

Kollektive elektronische
Anregungen
strukturierter Silberschichten

Vom Fachbereich Physik
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Torsten Hildebrandt

geboren am 08.11.1969
in Hannover

1999

Referent: Prof. Dr. Martin Henzler

Korreferent: Prof. Dr. Mario Rocca

Tag der Promotion: 20.12.1999

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe von gleichzeitig energie- und impulsaufgelöster Elektronenbeugung (ELS-LEED) das Verhalten der Dispersionsbeziehung von Ag-Oberflächenplasmonen in Abhängigkeit der detaillierten Oberflächenstruktur an zwei Systemen untersucht.

System Ag auf Si(111)

Auf einem Si(111)-Substratkristall wurde bei Raumtemperatur ein 100 ML starker epitaktischer Ag-Film aufgewachsen. Neben dem Energieverlust des Oberflächenplasmons bei 3,7 eV konnte ebenfalls die Interfaceresonanz bei 1,9 eV sowie ein aufgrund des dielektrischen Verhalten erwartetes Maximum zwischen 7 und 8 eV nachgewiesen werden. Die Dispersion zeigt bis auf geringe Abweichungen das von der Einkristalloberfläche bekannte Verhalten. Auf eine so präparierte Ag-Basisschicht wurde bei einer Temperatur von 110 K weiter Ag aufgebracht, was zu einer zunehmenden Aufrauung der Oberfläche führte. Mit Hilfe detaillierter SPA-LEED Untersuchungen wurde jeweils die vertikale Rauigkeit sowie die mittlere Terrassenlänge bestimmt. Mit zunehmender vertikaler Rauigkeit wurde eine Absenkung der Energie des Oberflächenplasmons sowie eine Aufweitung (Reduzierung des quadratischen Terms) der Dispersionsrelation beobachtet. Im Rahmen der bisherigen Modelle der reduzierten s-d-Kopplung sind die beobachteten Effekte nicht zu erklären. Wird die Rauigkeit der Oberfläche als Überlagerung von Beugungsgittern unterschiedlicher Gitterkonstanten angesehen, so kann der beobachtete Effekt als Überlagerung zweier Anteile des Plasmonenverluste verstanden werden, die experimentell nicht voneinander getrennt werden können.

System Ag auf NaCl/Ge(100)

Auf einem epitaktischen NaCl-Film, der auf einem Ge(100)-Substrat aufgebracht wurde, wurde das Wachstum von Ag bei einer Temperatur von 110 K untersucht. Durch SPA-LEED und Rasterkraftmessungen konnte gezeigt werden, daß bei dieser Temperatur ein rein statistisches Wachstum vorliegt, bei dem keinerlei Korrelation der Ag-Atome beobachtet werden kann. Erst nach einem Ausheilsschritt zu Temperaturen zwischen 300 und 540 K läuft das Material zu größeren Inseln unterschiedlicher Orientierungen zusammen.

Die Plasmafrequenz der kalt präparierten Ag-Schichten zeigt eine unerwartete, von der Bedeckung abhängige Verschiebung zu höheren Werten. Der Ausheilvorgang der Ag-Schichten ist durch eine deutliche Reduzierung der Resonanzfrequenz zu beobachten. Elektronenstrahlinduzierte Defektstrukturen der NaCl-Schicht werden schon von geringen Ag-Bedeckungen abgesättigt, was auf eine bevorzugte Nukleation an diesen Defekten zurückgeführt wird.

Die dielektrische NaCl-Schicht zeigt einen deutlichen Einfluß auf das Verhalten der Dispersionsrelation, die im Bereich niedriger Ag-Bedeckungen ein lokales Minimum aufweist. Für hohe Ag-Bedeckungen, bei der eine Überlagerung der Plasmonenresonanzen der verschiedenen Anteile der rauhen Schicht vorliegt, wird der Verlauf zunehmend flacher. Der Einfluß des Germaniumsubstrates konnte durch Variation der NaCl-Schichtdicke, die zu einer deutlichen Verschiebung der Dispersionsrelationen führt, nachgewiesen werden.

Schlagworte

Oberflächenplasmon, Silber, Oberflächenstruktur

Abstract

The dependence of the dispersion of silver surface plasmons on details of the surface morphology has been investigated by means of electron diffraction with high energy and momentum resolution (ELS-LEED).

System Ag on Si(111)

100 monolayer thick Ag films that grow epitaxially on Si(111) at room temperature show distinct energy losses at 3.7 eV due to surface plasmons and at 1.9 eV due to the Ag - Si interface plasmon. The loss function exhibits also maxima around 7 and 8 eV as expected from calculations using the dielectric function of bulk silver. The measured surface plasmon dispersion is similar to results obtained on Ag(111) surfaces of bulk crystals. Deposition of additional Ag on the epitaxial films at 110 K increases the surface roughness as demonstrated by spot profile analysis of LEED. SPA-LEED has been used to determine the vertical roughness as well as the mean terrace width. A comparison of LEED and EELS data reveals that the surface plasmon energy decreases with increasing vertical roughness. Furthermore, a broadening of the dispersion (decrease of the quadratic term) with increasing vertical roughness has been detected. While the experimental results are beyond the scope of recent mean field calculations considering s-d-screening, the effects of surface roughness on plasmon dispersion may be understood, modeling roughness as a superposition of diffraction gratings with different lattice constants.

System Ag on NaCl/Ge(100)

SPA-LEED and atomic force microscopy have been used to study the growth of Ag on NaCl(001). Here epitaxial NaCl films on Ge(001) have been used as a substrate. Ag grows statistically on NaCl(001) at a temperature of 110 K. Ag islands form only after annealing up to temperatures in the range 300 - 540 K. Different islands exhibit different orientation with respect to the substrate.

While Ag grown statistically on NaCl shows a shift of the silver plasmon resonance to higher energies with respect to the surface plasmon, the annealing process shifts the plasmon resonance to lower energies. This behaviour cannot be explained within any current theoretical model. Electron-induced defects on the NaCl surface act as nucleation centers for Ag.

The dielectric properties of the NaCl films strongly affect the exact behaviour of the plasmon dispersion of the Ag layer. The dispersion exhibits a local minimum for low Ag coverages. For high coverages a superposition of different plasmon resonances connected to different areas of the rough Ag film can be observed. Consequently the dispersion becomes flat. Studies on NaCl films of different thicknesses reveal a remarkable shift of the Ag plasmon dispersion induced by the Ge substrate underneath the NaCl film.

Keywords

surfaceplasmon, silver, surfacestructure

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theoretische Grundlagen	3
1.1 Elastische Elektronenbeugung in kinematischer Näherung	4
1.1.1 Paar- und Phasenkorrelation	5
1.1.2 Gestufte Oberflächen	6
1.1.3 Laterale Rauigkeit	8
1.1.4 Inhomogenitäten	9
1.2 Inelastische Elektronenbeugung	11
1.2.1 Impactstreuung	11
1.2.2 Dipolstreuung	12
1.3 Plasmonen	16
1.3.1 Oberflächenwellen	17
1.3.2 Die dielektrische Funktion des freien Elektronengases	17
1.3.3 Berücksichtigung von d-Elektronen	19
1.3.4 Plasmonendispersion	19
2 Experimentelle Voraussetzungen	27
2.1 ELS-LEED	29
2.1.1 Ansteuerung des Spektrometers	31
2.1.2 Messmöglichkeiten und Auflösungsvermögen	31
2.1.3 Einfluß endlicher Energie- und Impulsauflösung	32
2.2 Präparation der Einkristalle	35
2.2.1 Germanium	35
2.2.2 Silizium	35
2.3 Verdampfer	36
2.3.1 NaCl	36
2.3.2 Ag	38
3 Plasmaschwingung rauher Ag-Oberflächen	41
3.1 Die 100 ML Ag-Schicht	42
3.1.1 Elektronische Struktur der Ag-Schicht	45

3.1.2	Einfluß der Primärenergie	46
3.1.3	Dispersion des Oberflächenplasmons	48
3.1.4	Dämpfung der Plasmaschwingung	49
3.1.5	Winkelverteilung des Plasmonenverlustes	51
3.1.6	Einfluß der Rotationsmosaïke auf die Plasmonendispersion	52
3.2	Strukturuntersuchungen der rauhen Ag-Flächen	53
3.3	Elektronische Struktur der rauhen Ag-Schichten	58
3.3.1	Dispersion des Oberflächenplasmons	59
3.3.2	Dämpfung des Oberflächenplasmons	62
3.4	Diskussion	63
3.4.1	Rauhigkeit als dünne Schicht	63
3.4.2	Rauhigkeit als Anordnung von Ag-Clustern	64
3.4.3	Einheitliches System von 100 ML Ag und Rauhigkeit	64
4	Ag auf NaCl/Ge(100)	67
4.1	Charakterisierung der Ausgangsflächen	68
4.1.1	Das Ge-Substrat	68
4.1.2	Epitaktische NaCl-Schichten	69
4.2	Strukturelle Untersuchungen	74
4.2.1	Informationen aus der elastischen Elektronenbeugung	74
4.2.2	Rasterkraft-Messungen	78
4.2.3	Diskussion der Strukturen von Ag auf NaCl(100)	80
4.3	Untersuchung der elektronischen Struktur	81
4.3.1	Vergleich mit Na-Oberflächenplasmonen	86
4.3.2	Einfluß der elektronenstrahlinduzierten Defektstrukturen	88
4.3.3	Dispersion der Ag-Oberflächenplasmonen	89
4.4	Diskussion	95
	Zusammenfassung und Ausblick	99
	A ELS-LEED Veröffentlichungen	101
	Literaturverzeichnis	104

Abkürzungsverzeichnis

UHV	-	Ultrahochvakuum
LEED	-	Low Energy Electron Diffraction
AES	-	Auger Electron Spectroscopy
EELS	-	Electron Energy Loss Spectroscopy
HREELS	-	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
ELS-LEED	-	Electron energy Loss Spectroscopy by Low Electron Energy Diffraction
ESD	-	Electron Stimulated Desorption
PSD	-	Photon Stimulated Desorption
SPA-LEED	-	Spot Profile Analysis of Low Energy Electron Diffraction
TDS	-	Thermodesorptionsspektroskopie
EBE-Epitaxy	-	Electron beam Exposure and Epitaxy
AFM	-	Atomic Force Microscopy
SEM	-	Scanning Electron Microscopy
SBZ	-	Surface Brillouin Zone
Ag	-	Silber
Ge	-	Germanium
Si	-	Silicium
NaCl	-	Natriumchlorid

Einleitung

Die Untersuchung kollektiver elektronischer Anregungen bietet eine Möglichkeit, detaillierte Informationen der Elektronendichte von Metallen oder Halbleitern zu gewinnen. Direkt abhängig von diesen Eigenschaften des Elektronengases sind z.B. die elektrischen Transportphänomene sowie das optische Verhalten des Festkörpers. Das Verständnis der Eigenschaften eines solchen halbunendlichen Elektronengases ist daher von grundlegendem Interesse. Mit fortschreitender Miniaturisierung von Halbleiterbauelementen sind diese Fragen aber auch zunehmend von praktischem Interesse. So stellt eine dünne metallische Schicht praktisch ein zweidimensionales Elektronengas dar, das durch Variation der Schichtdicke und Präparationsmethode in weiten Grenzen beeinflussbar ist und sich auch im elektrischen Verhalten widerspiegelt.

Mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), mit der die elektronischen Eigenschaften einer Oberfläche abgefragt werden können, wird es möglich, Aussagen über die Leitfähigkeit des Systems zu treffen, ohne die Probe zu kontaktieren [15, 67]. Interessant werden solche Messungen wenn z.B. untersucht werden soll, ab welcher Dicke eine Schicht aus Metallatomen tatsächlich metallisch wird. Im Bereich niedriger Bedeckungen, d.h. wenn sich noch kein durchgängig leitender Pfad in der Schicht ausgebildet hat (unterhalb der Perkolationsgrenze), können mit den herkömmlichen Leitfähigkeitsuntersuchungen keine Aussagen getroffen werden [53]. Mit anderen Methoden hingegen, wie der Photoemission oder der STM-Spektroskopie besteht prinzipiell die Möglichkeit, solche Untersuchungen vorzunehmen. Die Interpretation ist jedoch nicht immer eindeutig, da detektierte metallische Zustände stark lokalisiert sein können und so nicht zwangsweise zu einer Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen führen müssen. Die hier eingesetzte Elektronenenergieverlustspektroskopie liefert eine eher makroskopische Information, so daß z.B. über die inelastische Verbreiterung des Spekularstrahls Aussagen über die Leitfähigkeit des Gesamtsystems gewonnen werden können [15, 67]. Können die Elektronen des Leitungsbandes zu kollektiven Schwingungen angeregt werden, das Quant dieser Schwingungsmode wird als Plasmon bezeichnet, so kann von einem eindeutig metallischem Charakter des Systems ausgegangen werden [71].

Die Möglichkeit der Anregung der Plasmaschwingung mittels Elektronen wurde erstmals 1957 von Ritchie theoretisch vorhergesagt [76]. Experimentell konnten diese Anregungen mit verschiedenen Methoden nachgewiesen werden. Dies sind einerseits optische Verfahren, bei denen zur Kopplung des Plasmonenfeldes an die Photonen eine korrigierte Fläche oder eine Gitterstruktur nötig ist, sowie andererseits die Elektronenenergieverlustspektroskopie in Reflexion oder Transmission. Eine Übersicht ist z.B. bei Raether [72, 73, 74] zu finden.

Mit der winkelaufgelösten Elektronenenergieverlustspektroskopie niederenergetischer Elektronen konnte die Dispersion des an der Kristalloberfläche lokalisierten Oberflächenplasmons vermessen werden. Für einfache Metalle wie z.B. Natrium oder Kalium wurde ein inertial negativer Verlauf gefunden. Eine Übersicht der untersuchten Systeme wird von Rocca gegeben [77].

Im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie konnte das Verhalten der Plasmaschwingungen gut verstanden und reproduziert werden [18, 19, 50]. Dies gilt hauptsächlich für das Plasmon einfacher Metalle, wogegen kompliziertere Systeme, in denen d-Elektronen zu berücksichtigen sind, noch immer Fragen aufwerfen. Zu diesen Systemen gehören z.B. Indium, Quecksilber und auch Silber, welches im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.

Im Gegensatz zu einfachen Metallen ist auf glatten, einkristallinen Ag-Oberflächen eine inertial positive Dispersion des Oberflächenplasmons zu beobachten. Liebsch konnte diese Beobachtung auf die q_{\parallel} abhängige Wechselwirkung zwischen den an der kollektiven Schwingung beteiligten s- und d-Elektronen zurückführen [49, 50]. Weiter zeigt sich jedoch eine unerwartete Anisotropie hinsichtlich der Kristallorientierung und für Ag(110) auch hinsichtlich des Azimuts. Die Ursache dieser Effekte ist durch die bisherigen theoretischen Beschreibungen nicht erfaßt und war bisher experimentell nicht unumstritten. Mit detaillierten ELS-LEED-Untersuchungen an reinen und durch Kalium-Angebot rekonstruierten Ag-Oberflächen, konnte jedoch eine klare experimentelle Basis geschaffen werden [65, 64, 63, 60].

In dieser Arbeit wird auf den Einfluß der detaillierten Oberflächenstruktur und auf das Verhalten der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons eingegangen. Durch die einmalige Kombination von Energie- und Impulsauflösung des ELS-LEED Instruments konnten sowohl strukturelle als auch elektronische Informationen über die gezielt präparierten Oberflächen gewonnen werden.

Im ersten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen und Konzepte vorgestellt, die für die Durchführung und Auswertung der Messungen nötig waren. Daran anschließend wird im zweiten Kapitel der experimentelle Aufbau der ELS-LEED Apparatur und die weiterhin benutzten Meß- und Präparationsmethoden erläutert. Kapitel 3 stellt die Messungen am System Ag/Si(111) vor. Eine 100 ML starke, epitaktische Ag-Schicht auf dem Si-Substratkristall wurde bei 110 K durch aufbringen von geringen Mengen zusätzlichem Ag künstlich aufgerauht und hinsichtlich der Struktur und Plasmonendispersion untersucht. Im zweiten Meßkapitel werden Untersuchungen an dünnen Ag-Filmen auf einer epitaktischen NaCl-Schicht gezeigt. In Abhängigkeit der Ag-Menge sowie der Dicke der NaCl-Schicht wurde ebenfalls das Verhalten der Dispersion des Oberflächenplasmons untersucht. Abschließend wird eine Zusammenfassung der Untersuchungen und Ergebnisse sowie ein Ausblick gegeben.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

Sowohl die hochauflösende Elektronenbeugung als auch die Spektroskopie mit Elektronen haben sich in der Festkörperphysik und im speziellen auch in der Oberflächenphysik als ein mächtiges Instrument zur Charakterisierung von Kristallen und Oberflächen entwickelt. Durch Verwendung von niederenergetischen Elektronen im Energiebereich bis ca. 200 eV kann aufgrund der geringen Eindringtiefe (ca. 3-10 Å) in den Festkörper eine hohe Oberflächenempfindlichkeit erzielt werden.

Durch Analyse der rückgestreuten Elektronen bezüglich ihrer Energie, Winkelverteilung und Intensität können so wertvolle Rückschlüsse über die Natur der Oberfläche getroffen werden.

Die *elastisch* gestreuten Elektronen liefern eine Vielzahl an Informationen über die Symmetrie und geometrische Struktur der Oberfläche. Durch die bloße Existenz von Reflexen im Beugungsbild kann allerdings die Anordnung der Atome in komplexen Einheitszellen nicht geklärt werden. Hierzu ist es nötig, in einer dynamischen Theorie Vielfachstreuprozesse zu berücksichtigen, und mit einer aufwendigen Simulation die Streuintensität in Abhängigkeit der Elektronenenergie zu bestimmen.

Oberflächen mit Defektstrukturen, die zu einer Verbreiterung der Braggreflexe und zu einer Anhebung des Untergrundes führen, können bislang nicht in der dynamischen Theorie beschrieben werden.

Beschränkt man sich jedoch in der einfacher handhabbaren kinematischen Streutheorie auf die Analyse der Beugungsprofile, so können beispielsweise Informationen über Atomabstände, Stufenverteilungen, Inselgrößen usw. gewonnen werden [28].

Das Studium der *inelastisch* gestreuten Elektronen bietet andererseits Informationen über elementare Anregungen des Kristalls und besonders auch der Oberfläche. Als Beispiele können dabei Gitterschwingungen (Phononen), Schwingungen des Elektronengases (Plasmonen) oder auch elektronische Anregungen genannt werden.

Diese scheinbar klar getrennten Prozesse treten in der Natur jedoch miteinander vermischt auf. So sind bei endlichen Temperaturen die Intensitäten der Braggreflexe aufgrund der thermischen Bewegung der Oberflächenatome reduziert (Debye-Waller Faktor). Die Ursache liegt in der Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen in der Oberfläche. Aufgrund der Energie- und Impulserhaltung erfahren diese Elektronen eine Ablenkung aus der Braggrichtung heraus und bilden einen sogenannten thermisch diffusen Untergrund. Aber auch bei anderen Anregungen ist eine solche Winkeländerung zu beobachten, bei der die Intensität je nach Wechselwirkungsprozeß scharf um den Braggreflex konzentriert

ist (Dipolstreuung), oder auch über die gesamte Brillouinzone verteilt sein kann (Impactstreuung).

Es zeigt sich also, daß nicht nur die elastische, sondern auch die inelastische Elektronenbeugung wichtige Informationen dem Experiment zugänglich macht. Da diese Unterscheidung, wie oben angedeutet, nur der einfacheren Strukturierung der theoretischen Beschreibung dient, sollte vielmehr von energieaufgelöster Elektronenbeugung gesprochen werden.

In diesem Kapitel werden im folgenden die theoretischen Konzepte der elastischen sowie der inelastischen Elektronenbeugung beschrieben.

1.1 Elastische Elektronenbeugung in kinematischer Näherung

In der kinematischen Näherung wird die Oberfläche in weit in das Volumen reichende, statische Einheitszellen mit identischem Streuverhalten unterteilt (s. Abbildung 1.1). Da der Abstand zwischen Elektronenkanone und Probe sowie zwischen Probe und Detektor als groß angenommen werden können, werden Elektronen als ebene Wellen beschrieben (Fraunhofersche Beugung).

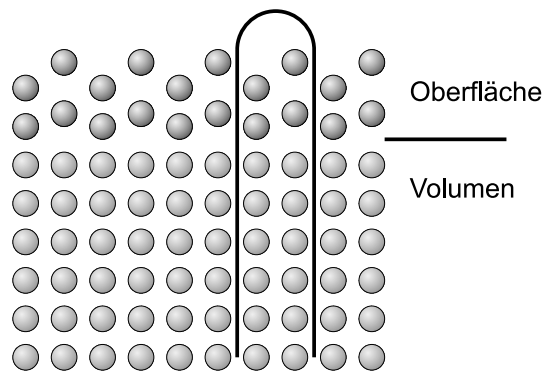


Abbildung 1.1: Beispiel für die in der kinematischen Näherung benutzte säulenförmige Einheitszelle (einheitszelle)

Für die Wellenfunktion eines gestreuten Elektrons ergibt sich mit \vec{k}_i und \vec{k}_s als Wellenvektoren der ein- und auslaufenden Welle, $r_{\vec{n}}$ als Ortsvektor der \vec{n} -ten Einheitszelle und dem Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$:

$$\psi(\vec{K}, \vec{k}_i) = \sum_{\vec{n}} f_{\vec{n}}^{EZ}(\vec{K}, \vec{k}_i) e^{i\vec{K}\vec{r}_{\vec{n}}} \quad (1.1)$$

Die Streuamplitude $f_{\vec{n}}^{EZ}(\vec{K}, \vec{k}_i)$ wird dabei durch Summation über die atomaren Streufaktoren der einzelnen Atome der säulenförmigen Einheitszelle gebildet

$$f_{\vec{n}}^{EZ}(\vec{K}, \vec{k}_i) = \sum_{\nu} f_{\nu}(\vec{K}, \vec{k}_i) e^{i\vec{K}\vec{\rho}_{\nu}} \quad (1.2)$$

wobei die Position der Atome $\vec{\rho}_{\nu} = \vec{r}_{\nu} - \vec{r}_{\vec{n}}$ relativ zum Ortsvektor der Einheitszelle angegeben wird. Experimentell ist jedoch nur das Betragsquadrat der Wellenfunktion als Intensitätsinformation der gebeugten Elektronen zugänglich:

$$\begin{aligned}
I(\vec{K}, \vec{k}_i) &= \psi \psi^*(\vec{K}, \vec{k}_i) = \sum_{\vec{n}, \vec{m}} f_{\vec{n}}^{EZ} f_{\vec{m}}^{*EZ}(\vec{K}, \vec{k}_i) e^{i\vec{K}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})} \\
&= f^{EZ} f^{*EZ}(\vec{K}, \vec{k}_i) \cdot \sum_{\vec{n}, \vec{m}} e^{i\vec{K}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})} \\
&= F(\vec{K}, \vec{k}_i) \cdot G(\vec{K})
\end{aligned} \tag{1.3}$$

Durch Gebrauch der Annahme, daß die Einheitszellen alle das gleiche Streuverhalten zeigen, kann die Intensität also in das Produkt aus einem Formfaktor $F(\vec{K}, \vec{k}_i)$ und einem Gitterfaktor $G(\vec{K})$ separiert werden. Der Formfaktor ist dabei stark von der Elektronenenergie ($E = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_e}$), aber nur schwach von der Parallelkomponente des Streuvektors abhängig.

Es zeigt sich also, daß dynamische Effekte, die die absolute Reflexintensität bestimmen, durch den Formfaktor beschrieben werden. Die Reflexform, die die geometrische Anordnung der Streuer widerspiegelt, ist dagegen durch den Gitterfaktor gegeben [28].

1.1.1 Paar- und Phasenkorrelation

Für die vereinfachte Annahme eines quadratischen Gitters mit der Gitterkonstanten a kann die Anordnung der Atome in der Oberfläche ausgedrückt werden durch

$$\vec{r}(\vec{n}) = a \cdot \vec{n} + \vec{d}_z \cdot h(\vec{n}) \tag{1.4}$$

mit dem vertikalen Einheitsvektor der Einheitszelle \vec{d}_z und der Höheninformation der jeweiligen Einheitszelle $h(\vec{n})$. Wird nun ebenfalls der Streuvektor in eine Komponente parallel \vec{K}_{\parallel} und senkrecht \vec{K}_{\perp} zur Oberfläche aufgespalten, so läßt sich der Gitterfaktor schreiben als

$$\begin{aligned}
G(\vec{K}) &= \sum_{\vec{n}} \langle e^{i\vec{K}_{\perp} [h(\vec{n} + \vec{m}) - h(\vec{n})]} \rangle_{\vec{m}} e^{ia\vec{K}_{\parallel} \vec{n}} \\
&= \sum_{\vec{n}} \sum_h C(\vec{n}, h) e^{idK_{\perp} h} e^{ia\vec{K}_{\parallel} \vec{n}} \\
&= \sum_{\vec{n}} \phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp}) e^{ia\vec{K}_{\parallel} \vec{n}}
\end{aligned} \tag{1.5}$$

mit der sogenannten Paarkorrelation $C(\vec{n}, h)$ und der Phasenkorrelation $\phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp})$.

Für eine ideal glatte Oberfläche, in der keine Höhenunterschiede vorkommen, besteht der Gitterfaktor lediglich aus einer Reihe von Deltafunktionen

$$G_{id}(\vec{K}) = \sum_{\vec{n}} \delta(\vec{K} - \frac{2\pi}{a} \cdot \vec{n}) \tag{1.6}$$

womit sich aufgrund der Unabhängigkeit von K_{\perp} eine regelmäßige Anordnung von Braggstangen ergibt.

Sind jedoch Defekte wie Inseln, Stufen, etc. vorhanden, so führt dies zu einer K_{\perp} -abhängigen Verbreiterung der Beugungsprofile. Durch detaillierte Analyse der Profilform in Abhängigkeit der sogenannten Streuphase $S = \frac{d \cdot K_{\perp}}{2\pi}$, können Aussagen über die vertikale Rauigkeit als auch die laterale Rauigkeit getroffen werden.

1.1.2 Gestufte Oberflächen

Für eine raue Oberfläche, mit einer endlichen Anzahl von sichtbaren Lagen, spaltet der Gitterfaktor in zwei Anteile, eine zentrale Spitze und eine Schulter auf [45], deren Intensitäten gegenphasig mit der Streuphase variieren:

$$G(\vec{K}) = G_0(K_{\perp})G_{id}(\vec{K}_{\parallel}) + [1 - G_0(\vec{k}_{\perp})] \Phi_{Step}(\vec{K}_{\parallel}) \quad (1.7)$$

Es konnte gezeigt werden, daß die Variation der Intensität der zentralen Spitze die Informationen über die vertikale Lagenverteilung, also der vertikalen Rauigkeit enthält [1]. Sei p_l der sichtbare Anteil der l -ten Schicht, so läßt sich schreiben:

$$G_0(K_{\perp}) = G(S) = \sum_h \sum_l p_l p_{l+h} \cos(dK_{\perp} h) \quad (1.8)$$

Experimentell können diese Information durch Messung von Reflexprofilen in Abhängigkeit der Primärenergie gewonnen werden. Um den energieabhängigen Formfaktor aus den gemessenen Profilen zu eliminieren, muß die Intensität der Spitze auf die über eine gesamte Brillouinzone integrierte Gesamtintensität normiert werden:

$$G(S) = \frac{\int d\vec{K}_{\parallel} I_{Spitze}}{\int d\vec{K}_{\parallel} I_{Spitze} + \int d\vec{K}_{\parallel} I_{Schulter}} \quad (1.9)$$

Ein Maß zur Beschreibung der vertikalen Rauigkeit ist die Rauhtiefe Δ . Sie ist als Standardabweichung der Höhenverteilung der an der Oberfläche beteiligten Schichten definiert:

$$\Delta := \sqrt{\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2} \quad (1.10)$$

Sie läßt sich rechnerisch aus der Krümmung der $G(S)$ -Kurve bestimmen:

$$\Delta = \sqrt{-\frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\partial^2}{\partial S^2} G(S)} \quad (1.11)$$

Unter gewissen Annahmen kann die $G(S)$ -Kurve in der Nähe einer ganzzahligen Phase S_0 durch eine Gaußfunktion angenähert werden, und die Rauhtiefe ist dann durch die Halbwertsbreite δ_s gegeben [103]:

$$G(S) = e^{-\Delta^2 (2\pi(S-S_0))^2}, \quad \Delta = \frac{\sqrt{\ln 2}}{2\pi\delta_s} \quad (1.12)$$

Lage-für-Lage Wachstum

Für ein ideales Lage-für-Lage Wachstum, in dem eine zweite Lage erst dann beginnt, wenn die erste vollständig geschlossen ist, folgt mit $p_0 = 1 - \Theta$ und $p_1 = \Theta$:

$$G(S, \Theta) = 1 - 2\Theta \cdot (1 - \Theta) \cdot (1 - \cos(2\pi S)) \quad (1.13)$$

Bei einer Bedeckung Θ ergibt sich für die Rauhtiefe:

$$\Delta = \sqrt{\Theta \cdot (1 - \Theta)} \quad (1.14)$$

In Abbildung 1.2 ist dieses Verhalten gegen die Streuphase und die Bedeckung aufgetragen.

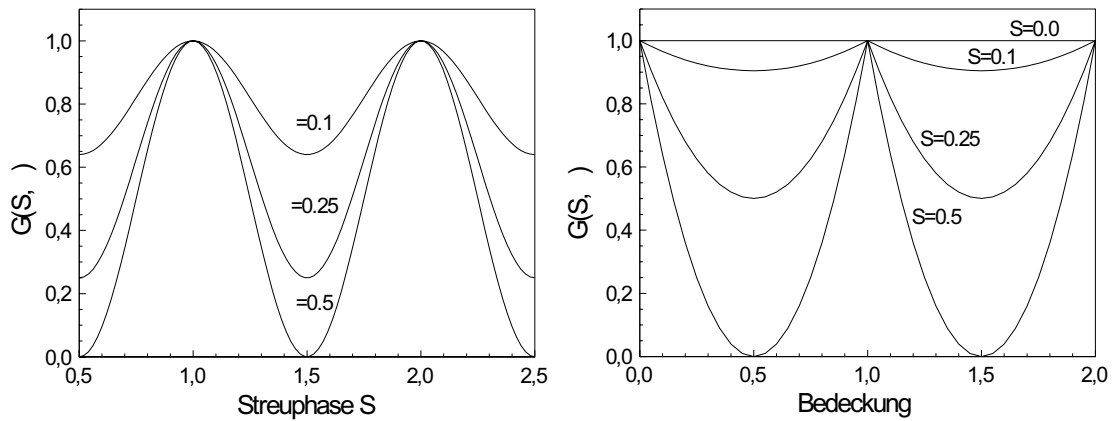


Abbildung 1.2: $G(S)$ für ein ideales Lage-für-Lage Wachstum. In der linken Grafik ist das Verhalten gegen die Streuphase für verschiedene Bedeckungen und in der rechten Grafik gegen die Bedeckung für verschiedene Streuphasen gezeigt. (g-von-s-lagefuerlage)

Statistisches Wachstum

Ganz im Gegensatz zum Lage-für-Lage Wachstum bleiben die aufgebrauchten Atome beim statistischen Wachstum auf der Lage, auf der sie aufgebracht wurden. Es findet also keine Diffusion vertikal zwischen den Schichten statt. Die Lagenverteilung entspricht hierbei einer Poissonverteilung und für $G(S, \Theta)$ kann analytisch der Ausdruck

$$G(S, \Theta) = e^{-2\Theta[1-\cos(2\pi S)]} \quad (1.15)$$

bestimmt werden. Wie in Abbildung 1.3 dargestellt, fällt die Spitzenintensität exponentiell mit der Bedeckung ab. Für die mit der Bedeckung ansteigende Rauhtiefe gilt:

$$\Delta = \sqrt{\Theta} \quad (1.16)$$

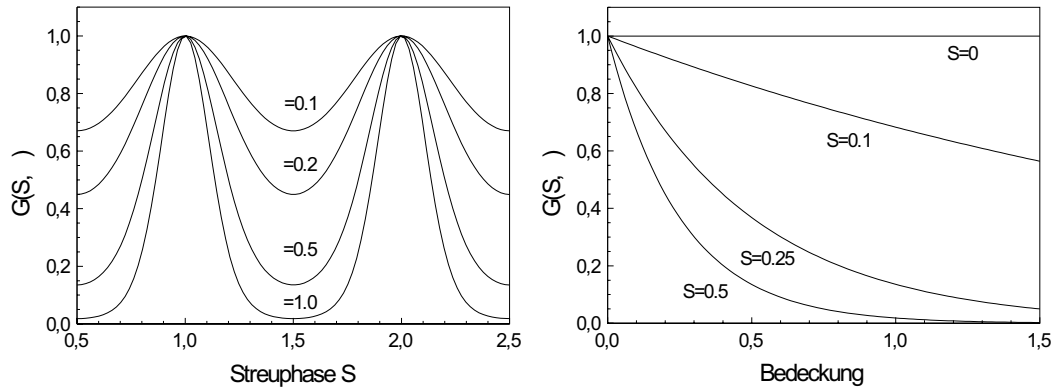


Abbildung 1.3: $G(S)$ für statistisches Wachstum (g-von-s-statistisch)

1.1.3 Laterale Rauigkeit

Informationen über die laterale Rauigkeit können aus dem Profil der Schulter $\Theta(\vec{K}_{\parallel})$ gewonnen werden. Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich durch Analyse des Profils direkte Aussagen über die Terrassenbreitenverteilung treffen [7, 101].

Ein beliebtes Beispiel für eine Terrassenbreitenverteilung $P(L)$ ist die geometrische Verteilung

$$P(L) = \frac{1}{\langle L \rangle} \cdot e^{-\frac{L}{\langle L \rangle}} \quad (1.17)$$

bei der die Wahrscheinlichkeit, auf eine Stufe zu treffen, unabhängig vom betrachteten Ort ist. Die Form der Schulter ergibt sich dann als ein Lorenzprofil [101]:

$$\Theta_{Step}(\vec{K}_{\parallel}) = \left(\left(\frac{2}{\langle L \rangle} \right)^2 + \vec{K}_{\parallel}^2 \right)^{-\nu} \quad (1.18)$$

Im eindimensionalen Fall ist der Wert des Exponenten $\nu = 1$, im zweidimensionalen, isotropen Fall ergibt sich $\nu = 3/2$. Aus der Halbwertsbreite $\Delta \vec{K}_{\parallel}$ läßt sich dann direkt die mittlere Terrassenbreite $\gamma = \langle L \rangle$ bestimmen.

Für statistisches Wachstum ergibt sich für die Terrassenbreitenverteilung eine Gamma-Verteilung

$$P(L) = \frac{1}{\Gamma} \frac{\nu^\nu}{(\nu - 1)!} \left(\frac{L}{\Gamma} \right)^{\nu-1} \cdot \exp\left(-\frac{\nu L}{\Gamma}\right) \quad (1.19)$$

mit dem Parameter $\nu = (\Gamma/\sigma)^2$, durch den die Breite der Verteilung gegeben ist. Γ ist dabei die mittlere Terrassengröße ($\Gamma = \langle L \rangle$) und σ deren Standardabweichung. Die diffuse Schulter des Beugungsreflexes hat in diesem Fall die Form eines Ringes. Wie ausgeprägt oder verschmiert dieser Ring ist, hängt von der Breite der Gamma-Verteilung ab. Im eindimensionalen Fall kann der Ring durch zwei um jeweils $\pm K_r$ verschobene Lorentzprofile¹ der Halbwertsbreite κ beschrieben werden. Die

¹Im Rahmen des Fit-Programmes [8] wird bei dieser Funktion vom Ringlorenz gesprochen

mittlere Terrassengröße und deren Standardabweichung können aus diesen von der Streuphase abhängigen Größen bei Gegenphase ($S = n + 1/2$) über folgende Zusammenhänge bestimmt werden [55, 56, 102]:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\pi^2}{\Gamma} \left(\frac{\sigma}{\Gamma} \right)^2 \\ K_r &= \frac{\pi}{a \Gamma} \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{\sigma}{\Gamma} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.20)$$

Beide Größen sind dabei in Einheiten des Ag-Reihenabstandes ($a = 2,498 \text{ \AA}$) angegeben. Für die Homoepitaxie von Ag(111) konnte von Luo [55] gezeigt werden, daß die Abhängigkeit von der Bedeckung die Form eines Potenzgesetzes hat:

$$\Gamma \sim \Theta^{-2/3} \quad \text{und} \quad \sigma \sim \Theta^{-2/3} \quad (1.21)$$

Weiter ergibt sich für die Korrelationslänge ξ , also dem mittleren Abstand zweier Inseln auf der Oberfläche, folgender Zusammenhang:

$$\xi = 2\Delta^2\Gamma \quad (1.22)$$

Die Korrelationslänge ξ ist also bei einer bestimmten Rauigkeit Δ nicht unabhängig von der mittleren Terrassengröße Γ .

1.1.4 Inhomogenitäten

Nicht immer kann von identischen Einheitszellen mit einem konstanten Streufaktor über die gesamte Oberfläche ausgegangen werden. Wenn bei einer Inphasebedingung eine nicht verschwindende Schulter zu beobachten ist, so muß von Inhomogenitäten, die durch Variationen des Streufaktors über die Oberfläche berücksichtigt werden müssen, ausgegangen werden. Für den Fall von nur zwei zu berücksichtigenden unkorrelierten Arten von Streuern mit den Streuamplituden f_a und f_b sowie den zugehörigen Bedeckungen Θ_a und Θ_b , kann die bisherige Theorie erweitert werden [103]

$$I(\vec{K}, \vec{k}_i) = |\langle f \rangle|^2 G(\vec{K}) + \underbrace{\Theta_a \Theta_b |\Delta f|^2 G(\vec{K}) * \Phi_{Inh}(\vec{K}_{\parallel})}_{I_{Inh}(K_{\perp}, \vec{K}_{\parallel})} \quad (1.23)$$

mit $\langle f \rangle = \Theta_a f_a + \Theta_b f_b$ und $\Delta f = f_a - f_b$ sowie dem Gitterfaktor $G(\vec{K})$ aus Gleichung (1.7).

Der erste Term dieses Ausdrucks ist ähnlich dem der homogenen Oberfläche aus Gleichung (1.4), es wird lediglich statt mit dem Quadrat mit dem mittleren Quadrat der Streuamplituden multipliziert. Durch die Faltung mit dem von K_{\perp} unabhängigen Ausdruck für die Inhomogenitäten im zweiten Term ergibt sich eine zusätzliche Verbreiterung. Im Gegensatz zur gestuften Oberfläche, bei der die Intensität der Verbreiterung in Abhängigkeit von K_{\perp} oszilliert, ist hier die Energieabhängigkeit lediglich auf die Streufaktoren zurückzuführen.

Unterliegen die Größen der Domänen jeweils einer geometrischen Verteilung, so ist das Profil wieder durch Gleichung (1.18), mit

$$\frac{2}{\langle \Gamma \rangle} = \frac{2}{\langle \Gamma_a \rangle} + \frac{2}{\langle \Gamma_b \rangle} \quad (1.24)$$

gegeben. Der Anteil der durch die Inhomogenitäten bedingten Schulter ergibt sich zu:

$$G_{Inh}(K_{\perp}) = \frac{\int d\vec{K}_{\parallel} I_{Inh}(K_{\perp}, \vec{K}_{\parallel})}{\int d\vec{K}_{\parallel} I(K_{\perp}, \vec{K}_{\parallel})} = \frac{\Theta_a \Theta_b |\Delta f|^2}{\Theta_a |f_a|^2 + \Theta_b |f_b|^2} \quad (1.25)$$

1.2 Inelastische Elektronenbeugung

Innerhalb der inelastischen Elektronenbeugung wird aus praktischen Gründen zwischen zwei Grenzfällen unterschieden. Die Wechselwirkung von Elektronen mit der Elektronenverteilung bzw. den Ionenrümpfen des Kristalls wird als Impactstreuung bezeichnet. Charakteristisch ist dabei die breite Verteilung der rückgestreuten Elektronen über die gesamte Brillouinzone.

In der Dipolstreuung wird dagegen die Wechselwirkung der Elektronen mit den langreichweitigen elektrischen Feldern elementarer Anregungen weit oberhalb der Oberfläche betrachtet. Hierbei ergibt sich eine scharfe Winkelverteilung der Elektronen um die Spekularrichtung.

1.2.1 Impactstreuung

Der Impactprozeß bezieht sich auf die Streuung der Elektronen am zeitlich fluktuierenden Kristallpotential. Er ist in EELS-Messungen immer vorhanden und sorgt für die Rückstreuung der Elektronen von der Oberfläche. Elastische Impactstreuung führt zur Elektronenbeugung und wird im Rahmen der LEED-Theorie beschrieben. Inelastische Impactstreuung tritt auf, wenn die Elektronen durch Wechselwirkung mit Schwingungen des Kristallgitters (Phononen) Energie gewinnen oder verlieren. Theoretisch ist die Impactstreuung nicht so leicht beschreibbar wie die Dipolstreuung, da die exakte Struktur des Kristallpotentials berücksichtigt werden muß. Nach einer Rechnung von [91, 92], in der das Substrat durch ein Array von Muffin-Tin Potentialen beschrieben wird, ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreut wird:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{mE_0}{s\pi^2\hbar^2} \frac{\cos^2\theta_i}{\cos\theta_s} S |M(\vec{k}_i, \vec{k}_s, \vec{q}_{||}, \vec{u})|^2 \quad (1.26)$$

Dabei sind θ_i und θ_s der Einfallswinkel und Ausfallswinkel, S die Wechselwirkungszone und M ein Matrixelement, das die Streuung eines Elektrons (\vec{k}_i, \vec{k}_s Wellenvektoren der einfallenden bzw. gestreuten Elektronen) an einem Oberflächenphonon (Wellenvektor $\vec{q}_{||}$, Polarisation \vec{u}) beschreibt.

Phononenstreuung

Wird das Modell der statischen Atomanordnung um Nullpunktsfluktuationen und thermisch angeregte Auslenkungen erweitert, so ist die inelastische Streuung an Phononen zu berücksichtigen.

Ist die Auslenkung \vec{u}_n aus der Ruhelage \vec{r}_n im Vergleich zum Atomabstand klein, so ergibt sich folgender Ausdruck für die Streuintensität [100, 4]:

$$I(\vec{K}, \vec{k}_i) = f^{EZ} f^{*EZ}(\vec{K}, \vec{k}_i) \cdot \sum_{\vec{n}, \vec{m}} e^{i\vec{K}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \cdot e^{-2M} \cdot \left(1 + 2M + \frac{(2M)^2}{2!} + \dots\right) \quad (1.27)$$

Dabei wird der energie- und temperaturabhängige Faktor $e^{-2M} = e^{-\langle(\vec{K} \cdot \vec{u}_n)^2\rangle}$ als Debye-Waller-Faktor bezeichnet. Die einzelnen Summanden in der Klammer entsprechen dabei den Anteilen der elastischen Streuung, der Einphononenstreuung, der Zweiphononenstreuung etc. an der Gesamtintensität. ELS-LEED Messungen zur Phononenstreuung an Al(111) sind unter [9, 110] nachzulesen.

Auswahlregeln

Aus der Gleichung (1.27) ergibt sich direkt, daß die Streuintensität null wird, wenn

$$\vec{u} \cdot \vec{K} = 0 \quad (1.28)$$

gilt. Dies bedeutet, daß Schwingungen mit Polarisationsvektoren in der Oberflächenebene senkrecht zur Streuebene nicht beobachtet werden können.

1.2.2 Dipolstreuung

Wechselwirkungsquerschnitt

Im Rahmen der Dipolstreuung wird die Wechselwirkung des elektrischen Feldes der einfallenden Elektronen mit dem langreichweitigen Dipolfeld von elementaren Anregungen des Festkörpers beschrieben. Bei diesen Anregungen kann es sich um Phononen, Plasmonen, Excitonen, Adsorbatschwingungen o.ä. handeln (s. Abbildung 1.4).

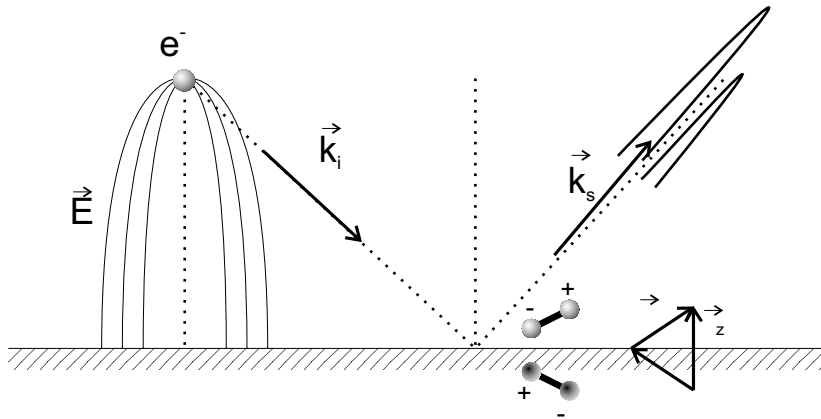


Abbildung 1.4: Dipolstreuung: Wechselwirkung des elektrischen Feldes eines Elektrons mit dem Dipolmoment eines adsorbierten Moleküls. Die Elektronen werden inelastisch in einen schmalen Winkelbereich um die Spekularrichtung gestreut. (dipolstreuung)

Ausgehend von der so bedingten Ladungsdichtefluktuation $\rho^*(\vec{r}, t)$, für die im Mittel über die Oberfläche $\int d\vec{r} \rho^*(\vec{r}, t) = 0$ gelten muß, folgt für das elektrische Feld, das ein auf die Oberfläche zufliegendes Elektron sieht [32]:

$$\Phi(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' \frac{\rho^*(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 2\pi \int \frac{d^2 Q_{\parallel}}{Q_{\parallel}} e^{-Q_{\parallel} r_{\perp}} e^{i\vec{Q}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \int_{r'_{\perp} \leq 0} dr' \rho^*(Q_{\parallel}, r'_{\perp}, t) e^{Q_{\parallel} r'_{\perp}} \quad (1.29)$$

mit

$$\rho^*(K_{\parallel}, r'_{\perp}, t) = \int d^2 r'_{\parallel} e^{-i\vec{Q}_{\parallel} \cdot \vec{r}'_{\parallel}} \rho^*(\vec{r}', t)$$

Die Reichweite des Potentials in das Vakuum wird also durch den Kehrwert des Wellenvektors der Anregung ($\sim 1/\vec{Q}_{\parallel}$) gegeben. Dies bedeutet aber, daß nur die langwelligen Feldkomponenten weit in das Vakuum hinausreichen. Die Elektronen koppeln, bedingt durch die lange Wechselwirkungszeit, besonders effektiv an eben diese Feldkomponenten. Aufgrund der Impuls- und Energieerhaltung

$$E_s - E_i = \pm \hbar \omega \quad \vec{k}_s - \vec{k}_i = \vec{Q} + \vec{G} \quad (1.30)$$

können die Elektronen dann auch nicht weit aus der Spekular- bzw. Braggrichtung herausgestreut werden, und es wird eine ausgeprägte Vorwärtsstreuung beobachtet.

Andererseits wird deutlich, daß Ladungsdichtefluktuationen bis zu einer Tiefe proportional zu $1/Q_{\parallel}$ in den Kristall hinein zum elektrischen Feld beitragen. Ein Elektron, das bei einem Streuprozess mit einer elementaren Anregung eine Änderung des Wellenvektors parallel zur Oberfläche um Q_{\parallel} erfährt, sieht also bis in eine Tiefe von ca. $1/Q_{\parallel}$ in den Kristall hinein.

Die Dipolstreuung beinhaltet also einen gewissen Anteil an Volumeninformationen. Das Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenempfindlichkeit kann über Auswahl des Streuvektors variiert werden.

Die eigentliche Rückstreuung der Elektronen erfolgt erst in einem zusätzlichen Impact-Streuprozess (s. Abbildung 1.5). Die Dipolwechselwirkung kann dabei vor oder auch nach der Streuung am Kristallpotential erfolgen.

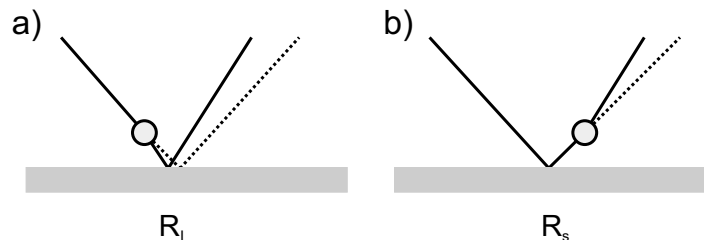


Abbildung 1.5: Möglichkeiten des Streuprozesses in der Dipolstreuung: a) inelastische Streuung mit kleinem Impulsübertrag und anschließender elastischer Streuung am Kristall, b) elastische Streuung am Kristall und anschließende inelastische Streuung mit kleinem Impulsübertrag (streuung) (streuung)

Der Streuquerschnitt für die inelastischen gestreuten Elektronen kann bestimmt werden, indem das Potential der Ladungsfluktuation in die Schrödingergleichung eingesetzt und diese in erster Ordnung Störungstheorie gelöst wird [59].

