

Forschungszentrum Jülich



Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik

***Morphologische Entwicklung von
Pt(111) bei Pt-Deposition und
Ionenstrahlerosion***

Matthias Kalff

JUL 3625

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

Morphologische Entwicklung von Pt (111) bei Pt-Deposition und Ionenstrahlerosion

Matthias Kalff

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3625

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3625

D 5 (Diss. Universität Bonn)

**Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland**

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Abstract

The homoepitaxy and the Xe^+ ion beam erosion of Pt(111) were investigated with a scanning tunneling microscope (STM). Besides the high resolution of the STM the very low base pressure was fundamental for the investigations.

The experiments concerning **homoepitaxy** of Pt can be divided in three parts. The first part deals with films with a thickness of less than 5 monolayers deposited under very clean conditions ($P_{\text{tot}} \leq 2 \cdot 10^{-11}$ mbar, $P_{\text{CO}} \approx 5 \cdot 10^{-12}$ mbar). Island densities and shapes as well as the growth mode were investigated in the temperature range between 200 K and 600 K. The results are compared to previous measurements. The effective step barrier estimated at 400 K appears to depend strongly on the island shape.

The very clean deposition conditions were obtained by using a new designed evaporator consisting of a Pt wire heated resistively. The construction allows the heating of the Pt wire, while keeping most of the other components close to room temperature. The absence of the usually used electron beam prevents the formation of ions and thus the increase of the background CO-pressure.

A second group of experiments deals with the influence of minute amounts of CO on Pt(111) homoepitaxy. The main difference between Pt islands grown on Pt(111) in the temperature range 350 K - 450 K with and without additional CO resides in the nature of the steps bordering the islands. The change from A to B steps occurs at CO coverages of a few thousandths of a monolayer. Also the other aspects of the growth process like island density and step edge barrier are influenced by minute amounts of CO.

In the third part of the growth experiments the evolution of growing Pt films at 440 K is investigated. Of special interest are the mound separation and the surface roughness. Their evolution from the submonolayer regime up to 300 deposited monolayers was monitored.

A comparison of the experimental data with recent roughening and coarsening theories is made with special attention to the pyramidal shapes obtained in experiments, theory, and simulations.

The erosion of the Pt(111) surface with a Xe^+ ion beam was investigated with the STM as well. The pit density, surface roughness, and the shapes of the pits were studied at four different temperatures (600 K, 650 K, 700 K, and 750 K). At each temperature 0.3 up to 600 layers were sputtered. The procedure of analysis is similar to that of homoepitaxy by replacing adatoms and pyramids by vacancies and pits, although the presence of adatoms has also to be considered. At 600 K and 650 K roughening and coarsening is dominated for more than 20 sputtered layers by the tendency to form a preferred slope. At higher temperatures one finds an initial almost layer by layer removal, while during further sputtering a strong roughening of the surface is observed.

The smoothing of the surface, from which 500 ML had been sputtered at 750 K, was monitored during annealing at 900 K as a function of annealing time.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Experimentelles	3
2.1	Rastertunnelmikroskop-Apparatur	3
2.2	Probenpräparation	9
2.3	Verdampfer auf Basis der Widerstandsheizung	11
2.4	Durchführung höchst sauberer Depositionsexperimente	16
2.5	Durchführung der Erosionsexperimente	19
3	Homoepitaktisches Schichtwachstum (Grundlagen und bisherige Ergebnisse)	23
3.1	Prinzipien der Homoepitaxie	24
3.2	Ergebnisse zu Pt(111)	32
3.3	Aufrauhung und Vergröberung in der Homoepitaxie	37
4	Experimente zum Schichtwachstum	49
4.1	Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums von Pt(111)	51
4.2	Einfluß von CO im Restgas auf das Wachstum	64
4.3	Aufrauhung und Vergröberung während des Wachstums	76
5	Ionenstrahlerosion (Grundlagen und bisherige Ergebnisse)	89
5.1	Prinzipien der Erosion	90

5.2	Aufrauhung und Vergröberung während der Erosion	91
5.3	Ergebnisse zu Pt(111)	95
6	Experimente zur Ionenstrahlerosion	97
6.1	Erosionsexperimente zur Aufrauhung und Vergröberung	97
6.2	Magische Steigung	112
6.3	Ausheilen der Oberfläche	115
7	Zusammenfassung und Schlußfolgerung	119
	Anhang A: Simulation	133
	Anhang B: Danksagung	

Abbildungsverzeichnis

Experimentelles	3
2.1 STM Apparatur	4
2.2 Normiertes Restgasspektrum	6
2.3 Stufen in drei verschiedenen Darstellungsmodi	7
2.4 Eichung der Ionenstrommessung	8
2.5 Verdampfer auf Basis der Widerstandsheizung	12
2.6 Das Verdampferfilament	13
2.7 Wärmefluß im Verdampfer	13
2.8 Entfernung des Filaments zur Probe	15
2.9 Durch den Ofen verursachter Druckanstieg	19
2.10 Zeitlicher Verlauf des Ionenstromes	21
 Homoepitaktisches Schichtwachstum (Grundlagen und bisherige Ergebnisse)	 23
3.1 Das Kugelmodell einer fcc (111) Oberfläche.	24
3.2 Inselformen	27
3.3 Diffusion an Stufenkanten	28
3.4 Rekonstruierte Pt(111) Oberfläche	32
3.5 Schema der Inselformen	33
3.6 Stufenrandbarriere	35
3.7 Pyramidenmodell	38
3.8 Steigungsabhängiger Adatomstrom	39
3.9 Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion	43

3.10 Eindimensionale Pyramidenformen aus der Theorie	47
3.11 KMC-Pyramidenabstände	48

Experimente zum Schichtwachstum 49

4.1 Vergleich Elektronenstrahlverdampfer und Widerstandsheizung	50
4.2 Submonolagen Pt/Pt(111)	52
4.3 Inseldichten	53
4.4 Zerfall einer kleinen Adatominsel	55
4.5 Veränderungen der Oberfläche bei 508 K	56
4.6 Bestimmung des kritischen Radius	57
4.7 1-5 Monolagen Pt/Pt(111) deponiert bei 200 K bis 400 K	60
4.8 1-5 Monolagen Pt/Pt(111) deponiert bei 500 K bis 600 K	61
4.9 Selbstverstärkender Aufrauungsprozeß	63
4.10 Wachstumszahl und Grenzflächenrauigkeit	65
4.11 Kohlenmonoxid Bedeckung	67
4.12 Kohlenmonoxid auf Pt(111)	68
4.13 Morphologie in Abhängigkeit von dem CO-Partialdruck	70
4.14 Ehrlich-Schwoebel-Barriere in Abhängigkeit von dem CO-Partialdruck	72
4.15 Oberflächenrauigkeit mit CO	73
4.16 Inseldichte in Abhängigkeit von dem CO-Partialdruck	74
4.17 Nukleation in Anwesenheit von CO	75
4.18 Homoepitaxie bei 440 K	77
4.19 Oberflächenrauigkeit und Pyramidenabstand	78
4.20 Einfluß der Stufenbarriere auf die Vergrößerung	81
4.21 Pyramidenform aus Theorie und Experiment	82
4.22 Pyramidenform aus Theorie, Experiment und Simulation	84
4.23 Einfluß von minimalen CO-Bedeckungen	85
4.24 Homoepitaxie bei 480 K	86

Ionenstrahlerosion (Grundlagen und bisherige Ergebnisse) 89

5.1 Stufenbarriere für Leerstellen und Adatome	92
--	----

5.2	Lokale Zerstäubungsausbeute	93
5.3	Schema der Redeposition	94

Experimente zur Ionenstrahlerosion	97
---	-----------

6.1	Morphologie nach der Zerstäubung bei 600 K	98
6.2	Oberflächenrauhigkeit	100
6.3	Kraterabstand	101
6.4	Kratersteigung	102
6.5	0,24 bis 7 Monolagen abgetragen bei 650 K, 700 K und 750 K (STM) . . .	104
6.6	70 bis 500 Monolagen abgetragen bei 650 K, 700 K und 750 K (STM) . . .	105
6.7	Phasendiagramm	106
6.8	Normierte Korrelationsfunktionen	108
6.9	Morphologie nach der Zerstäubung bei 800 K	110
6.10	Exponenten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Bedeckung. . . .	111
6.11	LEED	112
6.12	Terrassenbreiten	113
6.13	Festlegen der Ausheiltemperatur	115
6.14	Morphologie während des Ausheilens	116
6.15	Steigung und Pyramidendichte während des Ausheilens	117

Tabellenverzeichnis

2.1	Eichung des Massenspektrometers	5
2.2	Schematischer Ablaufplan der Wachstumsexperimente	16
2.3	Schematischer Ablaufplan der Erosionsexperimente	20
3.1	Exponenten aus Experimenten	45
3.2	Exponenten aus Simulationen und Theorien	46

Kapitel 1

Einführung

In der Arbeit wird untersucht wie sich atomare Elementarprozesse auf mesoskopische Eigenschaften wie Rauigkeit und Strukturgröße einer dünnen Schicht oder einer erodierten Oberfläche auswirken. Diese Eigenschaften sind in Anwendungen, wie der Herstellung dünner Filme, von großer Bedeutung. In den dabei eingesetzten Verfahren findet man zwei grundlegende Prozesse: die Deposition von thermischen Atomen und den Beschuß der Oberfläche mit energiereichen Teilchen. Der Einfluß dieser Prozesse auf die Entwicklung einer Oberfläche wird in dieser Arbeit für ein Modellsystem untersucht. Zum einen wird die Oberfläche während der Molekularstrahlepitaxie und zum anderen während der Ionenstrahlerosion untersucht, und zwar jeweils von der Keimung der ersten Adatom- bzw. Leerstelleninseln bis hin zum Auf- bzw. Abbau von mehreren hundert Lagen. Man kann drei verschiedene Verbindungen zwischen den beiden Prozessen finden. Erstens ist die Ionenstrahlerosion, meistens Zerstäubung oder Sputtering genannt, ein häufig angewandtes Verfahren, um einen Einkristall vor der Deposition zu säubern [1]. Zweitens werden in vielen Anwendungen Wachstum und Erosion gleichzeitig angewandt. So sind bei Wachstumsmethoden, wie IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) und Sputterdeposition, auch hyperthermische und daher erodierende Teilchen anwesend [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Drittens kann man die Zerstäubung durch Wachstumsmodelle beschreiben, die eine negative Wachstumsgeschwindigkeit haben. Oder man betrachtet die Bewegung der Grenzfläche zwischen Festkörper und Vakuum als Wachstum des Vakuums in den Festkörper hinein.

Beide Prozesse werden vor allem auf ihre dynamischen Eigenschaften untersucht. Diese

Eigenschaften sind Objekt vieler in den letzten Jahren erschienener theoretischer Arbeiten zum Schichtwachstum gewesen [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. Dabei sind häufig ähnliche Methoden auf die Erosion wie auf das Wachstum angewandt worden. In dieser Untersuchung wird anhand der Homoepitaxie von Pt(111) ein Modellsystem untersucht. Homoepitaxie hat gegenüber heteroepitaktischen Systemen den Vorteil, daß keine Gitterfehlانpassung, kein Durchmischen und keine Legierungsbildung beachtet werden müssen. Pt(111) ist bereits mehrfach in der Arbeitsgruppe untersucht worden. Das hat den Vorteil, daß die Handhabung von Pt(111) in STM-Apparaturen bestens bekannt ist. Außerdem ist eine große Anzahl von Eigenschaften, wie Rekonstruktion, Diffusion, Zerstäubungsausbeute etc., bereits bekannt [2, 21, 22, 23, 24, 25].

Für die Interpretation der Ergebnisse werden anschauliche Modelle aus theoretischen Arbeiten [11, 12, 17, 18] und Vergleiche mit kinetischen Monte-Carlo-Simulationen genutzt. Die Homoepitaxie zeigt eine gute Übereinstimmung mit eindimensionalen Modellen, die so noch nicht in Experimenten gefunden worden ist. In der Erosion findet man in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Abtragungsmodi. Durch Vergleich mit dynamischen Wachstumsmodellen kann man das Auftreten erklären.

Das hier eingesetzte Rastertunnelmikroskop (STM) bietet eine gute Möglichkeit, die Oberfläche mit einer sehr hohen Auflösung zu untersuchen [26, 22]. Die erhaltenen Realraumabbildungen ermöglichen den Vergleich mit theoretischen Modellen und Monte Carlo Simulationen.

In beiden Untersuchungen wird besonders auf die Sauberkeit der Oberfläche sowohl vor als auch während der Deposition bzw. Erosion geachtet. Für die Deposition wird sogar gesondert die Abhängigkeit der Wachstumsmorphologie von dem Grad der Kohlenmonoxid-Verunreinigung untersucht. Es wird gezeigt, daß erst ein Kammerdruck von weniger als $3 \cdot 10^{-11}$ mbar ausreicht, um wirklich reines Wachstum durchführen zu können. Die Ergebnisse aus dieser Untersuchung veranlassen eine teilweise Korrektur von Ergebnissen zur Molekularstrahlepitaxie von Pt/Pt(111). Für die Erosion wird eine Ionenkanone mit Massenfiter genutzt. Dadurch wird eine Verunreinigung der Probe mit Fremdatomen aus dem Ionisationsbereich der Kanone vermieden.

Kapitel 2

Experimentelles

Die Experimente sind in einer Apparatur durchgeführt worden, deren Aufbau in einigen Veröffentlichungen beschrieben worden ist [22, 27, 23, 2, 24, 28]. Der Aufbau wird im ersten Abschnitt dieses Kapitels kurz besprochen. Die Apparatur ist um einen Verdampfer auf Basis einer Widerstandsheizung erweitert worden, dessen Funktion im 2. Abschnitt dieses Kapitels ausführlich erläutert wird. Eine elementare Vorbereitung der Experimente ist die Präparation der Pt-Probe, die im 3. Abschnitt beschrieben wird. Die Abschnitte 4 und 5 befassen sich mit der Durchführung der Experimente zur Deposition und zur Erosion. Besondere Achtsamkeit wurde dabei auf die Minimierung des Kammerdruckes gelegt, um unerwünschte Adsorption von Gasen aus dem Restgas zu vermeiden.

2.1 Rastertunnelmikroskop-Apparatur

Die Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) Apparatur ist zylindrisch um einen linear verschiebbaren Manipulator aufgebaut. Ein Schnitt entlang der Längsachse wird in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Im ausgeheizten Zustand hat die Kammer einen Basisdruck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Dieser wird durch ein dreikomponentiges Pumpsystem erreicht. Erstens gibt es eine magnetisch gelagerte Turbomolekularpumpe, die während der STM-Messungen zur Vermeidung von Schwingungen ausgeschaltet werden muß. In dieser Zeit wird sie durch eine zweite Pumpkomponente, der Ionenzerstäuberpumpe, ersetzt, die einen Festkörpergetter einschließt. Auch diese Pumpe ist durch ein Plattenventil von der Kammer abzutrennen,

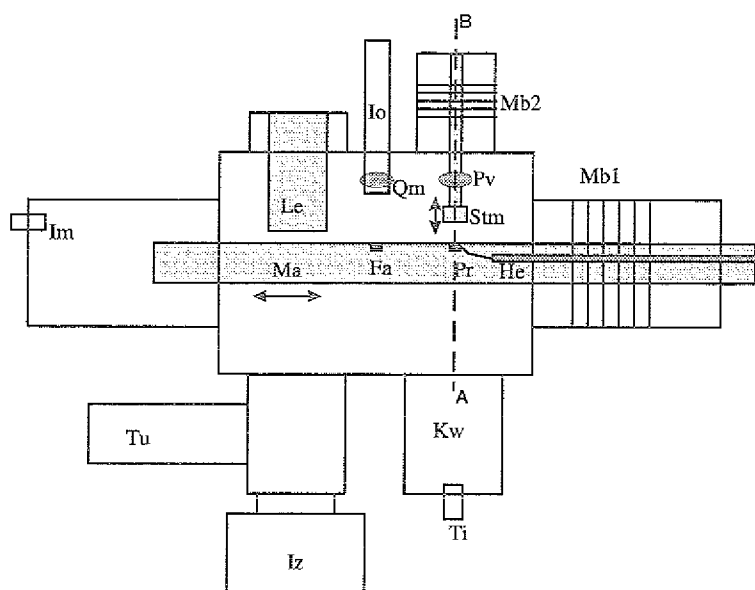


Abbildung 2.1: STM Apparatur

Stm: Rastertunnelmikroskop, Mb1 und Mb2: Membranbalg, Io: Ionenkanone, Im: Ionisationsmeßröhre, Le: LEED-Optik, Qm: Quadrupolmassenspektrometer, Pv: Pt-Verdampfer, Tu: Turbomolekularpumpe, Iz: Ionenzerstäuberpumpe, Kw: Kaltwand, Ti: Titanverdampfer, Ma: Manipulator mit Heliumkryostat(He), Pt-Probe(Pr) und Faradaybecher(Fa). Die Linie AB gibt den Schnitt in der Abbildung 2.5 an.

da sie keine Edelgase, die für die Ionenstralerosion eingelassen werden, pumpen soll. Drittens wird alle vier Stunden Titan verdampft, wenn nicht ein experimenteller Vorgang, die Probenreinigung oder eine STM-Messung durchgeführt wird. Mit Hilfe dieser drei Pumpen erhält man den Basisdruck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Während der Experimente möchte man den Druck noch weiter absenken. Dazu wird, wenn es die Experimentführung erlaubt, in der dritten Pumpkomponente eine Kaltwand mit flüssigem Stickstoff gefüllt, und man erreicht einen Kammerdruck von $P \approx 2 \cdot 10^{-11}$ mbar. Der Titanverdampfer ist nahe der Kaltwand angebracht, so erhält man sehr gute Pumpleistungen, wenn man die Kaltwand vor oder während des Einkühlens mit einer frischen Titanschicht ausstattet.

Ein Ziel der Untersuchungen in dieser Arbeit ist es, den Einfluß sehr geringer Mengen CO auf das Schichtwachstum zu beschreiben und zu erklären. Daher ist es von großem

Gasart	Eichfaktor[bel.Einh.]
H_2	303
CO	52,4
Xe	4,1

Tabelle 2.1: Eichung des Massenspektrometers

Der Massenspektrometer wurde mit verschiedenen Gasen geeicht, die in der Spalte Gasart angegeben werden. Durch den Eichfaktor muß man die Peakhöhen von Massenspektren dividieren, um den Partialdruck zu erhalten, der der Anzeige der Ionisationsmeßröhre entspricht.

Interesse die Restgaszusammensetzung zu kennen. Zu diesem Zweck ist an der Apparatur ein Quadrupolmassenspektrometer angebracht, das zunächst mit Hilfe der Ionisationsmeßröhre zu eichen ist. Dies ist mit drei verschiedenen Gasen durchgeführt worden (Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Xenon). Im Bereich $P < 5 \cdot 10^{-11}$ mbar ist die Anzeige der Meßröhre auf Grund von Röntgeneffekten ungenau. Deswegen ist die Eichung bei höheren Drücken durchgeführt worden. Es ist jeweils bei $P \approx 10^{-10}$ mbar, $P \approx 10^{-9}$ mbar und bei $P \approx 10^{-8}$ mbar sowohl die Anzeige der Meßröhre abgelesen als auch ein Massenspektrum aufgenommen worden. Aus den jeweils drei Meßpunkten für die Gasarten sind Eichfaktoren ermittelt worden, die in Tabelle 2.1 aufgeführt werden. Die Peakhöhen im Massenspektrum müssen durch den Eichfaktor dividiert werden, um den Partialdruck zu erhalten, der der Anzeige der Ionisationsmeßröhre entspricht. Dieser Faktor ist durch die massenabhängige Empfindlichkeit des Massenspektrometers gegeben und beinhaltet nicht die unterschiedlichen Ionisationswahrscheinlichkeiten.

Den größten Beitrag des gemessenen Druckes liefert in abbildung 2.2 der Wasserstoff und das in dieser Arbeit besonders untersuchte Kohlenmonoxid. Der CO-Partialdruck beträgt $\approx 3 \cdot 10^{-12}$ mbar. Zeitliche Schwankungen dieses Wertes sowie eine Unsicherheit des Eichfaktors führen dazu daß man einen Fehler von $\pm 2,5 \cdot 10^{-12}$ mbar angeben muß.

Der linear verschiebbare Manipulator ermöglicht es, die Probe wahlweise unter das Rastertunnelmikroskop (STM), die Ionenkanone oder die LEED-Optik zu fahren. In der **STM-Position** kann das umgekehrte „Beetle STM“ auf dem Laufring, der die Probe umgibt, abgesetzt werden. Das STM dreht sich durch Anlegen geeigneter Spannungspulse auf

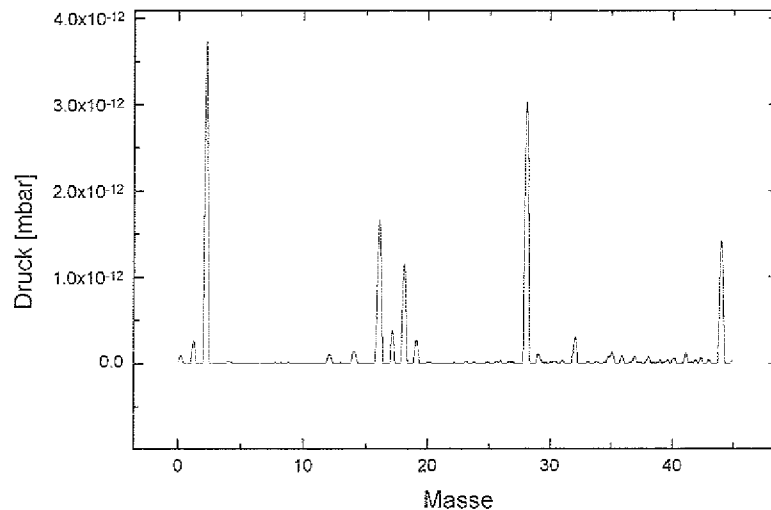


Abbildung 2.2: Normiertes Restgasspektrum

Während der Aufnahme des Massenspektrums wurde die Kammer von der Turbomolekularpumpe, der Ionenzerstäuberpumpe und der Kaltwand gepumpt. Die Peakhöhen von H_2 , CO und Xe sind mittels der Eichfaktoren normiert worden. In den Bereichen dazwischen sind grob interpolierte Eichfaktoren angewandt worden.

den Rampen und nähert sich so der Probe, bis ein Tunnelstrom gemessen werden kann. Der genaue Aufbau, die Funktionsweise und Resonanzfrequenzanalysen sind in früheren Veröffentlichungen zu finden [22, 27, 21]. Neuere Verbesserungen an diesem STM sind in [28] durchgeführt worden. Es sind die verschiedenen Schwingungsmodi des STM analysiert und durch Verkürzung der Piezoröhrchen störende Resonanzfrequenzen erhöht worden, so daß sie die Bildaufnahme nicht mehr beeinträchtigen. Um den gleichen maximalen Scanbereich wie mit den langen Piezoröhrchen zu erhalten, werden die Signale des Rastergenerators nachverstärkt. Große Fortschritte sind durch diese Änderungen im Bereich des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und in der maximalen Scangeschwindigkeit erreicht worden. Trotzdem ist es sinnvoll die Turbomolekularpumpe während der Messung auszuschalten, um Vibrationen zu vermeiden. Auch Schwingungen aus der Umgebung dürfen nicht auf das STM übertragen werden. Deswegen ist eine mehrstufige Schwingungsdämp-

fung entwickelt worden, die die Einkoppelung von Schwingungen reduziert [22, 27, 21]. Erstens hängt die gesamte Apparatur an Stahlfedern und zweitens ist die Probe auf einem Metallbarren montiert, der auf Vitonscheiben in dem Manipulator liegt. Eine besondere Anbindung der Probe an den Helium-Kryostaten vermeidet eine Einkoppelung von Schwingungen aus diesem Kryostaten.

Drei verschiedene Abbildungsarten bietet die STM-Elektronik. Erstens die direkte Wiedergabe der Spannung, die von dem Regelkreis an das Z-Piezo angelegt wird, um den Tunnelstrom konstant zu halten. Der Grauwert an jedem Bildpunkt entspricht in solchen Abbildungen der Höhe der STM-Spitze über der Probe. Zweitens kann das Höhensignal, bevor es digitalisiert wird, durch einen Hochpaß gefiltert werden. So treten Höhendifferenzen stärker hervor und es scheint, daß die Oberfläche von links beleuchtet wird. Die absolute Höhe der Spitze kann aber erst durch eine Rücktransformation berechnet werden [29]. Die dritte Abbildungsart entspricht der zweiten mit einer höheren Durchlaßfrequenz. Die meisten STM-Topographien in dieser Arbeit sind in einem der beiden letzten Modi abgebildet. Bei hohen Stufendichten wurde die höhere Durchlaßfrequenz gewählt. In der Abbildung 2.3 sind aus drei verschiedenen Bildern, die unterschiedlich dargestellt sind, monoatomare Stufen ausgeschnitten worden.

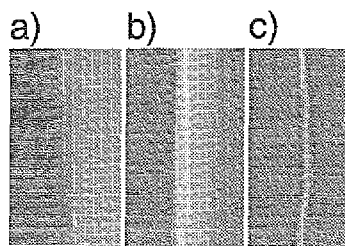


Abbildung 2.3: Stufen in drei verschiedenen Darstellungsmodi

Monotamare Stufen a) im Grauwertmodus, b) Hochpaß-gefiltert und c) stark Hochpaß-gefiltert.

In die **Position unter der Ionenkanone** kann sowohl die Probe als auch der Faradaybecher gebracht werden. Letzterer dient dazu, den Ionenstrom zu messen, den die dreigeteilte Ionenkanone abgibt. Jeder Teil der Kanone wird differentiell gepumpt. In der Ionisationskammer, in der Drücke von $P \approx 10^{-4}$ mbar benötigt werden, extrahiert man Elektronen aus einem heißen Filament, um mit Hilfe dieser Elektronen Ionen zu erzeugen.

Der Ionisationsbereich ist zur Beschleunigung der Ionen auf ein positives Potential U_{En} gelegt. Der zweite Teil der Ionenkanone ist ein Wienfilter. Hier werden die Ionen durch ein elektrisches und ein magnetisches Feld nach Massen und Ladungen selektiert. Dies hat zur Folge, daß der Ionenstrahl nahezu nur aus Ionen mit dem gewünschten Verhältnis von Masse zu Ladung besteht. Als Konsequenz sind die Oberflächen nach der Zerstäubung sauberer als nach dem Beschuß mit einer Ionenkanone ohne Wienfilter. So war es vor dem Einbau des Wienfilters unumgänglich, nach dem Beschuß die Oberfläche durch ein Glühen in Sauerstoff von Kohlenstoff zu befreien. Dieser Schritt kann durch den Filter entfallen. In einer dritten Stufe der Kanone wird der Ionenstrahl gerastert, so daß eine Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ gleichmäßig bestrahlt wird.

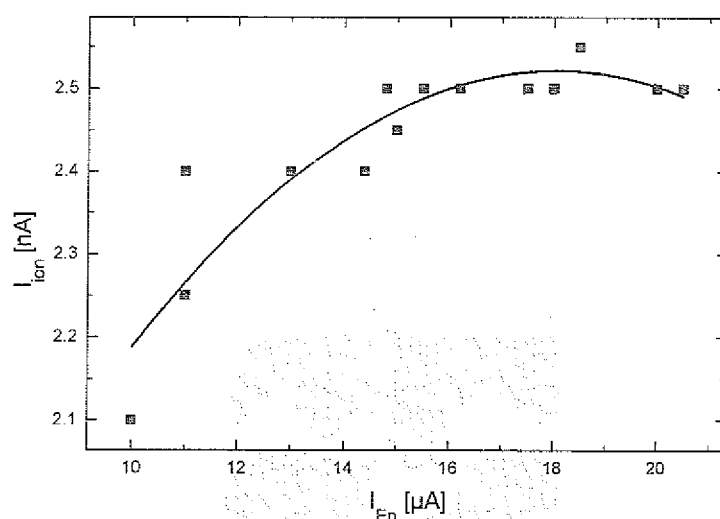


Abbildung 2.4: Eichung der Ionenstrommessung

Abhängigkeit des Ionenstroms gemessen im Faraday-Becher von dem Strom gemessen an der Ionenkanone. Meßpunkte und angepaßtes Polynom zweiter Ordnung

Der Ionenstrom I_{ion} kann nur gemessen werden, wenn der Faradaybecher unter der Kanone steht. Wird die Probe bestrahlt, so ist keine direkte Strommessung möglich. Man kann aber den Strom I_{En} messen, der benötigt wird um die Beschleunigungsspannung U_{En} aufrecht zu halten. Es stellt sich heraus, daß I_{ion} als Funktion von I_{En} beschrieben

werden kann. I_{En} wird über ein Digitalmultimeter auf einem Computer gespeichert. Den Zusammenhang von I_{En} und dem Ionenstrom I_{ion} kann man also nutzen, um während der Erosion den Ionenstrom zu messen. Für positive Xe Ionen von 1 keV Energie ist dieser Zusammenhang in Abbildung 2.4 aufgetragen. Die durchgezogene Linie entspricht einem Polynom zweiter Ordnung, das an die Datenpunkte angepaßt wurde. Die Gleichung lautet:

$$I_{ion} = a_0 + a_1 \cdot I_{En} + a_2 \cdot I_{En}^2. \quad (2.1)$$

Da die Charakteristik der Ionenkanone etwas schwankt, wurden die Parameter a_0 bis a_2 für die meisten Erosionsexperimente bestimmt. Typische Werte sind $a_0 = 0,84$ nA, $a_1 = 1,86 \cdot 10^{-4}$ und $a_2 = -5,15$ 1/A.

Eine letzte Position der Probe sei noch erwähnt. Mit Hilfe der **niederenergetischen Elektronen Beugung (LEED)** kann man die Probenoberfläche untersuchen. Es handelt sich hier um eine Vier-Gitter-LEED-Optik mit einem Fluoreszenzschirm auf dem die rückgestreuten Elektronen sichtbar gemacht werden. Die Elektronenkanone sitzt genau in der Mitte der sphärischen Optik, d.h. der Elektronenstrahl trifft senkrecht auf die Pt-Oberfläche und man erhält auf dem Fluoreszenzschirm eine Projektion des reziproken Raumes. Der Vorteil dieser Methode gegenüber STM Messungen ist, daß man ein Ergebnis erhält, das bereits über einen größeren Oberflächenbereich gemittelt ist. Allerdings erhält man keine mikroskopische Abbildung des Realraumes. Im Kapitel 6 wird diese Methode angewandt, um Ergebnisse aus der STM-Messung zu untermauern. Funktionsweisen des LEED entnimmt man der Literatur (z.B.: [30, 31, 32]).

2.2 Probenpräparation

Voraussetzung für saubere Experimente ist eine saubere Probenoberfläche. Dazu wird die Probe folgendermaßen präpariert.

Vor dem Einbau in die UHV-Kammer ist die Probe orientiert und plangeschliffen worden, und weist einen Fehlwinkel zur (111) Oberfläche von weniger als $0,1^\circ$ auf. Der Pt Einkristall wird in einer Halterung im Manipulator eingebaut. Er liegt dort auf Saphir-Kugeln und wird mit Wolfram-Federn festgeklemmt. Aus einem Wolfram-Rhenium-Filament, das unter der Probe angebracht ist, werden Elektronen mittels Hochspannung gegen die Pro-

benunterseite beschleunigt. So kann die Probe mittels Elektronenstoß geheizt werden. Ein NiCr/Ni Thermoelement wird von der Seite an die Probe punktgeschweißt, um die Temperaturmessung direkt an der Probe durchführen zu können. In einem letzten Schritt wird Propanol auf die Oberfläche getropft und mit Helium weggeblasen. Nach dieser Säuberung wird der Manipulator innerhalb weniger Minuten in die Kammer eingebaut und diese abgepumpt. Standardmäßig wird die Kammer ca. 48 Stunden bei 150° C ausgeheizt.

Nun beginnt die Reinigung im Vakuum. Zum einen wird die Probe in einer Sauerstoffatmosphäre ($P = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar) bei 720 K geglüht. Dieses Vorgehen führt zur Reaktion von Kohlenstoff zu CO bzw. CO_2 . Beide Produkte desorbieren oberhalb von 450 K. Ein weiterer Vorgang ist die Zerstäubung der Oberfläche mit positiven Xe Ionen, die eine Energie von 1 keV besitzen. Durch den energiereichen Einschlag werden Pt-Atome abgetragen. Natürlich zerstäubt man auch vorhandene Fremdatome. Dies wird bei 950 K durchgeführt, damit große Terrassen erzeugt werden können. Wird bei tieferen Temperaturen die Zerstäubung durchgeführt, so erhält man meist kleinere flache Bereiche und findet Stufenbündel. Zwischen den einzelnen Reinigungsschritten wird die Probe auf 1150 K hochgeheizt. Dadurch werden noch vorhandene Unebenheiten in der Oberfläche ausgeglichen. Diese drei Prozesse werden mehrfach wiederholt.

Zur Untersuchung der Reinheit wird das STM genutzt. Obwohl es keine chemische Informationen gibt, welche Atome sich auf der Oberfläche befinden, hinterlassen die meisten Verunreinigungen einen „Fingerabdruck“ in der Topographie der Oberfläche. Die meisten Probleme bereitet Kohlenstoff. Die C-Atome lagern sich während des Ausheizens zu kleinen Inseln an der Stufenkante zusammen. Dort führen sie zu einem „Pinning“, d.h. im STM Bild sind die Stufenkanten keine geraden Linien. An den C-Inseln weisen die Kanten Ecken auf. Andere Adsorbate führen zu punktförmigen Erhebungen, die eine andere Höhe als die Pt-Stufenhöhe aufweisen. Erst wenn keine solche Strukturen mehr zu erkennen sind, geht man davon aus, daß die Probe sauber ist. Ist dieser Zustand einmal erreicht, so ist es ausreichend, zwischen den Experimenten die Oberfläche mit Ionen zu zerstäuben und nachträglich auszuheizen.

2.3 Verdampfer auf Basis der Widerstandsheizung

In dieser Arbeit soll das Schichtwachstum von Pt auf Pt(111) untersucht werden. Um den Einfluß kleiner Partialdrücke auf das Schichtwachstum untersuchen zu können, ist es wichtig, daß der Verdampfer so wenig Fremdatome abgibt, wie es eben möglich ist. Außerdem soll die Aufdampfrate variiert werden können. In verschiedenen Arbeiten [33] wird gezeigt, daß CO nahezu ausschließlich durch ionisierende Strahlen in guten UHV-Kammern erzeugt wird. Bisher benutzte Verdampfer erhitzen das Material durch Elektronenstrahlen. Die hochenergetischen Elektronen erzeugen durch Ionisation und Wandstöße Kohlenmonoxid, das auf das Substrat gelangen kann. Um dies zu vermeiden, ist ein Verdampfer auf Basis der Widerstandsheizung entwickelt worden. Sein Aufbau ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Die Abbildung ist als Querschnitt AB durch die Kammer in Abbildung 2.1 gezeichnet.

Um eine Präparation des Verdampfergutes außerhalb der UHV-Kammer durchzuführen, ist es möglich den Verdampfer ganz zurückzufahren und bei geschlossenem Ventil (Ve1) zu demontieren. So kann das Verdampfergut gewechselt werden, ohne die Kammer zu belüften. Ein Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre ist ebenfalls möglich. Jedes neue Pt-Filament wird in einer O_2 -Atmosphäre geglüht, während das Ventil Ve1 geschlossen ist.

Der Verdampfer besteht im wesentlichen aus zwei Kupferrohren, zwischen deren Enden ein Pt-Draht eingespannt ist, der durch einen Strom I_{Vd} erhitzt wird. Die spezielle Form des Filamentes (Abbildung 2.6) bewirkt, daß nur der vordere Teil des Drahtes glüht, der aus drei verdrehten Pt-Drähten mit jeweils einem Durchmesser von 0,2 mm besteht. Die beiden Seitenteile aus jeweils 6 verdrehten Pt-Drähten des gleichen Durchmessers dienen dazu, den glühenden Teil so zu halten, daß keine Materialien außer Pt aufgeheizt werden. Man braucht hier sechs anstelle von drei Drähten, damit die haltenden Drähte nicht zu heiß werden. Denn durch mehrfaches Glühen wird Pt-Draht weicher und das Filament würde sich verbiegen. Mehr als sechs haltende Pt-Drähte würden die Wärmeleitfähigkeit unnötig steigern. Entsprechend müßte man mehr Leistung aufbringen, um den glühenden Teil zu erwärmen, und man würde die Kupferrohre stärker erwärmen.

Eine Abschirmung verhindert, daß das STM während der Deposition erwärmt oder mit Metallatomen bedampft wird. Im ersten Fall könnte es sein, daß die Funktion der Piezo-Röhrchen nicht mehr gewährleistet ist. Im zweiten Fall könnte es zu Kurzschlüssen

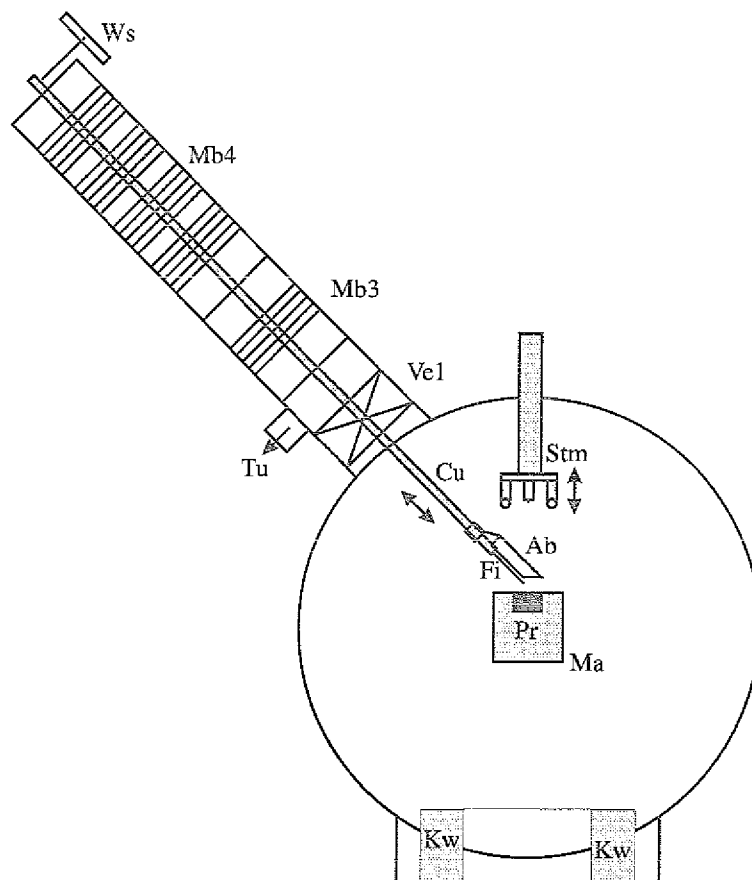


Abbildung 2.5: Verdampfer auf Basis der Widerstandsheizung

Ma: Manipulator, Pr: Pt-Probe, Fi: Pt-Filament, Ab: Abschirmung, Cu: 2 Kupferzuleitungen, Vel: Ventil, Mb3 und Mb4: Membranbalg, Ws: Wasserkühlung, Tu: Anschluß mit Ventil für Turbomolekularpumpe, Kw: Kaltwand, Stm: Rastertunnelmikroskop. Schnitt AB in Abbildung 2.1

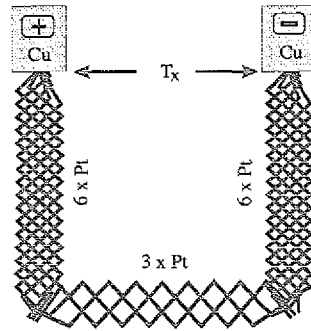


Abbildung 2.6: Das Verdampferfilament

Das Filament ist an den Enden in die Kupferzuleitungen (Cu) eingeklemmt und besteht aus verdrehten Pt-Drähten.

zwischen den Leiterbahnen auf dem STM-Körper bzw. zwischen den einzelnen Elektroden an den Piezos kommen. Die Abschirmung und die Kupferrohre sollen sich während der Deposition möglichst wenig erwärmen, da jede Erwärmung mit einer Desorption von Adsorbaten verbunden ist. Deswegen werden die Kupferrohre außerhalb der UHV-Kammer an eine kombinierte Luft- und Wasserkühlung angeschlossen.



Abbildung 2.7: Wärmefluß im Verdampfer

Der Wärmefluß in dem Ofen wird dargestellt wie in einem elektrischen Spannungsteiler. T_x ergibt sich mit den Leitwerten und den bekannten Temperaturen T_1 und T_2 aus der Bedingung, daß die transportierte Wärme P_{Pt} durch die Pt-Halterung gleich groß ist wie die durch das Kupferrohr P_{Cu} .

Eine Abschätzung der Temperatur T_x am Übergang von Pt auf Cu soll bestätigen, daß es gelungen ist, die Kupferrohre auf einer niedrigen Temperatur zu halten. Die Temperatur des 3-fachen Filamentes ist $T_2 = 1700$ K und die Kühlung hält das Ende der Kupferleitung auf $T_1 = 290$ K. Im stationären Zustand ist die transportierte Wärme P_{Cu} durch das Kupferrohr gleich der Wärme P_{Pt} , die durch den 6 fachen Pt-Draht fließt. Wärmestrahlungsverluste im 6-fachen Pt-Draht und im Kupferrohr werden vernachlässigt. Die Rechnung

erfolgt analog zu Rechnungen für einen Spannungsteiler in der Elektronik (Abbildung 2.7). Dabei werden die Spannungen, die Ströme und die elektrischen Leitfähigkeiten ersetzt durch die Temperaturen, die Wärmeströme und die Wärmeleitfähigkeiten (in dieser Reihenfolge). Die Wärmeleitfähigkeiten werden aus den Querschnittsflächen $A_{Cu} = 5 \cdot \pi \text{ mm}^2$ und $A_{Pt} = 0,06 \cdot \pi \text{ mm}^2$, den Längen $L_{Cu} = 488 \text{ mm}$ und $L_{Pt} = 20 \text{ mm}$ sowie den spezifischen Leitwerten $\lambda_{Cu}(300 \text{ K}) = 0,386 \frac{\text{W}}{\text{K mm}}$ und $\lambda_{Pt}(1000 \text{ K}) = 0,088 \frac{\text{W}}{\text{K mm}}$ [34] berechnet. Den Übergang von Pt auf Kupfer betrachtet man als einen Knoten, an dem alle ankommenden Wärmeströme durch abfließende Wärmeströme kompensiert werden. Der ankommende Wärmestrom gelangt über das Pt-Filament an den Knoten und wird nur über das Kupferrohr abgeführt. Also gilt

$$P_{Pt} = P_{Cu} \quad (2.2)$$

$$\lambda_{Pt} \cdot \frac{A_{Pt}}{L_{Pt}} (T_2 - T_x) = \lambda_{Cu} \cdot \frac{A_{Cu}}{L_{Cu}} (T_x - T_1) \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow T_x = \frac{\lambda_{Cu} \cdot \frac{A_{Cu}}{L_{Cu}} \cdot T_1 + \lambda_{Pt} \cdot \frac{A_{Pt}}{L_{Pt}} \cdot T_2}{\lambda_{Cu} \cdot \frac{A_{Cu}}{L_{Cu}} + \lambda_{Pt} \cdot \frac{A_{Pt}}{L_{Pt}}} \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow T_x = 346 \text{ K} \quad (2.5)$$

Dies bedeutet, daß das Ende des Kupferrohres nach den obigen Annahmen um 56 K erwärmt wird. Dieser Wert wird erst erreicht, wenn sich das System in einem stationären Zustand befindet. Auf Grund der Wärmekapazität des Kupfers wird sich die Temperatur des Rohres von unten asymptotisch diesem Wert nähern. Andererseits sind die Erwärmung der haltenden Pt-Drähte durch den Strom und Wärmeverluste durch Abstrahlung von der Halterung nicht berücksichtigt. Dadurch kann die wahre Temperatur T_x von dem berechneten Wert abweichen.

Eine weitere Vorgabe für den Ofen ist die Depositionsrate R , die größer als $5 \cdot 10^{-3} \text{ ML/s}$ sein muß. Dies ist wichtig, um erstens das Verhältnis von auf die Probe auftreffenden Restgasatomen zu deponierten Pt Atomen klein zu halten und um zweitens die Dauer von Experimenten im Rahmen zu halten. So benötigt man bei $R = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ML/s}$ mehr als 16 Stunden, um eine Schicht von 300 Monolagen zu erhalten. Die Rate wird von zwei Größen maßgeblich beeinflusst. Zum einen steuert man mit dem Strom I_{Vd} die Temperatur des Filaments. Die Anzahl der das Filament verlassenden Pt-Atome wird bei

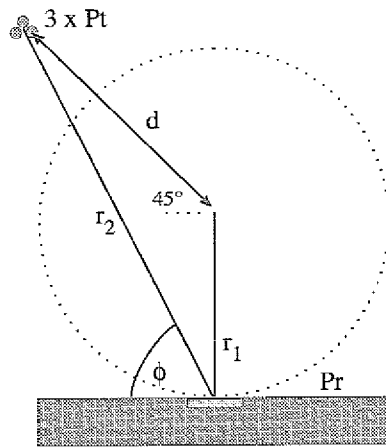


Abbildung 2.8: Entfernung des Filaments zur Probe

Der Abstand d kann durch Verschieben des Filaments variiert werden. Dadurch wird auch der für die Depositionsrate relevante Wert r_2 verändert. Der hellgraue Bereich in der Pt-Probe(Pr) wird mit dem STM untersucht.

steigender Temperatur gemäß eines Boltzmann-Termes mit dem Vorfaktor ν_{Vd} und der Aktivierungsenergie E_{Vd} steigen. Unter der Annahme, daß die Länge des Filamentes klein gegenüber der Entfernung des Filamentes zur Probe ist und unter Vernachlässigung von r_1 kann man den Ofen als einen Punktstrahler betrachten. Die Depositionsrate wird beeinflusst von dem Winkel Φ zwischen der Oberfläche und der Richtung von r_2 . Man kann also abschätzen, daß die Depositionsrate proportional ist zu $\sin(\Phi)/d^2$. Mit Hilfe dieser Abschätzung ist die Rate eingestellt und durch Testexperimente genau bestimmt worden. Es wurden Depositionsraten von mehr als $1 \cdot 10^{-2}$ ML/s erreicht.

Von der zweiten Möglichkeit die Rate zu verändern, der Variation des Filamentstromes, wird kein Gebrauch gemacht. Die Temperatur des Filamentes wird visuell auf $T \approx 1700$ K eingestellt und nur durch geringe Stromänderungen δI_{Vd} variiert. Dadurch soll die Stabilität des Filamentes gewährleistet werden. Zu hohe Temperaturen bergen die Gefahr, daß das Filament partiell aufschmilzt und bricht.

2.4 Durchführung höchst sauberer Depositionsexperimente

Ein Ziel ist es, daß während der Deposition möglichst geringe Mengen an Fremdatomen auf die Probe gelangen, wie oben bereits erwähnt wurde. Die Konzeption des Verdampfers, die Erzeugung eines sehr guten UHVs und die Präparation einer sauberen Probe sind bereits besprochen. Deswegen soll im weiteren besprochen werden, wie die entsprechenden Experimente durchgeführt werden und wie stark der Druckanstieg in der Kammer ist. Durch die zeitliche Abfolge der einzelnen Schritte während eines Experimentes kann die adsorbierte Fremdatommenge beeinflußt werden. Grundsätzlich versucht man, so schnell wie möglich nach der Probenpräparation die Deposition zu starten. Allerdings muß auch der Ofen in einem sehr reinem Zustand gehalten werden. Als besonders empfehlenswert hat sich folgendes Vorgehen herausgestellt, das in Tabelle 2.2 skizziert ist.

