeugt. Als Sonde verwendet man eine speziell präparierte Metallspitze (siehe Kapitel 4.3), die bis auf wenige Nanometer an die Oberfläche herangeführt wird. Dadurch kommt es zu einem quantenmechanischen Tunnelkontakt und es fließt ein Tunnelstrom. Dieser Tunnelstrom wird als Regelsignal auf ein Piezostellelement gegeben, welches damit den Abstand der Spitze zur Probe so regelt, daß immer ein konstanter Strom fließt (constant current mode).

Aus der dafür angelegten Piezospannung erhält man Informationen über die Oberflächentopographie.

Welche atomaren Strukturen lassen sich mittels Tunneleffekt sichtbar machen? Die Elektronen müssen die Vakuumbarriere zwischen Tunnelspitze und Probe durchqueren. Der Tunneleffekt erlaubt einem Elektron, diese Potentialbarriere zu durchtunneln, also selbst dann zu überwinden, wenn es eine kleinere Energie als die Barrierenhöhe hat. Die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt dabei exponentiell mit dem zu durchtunnelnden Abstand und der Energiedifferenz zur Barrierenhöhe ab. Daher muß die Spitze möglichst nahe an die Probe gebracht werden (< 1 nm). Da Elektronen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen tunneln, löst ein STM also die elektronische Struktur einer Oberfläche auf.

Die Theorie, mit der der Tunnelstrom berechnet werden kann, soll jetzt ausführlicher dargestellt werden.

Mit Hilfe der Bardeenschen Störungsrechnung (1961) [Ba61] kann man einen Transfer-Hamiltonoperator auf den Tunnelvorgang anwenden. Dies hat den Vorteil, daß damit der Vielteilchencharakter des Tunnelübergangs gut beschrieben wird. In diesem Modell wird angenommen, daß ein schwacher Überlapp der Wellenfunktionen der Oberflächenzustände beider Elektroden, d.h. der Spitze und der Probe, existiert. Dadurch erhält man mit einer Störungsrechung folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)\left[1 - f(E_\nu + eU)\right] \left|M_{\mu\nu}\right|^2 \delta(E_\nu - E_\mu)\,. \tag{3.18}$$

Dabei ist f(E) die Fermiverteilung, U die angelegte Spannung, $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den ungestörten elektronischen Zuständen Ψ_μ der Tunnelspitze und Ψ_ν der Oberfläche und E_μ / E_ν die Energie des Zustandes Ψ_μ / Ψ_ν ohne Tunneln. Die Deltafunktion beschreibt die Energieerhaltung im Fall des elastischen Tunnelprozesses. Das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ ist gegeben durch:

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int d\vec{S}\left(\Psi_\mu * \vec{\nabla}\Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla}\Psi_\mu *\right). \tag{3.19}$$

Da die expliziten Ausdrücke für die Wellenfunktion der Tunnelspitze Ψ_μ und der Oberfläche Ψ_ν nicht bekannt sind, müssen dafür Näherungen angenommen werden.

Tersoff und Hamann (1983, 1985) [TeHa85] haben eine Theorie entwickelt, indem sie ein möglichst einfaches Modell für die Tunnelspitze mit lokal sphärischer Symmetrie benutzt haben. In dieser Näherung wird das Tunnelmatrixelement $M_{\mu\nu}$ für eine s-Wellenfunktion der Spitze berechnet, während Beiträge von Wellenfunktionen der Spitze mit einer Winkelabhängigkeit (Bahndrehimpulsquantenzahl $l \neq 0$) vernachlässigt werden. Für den Grenzfall niedriger Temperatur ($T \leq RT$) und kleiner Tunnelspannung ($\approx$ 10 meV) erhält man dafür:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U \sum_{\mu,\nu} \left| M_{\mu\nu} \right|^2 \delta(E_\nu - E_F) \cdot \delta(E_\mu - E_F) \,. \tag{3.20}$$

Mit der Näherung der s-Wellenfunktion als Spitze erhält man schließlich:

$$I \propto U \cdot n_t(E_F) \cdot e^{2\kappa R} \cdot \sum_{\nu} \left| \Psi_\nu(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_\nu - E_F) \tag{3.21}$$

mit der Abfalllänge $\kappa = \sqrt{(2m\Phi)/\hbar}$, wobei $\Phi = (\Phi_{Spitze} + \Phi_{Probe})/2 - |eU|/2$ die effektive lokale Barrierenhöhe bei angelegter Spannung U ist, mit der Zustandsdichte $n_t(E_F)$ der Spitze am Ferminiveau, dem Spitzenradius R und dem Zentrum des Spitzenorbitals $\vec{r}_0$. Der Ausdruck:

$$n_S(E_F, \vec{r}_0) = \sum_{\nu} \left| \Psi_\nu(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_\nu - E_F) \tag{3.22}$$

kann mit der lokalen Oberflächenzustandsdichte am Ferminiveau identifiziert werden, d.h. das STM bildet nicht direkt die Atome, sondern die elektronischen Zustände, die an die Atome gebunden sind, ab.

Da die Wellenfunktionen exponentiell in z-Richtung senkrecht zur Oberfläche in das Vakuum abfallen, gilt:

$$\Psi_\nu(\vec{r}) \propto e^{-\kappa z} \,. \tag{3.23}$$

Daraus ergibt sich:

$$\left| \Psi(\vec{r}) \right|^2 \propto e^{-2\kappa(s+R)} \,, \tag{3.24}$$

wobei s den Abstand zwischen Probenoberfläche und Spitze angibt. Damit hängt der Tunnelstrom wie erwartet exponentiell vom Abstand ab:

$$I \propto e^{-\kappa z} \,. \tag{3.25}$$

Für eine hohe Meßgenauigkeit ist diese exponentielle Abhängigkeit des Stromes vom Abstand sehr wichtig, da schon kleine Abstandsänderungen eine große Tunnelstromänderung auslösen.

Die bisherige Berechnung des Tunnelstromes gilt streng genommen nur für kleine Spannungen und Wellenfunktionen der Tunnelspitze ohne Winkelabhängigkeit. Bei der Untersuchung von Halbleiteroberflächen muß jedoch wegen der Existenz der Bandlücke eine Spannung in der Größenordnung von 2 bis 4 V angelegt werden. Eine Erweiterung der Theorie ergibt dann für den Tunnelstrom:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+U} n_t(\pm eU + E) \cdot n_s(E) \cdot T(E, eU)\, dE \tag{3.26}$$

mit dem Transmissionskoeffizienten T(E,eU). Der Tunnelstrom setzt sich zusätzlich aus dem Produkt der Spitzenzustandsdichte n_t und der Probe n_s bei allen verschiedenen Energien, die am Tunnelprozeß teilnehmen können, zusammen. Bei größeren Spannungen tragen nicht nur die Zustände nahe der Fermienergie zum Strom bei, sondern alle Zustände, deren Energie im Bereich zwischen E_F und E_F + eU liegt.

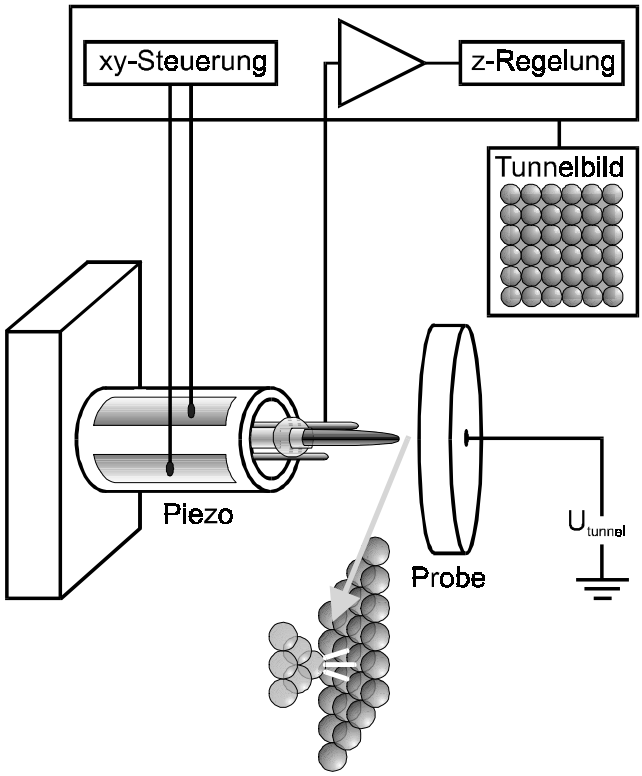


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau des Tunnelmikroskops.

Das in dieser Arbeit verwendete Tunnelmikroskop ist ein Eigenbau, der nach Plänen und Ideen von F. Mugele und R. Möller [MuMö96] gebaut wurde. Es unterscheidet sich aber vom Vorbild dadurch, daß es nicht bei variabler Temperatur betrieben werden kann.

Das Design des Tunnelmikroskops ist in Abb. 3.11 gezeigt. Es besteht aus einer Edelstahlplatte, an die ein Piezoröhrchen horizontal angebracht ist. Die Probe kann gegenüber der anderen Seite des Piezoröhrchens fixiert werden. In das Piezoröhrchen sind zwei parallele Edelstahlstäbchen eingeklebt, auf denen die Spitzenhantel (siehe Abb. 4.2 b)) liegt. Die Spitzenhantel (Präparation siehe Kapitel 4.3) wird dabei durch einen Magneten unterhalb des Piezoröhrchens zusätzlich fixiert, da sie nur ungefähr 0,1 g wiegt. Die Spitze wird in z-Richtung bewegt, indem man eine zykloidale Spannung mit einer Frequenz zwischen 500 Hz und 2000 Hz und einer Amplitude von ungefähr 100 Volt an die xy-Elektroden anlegt. Die Spitzenhantel bewegt sich dann mit einer ungefähren Sprungweite von 35 nm. Dadurch erhält man eine Annäherungsgeschwindigkeit von 0,1 mm/s.

4 Experimentelle Vorbereitungen

In diesem Kapitel werden einige wichtige Vorbereitungen für die Durchführung der Experimente beschrieben.

4.1 Eichung des Indiumverdampfers

Der Indiumverdampfer wurde mit einer Formel aus dem Handbuch für die INFICON-Quarzmikrowaage geeicht:

$$\Delta\nu_{Quarz} = \frac{\rho_{Film} \cdot \nu_{Quarz}}{d_{Quarz} \cdot \rho_{Quarz}} \cdot D_{Film} \tag{4.1}$$

mit $\Delta\nu_{Quarz}$ = Frequenzänderung des Quarzes beim Aufdampfen

ν_{Quarz} = Resonanzfrequenz eines neuen Quarzkristalls in Hz (6 MHz)

d_{Quarz} = Dicke des Quarzkristalls ($d_{Quarz} \approx 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m)

ρ_{Quarz} = Dichte des Quarzkristalls ($\rho_{Quarz} = 2{,}6\ {}^{g}\!/_{cm^3}$)

ρ_{Film} = Dichte des aufgedampften Films (In: $\rho_{Film} = 7{,}31\ {}^{g}\!/_{cm^3}$)

D_{Film} = Dicke des Films ($2{,}71 \cdot 10^{-10}$ m für 1 ML In auf WSe_2).

Will man nun die Frequenzänderung des Quarzes für das Aufdampfen eines Filmes am Ort der Probe wissen, so muß Gl. 4.1 noch mit dem Toolingfaktor t multipliziert werden:

$$t = \left(\frac{\text{Abstand (Probe – Schiffchen)}}{\text{Abstand (Quarz – Schiffchen)}} \right)^2 . \tag{4.2}$$

Falls der Winkel zwischen der Probennormalen und dem Dampfstrahl $\neq 0°$ ist, muß Gl. 4.1 zusätzlich noch mit dem Kosinus des Winkels im Bogenmaß multipliziert werden:

$$\Delta\nu_{Probe} = \Delta\nu_{Quarz} \cdot t \cdot \cos\alpha . \tag{4.3}$$

Damit erhält man für das Aufdampfen von Indium auf WSe_2 für unsere Konfiguration einen Wert von 109 Hz pro Monolage.

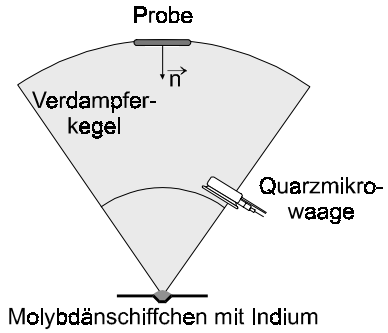


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Probe-Schiffchen-Quarzanordnung.

4.2 Präparation der radioaktiven ^{111}In-Sonden

Das radioaktive Sondenmaterial ist bei der Firma DuPont kommerziell erhältlich. Es wird in einem bleiummantelten Fläschchen geliefert, das 5 µCi einer 0,04 molaren $^{111}InCl_3$-Lösung enthält. Um die ^{111}In-Sonden möglichst rein auf die zu untersuchende Oberfläche aufdampfen zu können, müssen die Sonden einen mehrstufigen Reinigungsprozeß durchlaufen.