Unter den realistischen Annahmen, daß die Verlustenergie der Elektronen $\hbar \omega$ klein gegen die Primärenergie E_i und $k_{\perp}^i \approx k_{\perp}^s$ ist, ergibt sich der Streuquerschnitt als kohärente Überlagerung der in Abbildung 1.5 gezeigten Prozesse zu:

$$\frac{d^2 S}{d\Omega d\hbar\omega} = \frac{m^2 e^2 v_{\perp}^2}{2\pi^2 \hbar^5 \cos \theta_i} \left(\frac{k_s}{k_i} \right) \frac{|v_{\perp} Q_{\parallel} (R_s + R_i) + i(R_i - R_s)(\omega - \vec{v}_{\parallel} \cdot \vec{Q}_{\parallel})|^2}{Q_{\parallel}^2 [v_{\perp}^2 Q_{\parallel}^2 + (\omega - \vec{v}_{\parallel} \cdot \vec{Q}_{\parallel})^2]^2} \cdot P(\vec{Q}_{\parallel}, \omega) \quad (1.31)$$

Die Größen R_i und R_s geben die Wahrscheinlichkeitsamplituden für die elastische Streuung der Elektronen vor und nach dem Energieverlust an. Weiter ist θ_i der Einfallswinkel gegen die Oberflächennormale, \vec{v}_{\parallel} sowie v_{\perp} die Geschwindigkeitskomponenten der Elektronen und $P(\vec{Q}_{\parallel}, \omega)$ eine Funktion, die die dielektrischen Eigenschaften der Oberfläche berücksichtigt.

Für den Fall, daß die Verlustenergie klein gegen die Primärenergie ist, kann im allgemeinen davon ausgegangen werden, daß für die Wahrscheinlichkeitsamplituden $R_i \approx R_s$ gilt. Der Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt vereinfacht sich damit zu:

$$\frac{d^2 S}{d\Omega d\hbar\omega} = \frac{2m^2 e^2 v_{\perp}^2}{\pi \hbar^5 \cos \theta_i} \left(\frac{k_s}{k_i} \right) \frac{|R_i|^2}{\left[v_{\perp}^2 Q_{\parallel}^2 + (\omega - \vec{v}_{\parallel} \cdot \vec{Q}_{\parallel})^2 \right]^2} \cdot P(\vec{Q}_{\parallel}, \omega) \quad (1.32)$$

In diesem Fall skaliert die Intensität der Dipolstreuung direkt mit $|R_i|^2$ und damit mit der elastisch über Impact zurückgestreuten Intensität.

Die Gültigkeit dieser Annahme sollte jedoch immer überprüft werden, denn auch wenn die Verlustenergie klein gegen die Primärenergie ist, können gerade im Bereich kleiner Elektronenenergien starke Resonanzen in R_i bzw. R_s auftreten. Somit macht es dann einen entscheidenden Unterschied, ob der Dipolprozeß vor oder nach der elastischen Streuung stattfindet.

Der Ausdruck besteht also aus zwei wesentlichen Teilen. Der Bruch mit den Vorfaktoren beschreibt die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen. Durch diesen sogenannten kinematischen Faktor wird die typische Form der Dipolkeule bestimmt. In Abbildung 1.6 ist beispielhaft die gemessene Winkelverteilung eines Verlustes bei 2340 meV auf einer 10 TL starken CaF_2 in einer dreidimensionalen Ansicht gezeigt [29]. Es zeigt sich deutlich die durch den endlichen Einfallswinkel der Elektronen bedingte Asymmetrie.

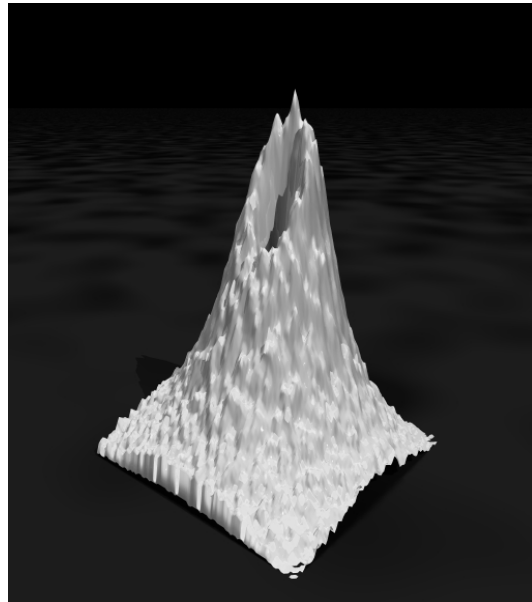


Abbildung 1.6: Zweidimensionale Winkelverteilung eines Dipolverlustes von 2340 meV auf einer 10 TL starken CaF_2 -Schicht auf Si(111) [29] (dipolkeule)

Das Verhalten des kinematischen Faktors in Abhängigkeit der Verlustenergie ist in Abbildung 1.7 gezeigt. Aufgetragen ist die Winkelverteilung der in der Streuebene (X-Richtung) gebeugten Elektronen für Verlustenergien von 0 meV bis 5000 meV für den beim ELS-LEED vorgegebenen Streuwinkel

von 12° sowie einer angenommenen Primärenergie von 60 eV. Zur Verdeutlichung wurde die Abbildung zeilenweise normiert, so daß das Maximum der Verteilung bei einer bestimmten Verlustenergie jeweils die gleiche Intensität bzw. den gleichen Grauwert zeigt. Deutlich kann der Einbruch der Intensität am Gammapunkt, die Aufweitung mit steigender Verlustenergie sowie die asymmetrische Intensitätsverteilung beobachtet werden.

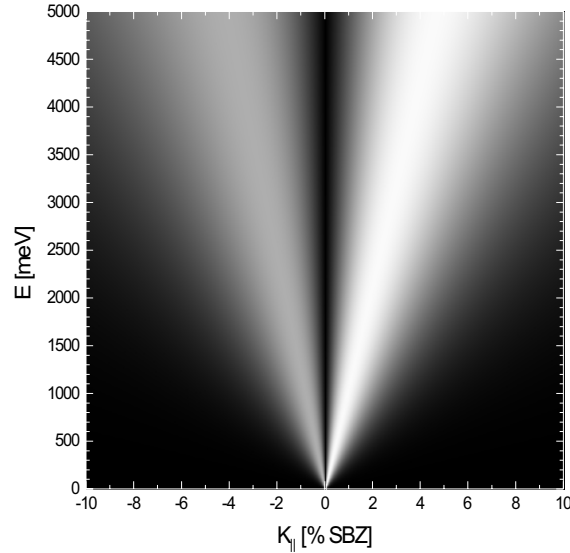


Abbildung 1.7: Zeilenweise normierte Winkelverteilung in der Streuebene in Abhängigkeit der Verlustenergie (winkelverteilung-normiert)

Der zweite Term in Gleichung (1.32), die Funktion $P(\vec{Q}_{||}, \omega)$, beschreibt dagegen das spektrale Verhalten des Verlustspektrums und enthält die Informationen über die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche. Sie wird daher auch als die Responsefunktion bezeichnet und ergibt sich nach [32] zu

$$P(\vec{Q}_{||}, \omega) = \frac{2\hbar Q_{||}}{\pi} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\xi(Q_{||}, \omega) + 1} \right\} \quad (1.33)$$

$\xi(Q_{||}, \omega)$ bezeichnet die effektive dielektrische Funktion der Oberfläche. Der Imaginärteil von $P(\vec{Q}_{||}, \omega)$ wird üblicherweise auch als Verlustfunktion bezeichnet.

In einem einfachen Modell für viele Anwendungen wird von einem halbumendlichen Substrat mit einer isotropen Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon_b(\omega)$ ausgegangen, auf dem eine Schicht der Dicke D mit der Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon_s(\omega)$ betrachtet wird. Für die effektive dielektrische Funktion $\xi(Q_{||}, \omega)$ ergibt sich nach [32, 22]:

$$\xi(Q_{||}, \omega) = \varepsilon(\omega) \left[\frac{1 + \Delta(\omega) \exp(-2Q_{||} D)}{1 - \Delta(\omega) \exp(-2Q_{||} D)} \right] \quad (1.34)$$

mit

$$\Delta(\omega) = \frac{\varepsilon_b(\omega) - \varepsilon_s(\omega)}{\varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_b(\omega)} \quad (1.35)$$

Mehrfachverluste

Weiter besteht die bislang nicht betrachtete Möglichkeit, daß ein Elektron während der Wechselwirkungsphase mehr als ein Quant eines elementaren Prozesses anregt oder vernichtet. Theoretische Beschreibungen sind in [52, 105] zu finden. Für das temperaturabhängige Intensitätsverhältnis von Energiegewinn zu Energieverlust gilt [32, 30]:

$$\frac{I_{gain}}{I_{loss}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (1.36)$$

Auf diese Weise kann also direkt die Oberflächentemperatur T der Probe bestimmt werden.

Die Intensitäten der einzelnen Mehrfachverluste ergeben sich zu einer Poisson-Verteilung:

$$P_n = e^{-A} \cdot \frac{A^n}{n!} \quad (1.37)$$

Mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie ist es bei bekannter Struktur der effektiven dielektrischen Funktion eines Systems möglich, die optischen Konstanten wie Resonanzfrequenz und Dämpfung mit hoher Genauigkeit zu bestimmen [88].

Auswahlregeln

Ein auf einer metallischen Oberfläche adsorbiertes Molekül hat im allgemeinen Eigenschwingungsfrequenzen, die um ca. zwei Größenordnungen geringer als die der quasifreien Leitungselektronen im Metall sind. Dies hat zur Folge, daß diese Elektronen dem durch das oszillierende Dipolmoment des Moleküls induzierten elektrischen Feld instantan folgen können. Es entsteht somit ein sogenannter Bilddipol des adsorbierten Moleküls in der Metalloberfläche.

Besitzt das Molekül ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche, so wird es durch den Bilddipol verstärkt. Ist das Dipolmoment allerdings parallel ausgerichtet, so wird es durch den Bilddipol gerade kompensiert. Da die Elektronen aufgrund der langreichweitigen Wechselwirkung nicht zwischen dem wahren und dem Bilddipol unterscheiden können, bedeutet dies, daß nur Vibrationen angeregt werden können, die zumindest eine senkrechte Komponente des Dipolmomentes aufweisen (s. Abbildung 1.4).

Durch Ausnutzung dieses Effektes lassen sich zum Beispiel Aussagen über die Orientierung von adsorbierten Molekülen treffen.

1.3 Plasmonen

Bevor in diesem Abschnitt auf die Besonderheiten der Oberflächenplasmonen und im speziellen auf die Ag-Oberflächenplasmonen eingegangen wird, sollen zunächst die grundlegenden Phänomene der Plasmaschwingung in Metallen zusammengefasst werden.

Ein einfaches Modell, um die wesentlichen elektronischen Eigenschaften eines einfachen Metalles zu beschreiben, ist das sogenannte Jellium-Modell. Die Leitungsbandelektronen werden als quasi frei

angesehen und die positiven Atomrümpfe durch einen homogen verteilten positiven Ladungshintergrund berücksichtigt. Für einfache Betrachtungen kann also zunächst von freien Elektronen ausgegangen werden. Zu beachten ist jedoch, daß weiterführende Eigenschaften wie Gitterschwingungen oder Interbandübergänge in diesem Modell nicht beschreibbar sind.

1.3.1 Oberflächenwellen

In endlichen Festkörpern gibt es neben den Volumenwellen spezielle Eigenschwingungen an der Oberfläche [31]. Als Modell soll die Grenzfläche zwischen zwei dielektrischen Halbräumen mit den Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 dienen, die durch die xy-Ebene getrennt werden. Für den Fall, daß keine Retardierungen betrachtet werden, ergibt sich als Bedingung aus den Maxwell-Gleichungen:

$$\nabla \times E = 0 \quad \text{und} \quad \nabla \cdot E = 0 \quad \text{für } z \neq 0 \quad (1.38)$$

Dies läßt sich erfüllen, wenn E als Gradient eines Potentials ϕ ausgedrückt werden kann, das die Laplace-Gleichung

$$\Delta \phi = 0 \quad \text{für } z \neq 0 \quad (1.39)$$

erfüllt. Als Lösungen ergeben sich Oberflächenwellen der Form

$$\phi(\vec{r}) = \phi_0 e^{i(Q_{\parallel} \vec{r}_{\parallel} - \omega t)} \cdot e^{-Q_{\parallel} |z|} \quad (1.40)$$

Das elektrische Potential nimmt also zu beiden Seiten der Oberfläche ($z=0$) hin exponentiell ab. Allerdings würde sich eine Unstetigkeit des elektrischen Feldes ($E = -\nabla \phi$) ergeben, so daß als weitere Randbedingung für die dielektrische Verschiebung

$$D_z = -\varepsilon_0 \varepsilon_1(\omega) \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z \leq 0} = -\varepsilon_0 \varepsilon_2(\omega) \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z \geq 0} \quad (1.41)$$

gelten muß. Daraus ergibt sich unmittelbar als Bedingung für die Existenz einer solchen Oberflächenwelle

$$\varepsilon_1(\omega) = -\varepsilon_2(\omega) \quad (1.42)$$

Diese Bedingung gilt allgemein für alle Oberflächenwellen, also auch für Plasmonen (s. Abbildung 1.8) oder Phononen. Ein bekanntes Beispiel für Phononen sind die sogenannten Fuchs-Kliwer Moden in Ionenkristallen [23].

1.3.2 Die dielektrische Funktion des freien Elektronengases

Das dielektrische Verhalten von Metallen und teilweise auch von Halbleitern ist im Wesentlichen durch die Anregungen der freien Ladungsträger bestimmt. Im Rahmen des Drude-Modells läßt sich für die Bewegung des Elektronengases gegen die Ionenrümpfe eine Bewegungsgleichung aufstellen,

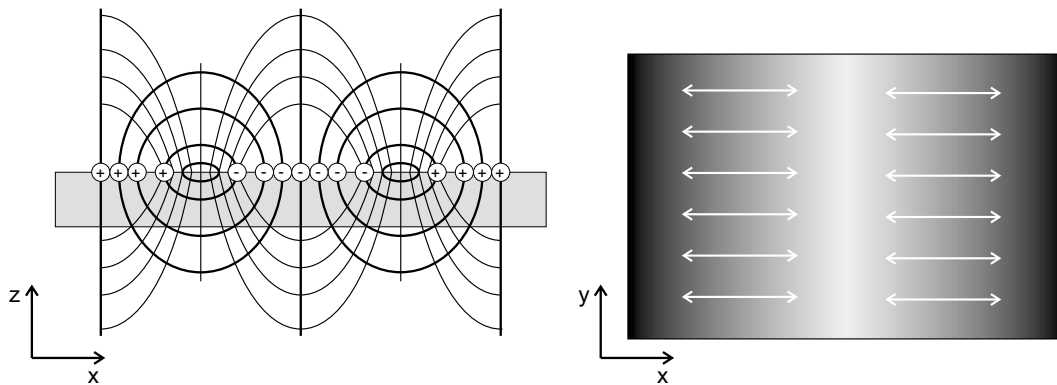


Abbildung 1.8: Schematische Ansicht des durch ein Oberflächenplasmon induzierten Potentials und elektrischen Feldes (links) sowie der Ladungsverteilung (rechts) (*surfaceplasmon*)

in der die Dämpfungskonstante γ durch die elektrische Leitfähigkeit gegeben ist. Es läßt sich zeigen, daß sich für die dielektrische Funktion dann folgender Ausdruck ergibt:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.43)$$

mit der Plasmafrequenz

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0} \quad (1.44)$$

wobei n die Elektronendichte, m die effektive Masse der Leitungsbandelektronen im Festkörper und e die Elektronenladung bezeichnet. Für den Fall schwacher Dämpfung ($\gamma \rightsquigarrow 0$) ist dies gerade die Frequenz, an der $\varepsilon(\omega) = 0$ wird und somit die Verlustfunktion ein Maximum zeigt (s. Abbildung 1.9). Diese longitudinale Eigenschwingung des Elektronengases wird als Plasmon bezeichnet.

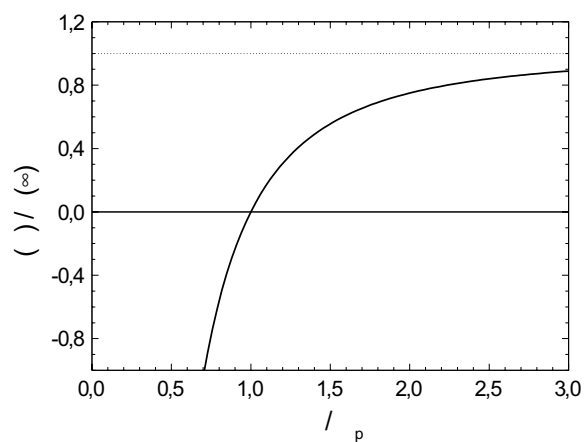


Abbildung 1.9: Dielektrische Funktion des freien Elektronengases im Bereich der Plasmafrequenz (*plasmondie1*)

Die Eigenfrequenz eines Oberflächenplasmons ergibt sich mit Hilfe von Formel (1.42) zu:

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (1.45)$$

Werden statt einer ebenen Oberfläche zum Beispiel kugelförmige Metallcluster betrachtet, so ergibt sich aus der Mie-theorie [58] als Resonanzbedingung $\varepsilon(\omega) = -2$, was zu einer Frequenz von

$$\omega_m = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (1.46)$$

führt.

1.3.3 Berücksichtigung von d-Elektronen

Für einfache Metalle, wie z.B. Aluminium wird im Rahmen des oben vorgestellten Modells gute Übereinstimmung mit experimentell gewonnenen Daten erzielt.

Sind jedoch wie bei Silber stärker gebundene d-Elektronen vorhanden, ist die Annahme des freien Elektronengases aufgrund der gegenseitigen s-d-Polarisation nicht mehr zutreffend [48]. Im Realteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$ muß neben dem Anteil der freien Elektronen des s-p-Bandes ein weiterer Anteil den Einfluß der stärker gebundenen d-Elektronen berücksichtigen:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{(s)}(\omega) + \varepsilon_1^{(d)}(\omega) - 1 \quad (1.47)$$

Das Verhalten von $\varepsilon_1^{(d)}(\omega)$ ist dabei im Wesentlichen von Interbandübergängen zwischen dem besetzten 4d-Band und dem 5s-Leitungsband nahe der Fermikante bestimmt. In Abbildung 1.10 sind Real- und Imaginärteil der experimentell bestimmten dielektrischen Funktion von Silber sowie die mathematische Zerlegung in die Anteile $\varepsilon_1^{(s)}(\omega)$ und $\varepsilon_1^{(d)}(\omega)$ gezeigt [17].

Der Nulldurchgang ist gegenüber $\varepsilon_1^{(s)}(\omega)$ deutlich zu niedrigerer Energie verschoben. Die Plasmafrequenz ist damit vom un abgeschirmten Wert von 9.2 eV (entsprechend Gleichung (1.44)) auf 3.76 eV reduziert. Auch die Frequenz des Oberflächenplasmons ist vom theoretischen Wert von 6.5 eV auf 3.54 eV verringert.

Im unteren Teil von Abbildung 1.10 ist zusätzlich die Verlustfunktion $-\text{Im}(1/\varepsilon) = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$ aufgetragen. Neben der erwarteten Plasmonenanregung bei 3.7 eV ist im Bereich zwischen 7 und 8 eV eine weitere breite Verlustwahrscheinlichkeit zu erkennen.

1.3.4 Plasmonendispersion

Für Volumenplasmonen kann die Abhängigkeit der dielektrischen Funktion vom Wellenvektor q mit der Theorie der linearen Response in der Näherung der *Random Phase Approximation* (RPA) bestimmt werden, und es ergibt sich die sogenannte Lindhardt-Dielektrischefunktion [84, 43]:

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 V} \sum_k \frac{f_F(k+q) - f_F(k)}{\varepsilon(k+q) - \varepsilon(k) - \hbar\omega + i\hbar/\tau} \quad (1.48)$$

V ist das Volumen des freien Elektronengases, f_F die Fermifunktion, $\varepsilon(k)$ die Energieeigenwerte der Elektronen und τ eine Dämpfungskonstante. Durch Reihenentwicklung und anschließendes Nullsetzen ergibt sich schließlich:

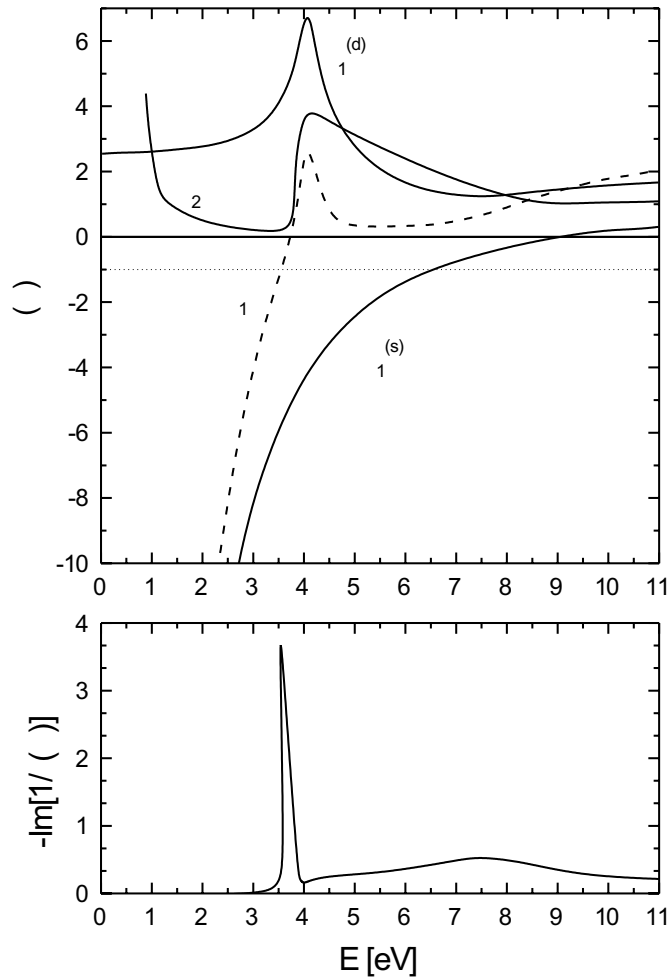


Abbildung 1.10: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Silber aus optischen Messungen mit mathematischer Zerlegung in einen Anteil $\varepsilon_1^{(s)}(\omega)$ der freien Elektronen sowie $\varepsilon_1^{(d)}(\omega)$ der stärker gebundenen d-Elektronen. Im unteren Graphen ist die resultierende Verlustfunktion $-\text{Im}(1/\varepsilon)$ gezeigt [17]. (agdielek)

$$E_p(q) = \hbar\omega_p(q) = \hbar\omega_p + \frac{3\hbar\varepsilon_F}{5m\omega_p} q^2 \quad (1.49)$$

Für $q = 0$ ergibt sich gerade wieder die für das freie Elektronengas ermittelte Frequenz nach Gleichung (1.44).

Neben der Anregung von Plasmonen muß auch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren berücksichtigt werden. Ein Elektron macht in diesem Prozeß einen Übergang in einen unbesetzten Zustand und hinterläßt im besetzten Band ein Loch. Aufgrund der Dispersionsrelation gelten für diese Einteilchenanregungen bestimmte Beschränkungen im Energie-Impuls-Raum:

$$0 < E(q) < \frac{\hbar^2 q k_F}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad \text{für } q < 2k_f \quad (1.50)$$

$$-\frac{\hbar^2 q k_F}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} < E(q) < \frac{\hbar^2 q k_F}{m} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad \text{für } q > 2k_f \quad (1.51)$$

Der sich daraus ergebende Bereich möglicher Elektron-Loch-Anregungen ist in Abbildung 1.11 zusammen mit der Dispersionsrelation nach Gleichung (1.49) gezeigt. Mit zunehmendem Impulsübertrag steigt die Energie der Plasmaschwingung an und erreicht bei einem kritischen Wert q_c den Bereich, in dem es in einzelne Elektron-Loch-Paare zerfällt.

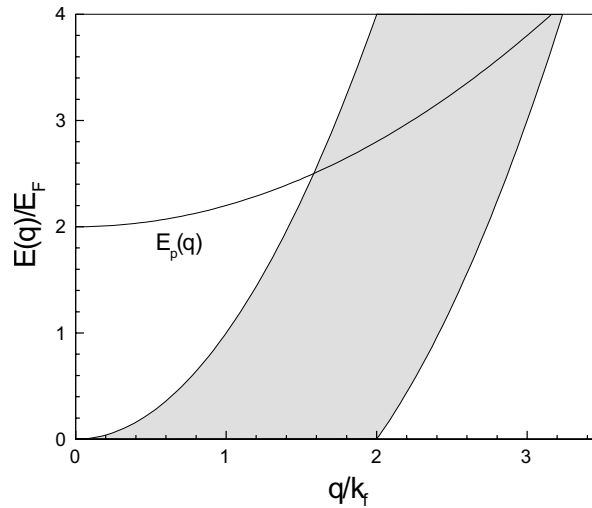


Abbildung 1.11: Dispersion von Volumenplasmonen. Der schraffierte Bereich kennzeichnet den Bereich möglicher Elektron-Loch-Anregungen (elektronlochpaar)

Für die Beschreibung der Dispersion von Oberflächenplasmonen muß aufgrund der stärker gebundenen d-Elektronen wieder zwischen einfachen Metallen und Ag unterschieden werden.

Oberflächenplasmonen einfacher Metalle

Für die Beschreibung der Oberflächenplasmonen wird wiederum das Jellium-Modell benutzt, in dem die Atomrümpfe als homogener Ladungshintergrund für $z < 0$ und die Valenzelektronen als frei angenommen werden. Allerdings muß nun die Ladungsdichteverteilung an der Grenzfläche Volumen-Vakuum berücksichtigt werden. Es zeigt sich, daß gerade der detaillierte Verlauf der Dispersionsbeziehung von Oberflächenplasmonen sehr empfindlich von der Ladungsdichteverteilung an der Oberfläche abhängt [50].

Die Anregungswahrscheinlichkeit für Plasmonen bzw. von Elektron-Loch-Paaren kann mit Hilfe des Imaginärteils der Oberflächenresponsefunktion $g(q, \omega)$ bestimmt werden. Ist $\delta n(z, q, \omega)$ die durch ein externes Feld in der Oberfläche induzierte Ladungsdichte, so folgt [68]:

$$g(q, \omega) = \int dz e^{qz} \delta n(z, q, \omega) \quad (1.52)$$

Im Rahmen der *time dependent local density approximation* (TDLDA) kann daraus die Responsefunktion und weiter auch die Dispersionsrelation berechnet werden [48]. Es zeigt sich, daß neben

dem erwarteten Oberflächenplasmon bei $\omega_m = 0.8 \cdot \omega_p$ eine weitere Mode, daß Multipolplasmon auftritt.

Weiter ist für alle einfachen Metalle ein inertial negativer Verlauf der Dispersion zu beobachten. Es hat sich gezeigt, daß dieses Verhalten eng mit der Position der induzierten Ladungsdichte in Bezug auf die Jellium-Kante verknüpft ist. Dazu wird die Oberflächenverlustfunktion für kleine q -Werte entwickelt [18, 19]:

$$g(q, \omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1 + qd(\omega)[\varepsilon(\omega) - 1]}{\varepsilon(\omega) + 1 - qd(\omega)[\varepsilon(\omega) - 1]} \quad (1.53)$$

Dabei ist $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ die schon erwähnte dielektrische Funktion im Drude-Modell. Die Größe $d(\omega)$ gibt das Zentrum der induzierten Ladungsverteilung in Bezug auf die Kante des positiven Ladungshintergrundes an (s. Abbildung 1.12):

$$d(\omega) = \frac{\int dz z \delta n(z, 0, \omega)}{\int dz \delta n(z, 0, \omega)} \quad (1.54)$$

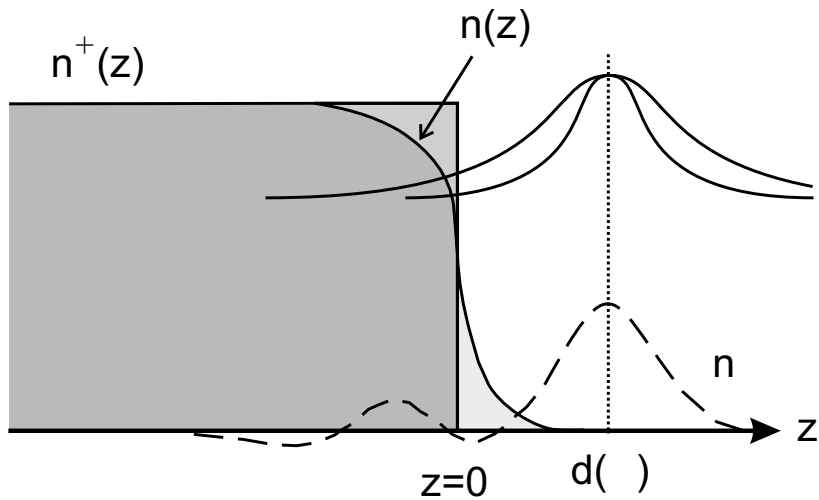


Abbildung 1.12: Schematische Darstellung des Einflusses der Position der induzierten Ladungsdichteverteilung auf die Plasmonendispersion. $n(z)^+$ stellt den positiven Ladungshintergrund und $n(z)$ die negative Ladungsverteilung im Jelliummodell dar. Die Kurven ϕ und ϕ' repräsentieren das mit δn verknüpfte Potential für größere bzw. kleinere q -Werte. (einfachemetalle)

Die Dispersionrelation ergibt sich, wenn die Pole der Oberflächen-Responsefunktion betrachtet werden:

$$\omega_s(q) = \omega_s \left[1 - \frac{1}{2} q \operatorname{Re}(d(\omega_s)) + O(q^2) \right] \quad (1.55)$$

Da der Realteil von $d(\omega_s)$ für alle einfachen Metalle positiv ist [18, 19, 46, 35, 34], ergibt sich für kleine Werte von q eine inertial negative Dispersion. Dieses Verhalten kann auch anschaulich in einem einfachen physikalischen Modell erklärt werden [19, 97]:

Wie in Abbildung 1.12 angedeutet, liegt das Zentrum der induzierten Ladungsverteilung außerhalb

der geometrischen Oberfläche. Das verknüpfte Potential fällt also in Richtung der Oberfläche exponentiell ab. Die Reichweite des Potentials ist dabei umgekehrt proportional zum Betrag des Impulsvektors q . Dies bedeutet also, daß mit steigenden Werten von q die Plasmaschwingung lokalisierter ist und dadurch zunehmend nur Bereiche geringer Elektronendichte beteiligt sind. Eine Abnahme in der Elektronendichte führt nach Gleichung (1.44) jedoch direkt zu einer Verringerung der Plasmonenfrequenz.

Ag-Oberflächenplasmonen

Wie schon angedeutet, läßt sich Silber aufgrund der gegenseitigen s-d-Polarisation nicht mehr im einfachen Jelliummodell beschreiben. Experimentell hat sich gezeigt, daß das Ag-Oberflächenplasmon im Gegensatz zu den einfachen Metallen eine inertial positive Dispersion und in Hinblick auf die Kristallfläche eine Anisotropie aufweist [79, 78, 77].

Die positive Dispersion konnte in einem Modell von Liebsch auf den Einfluß der Ag 4d-Elektronen zurückgeführt werden [48, 49]. Die 5s-Elektronen werden hierbei wieder als freies Elektronengas behandelt, der Einfluß der 4d-Elektronen wird dagegen durch ein polarisierbares Medium mit der Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon_d(\omega)$ des Volumens (s. Abbildung 1.9) berücksichtigt. Der Abstand Mediums zur Oberfläche wird durch den einzigen freien Parameter des Modells Z_d ausgedrückt. Eine schematische Darstellung des Modells ist in Abbildung 1.13 gezeigt.

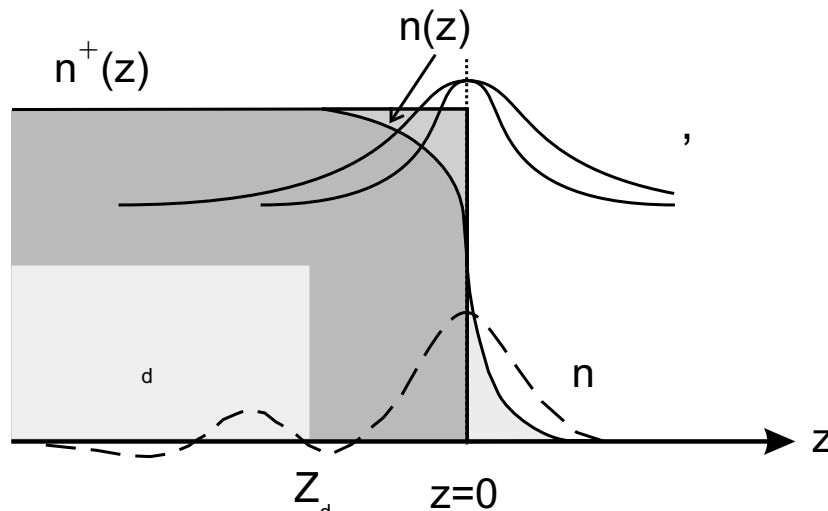


Abbildung 1.13: Schematische Darstellung des Modells zur Berücksichtigung der d-Elektronen für die Dispersionsrelation von Ag (silberjellium)

Das Anregungsspektrum wird, wie für den Fall der einfachen Metalle skizziert, aus der Oberflächenresponsefunktion $g(q, \omega)$ berechnet, wobei nun aber eine Renormierung durch das polarisierbare Medium berücksichtigt wird. Es zeigt sich, daß sich für Werte $Z_d < 0$ eine inertial positive und für Werte $Z_d > 0$ eine inertial negative Dispersion ergibt.

Anschaulich läßt sich dies Verhalten wiederum durch Betrachtung der Reichweite des Potentials der induzierten Ladungsverteilung erklären. Die Absenkung der Plasmonenenergie vom theoretischen Wert

schen Wert $\omega_s(q)$ zum abgeschirmten Wert $\omega_s^*(q)$ durch die gegenseitige s-d-Polarisation ist stark q-abhängig. Für $q = 0$ fällt das Potential nur sehr langsam in das Volumen hinein ab, und der Einfluß ist sehr groß. Mit zunehmendem q-Wert fällt das Potential immer schneller ab, und der Einfluß des polarisierbaren Mediums wird zunehmend geringer, was zur Erhöhung der Plasmonenenergie führt. Für die Dispersionsrelation ergibt sich ein Ausdruck ähnlich wie für die einfachen Metalle, wobei für Ag die Frequenz des Oberflächenplasmons ω_s durch die abgeschirmte Frequenz ω_s^* ersetzt wird:

$$\omega_s^*(q) = \omega_s^* \left[1 - \frac{1}{2} q D_s + O(q^2) \right] \quad (1.56)$$

Die experimentell beobachtete inertial positive Dispersion läßt sich im Rahmen dieses Modells mit Werten für den Parameter D_s zwischen -0,4 und -0,8 Å beschreiben [48].

Es ist wichtig zu betonen, daß in diesem Modell keinerlei Orientierungs- oder Richtungsabhängigkeiten berücksichtigt wurden, wie sie im Experiment jedoch zu beobachten sind.

ELS-LEED Messungen zur Dispersion von Ag-Oberflächenplasmonen, insbesondere im Hinblick auf die Orientierungs- und Richtungsabhängigkeit sowie der Oberflächenstruktur, sind in [65, 64, 60, 61, 63] zu finden.

Mie-Resonanz in Ag-Clustern

Als Folge der beschriebenen gegenseitigen s-d-Polarisation ist ebenfalls eine Verschiebung der Mie-Resonanz von Ag-Clustern zu beobachten. Im nicht abgeschirmten Fall würde sich ein Wert von $\omega_m = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} = 5,3$ eV ergeben, der im Fall von Ag auf ω_M^* reduziert ist.

Experimentell wurde beobachtet, daß die Energie der Mie-Resonanz mit abnehmender Clustergröße ansteigt (Blauverschiebung), was erneut im Gegensatz zu Clustern einfacher Metalle steht, bei denen eine Rotverschiebung erwartet und beobachtet wird [11, 40, 89, 90]. In Abbildung 1.14 ist das beobachtete Verhalten in Abhängigkeit des inversen Partikelradius aufgetragen [89, 11].

Analog zu dem Vorgehen bei Ag-Oberflächenplasmonen konnte dieser Effekt auf den Einfluß der besetzten 4d-Niveaus zurückgeführt werden [48]. Entscheidend ist erneut die Reichweite des Bereiches der gegenseitigen s-d-Wechselwirkung. Wie im Fall der Ag-Oberfläche osziliert ein Teil der weit in das Vakuum ausgeschmierten 5s-Elektronen aufgrund der fehlenden Wechselwirkung mit den stärker gebundenen 4d-Elektronen mit der freien Plasmafrequenz, was zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz führt. Mit abnehmendem Partikelradius wird dieser Effekt durch das größer werdende Oberflächen- zu Volumenverhältnis zunehmend stärker. Die Frequenz der Mie-Resonanz zeigt also eine Blauverschiebung mit abnehmender Teilchengröße.

Die inverse Partikelgröße ist ein Maß für das Oberflächen- zu Volumenverhältnis und spielt also die selbe Rolle wie der Impulsübertrag q im Fall der glatten Oberfläche. Aus einer entsprechenden Rechnung folgt für die Abhängigkeit der Mie-Resonanz von der Clustergröße R:

$$\omega_M^*(R) = \omega_M^* \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1}{R} D_M \left(\frac{\omega_S^*}{\omega_M^*} \right)^2 + O(R^{-2}) \right] \quad (1.57)$$

Aufgrund des geringen Unterschiedes zwischen ω_S^* und ω_M^* sollte sich für den Parameter D_M ein

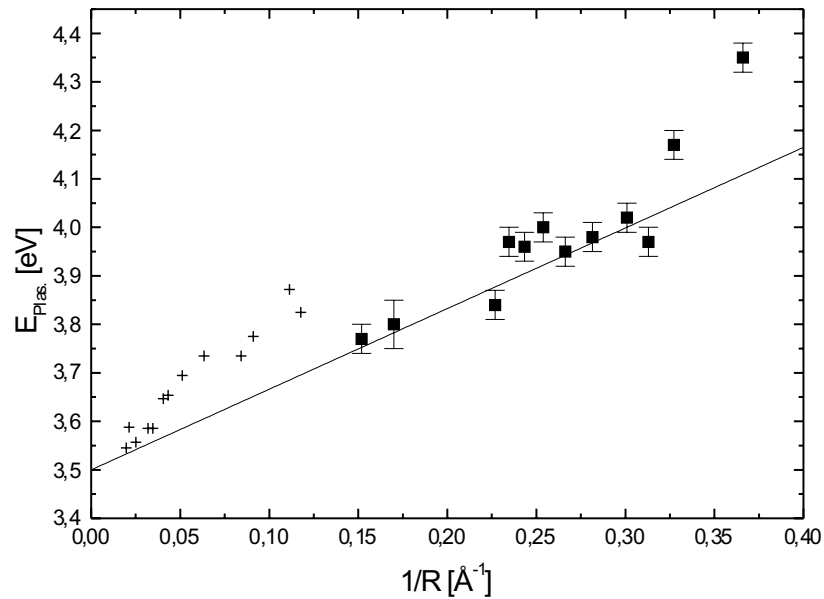


Abbildung 1.14: Resonanzfrequenz von Ag-Clustern in Abhängigkeit des inversen Teilchenradius [89, 11] (agcluster)

ähnlicher Wert ergeben wie für die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen. Die Steigung der Geraden in Abbildung 1.14 entspricht $D_n \approx -0,85 \text{ \AA}$.

Dünne Ag-Schichten

Ein entsprechendes Verhalten der Frequenz des Oberflächenplasmons wurde für dünne Ag-Schichten gefunden [51, 5]. Mit zunehmender Schichtdicke ist eine Verschiebung zu niedrigeren Werten zu beobachten, bis schließlich für dicke Schichten wieder der vom Volumen bekannte Wert der Oberflächenschwingung erreicht wird. Nach Liebsch [50] ist diese Beobachtung wiederum auf die gegenseitige s-d-Polarisation zurückzuführen. Im Gegensatz zum Volumen ist der Bereich, in dem die s-d-Polarisation auftritt, nicht mehr halbunendlich, sondern durch die Dicke der Schicht gegeben. Wird mit abnehmender Schichtdicke das Volumen, in dem die d-Elektronen berücksichtigt werden reduziert, schwindet ebenfalls der Einfluß auf die Plasmafrequenz, so daß wieder eine Verschiebung in Richtung des nicht abgeschirmten Wertes zu beobachten ist. Weiterhin gewinnt der weit in das Vakuum ausgeschmierte Anteil der 5s-Elektronen, die nicht der Wechselwirkung mit den d-Elektronen unterliegen, mit abnehmender Schichtdicke eine im Verhältnis höhere Bedeutung, so daß hierdurch ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Frequenzen verursacht wird.

Die Abhängigkeit der Plasmaschwingung einer dünnen Ag-Schicht der Stärke t ergibt sich zu:

$$\omega_L^*(t) = \omega_L^* \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1}{t} D_L(\omega_L^*) + O(t^{-2}) \right] \quad (1.58)$$

Alle drei hier vorgestellten Effekte, die Dispersion des Ag-Oberflächenplasmons, die Größenabhängigkeit der Mieschwingung als auch die Schichtdickenabhängigkeit eines dünnen Ag-Films, lassen sich in dem gleichen Modell der gegenseitigen s-d-Kopplung beschreiben. Für den linearen Ausdruck

der jeweils vorgestellten funktionellen Zusammenhänge sollte sich daher für alle drei Fälle ein gleicher Wert ergeben.

Kapitel 2

Experimentelle Voraussetzungen

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV), also in einem Druckbereich von ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Dies ist nötig, um die zu untersuchenden Oberflächen über einen Zeitraum von Stunden bis Tagen unter definierten Bedingungen ohne störende, und eventuell sogar die Messung verfälschende Restgasadsorption untersuchen zu können. Praktisch realisiert werden diese Bedingungen in einem Edelstahlrezipienten, der mit einer Turbomolekularpumpe und Ionengetterpumpe mit integriertem Titansublimator evakuiert wird. Anschließend muß die gesamte Apparatur für 36 bis 48 Stunden bei einer Temperatur von 180 bis 220°C ausgeheizt werden, um an den Innenwänden adsorbierte Gasatome entfernen zu können.

In Abbildung 2.1 ist schematisch ein Schnitt durch die Meßebeine der für diese Arbeit benutzten Apparatur gezeigt. Zu sehen ist das ELS-LEED Spektrometer, auf das im Abschnitt 2.1 noch im Detail eingegangen wird sowie einige weitere Komponenten zur Kristall- und Schichtpräparation:

- Sputterkanone zum Beschuß der Oberflächen mit Edelgasatomen
- Augerspektrometer zur Detektion von Kontaminationen der Oberflächen
- Ag- und NaCl-Verdampfer zur Präparation der zu untersuchenden Schichten

Zusätzlich sind an der Kammer ein Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse, zwei Druckmeßröhren nach dem Extraktorprinzip sowie eine zusätzliche differentielle Pumpstufe der Spektrometereinheit vorhanden.

Mit einem kardanisch gelagertem Manipulator kann der in Abbildung 2.2 gezeigte Kristallhalter relativ zu den Analyse- und Präparationsgeräten in Position gebracht werden. Er besteht im Wesentlichen aus einem U-förmigen Kupferblock, der durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff in einer inneren Kammer gekühlt werden kann [9]. Die zu untersuchende Probe liegt auf einem 1mm starken Saphir-Plättchen, das zum einen die elektrische Isolation gegenüber dem Cu-Körper gewährleistet und zum anderen einen sehr guten thermischen Kontakt bietet. Die elektrische Kontaktierung sowie die mechanische Fixierung erfolgt durch zwei Tantalklemmen. Mit Hilfe nicht eingezeichneter Zuleitungen kann die Probe durch direkten Stromdurchgang bis an die Schmelztemperatur geheizt werden. Zur

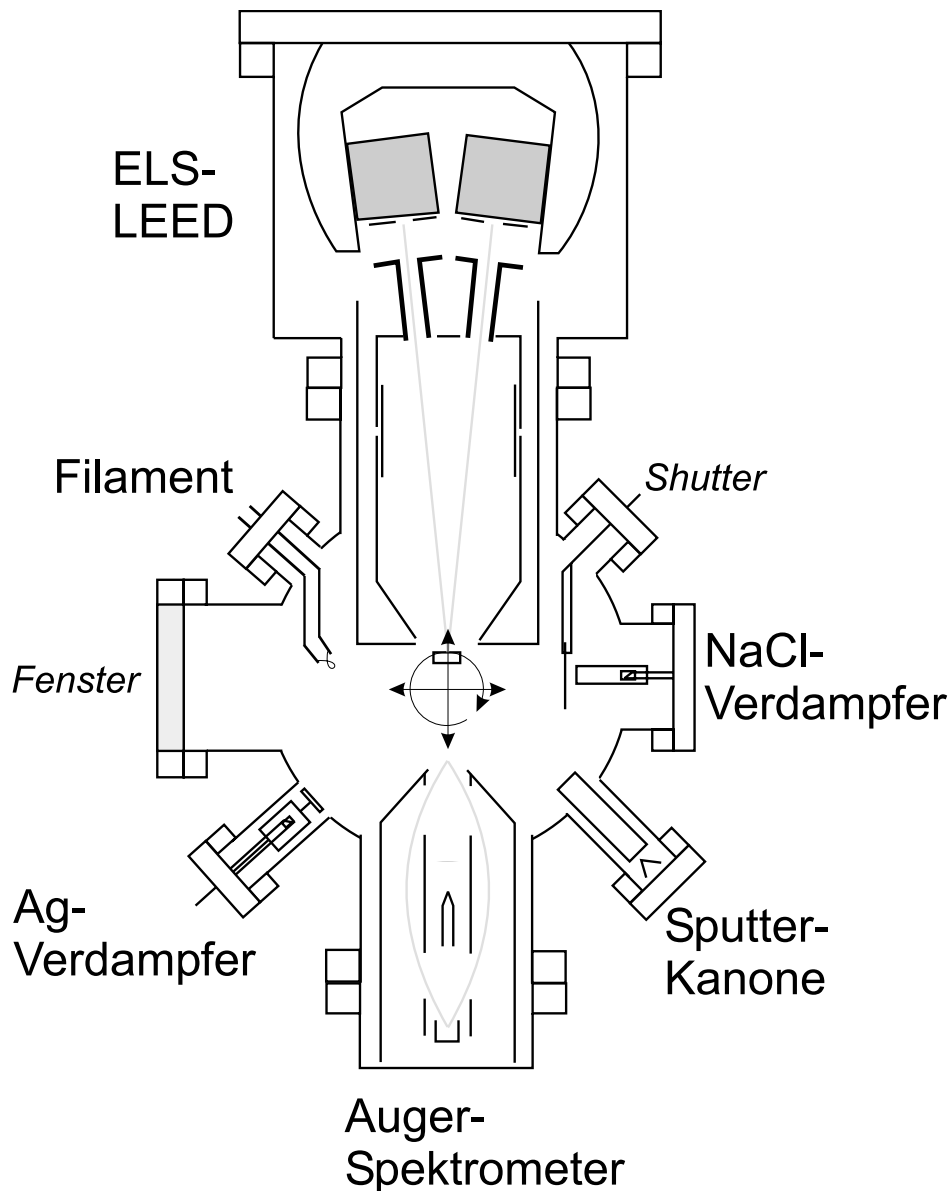


Abbildung 2.1: Schnitt durch die Messebene (messebenen)

Regulation im Tieftemperaturbereich stehen weiterhin zwei Wolframfilamente zur Verfügung. Es ergibt sich somit ein nutzbarer Temperaturbereich von ca. 100 K bis über 1000 K. Für Temperaturen oberhalb 500 K ist jedoch aufgrund der vorhandenen Lötstellen unbedingt eine Kühlung des Cu-Körpers erforderlich. Die theoretisch erreichbare Verdampfungstemperatur von flüssigem Stickstoff von 80 K konnte aufgrund der thermisch nicht entkoppelten Zuleitungen nicht erreicht werden.