Schritt	Ofenstrom I_{Vd}	Aktion	Pumpe
1	-	Probe ausheizen (1150 K, 1 min)	Iz + Tu
2	-	Zerstäuben (950 K, Xe 1keV)	Tu
3	4A	Ofen anwärmen	Iz + Tu + Kw
4	$I_{Exp} + 0,1A$	Ofen ausheizen	Iz + Tu + Kw
5?	4A	He-Kühlung	Iz + Tu + Kw
6	4A	Probe ausheizen (1150 K, 30 s)	Iz + Tu + Kw
7?	4A	CO-Einlaß	Iz + Tu + Kw
8	I_{Exp}	Experiment bei der Proben temperatur T_{Exp}	Iz + Tu + Kw
9	-	Abbildung der Oberfläche mit dem STM	Iz + Kw

Tabelle 2.2: Schematischer Ablaufplan der Wachstumsexperimente

Schritte, die mit einem Fragezeichen versehen sind, werden nur bei Bedarf ausgeführt. Iz: Ionenzerstäuberpumpe, Tu: Turbomolekularpumpe, Kw: Kaltwand mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Mit dem Ofenstrom ist der elektrische Strom durch das Pt-Filament des Ofens gemeint.

Die Schritte der Tabelle werden chronologisch abgearbeitet und genauso in diesem Abschnitt beschrieben. Im ersten Schritt werden leicht desorbierbare Gase durch ein Aushei-

zen der Probe bei 1150 K über eine Minute von der Probe gelöst. Die Ionenzerstäuberpumpe und die Turbomolekularpumpe halten den Kammerdruck während dieses Vorganges unter $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Für den zweiten Schritt wird die Ionisationskammer der Kanone mit einem Druck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar Xenon gefüllt. Die Ionenzerstäuberpumpe wird durch ein Plattenventil von der Kammer getrennt. Nach Einschalten der Kanone wird mit dem Faradaybecher der Ionenstrom gemessen. In der Regel liegt er bei $I_{ion} \approx 2,5 \cdot 10^{-9}$ A in der Öffnung des Faradaybecher ($A_F = \pi \cdot 0,5^2 \text{ mm}^2$). Die Erosionsrate R_{ion} läßt sich folgendermaßen berechnen:

$$R_{ion} = \frac{I_{ion} \cdot A_{Pt}}{e \cdot A_F} \cdot Y_s = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot Y_s \frac{ML}{s} \quad (2.6)$$

A_{Pt} ist die Fläche einer Einheitszelle auf der Pt(111) Oberfläche und Y_s ist die Zerstäubungsausbeute, die angibt, wieviele Atome pro eintreffendem Ion im Mittel zerstäubt werden. Sie wurde von Th. Michely et al. experimentell für Xe auf Pt(111) ermittelt und man erhält $Y_s = 4$ bei einer Energie von 1 keV [35]. Die notwendige Dauer der Erosion wird so bestimmt, daß jeweils etwas mehr abgetragen wird, als im vorhergehenden Experiment deponiert worden ist. Ist die Temperatur der Probe mittels eines Reglers auf konstant 950 K eingestellt, so wird die Erosion durch die Plazierung der Probe unter der Ionenkanone gestartet.

Nach Ablauf der berechneten Erosionszeit wird die Probe aus dem Ionenstrahl gefahren. Der Strahl wird abgeschaltet, der Xe Zufluß unterbrochen, die Probenheizung abgeschaltet, das Ventil zur Ionenzerstäuberpumpe geöffnet und die Kaltwand mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Innerhalb weniger Minuten stellt sich ein Druck von weniger als $3 \cdot 10^{-11}$ mbar ein. Nun wird der Ofen von Adsorbaten befreit. Es ist wichtig, daß die Probe während dieses Prozesses weit entfernt ist. Der Ofen wird zunächst eine Minute bei 4 A betrieben, bevor er 30 s lang mit einem Strom von 0,1 A mehr als dem für das Experiment vorgesehenen Strom arbeitet (Schritt 4). Danach wird der Ofenstrom auf den im Experiment benötigten Wert I_{Exp} eingestellt. Das Netzgerät des Ofens ist mit zwei Potentiometern für die Stromeinstellung ausgestattet, die man mit einem Schalter wahlweise aktivieren kann. Einer dieser Potentiometer ist nun auf den Strom für das Experiment eingestellt. Der Zweite bleibt immer auf 4 A stehen. Den Letzteren aktiviert man nun und

der Filamentstrom des Ofens wird bis zum Experiment auf 4 A gehalten.

Möchte man die Deposition bei tiefen Temperaturen ($T \leq 300$ K) durchführen, so wird im Schritt 5 der He-Fluß durch den Kryostaten gestartet. Andernfalls kann man direkt das Ausheizen der Probe auf 1150 K für 30 s durchführen (Schritt 6). Nach diesem Schritt wird der Temperaturregler der Probe auf die für das Experiment gewünschte Temperatur eingestellt, so daß die Probentemperatur nicht mehr unter diesen Wert sinkt. Der Kammerdruck beträgt zu diesem Zeitpunkt weniger als $3 \cdot 10^{-11}$ mbar. Falls der Einfluß eines Adsorbates wie zum Beispiel CO untersucht werden soll, wird nun der entsprechende Druck eingestellt und die gewünschte Zeit gewartet, bis die Deposition gestartet wird (Schritt 7).

Für die Deposition (Schritt 8) wird die Probe unter den Ofen gefahren, der in der für die Depositionsrate R erforderlichen Entfernung justiert ist. Durch Umlegen des Wahlschalters der beiden Potentiometer wird der Filamentstrom von 4 A auf den gewünschten Wert hochschnellen. Genauso schnell wird nach Ablauf der gewählten Depositionsdauer der Strom abgeschaltet. Gleichzeitig wird die Probenheizung abgeschaltet und gegebenenfalls der Zufluß von Adsorbaten unterbrochen. Anschließend wird das STM bei einer Temperatur deutlich unter der Experimenttemperatur abgesetzt. Die Turbomolekularpumpe wird durch ein Ventil von der Kammer abgetrennt und abgeschaltet, um Vibrationen zu vermeiden.

Es wird in Abbildung 2.9 dargestellt, welche Fremdatome während der Deposition im Restgas vorzufinden sind. Die Spektren sind gemäß Tabelle 2.1 normiert und ein Referenzspektrum der Kammer (siehe Abbildung 2.2) ist subtrahiert worden.

Die Spektren zeigen, daß bei 4 A nahezu kein Druckanstieg zu sehen ist, während bei 5,7 A ein Anstieg des Wasserstoff- und des Masse-28-Peaks zu sehen ist. Letzterer repräsentiert vor allem den Kohlenmonoxid-Partialdruck. Mögliche Kohlenwasserstoffe hätten Satellitenpeaks und Stickstoff ($M=28$) einen stärkeren Peak bei der Masse 14 zur Folge. Die Höhe des Partialdruckanstiegs der Masse 28 beträgt $1,5 \cdot 10^{-12}$ mbar. Dies ist ein extrem niedriger Wert und ermöglicht die Untersuchung des Pt-Wachstums nahezu ohne CO Einfluß. Der Vergleich zu früheren Messungen, bei denen ein Totaldruckanstieg von bis zu $1 \cdot 10^{-9}$ mbar berichtet wird [36], zeigt die deutlichen Vorteile dieses Ofens gegenüber dem früher verwendeten Ofen, der ein Pt-Plättchen mittels eines Elektronen-

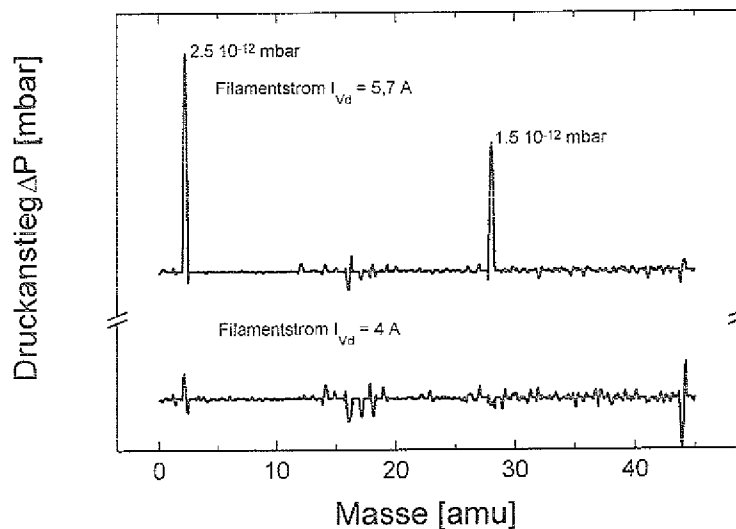


Abbildung 2.9: Durch den Ofen verursachter Druckanstieg

ΔP in Abhängigkeit von der Molekülmasse. Unten wird der Ofen mit 4 A und oben mit 5,7 A betrieben. Alle drei Pumpstufen sind aktiv während der Messung und von den ursprünglichen Daten ist das Spektrum in Abbildung 2.2 abgezogen worden, um den Druckanstieg zu erhalten.

strahles erhitze. Der Druckanstieg ist um etwa 2 Zehnerpotenzen geringer.

2.5 Durchführung der Erosionsexperimente

An die Erosionsexperimente werden die gleichen Sauberkeitsanforderungen gestellt wie an die Depositionsexperimente. So wird die Probenpräparation (Schritt(1-3)) identisch durchgeführt (siehe Tabelle 2.3). Von Vorteil ist hier der massenselektierte Ionenstrahl, durch den während des Experimentes keine Verunreinigungen auf die Probe gelangen. Die Erosionsrate ist hier von großer Bedeutung. Deswegen wird vor dem Start der Erosion das Verhältnis von I_{ion} zu I_{En} mittels einer Kurve wie in Abbildung 2.4 bestimmt. Es wird ein digitales Multimeter an den Monitor-Ausgang von I_{En} angeschlossen, das die Meßergebnisse an einen Computer über eine serielle Schnittstelle leitet. Hier kann der Ionenstrom in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen werden (siehe Abbildung 2.10). Dies

Schritt	Aktion	Pumpe
1	Ausheizen der Probe (1150 K 1 min)	Iz + Tu
2	Zerstäuben (950 K, Xe 1keV)	Tu
3	Ausheizen der Probe (1150 K, 30 s)	Tu
4	Eichung des Verhältnisses I_{ion}/I_{En}	Tu
5	Experiment bei der Probentemperatur auf T_{exp}	Tu
6?	Eichung des Verhältnisses I_{ion}/I_{En}	Tu
7	Abbildung der Oberfläche mit dem STM	Iz + Kw

Tabelle 2.3: Schematischer Ablaufplan der Erosionsexperimente

Iz: Ionenzerstäuberpumpe, Tu: Turbomolekularpumpe, Kw: Kaltwand mit flüssigem Stickstoff gefüllt.

geschieht während des gesamten Experimentes. Es wird gestartet durch Verschieben der Probe unter die Ionenkanone. Die Probentemperatur wird wiederum mittels der geregelten Heizung gesteuert. Das Experiment wird durch das Bewegen der Probe aus dem Ionenstrahl gestoppt. Nach längeren Experimenten wird erneut eine Eichkurve aufgenommen. Ansonsten werden Ionenkanone, Xenon Zufluß und Probenheizung abgeschaltet. Danach wird das Ventil zur Ionenzerstäuberpumpe geöffnet und die Kaltwand gefüllt. Nach wenigen Minuten ist der Druck in der Kammer unter $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Ein typischer zeitlicher Verlauf des Ionenstromes während der Erosion ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

Aus dieser Kurve berechnet man nach Gleichung 2.6 die zeitabhängige Erosionsrate R_{ion} . Durch Integration über die Dauer des Experimentes erhält man einen genauen Wert der insgesamt abgetragenen Lagen, und es ist möglich, die Abweichung der Rate von der gewünschten Rate zu berechnen. In dem abgebildeten Beispiel beträgt der mittlere Strom 2,51 nA und die Standardabweichung ist 0,01 nA. Ein Fehler in der Erosionsrate von 0,4 Prozent ergibt sich.

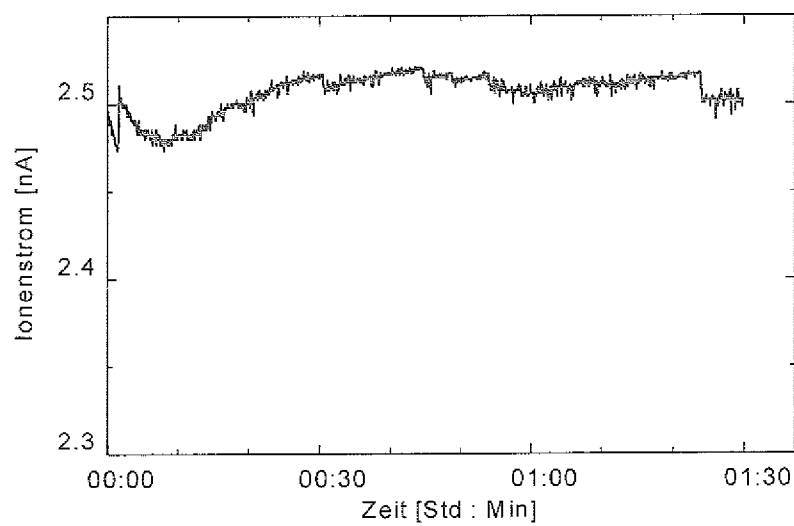


Abbildung 2.10: Zeitlicher Verlauf des Ionenstromes

I_{ion} während eines Erosionsexperimentes.

Kapitel 3

Homoepitaktisches Schichtwachstum (Grundlagen und bisherige Ergebnisse)

In diesem Kapitel werden Prozesse besprochen, die das Schichtwachstum maßgeblich beeinflussen. Da die meisten der dazugehörigen Theorien bereits in der Literatur ausführlich diskutiert worden sind, werden nur die Ansätze und die Ergebnisse dieser Theorien dargestellt.

Das Kapitel gliedert sich in 3 Abschnitte. Der erste beschreibt die prinzipielle Entwicklung einer Oberfläche während der Deposition und benennt die wichtigsten atomaren Prozesse, die für die Entwicklung der Morphologie von Bedeutung sind. Die Prozesse sind auf der Pt(111) Oberfläche schon mehrfach Objekt von morphologischen Untersuchungen gewesen, und die bekannten Ergebnisse werden im zweiten Abschnitt kurz dargestellt. Im Kapitel 4 werden Resultate, die mit dem neuen Verdampfer (Abschnitt 2.3) gewonnen wurden, die Ergebnisse ergänzen und teilweise korrigieren. Die Ergänzung wird sich zu einem großen Teil auf die Aufrauhung und Vergrößerung der Oberfläche beziehen. Deshalb werden im 3. Abschnitt dieses Kapitels die Theorie und bereits veröffentlichte Ergebnisse aus Experimenten und Simulationen zur Aufrauhung und Vergrößerung dargestellt.

3.1 Prinzipien der Homoepitaxie

Im folgenden Abschnitt werden Prozesse besprochen, die bekannterweise für das Schichtwachstum von großer Bedeutung sind. Beginnend mit den ersten Atomen, die die Oberfläche erreichen, werden Prozesse in der Reihenfolge besprochen, in der sie in der Epitaxie auftreten. So beginnt man mit der Nukleation von Inseln, geht über zu ihrem Wachstum, um schließlich Pyramiden beschreiben zu können. Vorab veranschaulicht die Abbildung 3.1 anhand eines Kugelmodells der Pt(111) Oberfläche die im Text benutzten Begriffe.

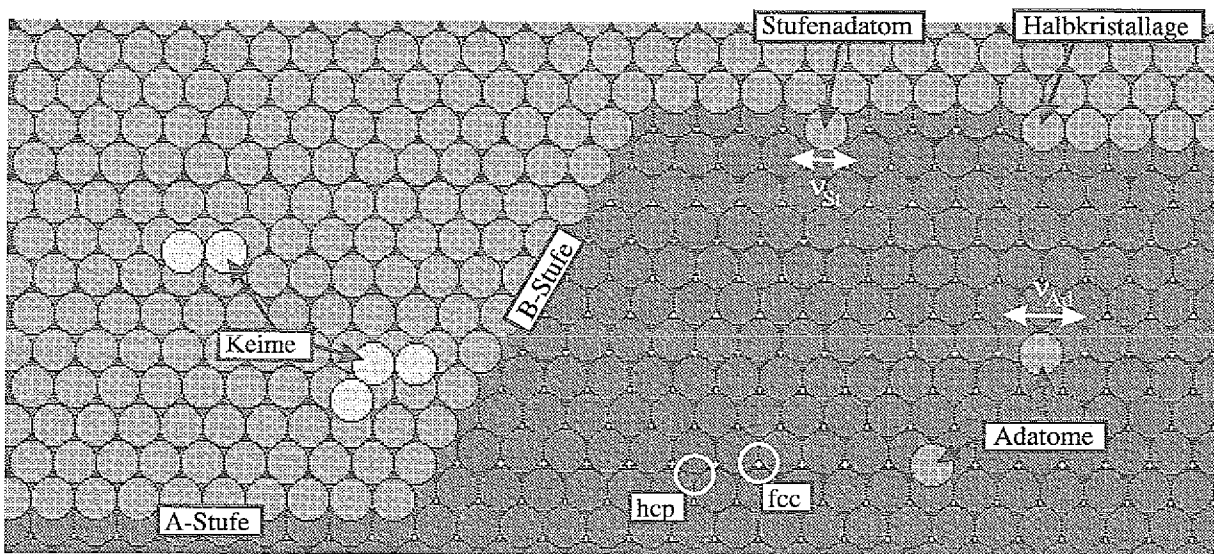


Abbildung 3.1: Das Kugelmodell einer fcc (111) Oberfläche.

ν_{Ad} ist die Sprungrate von Adatomen auf einer freien Terrasse und ν_{St} gibt die Sprungrate entlang einer Stufe an.

Nukleation

Atome, die den Ofen (Kapitel 2.3) verlassen, werden auf der Probe mit einer Rate R abgeschieden. R (in [ML/s]) gibt auch die Anzahl der im Mittel pro Einheitszelle auf der Probe auftreffenden Atome an. Zunächst soll ein einzelnes Atom betrachtet werden, das auf der Oberfläche adsorbiert ist. Bei nicht zu tiefen Temperaturen hat es die Möglichkeit auf der Probe zu diffundieren. Dabei hält es sich ausschließlich an fcc-Gitterplätzen auf

[37]. Alle diese Plätze sind auf einer idealen (111) Fläche gleichwertig. Die Sprungrate eines Atomes kann mit folgender Gleichung beschrieben werden.

$$\nu_{Ad} = \nu_{Ad,0} \cdot e^{-\beta E_{Ad}} \quad (3.1)$$

Dabei ist $\nu_{Ad,0}$ ein Vorfaktor der Größenordnung $10^{13} s^{-1}$. Die Aktivierungsenergie E_{Ad} ist in zwei verschiedenen Experimenten ermittelt worden und hat einen Wert von 0,26 eV, so daß ab einer Temperatur T von 100 K auf der Zeitskala der Experimente Adatome mobil auf Pt(111) sind ($\beta = 1/kT$, k Boltzmann-Konstante) [38, 39].

Die reale Probe ist mit Stufen versehen. So hat der in dieser Arbeit benutzte Kristall einen mittleren Stufenabstand von ca. 4000 Å, das entspricht einem Fehlwinkel $\alpha = 0,03^\circ$. Trifft ein Adatom eine solche Stufe, so kann es an der Stufe zusätzlich mit zwei Atomen Bindungen eingehen. Es ist stärker gebunden und wird an diesen Plätzen bevorzugt eingebaut. Sind die Bedingungen der Deposition so, daß alle Adatome an Stufen eingebaut werden, spricht man von Wachstum durch Stufenwanderung („step-flow“). Davon unterscheidet man Bedingungen, bei denen zwei Adatome, die gleichzeitig auf der Oberfläche diffundieren, sich treffen und zusammenlagern können. In einem Cluster ist jedes Atom außer zur Unterlage auch mit seinem Nachbarn verbunden und somit in einer energetisch günstigeren Lage. Treffen noch weitere Adatome zu diesem Keim, so wird die Bindung der Atome an den Keim fester. Abhängig von der Temperatur können solche Keime allerdings auch wieder zerfallen. Man spricht von einem stabilen Keim, wenn die Wahrscheinlichkeit zu zerfallen kleiner ist als die zu wachsen. i wird definiert als die Anzahl der Atome in dem größten Keim der nicht stabil ist (kritischer Keim). Die Nukleation von stabilen Keimen findet vor allem zu Beginn der Deposition statt. Ist einmal eine hinreichend große Dichte von Keimen entstanden, so lagern sich alle später auftreffenden Atome an diese Keime an. Die Anzahl der entstandenen stabilen Keime ρ pro Oberflächengitterplatz geht also in eine Sättigung. Die gesättigte Dichte kann man nach der folgenden Gleichung berechnen [40, 41].

$$\rho = const \cdot \left(\frac{R}{\nu_{Ad}} \right)^{\frac{1}{i+2}} \left(e^{\beta E_i} \right)^{\frac{1}{i+2}} \quad (3.2)$$

E_i ist die Bindungsenergie des kritischen Keimes, die durch das Zusammenlagern von

i Adatomen zu einem Keim der Größe i gewonnen wird [42]. Die Gleichung wird übersichtlicher, wenn man den Logarithmus von ρ berechnet. Es ergibt sich:

$$\ln(\rho) = \text{const} + M \cdot \beta, \quad M = \frac{E_{Ad} \cdot i + E_i}{i + 2}. \quad (3.3)$$

An der Gleichung erkennt man auch, daß bei konstantem i die Relation $\ln(\rho) \propto \beta$ gilt. Deswegen werden die experimentellen Inseldichten in Arrhenius-Diagrammen ($\ln(\rho)$ gegen $1/T$) dargestellt. Dieser Zusammenhang wurde in [38] benutzt, um den Wert von $E_{Ad} = 0,26$ eV zu bestimmen.

Form der Inseln

Wie bereits gesagt ist die Bildung neuer Inseln bzw. stabiler Keime in der Regel nach einer Bedeckung θ von wenigen Prozent einer Monolage abgeschlossen. Es befinden sich dann so viele Inseln auf der Oberfläche, daß sich alle Adatome durch Diffusion an bereits bestehende Inseln anlagern. In dieser Phase wachsen die Inseln. Die resultierende Form der Inseln kann je nach Temperatur und Wachstumsrate unterschiedlich sein. Es werden nun die wesentlichen Aspekte betrachtet, die für die Inselnform verantwortlich sind.

Mobilität von Stufenadatomen Von großer Bedeutung ist die Diffusion von Stufenadatomen, wobei die Mobilität von Adatomen auf der Terrasse vorausgesetzt wird, da es sonst zu keiner Nukleation kommt. Die Diffusionsgeschwindigkeit kann genauso ausgedrückt werden, wie die der Terrassendiffusion in Gleichung 3.1. Man ersetzt dazu die Energiebarriere E_{Ad} durch E_{St} und den Vorfaktor $\nu_{Ad,0}$ durch $\nu_{St,0}$ für die Stufenranddiffusion. Ist die Diffusionskonstante so gering, daß sich die Atome nach der Anlagerung nicht mehr bewegen können, so erhält man eine annähernd fraktale Form der Inseln (Abbildung 3.2b). Hat man dagegen eine schnelle Diffusion entlang der Kante, so werden sich die Atome an Halbkristallagen bevorzugt anlagern und glattere Stufenkanten entstehen (Abbildung 3.2a). Noch geradliniger werden die Stufenkanten, wenn Stufenadatome auch über Halbkristallagen diffundieren können.

Asymmetrische Anlagerung der Adatome Adatome können sich auf fcc (111) Oberflächen an zwei verschiedenen Stufen einer hexagonalen Insel anlagern. Man unterscheidet zwei dichtgepackte, kristallographische Richtungen. Die A-Stufen bilden

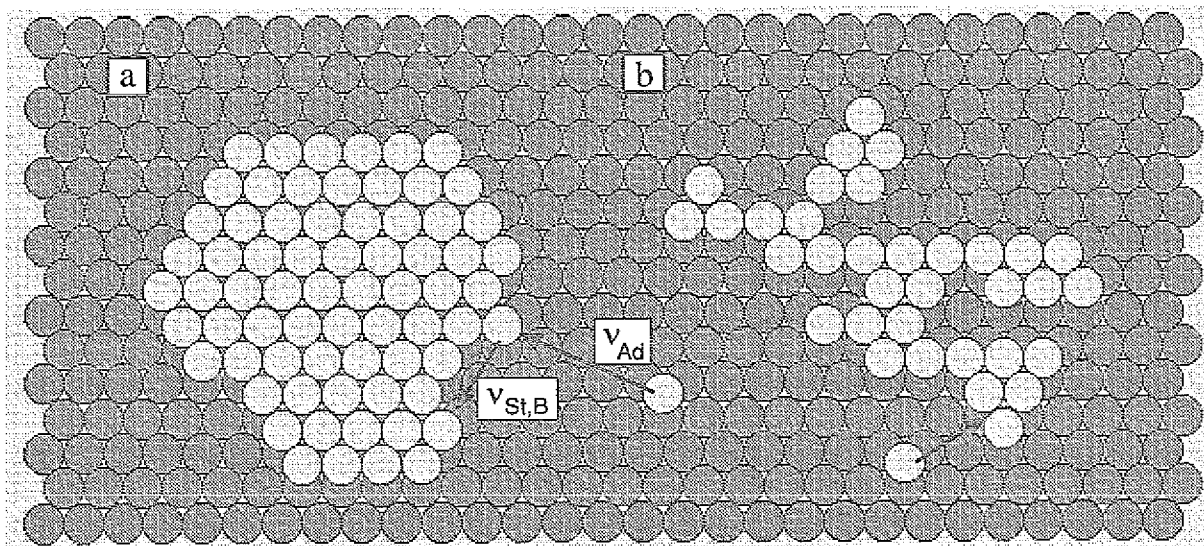


Abbildung 3.2: Inselformen

a) zeigt eine kompakte Insel mit aktiver Stufenadatombildung ν_{St} und b) eine „fraktale“ Insel, die durch ein kleines Verhältnis von ν_{St} zu Inselwachstumsgeschwindigkeit entstanden ist.

eine (100) Mikrofacette, während die B-Stufen eine (111) Mikrofacette bilden (siehe Abbildung 3.1 und 3.3). Nicht nur die Struktur der Stufen ist unterschiedlich, sondern auch ihre Stufenkantenenergie [43]. Wahrscheinlich werden Adatome auch unterschiedlich stark an die Kanten gebunden. Angenommen Adatome sind an A-Stufen fester gebunden als an B-Stufen, d.h. $\Delta E > 0$ (Bezeichnungen entsprechen denen in Abbildung 3.3), dann ist die Sprungrate $\nu_{BA} = \nu_{BA,0} \cdot \exp(-\beta \cdot E_{BA})$ von der B-Stufe zur A-Stufe größer als die umgekehrte ν_{AB} [36]. Daraus resultiert ein Strom j_{BA} von Adatomen von der B-Stufe zur A-Stufe. Es folgen unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten der Inseln senkrecht zu den Kanten. Die schneller wachsende A-Stufe verschwindet und nur die langsamer wachsende Kante ist beobachtbar.

Unterschiedliche Stufenadatombildungsraten $\nu_{St,A} \neq \nu_{St,B}$ können die Inselform beeinflussen [44]. In der Potentiallinie von Abbildung 3.3 b erkennt man dies an unterschiedlichen Werten von $E_{St,A} \neq E_{St,B}$. Setzt man voraus, daß die Dichte von Halbkristallagen auf beiden Stufen gleich ist und $\Delta E = 0$ ist, so führt ein größeres $\nu_{St,A} > \nu_{St,B}$ zu einem stärkeren Einbau von Adatomen an der A-Stufe als an

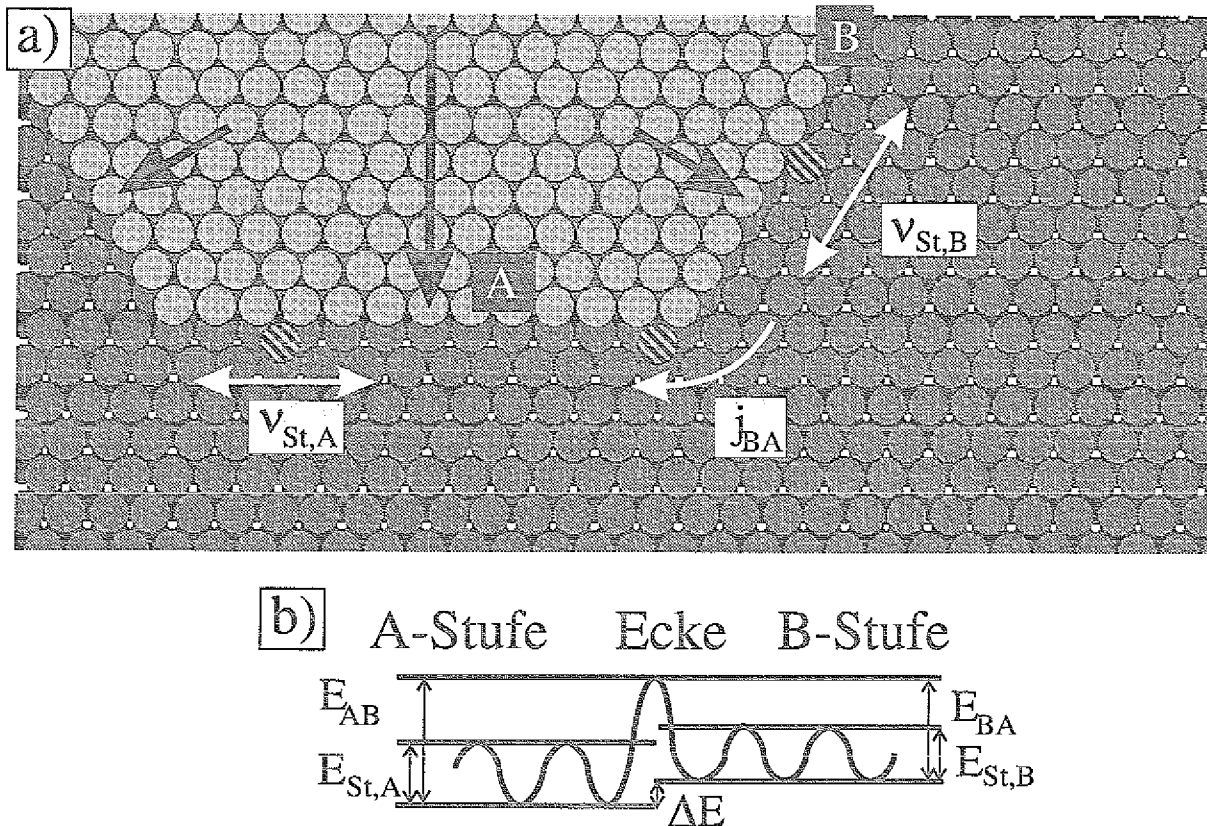


Abbildung 3.3: Diffusion an Stufenkanten

a) Veranschaulichung der Diffusionsprozesse entlang der Kanten und um eine Ecke. Weiße Pfeile deuten Diffusion entlang der Kanten (Länge $\propto$ Schnelligkeit) und schwarze Pfeile die Richtung und Geschwindigkeit des Inselwachstums an. b) Potentialverlauf entlang der Stufen an einer Ecke.

der B-Stufe. Dieser Effekt kann durch die Entstehung von mehr Halbkristallagen auf der Stufe mit der langsameren Diffusion kompensiert werden. Dies geschieht beispielsweise durch eine stärkere Nukleation von Keimen auf der Stufenkante. Die Nukleation ist in der Regel eine Funktion von dem Verhältnis der Anlagerungsrate von Atomen an einer Stufe zur Diffusion an dieser Stufe, d.h. je größer die Diffusion im Vergleich zur Anlagerung ist, desto weniger Keime und Halbkristallagen entstehen. So hat die Stufe mit der schnelleren Diffusion weniger Halbkristallagen und der Einbau von Adatomen muß nicht unbedingt effektiver sein (siehe [44]).

Umstrukturierung von Adatominseln Die Inseln formen sich nicht nur durch Diffusion von angelagerten Stufenadatomem um, sondern auch durch thermische Erzeugung von Stufenadatomem aus Halbkristallagen oder durch Adatomdesorption von der Stufe in das zweidimensionale Adatomgas auf der Terrasse. Man geht davon aus, daß mit steigender Temperatur zuerst die thermische Erzeugung von Stufenadatomem einsetzt, bevor Stufenadatomem von der Stufen auf die Terrasse desorbieren können. Auch die Desorptionsrate P_k zeigt eine ähnlich Temperaturabhängigkeit wie in Gleichung 3.1. Man kann hier zwei Energiebarrieren E_{k1} für die Erzeugung von Stufenadatomem und E_{k2} für ihre Desorption auf die Terrasse einführen. Die thermische Erzeugung von Stufenadatomem führt zu einem Massentransport entlang der Stufen. Ist die Desorption von Stufenadatomem auf die Terrasse sehr stark, so wird sich ein Gleichgewicht einstellen zwischen der Insel und dem sie umgebenen zweidimensionalen Adatomgas [43, 45]. In diesem Temperaturbereich läßt sich mit der Gleichung $\frac{l_A}{l_B} = \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$ aus dem Verhältnis der Stufenlängen l_A und l_B das Verhältnis der Stufenenergien γ_A und γ_B berechnen.

In dieser Aufzählung befinden sich atomare Prozesse, die die Inselnform beeinflussen. Man geht davon aus, daß für die Aktivierungsenergien dieser Prozesse gilt $E_{Ad} < E_{St,A/B} < E_{k1} < E_{k2}$. Dies hat zur Folge, daß bei niedrigen Temperaturen und hohen Depositionsraten $\nu_{St,A/B}$ und P_k vernachlässigbar sind und somit fraktale Inseln entstehen. Bei höheren Temperaturen wird zunächst die Stufenadatomdiffusion aktiv, später die thermische Erzeugung von Stufenadatomem und bei sehr hohen Temperaturen die zweidimensionale Desorption von Stufenadatomem auf die Terrasse. So erhält man bei sehr hohen Temperaturen Inseln in der Gleichgewichtsform. Im mittleren Temperaturbereich haben die Inseln zwar glatte Stufenkanten, die Form ist aber wegen der kinetischen Hemmung der Desorption von der Gleichgewichtsform verschieden.

Koaleszenz

Während des Wachstums können zwei benachbarte Inseln ineinander wachsen. Berühren sie sich, so kommt es wegen der Tendenz zur Minimierung der gesamten Stufenenergie zu einem Transport von Atomen entlang der Kante, wodurch die Insel umgeformt wird.

Dazu müssen allerdings bereits eingebaute Atome umgelagert werden. Diese Umlagerung kann mittels eines der beiden Prozesse zur Umstrukturierung von Inseln erfolgen. Das heißt entweder findet thermische Erzeugung von Stufenadatomen statt, die entlang der Stufen diffundieren können, oder die Stufenadatome können sich komplett von der Insel lösen und an einer anderen Stelle wieder anlagern. Der zweite Prozeß führt außer zu einer Umstrukturierung einer Insel auch zu einer Wechselwirkung von benachbarten Inseln.

Zweite Lage

Nun stellt sich die Frage, was geschieht mit Adatomen, die auf eine bereits existierende Insel treffen. Sie können natürlich diffundieren und werden den Rand der Insel berühren. Dieser besteht aus abwärts führenden Stufen. G.Ehrlich & F.Hudda [46] haben aus experimentellen Ergebnissen auf eine Barriere geschlossen, wenn Adatome über eine abwärts führende Stufe springen. Gleichzeitig haben R.Schwoebel & E.Shipsey [47] in einem theoretischen Paper diese Barriere angenommen. Um über eine Kante zu gelangen, muß das Atom ein Zwischenstadium durchqueren, in dem es sehr schlecht an die Unterlage gebunden ist. Dieser Zustand ist energetisch ungünstig und bildet somit eine Barriere. So können sich Adatome problemlos an aufwärts führenden Stufenkanten anlagern. Allerdings werden sie mit einer geringen Wahrscheinlichkeit in abwärts gerichtete Kanten eingebaut.

Die zusätzliche Barrierenhöhe wird im folgenden mit E_{ES} bezeichnet. Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist das Verhältnis P_{ES} der Wahrscheinlichkeiten, mit denen ein Atom, das sich am oberen Inselrand befindet, wieder auf die Inselfläche zurückkehrt oder den Rand überquert.

$$P_{ES} = e^{\beta E_{ES}} \quad (3.4)$$

Angenommen es gilt $E_{ES} = 0,2 \text{ eV}$ und $T = 400 \text{ K}$, dann wird ein Adatom im Durchschnitt $P_{ES} = 331$ mal am Inselrand reflektiert, bevor es diesen überquert. In der Zwischenzeit ist es möglich, daß ein zweites Atom auf der Insel eingetroffen ist. Wenn dies der Fall ist, kann ein neuer Keim und somit eine Insel auf einer existierenden Insel entstehen. Die Wahrscheinlichkeit für die Keimbildung ist außer von E_{ES} von der Größe der Insel abhängig. Bei wachsenden Inseln definiert man die kritische Inselfläche A_c , bei der die Wahrscheinlichkeit für Nukleation in der zweiten Lage größer als 0,5 wird. In [48] wird eine Gleichung für den entsprechenden kritischen Radius $R_c = \sqrt{\frac{A_c}{\pi}}$ angegeben:

$$R_c = \left[(i+5) \cdot \frac{2}{\pi^2 \cdot \rho \cdot \gamma} \cdot \left(\frac{\nu_{Ad}}{R} \right)^i \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot P_{ES}} \right)^{i+1} \cdot A_{Pt}^{\left(\frac{3-i}{2} \right)} \right]^{\frac{1}{i+5}} \quad (3.5)$$

γ ist eine konstante der Größenordnung 1 und A_{Pt} ist die Fläche einer Einheitszelle auf Pt(111). Mit Hilfe dieser Gleichung kann man die Größe der Stufenbarriere E_{ES} näherungsweise bestimmen. Es gibt weitere Arbeiten, die den kritischen Radius berechnen [49, 50]. In dieser Arbeit werden sie aber nicht genauer besprochen. In der Herleitung von [48] wird angenommen, daß $2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot P_{ES} \gg 1$ ist, d.h. bei kleinen Stufenbarrieren ist die Gleichung nicht anzuwenden.

Einen anderen Ansatz verfolgt eine numerische Integration, die keinen festen kritischen Radius benutzt [51]. Es kann über mehrere Lagen die Keimbildungswahrscheinlichkeit berechnet werden. In einzelnen Zeitschritten dt wird die Wahrscheinlichkeit berechnet, daß ein Dimer auf einer Insel entsteht. Dies wird in Abhängigkeit von der Depositionsrate, der Temperatur, der Inseldichte, der Inselgröße und der Stufenbarriere durchgeführt. Zu betonen ist, daß durch die zeitlich und räumlich statistisch auftreffenden Atome, die Wahrscheinlichkeit für Nukleation in der zweiten Lage bereits bei sehr kleinen Inseln endlich ist, was in der Simulation berücksichtigt wird. Diese Wahrscheinlichkeiten werden summiert, bis die Gesamtwahrscheinlichkeit für Nukleation in der zweiten Lage größer oder gleich 0,5 ist. Den Radius R_c zu diesem Zeitpunkt kann man auslesen und mit dem Experiment vergleichen. Durch Einsetzen verschiedener Werte für E_{ES} , kann die Barriere für das jeweilige Experiment bestimmt werden. Auch hier ergibt sich ein Problem bei sehr niedrigen Barrieren, da angenommen wird, daß die Diffusion auf der Insel viel schneller ist als über den Rand. Wenn diese Annahme nicht mehr gewährleistet ist, erhält man Barrierenhöhen, die zu niedrig sind.

Da nun die Nukleation in zweiter Lage angesprochen ist, ist es leicht ersichtlich, daß sich dieser Prozeß in den weiteren Ebenen fortsetzt. Es entstehen dreidimensionale Strukturen, die als Pyramiden, Hügel oder anschaulich als Hochzeitstorten [18] beschrieben werden. Bevor im Abschnitt 3.3 auf diese Formen eingegangen wird, möchte ich im nächsten Abschnitt bisherige Ergebnisse auf der Pt(111) Oberfläche im Submonolagenbereich vorstellen.

3.2 Ergebnisse zu Pt(111)

Die bisherigen Messungen auf Pt(111) sollen hier kurz angesprochen werden. Eine ausführliche Beschreibung findet man in der Habilitationsschrift von Th. Michely [36]. Es werden nun einige Phänomene erwähnt, die das Interesse an der Pt(111) Oberfläche über Jahre aufrecht erhalten haben.

Inseldichte

Die Anzahl der Inseln pro Oberflächengitterplatz ρ ist bereits untersucht worden und kann für $T \leq 300$ K gemäß Abschnitt 3.1 erklärt werden. So wurde ihre Abhängigkeit von der Temperatur benutzt, um die Diffusionskonstanten E_{Ad} und $\nu_{Ad,0}$ zu bestimmen [22, 38]. Bei Temperaturen über 450 K findet man unterschiedliche Bereiche auf der Oberfläche. So sind einige von einer Rekonstruktion durchzogen [52, 53, 54, 55]. In diesen Bereichen ist die Inseldichte wesentlich höher als auf der nicht rekonstruierten Fläche. Die Abbildung 3.4 zeigt eine rekonstruierte Fläche. Man erkennt deutlich das Fehlstellennetzwerk zwischen den Adatominseln. Die Diffusion ν_{Ad} über diese Fehlstellen ist erschwert im Vergleich zur Diffusion auf der freien Fläche. Deswegen ist die Inseldichte höher.

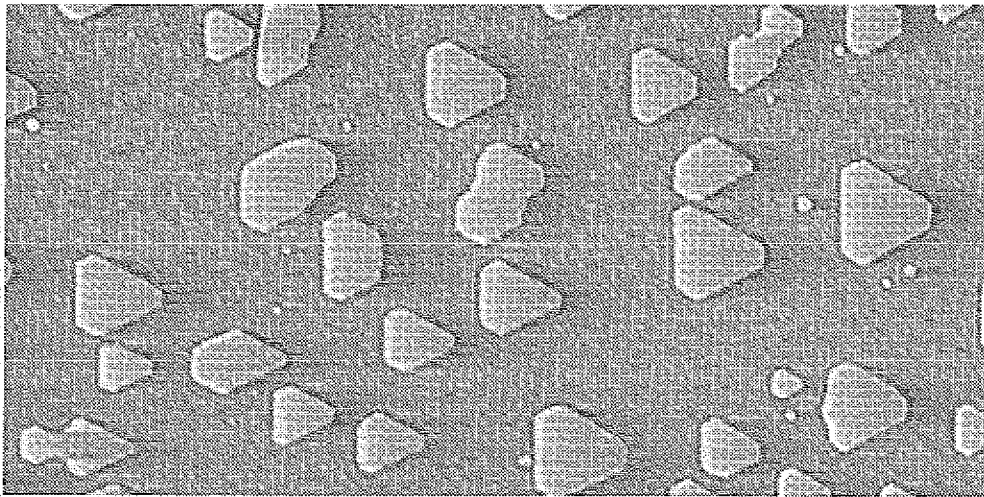


Abbildung 3.4: Rekonstruierte Pt(111) Oberfläche

Es wurden 5 ML Pt bei 600 K mit einer Rate von $R \approx 5 \cdot 10^{-3}$ ML/s aufgedampft ($2900 \times 1450 \text{ \AA}^2$).

Insellform

Ein auffälliges Ergebnis von STM Untersuchungen im Submonolagenbereich der Pt(111) Oberfläche sind die temperatur- und ratenabhängigen Formen der Adatominseln. So findet man bei $T \leq 300$ K stark verästelte Inseln, ähnlich wie in der Abbildung 3.2 b und in der linken Skizze von Abbildung 3.5. Erhöht man die Temperatur, so erhält man zunächst bei $T \approx 400$ K Dreiecke mit A-Stufen und später Sechsecke ($T \approx 450$ K). Bei $T \approx 600$ K folgen wieder Dreiecke, allerdings mit B-Stufen, und oberhalb von 700 K bilden sich Sechsecke mit langen B-Stufen und kurzen A-Stufen (die Gleichgewichtsform). Abbildung 3.5 zeigt ein Schema des Überganges [22, 21, 36, 43, 56, 57].

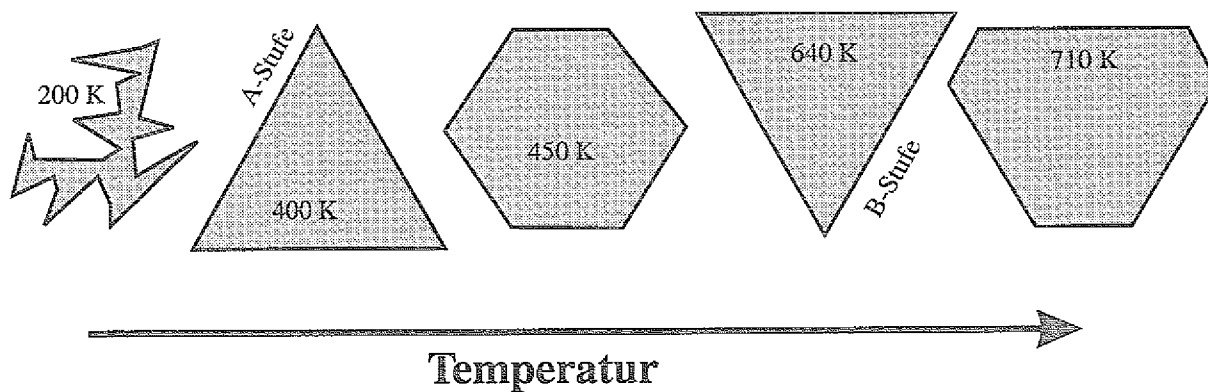


Abbildung 3.5: Schema der Insellformen

Insellformen in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur auf einer Pt(111) Oberfläche aus [43]. Die Experimente hierzu sind mit einem Elektronenstrahlverdampfer durchgeführt worden.

An den Formen erkennt man, wie mit steigender Temperatur verschiedene atomare Prozesse auf der Pt(111) Oberfläche einsetzen. Diese sind im Abschnitt 3.1 diskutiert worden. Der Übergang zwischen 200 K und 400 K macht die einsetzende Stufenadatomdiffusion erkennbar. Die dreieckigen Formen im mittleren Temperaturbereich lassen sich durch asymmetrische Adatomanlagerung bzw. unterschiedliche Stufenadatomdiffusionen beschreiben, wie im Abschnitt 3.1 gezeigt wurde. Die Dreiecke besitzen in den Experimenten immer sehr spitze Ecken, welche durch eine stärkere Anlagerung an den Spitzen als auf den glatten Stufen zustande kommen. Ursache dafür ist die Adatomdichteverteilung im Umfeld einer Insel, die sich aus den Diffusionsbedingungen ergibt [57]. Man findet einen stärkeren Adatomdichtegradienten an den Ecken als an glatten Stufen. Der gleiche Effekt

führt zu Einkerbungen an den Inselkanten bei $T \geq 500$ K. Die Kanten sind in diesem Fall so lang, daß Diffusion entlang der Kanten nicht ausreicht, um Atome von den Spitzen auf der gesamten Länge gleichmäßig zu verteilen.

In [43] und [44] werden verschiedene Gründe angegeben, warum sich bei 400 K das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten umkehrt. Hier soll auf den Abschnitt 4.2 verwiesen werden, in dem neue Experimente zur Formänderung durchgeführt werden. Dabei wird der neue Verdampfer eingesetzt, der sehr saubere Depositionsbedingungen ermöglicht.

Lagenwachstum

Einige Ergebnisse zum Schichtwachstum von Pt(111) sind in mehreren Veröffentlichungen dargestellt [55, 56, 25, 58, 59, 60, 61]. Dabei wird eine auffällige Temperaturabhängigkeit der Schichtrauigkeit beschrieben. Bei Temperaturen zwischen 370 und 500 K findet man ein stark dreidimensionales Wachstum. Sobald bei Temperaturen $T \geq 500$ K die Rekonstruktion auftritt, wächst Pt schichtweise. Dies kann man folgendermaßen erklären. Die Rekonstruktion führt zu einer höheren Inseldichte, als dies auf der rekonstruktionsfreien Fläche der Fall wäre. Die Inseln selber sind nicht rekonstruiert (siehe Abbildung 3.4). Also findet Nukleation in zweiter Lage bei dem selben kritischen Radius R_c wie auf der freien Fläche statt. Nur ist dieser Radius größer als der Inselabstand auf der rekonstruierten Fläche. Das heißt, die Inseln wachsen zusammen, bevor Nukleation in zweiter Lage stattfindet (lagenweises Wachstum findet statt) [55]. Anders ausgedrückt: die Mobilität auf den Inseln ist höher als auf der rekonstruierten Terrasse [62].