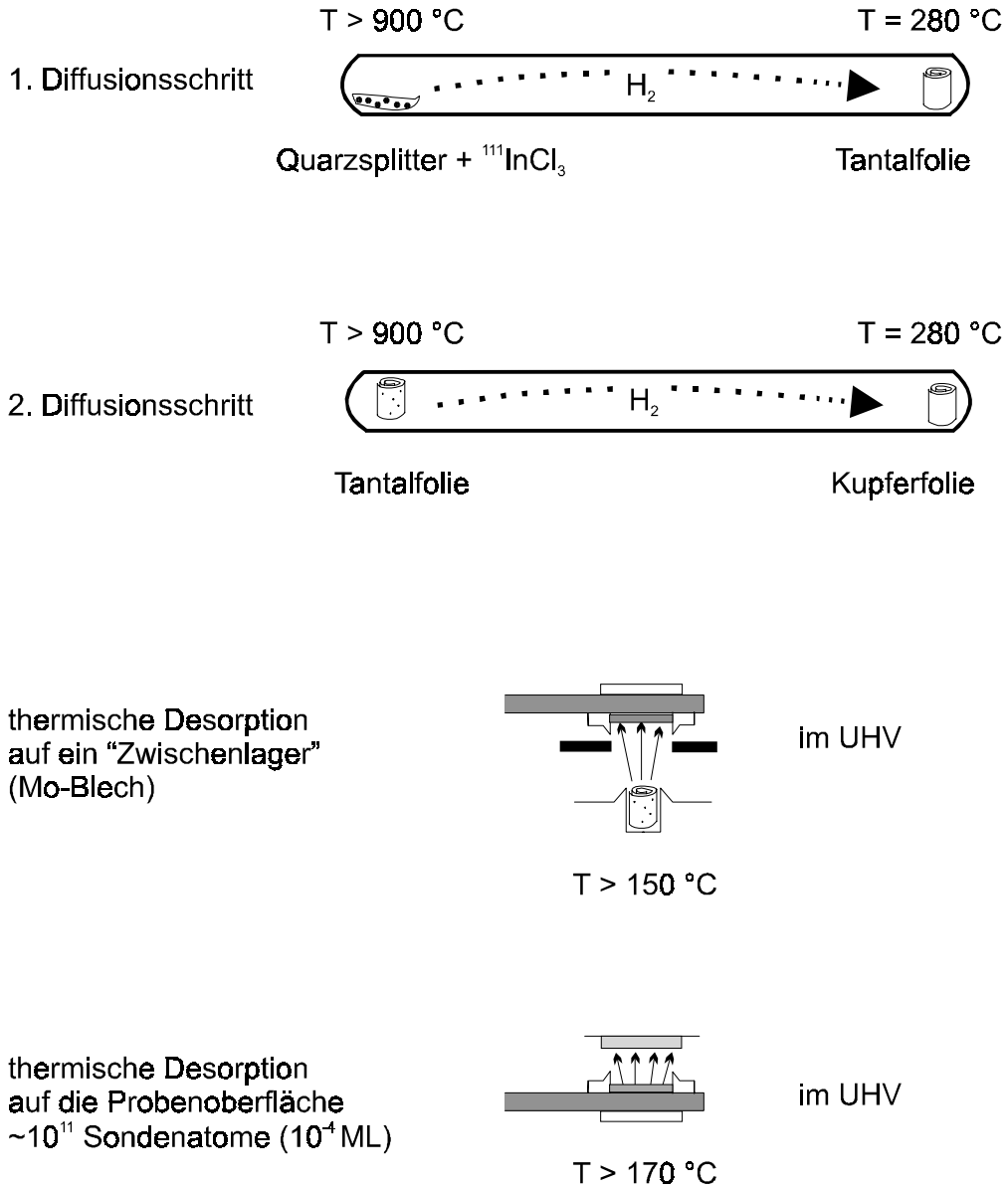


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des mehrstufigen Reinigungsprozesses.

1. Mit einer Pipette wird die $InCl_3$-Lösung auf einen gereinigten Glassplitter getropft und unter einer Infrarotlampe eingetrocknet.
2. Der Glassplitter und ein vorher präpariertes Tantalröllchen (5 mm · 50 mm, 0,05 mm dick) werden zusammen in einer mit Wasserstoff (≈ 900 mbar) gefüllten Glasampulle einge-

schmolzen. Das Tantalröllchen und der Quarzsplitter sollen dabei an unterschiedlichen Enden liegen. Diese Ampulle wird für 10 min in einen vorgeheizten Rohrofen gelegt, so daß der Quarzsplitter ungefähr 900 °C und das Tantalröllchen ungefähr 280 °C ausgesetzt ist. Dadurch findet eine Reduktion der ^{111}In-Sonden statt, bei der sie auf das kältere Tantalröllchen übertragen werden, im Idealfall fast 100 %.

3. Die Quarzampulle wird danach aufgebrochen und das Tantalröllchen mit einem Kupferröllchen in eine zweite mit Wasserstoff (≈ 900 mbar) gefüllte Glasampulle eingeschmolzen. Diese Ampulle wird ebenso wie die erste für 10 min in den Rohrofen mit dem Kupferröllchen an der kälteren Stelle gelegt. Dabei werden fast 100 % der ^{111}In-Sonden auf das Kupferröllchen übertragen.

   Man macht den Zwischenschritt mit dem Tantalröllchen, da Tantal Kohlenstoff besser als Kupfer adsorbiert.

4. Das mit den ^{111}In-Sonden beladene Kupferröllchen wird in die Schleuse der UHV-Apparatur eingebaut. Nach vorsichtigem Ausgasen des Röllchens mittels eines widerstandsbeheizten Molybdänschiffchens im Vakuum wird ein Teil der ^{111}In-Sonden auf ein Molybdän-Zwischenlager aufgedampft. Dieses wurde vorher durch mehrmaliges Sputtern mit Ar^+-Ionen und durch mehrmaliges Heizen auf 500 °C im UHV gereinigt.

5. Das Zwischenlager wird bei ca. 100 °C vorsichtig ausgegast und anschließend werden die ^{111}In-Sonden bei T > 150 °C auf die zu untersuchende Probenoberfläche aufgedampft.

Durch diesen mehrstufigen Reinigungsprozeß werden die in der $InCl_3$-Lösung enthaltenen Verunreinigungen, hauptsächlich Chlor, fast ganz herausgenommen. Man hat auf der Probenoberfläche weniger als 1 % einer Monolage an Verunreinigungen.

Die Ausbeute an radioaktiven ^{111}In-Sonden auf der Oberfläche liegt bei ca. 1 % der gesamten Aktivität im Fläschchen, die Bedeckung der Probenoberfläche mit ^{111}In-Sonden liegt bei ungefähr $10^{10} – 10^{11}$ Atomen, was bei einer Probenoberfläche von 1 cm^2 etwa 10^{-4} Monolagen entspricht.

4.3 Präparation der Tunnelspitze

Die Tunnelspitze ist das wichtigste Element eines Tunnelmikroskops, da die Qualität der Spitze die Qualität des Tunnelbildes bestimmt. Man möchte daher eine möglichst saubere und “spitze“ Tunnelspitze haben.

Wir verwenden zwei verschiedene Spitzenmaterialien: Platin / Iridium wird für das Tunneln an Luft und Wolfram im UHV eingesetzt.

4.3.1 Wolframspitze

Die Wolframspitze wird aus einem 0,5 mm dicken, polykristallinen Wolframdraht hergestellt, der in einer 3 molaren NaOH-Lösung elektrochemisch geätzt wird [StrKa93].

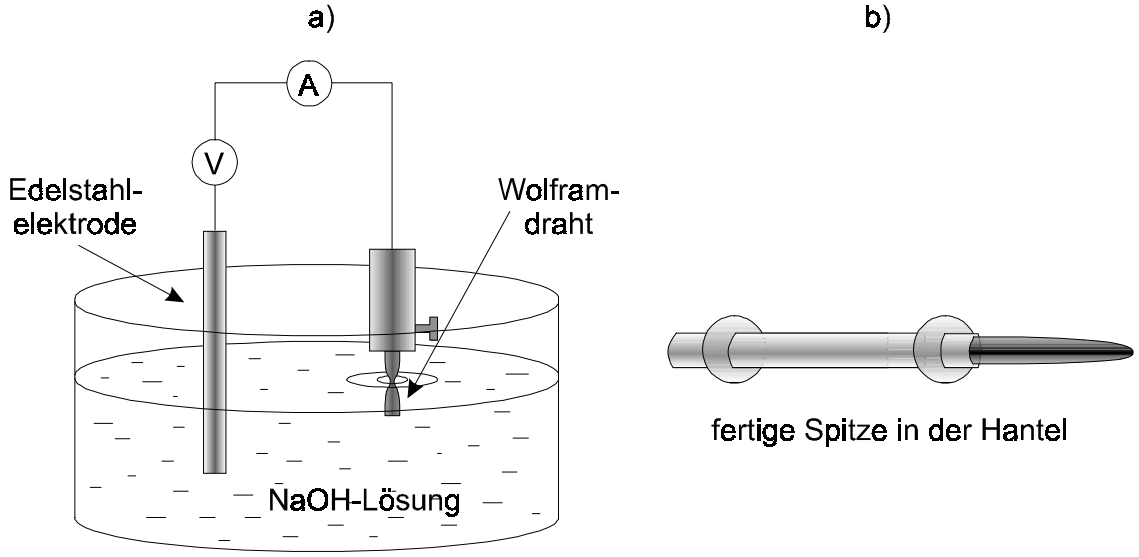


Abb. 4.3: a) Schematische Darstellung des Ätzvorganges
b) fertige Spitze.

Die Edelstahlelektrode und der Wolframdraht werden in die NaOH-Lösung eingetaucht. Nach Anlegen einer Spannung wird der Meniskus um den Wolframdraht herum durch das Ätzen immer kleiner, bis das in die Lösung getauchte Stück abfällt. Die dadurch erhaltene Spitze wird anschließend unter dem Lichtmikroskop überprüft. Man kann die Spitze natürlich nicht genau erkennen, sollte aber trotzdem eine gute Spitze erkennen können. Anschließend wird die Spitze in eine kleine Hantel eingebaut und in das Rastertunnelmikroskop eingesetzt.

Die Hantel wird aus zwei ferromagnetischen Kugeln mit zwei Millimeter Durchmesser und einem Stahlröhrchen mit einem Millimeter Durchmesser hergestellt. Der geätzte Wolframdraht wird durch zusammengequetschte Enden des Stahlröhrchens darin fixiert.

Eine so hergestellte Spitze kann im STM noch durch folgende Schritte verbessert werden:

- Feldemission über einem Tantalblech als Gegenelektrode ($U = 200 – 400$ V, $I = 10 – 50$ µA) kurz vor Tunnelabstand,
- Addition rechteckförmiger Spannungspulse ($U = 1 – 10$ V, $\Delta t = 1$ ms) zur Tunnelspannung,
- Erhöhung der Tunnelspannung um mehrere Volt für einige Sekunden,
- Erhöhung des Tunnelstroms.

4.3.2 Platin / Iridium-Spitze

Die Pt / Ir-Spitze wird aus einem 90 Vol.% Pt / 10 Vol.% Ir-Draht mit 0,25 mm Durchmesser hergestellt, von dem unter schrägem Winkel ein Stück abgeschnitten wird. Danach wird der Draht ebenfalls in eine Hantel eingebaut und in das STM eingesetzt.

4.4 Eichung der STM-Auflösung

Die STM-Bilder sollen natürlich die korrekten Größeneinheiten in der xy-Ebene sowie in der z-Richtung wiedergeben. Deswegen haben wir eine laterale und eine vertikale Eichung durchgeführt.

4.4.1 Eichung der lateralen STM-Auflösung

Das Piezoröhrchen wird bei gleichen Ablenkspannungen in x- und y-Richtung nicht unbedingt um den gleichen Betrag in x- und y-Richtung ausgelenkt. Deshalb müssen die lateralen Piezokonstanten so bestimmt werden, daß das Tunnelbild einer definierten Oberfläche die bekannten Gitterparameter wiedergibt. Dafür verwendet man z. B. einen HOPG-Kristall (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Zieht man HOPG an Luft mit einem Klebestreifen ab, erhält man mehrere Mikrometer große, atomar flache Terrassen.

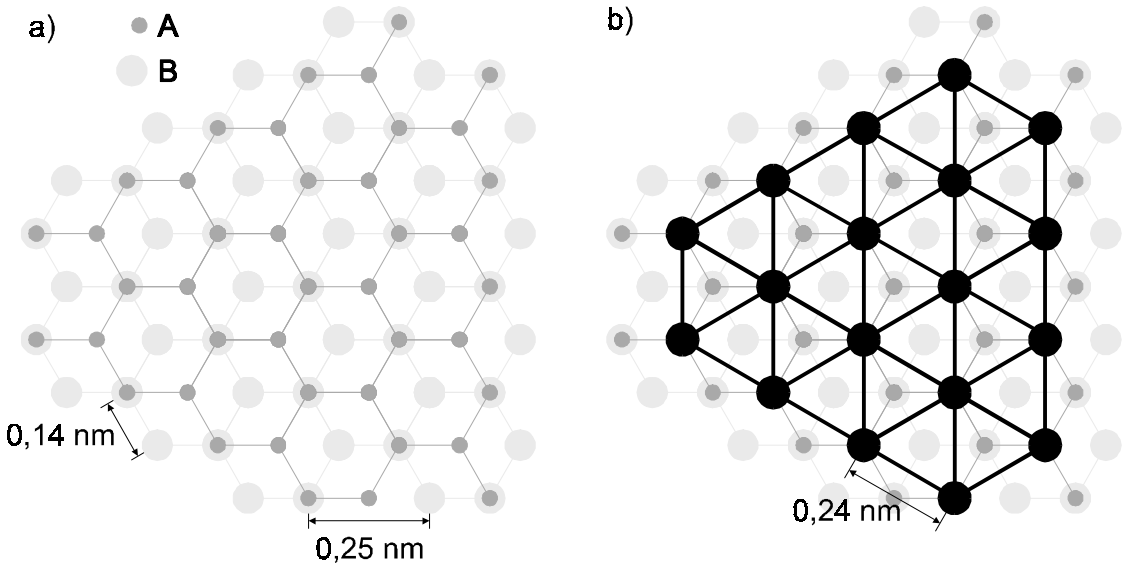


Abb. 4.4: a) die versetzte ABAB-Stapelfolge eines HOPG-Kristalls
b) im Tunnelbildes zu sehende HOPG-Oberfläche.

Die Kohlenstoffatome bilden im Graphit sp^2-Hybridorbitale aus. Dadurch sind immer 3 Atome unter 120° über σ-Bindungen an ein anderes Atom in einer Ebene gebunden. Ein Elektron der vier Valenzelektronen eines Kohlenstoffatoms nimmt an der Bindung nicht teil.

Dadurch bleibt an jedem Atom ein p-Orbital übrig, das mit seinen drei Nachbarn ein erweitertes π-Bindungssystem bildet. Die Elektronen in diesem π-Bindungssystem können sich in der gesamten Schicht frei bewegen, da sie nicht zwischen 2 Atomen lokalisiert sind. Die so entstandenen Schichten ordnen sich in einer ABAB-Stapelfolge an. Dadurch kommt es zu verschiedenen Atomplätzen innerhalb der zweidimensionalen Oberflächeneinheitszelle. Falls unter einem Atom in der Schicht A ein Atom der Schicht B liegt, bildet sich wegen der Wechselwirkung der p-Orbitale eine schwache chemische Bindung aus. Diese chemische Bindung erniedrigt an diesen Stellen in der Schicht A die lokale Zustandsdichte. Deshalb ist nur jedes zweite Atom in der Schicht A zu sehen, und man erhält dadurch eine trigonale Überstruktur im STM-Bild [HaTe87].

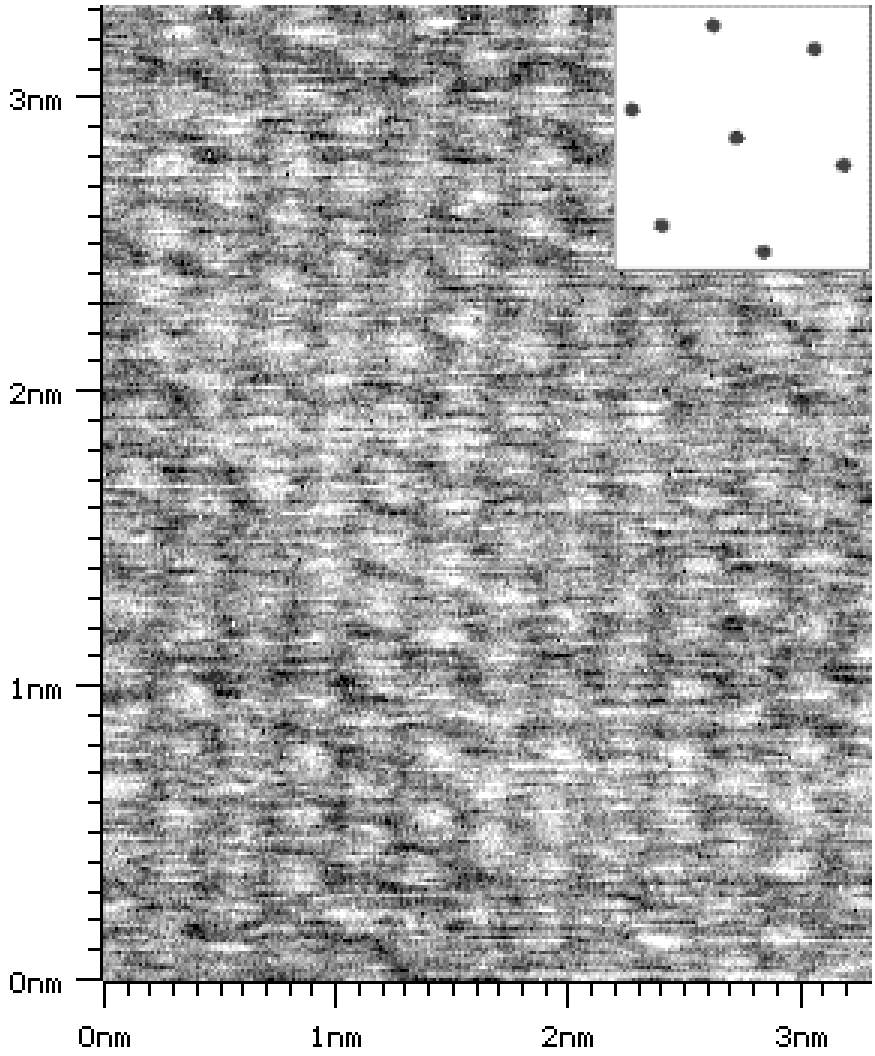


Abb. 4.5: STM-Bild einer HOPG-Oberfläche mit zugehöriger Fouriertransformierten.

In Abb. 4.5 ist ein STM-Bild einer HOPG-Oberfläche gezeigt, das die bekannten Gitterabstände wiedergibt. Außerdem ist in der Fouriertransformierten ein regelmäßiges symmetrisches Sechseck zu erkennen, das bei einer falschen Eichung verzerrt wäre.

4.4.2 Eichung der vertikalen STM-Auflösung

Die Auslenkung des Piezoröhrchens in z-Richtung wurde durch Aufnahme eines STM-Bildes auf einer Ag (100)-Oberfläche geeicht.

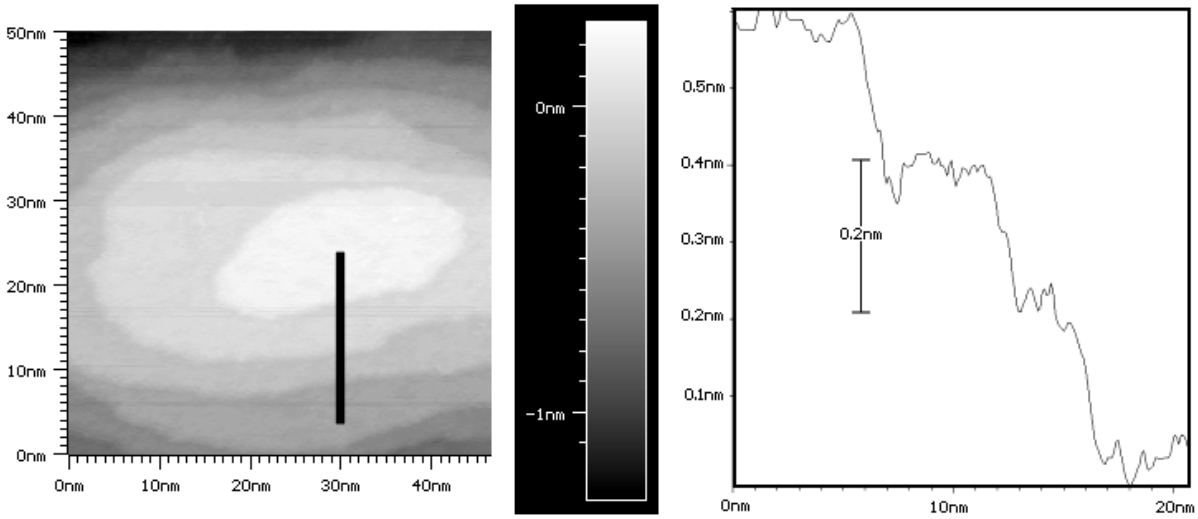


Abb. 4.6: STM-Bild einer gestuften Ag(100)-Oberfläche mit einem Querschnitt entlang der schwarzen Linie.

In Abb. 4.6 ist ein STM-Bild einer gestuften Ag(100)-Oberfläche mit Querschnitt entlang der schwarzen Linie zu sehen. Die Höhe einer monoatomaren Stufe auf einer Ag(100)-Oberfläche ist durch den halben Gitterabstand der Silber-fcc-Einheitszelle gegeben und beträgt 2 Å [Wyc63]. Im Querschnitt sind drei Stufen zu erkennen, die alle eine Höhe von ca. 2 Å aufweisen.

4.5 Temperaturmessung

Da die Temperaturmessung bei den in Kapitel 5 beschriebenen Experimenten eine wichtige Rolle spielt, soll hier kurz gezeigt werden, wie die Temperatur der Probe bestimmt wird.

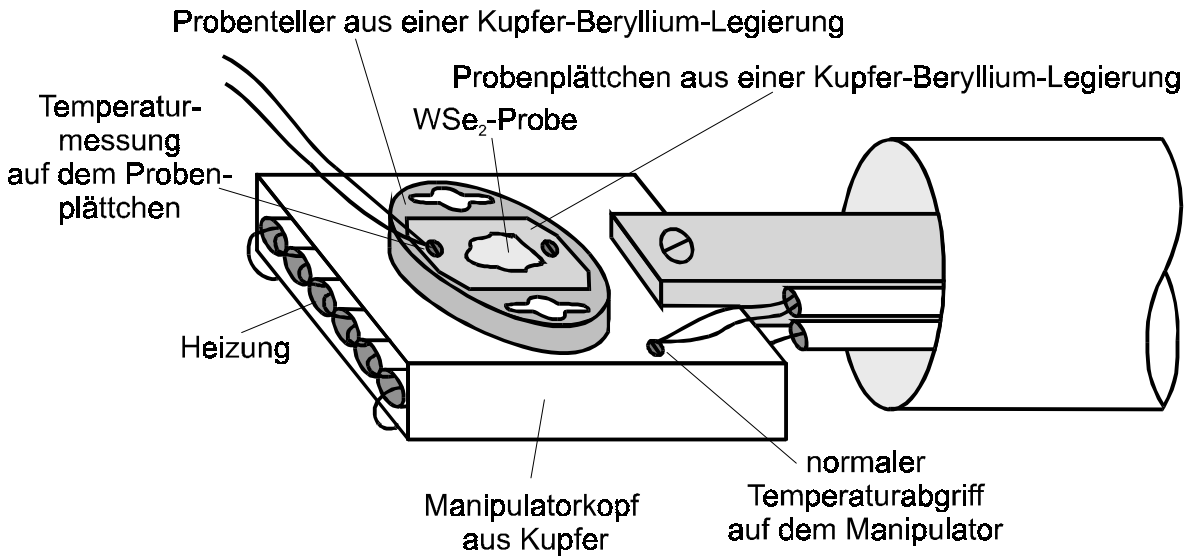


Abb. 4.7: Schematische Darstellung des verwendeten Manipulators.

Die Probe kann über eine stromdurchflossene Tantal-Drahtschleife im Inneren des Manipulatorkopfes geheizt werden. Die zugehörige Temperatur wird mittels eines geeichten PID-Reglers geregelt und auf dem Endwert konstant gehalten. Die Probentemperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, das auf dem Manipulator befestigt ist. Eine direkte Messung auf dem Probenteller ist nicht möglich, da man sonst nicht mit mehreren Probentellern nacheinander arbeiten kann.

Da wir jedoch die Temperatur genau bestimmen möchten, wurde zu Eichzwecken ein zusätzliches Thermoelement auf dem Probenteller angebracht. Außerdem wurden Probenteller aus einer Kupfer-Beryllium-Legierung angefertigt, da deren Wärmeleitfähigkeit besser als die von VA-Probentellern ist.

Mit dieser Konfiguration wurde eine Temperatureichung von –100 °C bis 200 °C durchgeführt. Wir stellten fest, daß es nur bei wenigen Meßpunkten, die alle unterhalb von 0 °C lagen, einen Temperaturunterschied zwischen Manipulator und Probenteller von 1 °C gibt. Bei den anderen Meßpunkten glich sich die Temperatur auf dem Probenteller innerhalb von ein bis zwei Minuten der Temperatur des Manipulators an. Die gleiche Messung wurde auch mit einem VA-Probenteller durchgeführt. Hier kann ein Temperaturausgleich bis zu zehn Minuten dauern.

Die Probentemperatur stimmt also in dem für uns interessanten Meßbereich mit der Manipulatortemperatur überein, so daß die normale Thermoelementposition für unsere Messungen verwendet werden kann. Die Ausgleichszeit der zwei Temperaturen von ein bis zwei Minuten kann gegenüber der gesamten Meßdauer eines PAC-Spektrums (8 - 24 Stunden) vernachlässigt werden.

Eine Temperaturkalibrierung wurde anhand PAC-Schmelzexperimenten durchgeführt. Dazu wurden auf einen WSe_2-Kristall mehrere Monolagen Indium aufgedampft, um sicherzustellen, daß die aufgedampfte Indiummenge die Eigenschaften einer Indium-Volumenprobe hat. Aus an dieser Probe bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen R(t)-Spektren erhält man einen Schmelzpunkt, der dem bekannten Indium-Volumenschmelzpunkt von 156,4 °C entspricht.

5 Indium auf Wolframdiselenid (WSe_2)

Dieses Kapitel befaßt sich mit den Schmelzexperimenten von Indium auf WSe_2. Dabei wird zuerst auf die grundlegenden Eigenschaften des Substratmaterials und auf Inselwachstumsprozesse eingegangen. Danach werden die am Lehrstuhl Leiderer [Ret98] gefundenen Eigenschaften von Indiuminseln auf WSe_2 kurz vorgestellt. Im Hauptteil dieses Kapitels werden die eigentlichen Schmelzexperimente diskutiert.

5.1 Eigenschaften von WSe_2

WSe_2 gehört zu der Gruppe der Übergangsmetalldichalkogenide mit der Strukturformel MX_2. Diese Materialien haben aufgrund ihres ausgeprägten zweidimensionalen Charakters sehr anisotrope Materialeigenschaften. Sie werden auch als Schichthalbleiter bezeichnet. Da einige dieser Materialien in der Photovoltaik verwendet werden, wurden zahlreiche Untersuchungen an Oberflächen und Grenzflächen dieser Kristalle durchgeführt [Aru92].

Die van der Waals-gebundene (0001)-Oberfläche von WSe_2 hat keine elektronischen Oberflächenzustände [Tra92], d.h. es ist eine inerte Oberfläche. Durch Spalten der Kristalle an Luft erhält man eine auf mehreren Mikrometern atomar glatte Oberfläche. In STM-Aufnahmen erkennt man eine Molybdänitstruktur, d.h. das Untergitter der Metallatome und auch das der Chalkogenatome ist ein Dreiecksgitter. Die Gitterkonstante beträgt ungefähr $a \approx 3{,}28$ Å [Co87].

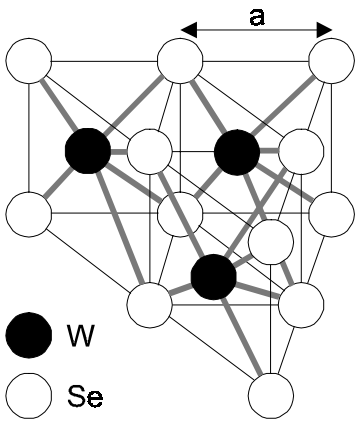


Abb. 5.1: Ein Ausschnitt eines WSe_2-Kristalls, der die trigonale prismatische Koordination eines W-Atoms zeigt.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden am Lehrstuhl Bucher hergestellt und am Lehrstuhl Leiderer bereits eingehend untersucht [Ret98].

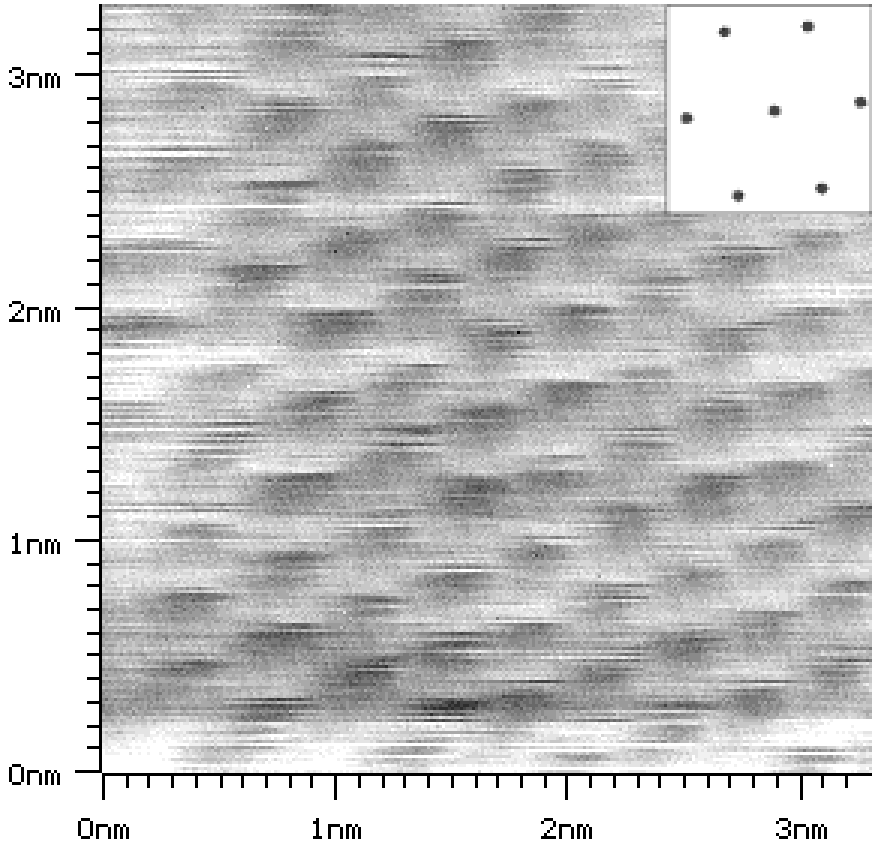


Abb. 5.2: STM-Bild eines atomar aufgelösten WSe_2-Gitters mit zugehöriger Fouriertransformierten.

Abbildung 5.2 zeigt eine atomar aufgelöste WSe_2-Oberfläche. In der Fouriertransformierten ist deutlich die trigonale Struktur zu erkennen.

5.2 Wachstumsprozesse

Das Wachstum dünner Filme, die durch Deposition von Atomen aus der Gasphase entstehen, ist ein extremes Nichtgleichgewichtsphänomen. Dieses wird durch die Konkurrenz zwischen Thermodynamik und Kinematik bestimmt [Ba58]. Außerdem beeinflußt das Gitter des Substrats den Wachstumsprozeß des Adsorbats.

Falls die Gitterkonstante des Adsorbats eine ähnliche Größe wie die des Substrats besitzt, d.h. die Verzerrung der verschiedenen Gitter beim Übergang von einer kristallinen Substanz zu der anderen klein ist, kommt es zu epitaktischem Wachstum. Dabei bestimmt also die Anordnung der Substratatome das Aufwachsen der Adsorbate. Eine weitgehend defektfreie (keine Stufen, …) und atomar saubere Substratoberfläche ist dafür eine weitere Voraussetzung.

Durch eine thermodynamische Betrachtung kann man generell zwischen drei Wachstumsarten unterscheiden, siehe z.B. [Lü95]. Diese sind in Abb. 5.3 dargestellt.

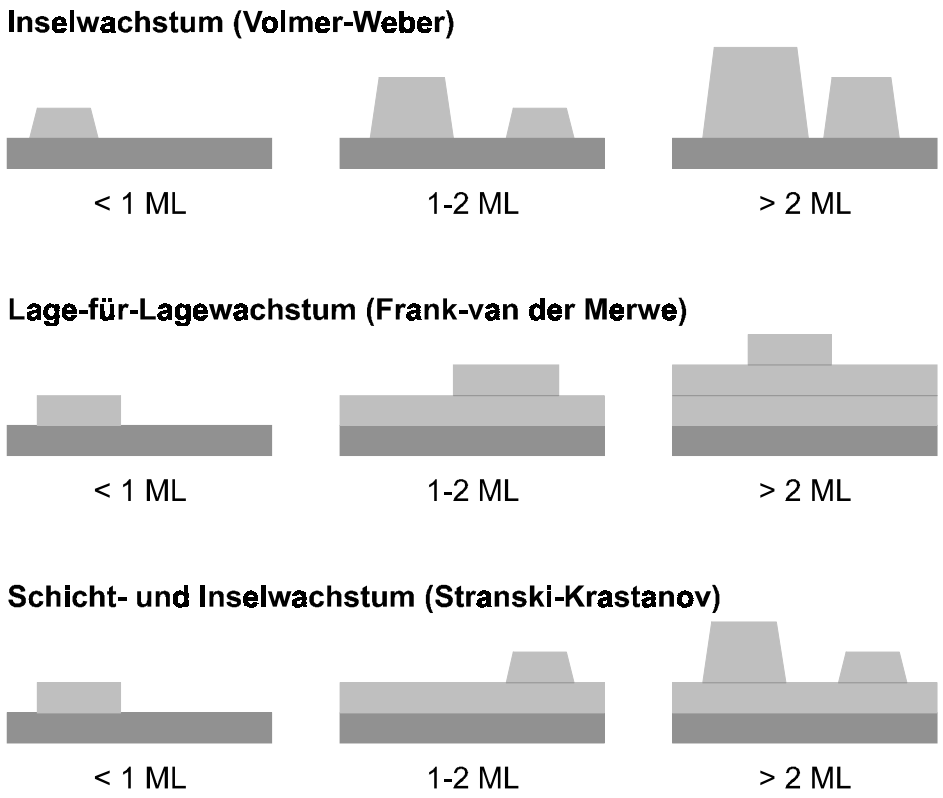


Abb. 5.3: Schematische Darstellung der drei Wachstumsarten.

Beim Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) bilden sich kleine Adsorbatinseln auf der Substratoberfläche, da die Bindung der Adsorbatatome oder –moleküle untereinander stärker ist als die Bindung zur Substratoberfläche. Die Adsorbatinseln wachsen dadurch in dreidimensionaler Form auf dem Substrat auf. Metalle auf Isolatoren oder auch Verbindungen mit Schichtstruktur wachsen in dieser Art.

Das Lage-für-Lagewachstum (Frank-van der Merwe-Wachstum) ist gerade das umgekehrte Wachstumsverhalten. Dabei ist die Bindung des Adsorbats zum Substrat größer als die Bindung der Adsorbatatome oder –moleküle untereinander. Dadurch bildet sich zunächst eine komplette Monolage auf der Substratoberfläche aus. Diese wird dann bei höherer Bedeckung nacheinander mit weiteren kompletten Monolagen bedeckt. Dieses Wachstum wird bei Metall-Metall- und Halbleiter-Halbleiter-Systemen beobachtet.

Beim Schicht- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Wachstum) werden mit wachsender Bedeckung zuerst eine oder mehrere komplette Adsorbatmonolagen ausgebildet. Auf dieser wachsen dann dreidimensionale Inseln, z.B. wenn der Gitterparameter oder die Orientierung der Zwischenschicht nicht in den makroskopischen Kristall fortsetzbar ist. Man findet diese Wachstumsart z.B. in Metall-Metall-, Metall-Halbleiter- und Halbleiter-Halbleiter-Systemen.

5.3 Inselwachstum von Indium auf WSe_2

Das Wachstumsverhalten von Metallen auf Schichtgitterhalbleitern wurde in [Ret98] bereits eingehend untersucht. Deshalb wird in diesem Abschnitt auf die dort erzielten Ergebnisse, die die charakteristischen Inseleigenschaften betreffen, zurückgegriffen.

Der WSe_2-Kristall wurde an Luft gespalten und in die Apparatur eingebaut, danach für 30 min auf 200 °C geheizt, um mögliche Verunreinigungen auf der Oberfläche zu entfernen. Natürliches Indium wurde bei Raumtemperatur aus einem widerstandsbeheizten Molybdän-Schiffchen bei $I \approx 42$ A aufgedampft. Die Aufdampfrate wurde mittels einer Quarz-Mikrowaage kontrolliert.

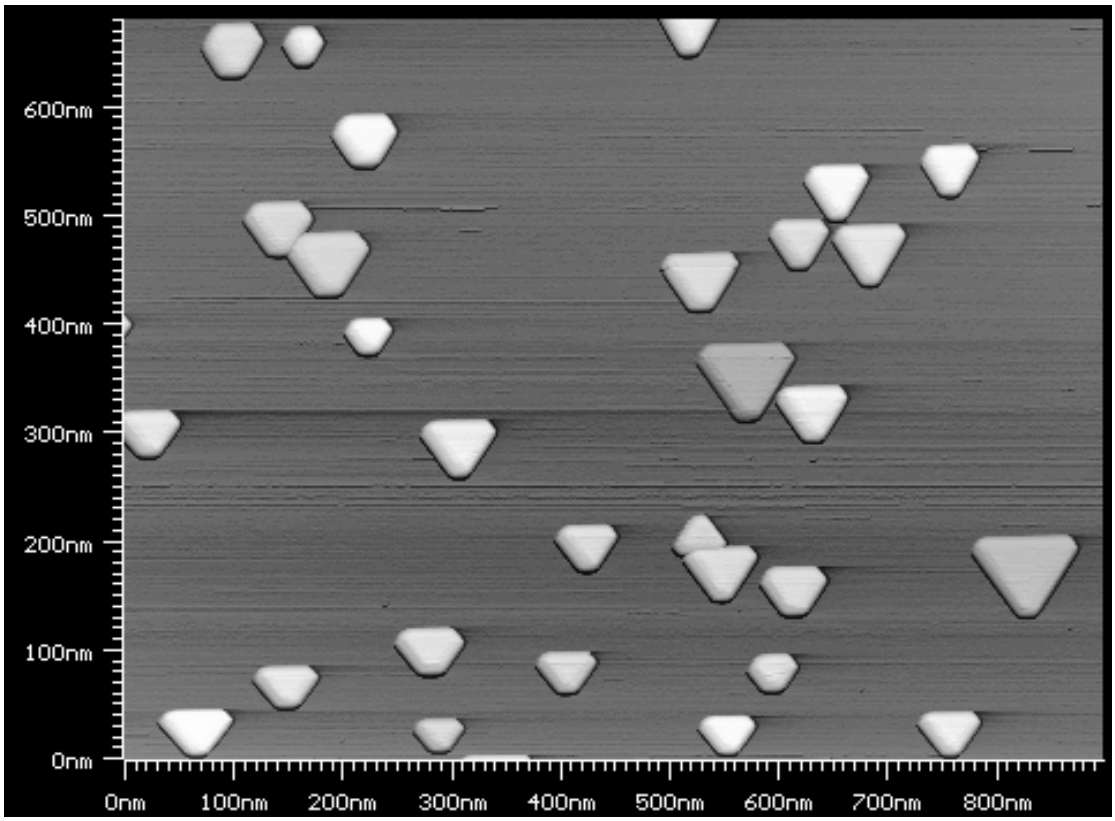


Abb. 5.4: STM-Aufnahme (am LS Leiderer erstellt) von Indium auf WSe_2.

Da die Oberfläche eines Schichtgitterhalbleiters eine sehr niedrige Oberflächenenergie aufweist, wachsen Metalle wie Au, Cu oder In im Volmer-Weber-Modus auf.

Dadurch erhält man bei Indium auf WSe_2 dreidimensionale trigonale Inseln (siehe Abb. 5.4). Diese sind fast völlig in eine Richtung ausgerichtet, haben aber eine gewisse Größenverteilung. Der Durchmesser beträgt 40(20) nm und die Höhe 3(2) nm. Die Inseldichte auf sauberen defektfreien Substraten liegt bei ungefähr $1 \cdot 10^{10}/cm^2$. Sie steigt mit zunehmender Aufdampfrate und sinkt mit Erhöhung der Substrattemperatur bei der Deposition. Ob der Kristall ex situ oder in situ gespalten wurde, hat auf die Inseldichte keinen Einfluß.

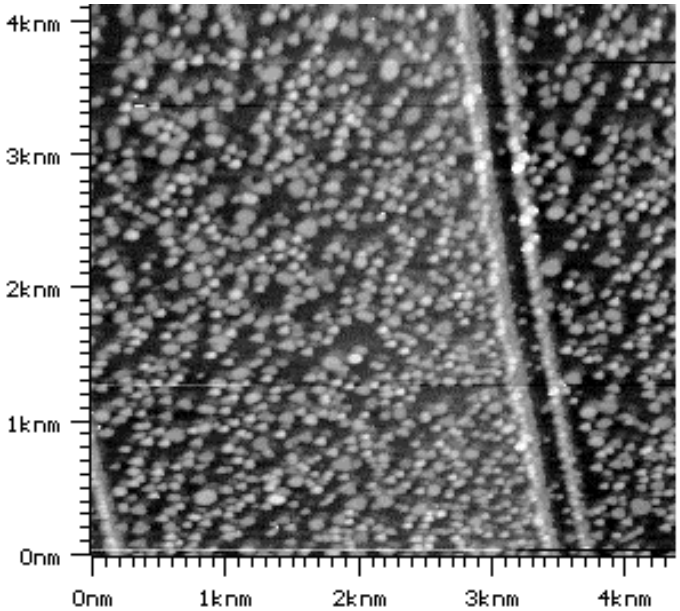


Abb. 5.5: AFM-Aufnahme (am LS Leiderer erstellt) von Indium auf WSe_2. Am rechten Rand erkennt man eine Mehrfachstufe.

Falls es sich, wie in Abb. 5.5, um eine gestufte Oberfläche handelt, erhöht sich die Insel–dichte, da die Nukleationswahrscheinlichkeit an einer Stufe erhöht ist.

Die dreieckigen Inseln zeigen facettierte Oberflächen und haben zum Teil deutlich abgeschnittene Ecken. Die obere Facette der Indium-Inseln und die Substratoberfläche haben beide ein identisch angeordnetes trigonales Gitter. Die Seitenkanten der Inseln $[110]_{In}$ fallen mit den Hochsymmetrierichtungen der WSe_2-Oberfläche zusammen.

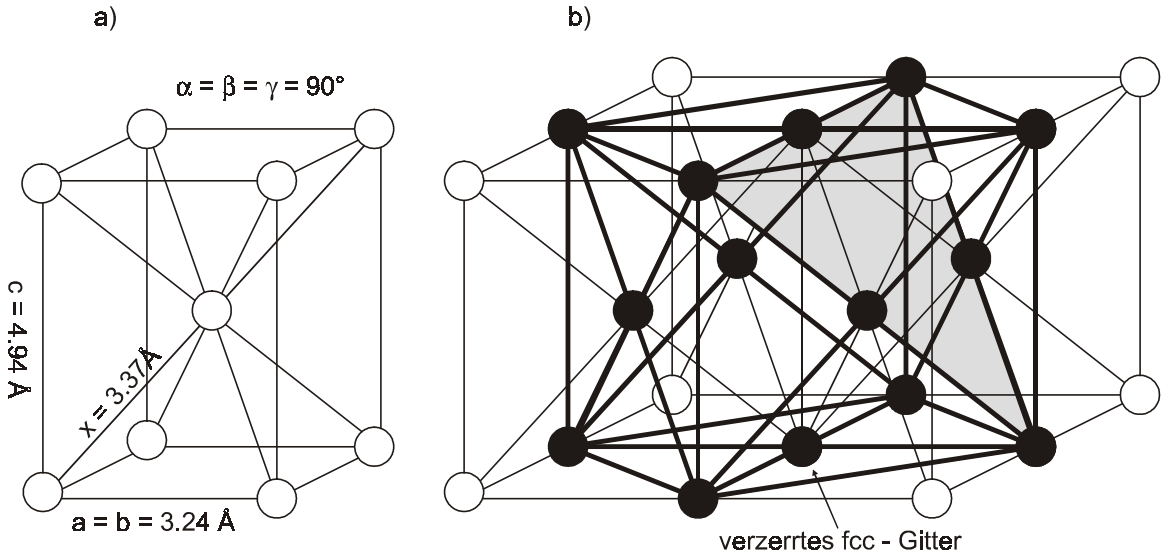


Abb. 5.6: a) tetragonal raumzentrierte Einheitszelle von Indium
b) Beschreibung von Indium als verzerrtes fcc-Gitter.

In Abb. 5.6 a) ist eine tetragonal raumzentrierte Einheitszelle dargestellt [Wyc63]. Falls man wie in Abb. 5.6 b) vier solcher Einheitszellen betrachtet, erkennt man ein verzerrtes fcc-Gitter (schwarz hervorgehoben). In diesem Gitter ist die graue Fläche eine (111)-Ebene. Insgesamt gibt es vier derartige Ebenen, die alle äquivalent zueinander sind. Indium wächst mit dieser Orientierung auf dem Substrat auf und man erhält deshalb ein Dreiecksgitter auf der Oberfläche der Indiuminseln. In diesen Dreiecken ist eine Seite gleich der Indiumgitterkonstante a = 3.24 Å, die anderen zwei Seiten entsprechen der halben Raumdiagonalen der tetragonalen Einheitszelle x = 3.37 Å. Die Dreiecke sind also in einer Richtung um 4 % verzerrt. Insgesamt ist das Indiumdreiecksgitter relativ zum Substratdreiecksgitter mit a´ = 3.28 Å leicht verzerrt.

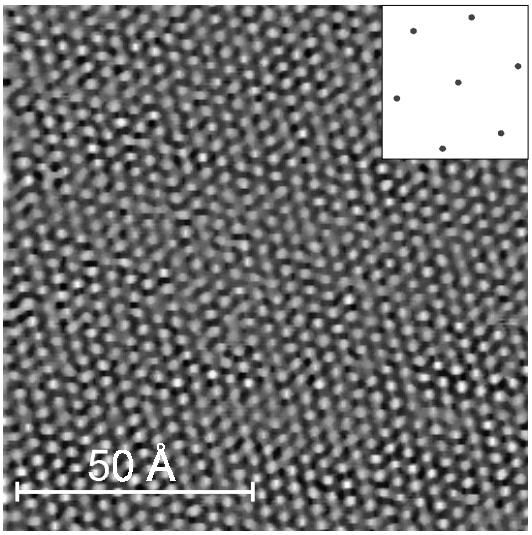


Abb. 5.7: STM-Bild der Indiuminsel-Oberfläche mit zugehöriger Fouriertransformierten (am LS Leiderer erstellt).

Abb. 5.7 zeigt ein STM-Bild einer atomar aufgelösten Indiuminseloberfläche. Man sieht deutlich das trigonale Gitter. Die Indiuminseln wachsen also einkristallin auf.

5.4 PAC-Untersuchungen an Indiuminseln auf WSe_2

In diesem Kapitel wird zuerst das Aufdampfen der Indiuminseln und der radioaktiven ^{111}In-Sonden für dieses Experiment beschrieben. Danach werden die R(t)-Spektren auf die physikalischen Eigenschaften des Systems Indium auf Wolframdiselenid untersucht. Dabei geht es um die strukturellen Eigenschaften und um den Schmelzpunkt der Indiuminseln.

Zur Herstellung der Indiuminseln wurde hochreines Indium aus einem widerstandsbeheizten Molybdänschiffchen verdampft. Die Probe befand sich dabei ca. 11 cm von der Verdampferquelle entfernt. Durch Variation des Heizstromes durch das Schiffchen konnten wir so Dampfraten zwischen 0,01 und 0,1 ML/sec auf der Probe einstellen. Wir bedampften die an Luft gespaltene Probe in diesem Experiment bei Raumtemperatur (28 °C) mit einer Dampfrate von ca. 0,06 ML/sec und deponierten insgesamt ca. 1,5 ML Indium. Dadurch bilden sich auf der Probe Inseln mit 100(20) nm Durchmesser, die ca. 5(2) nm hoch sind. Anschließend wurden die Indiuminseln für die PAC-Untersuchungen mit radioaktiven ^{111}In-Sonden dotiert. Die Sonden wurden dabei von einem Molybdänblech bei T > 170 °C verdampft. Die Probe befand sich während des ganzen Vorgangs auf Raumtemperatur.

Abb. 5.8 zeigt ein PAC-Spektrum, das direkt nach der Sondendeposition bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Man sieht im R(t)-Spektrum eine niederfrequente, stark gedämpfte Modulation, der eine höhere Frequenz überlagert ist.

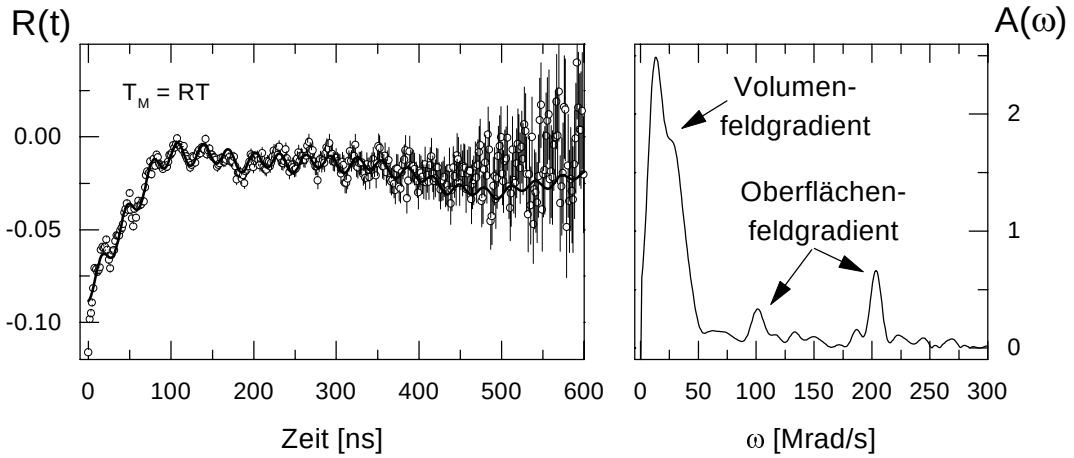


Abb. 5.8: R(t)-Spektrum und zugehörige Fourierstransformierte, T_M = Raumtemperatur.

Die niedrige Frequenz entspricht im Fourierspektrum dem hohen Signal bei $\omega \approx 12$ Mrad/s und die höhere Frequenz dem kleineren Signal bei $\omega \approx 100$ Mrad/s bzw. $\omega \approx 200$ Mrad/s. Eine quantitative theoretische Anpassung des Zählratenverhältnisses mit dem Auswerteprogramm DEPACK [Lin96] liefert zwei Sondenanteile: $f_{Vol} = 0.53(5)$ und

f_{Ob} = 0.05(5). Für den Sondenanteil f_{Vol} ergibt sich eine Frequenz ω_0 = 12,8(1) Mrad/s und η = 0 und für f_{Ob} eine Frequenz bei ω_0* = 101,6(2) Mrad/s und η = 0. Die Frequenz ω_0 entspricht einem Feldgradienten, den eine ^{111}In-Sonde im Inneren einer Indiuminsel verspürt. Die Frequenzen bei ω_0* = 101,6(2) Mrad/s und bei der doppelten Frequenz sind charakteristisch für den Feldgradienten der Oberfläche [Kör82]. Das Ergebnis eines axialsymmetrischen Oberflächenfeldgradienten läßt auf eine symmetrische Oberfläche schließen. Dies stimmt mit dem STM-Bild der Indium-(111)-Oberfläche der Inseln (siehe Abb. 5.7) überein. Die z-Richtung des Oberflächenfeldgradienten zeigt in Richtung der Probennormale, also zwischen die Detektoren 3 und 4 (Standardgeometrie). Dadurch erhält man ein doppelt so hohes zweites zugehöriges Signal im Fourierspektrum bei ω = 203 Mrad/s. Der Sondenanteil, der den Oberflächenfeldgradienten spürt, tritt bei höheren Temperaturen nicht mehr auf (siehe Abb. 5.9 und Abb. 5.10), da bei Erhöhung der Temperatur praktisch alle Sonden in die Insel hineindiffundieren. Die Aktivierungsenergie für eine Volumendiffusion von Indium in Indium liegt bei E_A = 18,7 $^{kcal}/_{mol}$, das entspricht ungefähr 0,81 $^{eV}/_{Atom}$, und die Selbstdiffusionskoeffizienten betragen $D_\perp$ = 3,7 $^{cm^2}/_{s}$ und $D_{||}$ = 2,7 $^{cm^2}/_{s}$ [Dick59]. Man hat also eine sehr schnelle Diffusion, die über Leerstellen erfolgt. Da wir ungefähr 10^{-4} ML radioaktive Sonden aufgedampft haben, müssen nicht viele Leerstellen vorhanden sein. Die Leerstellenkonzentration in einem Kristall läßt sich leicht über die freie Energie F = U-TS abschätzen. Die innere Energie U nimmt durch Entfernen eines Gitteratoms von seinem Platz zu. Gleichzeitig wird dadurch natürlich die Unordnung im Kristall größer, d.h. die Entropie S wird erhöht. Dadurch nimmt die freie Energie F bei einer bestimmten Leerstellenkonzentration ein Minimum an. Deshalb sind auch in den Indiuminseln Leerstellen vorhanden, obwohl sie fast perfekt in der vom Substrat vorgegebenen Anordnung aufwachsen.

Im folgenden Abschnitt wird nun das Schmelzexperiment beschrieben. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes haben wir eine Temperaturrampe von Raumtemperatur (T = 28 °C) bis T = 160 °C und wieder zurück bis Raumtemperatur durchgefahren. Bei unterschiedlichen Temperaturen wurde jeweils ein PAC-Spektrum aufgenommen. Die Meßdauer betrug zwischen 8 und 24 Stunden pro Spektrum. Sie hängt natürlich von der verbleibenden Aktivität auf der Probe ab, da die radioaktive ^{111}In-Sonde eine Halbwertszeit von 2,8 Tagen hat. Die Zeit zwischen dem Temperaturausgleich zwischen Manipulatorkopf und Probenteller (siehe Kapitel 4.5) beträgt nur wenige Minuten, die gegenüber der Meßzeit für das gesamte Spektrum vernachlässigbar sind. In den Abbildungen 5.9 und 5.10 sind exemplarisch je 5 PAC-Spektren mit zugehörigen Fouriertransformierten dargestellt, die bei Erhöhung der Temperatur bis über den Schmelzpunkt ($T_{M,In}$ = 156,4 °C) und beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur aufgenommen wurden.

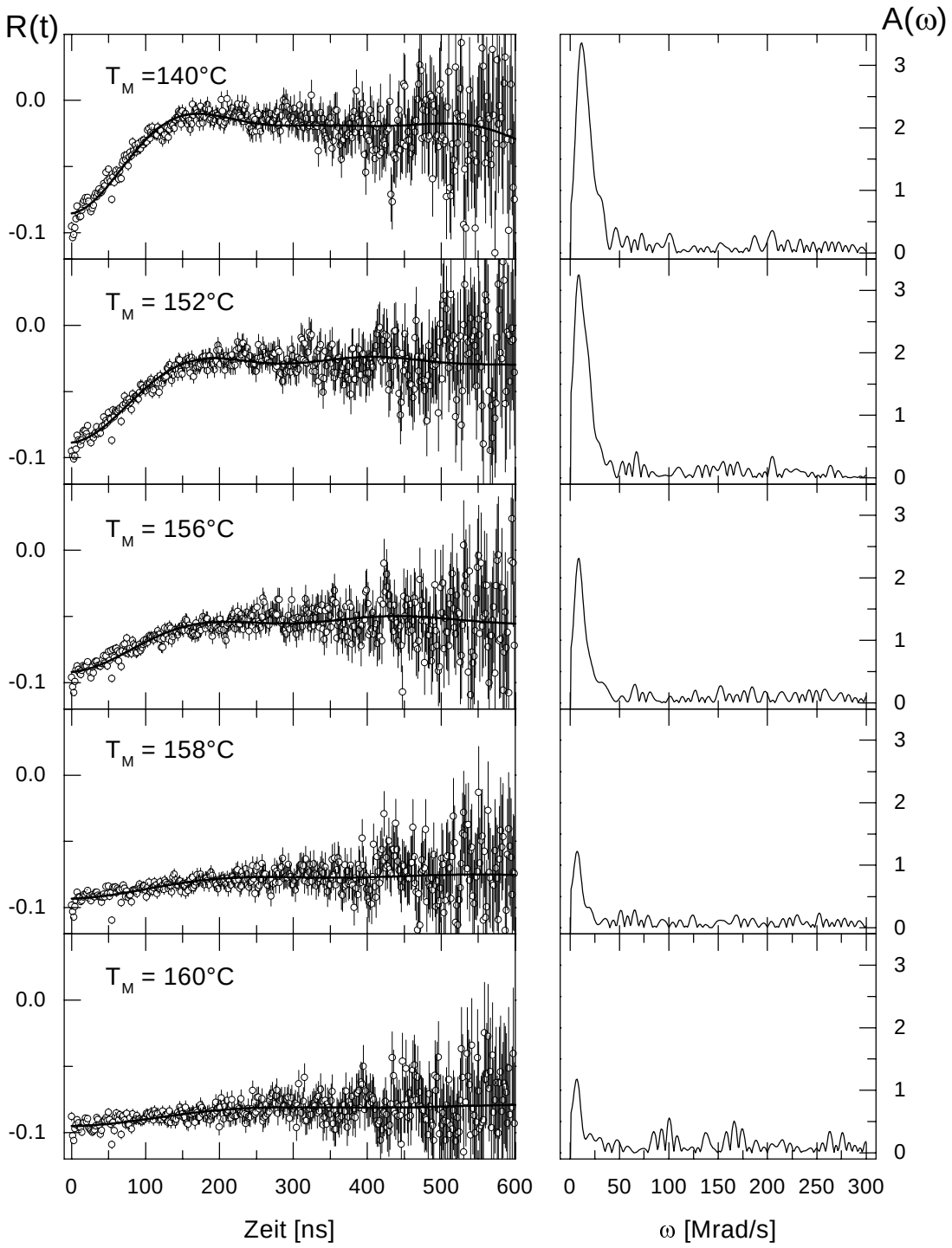


Abb. 5.9: Serie von R(t)-Spektren mit zugehörigen Fouriertransformierten bei Erhöhung der Probentemperatur über den Schmelzpunkt.

Man sieht deutlich, daß das Zählratenverhältnis R(t) immer flacher wird, je näher man dem Schmelzpunkt kommt. Das liegt daran, daß die Mobilität der Indiumatome beim Annähern an den Schmelzpunkt zunimmt. Dadurch wird während der Lebensdauer des isomeren Zwischenniveaus der Sonde über eine Vielzahl verschiedener Feldgradienten gemittelt. Diese schnelle Mittelung führt zu immer kleiner werdenden effektiven Feldgradienten (motional

narrowing). Deshalb erhält man für Temperaturen nahe des Indiumvolumenschmelzpunkts annähernd ungestörte PAC-Spektren.

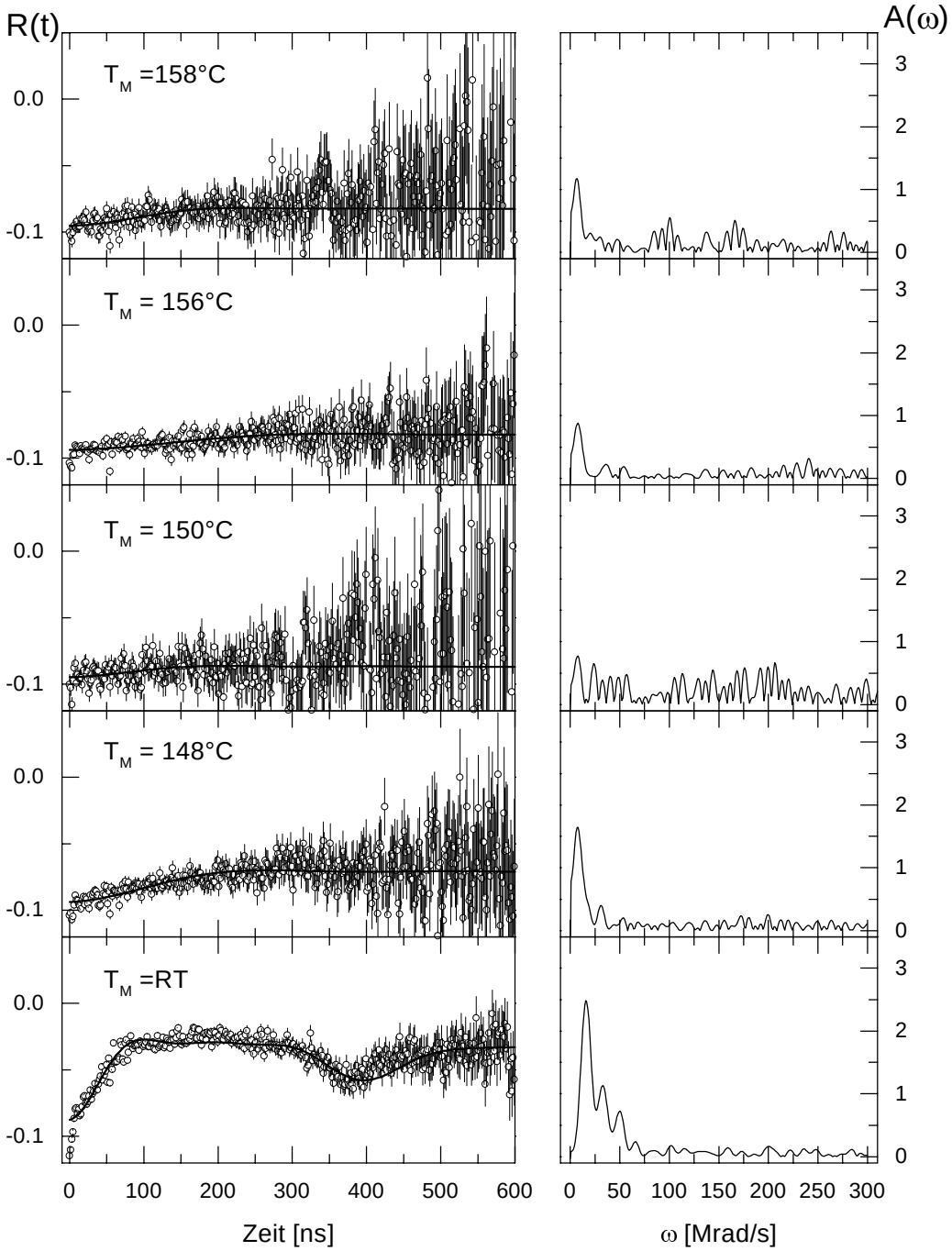


Abb. 5.10: Serie von R(t)-Spektren mit zugehörigen Fouriertransformierten bei Erniedrigung der Probentemperatur von T_M = 158 °C bis T_M = RT.

Beim Abkühlen nimmt dieser Effekt natürlich wieder ab, da die Inseln wieder zu kristallisieren beginnen, so daß man bei Raumtemperatur wieder den Indium-Volumenfeldgradienten detektiert. Man kann also über das Verschwinden der Störung, das sich in einem immer flacher werdenden Zählratenverhältnis widerspiegelt, eindeutig zwischen geschmolzenem und flüssigem Zustand der Indiuminseln unterscheiden.

In den Fouriertransformierten der R(t)-Spektren, die zu geschmolzenen Indiuminseln gehören, ist jedoch immer ein niederfrequenter Peak zwischen ~ 3 Mrad/s und ~ 8 Mrad/s zu erkennen. Dies liegt an der Art der Bildung der Fouriertransformierten aus den experimentellen Daten. Dafür werden die Meßdaten am Nullpunkt gespiegelt, damit man für die Fouriertransformation positive und negative Werte hat. Dieser positive und negative Wertebereich wird vor der Fouriertransformation mit einer Kaiser-Bessel-Funktion gewichtet. Da das Zählratenverhältnis R(t) nicht ganz flach ist, erhält man in einer so gebildeten Fouriertransformierten immer einen kleinen niederfrequenten Peak. Dadurch gibt es auch oberhalb von T_M einer Indiumvolumenprobe immer einen gewissen Anteil, der eine feste Phase vorspiegelt.

Das Zählratenverhältnis wurde mit dem Auswerteprogramm DEPACK theoretisch angepaßt. Dabei wurden die bei Temperaturerhöhung aufgenommenen Spektren mit einer statischen elektrischen Wechselwirkung, also für einen einkristallinen Zustand, angepaßt. Beim Abkühlen wurde eine zufällig verteilte Wechselwirkung (→ polykristalliner Zustand) der Anpassung zugrunde gelegt, da geschmolzene Indiuminseln beim Abkühlen keine dreieckige Struktur mehr besitzen, wie man von STM- und AFM-Aufnahmen weiß. Die kleineren Inseln laufen zusammen und bilden größere Inseln, so daß insgesamt der Anteil größerer Inseln zunimmt. Es bilden sich dadurch eher halbkugelförmige Strukturen aus. Abb. 5.11 zeigt einen Vergleich einer Probe vor und nach dem Durchlaufen der Temperaturrampe. Man sieht, daß viele Inseln ihre dreieckige From verloren haben und daß es mehrere größere Inseln gibt.

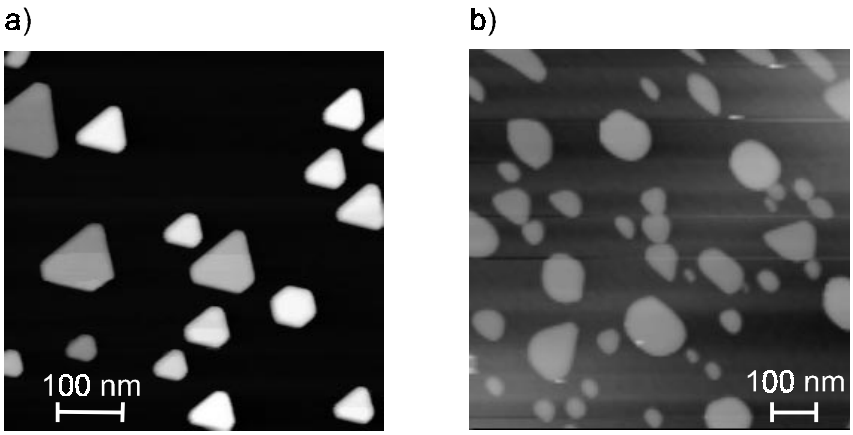


Abb. 5.11: a) STM-Bild (am LS Leiderer erstellt) vor Durchfahren der Temperaturrampe

b) AFM-Bild (am LS Leiderer aufgenommen) nach Durchfahren der Temperaturrampe.

In Tab. 5.1 sind die aus den Spektren bestimmten Werte für die Quadrupolfrequenz und den Sondenanteil aufgetragen. Die erhaltenen Frequenzen des Volumenfeldgradienten folgen der bekannten Temperaturabhängigkeit $\nu_Q(T) = \nu_Q(0)\cdot(1-B\cdot T^{3/2})$ [Chr76]. Da somit die Frequenzen mit steigender Temperatur immer kleiner werden und deswegen ω_1, ω_2 und ω_3 im-

mer näher zusammenrücken, können sie in den Spektren oberhalb Raumtemperatur nicht mehr getrennt aufgelöst werden. Man kann allerdings noch eine kleine Schulter am rechten Rand der ω_1-Linie erkennen.

T [°C]	f_{Vol} [%]	ω_0 [Mrad/s]
RT = 28	53,2(4)	12,8(1)
140	53,1(6)	8,8(1)
152	49,0(6)	7,6(1)
156	29,6(7)	7,1(2)
158	12,3(6)	5,7(4)
160	10,7(7)	4,9(4)
158	12,3(11)	6,7(8)
156	11,0(10)	4,4(5)
150	7,7(15)	8,1(18)
148	21,5(8)	5,9(3)
RT = 28	54,4(7)	15,7(1)

Tab. 5.1: Sondenanteile und Quadrupolfrequenzen ω_0 zu verschiedenen Probentemperaturen.

Die Beträge der Feldgradienten bei Raumtemperatur vor und nach dem Schmelzen der Indiuminseln unterscheiden sich um ca. 23 %. Dies liegt daran, daß die radioaktiven Indiumsonden in einer wieder erstarrten Indiuminsel nicht mehr dieselbe Anordnung nächster Nachbarn haben wie in einer anfänglichen dreieckigen Indiuminsel. Die Inseln haben nach dem Erstarren eine andere Struktur (siehe Abb. 5.11), sind polykristallin und die Abstände zu den nächsten Nachbarn sind unterschiedlich. Sie wandeln sich in thermodynamisch bevorzugte kompaktere Inseln um. Dadurch erhält man einen indiumvolumenähnlicheren Feldgradienten (ω_0 = 17,5 Mrad/s [Chr76]). In [Ret98] wurde durch STM-Untersuchungen gezeigt, daß man die Einheitszelle der Indiuminseln vor dem Heizzyklus durch eine um 4 % verzerrte fcc-Einheitszelle beschreiben kann (siehe auch Kapitel 5.3). Dies läßt sich ebenfalls mittels PAC bestätigen. Nach Gleichung (3.7) ist der Feldgradient proportional zu $1/r^3$, d.h. ein 23 %iger Unterschied der Feldgradientenbeträge entspricht einem Unterschied von ungefähr 3 % der Abstände. Dieser Wert stimmt gut mit den Daten aus STM-Messungen überein.

Um nun die Schmelztemperatur T_M zu bestimmen, wurde in Abb. 5.12 der Anteil der radioaktiven Sonden, die die feste Phase widerspiegeln, über der Probentemperatur aufgetragen.

Man kann so zwischen der geschmolzenen und der festen Phase der Indiuminseln unterscheiden.

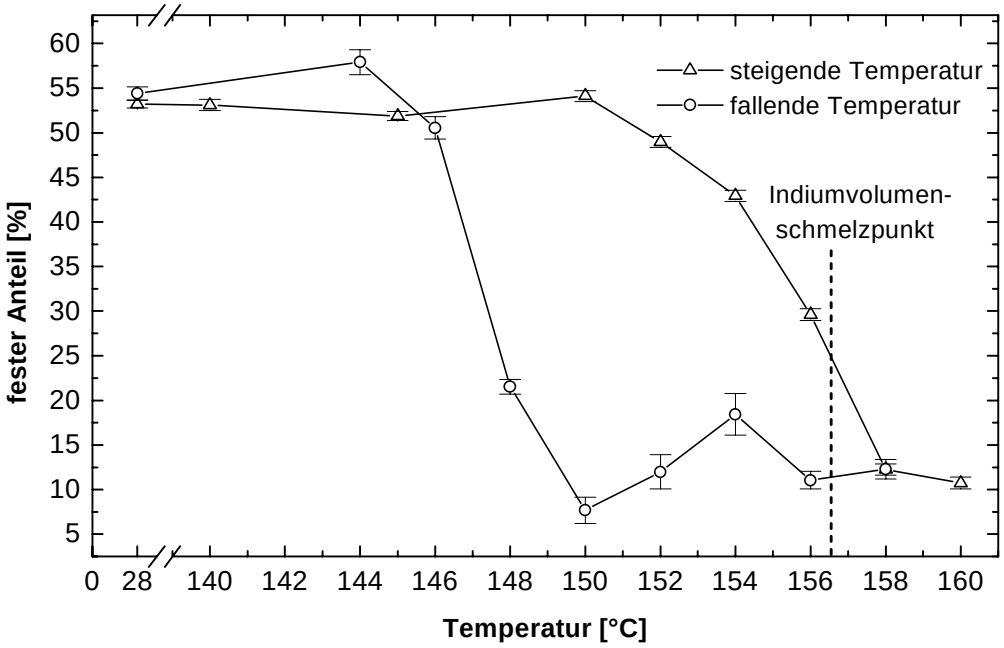


Abb. 5.12: Anteil der ^{111}Indium-Sonden in "fester" Umgebung bei Variation der Temperatur.

Die Tatsache, daß der feste Anteil nicht bis auf Null zurückgeht, wurde bereits weiter vorne diskutiert. Man sieht aber auch, daß der feste Anteil maximal zwischen 53 % und 58 % liegt. Dies liegt daran, daß sich nie 100 % aller Sonden auf identischen Plätzen einbauen lassen, es immer eine sog. missing fraction von 30 – 40 % gibt.

Ein makroskopischer Indiumkristall hat einen Schmelzpunkt von 156,4 °C und zeigt einen scharfen Übergang zwischen fester und flüssiger Phase. Abbildung 5.12 zeigt jedoch deutlich, daß die Indiuminseln keinen scharfen Übergang haben. Die Phasenumwandlung bei Erhöhung der Temperatur erstreckt sich über einen Bereich von 150 °C bis 158 °C und bei Erniedrigung von 150 °C bis 146 °C. Beim Erstarren der Indiuminseln hat man also eine deutlich schärfere Phasenumwandlung.

Die ersten Indiuminseln beginnen ab 152 °C zu schmelzen. Dadurch erhält man eine Schmelzpunkterniedrigung von ungefähr 4 °C. Diese läßt sich durch die Zunahme des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei Abnahme der Teilchengröße erklären. Dadurch erhält man immer mehr Oberflächenatome, die aber aufgrund ihrer geringeren Koordination eine geringere Bindungsenergie besitzen. Dadurch kommt es zur Erniedrigung des Schmelzpunktes. Anhand des Modells von Wronski [Wro67] kann die Schmelzpunkterniedrigung abgeschätzt werden. Man nimmt dabei an, daß beim Schmelzen kleiner Teilchen zuerst die Oberfläche zu schmelzen beginnt. Dadurch erhält man ein Teilchen, das aus einem kugelför-

migen festen Kern mit einer flüssigen Schale besteht. Wendet man diese Näherung auf Indiuminseln auf WSe_2 an, erhält man folgende Formel [Ber74]:

$$T_{M,Vol} - T_{M,Cluster} = T_{M,Vol} \cdot \frac{2 \cdot \sigma}{L \cdot \rho_{Vol} \cdot r} \tag{5.1}$$

mit $\sigma = 1{,}01 \cdot 10^{-3}\ {}^{N}\!/_{cm}$ (Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Schmelze)

$L = 28{,}43\ {}^{J}\!/_{g}$ (latente Wärme des Phasenübergangs)

$\rho_{Vol} = 7{,}31\ {}^{g}\!/_{cm^3}$ (Dichte des festen Indiums)

$T_{M,Vol} = 156{,}4$ °C (Schmelzpunkt des In-Festkörpers)

r = Radius der Teilchen.

Mit dieser Abschätzung ergibt sich für die Indiuminseln (r = 50(10) nm) auf WSe_2 eine Schmelzpunkterniedrigung von 3,0(6) °C. Obwohl man für die Berechnung von einer sphärischen Inselform als Näherung ausgeht, stimmt des Ergebnis gut mit dem experimentellen Wert von 4 °C überein.

Es ist kein scharfer Übergang zwischen der festen und der geschmolzenen Phase zu erkennen. Wie man in Gleichung (5.1) sieht, geht die Größe der Inseln direkt ein. Deshalb führt die Größenverteilung der Indiuminseln zu einer Verschmierung des Phasenübergangs, da kleinere Inseln früher schmelzen als größere. Als mittleren Schmelzpunkt der Inseln kann somit $T_M = 153$ °C angenommen werden. Bei einem Fehler von ±0,6 °C in der Schmelzpunkterniedrigung, der sich aus der abgeschätzten Inselgröße aus STM-Bildern ergibt, müßte man eigentlich einen schärferen Übergang erhalten. Aus den PAC-Daten ergibt sich eine breitere Inselgrößenverteilung von 100 nm ±40 nm. Dies liegt daran, daß in eine PAC-Messung Daten der gesamten Kristalloberfläche eingehen, d.h. es geht die Größenverteilung der Indiuminseln auf der gesamten Substratoberfläche ein. STM-Bilder zeigen im Gegensatz dazu nur einen begrenzten Ausschnitt der Substratoberfläche.

Der schärfere Phasenübergang beim Erstarren der Inseln läßt sich durch die homogenere Inselgrößenverteilung nach dem Schmelzen erklären. Wie Abb. 5.11 b) zeigt, entstehen mehrere größere Inseln, die durch das Zusammenlaufen von kleinen Inseln entstanden sind.

Weiterhin zeigt Abb. 5.12 eine Unterkühlung der Schmelze von ca. 8 °C. Der Effekt der Unterkühlung kommt dadurch zustande, daß in fast allen Indiuminseln Nukleationskeime fehlen, da sie statistisch auf die Gesamtzahl der Inseln verteilt sind. Die Mehrzahl der Inseln zeigt deshalb eine homogene Nukleation [Ott94], die nicht von Nukleationskeimen kommen kann. Diese Kristallisation wird durch zufällige Dichteschwankungen [VoWe26] induziert. In einem Artikel von P. Pawlow in der Zeitschrift für physikalische Chemie von 1909 [Paw09] wird in diesem Zusammenhang von kristallinischen Embryonen geredet. Zur Erzeugung dieser Keime muß unter Aufwendung von Energie eine Grenzfläche zwischen fester und flüs-

siger Phase erzeugt werden. Die Möglichkeit dieser Keimbildung nimmt bis zu einer gewissen Ausdehnung der Keime zu, bis das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen klein wird. Danach setzt die Kristallisation der gesamten Schmelze ein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal der Schmelzpunkt einer metallischen Nanostruktur auf einer Schichtgitterhalbleiteroberfläche mittels PAC untersucht. Die gestörte $\gamma\gamma$-Winkelkorrelationsspektroskopie erweist sich als eine dafür geeignete Meßmethode. Für das Schmelzexperiment wurde das System Indium auf Wolframdiselenid, das bereits mittels Rastersondenmikroskopie [Ret98] untersucht wurde, ausgewählt.

Indium wächst auf Wolframdiselenid in Form von facettierten dreieckigen Inseln mit tetragonaler Struktur auf (Abb. 5.4). Diese sind fast alle in eine Richtung ausgerichtet und zeigen eine fast monodisperse Größenverteilung. Das Wachstum und die Orientierung der Inseln wird dabei durch das Substrat vorgegeben.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden R(t)-Spektren bei unterschiedlichen Probentemperaturen aufgenommen. Nach Deponieren der Sonden zeigt sich im ersten R(t)-Spektrum bei Raumtemperatur (Abb. 5.8) ein Volumen- und ein Oberflächenfeldgradient. Letzterer verschwindet bei Erhöhung der Temperatur, da die Sonden in die Insel hinein diffundieren können. Für das Schmelzexperiment wurde die Temperatur schrittweise von Raumtemperatur auf eine Temperatur oberhalb des Indiumschmelzpunktes erhöht und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Fall fester Indiuminseln erhält man R(t)-Spektren, die eine Modulation zeigen, wobei die Frequenz und Amplitude bei steigender Temperatur bis an den Schmelzpunkt immer kleiner werden (motional narrowing) und im geschmolzenen Fall ist die Modulation fast völlig verschwunden (Abb. 5.9). Beim Abkühlen bis auf Raumtemperatur tritt die Modulation wieder auf (Abb. 5.10). Diese Modulation kann durch den Volumen- und Oberflächenfeldgradienten beschrieben werden, wobei der Volumenfeldgradient ein Indiz für das Vorhandensein einer festen Indiumphase ist. Trägt man den Sondenanteil, der den Volumenfeldgradienten widerspiegelt, über der Temperatur auf, erhält man eine Hysteresekurve (Abb. 5.12). Dieser kann man eine Schmelzpunkterniedrigung von 4 °C entnehmen, die durch eine theoretische Abschätzung (Gl. 5.1) bestätigt wird. Es ist kein scharfer Phasenübergang zwischen dem festen und dem geschmolzenen Zustand erkennbar, da die Inseln eine Größenverteilung von 100(20)nm haben, die direkt in Gl. 5.1 eingeht. Beim Wiedererstarren der Inseln erhält man eine Unterkühlung der Schmelze von 8 °C und einen schärferen Phasenübergang, da viele der kleineren Inseln zu größeren zusammenlaufen (Abb. 5.11). Dadurch erhält man eine homogenere Größenverteilung.

In zukünftigen Experimenten soll der Schmelzpunkt der Indiuminseln größenabhängig gemessen werden. Bei kleineren Inseln sollte sich eine größere Schmelzpunkterniedrigung zeigen, wie man in (Gl. 5.1) sieht. Diese kann bei sehr kleinen Bedeckungen des Substrats auch einen konstanten Wert annehmen [Kra91].

Außerdem ist geplant, das Schmelzverhalten auf einem Substrat zu untersuchen, auf dem die Indiuminseln eine homogenere Größenverteilung haben. Als Substrat bietet sich der Schichtgitterhalbleiter Rheniumdiselenid ($ReSe_2$) an [Ret98]. Dadurch ließe sich die Schmelzpunkterniedrigung in einem zu Abb. 5.12 ähnlichen Diagramm deutlicher feststellen, weil es dann einen scharfen Übergang zwischen der festen und der flüssigen Phase der Inseln gibt.

Am Lehrstuhl von Prof. Leiderer an der Universität Konstanz wurden bereits erste Experimente zur Legierungsbildung von verschiedenen Metallen auf Wolframdiselenid gemacht. Das System Indium / Gold auf WSe_2 ist dabei mittels Tunnelmikroskopie untersucht worden. In STM-Bildern erkennt man, daß die Inseln nach dem Schmelzen eine völlig andere Gestalt haben als die ursprünglichen Inseln. An diesem System läßt sich die Legierungsbildung von Indium und Gold auf WSe_2 mittels PAC-Spektroskopie temperaturabhängig und abhängig von der Goldkonzentration in den Indiuminseln untersuchen. Ebenso könnte man das System Indium / Kupfer auf WSe_2 untersuchen.

7 Literaturverzeichnis

[Aru92] Aruchamy, ed. *"Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors"*, Kluwer Academic Press, Dordrecht (1992)

[Ba58] E. Bauer, *"Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen"*, Zeitschrift für Kristallographie **110** (1958) 372

[Ba61] J. Bardeen, *"Tunneling from a Many-Particle Point of View"*, Physical Review Letters **6** (1961) 57

[Ber74] R. P. Berman, A. E. Curzon, *"The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Indium"*, Canadien Journal of Physics **52** (1974) 923

[Bin82] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *"Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy"*, Physical Review Letters **49** (1982) 57

[BSch92] Bergmann, Schäfer, *"Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5: Struktur der Materie"*, Kap. 8: Cluster, Walter de Gruyter & Co (1992)

[Chr76] J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner, W. Witthuhn, *"Temperature Dependence of the Electric Field Gradient in Noncubic Metals"*, Zeitschrift für Physik B **24** (1976) 177-187

[Cia98] S. Cianciolo, *"Prognosen zur Entwicklung des Prozessor-Marktes"*, c´t 12/98 S.48

[Co87] R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C.J.F. Flipse, R.A. de Groot, A. Wold, *"Electronic structure of $MoSe_2$, MoS_2 and WSe_2. I. Band-structure calculations and photoelectron spectroscopy"*, Physical Review B **35** (1987) 6195

[DavD78] L.E. Davis, N. C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber, *"Handbook of Auger Electron Spectroscopy"*, Physical Electronics, Eden Prairie, 2nd Edition (1978)

[Dei84] M. Deicher, *"Mikroskopische Charakterisierung von Defekten in Kupfer, Silber und Gold"*, Dissertation, Universität Konstanz 1984

[Dick59] J. E. Dickey, *"Self-Diffusion in Indium"*, Acta Metallurgica **7** (1959) 350

[EiSchw90] D. M. Eigier, E.K. Schweizer, *"Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope"*, Nature, **344** (1990) 524

[Fer65] A.J. Ferguson, *"Angular Correlations in Gamma-Ray-Spectroscopy"*, Amsterdam (1955)

[Fey59] R. P. Feynman, *"There's Plenty of Room at the Bottom"*, a talk by Richard Feynman at an annual meeting of the American Physical Society given on December 29, 1959.

[FraS65] H. Frauenfelder, R.M. Steffen, *in "Alpha-, Beta- and Gamma-Ray-Spectroscopy"* (Vol. II), (ed. K. Siegbahn) NHPC, Amsterdam (1965)

[HaTe87] P.K. Hasma, J. Tersoff, *"Scanning Tunneling Microscopy"*, Journal of Applied Physics, **61** No.2 (1987) R15

[HenG91] M. Henzler, W. Göpek, *"Oberflächenphysik des Festkörpers"*, Teubner Verlag, Stuttgart (1991)

[Kör82] W. Körner, W. Keppner, B. Lehndorff-Junges, G. Schatz *"Sensitive Probing of Surfaces by Electric Quadrupole Interaction Demonstrated for Indium Metal"*, Physical Review Letter **49**(1982) 1735

[Kra91] G. Krausch, T. Detzel, H. Bielefeldt, R. Fink, B. Luckscheiter, R. Platzer, U. Wöhrmann, G. Schatz, *"Growth and Melting Behaviour of Thin In Films on Ge(100)"*, Applied Physics **A53** (1991) 324-329

[Lag93] M. B. Lagally, *"Atom Motion on Surfaces"*, Physics Today November 1993, S. 24-31

[Lin96] B. Lindgren, *"DEPACK – a data analysis program for DPAC"*, Hyperfine Interactions **97/98** (1996) 613

[Lü95] H. Lüth, *"Surfaces and Interfaces of Solid Materials"*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Stuttgart (1995)

[MuMö96] F. Mugele, Ch. Kloos, P. Leiderer, R. Möller, *"A simple, ultrahigh vacuum compatible scanning tunneling microscope for use at variable temperatures"*, Review of Scientific Instruments **67(7)** (1996) 2557

[Ott94] L. Ottaviano, A. Filipponi, *"Supercooling of liquid-metal droplets for x-ray-absorption-spectroscopy investigations"*, Physical Review B **49** (1994) 11749

[Paw09] P. Pawlow, *"Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers"*, Zeitschrift für physikalische Chemie **65** (1909) 1-545

[Ret98] A. Rettenberger, *"Selbstorganisiertes Wachstum metallischer Nanostrukturen auf Schichtgitterhalbleitern"*, Dissertation, Universität Konstanz 1998

[SchW92] G. Schatz, A. Weidinger, *"Nukleare Festkörperphysik"*, Teubner Verlag, Stuttgart (1992)

[SeaB83] M.P. Seah, D. Biggs (edts), *"Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy"*, John Wiley and Sons, New York (1983)

[StrKa93] J.A. Stroscio and W.J. Kaiser, eds, *"Scanning Tunneling Microscopy"*, Vol. 27, Methods of experimental Physics, Academic Press Inc. (1993)

[TeHa85] J. Tersoff, D. R. Hamann, *"Theory of the Scanning Tunneling Microscope"*, Physical Review B **31** (1985) 805

[Tra92] M. Traving, M. Boehme, L. Kipp, M. Skibowski, F. Starrost, E.E. Krasovskii, A. Perlov, W. Schattke *"Electronic Structure of WSe_2: A combined photoemission in inverse photoemission study"*, Physical Review B **55** (1997) 10392

[VoWe26] M. Volmer, W. Weber, *"Keimbildung in übersättigten Gebilden"*, Zeitschrift für physikalische Chemie **119** (1926) 277

[Voi90] J. Voigt, *"Magnetische Hyperfeinfelder und atomare Dynamik an kristallinen Oberflächen, Grenzflächen und in ultradünnen Filmen"*, Dissertation, Universität Konstanz (1990)

[Wro67] C. R. M. Wronski, *"The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin"*, British Journal of Applied Physics **18** (1967) 1731

[Wyc63] R.W.G. Wyckoff, *"Crystal Structures"*, Volume 1, Wiley, New York (1963)

8 Abbildungsverzeichnis

Kapitel 1:

Abb. 1.1: STM-Bild der Xenonatome, die mit dem STM auf einer (110)-Nickeloberfläche verschoben wurden. Jeder Buchstabe ist in y-Richtung 50 Å hoch. 3

Kapitel 2:

Abb. 2.1: Schematischer Aufbau des UHV-Systems ‘PAC-SAU‘. 5

Kapitel 3:

Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Augerprozesses. 7
Abb. 3.2: Aufbau des verwendeten Auger-Elektronen-Spektrometers.....8
Abb. 3.3: Augerspektrum einer sauberen WSe_2-Oberfläche. 9
Abb. 3.4: Streuung einer ebenen Welle an einem zweidimensionalen periodischen Gitter. .10
Abb. 3.5: Kegel der konstruktiven Interferenz mit Öffnungswinkel 2φ. 10
Abb. 3.6: Oberflächen-Bravaisgitter einer kubisch-flächenzentrierten Einheitszelle und die daraus konstruierten reziproken Gitter. 11
Abb. 3.7: Schematische Darstellung der verwendeten 3-Gitter-LEED-Optik. 12
Abb. 3.8: LEED-Bild der WSe_2-Oberfläche (E = 171 eV).....12
Abb. 3.9: Zerfallsschema der radioaktiven Sonde ^{111}In. 13
Abb. 3.10: Schematische Darstellung der PAC-Meßmethode.....17
Abb. 3.11: Schematischer Aufbau des Tunnelmikroskops. 21

Kapitel 4:

Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Probe-Schiffchen-Quarzanordnung. 22
Abb. 4.2: Schematische Darstellung des mehrstufigen Reinigungsprozesses. 23
Abb. 4.3: a) Schematische Darstellung des Ätzvorganges 25
b) fertige Spitze. 25
Abb. 4.4: a) die versetzte ABAB-Stapelfolge eines HOPG-Kristalls.....26
b) im Tunnelbildes zu sehende HOPG-Oberfläche.....26
Abb. 4.5: STM-Bild einer HOPG-Oberfläche mit zugehöriger Fouriertransformierten. 27
Abb. 4.6: STM-Bild einer gestuften Ag(100)-Oberfläche mit einem Querschnitt entlang der schwarzen Linie. 28
Abb. 4.7: Schematische Darstellung des verwendeten Manipulators. 29

Kapitel 5:

Abb. 5.1: Ein Ausschnitt eines WSe_2-Kristalls, der die trigonale prismatische Koordination eines W-Atoms zeigt. 31
Abb. 5.2: STM-Bild eines atomar aufgelösten WSe_2-Gitters mit zugehöriger Fouriertransformierten. 32
Abb. 5.3: Schematische Darstellung der drei Wachstumsarten. 33
Abb. 5.4: STM-Aufnahme (am LS Leiderer erstellt) von Indium auf WSe_2. 34
Abb. 5.5: AFM-Aufnahme (am LS Leiderer erstellt) von Indium auf WSe_2. Am rechten Rand erkennt man eine Mehrfachstufe. 35
Abb. 5.6: a) tetragonal raumzentrierte Einheitszelle von Indium 35
b) Beschreibung von Indium als verzerrtes fcc-Gitter. 35
Abb. 5.7: STM-Bild der Indiuminsel-Oberfläche mit zugehöriger Fouriertransformierten (am LS Leiderer erstellt). 36
Abb. 5.8: R(t)-Spektrum und zugehörige Fourierstransformierte, T_M = Raumtemperatur. ..37
Abb. 5.9: Serie von R(t)-Spektren mit zugehörigen Fouriertransformierten bei Erhöhung der Probentemperatur über den Schmelzpunkt. 39
Abb. 5.10: Serie von R(t)-Spektren mit zugehörigen Fouriertransformierten bei Erniedrigung der Probentemperatur von T_M = 158 °C bis T_M = RT. 40
Abb. 5.11: a) STM-Bild (am LS Leiderer erstellt) vor Durchfahren der Temperaturrampe ...41
b) AFM-Bild (am LS Leiderer aufgenommen) nach Durchfahren der Temperaturrampe. 41
Abb. 5.12: Anteil der ^{111}Indium-Sonden in “fester” Umgebung bei Variation der Temperatur. 43

Tab. 5.1: Sondenanteile und Quadrupolfrequenzen ω_0 zu verschiedenen Probentemperaturen. 42

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei meiner Diplomarbeit geholfen haben und mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind.

Ich möchte mich bei der gesamten AG Schatz für die kollegiale und die kameradschaftliche Atmosphäre bedanken und auch für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. G. Schatz danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die netten Gespräche in der Kaffeeecke, natürlich nicht nur über Physik. Er ermöglichte mir nicht nur eine schöne Diplomandenzeit sondern auch als Doktorand noch eine paar Jahre Mitglied der AG Schatz zu bleiben und mich in der Physik der Nanostrukturen auszutoben.

Meinem direkten Chef, *meinem* Doktoranden Markus Dippel, danke ich für die Einführung in das UHV-Business (“ und meine Mutter sagt noch, Bub mach Polymerphysik…“). Er brachte mir bei, daß man lieber dreimal überlegen soll, bevor man anfängt eine UHV-Apparatur zu bedienen. Außerdem danke ich ihm für die netten Stunden im Labor, auf den Unifeten und für die hilfreichen Korrekturen und Tips an dieser Diplomarbeit.

Mit Dr. Georg Filleböck, mein bisheriger Bürokollege, der jetzt die Mannesmannaktien steil in die Höhe schießen läßt, (kaufen…), hatte ich nicht nur in Konstanz viel Spaß, sondern auch in Krakau. Er führte mich als sein Nachfolger als Polenbeauftragter der AG Schatz sehr gut in die Materie ein. Ich weiß jetzt nicht nur, wie es in einem polnischen Forschungsinstitut zugeht, sondern kenne jetzt auch die besten Restaurants am Platz und die Kneipen und Discos, die am längsten offen haben. Außerdem durfte ich von seinem fast unerschöpflichen Wissen, das er sich während seiner Promotionszeit angeeignet hat, profitieren, das sich auch im Korrekturlesen dieser Arbeit niederschlug.

Bei Helmut Wider bedanke ich mich für das entgegengebrachte Interesse für physikalische Fragen.

Die Mitglieder der Myonen-Gruppe Thomas Blasius, Dr. Anselm Hofer und Karsten Küpfer mit ihrem Chef Priv. Doz. Dr. Christof Niedermayer waren mir immer sehr gute Kollegen. Mit Thomas und Anselm habe ich so manche Nacht bei mehreren Bieren verbracht und über Gott und die Welt diskutiert. Karsten ist ein sehr guter Freund für mich geworden, der mich bei dringender Hilfe während unseres Umzuges in die Gottlieberstraße nicht im Stich gelassen hat und mit Christof ist es immer sehr interessant in der Kaffeeecke über die neuesten Börsennachrichten zu diskutieren.

Ich möchte auch allen anderen Mitarbeiter auf P10 danken, die zu der guten Arbeitsatmosphäre beigetragen haben, wie z.B. Michael Dalmer mit einer Kombination aus Starkbiertrinken und mehrere Folgen von Raumschiff Orion anschauen, Frau Lax, die mir in chemi-

schen Dingen auf die Sprünge half (Aluminium löst sich in konz. Salzsäure sprudelnd auf und gibt eine große Sauerei) und natürlich für die weißen Zettelchen.

Mehrere Bilder dieser Arbeit sind am Lehrstuhl Leiderer entstanden. Dafür möchte ich mich bei Dr. Armin Rettenberger und Jörg Zimmermann bedanken. Armin half uns ebenfalls unser STM besser in den Griff zu bekommen.

Der größte Dank gilt natürlich meinen Eltern, dafür daß sie mir dieses Studium ermöglicht haben. Ohne deren Unterstützung wäre vieles nicht so reibungslos abgelaufen und ich hätte nicht ein so unbeschwertes Leben führen können.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Verlobten Daniela Seufert danken. Sie hat mich während den Höhen und auch Tiefen das gesamten Studiums unterstützt und von neuem motiviert und hatte auch Verständnis, wenn ich mal schlechte Laune hatte oder einfach keine Zeit.