Die Temperaturmessung erfolgte über ein Ni-NiCr Thermoelement. Es war bei den Messungen auf den Ge-Kristallen auf eine dünne Tantallasche gepunktet, die seitlich auf den Kristall gesteckt wurde. Im Falle der Si-Kristalle war es direkt auf eine der Ta-Halteklammern gepunktet. Im Vergleich mit einem Pyrometer wurden im letzteren Fall mit dem Thermoelement bei hohen Temperaturen systematisch zu geringe Werte gemessen. Die erste Methode zeigte hingegen eine nahezu perfek-

te Wärmeankopplung. In Abschnitt 4.1.2 wird gezeigt wie die Oberflächentemperatur mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses aus Energieverlust zu Energiegewinn bestimmt werden kann.

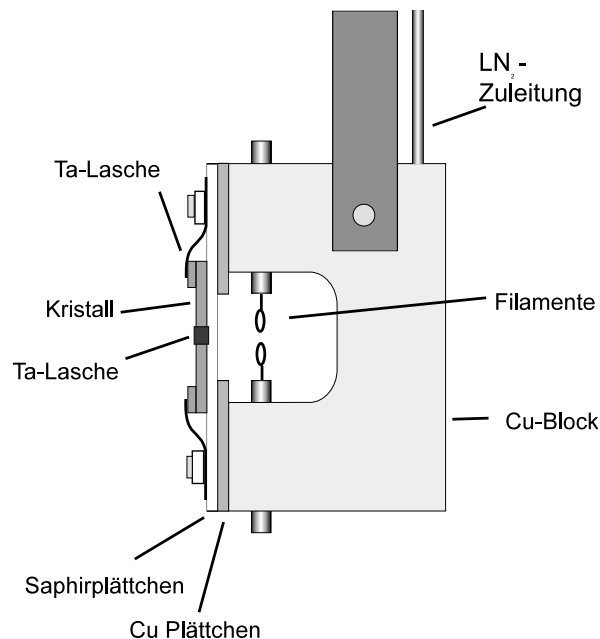


Abbildung 2.2: Schematische Seitenansicht des verwendeten Kristallhalters (kristallhalter)

2.1 ELS-LEED

Die Hauptmessmethode für diese Arbeit ist das ELS-LEED¹. Es handelt sich dabei um eine einzigartige Kombination aus einem herkömmlichen hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektrometer (HREELS) und einem Gerät zur hochauflösenden Profilanalyse langsamer, gebeugter Elektronen (SPA-LEED) [12, 13]. In Abbildung 2.3 ist der Aufbau des Spektrometers gezeigt.

Die wesentlichen Teile sind zum einen die elektrostatische Ablenkeinheit (Oktopol) zur Auswahl des gewünschten Impulsübertrages parallel zur Oberfläche sowie als energiedispersive Elemente zwei 127°-Kondensatoren.

Die vom Filament der Elektronenkanone emittierten Elektronen werden mit geeigneten Linsen auf den Eintrittspalt des Monochromators abgebildet und können diesen nur dann durchlaufen, wenn ihre Energie der durch die an den Kondensatorplatten anliegenden Spannungen vorgegebenen Passenergie entspricht. Der so monochromatisierte Elektronenstrahl wird in einem weiteren Linsensystem fokussiert und auf die gewünschte LEED-Energie beschleunigt, bevor er in den Oktopol gelangt. Liegen an den Ablenkplatten keine Spannungen an, so gelangen die Elektronen direkt bis zum Kristall und werden dort gebeugt. Auf dem Rückweg werden die Elektronen durch ein Linsensystem im Analysatorzweig abgebremst, auf den Eintrittspalt des Kondensators abgebildet, monochromatisiert und schließlich in einem Channeltron nachgewiesen. Die Fokusbedingungen des gesamten Systems wer-

¹Electron energy Loss Spectroscopy by Low Electron Energy Diffraction

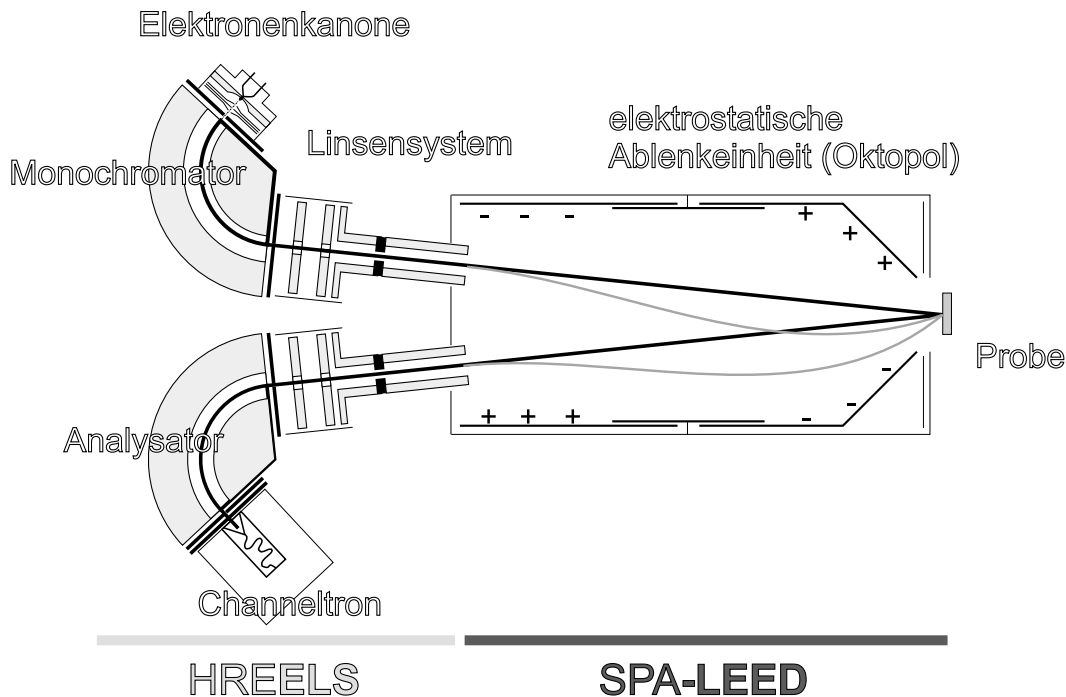


Abbildung 2.3: Prinzipieller Aufbau des ELS-LEED Spektrometers (elsspektrometer)

den so gewählt, daß der Elektronenstrahl vom Monochromator über die Probe auf den Eintrittsspalt des Analysators abgebildet wird.

Durch Variation der Abbremsspannung im Analysatorteil kann somit die kinetische Energie der Elektronen und damit ihr Energieverlust bzw. auch ihr Energiegewinn bestimmt werden.

Werden an die Kondensatorplatten des Oktopols nun jedoch geeignete Spannungen angelegt, so können einfallender und ausfallender Elektronenstrahl gleichzeitig unter Beibehaltung des eingeschlossenen Winkels von 12° gegen den Kristall verkippt werden [82]. Dies entspricht gerade einer Änderung des Impulsübertrages parallel zur Oberfläche, wie aus der modifizierten Ewaldkonstruktion in Abbildung 2.4 zu entnehmen ist.

Durch systematische Variation kann das Beugungsbild über den Eintrittsspalt des Analysators gerastert und mit hoher Präzision aufgenommen werden.

Im Falle der inelastischen Elektronenbeugung, wenn also $|\vec{k}_i| \neq |\vec{k}_s|$ muß allerdings zur Bestimmung des Streuvektors die Energieabhängigkeit der Elektronenbahnen im Oktopol berücksichtigt werden [109]. Es zeigt sich, daß das Beugungsbild verschoben und gestreckt wird. Für die Parallelkomponente des Streuvektors ergibt sich:

$$\vec{K}_{\parallel}(\Delta E) = a \cdot \vec{K}_{\parallel}(o) - b \cdot \vec{e}_x \quad (2.1)$$

Hierbei sind a und b Funktionen in Abhängigkeit der Primärenergie und des Energieverlustes und \vec{e}_x ein Flächeneinheitsvektor in der Ebene elastisch gestreuter Elektronen. Für b folgt anschaulich nach Abbildung 2.4:

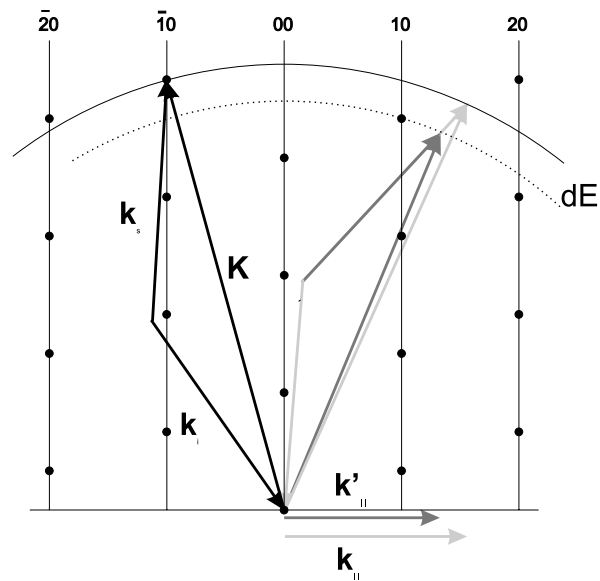


Abbildung 2.4: Modifizierte Ewaldkonstruktion mit \vec{k}_i und \vec{k}_s - Wellenvektor des einfallenden und ausfallenden Elektrons, \vec{K} - Streuvektor (ewald)

$$b = (|\vec{k}_s| - |\vec{k}_i|) \cdot \sin 6^\circ \quad (2.2)$$

Für a ergibt sich folgender Ausdruck [109]:

$$a(\Delta E, E_i) = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{\Delta E}{E_i}}} \right) \quad (2.3)$$

2.1.1 Ansteuerung des Spektrometers

Die 50 Potentiale des Spektrometers werden in einem externen Digital- / Analog-Wandler mit einer Auflösung von 12 bzw. 16 Bit zur Verfügung gestellt. Die Ansteuerung des Wandlers, des Oktopols sowie die Detektion der Zählrate erfolgt durch einen mit einer geeigneten Meßkarte ausgestatteten Personalcomputer.

2.1.2 Messmöglichkeiten und Auflösungsvermögen

Das ELS-LEED bietet aufgrund der vorgestellten Eigenschaften folgende Möglichkeiten der Meßdatenaufnahme:

- Aufnahme von ein- und zweidimensionalen elastischen Beugungsprofilen
- Aufnahme von Elektronenenergieverlustspektren an nahezu beliebigen Punkten im reziproken Raum²

²nur durch den Oktopol und die verwendete Elektronenenergie beschränkt

- Aufnahme von ein- und zweidimensionalen Beugungsprofilen mit inelastischen Verlustelektro-
nen

Es können also nahezu beliebige Schnitte durch den Raum aus Energieverlust und Impulsübertrag parallel zur Oberfläche gelegt werden. Energieverluste können so unkompliziert im K-Raum verfolgt werden, d.h. die Dispersion von elementaren Anregungen kann mit hoher Präzision vermessen werden.

Andererseits kann die Winkelverteilung einzelner Energieverluste bestimmt werden, die wertvolle Informationen über den Wechselwirkungsort beinhaltet [109].

Die Transferweite des Instrumentes beträgt 150 nm [13], was einer Impulsauflösung von $0,04 \text{ nm}^{-1}$ entspricht. Die Energieauflösung kann durch geeignete Wahl der Spektrometereinstellungen in weiten Bereichen variiert werden. Der beste erzielte Wert beträgt 4,3 meV [9], bei den meisten Messungen wurde allerdings zugunsten der Intensität eine Energieauflösung zwischen 15 und 40 meV gewählt. Inelastische Elektronen können, je nach Primärenergie, bis zu einer Verlustenergie von ca. 15 eV nachgewiesen werden.

2.1.3 Einfluß endlicher Energie- und Impulsauflösung

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, inwieweit eine endliche Energie- und Impulsauflösung des Instruments systematische Fehler bei der Messung von Energieverlusten im E-K-Raum verursachen kann. Rein anschaulich ist einzusehen, daß wenn zum Beispiel ein parabelförmiger Dispersionsverlauf mit einer schlechten Impulsauflösung vermessen wird, also eine Integration über einen bestimmten Bereich von $K_{||}$ vorgenommen wird, eine Verschiebung zu höheren Verlustenergien zu erwarten ist.

Um dies Verhalten qualitativ erfassen zu können, wurden Simulationen durchgeführt, in denen ein angenommener Dispersionsverlauf für unterschiedlichste Auflösungen „vermessen“ wurde. Mit anderen Worten ausgedrückt, wurde die aufgrund der Dispersionsrelation 1.56 sowie der Winkelverteilung für Dipolstreuung 1.32 zu erwartende Intensitätsverteilung im E-K-Raum mit unterschiedlichen Instrumentenfunktionen gefaltet.

In Abbildung 2.5 ist in vier Schritten gezeigt, wie die Intensitätsverteilung im E-K-Raum aufgebaut wurde. Es ist jeweils ein Energiebereich von 3500 bis 4100 meV über einem Impulsübertrag von -15 bis 15 % Ge-SBZ³ gezeigt. In Teilbild a) ist die angenommene Dispersionsrelation $E(k_{||}) = 3700 + 2,9k_{||} + k_{||}^2$ mit einer konstanten energetischen Halbwertsbreite von 5 meV dargestellt. In Teilbild b) wurde die Zunahme der energetischen Halbwertsbreite mit steigendem Impulsübertrag berücksichtigt. Als Anhaltspunkt für das Maß der Verbreiterung wurden typische Werte aus Messungen von dicken Ag-Schichten auf Si(111) zugrunde gelegt. Der funktionelle Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und Impulsübertrag lautet $\Delta E(k_{||}) = 127 + 1,067k_{||}^2$. Die Abnahme der Intensität des Oberflächenplasmons abseits des Gammapunktes ist in Teilbild c) durch einen Faktor $0,1 \cdot e^{k_{||}}$ berücksichtigt worden. Im letzten Schritt wurde schließlich mit der für Dipolstreuung bei

³ 1 % der Germanium SBZ entspricht $0,016 \text{ 1/\AA}$

einer Elektronenenergie von 60 eV zu erwartenden Winkelverteilung nach Formel (1.32) gewichtet, und es ergibt sich die Intensitätsverteilung nach Teilbild d).

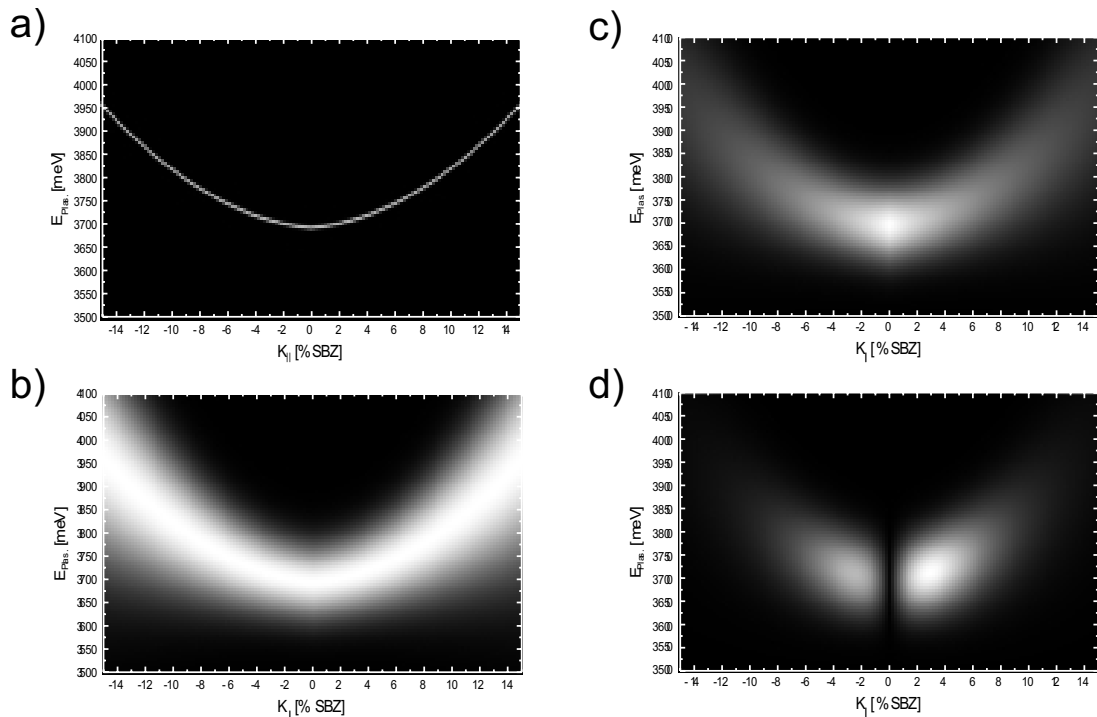


Abbildung 2.5: Zusammensetzung der Intensitätsverteilung im E-K-Raum für eine simulierte Dispersionsrelation. a) Dispersionsrelation $E(K_{\parallel}) = 3700 + 2,9k_{\parallel} + k_{\parallel}^2$ b) Berücksichtigung der k_{\parallel} -abhängigen Halbwertsbreite $\Delta E(k_{\parallel}) = 127 + 1,067k_{\parallel}^2$ c) Abnahme der Plasmonenintensität mit $0,1 \cdot e^{k_{\parallel}}$ d) Wichtung mit der Winkelverteilung für Dipolstreuung (dispersionzusammensetzung)

Abbildung 2.5 d) stellt also die für ein typisches Ag-Oberflächenplasmon zu erwartende Intensitätsverteilung dar, die nur mit einem idealen Instrument ($\Delta E \rightsquigarrow 0$, $\Delta k_{\parallel} \rightsquigarrow 0$) gemessen werden könnte. Um den Einfluß des realen Instrumentes zu berücksichtigen, wurde die Verteilung anschließend mit einer asymmetrischen Gaußfunktion mit entsprechenden Halbwertsbreiten gefaltet. In Abbildung 2.6 sind beispielhaft vier Verteilungen gezeigt, die durch Faltung mit $\Delta E = 10 \text{ meV}$ und $\Delta k_{\parallel} = 1 \% \text{ SBZ}$ für a), $2 \% \text{ SBZ}$ für b), $4 \% \text{ SBZ}$ für c) und $8 \% \text{ SBZ}$ für d) gewonnen wurden.

Da die energetische Halbwertsbreite des Instrumentes bei dieser Art von Messung klein gegen den betrachteten Energiebereich ist, zeigen sich keine drastischen Effekte mit Variation von ΔE , so daß auf eine Darstellung in Abhängigkeit von ΔE verzichtet wurde. Es ist zu erkennen, daß sich die Strukturen mit zunehmend schlechterer Impulsauflösung verwischen und so ein Elektronenenergieverlustscan bei einem bestimmten Impulsübertrag, dem ein vertikaler Schnitt durch die gezeigten Verteilungen entspricht, deutlich beeinflusst wird. Die Auswertung dieser Schnitte ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Für Impulsaufösungen von 1% , 2% , 4% , 6% und $8 \% \text{ SBZ}$ wurde jeweils die Dispersion, also die Abhängigkeit des Intensitätsmaximums im Energieverlustscan vom Impulsübertrag bestimmt (2.7 a). Am Gammapunkt ist die unterste Kurve die Dispersion für $1 \% \text{ SBZ}$ und die oberste Kurve die Dispersion für $8 \% \text{ SBZ}$ Impulsauflösung. Die gepunktete Linie stellt zum Vergleich

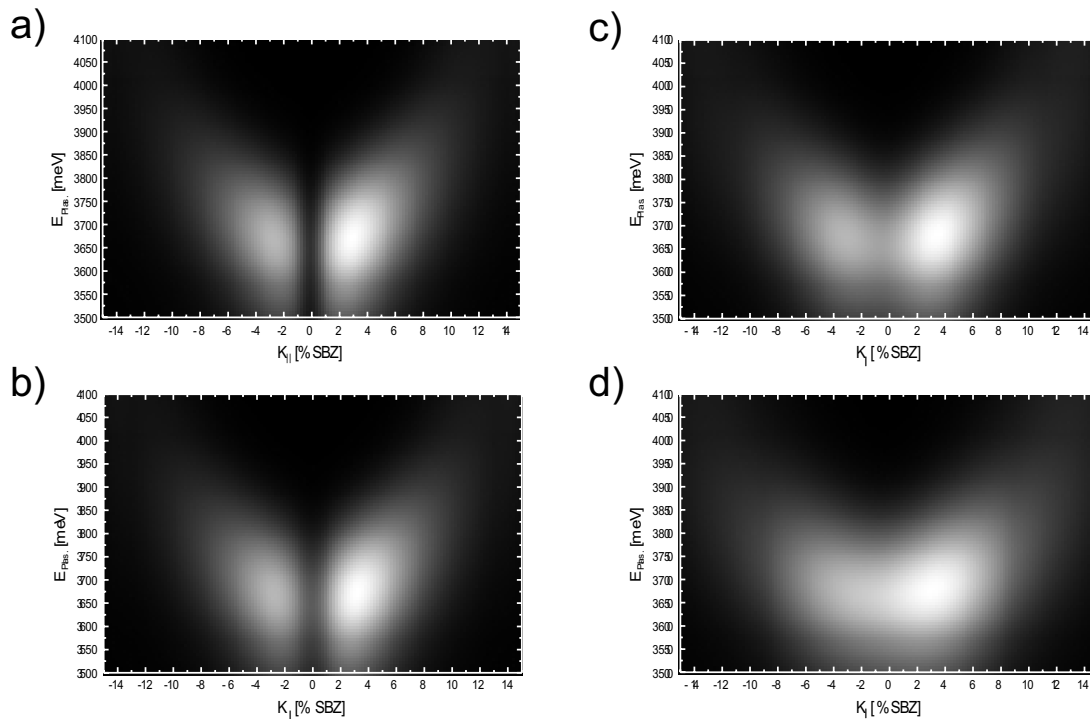


Abbildung 2.6: Faltung der simulierten Dispersionsbeziehung mit unterschiedlichen Instrumentenfunktionen: a) $\Delta E = 10$ meV, $\Delta k_{\parallel} = 1$ % SBZ, b) $\Delta E = 10$ meV, $\Delta k_{\parallel} = 2$ % SBZ, c) $\Delta E = 10$ meV, $\Delta k_{\parallel} = 4$ % SBZ, d) $\Delta E = 10$ meV, $\Delta k_{\parallel} = 8$ % SBZ (dispersionfaltung)

den exakten Verlauf der Dispersion dar. Abbildung 2.7 b) zeigt dagegen direkt die Verschiebung des Maximums des Verlustscans in Abhängigkeit des Impulsübertrages sowie der Impulsauflösung Δk_{\parallel} .

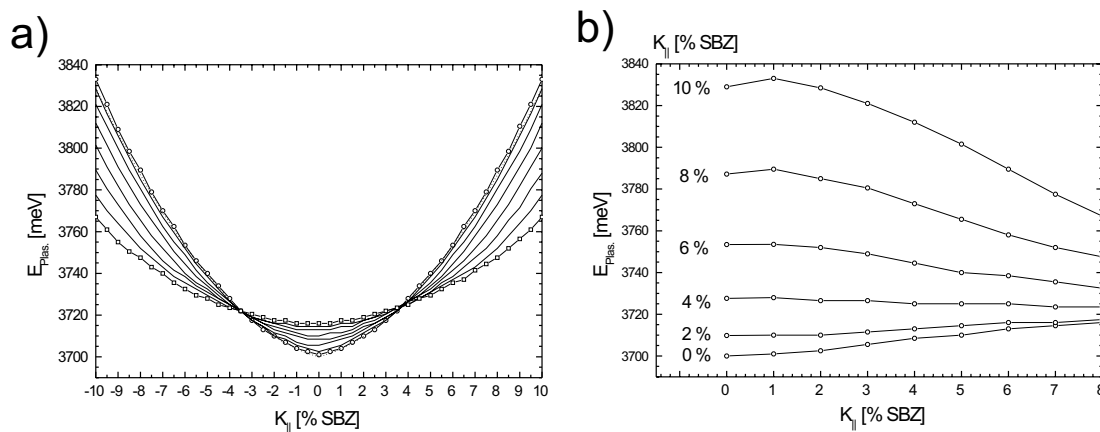


Abbildung 2.7: Dispersion aus der simulierten Intensitätsverteilung im E-K-Raum: a) Dispersion für Impulsaufösungen von 1 %, 2 %, 4 %, 6 % und 8 % SBZ b) Verschiebung des Energieverlustes in Abhängigkeit der Impulsauflösung für verschiedene Impulsüberträge (dispverschiebung60ev)

Es zeigt sich, daß sich die parabelförmige Dispersions mit schlechter werdender Impulsauflösung zunehmend öffnet. Am Gammapunkt ist eine Verschiebung zu höheren Energien um bis zu 15 meV zu

beobachten, wogegen bei größeren Impulsüberträgen eine Absenkung um bis zu 40 meV auftritt. Der Einfluß der Impulsauflösung muß also bei der exakten Vermessung von Plasmonendispersionen berücksichtigt werden.

Ein entsprechendes Verhalten wird erwartet, wenn es zu einer Überlagerung der Plasmaschwingungen von Inseln mit einer breiten Größenverteilung kommt oder auch wenn die Oberfläche selbst zusätzliche Impulsüberträge zur Verfügung stellt.

2.2 Präparation der Einkristalle

2.2.1 Germanium

Die benutzten Germaniumproben wurden aus einem einkristallinen Stab geschnitten und in mehreren Schritten poliert.

Zunächst wurde mit einer Diamantsäge aus dem grob in (100)-Richtung vororientierten Stab eine ca. 3-4 mm starke Scheibe herausgeschnitten, die daraufhin mit einer Bandsäge in Proben der Größe 10 x 20 mm unterteilt wurden. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsaufnahmen in Laue-Anordnung wurden die Kristalle mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3^\circ$ auf die gewünschte (100)-Oberfläche orientiert, die anschließend in einem Lapprozeß freigeschliffen wurde.

Die Oberflächenpolitur erfolgte in mehreren Schritten mit Diamantpaste abnehmender Korngröße (15-0,25 μm) bis ein makelloser Spiegelglanz erreicht wurde.

Unmittelbar vor Einbau der Probe in die Vakuumapparatur erfolgte ein letzter Reinigungsschritt mittels einer UV-Ozon-Behandlung. Der Kristall wurde dabei für ca. 30 Minuten in einer Sauerstoffatmosphäre intensiver UV-Strahlung ausgesetzt, wodurch Kohlenstoffkontaminationen entfernt und eine dicke Germaniumoxidschicht gebildet wurde [106].

Im UHV wurde die Oxidschicht durch Heizen entfernt und die Oberflächenpräparation durch Argonionen-Sputtern und Heizen fortgesetzt. Eine Kontrolle der Restkontamination erfolgte mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie (AES). Typischerweise wurde mit 600 eV Ar-Ionen bei $2 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ für 20 Minuten gesputtert und anschließend mehrere Minuten bei 650 °C und einem Gesamtdruck kleiner als $3 \cdot 10^{-9}$ mbar ausgeheilt.

Nach 5 bis 8 Sputterzyklen konnte kein Kohlenstoff mehr detektiert werden, was einer Bedeckung kleiner 1 Prozent entspricht.

Durch die UV-Ozon-Behandlung konnte die Anzahl der zeitaufwendigen Sputterzyklen gegenüber bisherigen Reinigungsmethoden wie der Brompolitur [3], bei der oft 20 oder mehr Zyklen notwendig waren, deutlich reduziert werden.

2.2.2 Silizium

Die Siliziumproben, ebenfalls von der Größe 10 x 20 mm, wurden aus einem kommerziellen Si(111)-Wafer mit Hilfe eines Diamantschneiders herausgeschnitten und lediglich mit Propanol gereinigt. Im Ultrahochvakuum wurde das Schutzoxid durch mehrmaliges kurzes Erhitzen des Kristalls bis

zu Temperaturen von 1200 °C entfernt. Der Druck in der Vakuumkammer sollte dabei den Wert von $3 \cdot 10^{-9}$ mbar nicht überschreiten, da es ansonsten zu unerwünschter Silizidbildung kommen kann. Derartig präparierte Oberflächen zeigen ein brilliantes Beugungsbild mit (7x7)-Überstruktur.

2.3 Verdampfer

Zur Präparation der untersuchten epitaktischen Schichten wurden zwei unterschiedliche Verdampferarten eingesetzt. Das NaCl wurde aus einem elektrisch beheiztem Keramiktiegel, Ag hingegen aus einem durch Elektronenstoß geheiztem Graphittiegel verdampft.

Diese unterschiedlichen Verdampferarten und die jeweilige Monolagenkalibration sollen hier vorgestellt werden.

2.3.1 NaCl

Aufbau

Das hochreine Natriumchlorid (Merck Suprapur) wurde aus einem Keramiktiegel verdampft, der zum Heizen mit einem Wolframdraht umwickelt wurde. Praktisch wurde der Tiegel aus zwei ineinanderpassenden Keramikröhrchen realisiert, die mit einem Keramikleber miteinander verbunden wurden (s. Abbildung 2.8).

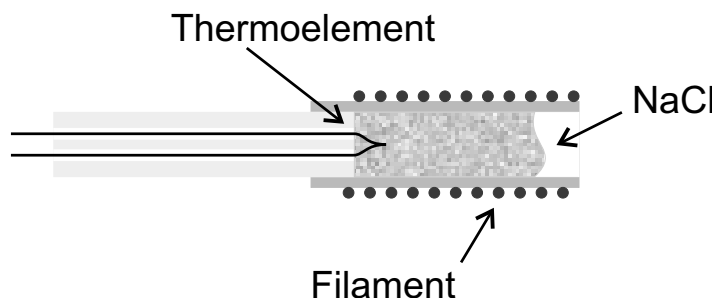


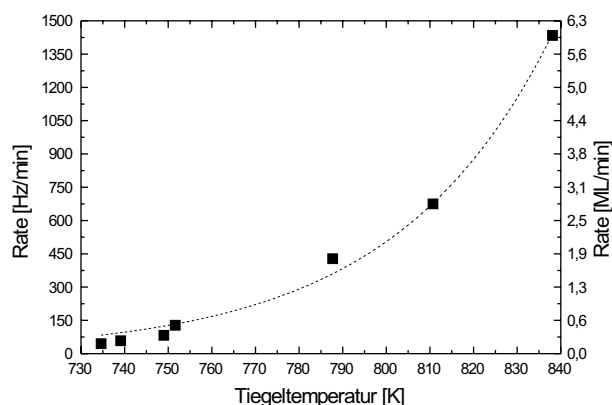
Abbildung 2.8: Aufbau des NaCl-Verdampfers (nacl-verdampfer)

Durch zwei Bohrungen in der Halterung wurde ein Ni-NiCr Thermoelement in den unteren, verklebten Bereich des Tiegels geführt, um so die Temperatur und damit auch die Einsatzschwelle des Verdampfers kontrollieren und reproduzieren zu können.

In Abbildung 2.9 ist die Verdampfungsrate gegen die Tiegeltemperatur aufgetragen. Ab einer Temperatur von 740 K konnte eine deutliche Rate festgestellt werden.

Oberhalb des Tiegels befindet sich eine Blende, um nur in einen definierten Raumwinkelbereich zu verdampfen sowie ein Schwingquarz, der durch Messung der Änderung der Eigenfrequenz zur Kontrolle der aufgetragenen Salzmenge dient.

Abbildung 2.9: Verdampfungsrate in Abhängigkeit der mit einem Thermoelement bestimmten Tiegeltemperatur des NaCl-Verdampfers (nacl-rate-gegen-temperatur)



Kalibrierung

Es ist bekannt, daß beim epitaktischen Wachstum von NaCl auf Ge(100), bei Temperaturen unterhalb von 250 K zunächst eine Einfachlage aufwächst und erst im weiteren ein Lage für Lage Wachstum vorliegt [99]. Einfachstufen des Substrates werden dabei durch geneigte NaCl-Bereiche überwachen. Der NaCl-Film legt sich ähnlich wie ein Teppich über die Substratstufen [83].

Während des Aufwachsens der Schicht sollten nach Schließen der ersten Doppellage Intensitätsschwankungen des Spiegelreflexes zu beobachten sein, aus deren Periode die aufgebrauchte NaCl-Menge bestimmt werden kann. In Kombination mit Auger-Messungen konnte gezeigt werden, daß das erste auftretende Maximum dem Schließen der NaCl-Doppellage entspricht [108, 16]. Aus dem Profil des Spiegelreflexes während des Wachstums können wie in [109] dargestellt, noch weitere Aussagen über die Schichtqualität gewonnen werden.

Da direkt während des Aufwachsens keine Messungen mit dem benutzten Instrument möglich sind, wurde in kleinen Schritten NaCl aufgedampft und jeweils das Beugungsprofil des Spiegelreflexes aufgenommen. Der Probenhalter mußte jeweils vor den Verdampfer und das Spektrometer geschwenkt werden, so daß zwischen den einzelnen Schritten eine Zeitspanne von einigen Minuten liegt.

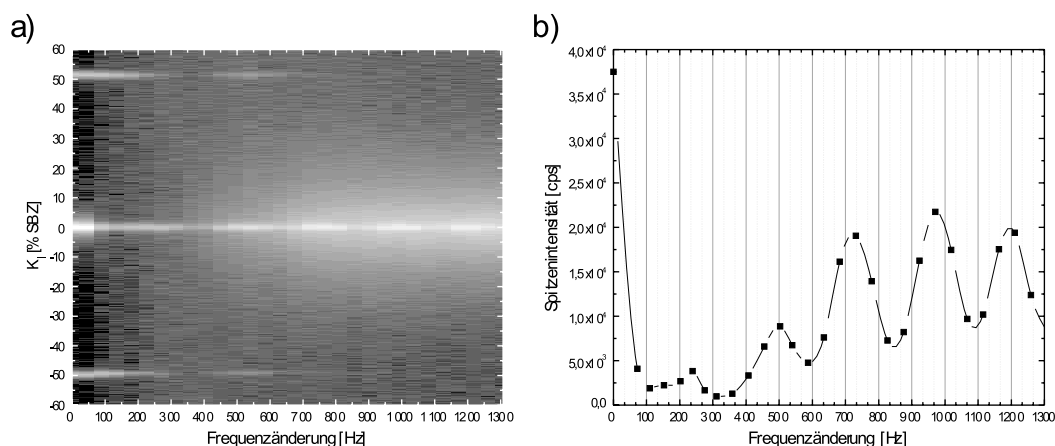


Abbildung 2.10: a) Beugungsprofile bei 30 eV ($S=1.5$) für zunehmende NaCl-Bedeckung in logarithmischer Skalierung b) Spitzenintensität des (0,0)-Reflexes gegen NaCl-Bedeckung (nacl-kalibrierung)

In Abbildung 2.10 a) sind die Beugungsprofile mit ansteigender NaCl-Bedeckung nebeneinander als Graustufenbild in logarithmischer Skalierung dargestellt. Neben dem (0,0)-Reflex sind bei geringer Bedeckung auch die halbzahligen Überstruktureflexe des Ge-Substrates zu sehen. Die zu beobachtende Oszillation der Spitzenintensität des (0,0)-Reflexes ist in Abbildung 2.10 b) gezeigt.

Aus der Periodendauer der Intensitätsoszillation folgt schließlich die notwendige Eigenfrequenzabnahme des Schwingquarzes von 240 Hz, um ein Monolage NaCl aufzubringen.

Die für diese Arbeit benutzten NaCl-Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 200 K aufgebracht und anschließend bei Temperaturen von bis zu 600 K ausgeheilt [16].

2.3.2 Ag

Aufbau

Der Aufbau des benutzten Ag-Verdampfers ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Der mit reinem Ag (mind. 99,95 %) befüllte Graphittiegel wurde mittels Elektronenstoß geheizt. Das Filament und der Tiegel sind in einen wassergekühlten Kupferzylinder integriert, so daß eine ungewünschte Erwärmung umliegender Teile ausgeschlossen werden konnte. Die verdampfte Ag-Menge wurde wiederum über die Abnahme der Eigenfrequenz eines Schwingquarzes überwacht.

Vor Befüllung des Tiegels wurde dieser zur Reinigung für längere Zeit auf Rotglut erhitzt. Anschließend wurde er mit kleinen Stückchen Ag-Draht befüllt, die durch Erhitzung bis über den Schmelzpunkt zu einer Ag-Kugel verschmolzen wurden.

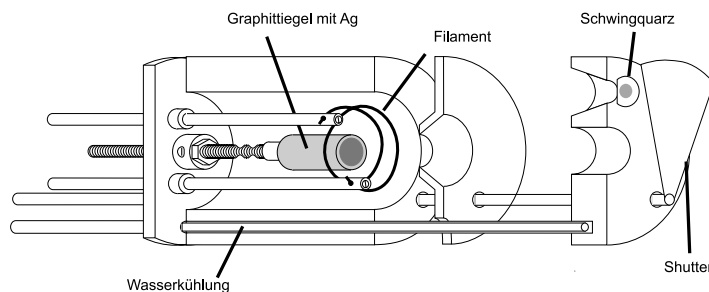


Abbildung 2.11: Schnitt durch den prinzipiellen Aufbau des wassergekühlten Ag-Verdampfers (ag-verdampfer)

Kalibrierung

Mangels der Möglichkeit den Verdampfer direkt durch Beobachtung von Intensitätsoszillationen während des Wachstums zu kalibrieren, wurde die Monolageneichung mit Hilfe von Augermessungen und einer rechnerischen Abschätzung der erwarteten Eigenfrequenzänderung des Schwingquarzes vorgenommen. Die Frequenzänderung ΔF ist proportional zu der auf den Quarz aufbrachten Ag-Menge

$$\Delta F = C \cdot \rho \quad (2.4)$$

mit der Massendichte ρ in atomaren Masseneinheiten und der Quarzkonstanten $C = 3,764 \text{ Hz } \text{\AA}/\text{u}$. Damit ergibt sich eine Frequenzabnahme von $56,2 \text{ Hz}$ pro Monolage Ag auf dem Schwingquarz. Da der Verdampfer in einen endlichen Raumwinkelbereich verdampft, muß um die Bedeckung auf der Probe bestimmen zu können, ein zusätzlicher Geometriefaktor eingeführt werden. Dieser Faktor wurde zu einem Wert von $11,7$ bestimmt, in dem Vergleichsmessungen mit einem zweiten Schwingquarz an der Probenposition durchgeführt wurden. Insgesamt ergibt sich so eine Abnahme der Eigenfrequenz von 660 Hz pro Monolage Silber.

Eine weitere Möglichkeit der Kalibrierung bietet die Augerelektronenspektroskopie. Wie in [60] gezeigt, wurde Ag in Einzelschritten auf Si(111) aufgebracht und jeweils das Verhältnis der Intensitäten der Ag-Linie bei 352 eV und der Si-Linie bei 92 eV gebildet. Mit Abschluß der ersten Silberlage ändert sich bei 700 Hz die Steigung des Intensitätsverhältnisses.

Es zeigt sich also eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Kapitel 3

Plasmaschwingung rauher Ag-Oberflächen

Die kollektiven elektronischen Oberflächenanregungen von Silbereinkristallen, Silberclustern oder dünnen Silberfilmen sind in den letzten Jahren sowohl experimentell als auch theoretisch intensiv untersucht worden [65, 77, 50, 90]. Das Hauptinteresse galt dabei dem grundsätzlichen Verständnis der Plasmonendispersion, die in Abhängigkeit der Kristallorientierung, Clustergröße oder Schichtdicke deutliche Unterschiede zu dem bekannten Verhalten einfacher Metalle zeigt (siehe auch Abschnitt 1.3).

Mit Hilfe der in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen soll der Einfluß der atomaren Rauigkeit auf das Verhalten der Dispersion von Silberoberflächenplasmonen untersucht werden. Als Ausgangspunkt wurde das System Ag/Si(111) gewählt, für das zum einen ausführliche strukturelle [2, 98, 54, 55, 104, 107] als auch elektronische Untersuchungen [60, 62, 44, 27] vorliegen. Von Moresco [60] wurde durch Präparation dünner Ag-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen bzw. mit Hilfe unterschiedlicher Temperschnitte untersucht, in welchem Maße Oberflächenplasmonen von der Größe der so gebildeten Ag-Inseln abhängen. Durch einen zunächst ausgeprägt flachen Verlauf der Dispersionrelation konnte gezeigt werden, daß die Plasmaschwingung innerhalb der Inseln eingeschlossen ist. Dies bedeutet, daß das Plasmon für Wellenlängen, die größer als die Ag-Inseln sind, nicht frei über die Korngrenzen hinweg schwingen kann. Erst bei einem Impulsübertrag, der dem inversen der Inselgröße entspricht und so die Wellenlänge kleiner als die Inselgröße ist, zeigt sich der erwartete Anstieg der Resonanzfrequenz.

Im Gegensatz dazu wurde hier ein anderer Ausgangspunkt gewählt. Auf dem Si-Substratkristall wurde bei Raumtemperatur zunächst ein 100 ML starker, epitaktischer Film aufgewachsen und anschließend bei einer Temperatur von 110 K durch Aufbringen von zusätzlichem Ag eine raue Oberfläche präpariert.

Schon in früheren Untersuchungen konnte die gute kristalline Qualität dieser bei Raumtemperatur präparierten dicken Ag-Schichten gezeigt werden, die durch einen anschließenden Temperschnitt noch weiter verbessert werden kann [54, 55, 56]. Im Beugungsbild zeigen sich allerdings Rotations-

mosaïke sowie eine energieabhängige Reflexverbreiterung durch Kippmosaïke. Wird bei Temperaturen von 110 K weiter Ag aufgebracht, so rauht die Oberfläche zunehmend auf, da der Interlagentransport nahezu ausgeschlossen ist und die Ag-Atome auf der Schicht verbleiben, auf der sie aufgekomen sind. Es liegt also eine Diffusionsbarriere an den Stufenkanten vor, die einen Austausch über verschiedene Lagen hinweg verhindert. Die Diffusion innerhalb einer Terasse ist hierdurch jedoch nicht ausgeschlossen.

Mit Hilfe von detaillierten SPA-LEED Untersuchungen konnte die Struktur dieser rauhen Schichten vermessen werden [54, 55, 56]. Die Rauhtiefe Δ steht, wie für statistisches Wachstum erwartet (siehe Abschnitt 1.1.2), durch den Zusammenhang $\Delta^2 = \Theta$ mit der Bedeckung Θ in Verbindung. Die mittlere Terrassenlänge $\langle \Gamma \rangle$ sowie die Standardabweichung der Terrassenlängenverteilung σ wurden als proportional zu $\Theta^{-\frac{2}{3}}$ gefunden.

Im folgenden wird zunächst auf die 100 ML starke Ag-Schicht eingegangen und im weiteren dann die Untersuchungen an den aufgerauhten Oberflächen vorgestellt.

3.1 Die 100 ML Ag-Schicht

Auf die 7×7 -rekonstruierte Si-Oberfläche, die wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, durch kurzzeitiges Erhitzen bis auf 1200 °C gereinigt wurde, wurde innerhalb von ca. 33 Minuten die 100 ML-Schicht aufgewachsen, was einer Rate von 3 ML pro Minute entspricht. Zur besseren Reproduzier- und Vergleichbarkeit der Messungen mit [60, 54] wurde der Substratkristall während der Epitaxie auf Raumtemperatur gehalten und auf einen anschließenden Ausheilschritt verzichtet.

Im Beugungsbild (s. Abbildung 3.1) zeigen sich die Beugungsreflexe der Ag(111)-Fläche wie erwartet bei 133 % Brillouinzone bezogen auf den Si(111)-Reihenabstand. Aufgrund des eingeschränkten Scanbereiches bei der verwendeten Elektronenenergie von 106 eV konnten nicht alle sechs Reflexe gleichzeitig detektiert werden. Die Ag-Hauptstruktureflexe zeigen die bekannte, „bananen“-förmige Verbreiterung, die in Rotationsmosaïken begründet liegt [54, 60, 87].

Zusätzlich konnten in diesen Messungen zu beiden Seiten der Ag-Reflexe unter einem mittleren Winkel ϑ von ca. 20° zusätzliche, schwache Intensitätsmaxima nachgewiesen werden. Sie liegen zusammen mit den Hauptstruktureflexen auf dem gedachten Kreis, dessen Radius dem Reziproken des Ag-Reihenabstandes entspricht.

Das Auftreten solcher Maxima kann durch eine bevorzugte Orientierung von Rotationsmosaïken begründet werden. In Abbildung 3.2 ist eine mögliche Anordnung der Ag-Kristallite gezeigt. Im mittleren Teil der Abbildung sind die Atompositionen des Ag-Gitters durch schwarze Kreise gezeigt. An den Seiten sind angrenzende Gitter, die jeweils um einen Winkel von $\pm 21,8^\circ$ verdreht sind, mit dunkelgrauen Kreisen eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Kanten, an denen jeweils zwei Inseln aneinandertreffen. Mit hellgrauen Kreisen sind zusätzlich die Positionen markiert, die sich ergeben würden, wenn sich die Inseln tatsächlich überlappen würden. Es wird deutlich, daß gerade bei diesem Drehwinkel die Gitter teilweise wieder einrasten. Entlang der Stoßkante befindet sich jedes 7. Ag-Atom auf einer Position, die beiden Gittern entspricht. Somit kann durch diesen

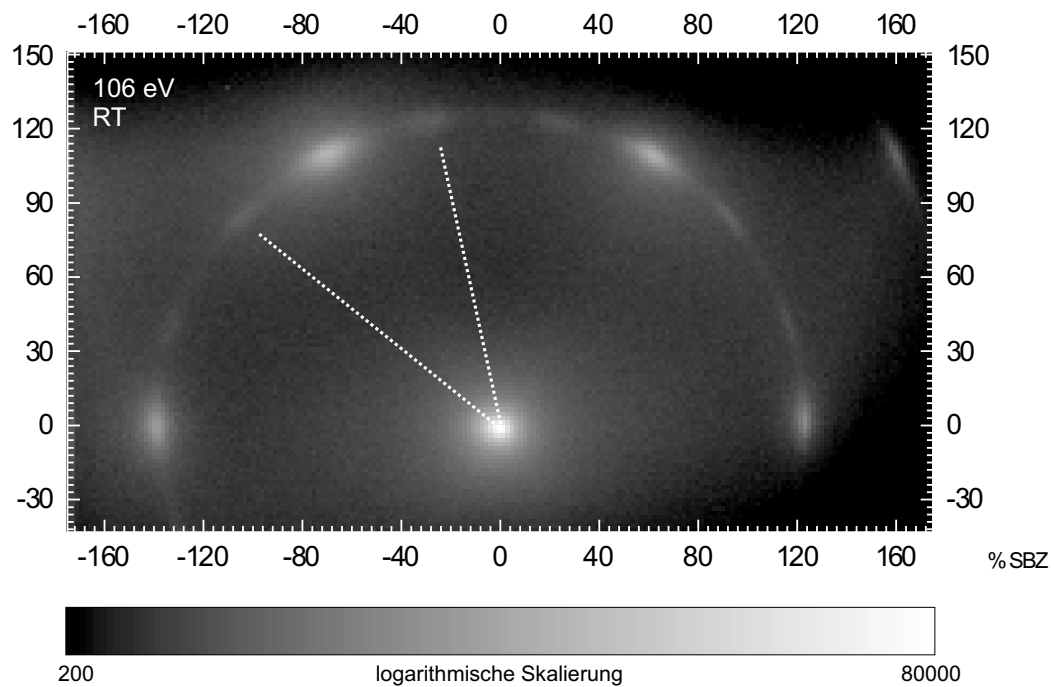


Abbildung 3.1: Beugungsbild einer 100 ML starken, bei Raumtemperatur präparierten Ag-Schicht auf Si(111). Die Achsenskalierung bezieht sich auf den Si-Reihenabstand, so daß die Ag-Reflexe bei 133 % SBZ detektiert werden. Zusätzlich sind unter einem mittleren Winkel von 20° Maxima zu beiden Seiten der Ag-Reflexe zu beobachten. (agsidick)

Winkel zwischen den Ag-Kristalliten das Maß der Kristallfehler entlang der Stoßkante minimiert und eine bevorzugte Orientierung der Kristallite unter diesem Winkel erreicht werden. Im Rahmen der Fehlergrenzen steht der aus den Messungen gewonnene Winkel von ca. 20° in gutem Einklang mit dem aus Abbildung 3.2 aufgrund der Optimierung der Stoßkante bestimmten Winkel von $21,8^\circ$. Die Existenz von Kippmosaik zeigt sich im monotonen Anstieg der Halbwertsbreite des (0,0)-Reflexes mit zunehmender Streuphase. Der Einfluß von atomaren Stufen auf die Halbwertsbreite kann durch Beschränkung auf Inphase-Bedingungen ausgeschlossen werden. In Abbildung 3.3 ist dieses Verhalten aufgetragen, und es ergibt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ein mittlerer Mosaikwinkel von $0,3^\circ$, der in guter Übereinstimmung mit den von [54] berichteten Werten steht.