Senkt man die Temperatur während der Deposition auf 400 K ab, so daß sich keine Rekonstruktion mehr bildet, sind die Inselabstände wieder deutlich größer als das entsprechende R_c , d.h. Pyramiden bilden sich. Abschätzungen der zusätzlichen Stufenbarriere in diesem Temperaturbereich ergaben in früheren Messungen einen Wert $0,29 \text{ eV} \leq E_{ES} \leq 0,45 \text{ eV}$ [36]. Eine weitere Absenkung der Temperatur unter 370 K führt zu weniger rauen Oberflächen („Reentrant layer-by-layer growth“ [25]). Das heißt in diesem Bereich scheint die Stufenbarriere geringer zu sein. Naheliegend ist die Annahme, daß die Höhe der Stufenbarriere von der Form der Insel abhängt. So erwartet man beispielsweise niedrigere Barrieren an Halbkristallagen. Unterhalb von 370 K erhält man, wie oben

beschrieben, verästelte Inseln mit vielen Halbkristallagen, was das „Reentrant layer-by-layer“ Wachstum erklärt. Außer dem Unterschied zwischen glatten Stufen und Halbkristallagen ist auch ein Unterschied der Barrieren an den zwei verschiedenen Stufenkanten angenommen bzw. theoretisch gefunden worden [63, 64, 65].

P.J. Feibelman [65] hat Ab-Initio-Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse im Gegensatz zu den Rauigkeiten, die bei ca. 400 K gemessen wurden, stehen. So erhält er für die A-Stufe $E_{ES}(A) = 0,02$ eV und für die B-Stufe $E_{ES}(B) = 0,35$ eV. Bei beiden Barrieren liegt ein Austauschprozeß zugrunde, der günstiger ist, als ein Sprung über die Stufe (siehe auch [63, 64]). Die extrem niedrige Barriere an der A-Stufe steht im Gegensatz zu dem beobachteten 3D-Wachstum im mittleren Temperaturbereich, in dem Inseln mit nahezu ausschließlich A-Stufen beobachtet werden. Bei einer Barriere von $E_{ES} = 0,02$ eV müßte das Wachstum nahezu lagenweise erfolgen. Dieser letztendlich scheinbare Gegensatz wird im Kapitel 4 geklärt.

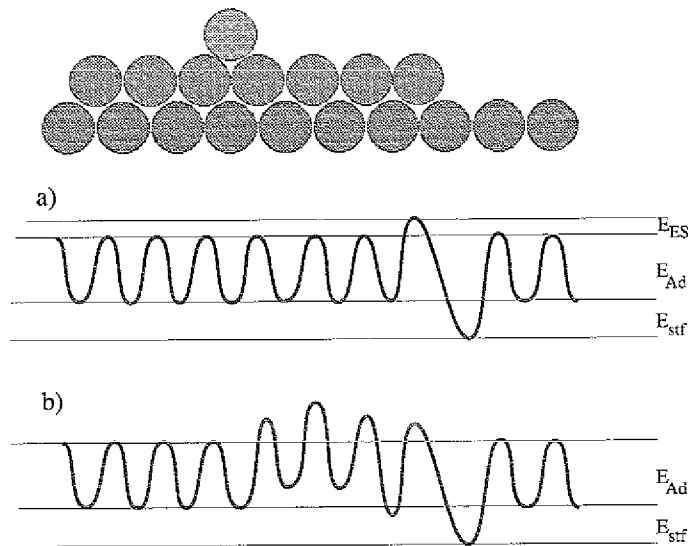


Abbildung 3.6: Stufenrandbarriere

Potentialverlauf senkrecht zu einer Stufenkante entsprechend a) konventioneller Betrachtung b) neuer FIM Messungen [37].

Ein anderes Bild der Stufenbarriere wird in Feldionenmikroskopmessungen gefunden [37, 66]. Es ist festgestellt worden, daß die Stufenbarriere auf Pt(111) über einige (≈ 4)

Atomreihen ausgedehnt ist. Das bedeutet, daß die Diffusionsbarriere E_{Ad} in der Nähe von Stufenrändern größer ist, als auf der freien Fläche. Die wirksame Barriere setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Zunächst muß das Atom den Rand über eine erhöhte Diffusionsbarriere erreichen. Das Überspringen des Randes bedeutet die Überwindung einer zweiten Barriere (siehe Abbildung 3.6).

Präadsorption

Die Schichteigenschaften können bekannterweise bei vielen Systemen durch Beifügen von Adsorbaten verändert werden [67, 68, 69]. Meistens bezweckt man die Herstellung glatter Schichten und spricht dann von Glanzbildnern (in der Elektrochemie) oder oberflächenaktiven Substanzen (engl.: surface active agent $\rightarrow$ „surfactant“). In diesem Zusammenhang sind die Einflüsse von CO und O_2 auf das Schichtwachstum von Pt/Pt(111) untersucht worden [2, 69]. Bei Vorbedeckung mit beiden Gasen steigt die Inseldichte ρ an. Dies wird auf eine geringere Mobilität der Pt-Adatome zurückgeführt (siehe Nukleation in Abschnitt 3.1). Die Schichtrauhigkeit verändert sich allerdings unterschiedlich. Sauerstoff führt zu glatteren Schichten, d.h. E_{ES} wird gesenkt. Im Gegensatz dazu führt CO zu einem stärkeren dreidimensionalem Wachstum. Im Hinblick auf Abschnitt 4.2 wird darauf hingewiesen, daß bei den Experimenten in [69] jeweils die Oberfläche komplett mit dem Adsorbat belegt worden ist, während im Abschnitt 4.2 dieser Arbeit Bedeckungen im Bereich von 1 % untersucht werden.

3.3 Aufrauhung und Vergrößerung in der Homoepitaxie

Theorie

Zunächst soll in einer atomaren Betrachtung gezeigt werden, wie es zu einer Instabilität kommt, die eine Aufrauhung der Oberfläche zur Folge hat [14]. Dazu geht man von einer Oberfläche aus, auf der bereits Pyramiden entstanden sind und betrachtet deren Entwicklung. Zur Veranschaulichung zeigt die Abbildung 3.7 solch eine Pyramide. Auftreffende Atome werden zu einem großen Teil wie Adatom 1 auf einer der Terrassen landen. Diese Adatome werden gemäß den Erläuterungen zur Stufenbarriere aus Abschnitt 3.1 zum größten Teil an der oberen Stufenkante eingebaut werden [11, 13]. Daraus folgt, daß alle Adatome, die auf einer Seite der Pyramide landen, eine bevorzugte Diffusionsrichtung haben. Deswegen spricht man von einem Aufwärtsstrom $j_{\perp}$.

Man kann $j_{\perp}$ in Abhängigkeit von der Terrassenbreite l (siehe Abbildung 3.7) in zwei Grenzbereichen berechnen. Der Unterschied besteht darin, daß bei breiten Terrassen Nukleation von Inseln auf den Terrassen möglich ist, während auf schmalen Terrassen alle Adatome zur oberen Kante diffundieren. Man gibt zur Unterscheidung der beiden Bereiche die Diffusionslänge l_D an, die man folgendermaßen ausdrücken kann:

$$l_D \approx \sqrt{\frac{4}{\rho \cdot \pi}} \quad (3.6)$$

Hier ist ρ die im Abschnitt 3.1 definierte Inseldichte. Nun unterscheidet man den Bereich $l \ll l_D$, in dem keine Nukleation auf den Terrassen möglich ist, von dem Bereich $l \gg l_D$, in dem nur Adatome aus einem schmalen Bereich nahe der oberen Stufenkante zu dem Aufwärtsstrom beitragen. Im ersten Fall ($l \ll l_D$) gilt:

$$j_{\perp} \propto l, \quad (3.7)$$

da im Mittel jedes Adatom die halbe Terrassenbreite überquert, bevor es in der oberen Stufe eingebaut wird. Im zweiten Fall ($l \gg l_D$) tragen nur Atome aus der Nähe der oberen Stufe zum Strom bei. Angenommen der entsprechende Bereich beschränkt sich auf eine Entfernung l_D von der Stufe, dann beschreibt man den Strom folgendermaßen:

$$j_{\perp} \propto \frac{l_D}{l}. \quad (3.8)$$

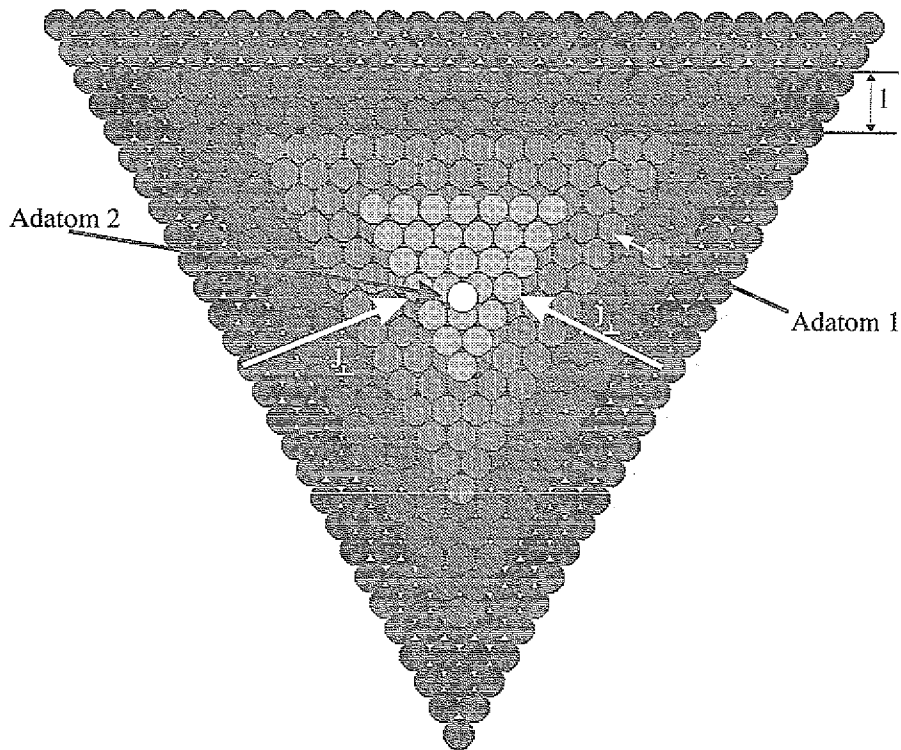


Abbildung 3.7: Pyramidenmodell

Modell einer Pyramide mit B-Stufen und einer Terrassenbreite l . $j_{\perp}$ gibt den virtuellen Strom an, der die Pyramiden wachsen läßt. Adatom 1 wird an der nächsten aufwärts führenden Stufe eingebaut, während Adatom 2 die oberste Terrasse verläßt, bevor diese eine kritische Größe überschritten hat.

Ersetzt man die Terrassenbreite l durch die Pyramidensteigung $m = \frac{h_{st}}{l}$ (h_{st} ist die Stufenhöhe) und interpoliert man zwischen den beiden Bereichen, so erhält man folgende Relation [70], die in Abbildung 3.8 (durchgezogene Linie) dargestellt ist.

$$j_{\perp} \propto \frac{m}{1 + (l_D \cdot m)^2} \quad (3.9)$$

Bei sehr großen Werten der Steigung m kommt man offensichtlich in Bereiche, wo diese Gleichung nicht mehr gelten kann [13]. Eine Grenze liegt dann vor, wenn die Steigung so groß ist, daß sich eine niedrig indizierte Facette bildet. Das heißt, die Steigung m kann nicht größer als eine bestimmte Steigung m_0 werden. Die gestrichelte Linie in Abbildung 3.8 zeigt, daß bei sehr großen Steigungen der Strom $j_{\perp}$ sein Vorzeichen ändern kann. Dies

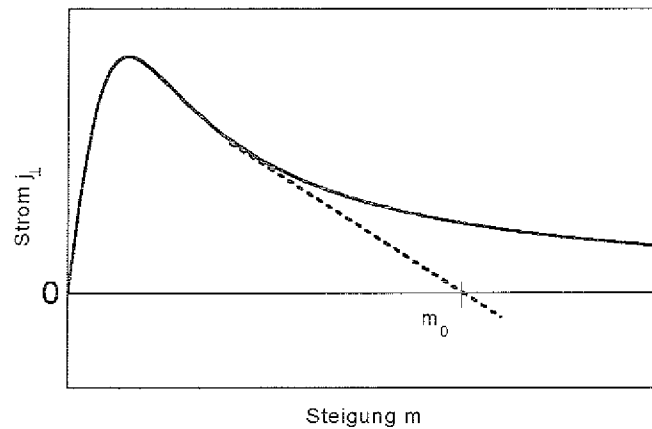


Abbildung 3.8: Steigungsabhängiger Adatomstrom

$j_{\perp}$ in Abhängigkeit von der Steigung m , mit der gestrichelten Linie, die bei m_0 die x-Achse schneidet, wird gezeigt, wie es zu einer Neigungsselektion kommen kann.

führt, wie von Siegert und Plischke gezeigt wurde, zu einer magischen Steigung („slope selection“ [13]). Solch eine Steigungsselektion muß nicht unbedingt aus kristallographischen Gründen erfolgen. Es können auch andere Prozesse zu abwärtsgerichteten Strömen führen. Beispiele sind die Stufen-Stufen-Wechselwirkung, das Abwärtsschleusen von auftreffenden Atomen („downward funneling“ [71, 72]) oder die ausgedehnte Stufenbarriere (siehe Abbildung 3.6 und [37]). Es ist leicht vorstellbar, daß sich der Einfluß der Barriere verändert, wenn die Terrassen schmäler sind, als die Barriere ausgedehnt ist. Stufen-Stufen-Wechselwirkungen werden einen Einfluß haben, wenn der Abstand der Stufen klein wird. Dabei wird in der Regel davon ausgegangen, daß eine strukturelle Wechselwirkung dominierend ist. Kern des Abwärtsschleusens sind Atome, die genau auf der Stufenkante landen. Sie werden abwärts geleitet und tragen so zu einem abwärts gerichteten Adatomstrom j_{DF} bei, den man in Gleichung 3.9 subtrahieren müßte.

Kontinuumstheorie

Um die Oberfläche analytisch beschreiben zu können, verläßt man die atomare Sicht und führt die Funktion $h(\vec{x}, t)$ ein, die die Höhe der Oberfläche an der Stelle $\vec{x}$ zur Zeit t angibt. Um die zeitliche Entwicklung der Oberfläche zu betrachten, müssen oben bereits atomar beschriebene Prozesse in eine Kontinuumsform gebracht werden. Man kann die Entwicklung der Oberfläche in einer Kontinuitätsgleichung beschreiben, wenn man davon ausgeht, daß kein Atom von der Oberfläche desorbieren kann.

$$\frac{dh(\vec{x}, t)}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) + R + \eta(\vec{x}, t) \quad (3.10)$$

Hier steht R für die Depositionsrates und η ist ein Rauschterm, der eingeführt wird, da R einer zeitlichen und örtlichen Fluktuation unterliegt. Der Mittelwert von η ist 0 und die Fluktuationen sind in Raum und Zeit unkorreliert, d.h. $\langle \eta(x, t) \cdot \eta(x', t') \rangle \propto \delta(x - x') \cdot \delta(t - t')$. j kann sehr unterschiedlich aussehen und wird in verschiedenen Theorien beschrieben. Außer dem senkrecht zu Stufenkanten fließenden Adatomstrom (siehe Gleichung 3.9 und Abbildung 3.8) muß hier auch ein paralleler Strom beachtet werden. Es wird häufig angenommen, daß j proportional zur Abnahme des chemischen Potentials μ ist ($\vec{j} \propto -\vec{\nabla} \mu$). Man stellt sich vor, daß für diesen Strom Oberflächendiffusion verantwortlich ist, durch die das chemische Potential verringert werden kann. Geht man ferner davon aus, daß das chemische Potential proportional zur Krümmung der Oberfläche ist ($\mu \propto -\Delta h$), so erhält man:

$$\frac{dh(\vec{x}, t)}{dt} = -k \cdot \vec{\nabla}^4 h(\vec{x}, t) + R + \eta(\vec{x}, t) \quad (3.11)$$

(k ist eine Konstante) Soll h skaleninvariant sein, genauer soll gelten $h(\vec{x}, t) = b^\alpha h(b\vec{x}, b^z t)$, so sollte auch die Gleichung 3.11 unter dieser Transformation erhalten bleiben und man erhält mit $R = 0$ [14]:

$$b^{\alpha-z} \frac{dh(b\vec{x}, b^z t)}{dt} = -k \cdot b^{\alpha-4} \vec{\nabla}^4 h(b\vec{x}, b^z t) + b^{-0,5 \cdot (z+2)} \eta(b\vec{x}, b^z t) \quad (3.12)$$

Multipliziert man beide Seiten mit $b^{z-\alpha}$, kann man zwei Bedingungen ableiten, unter denen die Gleichung 3.12 in Gleichung 3.11 übergeht: $z = 4$ und $0,5 \cdot z - \alpha - 1 = 0 \rightarrow \alpha = 1$ [14]. Die Skaleninvarianz ist in Bezug auf die untersuchten Oberflächen nur statistisch von

Bedeutung. Das heißt, daß nicht die Funktion $h(\vec{x}, t)$ exakt invariant sein soll, sondern ihre statistischen Eigenschaften sind invariant unter der Transformation. So sind der mittlere Pyramidenabstand, die mittlere Pyramidenhöhe und die mittlere Steigung der Pyramiden von besonderem Interesse. Ein anderer Lösungsweg wird von W.W. Mullins beschrieben, wobei $\eta = 0$ angenommen wird und die Lösung in einem bewegten Koordinatensystem $h' = h - R \cdot t$ berechnet wird. Man erhält in einer Dimension [73]:

$$h(x, t) \propto (k \cdot t)^{0,25} \cdot f \left[\frac{x}{(Bt)^{0,25}} \right]. \quad (3.13)$$

Auch hier ist f konstant, wenn $x(t) \propto t^{1/z}$ mit $z = 4$.

Ein Parameter für die Rauigkeit und damit für die Pyramidenhöhe wird in Form einer Standardabweichung σ^2 der Funktion $h(\vec{x}, t)$ angegeben. Der Mittelwert ist gegeben durch $\bar{h}(t) = R \cdot t$, wenn zu Beginn der Deposition $t = 0$ und $h(\vec{x}, 0) \equiv 0$ für alle $\vec{x}$ ist. Man erhält eine Funktion $\sigma(t)$, deren Verlauf für ein einfaches Szenario berechnet werden kann. Man nehme an, alle Atome können nur in der Atomlage diffundieren in der sie auftreten, d.h. das Überqueren der Stufenbarrieren ist unmöglich. In solch einem Fall sind die sichtbaren Flächen jeder Lage gemäß Poisson verteilt [74]. Bekannterweise ist die Standardabweichung σ einer Poissonverteilung gleich der Wurzel aus dem Mittelwert $\bar{h}$. Man kann also für dieses Szenario die folgende Gleichung aufstellen:

$$\sigma = \bar{h}^\beta = (R \cdot t)^\beta \quad \beta = 0,5^1. \quad (3.14)$$

Sobald ein Austausch von Atomen zwischen den Lagen möglich wird, ist die Abhängigkeit nicht so einfach zu ermitteln. Auch das Einsetzen des Stromes $j_\perp$ in Gleichung 3.10 führt offensichtlich zu nicht einfach lösbaren Gleichungen. In der Literatur werden Werte für β zwischen 0,2 und 0,5 angegeben (siehe Tabelle 3.1). Man kann β mit den oben definierten Exponenten α und z in Verbindung bringen. Dazu geht man wieder von einer statistisch skaleninvarianten Funktion $h(\vec{x}, t)$ aus. Die Standardabweichung skaliert dann mit $\sigma \propto t^\beta$ wobei $\beta = \alpha/z$ (im obigen Beispiel ergibt sich $\beta = 1/4$) [14].

¹Die Variable β wird doppelt benutzt (Exponent und $\beta = 1/kT$). Da in beiden Fällen die Benutzung im Einklang mit nahezu der gesamten Literatur ist und aus dem Zusammenhang immer die Bedeutung von β leicht erkennbar ist, wird die doppelte Zuordnung in dieser Arbeit beibehalten.

Eine andere Möglichkeit, die Entwicklung der Oberflächenrauhigkeit zu beschreiben, bietet die Wachstumszahl w [2]. Im Gegensatz zu σ ist w im Idealfall nicht bedeckungsabhängig. Der Wert von w liegt immer zwischen 0 und 1, wobei $w = 1$ bedeutet, daß Wachstum entsprechend der Poissonverteilung vorliegt, während $w = 0$ bedeutet, daß der Film lagenweise wächst. w ist wie folgt definiert [2]:

$$w = \frac{\sum_i |e_i - l_i|}{\sum_i |p_i - l_i|}, \quad (3.15)$$

wobei e_i der offene Flächenanteil der i -ten Lage im Experiment ist, l_i gleiches bei lagenweisen Wachstum bedeutet und p_i die Poissonverteilung um den Mittelwert θ angibt.

Nun sind zwei Parameter zur Beschreibung der Rauigkeit definiert worden. Es fehlt noch ein Parameter für den Pyramidenabstand bzw. die laterale Ausdehnung von Pyramiden. Natürlich kann man die Anzahl der Pyramiden auszählen, analog zur Inseldichte. Dies birgt aber die Schwierigkeit, daß man definieren muß, wodurch sich eine Pyramide auszeichnet und wann zwei eng benachbarte Pyramiden als eine Pyramide gezählt werden. Deswegen wird eine analytische Methode angewandt, die unter anderem in [49] benutzt wird. Es wird zunächst die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion berechnet.

$$G(r_x, r_y, t) = \sum_{x=1}^{512} \sum_{y=1}^{512} (h(x, y, t) - \bar{h}(t)) \cdot (h(x + r_x, y + r_y, t) - \bar{h}(t)) \quad (3.16)$$

Es wird von 1 bis 512 addiert, da dies der Anzahl Bildpunkte der STM-Software entspricht. Man erkennt leicht, daß $\sigma^2(t) = G(0, 0, t)$ gilt. Also erhält man mit dieser Funktion sofort die Standardabweichung. Um einen Parameter für die horizontale Korrelation zu erhalten, betrachtet man folgende Eigenschaften der Korrelationsfunktion. Für kleine Beträge von $\vec{r} = (r_x, r_y)$ ist $G(\vec{r})$ immer größer als Null, denn $h(\vec{x}, t)$ und $h(\vec{x} + \vec{r}, t)$ sind meistens entweder beide größer oder kleiner als $\bar{h}(t)$. Andererseits gilt für $|\vec{r}|$ gleich dem halben Pyramidenabstand, daß häufig wenn $h(\vec{x}, t)$ größer als $\bar{h}(t)$ ist, $h(\vec{x} + \vec{r}, t)$ kleiner ist. Entsprechend gibt es in $G(\vec{r}, t)$ einen Vorzeichenwechsel. Der Wert r_x , an dem $G(r_x, 0, t) = 0$ ist, stellt ein Maß für den Abstand der Pyramiden in x -Richtung dar und wird in dieser Arbeit mit λ_x bezeichnet. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.9 a) ein typischer Verlauf der Funktion $G(r_x, 0, 130 \text{ ML})^2$ sowie eine zweidimensionale Darstellung der Funktion $G(r_x, r_y, 130 \text{ ML})$ (b) abgebildet. Ein STM-Bild der entsprechenden

²Hier wird die Bedeckung anstelle der Zeit eingesetzt, da $\theta = R \cdot t$ gilt.

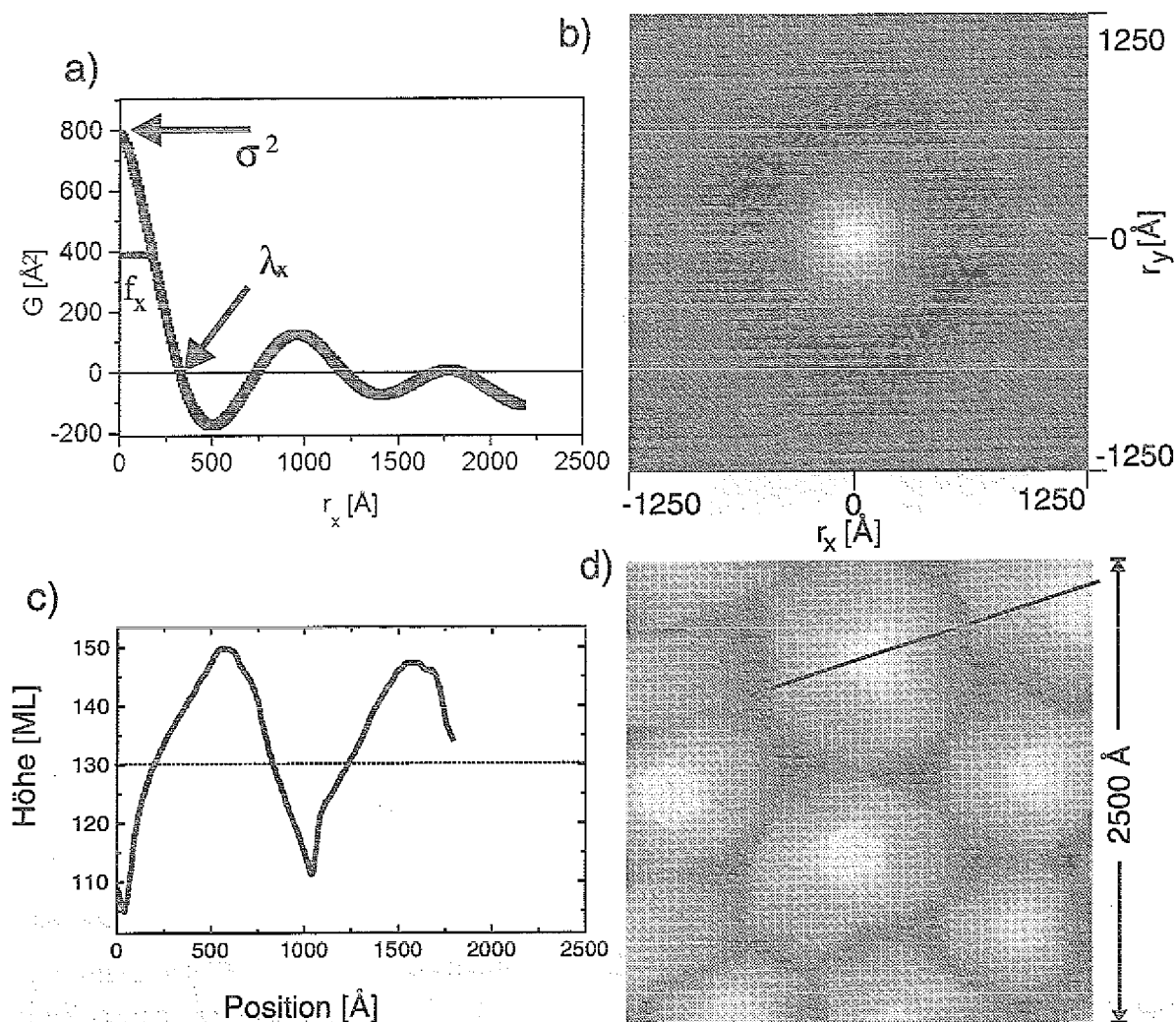


Abbildung 3.9: Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion

a) Korrelationsfunktion in Abhängigkeit von r_x aus dem Experiment zu dem STM Bild d) (2500×2500 $\text{\AA}^2$) nach Deposition von 130 Monolagen bei 440 K; b) zweidimensionale Darstellung der Funktion, helle Stellen sind hoch und dunkle niedrig; c) Rasterlinie durch das STM Bild entlang der schwarzen Linie in d).

Morphologie und eine Rasterlinie sind in den Abbildungen 3.9 d) und c) zu finden. Aus dem Verlauf der Korrelationsfunktion in 3.9 a) kann man eine Halbwertsbreite $2 \cdot f_x$ für das zentrale Maximum angeben. Dieser Wert sollte ungefähr gleich $\lambda_x/2$ sein. In den Auswertungen nutzt man diese Tatsache und definiert den Wert

$$\lambda = \frac{\lambda_x + \lambda_y + 2 \cdot f_x + 2 \cdot f_y}{4} \quad (3.17)$$

Dieser Wert wird in der vorliegenden Arbeit als Maß für die laterale Ausdehnung von Pyramiden benutzt. Um den Zusammenhang zwischen Pyramidenabstand und λ klar zu machen, sei folgendes Beispiel gegeben. Man berechne nach Gleichung 3.16 die Korrelationsfunktion einer eindimensionalen Sinusfunktion. Dazu ersetzt man die Summen durch Integrale und erhält als Korrelationsfunktion eine Cosinusfunktion. Deren erste Nullstelle ist bekannterweise gleich $\pi/2$. λ_x ist also genau ein Viertel des Abstandes von zwei Maxima. Der Einfachheit halber wird λ in dieser Arbeit Pyramidenabstand genannt.

Im Folgenden möchte ich die zeitliche Entwicklung von λ betrachten. Im Abschnitt 3.1 ist bereits erwähnt worden, daß Adatominseln sich zusammenlagern können, um eine neue Insel zu bilden. Dies ist prinzipiell auch bei dreidimensionalen Pyramiden möglich. Lagern sich bei hohen Temperaturen zwei kleinere Pyramiden zu einer Großen zusammen, sinkt das Verhältnis von Oberfläche zu Pyramidenvolumen und somit wird die Oberflächenenergie verringert. Hierbei muß sich eine große Anzahl von Atomen umordnen. Die Umordnungsprozesse sind ähnlich denen im zweidimensionalen Fall, die unter dem Stichpunkt der Koaleszens von zwei Adatominseln angesprochen worden sind. Man erwartet also abhängig von dem untersuchten System verschiedene Vergrößerungseigenschaften. So zeigt das Beispiel in den Gleichungen 3.11 bis 3.13, daß die laterale Dimension der Funktion h mit der Zeit gemäß eines Skalengesetzes mit einem Exponenten 0,25 zunimmt. Diese laterale Dimension wird durch λ ausgedrückt. Deswegen ist es nicht überraschend, daß folgende allgemeine Relation häufig in Experimenten und Theorien bestätigt wird.

$$\lambda \propto t^n \quad n = \frac{1}{z} \quad (3.18)$$

(In dieser Arbeit wird die Abkürzung $n = \frac{1}{z}$ benutzt). Werte für n findet man in Tabelle 3.1. Die Funktion G beinhaltet hauptsächlich die statistischen Eigenschaften von h . Deswegen sind Korrelationsfunktionen zu einer Reihe von Experimenten, in denen

problemlos Skalengesetze gefunden werden, nach einer Transformation $t \rightarrow b \cdot t$, $G \rightarrow b^{2\beta} \cdot G$ und $\vec{x} \rightarrow b^n \cdot \vec{x}$ deckungsgleich (siehe Abbildung 6.8 b auf der Seite 108).

Bisherige Ergebnisse

erster Author, Zitat	System	Methode	β	n
J.E.Van Nostrand [75]	Ge(001)	STM		0,4
J.-K. Zuo [76]	Cu(100)	SPA-LEED,STM		0,25
V. Scheuch [77]	$CoSi_2/Si(100)$	STM	0,66	
W.C. Elliott [78]	Ag(111)	Röntgenstreuung	0,5	
	Ag(001) 200 K		0,17	
	Ag(001) 300 K		0,28	
F. Tsui [79]	Rh(111)	STM		0,33
K. Thürmer [80]	Fe/Mg(001)	STM		0,25
C. Thompson [81]	Ag/Si	Röntgenstreuung	0,26	0,37
H.-J. Ernst [82]	Cu(001) 160 K	He-Streuung	0,26	0,26
	Cu(001) 200 K		0,56	0,56
L. He [83]	Fe(001)	LEED	0,22	
M. Albrecht [84]	Fe(110) ≤ 10 ML	SPA-LEED		≈ 0
J.A. Stroscio [85]	Fe(001)	STM RHEED	0,16	0,16

Tabelle 3.1: Exponenten aus Experimenten

Es werden verschiedene experimentelle Ergebnisse gegeben, die später mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden können.

Die Besonderheiten der vorliegenden Arbeit kann man erst erkennen, wenn man die Ergebnisse mit denen aus anderen Messungen vergleicht. Als Klassifizierungsmerkmal für das Schichtwachstum werden die Skalenexponenten n und β benutzt. Eine Übersicht wird in der Tabelle 3.1 gegeben. Der Exponent β bewegt sich im Bereich 0,17 bis 0,66, während die meisten Werte für n zwischen 0,16 und 0,56 variieren. Man findet einen Ausreißer für Fe(110) mit einem Wert von ungefähr 0, wobei in den Experimenten maximal 10 Monolagen abgetragen worden sind. Der im nächsten Kapitel dieser Arbeit ermittelte Wert

$n = 0,02 \pm 0,02$ für Bedeckung bis zu 300 Monolagen ist weit entfernt von den bisherigen Messungen und Pt(111) repräsentiert eine neuartige Wachstumsklasse. Weitere Diskussion des Ergebnisses erfolgt im Kapitel 4.

Eine weitere Gruppe von Ergebnissen beruht auf Simulationen oder numerisch ausgewerteten Theorien. Auch diese sollen vorgestellt werden, damit die Ergebnisse dieser Arbeit richtig zugeordnet werden können. In Tabelle 3.2 werden einige Simulationsergebnisse gezeigt.

erster Author, Zitat	Methode	β	n
P. Šmilauer [20]	KMC	0,25-0,52	0,15-0,26
M. Siegert [86]	KMC	0,25-0,61	0,17
J. Krug [18]	KMC 1 dim.	0,5	≈ 0
M. Siegert [13]	Steigungsselektion	0,25	0,25
P. Politi [17]	1 dim Theorie+Sim.		≈ 0
I. Elkinani [12]	1 dim Theorie+Sim		≈ 0
M.C. Bartelt [15]	KMC Metall (100)	$\approx 0,2$	
A.W. Hunt [87]	Theorie		$\approx 0,25$

Tabelle 3.2: Exponenten aus Simulationen und Theorien

Verschiedene Simulations-Ergebnisse und numerisch ausgewertete Theorien im Vergleich. KMC bedeutet kinetische-Monte-Carlo-Simulation und 1 dim. steht für eindimensional.

In einigen eindimensionalen Simulationen und Theorien für hohe Barrieren wird folgendes Modell benutzt. Adatome, die auf eine existierende Insel auftreffen, können diese entweder gar nicht oder nur sehr schwer verlassen. Als Parameter wird dabei die Schwoebel-Länge benutzt, die proportional zu P_{ES} ist. Für $P_{ES} \rightarrow \infty$ findet man in [18] eine Darstellung der Lagenverteilung zu verschiedenen Bedeckungen. In der eindimensionalen Simulation [18] werden Dimere als stabil und immobil angesehen. Man findet, daß unter diesen Bedingungen die Positionen der Adatominseln in der ersten Lage bereits die Positionen von Pyramiden in späteren Lagen festlegen. Nur ganz selten verschwinden in der Simulation Maxima oder Minima.

In einigen eindimensionalen Simulationen und Theorien [17, 12] sind auch die Pyrami-

denformen untersucht worden und werden als Vergleich für die experimentellen Ergebnisse herangezogen. Einen sehr schönen Überblick über Pyramidenformen bei unterschiedlich hohen Stufenbarrieren findet man in der Arbeit von Politi et al. (siehe Abbildung 3.10 [17]). Die Form für unendlich hohe Stufenbarrieren d) stimmt mit Rechnungen [18] überein. Der Übergang von b nach d zeigt, daß die Größe der obersten Terrasse mit zunehmender Barrierenhöhe abnimmt.

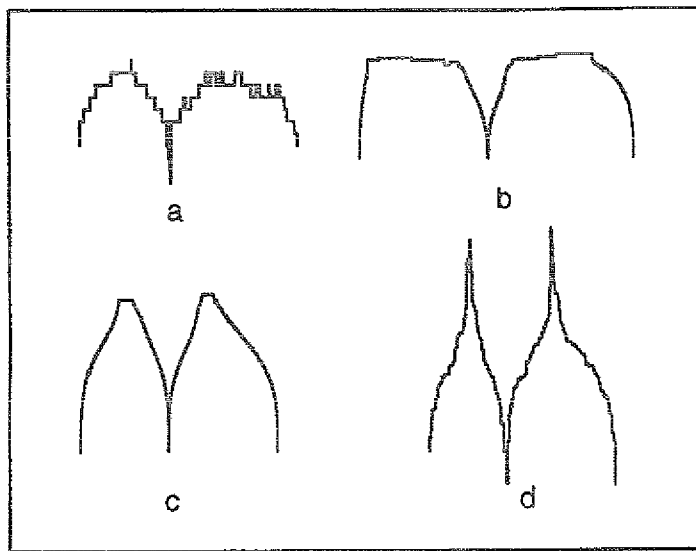


Abbildung 3.10: Eindimensionale Pyramidenformen aus der Theorie in Abhängigkeit von der Stufenbarriere aus [17]; Die Barrierenhöhe steigt von a) nach d) an, wobei d) einer unendlich hohen Barriere entspricht.

Es liegt nahe, die Höhe der Stufenbarriere auch hier aus der Größe der obersten Terrasse zu ermitteln. Hierfür gibt Politi eine Formel an, die nach Anpassung an die in dieser Arbeit genutzte Nomenklatur folgendermaßen aussieht:

$$(2 \cdot R_c)^4 + 6 \cdot \frac{\sqrt{A_{Pt}}}{2} \cdot (P_{ES} - 1) \cdot (2 \cdot R_c)^3 - l_D^4 = 0. \quad (3.19)$$

Dabei ist R_c der Radius, bei dem die Wahrscheinlichkeit für Nukleation auf der obersten Terrasse größer als 0,5 ist. l_D wurde in Gleichung 3.6 und P_{ES} in Gleichung 3.4

definiert. Nach der Stufenbarriere aufgelöst ergibt sich:

$$E_{ES} = k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{l_D^4 - (2 \cdot R_c)^4}{48 \cdot R_c^3} \cdot \frac{2}{\sqrt{A_{Pt}}} + 1 \right). \quad (3.20)$$

Eindimensionale Simulationen (siehe Tabelle 3.2) zeigen, daß bei endlichen Barrierenhöhen die Vergrößerung schwach ist. Ein ähnliches Bild ergibt sich in zweidimensionalen Simulationen von P. Šmilauer. Die Simulation ist in Anhang A genauer erklärt. Das wesentliche Ergebnis ist, daß mit steigender Inselrandbarriere die Vergrößerung geringer wird. In Abbildung 3.11 sind entsprechend die Pyramidenabstände aus drei verschiedenen Simulationsläufen aufgetragen [88]. Man erkennt deutlich, daß die Steigung mit zunehmender Stufenbarriere abnimmt. Der Exponent n beträgt bei 0,15 eV 0,09 und bei 0,25 eV 0,05. Bei 1 eV ist der Pyramidenabstand konstant. Der Unterschied in der Inseldichte beruht auf der Tatsache, daß unterschiedliche Diffusionsbarrieren benutzt werden mußten. Bei $E_{ES} = 0,15$ eV vergrößert die Oberfläche so stark, daß man bei der kleineren Diffusionsbarriere Störungen durch die begrenzte Größe des Simulationsgitters erhält.

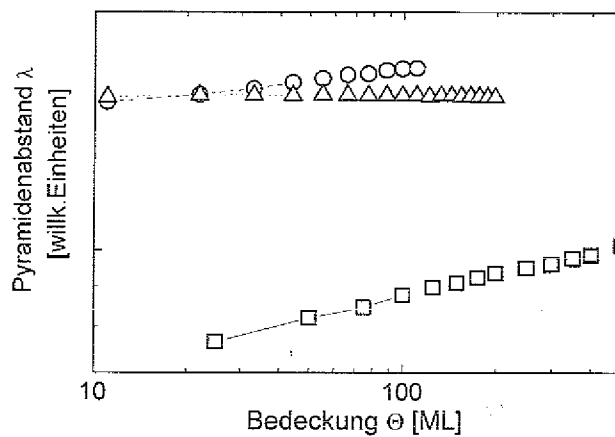


Abbildung 3.11: KMC-Pyramidenabstände

Ergebnisse aus Monte Carlo Simulationen [88] Quadrate: Stufenbarriere $E_{ES} = 0,15$ eV, Diffusionsbarriere $E_{Ad} = 0,75$ eV, Kreise: $E_{ES} = 0,25$ eV, $E_{Ad} = 0,6$ eV und Dreiecke: $E_{ES} = 1$ eV, $E_{Ad} = 0,6$ eV.

Kapitel 4

Experimente zum Schichtwachstum

In diesem Kapitel wird das Schichtwachstum von Pt auf Pt(111) untersucht. Dieses sehr umfangreiche Gebiet wird in drei Abschnitten vorgestellt. Zunächst beschränkt man sich auf sehr dünne Filme mit Schichtdicken von 0,1 ML bis 5 ML, die bei verschiedenen Temperaturen zwischen 200 K und 600 K deponiert werden. Anhand dieser Experimente werden die Inselformen, Inseldichten und Schichtrauigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur besprochen. An dieser Stelle kann man sich fragen, ob dies nicht bereits in den in Abschnitt 3.2 erwähnten Veröffentlichungen behandelt wurde. Zum Teil ist dies korrekt. Aber durch den neuen Verdampfer, der in Abschnitt 2.3 erklärt wurde, sind neue Ergebnisse erzielt worden, was in Abbildung 4.1 an einem Beispiel gezeigt wird. Hier ist unter vergleichbaren Bedingungen Pt bei 400 K abgeschieden worden. Der Unterschied in der Präparation der Schichten in a) und b) liegt darin, daß die Schicht a) mit einem Elektronenstrahlverdampfer deponiert wurde, während in b) der neue Verdampfer auf Basis der Widerstandsheizung zum Einsatz gekommen ist. Zwei wesentliche Unterschiede erkennt man sofort. Erstens: die Dreiecke haben eine andere Orientierung. Die dreieckigen Inseln erscheinen um 180° gedreht. Zweitens: die Inseln in a) haben fast alle bereits einen Keim in der zweiten Ebene, während im Bild b) noch kein Keim in der zweiten Lage zu sehen ist. Dies ist ein Experiment, das aus einer Vielzahl herausgegriffen wurde, um die Notwendigkeit einer erneuten Untersuchung der Pt(111) Homoepitaxie zu begründen. Zusätzlich ist eine unterschiedliche Inseldichte zu sehen, die hauptsächlich durch die Depositionsraten verursacht ist. Ein kleiner Anteil des Unterschiedes der Inseldichten kann

auf Verunreinigungen zurückgeführt werden. Dies wird in den Messungen zum Einfluß von CO auf das Wachstum genau untersucht.

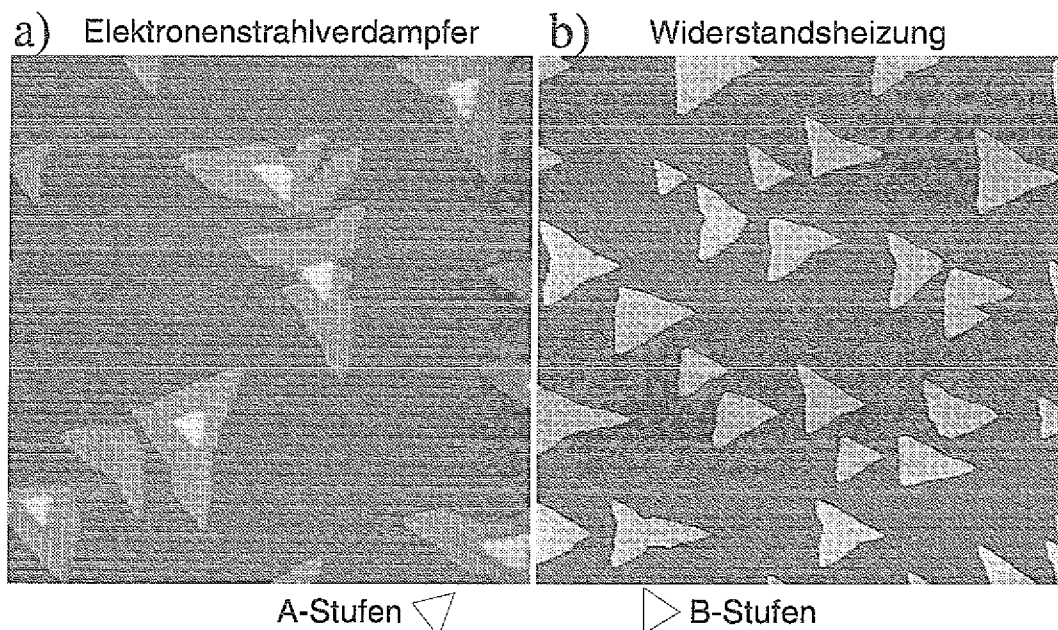


Abbildung 4.1: Vergleich Elektronenstrahlverdampfer und Widerstandsheizung
STM Aufnahme von Pt/Pt(111) nach Deposition von 0,3 ML bei $T = 400$ K mittels Elektronenstrahlverdampfung mit $R = 3 \cdot 10^{-4}$ ML/s (a) und Widerstandsheizung mit $R = 5 \cdot 10^{-3}$ ML/s (b); Bildgröße: $2500 \times 2500 \text{ \AA}^2$. a) und b) sind ca. 20° zueinander gedreht.

Also wird im ersten Abschnitt dieses Kapitels die Abhängigkeit des Wachstums sehr dünner Schichten von der Temperatur gezeigt. Im Abschnitt 4.2 wird der Einfluß von CO auf das Schichtwachstum untersucht, da CO neben Wasserstoff den größten Partialdruck im Restgas aufweist (siehe Abbildung 2.2) und mit der höchsten Wahrscheinlichkeit für Unterschiede wie die in Abbildung 4.1 verantwortlich ist. In dem letzten Abschnitt dieses Kapitels geht man zu Schichten über, die erstens denen in der Anwendung näher kommen und zweitens schon länger Objekt von theoretischen Arbeiten sind. Es handelt sich um Schichten von bis zu 300 ML Dicke. In den Theorien ist dabei die Entwicklung der Morphologie in Abhängigkeit von der Dicke von besonderem Interesse. Diese Abhängigkeit wird für die Homoepitaxie auf Pt(111) genau dargestellt.

4.1 Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums von Pt(111)

Submonolagen

Im Submonolagenbereich spielen die Nukleation von Inseln und deren Form eine große Rolle. Zunächst soll die Abbildung 4.2 einen Überblick über die Entwicklung von Inseln in Abhängigkeit von der Temperatur geben. In diesen Experimenten ist die Temperatur von 200 K bis 600 K variiert worden. Ein Strom von 6 A in dem Filament war ausreichend um in 33 s 0,17 ML aufzudampfen. Wie oben beschrieben blieb der Druck unter $2 \cdot 10^{-11}$ mbar. Das Verhältnis von auftreffenden Pt-Atomen zu Fremdatomen läßt sich beschreiben durch die Aufdampfrate $R = 5 \cdot 10^{-3}$ ML/s und die Flächenstoßrate [89]

$$Z_A = \sqrt{\frac{N_A}{2 \cdot \pi \cdot M \cdot k \cdot T_g}} \cdot P, \quad (4.1)$$

wobei die Avogadrokonstante N_A , die Molmasse M , die Boltzmannkonstante k , die Temperatur des Gases T_g und der Kammerdruck P eingesetzt werden. Man erhält $R / (Z_A \cdot A_{Pt}) \approx 5000$ (angenommen: $M = 28$ g, $T_g = 300$ K, $P_{CO} = 5 \cdot 10^{-12}$ mbar und A_{Pt} ist die Fläche der Einheitszelle auf Pt(111)). Für den Wasserstoff erhält man $R / (Z_A \cdot A_{Pt}) \approx 1200$ mit $M = 2$ g, $T_g = 300$ K, und $P_{H_2} = 6 \cdot 10^{-12}$ mbar. Diese Verhältnisse sind so groß, daß die sehr geringe Anzahl von Adsorbatmolekülen auf der Oberfläche das Wachstum vermutlich nicht beeinflussen.

Die Skala in den 5 Bildern der Abbildung 4.2 ist gleich. So erhält man einen direkten Überblick, wie sehr die Inseldichte, -größe und -form von der Temperatur abhängt. Im Kapitel 3.1 ist erklärt worden, daß die Inseldichte durch die Diffusion und die Stabilität von Keimen gegeben ist. Aus den STM-Bildern erhält man die Inseldichte durch einfaches Abzählen der Inseln. Dabei werden Inseln, die den Rand schneiden, als halbe Inseln gezählt. In Abbildung 4.3 sind die so ermittelten Inseldichten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (Quadrate). Es ist eine Arrhenius Darstellung gewählt worden, so daß die Steigung mit dem Wert M in Gleichung 3.3 verglichen werden kann. Die Steigung M in den einzelnen Temperaturbereichen wächst mit steigender Temperatur. So findet man: $M(200-300 \text{ K}) \approx 1230$ K, $M(300-400 \text{ K}) \approx 1376$ K, $M(400-500 \text{ K}) \approx 3000$

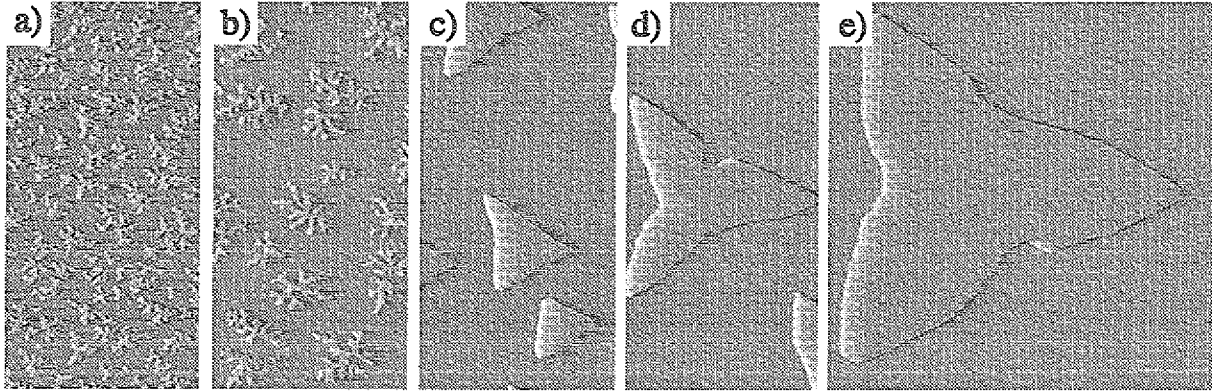


Abbildung 4.2: Submonolagen Pt/Pt(111)

STM Aufnahmen von Pt/Pt(111) nach Deposition bei $P < 2 \cdot 10^{-11}$ mbar von a) 0,17 ML bei 200 K, b) 0,17 ML bei 300 K, c) 0,16 ML bei 400 K, d) 0,16 ML bei 500 K und e) 0,17 ML bei 600 K. Bildgröße a-d) 670×1340 und e) 1340×1340 Å².

K und $M(500 - 600 \text{ K}) \approx 3500 \text{ K}$. Durch die geringen Inseldichten bei den hohen Temperaturen konnten nicht so große Inselanzahlen ausgewertet werden, wie bei tieferen Temperaturen. Außerdem sind Teile der Oberfläche bei den Temperaturen rekonstruiert und konnten nicht für die Auswertung genutzt werden. Aus den oben genannten Gründen sind die Inseldichte bei 500 K und 600 K mit höheren Fehlerbalken versehen als bei tieferen Temperaturen. Der Anstieg der Steigung ist durch den wachsenden kritischen Keim i und seine Bindungsenergie E_i zu verstehen. Man ermittelt im Bereich von 200 K bis 300 K unter den Annahmen $i = 1$ und $E_1 = 0$ ¹ die Adatomdiffusionsbarriere $E_{Ad} \approx 0,32 \text{ eV}$. Dies ist höher als die früher ermittelte Barriere $E_{Ad} = 0,26 \text{ eV}$ [22], die im Bereich $T \leq 240 \text{ K}$ ermittelt worden ist. Anhand der Daten aus den Messungen von [22], die auch in Abbildung 4.3 dargestellt sind², erkennt man, daß zwischen 200 K und 300 K die Steigung wächst. Es ist also wahrscheinlich, daß die Annahme $i = 1$ bei $T \leq 200 \text{ K}$ korrekt ist, während bei 300 K bereits $i = 2$ gewählt werden müßte (siehe auch [90, 91]). Deswegen erhält man hier einen zu großen Wert von E_{Ad} .

Für die Diskussion bei Temperaturen oberhalb von 300 K setzt man $E_{Ad} = 0,26 \text{ eV}$

¹ E_1 ist durch die Definition von E_i gleich Null.

²Die absolute Höhe der Inseldichte in den Messungen von M. Bott ist geringer, da die Depositionsrate kleiner ist.

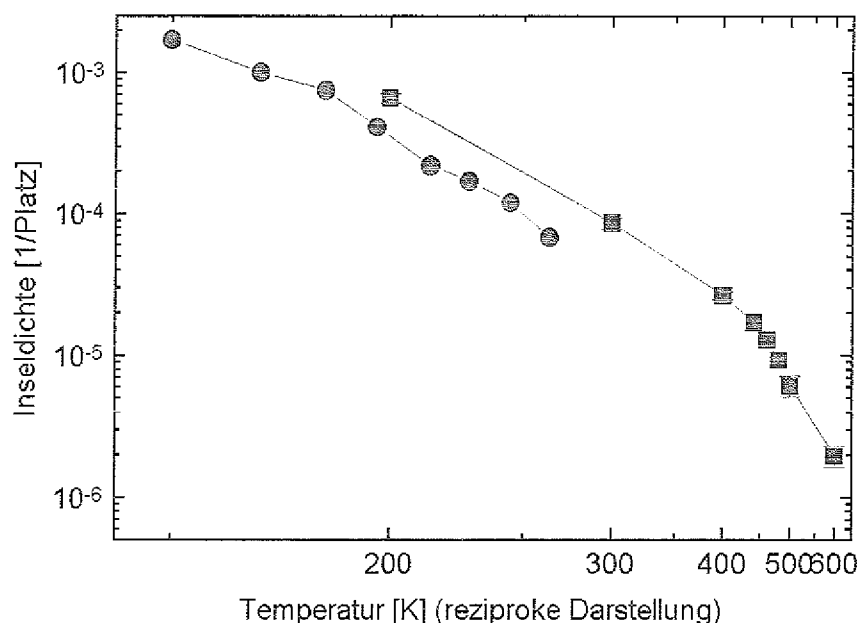


Abbildung 4.3: Inseldichten

Kreise: Experiment aus [22] $R = 6,6 \cdot 10^{-4}$ ML/s, Quadrate: Experimente dieser Arbeit $R = 5 \cdot 10^{-3}$ ML/s. Die Fehlerbalken sind meist kleiner als die Symbole. Eine Ausnahme bilden die Werte bei 500 K und 600 K hier erkennt man die Fehlerbalken.

voraus. Es wird die Energie E_i in Abhängigkeit von i und der Temperatur diskutiert. Im Bereich zwischen 300 K und 400 K wird $i = 2$ angenommen und man ermittelt $E_2 = -0,05$ eV. Dieses Ergebnis ist physikalisch nicht sinnvoll, denn die Bindung eines Dimers sollte positiv sein. Im Rahmen der Genauigkeit, mit der M bestimmt wird, könnte man behaupten, daß $E_2 \approx 0$ ist. Allerdings erscheint auch dies nicht sinnvoll zu sein. Es ist eher davon auszugehen, daß Dimere auf der Pt(111) Oberfläche mobil sind, und deswegen die Nukleationstheorie in der einfachen Form, wie sie für Gleichung 3.3 verwandt wurde, nicht anwendbar ist. Entsprechend vorsichtig sind deswegen auch die folgenden Energiewerte, die aus den höheren Temperaturdaten ermittelt worden sind, zu betrachten. Sie werden nur der Vollständigkeit halber angegeben. Im Bereich zwischen 400 K und 500 K erhält mit $i = 2$ einen Wert E_2 von 0,51 eV oder mit $i = 3$ einen Wert E_3 von 0,50 eV. Ferner

erhält man mit $i = 3$ bei 500 K bis 600 K den Wert $E_3 = 0,73$ eV. Durch Einsetzen anderer Werte von i findet man andere Werte für E_i . Die hier gezeigten Kombinationen erscheinen am sinnvollsten.

Die **Insellformen**, die in Abbildung 4.2 abhängig von der Temperatur variieren, entsprechen den in den Theorien des Kapitel 3.1 angesprochenen Formen. Dendritisch fraktale Inseln bei 200 bis 300 K werden bei höheren Temperaturen durch kompakte Inseln abgelöst. Diese besitzen die Form eines Dreiecks. Im Unterschied zu mit einem Elektronenstrahl aufgedampften Adatominseln, die bei 400 K nur A-Stufen und bei höheren Temperaturen B-Stufen haben (Abbildung 3.5), ist an den Inseln, die mittels der Widerstandsheizung deponiert worden sind, die B-Stufe die einzige vorkommende Kante.

Eine genaue Angabe, welcher der im Kapitel 3.1 beschriebenen Prozesse zur Bildung von Dreiecken bei Pt/Pt(111) der dominierende ist, kann leider nicht gegeben werden. Es ist anzunehmen, daß Kombinationen der Effekte mit abhängig von der Temperatur unterschiedlichen Gewichtungen auftreten. Ob die Adatomdesorption von Stufenkanten in das zweidimensionale Adatomgas oder die thermische Erzeugung von Stufenadatommen möglich ist, sollen zwei spezielle Experimente andeuten.

Die sehr spitzen Ecken der Dreiecke und die Einkerbungen auf den Seiten sind bereits in Kapitel 3.2 als eine Folge von verstärkter Anlagerung der Adatome an stark gekrümmten Stufenkanten beschrieben worden.

Desorbieren Adatome von der Stufe in das zweidimensionale Adatomgas auf der Terrasse ?

Eine Abschätzung, ab welcher Temperatur die Desorption von Stufenadatommen eine wesentliche Rolle in der obigen Betrachtung einnimmt, soll in diesem Abschnitt gegeben werden. Eindeutige Auswirkungen bei $T \geq 700$ K werden in [45] beschrieben. In dem Experiment der Abbildung 4.4 ist die zeitliche Entwicklung einer kleinen Adatominsel in einer Leerstelleninsel verfolgt worden (vergleiche [92]). Von der Probe sind für dieses Experiment nach der Reinigung zunächst ca. 30 % einer Monolage bei 800 K mit Xe Ionen erodiert worden. Dadurch sind große Leerstelleninseln entstanden. Danach ist durch einen Beschuß der Probe bei 300 K eine hohe Dichte von stabilen Adatomkeimen auf der Probe erzeugt worden. Diese Keime konnten während der anschließenden Deposition von Pt bei

300 K wachsen, bis sie die im linken Bild gezeigte Größe erreichten. Die Probe wurde, während das STM auf dem Laufring stand, auf eine Temperatur von 540 K gebracht. Nun hat man an einer Stelle mehrere Bilder in Folge aufgenommen, von denen einige in der Abbildung 4.4 zu sehen sind.

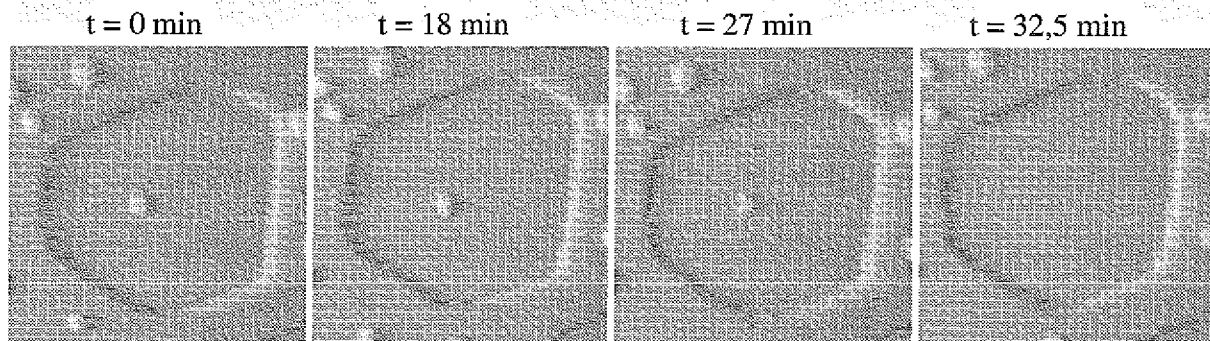


Abbildung 4.4: Zerfall einer kleinen Adatominsel

Die STM Bilder sind bei 540 K aufgenommen worden und zeigen jeweils einen Ausschnitt von $400 \text{ \AA} \times 400 \text{ \AA}$ nach der Beobachtungszeit t .

Die Desorption von einer Stufenkante hängt von ihrer Krümmung ab [93, 92]. In dem hier gezeigten Fall ist ein großer Unterschied der Krümmung $1/r$ dadurch realisiert worden, daß eine Insel mit einer großen positiven Krümmung innerhalb einer Leerstelleninsel mit einer negativen Krümmung liegt. Der Unterschied in der Adatomdesorptionsrate von Stufen in das Adatomgas reicht bei 540 K aus, um die kleine Insel innerhalb von 32 Minuten verschwinden zu lassen. Die hier erhaltene Temperatur ist wegen der großen Krümmung als eine sehr tiefe unterste Grenze für das Einsetzen von Stufenadatomdesorption auf die Terrasse zu sehen. Es ist auch möglich, daß der gezeigte Zerfall von der STM-Spitze beeinflusst wird. Jedoch wird das Ergebnis der Existenz von Desorption von stark gekrümmten Stufen in die zweidimensionale Gasphase durch die Tatsache bestätigt, daß auch Inseln, die nicht unter dem STM sind, verschwinden. Dies zeigt die Tatsache, daß bevor die Probe auf 540 K erwärmt worden im Mittel in jeder Leerstelleninsel eine Adatominsel zu finden ist. Nach dem Experiment befinden sich nur in sehr wenigen Leerstelleninseln noch Adatominseln. Aus diesem Experiment kann man schließen, daß bei 540 K eine nicht vernachlässigbare Adatomdesorptionsrate von stark gekrümmten Stufenkanten in das zweidimensionale Adatomgas existiert. Die Inselform könnte also ab ca. 540 K durch

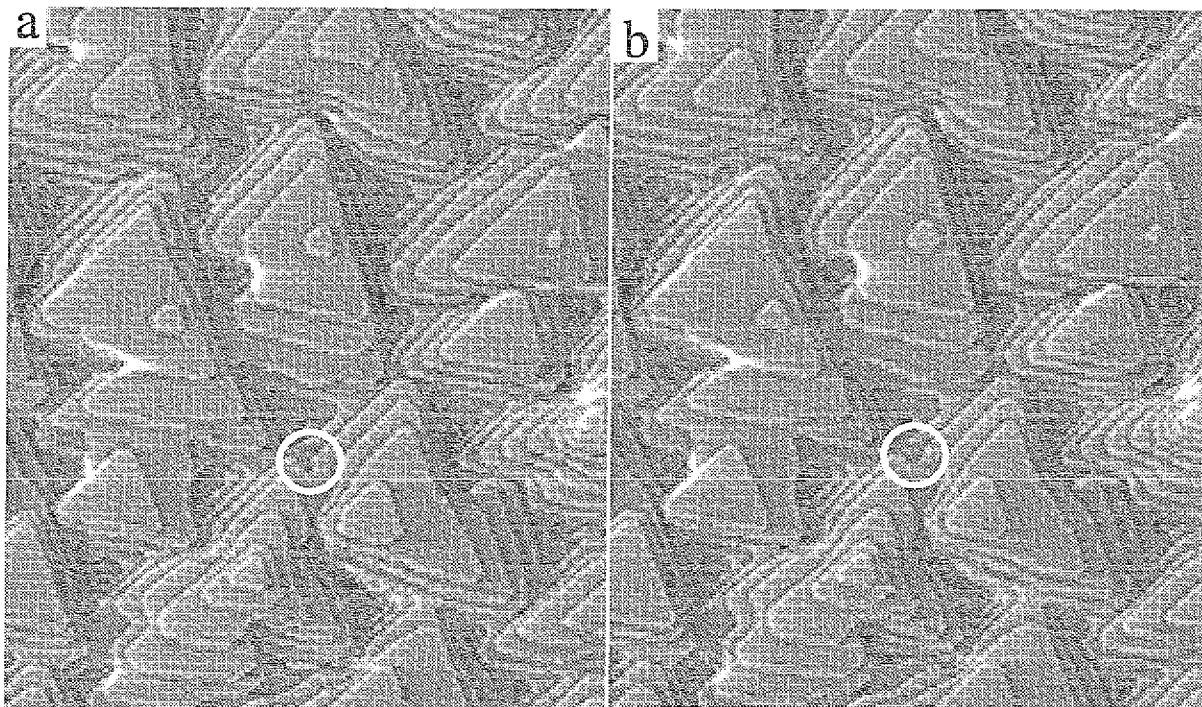


Abbildung 4.5: Veränderungen der Oberfläche bei 508 K

a) Morphologie der Oberfläche direkt nach der Deposition bei 440 K und b) 30 Minuten später. a) und b) zeigen die gleiche Stelle der Oberfläche, während die Probe auf 508 K gehalten wird. Im Innern des weißen Kreises liegt die Bucht in einer Stufenkante, deren Krümmung sich mit der Zeit am stärksten verringert. Bildgröße: $2900 \times 2900 \text{ \AA}^2$.

geringfügige Adatomdesorption von Stufen in das zweidimensionale Adatomgas auf Terrassen beeinflusst werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen in [94], in denen bei 700 K eindeutige Auswirkungen der Stufenadatomdesorption von allen (auch sehr glatten) Stufen auf die Terrasse während der Erosion nachgewiesen werden.

Die Wirkung der thermischen Erzeugung von Stufenadatomten auf morphologische Veränderungen soll in Abbildung 4.5 gezeigt werden. Strukturen nach Deposition von mehreren Monolagen sind dazu bei 508 K über eine halbe Stunde beobachtet worden. Man findet eine geringe Änderung der Stufenform. Die Stärkste ist mit einem weißen Kreis hervorgehoben. In diesem Experiment ist die Temperatur niedriger und die Struk-

turen sind größer als in dem Experiment zu Abbildung 4.4. Die Zeitskala ist dieselbe. Deswegen kann die Umformung nicht über den Verdampfungsprozeß stattgefunden haben. Ein anderer Prozeß, der bei niedrigeren Temperaturen einsetzt ist verantwortlich. Man geht davon aus, daß es sich um die thermische Erzeugung von Adatomen und deren Diffusion entlang der Kanten handelt.

Nukleation in der zweiten Lage

In den Bildern der Abbildung 4.2 sind nur monoatomar hohe Inseln zu sehen. Es ist also davon auszugehen, daß bis zu diesem Zeitpunkt des Wachstums alle Adatome, die auf einer Insel landen, diese durch Überqueren der Ehrlich-Schwoebel-Barriere wieder verlassen. Es stellt sich nun die Frage, wie groß eine Insel werden kann, ohne daß stabile Keime auf Inseln nukleieren. Kann man für die Pt/Pt(111) Epitaxie bei 400 K einen kritischen Inseldurchmesser R_c (siehe Abschnitt 3.1) angeben? Dazu sind Experimente bei 400 K mit steigender Bedeckung durchgeführt worden, die in Abbildung 4.6 dargestellt sind.

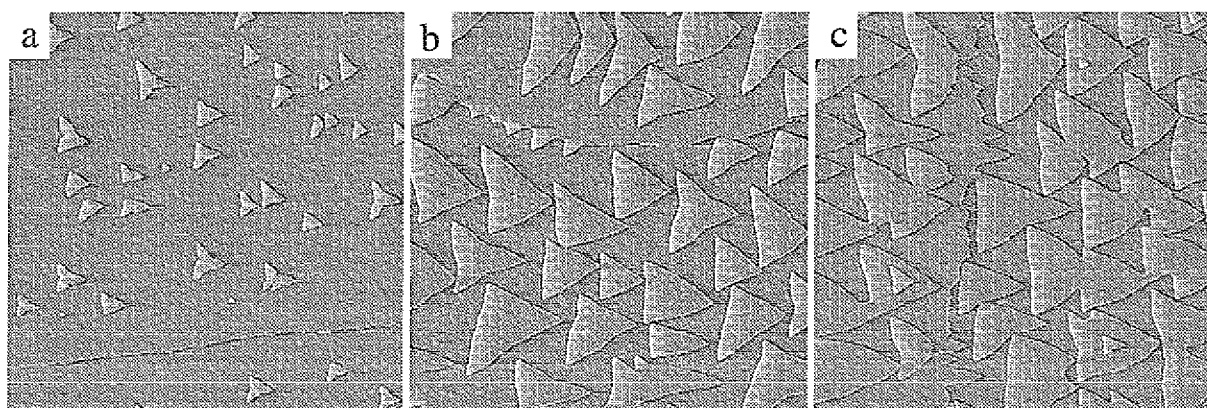


Abbildung 4.6: Bestimmung des kritischen Radius

a) 0,06 ML, b) 0,51 ML, c) 0,67 ML. $T = 400$ K, $R = 0,7 \cdot 10^{-2}$ ML/s, Bildgröße: $2899 \text{ \AA} \times 2899 \text{ \AA}$.

Man erkennt nach der Deposition von 0,06 und 0,51 Lagen keine Nukleation in der zweiten Lage. Hingegen besitzen bei 0,67 ML ca. 11 % der Inseln einen Keim in der zweiten Lage. Gleichzeitig hat die Koaleszens von Inseln in der ersten Lage begonnen. Experimente mit größeren Bedeckungen verbieten sich, da man keine einzelnen Inseln hätte, sondern eine Lage mit einigen Leerstelleninseln. Für die Berechnung der Stufenbarriere kann man

annehmen, daß der kritische Radius R_c größer als der mittlere Radius der Inseln im Experiment mit einer Bedeckung $\theta = 0,67$ ML ist. Die Inseldichte in diesem Experiment beträgt $\rho = 2,7 \cdot 10^{-5}$ Inseln / Oberflächengitterplatz. Nach Gleichung 3.5 kann man nun eine obere Grenze für die Barriere E_{ES} angeben: $R_c > 228 \text{ \AA} \Rightarrow E_{ES} < 0,1 \text{ eV}$.

Alternativ kann man die Barrierenhöhe mit dem Simulationsprogramm von M.Hohage [51] ermitteln. Ein Film der Dicke 0,67 ML ist mit Werten zwischen $E_{ES} = 0,04 \text{ eV}$ und $E_{ES} = 0,05 \text{ eV}$ simuliert worden. Die Wahrscheinlichkeit für Nukleation in der zweiten Lage ist im ersten Fall 10,1 % und im zweiten Fall 13,3 %. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei $E_{ES} = 0,043 \text{ eV}$. Die Bestimmung der Bedeckung und der Nukleationswahrscheinlichkeit führen zu Fehlern in der Höhe der Stufenbarriere. Außerdem führt die Vernachlässigung der teilweise bereits auftretenden Koaleszenz zu einer Überschätzung der Barrierenhöhe. Denn durch den Zusammenschluß von zwei Inseln wird deren Fläche A größer als A_c , obwohl das aus Inseldichte und Bedeckung berechnete A noch kleiner ist als A_c . Ferner ist bereits erwähnt worden, daß das Programm die Stufenbarriere bei kleinen Werten eher unterschätzt. Erwartungsgemäß liegt der ermittelte Wert deutlich unter der oberen Schranke, die aus der Gleichung von Tersoff folgt. Die effektive Barriere wird demnach zwischen 0,04 und 0,1 eV anzusiedeln sein. Dieses Ergebnis steht im klaren Gegensatz zu Rechnungen in [36]. Dort wird die Barriere mit Werten zwischen 0,25 und 0,45 eV angegeben. Allerdings sind diese Werte in dem Temperaturbereich von $T \approx 400 \text{ K}$ ermittelt worden, in dem A-Stufenkanten anwesend waren. Diese kann man in den neuen Messungen nicht mehr nachweisen. Im Abschnitt 4.2 wird gezeigt werden, daß beide früher gemessenen Effekte (auftretende A-Stufen und hohe Stufenbarriere) auf eine Verunreinigung der Probe mit CO zurückzuführen sind.

Im Kapitel 3.1 ist bereits erwähnt worden, daß die Stufenbarriere von der Art der Stufen abhängt [65]. Hier soll geprüft werden, inwiefern das vorgestellte experimentelle Ergebnis mit den Rechnungen übereinstimmt. In Abbildung 4.6 sieht man hauptsächlich B-Stufen, allerdings mit einigen Halbkristallagen bzw. kurzen A-Stufen. Die angegebene experimentelle Barriere E_{ES} ist eine effektive Barriere, die sich aus Anteilen der A- und der B-Stufenbarriere zusammensetzt. Nimmt man an, daß ein Anteil q des Randes aus A-Stufen besteht, so kann man die effektive Barriere mittels der folgenden Gleichung bestimmen :

$$e^{-E_{ES}(eff) \cdot \beta} = q \cdot e^{-E_{ES}(A) \cdot \beta} + (1 - q) \cdot e^{-E_{ES}(B) \cdot \beta} \quad (4.2)$$

mit $E_{ES}(B) \gg E_{ES}(A)$ folgt:

$$E_{ES}(eff) = -k \cdot T \cdot \ln(q) + E_{ES}(A) \quad (4.3)$$

Mit der Annahmen, daß die Experimentelle die effektive Barriere ist, und unter Verwendung der Werte aus [65] kann man q ermitteln, wenn man die Stufenbarriere an Halbkristallagen gleich hoch annimmt wie an A-Stufen. Man ermittelt aus $0,04 \text{ eV} \leq E_{ES} \leq 0,1 \text{ eV}$ ein Verhältnis q mit $0,1 \leq q \leq 0,5$. Man kann auch den umgekehrten Weg vollziehen. Auswertungen der Form von Inseln im Submonolagenbereich ergeben Werte von q zwischen 0,1 und 0,2. Demnach sollte die Stufenbarriere zwischen 0,07 und 0,1 eV liegen.

Multilagen

Im letzten Teil des vorherigen Abschnittes ist gezeigt worden, daß Pt/Pt(111) bei 400 K eine Stufenbarriere zwischen 0,04 eV und 0,1 eV besitzt. Diese Barriere ist eine effektive Barriere, die offensichtlich von der Form der Insel abhängt. Im Submonolagenbereich ist gezeigt worden, daß die Form der Inseln von der Temperatur abhängt. Es ist also naheliegend, daß die effektive Stufenbarriere temperaturabhängig ist, was schon durch den „reentrant layer-by-layer“ Effekt im Kapitel 3.2 bestätigt wird. Deswegen sind Experimente durchgeführt worden, in denen auf identische Weise ≈ 1 Monolage und ≈ 5 Monolagen Pt auf Pt(111) deponiert worden sind. Variiert wird nur die Temperatur. Das Ergebnis ist in den Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellt.

Bei 200 K und 300 K erkennt man nach Deposition von 5 Monolagen in der obersten Lage dendritisch fraktale Inseln. Die Lage darunter ist durch kompaktere Inseln gekennzeichnet, die durch Gräben getrennt werden. Diese Gräben sind mehrere Lagen tief. Diese Morphologie entsteht durch folgende Wachstumsprozesse. Zunächst werden stark verästelte Inseln wachsen. Da deren Stufen zu einem großen Anteil aus A-Stufen bzw. Halbkristallagen bestehen, ist ihre Stufenbarriere gering. Die Nukleation auf diesen Inseln ist unwahrscheinlich. Erst kurz bevor eine Monolage geschlossen wird, werden Inseln in der zweiten

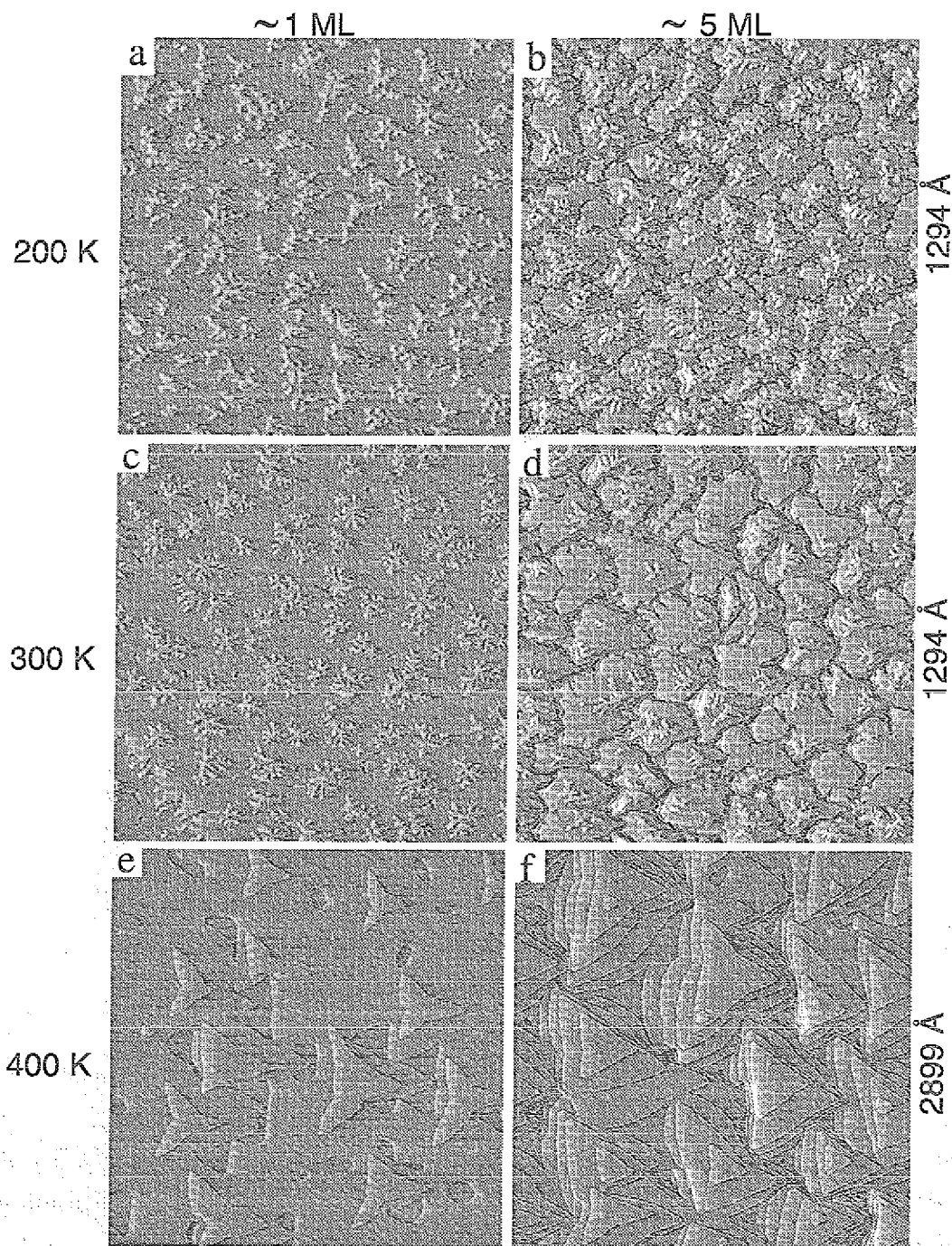


Abbildung 4.7: 1-5 Monolagen Pt/Pt(111) deponiert bei 200 K bis 400 K
 STM-Aufnahmen von Pt/Pt(111) deponiert mit $R = 5 \cdot 10^{-3}$ ML/s und $P < 2 \cdot 10^{-11}$ mbar bei den folgenden Temperaturen: a) 200 K, 1,15 ML (Kantenlänge = 1294 Å), b) 200 K, 4,83 ML (1294 Å), c) 300 K, 1,2 ML (2899 Å), d) 300K, 4,75 ML (2899 Å), e) 400 K, 1,06 ML (2899 Å), f) 400 K, 5,29 ML (2899 Å).

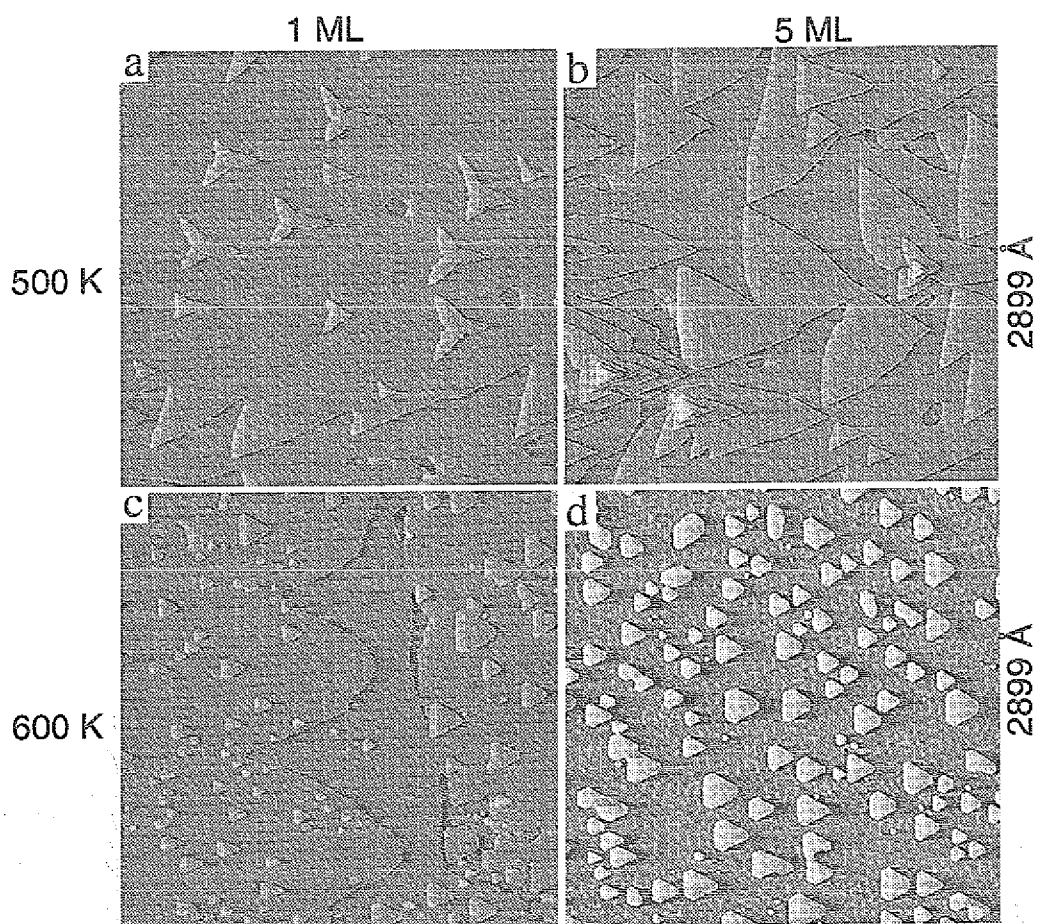


Abbildung 4.8: 1-5 Monolagen Pt/Pt(111) deponiert bei 500 K bis 600 K
 STM-Aufnahmen von Pt/Pt(111) deponiert mit $R \approx 5 \cdot 10^{-3}$ ML/s und $P < 2 \cdot 10^{-11}$ mbar bei den folgenden Temperaturen: a) 500 K, ≈ 1 ML (Kantenlänge = 5807 Å), b) 500 K, ≈ 5 ML (5807 Å), c) 600 K, ≈ 1 ML (5807 Å), d) 600 K, 5,2 ML (3340 Å).

Lage nukleieren. Ab diesem Zeitpunkt ist die Wachstumsgeschwindigkeit der unteren Insel gering. Stufenadatome haben mehr Zeit, günstige Plätze zu finden. Also verringert sich die Dichte an Halbkristallagen. Außerdem ist selbst die geringe A-Stufenbarriere so hoch, daß Adatome, die auf der unteren Insel landen, sich wahrscheinlicher an den neuen Keim anlagern als den Graben füllen. So wächst die obere Insel zügig bis an den Graben, während dieser nur durch die Atome gefüllt wird, die in ihn hineinfallen. Daraus folgt, daß tiefe Gräben neben nahezu flachen Bereichen ausgebildet werden.

Die Entstehung der Gräben wird durch den Einfluß des Zeno-Effektes erklärt [12, 95]. Namensgeber hierfür ist der griechische Gelehrte Zeno, der folgendes Paradoxon beschrieb. Achilles versucht in einem Wettrennen mit einer Schildkröte, diese einzuholen. Er läuft in jeder Zeiteinheit 100 mal weiter als die Schildkröte. Startet er 100 m hinter dem Tier, so erreicht er den Startpunkt des Tieres, wenn es einen Meter weiter gelaufen ist. Hat er diesen Meter zurückgelegt, so ist die Schildkröte wieder einen Zentimeter weiter usw. . Auf diese Weise nähert sich Achilles der Schildkröte, wird sie aber nie einholen. Man überträgt diesen Gedanken auf die Füllung von schmalen Gräben in der Epitaxie mit unendlich hoher Stufenbarriere. Die Abnahme der Fläche A des Grabens pro Zeitintervall dt kann folgendermaßen ausgedrückt werden: $dA = -A \cdot R \cdot dt$. Das heißt, je kleiner die Fläche wird, desto langsamer füllt sich der Graben. So wird die Grabenbreite immer geringer werden, aber nach diesem Modell wird sie nie gleich 0 werden. Mathematisch gesehen findet man eine exponentielle Abnahme der Fläche A , die sich für $t \rightarrow \infty$ asymptotisch dem Wert Null nähert. In Wirklichkeit ist die Breite natürlich durch die atomare Struktur begrenzt. Die Breite der untersten Terrasse eines Grabens kann nicht kleiner als die Breite einer Atomreihe werden. Erreicht die unterste Terrasse die Breite von weniger als einer Atomreihe, so ist sie als gefüllt anzusehen.

Bei 400 K sind die entstandenen Dreiecke bereits im Submonolagenbereich kompakt und ihre Stufen besitzen einen geringeren Anteil A-Stufen bzw. Halbkristallagen als bei tieferen Temperaturen. Dies führt dazu, daß die Stufenbarriere nach Gleichung 4.2 von Beginn an etwas höher ist als bei tieferen Temperaturen. In höheren Lagen ist die Atomzufuhr pro Stufenkantenlänge geringer als auf der anfänglich flachen Terrasse. Dies reduziert die Halbkristallagendichte und den Anteil der A-Stufen (q). Nach Gleichung 4.2 steigt also die Stufenbarriere und gleichzeitig sinkt der kritische Radius (Gleichung 3.20).

Die so entstandene Aufrauhung bewirkt wieder eine geringere Adatomzufuhr pro Stufenkantenlänge. Man findet also einen sich selbst verstärkenden Aufrauhungsprozeß, der in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Besonders deutlich erkennt man diesen Prozeß anhand der Abbildung 4.7 e und f. In 4.7 e ist die erste Lage nahezu gefüllt, bevor die zweite wächst, während in der Abbildung 4.7 f, d.h. nach 5 deponierten Lagen, deutliche Pyramiden zu erkennen sind. Auch Abbildungen 4.8 a und b geben einen Hinweis auf den sich selbstverstärkenden Aufrauhungsprozeß. Inseln auf großen Terrassen, die schnell wachsen, zeigen lagenweises Wachstum. Dort wo kleine Pyramiden mit geraden Kanten entstanden sind, wachsen diese Pyramiden auf eine Höhe von einigen Lagen schnell an.

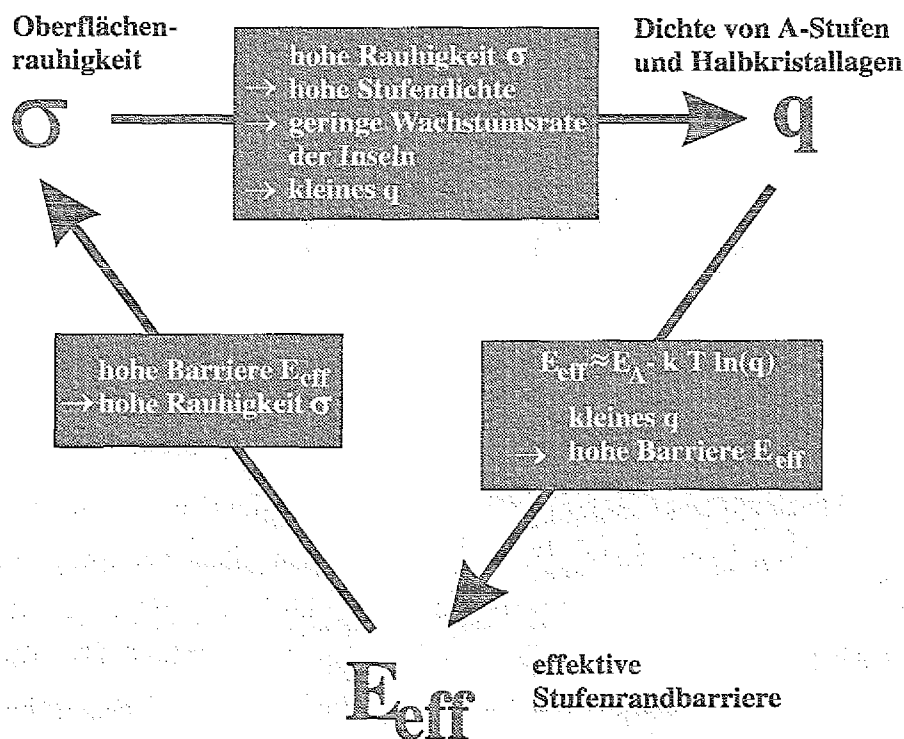


Abbildung 4.9: Selbstverstärkender Aufrauhungsprozeß

Die Rekonstruktion von Pt(111) ist für das lagenweise Wachstum in Abbildung 4.8 d verantwortlich. Wie schon in Kapitel 3.2 beschrieben führt die Rekonstruktion zu einer kleineren Diffusionskonstanten auf der Terrasse und somit zu einer hohen Inseldichte. Die Diffusion auf den Inseln ist allerdings nicht beeinflusst, da die Inseln nur selten rekon-

struiert sind. Daraus folgt, daß der kritische Inselradius größer als der mittlere Abstand der Inseln ist. Also findet das Wachstum lagenweise statt. Die auf der rekonstruierten Fläche gewachsenen Inseln zeigen außerdem Stufen mit einem großen Anteil A-Kanten. Das heißt, daß hier die effektive Stufenbarriere gering ist.

Eine quantitative Betrachtung, ob das Wachstum eher lagenweise oder dreidimensional stattfindet, wird durch die Oberflächenrauhigkeit und die Wachstumszahl gegeben. Wie bereits in der Theorie erwähnt, bedeutet eine Wachstumszahl von 1, daß das Wachstum dreidimensional ist und je kleiner die Zahl ist, desto mehr läßt sich das Wachstum als lagenweise bezeichnen. Die Oberflächenrauhigkeit gibt dieselbe Information und ist hier zusätzlich angegeben, da sie in dieser Form öfter in der Literatur zu finden ist. Es sei darauf hingewiesen, daß bei idealem dreidimensionalem Wachstum $\sigma_{3D} = \sqrt{\theta}$ gilt. In unserem Fall ist $\theta = 5$ ML und damit $\sigma_{3D} \approx 2,24$.

Die Kurven in Abbildung 4.10 zeigen den Verlauf der Rauigkeit in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur. Ein Maximum bei 400 K entspricht der Annahme, daß in diesem Bereich die Stufen gerader als bei tieferen Temperaturen sind und die Nukleation der Rekonstruktion weniger wahrscheinlich ist, als bei höheren Temperaturen. Trotzdem sind die Werte noch deutlich unter den Werten für ideales dreidimensionales Wachstum. In Übereinstimmung mit Abbildung 4.7 e sind bei 600 K Wachstumszahl und Grenzflächenrauhigkeit sehr klein.

Ein genauer Vergleich zeigt, daß qualitativ der Verlauf identisch mit den früher gemessenen Werten ist. Man findet einige Unterschiede, die vor allem bei 400 K auftreten. In diesem Bereich wurde nahezu perfektes dreidimensionales Wachstum gefunden, daß heißt w war wesentlich näher an 1, als in den Experimenten dieser Arbeit. Dies führt man im folgenden Abschnitt auf die Anwesenheit von CO während früherer Experimente zurück.

4.2 Einfluß von CO im Restgas auf das Wachstum

Messungen [43] unterhalb von 500 K bei höheren Drücken während der Deposition weisen starke Abweichungen zu den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen bei Drücken $P < 2 \cdot 10^{-11}$ mbar auf. Gleichzeitig findet man in Thermodesorptionsspektren (TDS) von CO/Pt(111) den Hauptpeak bei $T \approx 460$ K [96, 97, 98, 99]. Dies ist die Temperatur,

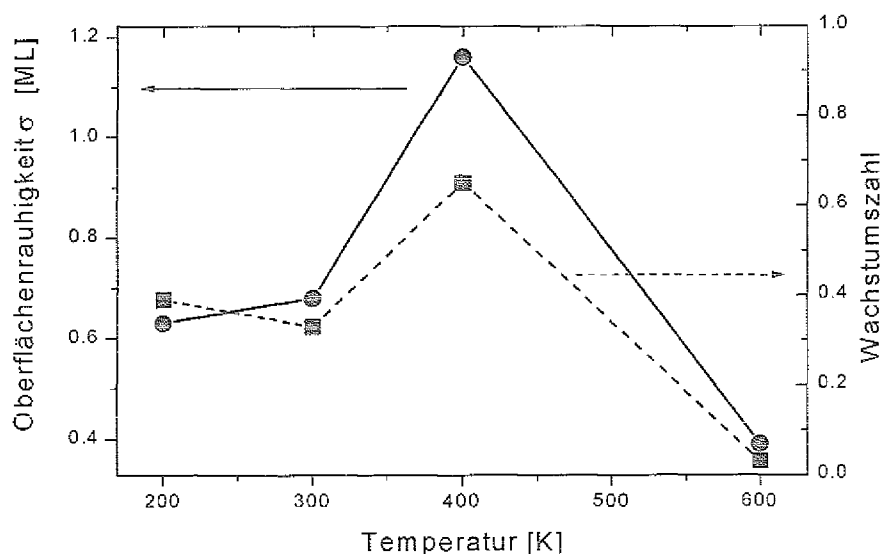


Abbildung 4.10: Wachstumszahl und Grenzflächenrauigkeit

Deposition von 5 ML Pt auf Pt(111) mit einer Rate $R = 5 \cdot 10^{-3}$ ML/s bei verschiedenen Depositionstemperaturen. Ein Wert bei $T = 500$ K ist nicht angegeben, da in den entsprechenden Experimenten rekonstruierte und nicht rekonstruierte Bereiche mit sehr unterschiedlichen Rauigkeiten vorhanden sind.

oberhalb der die Abweichungen zwischen neuen und alten Messungen verschwinden. Außerdem hat CO einen hohen Partialdruck im Restgasspektrum in Abbildung 2.2. Neben Wasserstoff ist es das zweithäufigste Gas. Man kann also einen Zusammenhang zwischen CO-Adsorption und Pt-Wachstum im UHV vermuten. Dieser Zusammenhang wird in dem folgenden Abschnitt dargestellt. Dazu wird die Adsorption besprochen, bevor Experimente mit definierten CO-Bedeckungen vorgestellt werden.

Die Adsorption von CO auf Pt(111)

Im Abschnitt 3.2 ist die Bedeutung von Adsorbaten für das Schichtwachstum von Pt(111) schon angesprochen worden. Allerdings sind in früheren Messungen [2, 69] Sättigungsbe-

deckungen von CO oder O_2 aufgebracht worden. Dabei ist die Bestimmung der exakten Exposition der Oberfläche nicht so bedeutend, wie dies in den folgenden Messungen sein wird, wo Bedeckungen der Oberfläche mit CO im Promillebereich untersucht werden. Deswegen soll nun gezeigt werden, wie diese Bedeckungen quantitativ bestimmt werden.