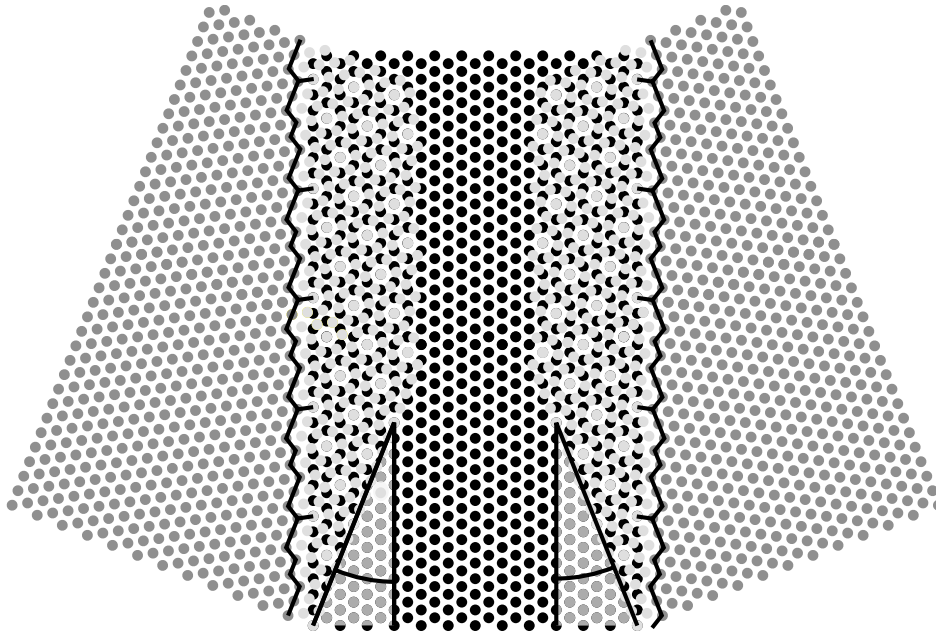


Abbildung 3.2: Strukturmodell aneinandergrenzender Ag-Kristallite, die jeweils um einen Winkel von $21,8^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Die Atompositionen der mittleren Ag-Insel sind durch schwarze Kreise und die der beiden äußeren gedrehten Inseln durch mittelgraue Kreise gekennzeichnet. Zusätzlich sind mit hellgrauen Kreisen die Positionen markiert, die sich ergeben würden, wenn sich die Ag-Inseln überlappen würden. Es wird deutlich, daß die Atome der gegeneinander verdrehten Gitter alle sieben Atome einrasten und so bei einem Winkel ϑ von $21,8^\circ$ zwischen den Kristalliten eine bevorzugte Anordnung vorliegt. (kugelmodellagaufagneu)

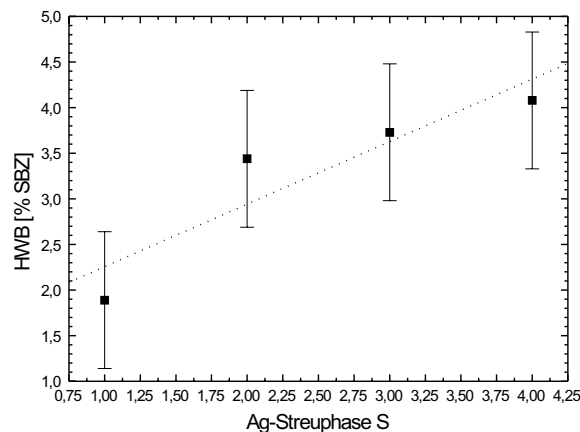


Abbildung 3.3: Halbwertsbreite des (0,0)-Reflexes einer 100 ML Ag-Schicht in Abhängigkeit der Streuphase. Die zunehmende Verbreiterung ist auf Mosaik zurückzuführen, und es ergibt sich ein mittlerer Mosaikwinkel von $0,3^\circ$ (mosaikwinkel)

3.1.1 Elektronische Struktur der Ag-Schicht

Abbildung 3.4 zeigt das Elektronenenergieverlustspektrum einer 100 ML starken Ag-Schicht bei einer Proben­temperatur von 114 K und einer Elektronenenergie von 55,9 eV. Zur Verbesserung der Intensität in den Verluststrukturen wurde die Energieauflösung auf einen Wert von 60 meV reduziert. Die Spitzenintensität des in der Abbildung nicht gezeigten elastischen Peaks betrug ca. $1,3 \cdot 10^6$ 1/s. Ein deutlicher, scharfer Peak ist bei einer Verlustenergie von 3,7 eV zu erkennen, der im Vergleich mit früheren Messungen und theoretischen Vorhersagen (z.B. [65, 64, 49]) eindeutig der Anregung des Ag-Oberflächenplasmons zugeordnet werden kann. Zur Verdeutlichung der intensitätsschwachen Bereiche des Spektrums sind die Meßpunkte zusätzlich um einen Faktor 8 vergrößert dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Asymmetrie des Plasmonenpeaks, die in Inter- und Intranbandanregungen begründet ist. Dies sind zum einen Anregungen von Elektron-Loch-Paaren innerhalb des Ag sp-Bandes bei einer Energie von 3,86 eV sowie Übergänge zwischen dem d- und sp-Band bei einer Energie von 3,98 eV [77].

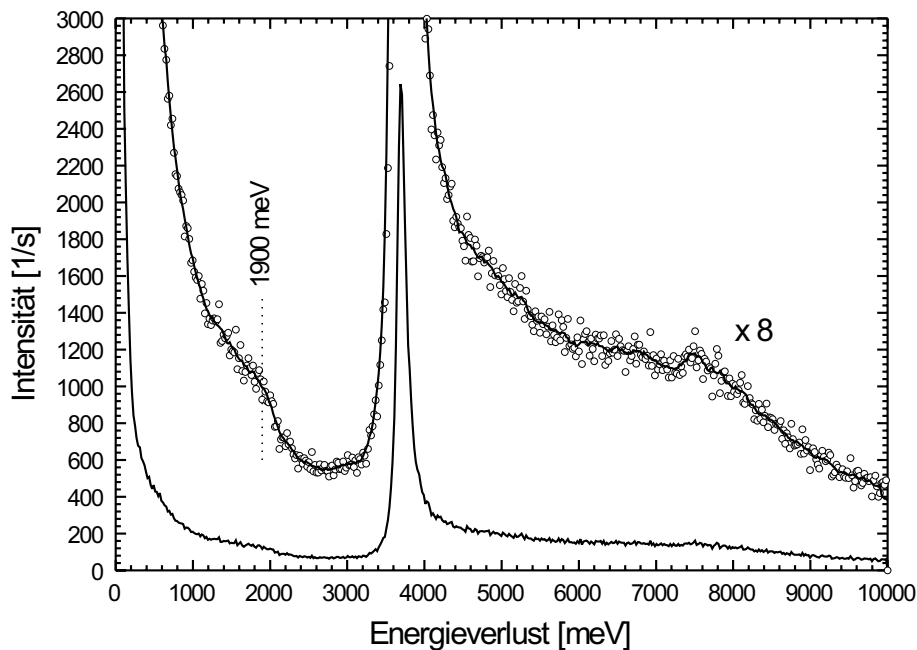


Abbildung 3.4: Elektronenenergieverlustspektrum einer 100 ML starken Ag-Schicht bei 114 K und einer Elektronenenergie von 55,9 eV (*interfacemode*)

Im Gegensatz zu Messungen von Moresco [60] kann in den Ausläufern des elastischen Profils ein weiterer, wesentlich schwächerer Verlust bei einer Energie von 1,9 eV detektiert werden. In Messungen von Layet [44] konnte diese Anregung sowie auch die Plasmaschwingung bei 3,7 eV mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie in Abhängigkeit der Ag-Schichtdicke beobachtet werden. Für große Schichtdicken ($D > 50 \text{ \AA}$) bilden sich entsprechend Gleichung 1.42 zwei voneinander unabhängige Schwingungsmoden aus. Bei der einen handelt es sich um die Schwingung der Elektronen an der Grenzfläche zum Vakuum, die üblicherweise als Oberflächenplasmon bezeich-

net wird und bei der anderen um die Schwingung an der Grenzfläche zum Si-Substrat. Mit Hilfe von Formel (1.34) und den dielektrischen Funktionen für Ag und Si [17, 69] ergibt sich für die Grenzflächenmode ein Wert von 1,9 eV, der gut mit dem hier experimentell gefundenen Wert übereinstimmt. Für kleinere Schichtdicken zeigt sich hingegen eine Kopplung der elektrischen Felder dieser beiden Moden [66]. Mit abnehmender Schichtdicke steigt die Energie der Oberflächenmode an, während die der Interfacemode absinkt.

Weiter ist im Bereich zwischen 7 und 8 eV eine Verluststruktur detektierbar, von der in Messungen von Moresco [60] bzw. Rocca [78] nicht berichtet wird. Nach Rocca [77] liegt dies an der mangelnden Verlustintensität, so daß diese Struktur nicht mehr vom Untergrund abgetrennt werden kann. Der energetische Bereich dieses Verlustes korrespondiert mit einer Region, in der der Imaginärteil der dielektrischen Funktion mit steigender Energie abfällt, während der Realteil klein bleibt, was zu einem endlichen Wert der Verlustfunktion führt (s. Abbildung 1.10). In Messungen von Grimaud [27], Matthew [57], Bornemann [6] und Tougaard [93] konnte diese Struktur ebenfalls beobachtet werden. Für 7,6 eV ist zusätzlich ein schwaches Maximum zu beobachten, das aufgrund mangelnder Statistik nicht deutlich aufzulösen ist. Es ist der Zweifachanregung des Oberflächenplasmons zuzuschreiben.

3.1.2 Einfluß der Primärenergie

Es zeigt sich, daß die Peakform und Position von der Primärenergie der verwendeten Elektronen abhängt. In Abbildung 3.5 sind Elektronenenergieverlustspektren für Elektronenenergien im Bereich von 21 eV bis 106 eV.

Für niedrige als auch für hohe Primärenergien ist eine Verschiebung der Plasmonenresonanz um ca. 20 meV festzustellen, die damit deutlich über die Fehlergrenzen hinausgeht.

Nach Rocca [77] haben ab einer Primärenergie von ≈ 12 eV die Interbandübergänge einen deutlichen Anteil an der detektierten Verlustintensität. Aufgrund des geringen energetischen Unterschiedes können die Anregungen der Oberflächenplasmonen und der Interbandübergänge nicht voneinander getrennt werden, was zu der schon oben erwähnten asymmetrischen Verbreiterung des resultierenden Verlustes führt. Um die exakte energetische Position der Plasmaschwingung zu erhalten, müßte also der Anteil der Interbandübergänge rechnerisch berücksichtigt werden. In [77] wurde dieser Anteil durch Messungen der Interbandübergänge abseits jeglicher Symmetriebedingung bestimmt und mit einer nicht näher bestimmten Funktion angepaßt. Von den einzelnen Messungen zur Bestimmung der Dispersionsrelation wurden daraufhin diese Funktion abgezogen und somit die energetische Position des Oberflächenplasmons korrigiert. Die Größenordnung dieser Korrektur liegt laut Rocca im Bereich von 20 meV.

Im Rahmen von Messungen auf Ag(110) wurde von Moresco [60] ebenfalls eine solche Abhängigkeit des Oberflächenplasmonenverlustes von der Primärenergie beobachtet. Hier wurde diese Beobachtung jedoch nicht durch Interbandübergänge, sondern durch die Anregung einer Multipolschwingung gedeutet. Die Annahmen, die zur Abtrennung dieser Mode von der Gesamtintensität führen, bleiben allerdings ungeklärt.

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen gestalten sich solche Korrekturen als nicht praktikabel. Wie aus dem Verhalten des Plasmonenpeaks in Abhängigkeit der Primärenergie

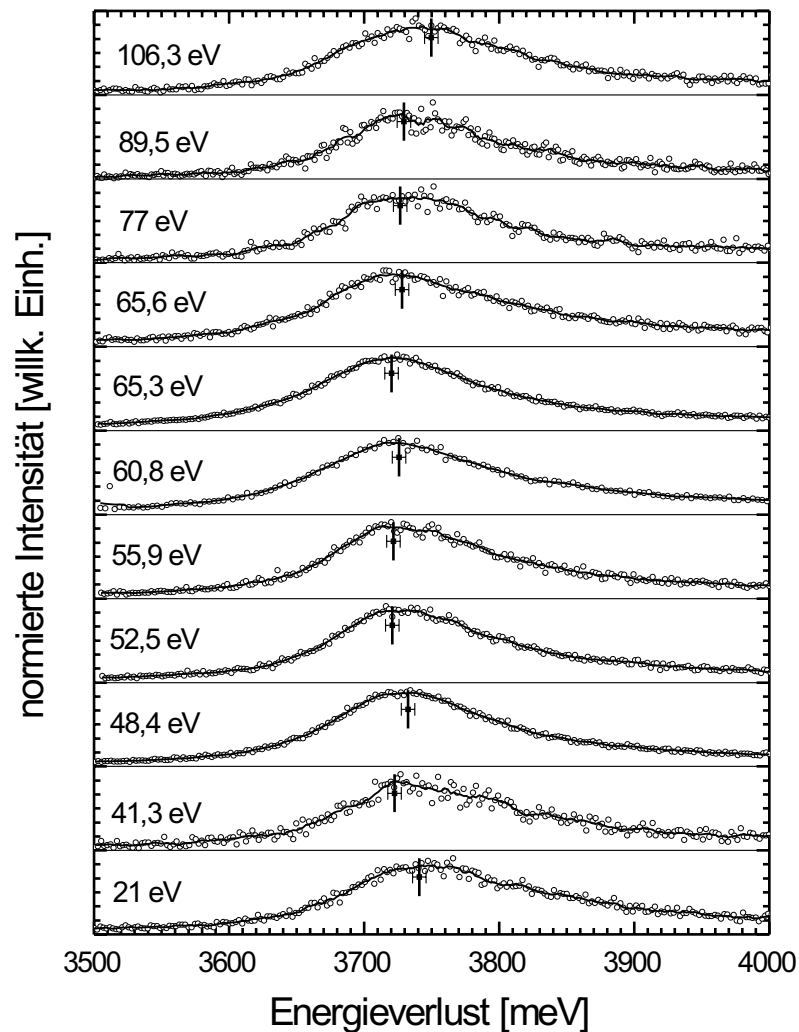


Abbildung 3.5: Elektronenenergieverlustspektren für unterschiedliche Primärenergien. Zur direkten Vergleichbarkeit der einzelnen Spektren ist die Intensität jeweils normiert und das Maximum des Verlustpeaks durch einen senkrechten Balken gekennzeichnet. Die durchgezogene Linie ist jeweils durch Mittelung über fünf nächste Nachbarpunkte entstanden. (plasmon-versch-energien)

in Abbildung 3.5 deutlich wurde, kann nicht ausschließlich von einer scharfen Einsatzschwelle der Interbandanregung ausgegangen werden. Vielmehr müßte die genaue Anregungswahrscheinlichkeit der Interbandübergänge in Abhängigkeit der Primärenergie berücksichtigt werden. Da diese Informationen nicht verfügbar sind und auch nicht zuverlässig bestimmt werden konnten, wurde für diese Messungen gänzlich auf eine solche Korrektur verzichtet. Auch die Voraussetzungen, die eine Differenzbildung zweier bei unterschiedlichen Energien aufgenommenen Spektren rechtfertigen bleiben unklar, so daß von einer Auswertung wie in [60] abgesehen wurde.

Bei direktem Vergleich der hier vorgestellten Meßdaten mit anderen Arbeiten muß daher eine mögliche Diskrepanz in den energetischen Absolutwerten von bis zu 20 meV berücksichtigt werden.

Um das Maximum eines Verlustpeaks zu bestimmen, wurde das Spektrum mit Hilfe eines numerischen Fitprogrammes angepaßt [8]. Mit Hilfe eines schiefen Untergrundes sowie einer Gauß- oder einer Lorenzfunktion konnten die Peaks mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden.

3.1.3 Dispersion des Oberflächenplasmons

Die Dispersionsrelation, also die Abhängigkeit der Energie des Oberflächenplasmons vom Impulsübertrag, wurde bestimmt, indem an zahlreichen Punkten entlang der Hochsymmetrierichtung $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ Verlustspektren aufgenommen wurden. Durch die vollständige Computersteuerung des ELS-LEED-Spektrometers und die Verwendung eines Oktopols zur Festlegung des Impulsübertrages, kann eine solche Meßserie programmiert und unbeaufsichtigt ausgeführt werden. Aufgrund der geringen Intensität der zu beobachtenden Verluststrukturen, die mit zunehmendem Impulsübertrag noch weiter stark abfällt, bedingt dies jedoch Meßzeiten von 6-8 Stunden.

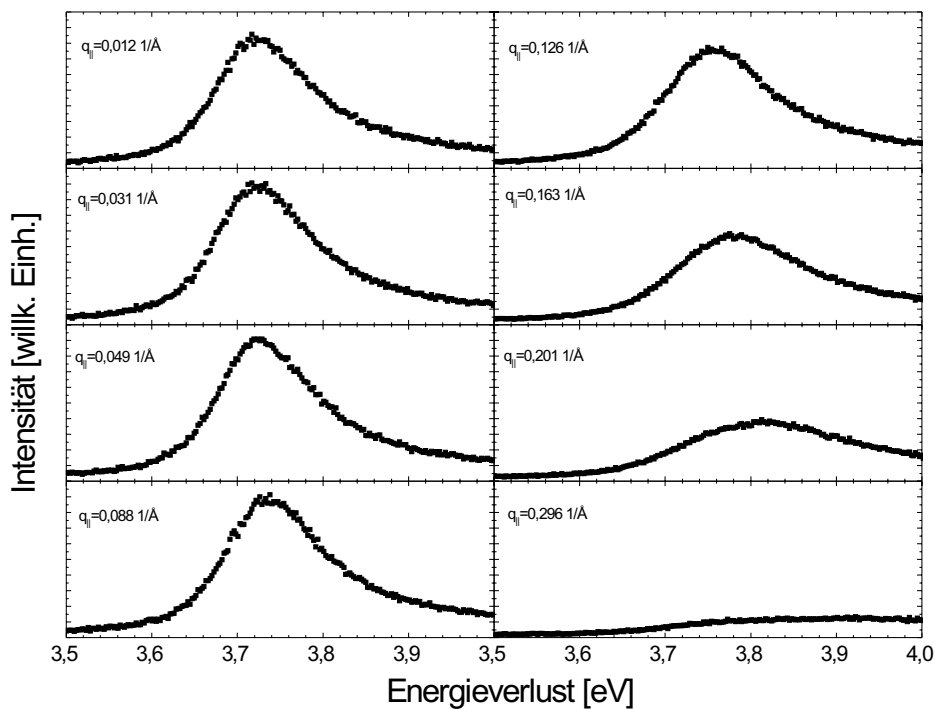


Abbildung 3.6: Elektronenenergieverlustspektren für zunehmenden Impulsübertrag $q_{||}$ entlang der Linie $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ (dispersionsgang-as99)

In Abbildung 3.6 sind beispielhaft Verlustspektren im Bereich des Ag-Oberflächenplasmons für zunehmenden Impulsübertrag gezeigt. Es ist deutlich zu beobachten, wie sich das Maximum des Verlustpeaks zu höheren Energien verschiebt, es breiter wird und an Intensität verliert. Gezeigt sind die in keiner Weise korrigierten Meßdaten. Die hieraus bestimmten energetischen Positionen der Maxima sind in Abbildung 3.7 in Abhängigkeit des Impulsübertrages aufgetragen.

Entsprechend Gleichung 1.56 wurde der Verlauf der Dispersion mit einem Polynom zweiten Grades der Form

$$E(k_{\parallel}) = A + B \cdot k_{\parallel} + C \cdot k_{\parallel}^2 \quad (3.1)$$

angepaßt. Für den Parameter D_s aus der Theorie von Liebsch [48] ergibt sich damit der Zusammenhang

$$D_s = -\frac{2B}{A} \quad (3.2)$$

Aus der Anpassung der Meßpunkte ergeben sich die Fitparameter zu $A=3,736$ eV, $B=0,184$ eV Å, $C=2,180$ eV Å² und $D_s=-0,10$. Im Rahmen des Modells von Liebsch bedeutet das negative Vorzeichen des Parameters D_s , daß die Kante des die d-Elektronen beschreibenden dielektrischen Mediums unterhalb der geometrischen Oberfläche liegt. Der hier gefundene Wert ist allerdings deutlich kleiner als der, der in Messungen auf einem Ag(111) Volumenkristall gefunden wurde. Dies zeigt sich durch den im Vergleich deutlich flacheren Verlauf der Dispersionsrelation (s. Abbildung 3.7). Die Ursache dieses Unterschiedes ist in der detaillierten Oberflächenstruktur zu suchen.

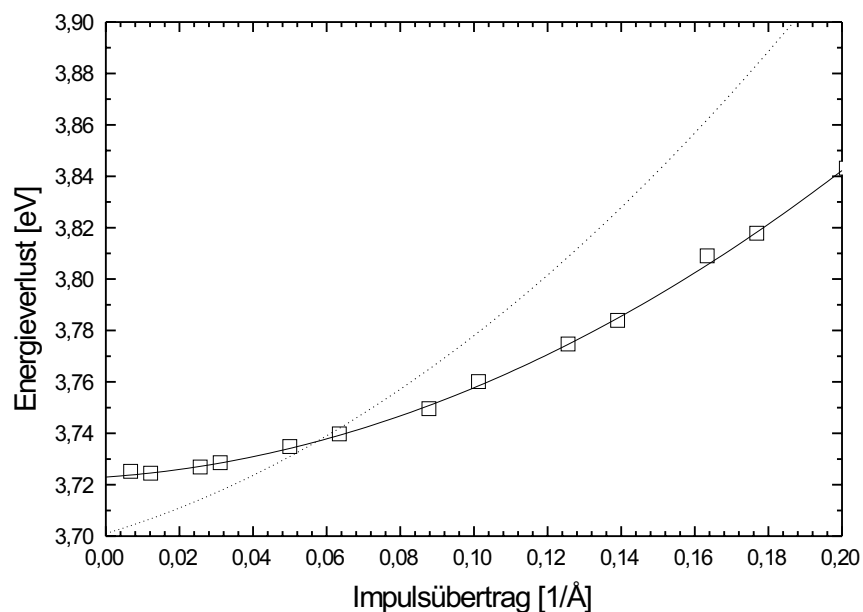


Abbildung 3.7: Dispersion einer 100 ML Ag-Schicht bei einer Temperatur von 110 K. Die Energie der Primärelektronen betrug 55,9 eV. Die durchgezogene Linie stellt den durch ein Polynom 2. Grades angepaßten Verlauf und die gepunktete Linie das von Ag(111)-Volumenkristallen bekannte Verhalten dar.

(beispiel-disp-as99)

3.1.4 Dämpfung der Plasmaschwingung

Neben der Auswertung der reinen Peakposition, lassen sich zusätzliche Informationen über die Lebensdauer der Oberflächenplasmonen aus der Halbwertsbreite der Verlustpeaks gewinnen. Als limitierender Prozess ist dabei der Zerfall der kollektiven Schwingung in Einteilchenanregungen entschei-

dend. In Frage kommen dabei zum einen direkte bzw. vertikale Prozesse wie Intrabandübergänge innerhalb des sp-Bandes oder Interbandübergänge zwischen d- und sp-Band und zum anderen indirekte Prozesse, an denen ein reziproker Gittervektor oder ein Phonon beteiligt ist [77, 73].

Im Rahmen des Jellium-Modells ist nur der direkte Prozess innerhalb des sp-Bandes berücksichtigt. Für $q_{\parallel} = 0$ würde sich damit eine unendliche Lebensdauer ergeben, die einer nur durch die Instrumentenfunktion gegebenen Halbwertsbreite des Verlustpeaks entsprechen würde. Erst ab einem kritischen Impulsübertrag q_c bei dem der Zerfall in Elektron-Loch-Paare möglich wird, wäre ein deutlicher Anstieg detektierbar (s. Abbildung 1.11). Der Vergleich zwischen Experiment und theoretischen Betrachtungen zeigt, daß der Hauptanteil der Linienbreite jedoch durch indirekte Prozesse getragen wird. Mit steigendem Impulsübertrag wächst die mögliche Anzahl solcher in die Bandstruktur passender Prozesse, was zu einem Anwachsen der Halbwertsbreite führt. Es ist weiter vorstellbar, daß der detaillierte Verlauf von ΔE eine der Bandstruktur entsprechende Feinstruktur zeigt [73].

In kürzlichen Rechnungen von Ishida und Liebsch [33] konnte gezeigt werden, daß gerade am Gamma-Punkt das normalerweise im Jelliummodell nicht betrachtete periodische Gitterpotential des Volumenkrystals einen entscheidenden Einfluß auf die Halbwertsbreite der Plasmonenverluste hat. Durch die große Eindringtiefe des Plasmonenfeldes bei $q_{\parallel} = 0$ spielen Oberflächenprozesse zunächst nur eine untergeordnete Rolle, und die Lebensdauer ist durch Wechselwirkungen mit Interbandübergängen des Volumens dominiert. Erst mit anwachsendem Impulsübertrag wird dieses Verhältnis zwischen Volumen- und Oberflächendämpfungsmechanismen umgekehrt, da das Plasmonenfeld mehr und mehr an der Oberfläche lokalisiert ist.

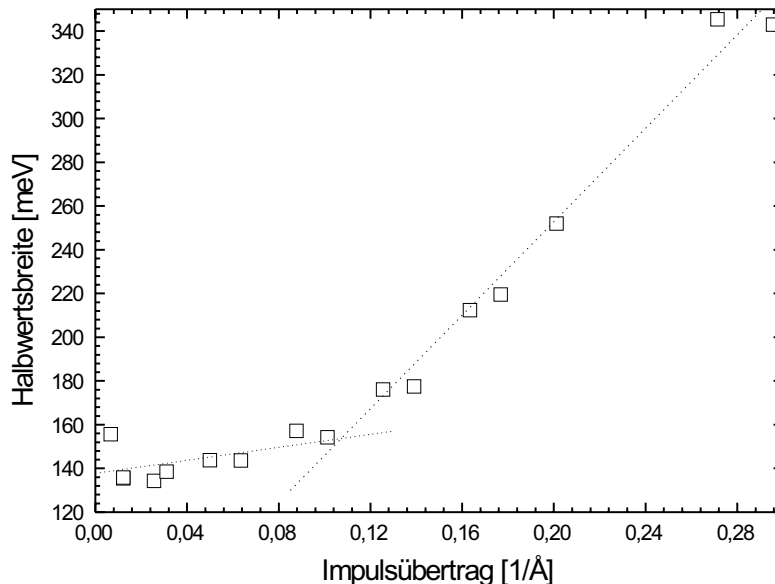


Abbildung 3.8: Halbwertsbreite der Plasmonenverluste in Abhängigkeit des Impulsübertrags q_{\parallel} für die 100 ML Ag-Schicht (halbwertsbreite-as99)

In Abbildung 3.8 ist der Verlauf der Halbwertsbreite in Abhängigkeit des Impulsübertrages für die hier vorgestellte 100 ML Ag-Schicht gezeigt. Zur Bestimmung dieser Datenpunkte wurden von den

geglätteten Spektren lediglich ein schiefer Untergrund abgezogen. Von einer Entfaltung mit der Instrumentenfunktion wurde aufgrund der oben geschilderten Problematik bezüglich der verschiedenen Anteile des Verlustspektrums verzichtet. Es zeigt sich ein Verhalten, das sich im wesentlichen in zwei lineare Bereiche, die durch den oben erwähnten kritischen Impulsübertrag q_c getrennt sind, beschreiben läßt:

$$\begin{aligned}\Delta E_{1/2} &= 137 \pm 4 \text{ meV} + 158 \pm 81 \text{ meV \AA} \cdot k_{\parallel} \quad \text{für } k_{\parallel} < 0,1 \text{ 1/\AA} \\ \Delta E_{1/2} &= 32 \pm 13 \text{ meV} + 1092 \pm 66 \text{ meV \AA} \cdot k_{\parallel} \quad \text{für } k_{\parallel} > 0,1 \text{ 1/\AA}\end{aligned}$$

Der Trend der Meßpunkte zeigt eine Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen, und der gefundene kritische Impulsübertrag q_c , ab dem ein Zerfall in Elektron-Loch-Paare möglich wird, ist nahezu identisch mit dem auf Ag-Einkristallen bestimmten Wert [60].

3.1.5 Winkelverteilung des Plasmonenverlustes

Neben der normalen Vorgehensweise um die Dispersionsrelation von Oberflächenanregungen aufzunehmen, bei der Elektronenenergieverlustspektren an verschiedenen Punkten im reziproken Raum aufgenommen werden, bietet das ELS-LEED weitere Möglichkeiten. So kann direkt die Winkelverteilung der um einen bestimmten Betrag inelastisch gestreuten Elektronen aufgenommen werden (siehe auch Abbildung 1.6 und 1.7).

Abbildung 3.9 zeigt beispielhaft SPA-LEED Messungen innerhalb der Streuebene für inelastisch gestreute Elektronen. Deutlich ist die in Abschnitt 1.4 erwähnte Aufspaltung und Asymmetrie des Reflexes zu erkennen.

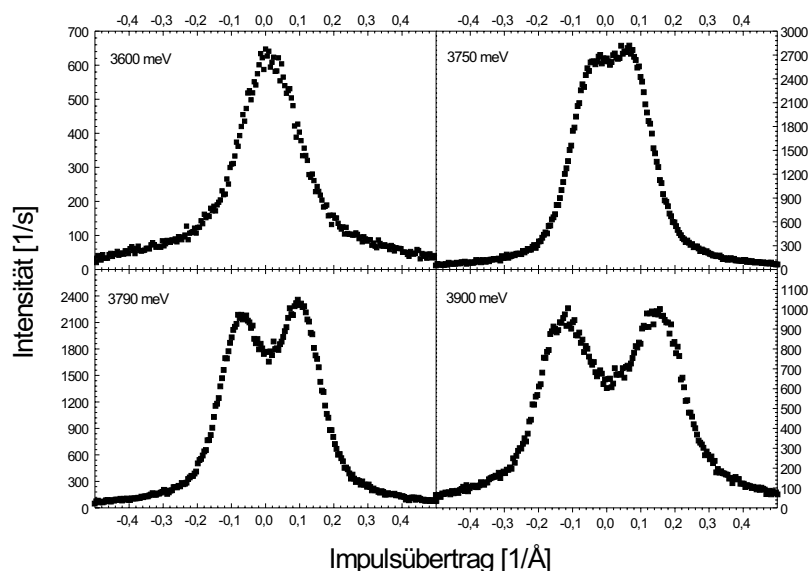


Abbildung 3.9: Winkelverteilung inelastisch gestreuter Elektronen für unterschiedliche Verlustenergien

(winkelverteilung-as343)

Werden solche Messungen für eine Reihe von Verlustenergien vorgenommen, so läßt sich eine Graustufendarstellung der gesamten Dispersionsrelation zusammensetzen (s. Abbildung 3.10). Die energetischen Positionen der für diese Darstellung benutzten Messungen sind in der Abbildung durch kleine vertikale Balken gekennzeichnet. Die Zwischenwerte sind jeweils für konstanten Impulsübertrag linear interpoliert. Neben der schon in den Schnitten beobachteten Aufspaltung und Asymmetrie wird deutlich, wie die Intensitätsverteilung der Dipolstreuung entlang der Dispersionsrelation des Ag-Oberflächenplasmons gefaltet ist.

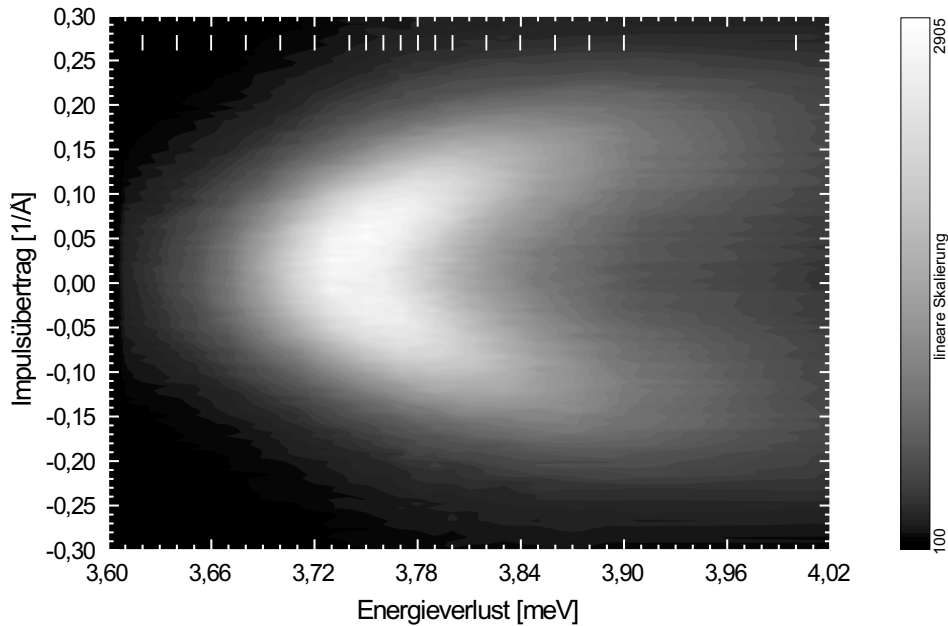


Abbildung 3.10: Zweidimensionale Darstellung der Dispersionsrelation einer 100 ML starken Ag-Schicht (`dispersion2dgrau`)

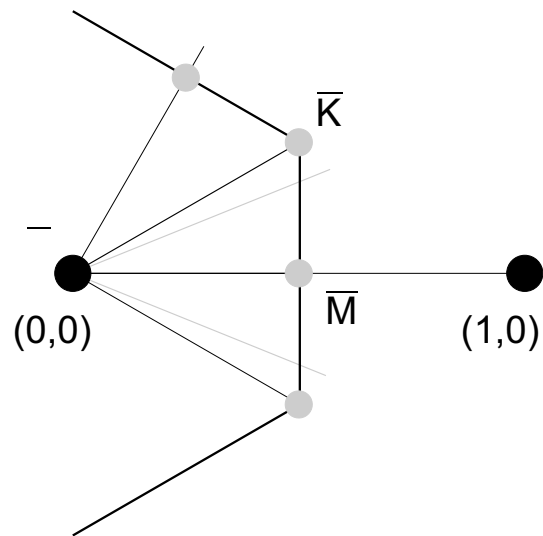
3.1.6 Einfluß der Rotationsmosaike auf die Plasmonendispersion

In Hinblick auf die Dispersionsbeziehung des Ag-Oberflächenplasmons stellt sich die Frage, inwieweit die an den Rotationsmosaikern elastisch gestreuten Elektronen das Gesamtbild der Messung beeinflussen oder verfälschen. In Abbildung 3.11 sind die Hauptstruktureflexe sowie die Hochsymmetriepunkte der Oberflächenbrillouinzone gezeigt. Weiter sind die Richtungen entlang derer die Meßpunkte für die Dispersion aufgenommen wurden, eingezeichnet.

Es handelt sich bei den hier vorgestellten Messungen, falls nicht anders vermerkt, immer um die Richtung $\bar{\Gamma} - \bar{M}$. Zusätzlich sind nun die Orientierungen der um $21,8^\circ$ verdrehten Ag-Mosaiken zu beachten. Aufgrund der Größenverteilung der Rotationmosaiken ist eine Verschiebung der Plasmonenfrequenz dieser Bereiche zu erwarten. Es liegen also ebenso Hochsymmetrierichtungen $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ vor, entlang derer die Dispersion des Oberflächenplasmons der rotierten Bereiche zu beobachten sein sollte. Bei einer Messung ist daher trotz der ansonsten isotropen Dispersion des Oberflächenplasmons von einer Mischung der verschiedenen Anteile auszugehen.

Abbildung 3.11: Ausschnitt aus der Oberflächenbrillouinzone mit Hochsymmetriepunkten und Positionen der Beugungsreflexe. Zusätzlich sind in hellgrau die Richtungen zu den Reflexen der um $21,9^\circ$ gedrehten Rotationsmosaik eingezeichnet.

(brillouinzone-20grad)



Die Intensität in den Reflexen der Rotationsmosaik beträgt im Mittel allerdings nur 11% von der der Hauptstrukturereflexe. Damit ist die zu erwartende Verlustintensität ebenfalls um ca. eine Größenordnung geringer, so daß bei der Bestimmung der Dispersionsbeziehung nicht von einer Beeinflussung der Intensitätsverteilung aufgrund der gegeneinander verdrehten Symmetrierichtungen ausgegangen werden muß.

3.2 Strukturuntersuchungen der rauhen Ag-Flächen

Auf eine 100 ML Ag-Schicht, wie sie im letzten Abschnitt vorgestellt wurde, wurde in einem zweiten Schritt bei einer Temperatur von 110 K eine geringe Menge Ag hinzugefügt, um die Oberfläche künstlich aufzurauen. Die Messungen von Luo [54, 56, 55] zeigten, daß schon wenige Monolagen ausreichen, um einen deutlichen Anstieg der Rauigkeit zu erzielen. Für hohe Bedeckungen sinkt die rückgestreute Intensität jedoch so weit ab, daß es nicht mehr möglich ist, Beugungsreflexe vom Untergrund abzutrennen. Hier wurden drei unterschiedliche Bedeckungen von 1, 2 und 5 ML zur weiteren Untersuchung ausgewählt. Zur Kontrolle der Oberflächenstruktur wurden jeweils vor der Messung der Plasmonendispersion SPA-LEED Profile in Abhängigkeit der Primärenergie aufgenommen.

Die Profile konnten mit Hilfe einer zentralen Spitze und einer diffusen Schulter numerisch angepaßt werden [8]. Bei der angepassten Schulter handelt es sich um einen sogenannten Ring-Lorentz, wie er nach Abschnitt 1.1.3 für statistisches Wachstum zu erwarten ist. Abbildung 3.12 zeigt beispielhaft zwei eindimensionale Beugungsprofile durch den (0,0)-Reflex bei einer zusätzlichen bei 110 K aufgebrauchten Ag-Menge von 5 ML bei Streuphase $S = 2$ sowie $S = 2, 5$. Bei der In-Phase-Bedingung ist das Profil scharf, wogegen bei der Gegen-Phase-Bedingung eine deutliche Verbreiterung sowie die erwartete Aufspaltung zu beobachten ist. Die Form der zentralen Spitze sollte für einen ideal periodischen Kristall bei In-Phase nur durch die Instrumentenfunktion gegeben sein. Die zu beobachtende relativ große Breite ist durch die Mosaikstruktur der 100 ML Basisschicht begründet (s. Abbildung 3.3).

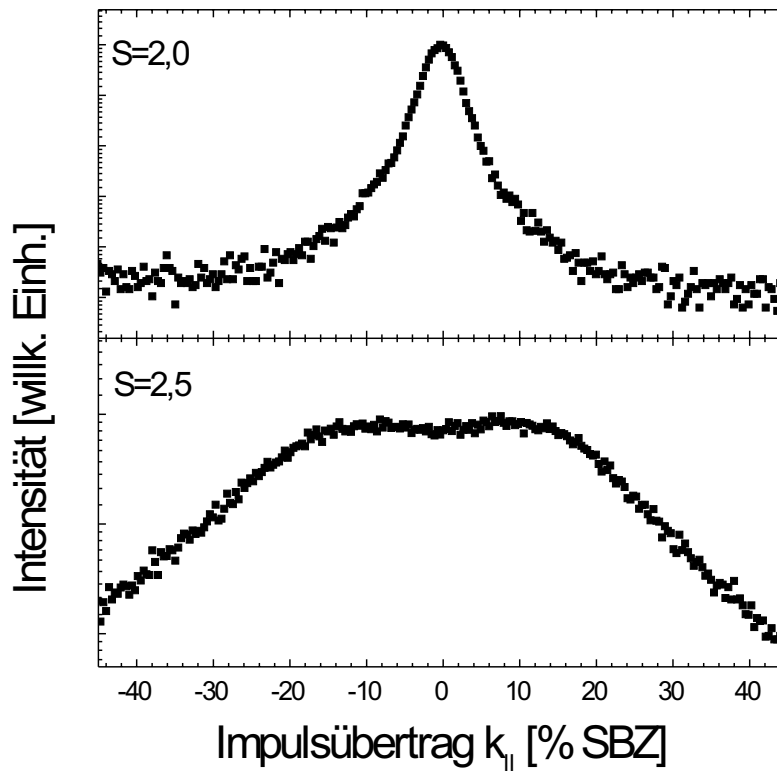


Abbildung 3.12: Eindimensionale Beugungsprofile für In- und Gegen-Phase-Bedingung des (0,0)-Reflexes einer bei 110 K präparierten 5 ML starken Ag-Schicht. (spa-leed-beispiel-5ml)

Bedeckung	$\Theta_{Exp.}$	Δ	Γ	σ	ξ
1 ML	0,53 ML \pm 0,04	0,73 \pm 0,02	19,96 \pm 5	17,43 \pm 5	21,16 \pm 5,1
2 ML	0,88 ML \pm 0,04	0,94 \pm 0,02	7,15 \pm 1	4,52 \pm 1	12,58 \pm 1,1
5 ML	2,89 ML \pm 0,46	1,71 \pm 0,23	3,34 \pm 0,5	1,69 \pm 0,5	19,31 \pm 1

Tabelle 3.1: Ergebnisse aus SPA-LEED Untersuchungen der bei 110 K zusätzlich aufgetragenen Ag Schichten

Mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses der zentralen Spitze zur Gesamtintensität des Reflexes in Abhängigkeit der Streuphase S , also der $G(S)$ -Kurve, wurde für die verschiedenen Bedeckungen die vertikale Rauhtiefe und aus der Halbwertsbreite κ und dem Radius K_r des Ringlorenz die mittlere Terrassenlänge Γ sowie deren Standardabweichung σ bestimmt (siehe Formel (1.20)). Weiter ergibt sich mit Hilfe von Formel (1.22) die Korrelationslänge ξ . In Abbildung 3.13 ist beispielhaft der Verlauf von $G(S)$, K_r und κ in Abhängigkeit der Streuphase für zusätzliche 5 ML Ag aufgetragen. Zusätzlich zu den experimentell gewonnenen Meßpunkten ist im oberen Teilbild der theoretisch für 5 ML bei statistischem Wachstum zu erwartende Verlauf der $G(S)$ -Kurve gestrichelt eingezeichnet. Die durchgezogene Linie repräsentiert dagegen den besten Fit der Funktion 1.15 mit dem freien Parameter Θ an die Meßdaten. Das untere Teilbild zeigt die periodisch mit der Streuphase oszillierende

Halbwertsbreite sowie den Radius des angepaßten Ringlorenz. Zur Verdeutlichung sind die jeweils angepaßten Kurven gestrichelt eingezeichnet.

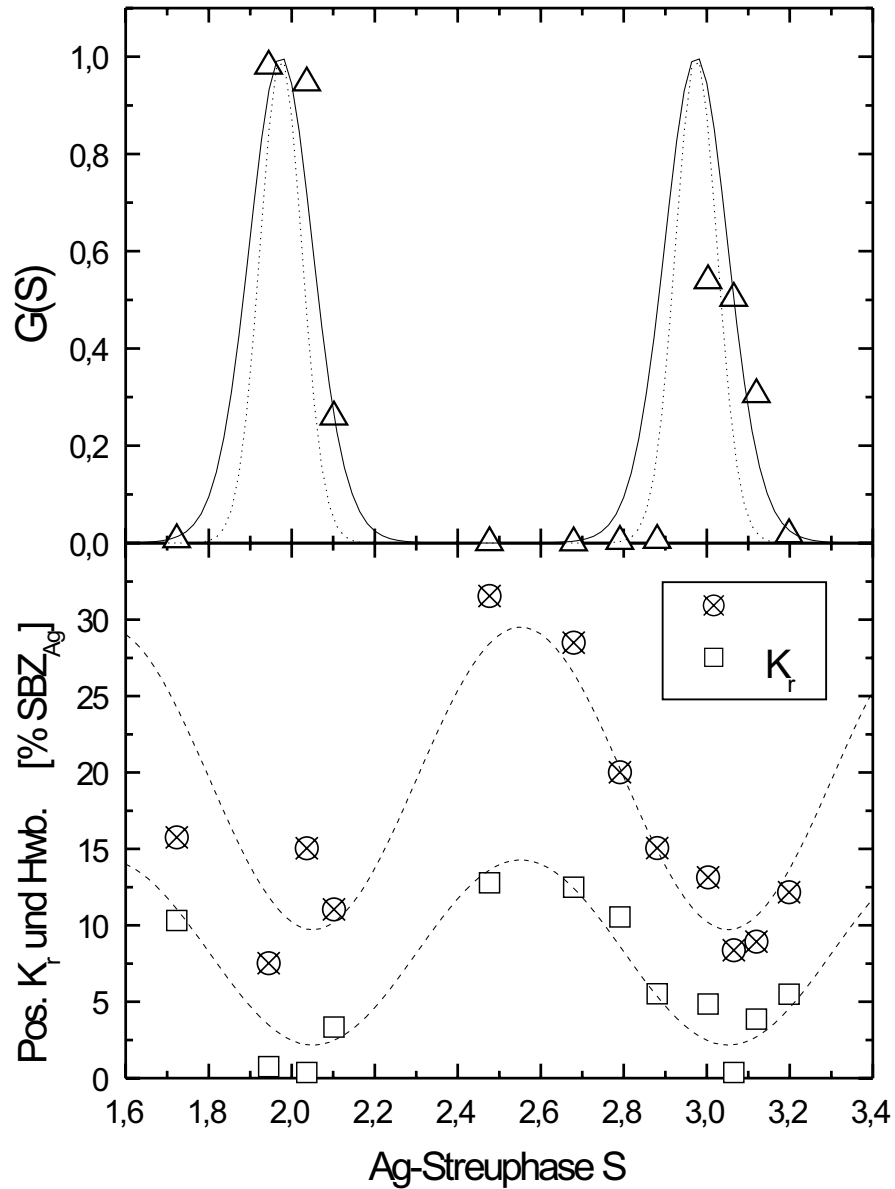


Abbildung 3.13: SPA-LEED Untersuchung der 100 + 5 ML Ag-Schicht. Das obere Teilbild zeigt den an die Meßpunkte angepaßten Verlauf der $G(S)$ -Kurve (durchgezogene Linie) sowie den theoretisch für statistisches Wachstum bei 5 ML zu erwartenden Verlauf (gepunktete Linie). Im unteren Teilbild sind die mit der Streuphase oszillierende Halbwertsbreite und der Radius des angepaßten Ringlorenz aufgetragen.

(spa2)

Die aus der Auswertung erhaltenen Werte für die vertikale und laterale Rauigkeit in Abhängigkeit der Ag-Bedeckung sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt und in Abbildung 3.14 graphisch verdeutlicht.