Die Gleichgewichtsbedeckung θ_{CO} bei gegebener Temperatur T der Oberfläche und einem Druck P kann man folgendermaßen berechnen [100, 101]:

$$P = \frac{\theta_{CO}}{1 - \theta_{CO}} \cdot \kappa \cdot T^3 \cdot \exp\left(-\frac{E_d(\theta_{CO})}{k \cdot T}\right). \quad (4.4)$$

Die Desorptionsbarriere E_d ist linear von der CO-Bedeckung θ_{CO} abhängig [101]. Es gibt folgenden Zusammenhang:

$$E_d = E_{d0} - \epsilon \cdot \theta_{CO}. \quad (4.5)$$

Für die Konstanten ergeben sich die Werte: $\kappa = 12,5 \text{ mbar K}^{-3}$, $E_{d0} = 1,378 \text{ eV}$ und $\epsilon = 0,71 \text{ eV}$ [101]. Beispielsweise erhält man bei 400 K und $P = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ eine Gleichgewichtsbedeckung von $\theta_{eq} = 0,05 \text{ ML}$. Mit diesem Beispiel soll verdeutlicht werden, daß schon bei Drücken, die allgemein als Ultra-Hoch-Vakuum bezeichnet werden, eine nicht vernachlässigbare CO-Bedeckung auf der Pt(111) Oberfläche vorzufinden ist. Allerdings handelt es sich hier um die Gleichgewichtsbedeckung. Es stellt sich die Frage, wie lange es dauert, bis diese Bedeckung erreicht wird. Die zeitliche Entwicklung der Bedeckung läßt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = R_{CO} - \theta_{CO} \cdot \nu_d \cdot \exp\left(-\frac{E_d(\theta_{CO})}{k \cdot T}\right). \quad (4.6)$$

($\nu_d = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ 1/s}$ bei 400 K [101]). R_{CO} ist die Rate der auftreffenden CO-Moleküle und wird berechnet wie die Flächenstoßrate in Gleichung 4.1 [89]. Man kann die Gleichung lösen, wenn E_d unabhängig von θ ist, und erhält mit $\frac{1}{\tau} = \nu_d \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{k \cdot T}\right)$:

$$\theta_{CO} = \theta_{eq} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (4.7)$$

Mit den Angaben aus der Literatur [101] erhält man eine Zeitkonstante $\tau = 1740 \text{ s}$ bei 400 K. Dieses Beispiel zeigt, daß in Experimenten, die ca. 300 s nach dem letzten Erhitzen der Probe durchgeführt werden, die Gleichgewichtsbedeckung nicht erreicht ist, und eine

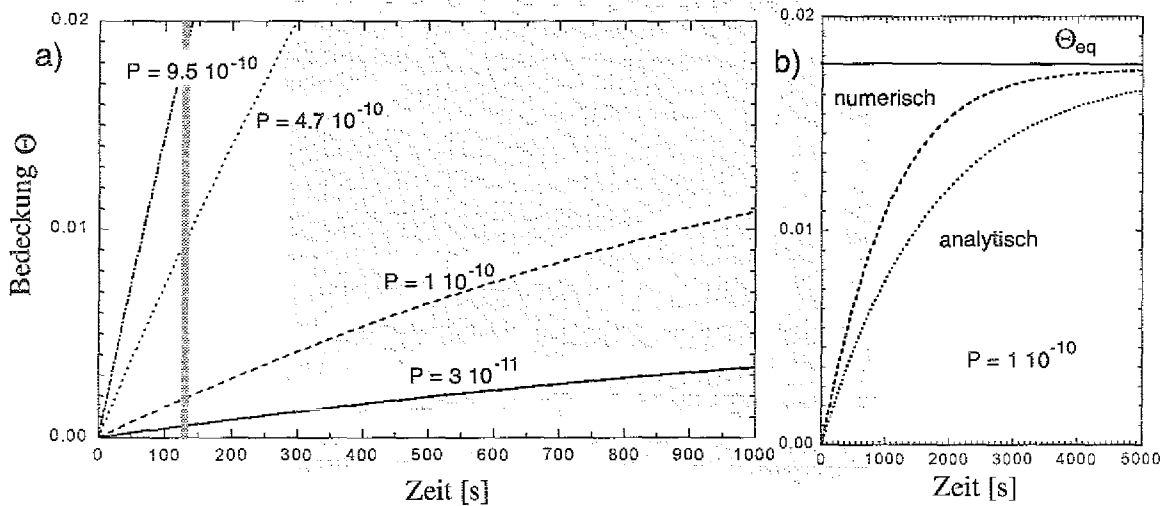


Abbildung 4.11: Kohlenmonoxid Bedeckung

a) Aufgetragen ist die CO-Bedeckung θ gegen die Zeit bei 400 K. Zur Berechnung diente eine numerische Integration über Adsorption und Desorption gemäß Gleichung 4.6 mit Berücksichtigung der Abhängigkeit $E_d(\theta)$. Als Parameter ist der Druck P in mbar angegeben. b) Diagramm, in dem die numerische Integration mit bedeckungsabhängiger Desorptionsenergie und die analytische Lösung mit fester Desorptionsenergie gemäß Gleichung 4.7 für $P = 1 \cdot 10^{-10}$ mbar gegenübergestellt werden. Als Parameter für Gleichung 4.7 wurden $\theta_{eq} = 0,0175$ (Endbedeckung in der numerischen Integration) und $\tau = 1740$ s eingesetzt.

numerische Lösung von Gleichung 4.6 angebracht ist, die auch die Bedeckungsabhängigkeit von E_d berücksichtigt. Die von einem Computerprogramm berechnete Zeitabhängigkeit ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Außerdem ist ein Vergleich der numerischen und der analytischen Lösung bei $P = 1 \cdot 10^{-10}$ mbar dargestellt, der deutlich macht, daß es sehr wichtig ist für eine genaue Bestimmung der Bedeckung, die Bedeckungsabhängigkeit von E_d zu berücksichtigen.

Der graue Balken in Abbildung 4.11 zeigt die Expositionszeit in den Experimenten an. Die Bedeckung im Schnittpunkt der Kurven mit diesem Balken entspricht der Kohlenmonoxidbedeckung am Ende der Depositionszeit in den in Abbildung 4.13 abgebildeten Experimenten.

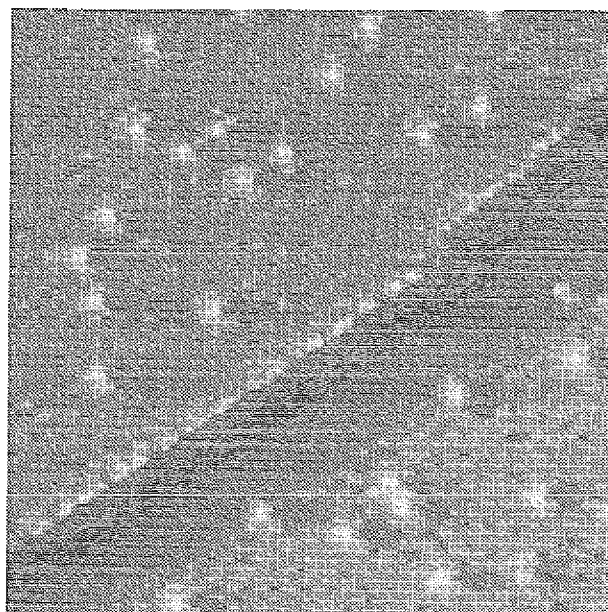


Abbildung 4.12: Kohlenmonoxid auf Pt(111)

STM Aufnahme bei 50 K einer Pt(111) Oberfläche nach 100 s $P_{CO} = 1 \cdot 10^{-9}$ mbar bei 400 K. Bildgröße $160 \times 160 \text{ \AA}^2$.

Die große Bedeutung dieser niedrigen CO Bedeckungen wird verständlicher, wenn man bedenkt, daß CO bevorzugt an Stufenkanten adsorbiert. Vergleicht man Thermodesorptionsexperimente auf verschiedenen zur (111) vicinalen Pt Oberflächen, so findet man stets außer dem Desorptionsspeak zwischen 400 K und 460 K von der (111) Oberfläche noch Peaks bei höheren Temperaturen. Diese liegen ca. 110 K höher. Man kann daraus schließen, daß die CO-Desorptionsbarriere von Stufen ca. $0,28 \pm 0,06$ eV größer ist [96, 98, 102, 103]. Eine Messung eines Infrarotspektrums ergibt einen Wert von 0,30 eV [104]. Entsprechend kann man das Verhältnis der Bedeckung der Terrassen θ und der Stufen ϕ bei $T = 400$ K angeben: $\phi/\theta \approx 4500$. Demnach erwartet man, daß die Stufen nahezu vollständig besetzt sind, wenn auf den Terrassen eine Bedeckung von $\theta_{CO} > 0,0002$ ML besteht, da der Austausch von CO Atomen zwischen Terrassen und Stufen sehr effektiv ist [103]. Die bevorzugte Adsorption an Stufenkanten soll mit dem STM-Bild in Abbildung 4.12 bestätigt werden (siehe auch [99, 101, 105, 106, 107]). Man erkennt neben den einzelnen CO-Molekülen auf der freien Fläche eine Kette von Molekülen entlang der Stufenkante.

Experimente zur Deposition unter Einfluß von CO

In der Einführung zu diesem Kapitel ist bereits erwähnt worden, daß Unterschiede in der Morphologie und Inselnform bei der Deposition von Pt auf Pt(111) aufgetreten sind, nachdem der Verdampfer verbessert worden ist. Um zu prüfen, ob diese Unterschiede auf den Unterschied in P_{CO} zurück zu führen sind, wird der Einfluß von kleinsten Mengen CO auf das Wachstum in diesem Abschnitt untersucht. Dazu ist der Ofen wie gewohnt betrieben worden. Das Kohlenmonoxid ist 100 Sekunden vor der Deposition in die Kammer eingelassen worden. Mit dieser Vorbedeckung sollen Experimente bei höheren Drücken simuliert werden, bei denen zwischen dem letzten Aufheizen der Probe und dem Start der Deposition wahrscheinlich ein Zeitintervall von ca. 100 s lag. Der eingestellte Druck ist bis nach der Deposition konstant gehalten worden (siehe Kapitel 2.4). In der Abbildung 4.13 sind fünf verschiedene Experimente abgebildet. Die Deposition erfolgte auf die gleiche Art und Weise. Nur der CO-Partialdruck ist variiert worden. Die entsprechenden Drücke sind in der Bildunterschrift angegeben.

Die Abbildung 4.13 zeigt drei Änderungen in der Morphologie, die durch das Beifügen von Kohlenmonoxid während der Deposition verursacht werden.

1. Die Richtung der Dreiecke ändert sich. Sie scheinen in Abbildung 4.13 d und e um 180° gedreht in Bezug auf die Dreiecke in a. Dies bedeutet, daß ohne CO B-Stufen bevorzugt werden, während mit CO nur A-Stufen auftreten.
2. Keime in der zweiten Lage sind nur in den Bildern d) und e) erkennbar.
3. Die Anzahl der Inseln pro Bild sinkt von a) nach e), d.h. mit zunehmender CO-Bedeckung.

Die Inselnform in Abbildung 4.13 a ist bereits im Abschnitt 4.1 erklärt worden. Durch die Anwesenheit von CO auf der Oberfläche während der Deposition verändert sie sich (1). Offensichtlich wechselt die bevorzugte Stufenkante. Im „sauberen“ Experiment ist die B-Stufenkante nahezu ausschließlich zu sehen. Bei $1 - 4,7 \cdot 10^{-10}$ mbar sind beide Stufenkanten vorzufinden, während bei $1,9 \cdot 10^{-9}$ mbar fast ausschließlich A-Stufen vorliegen. Es ist bekannt, daß CO bevorzugt an Stufenkanten adsorbiert. Aus Messungen (wie in Abbildung 4.12) kann man keine bevorzugte Stufe festlegen. Es werden beide Stufen bei 400 K besetzt. Um die von P_{CO} abhängige Orientierung der Dreiecke zu erklären,

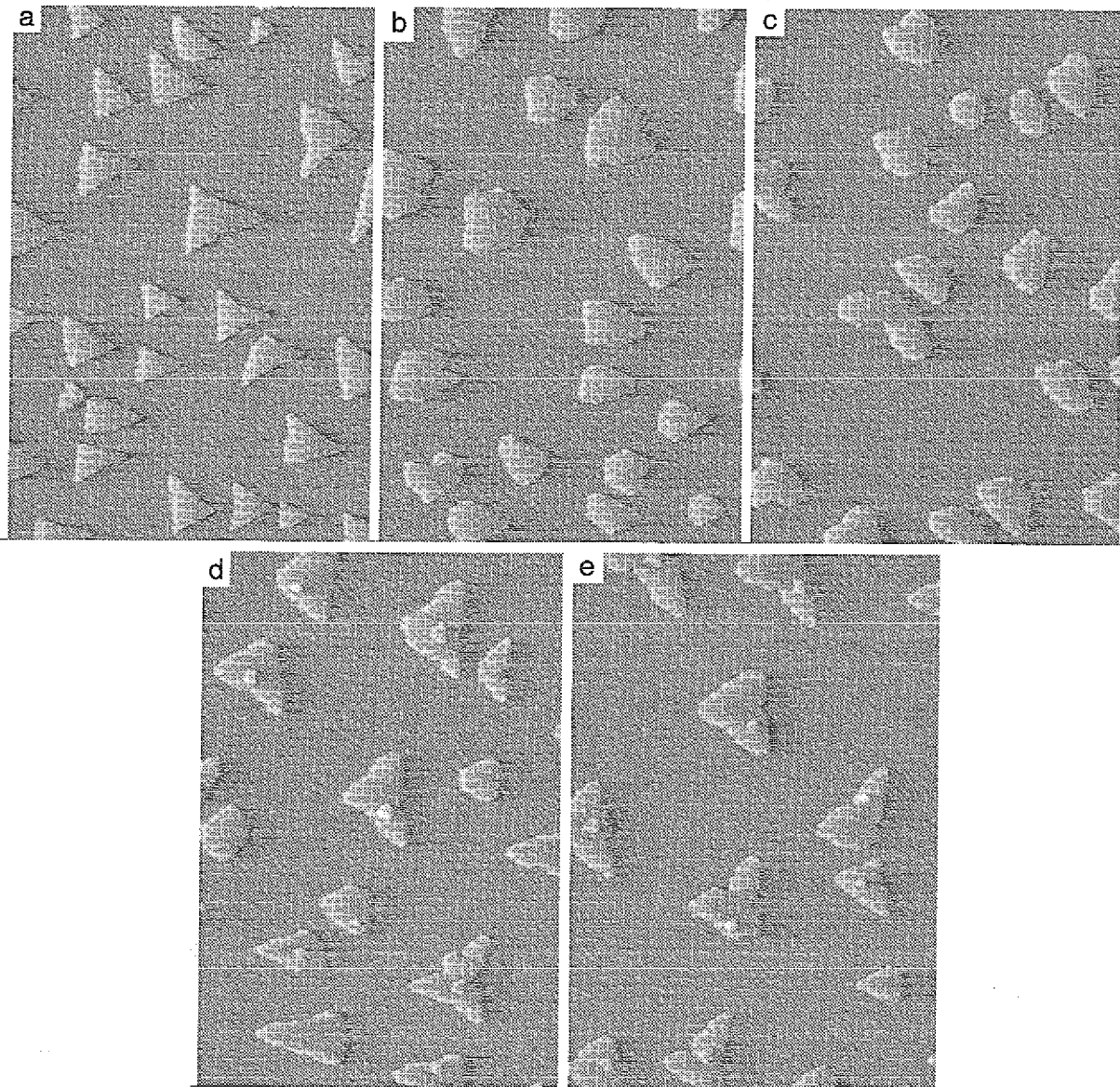


Abbildung 4.13: Morphologie in Abhängigkeit von dem CO-Partialdruck

Pt/Pt(111) nach Deposition von 0,17 ML bei einem CO-Partialdruck von a) $P_{CO} < 5 \cdot 10^{-12}$ mbar b) $P_{CO} = 1 \cdot 10^{-10}$ mbar c) $P_{CO} = 4,7 \cdot 10^{-10}$ mbar d) $P_{CO} = 9,5 \cdot 10^{-10}$ mbar und e) $P_{CO} < 1,9 \cdot 10^{-9}$ mbar; $T = 400$ K; $R = 5 \cdot 10^{-3}$ ML/s; Bildgröße: $1700 \text{ \AA} \times 2500 \text{ \AA}$.

kann man folgende Spekulation äußern: die Erklärungen aus Kapitel 3.1 und 4.1 ändern sich dahingehend, daß bei Anwesenheit von CO Pt-Adatome stärker an B-Stufen als an A-Stufen gebunden werden. Daraus folgt, daß die Anisotropie sich aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der Stufen invertiert. In den Experimenten zu den Abbildungen 4.13 d und e wachsen B-Stufen schneller als A-Stufen und verschwinden. Den Übergang in den Bildern b und c erklärt man sich dadurch, daß in diesen Experimenten die Stufen nur teilweise mit CO bedeckt werden. Bei einer durchschnittlichen Inseldichte $\rho = 2 \cdot 10^{-5}$ Inseln / Platz und einer Pt-Bedeckung von 0,17 ML sind unter der Annahme von kreisförmigen Inseln ca. 0,7 % der Oberfläche durch Stufen bedeckt. Die Stufenlänge der realen Inseln wird wegen der Geometrie etwas höher sein. Lagern sich alle CO-Moleküle an Stufen an, so benötigt man $\theta_{CO} \approx 0,008$ ML, um alle Stufen vollständig zu besetzen, d.h. an jedes Pt-Stufenatom wird ein CO Molekül angelagert. Ein Vergleich mit Abbildung 4.11 zeigt, daß dies in den Experimenten aus Abbildung 4.13 c, d und e, in denen der CO-Druck 130 s lang aufrecht gehalten worden ist, gegeben ist. Folgerichtig ist die Änderung der Inselnform in d vollständig. Man findet nur noch A-Stufen nach der Deposition von 0,15 ML Pt bei 400 K und $P_{CO} = 9,5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die Diffusion über den Stufenrand wird offensichtlich durch CO an den Stufenkanten erschwert. In den Abbildungen 4.13 d) und e) findet man bereits bei einer Bedeckung von 0,17 ML Keime in der zweiten Lage (2), während in den Abbildungen a) bis c) keine Keime in der zweiten Lage entstanden sind. Auf Seite 57 ist bereits beschrieben worden, daß mit Hilfe der kritischen Bedeckung, bei der in der zweiten Lage auf der Hälfte aller Inseln eine Insel gebildet worden ist, die Stufenbarriere ermittelt werden kann. Dies ist auch für die Experimente in Abbildung 4.13 durchgeführt worden. Teilweise sind selbstverständlich höhere Bedeckungen als die gezeigten untersucht worden. Der jeweils resultierende kritische Durchmesser und die entsprechende Stufenbarriere sind in der Abbildung 4.14 dargestellt. Dabei wurde zum einen wie oben gezeigt die Gleichung 3.5 nach [48] benutzt und im anderen Fall die numerische Integration [51] angewandt, um die Stufenbarriere von dem kritischen Durchmesser abzuleiten.

Man erkennt deutlich, daß mit steigendem CO-Partialdruck der kritische Radius kleiner wird und die Stufenbarriere steigt. Der Unterschied zwischen den Experimenten mit $9,5 \cdot 10^{-10}$ mbar CO und $1,9 \cdot 10^{-9}$ mbar ist nur gering, da bereits bei dem ersten der

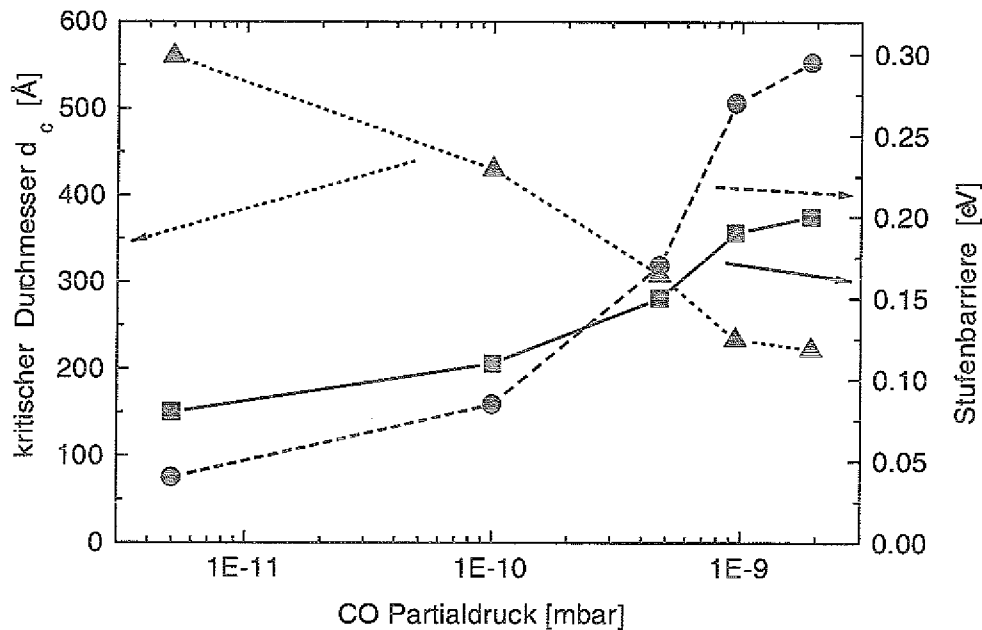


Abbildung 4.14: Ehrlich-Schwoebel-Barriere in Abhängigkeit von dem CO-Partialdruck. Dreiecke: kritischer Durchmesser d_c , Quadrate: Stufenbarriere ermittelt nach Gleichung 3.5 und Kreise: Stufenbarriere ermittelt mit der numerischen Integration [51].

beiden Experimente fast alle Stufen mit CO bedeckt sind. CO-Moleküle, die auf der Stufenkante adsorbiert sind, hindern offenbar Pt-Adatome daran die Kante zu überqueren. Die Diffusion findet über die Stufenkante durch Austauschprozesse statt [65]. Man kann sich demnach vorstellen, daß das Stufenatom durch das zusätzliche CO-Molekül stärker in seinem Platz gebunden ist, und schwerer auf die Terrasse bewegt werden kann. Folglich ist der gesamte Austauschprozeß durch eine höhere Aktivierungsenergie gehemmt.

Die erhöhte Stufenbarriere läßt sich auch anhand des Multilagenwachstums nachweisen. In Abbildung 4.15 sind 5 ML dicke Pt-Filme gezeigt. Die Filme zu den Abbildungen auf der linken Seite sind unter besten UHV-Bedingungen deponiert worden, während die Experimente zur rechten Seite der Abbildung bei einem CO-Partialdruck von $P_{CO} \approx 1 \cdot 10^{-9}$ mbar durchgeführt wurden. Es ist offensichtlich, daß die Filme unter Einfluß von CO rauher werden. Die Werte neben den STM-Bildern geben quantitativ die unterschiedliche Rauigkeit an. Dabei wird sowohl die Oberflächenrauigkeit σ als auch

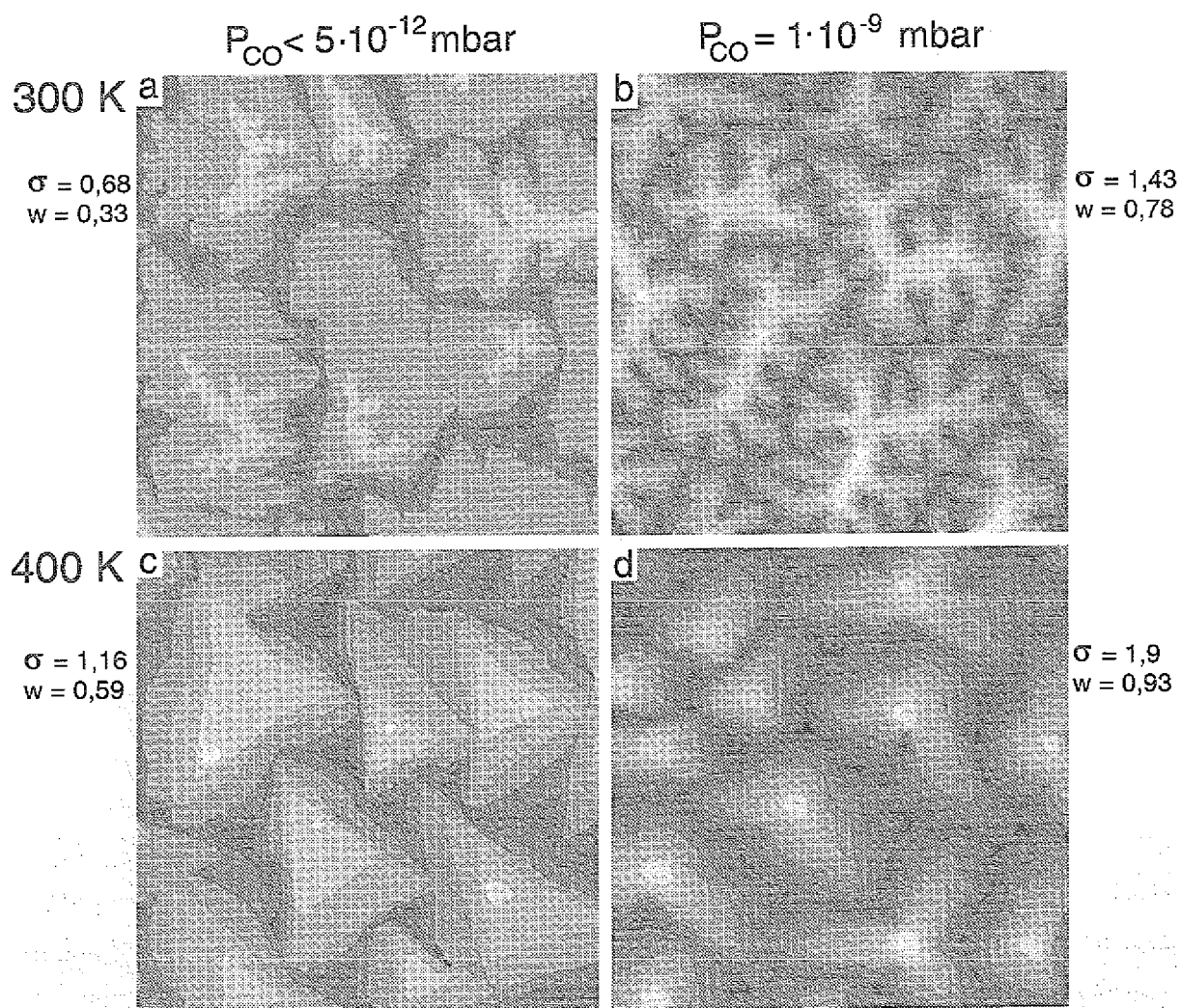


Abbildung 4.15: Oberflächenrauhigkeit mit CO

5 ML Pt deponiert auf Pt(111) a) $T = 300 \text{ K}$, $P_{CO} < 5 \cdot 10^{-12} \text{ mbar}$, b) $T = 300 \text{ K}$, $P_{CO} = 9,5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$, c) $T = 400 \text{ K}$, $P_{CO} < 5 \cdot 10^{-12} \text{ mbar}$, d) $T = 400 \text{ K}$, $P_{CO} = 9,5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$; $R = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ML/s}$; Bildgröße: $1070 \text{ \AA} \times 1070 \text{ \AA}$ in a) und b) und $2130 \text{ \AA} \times 2130 \text{ \AA}$ in c) und d).

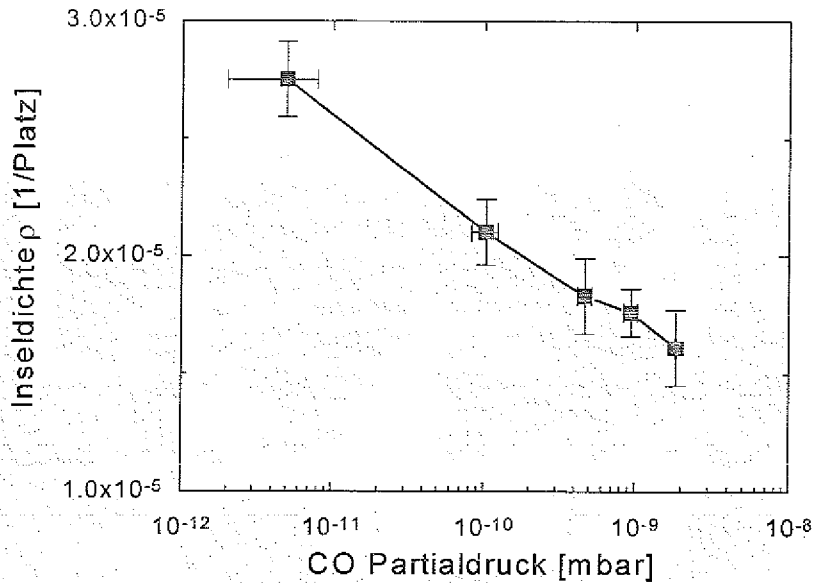


Abbildung 4.16: Inseldichte in Abhängigkeit von dem CO-Partialdruck

die Wachstumszahl w angegeben. Die Lagenverteilungen, d.h. die sichtbaren Flächenanteile in den verschiedenen Lagen, der Experimente bei 400 K lassen sich mit dem Programm von M.Hohage [51] nachvollziehen. Dazu wird die Lagenverteilung mit dem Programm bei verschiedenen Stufenbarrieren berechnet. Die Stufenbarriere, bei der die beste Übereinstimmung festgestellt wird, ist die effektive Barriere für dieses Experiment. Man spricht von einer effektiven Barriere, da die Barriere von der Form der Stufenkanten abhängt. Das Experiment zu Abbildung 4.15 c) wird am besten durch eine effektive Stufenbarriere von $E_{ES} = 0,07$ eV beschrieben. Dabei ist eine Pyramidendichte von $\rho = 1,35 \cdot 10^{-5}$ Inseln/Platz angenommen worden³. Die mittlere, effektive Stufenbarriere ist höher als in der ersten Lage (beste Übereinstimmung mit $E_{Es} = 0,043$ eV), da spätere Lagen langsamer wachsen und geradere Stufen erhalten. Folglich wird das Verhältnis q von A-Stufen bzw. Halbkristallagen zu B-Stufen kleiner. Diese Aspekte werden im Zusammenhang mit der Aufrauhung und der Vergrößerung noch genau besprochen.

Das Experiment bei 400 K in Anwesenheit von CO wird am besten simuliert mit ei-

³Die Inseldichte ist niedriger als in Abbildung 4.3, da sie sich während der Deposition auf ungefähr die Hälfte erniedrigt.

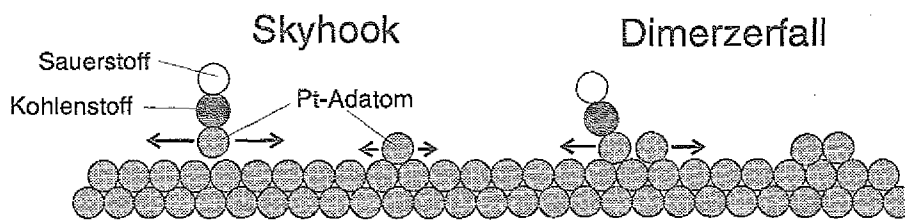


Abbildung 4.17: Nukleation in Anwesenheit von CO

Skizzen der beiden Prozesse, die zur Verringerung der Inseldichte mit steigender CO-Bedeckung führen können.

ner Barriere $E_{ES} = 0,19$ eV. Die Barriere liegt nach 5 deponierten Lagen bei einem CO Partialdruck von ungefähr $1 \cdot 10^{-9}$ mbar wesentlich höher als in einem Experiment mit $P_{CO} \approx 5 \cdot 10^{-12}$ mbar. Die Differenz ist allerdings nicht ganz so hoch wie im Submonolagenbereich. Durch diesen Vergleich der Simulation mit dem Experiment werden die Ergebnisse für die Stufenbarrieren in Abbildung 4.14 bestätigt.

In Abbildung 4.13 erkennt man noch eine Größe, die sich mit dem CO-Druck verändert. Die Inseldichte ρ nimmt mit steigendem CO-Druck ab (3). Die Auswertung in Abbildung 4.16 zeigt die quantitative Abnahme. Solch eine Abnahme läßt sich durch zwei mögliche Annahmen erklären (siehe Abbildung 4.17). Erstens die Diffusionskonstante eines Paares aus einem CO Molekül und einem Pt-Adatom ist möglicherweise größer, als diejenige des einzelnen Pt-Adatoms. Durch die zusätzliche Bindung an das CO Molekül könnten die Pt-Adatome weniger stark an den Adsorptionsplätzen gebunden sein. Es wird „skyhook“ [108] genannt, um den Eindruck zu vermitteln, daß das Pt-Adatom aus der Potentialmulde gehoben wird. Die zweite Annahme besteht darin, daß ein Keim (z.B. Dimer) durch die Anlagerung eines CO-Moleküls möglicherweise leichter zerfällt, d.h. E_i wird kleiner. Man stellt sich den Vorgang so vor, daß die Bindung der Pt-Adatome geschwächt wird, da ein Pt-Adatom zusätzlich eine Bindung mit einem CO-Molekül eingeht. Die Adsorption ist wahrscheinlich, da CO sich bevorzugt an niedrig koordinierten Pt-Atomen anlagert, was auch zur bevorzugten Adsorption auf der Stufenkante und auf On-Top-Positionen führt [107].

4.3 Aufrauhung und Vergrößerung während des Wachstums

In diesem Kapitel wird das Wachstum von Pt(111) bis zu einer Dicke von 300 ML untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Entwicklung der Pyramiden mit steigender Bedeckung. Im Kapitel 3.3 wurden zwei wesentliche Größen der Pyramiden (Rauhigkeit σ und Pyramidenabstand λ) bereits definiert. Aus den temperaturabhängigen Messungen entnimmt man, daß Pyramiden sich verstärkt bei $T \approx 400$ K bilden. Für die nun folgenden Experimente wird eine höhere Depositionsrate $R = 7 - 8 \cdot 10^{-3}$ ML/s eingestellt und eine Temperatur von 440 K gewählt. Die Entwicklung der Oberfläche mit steigender Bedeckung von 0,3 ML bis 266 ML ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Alle 6 Bilder zeigen einen gleich großen Ausschnitt der Oberfläche.

In den Rastertunnelmikroskop-Aufnahmen erkennt man sofort einige qualitative Merkmale des Wachstums:

1. Man stellt fest, daß die Anzahl der sichtbaren Lagen stark zunimmt.
2. Auch die Steigung der Pyramidenhänge, die man anhand der Dichte der Stufen abschätzen kann, nimmt stetig zu.
3. Die laterale Ausdehnung der Strukturen ändert sich nur geringfügig.
4. Es entstehen tiefe Gräben zwischen den Pyramiden.

Die tiefen Gräben (4) zwischen den Pyramiden begründet man mit dem Zeno-Effekt (Abschnitt 4.1 und [12, 95]). Die quantitative Beschreibung der Punkte 1-3 wird in Abbildung 4.19 (Quadrate) mit Hilfe der Größen σ und λ gegeben.

Als erstes wird die Entwicklung der Schichtrauhigkeit betrachtet. Einen Anhaltspunkt bietet dabei das Modell, bei dem kein Adatom die Inselrandbarriere überwindet. Für diesen Fall ist in der Theorie abgeleitet worden, daß die Grenzflächenrauhigkeit mit der Wurzel der Bedeckung zunimmt. Diese Abhängigkeit wird in der Abbildung 4.19 a durch die gestrichelte Linie dargestellt. Wie schon in dem Experiment bei 400 K ist im Bereich $\theta \approx 3$ ML die Schichtrauhigkeit im Experiment bei 440 K deutlich geringer als in der einfachen Theorie (die Werte in 4.19 sind logarithmisch aufgetragen). Erst bei Bedeckungen

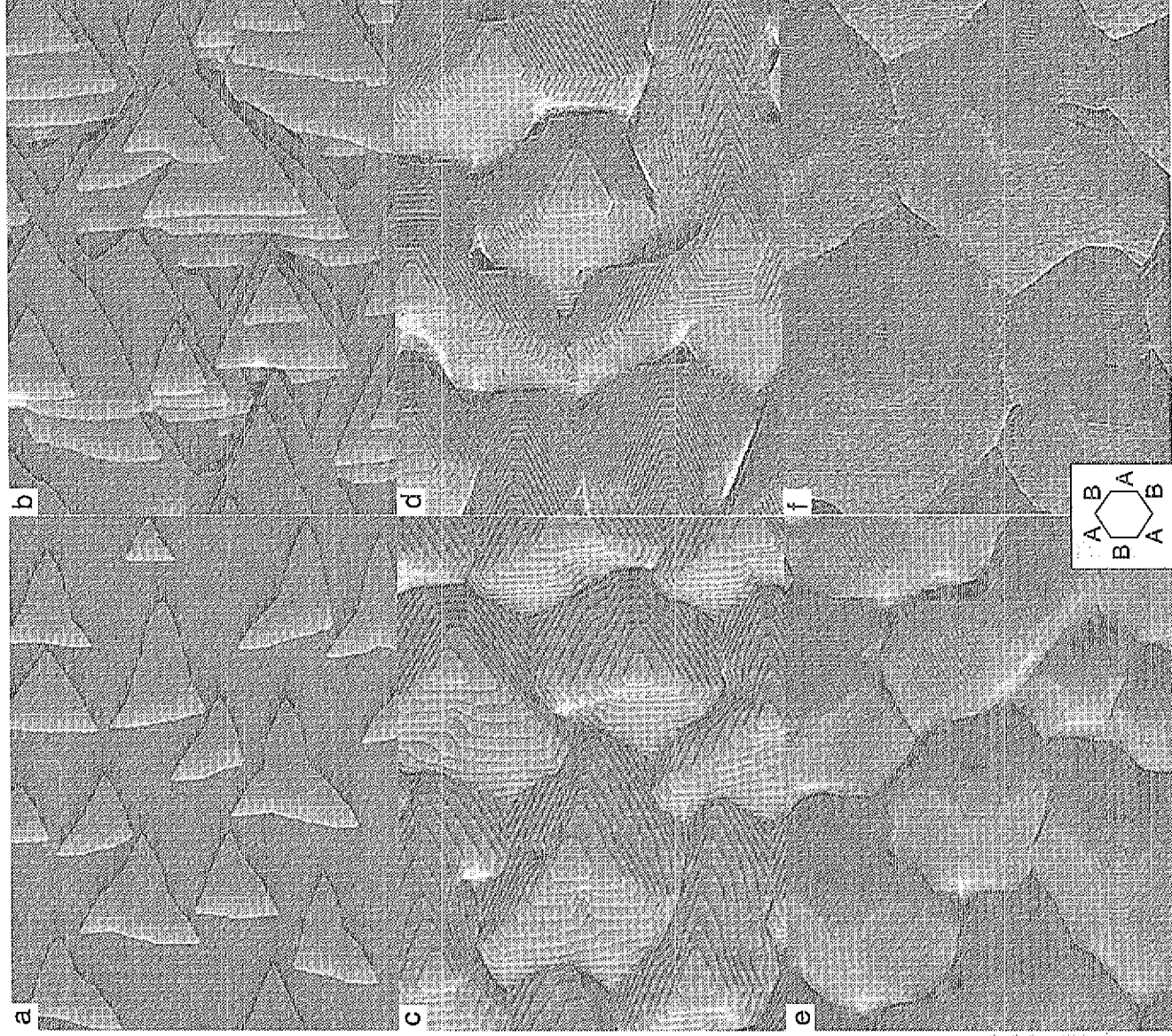


Abbildung 4.18: Homoepitaxie bei 440 K

Morphologie von Pt/Pt(111) nach Deposition von a) 0,35 ML mit $7,5 \cdot 10^{-3}$ ML/s, b) 3,6 ML mit $5 \cdot 10^{-3}$ ML/s, c) 12,1 ML mit $7 \cdot 10^{-3}$ ML/s, d) 90,3 ML mit $8,2 \cdot 10^{-3}$ ML/s, e) 129,4 ML mit $7 \cdot 10^{-3}$ ML/s und f) 266 ML mit $8,2 \cdot 10^{-3}$ ML/s. $P \leq 3 \cdot 10^{-11}$ mbar. Bildgröße: $2900 \text{ \AA} \times 2175 \text{ \AA}$. In dem Einschub am unteren Rand ist die Lage der Stufenkanten angegeben.

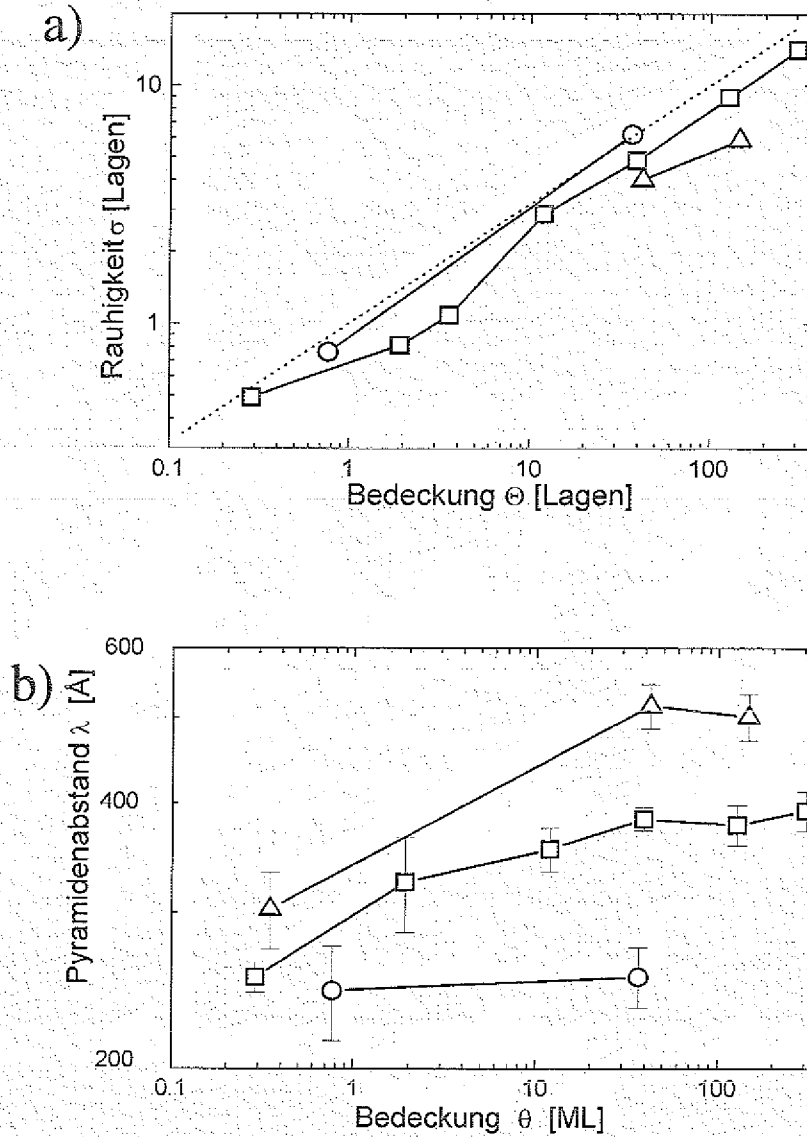


Abbildung 4.19: Oberflächenrauigkeit und Pyramidenabstand

a) σ und b) λ aufgetragen gegen die Filmdicke in doppelt logarithmischen Darstellungen. Quadrate: T = 440 K, $P \leq 3 \cdot 10^{-11}$ mbar, Dreiecke: T = 480 K, $P \leq 3 \cdot 10^{-11}$ mbar, Kreise T = 440 K mit $P_{CO} = 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die gestrichelte Linie gibt die Rauigkeit bei unendlich hoher Stufenrandbarriere an ($\sigma = \sqrt{\theta}$). Die durchgezogenen Linien sollen nur das Auge leiten.

$\theta \geq 10$ ML nähert sich die experimentelle Schichtrauhigkeit der Rauigkeit für unendlich hohe Stufenbarrieren. Ein Blick auf die Morphologie in Abbildung 4.18 zeigt, daß die Kanten der Inseln mit zunehmender Bedeckung glatter werden. Im Submonolagenbereich ist ein ähnlicher Übergang in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 300 K und 400 K festgestellt worden, der auch einen Anstieg der Schichtrauhigkeit im Multilagenwachstum zur Folge hat.

In Abschnitt 4.1 ist im Zusammenhang mit Abbildung 4.9 ein sich selbst verstärkender Prozeß vorgestellt worden, der offensichtlich hier wirkt. Die Stufen werden mit zunehmender Bedeckung glatter und folglich erhöht sich die effektive Stufenbarriere. In der Tat konnte q im Submonolagenbereich und nach der Deposition von 90 ML aus hochaufgelösten STM-Aufnahmen ermittelt werden. Man erhält $q(0,35 \text{ ML}) = 0,19 \pm 0,01$ und $q(90 \text{ ML}) = 0,02 \pm 0,004$ [109]. Bei 90 ML hat man nur die Halbkristallagen gezählt, da die A-Stufen wahrscheinlich mit CO bedeckt sind. Dies wird später in diesem Kapitel genauer beschrieben und hat keinen Einfluß auf die Rauigkeitsentwicklung.

Der Pyramidenabstand λ vergrößert sich bei Bedeckungen unterhalb von $\theta = 10$ ML (Abbildung 4.19 b). Die Zunahme des Pyramidenabstandes nimmt oberhalb dieser Bedeckung stark ab. Letzteres weist darauf hin, daß Pyramiden ab einer bestimmten Größe zu wenige Adatome austauschen, um zusammen zu wachsen. Ein Grund dafür ist die Tatsache, daß die Bildung von Stufenadatomen und Terrassenadatomen bei $T = 440$ K kinetisch gehemmt ist, was im Zusammenhang mit den Abbildungen 4.4 und 4.5 gezeigt wurde. Dadurch ist nur Diffusion von frisch deponierten Adatomen möglich.

Unter dieser Voraussetzung stellt sich allerdings die Frage, wie es überhaupt zu einer Vergrößerung der Strukturen unterhalb von 10 ML Bedeckung kommt. Die Antwort beschreibt man am einfachsten durch den Nukleationsprozeß von stabilen Keimen in der zweiten Lage. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels ist bereits gezeigt worden, daß bei 400 K Koaleszenz von Adatominseln stattfindet, bevor Keime in der zweiten Lage nukleieren. Dies ist auch bei $T = 440$ K der Fall. In der Abbildung 4.6 sind bei einer Bedeckung von $\theta = 0,67$ ML zwar viele Adatominseln zusammen gewachsen, aber lediglich 11 % der Inseln haben einen Keim in der zweiten Lage. Lagern sich eine Insel mit einem Keim in der zweiten Lage und eine Insel ohne zusammen, so wird sich auf der zusammengewachsenen Insel nur eine Insel entwickeln, da jeder Keim eine Senke für Adatome darstellt. Man

erhält in der zweiten Lage eine geringere Keimdichte als in der ersten. Solche Prozesse können auch in den folgenden Lagen noch eine Rolle spielen. Erreichen die Pyramiden einmal eine Höhe von mehreren Lagen, so lagern sie sich nur noch in den unteren Ebenen zusammen. Die oberste Insel, auf der Nukleation stattfindet, ist davon nicht mehr betroffen. Deswegen trägt der oben beschriebene Nukleationsprozeß bei hohen Pyramiden nicht zur Vergrößerung bei.

Die Vergrößerung in den ersten Lagen läßt sich unterdrücken. Stellt man während des Wachstums einen CO-Druck $P_{CO} = 1 \cdot 10^{-9}$ mbar ein, so erniedrigt sich wie oben gezeigt der kritische Inselradius R_c . Nukleation findet statt, bevor Inseln zusammenwachsen. Jede Insel der ersten Lage trägt bei einer Bedeckung von 0,8 ML eine Insel in der zweiten Lage (siehe Abbildung 4.20 b). Im Vergleich dazu sind beim Wachstum im reinen UHV die Inseln stärker zusammengewachsen und tragen nur zum Teil Keime in der zweiten Lage (siehe Abbildung 4.20 a). In Abbildung 4.19 b) zeigen die Kreise, daß bei Anwesenheit von CO keine Vergrößerung stattfindet, was auch in einem Vergleich der Abbildungen 4.20 b) und c) deutlich wird. Es ist also schlüssig zu behaupten, die anfängliche Vergrößerung der Strukturen in der Pt(111) Homoepitaxie ist auf das Nukleationsverhalten zurückzuführen.

Man kann die Vergrößerung auch anhand der Stufenbarriere beschreiben, da die Nukleation in der zweiten Lage von der Barriere abhängt. Dazu wird folgende Behauptung bewiesen: je kleiner die Stufenbarriere ist, desto stärker ist die Vergrößerung. Die oben erwähnten Experimente in Anwesenheit von CO sind ein Beweis für die Behauptung. Denn durch die Zugabe von CO ist die Stufenbarriere erhöht worden und erwartungsgemäß fand man nahezu keine Vergrößerung der Strukturen (siehe Abbildung 4.20 und Kreise in 4.19 b). Diese Behauptung wird durch Monte-Carlo-Simulationen von P.Šmilauer bestätigt (siehe Anhang und Abbildung 3.11 im Kapitel 3.3). Im Verlauf der Beschreibung der Rauigkeitsentwicklung ist bereits gezeigt worden, daß die effektive Stufenrandbarriere mit zunehmender Bedeckung steigt. Allein aus dieser Tatsache kann man die Entwicklung des Pyramidenabstandes in Abbildung 4.19 b) verstehen.