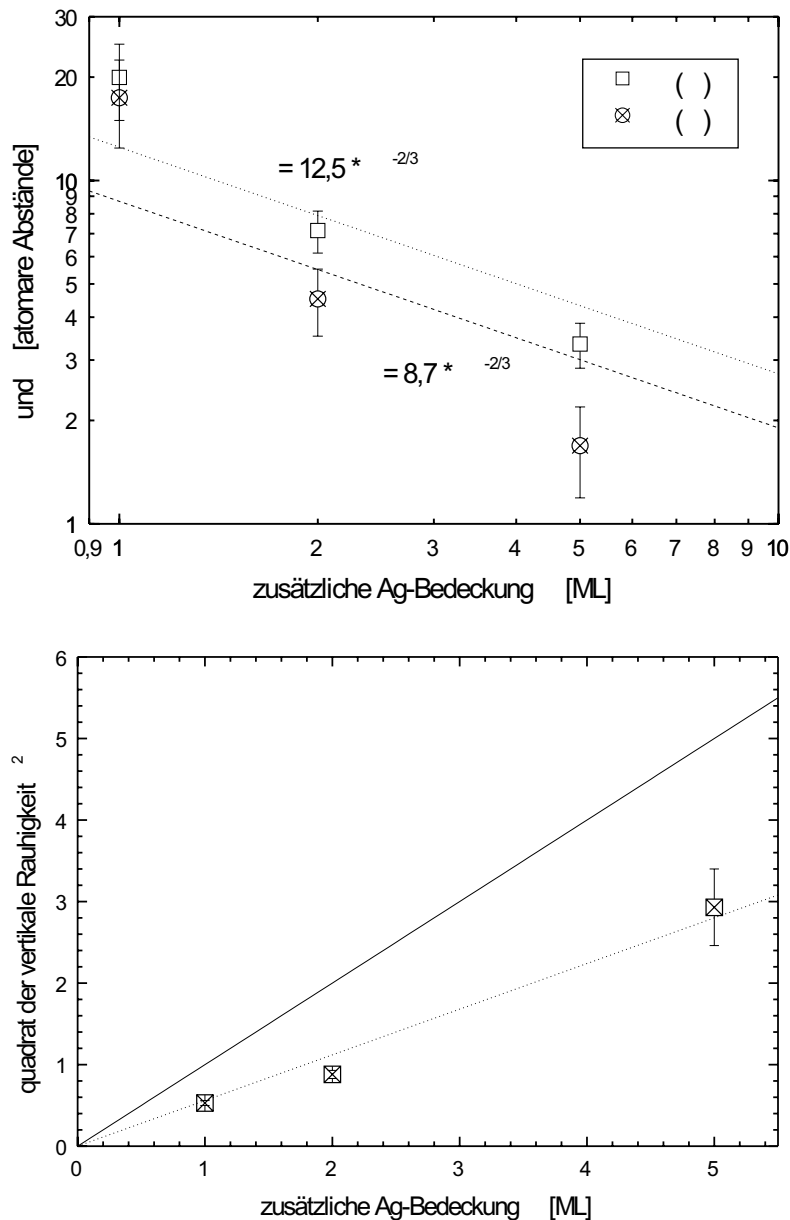


Abbildung 3.14: Oben: Mittlere Terrassenlänge Γ und deren Standardabweichung σ in Abhängigkeit der zusätzlich bei 110 K aufgetragenen Ag-Bedeckung Θ . Die Geraden zeigen zum Vergleich das von Luo gefundene Verhalten [56] Unten: Vertikale Rauigkeit Δ^2 in Abhängigkeit der zusätzlichen Ag-Bedeckung. Die durchgezogene Gerade zeigt das theoretisch für statistisches Wachstum erwartete Verhalten ($\Delta^2 = \Theta$) und die gestrichelte Gerade die beste Anpassung an die Meßpunkte ($\Delta^2 = 0,56 \pm 0,04 \cdot \Theta$). (rauigkeiten)

Der Trend der so gefundenen Rauigkeitsparameter stimmt mit den von Luo gefundenen Werten überein. Die vertikale Rauigkeit steigt, und sowohl die mittlere Terrassenlänge als auch ihre Standardabweichung fällt mit zunehmender Bedeckung ab. Die Steigung der vertikalen Rauigkeit ist jedoch deutlich geringer, als theoretisch für rein statistisches Wachstum zu erwarten wäre. Die Wer-

te der mittleren Inselgröße und der Standardabweichung liegen in der gleichen Größenordnung. Die Standardabweichung ist kleiner als die mittlere Terrassengröße, was bedeutet, daß die Terrassengrößenverteilung ein scharfes Maximum um den mittleren Wert zeigt. Die von Luo gefundenen funktionellen Zusammenhänge $\Gamma = 12,5 \Theta^{-2/3}$ und $\rho = 8,7 \Theta^{-2/3}$ können jedoch nicht eindeutig bestätigt werden. Allerdings ist die Anzahl der hier gewonnenen Meßpunkte auch nicht ausreichend, um sie zu korrigieren. Die Korrelationslänge liegt in den Messungen von Luo zwischen 25 und 40 atomaren Einheiten, wobei ein leichtes Ansteigen mit zunehmender Bedeckung beobachtet wurde. Die hier gefundenen Werte fallen in den gleichen Bereich, zeigen jedoch einen recht großen Fehler.

Eine mögliche Ursache für die gefundenen Unterschiede kann in der leicht unterschiedlichen Präparationsart der zugrundeliegenden dicken Ag-Schicht begründet sein. So wurde in den Messungen von Luo diese Schicht zusätzlich bei einer Temperatur von 450 K ausgeheilt. Bei den hier benutzten Basisschichten muß von einer gewissen Rauigkeit zu Beginn des Experimentes ausgegangen werden. Weiter konnten hier Rotationsmosaiken mit einem bevorzugten Drehwinkel von $21,8^\circ$ nachgewiesen werden. Es ist vorstellbar, daß diese Störungen in der Ag-Schicht den Vorgang der Inselbildung bei tiefen Temperaturen beeinflussen und so eine Abweichung vom bisher bekannten Verhalten verursachen.

Das Verhalten der vertikalen Rauigkeit kann so interpretiert werden, daß die Diffusionsbarriere, die den Austausch über verschiedene Lagen hinweg beschränkt und bei rein statistischem Wachstum nahezu beliebig hoch sein sollte, reduziert ist. Damit müßte also bei 110 K eine merkliche Diffusion der Ag-Atome über die Stufenkanten möglich sein. Im Vergleich zu den Messungen von Luo scheint dies jedoch unwahrscheinlich, da hier schon für Temperaturen um 130 K Übereinstimmung mit statistischem Wachstum gefunden wurde.

Die für die weiteren Untersuchungen entscheidende Aussage ist jedoch, daß die vertikale Rauigkeit der bei 110 K präparierten Ag-Schichten mit der Bedeckung ansteigt und die mittlere Terrassengröße wie gezeigt abnimmt.

Im folgenden wird gezeigt, wie sich diese Rauigkeit auf die kollektive elektronische Schwingung des Oberflächenplasmons auswirkt.

3.3 Elektronische Struktur der rauhen Ag-Schichten

In der Literatur gibt es nur wenig Berichte über Oberflächenplasmonen und deren Dispersionsrelation an rauhen Oberflächen. Im allgemeinen wird erwartet, daß es durch die von der Rauigkeit zusätzlich zur Verfügung gestellten Wellenvektoren zu einer Mischung von Anregungen kommt, die zu unterschiedlichen Werten von k_{\parallel} gehören. Dadurch ergibt sich zum einen eine Verbreiterung der Plasmonenanregung und zum anderen ist eine Frequenzverschiebung zu erwarten [77]. In Abschnitt 2.1.3 wurde ein solcher Effekt durch eine Verringerung der Impulsauflösung simuliert. Es zeigte sich, daß aufgrund der Überlagerung der eigentlich zu unterschiedlichen Impulsüberträgen gehörende Intensitätsanteile eine Verschiebung des Maximums des zu messenden Plasmonenverlustes zu erwarten ist. Am Gammapunkt tritt eine Verschiebung zu höheren Energien auf, während der gesamte Dispersionsverlauf deutlich flacher wird (s. Abbildung 2.7).

In einer theoretischen Arbeit von Kretschmann [41] wurde hingegen eine Aufspaltung des Oberflächenplasmons vorhergesagt und mit Messungen von Koetz [39] an einer dicken Ag-Schicht in einer elektrochemischen Zelle bestätigt. Eine weitere theoretische Arbeit von Rahman [75] bestätigte die Ergebnisse von Kretschmann. Eine solche Aufspaltung der Plasmonenresonanz kann verstanden werden, wenn die Kopplung an die Wellenvektoren der Oberflächenrauigkeit berücksichtigt wird. Im einfachsten Fall eines gleichmäßig periodischen Gitters findet diese Aufspaltung bei einer bestimmten Frequenz statt, bei der zwei entartete Oberflächenplasmonen mit unterschiedlichen Wellenvektoren mit Hilfe des Wellenvektors des Gitters aneinander koppeln. Es liegt also eine in der Wellenphysik bekannte Situation vor, wie sie zum Beispiel auch bei der Ausbildung der elektronischen Bandstruktur in Festkörpern zu beobachten ist und bei einem Impulsübertrag von π/a (a - Periodizität des Gitters) zu einer Energieaufspaltung führt. Mit Hilfe von optischen Messungen konnte diese Aufspaltung an regelmäßigen Gold-Gittern nachgewiesen werden [74].

Im Fall einer statistisch rauhen Oberfläche liegen jedoch alle Wellenvektoren des Rauigkeitsspektrums vor und nur unter der Annahme eines flachen Verlaufes der Dispersionsrelation ist eine Kopplung möglich, die wieder zu einer Aufspaltung der Resonanz führt [41, 75].

Bei diesen Messungen ist jedoch zu beachten, daß zum einen die Präparationsbedingungen der Ag-Schichten in keiner Weise mit den gut kontrollierten Schichten dieser Arbeit vergleichbar sind und zum anderen Ergebnisse aus optischen Methoden nicht uneingeschränkt auf die Elektronenenergieverlustspektroskopie übertragen werden können.

Einen gänzlich anderen Weg benutzt Grimaud [27] um die deutlich abgeflachte und die zu höheren Energien verschobene Dispersionsbeziehung eines aus Ag_3^- Clustern bestehenden Films auf einem Graphitsubstrat zu erklären. Aufgenommen wurden diese Messungen mit Hilfe eines hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektrometers, wogegen Strukturuntersuchungen anschließend außerhalb des UHV mit einem Rastertunnelmikroskop vorgenommen wurden. Die Rauigkeit der Schicht, die aus Ag-Inseln mit einer mittleren Größe von 10 nm besteht, wird dabei nicht betrachtet. Vielmehr wird die dielektrische Abschirmung durch das Substrat, die eine Verringerung der Plasmafrequenz über die gesamte Brillouinzone bewirkt [50], sowie die reduzierte s-d-Kopplung, die für kleine Impulsüberträge zu einer Verschiebung zu höheren Energiewerten führt [50], betrachtet. Durch Kombination

dieser Effekte wird der beobachtete flache Verlauf der Dispersion begründet. Es liegen allerdings keine Messungen in Abhängigkeit der aufgetragenen Ag-Menge vor.

3.3.1 Dispersion des Oberflächenplasmons

Eigene Untersuchungen an den im letzten Abschnitt vorgestellten und charakterisierten rauhen Ag-Oberflächen zeigen im Vergleich zu den genannten Messungen aus der Literatur keinerlei Aufspaltung (s. Abbildung 3.15). Vielmehr ist eine von der Rauhmigkeit abhängige Verschiebung der Resonanzfrequenz des Oberflächenplasmons, eine zunehmende Abflachung des Verlaufs der Dispersionsbeziehung sowie ein Anstieg der Halbwertsbreite des Verlustpeaks zu beobachten.

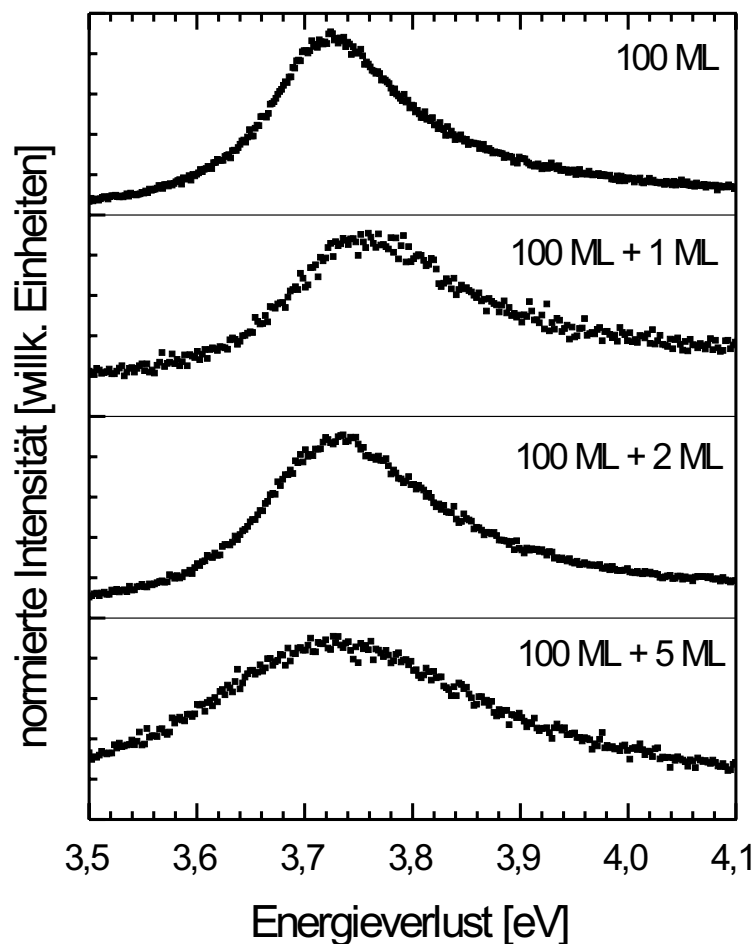


Abbildung 3.15: Direkter Vergleich der Verlustpeaks am Γ -Punkt für die jeweils angegebene Ag-Schicht. Gezeigt sind die lediglich normierten Meßdaten (vergleich-plasmonenpeak-rauhigkeit)

In Abbildung 3.16 ist jeweils die aus den einzelnen Elektronenenergieverlustspektren gewonnene Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons für die in Abschnitt 3.1 und Abschnitt 3.2 vorgestellten

Ag-Schichten aufgetragen. Zusätzlich zu den Meßpunkten sind mit durchgezogenen Linien die nach Gleichung (3.1) angepaßten Beziehungen eingezeichnet. Weiterhin ist zum Vergleich der Verlauf für die Oberfläche des Ag(111) Volumenkristalls gezeigt. Die sich aus der Anpassung ergebenden Fitparameter sind in Tabelle 3.2 aufgelistet und in Abbildung 3.17 graphisch gegen die zusätzlich aufgebrauchte Ag-Bedeckung aufgetragen.

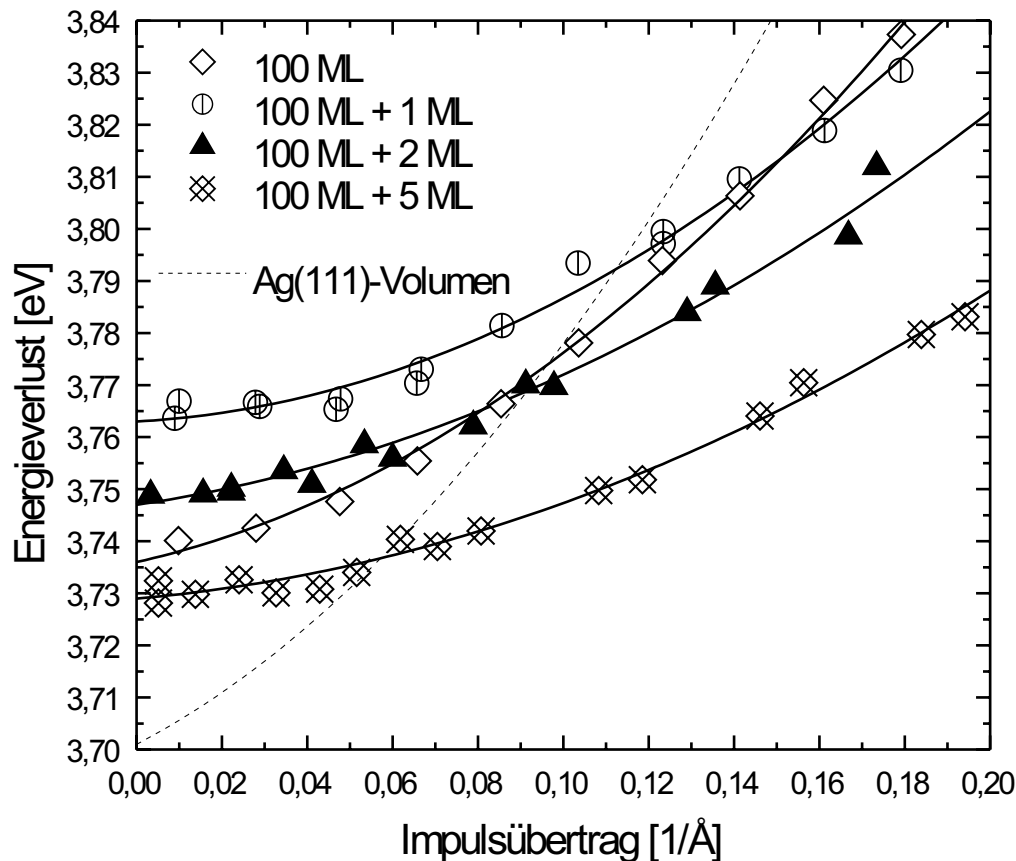


Abbildung 3.16: Dispersionsbeziehung für unterschiedliche Ag-Schichten, die kalt auf 100 ML Ag aufgebracht wurden. Neben den Meßpunkten, sind jeweils die best angepaßten Beziehungen nach Gleichung (3.2) eingezeichnet. (dispvergleich56ev)

Mit Aufbringen der ersten Monolage Ag bei 110 K ist zunächst ein Anstieg der Frequenz des Oberflächenplasmons am Γ -Punkt (Fitparameter A) zu beobachten. Mit Zunahme der zusätzlich aufgebrauchten Ag-Menge zeigt sich hingegen wieder eine Abnahme. Die Form des Dispersionsverlaufes wird dabei ausgehend von der 100 ML Schicht zunehmend flacher, was sich in der Abnahme des quadratischen Terms C widerspiegelt. Der in k_{\parallel} lineare Term B ist für die bei tiefen Temperaturen präparierten Schichten deutlich geringer, zeigt jedoch eine relativ große Streuung, die sich ebenfalls in den großen Fehlerbalken widerspiegelt. Bedingt ist dieses Verhalten durch den im Vergleich zum Volumenkristall wesentlich flacheren Verlauf der Meßpunkte, so daß ein Fit mit einem linearen und einem quadratischem Term nahezu überbestimmt ist. Aufgrund der theoretischen Vorhersagen bezüg-

lich des Dispersionsverlaufes wurde diese Funktion jedoch beibehalten.

Schichtdicke	A [eV]	B [eV Å]	C [eV Å ²]	D _s
0	3,736 ± 0,002	0,18 ± 0,04	2,2 ± 0,2	-0,1
1	3,763 ± 0,002	0,05 ± 0,05	1,9 ± 0,3	-0,02
2	3,747 ± 0,002	0,12 ± 0,04	1,3 ± 0,2	-0,07
5	3,729 ± 0,001	0,07 ± 0,03	1,1 ± 0,2	-0,04
Ag Volumen	3,701 ± 0,001	0,43 ± 0,02	3,4 ± 0,1	-0,23

Tabelle 3.2: Fitparameter der Dispersionsbeziehungen für Ag-Filme, die bei 110 K auf eine 100 ML Schicht aufgebracht wurden sowie zum Vergleich für einen Ag(111)-Volumenkristall [64].

In Tabelle 3.2 ist zusätzlich wieder der Wert des Fitparameters D_s entsprechend Gleichung (3.2) aufgeführt. Wie für Ag erwartet, ist er für alle Schichten negativ, zeigt jedoch im Vergleich zu bisherigen Messungen sehr niedrige Werte, die bedingt durch die große Unsicherheit des linearen Terms B stark streuen. Ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit der zusätzlichen Ag-Bedeckung bzw. der Rauigkeit der Ag-Schicht läßt sich so nicht feststellen.

Der hier beobachtete Effekt verhält sich also entgegengesetzt dem Verhalten, das für eine Überlagerung verschiedener Beiträge aufgrund schlechter Impulsauflösung, bzw. zusätzlich zur Verfügung gestellter Impulsüberträge in Abschnitt 2.1.3 beobachtet wurde.

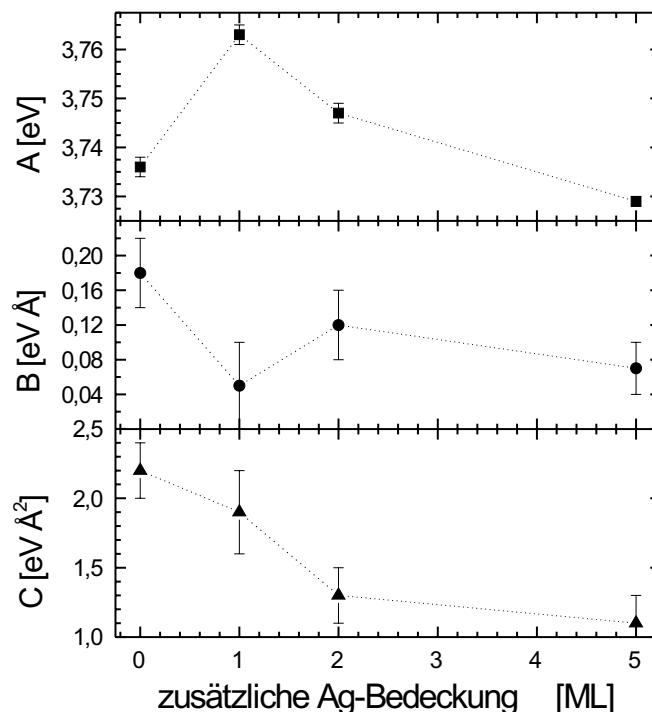


Abbildung 3.17: Graphische Auftragung der aus der Anpassung der Dispersionsmessungen gewonnenen Fitparameter (fitparameter-dispersion)

3.3.2 Dämpfung des Oberflächenplasmons

Die Halbwertsbreite der Verlustpeaks in Abhängigkeit des Impulsübertrages und der Menge an zusätzlich aufgebrachtem Ag ist in Abbildung 3.18 gezeigt. Am Γ -Punkt steigt die Halbwertsbreite von anfänglichen 140 meV bei der 100 ML Schicht bis auf 260 meV bei der 100 ML + 5 ML Schicht an. Zwischen der Schicht mit zusätzlich 1ML und 2 ML ist kein sehr ausgeprägter Unterschied detektierbar, aber trotz der relativ großen Streuung zeigt die 100 ML + 2 ML Schicht den eindeutigen Trend zu höheren Werten.

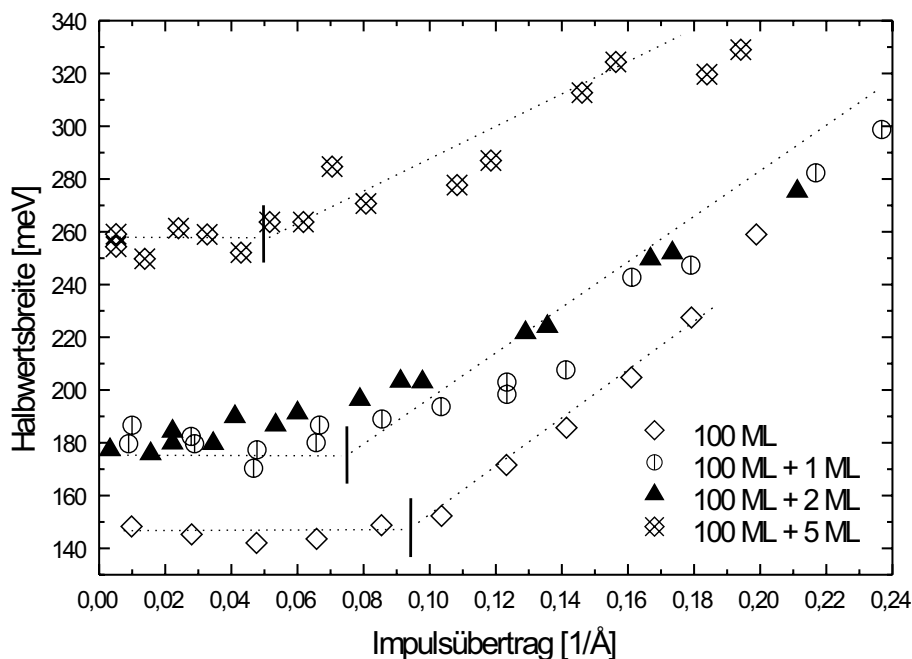


Abbildung 3.18: Vergleich der Halbwertsbreiten der Plasmonenverluste für die verschiedenen Ag-Schichten. Die gestrichelt eingezeichneten Linien verdeutlichen lediglich den Verlauf der Meßpunkte.

(hwbvergleich56ev)

Wie schon für den Fall der 100 ML Schicht erläutert, zeigt sich jeweils ein deutlicher Knick im Verlauf der Halbwertsbreite, der mit der Öffnung neuer Zerfallskanäle korreliert. Der kritische Impulsübertrag q_c ist jedoch für steigende Bedeckung zu niedrigeren Werten verschoben. Wird die energetische Verschiebung des Plasmons berücksichtigt, so wird mit Hilfe von Abbildung 1.11 deutlich, daß mit abnehmender Plasmonenenergie die Einsatzschwelle zur Anregung von Elektron-Loch-Paaren zunehmend früher erreicht wird.

Die gestrichelten Linien in Abbildung 3.18 sollen nur den ungefähren Verlauf der Meßpunkte verdeutlichen. Auf eine explizite funktionelle Anpassung wurde aufgrund der großen Streuung verzichtet.

3.4 Diskussion

Für die Diskussion und das Verständnis der beobachteten Effekte bezüglich der Veränderungen in der Dispersion des Ag Oberflächenplasmons stellt sich die Frage nach der detaillierten Struktur der Oberfläche. Mit Hilfe der Untersuchungen in Abschnitt 3.2 konnten zwar die Parameter der Oberflächenrauigkeit der präparierten Schichten bestimmt werden, es bleibt aber die Frage wie ein Modell dieser Flächen hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften aussehen könnte. Im folgenden sollen drei mögliche Ansätze, die sich zum Teil aus schon bekannten Modellen ergeben, diskutiert werden.

3.4.1 Rauigkeit als dünne Schicht

Die durch das zusätzliche Ag bedingte Rauigkeit wird strukturell in diesem Modell nicht beachtet, sondern durch eine dünne Schicht mit einer anderen Dielektrizitätskonstanten repräsentiert [75]. Sie liegt zwischen dem Wert des Vakuums und der unterliegenden Ag-Schicht. Damit sollte die Abhängigkeit der Energie des Oberflächenplasmons durch das bekannte Modell einer dünnen Schicht zu beschreiben sein [50, 77, 60]. Mit zunehmender Dicke der zusätzlichen Schicht sollte von einem anfänglichen hohen Wert, der durch die Verringerung durch die eingeschränkte s-d-Kopplung begründet ist, für den Grenzfall der unendlich dicken Schicht der Wert des Oberflächenplasmons des Volumenkrystals erreicht werden. Entsprechend Gleichung (1.58) ist in einer Darstellung, in der die Energie gegen die inverse Schichtdicke aufgetragen ist, ein linearer Verlauf zu erwarten.

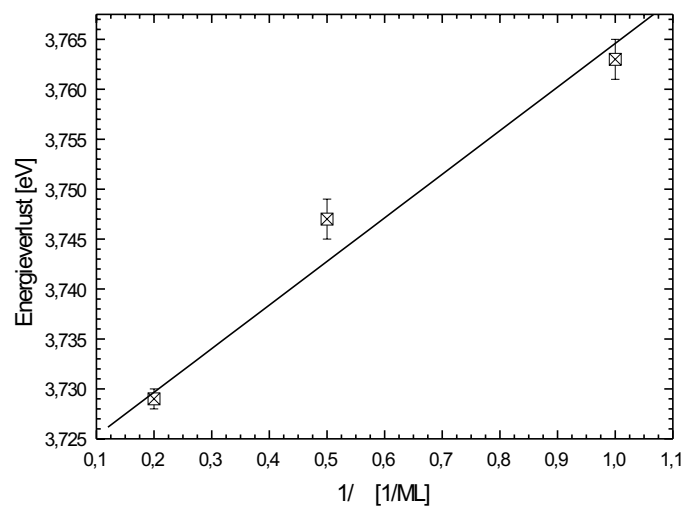


Abbildung 3.19: Energie des Oberflächenplasmons in Abhängigkeit der inversen Schichtdicke (plasmon-vs-theta)

In Abbildung 3.19 ist die gemessene Schwingungsfrequenz in dieser Weise gegen die Schichtdicke aufgetragen, und es zeigt sich ein Verlauf, der im Rahmen der Fehler als linearer angenommen werden kann. Die Halbwertsbreite sollte sich in diesem Modell ebenfalls von anfänglich hohen Beträgen zunehmend dem Wert des Volumenkrystals nähern. Wie aus Abbildung 3.18 deutlich wird, ist dies

jedoch nicht der Fall. Vielmehr steigt die Halbwertsbreite mit Zunahme der Schichtdicke deutlich an. Die Form der Dispersion wird in diesem Modell nicht behandelt.

3.4.2 Rauigkeit als Anordnung von Ag-Clustern

Für die Abhängigkeit der Plasmonenfrequenz von der Teilchengröße gibt es sowohl detaillierte theoretische als auch experimentelle Betrachtungen (z.B. [90, 40, 11, 48]). Die Ursache für die Verschiebung der Resonanz, die bei diesen kleinen Teilchen auch Mieresonanz genannt wird, ist wie auch bei dem Modell der dünnen Schicht die Reduzierung der s-d-Kopplung der an der Plasmaschwingung beteiligten Elektronen (siehe auch Abschnitt 1.3). Für Messungen an Clustern, die aufgrund ihrer Präparation in einem dielektrischen Medium eingebettet sind, ergibt sich in Abhängigkeit der dielektrischen Funktion eine zusätzliche Absenkung der Plasmafrequenz [10, 50]. Bei Kenntnis des Mediums können solche Verschiebungen ausgeglichen werden und so diese Messungen mit Messungen an freien Ag-Clustern verglichen werden. Über den Verlauf der Dispersionsrelation wird in diesem Modell keine Aussage getroffen.

Fraglich bleibt jedoch, wie aus einer statischen Anordnung von Ag-Atomen eine Clustergröße oder zumindest eine Größenverteilung abgeleitet werden kann. Eine klare Inselgröße, aus der zusammen mit der Schichtdicke wie von Moresco in [60] die Größe der Cluster abgeleitet werden kann, ist hier nicht mehr gegeben. Vielmehr können nur statistische Aussagen hinsichtlich der mittleren Größe von Terrassen, dem mittleren Abstand sich ergebender Pyramiden (Korrelationslänge) und der vertikalen Rauhtiefe getroffen werden. Eine Zuordnung in eine äquivalente Clustergröße läßt sich somit nicht vornehmen.

3.4.3 Einheitliches System von 100 ML Ag und Rauigkeit

Die bei Raumtemperatur präparierte 100 ML Schicht, als auch die zusätzlich bei 110 K hinzugefügte Ag-Menge werden sowohl strukturell als auch elektronisch als ein einheitliches System einer einzigen Ag-Schicht auf dem Si-Substratkristall angesehen. Aufgrund der Dicke der Schicht kann, mit gewissen in Abschnitt 3.1 beschriebenen Abweichungen, nahezu von Volumeneigenschaften ausgegangen werden. Dies entspricht den Ergebnissen von Luo [54, 55, 56], in denen gezeigt wurde, daß Ag auch bei tiefen Temperaturen epitaktisch wächst. Dies zeigt sich in der Existenz der Hauptstruktureflektive, die auch nach Aufbringen der zusätzlichen Ag-Schichten die strenge Periodizität der Anordnung der Atome in der Oberfläche belegen.

Es findet also lediglich eine Änderung der Oberflächenmorphologie statt. Für die Schwingungsfrequenz des Oberflächenplasmons bedeutet dies, daß die Modelle der reduzierten s-d-Kopplung, wie sie zur Erklärung von dünnen Schichten oder kleinen Clustern benutzt werden (siehe auch Abschnitt 1.3), nicht greifen. Sie basieren jeweils auf der Annahme, daß sich aufgrund der endlichen Ausdehnung der Ag-Struktur das Maß der gegenseitigen s-d Polarisation verändert und sich so eine Verschiebung der Resonanzfrequenz ergibt. Wird wie in diesem vorliegenden Fall eine einheitliche Ag-Struktur betrachtet, muß dieses Modell versagen.

Die Veränderung der Plasmonenfrequenz sowie die Form der Dispersionsrelation müssen also in der

Rauhigkeit der Oberfläche selbst begründet sein. Die rauhe Oberfläche muß also als Überlagerung von Beugungsgittern mit unterschiedlichsten Konstanten angesehen werden, an die das Oberflächenplasmon koppeln kann. Wird davon ausgegangen, daß die für solche Oberflächen vorhergesagte k_{\parallel} -abhängige Aufspaltung nicht aufgelöst werden kann, so ist aufgrund der starken Intensitätsunterschiede der beiden Anteile von einer Verschiebung des Gesamtpeaks zu niedrigeren Energien auszugehen [41, 75]. Nach Rahman ist die Verschiebung der einzelnen Maxima proportional zu der Rauhigkeit der Oberfläche [75].

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Werte zeigen eben diese Verschiebung zu niedrigeren Energien, sind in ihrem Verlauf jedoch eher durch eine Hyperbel zu beschreiben. Dieser Unterschied mag seine Ursache darin haben, daß nur die Verschiebung des Gesamtpeaks beobachtet werden konnte. In Abbildung 3.20 ist daher die Plasmafrequenz am Γ -Punkt in Abhängigkeit der reziproken Rauigkeit aufgetragen. Es zeigt sich im Rahmen der experimentellen Fehler ein linearer Verlauf.

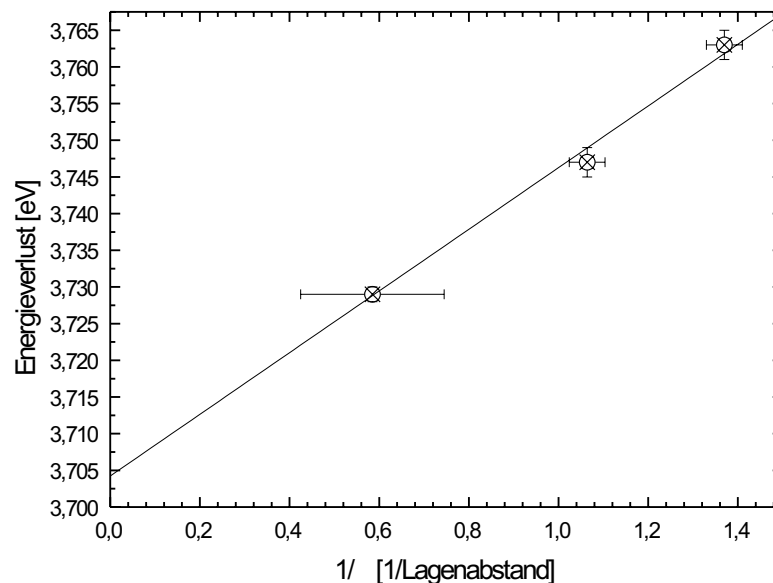


Abbildung 3.20: Energie des Oberflächenplasmons in Abhängigkeit des vertikalen Rauhtiefe (plasmon-vs-delta)

Der Anstieg der Plasmonenenergie mit dem ersten Schritt des Aufrauhs der Oberfläche ist im Rahmen dieses Modells nicht zu erklären.

Das Verhalten der zunehmenden Halbwertsbreite der Verlustpeaks ergibt sich zwanglos durch das Auseinanderlaufen der beiden Anteile der Verluststruktur. Weiter ist vorstellbar, daß der Anteil der indirekten Zerfallsprozesse aufgrund der durch die Rauigkeit zur Verfügung gestellten Impulsüberträge ansteigt. Unberührt davon bleibt, daß ab einem kritischen Impulsübertrag q_c die Anregung von Elektron-Loch Paaren möglich wird.

Ein Einschluß (engl.: confinement) der Plasmaschwingung wie er von Moresco [60] bei Messungen an ausgeprägten Ag-Inseln beobachtet wurde, ist hier nicht zu erwarten. Vielmehr führt hier die Verteilung der Terrassengrößen zu einer Mittelung über alle Beiträge, so daß kein ausgeprägt konstanter

Verlauf der Dispersionsrelation zu erwarten ist.

Die exakte Ursache für den flachen Verlauf der Dispersionrelation bleibt offen. Nach Feibelman [18] sollte im Rahmen des Jelliummodells der lineare Term der Dispersionsbeziehung die Oberflächeneigenschaften repräsentieren, wogegen der quadratische Term durch Volumeneigenschaften gegeben ist. Kürzliche ELS-LEED Messungen am System K/Ag(110) [63, 60] zeigten jedoch keinen Einfluß der Oberflächenrekonstruktion auf den linearen oder quadratischen Term. Die hier vorgestellten Messungen zeigen dagegen deutlich abweichende Werte für beide Parameter. Der lineare Term streut stark, zeigt jedoch im Mittel einen deutlich reduzierten Wert von ca. $B = 0,1 \text{ eV \AA}$. Der quadratische Term zeigt dagegen mit steigender Rauigkeit einen eindeutigen Trend zu niedrigeren Werten, die ebenfalls deutlich geringer als am Ag-Volumenkristall ausfallen (siehe Tabelle 3.2). Die Zuordnung der einzelnen Terme zu Oberflächen- oder Volumeneigenschaften gestaltet sich damit offensichtlich doch komplexer als angenommen.

Zusammenfassend ist das Modell des einheitlichen Systems aus Ag-Substratschicht und Rauigkeit am besten mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar. Zur Verbesserung der experimentellen Basis wären trotz des hohen experimentellen Aufwandes weiterführende Untersuchungen für zusätzliche Schichtdicken sinnvoll. Ein gänzlich anderer Ansatz, um den Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Plasmonendispersion zu untersuchen, wären Messungen an künstlich aufgerauhten Ag-Einkristallen. Zum einen könnten gut ausgeheilte Oberflächen nachträglich gesputtert werden. Eine andere Möglichkeit wäre erneut bei tiefen Temperaturen eine zusätzliche rauhe Ag-Schicht aufzubringen. Diese so präparierten Flächen sollten nicht die beobachteten Abweichungen der Ag-Schichten auf Si zeigen, so daß der Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Plasmonendispersion gut beobachtbar sein sollte.

Auf vicinalen Ag-Kristallen sollte es möglich sein, die vorhergesagte Aufspaltung des Plasmonenverlustes zu beobachten. Der Fehlwinkel des Kristalls, der eine regelmäßige Stufung der Oberfläche bedingt, stellt praktisch ein einziges Beugungsgitter dar. Würde die Plasmonendispersion in Abhängigkeit des Fehlwinkels untersucht, so sollte durch die dadurch bedingte Variation der Gitterkonstanten, eine zunehmende Aufspaltung der Resonanz beobachtet werden können.

Kapitel 4

Ag auf NaCl/Ge(100)

In kürzlichen Untersuchungen am System Ag/Si(1111) [60, 62] konnte durch Präparation unterschiedlicher Inselgrößen und Vermessung der Plasmonendispersion gezeigt werden, daß das Ag-Oberflächenplasmon in kleinen Ag-Clustern eingeschlossen wird. Dies zeigte sich durch ein besonderes Verhalten der Dispersionsrelation, die bis zu einem bestimmten Impulsübertrag, der dem inversen der Inselgröße entspricht, linear verläuft und erst für größere Impulsüberträge ein erwartetes Ansteigen der Resonanzfrequenz aufweist.

Als Ausgangspunkt für eigene Untersuchungen bzgl. der Plasmonendispersion kleiner Ag-Cluster bzw. dünner Ag-Filme wurde das gut untersuchte System NaCl/Ge(100) gewählt [20, 83, 109]. NaCl-Filme lassen sich in guter Qualität epitaktisch auf dem Ge-Substrat aufwachsen. Die große Bandlücke von 9,6 eV bietet gute Voraussetzungen, die kollektiven Anregungen der Ag-Leitungselektronen im Bereich von 3,7 eV ohne störende Kopplung oder Überlagerung mit anderen Anregungen zu beobachten. Die elektronenstrahlinduzierte Farbzentrenstehung mit Anregungsenergien im Bereich von 1,2 bis 2,7 eV stört aufgrund des außreichenden energetischen Abstandes nicht.

In der Literatur wird von Experimenten zur Verbesserung der Epitaxie von Ag auf NaCl-Einkristallen mit Hilfe von Ionenbeschuß und der Vorbehandlung der Kristalle mit Chlor oder Wasser berichtet [81, 80, 25]. Je nach Präparation konnte bei erhöhten Substrattemperaturen ($T > 400$ K) epitaktisches Ag-Wachstum in verschiedenen Orientierungen beobachtet werden. Diese mit Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführten Untersuchungen sind jedoch aufgrund der nötigen Ausdünnung der Proben, den relativ schlechten Vakuumbedingungen (Bereich von 10^{-4} bis 10^{-5} mBar) sowie der hohen Schichtdicken (> 10 nm), nicht mit den hier vorgestellten Arbeiten vergleichbar.

Im folgenden werden Messungen zur Struktur und zur Plasmonendispersion von dünnen (0,3 bis 11 ML) Ag-Filmen auf NaCl-Schichten von 3 bis 8 DL vorgestellt. Zunächst werden jedoch Messungen zur Charakterisierung des Ge-Substrates sowie der epitaktischen NaCl-Schichten gezeigt. In Abschnitt 4.2 werden die durch elastische Elektronenbeugung (SPA-LEED) gewonnen Informationen zur Struktur der Ag-Schichten vorgestellt, die im weiteren durch Rasterkraftmikroskopie und Elektronenmikroskopie ergänzt werden. Abschnitt 4.3 widmet sich schließlich der Untersuchung der Dispersion der Ag-Oberflächenplasmonen.

4.1 Charakterisierung der Ausgangsflächen

Bevor im Detail auf die Messungen zur Ag-Adsorption auf dünnen, epitaktischen NaCl-Schichten eingegangen wird, sollen zunächst das Germanium-Substrat sowie auch die NaCl-Schichten hinsichtlich ihrer Struktur im Beugungsbild als auch im Elektronenenergieverlustspektrum vorgestellt werden.

4.1.1 Das Ge-Substrat

Germanium kristallisiert in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a=0,5656$ nm. Nach dem in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Präparationszyklus zeigt die (100) Oberfläche bei Raumtemperatur im Beugungsbild eine (2×1) Überstruktur. Bei einer Temperatur von circa 240 K vollzieht sich ein Phasenübergang zu einer $c(2 \times 4)$ Struktur [36]. Diese Ausbildung einer Oberflächenrekonstruktion ist in der Bildung von Ge-Dimeren zur Absättigung freier Valenzen begründet.

Gittertyp	Diamantstruktur
Gitterkonstante	5,656 Å
Stufenhöhe (100)	1,41 Å
NN-Abstand (100)	3,99 Å
Schmelzpunkt	1210 K

Tabelle 4.1: Physikalische Konstanten von Germanium

Die exakte Übergangstemperatur sowie die Qualität der $c(2 \times 4)$ Struktur bei tiefen Temperaturen wird stark von der Defektdichte an der Oberfläche bestimmt [36]. Die Ausbildung dieser Struktur kann neben der üblichen Kontaminationskontrolle mit der Augerelektronenspektroskopie als Anhaltspunkt für eine saubere Probenoberfläche herangezogen werden.

Abbildung 4.1 zeigt ein mit einem SPA-LEED aufgenommenes zweidimensionales Beugungsbild einer frisch präparierten Oberfläche bei einer Temperatur von 140 K und einer Primärenergie von 128,8 eV. Neben den Hauptstruktureflexen sind die Überstruktureflexe zweier um 90° gegeneinander verdrehter $c(2 \times 4)$ Domänen zu sehen. Es ist beispielhaft jeweils eine Einheitszelle markiert.

Elektronische Struktur

Ein Elektronenenergieverlustspektrum der reinen Ge(100)-Oberfläche ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Aufgrund der sehr geringen Intensität der Verluststruktur wurde eine Spektrometereinstellung mit sehr hoher elastischer Intensität gewählt, mit der eine unverzerrte Messung der elastisch gestreuten Elektronen nicht mehr möglich war. Typischerweise konnten die Spektren ab einer Verlustenergie von 50 bis 100 meV begonnen werden.

Es zeigen sich drei Verluste bei 1,4 eV, 2,6 eV und 5,3 eV. Mit Hilfe der Winkelverteilung der jeweils inelastisch gestreuten Elektronen konnte von Zielasek eine Zuordnung zu Oberflächen- bzw. Volumen Anregungen des Germaniums vorgenommen werden [109].

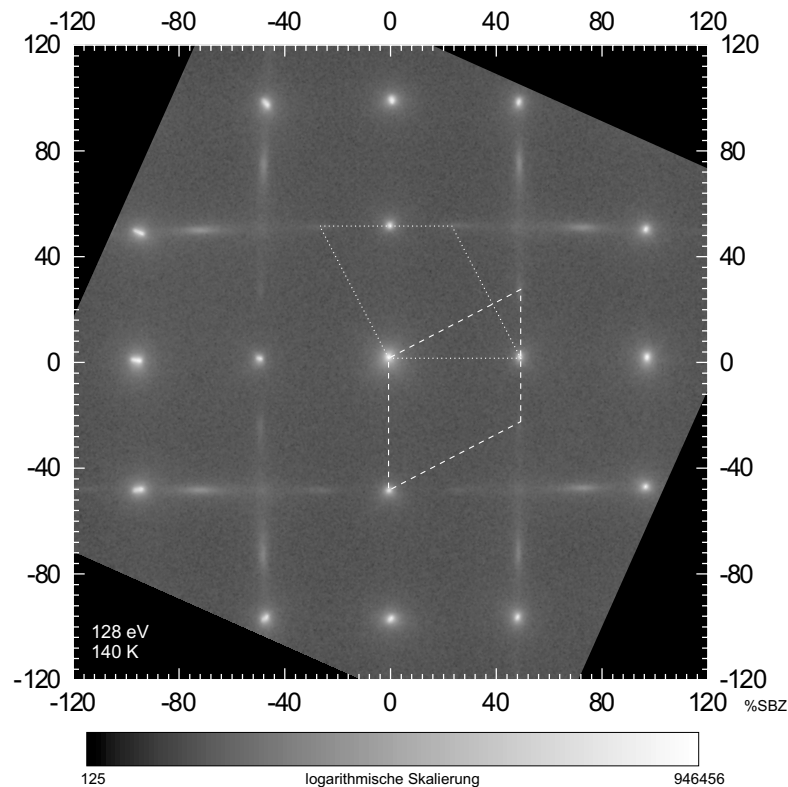


Abbildung 4.1: Beugungsbild einer $c(2 \times 4)$ rekonstruierten Germanium (100) Oberfläche mit einer Primärenergie von 128,8 eV bei 140 K mit einem SPA-LEED aufgenommen. Die Einheitszellen der um 90° gegeneinander verdrehten $c(2 \times 4)$ Domänen sind gestrichelt bzw. gepunktet eingezeichnet. (*ge-c2x4*)

4.1.2 Epitaktische NaCl-Schichten

Natriumchlorid liegt in einer Struktur vor, in der sich die Natrium- und Chloratome jeweils auf Plätzen eines kubisch flächenzentrierten Untergitters befinden und um einen Betrag der halben Gitterkonstanten in (100)-Richtung gegeneinander versetzt sind.

Gittertyp	kubisch flächenzentriert mit Basis Na bei (0,0,0) und Cl bei (1/2, 1/2, 1/2)
Gitterkonstante	5,620 Å
Stufenhöhe (100)	2,828 Å
NN-Abstand (100)	3,96 Å
Schmelztemperatur	1073,8 K
Ionenradien	Na ⁺ 1,02 Å, Cl ⁻ 1,81 Å

Tabelle 4.2: Physikalische Konstanten von NaCl

Die Gitterkonstante beträgt bei 80 K $a=0,5620$ nm und ist also nur um 0,6 % kleiner als die von Germanium. Für die Epitaxie von NaCl stellt die Germaniumoberfläche also einen nahezu idealen

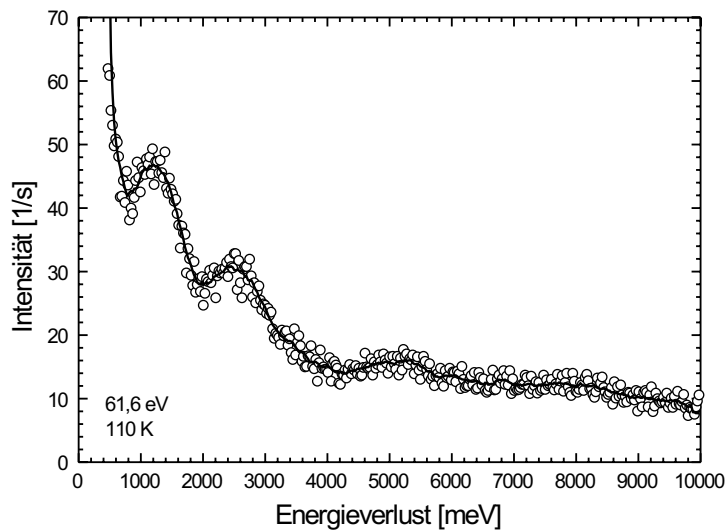


Abbildung 4.2: Elektronenenergieverlustspektrum der reinen Ge(100) Oberfläche am Γ -Punkt mit Meßpunkten (Kreise) und Mittelung über nächste Nachbarpunkte (durchgezogene Linie) (verluste-germanium)

Ausgangspunkt dar. Von Fölsch konnte mit optischem Leed erstmals epitaktisches Wachstum von NaCl auf Ge(100) nachgewiesen werden [20].

In weiteren Untersuchungen zeigte sich, daß bei Temperaturen unterhalb von 250 K die ersten zwei Lagen als Doppellage aufwachsen und im weiteren Verlauf ein Wachstum von Einfachlagen zu beobachten ist [99]. Die kristalline Qualität der so präparierten Schichten kann durch nachträgliches Tempern bei Temperaturen von 500 bis 600 K noch deutlich verbessert werden [16]. Durch STM-Messungen wurde dieses Bild des Wachstumsprozesses bestätigt [26].

Aufgrund der Inkompatibilität des NaCl fcc-Gitters zu den Ge-Einfachstufen werden diese durch Ausbildung von geneigten Bereichen mit NaCl überwachsen. Die Ausbildung eines solchen NaCl-Teppichs konnte mit Hilfe hochauflösender Elektronenbeugung (SPA-LEED) nachgewiesen werden [83, 109].

Für die eigenen Messungen wurden die NaCl-Filme bei einer Substrattemperatur von 200 K aufgebracht und anschließend für mehrere Minuten bei Temperaturen von typischerweise 550 K ausgeheilt. Im Beugungsbild zeigte sich daraufhin das Beugungsbild der $p(1 \times 1)$ Struktur wie sie beispielhaft in Abbildung 4.3 gezeigt ist. Auch diese Messung wurde mit einem herkömmlich SPA-LEED durchgeführt.

Elektronische Struktur

Im Elektronenenergieverlustspektrum einer frisch präparierten Schicht ist zunächst nur ein Bereich ohne Anregungen, der der Bandlücke von NaCl entspricht, sowie ein Verlust kurz unterhalb der Leitungsbandkante bei 7850 meV detektierbar, der der Anregung von Excitonen zuzuordnen ist [14, 109].

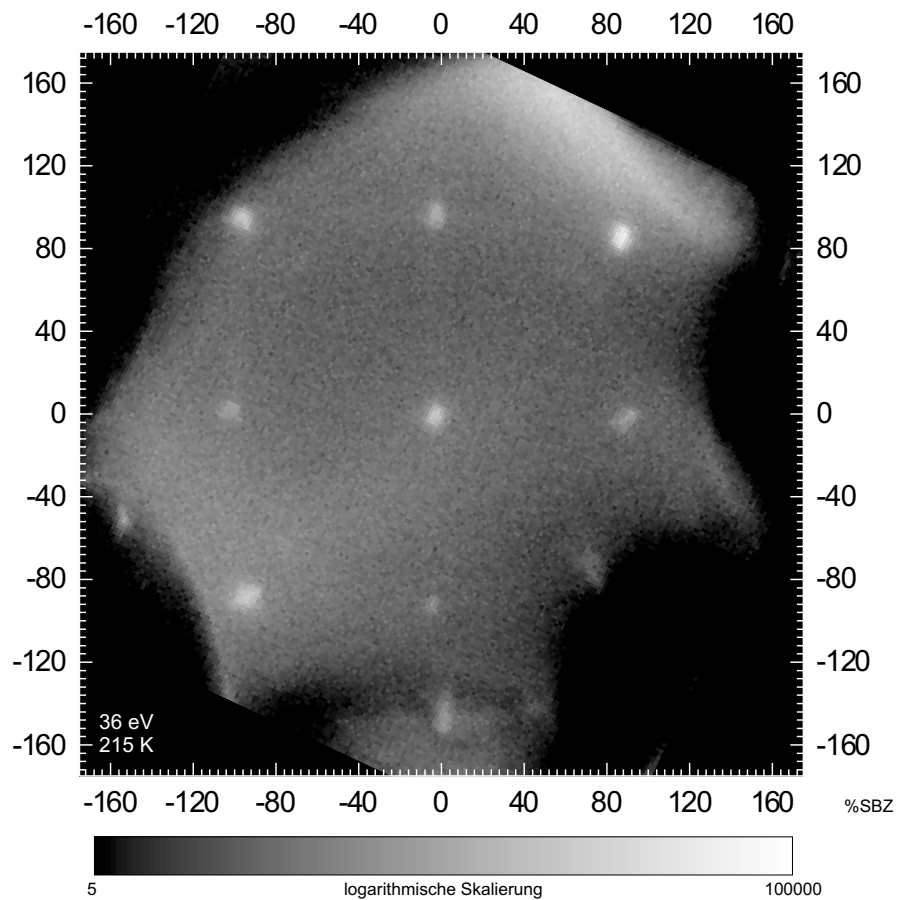


Abbildung 4.3: Zweidimensionales Beugungsbild einer epitaktischen NaCl-Schicht ($_{\text{NaCl-1x1}}$)

Unter Elektronenbeschuß mit einer Stromdichte, wie sie typischerweise während des Meßvorgangs auftritt, ist ein Anwachsen von Verlustbanden im Bereich zwischen 1 und 3 eV zu beobachten (s. Abbildung 4.4).

Mit Hilfe von detaillierten Messungen, insbesondere zur Kinetik und Winkelverteilung der Verlustbanden, konnte eine Zuordnung zu Oberflächen- und Volumenfarbzentren (F_S , F_B) bzw. zu Aggregatzuständen aus zwei Farbzentren (M_S^1 , M_S^2) der NaCl-Schicht erreicht werden [109]. Die detaillierte Zuordnung der Verlustbanden zu den Farbzentrentypen ist in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Verlustenergie [meV]	Zuordnung zu Farbzentrentyp
1200	M_S^1
1530	M_S^2
2030	F_S
2690	F_B

Tabelle 4.3: Zuordnung der elektronenstrahlinduzierten Verluststrukturen nach [109]

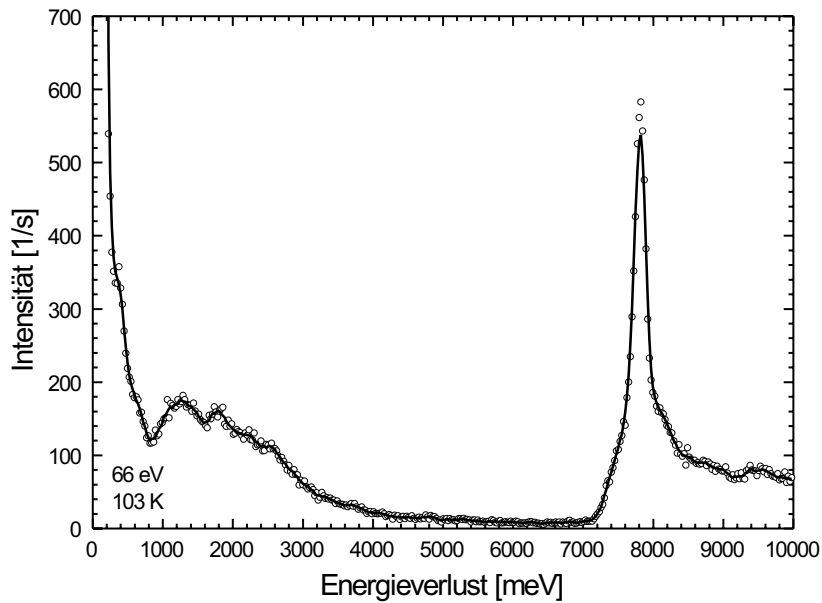


Abbildung 4.4: Elektronenenergieverlustspektrum einer 10 DL NaCl-Schicht. Die Meßpunkte sind durch Kreise dargestellt, die durchgezogene Linie ist durch eine Mittelung über nächste Nachbarpunkte entstanden (els-nacl)

Vibronische Struktur

Zusätzlich zu den beobachteten elektronischen Anregungen innerhalb der NaCl-Bandlücke sind bei wesentlich niedrigeren Energien phononische Verluste detektierbar. Es handelt sich dabei um für Ionenkristalle typische optische Oberflächen- oder auch Fuchs-Kliewer-Phononen [23].

Theoretisch ergibt sich die zu erwartende Verlustenergie einer solchen Oberflächenschwingung aus der Bedingung 1.42 sowie der Dielektrizitätsfunktion für Ionenkristalle zu

$$\omega_{FK} = \omega_{TO} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon(0) + 1}{\varepsilon(\infty) + 1}} \quad (4.1)$$

Mit den Literaturwerten $\omega_{TO} = 20,4$ meV, $\varepsilon(0) = 5,9$ und $\varepsilon(\infty) = 2,25$ [38] folgt für die Eigenfrequenz $\omega_{FK} = 29,7$ meV. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Literaturwerten sowie mit eigenen Messungen. Tabelle 4.4 zeigt einen direkten Vergleich der berichteten Werte.

In Abbildung 4.5 sind Elektronenenergieverlustspektren für zwei verschiedene Proben Temperaturen eines 8 DL starken NaCl-Films mit Fitanteilen gezeigt. Neben dem elastischen Peak mit einer Halbwertsbreite von 12 meV sind deutlich Verlust- und Gewinnpeak bei $\pm 30,3$ meV, die jeweils einer Anregung bzw. einer Vernichtung eines Phonons entsprechen, zu beobachten. Bei entsprechender Skalierung sind auf der Verlustseite auch der doppelte Verlust bei 60,6 meV und der dreifache Verlust bei 90,9 meV erkennbar. Weiter ist deutlich, daß die Intensität des Gewinnpeaks bei höherer Temperatur im Verhältnis zum Verlustpeak ansteigt. Bei höheren Temperaturen ist die Anzahl der thermisch angeregten Phononen größer, was wiederum zu einer Erhöhung der Wahrscheinlichkeit einer Pho-

Eigenfrequenz	Quelle
29,4 meV	Cox [14]
29,0 meV	Pireaux [70]
29,7 meV	Theorie Oberflächenmode
25,5 meV	Theorie Interfacemode
30,3 meV	eigene Messungen

Tabelle 4.4: Vergleich der experimentell bestimmten und theoretische zu erwartenden Energiewerte für die NaCl Fuchs-Kliwer Mode

nonvernichtung aufgrund der Wechselwirkung mit den Elektronen führt. Die gestreuten Elektronen gewinnen einen dem Phonon entsprechenden Energiebetrag und werden so bei negativen Verlustenergien detektiert.

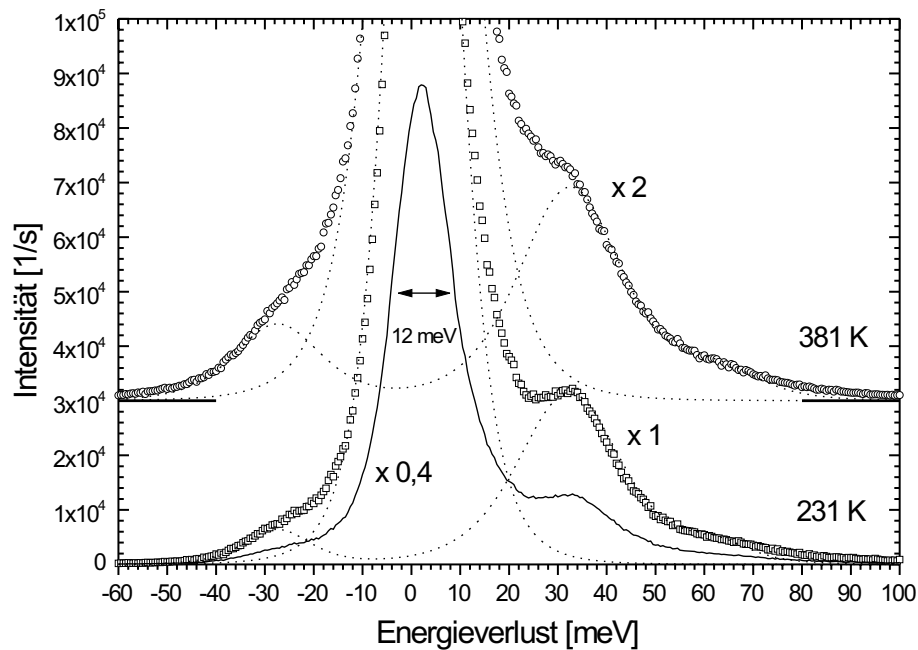


Abbildung 4.5: Energiegewinn und Verlust für zwei verschiedene Temperaturen mit Fitanteilen (EK-fitanteile)

Quantitativ ist dies Verhalten für eine Reihe weiterer, bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Spektren in Abbildung 4.6 gezeigt. Aufgrund des nach Formel (1.36) zu erwartenden Verlaufes ist der Logarithmus des Verhältnisses der Verlustintensität zur Gewinnintensität gegen die reziproke, mit dem Thermoelement bestimmte Temperatur aufgetragen. Die durchgezogene Linie repräsentiert die nach der Thermospannung theoretisch zu erwartenden Werte.

Die Meßpunkte zeigen ein eindeutig lineares Verhalten, sind aber systematisch zu höheren Temperaturen gegenüber den zu erwartenden Werten verschoben. Die tatsächliche Oberflächentemperatur ist

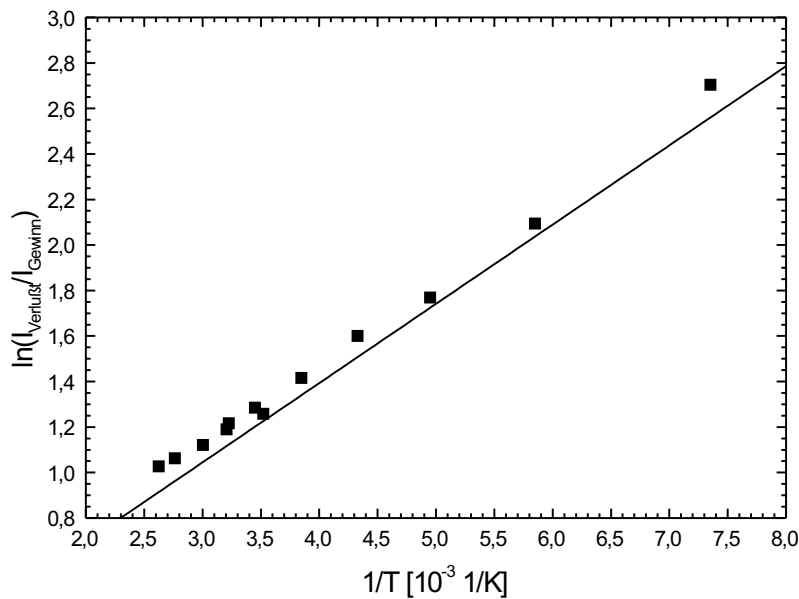


Abbildung 4.6: Logarithmus des Intensitätsverhältnisses von Energieverlust zu Gewinn gegen die inverse Temperatur (*fk-gegen-temperatur*)

also um ca. 5 - 10 K kälter als mit dem Thermoelement bestimmt. Die Ursache dieses Effektes ist im mangelnden thermischen Kontakt zwischen der Halteklemme des Thermoelementes und dem Kristall bzw. dem Wärmeeintrag über die Zuleitungsdrähte zu suchen.

Eine weitere Schwingungsmode am Interface zum Substrat, wie sie im am System CaF_2/Si mit dem ELS-LEED beobachtet wurde [29], konnte hier nicht nachgewiesen werden. Mit der Dielektrizitätskonstanten von Germanium $\epsilon=6$ wäre ein Wert von 25,5 meV theoretisch zu erwarten. Aufgrund des geringen energetischen Abstandes zur Oberflächenmode bei 30,3 meV war bei einer Energieauflösung von 12 meV eine Trennung nicht möglich.

4.2 Strukturelle Untersuchungen

4.2.1 Informationen aus der elastischen Elektronenbeugung

Zum Verständnis des Wachstums von Ag auf NaCl wurde in Vorversuchen in einer SPA-LEED Apparatur das Beugungsbild während des Aufdampfens beobachtet. Möglich wird dies durch Verwendung einer externen Elektronenkanone, so daß einfallende und gestreute Elektronen einen Winkel von ca. 122° einschließen. Nach Abschnitt 1.1.2 sollte bei geeigneter Wahl der Elektronenenergie für epitaktisches Wachstum eine Oszillation der Intensität des (0,0)-Reflexes erwartet werden.

Die gemessene Spitzenintensität eines solchen Experimentes, in dem auf eine 10 DL starke NaCl-Schicht bei einer Proben temperatur von 147 K Ag aufgedampft wurde, ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Die Elektronenenergie betrug 88 eV, was für Ag(100) einer Streuphase von 1,7 entspricht. Zusätzlich ist ein zweidimensionales Beugungsbild gezeigt, in dem neben dem (0,0)-Reflex am oberen, linken

Bildrand ein weiterer Hauptstrukturreflex zu sehen ist. Deutlich wird die durch die externe Geometrie bedingte Verzerrung des Bildes.

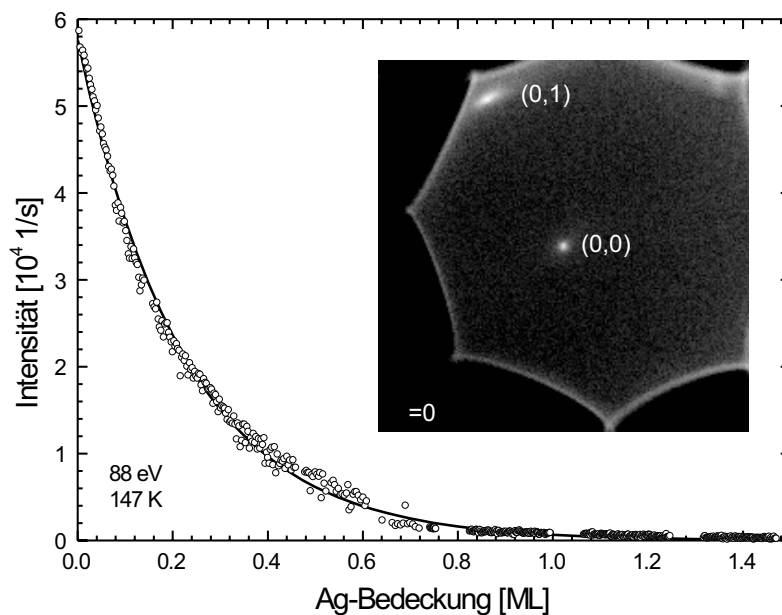


Abbildung 4.7: Spitzenintensität des (0,0)-Reflexes während des Aufdampfens von Ag bei 147 K und einer Elektronenenergie von 88 eV in externer Geometrie (ag-wachstum-stat)

Der Verlauf der gemessenen Spitzenintensität entspricht einem exponentiellen Abfall und konnte durch einen entsprechenden funktionellen Zusammenhang angepaßt werden (durchgezogene Linie). Die Messung mußte bei einer Ag-Bedeckung von ca. 1.4 ML abgebrochen werden, da der Reflex nicht mehr vom Untergrund abgetrennt werden konnte. Eine entsprechende Messung bei Raumtemperatur zeigte ebenfalls einen exponentiellen Abfall der Spitzenintensität.

Während des Wachstums wurden zusätzlich eindimensionale Schnitte, als auch zweidimensionale Beugungsbilder aufgenommen. Es zeigten sich jedoch keine zusätzlichen Reflexe wie zum Beispiel Überstruktur- oder Hauptstrukturreflexe einer Ag-Orientierung. Dies bedeutet, daß selbst die Ag-Atome untereinander keinerlei Korrelation zeigen, wie es zum Beispiel im Fall des Wachstum von Ag auf Ag bei tiefen Temperaturen der Fall war (siehe Abschnitt 3.2).

Es muß in dem betrachteten Temperaturintervall also von einem rein statistischem Wachstum des Silbers auf der NaCl-Schicht ausgegangen werden.

Eindimensionale Beugungsprofile entlang einer der Hochsymmetrierichtungen auf einer 6 DL starken NaCl-Schicht mit dem ELS-LEED sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Zur besseren Darstellbarkeit sind die einzelnen Scans hintereinander versetzt angeordnet. Da eine Messung in externer Geometrie prinzipiell nicht möglich ist, mußte in mehreren Schritten jeweils Ag aufgebracht und anschließend die Probe vor das Spektrometer geschwenkt werden, um das entsprechende Profil aufzunehmen. Mit Hilfe der gewählten Elektronenenergie sowie einer Spektrometereinstellung mit besonders hoher Primärintensität konnte hier jedoch das Verhalten bis zu höheren Ag-Schichten verfolgt werden.

Die ersten drei Scans zeigen Beugungsprofile bei einer Elektronenenergie von 65 eV (entspricht $S=1.9$

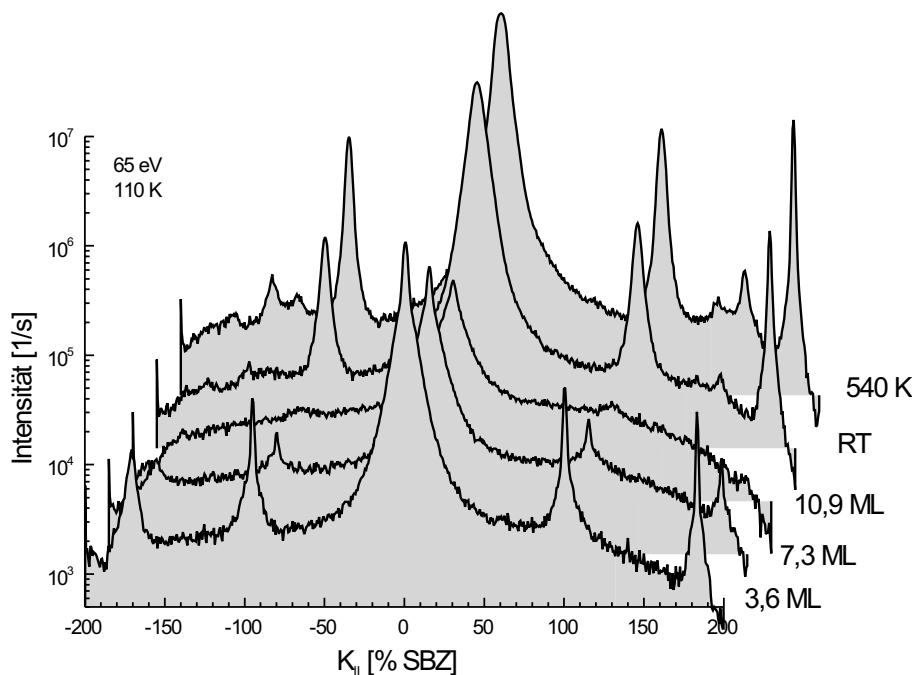


Abbildung 4.8: Beugungsprofile mit steigender Ag-Bedeckung auf einer 6 DL NaCl-Schicht sowie für unterschiedliche Ausheiltemperaturen. Zur besseren Darstellbarkeit sind die Spektren hintereinander versetzt angeordnet. (ag-bedeckung-spaleed)

für Ge(100) und $S=2.7$ für Ag(100)) bei einer Proben­temperatur von 110 K für 3.6, 7.3 und 10.9 ML Silber. Neben dem (0,0)-Reflex sind die NaCl-Hauptstrukturreflexe erster und zweiter Ordnung zu sehen. Die Tatsache, daß die Reflexe 2. Ordnung nicht exakt an der 200 % SBZ Position liegen, ist durch Feldverzerrungen am Rand des Scanbereiches des Oktopols begründet. Für höhere Elektronenenergien, bei denen ein entsprechender Winkelbereich mit geringeren Ablenkspannungen angesprochen werden kann, würden auch diese Reflexe unverzerrt wiedergegeben. Wieder ist mit steigender Ag-Bedeckung eine deutliche Intensitätsabnahme zu beobachten, ohne daß zusätzliche Reflexe in Erscheinung treten. Bei 10.9 ML sind bis auf den (0,0)-Reflex die weiteren Hauptstrukturreflexe kaum noch vom Untergrund abtrennbar.

Wird die Schicht nun jedoch für einige Minuten bis Raumtemperatur, bzw. bis 540 K getempert und jeweils wieder bei 110 K gemessen, so zeigen sich zwei zusätzliche Reflexe zwischen den NaCl-Maxima erster und zweiter Ordnung.

Die durch den Oktopol verursachte Verzerrung kann rechnerisch kompensiert werden (Anpassung mit Hilfe eines Polynoms dritten Grades) und so die Positionen der zusätzlichen Reflexe innerhalb eines Fehlerrahmens von 1 bis 2 % zu 137 % und 160 % SBZ bezüglich NaCl bestimmt werden (s. Abbildung 4.9). Tabelle 4.5 zeigt die für die Beugung relevanten nächsten Nachbarabstände bzw. Reihenabstände für die verschiedenen Ag-Orientierungen sowie die daraufhin zu erwartenden, auf die NaCl(100) Fläche bezogenen relativen Streuvektoren.

Es zeigt sich somit, daß der Reflex bei 160 % dem Reihenabstand der Silberatome in der (111)-

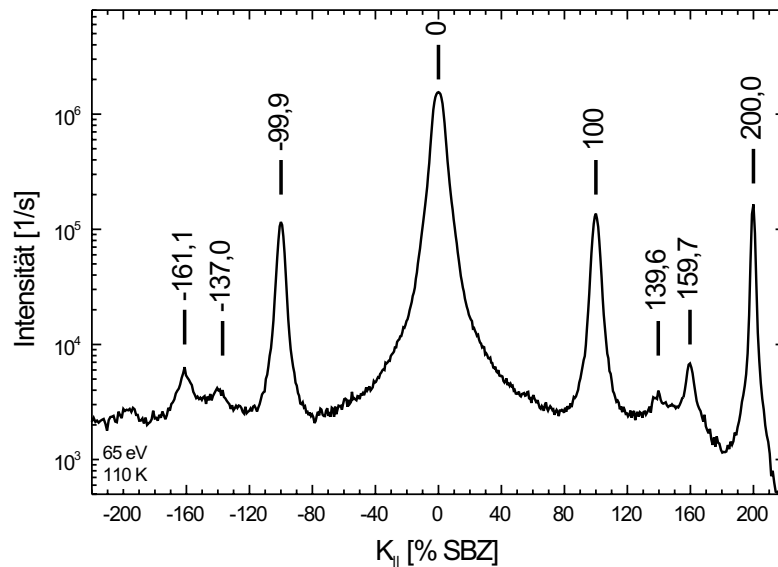


Abbildung 4.9: Entzerrtes eindimensionales Beugungsprofil einer 10,9 ML dicken, bei 540 K ausgeheilten Ag-Schicht auf 6 DL NaCl (geag459-entzerrt)

Orientierung	Abstand	Theorie % SBZ bzgl. NaCl(100)	Messung % SBZ bzgl. NaCl(100)
$\langle 111 \rangle$	2,498 Å	158 %	160 %
$\langle 100 \rangle$	2,88 Å	134 %	137 %
$\langle 110 \rangle$	2,88 / 4,08 Å	134 % / 95,3 %	137 % / 100 %

Tabelle 4.5: Für die Beugung entscheidende Atom- bzw Reihenabstände der verschiedenen Ag-Kristallorientierungen und daraus resultierende relative Streuvektoren.

Orientierung und der Reflex bei 137 % dem nächsten Nachbarabstand in der (100) bzw. in der (110) Orientierung entspricht. Erst in einem zweidimensionalen Beugungsbild (s. Abbildung 4.10) einer entsprechend präparierten Schicht können neben den Reflexabständen auch die Symmetrien ausgewertet werden. Im rechten Teilbild sind schematisch die für die unterschiedlichen Ag-Orientierungen zu erwartenden Reflexpositionen sowie die resultierenden Einheitszellen zusammen mit den NaCl-Reflexen gezeigt. Zusätzlich ist der für das ELS-LEED erreichbare Winkelbereich für diese Elektronenenergie durch den grau hinterlegten rautenförmigen Bereich gekennzeichnet.

An den Positionen für Ag(111) zeigen sich zwei relativ scharfe, symmetrische Reflexe mit einer Halbwertsbreite von ca. 5 % SBZ, was einer mittleren Inselgröße von 80 Å entspricht. Die vier weiteren zu erwartenden Reflexe der ersten Brillouinzone liegen außerhalb des Detektionsbereiches (offene Kreise im rechten Teilbild von 4.10). Der zweite beobachtete Reflex erweist sich als eine in Y-Richtung scharfe und in X-Richtung langgezogene Intensitätsverteilung. Die Halbwertsbreite in Y-Richtung beträgt ca. 6 % SBZ und entspricht somit einer mittleren Inselgröße von 66 Å. Die Ausdehnung in Y-Richtung kann nicht zuverlässig bestimmt werden, beträgt jedoch nahezu eine Brillouinzone,

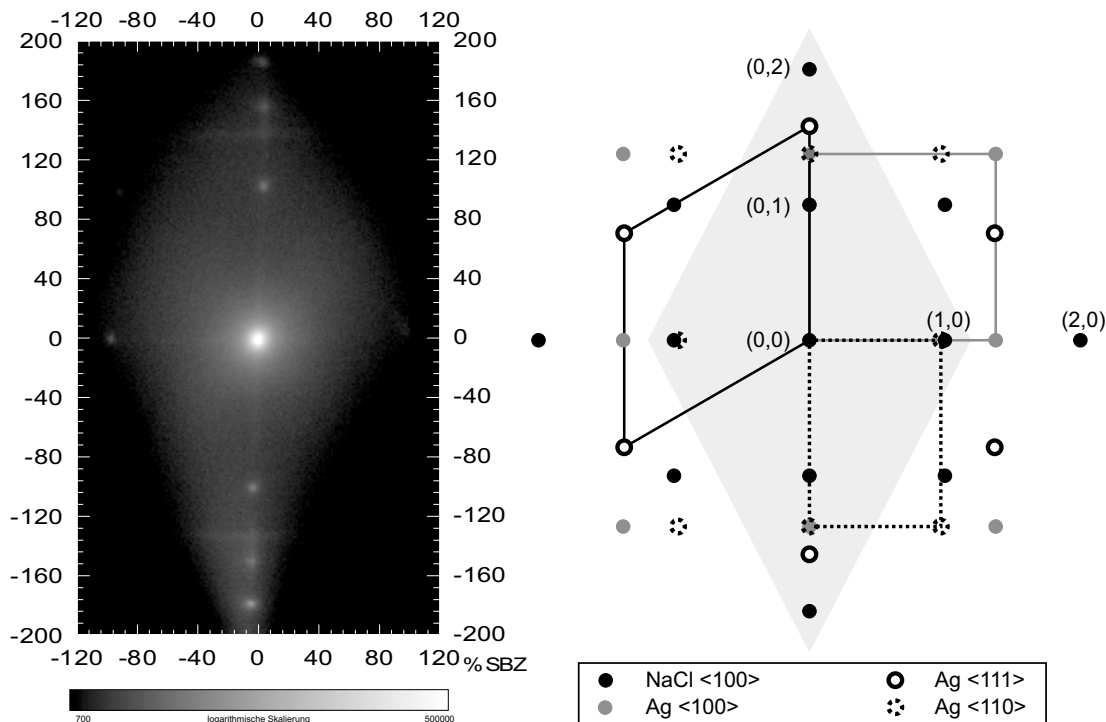


Abbildung 4.10: Beugungsbild einer bei 540 K getemperten 17 ML starken Ag-Schicht auf 10 DL NaCl. Im linken Teilbild ist das gemessene Beugungsbild gezeigt und im rechten Teilbild sind die für die verschiedenen Ag-Orientierungen zu erwartenden Reflexpositionen zusammen mit den NaCl-Beugungsreflexen dargestellt. Der hellgrau unterlegte Bereich stellt den ungefähren Scanbereich des ELS-LEED dar. (naclstruktur-k-raum)

so daß in dieser Richtung von einer Ausdehnung der Ag-Inseln von nur wenigen Atomabständen auszugehen ist. Die Intensität an diesen Positionen kann von (100) als auch von (110) orientierten Ag-Bereichen herrühren. Erst die weiteren Reflexe der quadratischen (graue, volle Kreise) bzw. rechteckigen (gestrichelte, offene Kreise) Einheitszellen ermöglichen eine eindeutige Aussage. Die Reflexe der (100)-Orientierung sind nicht mehr detektierbar, und die gerade noch im Scanbereich liegenden Positionen der kurzen (110)-Richtung fallen fast exakt mit den NaCl-Reflexen zusammen, so daß eine Trennung nicht mehr möglich ist. Auch für eine vorstellbare, in der Skizze nicht eingezeichnete, um 90° gedrehte (110) Domäne ist die Situation ähnlich. Eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Reflexe zur Ag (100) oder (110) Orientierung kann also aufgrund dieser Messungen nicht vorgenommen werden.

4.2.2 Rasterkraft-Messungen

Um weiterführende Informationen über die Struktur der Ag-Filme zu gewinnen, wurden zusätzlich Rasterkraftmessungen durchgeführt. Dazu wurde eine Probe in situ präpariert, ausgebaut und unter Atmosphärenbedingungen in einem kommerziellen Rasterkraftmikroskop (Park M5 von Park Scientific Instruments) untersucht. Zum Zeitpunkt dieser Messungen lag keine zuverlässige vertikale Ka-

librierung des Instrumentes vor [37], so daß die gewonnenen Höheninformationen kritisch betrachtet werden müssen. Vermessen wurde eine Schicht von 1, 2 ML Ag auf einem 8 DL starken NaCl-Film, die für 10 Minuten bei 540 K getempert wurde. In Abbildung 4.11 ist das Topographiesignal eines $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen Bereiches der Probe gezeigt. Neben einem parabolischen Linienabzug wurde das Bild mit Hilfe eines Fourierfilters geglättet.

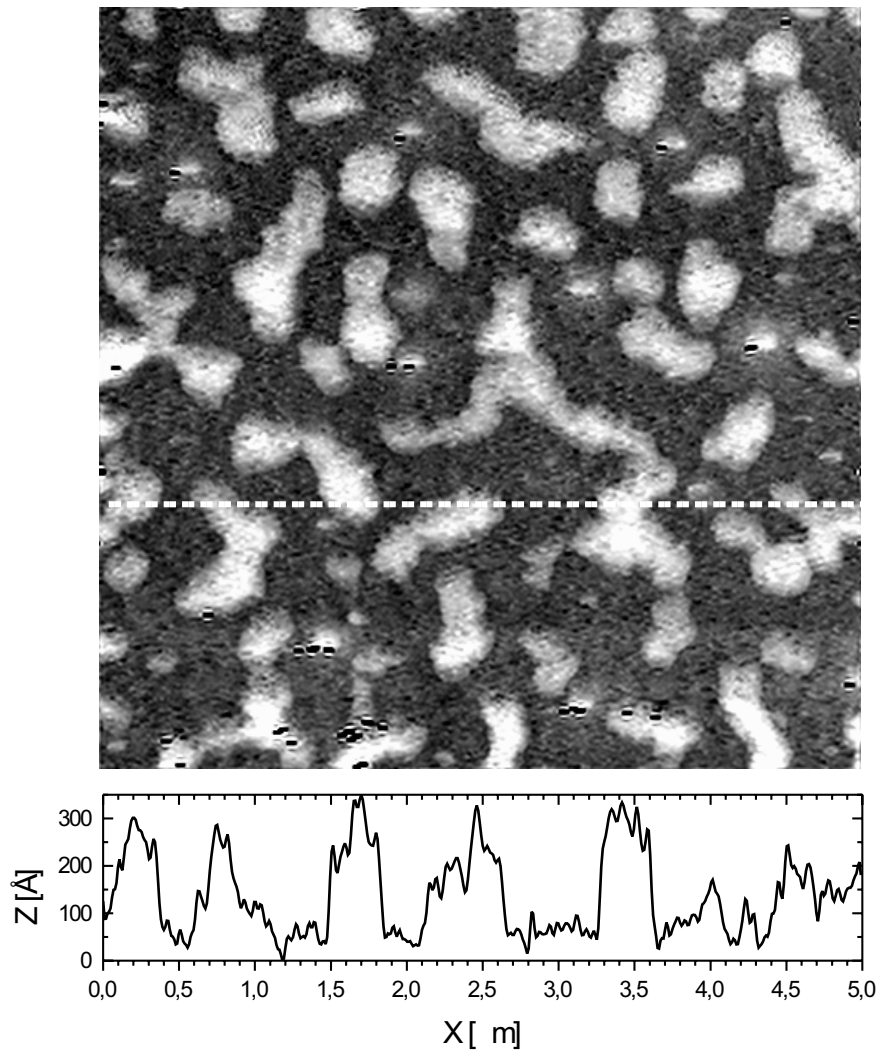


Abbildung 4.11: Rasterkraftaufnahme eines $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen Bereichs einer 1, 2 ML starken Ag-Schicht auf 8 DL NaCl, die einem Tempersschritt bis 540 K unterzogen wurde. Zusätzlich ist ein Höhenprofil an der durch die gestrichelte Linie markierten Position gezeigt (5mubildgesamt)

Es ist eine gleichmäßige Verteilung von Inselstrukturen zu beobachten, wobei eine Häufung von relativ runden Strukturen auffällt. Es ist der Eindruck zu gewinnen, daß der Tempersschritt abgebrochen wurde, bevor der Prozeß, der zum Zusammenlaufen des statistisch verteilten Materials zu runden Ag-Inseln führt, abgeschlossen war. Für eine Bestätigung einer solchen Vermutung wären allerdings weitere Messungen in Abhängigkeit der Ausheildauer und eventuell auch der Ausheiltemperatur nötig.

Wird der Durchmesser der Strukturen betrachtet, so ergibt sich eine mittlere Größe der Inseln von circa 300 bis 400 Å. Die Tatsache daß dieser Wert deutlich größer ist als der, der mit Hilfe der Elektronenbeugung bestimmt wurde, zeigt, daß es sich nicht um einkristalline Strukturen handeln kann.

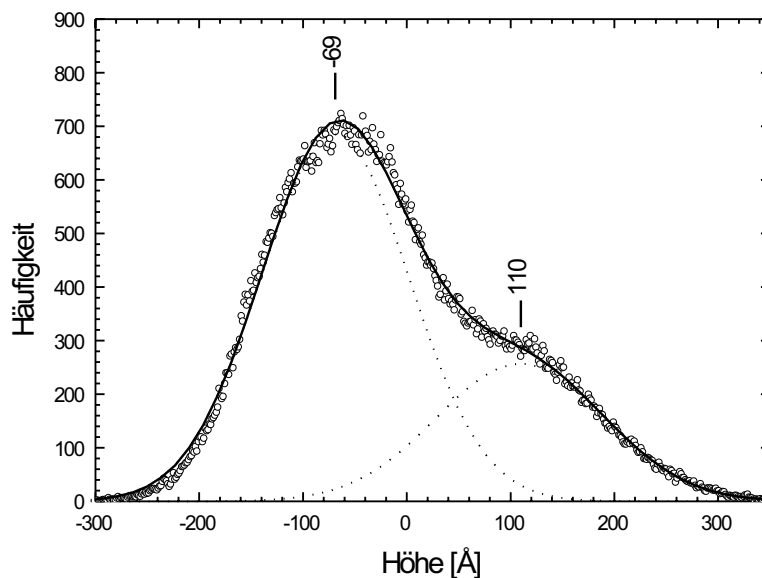


Abbildung 4.12: Histogramm der Höheninformation aus Abbildung 4.11. Die durchgezogene Linie zeigt den mit zwei Gaußfunktionen an die Meßpunkte angepaßten Verlauf. Zusätzlich sind die Fitanteile gestrichelt eingezeichnet. (afm-histogramm)

Zur Bestimmung der mittleren Inselhöhe ist in Abbildung 4.12 ein Histogramm der gewonnenen Höheninformation gezeigt. Es zeigen sich zwei deutliche Maxima, von denen das mit der größeren Häufigkeit der NaCl-Oberfläche und das andere den beobachteten Inseln zugeordnet wird. Mit Hilfe von zwei Gaußfunktionen konnten diese Peaks mit guter Übereinstimmung angepasst werden. Die durchgezogene Linie zeigt den Gesamtfit, wogegen die Fitanteile gestrichelt eingezeichnet sind. Es ergibt sich damit eine mittlere Inselhöhe von 179 Å. Das Verhältnis der integralen Intensitäten der Maxima beträgt 1 zu 2,3, so daß eine sichtbare Bedeckung von 0,4 vorliegt. Bei einer aufgetragenen Ag-Menge von 1,5 ML bedeutet das eine mittlere Inselhöhe von $3,75 \text{ ML} = 7,7 \text{ Å}$. Dieser Wert unterscheidet sich um mehr als einen Faktor 20 von der direkt mit AFM bestimmten Größe. Auch unter Einbeziehung möglicher Fehlerquellen in der Schichtpräparation ist eine solch gravierende Abweichung nicht nachzuvollziehen und muß ihre Ursache in der fehlenden vertikalen Kalibration des Rasterkraftmikroskops haben.

4.2.3 Diskussion der Strukturen von Ag auf NaCl(100)

Zusammenfassend ergibt sich für die Struktur des Systems Ag auf NaCl(100) folgendes Modell. Während des Aufwachsens bei einer Temperatur von 110 K liegt rein statistisches Wachstum der Ag-Schicht vor. Die Ag-Atome verbleiben im wesentlichen an der Kristallposition, an der sie auftreten, eine Diffusion über Stufenkanten hinweg findet nicht statt. Es ist keine Korrelation der Ag-Atome

untereinander feststellbar. Die Oberfläche raut mit steigender Ag-Bedeckung zunehmend auf, was durch einen exponentiellen Abfall der Spitzenintensität des (0,0)-Reflexes beobachtet werden konnte. Erst nach einem anschließenden Ausheilschritt bei Temperaturen von 300 bis 540 K konnten im Beugungsbild Hinweise auf Bereiche mit Ag-Struktur nachgewiesen werden. Die durch die erhöhte Temperatur bedingte Mobilität der Ag-Atome führt dazu, daß sich das Silber zu kleinen einkristallinen Inseln umordnet. Unterstützt wird diese Beobachtung von Rasterkraftmessungen einer so präparierten Schicht an Luft.

Im Beugungsbild konnten Bereiche der unterschiedlichen Orientierungen detektiert werden, wobei ein eindeutiger Existenznachweis bezüglich der (100) und (110) Orientierung aufgrund der eingeschränkten Meßmöglichkeiten nicht erfolgen konnte. Hinsichtlich des Temperaturbereiches sowie der gefundenen Ag-Orientierungen sind diese Messungen konsistent mit den schon erwähnten Untersuchungen an NaCl-Einkristallen [81, 80, 25].

Die Tatsache, daß nach dem Ausheilschritt die NaCl-Reflexe wieder vorhanden sind, bedeutet jedoch, daß ein Großteil der Fläche nicht mit Ag bedeckt ist, was erneut durch die AFM-Messung bestätigt wird. Unter Betrachtung der aufgebrachten Ag-Menge sowie der abgeschätzten Inselgrößen folgt, daß besonders für die höheren Ag-Bedeckungen die Ag-Inseln viele atomare Lagen hoch sein müssen. Ein Abdampfen von Material während des Temperschlittes kann durch die vorliegenden Messungen nicht ausgeschlossen werden. Im Vergleich mit in der Literatur vorgestellten Messungen sollte in diesem Temperaturbereich jedoch noch keine Ag-Desorption zu erwarten sein [54]. Eigene Messungen mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie waren aufgrund der nötigen hohen Primärenergie und den damit verbundenen Schädigungen des NaCl-Films nicht möglich. Eine Möglichkeit um eindeutige Aussagen in dieser Hinsicht zu erhalten, wären Untersuchungen mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie.

Für die weiteren Untersuchungen hinsichtlich der Plasmonendispersion ist also für die bei tiefen Temperaturen präparierten Ag-Filmen von einer rein statistischen Anordnung der Ag-Atome und bei den ausgeheilten Filmen von einer Anordnung von Ag-Inseln unterschiedlicher Orientierungen auf der NaCl-Schicht auszugehen.

4.3 Untersuchung der elektronischen Struktur

Parallel zu den vorgestellten Beugungsprofilen wurden ebenfalls Elektronenenergieverlustspektren bei jedem Bedeckungs- bzw. Temperschlitt aufgenommen. Beispielhaft ist in Abbildung 4.13 das Verhalten für kleine Ag-Bedeckungen auf einer 10 DL starken NaCl-Schicht bei einer Probertemperatur von 108 K gezeigt. Zur besseren Übersicht sind die Spektren erneut hintereinander versetzt angeordnet. Weiterhin ist eine Graustufendarstellung gezeigt, also praktisch eine Aufsicht auf die Spektren, in der die energetische Position der Verluste besser verglichen werden kann.

Im ersten Scan, noch ohne Ag, sind neben dem Exciton auch schon die Anfänge der elektronenstrahlinduzierten Verluststrukturen detektierbar. Im nächsten Spektrum mit einer Ag-Bedeckung von 0,3 ML ist ein deutlicher, intensiver Verlust bei ca. 3,8 eV hinzugekommen, der sich mit ansteigender Ag-

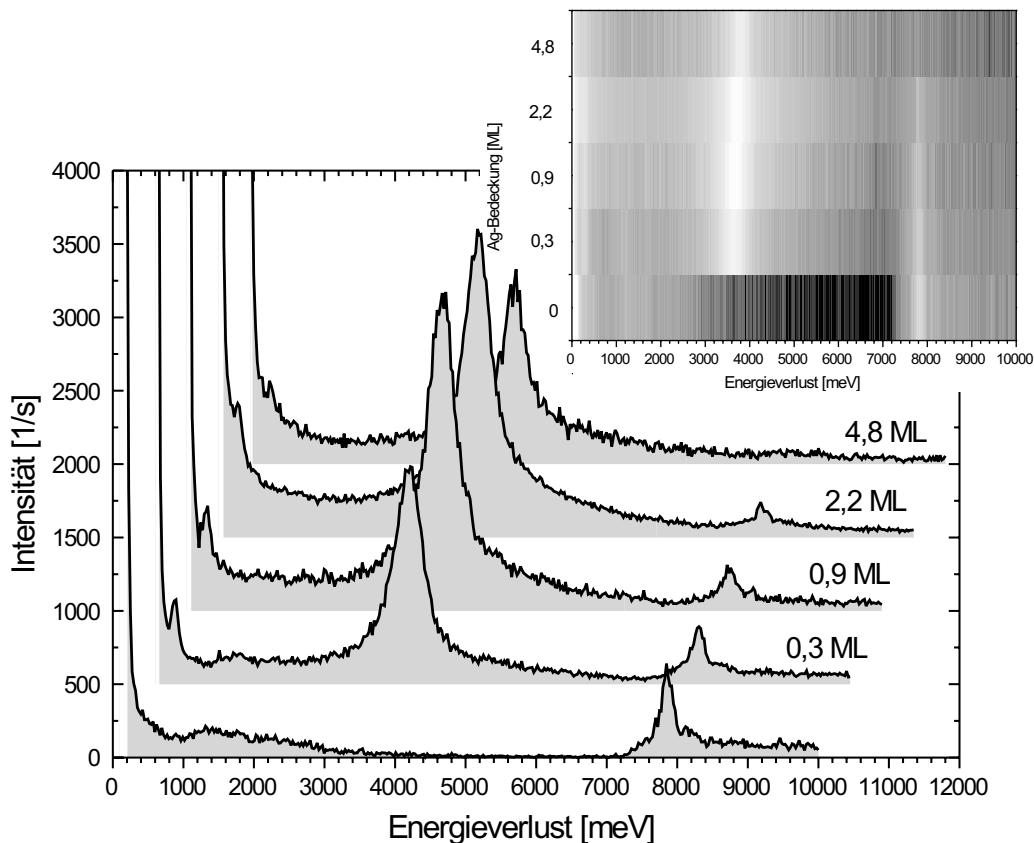


Abbildung 4.13: Elektronenenergieverlustspektren mit steigender Ag-Bedeckung auf einer 10 DL starken NaCl-Schicht bei 108K. Die einzelnen Spektren sind hintereinander versetzt angeordnet. Das obere Teilbild zeigt eine Graustufendarstellung, also praktisch eine Aufsicht auf die Meßdaten. Es wird deutlich, daß sich der Verlust im Bereich von 3,8 eV mit steigender Bedeckung zu höheren Energien verschiebt.

(ag-bedeckung-e1s)

Bedeckung zu höheren Verlustenergien verschiebt. Aufgrund der energetischen Position sowie der im Folgenden vorgestellten Dispersion kann dieser Verlust der Anregung des Ag-Oberflächenplasmons zugeordnet werden.

Der Verlust des Excitons wird zunehmend geringer und kann bei einer Schichtdicke von 4,8 ML nicht mehr nachgewiesen werden. Die bei ca. 400 meV sichtbare Struktur ist auf die Anregung von Streck-schwingungen von adsorbierten Wassermolekülen zurückzuführen [85, 86]. Aufgrund der Tatsache, daß dieser Verlust erst mit Beginn der Ag-Deposition auftritt, ist zu vermuten, daß das Wasser aus dem nicht ausreichend ausgegastem Graphittiegel des Ag-Verdampfers stammt. Ein Einfluß auf das Verhalten der Ag-Plasmonen konnte nicht beobachtet werden und in späteren Messungen war dieser Verlust nicht mehr zu beobachten.

Im Gegensatz zu den vorgestellten Messungen der Beugungsprofile kann die Existenz von Ag auf der Probenoberfläche durch die kollektive Schwingung des Elektronengases schon bei geringsten Bedeckungen nachgewiesen werden. Eine strenge Korrelation der Ag-Atome, wie sie für die Ausbildung

von Beugungsreflexen erforderlich ist, ist nicht notwendig um deutliche Verluststrukturen zu detektieren. Begründet liegt dieses Verhalten in der in Abschnitt 1.4 vorgestellten Dipolstreuung.