Festgestellt worden ist, daß die Grenzflächenrauigkeit der Oberfläche gemäß $\sigma = \theta^{0,5}$ zunimmt, während die laterale Ausdehnung λ konstant bleibt. Daraus folgt, daß die mittlere Steigung der Pyramidenseiten mit der Bedeckung stetig zunimmt. Betrachtet man Abbildung 4.18, so erkennt man, daß die Abstände zwischen den atomaren Stufen

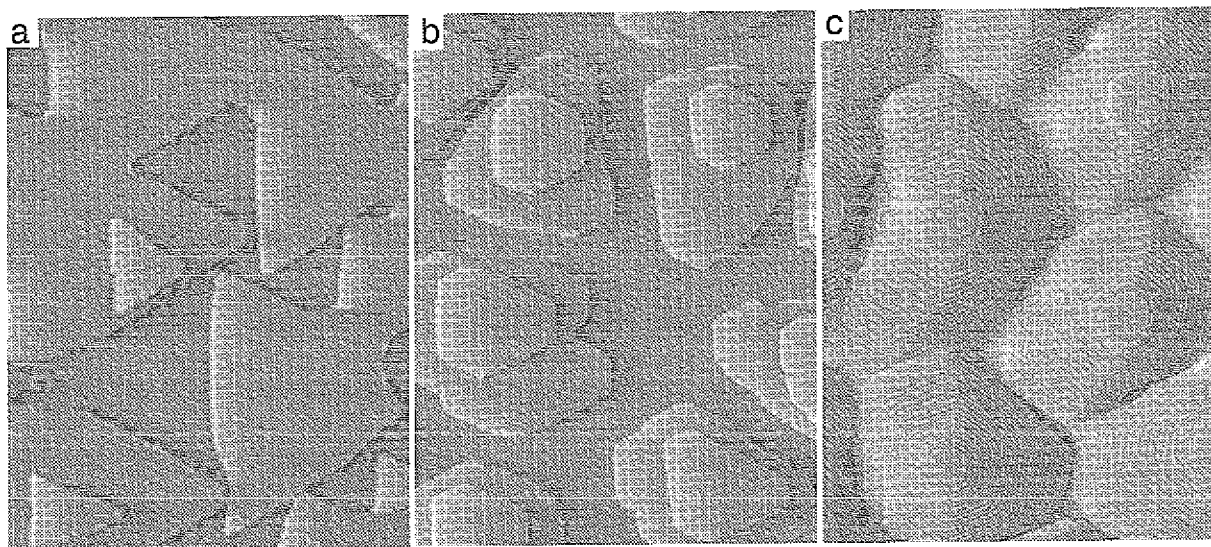


Abbildung 4.20: Einfluß der Stufenbarriere auf die Vergrößerung

Pt Filme der Dicke θ aufgedampft unter einem CO Partialdruck P_{CO} bei $T = 400$ K, Bildgröße $1610 \times 1200 \text{ \AA}^2$: a) $\theta = 0,8 \text{ ML}$, $P_{CO} \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ mbar}$, b) $\theta = 0,77 \text{ ML}$, $P_{CO} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$, c) $\theta = 37,1 \text{ ML}$, $P_{CO} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$; $R = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ ML/s}$.

von a) nach d) abnehmen. Bei 300 ML sind die Terrassen im Mittel $10,5 \text{ \AA}$ breit. Nimmt man an, daß die Terrassenbreite l sich proportional mit λ/σ entwickelt, so ergibt sich die Abhängigkeit $l = A \cdot \theta^{-0,5}$. A ist eine Konstante, die mit Hilfe des experimentell erhaltenen Ergebnisses $l(300 \text{ ML}) = 10,5 \text{ \AA}$ bestimmt wird. Nun kann man extrapolieren und erhält bei $\theta \approx 6000 \text{ ML}$ eine Terrassenbreite von $l \approx 2,4 \text{ \AA} \approx 1 \text{ Atomreihe}$. Spätestens zu diesem Zeitpunkt ist anzunehmen, daß sich das Wachstumsverhalten ändert. Leider ist dies zur Zeit mit den benutzten experimentellen Möglichkeiten nicht nachzuweisen. Die Deposition mit den benutzten Raten würde ca. 2 Wochen dauern. Dies würde Schwierigkeit mit der Stabilität des Ofenfilaments ergeben und der Druck läßt sich nicht so lange unter $3 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$ halten. Selbst wenn dies alles überwunden würde, müßte man den z-Hub des Mikroskopes vergrößern, um die extrem hohen Pyramiden abbilden zu können. Für die Experimente bei 300 ML ist bereits der maximale Hub genutzt worden. Man kann also nur mutmaßen, daß entweder die Rauigkeit in eine Sättigung geht oder die Strukturen vergrößern. Natürlich ist auch ein Mittelweg möglich, bei dem die Oberfläche langsamer

aufräumt und nur wenig vergrößert.

Die oben erwähnte mittlere Steigung ist nicht die beste Möglichkeit, um die Form der Pyramiden zu beschreiben. Anstelle dieser gemittelten Steigung wird nun die detaillierte Form der Pyramiden untersucht. Die Entstehung der Pyramiden kann man mit Modellen vergleichen. Eindimensionale Modelle sind in verschiedenen Theorien berechnet worden [11, 18, 17, 13, 86, 110, 111, 112, 19]. Die Formen der Pyramiden in den Experimenten werden mit diesen Modellen verglichen (siehe auch Abbildung 3.10). Dazu nimmt man jeweils eine Pyramide, ermittelt die bedeckte Fläche in jeder Lage und berechnet daraus den Radius eines Kreises mit dem gleichen Flächeninhalt. Dieses Vorgehen wird mit mehreren Pyramiden durchgeführt und dann pro Lage ein mittlerer Radius ermittelt. Trägt man diesen gegen die Höhe auf, so erhält man den Schnitt durch eine für das Experiment typische Pyramide (siehe Abbildung 4.21).

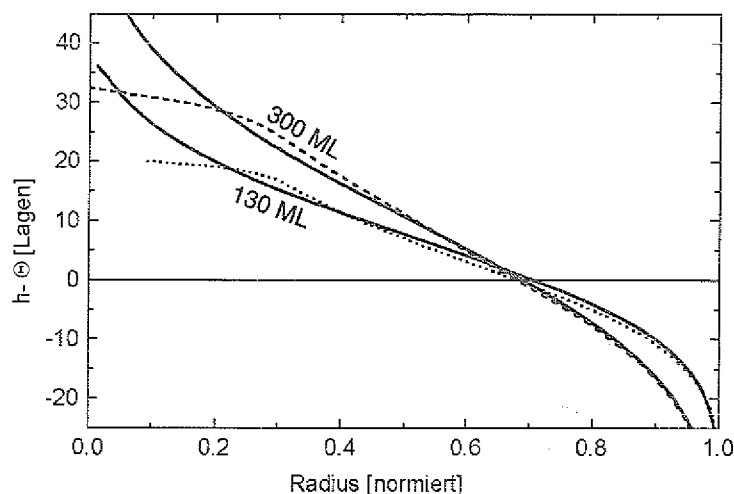


Abbildung 4.21: Pyramidenform aus Theorie und Experiment

Radius einer mittleren Pyramide in Abhängigkeit von der Höhe; durchgezogene Linie: Theorie zu unendlich hoher Stufenbarriere [18] mit 130 ML und 300 ML als Mittelwert; gestrichelte Linie: Experiment mit einer Bedeckung von 300 ML und gepunktete Linie: Experiment mit einer Bedeckung von 130 ML.

Die Übereinstimmung der Theorie für unendlich hohe Barrieren mit den Experimenten

bei Bedeckungen von 130 ML und 300 ML ist vor allem im Fußbereich der Pyramiden gut. Unterschiede treten an den Gipfeln auf. Dort erhält man in der Theorie spitzzulaufende Pyramiden wegen der unendlich hohen Barriere, während das Experiment eine flache Spitze aufweist. Der Grund dafür liegt darin, daß erst dann eine neue Lage auf einer Pyramide entsteht, wenn ein stabiler Keim nukleieren kann. Im Experiment muß der oberste Inselradius dazu größer als R_c sein. Die Theorie geht von einem kritischen Radius $R_c = 0$ aus. Also wird bereits das erste Atom, das auf der obersten Lage auftritt dort bleiben. In der Realität ist die Stufenbarriere endlich und der kritische Radius größer als Null. Entsprechend verlassen Adatome die oberste Lage solange über die Stufenbarriere, bis der kritische Radius erreicht ist. Daraus resultiert, daß der Gipfel der Pyramiden flach ist und daß die ersten Lagen unter dem flachen Gipfel stärker besetzt sind, als es die Theorie vorhersagt. Die Ergebnisse der voegestellten Untersuchungen lassen sich auch mit Simulationen von Politi [17] vergleichen, die bereits in Abbildung 3.10 dargestellt sind. Er hat bei endlichen Barrieren ähnliche Pyramidenformen wie in den gezeigten Experimenten ermittelt (siehe Abbildung 4.22). Ein deutliches Merkmal der Pyramiden besteht darin, daß sie im unteren Bereich eine negative Krümmung aufweisen und unterhalb der Gipfel positiv gekrümmt sind. In diesem Punkt stimmen die experimentellen Pyramiden mit allen theoretischen für nicht zu kleine Stufenbarrieren überein. Aus der Größe der obersten Terrasse kann man nach Politis Theorie (Gleichung 3.20 und [17]) die Stufenrandbarriere berechnen und man erhält: $E_{ES} = 0,3 \pm 0,05$ eV. Auch ein Vergleich mit der numerischen Integration von M. Hohage ist möglich, wobei man die beste Übereinstimmung bei einem Wert $E_{ES} = 0,25$ eV erreicht [51]. Anhand der auf unterschiedliche Weisen ermittelten effektiven Stufenbarrieren erkennt man, wie stark sie mit der Bedeckung angestiegen sind. Die Werte nähern sich sehr stark dem Wert, der für die gerade B-Stufe angegeben wird [65].

In den unteren Lagen sind die Terrassen so schmal, daß jedes Adatom an die obere Kante angelagert wird und keines über die Stufenbarriere diffundiert. Hier ist die Annahme einer unendlich hohen Barriere eine gute Näherung und folglich stimmen Experiment und Theorie gut überein.

In der Abbildung 4.22 wird die experimentelle Pyramidenform mit der aus der kinetischen Monte-Carlo-Simulation (siehe Anhang) verglichen. Beide Formen haben die für

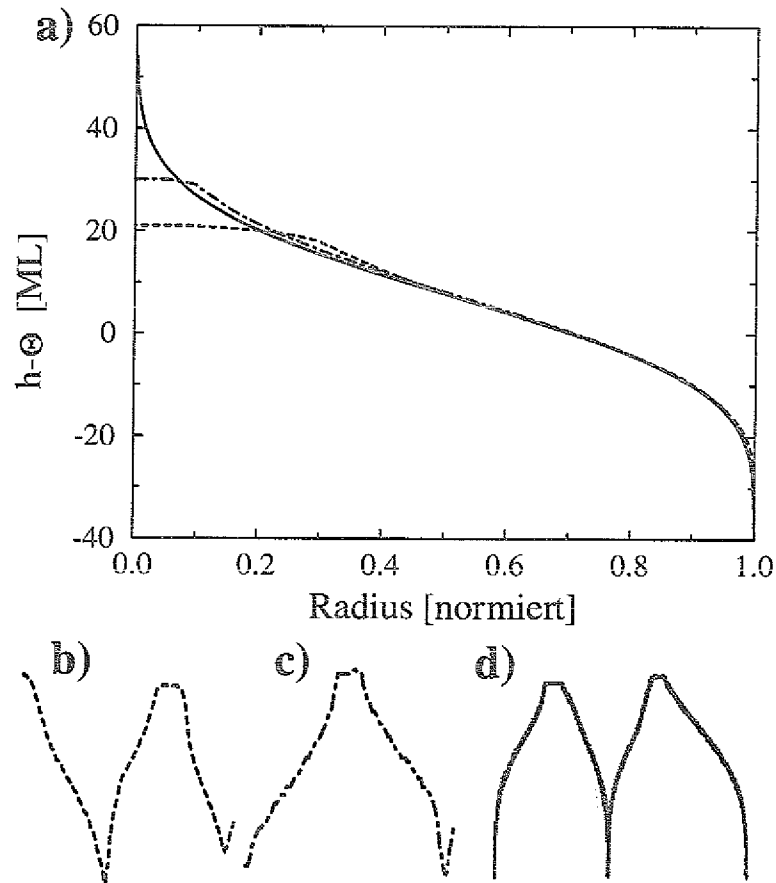


Abbildung 4.22: Pyramidenform aus Theorie, Experiment und Simulation

- a) Radien einer typischen Pyramide in Abhängigkeit von der Höhe nach der Deposition von 130 ML; durchgezogene Linie: Theorie [18], gestrichelte Linie: Experiment und Strich-Punkt-Linie: Simulation mit $E_{Ad} = 0,5$ eV und $E_{ES} = 0,4$ eV. b) einzelne Rasterlinie aus einem STM Bild und c) aus einer Simulation. d) Simulation mit endlich hoher Stufenbarriere aus [17]

endliche Barrieren typischen flachen Gipfel, und unterhalb der obersten Terrasse sind beide Pyramiden breiter als die theoretische Form für unendlich hohe Barrieren. Die Atome, die die obersten Terrassen verlassen, lagern sich offensichtlich in den nächsten Lagen unterhalb des Gipfels an und verteilen sich nicht gleichmäßig über alle Terrassen. Die sehr gute qualitative Übereinstimmung von Simulation und Experiment läßt sich auch anhand der einzelnen Rasterlinien erkennen, die in Abbildung 4.22 b und c abgebildet sind. Der schmalere Gipfel in der Simulation im Vergleich zum Experiment (Abbildung 4.22 a) wird durch die höhere Diffusionsbarriere bedingt. Diese ist notwendig, damit die Rechenzeiten der Simulationen nicht zu groß werden.

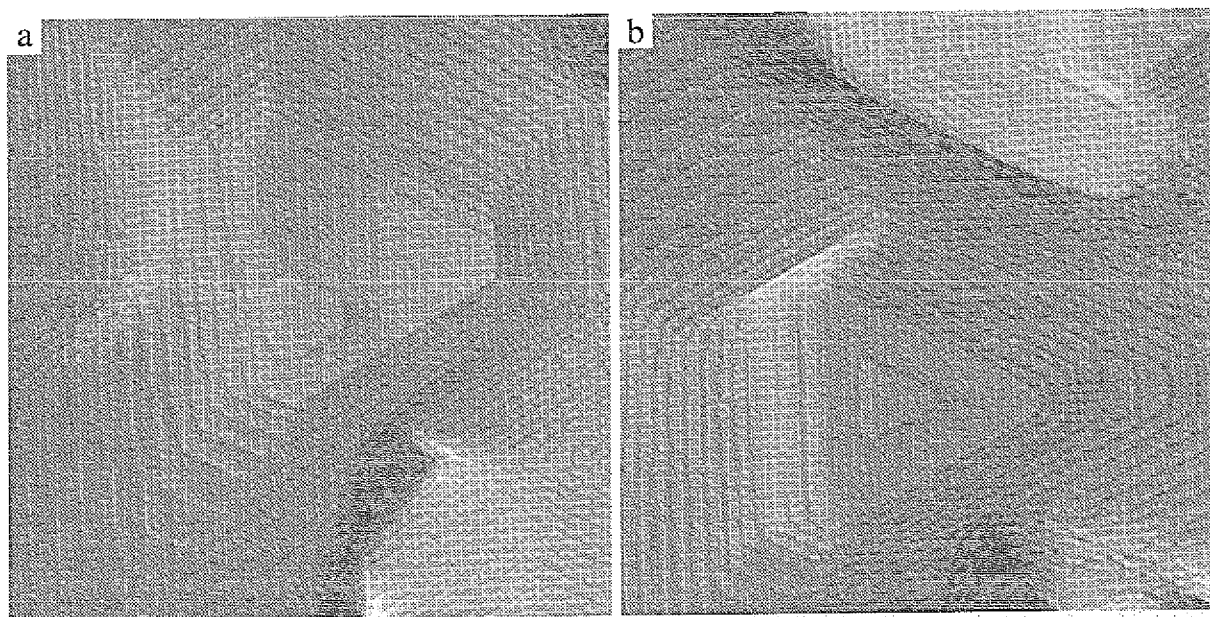


Abbildung 4.23: Einfluß von minimalen CO-Bedeckungen

a) 90 ML bei 440 K deponiert, b) gleiche Oberfläche an einer anderen Stelle nach Ausheizen auf 560 K für 30 Sekunden und zusätzlicher Deposition von 3 ML Pt (Bildgröße $830 \times 830 \text{ \AA}^2$).

Erstaunlicherweise findet man bei sehr hohen Bedeckungen ($\theta \geq 90 \text{ ML}$) außer B-Stufen mit zunehmender Depositionsdauer auch A-Stufenkanten (siehe Abbildung 4.18 d-f). Dies liegt an der Dauer des Experimentes. Bei langen Experimenten steigt der Kammerdruck in der UHV-Kammer teilweise bis auf $3 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$ an. Während der langen Experimente ist kein Massenspektrum aufgenommen worden. Legt man zugrunde, daß

der CO Anteil am Restgas gleich ist wie in Abbildung 2.2, dann erhält man einen CO-Partialdruck von $P_{CO} \approx 1 \cdot 10^{-11}$ mbar. Dies ist offensichtlich ausreichend, um A-Stufen zu erzeugen. Zusätzlich zum Anstieg des CO-Partialdruckes benötigt man längere Depositionszeiten für hohe Bedeckungen. Während dieser Zeit ist es möglich, daß CO auf der Oberfläche akkumuliert wird. Durch ein Testexperiment konnte dies bestätigt werden. Zu diesem Zweck sind zunächst 90 ML deponiert worden. Ein Ausheizen bei $T = 560$ K⁴ für 30 Sekunden verändert die Morphologie kaum, veranlaßt aber CO-Moleküle zu desorbieren. Danach werden bei 440 K zusätzlich 3 ML Pt deponiert (siehe Abbildung 4.23). Erwartungsgemäß weisen die neuen Inseln keine A-Stufen mehr auf (siehe Abbildung 4.23). Dieses Ergebnis zeigt nochmals wie empfindlich das System Pt/Pt(111) auf geringste CO-Verunreinigungen reagiert und daß die A-Stufen in Abbildung 4.18 d-f nicht auf einem Wachstumsprozeß beruhen, der auch unter idealen Bedingungen stattfände.

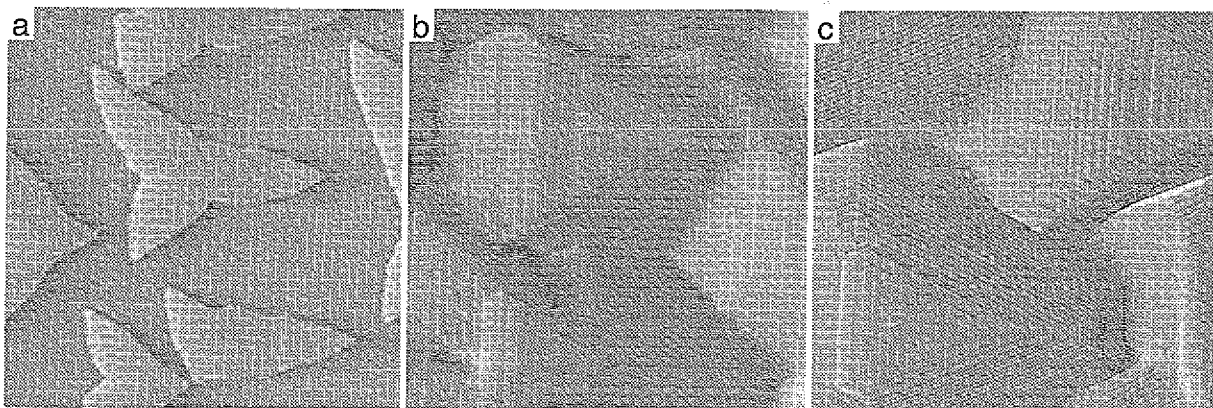


Abbildung 4.24: Homoepitaxie bei 480 K

a) 0.35 ML deponiert, b) 43 ML, c) 146 ML, Bildgröße: $1553 \times 1553 \text{ \AA}^2$, Depositionsrate $8 \cdot 10^{-3}$ ML/s.

Es stellt sich die Frage, ob die oben vorgestellten Ergebnisse zur Aufräuhung und Vergrößerung durch die geringen CO-Konzentrationen auf der Oberfläche aus dem Restgas bei $P \leq 3 \cdot 10^{-11}$ mbar beeinflusst werden. Sehr wahrscheinlich ist der Einfluß vernachlässigbar. Folgende Messungen bestätigen dies. Bei 480 K ist die Gleichgewichtsbedeckung $\theta_{eq}(CO) = 1,6 \cdot 10^{-6}$ ML bei $P_{CO} = 5 \cdot 10^{-12}$ mbar und damit ca. $20\times$ kleiner als bei T

⁴Auf der Pt(321) Fläche, einer Vicinalfläche zur (111) Fläche, wurde der TDS-Peak zur höchsten Temperatur bei 556 K gemessen [98]. Deswegen ist die Ausheiztemperatur auf 560 K gesetzt worden.

= 440 K. Die Dreiecke in Abbildung 4.19, die die Ergebnisse bei 480 K repräsentieren, weisen qualitativ auf das gleiche Verhalten hin wie die Quadrate für die Experimente bei 440 K. In der Abbildung 4.24 ist bei $T = 480$ K nur sehr geringer oder kein CO-Einfluß feststellbar, da in den Experimenten mit $\theta > 10$ ML die Pyramiden und die obersten Terrassen spitzere Dreiecke bilden als bei $T = 440$ K. In Abbildung 4.19 erkennt man, daß die Aufrauhung bei 480 K in der gleichen Art stattfindet wie bei $T = 440$ K. Die Oberflächenrauigkeit liegt nahe bei den für unendlich hohe Barrieren erwarteten Werten, und nach einer anfänglichen Vergrößerung findet man zwischen 43 und 146 deponierten Lagen keine Vergrößerung mehr. Aus diesem Vergleich kann man schließen, daß die CO-Mengen, die bei 440 K auf der Probe adsorbieren, so gering sind, daß sie zwar die Inselform ein wenig ändern, aber die Aufrauhung und Vergrößerung kaum beeinträchtigen.

Kapitel 5

Ionenstrahlerosion (Grundlagen und bisherige Ergebnisse)

Der Beschuß von Oberflächen mit energiereichen Ionen oder Atomen ist ein grundlegender Prozeß in vielen technologisch wichtigen Anwendungen. Diese reichen von Halbleiterdottierung durch Ionenimplantation [113], Tiefenprofilanalyse (z.B. Sekundärionenmassenspektrometrie [114, 115, 116]), Sputterdeposition [3, 4, 5, 6] und Ionenstrahl gestützter Deposition [2, 7, 8, 9] bis hin zur Reinigung von Oberflächen [1]. Für das Verständnis und einen besseren Einsatz solcher Verfahren ist es nicht nur wichtig, die atomaren Defekte, die durch die energiereichen Teilchen erzeugt werden, genau zu kennen, sondern auch die morphologische Entwicklung der Oberflächen unter Wirkung der erodierenden Teilchen erklären zu können. So hängt die Anzahl der pro Ion zerstäubten Atome unter anderem von der Morphologie der Oberfläche ab [117, 118]. Schon eine der ersten STM-Untersuchungen wurde an einer Oberfläche durchgeführt, die durch Ionenerosion bearbeitet worden war [26]. Häufig sind Morphologien nach dem Beschuß untersucht worden [21, 24, 35, 94, 119, 120, 121, 122, 123]. Hier hat man Temperaturbereiche gefunden, bei denen Kraterbildung stattfindet oder lagenweise abgetragen wird. Man findet viele Parallelen zu Wachstumsuntersuchungen. Aus diesem Grund ist in einigen Veröffentlichungen die dynamische Entwicklung der Morphologie mit zunehmender Anzahl abgetragener Lagen [124, 125, 126, 127, 128] in gleicher Weise wie in Wachstumsexperimenten untersucht worden. Um dies auch in dieser Arbeit durchzuführen, werden Experimente mit bis zu

600 abgetragenen Lagen ausgewertet, d.h. man wertet über drei Größenordnungen aus. Es wird sich zeigen, daß es wesentlich ist, eine große Anzahl Lagen abzutragen, da sich die Morphologie während der Deposition grundlegend verändert. Unter anderem wird geklärt, welchen Skalengesetzen die Schichtrauhigkeit und der Kraterabstand während des Beschusses der Pt(111) Oberfläche mit 1 keV Xe^+ Ionen folgen.

5.1 Prinzipien der Erosion

In den hier beschriebenen Experimenten treffen Xe^+ Ionen mit einer Energie von 1 keV die Probe. Die Ionen initiieren eine sogenannte Stoßkaskade [129]. Es werden Pt Atome aus ihren Gitterplätzen gestoßen, die wiederum andere Pt Atome aus ihren Positionen stoßen können. Diese Kaskade kommt zum Erliegen, wenn die Energie der einzelnen Atome nicht mehr ausreicht, um andere Atome aus ihrem Gitterplatz zu lösen, oder wenn die Kaskade die Oberfläche erreicht. Dort können je nach Höhe der Energie Atome ins Vakuum gestoßen werden oder Adatome erzeugt werden. Den Kristall verläßt ein Atom nur dann, wenn seine kinetische Energie senkrecht zur Oberfläche ausreicht, um die Bindungsenergie des Kristalles zu überwinden. Wenn sehr viele Atome in dieser Kaskade auf einem kleinen Raum beteiligt sind, spricht man von einem lokalen Aufschmelzen des Kristalles („thermal spike“). Dieser Effekt konnte für Xe^+ -Ionen, die mit einer Energie von 4,5 keV auf eine Pt(111) Oberfläche trafen, nachgewiesen werden [24]. Nach Abklingen der Stoßkaskade bzw. des lokalen Aufschmelzens bleiben im Kristall Frenkelpaare aus Leerstellen und Zwischengitteratomen, Cluster von Leerstellen und Zwischengitteratomen und auf der Oberfläche Leerstellen und Adatome sowie Inseln aus beiden zurück. Ist die Temperatur hoch genug, so können diese Fehlstellen diffundieren und zwar mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie, so daß oberhalb von 23 K [24, 130] die Zwischengitteratome an die Oberfläche gelangen können, Adatome ab ca. 100 K [22, 38] diffundieren und entweder mit Leerstellen rekombinieren oder Adatominseln bilden. Die Oberflächenleerstellendiffusion setzt bei 180 K ein [131] und ab ca. 450 K diffundieren Leerstellen auch aus dem Kristall an die Oberfläche. Anhand der angegebenen Einsatztemperaturen erkennt man, daß bei den vorgestellten Messungen mit $T \geq 600$ K alle diese Diffusionsprozesse aktiv sind. Für die Morphologie der Oberfläche ist es wichtig zu wissen, wieviele Adatome und

Leerstellen auf der Oberfläche erscheinen. Für Xe^+ Ionen, die mit einer Energie von 1 keV die Pt(111) Oberfläche treffen, sind es im Durchschnitt 7 Adatome und 11 Leerstellen, die sich zum Teil annihilieren [35]. Da jeder Einschub verschieden ist, verteilen sich die Anzahlen je Einschub um die Mittelwerte gemäß einer negativen Binomialverteilung [24]. Leerstellen und Adatome erscheinen auf der Oberfläche in einem Kreis mit einem Radius von ca. 20 Å um den Einschubpunkt [24].

5.2 Aufrauhung und Vergröberung während der Erosion

Für die morphologische Entwicklung der Oberfläche kann man ähnliche Ansätze nutzen wie in der Epitaxie. Man muß sich nur bewußt sein, daß es zwei verschiedene Spezies gibt: Leerstellen und Adatome. Beide können über die Oberfläche diffundieren. Allerdings sind die Geschwindigkeiten unterschiedlich. Außerdem ist es möglich, daß eine Leerstelle und ein Adatom rekombinieren. Ist die Wahrscheinlichkeit für Rekombination sehr hoch, so bleiben im Mittel nur 4 Leerstellen pro Einschub, die diffundieren. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit wird auch von der lokalen Morphologie der Oberfläche beeinflusst. Entstehen die Adatome und Leerstellen auf einer sehr großen Terrasse, dann werden sie mit einer hohen Wahrscheinlichkeit rekombinieren. Sie werden so lange diffundieren bis Leerstellen und Adatome zusammen treffen. Sind dagegen viele Stufen in der Nähe, so wird ein großer Teil der Leerstellen und Adatome an den jeweils für sie günstigen Stufen (siehe Abbildung 5.1) eingebaut werden.

Selbstverständlich existiert für die Adatome die Ehrlich-Schwoebel-Barriere, die schon in der Epitaxie beschrieben worden ist. Auch Leerstellen finden eine ähnliche Barriere vor [94]. Eine Leerstelle, die sich einer aufwärtsgerichteten Stufe nähert, überwindet nur dann die Stufe, wenn ein Atom aus der Stufenkante die Leerstelle füllt und in der oberen Terrasse eine neue Leerstelle erzeugt. Es ist leicht vorstellbar, daß der Prozeß dadurch gehemmt wird, daß ein Atom die Stufe verlassen muß. Es muß also aus einer relativ günstigen Position in der Stufe kurzzeitig in eine ungünstigere Lage, bevor es die Leerstelle auffüllt. In der Abbildung 5.1 sind schematisch Potentiale für Adatome und Leerstellen skizziert, die dazu führen, daß sich Adatome an aufwärtsgerichtete und Leerstellen an

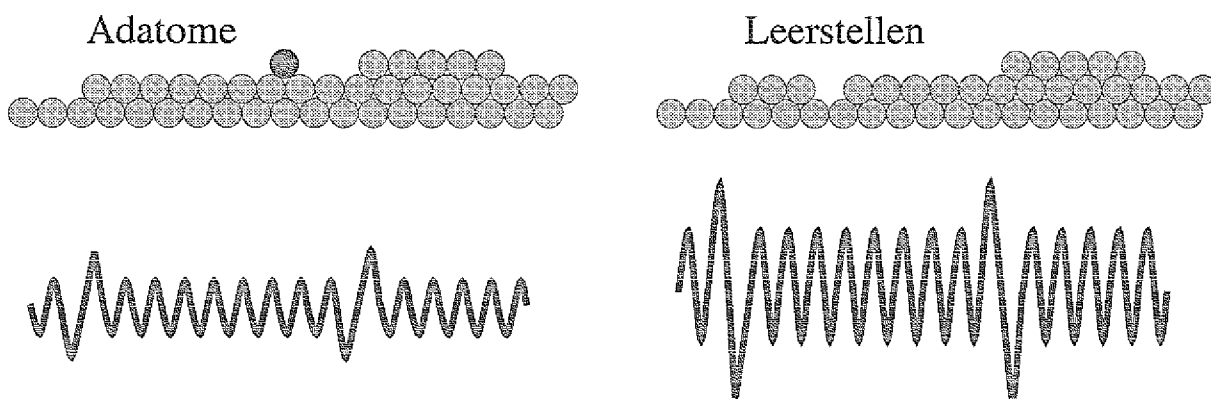


Abbildung 5.1: Stufenbarriere für Leerstellen und Adatome

Modell einer Oberfläche mit zwei Stufen, auf der ein Adatom bzw. eine Leerstelle zu sehen sind; darunter: mögliche Potentiale für das Adatom bzw. die Leerstelle;

abwärtsgerichtete Stufen bevorzugt anlagern. Dies führt offensichtlich zu einer Instabilität. Denn Adatome wandern aufwärts und erhöhen somit eine eventuell vorhandene Erhebung. Gleichzeitig diffundieren Leerstellen abwärts und vertiefen Krater (siehe Kapitel 3.3).

Diese Instabilität wird unterstützt durch lokal unterschiedlich starke Adatom- und Leerstellenerzeugung. Dazu wird ein Modell genutzt [132], in dem man annimmt, daß der Beschußschaden sich zirkular bzw. elliptisch um einen zentralen Punkt ca. 20 Å (Dieser Wert stammt aus einer Simulation [133]) unter der Oberfläche ausbreitet. Es wird angenommen, daß die Zerstäubungsausbeute pro Flächeneinheit mit $e^{-a \cdot (x^2+y^2) - b \cdot z^2}$ abnimmt, wobei $\vec{r} = (x, y, z)$ der Abstand des Flächenelementes von dem zentralen Punkt ist und a und b Konstanten sind, die die Breite der Energieverteilung parallel und senkrecht zur Oberfläche angeben [16, 10]. Weniger Atome werden an der Oberkante einer Stufe zerstäubt als an der Unterkante. In Abbildung 5.2 ist die normierte lokale Zerstäubungsausbeute in einem eindimensionalen Modell an 100 Punkten mit der obigen Annahme berechnet worden. Die Konstanten hat man mit $a = b = 1/20$ Å festgelegt. Jeder der hundert Punkte ist mit einem Ion beschossen worden und die Zerstäubungsausbeute an jedem Punkt ist aufaddiert worden, wobei der Schaden von vorhergehenden Einschüssen nicht berücksichtigt wird. Die Terrassenbreiten von 15 Å sind so gewählt worden, wie sie häufig in Messungen auftreten. Die bedeutendste Tatsache ist, daß von einer Gipfelterrasse we-

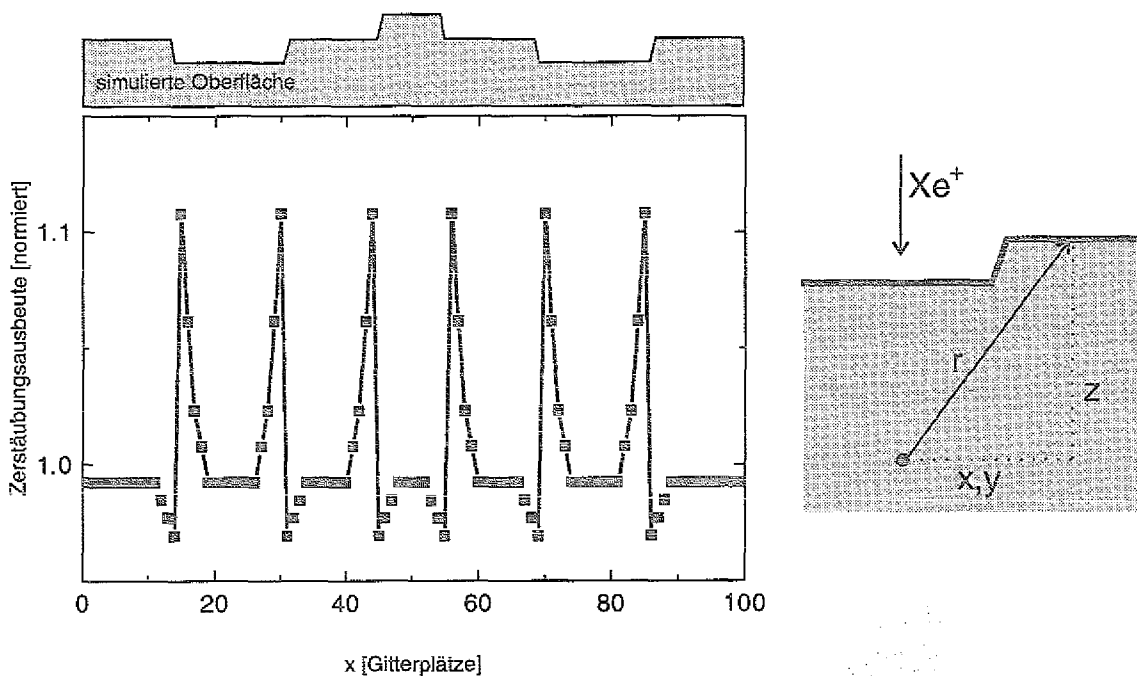


Abbildung 5.2: Lokale Zerstäubungsausbeute

a) Normierte Zerstäubungsausbeute berechnet unter der Annahme einer kreisförmigen Energieverteilung im Festkörper um einen Punkt $20 \text{ \AA}$ unter der Oberfläche. Darüber ist die Form der simulierten Oberfläche gezeigt. b) zeigt die zur Berechnung benutzte Geometrie.

niger abgetragen wird als von einer Talterrasse. Durch zyklische Randbedingungen ist die Terrasse, die über den Rand hinaus geht, die größte. Am Punkt 0 sieht man den Wert für die flache Oberfläche. Die unterschiedlich hohe Zerstäubungsausbeute verstärkt die Aufrauung der Oberfläche während des Ionenbeschusses [16, 132, 134]. Der Effekt wurde u.a. genutzt, um die Erzeugung von Wellenstrukturen („Ripples“) zu erklären [10, 135, 136]. Die in Abbildung 5.2 dargestellte lokale Zerstäubungsausbeute ändert sich bei Annahme einer Energieverteilung mit $a > b$ so, daß der Einfluß von Stufen mit der Entfernung von der Stufe schneller abfällt. Trotzdem ist bei einem Aspektverhältnis von $a/b = 2$ noch ein deutlicher Unterschied zwischen Gipfel und Talterrassen sichtbar.

Ein weiterer Grund für die Aufrauung kann die Redeposition von zerstäubten Pt-Atomen sein [137, 138, 139]. Ein Schema dazu ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Stärke der Redeposition hängt von der Steilheit der Hänge und von der Winkelverteilung der

zerstäubten Pt-Atome ab. Die in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen erreichen Neigungswinkel von maximal $\phi = 12^\circ$ und für die Winkelverteilung erhält man folgende Angaben [140] $dY_s/d\Omega \propto \cos^x \psi$. Dabei ist ψ der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Richtung des zerstäubten Pt-Atoms und Y_s ist die Zerstäubungsausbeute. Der Exponent x variiert je nach System zwischen 1 und 2. Man kann Y_s über den Raumwinkel von 0 bis zu dem maximalen Neigungswinkel integrieren und durch das gleiche Integral über die gesamte Halbkugel dividieren. Daraus erhält man den Anteil der möglicherweise redeponierten zerstäubten Atome. Er beträgt abhängig von der Wahl des Exponenten x 1 - 4 %. Dies ist ein kleiner Effekt, der ähnlich destabilisierend wirkt wie die zuvor erwähnten Effekte.

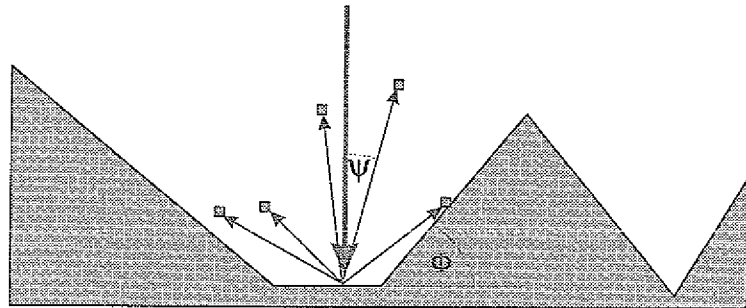


Abbildung 5.3: Schema der Redeposition

Entgegenwirkend ist die atomare Struktur von Gipfelterrassen und Talterrassen, die die Zerstäubung von Gipfeln verstärkt. Die obersten Terrassen besitzen schwach gebundene Stufenkantenatome, während Kraterböden keine solche Atome aufweisen. Es gibt MDS-Rechnungen, wonach die Zerstäubungswahrscheinlichkeit von der Koordination einzelner Atome abhängt [141]. So werden Adatome stärker zerstäubt als Atome in einer Terrasse. Es ist anzunehmen, daß auch Stufenadatome, die zwar fester gebunden sind als Adatome, aber nicht so fest wie Atome in geschlossenen Terrassen, leichter zerstäubt werden. Und auf Grund der Tatsache, daß Gipfelterrassen Stufenatome besitzen, während Talterrassen keine besitzen, ist die Zerstäubungsausbeute auf den Gipfelterrassen etwas höher als auf den Talterrassen.

Die Oberflächendiffusion gleicht Unebenheiten während des Zerstäubens in einer ähnlichen Weise aus wie in der Epitaxie. Das heißt, man erwartet, daß entlang der Oberfläche

Atome so diffundieren, daß das chemische Potential minimiert wird. Ungünstige Pyramiden oder Krater sollten durch Diffusion geglättet werden.

Es wurden fünf wesentliche Prozesse aufgeführt, die die Aufrauhung der Oberfläche beeinflussen:

- + die Stufenbarrieren,
- + die lokal unterschiedliche Zerstäubungsausbeute,
- + die Redeposition,
- die bevorzugte Zerstäubung von Stufenatomen und
- die Obeflächendiffusion.

Davon tragen die Prozesse, die mit einem Plus versehen sind, zur Aufrauhung bei während Prozesse, denen ein Minus vorangestellt ist, die Oberfläche glätten. Ferner trägt auch die räumlich und zeitlich statistisch verteilte Zerstäubung zur Aufrauhung bei. Die Abtragung kann nur in ganzen atomaren Einheiten stattfinden. Deswegen müssen Leerstelleninseln entstehen. Erst an solchen Inseln wirken die obigen Prozesse. Ob die Oberfläche aufraut oder nicht, hängt davon ab, welche Prozesse überwiegen. Natürlich ändert sich die Gewichtung der Prozesse mit der Neigung der Oberfläche so, daß es im Verlauf der Erosion einer Oberfläche zur Selektion einer bestimmten Steigung kommen kann. Bei dieser Steigung wird der Aufwärtsstrom, den Instabilitäten wie die Stufenbarriere, die unterschiedliche Zerstäubungsausbeute und die Redeposition verursachen, durch Abwärtsströme kompensiert. Im Kapitel 3.3 wurde bereits erklärt, daß unter solchen Bedingungen σ und λ den selben Skalengesetzen folgen. Die Exponenten nehmen nach [13] die Werte $n = \beta = 0,25$ an.

5.3 Ergebnisse zu Pt(111)

Die hier vorgestellten Experimente schließen an bereits veröffentlichte Ergebnisse [21, 45, 119, 122, 123] an. In den Arbeiten wurde gezeigt, daß Ionenbeschuß auf Pt(111) bei Temperaturen zwischen 400 K und 700 K zur Bildung von Kratern führt. Bei einer Temperatur

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

von 910 K fand man bis zu 50 abgetragenen Lagen keine Krater, sondern eine glatte Fläche mit meistens nur monoatomar hohen Adatom- oder Leerstelleninseln [21, 45, 122]. In den Messungen mit Heliumstreuung fand man einen fließenden Übergang von nahezu idealer 3 D Abtragung bei $T \leq 600$ K zu fast idealer lagenweiser Abtragung bei $T \geq 800$ K [123]. In diesen Experimenten sind jeweils 600 eV Ar^+ Ionen verwendet worden und die Abtragungsrate hat die gleiche Größenordnung wie in den hier vorgestellten Experimenten. Aus verschiedenen Messungen konnte man schließen, daß ab 700 K zweidimensionale Stufenadatomverdampfung eine große Rolle für die morphologische Entwicklung der Oberfläche spielt [94]. So findet man unter anderem bei 750 K sowohl Adatominseln als auch Leerstelleninseln in der Gleichgewichtsform.

Kapitel 6

Experimente zur Ionenstrahlerosion

Es werden nun Experimente vorgestellt, die in der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Kammer durchgeführt worden sind. Die Erosion erfolgt in allen Experimenten mittels eines 1 keV Xe^+ Ionenstrahls, der so gerastert wird, daß Atome von der gesamten Probe gleichmäßig abgetragen werden. Die Rate der Abtragung wird immer auf $8 \cdot 10^{-3}$ ML/s eingestellt und die Durchführung erfolgt entsprechend Abschnitt 2.5. Die Experimente decken einen Temperaturbereich von 600 K bis 800 K ab, in dem die Oberfläche nach Abtragung von 0,3 bis ca. 600 Lagen untersucht worden ist. Dieser Bereich ist so gewählt, daß er den Übergang von der 3 D zur lagenweisen Abtragung gemäß früheren Veröffentlichungen einschließt.

6.1 Erosionsexperimente zur Aufrauhung und Vergröberung

Als erstes werden STM-Aufnahmen der Meßreihe bei $T = 600$ K gezeigt. In Abbildung 6.1 ist die Morphologie nach verschiedenen Abtragungsmengen gezeigt. Zur Verdeutlichung der eng benachbarten Stufenkanten ist in den Bildern d-f die Differenzierung stärker als in den Bildern a-c. Die Rasterlinie soll den Höhenverlauf in einem Krater des Experimentes f) deutlich machen.

Aus dieser Abbildung kann man erste qualitative Aussagen treffen.

1. Die Rauhigkeit nimmt mit der Zahl der abgetragenen Lagen zu. Dies erkennt man

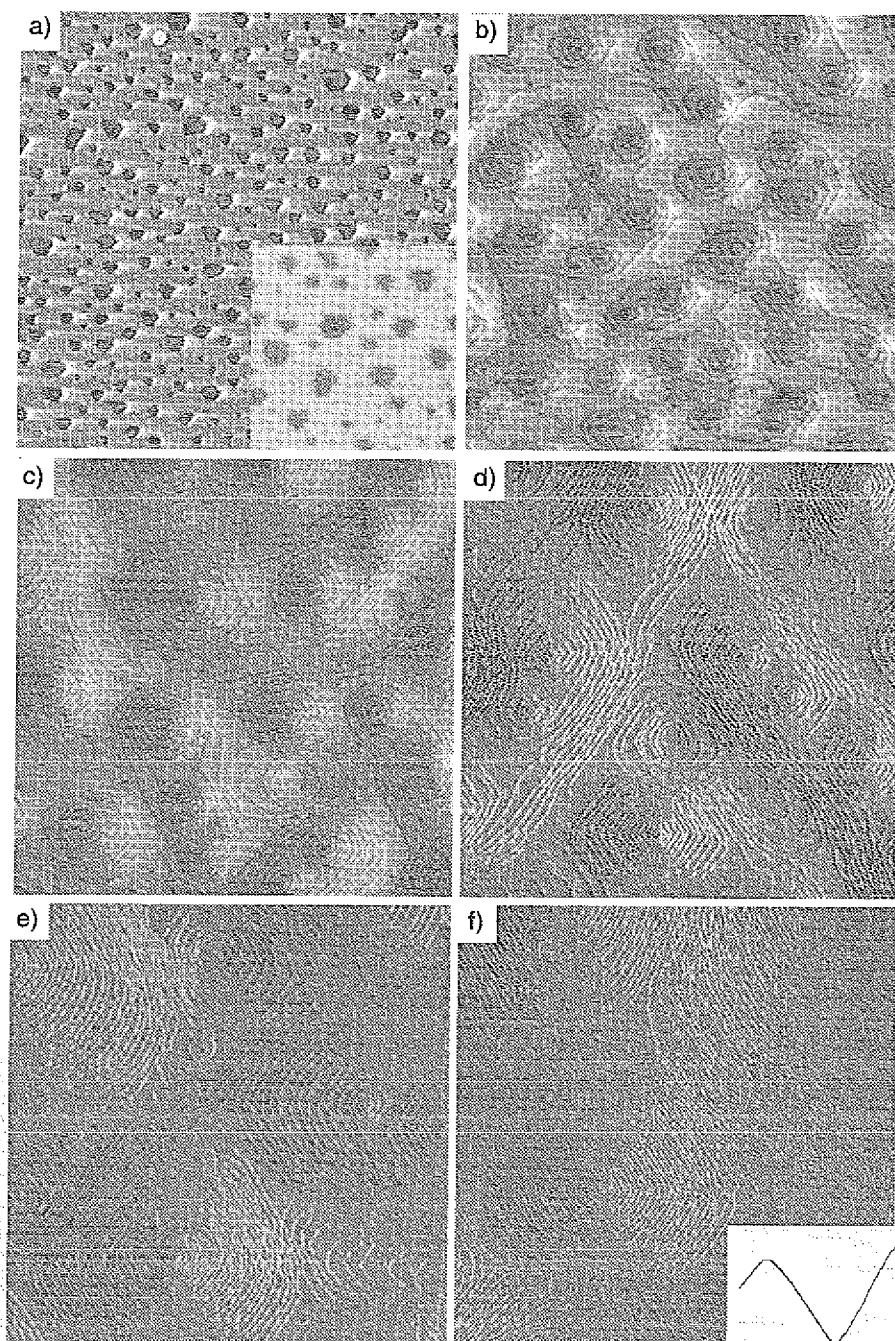


Abbildung 6.1: Morphologie nach der Zerstäubung bei 600 K

a) 0,26 ML, b) 1,9 ML, c) 6,2 ML, d) 17,4 ML, e) 66 ML und f) 333 ML abgetragen, Bildgröße: $810 \times 810 \text{ \AA}^2$. Das Inset in Bild f) zeigt eine Rasterlinie durch den Mittelpunkt eines Kraters und in Bild a) wird eine Vergrößerung ($280 \times 280 \text{ \AA}^2$) im Grauwertmodus gezeigt.

an der steigenden Anzahl sichtbarer Ebenen.

2. Die laterale Ausdehnung der Krater nimmt zu.
3. Die Steigung der Kraterwände nimmt bis Abbildung 6.1d zu. In den Abbildungen e und f kann man dies nicht genau erkennen.
4. Die Krater haben überwiegend eine hexagonale Form.
5. Zwischen den Kratern findet man Stege und hexagonale Pyramiden.
6. Die Kraterböden laufen spitz zu.

Die hexagonale Form der Krater (4) läßt sich auf die Temperatur zurück führen. Bei $T = 600 \text{ K}$ ist die Erzeugung von Stufenadatomen an Stufenkanten möglich (siehe Kapitel 4.1). Dies führt zu einem beachtlichen Diffusionsstrom innerhalb einer Ebene (Intralagenmassentransport). Dieser Strom führt entstandene Leerstelleninseln nahe an ihre zweidimensionale Gleichgewichtsform, die hexagonal ist [43, 45]. Folglich sind auch die Grundflächen der Krater hexagonal.

Stege und Pyramiden (5) werden auf Grund des Zeno-Effektes [12], der durch eine Leerstellenstufenrandbarriere verursacht wird, nicht verschwinden. Dieser Effekt wurde schon im Rahmen des Wachstums (Kapitel 4.1) besprochen. Bei der Zerstäubung muß man die Gräben nur durch Stege und kleine Pyramiden ersetzen. Außerdem können die lokal unterschiedliche Zerstäubungsausbeute oder die Redeposition Pyramiden und Stege stabilisieren.

Spitz zulaufende Kraterböden (6) weisen auf eine hohe Leerstellenstufenbarriere hin. Für Adatominseln auf Pyramiden ist bekannt, daß die Größe der obersten Terrassen ein Maß für die Stufenbarriere ist (siehe Wachstumsexperimente, Abbildung 3.10 und [17]). Je höher die Barriere ist, desto kleiner müßte bei der Erosion der Kraterboden sein. Leider kann man den Nukleationsprozeß nicht einfach übertragen, denn beim Zerstäuben erzeugt man eine große Anzahl von Leerstellen auf engem Raum. Es ist also wahrscheinlich, daß diese sich direkt zusammenlagern. Ein derart verändertes Nukleationsverhalten ist für ionengestützte Deposition und Sputterdeposition untersucht worden [4, 7, 142, 143]. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist, daß die Anzahl erzeugter Leerstellen pro Einschuß

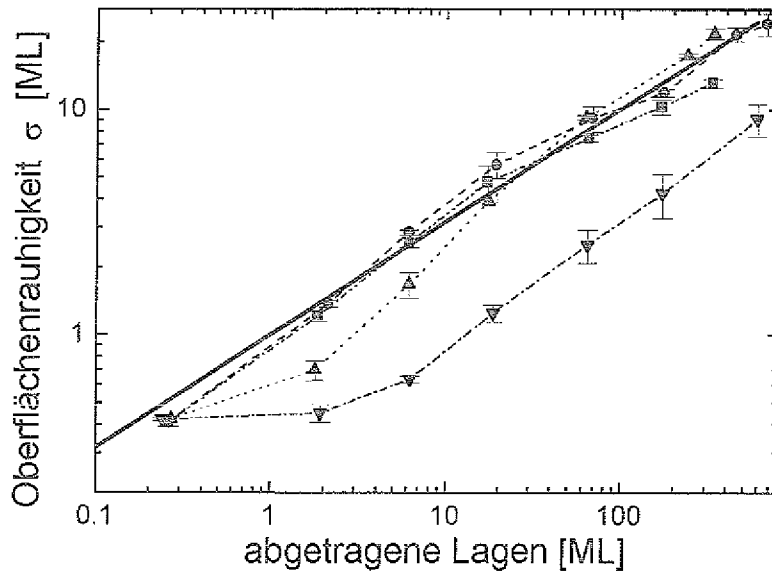


Abbildung 6.2: Oberflächenrauhigkeit

aufgetragen gegen die abgetragenen Lagen, Quadrate: 600 K, Kreise : 650 K, Dreiecke Δ : 700 K und Dreiecke ∇ : 750 K; dünne Doppelpunkt - Strich Linie entspricht $\sigma = \sqrt{\theta}$.

statistisch verteilt ist. Es ist möglich, daß bei einem einzigen Einschuß bereits ein stabiler Leerstellencluster erzeugt wird. Aus [142] wird allerdings klar, daß die Stufenbarriere einen stärkeren Effekt auf die Rauheitsentwicklung hat als der Nukleationsprozeß. Die Wirksamkeit der Stufenbarriere erkennt man deutlich in der Vergrößerung in Bild 6.1a). Man findet bereits nach 0,26 abgetragenen Lagen Leerstelleninseln in Leerstelleninseln, obwohl der Durchmesser der Inseln noch deutlich kleiner ist als der Inselabstand. Also schließt man aus den spitzen Kratern im Einklang mit [45] auf die Existenz einer relativ hohen Stufenbarriere für Leerstellen.

Die Punkte (1) bis (3) werden quantitativ ausgewertet. Dazu wird analog zu der Auswertung der Aufdampfexperimente vorgegangen, d.h. mit Hilfe der Korrelationsfunktion wird die Oberflächenrauhigkeit σ , der Kraterabstand λ und die mittlere Steigung $\zeta = \sigma/\lambda$ berechnet. In den Graphen der Abbildungen 6.2, 6.3 und 6.4 sind diese drei Größen ge-

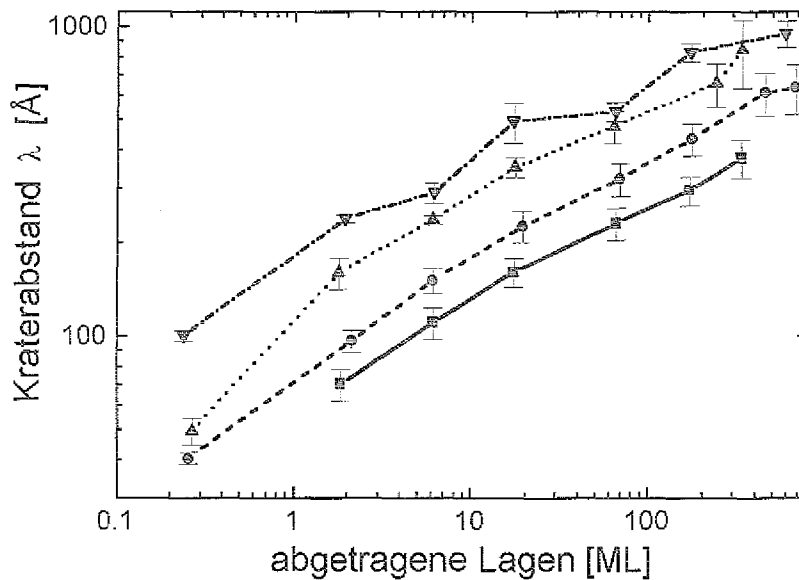


Abbildung 6.3: Kraterabstand

aufgetragen gegen die abgetragenen Lagen Quadrate : 600 K, Kreise : 650 K, Dreiecke Δ : 700 K und Dreiecke ∇ : 750 K;

gen die Zahl der abgetragenen Lagen aufgetragen. Dazu werden doppelt logarithmische Darstellungen gewählt, um die Exponenten aus Geradensteigungen der Graphen ablesen zu können.

Alle Graphen enthalten die Daten für 4 verschiedene Temperaturen. Zunächst sollen nur die Werte bei $T = 600$ K (Quadrate) betrachtet werden. Man erkennt ein Verhalten, das durch Skalengesetze ausgedrückt werden kann. Für die verschiedenen Parameter erhält man folgende Exponenten:

$$\sigma \propto \theta^\beta, \beta = 0,35 \pm 0,04; \quad \lambda \propto \theta^n, n = 0,28 \pm 0,03; \quad \zeta \propto \theta^{\beta-n}, \beta - n = 0,07 \pm 0,05. \quad (6.1)$$

Alle Werte sind durch lineare Regression der Werte mit mehr als 10 abgetragenen Lagen ermittelt worden. Aus diesen Werten sieht man, daß die Rauigkeit zunimmt. Die

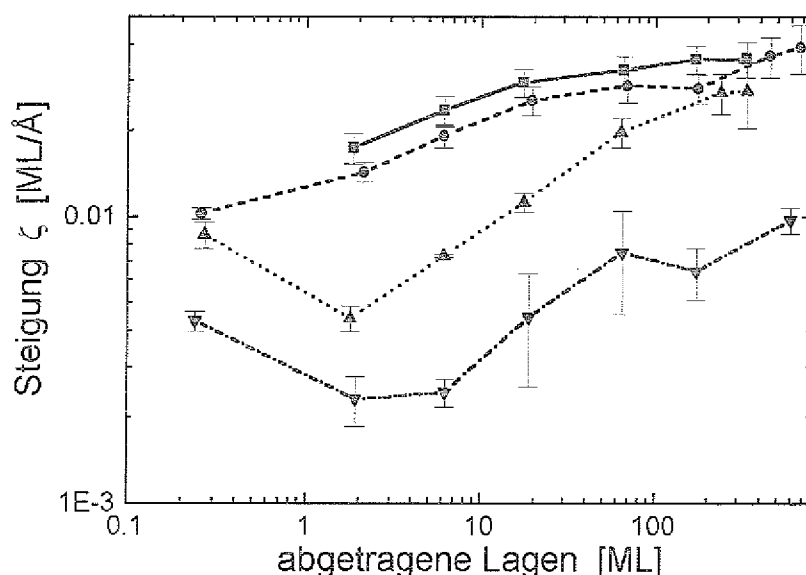


Abbildung 6.4: Kratersteigung

$\zeta = \sigma/\lambda$ aufgetragen gegen die abgetragenen Lagen: Quadrate : 600 K, Kreise : 650 K, Dreiecke Δ : 700 K und Dreiecke ∇ : 750 K;

Stufenbarriere (für Leerstellen oder Adatome) ist jedoch für Adatome oder Leerstellen überwindbar. Der Wert $\beta = 0,35$ ist deutlich niedriger als jener für sehr hohe Barrieren, der in den Wachstumsexperimenten gefunden wurde. Aus der Veröffentlichung von P.J. Feibelman [65] kann man die effektive Adatombarriere in den Kratern niedrig abschätzen, da viele A-Stufen vorhanden sind. Ein Verhältnis der A-Stufenlänge zur B-Stufenlänge von $0,66^1$ [45] führt nach Gleichung 4.2 zu einer effektiven Barriere von 0,04 eV für Adatome. In dieser Betrachtung wird davon ausgegangen, daß die Barriere von zwei benachbarten Stufen, wie man sie in den Kraterhängen findet, gleich hoch ist, wie an einer einzelnen Stufe. Da eine so geringe Stufenbarriere für Adatome nicht ausreicht, um das Aufrauungsverhalten der Oberfläche zu erklären, ist offensichtlich eine Leerstellenstufenbarriere für die Aufrauung verantwortlich.

¹Wert im Gleichgewicht

Der Exponent $n = 0,28$ ist verträglich mit Theorien, bei denen ein Oberflächendifusionsstrom aktiv ist. Wie im Kapitel 3.3 gezeigt, kann solch ein Strom zu einem Exponenten $n = 0,25$ führen. Der Verlauf der Steigung bei $T = 600$ K in Abbildung 6.4 weist auf eine Sättigung hin. Offensichtlich rauht die Oberfläche so weit auf, bis die Hänge der Krater eine bestimmte Steigung erreichen. Steilere Hänge sind während der Abtragung wahrscheinlich ungünstig.

Temperaturabhängigkeit

Nachdem die Entwicklung der Oberfläche bei $T = 600$ K dargestellt worden ist, soll nun festgestellt werden, wie der Übergang mit steigender Temperatur zur lagenweisen Abtragung stattfindet. Dazu sind 3 weitere Meßreihen bei $T = 650$ K, $T = 700$ K und $T = 750$ K gemacht worden. In den Abbildungen 6.5 und 6.6 sind diese Meßreihen dargestellt. Jede Reihe zeigt die Oberflächenmorphologien bei je einer bestimmten Temperatur. Von links nach rechts nimmt die Anzahl der abgetragenen Lagen zu. Es ist offensichtlich, daß die qualitativen Aussagen (1-5), die bei $T = 600$ K getroffen wurden, für jede einzelne Meßreihe gültig sind. Außerdem nimmt die Leerstelleninsel- und Kraterdichte bei jeder Bedeckung mit zunehmender Temperatur ab².

Bei 700 K und besonders bei 750 K ist auffallend, daß sich sehr große Kraterböden ausbilden im Gegensatz zu den spitzen Kraterböden bei $T = 600$ K (Feststellung 6). Man würde die Oberfläche z.B. in Abbildung 6.6 c) eher als eine flache Oberfläche beschreiben, die nur mit einigen Pyramiden versehen ist. Verunreinigungen sind wahrscheinlich nicht verantwortlich für diese Pyramiden, da auch nach Ausheilen der Probe keine besonderen Strukturen zu finden sind. Störende Verunreinigungen bilden beim Ausheilen in der Regel Inseln, die eine andere Abbildungshöhe im STM besitzen als die Pt-Stufe, oder sie führen zu einem ungewöhnlichen Stufenverlauf („Pinning“). Diese Pyramiden lassen sich durch eine der Wachstumsinstabilitäten erklären: entweder die Stufenrandbarriere (unter Mitwirkung des Zeno-Effektes), die Redeposition oder die verringerte Zerstäubungsausbeute auf Gipfelterrassen. Es kann sich auch um eine Kombination der Instabilitäten handeln. Man findet die Restpyramiden auch bei den tieferen Temperaturen. Sie fallen durch die insgesamt rauhe Oberfläche nur nicht so stark auf (siehe z.B. Abbildung 6.6 a und d).

²Die Rasterweite bei 750 K ist größer als bei 650 K und 700 K in den Abbildungen 6.5 und 6.6.

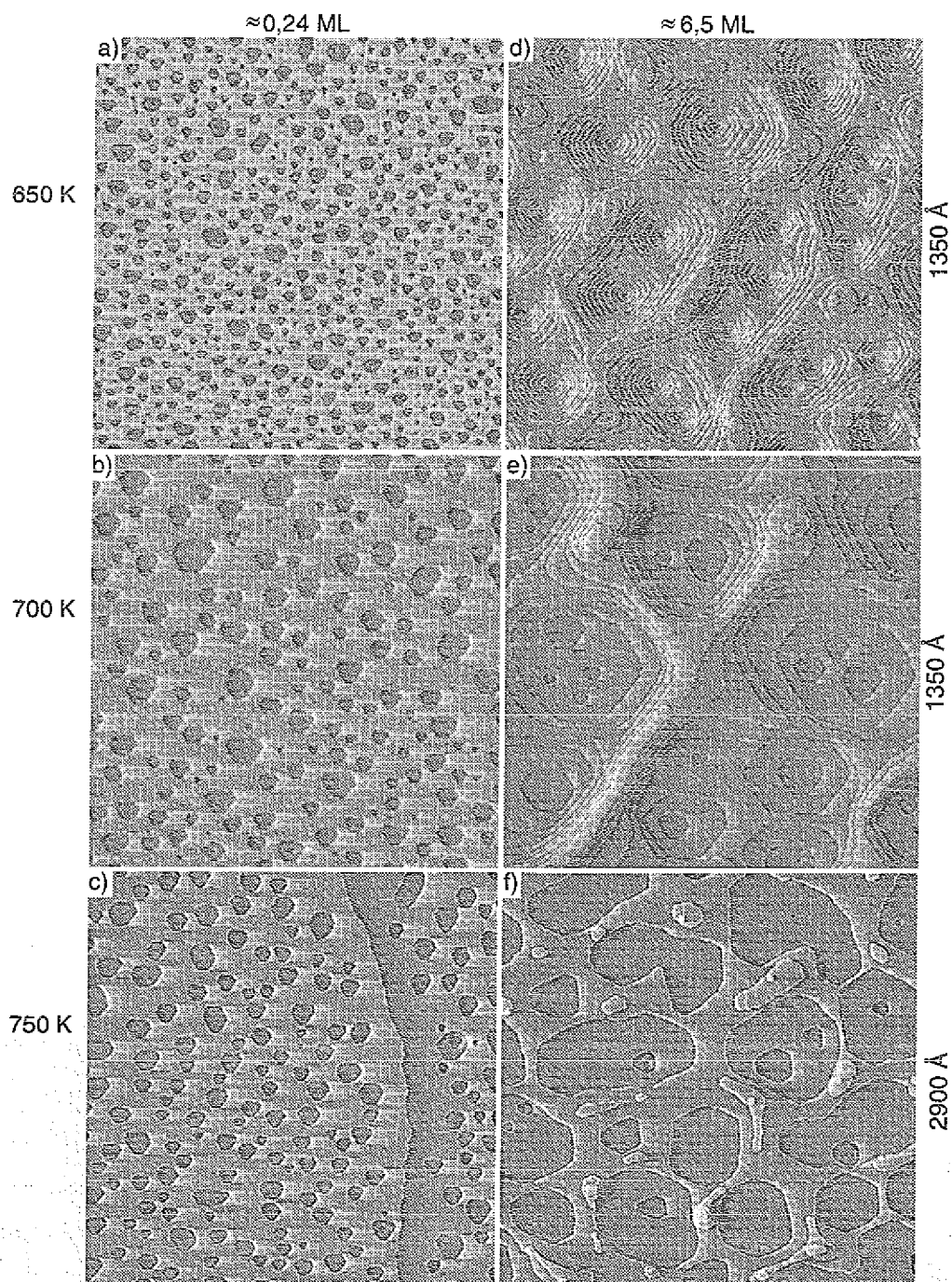


Abbildung 6.5: 0,24 bis 7 Monolagen abgetragen bei 650 K, 700 K und 750 K (STM)
 a) 0,26 ML, 650 K, 1350 Å; b) 0,27 ML, 700 K, 1350 Å; c) 0,24 ML, 750 K, 2899 Å; d) 6,2 ML, 650 K, 1350 Å; e) 6,2 ML, 700 K, 1350 Å; f) 6,3 ML, 750 K, 2899 Å.

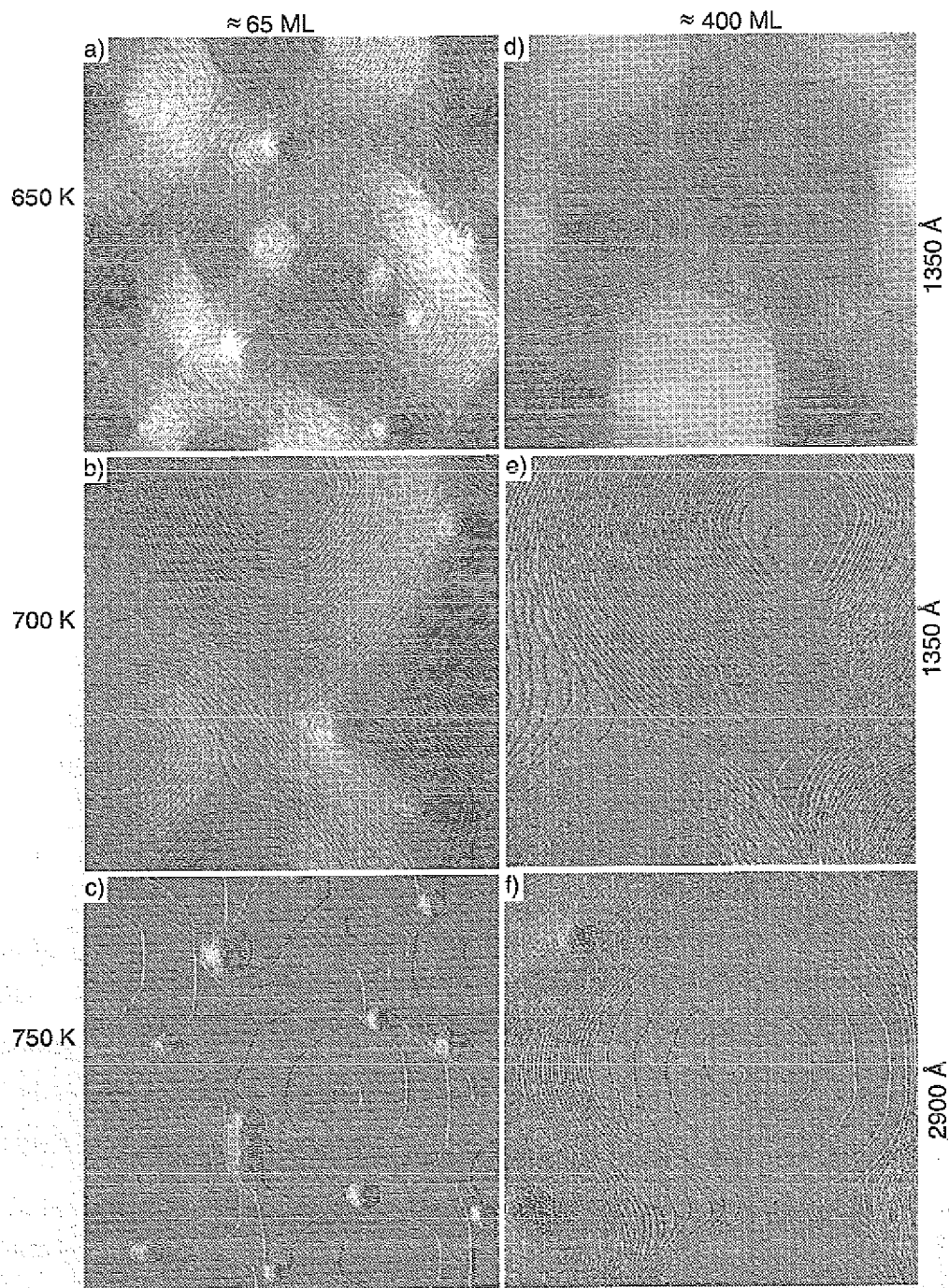


Abbildung 6.6: 70 bis 500 Monolagen abgetragen bei 650 K, 700 K und 750 K (STM)
a) 69 ML, 650 K, 1350 Å; b) 64 ML, 700 K, 1350 Å; c) 65 ML, 750 K, 2899 Å; d) 454 ML, 650 K, 1350 Å; e) 339 ML, 700 K, 1350 Å; f) 601 ML, 750 K, 2899 Å.

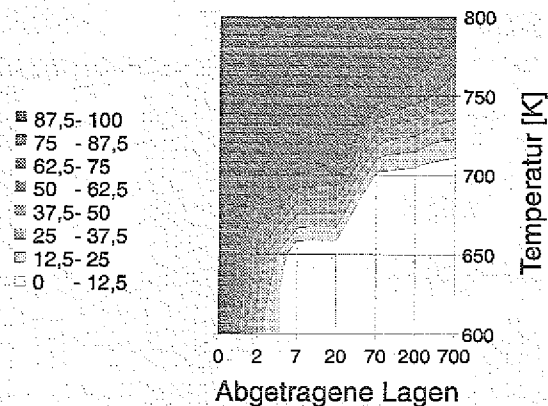


Abbildung 6.7: Phasendiagramm

Je heller, desto mehr Fläche ist rauh.

Betrachtet man die Lage der Restpyramiden, so findet man sie stets an den Enden von Stegen, die weniger hoch als die Pyramiden sind (z.B.: Abbildung 6.5e und 6.6c). Wie hängt das zusammen? Zwischen zwei sich ausdehnenden Kratern kommt es unumgänglich zur Bildung von Stegen. Kurz nachdem solch ein Steg an einer Stelle durchtrennt worden ist, wird Intralagendiffusion die Bildung von kompakten Adatominseln ermöglichen. Kompakte Inseln sind energetisch günstiger als langgezogene Stege und bei den hier untersuchten Temperaturen ist es angebracht, von einer starken Erzeugung von Adatomen und Stufenadatomen an Stufen auszugehen (siehe Kapitel 4.1 und Abbildung 4.4). Eine so erzeugte Adatominsel kann eine Basis sein, an der durch die Wachstumsinstabilitäten (Stufenrandbarriere, lokale Zerstäubungsausbeute oder Redeposition) bei fortlaufender Erosion Pyramiden wachsen. Entsprechende Strukturen erkennt man in den Topographien 6.5 e) und f).

Betrachtet man große (111) Terrassen und Gebiete mit Terrassenbreiten von weniger als 25 Å getrennt, so kann man die Oberfläche in zwei verschiedene Phasen aufteilen: eine glatte Phase, die (111) Oberfläche, und eine rauhe Phase, erkennbar an einer Stufendichte von mehr als 0,04 Stufen/Å. In den Abbildungen 6.1 und 6.5 erkennt man, daß bei den beiden niedrigen Temperaturen der Übergang von der glatten zur rauhen Phase nach 7 ML fast vollständig vollzogen ist. Bei den höheren Temperaturen dauert dies länger, und

zwar je höher die Temperatur ist, desto langsamer vollzieht sich der Übergang (Abbildung 6.6). Dies läßt sich auch in einem Phasendiagramm (Abbildung 6.7) darstellen. Dazu sind Flächen mit einer Steigung von mehr als $0,04 \text{ [ML/Å]}$ als rauh bezeichnet worden und der Rest wurde der glatten Phase zugeordnet. Man erkennt deutlich diagonal verlaufende Linien, die konstanten Anteilen der Phasen entsprechen. Es liegt außerdem nahe, daß bei 600 K bis 650 K bereits bei 7 ML ein einheitlicher Wachstumsmodus beginnt, während sich bei 750 K und 800 K ein Übergangsbereich über die maximal untersuchten 500 ML hinaus ausbreitet. Dies wird auch anhand der im folgenden betrachteten Skalengesetze klar.

Analog zu den Wachstumsuntersuchungen und den Untersuchungen bei 600 K werden die vorgestellten Zerstäubungsexperimente in Hinsicht auf ihre kinetische Aufrauung und Vergrößerung untersucht. Dazu sind die drei Parameter λ , σ und ζ bestimmt worden und in den Diagrammen 6.2, 6.3 und 6.4 dargestellt. Die Entwicklung von λ ist einheitlich und kann für mehr als 10 abgetragene Lagen mit folgenden Exponenten beschrieben werden : $n(600 \text{ K}) = 0,28 \pm 0,03$, $n(650 \text{ K}) = 0,30 \pm 0,01$, $n(700 \text{ K}) = 0,24 \pm 0,03$ und $n(750 \text{ K}) = 0,20 \pm 0,06$. Die Auswertung der Daten bei $T = 750 \text{ K}$ hat zu Problemen geführt. Die Oberfläche verändert im Verlauf der Erosion nicht nur die typischen Größen wie Abstand und Höhe der Krater, sondern auch deren Form. Dies führt zu einer Formänderung der Korrelationsfunktion $G(r)$, wie sie in Abbildung 6.8 a) gezeigt ist. Zur Verdeutlichung der Formänderung sind die Funktionen normiert worden. Im Vergleich zu den Funktionen bei 750 K sind in Abbildung 6.8 b) Korrelationsfunktionen der Erosionsexperimente bei $T = 650 \text{ K}$ abgebildet. Die drei normierten Kurven zu 2, 69 und 454 abgetragenen Lagen liegen nahezu aufeinander. Das Verhalten der Funktionen bei $T = 750 \text{ K}$ erzwingt eine andere Definition von λ als in Gleichung 3.17, da die Parameter f_x und λ_x , die zur Bestimmung der Kraterbreite und des Kraterabstandes benutzt werden, nicht zueinander proportional sind. In dem Experiment bei 750 K setzt man λ gleich dem Mittelwert von λ_x und λ_y . Man erhält auf diese Art und Weise eine etwas schlechtere Statistik, was an den Schwankungen in Abbildung 6.3 erkennbar ist. So ist der Fehler in der Ermittlung des Exponenten auch stärker als in anderen Meßreihen. Allein durch Einbeziehung eines weiteren Meßpunktes bei 6,3 ML erhöht sich der Wert $n(750 \text{ K})$ auf 0,25.

Die Vergrößerung wird wahrscheinlich durch sehr starken Intralagenmassentransport

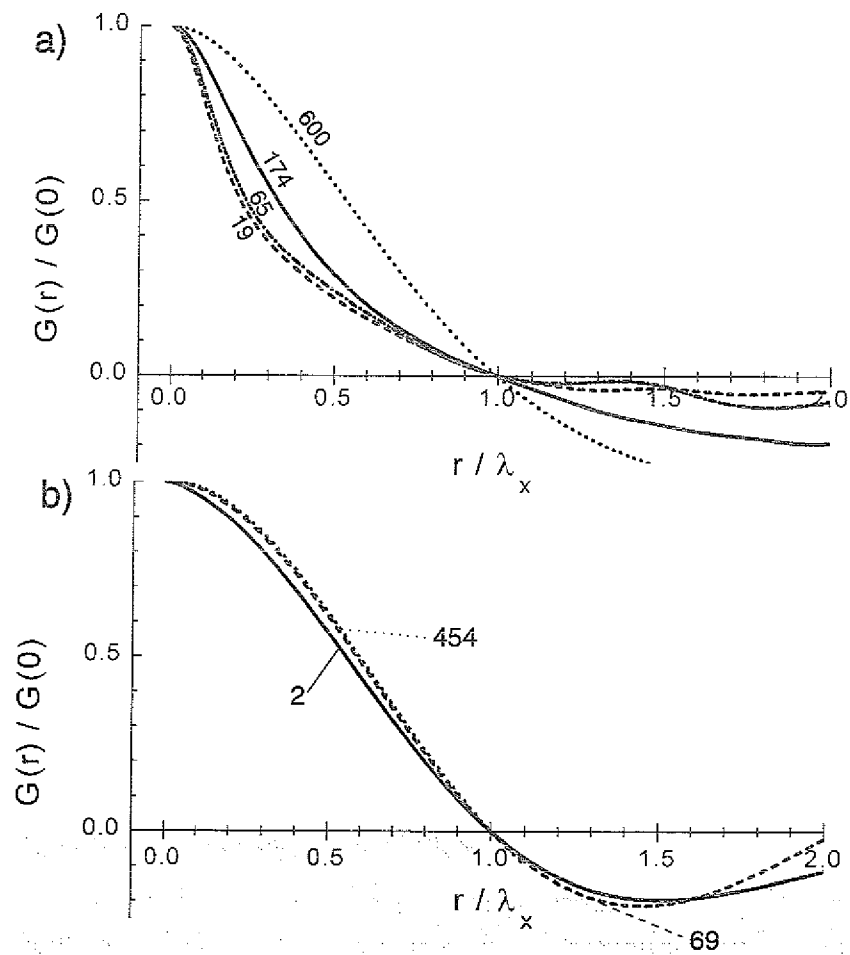


Abbildung 6.8: Normierte Korrelationsfunktionen

verschiedener Oberflächen nach der Erosion bei a) $T = 750$ K und b) $T = 650$ K. An den Kurven ist jeweils die Menge der abgetragenen Lagen vermerkt.

erzeugt. Wie zuvor schon erwähnt worden ist, kann man bei den vorliegenden Temperaturen davon ausgehen, daß an den Stufen viele Adatome und Stufenadatome erzeugt werden. Diese können entweder entlang der Stufe oder auf der angrenzenden Terrasse diffundieren. Über die Stufenkante hinweg ist der Transport selbst durch eine niedrige Stufenbarriere deutlich gehemmt. Deswegen erfolgt ein stärkerer Transport entlang der Kanten als senkrecht dazu [144].

Die Oberflächenrauhigkeit (siehe Abbildung 6.2) bei 600 K und 650 K steigt im Bereich bis 50 ML nahezu wie $\sqrt{\theta}$ an. Bei größeren Abtragungsmengen steigt die Rauigkeit langsamer an, als man gemäß der einfachen Theorie für unendlich hohe Barrieren erwartet. Dies führt zu den Exponenten, die wieder für $\theta > 10$ ML ermittelt wurden: $\beta(600\text{ K}) = 0,35 \pm 0,04$ und $\beta(650\text{ K}) = 0,42 \pm 0,04$. Bei $T \geq 700\text{ K}$ sieht die Entwicklung anders aus. Hier bleibt die Oberfläche zunächst glatt und rauht nach 10 abgetragenen Lagen sehr stark auf. So findet man für $\theta > 10$ ML Exponenten, die größer als 0,5 sind ($\beta(700\text{ K}) = \beta(750\text{ K}) = 0,57 \pm 0,06$). Dieser drastische Anstieg der Rauigkeit nach einem sehr flachen Beginn kann durch die Annahme beschrieben werden, daß die Oberfläche erst durch die Entstehung von kleinen Pyramiden aufrauht. Die kleinen Restpyramiden bilden eventuell die Grundlage für die Aufrauhung der Oberfläche. Die Oberfläche bleibt wahrscheinlich solange glatt, bis sich stabile Pyramiden aus Restadatominselfen gebildet haben, die durch die destabilisierenden atomaren Prozesse anwachsen können.

Selbst bei $T = 800\text{ K}$ entstehen Restpyramiden nach Abtragung von 170 ML (siehe Abbildung 6.9). Die Topographie b) nach dem Ausheilen zeigt auch in der Vergrößerung keine Anzeichen von Verunreinigungen. Es scheint jeweils nur eine Frage der Menge abgetragener Lagen zu sein, wann eine Oberfläche aufzurauen beginnt. Ist einmal eine Basis (eine Pyramide) gebildet, so verschwindet sie in der Regel nicht mehr. Ähnliches wird in einer eindimensionalen Wachstumssimulation [12] gefunden. Dort findet man selbst bei kleinen Schwoebel-Effekten die Bildung von Gräben, wenn die Simulation lange genug läuft. Man führt diese Erscheinung auf den Zeno-Effekt zurück. Vielleicht findet erst dann im Experiment lagenweise Abtragung statt, wenn der theoretische Abstand solcher Pyramiden (Gräben) größer ist als die durchschnittliche Terrassenbreite des Einkristalls, die allein durch eine Abweichung von der idealen Orientierung verursacht wird. Unter dieser Bedingung kommt es nicht zur Bildung der Restpyramiden oder Gräben sondern zum

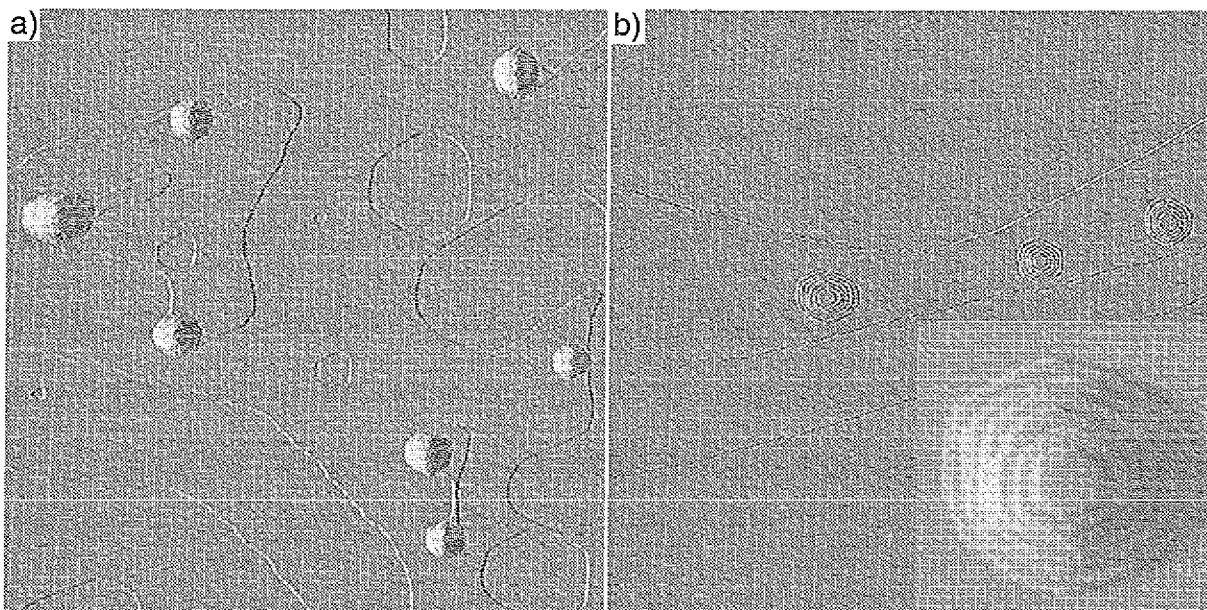


Abbildung 6.9: Morphologie nach der Zerstäubung bei 800 K

a) Abbildung der Oberfläche nach Zerstäubung von 170 ML, b) Gleiche Oberfläche, nachdem sie bei 900 K 30 Minuten ausgeheilt wurde (Rasterweite: 3570 Å). Die Pyramide aus der Mitte des Bildes b ist unten rechts vergrößert dargestellt.

Wachstum durch Stufenwanderung („step-flow-growth“).

Schon in Abbildung 6.7 ist angedeutet, daß die Oberfläche sich bei $T \geq 700$ K selbst nach der Abtragung von 500 ML in einem Übergangsbereich befindet. Die Rauigkeit der Fläche und die Steigung der Krater (Abbildungen 6.2 und 6.4) nehmen so stark zu, daß man davon ausgehen kann, daß die Oberfläche nach hinreichend langer Zerstäubung (wahrscheinlich einige tausend ML) sich ähnlich verhält wie bei $T = 600$ K nach 30 ML. Eine kontinuierliche Zunahme der Kraterwandsteigungen ist, wie bei den Pyramiden in den Wachstumsexperimenten bereits besprochen, nicht unendlich lange möglich. Verschiedene Effekte, wie z.B. niedrig indizierte Facetten oder Stufenwechselwirkungen, können hier Einhalt gebieten.

In Abbildung 6.10 sind die Exponenten n und β in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Man erkennt wie zuvor bei der Phasenaufteilung, daß der Wachstumsmodus beim Übergang von 650 K zu 700 K wechselt. Bei den höheren Temperaturen ist anzuneh-

men, daß es sich um einen Übergangsbereich handelt. So ist es möglich, daß selbst bei $T = 800$ K die Oberfläche nach hinreichend langer Zerstäubung insgesamt rauh wird. Ferner ist es bemerkenswert, daß der Übergang bei einer Temperatur $T = 700$ K erfolgt, bei der starke Auswirkungen der Adatomdesorption von Stufenkanten in das zweidimensionale Adatomgas beobachtet worden sind [94]. Einen Zusammenhang zwischen der Adatomdesorption und dem Wachstumsmodus kann man folgendermaßen begründen: bei starker Erzeugung von Adatomen an Stufenkanten wird deren Dichte so hoch, daß viele Leerstellen mit Adatomen rekombinieren. Also müssen Leerstellen nicht mehr zur nächsten Stufe diffundieren, um dort eingebaut zu werden. Es können jetzt Adatome von einer aufwärtsgerichteten Stufe mit den Leerstellen rekombinieren. So wird die Leerstellenstufenbarriere teilweise umgangen.

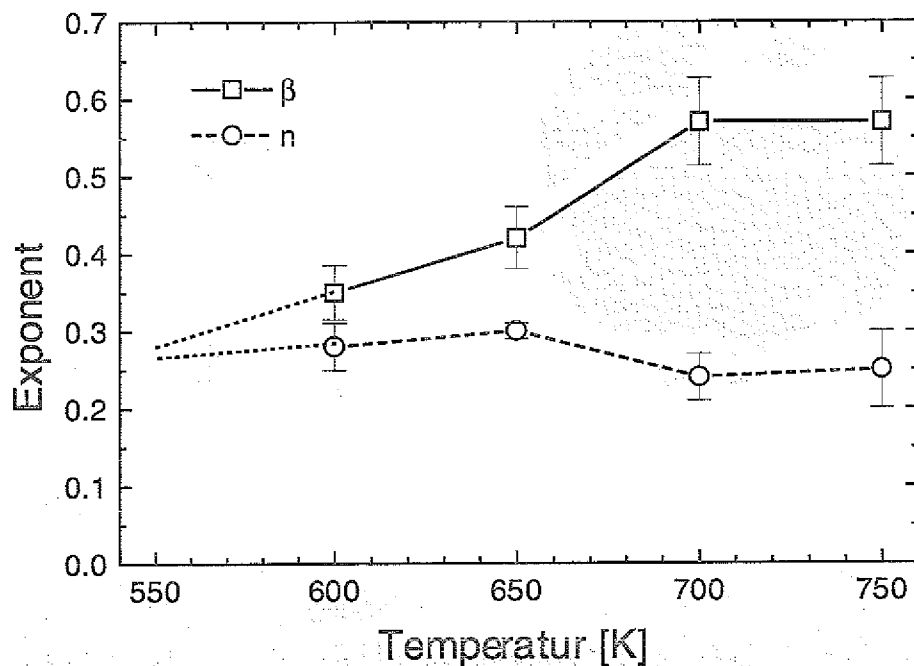


Abbildung 6.10: Exponenten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Bedeckung. Die Linien sollen nur das Auge leiten. Die gepunktete Linie zeigt zusätzlich, wie man die Exponenten auf $T = 550$ K extrapolieren kann.

6.2 Magische Steigung

In der Abbildung 6.4 erkennt man, daß bei 600 K und bei 650 K die mittlere Neigung der Krater sättigt. Dies erfolgt bei einer Terrassenbreite von $9,6 \pm 2 \text{ \AA}$ bei 600 K und $12,7 \pm 2 \text{ \AA}$ bei 650 K. Es scheint eine bevorzugte Steigung der Oberfläche zu geben. Ob es sich hier bereits um eine kristallographisch besonders günstige Neigung oder um eine Neigung handelt, die durch kinetische Prozesse stabilisiert wird, kann nicht mit letzter Sicherheit geklärt werden. Allerdings sind die ermittelten Terrassenbreiten bei 650 K etwas breiter als diejenigen bei 600 K. Deshalb kann man annehmen, daß es sich um kinetisch begünstigte Neigungen handelt.

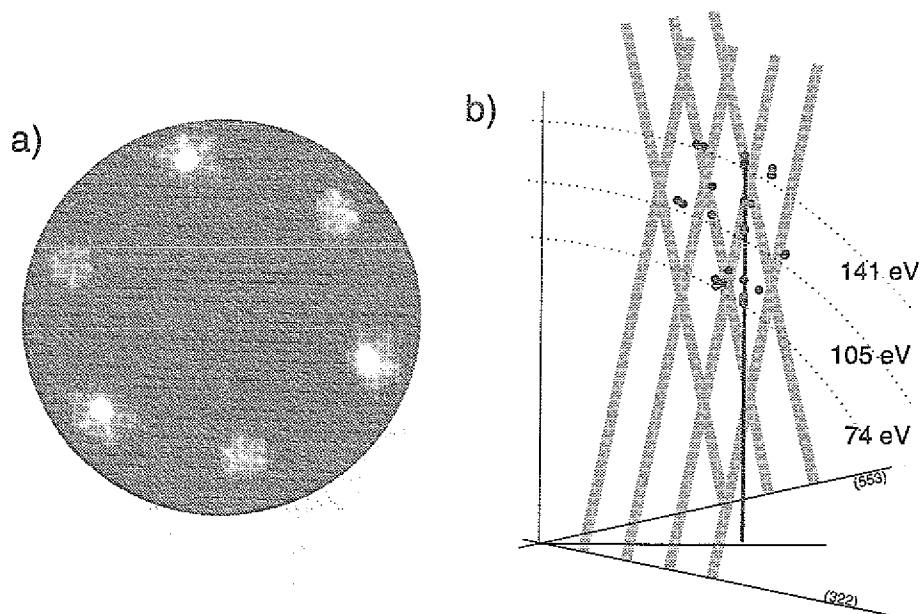


Abbildung 6.11: LEED

a) LEED-Muster nach Abtragung von 600 ML bei 650 K, Elektronenenergie: 141 eV b) Ewald-Konstruktion für eine Pt(111)-Oberfläche mit (322) (Terrassenbreite: $11,2 \text{ \AA}$) und (553) (Terrassenbreite: $10,4 \text{ \AA}$) Facetten. Die eingezeichneten Punkte sind gemessene LEED-Maxima.

Wenn es bevorzugte Facetten gibt, dann sollten diese von allen Kratern der Oberfläche angenommen werden. Also müßte auch ein Beugungsverfahren wie die niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) die Anordnung der Stufenkanten nachweisen. Aus diesem

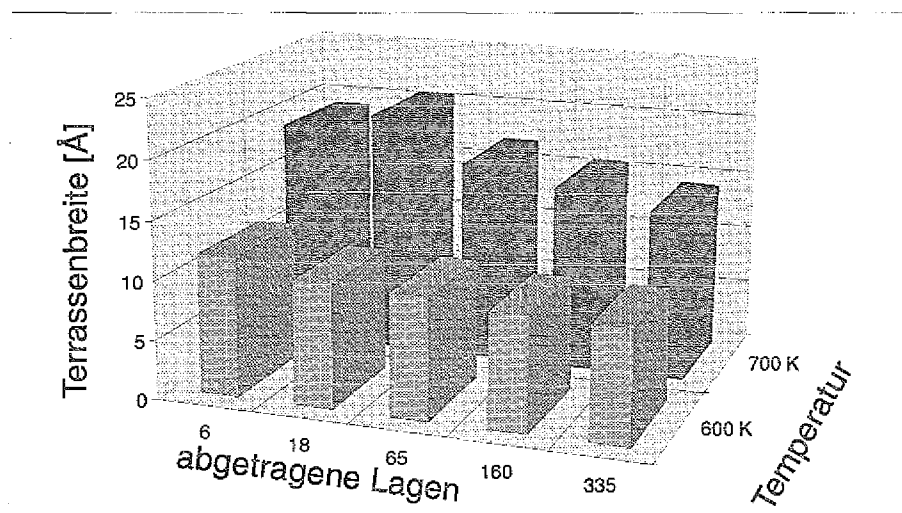


Abbildung 6.12: Terrassenbreiten

in Abhängigkeit von der Temperatur und der Bedeckung.

Grund ist die Oberfläche nach Zerstäuben von 600 ML bei 650 K, nachdem sie mit dem STM abgebildet worden ist, auch mit LEED untersucht worden. Ein typisches Beugungsmuster zeigt die Abbildung 6.11a. Die sechs Beugungsmaxima der Pt(111) Oberfläche sind alle mit sechs zusätzlichen Nebenmaxima umgeben, die auf der reinen Pt(111) Oberfläche nicht erscheinen. Diese Maxima werden auf Facetten zurückgeführt. Je nach der Energie der auftreffenden Elektronen verschwinden die Maxima und verändern den Abstand zum jeweiligen Hauptmaximum. Aus der Art, wie sich der Abstand verändert, kann man auf den Stufenabstand schließen. In Abbildung 6.11b sind die Positionen der Maxima auf den entsprechenden Kreisen der Ewald-Konstruktion eingezeichnet. Man beschränkt sich auf eine Richtung und die Umgebung eines Hauptmaximums. Selbstverständlich findet man das Hauptmaximum auf der Senkrechten, die einem reziproken Pt-Gittervektor entspricht. Außer dieser Senkrechten sind Linien für Pt(322) und Pt(553) Facetten eingezeichnet. Die entsprechenden Linien sind in zwei verschiedenen Richtungen gekippt, da in einem Krater sich jeweils eine abfallende und eine ansteigende Kraterwand gegenüber stehen. Die (322) Facette besteht aus monoatomaren A Stufen und (111) Terrassen mit einer Breite von 4 Atomreihen, während die (553) Facette B Stufen und (111) Terrassen gleicher Breite aufweist. Dieser Unterschied führt zu einem Unterschied der Terrassenbreite und der Steigung

114

der Wände. Beides ist in Abbildung 6.11b berücksichtigt worden. Die Übereinstimmung der beobachteten Nebenmaxima mit der Konstruktion ist leider nicht überzeugend. Die experimentellen Voraussetzungen waren nicht so, daß genauere Ergebnisse erreicht werden konnten. Die Aufnahme der LEED Beugungsmuster mit einem Fotoapparat, der bei jeder Energie erneut aufgesetzt werden mußte, führt zu unterschiedlichen Ergebnissen. Außerdem ist die Probe nicht ganz senkrecht zum Elektronenstrahl eingebaut, so daß das Beugungsmuster etwas verzerrt wird. Allein die Tatsache, daß Facettenreflexe beobachtet werden, bedeutet, daß die Steigungen der Kraterwände einheitlich sind. Im Gegensatz dazu stehen die Pyramiden der Homoepitaxie. Dort konnten keine Facettenmaxima beobachtet werden und der Querschnitt durch eine solche Pyramide im STM-Bild zeigt, daß die Steigung bei weitem nicht konstant ist (siehe Abbildungen 4.21 und 4.22).

Der Abstand der Stufen kann auch durch einfaches Abzählen der Stufen entlang einer Strecke bekannter Länge ermittelt werden. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 6.12. Hier erkennt man, daß die Breite bei $T = 600$ K nach ca. 17 ML gesättigt ist, während sie bei 700 K bis zu 335 ML abnimmt. Es ist also nicht nur die mittlere Steigung der Oberfläche ermittelt aus der Korrelationsfunktion, die bei $T = 600$ K in Sättigung geht, sondern auch die mittlere Terrassenbreite nimmt einen minimalen Wert an, den sie von 20 bis 500 ML beibehält. Offensichtlich handelt es sich im Temperaturbereich zwischen 600 K und 650 K um einen Wachstumsmodus, der durch eine Neigungsselektion („slope selection“) dominiert wird. In ihrer Veröffentlichung [13] zeigen M. Siegert und M. Plischke, daß eine solche Selektion zu den Exponenten $\beta = n = 0,25$ führt. Vergleicht man diese Exponenten mit den Experimentellen, so findet man bei 600 K die Werte, die am besten mit diesen übereinstimmen ($n = 0,28$; $\beta = 0,35$). Leider ist die Abweichung vor allem des Exponenten β groß. Betrachtet man hingegen den Verlauf der Exponenten bei steigender Temperatur in Abbildung 6.10, so erhält man den Eindruck, daß der Wachstumsmodus sich mit sinkender Temperatur dem der magischen Neigung nähert (gestrichelte Linie in der Abbildung 6.10). Der Übergang kann auch so interpretiert werden, daß bei den hohen Temperaturen die Menge der abgetragenen Lagen noch nicht ausreicht, um den Bereich der Neigungsselektion zu erreichen. Das heißt, die Oberfläche ist nach Abtragung von bis zu 500 ML noch in einem Übergangszustand. Der Exponent β könnte nach hinreichend vielen abgetragenen Lagen wieder kleiner werden und einen ähnlichen Wert wie bei tiefen

Temperaturen annehmen. Solch ein Übergangsbereich ist schon im Zusammenhang mit Abbildung 6.7 angesprochen worden.

Spezifische Steigungen sind bereits auf Cu(001) während des Beschusses mit Ar^+ Ionen gefunden worden [125]. Außerdem wird in Referenz [45] bereits eine konstante Terrassenbreite zwischen 5 und 15 Å erwähnt, die beim Beschuß der Pt(111) Oberfläche mit 600 eV Ar^+ Ionen bei 625 K zwischen 5 und 50 abgetragenen Lagen gemessen wurde. In einer weiteren Messung an einer Au(111) Oberfläche, die mit 500 eV Ar^+ Ionen zerstäubt wurde, hat man ebenfalls ein konstantes Verhältnis von σ zu λ bei $T = 308$ K [124] gefunden und der Exponent n wird mit $0,27 \pm 0,02$ angegeben. Das Verhalten der Pt(111) Oberfläche bei $T \leq 650$ K ist demnach im Einklang mit einigen anderen experimentellen Ergebnissen und mit der Theorie aus Referenz [13].

6.3 Ausheilen der Oberfläche

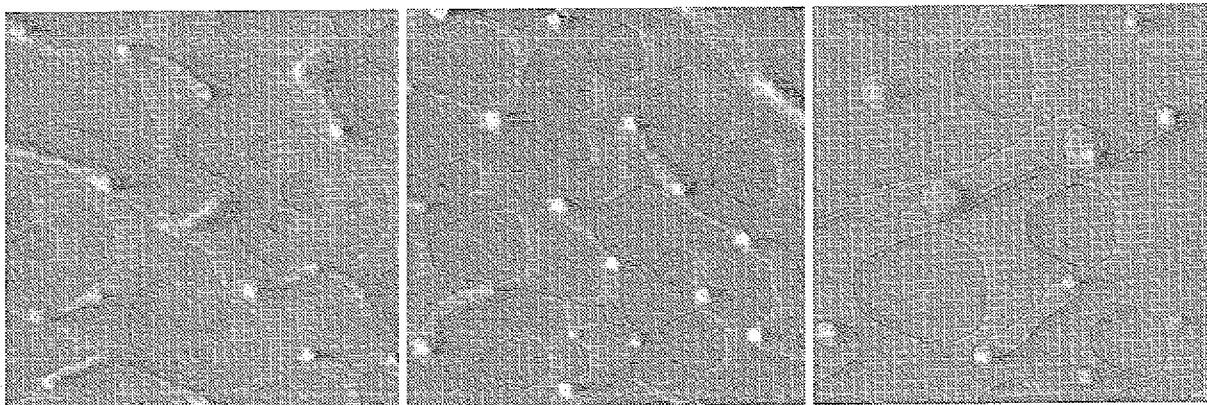


Abbildung 6.13: Festlegen der Ausheiltemperatur

a) Oberflächenmorphologie nach 18,8 ML Abtragung bei 750 K, b) nach zusätzlichem 1 minütigem Ausheilen bei 800 K, und c) nach weiterem einminütigem Ausheilen bei 900 K (Bildgröße: 2900×2900 Å²).

Um die Stabilität der entstandenen Strukturen zu untersuchen, ist die Oberfläche nach der Zerstäubung ausgeheilt worden. Um eine geeignete Ausheiltemperatur zu finden, ist das Experiment nach Abtragung von 18,8 ML zuerst bei 800 K eine Minute lang und dann bei

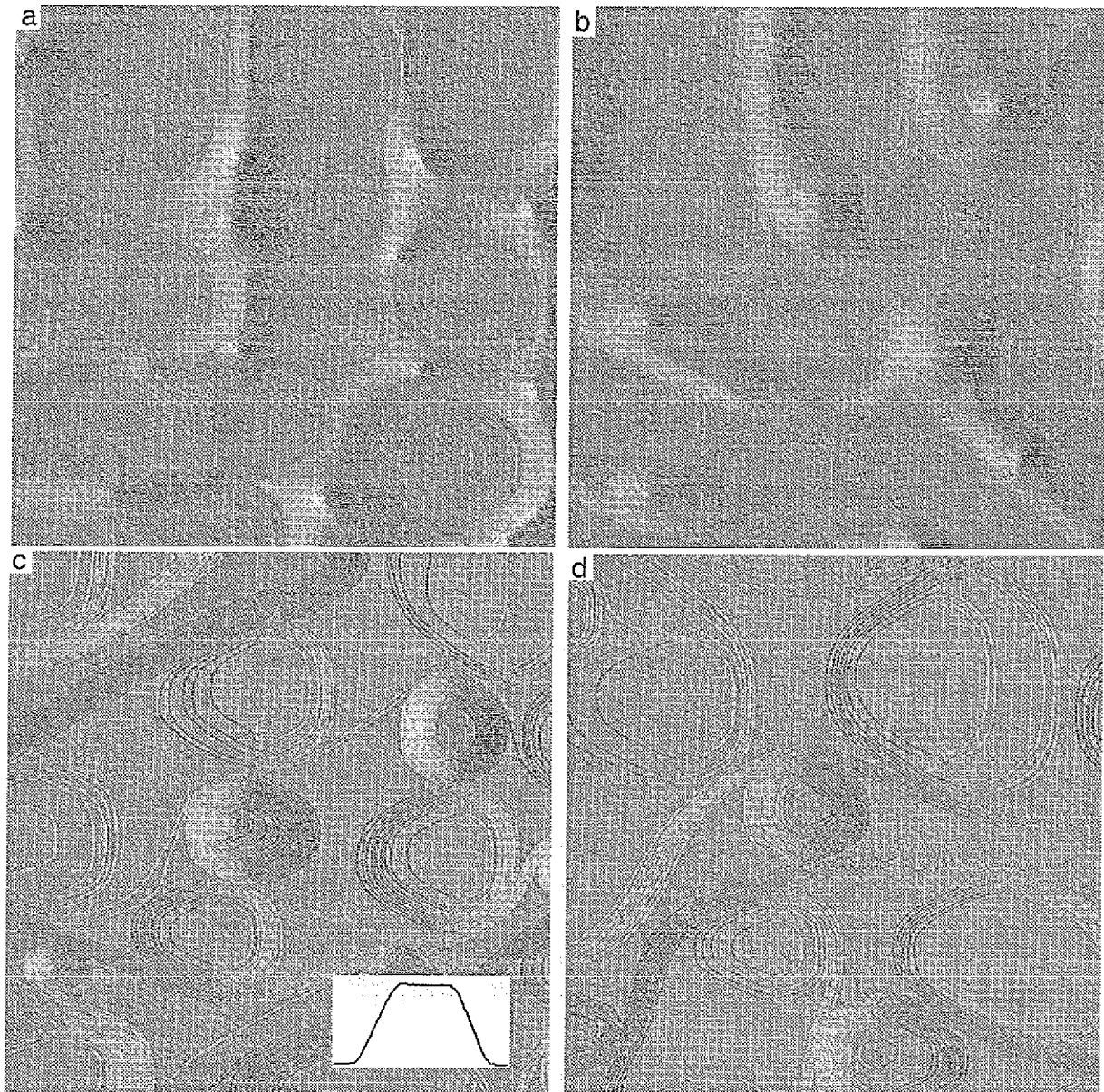


Abbildung 6.14: Morphologie während des Ausheilens

a) Oberflächenmorphologie nach 600 ML Abtragung bei 750 K, b) nach zusätzlichem 5 minütigem Ausheilen bei 900 K, c) nach 106 Minuten Ausheilen (Inset: Rasterlinie durch eine Pyramide) und d) nach 226 Minuten Ausheilen (Rasterweite: 8101 Å).

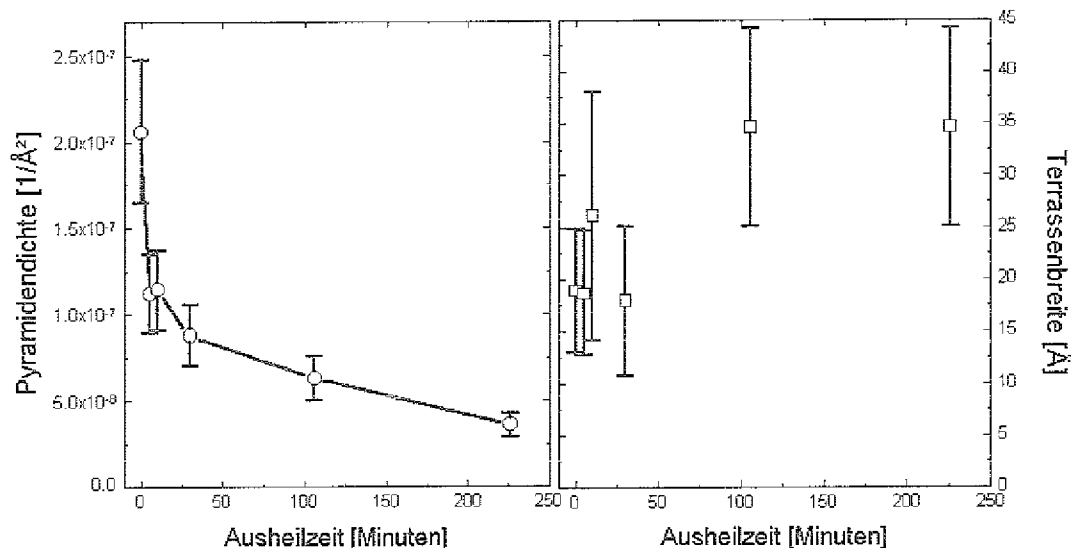


Abbildung 6.15: Steigung und Pyramiddichte während des Ausheilens

a) Pyramiddichte während des Ausheilens bei 900 K, b) Terrassenbreite während des Ausheilens bei 900 K. Von der Probe waren zuvor bei 750 K 600 ML abgetragen worden.

900 K eine Minute lang ausgeheilt worden (Abbildung 6.13). Da die Änderung der Strukturgrößen in Abbildung 6.13b) nur geringfügig ist, wurde für das Experiment nach 600 abgetragenen Lagen, das wesentlich größere Strukturen aufweist, die Ausheiltemperatur von 900 K gewählt. Die Abbildung 6.14 zeigt eine Sequenz von Oberflächenmorphologien nach verschiedenen Ausheilschritten bei $T = 900$ K. Folgende Aussagen kann man anhand der Bilder und anhand der Auswertungen in Abbildung 6.15 treffen:

1. Die Anzahl der Restpyramiden pro Flächeneinheit (Abbildung 6.15a) und ihre Höhe (Abbildung 6.14) nimmt mit zunehmender Ausheilzeit ab.
2. Die Krater werden breiter und ihre Tiefe nimmt ab.
3. Man findet nach dem Ausheilen Stufenbündel.
4. Der Stufenabstand von benachbarten Stufen innerhalb von Stufenbündel nimmt zu (Abbildung 6.15b).

Eine quantitative Auswertung der Rauhigkeit bestätigt die Ergebnisse 1 und 2. So nimmt die Oberflächenrauheit von $\sigma \approx 9$ ML nach der Abtragung bis zu $\sigma \approx 6$ ML nach 226 Minuten Ausheilen ab. Ein Auszählen der Pyramidendichte ergibt eine sehr starke Abnahme zu Beginn des Ausheilens, während sich nach 100 Minuten nur geringe Änderungen pro Zeiteinheit feststellen lassen (siehe Abbildung 6.15a). Gleiches gilt für die typische Höhe von Pyramiden. Die Abstände von Stufen in Kraterwänden oder in Stufenpaketen nehmen in den ersten 100 Minuten zu und sättigen bei einer Stufenbreite von ≈ 35 Å (siehe Abbildung 6.15b). Man findet nur relativ selten einzelne Stufen. In der Regel lagern sie sich zu Bündeln zusammen. Falls man eine einzelne Kante findet, so schließt sie meistens eine hexagonale Leerstelleninsel ein.

Alle hier beobachteten Phänomene deuten darauf hin, daß es einen starken Massentransport innerhalb der einzelnen Lagen gibt. Der Ausgleich über Stufen ist trotz hoher Temperatur gehemmt, so daß eine Vergrößerung der Strukturen stattfindet. Krater haben nach 226 Minuten Ausheilen nahezu den doppelten Radius, als sie direkt nach der Abtragung hatten. Trotzdem ist eine nicht zu vernachlässigende Rauhigkeit der Oberfläche nachweisbar. Der stärkste Massentransport, der die Vergrößerung bewirkt hat, wird also parallel zu den Stufen stattgefunden haben und nicht über sie hinweg.

Der Anblick der Hügel, die nach mehr als 106 Minuten Ausheilen entstehen, erinnert stark an die Form von Pb Partikeln auf Cu(111) im Gleichgewicht [145]. Man vergleiche dazu auch die Rasterlinie in 6.14 c mit der Abbildung 1 c in Referenz [145]. Diese Ähnlichkeit läßt vermuten, daß sich die dreidimensionalen Gebilde nach der Zerstäubung durch längeres Ausheilen einer lokalen Gleichgewichtsform nähern. Die Vermutung wird verstärkt durch die Tatsache, daß sich die Dichte der Pyramiden und die mittlere Terrassenbreite auf den Facetten zwischen 106 Minuten und 226 Minuten nur gering verändert. Die vorliegenden Daten geben nur geringe statistische Sicherheit. Ermittelte Werte des Exponenten für die Facettensteigung schwanken zwischen 1,1 und 1,3. Die Daten sind leider nicht ausreichend, um gleichwertige Auswertungen durchzuführen wie in [145]. Andererseits ist es eine sehr interessante Idee, durch Zerstäuben und Ausheilen dreidimensionale Gleichgewichtsformen herzustellen und auszuwerten, da dieses Verfahren nicht auf wenige Systeme beschränkt ist. Man könnte nahezu jeden leitenden Kristall auf eine Art und Weise wie in [145] auswerten.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Schlußfolgerung

In dieser Arbeit ist die Entwicklung der Pt(111) Oberfläche unter zwei verschiedenen Modifikationen untersucht worden. So konnte ein direkter Vergleich der morphologischen Entwicklung während der Deposition und der Ionenstrahlerosion gezogen werden.

In dem Kapitel über das homoepitaktische Wachstum ist zunächst die Bedeutung von kleinsten Kohlenmonoxidbedeckungen auf der Oberfläche untersucht worden. Es wurde festgestellt, daß bereits ein CO-Partialdruck von $\text{ca } 1 \cdot 10^{-11}$ mbar die Pt(111) Homoepitaxie deutlich beeinflusst. Durch Kohlenmonoxid werden sowohl die Inselform als auch die Stufenrandbarriere für Adatome stark beeinflusst. Als Konsequenz verändern sich das Aufrauungsverhalten und die Vergrößerung der Oberfläche. Die Inselform ändert sich unter CO-Einfluß sehr stark. So findet man in reinen Experimenten Inseln mit ausschließlich B-Stufen, während mit steigender CO-Bedeckung der Stufen während der Deposition, der Anteil der A-Stufe zunimmt. Führt man die Deposition bei 400 K und einem CO-Partialdruck von $1,9 \cdot 10^{-9}$ mbar durch, findet man nur noch A-Stufen.

Die bereits veröffentlichte Temperaturabhängigkeit des Wachstums in der Pt(111) Homoepitaxie konnte mit den verbesserten Depositionsbedingungen qualitativ bestätigt werden. Das sogenannte „reentrant-layer-by-layer“-Wachstum bei niedrigen Temperaturen wird auf die hohe Halbkristallagendichte bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt. Man definiert eine effektive Stufenbarriere, die von der Inselform abhängt, da an Halbkristal-

lagen und an A-Stufenkanten die Stufenbarriere geringer ist als an B-Stufen. Entsprechend ist die effektive Stufenbarriere bei niedrigen Temperaturen (viele Halbkristallagen) geringer als bei $T \approx 400$ K. Da sich die Inselformen auch bei konstanter Temperatur mit steigender Bedeckung verändern, steigt die effektive Stufenrandbarriere während des Wachstums bei 440 K von anfänglich $\approx 0,05$ eV bis zu $\approx 0,25$ eV nach 130 deponierten Lagen an.

Bei $T = 440$ K findet kaum Vergrößerung der Oberfläche statt. Dies wird auf mangelnde thermische Erzeugung von Stufenadatomen an Stufenkanten zurückgeführt. Solch ein Verhalten konnte bereits in eindimensionalen Modellen nachgewiesen werden. Auch ein Vergleich der Aufrauung im Experiment mit eindimensionalen Modellen zu hohen Stufenbarrieren ergibt gute Übereinstimmungen. So ist mit dem Modellsystem Pt/Pt(111) bei $T = 440$ K ein experimentelles Modell für eindimensionale Theorien gefunden worden. Ein gleichzeitiger Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen war möglich und gibt einen guten Einblick in einzelne Parameter, die das Wachstum beeinflussen. Es konnte geklärt werden, daß die Vergrößerung während des Wachstums wegen der ansteigenden Höhe der effektiven Stufenrandbarriere stoppt. Die Übereinstimmungen in Experiment, Theorie und Simulation sind auch in den Formen der Pyramiden wieder gefunden worden. Vertikale Schnitte durch mittlere Pyramiden sind auch ähnlich. Die verbleibenden Abweichungen wurden hauptsächlich durch die Annahmen von unendlich hohen Stufenrandbarrieren in einer Theorie verursacht.

In dem Kapitel über die Zerstäubung der Pt(111) Oberfläche ist festgestellt worden, daß die Abtragung in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich verläuft. Bei Temperaturen zwischen 600 K und 650 K bilden sich Krater, die bei mehr als 20 abgetragenen Lagen einen konstanten Neigungswinkel der Hänge annehmen. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen der Zerstäubung von Metalloberflächen. In dieser Arbeit konnte der Neigungswinkel in hochaufgelösten STM-Abbildungen nachgewiesen werden. Die Existenz von Facettenpeaks in der niederenergetischen Elektronenbeugung weist darauf hin, daß einheitliche Steigungen der Kraterhänge ausgebildet werden. Die Aufrauung ist begründet in verschiedenen Prozessen, die die Oberfläche destabilisieren. Das ist erstens die Ehrlich-Schwoebel-Barriere für Adatome und Leerstellen, zweitens die Zerstäubungsausbeute, die von der lokalen Oberflächenmorphologie abhängt und drittens

die Redeposition von zerstäubten Atomen. Da die Zerstäubung auf atomarer Skala räumlich und zeitlich statistisch stattfindet, entstehen immer wieder Ansatzpunkte für instabile Erosion.

Die Zerstäubung bei Temperaturen zwischen 600 K und 650 K läßt sich am besten durch ein Wachstumsmodell von Siegert und Plischke [13] beschreiben. Demnach rauht die Oberfläche solange auf, bis die Hänge der Krater eine bestimmte Steigung erreicht haben. Von diesem Zeitpunkt an vergrößern sich Krater parallel und senkrecht zur Oberfläche so, daß die Steigung konstant bleibt. In den STM-Aufnahmen erkennt man, daß die Steigung der Hänge auf der gesamten Oberfläche ungefähr gleich ist, was durch Elektronenbeugung (LEED) bestätigt wird. Man findet Facetten-Maxima. Die mittlere Breite der Terrassen in den STM-Abbildungen ist ungefähr so groß wie auf Pt(553) und Pt(332) vicinal Flächen.

Beim Übergang zu höheren Temperaturen (700 K - 800 K) entstehen andere Strukturen. Krater bekommen mit steigender Temperatur größere flache Böden. Teilweise kommt es zu nahezu flachen Terrassen mit einzelnen Pyramiden. Durch starkes Auftreten von zweidimensionaler Desorption von Stufenatomen in ein zweidimensionales Adatomgas auf Terrassen in diesem Temperaturbereich können teilweise die destabilisierenden Prozesse entkräftet werden. So wird in kleinen Leerstelleninseln die Leerstellenstufenbarriere umgangen. Aus diesen Gründen bleibt die Oberfläche während der Abtragung der ersten ca. 10 ML deutlich flacher als bei tieferen Temperaturen. Es bedarf offensichtlich nur einer hinreichend großen zufällig entstandenen Pyramide, um die destabilisierenden Prozesse zu aktivieren. Sind solche Ansatzpunkte in einer genügend großen Anzahl entstanden, so rauht die Oberfläche sehr schnell auf. Man findet bei $700 \text{ K} \leq T \leq 750 \text{ K}$ einen Wachstumsexponenten $\beta = 0,57$ für mehr als 20 abgetragene Lagen. Die Vergrößerung zeigt auch bei diesen Temperaturen ein Verhalten mit Exponenten n von ungefähr 0,25. Wie in der Pt(111) Homoepitaxie führt dies zu einer stetig wachsenden Steigung, die durch kinetische oder kristallographische Randbedingungen allerdings beschränkt ist. So befindet man sich bei 700 K und 750 K selbst nach 500 abgetragenen Lagen noch in einem Übergangszustand des Zerstäubungsmodus. Die Abtragung der ersten Lagen findet nahezu schichtweise statt. Nach einem Übergang ist es möglich, daß die Morphologie sich ähnlich wie bei niedrigen Temperaturen entwickelt. Die homogenen Steigungen in den rauen Bereichen deuten bereits auf eine Neigungsselektion hin. Man kann annehmen,

daß die Aufräuhung bei höheren Temperaturen und sehr großen Abtragungsmengen eine ähnliche Entwicklung durchläuft, wie man sie in dieser Arbeit bei 600 K und 650 K beobachtet hat.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Musket *et al.*, Appl.of Surf.Sci. **10**, 143 (1982).
- [2] S. Esch, *Modifikation der Wachstumsmorphologie in der Homoepitaxie auf Pt(111)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-3256, D 52425 Jülich, 1996).
- [3] K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology* (Noyes Publications, Park Ridge, USA, 1991).
- [4] M. Kalff *et al.*, Appl.Phys.Lett. **70**, 182 (1997).
- [5] W.Möller, in *Plasmaphysik, Plasmadiagnostik, Analytik*, Vol. 1 of *Vakuumbeschichtung*, edited by H.Frey (VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, Germany, 1995), p. 233.
- [6] J. Thornton, J.Vac.Sci.Techn. **11**, 666 (1974).
- [7] S. Esch, M. Bott, T. Michely, and G. Comsa, Appl.Phys.Lett. **67**, 3209 (1995).
- [8] J. McNeil, J. McNally, and P. Reader, in *Handbook of thin-film deposition processes and techniques, Materials science and process technology*, edited by K. Schuegraf (Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, USA, 1988), p. 364.
- [9] W. Möller, Thin solid films **228**, 319 (1993).
- [10] R. Bradley and J. Harper, J.Vac.Sci.Technol.A **6**, 2390 (1988).
- [11] J. Villain, J.Phys.I **1**, 19 (1991).
- [12] I. Elkinani and J. Villain, J.Phys.I France **4**, 949 (1994).
- [13] M. Siegert and M. Plischke, Phys.Rev.Lett. **73**, 1517 (1994).

- [14] A.-L. Barabási and H. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (University Press, Cambridge, 1995).
- [15] M. Bartelt and J. Evans, Phys.Rev.Lett. **75**, 4250 (1995).
- [16] R. Cuerno and A.-L. Barabási, Phys.Rev.Lett. **74**, 4746 (1995).
- [17] P. Politi, J.Phys. 1 France **7**, 797 (1997).
- [18] J. Krug, J.Stat.Phys. **87**, 505 (1997).
- [19] M. Siegert, Physica A **239**, 420 (1997).
- [20] P. Šmilauer and D. Vvedensky, Phys.Rev.B **52**, 14263 (1995).
- [21] Th. Michely, *Rastertunnelmikroskopuntersuchung der Morphologie von Pt(111) nach Ionenbeschuß* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2569, D 52425 Jülich, 1991).
- [22] M. Bott, *Atomare Diffusionsprozesse auf Pt(111) untersucht mit temperaturvariabler Rastertunnelmikroskopie* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül 3133, D 52425 Jülich, 1995).
- [23] M. Hohage, *Zur Kinetik atomarer Prozesse auf der Pt(111) Oberfläche* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-3255, D 52425 Jülich, 1996).
- [24] M. Morgenstern, *Rastertunnelmikroskopuntersuchungen bei tiefen Temperaturen: Die Defektmorphologie einzelner Ioneneinschüsse und Phasenumwandlungen der zweidimensionalen Eisdoppellage auf Pt(111)* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-3299, D 52425 Jülich, 1996).
- [25] R. Kunkel, B. Poelsema, L. Verheij, and G. Comsa, Phys.Rev.Lett. **65**, 733 (1990).
- [26] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Phys.Rev.Lett. **49**, 57 (1982).
- [27] M. Bott, T. Michely, and G. Comsa, Rev.Sci.Instrum. **66**, 4135 (1995).
- [28] M. Rost, *Schwingungsanalyse und Optimierung eines Rastertunnelmikroskopes und die Ir(111) Oberfläche* (Diplomarbeit des Instituts für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik im Forschungszentrums Jülich, 52425 Jülich Germany, 1996).

- [29] M. Teske, hat die Rücktransformation als Patent angemeldet und mir freundlicher Weise bereits vorher die entsprechende Software zur Verfügung gestellt.
- [30] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (B.G. Teubner, Stuttgart, Germany, 1994).
- [31] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, D 6940 Weinheim, Germany, 1985).
- [32] M. V. Hove, W. Weinberg, and C. Chan, in *Low Energy Electron Diffraction*, Vol. 6 of *Springer Series in Surface Science*, edited by G. Ertl and R. Gomer (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [33] J. Fremerey, *J.Vac.Soc.of Japan* **37**, 718 (1994).
- [34] M. von Ardenne, *Tabellen zur angewandten Physik, III. Band* (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin Germany, 1973).
- [35] T. Michely and C. Teichert, *Phys.Rev.B* **50**, 11156 (1994).
- [36] T. Michely, *Atomare Prozesse bei der Pt-Abscheidung auf Pt(111)* (Habilitationsschrift, Forschungszentrum Jülich GmbH, D 52425 Jülich, 1996).
- [37] A. Götzhäuser and G. Ehrlich, *Phys.Rev.Lett.* **77**, 1334 (1996).
- [38] M. Bott *et al.*, *Phys.Rev.Lett.* **76**, 1304 (1996).
- [39] K. Kyuno, A. Götzäuser, and G. Ehrlich, *Surf.Sci.* **397**, 191 (1998).
- [40] J. Venables, *Phil.Magazine* **27**, 697 (1973).
- [41] J. Venables, *Phys.Rev.B* **36**, 4153 (1987).
- [42] D. Walton, *J.Chem.Phys.* **37**, 2182 (1962).
- [43] T. Michely, M. Hohage, M. Bott, and G. Comsa, *Phys.Rev.Lett.* **70**, 3943 (1993).
- [44] J. Jacobsen, K. Jacobsen, and J. Norskov, *Surf.Sci.* **359**, 37 (1996).

- [45] T. Michely and G. Comsa, *Surf.Sci.* **256**, 217 (1991).
- [46] G. Ehrlich and F. Hudda, *J.Chem.Phys.* **44**, 1039 (1966).
- [47] R. Schwoebel and E. Shipsey, *J.Appl.Phys.* **37**, 3682 (1966).
- [48] J. Tersoff, A. D. van der Gon, and R. Tromp, *Phys.Rev.Lett.* **72**, 266 (1994).
- [49] P. Šmilauer and S. Harris, *Phys.Rev.B* **51**, 14798 (1995).
- [50] J. Meyer *et al.*, *Phys.Rev.B* **51**, 14790 (1995).
- [51] M.Hohage, Programm zur Berechnung der Lagenverteilung bei der Deposition.
- [52] A. Sandy *et al.*, *Phys.Rev.Lett.* **68**, 2192 (1992).
- [53] C. Teichert, M. Hohage, T. Michely, and G. Comsa, *Phys.Rev.Lett.* **72**, 1682 (1994).
- [54] M. Hohage, T. Michely, and G. Comsa, *Surf.Sci.* **337**, 249 (1995).
- [55] T. Michely, M. Hohage, S. Esch, and G. Comsa, *Surf.Sci.* **349**, L89 (1996).
- [56] M. Bott, T. Michely, and G. Comsa, *Surf.Sci.* **272**, 161 (1992).
- [57] T. Michely, M. Hohage, and G. Comsa, in *Surface Diffusion: atomistic and collective processes*, Vol. 360 of *NATO ASI Series B*, edited by M. Tringides (Plenum Press, New York, 1997), p. 125.
- [58] J. Parmeter *et al.*, *Vacuum* **41**, 467 (1990).
- [59] B. Poelsema *et al.*, *Appl.Phys.A* **53**, 369 (1991).
- [60] B. Poelsema *et al.*, *Surf.Sci.* **272**, 269 (1992).
- [61] G. Rosenfeld *et al.*, *Phys.Rev.Lett.* **69**, 917 (1992).
- [62] G. Rosenfeld *et al.*, *Phys.Rev.Lett.* **71**, 895 (1993).
- [63] M. Villarba and H. Jónsson, *Phys.Rev.B* **49**, 2208 (1994).

- [64] J. Jacobsen, K. Jacobsen, P. Stoltze, and J. Norskov, Phys.Rev.Lett. **74**, 2295 (1995).
- [65] P. Feibelman, Phys.Rev.Lett. **81**, 168 (1998).
- [66] K. Kyuno and G. Ehrlich, Surf.Sci. **383**, L766 (1997).
- [67] Z. Zhang and M. Lagally, Phys.Rev.Lett. **72**, 693 (1994).
- [68] M. Copel, M. Reuter, E. Kaxiras, and R. Tromp, Phys.Rev.Lett. **63**, 632 (1989).
- [69] S. Esch, M. Hohage, T. Michely, and G. Comsa, Phys.Rev.Lett. **72**, 518 (1994).
- [70] M. Johnson *et al.*, Phys.Rev.Lett. **72**, 116 (1994).
- [71] J. Evans, Phys.Rev.B **43**, 3897 (1991).
- [72] J. Amar and F. Family, Phys.Rev.B **54**, 14742 (1996).
- [73] W. Mullins, J.Appl.Phys. **28**, 333 (1957).
- [74] K. Meinel, M. Klaua, and H. Bethge, J.Cryst.Growth **89**, 447 (1988).
- [75] J. V. Nostrand *et al.*, Phys.Rev.Lett. **74**, 1127 (1995).
- [76] J.-K. Zuo and J.F.Wendelken, Phys.Rev.Lett. **78**, 2791 (1997).
- [77] V. Scheuch, B. Voigtländer, and H. Bonzel, Surf.Sci. **372**, 71 (1997).
- [78] W. Elliott, P. Miceli, T. Tse, and P. Stephens, Phys.Rev.B **54**, 17938 (1996).
- [79] F. Tsui, J. Wellmann, C. Uher, and R. Clarke, Phys.Rev.Lett. **76**, 3164 (1996).
- [80] K. Thürmer, R. Koch, M. Weber, and K. Rieder, Phys.Rev.Lett. **75**, 1767 (1995).
- [81] C. Thompson *et al.*, Phys.Rev.B **49**, 4902 (1994).
- [82] H. Ernst, Phys.Rev.Lett. **72**, 72 (1994).
- [83] Y.-L. He, H.-N. Yang, T.-M. Lu, and G.-C. Wang, Phys.Rev.Lett. **69**, 3770 (1992).

- [84] M. Albrecht, H. Fritzsche, and U. Gradmann, Surf.Sci. **294**, 1 (1993).
- [85] J. Strosio, D. Pierce, M. Stilles, and A. Zangwill, Phys.Rev.Lett. **75**, 4246 (1995).
- [86] M. Siegert and M. Plischke, Phys.Rev.E **50**, 917 (1994).
- [87] A. Hunt *et al.*, Europhys.Lett. **27**, 611 (1994).
- [88] P. Šmilauer, stellte dankenswerterweise seine Simulationsergebnisse schon vor einer Veröffentlichung zur Verfügung.
- [89] Leybold, *Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und Tabellen* (Leybold AG, Kat.-Nr. 199 89, Bonnerstr. 498, Köln, 1987).
- [90] C. Ratsch, P. Šmilauer, A. Zangwill, and D. Vvedensky, Surf.Sci. **329**, L599 (1995).
- [91] J. Amar and F. Family, Phys.Rev.B **50**, 8781 (1994).
- [92] K. Morgenstern, *Dynamik und Nanostrukturen auf Ag(111) - eine rastertunnel-mikroskopische Untersuchung mit hoher Zeitauflösung* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-3278, D 52425 Jülich, 1996).
- [93] K. Morgenstern *et al.*, Phys.Rev.Lett. **80**, 556 (1998).
- [94] T. Michely, T. Land, U. Littmark, and G. Comsa, Surf.Sci. **272**, 204 (1992).
- [95] I. Elkinani and J. Villain, J.Solid State Commun. **87**, 105 (1993).
- [96] D. Collins and W. Spicer, Surf.Sci. **69**, 85 (1977).
- [97] D. Collins and W. Spicer, Surf.Sci. **69**, 114 (1977).
- [98] M. McClellan, J. Gland, and F. McFeeley, Surf.Sci. **112**, 63 (1981).
- [99] J. Luo *et al.*, Surf.Sci **274**, 53 (1992).
- [100] H. Ibach, W. Erley, and H. Wagner, Surf.Sci. **92**, 29 (1980).
- [101] B. Poelsema, R. Palmer, and G.Comsa, Surf.Sci. **136**, 1 (1984).

- [102] G. Ertl, M. Neumann, and K. Streit, *Surf.Sci.* **64**, 393 (1977).
- [103] H. Siddiqui, X. Guo, I. Chorkendorff, and J. Y. Jr., *Surf.Sci.* **191**, L813 (1987).
- [104] J. Reutt-Robey, D. Doren, Y. Chabal, and S. Christman, *J.Chem.Phys.* **93**, 9113 (1990).
- [105] M. Henderson, A. Szabo, and J. Yates, *J.Chem.Phys.* **91**, 7245 (1989).
- [106] B. Poelsema, L. Verheij, and G.Comsa, *Phys.Rev.Lett.* **49**, 1731 (1982).
- [107] H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach, *Surf.Sci.* **123**, 264 (1982).
- [108] R. Stumpf, *Phys.Rev.B* **53**, R4253 (1996).
- [109] M. Kalff, P. Šmilauer, G. Comsa, and T. Michely, *Phys.Rev.Lett.* **submitted**, (1999).
- [110] P. Politi and J. Villain, *Phys.Rev.B* **54**, 5114 (1996).
- [111] H. Kallabis, *Theoretical Aspects of Crystal Growth* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-3484, D 52425 Jülich, 1997).
- [112] M. Siegert and M. Plischke, *Phys.Rev.E* **53**, 307 (1996).
- [113] J. Ziegler, J. Biersack, and U. Littmark, *Ion Implantation Science and Technology* (Academic Press, Inc., Orlando, Florida 32887, USA, 1984).
- [114] A. Benninghoven *et al.*, *Proceedings of the international conferences on Secondary ion mass spectrometry II - V*, *springer series in chemical physics* 9, 19, 36, and 44 (Springer Verlag, Berlin Germany, 1979-86).
- [115] A. Benninghoven *et al.*, *Proceedings of the international conferences on Secondary ion mass spectrometry VI - VII* (John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, Po19 1UD, England, 1988-90).
- [116] J. Vickerman, A. Brown, and N. Reed, *Secondary ion mass spectrometry: Principles and Applications*, Vol. 17 of *International Series of monographs on chemistry* (Oxford University Press, Walton Street, Oxford, Ox2 6DP, GB, 1989).

- [117] M. Makeev and A.-L. Barabási, Appl.Phys.Lett. **72**, 906 (1998).
- [118] J. Vajo, R. Doty, and E.-H. Cirlin, J.Vac.Sci.and Techn.A **14**, 2709 (1996).
- [119] T. Michely, K. Besocke, and G. Comsa, Surf.Sci. **230**, L135 (1990).
- [120] M. Ritter, M. Stindtmann, M. Farle, and K. Baberschke, Surf.Sci. **348**, 243 (1996).
- [121] J. Krim, I. Heyvaert, C. V. Haesendonck, and Y. Bruynseraede, Phys.Rev.Lett. **70**, 92 (1993).
- [122] B. Poelsema, L. Verheij, and G.Comsa, Phys.Rev.Lett. **53**, 2500 (1984).
- [123] B. Poelsema, R. Kunkel, L. Verheij, and G. Comsa, Phys.Rev.B **41**, 11609 (1990).
- [124] M. Ramana-Murty *et al.*, Phys.Rev.Lett. **80**, 4713 (1998).
- [125] H. Ernst, Surf.Sci. **383**, L755 (1997).
- [126] D.-M. Smilgies, P. Eng, E. Landemark, and M. Nielsen, Europhys.Lett. **38**, 447 (1997).
- [127] H.-N. Yang, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, Phys.Rev.B **50**, 7635 (1994).
- [128] E. Eklund, R.Bruinsma, J. Rudnick, and R. S. Williams, Phys.Rev.Lett. **67**, 1759 (1991).
- [129] P. Sigmund, in *Sputtering by particle bombardment 1*, Vol. 47 of *Topics in Applied Physics*, edited by R. Behrisch (Springer, Berlin, 1981), .
- [130] M. Morgenstern, T. Michely, and G. Comsa, Phys.Rev.Lett. **79**, 1305 (1997).
- [131] B. Poelsema *et al.*, Surf.Sci. **162**, 1011 (1985).
- [132] P. Sigmund, J. Materials Science **8**, 1545 (1973).
- [133] J. Ziegler, TRIM oder Transport of Ions in Matter ist ein Monte Carlo Simulations Programm für lineare Kaskaden nach dem Ioneneinschuß auf verschiedene Materialien. Es wird in [146] erklärt und kann vom Internet geladen werden (<http://www.research.ibm.com/ionbeams/SRIM/SRIMLEGL.HTM>).

- [134] A.-L. Barabási and R. Cuerno, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **407**, 259 (1996).
- [135] I. Koponen, M. Hautala, and O.-P. Sievänen, *Phys.Rev.Lett.* **78**, 2612 (1997).
- [136] S. Rusponi, C. Boragno, and U. Valbusa, *Phys.Rev.Lett.* **78**, 2795 (1997).
- [137] W. Solberg and I. Spain, *J.Vac.Sci.Technol.A* **8**, 3907 (1990).
- [138] R. Smith and M. Tagg, in *Erosion and Growth of Solids Stimulated by Atom and Ion Beams*, Vol. 112 of *NATO Advanced Science Institute Series E: Applied Sciences*, edited by G. Kiriakidis, G. Carter, and J. Whitton (Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston, Lancaster, 1986), p. 121.
- [139] I. Wilson, J. Belson, and O. Auciello, in *Ion Bombardment Modification of Surfaces*, Vol. 1 of *Beam Modification of Materials*, edited by O. Auciello and R. Kelly (Elsevier, Amsterdam, 1984), p. 225.
- [140] W. Hofer, in *Sputtering by particle bombardment 3*, Vol. 64 of *Topics in Applied Physics*, edited by R. B. und K. Wittmaack (Springer, Berlin, 1991), .
- [141] T. Colla and H. Urbassek, *Nucl.Instr. and Meth.B* **117**, 361 (1996).
- [142] M. Breeman, T. Michely, and G. Comsa, *Surf.Sci.* **370**, L193 (1997).
- [143] S. Esch *et al.*, *Surf.Sci.* **365**, 187 (1996).
- [144] L.-H. Tang, P. Šmilauer, and D. Vvedensky, *European J.Phys.B* **2**, 409 (1998).
- [145] S. Surnev *et al.*, *J.Vac.Sci.Techn.A* **16**, 1059 (1998).
- [146] J. Ziegler, J. Biersack, and U. Littmark, *The stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon Press, New York, 1985).

Anhang A: kinetische Monte-Carlo-Simulation

Die kinetische Monte-Carlo-Simulationen (KMC), die in dieser Arbeit zitiert werden und mit denen die Experimente verglichen werden, werden von Herrn Pavel Šmilauer programmiert und durchgeführt. Das Verfahren ist bereits in einigen Publikationen erläutert worden [49] und ist im Zusammenhang mit den Messungen dieser Arbeit (siehe auch [109]) überarbeitet worden.

Die KMC Simulation beinhaltet zufällige Deposition von Atomen auf einem Gitter aus Dreiecken mit der Rate R und einer Diffusion gemäß Gleichung 3.1 mit $\nu_{Ad,0} = 10^{13}$ 1/s. Die Barriere E_{Ad} wird ersetzt durch eine Summe aus E_{Ad} , einem nächster-Nachbar Beitrag E_{NN} und der Stufenbarriere E_{ES} , die nur bei Sprüngen zwischen verschiedenen Ebenen existiert. Der nächster-Nachbar Beitrag ist $E_{NN} = \frac{1}{2} \cdot n_i \cdot E_N + E'_N$, wobei E'_N nur dann ungleich null ist, wenn die Anzahl der nächsten Nachbarn vor einem Sprung n_i größer ist als nach dem Sprung n_f . In diesem Fall ist $E'_N = \frac{1}{2} \cdot (n_i - n_f) \cdot E_N$. Eine realistische Simulation mit den Pt-Barrieren $E_{Ad} = 0,26$ eV übersteigt bei $T = 440$ K die Möglichkeiten der Computer. Deswegen werden nur qualitative Übereinstimmungen mit den Experimenten erreicht. Andererseits hat man in der Simulation die Möglichkeit sowohl die Adatomdiffusion als auch die Stufenbarriere unabhängig zu verändern. So nutzte P. Šmilauer Diffusionsbarrieren von $0,5 \text{ eV} \leq E_{Ad} \leq 0,75 \text{ eV}$ und Randbarrieren von $0,15 \text{ eV} \leq E_{ES} \leq 1 \text{ eV}$. Der Nachbarbeitrag ist gegeben durch $E_N = 0,18$ eV. Die Temperatur beträgt jeweils $T = 400$ K und die Depositionsrate $R = 0,025$ ML/s. Als Basis dienten Gitter von 200×200 oder 400×400 Atomen.

Während frühere Simulationen [49, 72, 86] immer einen Exponenten $n \approx 0,2$ erhielten, konnte mittels der hier vorgestellten Simulation erstmals ein Verhalten wie in der Homoepitaxie auf Pt(111) gezeigt werden [109]. In der Abbildung 3.11 erkennt man, daß die Vergrößerung stark von der Stufenbarriere abhängt. Dies wurde in Zusammenhang mit den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten festgestellt. Frühere Simulationen fanden solche Ergebnisse nicht, da keine Simulation eine wirkliche Barriere zur Überquerung der Stufen nutzte. Entweder wurde die Annäherung an die Stufe erschwert [49, 86, 87] und Atome, die direkt auf der Stufe ankamen, vernachlässigt, oder verschiedene Mechanismen wie das Schleusen („downward funneling“) wurden benutzt [49, 72]. Diese Effekte können eine Vergrößerung bewirken.

Anhang B: Danksagung

Bei Herrn Professor George Comsa bedanke ich mich, daß er mir die Promotion am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik im Forschungszentrum Jülich ermöglicht hat. Vor allem sein großer Vertrauensvorschuß bezüglich Auswahl und Durchführung von Experimenten, aber auch sein Interesse und seine Diskussionsbereitschaft haben wesentlich zum Gelingen der Arbeiten beigetragen. Sehr motivierende und sehr angenehme Erfahrungen habe ich durch die von ihm ermöglichten Konferenzbesuche in Rhodos und Birmingham sowie auf DPG-Tagungen sammeln können.

Bei meinem direkten Betreuer, Thomas Michely, bedanke ich mich für Anregungen, wertvolle Hilfen und vor allem für lange Diskussionen über technische Probleme, Analysen der Meßergebnisse und Einordnung derselben in den wissenschaftlichen Kontext. Sehr angenehm ist sein kollegialer und zugleich objektiver Führungsstil, der ein angenehmes Klima in der Gruppe entstehen läßt.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Michael Bott, Marinus Breeman, Carsten Busse, Stefanie Esch, Michael Hohage, Markus Morgenstern und Marcel Rost bedanke ich mich für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. Nachdem viele von ihnen vor mir an der TUMA II Apparatur gearbeitet haben und diese stets verbessert haben, konnte ich eine hervorragende UHV-Kammer übernehmen, deren extrem niedriger Basisdruck zusammen mit dem sehr guten STM erst die vorgestellten Ergebnisse ermöglicht hat.

Ein weiterer Dank geht an Pavel Šmilauer. Er hat durch sehr viele Diskussionen, durch seine Monte-Carlo-Simulationen und durch viele Anregungen erheblich zu dem Erfolg der Arbeit beigetragen.

In dem Forschungszentrum Jülich und speziell im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik habe ich sehr starke Unterstützung erhalten. Dafür möchte ich mich im Allgemeinen bedanken. Ganz Besonders möchte ich bei den folgenden Kollegen bedanken. Bei Herrn J.K. Fremerey möchte ich mich für die Unterstützung während seiner Leitung des IGV bedanken. Mit seiner Diskussionsbereitschaft hat mir Herr Prof. Bonzel sehr weiter geholfen. Herrn David danke ich sowohl für viele Diskussionen als auch für seine große Hilfe bei experimentellen Problemen. Herr Teske hat mir immer, wenn es Probleme mit der STM-Elektronik gab, sehr gut weitergeholfen. Außerdem fand man in den

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

Werkstätten des IGV immer kompetente Partner, die mich sowohl bei mechanischen als auch bei elektrischen Problemen häufig unterstützt haben. Einen weiteren großen Beitrag zu dieser Arbeit hat Herr Linke mit seinen exzellent präparierten Kristallen geleistet.

Nicht vergessen möchte ich die Unterstützung durch meine Eltern. Nicht nur ihre finanzielle Unterstützung, sondern auch ihre ständige Hilfsbereitschaft haben mir das Studium und die Promotion erst ermöglicht. Ganz besonders möchte ich mich auch bei meinem Bruder Markus und meiner Freundin Silke für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihre Geduld, die sie mitunter mit mir haben mußten, bedanken. Meinen Eltern, Silke, Natascha und Markus möchte auch für das Korrekturlesen der Arbeit danken.

Für weitere finanzielle Unterstützung möchte ich der Stiftung von Groote danken. Außerdem bedanke ich mich für die Förderung meiner Reisen durch das NATO Advanced-Science-Institute, durch die Wilhelmine und Ernst Heraeus Stiftung und durch einen Iuvsta-Elsevier-Student-Award.

DANKE !

Forschungszentrum Jülich



Jül-3625
Januar 1999
ISSN 0944-2952