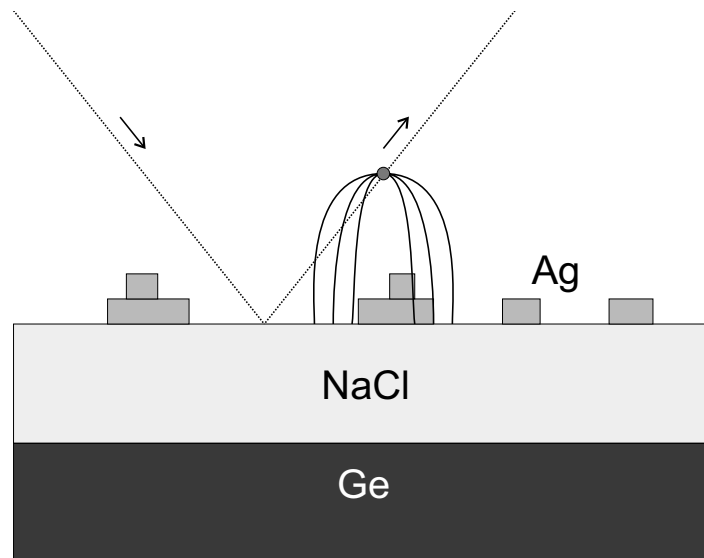


Abbildung 4.14: Modell des Streuprozesses der Elektronen an der Ag/NaCl-Schicht. Die elastische Rückstreuung kann an der wohlgeordneten NaCl-Oberfläche erfolgen, während ein Energieverlust in der langreichweitigen Dipolwechselwirkung mit dem Elektronengas der Ag-Iseln begründet liegt. (streuung-ag-inseln)

Im Bereich der niedrigen Ag-Bedeckungen kann die elastische Rückstreuung getrennt von dem inelastischen Wechselwirkungsprozeß mit der Ag Plasmaschwingung betrachtet werden. Das einfallende Elektron kann über einen relativ großen Zeitraum mit den langreichweitigen Dipolfeldern in Wechselwirkung treten und so Energie verlieren. Die notwendige elastische Rückstreuung kann dann an der wohlgeordneten NaCl-Schicht erfolgen (s. Abbildung 4.14). Diese Entkopplung des elastischen und inelastischen Streuprozesses bietet einen entscheidenden experimentellen Vorteil im Bereich niedriger Ag-Bedeckungen. Die Intensität der elastisch vom gut geordneten NaCl-Film gestreuten Elektronen ist noch sehr hoch, so daß die Plasmonenverluste, deren Intensität proportional zur Intensität der elastisch gestreuten Elektronen ist, gut detektiert werden können. Mit zunehmender Ag-Bedeckung fällt, wie in Abbildung 4.7 gezeigt, die elastische Intensität jedoch exponentiell ab. Die Wahrscheinlichkeit, ein Ag-Plasmon anzuregen, ist andererseits umso größer, je mehr Ag auf der Probe vorhanden ist. Aufgrund der Überlagerung dieser Effekte ist bei relativ geringen Ag-Bedeckungen ein Maximum der Plasmonenintensität zu erwarten. Für große Bedeckungen überwiegt jedoch der exponentielle Abfall der elastischen Intensität, so daß der Plasmonenverlust nur noch schwer detektierbar ist.

Bemerkenswert ist ebenfalls, daß die kollektive Schwingung des Ag-Elektronengases im Vergleich zum System Ag/Si bei deutlich geringeren Bedeckungen beobachtet werden konnte [60]. Allerdings kann hier nicht von einer wohlgeordneten Schicht als vielmehr von einer statistischen Anordnung von Ag-Clustern ausgegangen werden, so daß ein direkter Vergleich schwer möglich ist. Bei den hier vorgestellten Schichten ist daher der Vergleich mit Ag-Clustern angebrachter als der mit Ag-Schichten. Dies bedeutet ebenfalls, daß es sich bei der beobachteten Anregung eher um die Miresonanz als um

das Oberflächenplasmon handelt. Da die zur Unterscheidung nötigen Grenzen fließend sind und wie in Abschnitt 1.3 gezeigt, die theoretischen Modelle äquivalent sind, soll zwischen diesen Anregungsformen nicht streng unterschieden werden. Als Parameter zur Präparation wird auch weiterhin die aufgebrachte Schichtdicke benutzt, da aufgrund der nicht möglichen strukturellen Untersuchungen eine Zuordnung zu Clustergrößen nicht vorgenommen werden kann.

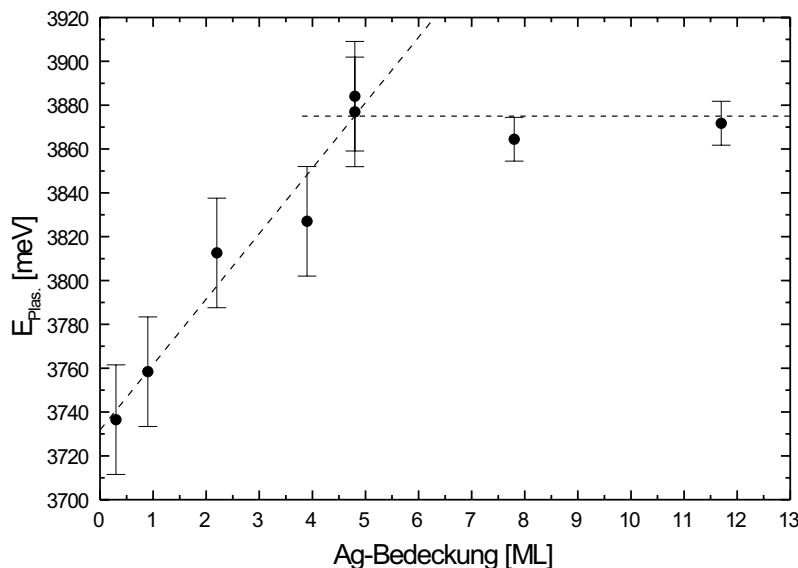


Abbildung 4.15: Energie des Oberflächenplasmons in Abhängigkeit der auf eine 10 DL starke NaCl-Schicht aufgetragenen Ag-Menge (*plasmonenenergie-bedeckung*)

In Abbildung 4.15 ist die Plasmonenenergie in Abhängigkeit der Ag-Bedeckung für einen größeren Bedeckungsbereich aufgetragen. Es zeigt sich deutlich der schon erwähnte Anstieg der Energie. Ab einer Bedeckung von ca. 5 ML ist hingegen ein nahezu linearer Verlauf zu beobachten. Mit Hilfe der gestrichelt gezeichneten Geraden soll dieser Trend verdeutlicht werden. Dies beobachtete Verhalten steht im klaren Widerspruch zu Messungen von Ag-Schichten auf Si(111) [44, 60] bzw. zu optischen Messungen an Ag-Clustern [89, 90] in denen die Plasmonenfrequenz mit abnehmender Schichtdicke bzw. Clustergröße eine Blauverschiebung zeigt und für dicke Schichten bzw. große Cluster gegen den vom Einkristall erwarteten Wert des Oberflächenplasmons strebt.

Das Verhalten der Oberflächenplasmonenenergie während des Temperns von 2, 6 ML Ag auf 10 DL NaCl ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Ausgehend von der bei 110 K präparierten Schicht wurde die Proben temperatur schrittweise erhöht und bei der jeweiligen Temperatur ein Verlustspektrum aufgenommen. Es ist zu beobachten, daß sich das Verlustmaximum mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Energien verschiebt. Auch nach einem erneuten Abkühlen auf ca. 120 K ist die Plasmafrequenz bei 3, 695 eV deutlich gegenüber dem Ausgangswert von 3, 805 eV verschoben. Dieser irreversible Tempererfolg liegt in der in Abschnitt 4.2 vorgestellten Strukturumwandlung des Ag-Films begründet. Die Excitonenanregung, die in Abbildung 4.13 mit zunehmender Ag-Bedeckung zurückgegangen war, ist nach dem Ausheilen wieder deutlich detektierbar. Weiter ist darauf hinzuweisen,

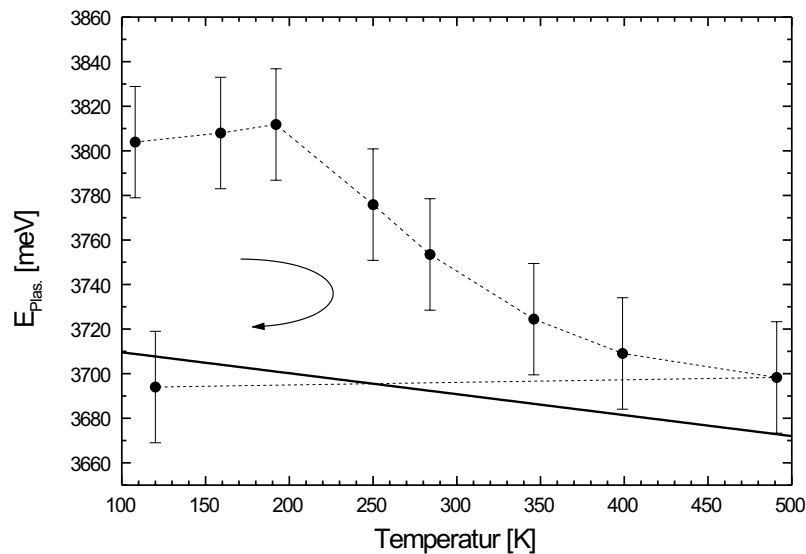


Abbildung 4.16: Verhalten der Energie der Ag-Resonanz in Abhängigkeit der Probestemperatur während des Ausheilprozesses von 2,6 ML Ag auf 10 DL NaCl. Zusätzlich zeigt die durchgezogene Linie zum Vergleich das Temperaturverhalten des Oberflächenplasmons der Ag(100)-Fläche. (plasmonenenergie-temperatur)

daß nach dem Temperschnitt mit 3,695 eV innerhalb der Fehlergrenzen die für das Oberflächenplasmon des Einkristalls zu erwartende Frequenz erreicht ist.

Das Modell der bei tiefen Temperaturen statistisch verteilten Ag-Atome, die erst mit Erhöhung der Substrattemperatur zu größeren Inseln zusammenlaufen, wird also durch diese Beobachtungen unterstützt. Mit steigender Temperatur wachsen die Ag-Inseln, die Plasmonenenergie nimmt ab, bis schließlich ab einer bestimmten Inselgröße der Wert des Oberflächenplasmons des Einkristalls erreicht wird. Dies Verhalten entspricht den Vorhersagen der Theorie [48, 50] sowie den Messungen an Clustern [11, 40, 89, 90] oder auch dünnen Schichten [44, 60], wobei hier die Clustergröße bzw. Schichtdicke direkt variiert wurde.

Zusätzlich ist in der Abbildung 4.16 das von Ag(100) Einkristallen bekannte Verhalten der Plasmonenenergie in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Dieser Effekt beruht hier lediglich auf der thermischen Ausdehnung des Kristalls, die zu einer Verringerung der Elektronendichte führt und damit nach Formel 1.44 direkt eine Abnahme der Plasmafrequenz bedingt.

Die Messpunkte stimmen vom Absolutwert nicht mit diesem Verhalten überein und zeigen auch eine deutlich größere Steigung. Die Tatsache, daß der letzte Wert bei 120 K bei einer noch geringeren Energie liegt als der Wert bei der höchsten Temperatur bedeutet, daß der Tempervorgang noch nicht vollendet war und von einer weiteren Veränderung während des mehrere Minuten andauernden Abkühlens der Schicht auszugehen ist. Andererseits ist zu beachten, daß sich diese Beobachtung im Rahmen der Fehlerbalken bewegt und daher nicht überbewertet werden sollte.

4.3.1 Vergleich mit Na-Oberflächenplasmonen

Das ungewöhnliche Verhalten der beobachteten kollektiven Anregung der bei tiefen Temperaturen präparierten Ag-Schichten führten zu der Fragestellung, ob es sich bei dem Energieverlust tatsächlich um eine Ag-Resonanz handelt. Aus Messungen von Zielasek [109] ist bekannt, daß selbst durch den Elektronenbeschuß mit dem Meßstrahl Chloratome desorbiert werden und es so zur Ausbildung von Farbzentren kommt. Um sicherzustellen, daß es sich bei den beobachteten Verlusten also nicht um durch den Einfluß des Meßstrahls entstandene Na-Cluster handelt, wurde das Verhalten des Na-Oberflächenplasmons ebenfalls mit dem ELS-LEED untersucht.

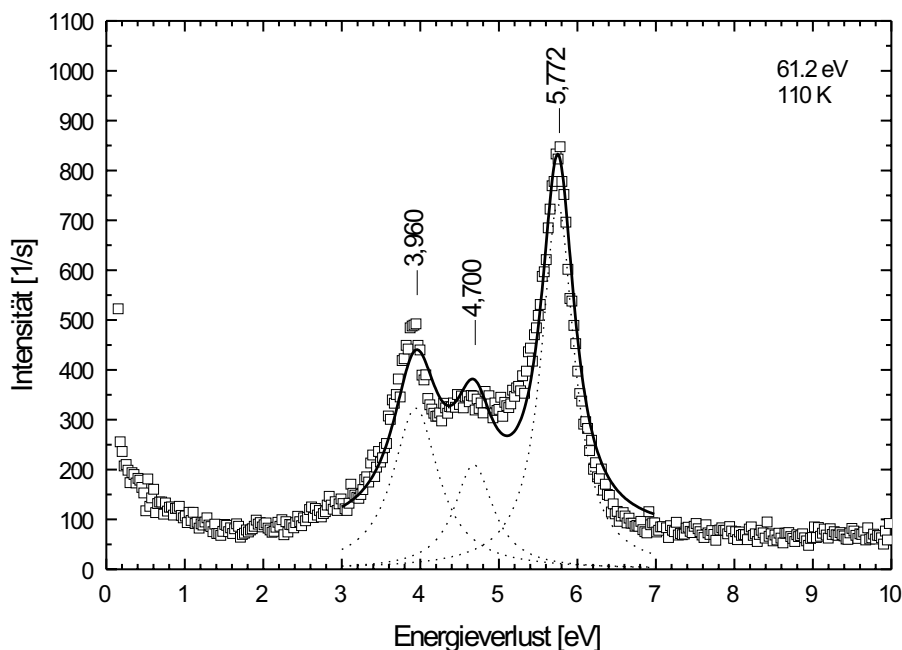


Abbildung 4.17: Elektronenenergieverlustspektrum einer dicken Na-Schicht auf Si(111). Deutlich sind drei Verlustbanden zu erkennen, die der Schwingung des Oberflächen-, Multipol- und Volumenplasmons zugeordnet werden können. Zusätzlich zu dem angepaßten Verlauf (durchgezogene Linie) sind die Fittinganteile der einzelnen Peaks (gestrichelte Linien) eingezeichnet (nasi-scan-lang)

Aus experimentellen Gründen konnten leider keine Na-Schichten direkt auf einem NaCl-Film untersucht werden. Vielmehr wurde eine dicke Schicht Na auf eine Si(111) Fläche bei 110 K aufgebracht. Als Quelle diente ein kommerzieller Dispenser (SAES Getters), der durch Stromdurchgang erhitzt über eine Redoxreaktion elementares Na freisetzt. Als Anhaltspunkt für die aufbrachte Na-Menge konnte lediglich die benutzte Stromstärke von 7 A sowie die Zeitdauer von 300 s herangezogen werden. Es ist daher von einem viele atomare Lagen starken Na-Film auszugehen. Nach einem anschließenden Ausheilschritt bis Raumtemperatur konnten die verschiedenen Plasmaschwingungen der Na-Schicht nachgewiesen werden. In Abbildung 4.17 ist ein Elektronenenergieverlustspektrum dieser Schicht bei 110 K und einer Primärenergie von 61,2 eV gezeigt. Im Bereich zwischen 3 und

7 eV können deutlich drei Verlustbanden aufgelöst werden. Eine Anpassung der Messdaten ergibt die exakten energetischen Positionen zu 3,96, 4,7 und 5,77 eV. Ein Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Energiewerten und Messungen aus der Literatur zeigen deutlich, daß es sich um Anregungen des Oberflächen-, Multipol- und Volumenplasmons handeln muß (siehe Tabelle 4.6).

	ω_p [eV]	ω_{sp} [eV]	ω_{mp} [eV]
Theorie	6,05 eV	4,28 eV	4,84 eV
Tsuei [96, 95, 97]	5,72 eV	3,98 eV	4,9 eV
eigene Messung	5,77 eV	3,96 eV	4,7 eV

Tabelle 4.6: Vergleich der theoretischen und experimentell gefundenen Werte für die verschiedenen Na-Plasmonen

Bei der experimentell zuerst von Tsuei [95] beobachteten Multipolmode handelt es sich um eine Schwingungsform des Elektronengases, bei der sich im Gegensatz zur herkömmlichen Monopol-schwingung, die Ladungsdichteverteilung senkrecht zur Oberfläche zu null wegmittelt.

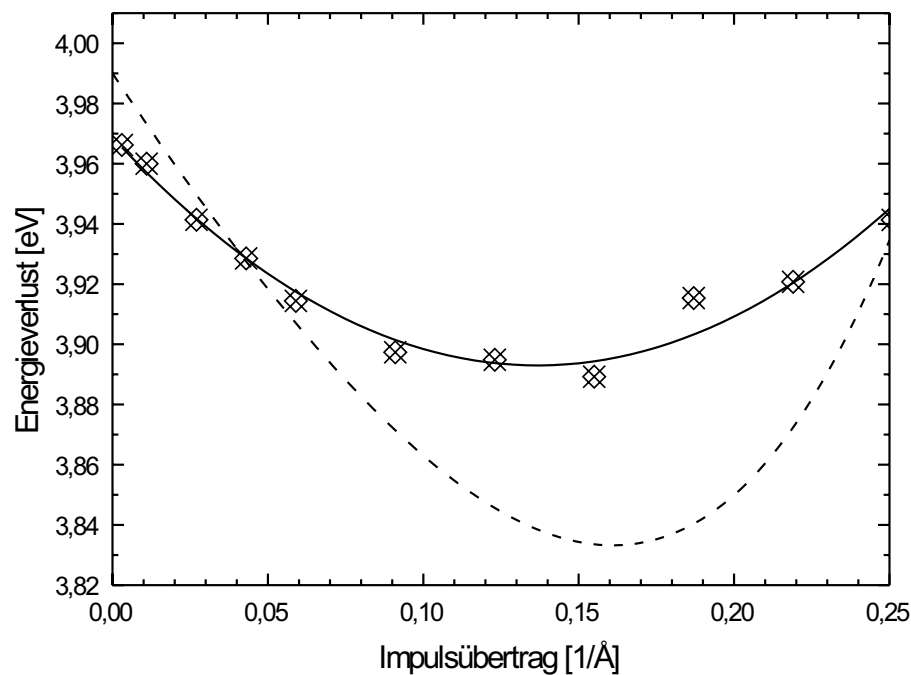


Abbildung 4.18: Dispersion des Na-Oberflächenplasmons. Zum Vergleich ist der Verlauf von einer dicken Schicht Na auf Al(111) [97] gezeigt (gestrichelte Linie). (*nasi-dispersion*)

In Abbildung 4.18 ist der Dispersionverlauf des Oberflächenplasmons aufgetragen. Zum Vergleich ist der von Tsuei gefundene Verlauf für einen dicken Na-Film auf Al gezeigt. Die hier gewonnenen Meßpunkte zeigen, wie zu erwarten, eine eindeutige inertial negative Dispersion (siehe auch Abschnitt 1.3). Das lokale Minimum ist jedoch deutlich gegenüber dem Literaturwert verschoben. Die

genaue energetische Position sowie der Verlauf der Dispersion sind jedoch stark von der betrachteten Na-Bedeckung abhängig [47, 24, 94], so daß eine gewisse Abweichung in Hinblick auf die ungenaue Bedeckungsbestimmung in diesen Experimenten nicht verwundert.

Im Vergleich dieser Messungen mit denen am System Ag/NaCl (s. Abbildung 4.13) wird der Unterschied unmittelbar deutlich. Neben den energetischen Abweichungen unterscheidet sich die Profilform der Verluststrukturen unverwechselbar. Der Verlauf der Dispersionsbeziehungen ist mit dem inertial positiven und negativen Verlauf einander genau entgegengesetzt. Es kann also davon ausgegangen werden daß die beobachtete Verluststruktur am System Ag/NaCl tatsächlich der kollektiven Schwingung des Ag-Elektronengases zugeordnet werden kann.

4.3.2 Einfluß der elektronenstrahlinduzierten Defektstrukturen

Um den Einfluß von Farbzentren in der NaCl-Schicht auf die Schwingung des Ag-Oberflächenplasmons abzuschätzen, wurde eine 6 DL NaCl-Schicht mit Hilfe eines externen Filaments massiv geschädigt und erst anschließend 1,2 ML Ag aufgebracht. Der Kristallstrom auf dem ca. 1 cm² großen Kristall betrug über einen Zeitraum von 15 Minuten 10 μ A und ist somit vergleichbar mit den von Zielasek benutzten Stromdichten [109]

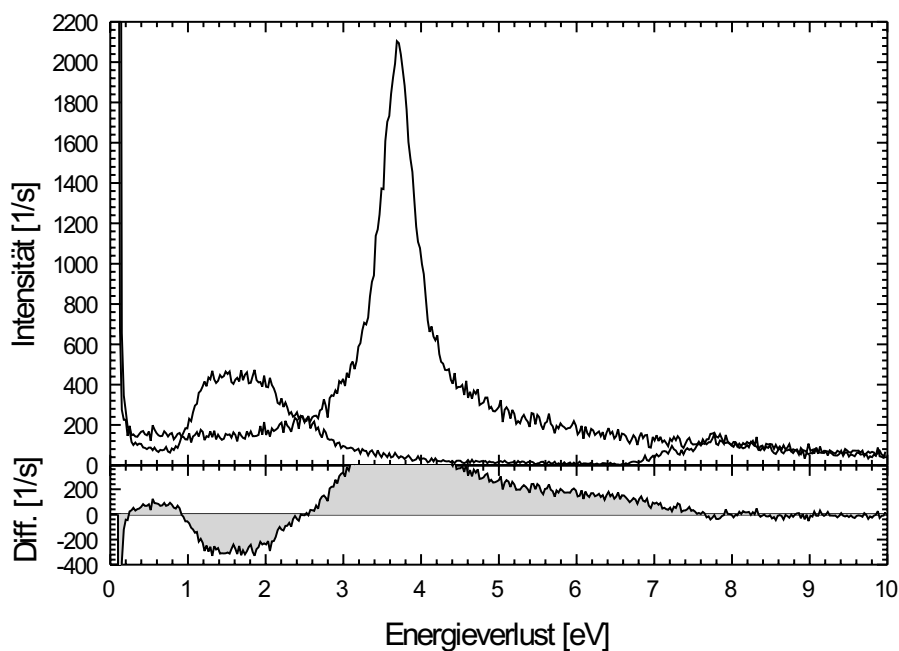


Abbildung 4.19: Das obere Teilbild zeigt zwei Elektronenenergieverlustspektren einer 6 DL starken NaCl-Schicht, die für 15 Min. mit 10 μ A Elektronen beschossen wurde. Das Spektrum mit der Verluststruktur zwischen 1 und 3 eV ist vor, und das mit dem intensiven Plasmonenverlust bei 3,7 eV nach dem Aufbringen von 1,2 ML Ag gemessen worden. Im unteren Teilbild ist das Differenzspektrum zur Verdeutlichung der Veränderungen gezeigt (einfluss-ebeam)

Abbildung 4.19 zeigt je ein Elektronenenergieverlustspektrum vor und nach dem Ag-Angebot. Die

geschädigte Schicht zeigt eine deutliche Verluststruktur im Bereich zwischen 1 und 3 eV (siehe auch Abbildung 4.4) wie sie von Zielasek der Anregung von Farbzentrenbanden zugeordnet werden konnte [109] (siehe auch Tabelle 4.3). Nach dem Aufbringen der 1,2 ML Ag ist im Verlustspektrum der schon erwähnte Ag-Verlust sichtbar. Die Struktur der Farbzentrenanregungen ist dagegen fast vollständig verschwunden. Im unteren Teilbild ist zur Verdeutlichung der Unterschiede die Differenz der beiden Spektren aufgetragen. Auf die Darstellung des gesamten Plasmonenverlustes, dessen Ausläufer sich bis über 7 eV hinausziehen, wurde zur Hervorhebung der intensitätsschwächeren Details verzichtet. Ab 8 eV stimmen die beiden Spektren wieder nahezu perfekt überein.

Die aufgebrauchten Ag-Atome führen also dazu, daß eine Anregung der Farbzentren verhindert wird. Ob es sich dabei um eine einfache Dämpfung durch das zusätzlich aufgebrauchte Material handelt, oder ob sich die Ag-Atome unter Einbeziehung des im F-Zentrum gebundenen Elektrons bevorzugt an diesen Fehlstellen anlagern [42], kann nicht eindeutig entschieden werden. Die geringe Ag-Bedeckung läßt die Möglichkeit der reinen Dämpfung jedoch als unwahrscheinlich erscheinen. Hilfreich wären an dieser Stelle Messungen mit der Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), die detaillierte Informationen über die Bindungsverhältnisse der aufgebrauchten Ag-Atome liefern kann.

Der Verlauf der Dispersion des Oberflächenplasmons, wie er im nächsten Abschnitt für ungeschädigte Schichten vorgestellt wird, zeigt keinen Einfluß der vorhandenen Farbzentren. Trotzdem wurde in allen weiteren Messungen ein Elektronenbeschuß der NaCl-Fläche vor Ag-Angebot vermieden.

4.3.3 Dispersion der Ag-Oberflächenplasmonen

In diesem Abschnitt werden die Messungen zur Dispersion der beobachteten Ag-Anregung vorgestellt. Dafür wird zum einen auf die Abhängigkeit von der Ag-Bedeckung und zum anderen auf den Einfluß der unterliegenden NaCl-Schicht bzw. des Substratkristalls eingegangen.

Aus der theoretischen Beschreibung der Oberflächenplasmonen ergibt sich, daß dielektrische Medien, wie die hier vorhandene NaCl-Schicht, durch zusätzliche Abschirmung der Plasmaschwingung eine Absenkung der Resonanzenergie bewirken [50]. Diese Absenkung ist jedoch aufgrund der q_{\parallel} -Abhängigkeit der Reichweite des Plasmonenfeldes nicht konstant. Für ein halbunendliches dielektrisches Medium läßt die abschirmende Wirkung mit ansteigendem Impulsübertrag nach, da der Bereich, in dem das Feld des Plasmons mit dem Medium überlappt, zunehmend kleiner wird. Handelt es sich jedoch wie im hier betrachteten Fall um eine dielektrische Schicht mit endlicher Stärke, so wird im Verlauf der Dispersionsrelation ein lokales Minimum erwartet [50]. Mit steigendem Impulsübertrag wächst zunächst aufgrund der kleiner werdenden Reichweite des Plasmonenfeldes der Einfluß der Schicht, und die Plasmafrequenz sinkt (s. Abbildung 4.24). Für größere Werte von q_{\parallel} dominiert hingegen wieder der oben beschriebene Effekt des geringer werdenden Überlapps, so daß die Plasmafrequenz wieder ansteigt.

Es wird also deutlich, daß der exakte Verlauf der Dispersionsrelation von Ag in Kontakt mit einem dielektrischen Medium aufgrund des exponentiellen Abfalls des Plasmonenfeldes von der Schichtdicke und Position der dielektrischen Schicht abhängt. In den vorliegenden Messungen ist zunächst aber ein grundsätzlicher Unterschied in der Form und Halbwertsbreite des beobachteten Energieverlustes festzustellen.

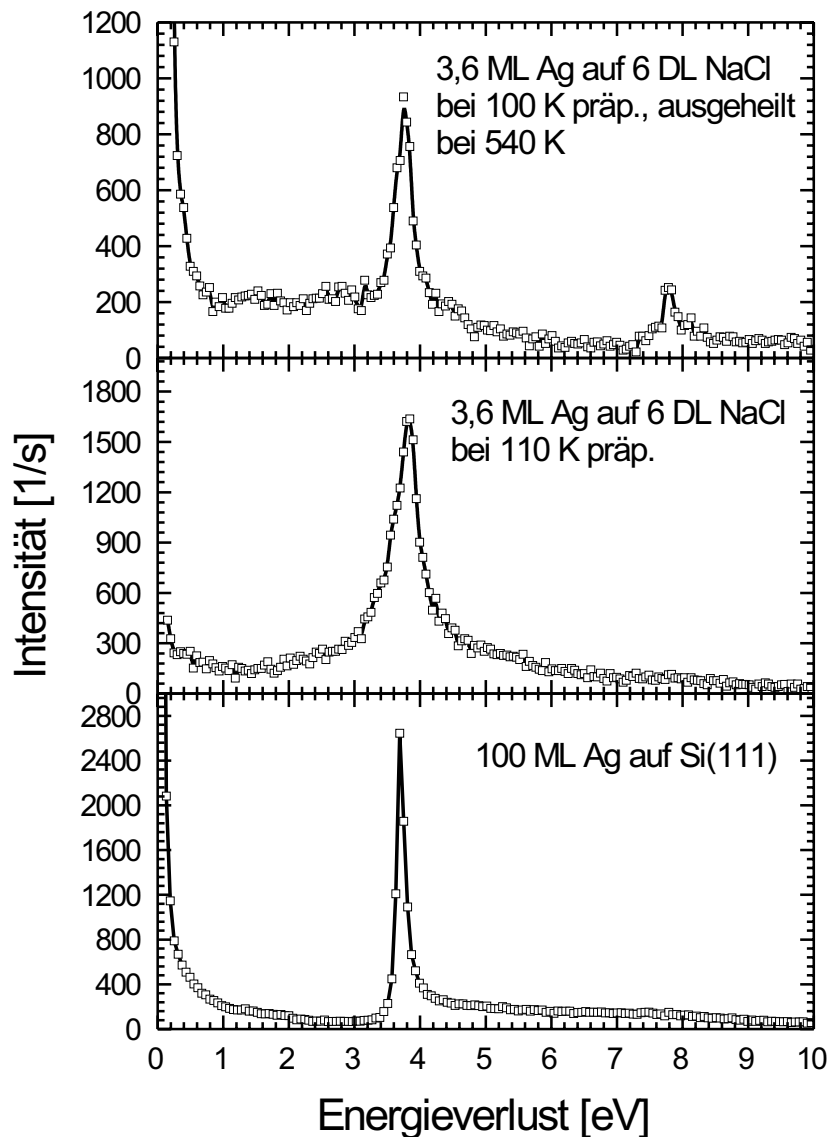


Abbildung 4.20: Vergleich der beobachteten Ag-Oberflächenresonanz am Γ -Punkt für verschiedene im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Schichtsysteme. Unten: 100 ML Ag-Schicht auf einem Si(111) Substrat (siehe auch Abbildung 3.4), Mitte: 3,6 ML Ag kalt auf eine 6 DL starke NaCl aufgebracht, Oben: wie Mitte jedoch zusätzlich bei 540 K ausgeheilt. Alle Messungen wurden bei 110 K durchgeführt. (vergleich-ag-systeme)

In Abbildung 4.20 sind Elektronenenergieverlustspektren für zwei unterschiedlich präparierte Schichtsysteme im direkten Vergleich mit einer Messung am System Ag/Si gezeigt. Der zu beobachtende Verlust der Ag-Strukturen auf den NaCl-Schichten ist bei weitem nicht mehr so scharf, wie sie für die dicke Ag-Schicht auf dem Si-Substrat oder auch für Ag-Volumenkristalle zu beobachten ist [60]. Weiter ist auch die typische Asymmetrie aufgrund der Anregung von Elektron-Loch-Paaren nicht mehr deutlich zu beobachten. Vielmehr zeigt sich ein relativ breiter Verlustpeak, der möglicherweise

aus einer Überlagerung von Resonanzfrequenzen von Ag-Bereichen mit unterschiedlicher Orientierung bzw. unterschiedlicher Größe resultiert. Für den Fall der ausgeheilten Schicht (oberes Teilbild) ist die Breite des Verlustes wieder etwas reduziert. Es zeigen sich erste Anzeichen der durch den Elektronenstrahl erzeugten Verluststrukturen und im Gegensatz zur nicht ausgeheilten Schicht, ist die Verluststruktur des Excitons wieder zu beobachten.

Berücksichtigung der großen Halbwertsbreite der Plasmonenverluste

Wie in Abbildung 4.20 sichtbar wurde und sich auch im nächsten Abschnitt bei der Betrachtung der Dispersionsrelationen noch zeigen wird, sind die Halbwertsbreiten der Plasmonenverluste ungewöhnlich groß. So zeigen sich bei größeren Impulsüberträgen Breiten im Bereich von 500 bis 800 meV. Die maximale beobachtete Verschiebung dieser Peaks liegt dagegen bei circa 100 meV. Ohne an dieser Stelle auf die genauen Ursachen einzugehen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese breite Verluststruktur aus mehreren Einzelverlusten zusammengesetzt ist und in der Messung nur die energetische Position der Einhüllenden bestimmt wird. Eine geringe Variation der einzelnen Peakpositionen oder der Intensitätsverhältnisse untereinander würde dann eine deutliche Verschiebung des Gesamtpeaks bewirken. Eine Entfaltung der Spektren mit einer Impulsfunktion könnte daher unerwünschte Verfälschungen der Peakpositionen verursachen, so daß, wie auch schon im letzten Kapitel, völlig darauf verzichtet wurde. Aufgrund der vergleichsweise hohen Intensität in den Plasmonenverlusten konnten die Meßdaten jedoch mit hinreichend guter Statistik aufgenommen werden, so daß von einem maximalen Fehler von ± 5 meV bei der Bestimmung des Maximums des Gesamtpeaks ausgegangen werden kann. Dieser Fehler berücksichtigt jedoch nicht die durch die großen Halbwertsbreite bedingte Unsicherheit bei der Bestimmung der Dispersionsrelation.

Dispersion in Abhängigkeit der Ag-Bedeckung

Der Verlauf der Dispersionsbeziehung für Ag-Schichten im Bedeckungsbereich von 0,6 ML bis 10,9 ML, die jeweils bei 110 K präpariert wurden, ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Es sind die Meßdaten sowie die jeweils best angepaßte Kurve gezeigt. In Tabelle 4.7 sind die daraus resultierenden Fitparameter sowie in Tabelle 4.8 zum Vergleich die der verschiedenen Orientierungen des Ag-Volumenkristalls aufgelistet.

Am Γ -Punkt zeigt sich das schon in Abbildung 4.15 vorgestellte Verhalten des Anstiegs der Plasmonenfrequenz mit zunehmender Ag-Bedeckung. Die Schichten mit 0,6 und 1,2 ML Ag zeigen eine eindeutig inertial negative Dispersion. Das sich daraus ergebende lokale Minimum tritt im Vergleich zu Messungen an Alkalimetallen bei einem sehr viel geringen Impulsübertrag auf. Für höhere Impulsüberträge zeigt sich jedoch ein ungewöhnliches, bisher nicht beobachtetes lokales Maximum. Um diesen Verlauf erfassen zu können, wurden diese Daten statt wie bisher mit einem Polynom 2. Grades, mit einem Polynom 4. Grades angepaßt. Mit weiter steigender Ag Bedeckung tritt dieses Verhalten nicht mehr auf. Die Dispersion bleibt insgesamt im Rahmen der Fehlergrenzen positiv, und es zeigt sich ein mehr und mehr abflachender Verlauf. Die anschließenden Temperschritte auf Raumtempera-

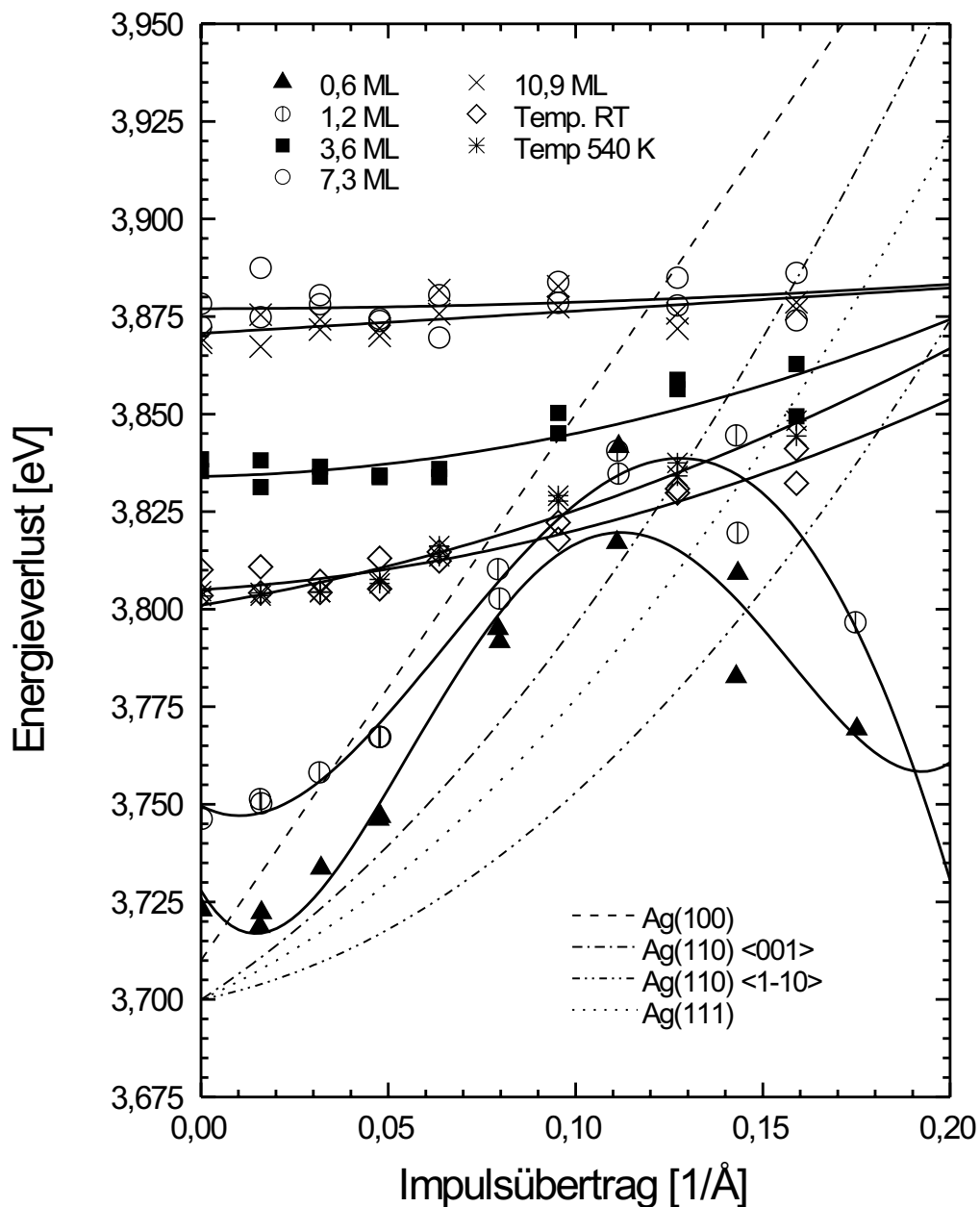


Abbildung 4.21: Dispersionsrelationen für unterschiedliche Ag-Filme auf einer jeweils 6 DL starken NaCl-Schicht (*dispersion-uebersicht*)

tur und auf 540 K führen zu der schon erwähnten Reduzierung der Energie des Oberflächenplasmons auf einen Wert von ca. 3,8 eV sowie zu einem deutlichen Anstieg des quadratischen Terms.

Da sich die Form der bestimmten Dispersionsrelationen deutlich von dem theoretischen Modell nach Liebsch unterscheidet, wurde an diese Stelle darauf verzichtet, Aussagen über den Fitparameter D_s nach Gleichung (3.2) zu treffen.

Schichtdicke	A [eV]	B [eV Å]	C [eV Å ²]	D [eV Å ³]	E [eV Å ⁴]
0,6 ML (·)	3,728 ± 0,011	-1,62 ± 0,94	67,0 ± 23	-548 ± 203	1288 ± 576
1,2 ML (·)	3,750 ± 0,007	-0,52 ± 0,60	27,6 ± 15	-167 ± 30	199 ± 370
3,6 ML (·)	3,834 ± 0,003	0,02 ± 0,09	0,91 ± 0,55	-	-
7,3 ML (·)	3,877 ± 0,003	0,00 ± 0,10	0,15 ± 0,58	-	-
10,9 ML (·)	3,871 ± 0,002	0,06 ± 0,06	0,01 ± 0,44	-	-
300 K (·)	3,805 ± 0,002	0,06 ± 0,06	0,92 ± 0,39	-	-
540 K (·)	3,801 ± 0,002	0,16 ± 0,05	0,86 ± 0,33	-	-

Tabelle 4.7: Fitparameter der Dispersionsbeziehungen für unterschiedliche Ag-Filme auf einer jeweils 6 DL starken NaCl-Schicht

Orientierung	Azimuth	Zitat	A [eV]	B [eV Å]	C [eV Å ²]
(110)	<100>	[60]	3,700	0,62	3,4
(110)	<1 $\bar{1}$ 0>	[60]	3,705	0,19	3,4
(111)	-	[60]	3,701	0,43	3,4
(100)	-	[77]	3,71	1,4	-
Ag-Cluster	-	[27]	3,836	0,205	0,069

Tabelle 4.8: Fitparameter der Dispersionsbeziehungen für die verschiedenen Orientierungen von Ag Volumenkristallen sowie eines aus Ag_3^- Clustern bestehenden Ag-Films auf Graphit

Dämpfung in Abhängigkeit der Ag-Bedeckung

Abbildung 4.22 zeigt das Verhalten der Halbwertsbreite in Abhängigkeit des Impulsübertrages für sämtliche in dieser Serie untersuchten Schichtsysteme. Erneut ist ein auffallendes Verhalten für die 0,6 und 1,2 ML Ag-Schicht zu beobachten. Sie zeigen einen im Vergleich deutlich höheren und steileren Verlauf als die restlichen Schichten, ihre Absolutwerte sind jedoch nahezu identisch. Für zunehmende Ag-Schichtdicke ist eine Abnahme zu Werten um 400 meV zu beobachten, wobei mit zunehmendem Impulsübertrag nur noch eine geringe Zunahme auftritt. Der Ausheilschritt der 10,9 ML Schicht führt zu einer deutlichen Reduzierung der Halbwertsbreite auf einen Wert von ca. 290 meV. Auch hier ist nur eine geringe Steigung des Verlaufes zu registrieren. Im Vergleich mit der 100 ML Ag-Schicht auf Si ist dieser Wert jedoch noch um 140 meV höher (s. Abbildung 3.18). Eine deutliche Änderung der Steigung, wie sie durch den zusätzlichen Zerfallskanal der Anregung von Elektron-Loch-Paaren in Abschnitt 3.1.4 auftrat, ist hier nicht zu beobachten.

Dispersion in Abhängigkeit der NaCl-Schichtdicke

Wie im letzten Abschnitt gezeigt, hat die NaCl-Schicht einen deutlichen Einfluß auf das Verhalten der Dispersionsrelation. Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, wurden Messungen an 1,2 ML starken Ag-Schichten auf NaCl-Filmen der Dicke 3, 6 und 8 DL vorgenommen. Eine erste Meßreihe

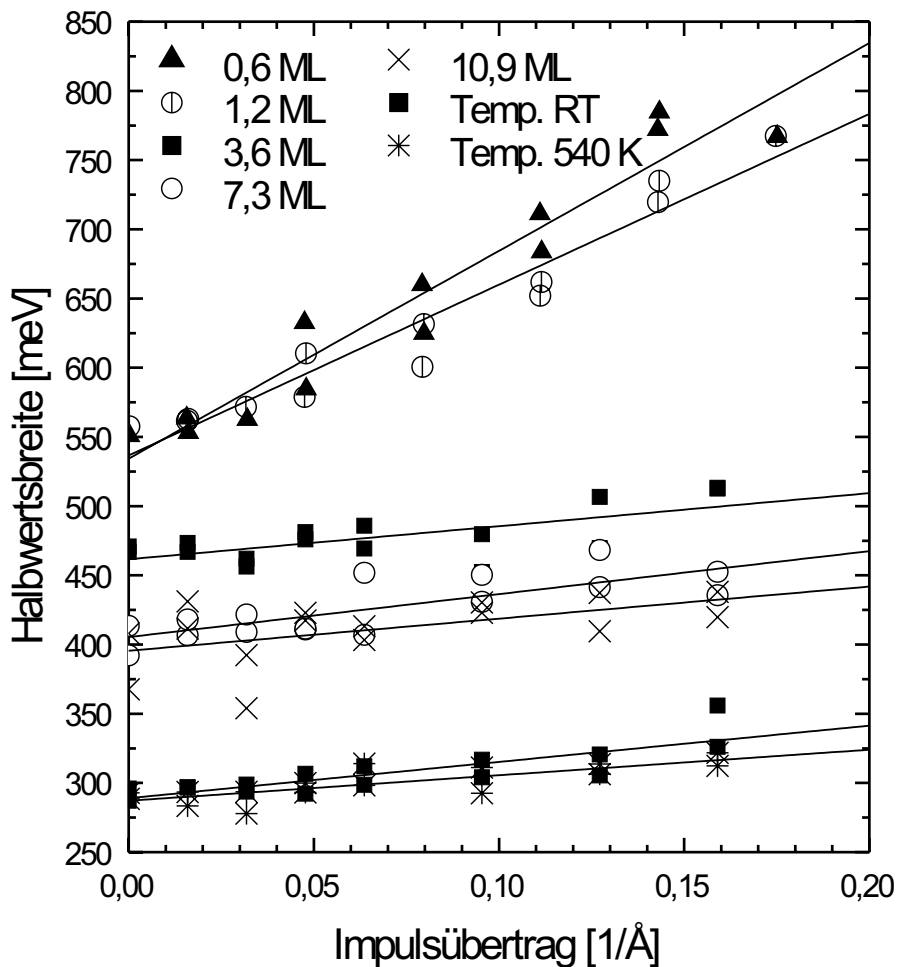


Abbildung 4.22: Halbwertsbreite des Plasmonenverluste unterschiedlicher Ag-Filme auf einer jeweils 6 DL starken NaCl-Schicht. (hwb-uebersicht)

erfolgte direkt nach Aufbringen des Silbers bei 110 K und eine weitere nach einem Tempersschritt bis 540 K. Die Messung ansich wurde jeweils bei 110 K durchgeführt. In Abbildung 4.23 sind neben den Meßpunkten erneut die jeweils bestangepaßten Polynome 4. Grades aufgetragen. Die entsprechenden Fitparameter sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Zum Vergleich sind wieder die Dispersionskurven für die verschiedenen Orientierungen des Ag-Einkristalls gezeigt.

Durch den Verlauf der Meßkurven läßt sich klar zwischen den kalt aufgebracht und den ausgeheilten Schichten unterscheiden. Erstere liegen energetisch deutlich höher und zeigen erneut den schon beobachteten inertial negativen Verlauf. Die Kurven für 3 und 6 DL liegen dicht beieinander und stimmen am Gammapunkt nahezu perfekt überein. Das Verhalten der 8 DL Schicht zeigt jedoch eine deutliche Verschiebung über den gesamten Impulsbereich wogegen die Form der Kurve denen der anderen Schichtdicken entspricht.

Nach dem Ausheilschritt auf 540 K zeigt sich ein völlig anderes Verhalten. Am Gammapunkt ist die Resonanz deutlich zu niedrigeren Energien verschoben, wobei dieser Effekt um so deutlicher auftritt

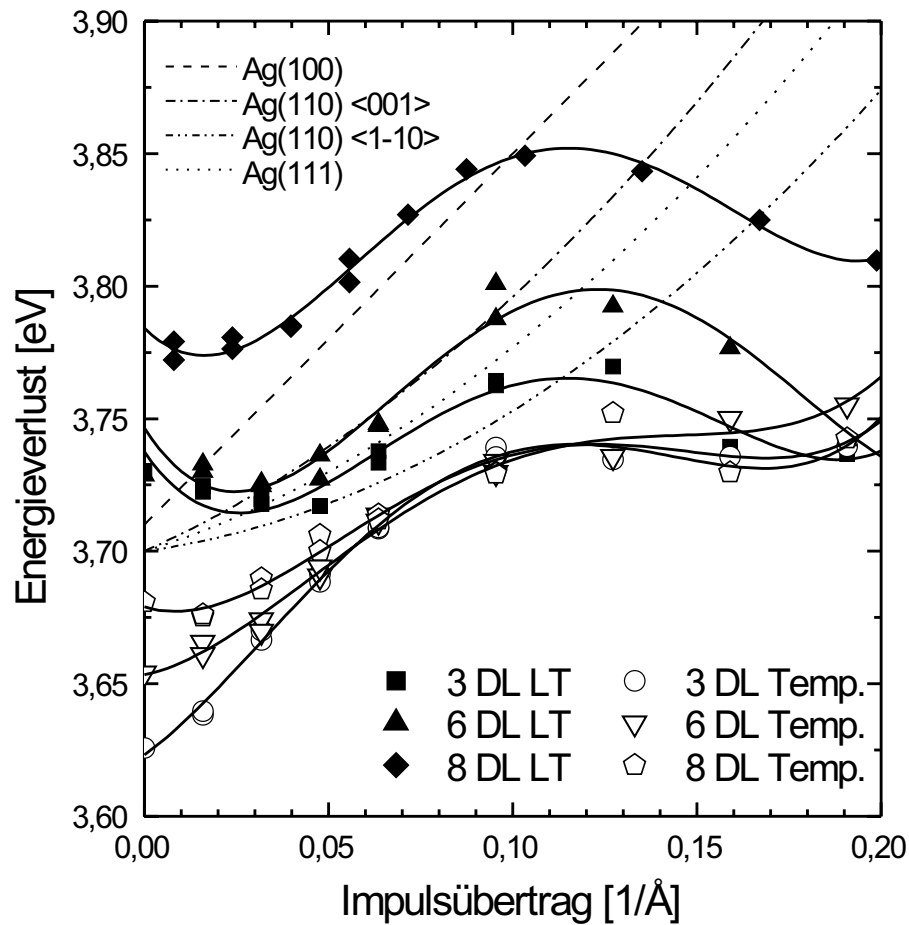


Abbildung 4.23: Dispersion des Ag-Oberflächenplasmons für jeweils 1,2 ML Ag auf unterschiedlich starken NaCl-Filmen. Für jede Schichtdicke ist die Messung vor und nach dem Ausheilschritt bei 540 K gezeigt. (nacl-schichtdicken-disp)

je dünner der NaCl-Film ist. Der lineare Term des angepassten Polynoms ist für die 3 DL Schicht positiv, fällt bei 6 DL deutlich ab und ist bei 8 DL leicht negativ. Für größere Impulsüberträge nähern sich die Kurven aneinander an und zeigen ab ca. $0,10 \text{ 1/Å}$ einen nahezu horizontalen Verlauf.

4.4 Diskussion

Wie sich im letzten Abschnitt anhand der ausgemessenen Dispersionsbeziehungen für verschiedene Ag- und NaCl-Schichtdicken gezeigt hat, weicht das Verhalten des Oberflächenplasmons deutlich von dem für reine Ag-Flächen erwarteten Verhalten ab. Zusammen mit den über die Struktur des Systems gewonnenen Informationen soll hier ein Modell für die beobachteten Effekte entworfen werden.

NaCl Schichtdicke	A [eV]	B [eV Å]	C [eV Å ²]	D [eV Å ³]	E [eV Å ⁴]
3 DL LT	3,738 ± 0,006	-2,026 ± 0,46	53,6 ± 10,7	-399 ± 89	909 ± 237
6 DL LT	3,747 ± 0,007	-2,174 ± 0,51	58,0 ± 12,0	-400 ± 100	815 ± 266
8 DL LT	3,784 ± 0,004	-1,371 ± 0,33	51,7 ± 7,1	-410 ± 54	947 ± 135
3 DL Temp.	3,623 ± 0,003	1,005 ± 0,24	17,0 ± 5,5	-218 ± 46	618 ± 123
6 DL Temp.	3,653 ± 0,004	0,295 ± 0,32	18,5 ± 7,4	-181 ± 62	476 ± 164
8 DL Temp.	3,679 ± 0,005	-0,416 ± 0,40	28,0 ± 9,4	-241 ± 27	601 ± 209

Tabelle 4.9: Fitparameter der Dispersionsbeziehungen für 1,2 ML Ag auf unterschiedlich starken NaCl-Filmen jeweils direkt bei 110 K präpariert und bis 540 K getempert.

Rauhe, bei 110 K präparierte Schichten

Im Bereich der niedrigen, bei tiefen Temperaturen aufgebracht Ag-Bedeckungen muß aufgrund der deutlichen Dispersion von einer nahezu freien Plasmaschwingung der Ag-Inseln oder Cluster ausgegangen werden. Die Elektronenbeugung liefert keine detaillierte strukturelle Information. Im Rahmen des statistischen Wachstums muß daher von der Bildung einer nicht geschlossenen Schicht kleiner Ag-Inseln ausgegangen werden. Die beobachtete inertial negative Dispersion kann auf die schon vorgestellte, $q_{||}$ -abhängige Abschirmung durch die unterliegende NaCl-Schicht zurückgeführt werden. Erstaunlich ist allerdings die sehr große Halbwertsbreite der beobachteten Verluste. Gerade in diesem Bedeckungsbereich ist aber der Anteil der an den durch Elektronenbeschuß erzeugten Fehlstellen gebundenen Ag-Inseln relativ hoch, so daß als zusätzlicher Dämpfungsmechanismus das sogenannte *Chemical Interface Damping* zu berücksichtigen ist [50]. Die Bindung der Ag-Atome an Fehlstellen führt zur Ausbildung von neuen Zuständen nahe der Fermikante, die zusätzliche Zerfallskanäle für das Plasmon zur Verfügung stellen.

Mit steigender Ag-Bedeckung schließt sich die Schicht langsam, und die vertikale Rauigkeit wird immer größer. Für die Plasmaschwingung besteht die Oberfläche praktisch aus einer großen Anzahl von Ag-Clustern unterschiedlichster Größe, deren Resonanzfrequenzen sich überlagern und zu einem Anstieg des resultierenden Verlustes führen. Da der Anteil der direkt am NaCl gebundenen Cluster im Verhältnis geringer wird, sinkt die Halbwertsbreite.

Der flache Verlauf der Dispersionsrelation für die größeren Schichtdicken kann zum einen ein Effekt der Überlagerung sein oder aber auch im von Moresco gefundenen *Confinement* [60] begründet liegen.

Für weiterführende Aussagen hinsichtlich des genauen Verhalten der beobachteten Dispersionen wären genauere Aussagen über die Struktur der Ag-Schicht nötig. Idealerweise sollten Ag-Inseln mit einheitlicher Größe und gleichem Abstand zueinander präpariert werden, was experimentell jedoch nur schwer realisierbar ist. Ein Ansatz, eine relativ scharfe Verteilung von Clustergrößen zu untersuchen, wäre die Deposition von massenselektierten Ag-Clustern auf der NaCl-Fläche. Mit Hilfe solcher Messungen könnten die durch Überlagerung hervorgerufenen Effekte ausgeschlossen und die tatsächlichen Eigenschaften der Ag-Inseln einer bestimmten Größe untersucht werden.

Bei 540 K ausgeheilte Schichten

Im Abschnitt 4.2 konnte gezeigt werden, daß das Ag durch den Ausheilschritt bei 540 K zu großen Inseln zusammenläuft. Allerdings konnten Beugungsreflexe aller drei Orientierungen beobachtet werden, so daß erneut von einer Überlagerung der deutlich unterschiedlichen Plasmafrequenzen auszugehen ist. Die Umordnung führt, wie schon in Abbildung 4.16 und 4.22 gezeigt, zu einer Reduzierung der Plasmonenenergie sowie auch der Halbwertsbreite der Verluste. Für geringe Ag-Bedeckungen liegt die Resonanzenergie sogar unterhalb des für die Einkristallflächen erwarteten Wertes. Zu begründen ist dieser Effekt durch die abschirmende Wirkung des NaCl und wie im weiteren noch diskutiert wird, auch durch den Einfluß des Ge-Substrates. Mit steigendem Impulsübertrag, womit eine Reduzierung des Einflusses verbunden ist, nähert sich der Verlauf der Dispersion jedoch dem Verhalten der Einkristallobertflächen an (s. Abbildung 4.23).

Prinzipiell bietet das ELS-LEED die Meßmöglichkeit die Intensitätsanteile der verschiedenen Ag-Orientierungen voneinander zu trennen. So ist es mit Hilfe der elektrostatischen Ablenkeinheit möglich, die Streubedingungen eines einzelnen Beugungsreflexes auszuwählen und nur mit diesen Elektronen ein Elektronenenergieverlustspektrum aufzunehmen. Bei Untersuchungen zur Koadsorption von N und Benzolsäure auf Cu(111) konnte der Erfolg dieser Vorgehensweise gezeigt werden [21]. Wird dies jeweils für die Beugungsreflexe der drei unterschiedlichen Kristallorientierungen durchgeführt, so sollten sich die einzelnen Anteile des am Gammapunkt gemessenen Verlustspektrums bestimmen lassen. Die Ursache für den Mißerfolg einer solchen Messung liegt in der geringen elastischen Intensität der Ag-Reflexe. Üblicherweise ist die Intensität des Maximums des Plasmonenverlustes am Gammapunkt um einen Faktor 10^{-4} geringer als die elastisch gestreute Intensität. Da die Intensitäten der Ag-Reflexe selbst jedoch nur 10^4 1/s betragen, konnte in diesen Streubedingungen der Verlust des Oberflächenplasmons nicht aufgelöst werden.

Einfluß der NaCl-Schichtdicke

Neben der inertial negativen Dispersion zeigte sich in den Messungen sowohl für die kalt präparierten als auch für die ausgeheilten Schichten ein Einfluß der NaCl-Schichtdicke. Je dünner die verwendete Schicht war, desto ausgeprägter war die zu beobachtende Verschiebung der Dispersionsrelation. Wie oben gezeigt wurde, ist die Stärke einer dielektrischen Schicht entscheidend für die Frage, ob und bei welchem Impulsübertrag ein lokales Minimum der Dispersionsbeziehung zu erwarten ist. Eine Gesamtverschiebung in Abhängigkeit der Schichtdicke ist damit im Rahmen dieses Modells zunächst nicht einfach zu verstehen. Auffallend ist weiterhin, daß gerade bei den dünnen NaCl-Schichten eine große und bei den dicken NaCl-Schichten eine kleinere Verschiebung zu beobachten ist. Dies spricht dafür, daß der Haupteinfluß nicht durch die Schicht ansich, sondern durch das unterliegende Ge-Substrat gegeben ist.

In Abbildung 4.24 sind die Verhältnisse der untersuchten Schichtsysteme schematisch gezeigt. Beispielhaft ist der Potentialverlauf für zwei unterschiedliche Werte von q_{\parallel} skizziert. Es wird deutlich, daß je nach Stärke der NaCl-Schicht und betrachtetem Impulsübertrag der Einfluß des Substratkristalls nicht unberücksichtigt bleiben kann.

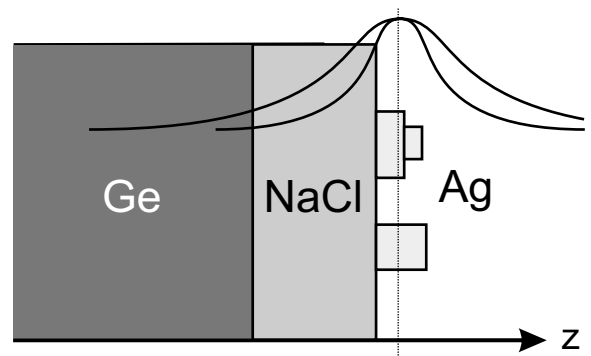


Abbildung 4.24: Modell der q_{\parallel} -abhängigen Reichweite des Potentials des Oberflächenplasmons (modell-ag-nacl-ge)

Die NaCl-Schicht ist also in zweierlei Art zu berücksichtigen. Zum einen führt sie zur Ausbildung des lokalen Minimums in der Dispersionsbeziehung und zum anderen schirmt sie den Einfluß des unterliegenden Ge-Kristalls mehr oder weniger stark ab. Es ist also erneut eine Überlagerung von mehreren Effekten zu beobachten.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das beobachtete Verhalten der Dispersion des Ag-Oberflächenplasmons auf einer Kombination bzw. Konkurrenz von Struktur- und Abschirmeffekten beruht. Mit Hilfe der vorhandenen experimentellen Möglichkeiten war eine Trennung der verschiedenen Anteile nicht möglich. Es konnten jedoch beobachtete Trends durch theoretische Vorhersagen erklärt werden. Eine exakte Beschreibung ist im Rahmen der bisherigen theoretischen Modelle nicht möglich und auch die einfache Zuordnung des linearen und quadratischen Terms zu Oberflächen bzw. Volumenstruktur ist nicht mehr anwendbar.

Für weiterführende Untersuchungen ist die Erweiterung der experimentellen Basis für das System Ag/NaCl/Ge(100) von Bedeutung. Speziell sollte das Ausheilverhalten der Ag-Schichten sowie der Einfluß der Farbzentren weiter untersucht werden. Weiter bieten sich Vergleichsmessungen an dem System Ca auf $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ an [29].

Um die Überlagerung verschiedener Effekte zu vermeiden, würden sich ebenfalls Untersuchungen an *einfacheren* Systemen ohne zusätzliche Isolatorschicht anbieten. So könnten z.B. die Stufenkanten von vicinalem Si mit Ag dekoriert werden und so der Einfluß endlicher Inselgrößen auf die Plasmondispersion untersucht werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe von gleichzeitig energie- und impuls aufgelöster Elektronenbeugung (ELS-LEED) wurde das Verhalten von kollektiven elektronischen Anregungen dünner Ag-Filme in Abhängigkeit der detaillierten Oberflächenstruktur untersucht. Bisherige Messungen an Ag Einkristalloberflächen, glatten Ag-Filmen sowie an Ag-Clustern konnten gut durch das theoretische Modell von Liebsch [50] beschrieben werden. Die Struktur der jeweiligen Oberfläche wird in dieser Beschreibung jedoch nicht berücksichtigt, so daß z.B. die beobachteten Unterschiede für die verschiedenen Kristallorientierungen nicht erfasst werden.

In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde die Oberflächenstruktur künstlich verändert und der Einfluß auf das Verhalten des Oberflächenplasmons untersucht. Am System Ag/Si(111) konnte gezeigt werden, daß mit zunehmender vertikaler Rauigkeit einer Ag-Schicht die Resonanzfrequenz des Oberflächenplasmons absinkt und sich der Verlauf der Plasmonendispersion deutlich verändert. Im zweiten untersuchten System (Ag auf NaCl/Ge(100)) zeigte sich neben der Schichtdickenabhängigkeit ein deutlicher Einfluß der NaCl-Schicht sowie des unterliegenden Ge-Substrates auf das Verhalten der Dispersionsrelation.

Die so gefundenen, unerwarteten Ergebnisse lassen sich nicht mehr in einfacher Weise durch bestehende Modellvorstellung erklären. Hierzu wäre vielmehr ein theoretischer Ansatz nötig, der die geometrische Struktur der Oberfläche explizit berücksichtigt.

Gerade in Hinblick auf weiterführende Untersuchungen an niederdimensionalen Metallstrukturen wie Quantendrähten oder Quantenpunkten, wie sie für die Nanoelektronik von großem Interesse sind, wird es wichtig, den genauen Einfluß der Oberflächenrauigkeit bzw. der Inselgrößenverteilung auf das Verhalten der Oberflächenplasmaschwingung zu verstehen. Denn nur wenn diese Verbindung gelingt, können andererseits mit Hilfe der einfach zu handhabenden elektronenspektroskopischen Methoden Aussagen über das zu erwartende elektrische Verhalten präparierter Strukturen getroffen werden. Die üblichen Probleme der Kontaktierung, die bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften solcher Strukturen auftreten, können durch eine solche integrierende Methode völlig vermieden werden.

Aber genau dieses integrierende Verhalten, das zu einer Mischung der Beiträge von unterschiedlichen Strukturen führt, kann das tiefere Verständnis der Zusammenhänge erschweren. Für weitere Untersuchungen wäre es daher sinnvoll, Systeme mit einer scharfen Größenverteilungen gleichmäßig angeordneter Inseln oder Cluster auszuwählen. Auch eine Untersuchung auf fehlgeleiteten Proben wäre vielversprechend. Durch Variation des Fehlwinkels ist die Periodizität der Oberflächenstruktur

einstellbar, und ein entsprechender Effekt sollte in der Plasmonendispersion zu beobachten sein. Ein weiterer Ansatz, der im Rahmen einer Diplomarbeit am System Cs auf Si verfolgt werden soll, ist eine direkte Korrelation von Leitfähigkeitsmessungen mit strukturellen und elektronischen Untersuchungen. Dazu soll der Probenhalter der ELS-LEED Apparatur mit den nötigen Vorrichtungen und Kontakten ausgestattet werden, so daß neben der Elektronenbeugung und Elektronenenergieverlustspektroskopie auch direkt die Leitfähigkeit an der selben Probe bestimmt werden kann. In dieser Kombination ergibt sich eine einzigartige Möglichkeit, die mit den einzelnen Methoden gewonnenen Ergebnisse zu korrelieren.

Mit Hilfe dieser zusätzlichen Meßmethode könnte auch das elektrische Verhalten dünner Metallschichten auf einer Isolatorschicht untersucht werden. Ohne den Einfluß des überlicherweise für solche Untersuchungen als Substrat benutzten Halbleiter ließen sich die Eigenschaften des nahezu freien Metallfilms untersuchen. Zu berücksichtigen ist jedoch die dielektrische Abschirmung der unterliegenden Isolatorschicht.

Anhang A

ELS-LEED Veröffentlichungen

Neben den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit internationalen Gruppen Messungen durchgeführt, die die besonderen Untersuchungsmöglichkeiten des ELS-LEED ausnutzen. Im folgenden sollen die auf diese Weise entstandenen Ergebnisse, die zum Großteil bereits veröffentlicht wurden, kurz vorgestellt werden.

Kooperation mit F. Moresco und M. Rocca, Istituto Nazionale per la Fisica della Materia and Dipartimento di Fisica delle Superfici e delle Basse Temperature del C.N.R, Genua, Italien

- **Evidence for the presence of the multipole plasmon mode on Ag surfaces**

F. Moresco, M. Rocca, V. Zielasek, T. Hildebrandt, M. Henzler

Physical-Review-B-(Condensed-Matter), vol. 54, no. 20, 15 Nov. 1996, p.R14333-6

Collective surface electronic excitations on Ag(111) and Ag(110) have been studied by energy-loss-spectroscopy LEED. The data allow separation of the contribution to the loss intensity due to monopole and to multipole surface plasmons, thus demonstrating the existence of the latter mode also on noble-metal surfaces. Multipole plasmons are therefore a general property of the optical response of metal surfaces whenever the charge-density profile at the interface is not too abrupt.

- **ELS-LEED study of the surface plasmon dispersion on Ag surfaces**

F. Moresco, M. Rocca, V. Zielasek, T. Hildebrandt, M. Henzler

Surface-Science, vol. 388, no.1-3, 23 Oct. 1997, p.1-4

An energy loss spectroscopy-low energy electron diffraction (ELS-LEED) study of surface plasmon dispersion on Ag(111) and Ag(110) is presented. This new technique allows one to improve the resolution in k space, which constitutes the major limiting factor for studying surface plasmon dispersion. The uncertainty in the determination of the dispersion coefficients is thus improved by more than a factor of two with respect to conventional HREELS. In accord with previous literature one finds for both Ag faces a positive dispersion, which is anisotropic with respect to the crystal face and, for Ag(110), to the crystal azimuth. The quadratic term, on the contrary, is isotropic.

- **ELS-LEED study of electronic excitations on Ag(110) and Ag(111)**

F. Moresco, M. Rocca, V. Zielasek, T. Hildebrandt, M. Henzler

Surface-Science, vol. 388, no.1-3, 23 Oct. 1997, p.24-32

An energy loss spectroscopy-low-energy electron diffraction (ELS-LEED) study of the electronic excitation spectrum of Ag(110) and Ag(111) is presented. We find that for both surfaces, the linear term dominates surface plasmon dispersion at small transferred momentum, q_{\parallel} and that it is responsible for the anisotropy, the quadratic term being isotropic. The slopes are thereby considerably smaller than reported for Ag(001), confirming that the latter surface behaves abnormally. Surface plasmon damping is nearly q_{\parallel} -independent for $q_{\parallel} < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ and grows thereafter strongly in a face- and direction-dependent way. For Ag(110) surface plasmon damping depends linearly on crystal temperature T over the range $90 < 500 \text{ K}$. For Ag(111), on the contrary, the dependence with T is linear only for $T < 350 \text{ K}$ and increases more rapidly thereafter. The effect is possibly related to the population depletion of the filled Shockley state near Gamma.

- **Influence of surface interband transitions on surface plasmon dispersion: K/Ag(110)**

F. Moresco, M. Rocca, T. Hildebrandt, V. Zielasek, M. Henzler

Europhysics-Letters, vol. 43, no. 4, 15 Aug. 1998, p.433-8

We demonstrate that the qualitative difference of the Ag surfaces with respect to surface plasmon dispersion (nearly linear for Ag(001) and with strong isotropic quadratic term for Ag(111) and Ag(110)) is due to the presence on Ag(001) of interband transitions which nearly match the surface plasmon energy. A similar situation can be created for Ag(110) by K adsorption, obtaining a strong and abrupt decrease of the quadratic term, while the linear term is nearly unaffected, independently of the onset of the missing row reconstruction.

- **Collective excitations of thin films of disordered potassium adsorbed on Ag(110)**

F. Moresco, M. Rocca, T. Hildebrandt, M. Henzler

Surface-Science, vol. 424, no.1, 19 March 1999, p.55-61

Collective electronic excitations of disordered potassium adsorbed on Ag(110) have been studied by energy loss spectroscopy-low-energy electron diffraction (ELS-LEED) for overlayer thicknesses varying from 0.3 to 2.3 monolayers. We find that, in the long-wavelength limit, the silver surface plasmon energy shifts upwards with increasing potassium coverage, contrary to the expectation of classical dielectric theory, while its dispersion decreases. The potassium-induced loss, connected to the 3s to 3p interband transition, sets in above half a monolayer coverage, indicating a filling of the K(3s) state. Above one monolayer coverage collective potassium-induced modes are observed as well.

- **K adsorption on Ag(110): effect on surface structure and surface electronic excitations**

F. Moresco, M. Rocca, T. Hildebrandt, V. Zielasek, M. Henzler

Surface-Science, vol. 424, no.1, 19 March 1999, p.62-73

The growth of K adlayers on Ag(110) was studied by energy loss spectroscopy-low energy electron diffraction (ELS-LEED) which allows the analysis of both elastically and inelastically scattered electrons. Ordered (1*n) missing row reconstructions and disordered adsorption were investigated. We find that extended surface reconstruction takes place already at 3% K coverage generating a (1*3) missing row structure. Elastic spot profile analysis shows that a long range correlation between K adatoms is present along the <110> direction on the reconstructed surface, implying the stabilization of the reconstruction also at long distances from the K adatoms. With increasing coverage [(1*2) and (1*3) structures] the distance between the K adatoms along <110> decreases and the adsorption sites become correlated also along <001> in contrast with the behaviour of K on Ni, Cu and Pd. For disordered K adsorption we observe that a weak correlation between the adatoms along both directions is already present in the background. The inelastic intensity shows only one marked loss at the surface plasmon frequency, indicating that in the investigated coverage range both K-induced s and p levels are empty. Ag surface plasmon dispersion and damping are affected by the presence of K in accord with the electronic mechanism generating the reconstruction. For the ordered (1*n) reconstructions the structural anisotropy is enhanced, while the anisotropy of Ag surface plasmon dispersion is reduced. K adsorption strongly affects in particular the quadratic term of the dispersion along <001>, which drops by 60% already at 3% K coverage while the linear term remains initially unaffected independently of surface reconstruction. Above 30% K coverage also the linear term decreases and the anisotropy present for the surface plasmon dispersion of the bare Ag(110) is removed.

- **Plasmon Confinement in Ultrathin Continuous Ag Films**

F. Moresco, M. Rocca, T. Hildebrandt, M. Henzler

Physical Review Letters, vol. 83, no. 11, 13. Sept. 1999, p. 2238-2241

We investigate the effect of film thickness and granularity on the collective excitation of nanostructured ultrathin Ag films deposited on Si(111)7x7 by energy loss spectroscopy and low energy electron diffraction to obtain structural and spectroscopic information. For continuous thin films we find that the plasmon frequency at a vanishing wave vector scales with the surface-to-volume ratio of the grains, i.e., as the Mie resonance of separated clusters, instead of with inverse thickness. This indicates a confinement of the plasmon into single domains, in spite of metallic conductivity.

Kooperation mit B. Frederick, IRC in Surface Science, University of Liverpool, Liverpool, Großbritannien

- **Inelastic diffraction in coadsorbed periodic structures**

B.G. Frederick, T. Hildebrand, C.C. Perry, Q. Chen, A.W. Munz, Th. Bertrams, V. Zielasek, N.V. Richardson, M. Henzler

Surface-Science, vol. 418, no.2, 5 Dec. 1998, p.407-19

We show for the first time that, with two coadsorbed periodic structures it is possible to observe

*in a diffraction condition unique to one structure a relative enhancement of the vibrational losses characteristic of the species contained in the respective periodic structure. A recently developed SPA-LEED instrument equipped with an electron monochromator and analyser was used to distinguish true elastic diffraction from inelastic diffraction in the vibrational losses of coadsorbed (2*3)N/Cu(110) and the α -phase benzoate ($\begin{smallmatrix} 4 & 3 \\ -1 & 5 \end{smallmatrix}$) structure on Cu(110). Vibrational enhancements by factors of 4-20 were found in energy loss spectra and momentum-resolved spot profiles. Inelastic spot profiles are qualitatively consistent with a kinematic description of the energy-momentum conservation induced broadening from both loss-before-diffraction (L-D) and diffraction-before-loss (D-L) events.*

Kooperation mit H. Reichert, MPI-Stuttgart

- Untersuchungen am Ni/Al-Legierungskristall bei hohen Temperaturen
Veröffentlichung in Vorbereitung

Kooperation mit T. Nagao, University of Tokyo, Japan

- Untersuchung von 2-D Plasmonen am System Ag/Si(111) und In/Si(111)
Veröffentlichung in Vorbereitung

Literaturverzeichnis

- [1] ALTSINGER, R. ; BUSCH, H. ; HORN, M. ; HENZLER, M.: Nucleation and growth during molecular beam epitaxy (MBE) of Si on Si(111). In: *Surf. Sci.* 200 (1988), S. 235
- [2] AMMER, Ch. ; SCHAEFER, T. ; TEICHERT, Ch. ; MEINEL, K. ; KLAUA, M.: The multilayer growth mode in the epitaxy of Ag on Ag(111) analysed by SPALEED. In: *Surf. Sci.* 307-309 (1994), S. 570–575
- [3] ASPNES, D.E. ; STUDNA, A.A.: Chemical etching and cleaning procedures for Si, Ge, and some III-V compound semiconductors. In: *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981), Nr. 4, S. 316
- [4] BARNES, R.F. ; LAGALLY, M.G. ; WEBB, M.B.: Multiphonon scattering of low-energy electrons. In: *Phys. Rev.* 171 (1968), Nr. 3, S. 627
- [5] BORENSZTEIN, Y. ; ROY, M. ; ALAMEH, R.: Threshold and linear dispersion of the plasma resonance in thin Ag films. In: *Europhysics-Letters* 31 (1995), Nr. 5-6, S. 311–16.
- [6] BORNEMANN, T. ; OTTO, A. ; FRANK, K.H. ; REIHL, B.: On the optical properties of coldly deposited silver films: Comparison of EELS and reflectivity spectra. In: *Surf. Sci.* 195 (1988), S. 161–172
- [7] BUSCH, H. ; HENZLER, M.: Quantitative evaluation of terrace width distributions from LEED measurements. In: *Surf. Sci.* 167 (1986), S. 534
- [8] BÜSSENSCHÜTT, A.: *NUMFIT 1.3 (Programm für MS-DOS-PC)*. Institut für Festkörperphysik: Universität Hannover
- [9] BÜSSENSCHÜTT, A.: *Strukturelle Untersuchungen von Oberflächen mit Hilfe der Elektronenbeugung bei hoher Impuls- und Energieauflösung*, Universität Hannover, Dissertation, 1994
- [10] CHARLE, K.-P. ; KÖNIG, L. ; NEPIJKO, S. ; RABIN, I. ; SCHULZE, W.: The Surface Plasmon Resonance of Free and Embedded Ag-Clusters in the Size Range $1,5 \text{ nm} < D < 30 \text{ nm}$. In: *Cryst. Res. Technol.* 33 (1998), Nr. 7-8, S. 1085–1096
- [11] CHARLE, K.-P. ; SCHULZ, W. ; WINTER, B.: The size dependent shift of the surface plasmon absorption band of small spherical metal particles. In: *Z. Phys. D* 12 (1989), S. 471–475

- [12] CLAUS, H.: *Aufbau eines SPA-LEED mit Energieauflösung*, Universität Hannover, Dissertation, 1992
- [13] CLAUS, H. ; BÜSENSCHÜTT, A. ; HENZLER, M.: Low-energy electron diffraction with energy resolution. In: *Rev. Sci. Instrum.* 63 (1992), Nr. 4, S. 2195
- [14] COX, P.A. ; WILLIAMS, A.A.: Surface Excitons on Ionic Crystals. In: *Surf. Sci.* 175 (1986), S. L782–6
- [15] DEMUTH, J.E. ; PERSSON, B.N.J.: Determination of the Surface Conductivity of Ultrathin Metallic Films on Si(111) by High-Resolution Electron-Energy-Loss Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), Nr. 6, S. 584–587
- [16] DUWE, P.: *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von NaCl(100) auf Ge(100)*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1991
- [17] EHRENREICH, H. ; PHILIPP, H.R.: Optical Properties of Ag and Cu. In: *Phys. Rev.* 128 (1962), Nr. 4, S. 1622–1629
- [18] FEIBELMAN, P.J.: Surface electromagnetic fields. In: *Progress-in-Surface-Science* 12 (1982), Nr. 4, S. 287–407.
- [19] FEIBELMAN, P.J.: Interpretation of the linear coefficient of surface-plasmon dispersion. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), Nr. 5, S. 2752–2756
- [20] FÖLSCH, S.: *Epitaktische Alkalihalogenidschichten*, Universität Hannover, Dissertation, 1987
- [21] FREDERICK, B.G. ; HILDEBRAND, T. ; PERRY, C.C. ; CHEN, Q. ; MUNZ, A.W. ; BERTRAMS, Th. ; ZIELASEK, V. ; RICHARDSON, N.V. ; HENZLER, M.: Inelastic diffraction in coadsorbed periodic structures. In: *Surface-Science* 418 (1998), Nr. 2, S. 407–19
- [22] FROITSHEIM, H. ; IBACH, H. ; MILLS, D.L.: Surface optical constants of silicon and germanium derived from electron-energy-loss spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), Nr. 12, S. 4980–4988
- [23] FUCHS, R. ; KLIOWER, K.L.: Optical modes of vibration in an ionic crystal slab. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nr. 6A, S. 2076
- [24] GASPAR, J.A. ; EGUILUZ, A.G. ; TSUEI, K.-D. ; PLUMMER, E.W.: Elementary Excitations in Alkali-Metal Overlayers Probed by Electron-Energy-Loss Spectroscopy: Quantum-Mechanical Effects. In: *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991), Nr. 20, S. 2854–2857
- [25] GEORGIEV, N. ; DOBREV, D.: Epitaxy of silver films deposited onto NaCl(100) substrates during ion bombardment. In: *Thin Solid Films* 189 (1990), S. 81–89

- [26] GLÖCKLER, K. ; SOKOLOWSKI, M. ; SOUKOPP, A. ; UMBACH, E.: Initial growth of insulating overlayers of NaCl on Ge(100) observed by scanning tunneling microscopy with atomic resolution. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nr. 11, S. 7705
- [27] GRIMAUD, C.M. ; SILLER, L. ; ANDERSSON, M. ; PALMER, R.E.: Surface plasmon dispersion of a cluster-assembled silver nanoparticle film. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 15, S. 9874–9877
- [28] HENZLER, M.: LEED studies of surface imperfections. In: *Appl. Surf. Sci.* 11/12 (1982), S. 450
- [29] HILDEBRANDT, T.: *ELS-LEED-Untersuchungen am System CaF₂/Si(111)*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1996
- [30] IBACH, H.: Optical surface phonons in zinc oxide detected by slow-electron spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970), Nr. 25, S. 1416
- [31] IBACH, H. ; LÜTH, H.: *Festkörperphysik*. Springer-Verlag, 1993
- [32] IBACH, H. ; MILLS, D.L.: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. New York : Academic Press, 1982
- [33] ISHIDA, H. ; LIEBSCH, A.: Lifetime of Surface Plasmons of Simple Metals: Volume versus Surface Contributions. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nr. 19, S. 14127–14133
- [34] KEMPA, K. ; LIEBSCH, A. ; SCHAICH, W.L.: Comparison of calculations of dynamical screening at jellium surfaces. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), Nr. 17, S. 12645–12648
- [35] KEMPA, K. ; SCHAICH, W.L.: Nonlocal corrections to Fresnel optics: Model calculations from first principles for flat jellium. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), Nr. 12, S. 6711–6716
- [36] KEVAN, S.D.: Surface reconstruction on Ge(001). In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), Nr. 4, S. 2344
- [37] KLUST, A. persönliche Mitteilung
- [38] KOPITZKI, K.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Stuttgart : Teubner Taschenbücher, 1993
- [39] KÖTZ, R. ; LEWERENZ, H.J.: Observation of surface plasmon splitting on Ag(111) by electroreflectance spectroscopy. In: *Phys. Lett.* 70A (1979), Nr. 5, S. 452–454
- [40] KREIBIG, U. ; GENZEL, L.: Optical absorption of small metallic particles. In: *Surf. Sci.* 156 (1985), S. 678–700
- [41] KRETSCHMANN, E. ; FERRELL, T.L. ; ASHLEY, J.C.: Splitting of the Dispersion Relation of Surface Plasmons on a Rough Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979), Nr. 19, S. 1312

- [42] KUBO, M. ; MIURA, R. ; YAMAUCHI, R. ; KATAGIRI, M. ; VETRIVEL, R. ; BROCLAWIK, E. ; MIYAMOTO, A.: Atomic control of ultrafine gold particles on MgO(100) as investigated by molecular dynamics and computer graphics. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995), Nr. 12B, S. 6873–7
- [43] KUZMANY, H.: *Festkörperspektroskopie*. Springer Verlag, 1990
- [44] LAYET, J.M. ; CONTINI, R. ; DERRIEN, J. ; LÜTH, H.: Coupled interface plasmons of the Ag-Si(111) system as investigated with high-resolution electron energy-loss spectroscopy. In: *Surf. Sci.* 168 (1985), S. 142–148
- [45] LENT, C.S. ; COHEN, P.I.: Diffraction from stepped surfaces. In: *Surf. Sci.* 139 (1984), S. 121
- [46] LIEBSCH, A.: Dynamical screening at simple-metal surfaces. In: *Phys. Rev. B* 36 (1987), Nr. 14, S. 7378–7388
- [47] LIEBSCH, A.: Electronic Excitations in Adsorbed Alkali-Metal Layers. In: *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991), Nr. 20, S. 2858–2861
- [48] LIEBSCH, A.: Surface-plasmon dispersion and size dependence of Mie resonance: Silver versus simple metals. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), Nr. 15, S. 11317–11328
- [49] LIEBSCH, A.: Surface Plasmon Dispersion of Ag. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), Nr. 1, S. 145–148
- [50] LIEBSCH, A.: *Electronic Excitations at Metal Surfaces*. Plenum, 1997
- [51] LOPEZ, Rios-T. ; DE, Crescenzi-M. ; BORENSZTEIN, Y.: Contribution of longitudinal polarization waves to the optical properties of Ag. In: *Solid-State-Communications* 20 (1979), Nr. 11, S. 755–60.
- [52] LUCAS, A.A. ; M.ŠUNJIĆ: Fast-Electron Spectroscopy of Surface Excitations. In: *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971), Nr. 5, S. 229–232
- [53] LÜER, T.: *Transportphänomene Ultradiünner Silberschichten Auf Silizium (111)*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1997
- [54] LUO, En-Zhou: *Vergleichende Untersuchungen zur Morphologie und zur elektrischen Leitfähigkeit ultradiünner Silberschichten*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1993
- [55] LUO, E.Z. ; HEUN, S. ; KENNEDY, M. ; WOLLSCHLÄGER, J. ; HENZLER, M.: Surface roughness and conductivity of thin Ag films. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), Nr. 7, S. 4858–4865
- [56] LUO, E.Z. ; WOLLSCHLÄGER, J. ; WEGNER, F. ; HENZLER, M.: SPA-LEED studies of growth of Ag on Ag(111) at low temperatures. In: *Appl. Phys. A* 60 (1995), S. 19–25
- [57] MATTHEW, J.A.D. ; NETZER, F.P. ; ASTL, G.: EELS of K and Cs on Ag(001): evidence of sudden change in electronic structure with coverage. In: *Surf. Sci.* 259 (1991), S. L757–L672

- [58] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Ann. Phys.* 25 (1908), S. 377–445
- [59] MILLS, D.L.: The scattering of low energy electrons by electric field fluctuations near crystal surfaces. In: *Surf. Sci.* 48 (1975), S. 59–79
- [60] MORESCO, F.: *ELS-LEED study of collective electronic excitations on Ag surfaces and thin films*, Universität Hannover, Dissertation, 1998
- [61] MORESCO, F. ; ROCCA, M. ; HILDEBRANDT, T. ; HENZLER, M.: Collective excitations of thin films of disordered potassium adsorbed on Ag(110). In: *Surf. Sci.* 424 (1999), Nr. 1, S. 55–61
- [62] MORESCO, F. ; ROCCA, M. ; HILDEBRANDT, T. ; HENZLER, M.: Plasmon Confinement in Ultrathin Continuous Ag Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Nr. 11, S. 2238–2241
- [63] MORESCO, F. ; ROCCA, M. ; HILDEBRANDT, T. ; ZIELASEK, V. ; HENZLER, M.: K adsorption on Ag(110): effect on surface structure and surface electronic excitations. In: *Surf. Sci.* 424 (1999), Nr. 1, S. 62–73
- [64] MORESCO, F. ; ROCCA, M. ; ZIELASEK, V. ; HILDEBRANDT, T. ; HENZLER, M.: ELS-LEED study of electronic excitations on Ag(110) and Ag(111). In: *Surf. Sci.* 388 (1997), Nr. 1-3, S. 24–32
- [65] MORESCO, F. ; ROCCA, M. ; ZIELASEK, V. ; HILDEBRANDT, T. ; HENZLER, M.: ELS-LEED study of the surface plasma dispersion on Ag surfaces. In: *Surf. Sci.* 388 (1997), Nr. 1-3, S. 1–4
- [66] NANNARONE, S. ; RINALDI, C. ; SORBA, L.: Boundary condition effects on energy loss spectra of interfaces. In: *J. Electr. Spectr. Relat. Phen.* 37 (1986), S. 341–354
- [67] PERRSON, B.N.J. ; DEMUTH, J.E.: Novel Microstructure and Surface Conductivity of Ultra-Thin Metallic Films on Si(111). In: *Solid State Commun.* 54 (1984), S. 425–428
- [68] PERSSON, B.N.J. ; ZAREMBA, E.: Electron-hole pair production at metal surfaces. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), Nr. 4, S. 1863–1872
- [69] PHILIPP, H.R. ; EHRENREICH, H.: In: *Phys. Rev. B* 129 (1963), S. 1550
- [70] PIREAUX, J.J. ; THIRY, P.A. ; CAUDANO, R.: Surface structure of (100)LiF and (100)NaCl investigated by high resolution electron energy loss spectroscopy. In: *J. Electr. Spectr. Relat. Phen.* 39 (1986), S. 69
- [71] PLUMMER, E.W.: When are Thin Films of Metals Metallic. In: *Progress in Surface Sciences* 42 (1993), S. 201–216

- [72] RAETHER, H.: Solid State Excitations by Electrons - Plasma Oscillations and Single Electron Transitions. In: *Springer Tracts in Modern Physics* 38. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1965
- [73] RAETHER, H.: *Excitations of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*. Springer-Verlag, 1980
- [74] RAETHER, H.: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer-Verlag, 1988
- [75] RAHMAN, T.S. ; MARADUDIN, A.A.: Surface-plasmon dispersion relation in the presence of surface roughness. In: *Phys. Rev. Lett.* 21 (1980), Nr. 6, S. 2137–2143
- [76] RITCHIE, R.H.: Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. In: *Phys. Rev.* 106 (1957), Nr. 5, S. 874–881
- [77] ROCCA, M.: Low-energy EELS investigations of surface electronic excitations on metals. In: *Surf. Sci. Rep.* 22 (1995), Nr. 1/2
- [78] ROCCA, M. ; BIGGIO, F. ; U.VALBUSA: Surface-plasmon spectrum of Ag(001) measured by high-resolution angle-resolved electron-energy-loss spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), Nr. 5, S. 2835–2841
- [79] ROCCA, M. ; VALBUSA, U.: Angular Dependence of Dipole Scattering Cross Section: Surface-Plasmon Losses on Ag(100). In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), Nr. 20, S. 2398–2401
- [80] SAFRAN, G. ; GESZTI, O. ; BARNA, P.B.: Low temperature Epitaxy of Au, Ag, Cu and Al on (100), (110), and (111) NaCl. In: *Phys. Stat. Sol. (a)* 150 (1995), S. 489–495
- [81] SAFRAN, G. ; KEUSCH, P. ; GÜNTER, J.R. ; BARNA, P.B.: Epitaxial growth of thin silver films on water-treated NaCl surfaces. In: *Thin Solid Films* 198 (1991), S. 331–338
- [82] SCHMIDT, Th.: *Entwicklung einer verbesserten Elektronenbeugungsapparatur*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1990
- [83] SCHWENNICKE, C. ; SCHIMMELPFENNIG, J. ; PFNÜR, H.: Morphology of thin NaCl films grown epitaxially on Ge(100). In: *Surf. Sci.* 293 (1993), S. 57
- [84] STURM, K. Die Wellenvektor- und frequenzabhängige dielektrische Funktion $\epsilon(q, \omega)$ einfacher Metalle und Halbleiter
- [85] THIEL, P.A. ; HOFFMANN, F.M. ; WEINBERG, W.H.: Monolayer and multilayer adsorption of water on Ru(001). In: *J. Chem. Phys.* 75 (1981), Nr. 11, S. 5556
- [86] THIEL, P.A. ; MADEY, T.E.: The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. In: *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987), S. 211–385

- [87] THIELKING, D.: *Strukturelle Untersuchungen Zur Heteroepitaxie: Wachstum Ultradünner Silberschichten Auf Silizium(111)-7x7-Substraten*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1993
- [88] THIRY, P.A. ; LIEHR, M. ; PIREAUX, J.J. ; CAUDANO, R.: Infrared optical constants of insulators determined by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 29 (1984), Nr. 8, S. 4824–4826
- [89] TIGGESBÄUMKER, J. ; KÖLLER, L. ; LUTZ, H.O. ; MEIWES-BROER, K.H.: Giant resonances in silver-cluster photofragmentation. In: *Chem. Phys. Lett.* 190 (1992), Nr. 1,2, S. 42–47
- [90] TIGGESBÄUMKER, J. ; KÖLLER, L. ; MEIWES-BROER, K.H. ; LIEBSCH, A.: Blue shift of the Mie plasma frequency in Ag clusters and particles. In: *Phys. Rev. A* 48 (1993), Nr. 3, S. R1749–R1752
- [91] TONG, S.Y. ; LI, C.H. ; MILLS, D.L.: Inelastic scattering of electrons from adsorbate vibrations: large-angle deflections. In: *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980), Nr. 6, S. 407
- [92] TONG, S.Y. ; LI, C.H. ; MILLS, D.L.: Inelastic scattering of electrons by adsorbate vibrations in the impact scattering regime: CO on Ni(100) as an example. In: *Phys. Rev. B* 24 (1981), Nr. 2, S. 806
- [93] TOUGAARD, S. ; KRAAER, J.: Inelastic-Electron-Scattering Cross Section for Si, Cu, Ag, Au, Ti, Fe and Pd. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), Nr. 2, S. 1651–1661
- [94] TSUEI, K.-D. ; HESKETT, D. ; BADDORF, A.P. ; PLUMMER, E.W.: Electron loss spectra from thin alkali films an Al(111). In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), Nr. 3, S. 1761–1768
- [95] TSUEI, K.-D. ; PLUMMER, E.W. ; LIEBSCH, A. ; KEMPA, K. ; BAKSHI, P.: Multipole Plasmon Modes at a Metal Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), Nr. 1, S. 44–47
- [96] TSUEI, K.-D. ; PLUMMER, E.W. ; LIEBSCH, A. ; PEHLKE, E. ; KEMPA, K. ; BAKSHI, P.: The normal modes at the surface of simple metals. In: *Surf. Sci.* 247 (1991), S. 302–326
- [97] TSUEI, K.D. ; PLUMMER, E.W. ; FEIBELMAN, P.J.: Surface-Plasmon Dispersion in Simple Metals. In: *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), Nr. 20, S. 2256–2259
- [98] DER VEGT, H.A. V. ; OINXTEREN, H.M. V. ; LOHMEIER, M. ; Vlieg, E. ; THORNTON, J.M.C.: Surfactant-Induced Layer-By-Layer Growth of Ag on Ag(111). In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), Nr. 22, S. 3335–3338
- [99] WACH, T., MPI für Strömungsforschung, Göttingen, Diplomarbeit, 1991
- [100] WALLIS, R.F. ; MARADUDIN, A.A.: Theory of surface effects on the thermal diffuse scattering of x-rays or electrons from crystal lattices. In: *Phys. Rev.* 148 (1966), Nr. 2, S. 962
- [101] WOLLSCHLÄGER, J.: *Ordnungsvorgänge in einatomaren Metallschichten auf hochindizierten Metallflächen*, Universität Hannover, Dissertation, 1990

- [102] WOLLSCHLÄGER, J.: Simple Analysis of Spot Splitting Due to Diffraction at Surfaces with Atomic Steps. In: *Surf. Sci.* 383 (1997), S. 103–122
- [103] WOLLSCHLÄGER, J. ; FALTA, J. ; HENZLER, M.: Electron Diffraction at stepped homogeneous and inhomogeneous surfaces. In: *Appl. Phys. A* 50 (1990), S. 57
- [104] WOLLSCHLÄGER, J. ; LUO, E.Z. ; HENZLER, M.: Diffraction characterization of rough films formed under stable and unstable growth conditions. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), Nr. 24, S. 15541–15552
- [105] YU, Li-Ming ; THIRY, P.A. ; DEGIOVANNI, A. ; CONRAD, Th. ; CAUDANO, R.: Role of multiple dipole scattering in high-resolution electron-energy-loss spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), Nr. 17, S. 11613–11618
- [106] ZHANG, X.-J. ; XUE, G. ; AGARWAL, A. ; TSU, R. ; HASAN, M.-A. ; GREENE, J.E. ; ROCKET, A.: Thermal desorption of ultraviolet-ozone oxidized Ge(001) for substrate cleaning. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993), Nr. 5, S. 2553–2561
- [107] ZHANG, Z.H. ; S.HASEGAWA ; S.INO: RHEED intensity oscillation during epitaxial growth of Ag an Si(111) surfaces at low temperatues. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Nr. 15, S. 9983–9989
- [108] ZIELASEK, V.: *ELS-LEED Untersuchungen zum Phononenspektrum von Al(111) sowie an den Systemen NaCl auf Ge(100) und H₂O auf NaCl(100)*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1993
- [109] ZIELASEK, V.: *Strukturelle Untersuchungen epitaktischer Natriumchloridschichten mit gleichzeitig hoch impuls- und energieaufgelöster Elektronenbeugung*, Universität Hannover, Dissertation, 1997
- [110] ZIELASEK, V. ; BÜSSENSCHÜTT, A. ; HENZLER, M.: Low-energy electron thermal diffuse scattering from Al(111) individually resolved in energy and momentum. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Nr. 7, S. 5398

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. M. Henzler, der mir diese Arbeit am Institut für Festkörperphysik ermöglicht hat und mir stets mit Rat und neuen Ideen zur Seite stand.

Weiter gilt mein Dank allen Mitarbeitern und Kollegen, durch deren konstruktive Hilfe und Diskussionsbereitschaft viele Arbeiten wesentlich erleichtert wurden.

Namentlich möchte ich mich an dieser Stelle bei den Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit einen kleinen oder auch größeren Beitrag geleistet haben:

- Herrn Guido Schnasse, für die angenehme Büro-Atmosphäre sowie die immer sehr unterhaltsamen und kurzweiligen Diskussionen über dies und das.
- Herrn Hanno Goldbach, für die Unterstützung bei der Durchführung der SPA-LEED Messungen an seiner Apparatur, die kritische Diskussion jeglicher Art von Messungen sowie das wöchentliche Sporttraining.
- Herrn Andreas Klust für die Hilfe bei der Durchführung der AFM-Messungen.
- Herrn Percy Zahl für den konstruktiven Laboralltag, Zitat: „ Wieso, geht doch ! “
- Herrn Olaf Pfennigstorf und Herrn Volkmar Zielasek für die Korrektur des Manuskripts

Meinen Eltern danke ich für die großzügige Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Wiebke, die mich während der gesamten Zeit meiner Promotion in meiner Arbeit ermutigt und bestärkt hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Torsten Hildebrandt
geboren am 8.11.1969 in Hannover
verheiratet

Schulbildung

1990 Abitur an der Wilhelm-Raabe-Schule Hannover

Berufsausbildung

1990 bis 1995 Physikstudium an der Universität Hannover
1995 bis 1996 Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik unter dem Thema:
ELS-LEED Untersuchungen am System $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$
seit April 1996 Vorbereitung der Promotion als wissenschaftlicher Mitarbeiter
im Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover