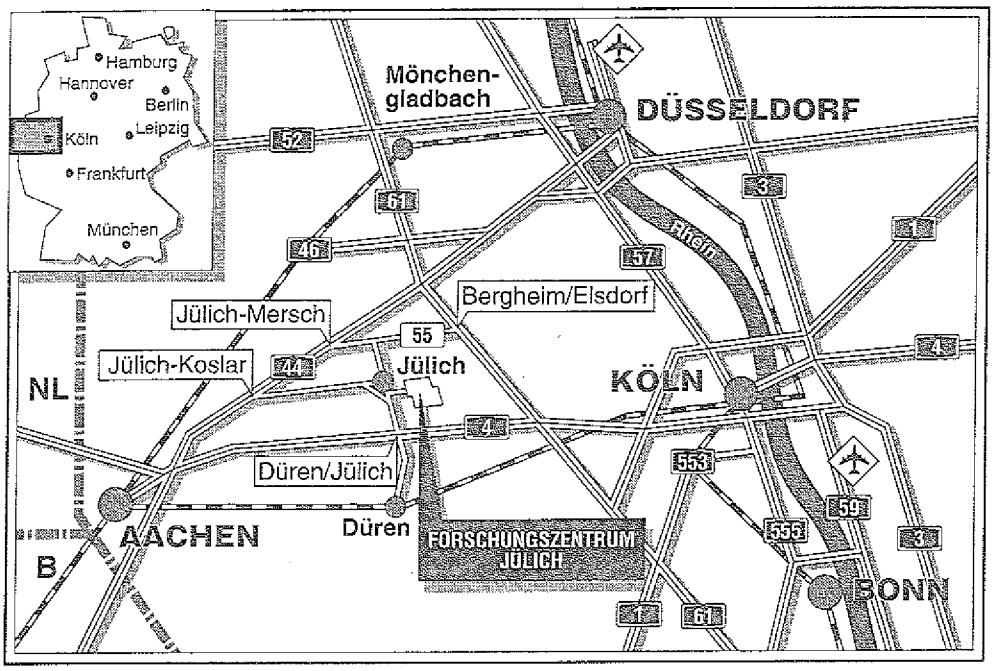
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

Rastertunnelmikroskopuntersuchung der Morphologie von Pt(111) nach Ionenbeschuß

Thomas Michely



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2569
ISSN 0366-0885
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2569
D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Rastertunnelmikroskopuntersuchung der Morphologie von Pt(111) nach Ionenbeschuß

Thomas Michely

Abstract

The temperature and fluence dependence of the morphology of Pt(111) after Ar^+ and He^+ ion bombardment has been investigated systematically. For this purpose an ultra high vacuum system with a scanning tunneling microscope (STM) has been developed and built. It allows full sample temperature control down to 100K during all sample preparation and analysis steps. The discussion of the observed morphologies is preceded by an analysis of the conditions for STM-imaging of rough surfaces and by the presentation of a new and simple STM-based method for sputtering yield determination on virgin surfaces.

One main result of the morphological analysis of the surface after Ar^+ ion bombardment is the confirmation of a transition from pit formation at lower temperatures to layer-by-layer removal at higher temperatures. This transition around 700K becomes particularly obvious after large ion fluences: After the removal of 50 monolayers at 625K deep pits and pyramides are present on the surface and more than 30 layers are uncovered whereas at 910K after the removal of the same amount only 2 layers are uncovered.

The vacancies created by sputtering in the surface layer nucleate to vacancy islands. These vacancy islands are the basic morphological unit on the surface after sputtering with Ar^+ ions. Above 700K sputtering temperature the shapes of the islands become almost uniform. A detailed analysis reveals that at these temperatures the resulting vacancy islands can be regarded as two-dimensional (negative) crystals which exhibit an equilibrium shape. It is found that the coincidence of the the onset temperatures of the layer-by-layer removal and of the equilibration of the vacancy islands is due to the same mechanism, determining the two processes, namely a strong increase in the density of the Pt-adatom lattice gas on the vacancy island area.

The annealing of a sputtered sample to a temperature higher than the sputtering temperature leads to a significant reduction in the number of islands per unit area. The final island density is shown to be largely independent of the initial one and is determined primarily by the annealing temperature. These observations give evidence for Ostwald-ripening. The ripening takes place by an exchange of vacancies between the vacancy islands. A quantitative analysis of the dependence of the observed island density on sputtering temperature and fluence has been made. Differences in the island size distributions of sputtered and of sputtered and then annealed samples are discussed.

Insight into the sputtering process itself has been gained from samples sputtered at low temperatures, when most of the thermally activated atomic processes are "frozen" in.

Most remarkable is the evidence obtained from the STM topographs for the generation of adatoms by ion bombardment.
The observed morphological effects after sputtering the Pt(111) surface are explained on the basis of a simple model for thermally activated atomic processes. By means of this model it is possible to relate specific atomic processes to onset-temperatures of morphological effects.

Besides the sputtering effects already known from Ar^+ ion bombardment, the low energy He^+ ion bombardment causes strong effects on the surface morphology, resulting from the implantation of the primary ions.
It could be confirmed that helium bubbles grow below the surface by the dislocation loop punching mechanism. In the case of low implantation energy, i.e. low bubble depth, the punched out loops move through the crystal towards the surface. At the surface the loops anneal completely by the formation of adatom islands. This dislocation loop annealing into adatom islands at the surface demonstrates the importance of the attractive elastic interaction between the punched out loops and the surface for the understanding of the "implantation morphology".
Iterative loop punching and surface annealing leads to adatom island pyramides on the surface. The formation of microprotrusions on field emitter tips after light ion bombardment is reinterpreted and it is shown that the microprotrusions are due to iterative loop punching and annealing.
The evolution of the surface morphology with increasing He^+ ion fluence is studied in detail: Subatomic height bumps, adatom islands, dislocation networks and finally pit in the surface are formed successively.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abbildungen

1.0 Einleitung

Die Zerstäubung der Oberfläche durch Edelgasionen, und die, die Zerstäubung begleitende Gasimplantation sind effektive Verfahren zur Veränderung der Oberflächenmorphologie /1., 2./. Durch Ionenbeschuß können neben den morphologischen Eigenschaften aber auch strukturelle und elektronische Eigenschaften sowie die Zusammensetzung von Oberflächen modifiziert werden. Das beinhaltet so verschiedenartige Effekte wie die Amorphisierung oder Kristallisation von Oberflächenschichten, die Veränderung der Leitfähigkeit von Isolatoren und der Zusammensetzung von Legierungsoberflächen 1., 3./.
In der Oberflächenphysik selbst ist die Zerstäubung durch Edelgasionenbeschuß ein weitverbreitetes Verfahren zur Präparation chemisch reiner Oberflächen. Aber auch die Veränderung der Defektkonzentration auf der reinen Oberfläche durch den Beschuß wird zunehmend eingesetzt, um den Einfluß von Defekten auf Adsorption und Oberflächenreaktionen zu untersuchen /4., 5./. Die Wirkung des Ionenbeschusses kann gut durch die Ionenstrahlparameter, den Probenzustand und die Gas- bzw. Vakuumumgebung kontrolliert werden. Diese Handhabbarkeit der vielfältigen Ionenstrahleffekte macht die Veränderung von Oberflächen durch niederenergetischen Edelgasionenbeschuß zu einer wichtigen Methode der Technologie. Die Anwendungen reichen von der gezielten Oberflächenstrukturierung biomedizinischer Implantate, über die Ionenstrahlmikrostrukturierung in der Mikroelektronik, die Herstellung optischer Gitter, bis hin zum ionenstrahlgestützten Aufwachsen dünner Filme auf Substraten /6., 7., 8., 9., 10./.

Die Rastertunnelmikroskopie, 1981 und 1982 von Binnig und Rohrer entwickelt /11., 12./, ermöglicht die Untersuchung von Metall- und Halbleiteroberflächen in unübertroffener subatomarer Höhen- und atomarer lateraler Auflösung. Sie hat sich in letzten Jahren zu einer der wichtigsten experimemtellen Methoden der Oberflächenphysik entwickelt /13./.

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurde eine Rastertunnelmikroskopapparatur konzipiert und aufgebaut, die insbesondere geeignet ist für die Veränderung von Proben durch Ionenbeschuß und ihre Untersuchung. Mit Hilfe dieser Apparatur wurde die Rastertunnelmikroskopie erstmals zur systematischen Untersuchung beschußinduzierter Morphologien einer Metalloberfläche eingesetzt. Die Morphologien nach Ionenbeschuß sind durch das temperaturabhängige Wechselspiel von Defekterzeugung und -ausheilung bestimmt. Die im Vergleich zu den bislang hauptsächlich verwendeten Streumethoden komplementäre Information des Rastertunnelmikroskops, erlaubt die Überprüfung und

Weiterentwicklung vorhandener Modelle der Ausheilmechanismen der Oberfläche während des Beschusses. Durch die Tunnelmikroskopieuntersuchungen werden aber auch ganz neuartige Einsichten in die Eigenschaften und Bildungsmechanismen beschußinduzierter Oberflächenmorphologien möglich.

Nach diesem Einleitungskapitel werden im zweiten Kapitel die Grundlagen für die Diskussion der Messungen im 4. und 5. Kapitel zur Verfügung gestellt. Neben der Analyse der Zerstäubung, der beschußinduzierten Beschädigung und der Gasimplantation in den Kapiteln 2.1 und 2.2, werden in Kapitel 2.3 der Stand der experimentellen Ergebnisse der Untersuchung der beschußinduzierten Mikromorphologien und ihrer Temperaturabhängigkeit dargestellt. Die dort referierten Untersuchungen der Morphologie von Pt(111) während des Ionenbeschusses mit thermischer He - Atomstrahlstreuung von Poelsema u. A. /14., 15., 4., 16./ bilden den thematischen Ausgangspunkt der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen. In den folgenden Kapiteln werden einige für die Untersuchungen relevante thermodynamische Grundlagen (2.4), Meßprinzip und Theorie der Tunnelmikroskopie, die Problematik der Anwendung der Rastertunnelmikroskopie auf die Untersuchung zerstäubter Oberflächen (2.5) und die Präparation von Spitzen definierter Geometrie diskutiert (2.6).
Das dritte Kapitel behandelt Konzeption und Aufbau der Ultrahochvakuumapparatur und des Rastertunnelmikroskops (3.1 und 3.2). Die Schilderung der Präparation der Proben und der Tunnelspitzen (3.3) sowie eines einfachen Verfahrens zur Bestimmung von Zerstäubungsausbeuten (3.4) beenden den vorbereitenden Teil der Arbeit.
Am Anfang der Morphologieuntersuchungen nach Ar^+ Ionenbeschuß steht die Betrachtung und Analyse der Temperaturabhängigkeit der Abtragungsmodi, die durch die Erzeugung und Ausheilung von Oberflächenleerstellen bestimmt sind (4.1). Bei tieferen Zerstäubungstemperaturen treten auch morphologische Effekte auf, die nicht auf die Erzeugung von Leerstellen, sondern auf die Erzeugung von beschußinduzierten Adatomen zurückzuführen sind (4.2). Bei hohen Zerstäubungstemperaturen nehmen die Ausheilstrukturen - die Leerstelleninseln - eine geschichtsunabhängige Form an, die es erlaubt, sie als zweidimensionale Kristalle in ihrer Gleichgewichtsform zu betrachten (4.3). Die Fluenz- und Temperaturabhängigkeit der Inseldichte wird in Kapitel 4.4 diskutiert. In Kapitel 4.5 schließlich wird ein einfaches Modell für die Nukleation von Leerstelleninseln und die, die Morphologie bestimmenden Diffusionsmechanismen vorgeschlagen.
Heliumionenbeschuß auf die Pt(111) Fläche führt zu starker Gasimplantation. Das Wachstum von unter der Oberfläche gebildeten Heliumbläschen hat starke Effekte auf die Oberflächenmorphologie. Umgekehrt lassen sich daher aus den Oberflächeneffekten Rückschlüsse auf die Mechanismen des Bläschenwachstums ziehen (5.1). Die einge-

brachte Heliumionenfluenz ist der vielleicht entscheidenste Faktor für die Oberflächeneffekte der Implantation (5.2). Die Variation der Ionenenergie bewirkt im wesentlichen eine Veränderung der Implantationstiefe, und damit der Oberflächenwirksamkeit der Gasimplantation, während die Variation der Probentemperatur analoge Effekte wie beim Ar^+ Ionenbeschuß hat (5.3). Das durch die Rastertunnelmikroskopuntersuchungen verbesserte Verständnis der Gasimplantationseffekte auf die Oberfläche erlaubt eine Reinterpretation einiger Experimente zur Mikrospitzenbildung, bei denen ebenfalls durch Ionenbeschuß Helium implantiert wurde (5.4).

Die Rastertunnelmikroskopbilder der Morphologie zerstäubter Einkristalloberflächen besitzen in bestimmten Beschußparameterbereichen einen eigentümlichen, ästhetischen Reiz. Die durch einfache Relationen beschreibbare, scheinbar zufällige Anordnung symmetrischer Strukturelemente bewirkt eine natürliche Schönheit, die, wie der Autor hofft, auch im Rahmen einer Dissertationsarbeit noch zur Geltung kommt.

2.0 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die Diskussion der in Kapitel 4 und 5 dargestellten Ergebnisse bereitgestellt.
Die wesentlichen Effekte des Edelgasionenbeschusses auf eine Metallprobe, die Zerstäubung, der Beschußschaden und die Gasimplantation mit ihren Konsequenzen für die Oberflächenmorphologie werden in den Kapiteln 2.1 und 2.2 behandelt.
Die Ausheilung der beschußinduzierten Oberflächendefekte, also von Punktdefekten und Stufen, und die Variation der Mikromorphologie mit der Beschußtemperatur wurde bisher hauptsächlich mit Streuexperimenten untersucht. Diese in Kapitel 2.3 dargestellten Resultate bilden den thematischen und konzeptionellen Ansatzpunkt der vorliegenden Arbeit.
Liegt ein dreidimensionaler Kristall in seiner Gleichgewichtsform vor, so kann durch die Wulff'sche Konstruktion die Anisotropie der Oberflächenspannung ermittelt werden. Das Konzept der Oberflächenspannung von Festkörpern, die Wulff'sche Konstruktion, die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskristallform und die experimentellen Bedingungen für die Realisierung von Gleichgewichtsformen werden in Kapitel 2.4 dargestellt.
In Kapitel 2.5 wird der Standardansatz der Theorie der Rastertunnelmikroskopie kurz dargestellt und einige seiner Begrenzungen aufgezeigt. Die Problematik der Abbildung rauher, etwa durch Zerstäubung oder Filmwachstum erzeugter Oberflächen mit dem STM wird kritisch diskutiert. Im Exkurs in Kapitel 2.6 wird demonstriert, wie geeignete Spitzen zur Untersuchung solcher Oberflächen präpariert werden können.

2.1 Zerstäubung und Beschädigung

Bei der Untersuchung elektrischer Gasentladungen wurde die Zerstäubung (engl. "sputtering") bereits vor 145 Jahren entdeckt. Auf der Wandung der Entladungsröhre wurde ein metallischer Film beobachtet /17., 18./. Die Entstehung dieses Films wurde später durch die Ablagerung von Kathodenmaterial erklärt, das bei der Zerstäubung der Kathode durch positiv geladene Ionen ensteht /19./. Als Zerstäubung wird heute die Abtragung einer Oberfläche durch Auslösung von Atomen bezeichnet, die dazu dem Beschuß oder der Bestrahlung von energiereichen Partikeln ausgesetzt wird /20./. Wichtigste quantitative Charakterisierung des Zerstäubungsprozesses ist die Zerstäubungsausbeute (engl. "sputtering yield")

$$Y = \frac{\textit{zerstäubte Atome}}{\textit{einfallende Partikel}} \qquad [2.1.1]$$

In der vorliegenden Arbeit, aber auch in den meisten Anwendungsgebieten, in denen Zerstäubung eine Rolle spielt, ist der Beschuß einer Metalloberfläche mit Ionen von Interesse.

Die theoretischen Bemühungen um das Verständnis der Effekte des Ionenbeschusses sind durch einige unterschiedliche Ansätze begrenzter Gültigkeit charakterisiert. Ein Grund hierfür liegt sicherlich im betrachteten Energiebereich der eingeschossenen Ionen: Zerstäubungseffekte treten für Ionenenergien von einigen 10eV bis zu vielen MeV auf. Die Effekte des Beschusses aber und damit auch das Zutreffen eines Modells hängen vom Ionenenergiebereich ab. Zum anderen ist die Frage von Bedeutung, welche der Wirkungen des Ionenbeschusses im Vordergrund des Interesses liegt; ob die Theorie quantitativ relevante Größen wie die Zerstäubungsausbeute analytisch vorhersagen soll, ob ein genaueres Verständnis der auftretenden atomistischen Vorgänge bei der Zerstäubung erreicht werden, oder die Art der auftretenden Kristallbeschädigung verstanden werden soll, impliziert jeweils verschiedene Ansätze. Im folgenden wird zuerst kurz dargestellt, wie die Zerstäubungsausbeute analytisch beschrieben werden kann, bevor auf atomistische Prozesse bei der Zerstäubung und die Kristallbeschädigung durch den Beschuß eingegangen wird.

Statistische Theorien der Zerstäubung wurden von Sigmund /21., 22./ und Thompson / 23./ angegeben. Sigmund unterscheidet drei qualitativ unterschiedliche Situationen der Zerstäubung (siehe Abb. 1), das "single knockon regime", das "linear cascade regime" und das "spike regime". Im "single knockon regime" erzeugt das primäre Ion Rückstoßatome, die zwar den Kristall verlassen können, aber nicht genügend Energie erhalten, um eine Stoßkaskade auszulösen. Im "linear cascade regime" erzeugt das primäre Ion Rückstoßatome, die ihrerseits Stoßkaskaden auslösen. Die Dichte der Rückstoßatome wird als gering angenommen, so daß Stöße zwischen sich bewegenden Atomen selten sind, d.h es wird mit dem Modell einer **linearen** Kaskade mit **binären** Stössen gearbeitet. Im "spike regime" ist die Dichte der Rückstoßatome so hoch, daß die Mehrheit der Atome in einem bestimmten Volumen in Bewegung ist. Im "spike" ist der Kristall sozusagen lokal aufgeschmolzen. In diesem Bild wird die Zerstäubungsausbeute im "single knockon regime" durch den Streuquerschnitt, im "linear cascade regime" durch die deponierte Energie pro Einheitstiefe und im "spike regime" durch die deponierte Energie pro Einheitsvolumen bestimmt. Für niedere und mittlere eV Bereiche (bei leichten Ionen bis in den keV Bereich hinein) trifft das "single knockon regime" zu, für höhere Energien das "linear cascade regime" und nur für die schwersten Ionen werden "spikes" erzeugt.

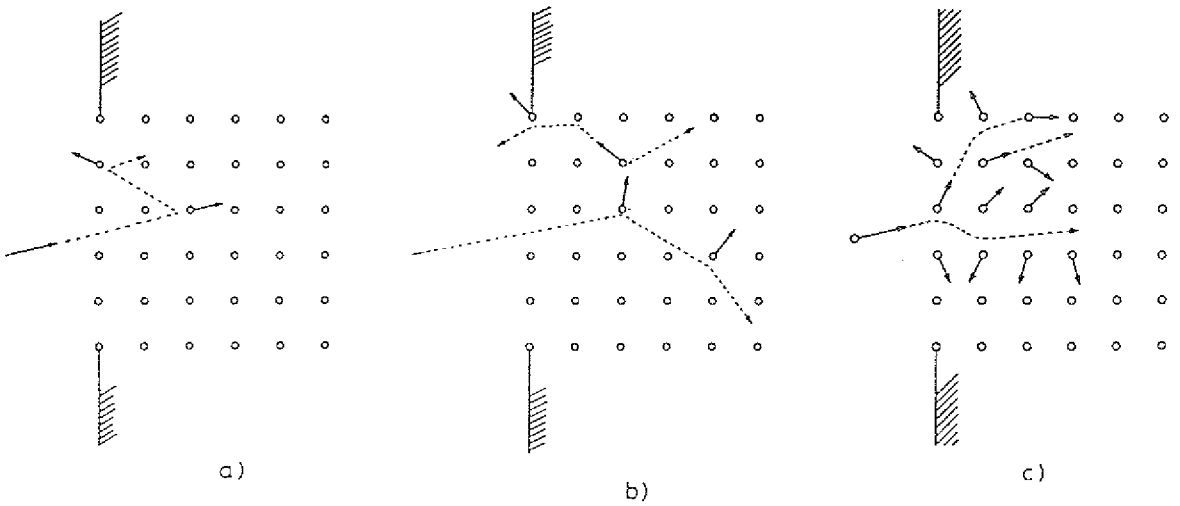


Abb. 1. Zerstäubungssituationen: (a) "single knockon regime", (b) "linear cascade regime", (c) "spike regime"

Sigmund erhält einen analytischen Ausdruck für die Zerstäubungsausbeute im "linear cascade regime" durch Anwendung der Transporttheorie auf die Verteilung der Rückstoßatome. Dazu wird ein zeitlich konstanter Fluß Ψ von Ionen der Energie E an einer durch $x=0$ bestimmten Fläche in ein isotropes Medium punktförmiger Atome der Dichte N injiziert. Die Ionen erzeugen eine stationäre Verteilung sich bewegender Teilchen und damit eine stationäre Tiefenverteilung der deponierten Energie $F_D(E,\theta,x)$, die durch Anwendung der Boltzmann Transportgleichung ermittelt wird (θ ist der Einschußwinkel der Ionen bezgl. der x-Achse). Durch Integration des auswärtsgerichteten Teilchen-Stroms durch die Oberflächenebene mit $x=0$, die mit einer planaren Oberflächenbarriere U_0 verknüpft wird, nach Atomenergie E_0 und Austrittswinkel θ_0 und anschließende Division des zerstäubten Flußes durch den einfallenden Fluß Ψ, erhält man für die Zerstäubungsausbeute

$$Y = \Lambda F_D(E, \theta, x = 0) \qquad [2.1.2]$$

Dabei ist

$$\Lambda = \frac{3}{4\pi^2 N C_0 U_0} \qquad [2.1.3]$$

eine Zahl, die alle spezifischen Materialkonstanten enthält, aber keine freien Parameter, die das Ion charakterisieren (C_0 enthält vom Ion unabhängige Parameter des interatomaren Potentials).

$$F_D(E, \theta, 0) = \alpha(\theta, \frac{M_2}{M_1})NS_n(E) \qquad [2.1.4]$$

enthält die Parameter des Ions und die Probenparameter (Z_1 = Kernladungszahl des Ions, Z_2 = Kernladungszahl der Probenatomsorte, M_1 = Massenzahl des Ions, M_2 = Massenzahl der Probenatomsorte, α hängt nur vom Einschußwinkel θ und dem Massenverhältnis M_2/M_1 ab). $S_n(E)$, der nukleare Bremsquerschnitt, ist der deponierten Energie pro Einheitstiefe direkt proportional. Mit Korrekturen für Festkörperbindungskräfte und die nur halb-unendliche Probe (die ja bei der Ableitung als unendlich angenommen wurde) liefert Formel [2.1.2] in einer großen Zahl von Fällen eine gute Näherung für experimentell gemessene Zerstäubungsausbeuten an polykristallinen Materialien.(Abb. 2).

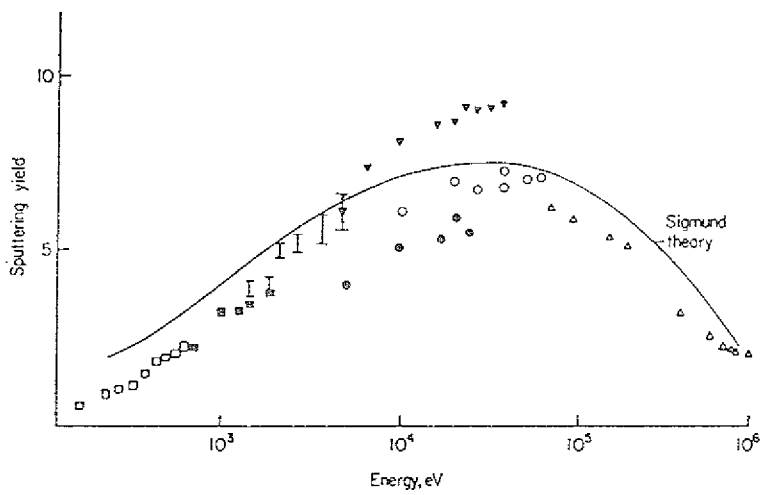


Abb. 2. Zerstäubungsausbeute von Cu: Die Abbildung vergleicht die Zerstäubungsausbeute von Cu bei Ar^+ Ionenbeschuß im Energiebereich bis 1MeV nach der Theorie von Sigmund mit verschiedenen gemessenen Werten /24./.

Die Sigmund Theorie erlaubt es, die Energieverteilung der zerstäubten Teichen zu ermitteln und sagt ein Maximum bei $E_{max} = 0{,}5\ U_0$ voraus. Für die Winkelverteilung ergibt sich ein cosΘ Gesetz. Beide Ergebnisse stehen in grober Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Der zentrale Erfolg der statistischen Theorie der Zerstäubung ist sicherlich die Angabe einer analytischen Formel für die Zerstäubungsausbeute. Aufgrund der ihr innewohnenden Annahmen und Näherungen ist die statistische Theorie aber für die in vorliegender Arbeit interessierenden Aspekte des Ionenbeschusses wenig ergiebig:

1. Sie ist zur Behandlung niedriger Beschußenergien wenig geeignet. Bei niedrigen Stoßenergien können Atome nicht mehr in guter Näherung als Punktpartikel mit

einem Querschnitt, der die Stoßwahrscheinlichkeit bestimmt, betrachtet, und die Stösse selbst können nicht mehr als binär und elastisch angesehen werden. Niederenergetische Stösse in Festkörpern sind adäquat nur als Vielteilchenprozesse behandelbar und die Kristallstruktur ist wesentlich für die ablaufenden Prozesse.

2. Sie erlaubt keine präzisen Aussagen über die aus dem Beschuß resultierende Probenbeschädigung. Zum einen wird die Kristallstruktur der Probe generell vernachlässigt[1], zum anderen wird das Beschädigungsbild auf atomarer Ebene gerade durch die niederenergetischen Vielteilchenstösse in den Verästelungen der Stoßkaskade bestimmt, die eher als lokale "spikes" zu betrachten sind /25./.

In der vorliegenden Arbeit wurden niederenergetische Ar^+ Ionen und He^+ Ionen zur Zerstäubung der Pt(111) Oberfläche verwendet (hauptsächlich 600eV Ar^+ Ionen und 1keV He^+ Ionen). Da die Ausheilung der beschußinduzierten Oberflächendefekte untersucht wird, ist das atomare Beschädigungsbild als Vorinformation für die spätere Interpretation der Messungen von besonderem Interesse. Folgende Fragen werden daher die Diskussion in diesem und dem nächsten Kapitel leiten:

1. Wo entstehen die Leerstellen der zerstäubten Atome, und wie sind sie verteilt?

2. Wie ist das atomare Beschädigungsbild unter und an der Oberfläche?

3. Wie ist das Ausheilverhalten der im Festkörper erzeugten Defekte?

4. In welchem Umfang werden primäre Ionen implantiert, und welche Effekte entstehen durch die Implantation?

Eine erste Information zum Beschädigungsbild kann aus der maximal im Stoß übertragbaren kinetischen Energie T vom primären Ion der Masse M_1 auf ein Probenatom der Masse M_2 erhalten werden:

$$T = 4M_1 \frac{M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \qquad [2.1.5]$$

---

1 So ist z. B. die planare Oberflächenbarriere U_0 in der statistischen Theorie vom Standpunkt der Oberflächenphysik problematisch. Es ist unbefriedigend, einem Atom in der Terrasse dieselbe Zerstäubungswahrscheinlichkeit wie einem Adatom oder einem Stufenatom zuzuordnen.

Für ein 600eV Ar^+ Ion ist im Stoß mit einem Platinatom etwa 340eV kinetische Energie und für ein 1keV He^+ Ion nur 80eV kinetische Energie übertragbar. Daher sind wesentlich weniger Stösse notwendig, um das Ar^+ Ion auszubremsen, und die resultierende Beschädigung wird im Vergleich zum 1keV He^+ Ion wesentlich lokalisierter und näher an der Oberfläche sein.

TRIM Computersimulationen /26./ basieren ebenfalls auf der Annahme eines isotropen Festkörpers mit statistisch verteilten Atomen einer Dichte N und der Approximation binärer Stösse. Sie können daher für die Beantwortung obiger Fragen nur bedingt herangezogen werden. Andererseits sind sie einfach durchzuführen und liefern mit Eingabe der richtigen Material- und Ionenparameter erste globale Informationen über die Reichweite der eingeschossen Ionen, die mittlere Beschädigungstiefe und die Zahl der erzeugten Defekte[2]. Für 600eV Ar^+ Ionen bzw. 1keV He^+ Ionen wurde durch TRIM-Rechnungen eine mittlere Eindringtiefe der Ionen von 10Å bzw. 80Å ermittelt. Die durch das primäre Ion hervorgerufene Beschädigung kann durch die pro Ion insgesamt bei Stoßprozessen erzeugten Leerstellen charakterisiert werden. Ihre Anzahl und Verteilung ist in beiden Fällen ebenfalls unterschiedlich: 15 Leerstellen werden für 600eV Ar^+ Ionen in einer Tiefe maximaler Beschädigung von 10Å und 10 Leerstellen für 1keV He^+ in einer Tiefe maximaler Beschädigung von 25Å erzeugt. Die laterale Ausdehnung des beschädigten Gebietes kann für Ar^+ Ionen auf ca. 20Å und für He^+ Ionen auf ca. 50Å abgeschätzt werden. Die TRIM Rechnung bestätigt damit die Annahme einer wesentlich stärker lokalisierten und oberflächennäheren Beschädigung der Ar^+ Ionen. Auf Ergebnisse von TRIM Simulationen wird nochmals in Kapitel 5 zurückgegriffen.

Einige relevante Information zur Beantwortung obiger Fragen können aus "molecular dynamics" Simulationen gewonnen werden. Dabei handelt es sich um echte Vielteilchensimulationen, die die Kristallstruktur der Probe voll berücksichtigen. Im Gegensatz zu den ereignisspeichernden Programmen, die sozusagen von Stoß zu Stoß fortschreiten (z. B. TRIM Simulationen), handelt es sich bei "molecular dynamics" Simulationen um Zeit-Schritt Programme, die nach jedem Zeitschritt die Positionen aller relevanten Atome des Modellkristalls neu bestimmen und abspeichern /27./.Nachdem das Ion die Probe an einem Punkt der Oberflächeneinheitszelle getroffen hat, werden die Trajektorien der primär gestoßenen Atome und aller weiteren im Verlauf des Prozesses angestoßenen Atome weiterverfolgt, bis ihre Energie unter einen wählbaren Schwellwert gesunken ist /28./. Zur Bestimmung der Wechselwirkung der Stoßpartner und zur Be-

---

2 Die TRIM-Rechnungen, die in dieser Arbeit zitiert werden, wurden dankenswerter Weise von U. Littmark im IGV durchgeführt.

stimmung der Oberflächenbindungsenergien der einzelnen Atome werden gängige Paarpotentiale verwendet. Der Einschußort wird üblicherweise über verschiedene Punkte der Einheitszelle variiert. Ensembles, aus denen signifikante Aussagen gezogen werden, enthalten größenordnungsmäßig nur 100 Einschüsse. Die Methode erlaubt nur exemplarische Simulationen, aber dafür die Erkennung spezifischer Prozesse, etwa die Bedeutung korrelierter Bewegungen für die Zerstäubung von Atomen /29./. "Molecular dynamics" Simulationen sind erheblich aufwendiger als Simulationen in der Approximation binärer Stösse(z. B. TRIM Simulationen). Um die zeitaufwendigen Rechnungen überhaupt durchführen zu können, haben die Modellkristalle eine kleine Größe von höchstens einigen 1000 Atomen und sind nur wenige Lagen tief. Dadurch wird die Anwendbarkeit der Simulationstechnik auf Einschußenergien von höchstens einigen keV beschränkt (was allerdings hier genügt). "Molecular dynamics" Simulationen mit Ar^+ Ionen auf Cu Oberflächen /27., 30., 31., 32./ ergeben folgende Resultate:

1. Die zerstäubten Atome stammen zu 95% aus der obersten Lage und zu 5% aus der zweiten Atomlage (600eV Ar^+/Cu(111)).

2. Die zerstäubten Atome werden typischerweise aus einer Kreisscheibe mit Durchmesser von 15Å ausgelöst und zeigen keine Neigung, bevorzugt Mehrfachleerstellen zu hinterlassen (600eV Ar^+/Cu(111)).

3. Beim Beschuß von Cu(100) mit 5keV Ar^+ Ionen entstehen Adatome auf der Oberfläche. Das Verhältnis der erzeugten Adatome zu den zerstäubten Atomen ist etwa eins und sinkt zu niedrigeren Beschußenergien hin. Die Adatome werden typischerweise aus der Position in der Oberflächenlage durch Atom Ersetzungsfolgen in die Position auf der Oberflächenlage bewegt. Die Schrittlänge der beteiligten Stoßpartner ist typischerweise 1-2 Gitterpositionen und die Länge der Stoßfolge kann deutlich über 5 Gitterpositionen betragen.

Wendet man diese Ergebnisse auf das System 600eV Ar^+/Pt(111) an, so sind kleine Abweichungen aufgrund des unterschiedlichen Massenverhältnisses gegenüber 600eV Ar^+/Cu(111) zu erwarten. Der maximale Energieübertrag der Ar^+ Ionen auf die Platinatome - T=340eV - ist deutlich kleiner als für Ar^+ Ionen auf Kupferatome - T=570eV. Daher werden die Trajektorien im Platinkristall etwas ausgedehnter und tiefer verlaufen. Der Anteil der zerstäubten Atome aus der zweiten Lage ist daher gegebenenfalls etwas höher, führt aber durch Umordnung der Atome sicherlich trotzdem nur zu Leerstellen in der Oberflächenlage. Auch die Größe von 15Å des beschädigten Oberflä-

chenbereiches dürfte für Pt(111) etwas klein sein, hat aber mit dem Wert von 20Å für den Durchmesser des beschädigten Gebietes aus der TRIM Rechnung eine grobe Übereinstimmung. Bei einer experimentell ermittelten Zerstäubungsausbeute von 2,2 für 600eV Ar^+ Ionen auf Pt(111) (siehe Kapitel 3.4) werden auf der Platinoberfläche gemäß 2. praktisch ausschließlich monoatomare Leerstellen erzeugt. Zumindest qualitativ sollte der Effekt der Adatomerzeugung beim Ionenbeschuß auch auf der Pt(111) zu beobachten sein, für die Anzahl der erzeugten Adatome kann allerdings kein Wert abgeleitet werden.

Weitere Ergebnisse über Beschußschaden unter der Oberfläche können aus den Untersuchungen des Beschußschadens in Festkörpern gewonnen werden.
Es werden 4 Stadien bei der Ausbildung einer Versetzungskaskade im Festkörper unterschieden /25., 33./:

1. Ein energiereiches Teilchen (Neutron, Proton, Ion) kollidiert mit einem Gitteratom und transferiert eine Rückstoßenergie T, wodurch ein primäres Rückstoßatom entsteht. Das energiereiche Teilchen bewegt sich weiter und wird je nach den Stoßbedingungen weitere primäre Rückstoßatome in einiger Entfernung erzeugen. Es wird nun die von einem einzelnen primären Rückstoßatom ausgelöste Stoßkaskade weiterverfolgt.

2. Das primäre Rückstoßatom wird durch vielfache Stösse in einem **kleinen** Gittervolumen abgebremst. Gitteratome werden versetzt und produzieren weitere Stösse. Der Prozeß endet, wenn die Energie der kollidierenden Atome unter die Schwellenergie für die Entfernung eines Atoms vom Gitterplatz fällt. Zwischengitteratome bilden sich am Ende von Ersetzungsstoßfolgen in einer gewissen Entfernung von Leerstellen, die von der Länge der Ersetzungsstoßfolge abhängt[3].

3. Die Energie dissipiert von der Kaskadenregion fort und führt zu einer "Abkühlung", bis im Kaskadenvolumen wieder thermische Energien erreicht werden. Umordnung und teilweise Ausheilung der gebildeten Defekte durch Diffusionssprünge findet statt.

4. Thermisch kann der verbleibende Schaden (Leerstellen, Zwischengitteratome und Agglomerate) durch Diffusion ausheilen (s. u.)

---

3 Eine Ersetzungsstoßfolge ist eine Stoßfolge entlang einer kristallographischen Richtung, bei der das jeweils stoßende Atom das gestoßene Atom um einen Gitterplatz weiterbefördert.

Das hier geschilderte Szenario kann mit dem "linear cascade regime" von Sigmund identifiziert werden. Auch hier haben die einzelnen Rückstoßatome eine geringe Dichte, d.h. ihre Wirkungen werden als nicht überlappend angenommen, aber das Augenmerk gilt nun der einzelnen Stoßkaskade **eines** Rückstoßatoms selbst. Die von einem Rückstoßatom ausgelöste Stoßkaskade bewirkt aber lokales Aufschmelzen des Kristalls (vergleichbar einem "spike") und die resultierenden Vielteichenstoßprozesse können adäquat durch "molecular dynamics" Simulationen modelliert werden.
In Abb. 3 wird eine "molecular dynamics" Simulation der Versetzungskaskade eines primären Rückstoßatoms von 250eV in Cu gezeigt /25., 34./. Die lokale Explosion des Gitters (b), die Ausbreitung der Stoßwelle (c) und die Energiedissipation durch Ersetzungsstoßfolgen entlang dichtgepackter Reihen (d) sind deutlich erkennbar. Im Endeffekt werden in der Nähe des Erzeugungsortes des primären Rückstoßatoms einige Leerstellen und einige Zwischengitteratome etwas entfernt davon gebildet. Die Ergebnisse dieser simplen Simulation lassen sich bedingt auf das System 600eV Ar^+/Pt(111) übertragen. Die maximale Energie eines primären Rückstoßatoms beträgt in diesem Fall 340eV. Durch die kleine Energie des eingeschossenen Ions werden die von den primären Rückstoßatomen ausgelösten Stoßkaskaden sich aber gegenseitig stark überlappen und nahezu vollständig in einem kleinem Raumgebiet stattfinden. Dieser Überlapp der Stoßkaskaden wird die Bildung von Leerstellen/Zwischengitteratompaaren (Frenkelpaaren) sicher nicht aufheben. Aber neben der Bildung von stabilen Frenkelpaaren unter der Oberfläche werden im Fall von 600eV Ar^+/Pt(111) aufgrund der Oberflächennähe der Stoßprozesse ein großer Teil der Defekte direkt an der Oberfläche erzeugt bzw. ausgeheilt werden. Sie bilden dort dann Adatome bzw. Oberflächenleerstellen in Übereinstimmung mit den "molecular dynamics" Simulationen von Ar^+ auf Cu.

Die Ausheilung von Defekten in Metallfestkörpern ist gründlich untersucht worden /35./. Dabei werden mit wachsender Temperatur 5 Ausheilstufen unterschieden:

1. Rekombination nahegelegener Frenkelpaare und anfängliche Zusammenlagerung von Zwischengitteratomen.

2. Wachstum von Zwischengitteratomzusammenlagerungen und Ausbildung von Versetzungsringen durch mobile Zwischengitteratome.

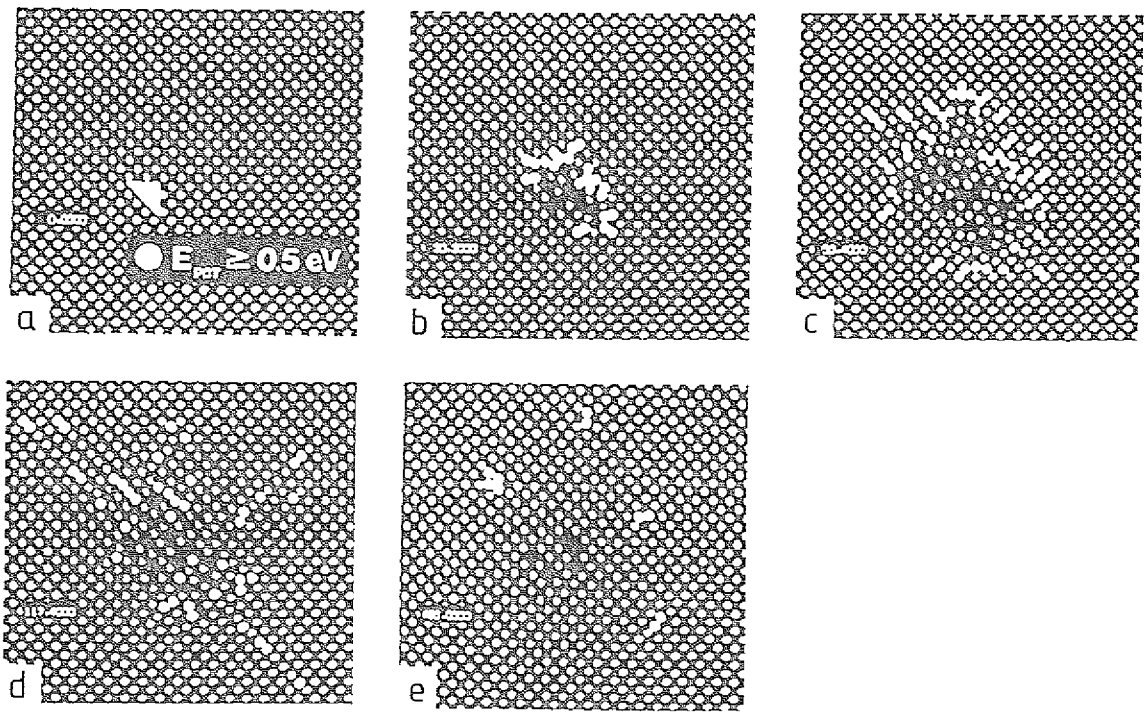


Abb. 3. Beschußschaden in Cu: Abb. a-e zeigen die zeitliche Entwicklung der Versetzungskaskade eines primären Cu Rückstoßatoms mit 250eV Energie. Die dick gezeichneten Atome haben eine potentielle Energie $E > 0{,}5$eV. (a) Einschuß, (b) lokale Explosion, (c) Stoßwelle breitet sich aus, (d) Energiedissipation durch Ersetzungsstoßfolgen, (e) stabiles Defektbild /34./.

3. Leerstellen werden mobil und annihilieren mit Zwischengitteratomzusammenlagerungen. Es beginnt die Zusammenlagerung von Leerstellen.

4. Die Leerstellenzusammenlagerungen wachsen und bilden Versetzungsringe.

5. Thermische Dissoziation der Leerstellenzusammenlagerungen und Annihilation der Leerstellen an Zwischengitteratomen. Am Ende dieser Ausheilstufe ist der Kristall ausgeheilt.

Insbesondere bei der Untersuchung des Schadens in Platin wurde festgestellt, daß für nicht zu hohe Defektdichten im Kristall der Verlust mobiler Leerstellen an Zwischengitteratomzusammenlagerungen sehr hoch ist und demzufolge die Leerstellenzusammenlagerungen die Ausheilstufe 3 nicht überleben können. De facto ist der Kristall dann schon am Ende der Stufe 3 ausgeheilt. Die Annahme nicht zu hoher Schadensdichte ist unter den gewählten Beschußbedingungen für 600eV Ar^+/Pt(111) sicherlich gegeben: Durch die oberflächennahe Defekterzeugung werden bereits beim Beschuß die meisten

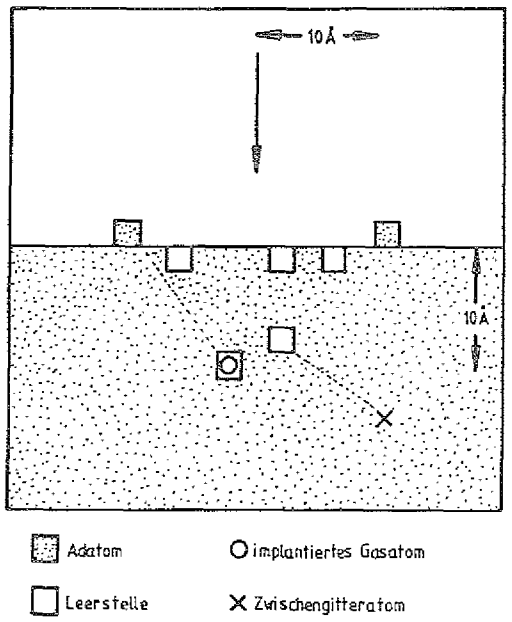


Abb. 4. Beschußschaden für Ar Ionenbeschuß: Modell für das Defektbild an einer Pt(111) Oberfläche nach 600eV Ar^+ Ionenbeschuß bei 0K.

Defekte an der Oberfläche entstehen und nur wenige stabile Defekte unter der Oberfläche bleiben. Damit läßt sich die Ausheilung für Platin wie folgt charakterisieren: Mit Ende der Ausheilstufe 1 bei 35 K /35./ sind Zwischengitteratome mobil und beginnen mit Leerstellen zu rekombinieren oder an die Oberfläche zu diffundieren. Durch den Einsatz der Migration von Leerstellen im Platinfestkörper (Migrationsenergie 1,45eV) bei Temperaturen um 500K /35./ wird der Einsatz der Ausheilstufe 3 charakterisiert. Zwischengitteratome werden bei diesen Temperaturen nicht mehr unter der Oberfläche zu finden sein und die Leerstellen werden bevorzugt an der Oberfläche ausheilen.

Nach dieser Analyse kann ein in Abb. 4 veranschaulichtes Modell des Beschußschadens für 600eV Ar^+/Pt(111) gegeben werden. Durch das Ar^+ Ion werden etwa 2 Atome zerstäubt, die Leerstellen in der Oberflächenlage hinterlassen. Unter der Oberfläche werden einzelne Frenkelpaare Paare erzeugt. Dabei kann einer der beiden Teile des Paares natürlich auch direkt an der Oberfläche erzeugt werden, und eine Oberflächenleerstelle oder ein Adatom bilden. Findet die Defektpaarbildung vollständig in der Oberfläche statt, so resultiert ein Oberflächenleerstellen/Adatompaar. Die unter der Oberfläche befindlichen Zwischengitteratome werden ab etwa 35K mobil und rekombinieren mit Festkörperleerstellen oder heilen an der Oberfläche aus. Die unter der Oberfläche befindlichen Leerstellen werden erst bei Temperaturen um 500K mobil und dann mit großer Wahrscheinlichkeit an der Oberfläche ausheilen. Im Vorgriff auf die Er-

gebnisse des nächsten Kapitels können wir weiterhin festhalten, daß das Beschußion mit erheblicher Wahrscheinlichkeit im Kristall steckenbleibt. Von Zwischengitterplätzen aus kann es sicherlich oberhalb 300K an die Oberfläche wandern. Wird es dagegen in eine Leerstelle eingefangen, so bilden sich sehr stabile, stark gebundene Defekte, die je nach der Bindungsstärke erst bei Temperaturen zwischen 500K und 1000K ausheilen können /36./.

Für 1keV He^+/Pt(111) werden alle beschriebenen Defekte ebenfalls zu erwarten sein. Allerdings wird das Helium Ion aufgrund seiner wesentlich größeren Eindringtiefe und der kleinen auf Pt Atome übertragbaren Energie längs eines relativ langen Weges einzelne, deutlich voneinander entfernte Frenkelpaare erzeugen. Die direkten Oberflächeneffekte des He^+ Beschusses werden klein sein, d.h. die Zerstäubungsausbeute wird klein sein (in dieser Arbeit wurde sie zu 0,11 bestimmt), und nur wenige Oberflächenleerstellen und Adatome werden durch den Beschuß erzeugt werden. Dafür wird die effektivere Implantation der He^+ Ionen zu starken morphologischen Effekten führen (s. Kap. 2.2).

2.2 Gasimplantation

Wie bereits im letzten Kapitel angedeutet werden die zerstäubenden Edelgasionen mit erheblicher Wahrscheinlichkeit in die Probe implantiert. Die Abhängigkeit des Einfangs von Fluenz, Ionenenergie und Temperatur sowie die verschiedenen Bindungszustände der eingefangenen Edelgasionen werden zu Beginn dieses Kapitels diskutiert. Die morphologischen Effekte, Bläschenwachstum und "blistering", die sich speziell aus dem Einfang von Helium ergeben, werden dann im zweiten Teil des Kapitels behandelt.
Eine geeignete Methode zur Untersuchung der Edelgasimplantation ist die thermische Desorptions Spektrometrie (TDS). Bei diesen Messungen wird eine wohldefinierte Probe einer Ionenfluenz bestimmter Art und Energie ausgesetzt. Anschließend wird die Probentemperatur mit fester Heizrate erhöht und die Gasabgaberate als Funktion der Temperatur gemessen. Aus den Spektren lassen sich Aktivierungsenergien für Diffusionsprozesse und Bindungsenergien der implantierten Edelgase erschließen.
Die beobachteten Peaks der Gasabgaberate konnten in einer Untersuchung der Edelgasimplantation an Ni(111) in 3 Bänder gruppiert werden /36./:

1. A-Band Peaks von 300K-650K. Die Gasabgabe in diesem Temperaturbereich wird auf unmittelbar unter der Oberfläche gebundene Gasatome zurückgeführt.

2. B-Band Peaks von 650K-1000K. Die zwei dominierenden Peaks werden auf Gasabgabe aus Leerstellen in Oberflächennähe oder im Festkörper zurückgeführt.

3. C-Band Peak von 1000K bis zum Schmelzpunkt T_m. Der C-Band Peak entsteht durch Gasabgabe von gasgefüllten Leerstellenzusammenlagerungen (Leerstellenagglomeraten). Die Bindungsenergie der Gasatome **steigt** mit der Agglomeratgröße an.

Es zeigt sich nun, daß es für jede Gasart eine Schwellenergie der Implantation gibt, ab der der C-Band Peak auftaucht. Für Helium wird das C-Band bereits ab der Beschädigungsgrenze um 150eV Ionenenergie, dagegen ist es für Argon wie aus Abb. 5 ersichtlich erst bei 1000eV gefüllt. Wählt man die Spektren von Argon, Neon und Helium so aus, daß die Eindringtiefe der Ionen vergleichbar ist, so sind auch die Spektren vergleichbar, d. h. das Auftauchen des auf die gasgefüllten Leerstellenagglomerate zurückführbaren C-Band Peaks ist durch das Erreichen einer bestimmten Eindringtiefe der Ionen von größenordnungsmäßig 10 Gitterlängen bestimmt. Die Schwellfluenz für das Auftauchen von C-Band Peaks liegt sowohl für Helium als auch für Argon bei etwa $1 \times 10^{18} \frac{Ionen}{m^2}$.

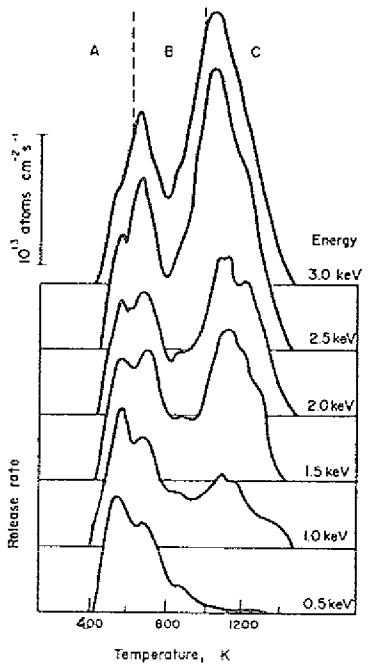


Abb. 5. Energieabhängigkeit der Desorptionsspektren: Argondesorptionsspektren nach Ar^+ Ionenbeschuß auf Ni(111) mit einer Fluenz von $5 \times 10^{19} Ionen/m^2$ /36./.

Die C-Band Peaks werden sowohl für Argon als auch für Helium mit wachsender Ionenfluenz immer dominanter und beherrschen schließlich die Spektren. Für 500eV Ar^+/Ni(111) wird bei Fluenzen um $1 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ eine Sättigung mit Gas nahezu erreicht und der Nettoeinfang der Ionen sinkt von anfänglich 25% auf Werte um 0. Der Grund hierfür liegt im Erreichen eines Gleichgewichts zwischen Gasabgabe durch Zerstäubung gashaltiger Schichten und der Implantation der zerstäubenden Ionen. Für Helium wird eine Sättigung in der Gaskonzentration erst bei **sehr** viel höheren Fluenzen erreicht. Tatsächlich wurde für 1keV He^+ auf Ni im Gegensatz zu dem Verhalten von Ar^+ ein drastischer **Anstieg** in der Einfangwahrscheinlichkeit von 55% auf nahezu 100% bei Fluenzen von ca. $1 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ beobachtet / 37./ (siehe Abb. 6).

Dieser Effekt des sprunghaften Anstiegs der Einfangwahrscheinlichkeit ist mit dem nahezu ausschließlichen Anwachsen des C-Band Peaks gekoppelt und kann auf das Wachstum der Leerstellenagglomerate zurückgeführt werden.

Befinden sich die Proben während der Implantation auf erhöhter Temperatur T_s, so fehlt im entsprechenden Gasabgabespektrum erstmal der entsprechende, unterhalb der Temperatur T_s gelegene Teil des Spektrums. Allerdings haben die bei erhöhten Implantationstemperaturen neu eröffneten Diffusionskanäle die Tendenz, auch die Einfangwahrscheinlichkeit in Hochtemperaturbänder abzusenken. So findet für Implantationstemperaturen von $T_s = 750K$ für 1keV He^+ Ionenbeschuß auf Nickel über-

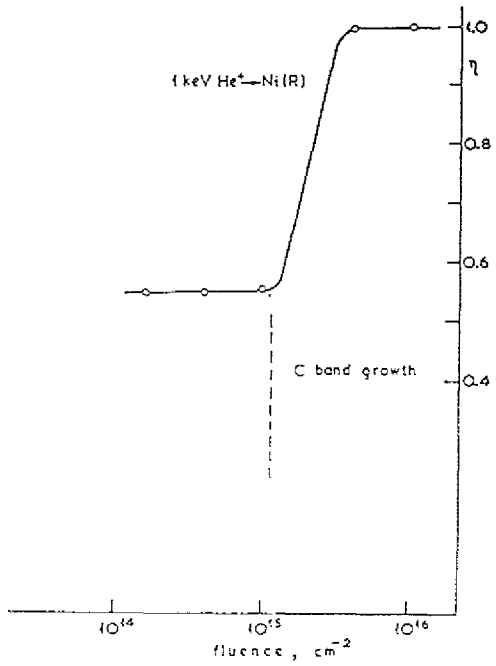


Abb. 6. Einfangwahrscheinlichkeit für Helium: Einfangwahrscheinlichkeit η eines zufällig orientierten Ni Kristalls bei 1keV He^+ Ionenbeschuß in Abhängigkeit von der Fluenz. /37./.

haupt keine Implantation mehr statt, obwohl der C-Band Peak bei Raumtemperaturimplantation bei ca. 1250K liegt /37./. Bie B-Band Peaks werden unter denselben Bedingungen bei Implantationstemperaturen um 600K praktisch nicht mehr bevölkert.

Skaliert man in erster Näherung die entsprechenden Implantationstemperaturen auf die Schmelztemperaturen der Metalle, so lassen sich aus den oben beschriebenen Messungen einige wichtige Schlüsse für das System 600eV Ar^+/Pt(111) ziehen. Etwa 25% der bei Raumtemperatur eingeschoßenen Argonionen werden anfänglich in Leerstellen unter der Oberfläche eingefangen. Allerdings reicht die Beschußenergie von 600eV nicht aus, um gasgefüllte Leerstellenagglomerate zu erzeugen. Unten wird gezeigt, daß dies gleichbedeutend mit der Aussage ist, daß unter diesen Beschußbedingungen **keine Argonbläschen** in der Platinprobe gebildet werden können. Das unter der Oberfläche begrabene Argon wird bei Ausheiltemperaturen von 500K bis 1000K freigesetzt. Für Implantationstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur verringert sich der eingefangene Ar^+ Ionenanteil von 25% drastisch und wird bei 700K auf Werte um 0% gesunken sein. Bei kryogenen Implantationstemperaturen kann man vermuten, daß der Anteil der eingefangenen Ar^+ Ionen stark ansteigen kann, etwa durch "ausfrieren" der Argondiffusion über Zwischengitterplätze. Bei Fluenzen um $1 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ wird in jedem

Falle eine Sättigungskonzentration von Argon in der Implantationszone der Probe erreicht sein.
Für die Helium Implantation ergibt sich ein deutlich anderes Szenario. Bei allen in dieser Arbeit verwendeten Ionenenergien (350eV, 1keV, 3keV) bilden sich gasgefüllte Leerstellenagglomerate. Die Einfangwahrscheinlichkeit für 1keV He^+ Ionen liegt bei Raumtemperatur etwa bei 50% und steigt bei Fluenzen oberhalb von $1 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ auf nahezu 100% an. Erhöhte Ausheilung bei Implantationstemperaturen bis 750K führt zu vernachlässigbarem Gaseinfang in einzelne Leerstellen, aber die Einfangwahrscheinlichkeit in gasgefüllte Leerstellenagglomerate wird nur um etwa die Hälfte ihres Raumtemperaturwertes vermindert. Erst ab etwa 850K Implantationstemperatur sollte die Einfangwahrscheinlichkeit für He^+ ebenfalls auf Werte nahe 0 sinken.

Oben hatten wir gesehen, daß nach einiger Fluenz und oberhalb einer Ionen - Schwellenergie die Gasimplantation durch Einfang von Beschußionen in Leerstellenagglomerate beherrscht wird. Mit TDS wurde nun auch der Bildungsmechanismus dieser Leerstellenagglomerate untersucht /38./. Dazu wurde in einem ersten Schritt durch eine sehr kleine Fluenz energiereicher Edelgasionen eine Konzentration von rund $10^{15} \frac{Leerstellen}{m^2}$ in einer W(100) Probe erzeugt, die im weiteren als Einfangstellen dienen. Injektion von He^+ Ionen mit Energien **unterhalb** der Beschädigungsgrenze und anschließende Thermodesorption erlauben es dann, die Desorptionstemperatur des Heliums in Abhängigkeit von der Besetzungszahl pro Leerstelle zu ermitteln und damit die jeweiligen Bindungsenergien zu bestimmen. In Abb. 7 sind die Desorptionstemperaturen für Helium in Abhängigkeit von der Besetzungszahl i aufgetragen. Die Ergebnisse und Auswertung solcher Experimente lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Einzelne He Atome werden an Leerstellen mit Bindungsenergien über 3eV eingefangen. Die Leerstellen haben einen Einfangradius von $r_0 \approx 2{,}8$Å.

2. Die Bindungsenergie der He Atome sinkt bei mehrfacher Besetzung auf Werte um 2eV ab. Bei einer Besetzungzahl zwischen 7 und 10 He Atomen wird die Bindungsenergie unabhängig von der Besetzungszahl.

3. Bei Besetzungszahlen $i > 10$ **steigt** die Bindungsenergie im untersuchten Bereich (bis $i > 100$) monoton auf Werte über 3eV hinaus an und der Einfangradius wächst ebenfalls monoton auf Werte

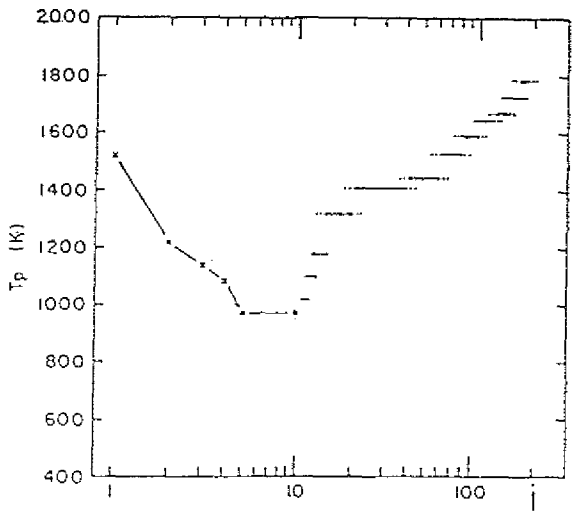


Abb. 7. Multiplizität der Einfangstellen: Die Multiplizität i der Besetzung von Leerstellen mit Helium gegen die entsprechende Desorptionstemperatur wurde aufgetragen. Der Verlauf der Desorptionstemperatur zeigt nach anfänglichem Abfall in der Bindungsenergie der He Atome an die Leerstellen für Besetzungszahlen i > 10 wieder einen deutlichen Anstieg der Bindungsenergie /38./.

$$r \approx r_0(1 + 1{,}5i)^{\frac{1}{3}} \qquad [2.2.1]$$

d. h. z. B. für i = 80 auf ca. 14Å

In dem untersuchten Temperaturbereich werden Leerstellen thermisch nicht gebildet. Außerdem entstehen durch die Helium Injektion mit Energien unterhalb der Beschädigungsgrenze keine Leerstellen. Also wachsen die mehrfach besetzten Leerstellen ab i > 10 offensichtlich durch Ausstoß von Zwischengitteratomen, d. h. ein W Atom auf einem regulären Gitterplatz neben der Leerstelle wird zur Bildung einer Zweifachleerstelle auf einen Zwischengitterplatz geschoben. Energetisch wird dieser Prozeß möglich, wenn der Bindungsenergiegewinn der eingefangenen He Atome die Aktivierungsenergie für die Bildung des Zwischengitteratoms übersteigt. Die durch diesen Mechanismus des Zwischengitteratomausstoßes gebildeten Leerstellenzusammenlagerungen werden von einer Zone hoher elastischer Spannung umgeben. Solche heliumgefüllte Leerstellenzusammenlagerungen werden im folgenden **Heliumbläschen** genannt. Die Desorptionspeaks der Heliumbläschen müssen mit dem C-Band der Nickel Studie identifiziert werden, das ja ebenfalls mit wachsender Fluenz zu höheren Bindungsenergien hin verschoben wurde (s. S.17 unter 3.). Das Auftauchen eines C-Bandes im Desorptionsspektrum nach Ionenbeschuß zeigt also Gasbläschenbildung unter der Oberfläche an. Das drastische Ansteigen der Einfangwahrscheinlichkeit für He^+ Ionen bei Fluenzen um $10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ erklärt sich durch das Wachstum des Einfangradius der Bläs-

chen, bedingt durch das Bläschenwachstum selber und die attraktive Wirkung der umgebenden Spannungsfelder auf die eingeschossenen He^+ Ionen. Schließlich kann daraus geschlossen werden, daß bei Fluenzen von $10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ Heliumbläschen vorhanden sind.

Im Fluenzbereich zwischen $10^{18} \frac{Ionen}{m^2}$ und $10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ wird bei fast allen Metallen eine Einfangwahrscheinlichkeit von nahezu 100% für Heliumionen im keV-Bereich bei Raumtemperatur erreicht /2., 39./. Erst bei Fluenzen zwischen $10^{21} \frac{Ionen}{m^2}$ und $10^{22} \frac{Ionen}{m^2}$ wird dann i. A. eine Sättigung der Heliumkonzentration im Metall erreicht. Der Bereich des vollständigen Heliumeinfangs wird als Bereich des Bläschenwachstums bezeichnet; der Sättigungsbereich ist gekennzeichnet durch die Ausbildung von morphologischen Strukturen, die zu einer verstärkten Gasabgabe führen ("blistering", "flaking", etc. s. u.).
Experimentell wurden Gasbläschen durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in vielen Metallen beobachtet /2./. Besonders schöne Beispiele für die Bläschenbildung sind die Ausbildung von Bläschenübergittern in Ni und Cu, d. h. von regelmäßigen Bläschenanordnungen mit Gitterkonstanten von einigen nm /40., 41./.

Der oben erwähnte Ausstoß von Zwischengitteratomen ist der Wachstumsmechanismus der Bläschen in der Nukleationsphase bei Abwesenheit thermisch erzeugter Leerstellen im Kristall. Im Falle von Temperaturen oberhalb von etwa $0{,}5T_m$ bei der Implantation können Bläschen allerdings auch durch Anlagerung thermisch erzeugter Leerstellen wachsen. Der Zusammenhang zwischen dem Bläschenradius r_b und dem Bläschengasdruck p ist dann durch das Gleichsetzen der beim Bläschenwachstum durch das expandierende Gas geleisten Arbeit mit dem dadurch bedingten Anwachsen der freien Oberflächenenergie des Bläschens bestimmt. /42./. Der Gleichgewichtsüberdruck Δp ist

$$\Delta p = 2 \frac{\gamma}{r_b}, \qquad [2.2.2]$$

wobei γ die Oberflächenspannung der Bläschenoberfläche ist.
Bei niedrigen Temperaturen, bei denen thermisch erzeugte Leerstellen nicht zur Verfügung stehen, wurden über das Ausstoßen von Zwischengitteratomen hinaus zwei weitere Wachstumsmechanismen vorgeschlagen.
Zum einen können sich durch den Ionenbeschuß erzeugte Leerstellen an das Bläschen zur Volumenvergrößerung anlagern /43./. Dazu wird eine beschußinduzierte Mobilität dieser Leerstellen bei Temperaturen angenommen, bei denen thermische Mobilität nicht vorhanden ist.
Zum anderen wird ein Mechanismus des Ausstoßens von Versetzungsringen (engl. "loop punching") vorgeschlagen (siehe Abb. 8). Der Bläschengasdruck deformiert die umge-

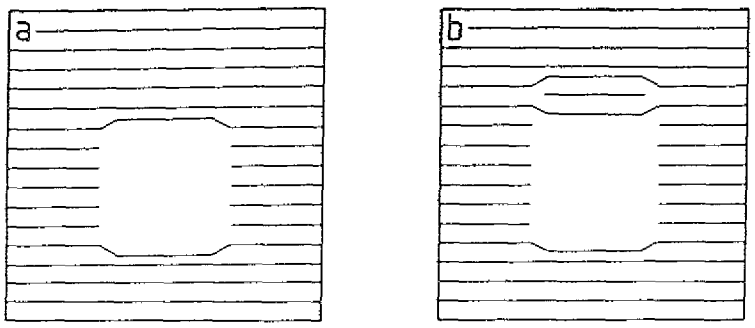


Abb. 8. Versetzungsringausstoß: Der Gasdruck des Heliumbläschens deformiert umliegende Netzebenen (a), bis das Bläschen durch Abschnüren eines Versetzungsrings wächst (b).

benden Netzebenen, bis bei einem kritischen Druck p_{lp} durch Abschnürung eine Netzebenenscheibe in der Größenordnung des Bläschendurchmessers auf Zwischengitteratomplätze geschoben wird und dadurch das Bläschenvolumen entsprechend zunimmt. Durch Gleichsetzen der Energie

$$E = 2\pi r_b \left(\frac{\mu b^2}{4\pi} \right) \ln \frac{r_b}{r_d} \qquad [2.2.3.]$$

für die Bildung eines Versetzungsringes des Radius r_d mit der durch Expansion des Bläschens erzielbaren Arbeit ΔW

$$\Delta W = -\left(p - \frac{2\gamma}{r_b}\right)\pi r_b^2 b \qquad [2.2.4]$$

ergibt sich das Greenwood-Foreman-Rimmer Kriterium für die Bildung von Versetzungsringen /44./:

$$\left(p - \frac{2\gamma}{r_b}\right)\pi r_b^2 b > \mu b^2 \frac{r_b}{2} \ln \frac{r_b}{r_d} \qquad [2.2.5]$$

Dabei ist μ das Torsionsmodul und b die Länge des Burgers Vektors des Versetzungsrings. In späteren Arbeiten /45., 46./ konnte nachgewiesen werden, daß aufgrund der elastischen Wechselwirkung von Bläschen und Versetzungsring durch ihre Verzerrungsfelder der kritische Druck erheblich höher als in der Formel (2.2.5) angeben ist und sich durch

$$p_{lp} = \frac{\mu}{5} \qquad [2.2.6]$$

abschätzen läßt.

Einige Meßergebnisse sprechen dafür, daß der Mechanismus des Versetzungsringausstoßens der dominierende Mechanismus für das Bläschenwachstum ist. Ausgestoßene Versetzungsringe konnten mit dem TEM direkt beobachtet werden /47./, der Druck innerhalb der Bläschen liegt in der notwendigen Höhe /48., 49./, das Bläschenwachstum ist durch "loop punching" beschreibbar /50./ und sogar für das verfeinerte Kriterium von (2.2.6) wurde experimentelle Evidenz gefunden /51./. Der Ausstoß von einzelnen Zwischengitteratomen sollte, abgesehen vom anfänglichen Wachstum, nur von untergeordneter Bedeutung sein, denn der notwendige Druck p_{lp} für den Ausstoß eines Versetzungsringes liegt unter dem notwendigen Druck p_z für den Ausstoß eines Zwischengitteratoms.

Ab einer Fluenz von etwa $10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ treten in der Metalloberfläche drastische, durch die Gasimplantation bedingte morphologische Effekte auf: Es werden runde Aufwölbungen mit einem Durchmesser im μm Bereich (engl."blistering"), das Abplatzen der Deckel dieser Aufwölbungen und das Abschälen von Oberflächenfilmen (engl. flaking) sowie das wiederholte Abplatzen von Deckeln (engl. "exfoliation") beobachtet /2., 52./. Diese Effekte wurden wegen ihrer im Vergleich zur Zerstäubung hohen Oberflächenerosionswirkung für plasmaeinschließende Wände in zukünftigen Fusionsreaktoren eingehend untersucht /53./.

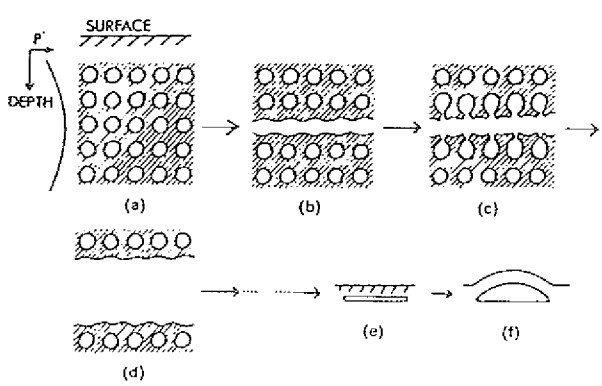


Abb. 9. "Interbubble-fracture" Modell: (a) Hohe Dichte gasgefüllter Bläschen, (b) Bruchbildung, (c) Ausweitung der Bruchfläche, (d) scheibenförmiger Hohlraum, der sich erweitert (e), um Abschälung ("flaking") hervorzurufen oder eine Aufwölbung ("blistering") (f) über dem Hohlraum bewirkt /54./.

Ein Modell für die Bildung von "Blistern" und "Flakes" ist das "interbubble-fracture" Modell /54./ (siehe Abb. 9). Es läßt sich ein kritischer Gasdruck $p_f(r_b, l)$ für die Bildung einer Bruchfläche zwischen benachbarten Bläschen des Radius r_b und des Abstandes l ab-

schätzen. Dieser kritische Druck p_f ist für kleine Bläschenradien größer als p_{lp}, sinkt aber mit dem Ansteigen des Bläschenradius, bis $p_f = p_{lp}$ wird. Demzufolge wachsen die Heliumbläschen durch Ausstoßen von Versetzungsringen bis ein kritischer Radius erreicht wird , bei dem $p_f = p_{lp}$ wird. Bläschenkoaleszenz durch Bruch zwischen den Bläschen wird einsetzen, bis sich große heliumgefüllte Hohlräume gebildet haben. Der hohe Druck in den großen Hohlräumen führt dann zur Ausbildung von deutlichen Aufwölbungen an der Oberfläche oder zur Abschälung der Deckschicht.

2.3 Zerstäubungsinduzierte Mikromorphologie und ihre Ausheilmechanismen

Ein Standardinstrument zur Untersuchung zerstäubungsinduzierter Mikromorphologie ist das Rasterelektronenmikroskop (SEM). Die Auflösung bis in den Bereich einiger nm und seine hohe Tiefenschärfe erlauben die genaue Untersuchung rauher Oberflächen. Pyramiden, Krater, Konusse, Wellungen und Facettierungen zerstäubter Oberflächen wurden beobachtet (eine Übersicht gibt /1./). Auf diese Ergebnisse wird jedoch im folgenden nicht eingegangen.

Vielmehr werden Resultate solcher Untersuchungsmethoden referiert, durch die direkt oder indirekt Schlüsse auf die für die Bildung und Ausheilung der Morphologie verantwortlichen **atomaren** Mechanismen möglich sind. Solche Resultate wurden durch die Streuung thermischer He Atome (TEAS), durch niederenergetische Elektronenbeugung (LEED), durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), durch niederenergetische Ionenstreuung (LEIS) und durch Feldionen- (FIM) und Feldelektronenmikroskopie (FEM) gewonnen.

Die zerstäubungsinduzierte Morphologie wird durch die Art der Beschußpartikel und ihre Energie, den Fluß (Partikel pro m^2 und s), die Fluenz (Gesamtzahl der Partikel pro m^2) und die Beschaffenheit und Temperatur der Probe bestimmt. Für einen wohldefinierten Edelgasionenstrahl (allerdings nicht für He) und eine saubere Metalloberfläche erscheint die Temperatur als der wichtigste, die Morphologie bestimmende Parameter: Fluß, Ionenenergie und -art sowie die Fluenz bestimmen lediglich Dichte und Anzahl der erzeugten Punktdefekte, die Temperatur hingegen bestimmt die Mobilität der Defekte und die erlaubten Ausheilmechanismen. Daher erscheint es sinnvoll, die zerstäubungsinduzierte Morphologie in Abhängigkeit von der Temperatur zu diskutieren. Eine gründliche und temperaturabhängige Untersuchung der Morphologie der zerstäubten Pt(111) Fläche nach 600eV Ar^+ Ionenbeschuß wurde von Poelsema u. A. am IGV mittels TEAS durchgeführt /4., 14., 15., 16./.

Die Anwendbarkeit von TEAS zur Untersuchung von Defekten auf Oberflächen beruht auf der Tatsache, daß bei konstruktiver Interferenz der Streubeiträge verschiedener Lagen (Inphase Streubedingung) die Intensität des gespiegelten He Strahls mit der Zunahme der Dichte der diffus streuenden Defekte (Adatome, Oberflächenleerstellen, Stufen) abnimmt. So kann je nach Temperatur auf Dichte und Verteilung von Punktdefekten oder die Konzentration von Stufenatomen geschloßen werden. Aus der Intensität des gespiegelten Strahls bei destruktiver Interferenz der Streubeiträge verschiedener Lagen (Antiphase

Streubedingung) kann auf die Verteilung der Terrassen in den verschiedenen Lagen und aus der Strahlform auf die mittlere Terrassengröße geschloßen werden.
Für Zerstäubungstemperaturen $T_s < 180K$ werden durch den Ionenbeschuß auf Pt(111) immobile, monoatomare Leerstellen in der Oberfläche erzeugt[4]. Unmittelbar nach der Erzeugung kann eine Leerstelle durch die deponierte Energie des zerstäubenden Ions 1-2 nächste Nachbarsprünge auf eine bereits existierende Leerstellle hin durchführen und so der attraktiven Leerstellen-Leerstellen Wechselwirkung Rechnung tragen. Die monoatomaren Leerstellen werden auch bei Zerstäubungsausbeuten von ≈ 2 monoatomar in einem mittleren Abstand von mehr als 10Å erzeugt. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der in Kapitel 2.1 aus Simulationen abgeleiten Verteilung der Leerstellen.
Bei Temperaturen $T_s > 180K$ werden die Leerstellen mobil und lagern sich zusammen. Die erzeugten Stukturen bleiben aber zunächst klein und bei $T_s = 300K$ ist ihre Größe kleiner als ≈ 12Å. Im Temperaturbereich oberhalb von 400K bilden sich zunehmend größere Defektstrukturen aus und die mittlere Leerstelleninselgröße steigt kontinuierlich von etwa 60Å bei 500K auf 1000Å bei 800K an. Bis zu Abtragungen von etwa 0,6ML sind im Temperaturbereich von $400K < T_s < 600K$ die Flächenanteile der aufgedeckten Lagen poissonverteilt:

$$x_n = \frac{A^n}{n!} e^{-A}. \qquad [2.3.1]$$

Dabei ist A die gesamte Abtragung in Monolagen (ML) und x_n der aufgedeckte Flächenanteil der n-ten Lage. Eine solche Verteilung läßt sich genau dann erwarten, wenn Atome nur aus aufgedeckten Lagen zerstäubt werden und wenn keinerlei Massentransport zwischen den verschiedenen Lagen stattfindet, d. h. Leerstellen können nur innerhalb der Lage, in der sie erzeugt werden, ausheilen (Intralagenmassentransport). Aufgrund des reinen Intralagenmassentransports bilden sich daher im Temperaturbereich zwischen 400 und 600K dreidimensionale Defektstrukturen aus (Abb. 10a).
Bei Temperaturen $T_s > 700K$ sind einige gedämpfte Oszillationen in der normalisierten Antiphasen Peakhöhe in einer Auftragung gegen die Fluenz zu beobachten (Abb. 11). Die Existenz der Oszillationen findet ihre Erklärung in der Annahme einer Schicht-für-Schicht Abtragung (Abb. 10b). In der obersten Lage ($n = 0$) bilden sich Leerstelleninseln aus, in-

---

4 Im folgenden Rest der Arbeit werden Leerstellen in der Oberflächenlage einfach kurz als Leerstellen bezeichnet. Sind dagegen Leerstellen unter der Oberfläche im Festkörper gemeint, so wird gesondert darauf hingewiesen.

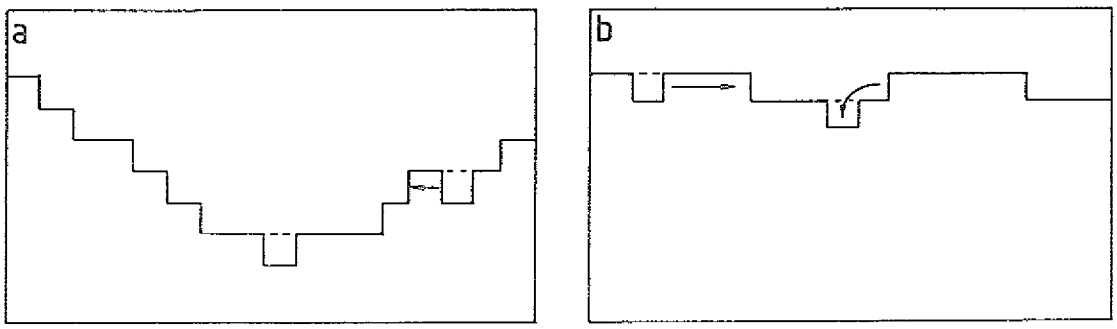


Abb. 10. Morphologie nach Ionenbeschuß: (a) Ausbildung dreidimensionaler Defektstrukturen bei reinem Intralagenmassentransport: Leerstellen, die auf dem Boden der Defektstrukturen erzeugt werden, können nicht ausheilen und führen zur Bildung neuer, tiefergelegener Leerstelleninseln. (b) Schicht-für Schicht Abtragung bei effektivem Interlagenmassentransport: Leerstellen in der unteren aufgedeckten Lage werden durch Stufenatome der oberen Lage aufgefüllt, bis diese vollständig verschwunden ist.

nerhalb derer keine tiefergelegenen Inseln gebildet werden können. Vielmehr wachsen die Leerstelleninseln mit zunehmender Fluenz, bis sie schließlich zusammenwachsen (Koaleszenz) und die gesamte oberste Lage entfernt ist. Erst dann können sich neue Inseln in der Lage $n=1$ bilden. Die Annahme einer Schicht-für-Schicht Abtragung impliziert einen zum Intralagenmassentransport qualitativ verschieden Ausheilmechanismus der Leerstellen: Um zu verhindern, daß sich Leerstelleninseln in verschieden Lagen bzw. auf dem Boden bereits bestehender Inseln bilden, muß ein starker Massentransport zwischen verschiedenen Lagen (Interlagenmassentransport) stattfinden. Leerstellen, die in der Lage $n=1$ innerhalb einer Leerstelleninsel erzeugt werden, müssen durch Atome der Lage $n=0$ gefüllt werden, d. h. durch Stufenatome der Leerstelleninsel. Prinzipiell kann diese Ausheilung über zwei Wege erfolgen /16./: Einerseits können Leerstellen in der Lage $n=1$ an eine Stufenkante der Lage $n=0$ wandern und dort durch den direkten Sprung eines Stufenatoms gefüllt werden. Andererseits können sich von der Stufenkante Atome lösen und auf die Terrase als Adatome hinauswandern. Diese Adatome können durch Sprung mit einzelnen Leerstellen rekombinieren. Für beide Prozesse ist die Anwesenheit von Halbkristallagen in der Stufenkante von entscheidender Bedeutung: An Halbkristallagen können thermisch Stufenadatome erzeugt werden, die entweder durch Ablösung von der Stufenkante oder den direkten Sprung in die Leerstelle die Ausheilung bewirken. Daher wurde der Übergang von der Bildung dreidimensionaler Defektstrukturen ($T_s < 600K$) zum Einsatz der Schicht-für-Schicht Abtragung ($T_s > 700K$) mit dem Auftreten einer Aufrauhung der Stufenkanten verknüpft /16./. Demzufolge stellt die Bildung

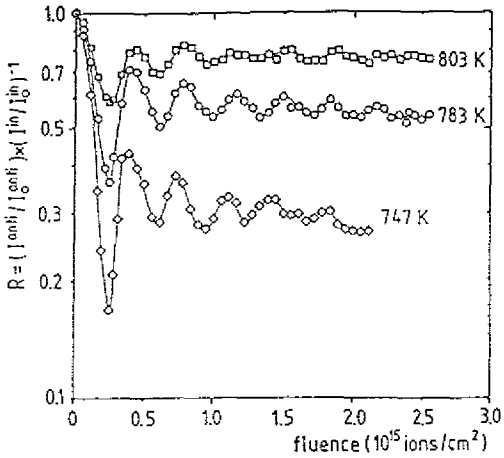


Abb. 11. Oszillationen: Die normalisierte Antiphasenpeakhöhe aufgetragen gegen die Fluenz zeigt Oszillationen für Temperaturen oberhalb von 700K /4./.

von Halbkristallagen durch die Aufrauhung der Stufenkanten den entscheidenden Schritt zur Ausbildung des Interlagenmassentransports dar.

Die starke Dämpfung der Oszillationen wird auf das Erscheinen von Leerstelleninseln in der Lage n = 1, bevor die Lage n = 0 vollständig abgetragen ist, zurückgeführt. Dies wird nach einigen Lagen Abtragung zu einer Desynchronisierung der geschichteten Abtragung in verschieden Oberflächenbereichen führen. Diese Desynchronisierung der schichtweisen Abtragung kann durch eine für reduzierte Temperaturen eingeschränkte Effektivität des Interlagenmassentransports verstanden werden.

Die Ergebnisse der TEAS Untersuchungen stellen den Ausgangspunkt für die Untersuchung der im weiteren Verlauf der Arbeit beschriebenen Messungen mit dem STM dar.

Lahee u.A. konnten mit TEAS weiterhin zeigen, daß die durch Zerstäubung erzeugten Stufenkanten auf Pt(111) bei einer Temperatur $T_s = 600K$ bevorzugt entlang dichtgepackter <110> Richtungen verlaufen /55./.

Untersuchungen von Metalloberflächen mit LEED und "Spotprofilanalyse" (SPALEED) ermöglichen ebenfalls Aussagen über die Terrassenstruktur nach Ionenbeschuß /56., 57., 58., 59., 60., 61./

Nach 1keV Ar^+ Ionenbeschuß auf Ni(100) wurde bei Raumtemperatur die Ausbildung von (119) bzw. (117) Facetten durch Verheij beobachtet /57./. Aus den Ergebnissen wurde auf die Ausbildung von facettierten "Kraterwänden" geschlossen. Die Bildung von Facetten verliert sich bei ca. 350K, aber eine bevorzugte Ausbildung von Stufen in <110> Richtung bleibt auch für höhere Temperaturen erhalten.

Ähnlich wurde nach 450eV Kr^+ Ionenbeschuß auf Fe(110) für Temperaturen $T_s > 220K$ von Behner und Wedler die Ausbildung von regelmäßigen in <100> Richtung angeordneten Stufen beobachtet /59./. Bei Temperaturen $T_s < 220K$ waren die erzeugten Stufen zufällig verteilt und bei Temperaturen $T_s \approx 500K$ ist die Oberfläche praktisch ausgeheilt.
Staperfeld beobachtete nach Zerstäubung von Cu(111) mit 300eV Ar^+ Ionen durch Spotprofilanalyse eine deutliche Abhängigkeit der Stufendichte von der Ausheiltemperatur: Nach Zerstäubung bei 130K wird mit dem Anwachsen der Ausheiltemperatur bei 200K eine sprungartige Verminderung in der Stufendichte beobachtet /60./.
Spotprofilanalyse nach Zerstäubung von Ag(100) mit 600eV Ar^+ Ionen durch Teichert u. A. zeigt unterschiedliche Stufenkantenstrukturen bei den Zerstäubungstemperaturen von 170K und 300K /61./ Bei 170K bilden sich bevorzugt Stufenkanten entlang der <100> Richtungen aus, die sozusagen nur aus Halbkristallagen bestehen, und bei 300K bilden sich die Stufenkanten entlang der dichtgepackten <110> Richtungen aus. Durch Monte Carlo Simulationen konnten beide Stufenkantenstrukturen reproduziert werden. Die "offenen" <100> Stufen werden vermutlich durch die erhöhte Zerstäubungsausbeute für Atome in Halbkristallagen bedingt, hingegen die dichtgepackten <110> Stufen durch bereits einsetzenden mikromorphologieinduzierten Interlagenmassentransport. Aus den Spotprofilen selber konnte die von der Zerstäubungstemperatur T_s abhängige Sättigungsstufendichte ermittelt werden, die nach ca. 10-20ML Abtragung erreicht wird.
Zusammenfassend läßt sich aus den LEED Studien extrahieren, daß mit steigender Temperatur ein Übergang von zufällig verteilten oder rauhen Stufen hin zu dichtgepackten und/oder regelmäßigen Stufenanordnungen vor sich geht.
Interessante Ergebnisse wurden bei der Untersuchung eines Au(111) Films nach Zerstäubung mit 1MeV Elektronen durch TEM von Cherns erzielt /62./. Auf anfänglich idealen (111) Flächen bilden sich durch Wanderung und Zusammenlagerung der erzeugten Leerstellen Krater aus. Präexistente Stufen werden eindeutig als Senken für die durch den Beschuß erzeugten Leerstellen identifiziert. In ihrer Umgebung wird die Bildung von Kratern dadurch verhindert. Aus einer Auftragung der Kraterdichte N_e gegen 1/kT wird im Temperaturbereich zwischen 300K und 470K eine deutliche Abnahme der Kraterdichte mit der Temperatur erkennbar (Abb. 12). Mit den Annahmen vollständiger Kondensation der erzeugten Leerstellen durch Bildung nur monoatomar tiefer kreisförmiger Leerstelleninseln und der Abwesenheit thermisch erzeugter diffundierender Spezies wird ein Wert für die maximale Inseldichte

$$N_s \simeq k J^{\frac{1}{3}} e^{\frac{E_{Le.}}{3kT}} \qquad [2.3.2]$$

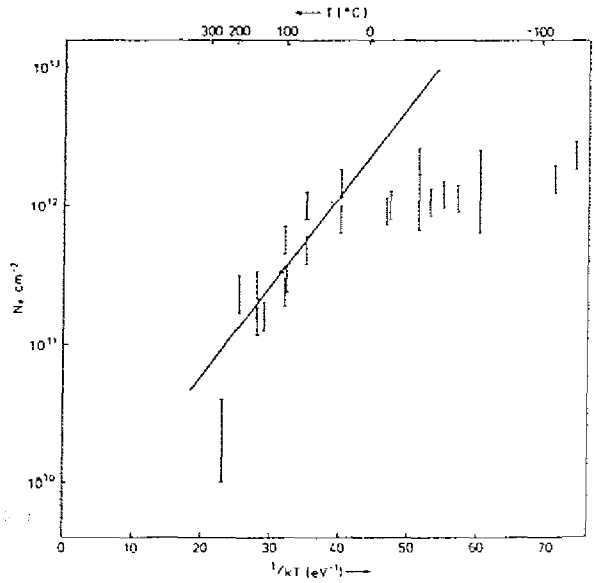


Abb. 12. Kraterdichte: Auftragung der Kraterdichte N_e gegen 1/kT /62./.

hergeleitet, der für Abtragungen um 0,1 ML erreicht wird. Dabei ist k eine Konstante, J der Leerstellenerzeugungsfluß und E_{Le} die Aktivierungsenergie für Leerstellenmigration. Da die Inseldichte N_s nach ca. 0,1ML mit TEM nicht bestimmbar war wurde die experimentell bestimmte Kraterdichte N_e nach 20ML Abtragung mit der Inseldichte N_s durch ein Modell korreliert und zur Abschätzung der Migrationsenergie auf E_{Le} = 0,45±0,15eV verwendet.

Die Untersuchung von Ni(110) mit LEIS während 10keV Ne^+ Ionenbeschuß durch Verheij u. A. /63./ unterstützt das Modell der Kraterbildung durch Leerstellenzusammenlagerungen /62./ und läßt eine Größenzunahme der Beschädigungsstrukturen mit der Zerstäubungstemperatur T_s annehmen. Aus dem Ausheilverhalten wurde geschlossen, daß zwischen 340K und 400K ein neuer Ausheilprozeß zugänglich wird, der zu einer höheren Zahl von Halbkristallagen und damit zu einer schnellen Ausheilung der Morphologie durch thermisch erzeugte Adatome führt. Im Bereich um $10^{20} \frac{Ionen}{m^2}$ wird bei T_s zwischen 300K und 350K eine Sättigungsbeschädigung erreicht.

Im Kapitel 5.4 werden einige Untersuchungen mit FIM und FEM nach He^+ Ionenbeschuß diskutiert.

Auf die im Rahmen dieses Kapitels besprochenen Untersuchungen wird in den Kapiteln 4.1, 4.2 und 4.4 bei der Untersuchung der Abtragungsmodi, der Stufenkantenstrukturen und der Temperaturabhängigkeit der Inseldichten mit dem STM zurückgegriffen.

2.4 Gleichgewichtsform von Kristallen

In diesem Kapitel werden in einiger Ausführlichkeit Begriffe, Theoreme und Bedingungen besprochen, die von Bedeutung für die Diskussion der thermodynamischen Gleichgewichtsform dreidimensionaler Kristalle sind. Die Motivation hierfür liegt nicht etwa darin, daß im experimentellen Teil etwas über Gleichgewichtsformen dreidimensionaler Kristalle berichtet wird. Vielmehr können durch Ionenbeschuß unter geeigneten Bedingungen Strukturen - zweidimensionale Leerstelleninseln - hergestellt werden, die als zweidimensionale Kristalle betrachtet werden können. Die Anwendung der in diesem Kapitel eingeführten Werkzeuge erlaubt dann die Untersuchung der Frage, ob diese zweidimensionalen Kristalle in ihrer Gleichgewichtsform vorliegen. Die in diesem Kapitel eingeführten Begriffsbildungen sollen also unter dem Blickwinkel betrachtet werden, daß sie in analoger Form für Systeme mit einer um eins reduzierten Dimensionalität gelten. Zum Teil ist diese Analogie evident (etwa die Analogie von Oberflächenspannung und Stufenspannnung) oder auch in der Literatur explizit durchgeführt (etwa für das Wulff'sche Theorem), zum Teil wird sie aber auch erst durch die im vierten Kapitel diskutierten Meßergebnisse überzeugend (etwa für den Einfluß von Verunreingungen oder die experimentellen Bedingungen zur Erzeugung von Gleichgewichtsformen).
Um den Begriff der Oberflächenspannung von Festkörpern einzuführen, betrachten wir ein einfaches Modellsystem: Ein (vorerst) amorpher Festkörper im Gleichgewicht mit seinem Dampf bei fester Temperatur T, Teilchenzahl N und festem Volumen V. Die innere Energie E wird für ein solches System üblicherweise durch die Euler Gleichung angegeben:

$$E = TS - PV + \mu N \qquad [2.4.1]$$

Dabei ist μ das chemische Potential der Teilchen des Systems. In dieser Gleichung wird aber ein Beitrag zur inneren Energie vernachlässigt, der durch die Existenz der Oberfläche des Festkörpers entsteht (und sehr klein ist). Dieser Beitrag wird anschaulich eingeführt. Da Festkörper sich nicht spontan spalten, muß eine Energie aufgebracht werden, um den Festkörper der Oberfläche A in 2 Teile der Gesamtoberfläche $A + \Delta A$ zu zerlegen. Die aufgewendete Energie E_{sp} ist offensichtlich proportional zum Oberflächenzuwachs ΔA /64./:

$$E_{sp} = \gamma \Delta A \qquad [2.4.2]$$

Die Proportionalitätskonstante γ heißt dann Oberflächenspannung. Bereits vor dem Spalten aber hatte der Festkörper eine Oberfläche A und damit, wie die obige Überlegung

zeigt, einen mit der Oberfläche verknüpften Beitrag γA zur inneren Energie. Die ergänzte Gleichung für die innere Energie lautet also:

$$E = TS - PV + \mu N + \gamma A \qquad [2.4.3]$$

Um Oberflächeneffekte im Rahmen der Thermodynamik behandeln zu können, führte Gibbs /65./ eine imaginäre Trennfläche zwischen den Phasen ein. Diese Trennfläche fällt mit der physikalischen Ober- bzw. Grenzfläche zusammen mit einer Genauigkeit mit der die physikalische Grenzfläche lokalisierbar ist und besteht aus Punkten, die alle ähnlich in Bezug auf die sie umgebende Materie sind. Da die innere Energie eine extensive Größe ist, kann sie nun in die Anteile der Phasen und der Grenzfläche zerlegt werden, in dem Modellsystem also:

$$E_f = TS_f - PV_f + \mu N_f \qquad [2.4.4]$$

$$E_g = TS_g - PV_g + \mu N_g \qquad [2.4.5]$$

$$E_o = TS_o + \mu N_o + \gamma A \qquad [2.4.6]$$

Dabei zeigen die Indizes f,g,o die Festkörper-, Gas- und Oberflächenanteile an. Wählt man nun die Trennfläche so, daß $\mu N_o = 0$ wird[5], so wird aus Gleichung [2.4.6]

$$\gamma A = E_o - TS_o = F_o, \qquad [2.4.7]$$

d. h. die Oberflächenspannung γ kann als spezifische freie Oberflächenenergie betrachtet werden.

Bislang wurde der Festkörper als amorph angenommen, da für einen solchen γ als isotrop angenommen werden konnte. Diese Isotropie der Oberflächenspannung γ erlaubte es, sie einfach als Proportionalitätskonstante zwischen Spaltenergie und Oberflächenzuwachs des Festkörpers einzuführen. Für Kristalle ist γ allerdings nicht isotrop: Die Oberflächenspannung hängt von der Orientierung der Oberflächennormale in Bezug auf die Kristallachsen ab. Das ist auch anschaulich einleuchtend, denn Kristalle spalten unterschiedlich leicht in verschiedenen Spaltebenen. Für kristalline Materialen muß daher in den vorhergehenden Gleichungen γA durch das Oberflächenintegral $\int \gamma dA$ ersetzt werden. Die Anisotropie von γ wird üblicherweise durch den sogenannten "γ-plot" dargestellt. Der γ-plot ist eine geschloßene Oberfläche im Raum. Der Radiusvektor von seinem Ursprung in eine beliebige Richtung $\vec{n}$ hat eine Länge, die proportional zur Ober-

---

5 Diese Konvention ist hier der Einfachheit halber gewählt, aber nicht immer sinnvoll /66./.

flächenspannung $\gamma(\vec{n})$ ist, die eine Ebene senkrecht zu $\vec{n}$ besitzt. Ein Schnitt durch den γ-plot kann leicht als Polardiagramm $\gamma(\theta)$ auf Papier dargestellt werden (Abb. 13). Oft wird auch ein solcher Schnitt als γ-plot bezeichnet (dieselbe Darstellung hätte die Auftragung der Stufenspannung δ)[6].

Wir kehren nun zum Hauptproblem dieses Kapitels zurück, der Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtsform von Kristallen. Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht des Modellsystem ist, daß die Größe

$$\Psi = F - \mu N \qquad [2.4.8]$$

für alle zugänglichen Zustandsvariationen bei fester Temperatur, Teilchenzahl, festem Volumen und festem chemischen Potential stationär bleibt /66./. Das Gleichgewicht wird stabil, wenn Ψ minimal wird. Die extensive Größe Ψ kann wieder analog zu E in die Anteile der einzelnen Phasen und der Grenzfläche zerlegt werden:

$$\Psi = \Psi_f + \Psi_g + \Psi_o \qquad [2.4.9]$$

$$\Psi_f = E_f - TS_f - \mu N_f \qquad [2.4.10]$$

$$\Psi_g = E_g - TS_g - \mu N_g \qquad [2.4.11]$$

$$\Psi_o = E_o - TS_o = F_o = \int \gamma dA \qquad [2.4.12]$$

Nimmt man an das System sei im stabilen Gleichgewicht, so bewirkt eine Variation der Festkörperform bei konstanten Volumina V_f und V_g praktisch keine Änderung der Beiträge Ψ_f und Ψ_g zu Ψ. Lediglich $\Psi_o = \int \gamma dA$ ändert seine Größe. Folglich muß $\int \gamma dA$ für ein stabiles thermodynamisches Gleichgewicht mimimal sein. Mit anderen Worten: Die Lösung des Minimierungsproblems

$$\int \gamma dA = \min ! \qquad [2.4.13]$$

---

6 Betrachtet man eine monoatomar glatte Oberfläche selbst als abgeschloßenes System mit monoatomar hohen Adatominseln (Festphase), einem zweidimensionalem Adatomgas und einer eindimensionalen Grenzfläche (den Inselrändern), so kann ganz analog eine Stufenspannung δ definiert werden.

legt die Oberfläche des Kristalls und damit seine Form im Gleichgewicht fest.

Wulff /67./ gab erstmals eine geometrische Lösung dieses Problems auf der Basis des γ-plots an: Zeichnet man an jeden Punkt der geschlossenen Oberfläche des γ-plots eine Ebene senkrecht zum Radiusvektor dieses Punktes an, so ist die innere Einhüllende dieser Ebenenschar geometrisch ähnlich zur Gleichgewichtsform des Kristalls. Die Abb. 13 veranschaulicht das Verfahren an einem zweidimensionalen Schnitt durch einen γ-plot und zeigt die resultierende zweidimensionale Gleichgewichtsform. Burton, Cabrera und Frank /68./ konnten einen exakten Beweis für ein zweidimensionales Wulff'sches Theorem angeben. Er liefert aus der Kenntnis der Winkelabhängigkeit der Stufenspannung δ (dem δ-plot) die Gleichgewichtsform monoatomar hoher Adatominseln bzw. monoatomar tiefer Leerstelleninseln.

Die Diskussion des γ-plots und seiner Abhängigkeit von der Temperatur erlaubt es nun, mit Hilfe des Wulff'schen Theorems die Entwicklung der Gleichgewichtskristallform mit der Temperatur zu verstehen /66., 69./. Wir betrachten zunächst den γ-plot bei $T=0$ und demonstrieren die Existenz zahlreicher Knicke im γ-plot, die in den Richtungen niedrig indizierter Flächen auftreten. Die Existenz eines solchen Knickes im γ-plot wird anhand der in der Abb. 14 veranschaulichten Situation erläutert. Hat eine niedrigindizierte Kristallebene eine Oberflächenspannung $\gamma(0)$, so hat eine um einen kleinen Winkel θ fehlorientierte Vizinalfläche eine Oberflächenspannung

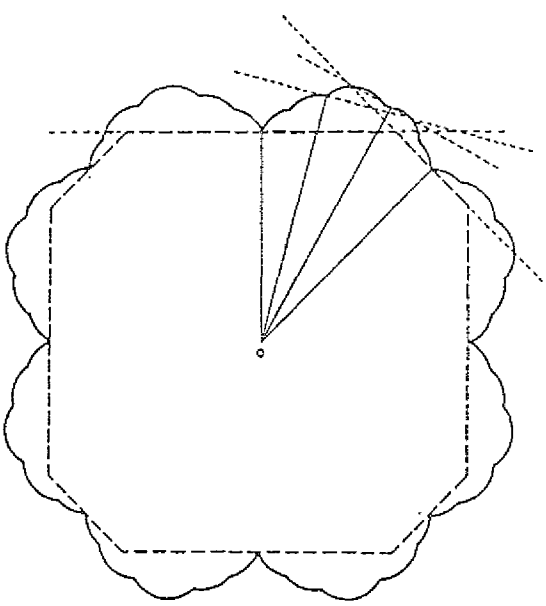


Abb. 13. Wulff'sche Konstruktion: γ-plot für $T=0$ (durchgezogene Linie), Ebenenschar an Punkte des γ-plots (dünn gestrichelt) und resultierendes Polygon der Gleichgewichtskristallform (dick gestrichelt) /66./.

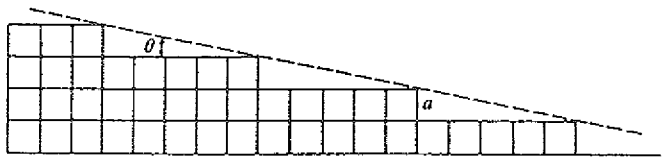


Abb. 14. Vizinalfläche: Schnitt durch eine, um einen kleinen Winkel θ von einer niedrigindizierten Fläche fehlorientierte, Fläche mit Stufen der Stufenhöhe a /64./.

$$\gamma(\theta) = \gamma(0) + \frac{\delta}{a}\,|\theta| \qquad [2.4.14]$$

Die Vizinalfläche hat zusätzlich zur exakt orientierten Fläche eine durch den Fehlorientierungswinkel θ bestimmte Stufendichte der Stufenhöhe a mit der zugeordneten Stufenspannung δ. Die Funktion $\gamma(\theta)$ hat einen Knick bei $\theta = 0$ und ihre erste Ableitung macht bei $\theta = 0$ einen Sprung der Höhe $2\delta/a$. Der γ-plot hat also in der Richtung einer niedrigindizierten Ebene einen Knick. Umgekehrt kann bewiesen werden, daß ein in der Gleichgewichtsform gemäß der Wulff'schen Konstruktion vertretener Knickpunkt die Ausbildung eines flachen Gebietes - einer Facette - in seiner Umgebung auf der Gleichgewichtsform zur Folge hat /70./. Von der großen Zahl der Knickpunkte im γ-plot bei $T = 0$ wird nur eine kleine, von den niedrigstindizierten Flächen herrührende Zahl in der Gleichgewichtsform vertreten sein und der Kristall wird also ein aus wenigen Facetten bestehender scharfkantiger Polyeder sein. Für kubisch flächenzentrierte Kristalle (wie z.B. Pt) sind typischerweise (111) und (100) Facetten in der Gleichgewichtsform vertreten /71., 72., 73./. Bei endlichen Temperaturen $T > 0$ werden die Kanten zwischen den Facetten rund, und das Gebiet dieser runden oder "rauhen Phase" wächst mit steigender Temperatur, bis schließlich oberhalb einer kritischen Temperatur T_c die Facetten ganz verschwinden und der Kristall vollständig "rauh" wird (sofern der Kristall nicht bereits unterhalb von T_c schmilzt). Sind die Facetten in der Gleichgewichtsform bei $T = 0$ nicht sämtlich äquivalent, so hat jede Äquivalenzklasse von Facetten ihre eigene Rauhigkeitstemperatur T_c.

Die Ursache dieser Gestaltänderungen in der Gleichgewichtsform liegt in der allmählichen Abschwächung der die Form bestimmenden Knickpunkte im γ-plot (Abb. 15). Die Abschwächung führt zu einer Verkleinerung der Facetten und im Zwischenraum dieser verkleinerten Facetten wird die Gleichgewichtsform durch bereits knickfreie Bereiche des γ-plots bestimmt. Bei der kritischen Temperatur T_c verschwinden die letzten Knicke im γ-plot vollständig und die resultierende Kristallform wird "rauh".

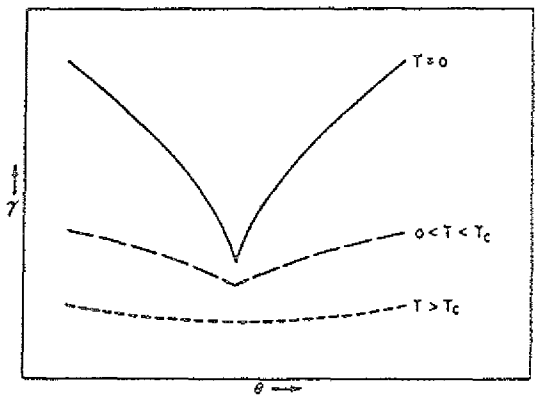


Abb. 15. Knick im γ-plot: Abschwächung eines Knicks im γ-plot mit steigender Temperatur /66./.

Warum verschwinden nun die Knickpunkte im γ-plot und warum wird in diesem Zusammenhang von Rauhigkeit und Rauhigkeitstemperatur gesprochen? Dazu betrachten wir wieder eine Kristalloberfläche mit einer kleinen Fehlorientierung θ in Bezug auf eine niedrigindizierte Fläche, die dadurch eine kleine Konzentration von Stufen enthält (die folgende Argumentation stammt aus /66./). Aufgrund des großen Abstandes der Stufen wird die Oberflächenenergie praktisch nicht verändert, wenn die Stufen aufgrund thermischer Fluktuationen mäandrieren. Die Entropie, die mit diesen thermischen Fluktuationen verknüpft ist, ist für nicht zu hohe Stufendichten der Stufendichte asymptotisch proportional, so daß die freie Oberflächenenergie F_o durch einen negativen Entropieterm von der Oberflächenenergie E_o unterschieden ist, der mit der Kristalltemperatur und asymptotisch proportional dem Fehlorientierungswinkel θ wächst. Wenn also der γ-plot einen Knickpunkt bei $T=0$ für eine niedrigindizierte Fläche besitzt, so wird sich dieser Knickpunkt mit steigender Temperatur abschwächen, bis er schließlich ganz verschwindet. Das vollständige Verschwinden eines Knickes bedeutet für eine niedrigindizierte Fläche, daß hinreichend viele Stufen in ihr thermisch erzeugt werden, um für zwei zufällig gewählte Punkte A und B im Grenzfall unendlicher Entfernung ein unbeschränktes Wachstum ihrer Höhendifferenz zu erhalten. Aus diesem Grund wird das Verschwinden eines Knickpunktes im γ-plot auch als Rauhigkeitsübergang der zugehörigen Ebene bezeichnet. Daher werden durch knickfreie Bereiche des γ-plots bestimmte Gebiete der Gleichgewichtsform auch als "rauhe Phase" bezeichnet /69./. Das verstärkte Mäandrieren oder Aufrauhen von Stufenkanten steht daher in einem engen Zusammenhang zu Rauhigkeitsübergängen von Flächen /74., 75./.

Bislang hatten wir für das Modellsystem eines kristallinen Festkörpers im Gleichgewicht mit seinem Dampf angenommen, die Gleichgewichtsform könne sozusagen freischwebend ohne Unterlage gebildet werden. In der Praxis, unter Einfluß der Gravitation, muß aber das Substrat als dritte Phase eingeführt werden: Es bildet die möglichst inerte Unterlage, auf der die Kristalle wachsen und ihre Gleichgewichtsform realisieren. Die Anwesenheit des Substrats bewirkt, daß von der Gleichgewichtsform des Kristalls einfach ein Stück abgeschnitten wird, ohne weitere Formänderung des Kristalls. Die Größe dieses abgeschnittenen Stückes hängt in einfacher Weise von der Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Kristall ab /76./.

Zur Präzisierung der Aussage betrachten wir der Einfachheit halber die Gleichgewichtsform bei $T=0$. Die Gleichgewichtsform ist dann ein Polyeder aus verschieden, gegebenenfalls nicht äquivalenten Facetten i der Oberflächenspannungen γ_i mit minimalen Abständen h_i der Facetten von dem Zentralpunkt des Kristalls. Der Kristall berühre nun mit einer Facette j der Oberflächenspannung γ_j das Substrat. Dann sagt das Theorem von Wulff-Kaischew /77./, daß für alle "freien" Facetten mit $i=1,2,...n$ und $i \neq j$

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = A \qquad [2.4.15]$$

und für die Kontaktfacette j

$$\frac{\gamma_j - \beta_j}{h_j} = A \qquad [2.4.16]$$

gilt. Dabei ist A eine feste Größe (die durch die Übersättigung bestimmt ist) und β_j die Grenzflächenspannung, definiert als die benötigte Arbeit pro Einheitsgrenzfläche, um Substrat und Kontaktfacette zu trennen. Durch h_j wird der Abstand der Kontaktfacette vom Zentralpunkt des Kristallits angegeben. Für drei verschiedene Werte von β_j ist die resultierende Situation in der Abb. 16 dargestellt. Für $\beta_j=0$ bildet sich die Gleichgewichtskristallform vollständig aus. Ist $\gamma_j > \beta_j$, so besitzt der Kristall noch eine positive Länge h_j, und bei $\gamma_j = \beta_j$ wird der Kristall genau halb abgeschnitten und $h_j=0$. Wird $\gamma_j < \beta_j$, so rutscht der Zentralpunkt des Kristall immer tiefer unter die Substratoberfläche, bis schließlich im Grenzfall $\beta_j \rightarrow 2\gamma_j$, d. h. für $h_j \rightarrow -h_1$ nur noch eine Facette "verschwindender" Dicke von der Gleichgewichtsform übrig bleibt /76./ (sofern für die gegenüberliegenden Facetten 1 und j $\gamma_1 = \gamma_j$ ist). Die Dicke der Facette kann allerdings nicht zu Null werden solange sich Material auf dem Substrat befindet und wird demzufolge ihren Minimalwert bei monoatomarer Höhe erreichen. Dieser Grenzfall wird natürlich in der Homoepitaxie realisiert, denn definitionsgemäß ist dann $\beta_j = 2\gamma_j$. Das Theorem von Wulff-

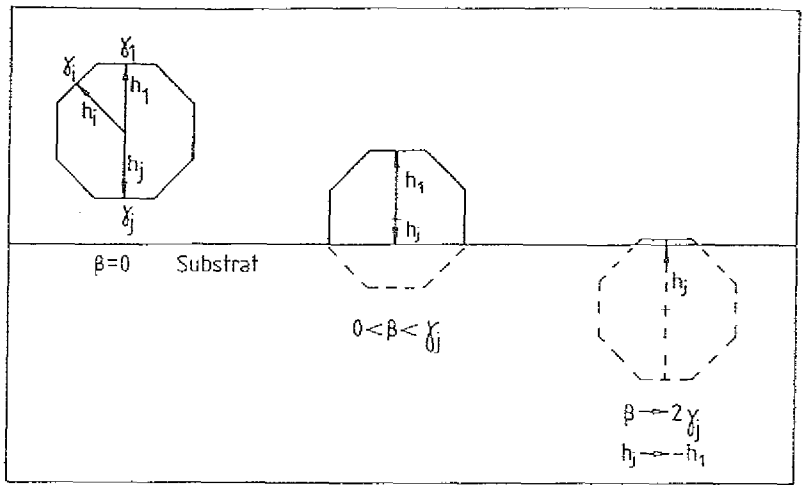


Abb. 16. Theorem von Wulff-Kaischew: Veränderung der Form eines Gleichgewichtskristalls in Anwesenheit eines Substrats für verschiedene Werte der Grenzflächenspannung β.

Kaischew liefert dann auf diesen Grenzfall angewendet, daß die Gleichgewichtsform eines Platinkristalliten auf einem Platinsubstrat eine Insel monoatomarer Höhe sein muß.

Im Übergang zur Untersuchung der Bedingungen, unter denen eine Gleichgewichtskristallform überhaupt experimentell realisierbar ist, soll der Einfluß von Verunreinigungen auf die Gleichgewichtsform besprochen werden. Bereits die Bedeckung der Oberfläche mit einem Bruchteil einer Monolage an Verunreinigungen führt üblicherweise zu einer von der sauberen Oberfläche deutlich verschiedenen Oberflächenspannung /78./. Daher wird durch Verunreinigungen die Form der Gleichgewichtskristalle meist stark verändert /79./. Der Ausschluß oder zumindest die Kontrolle von Verunreinigungen an der Kristalloberfläche ist von entscheidender Bedeutung für die experimentelle Herstellung der "sauberen" Gleichgewichtsform. Diese Aufgabe ist experimentell nicht trivial, da durch Ausscheidung an der Oberfläche auch minimale Festkörperverunreinigungen insbesondere bei hohen Temperaturen relevant werden können. Aber auch die Adsorption aus dem Restgas kann leicht eine erhebliche Veränderung der Gleichgewichtsform bewirken. Saubere Präparation und höchste Reinheit der verwendeten Materialien sind damit nach obiger Bemerkung bereits eine Grundbedingung für die Herstellung von Gleichgewichtskristallen.

Das vielleicht entscheidenste Kriterium zur Beurteilung, ob eine Gleichgewichtskristallform vorliegt, ist die Unabhängigkeit der Kristallform von der Geschichte ihrer Herstellung /69./. Um die Bildung der Gleichgewichtsform zu ermöglichen, müssen Druck und Temperatur so gewählt werden, daß eine stabile feste Phase im

Gleichgewicht mit einer gasförmigen Phase koexistiert. Ist eine stabile feste Phase möglich, so ist auch noch hinreichend viel Zeit notwendig, um die Gleichgewichtsform überhaupt zu realisieren: Der notwendige Materialtransport erfolgt üblicherweise durch Gasphasentransport oder Oberflächendiffusion und kann sehr langsam sein. Insbesondere bei Materialtransport durch Oberflächendiffusion hängt die benötigte Zeit zur Equilibrierung stark von der Temperatur ab. Bei Metallkristallen gibt es daher oft nur einen schmalen Temperaturbereich unterhalb des Schmelzpunktes, in dem Gleichgewichtsformen in praktikablen Zeiten hergestellt werden können. Erfolgt nach einer bestimmten Zeit keine weitere Veränderung der Kristallform mehr, so kann diese Tatsache als Indiz für das Vorliegen einer Gleichgewichtsform gewertet werden /72./.

Die Isolierung der Equilibrierungszelle ist experimentell ebenfalls von Bedeutung für die Realisierung einer Gleichgewichtsform /80., 69./. Bei den hohen in der Equilibrierungszelle notwendigen Temperaturen würde eine offene Zelle zu einer fortgesetzten Abdampfung von Atomen in die Gasphase führen. Als Konsequenz würde sich eine von der Gleichgewichtsform deutlich verschiedene Verdampfungsform ausbilden. Andererseits würde ständige Teilchenzufuhr, etwa von einer Verdampferquelle, zur Ausbildung einer ebenfalls von der Gleichgewichtsform verschiedenen Wachstumsform führen. Temperaturinhomogenitäten innerhalb der Equilibrierungszelle können denselben Effekt haben: An einer zu heißen Stelle wird sich eine Verdampfungsform ausbilden und an einer zu kalten Stelle wird sich eine Wachstumsform ausbilden. Ist schließlich eine Gleichgewichtsform hergestellt, so muß sie zur Beobachtung i. A. abgekühlt und "eingefroren" werden. Die Gleichgewichtsform kann aber während der zum "Einfrieren" benötigten Zeit eine Formänderung erfahren. In diesem Fall würde eine verfälschte Gleichgewichtsform beobachtet.

Inwieweit die durch Ionenbeschuß hergestellten zweidimensionalen "Leerstellenkristalle" den oben angegebenen grundsätzlichen und experimentellen Bedingungen an Gleichgewichtskristalle genügen, wird in Kapitel 4.3 untersucht.

2.5 Rastertunnelmikroskopie

In diesem Kapitel wird kurz das Funktionsprinzip des Rastertunnelmikroskops und der theoretische Standartansatz der Rastertunnelmikroskopie dargestellt. Die Grenzen dieses Theorieansatzes, der für das Verständnis der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse genügt, werden skizziert und Probleme der STM Theorie benannt. Ausführlicher wird auf die Schwierigkeit der Bildinterpretation von STM-Bildern a priori unbekannter Probenmorphologien eingegangen und zwei Auswege aus dieser Problematik werden skizziert.

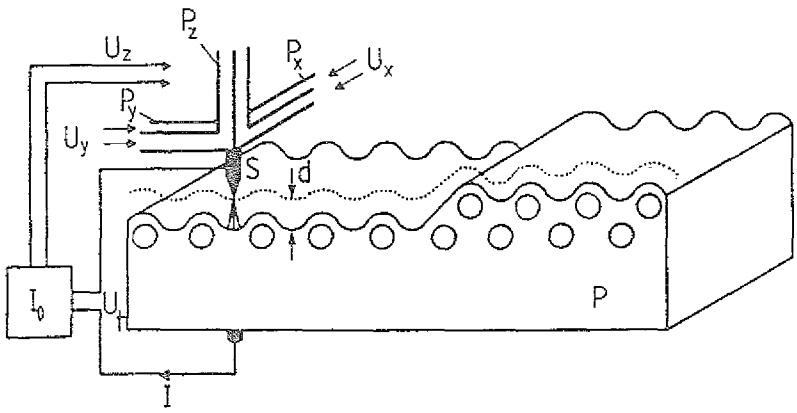


Abb. 17. Funktionsprinzip des STM: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des STM /81./

In Abb. 17 ist schematisch der Bereich der Tunnelstrecke in einem konventionellen STM dargestellt /81./. Die Tunnelstrecke wird auf einem schwingungsgedämpften und gegen sonstige äußere Einflüsse isolierten Grundkörper hergestellt, indem eine Spitze S in einen Abstand d der Größenordnung einiger Å an die leitende Oberfläche der Probe P angenähert wird. Aufgrund des Tunneleffekts fließt bei einer kleinen angelegten Spannung U_t - der Größenordnung einiger 10mV - ein kleiner Tunnelstrom I - der Größenordnung einiger nA - durch die Lücke zwischen Probe und Spitze. Die Stärke dieses Tunnelstroms ist nun, wie unten demonstriert wird, exponentiell vom aktuellen Wert des Abstandes d abhängig; er ändert sich typischerweise um eine Zehnerpotenz bei einer Abstandsänderung Δd um 1Å. Diese starke Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms lokalisiert den Bereich signifikanter Stromdichte daher auf den Raum zwischen dem äußersten Ende der Spitze und einen kleinen diesem Spitzenende gegenüberliegenden Probenbereich. Durch Variation des Wertes U_z einer Regelspannung, die eine Längenänderung des piezoelektischen Stellelementes P_z bewirkt, ist der Abstand d zwischen Probe und Spitze und damit der aktuelle Wert des Tunnelstromes I zwischen beiden va-

riabel. Über einen Regelkreis kann daher ein fest gewählter Sollwertstrom I_0 für die Tunnelstrecke eingeregelt werden. Durch geeignete Spannungsgeneratoren für Ablenkspannungen U_x und U_y, die an die Stellelemente P_x und P_y angelegt werden, läßt sich eine Rasterbewegung parallel zur Probenoberfläche erzeugen. Um den Tunnelstrom während der Rasterbewegung auf seinem vorgegebenen Sollwert I_0 zu halten, sind durch die Probenoberfläche bedingte Regelspannungsänderungen U_z notwendig: Die Tunnelspitze folgt in einer ersten Näherung der Probentopographie in einem durch I_0 festgelegten Abstand d. Die während der Rasterbewegung notwendigen Änderungen der Regelspannung als Funktion der Ortskoordinaten x und y dargestellt, ergeben daher ein Bild der Probentopographie. Durch die starke Lokalisierung des Tunnelstroms auf kleine Probenflecke können solche STM-Bilder unter günstigen Umständen die atomare Oberflächenstruktur der Probe wiedergeben /82., 83./. Die oben beschriebene Funktionsweise des Tunnelmikroskops bei konstantem Tunnelstrom wird auch als "constant current mode" bezeichnet. Zum schnellen Abrastern glatter Proben eignet sich auch der "constant height mode", bei dem die Spitze bei ausgeschaltetem Regelkreis über die Probe rastert und direkt die lokalen Stromänderungen gemessen werden. Daneben gibt es andere Betriebsweisen, die z. B. Information über die lokale Austrittsarbeit /12./ oder die räumliche Verteilung elektronischer Zustände liefern /84./.
Ein reales Tunnelmikroskopsystem benötigt eine gute Stabilität aller Spannungsversorgungen, eine rauscharme Elektronik und eine ausgefeilte Bildverarbeitung. Die Tunnelstrecke muß vor äußeren Einflüssen wie mechanischen Schwingungen und Temperaturschwankungen geschützt werden, die eine ungewollte Bewegung der Spitze gegen die Probe bewirken. Der Trend der letzten Jahre ging hin zu kleinen, mechanisch stabilen Mikroskopen, die einen inhärenten Schutz der Tunnelstrecke vor äußeren Einflüssen bieten /85., 86., 87., 88., 89., 90., 91., 92./. Einige Kriterien für den Aufbau eines Rastertunnelmikroskops werden in Kapitel 3.2 angesprochen (eine Übersicht geben /93., 94., 95./).

Das Problem der Theorie der Rastertunnelmikroskopie besteht in der Bestimmung des Tunnelstroms $I(\vec{r}_0, U_t)$ als Funktion des Ortes der Spitze $\vec{r}_0$ und der angelegten Tunnelspannung U_t. In der Praxis der Tunnelmikroskopie sind zwei "einfache" Spezialfälle dieses Problems relevant: Einerseits kann der Tunnelstrom $I(U_t)_{|\vec{r}_0}$ für einen festen Spitzenort $\vec{r}_0$ als Funktion der Spannung betrachtet werden (Punktspektroskopie), andererseits kann der Tunnelstrom $I(\vec{r}_0)_{|U_t}$ für eine feste Spannung zwischen Probe und Spitze als Funktion des Ortes betrachtet werden (Probentopographie). Für den ersten Fall benötigt man die Theorie der Tunnelspektroskopie, die hier nicht behandelt wird (eine Übersicht

gibt /96./), und für den zweiten Fall die Theorie der topographischen STM-Bilder, die im folgenden dargestellt wird.

Die von Tersoff und Hamann entwickelte Theorie der STM-Bilder / 97., 98., 99., 100., 101., 102./ basiert auf der Anwendung des Transfer-Hamiltonian-Formalismus von Bardeen /103./ auf die Tunnelstrecke. In diesem Formalismus wird die Elektronübergangswahrscheinlichkeit zwischen Spitze und Probe durch den Überlapp der ungestörten Spitzenwellenfunktionen Ψ_ν und der Probenwellenfunktionen Ψ_μ ermittelt. Der durch die angelegte Tunnelspannung U_t resultierende Nettostrom I wird in erster Ordnung durch

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU_t)] \, |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \qquad [2.5.1]$$

beschrieben, wobei f die Fermifunktion, $M_{\mu\nu}$ das Tunnelmatrixelement zwischen den Zuständen Ψ_μ der Probe und Ψ_ν der Oberfläche, E_μ bzw. E_ν die Energien der ungestörten Zustände Ψ_μ bzw. Ψ_ν sind und die δ Funktion die Energieerhaltung gewährleistet. Zwar ist [2.5.1] formal analog der üblichen Störungsrechnung, aber in diesem Fall wird die Kopplung zwischen **zwei** Systemen mit verschieden Basissätzen betrachtet. Das Problem der Berechnung des Stroms besteht damit wesentlich in der Auswertung des Tunnelmatrixelements. Dazu wird die Probenwellenfunktion nach reziproken Oberflächengittervektoren $\vec{G}$ entwickelt. Da die mikroskopische Struktur der Spitze unbekannt ist, wird sie in der Nähe der Probenoberfläche als sphärischer Potentialwall des Radius R am Ort $\vec{r}_0$ approximiert (Abb. 18). In dieser s-Wellennäherung wird die Spitzenkugelwelle auf der Probenoberfläche ebenfalls nach Oberflächengittervektoren $\vec{G}$ entwickelt.

Das Auswerten des Matrixelements nach $\vec{G}$ für den Grenzfall kleiner Tunnelspannung und tiefer Temperatur ergibt das zentrale Resultat

$$I \propto U e^{2kR} \rho(\vec{r}_0, E_f) \qquad [2.5.2]$$

Dabei ist $k = \sqrt{2m\Phi}/\hbar$ die reziproke Dämpfungslänge der Wellenfunktion ins Vakuum, Φ die Barrierenhöhe und

$$\rho(\vec{r}_0, E) = \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E) \qquad [2.5.3]$$

die lokale Oberflächenzustandsdichte (LDOS) am Ort $\vec{r}_0$ des Krümmungsmittelpunkts der Spitze. Gleichung [2.5.2] besagt also, daß der Tunnelstrom I proportional der LDOS bei

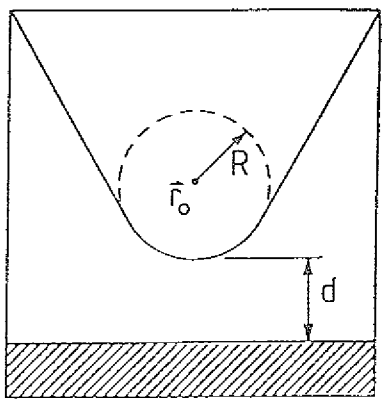


Abb. 18. Tunnelkontakt: Geometrie des Kontakts beim STM /97./

der Fermienergie am Ort $\vec{r}_0$ ist; **beim "constant current mode" folgt die Spitze den Konturlinien konstanter lokaler Oberflächenzustandsdichte.**
Durch Einsetzen von

$$|\Psi_v(\vec{r}_0)| \propto e^{-2k(R+d)} \qquad [2.5.4]$$

in Gleichung [2.5.2] ergibt sich die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand d zwischen Spitze und Probe:

$$I \propto e^{-2kd} \qquad [2.5.5]$$

Gleichung [2.5.2] und ihre Interpretation kann als zutreffend für die in dieser Arbeit diskutierten STM-Bilder angesehen werden. Die dargestellten Bilder wurden bei relativ kleinen Tunnelspannungen, nicht zu kleinen Tunnelabständen, von sauberen metallischen Proben und mit von der Theorie hinreichend gut approximierten /102./ metallische Spitzen aufgenommen. Die Tatsache, daß in den gezeigten Aufnahmen der Pt(111) Fläche auf atomar glatten Terassen keine atomare Auflösung zu beobachten ist, liegt in der Kleinheit der Welligkeit begründet: Unter typischen Tunnelbedingungen verschwindet sie im Rauschen des Tunnelstroms /104./.

Im weiteren werden drei Begrenzungen von Gleichung [2.5.2] und ihrer Interpretation aufgezeigt. Bei der Ableitung von [2.5.2] wird explizit der Fall kleiner Tunnelspannung zwischen Spitze und Probe vorausgesetzt. Für die Untersuchung von Metallen kann diese Annahme i. A. gut erfüllt werden, aber für Halbleiter liegt die Fermikante in einer Bandlücke, und Tunnelspannungen im Voltbereich sind i. A. für einen nennenswerten Tunnelstrom notwendig. Eine einfache Erweiterung von [2.5.2] ist für eine solche Situation

nicht möglich /102./. Effekte der Energieabhängigkeit des Tunnelmatrixelements, des selektiven Tunnelns in Zustände an der Bandkante oder der Bandverbiegungen an der Oberfläche haben dann einen starken Einfluß auf die STM-Bilder.
Wenn der Abstand von Spitze und Probe nur noch einige Å beträgt ist die Wechselwirkung von Spitze und Probe sicher nicht mehr als klein anzusehen. Die Grundannahme des Bardeen'schen Störungsansatzes der schwachen Kopplung der Hamiltonians von Spitze und Probe bricht damit zusammen und der Störansatz [5.2.1] wird unzulässig. Tatsächlich ist der Tunnelwiderstand für sehr kleine Abstände - $d < 5$Å - nicht mehr durch [2.5.2] adäquat beschreibbar /105., 106./. Insbesondere wird durch die Wechselwirkung von Spitze und Probe für sehr kleine Abstände die Barrierenhöhe Φ stark abgesenkt /107./. Am entscheidensten aber vielleicht ist, daß für kleine Tunnelabstände Kräfte zwischen Spitze und Probe eine Rolle zu spielen beginnen. Erstmals wurden Kräfte zwischen Spitze und Probe angenommen, um die großen Korrugationen von mehreren Å in den Bildern der atomaren Struktur von Graphit zu erklären /108., 109., 110./. Aber auch die atomare Auflösung dichtgepackter Metalloberflächen mit dem Tunnelmikroskop /83., 111./ mit Korrugationen im Bereich einiger zehntel Å deutet auf mechanische Wechselwirkungen von Spitze und Probe hin /111., 112./.
Schließlich bleibt die Frage nach der praktischen Reichweite des von Tersoff und Hamann verwendeten Modells der Spitze als einer s-Wellenfunktion. Tromp u.A. /113./ konnten zeigen, daß bei der Abbildung von Halbleiteroberflächen die elektronische Struktur der Spitze einen deutlichen Beitrag zur Struktur der gemessenen STM-Bilder liefert. Tersoff konnte andererseits demonstrieren /102./, daß die Interpretation der Tunnelbilder als Konturlinien konstanter LDOS für Metalloberflächen auch für sehr allgemeine Annahmen über die elektronische Spitzenstruktur gültig bleibt.

Die reale **Geometrie** von Spitzen kann allerdings die Bildinterpretation unter bestimmten Bedingungen, wie im folgenden gezeigt wird, ganz erheblich beeinflußen. Eine reale Spitze vom typischen, mittleren Krümmungsradius einiger 100Å bis einiger 1000Å kann immer als unregelmäßig geformte i. A. nicht rotationssymmetrische Fläche betrachtet werden, auf der kleine Strukturen - Mikrospitzen - von sehr viel kleinerem Krümmungsradius sitzen (Abb. 19). Eine solcher Mikrospitzen trägt dann jeweils den Tunnelstrom. Evidenz für dieses Bild geben einige Beobachtungen. Spitzenabdrücke von Spitzen in weichen Proben lassen den Schluß auf Spitzenenden mit Krümmungsradien unter 10Å auf sehr viel größeren Basisspitzen zu /114./. Feldionenmikroskopabbildungen frisch geätzter Spitzen zeigen zahlreiche kleine unregelmäßige Strukturen auf der Spitze /115./ TEM Aufnahmen der meist verwendeten in <110> Richtung orientierten Wolframspitzen zeigen statt einem kugelförmigen Ende ein von der Form eher

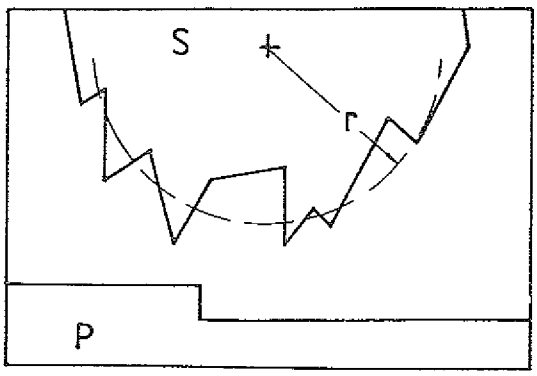


Abb. 19. Tunnelspitze: Eine Spitze des mittleren Radius r besitzt eine unregelmäßige Oberfläche mit kleinen Strukturen - Mikrospitzen - von denen die jeweils der Probenoberfläche nächstgelegene den Tunnelstrom trägt.

spatenförmiges Spitzenende /116./. Die stärkste Evidenz für das Bild der unregelmäßgen Spitze mit vielen Mikrospitzen kommt aber aus der oft störenden Anwesenheit von Doppel- oder Mehrfachspitzeneffekten in STM-Bildern von relativ glatten Proben mit einzelnen Defekten. So wurden Bilder der 7x7 Rekonstruktion auf Si(111) berichtet /117./, die nur durch Tunnelspitzen mit zwei Tunnelatomen im Abstand zwischen 3Å und 20Å erklärbar waren. Die Verdopplung von Gräben und Bergen auf der Si(110) Fläche wurde durch eine gabelförmige Spitze mit einem Zinkenabstand von 80Å beschrieben /118./. Es sei betont, daß ähnliche Spitzeneffekte auf gut präparieren Flächen typischerweise von Praktikern der Tunnelmikroskopie beobachtet werden können. Solange die untersuchten Oberflächenmorphologien relativ glatt sind und nur ab und an einzelne Defekte wie Stufen, Krater oder Hügel aufweisen, werden durch Mehrfachspitzeneffekte beeinträchtigte Messungen meist leicht erkannt und dementsprechend verworfen.

Anders ist die Situation für Proben mit rauher Oberfläche. Als rauh kann man sich die Morphologie nach der Zerstäubung oder dem epitaktischen Wachstum mehrerer Monolagen bei nicht zu hohen Temperaturen vorstellen, d. h. für dreidimensionale Abtragung oder dreidimensionales Wachstum. Bei rauhen Proben werden die Höhenvariationen der Oberfläche zumindest größenordnungsmäßig vergleichbar mit der lateralen Ausdehnung der Oberflächenstrukturen. Den Einfluß der Probenrauhigkeit auf das Tunnelbild veranschaulicht Abb. 20. Für die relativ glatte Probe von Abb. 20b werden auch feine Oberflächenstrukturen durch die Modellspitze korrekt wiedergegeben, hingegen für eine rauhe Oberfläche zeigt Abb. 20a, wie ein völlig falsches Bild der Oberfläche entsteht.

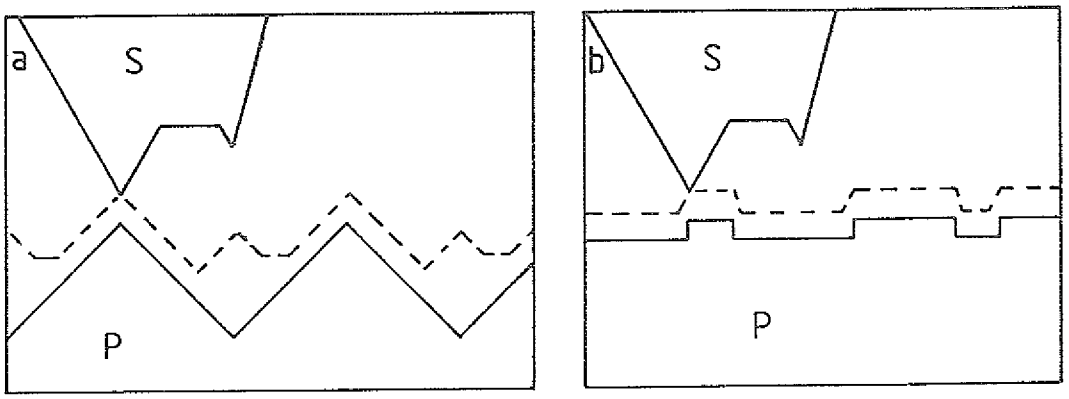


Abb. 20. Abbildungseigenschaften und Probenrauhigkeit: Gestrichelt eingetragen ist der Weg des äußersten Endes der Spitze, der maßgebend für die gemessene Morphologie ist. (a) rauhe Probe, (b) relativ glatte Probe

Abb. 21 zeigt die Probenmorphologie nach 50ML Abtragung bei einer Zerstäubungstemperatur von 625K. Die ersten Aufnahmen dieser Morphologie zeigt

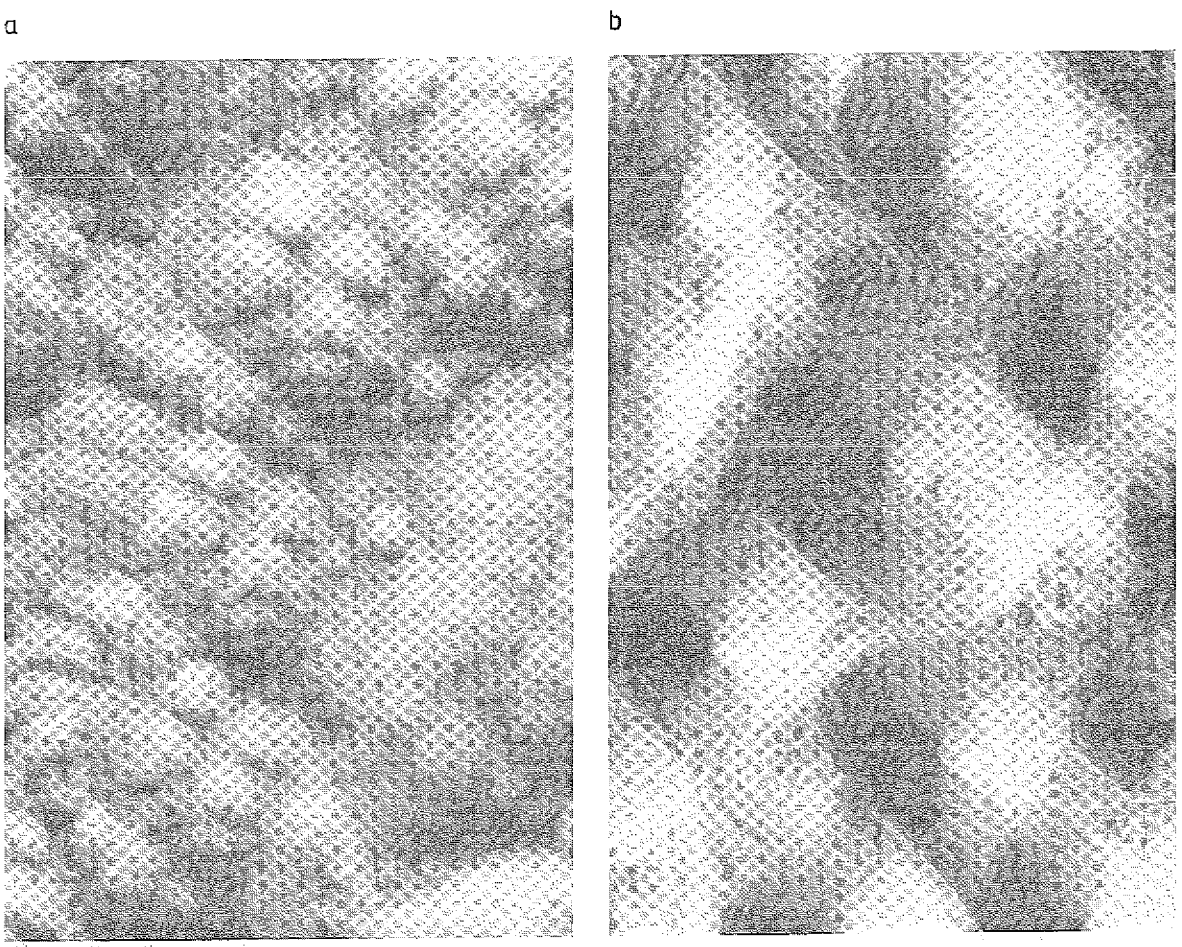


Abb. 21. Rauhe Probenoberfläche: $T_s = 625K$, $A = 50ML$, $R = 1650Å \times 1000Å$ (A = Abtragung, T_s = Zerstäubungstemperatur, R = Rasterweite) (a) beobachtete Morphologie vor der Spitzenoptimierung, (b) "echte" Morphologie

Abb. 21a. Aufgrund von Vorinformationen war klar, daß diese beobachtete Hügelstruktur **nicht** die reale Oberflächentopographie sein konnte. Vielmehr wurden Krater erwartet, die aus ineinandergestapelten hexagonalen Leerstelleninseln gebildet sein sollten. Durch systematische Veränderung der Spitzenform (siehe Kapitel 3.3) in einem längerandauernden Probierprozeß konnte schließlich die "echte" Oberflächentopographie abgebildet werden (Abb. 21b). Das Resultat von Abb. 21b konnte nur durch die Kombination von zielgerichteter Spitzenmodifikation und wiederholter kritischer Beurteilung der erhaltenen Topographien anhand der bekannten Form der hexagonalen Leerstelleninseln erhalten werden. Diese Leerstelleninselform, die in der echten Topographie enthalten sein mußte, diente hier also als **Eichstruktur**. Bei der Zerstäubung von 5ML bei einer Zerstäubungstemperatur von 550K, einer Temperatur bei der größere Oberflächenneigungswinkel als bei 625K vermutet werden, war es innerhalb eines Meßtages nicht mehr möglich, die Spitze so zu modifizieren, daß die echte Oberflächentopographie abbildbar gewesen wäre. Auch ein solches Negativresultat läßt sich natürlich nur durch die Anwesenheit von Eichstrukturen in der Oberfläche gewinnen.

Die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie zur Untersuchung rauher Oberflächen ist also nur bedingt möglich. Insbesondere wenn die Bilder keine weitere Struktur außer Hügeln und Tälern zeigen wie etwa für viele zerstäubte Oberflächen oder aufgebrachte dünne Filme, scheint es kaum möglich, die "echte" Probentopographie zu erkennen. Die von einigen Autoren vorgenommene Anwendung des STM zur Bestimmung der Morphologie und der Quantifizierung der Rauhigkeit solcher Oberflächen ist daher leicht systematischen Fehlern ausgesetzt /119., 120., 121., 122./. Auch die Entfaltung von Bildern rauher Oberflächen mit dem Modell einer zylindersymmetrischen "Einzelspitze", um die "echte" Probenmorphologie zu erhalten /123./, erscheint nicht immer gerechtfertigt. Sowohl die Annahme einer zylindersymmetrischen Spitze als auch die Annahme, daß ein Bild durch eine Spitze mit nur einer Mikrospitze bestimmt wird, ist i. A. nicht haltbar.

Nach dem oben Gesagten bieten sich für die Untersuchung unbekannter rauher Proben ohne Eichstrukturen (U-Proben) zwei mögliche Verfahren an: Einerseits kann die Abbildungsqualität der Spitze parallel zur Untersuchung der U-Probe durch Kontrolle und Modifikation an einer Probe mit Eichstrukturen (E-Probe) optimiert werden. Andererseits können mithilfe der Feldionenmikroskopie Spitzen definierter Geometrie präpariert werden, so daß zumindest prinzipiell eine Entfaltung der beobachteten Morphologie der U-Probe möglich wird.

Problematisch bleibt die Untersuchung rauher Oberflächen auch bei Anwendung dieser Verfahren, und für zu große Probenrauhigkeiten wird die Abbildung der "echten" Oberflächentopographie durch das STM unmöglich bleiben.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß für rauhe Oberflächen eine Ableitung der Probentopographie aus dem STM-Bild i. A. nicht möglich ist und wenn überhaupt, nur bei Verwendung von Spitzen kontrollierter Abbildungsqualität oder definierter Geometrie möglich wird.

2.6 Exkurs: Präparation von Spitzen definierter Geometrie

Im Rahmen der Entwicklung der Apparatur für die Untersuchung der Oberflächenmorphologien von Proben nach Ionenbeschuß wurden Experimente fortgeführt, die es erlauben, Tunnelmikroskopspitzen mit atomarer Genauigkeit zu präparieren. Basis dieser Experimente war eine Kombinationsapparatur aus Feldionen- und Tunnelmikroskop /124./. Da die Experimente keine Bedeutung im Rahmen der in dieser Arbeit beschriebenen Tunelmikroskopmessungen erlangten, die Ergebnisse aber durchaus für ähnliche Untersuchungen von Interesse sein können, werden sie im Rahmen dieses Exkurses skizziert.
Die Experimente hatten zwei Zielrichtungen:

1. Es sollten sehr scharfe Monospitzen - d. h. Spitzen mit genau einer Mikrospitze - definierter Geometrie präpariert werden. Solche Spitzen sollten wie in Kapitel 2.5 begründet u. A. vorteilhaft bei der Untersuchung rauher Oberflächen sein.

2. Spitzen, die während der Rastertunnelmikroskopie durch Spitze-Probe Kontakt verstumpfen, sollten In-Situ (d. h. insbesondere ohne Spitzenwechsel) durch "Wiederanschärfung" repariert werden.

Zur Durchführung der Experimente werden elektrolytisch geätzte Spitzen (s. Kapitel 3.3) in das in Referenz 124. beschriebene Tunnelmikroskop eingebaut und durch Feldionen- (FIM) oder Feldelektronenmikroskopie (FEM) auf einen Schirm abgebildet. Als Spitzenmaterial wird in <111> Richtung orientierter Wolframeinkristalldraht verwendet, der, wie von Fink /125./ erstmals beschrieben, besonders geeignet zur Anfertigung sehr scharfer Wolframspitzen ist: Aufgrund der hohen Oberflächenspannung γ der (111) Facette bildet sich die am äußersten Ende der Spitze gelegene (111) Facette besonders klein aus. Die Spitze wird bei positivem Spitzenpotential mittels Elektronenstoßheizung ausgeglüht /126./. Durch Glühen von einigen Minuten verrundet die Spitze allmählich von Krümmungsradien um 100Å auf solche um 500Å (dabei wird mittels LN_2 Kühlung gegengekühlt, um eine übermäßige Erwärmung des STM zu verhindern). Umpolung der Spitze auf negatives Potential und Erhöhung desselben, bis ein Feldelektronenstrom im μA-Bereich emittiert wird, erlaubt bei einem Neon Partialdruck von ca. 10^{-5}mbar die Erzeugung zahlreicher, auf die Spitze fokussierter Ionen /127./. Die Zerstäubung der Spitze durch diese Ionen und gelegentliches kurzes Ausheilen der Spitze ermöglicht es, die Spitze von Krümmungsradien um 500Å auf Krümmungsradien der Größenordnung 50Å

anzuschärfen. Eine solcherweise angeschärfte Spitze zeigt Abb. 22nach einigen Monolagen Feldverdampfung.

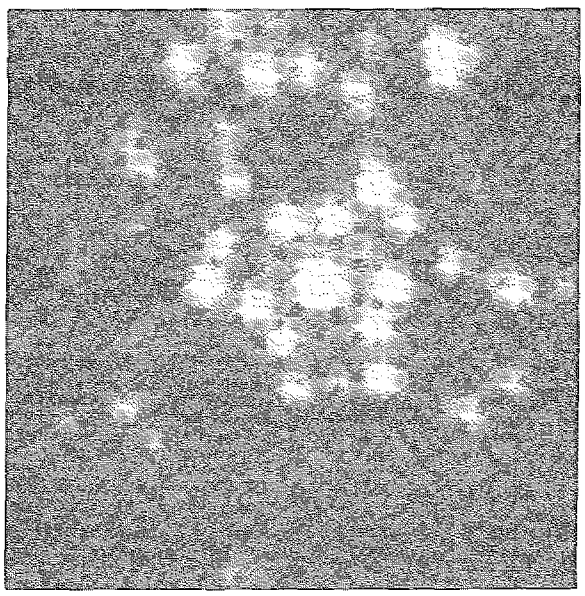


Abb. 22. Spitzenschärfung: FIM-Bild einer in <111> Richtung orientierten Wolframspitze nach Ne^+ Ionenbeschuß, kurzem Ausheilen und Feldverdampfung einiger Monolagen.

Die Spitze besteht aus einer einzigen wohldefinierten Mikrospitze von dreizähliger Symmetrie. Das äußerste Ende der Spitze besteht typischerweise aus einem oder drei Atomen (solche Spitzen wurden erstmals in /125./ beschrieben). Dieser Anschärfungsprozeß kann für eine Spitze **mehrfach** wiederholt werden und begründet damit die Aussicht verstumpfte Spitzen im STM reparieren zu können.

Wird eine solche Spitze nun kurzen, wenige Sekunden langen Heizzyklen ausgesetzt und dabei zwischen jedem Zyklus ein Feldemissionsbild aufgenommen, so zeigt sich eine systematische Veränderung der Größe und Form der elektronenemittierenden Facetten (Abb. 23a und b). Werden die Heizzyklen im "richtigen" Moment unterbrochen, so kann ein Feldemissionsbild dreizähliger Symmetrie mit Feldemission ausschließlich von der Umgebung der (111) Facette beobachtet werden (Abb. 23). Das zu einem solchen Feldelektronenmuster gehörige FIM-Bild zeigt Abb. 23d. Die im Vergleich zu Abb. 22 wesentlich kleinere Vergrößerung zeigt eindeutig den größeren mittleren Krümmungsradius der Spitze an. In der Abbildung ist nur ein kleiner Teil der Spitze um die aus 3 Atomen gebildeten (111) Facette sichtbar. Durch Variation der Abbildungsspannung und lagenweise Feldverdampfung zeigt sich, daß sich eine sehr scharfe Mikrospitze auf einer relativ runden Basisspitze gebildet hat. Sowohl Feldelektronen als auch Feldionen scheinen praktisch nur aus dem Bereich der 3 zentralen Atome emittiert

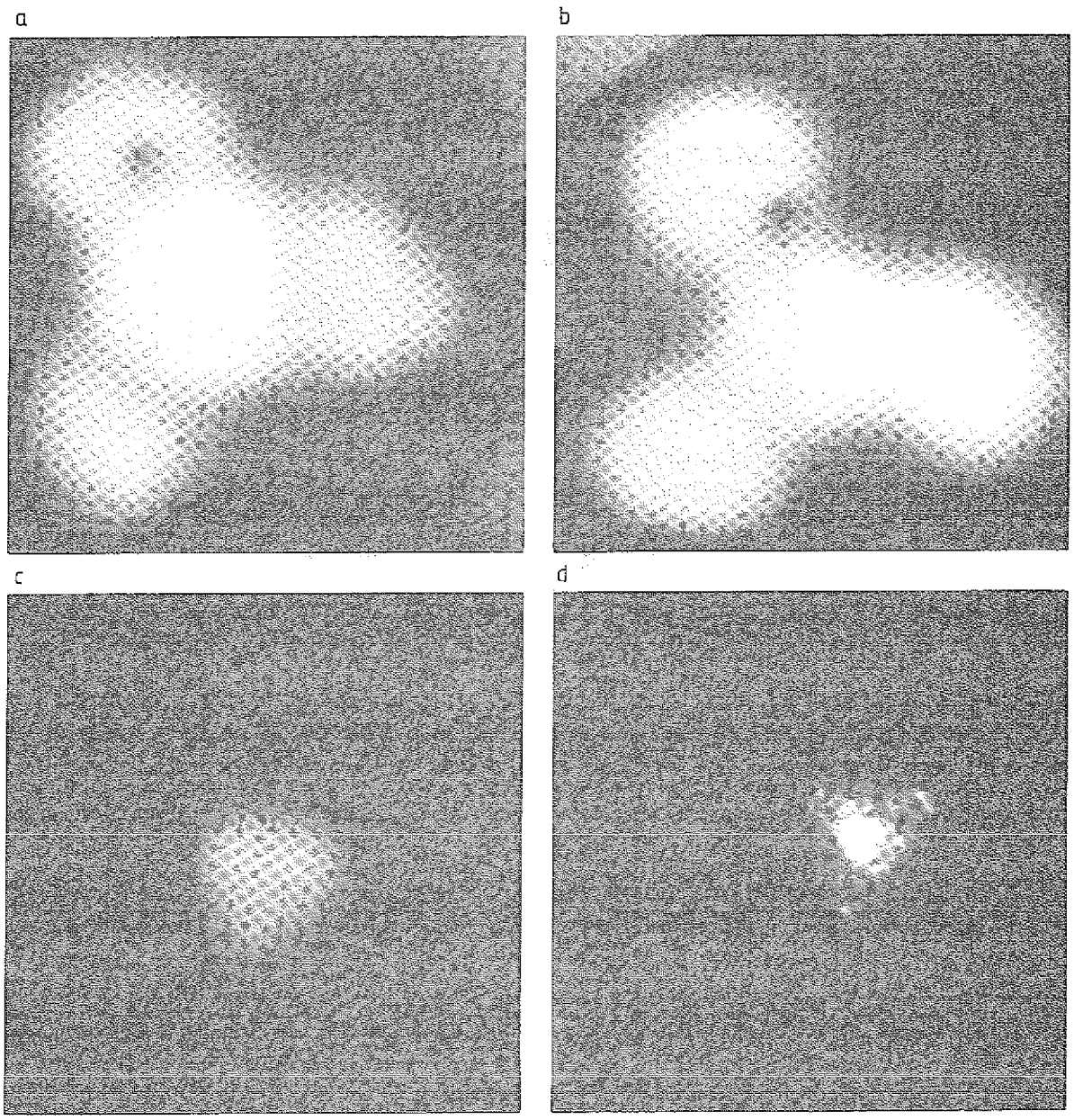


Abb. 23. Emissionsbilder nach Heizzyklen: (a) FEM-Bild nach Ne^+ Ionenbeschuß und kurzem Ausheilen, (b) FEM-Bild nach 3 Heizzyklen, (c) FEM-Bild nach weiteren Heizzyklen, Elektronenemission nur noch aus dem Bereich um die (111) Facette, (d) zu (c) gehöriges FIM-Bild.

zu werden. Neben den hervorragenden Emissionseigenschaften einer solchen Spitze (Feldionenemission in einen Öffnungswinkel von 0,5° und Feldelektronenemission in einen Öffnungswinkel von 4°) scheint ihre günstige Anordnung für die Tunnelmikroskopie interessant zu sein: Sie ist mechanisch vermutlich sehr stabil aufgrund des großen Krümmungsradius der Basis und hat eine scharfe Mikrospitze. Eine solche Spitze sollte auch für die Untersuchung rauher Oberflächen geeignet sein.

Spitzen mit ähnlichen Emissionseigenschaften wurden bereits von Fink /128./ und insbesondere auch mit ähnlicher Geometrie von Binh /129./ beschrieben. Interessanterweise konnte letzterer die von ihm beschriebene Spitzengeometrie, die "teton-tip", nur durch Glühen der Spitze bei Temperaturen von 1500-1800K in hohen Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-6} bis 10^{-4}mbar erhalten. Die Ausbildung einer zur "teton-tip" ähnlichen Geometrie der Spitze in Abb. 23d beruht daher auf einem anderen Mechanismus. Im Gegensatz zu den üblichen Heizverfahren für Feldemitter beruht das hier angewandte Verfahren auf Elektronenstoß. Dabei liegt die Spitze auf erheblichem positivem Potential von einigen 100V während der Erwärmung. Bereits von Swanson und Crouser /130./ wurde bei angelegtem positivem Potential beim Spitzenglühen eine Schärfung von in <100> Richtung orientierten Wolframspitzen beobachtet ("field build-up"). Vermutlich handelt es sich daher bei der beobachteten Spitzengeometrie in Abb. 22d ebenfalls um das Resultat eines "field build-up" Prozesses.

Zusammenfassend konnte eine in ein Rastertunnelmikroskop eingebaute Spitze durch Ne^+ Ionenbeschuß, Heizen mittels Elektronenstoß bei angelegtem Spitzenpotential und Feldverdampfung wiederholt in für die Tunnelmikroskopie vorteilhafte Geometrien angeschärft werden. Für die praktische Anwendung solcher Spitzen wird lediglich eine sehr empfindliche Annäherungsautomatik für die Annäherung der Spitze an die Probe benötigt. Mit der in Kapitel 3.2 beschriebenen Grobannäherung dürfte sich dieses Problem auf eine schnelle elektronische Schaltung reduzieren.

3.0 UHV-Experiment für STM Untersuchungen nach Ionenbeschuß

3.1 Konzeption der Apparatur

Die Vorraussetzung für die später beschriebenen Experimente und zeitlich erstes Ziel dieser Promotionsarbeit war der Aufbau einer Ultrahochvakuumapparatur für STM-Untersuchungen an In-Situ durch Ionenbeschuß morphologisch veränderten Proben. Bereits im Einführungskapitel und besonders im Kapitel 2.3 wurde dargestellt, daß der thematische Ausgangspunkt der Experimente dieser Arbeit die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der beschußinduzierten Probenmorphologie ist. In diesem Ansatzpunkt sind bereits die wesentlichen Randbedingungen für den Aufbau der Apparatur enthalten:

1. Die reproduzierbare Herstellung einer sauberen und ausgeheilten Ausgangsprobe ist Vorrausetzung für jede solche Untersuchung. Dazu sind neben Ultrahochvakuum (UHV) in der Apparatur die Methoden und Verfahren, eine saubere Oberfläche herzustellen und zu kontrollieren, notwendig (Zerstäubung durch Ionenbeschuß, Glühen der Probe, Einlassen von Gaspartialdrücken, Augerelektronenspektroskopie (AES) zur Beurteilung der chemischen Reinheit und niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) zur Beurteilung von Ausheilung und Struktur der Probe).

2. Vollständige Temperaturkontrolle der Probe während und nach der Morphologieveränderung und genaue Bestimmung und Einhaltung der Beschußparameter (Ionenenergie, Ionenfluß und -fluenz) sind notwendig. Ein weiter Temperaturbereich für die Erzeugung der Probenmorphologie ist anstrebenswert, insbesondere auch tiefe, nur mit Kühlmitteln erreichbare Temperaturen.

3. Die Rastertunnelmikroskopie als die höchstauflösende Realraummethode zur Oberflächenuntersuchung ist als Hauptuntersuchungungsmethode für die Probenmorphologie vorgesehen.

Gerade die Verbindung von STM-Untersuchung und vollständiger Temperaturkontrolle der Probe stellt eine besondere Schwierigkeit für die geplanten Experimente dar. Bei üblichen UHV-Apparaturen mit Rastertunnelmikroskop wird die Probe nach der Präparation mittels eines Transfersystems /131., 132./ in die STM-Untersuchungsposition gebracht. Um bei diesem Konzept die Probenmorphologie bei einer bestimmten Temperatur (z.B. 245K) herzustellen und zu untersuchen, sind drei Heiz-, Kühl-, und

Temperaturmeßsysteme notwendig: Für die Temperaturkontrolle während der Präparation, während des Probentransfers und in der STM-Untersuchungsposition. Um diesen problematischen Aufwand zu umgehen, wurde ein neuartiges Linearmanipulatorkonzept und eine Variante der auf den Kopf gestellten Version des "beetle" STM entwickelt /133., 134., 85./.

Diese Version erlaubt es, das Mikroskop von oben auf die Probe abzusetzen,es anschließend in einfacher Weise in den Tunnelbereich zu bringen und ebenso leicht wieder von der Probe zu entfernen. Demzufolge konnte die Probe in einen "normalen", aber hochstabilen Manipulator eingebaut werden, der Probenheizung, -kühlung und -temperaturmessung erlaubt. Die Probe wird dann duch den Manipulator vor die verschiedenen Präparations- und Analysestationen bewegt (Abb. 24).

Eine weitere konzeptionelle Überlegung betrifft die In-Situ Präparation von STM-Spitzen. Im Exkurs in Kapitel 2.6 wurden Methoden dargestellt zur Präparation und "Reparatur" von STM-Spitzen. Diese Methoden sollten auch apparativ (Bildsystem, Wärmetauscher für Spitzenkühlung, Spitzenheizung, Helium Gaseinlaß und hochspannungsfeste Spitzenmontage im STM) in das UHV-Experiment integriert werden. Deshalb wurde darauf verzichtet, einen In-Situ Spitzenwechsel oder eine Schleuse für das STM zu implementieren. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß in die Konzeption und Konstruktion des Experiments auch der eher enge finanzielle Rahmen für den Aufbau der Apparatur eingegangen ist.

3.2 Realisierung der Apparatur

3.2.1 Gesamtapparatur

Die UHV-Apparatur wurde gemäß der Konzeption um den Manipulator herum aufgebaut (Abb. 24).

Das Manipulatorrohr selbst enthält die Probe auf einem Schwingungsdämpfungsblock nebst Klemmmechanismus, zwei Wärmetauscher für den Betrieb mit flüssigem Stickstoff für die Proben- und die Spitzenkühlung, die Proben- und die Spitzenheizung sowie einen Faradaybecher zur Bestimmung des Ionenstroms (siehe Kap. 3.2.2).

Das Manipulatorrohr ist in zwei in Kesselflanschen integrierten Gleitlagern geführt, die zusätzlich durch von Schiebedurchführungen betätigten Mechanismen festgeklemmt werden können. Das Rohr kann linear um 210mm verschoben werden und mittels einer angeflanschten Präzisionsdrehdurchführung um ca. 180° gedreht werden, so daß die mit 30mm senkrechtem Abstand von der Manipulatorachse angebrachte Probe vor fast alle in die tonnenförmige Kammer eingeschweißten Flansche gefahren werden kann.

Die Flansche sind im Prinzip in drei konzentrischen Kreisen um den Manipulator herum angebracht. Die Kreise auf den Linearpositionen (1) und (2) enthalten die notwendigen Geräte und Vorrichtungen zur Reinigung, Präparation und Charakterisierung der Probe, während die Linearposition (3) für STM-Untersuchungen der Probe und Spitzenpräparation und -charakterisierung vorgesehen ist (Abb. 24). Im Flanschkreis um die Linearposition (1) ist eine vier Gitter LEED-Optik /135./ (die ebenfalls als Energieanalysator für Augerelektronen verwendet wird), eine 3keV Elektronenkanone mit streifendem Einfall auf die Probe zur Erzeugung von Augerelektronen und das Pumpsystem montiert. Flansche für eine Verdampferquelle und einen Zylinderspiegelanalysator für Augerelektronen sind vorgesehen. Das Pumpsystem für die Kammer besteht aus einer Ionenzerstäuberpumpe mit 270l/s Saugvermögen, einer Kaltwand mit Titanverdampferpumpe und einer mittels Balgzugschieber absperrbaren magnetgelagerten Turbomolekularpumpe von 340l/s Saugvermögen /136./. Im Flanschkreis um die Linearposition (2) sind ein Mehrfachgaseinlaß für Probenreinigung und Adsorptionsexperimente, eine Ionisationsmeßröhre und eine zweistufig differentiell gepumpte Ionenquelle /137./ angebracht. Die Ionenquelle wird mittels einer Turbomolekularpumpe von 50l/s Saugvermögen differentiell gepumpt so daß der Kammerdruck während der Ionenstrahlzerstäubung lediglich auf 5×10^{-8}mbar ansteigt. Die Ionenquelle ist mit einem Gaseinlaß für mehrere Gase versehen, um verschiedene Beschußgase wählen zu können. Sowohl der Druck des Gasvorratsvolumens als auch

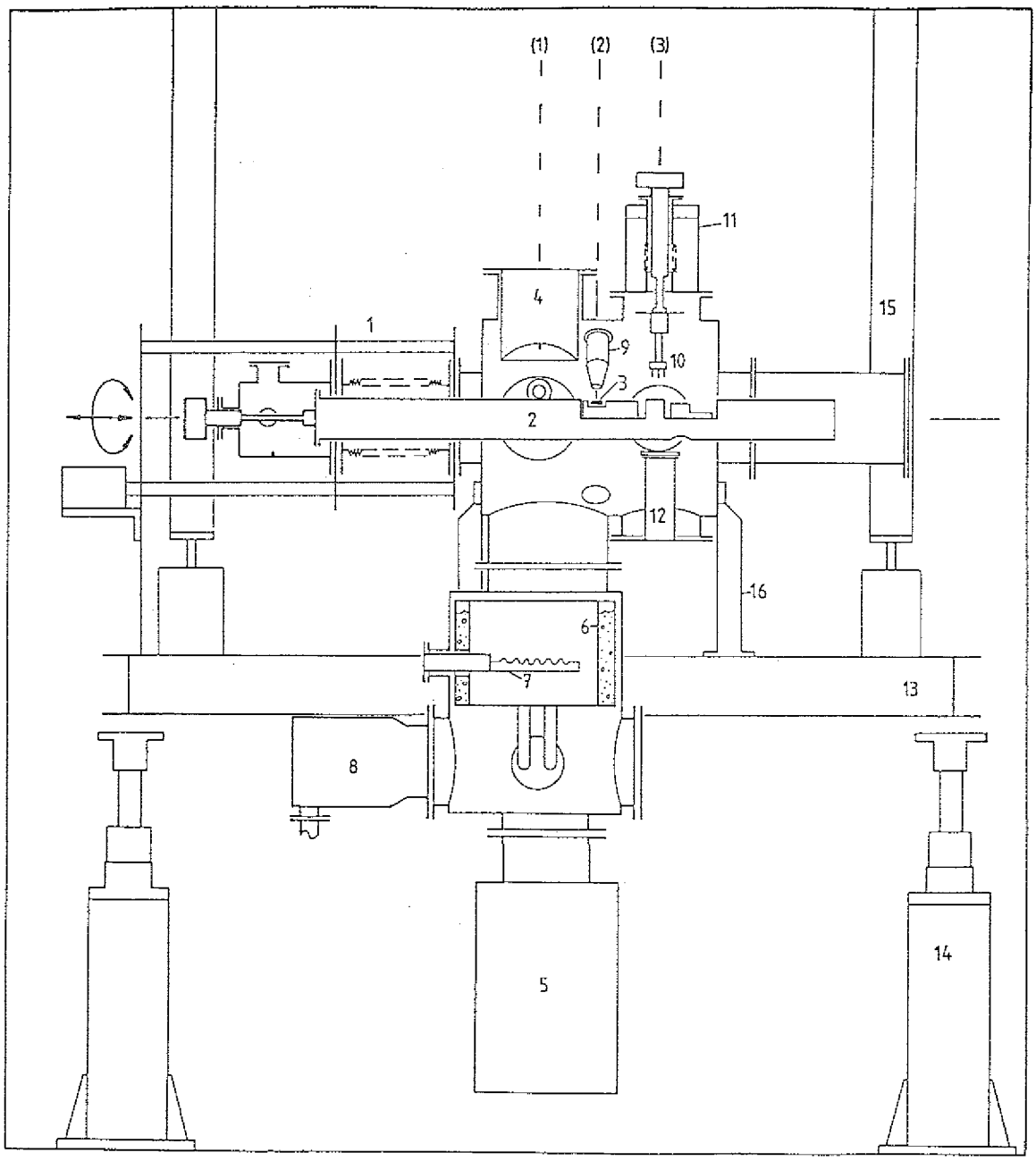


Abb. 24. Apparaturschnitt: Schematischer Schnitt durch die gesamte Apparatur mit Ansicht zurückliegender Teile. (1), (2), (3) sind die Positionen, um die herum die Flansche an die tonnenförmige Kammer angeschweißt sind. 1 Manipulator, 2 Manipulatorrohr, 3 Probe, 4 LEED-Optik, 5 Ionenzerstäuberpumpe, 6 Kaltwand, 7 Titanverdampfer, 8 magnetgelagerte Turbomolekularpumpe, 9 Ionenquelle, 10 Rastertunnelmikroskop, 11 STM Manipulator, 12 Bildsystem für FIM und FEM, 13 Trägerrahmen, 14 Montagefuß, 15 Zugfeder, 16 Kammerhalterung.

der Druck an der differentiellen Pumpstufe der Ionenquelle (der proportional dem Druck im Ionisationsraum ist) werden gemessen, wodurch eine reproduzierbare und genaue

Einstellung des Ionenflußes möglich ist. Im Flanschkreis um die Linearposition (3) sind das STM mit dem STM-Manipulator, das Bildsystem für FIM und FEM der Tunnelspitze, ein Helium Gasdiffusionseinlaß für Bildgas sowie ein Bewegungstab zum Festklemmen der Schwingungsdämpfungstufe montiert. Auf weiteren Flanschen befinden sich ein Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse und mehrere Sichtfenster zur Kontrolle der manuellen Operationen in der Kammer.
Das Ausheizen der Apparatur erfolgt durch Heizbänder bei einer Temperatur von nur 150°C, damit die temperaturempfindlichen Piezoröhrchen nicht depolarisieren und um deren Montageklebungen (mittels leitfähigem Epoxykleber) nicht zu beschädigen. Nach 24 stündigem Ausheizen werden Drücke von 1×10^{-10}mbar mit dem beschriebenen Pumpsystem erreicht, ohne die Kaltwand zu füllen.

Die gesamte UHV-Kammer ist in einem massiven Doppel-T-Trägerrahmen steif montiert. Durch Beschwerung des Rahmens mit Bleiziegeln wurde das System auf eine Masse von 600kg gebracht. Unterhalb des Rahmens sind vier in der Höhe veränderliche Montagefüße auf dem Laborboden montiert, während der Rahmen selbst an vier von der Labordecke herabhängenden Zugfedern befestigt ist (Abb. 24).
Während der STM-Messungen "schwebt" dann die gesamte Apparatur und ist nur über die 0,6m aus der Ruhelage ausgelenkten Federn mit dem Gebäude verbunden. Für Montagearbeiten und die Probenpräparation werden die Montagefüße allerdings hochgeschraubt und die Apparatur fest mit dem Fußboden verbunden.
Die Schwingungsisolierung des Systems Probe-Rastertunnelmikroskop beruht wesentlich auf der Schwingungsisolierung der gesamten Apparatur durch die Federaufhängung. Die Kombination einer niedrigen Resonanzfrequenz und einer hohen Güte des Oszillators (i. e. der Apparatur) sorgt für eine effektive Unterdrückung der Schwingungsübertragung von der Aufhängungsseite her schon bei sehr niedrigen Anregungsfrequenzen /138./, wie im folgenden demonstriert wird. Die Aufhängung an Zugfedersträngen sollte zu einer Resonanzfrequenz des Systems in Federrichtung (senkrechte Resonanz) von

$$f_z = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{g}{\Delta}}$$

führen /93./. Dabei ist g die Schwerebeschleunigung und Δ die Ruheauslenkung. Bei einer Ruheauslenkung von 0,6m erwartet man daher eine Resonanz bei 0,65Hz. Die Pendelfrequenz bei einer Aufhängung der Apparatur im Schwerpunkt ist gegeben durch

$$f_x = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{g}{l}}$$

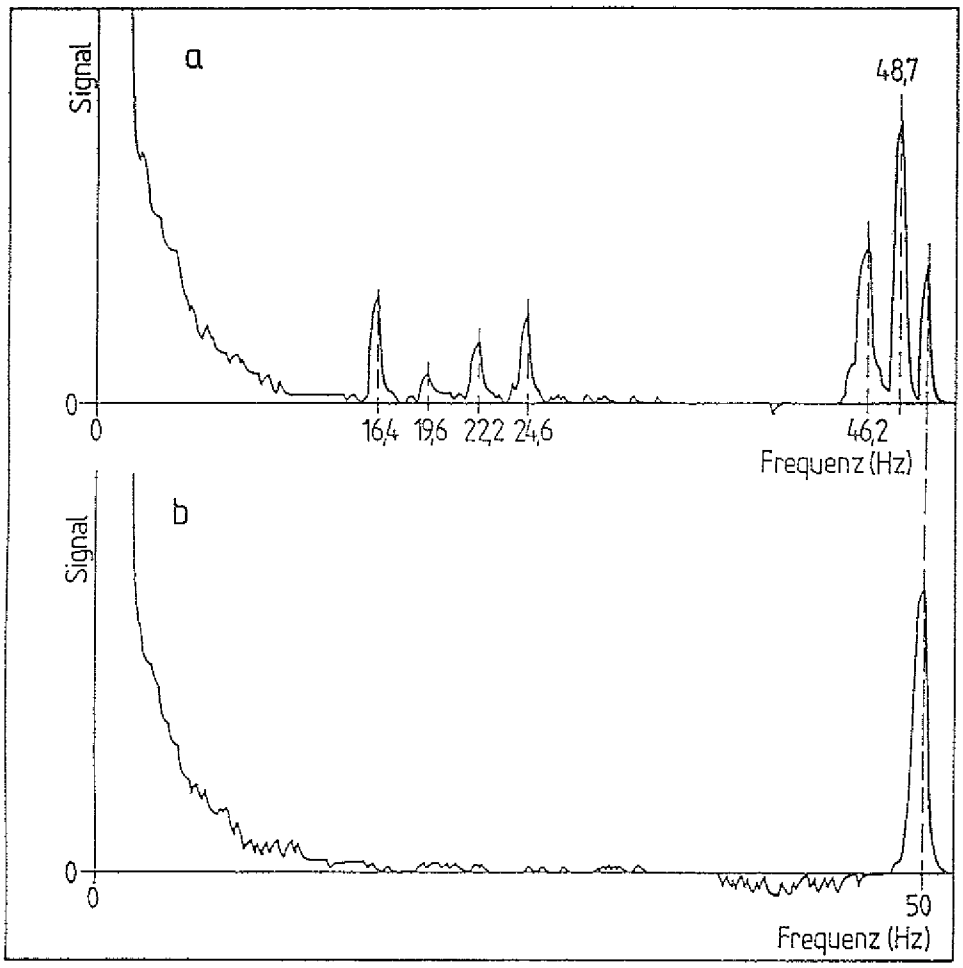


Abb. 25. Schwingungsisolierung: Die Kurven geben das fouriertransformierte Beschleunigungsaufnehmersignal gegen die Frequenz aufgetragen an. In a ist die Apparatur an die Montagefüße angeschraubt, in b hängt sie nur an den Zugfedern.

Dabei ist l der Abstand des Schwerpunkts vom Aufhängepunkt (die Fadenlänge). Bei einer Aufhängung der Apparatur im Schwerpunkt ca. 2m unter der Labordecke ist eine Pendelfrequenz von 0,35Hz zu erwarten. Zur Bestimmung des Schwingungsverhaltens der Apparaturaufhängung wurde die Apparatur von Hand zu Schwingungen angeregt und das Signal eines an der Apparatur montierten Beschleunigungsaufnehmers mittels eines Frequenzanalysators fouriertransformiert. Die Pendelfrequenz ergibt sich zu 0,36Hz, und für die senkrechte Resonanzfrequenz ergibt sich 0,66Hz in guter Übereinstimmung mit obiger Abschätzung. Allerdings können durch Anregung von Wackelbewegungen des Trägerrahmens auch höhere Resonanzen gemessen werden, die aber sämtlich unter der Frequenz von 1Hz liegen.

In Abb. 25 sind zwei Schwingungsspektren miteinander verglichen, die die Qualität der erreichten Schwingungsisolierung demonstrieren. In Abb. 25a ist das Frequenzanalysatorsignal der an den Montagestützen befestigten Apparatur und in b das

Signal der freihängenden Apparatur gegen die Frequenz aufgetragen. Sämtliche Schwingungspeaks aufgrund von Gebäudeschwingungen, Motoren, etc. fehlen in b. Lediglich der 50Hz Peak ist sichtbar, der durch eine Erdschleife im Messaufbau bedingt ist. Die Qualität der Schwingungsisolierung zeigt sich auch darin, daß Störungen des Tunnelbildes nie auf Gebäudeschwingungen oder andere niederfrequente Störungen zurückzuführen waren.

3.2.2 Einzelkomponenten des Manipulators

In diesem Kapitel werden die Einbauten des Manipulatorrohrs etwas detaillierter beschrieben (Abb. 26).
Um den Temperaturbereich für Morphologieuntersuchungen zu erweitern, wurde eine Probenkühlung für flüssigen Stickstoff konzipiert, die Probenpräparation und STM-Untersuchungen in eingekühltem Zustand ermöglicht. Damit die STM-Messungen nicht beeinträchtigt werden, muß durch konstruktive Maßnahmen das Vibrationsniveau am Probenort während der Kühlung der Probe kleingehalten werden. Daher wurden Probe und Probenhalter auf einem Kühlring montiert, der nur durch ein ca. 0,1m langes flexibles Kupferband mit dem Flüssigstickstoff Wärmetauscher verbunden ist. Diese mechanisch "weiche" Ankopplung von Wärmetauscher und Probe vermindert die Schwingungsübertragung auf die Probe erheblich. Um die Schwingungsübertragungung auf die Probe weiter zu minimieren, wurde der Wärmetauscher steif mittels Teflonabstandshaltern an das festklemmbare Manipulatorrohr angekoppelt und der Kühlring ebenfalls steif und thermisch schlecht leitend durch dünne Edelstahlschrauben mit einem in Viton gelagerten Kupferblock verbunden. Durch die große träge Masse des Kupferblocks werden gegebenenfalls durch das Kupferband übertragene Schwingungen nochmals untersetzt. Für STM-Messungen an der kalten Probe wird das Rastertunnelmikroskop einfach auf den Rampenprobenhalter abgesetzt und an die Probe angenähert. Nach einigen Minuten ist die thermische Drift abgeklungen und eine offensichtlich annähernd stabile Temperaturverteilung im Mikroskop erreicht. Das beschriebene Kühlsystem erweist sich als so effektiv, daß Probentemperaturen unter 100K erreicht werden und die STM-Bilder keine erkennbare Bildverschlechterung zeigen (zumindest nicht in dem genauer untersuchten Bereich oberhalb 160K). Der massive in Viton gelagerte Kupferblock kann durch einen mittels Bewegungsstab bedienbaren Mechanismus festgeklemmt und so gegen Herausfallen bei Drehungen des Manipulatorrohrs von mehr 45° gesichert werden (nicht abgebildet in Abb. 26). Der Kupferblock stellt neben der Federaufhängung der Apparatur die zweite Stufe der Schwingungsdämpfung dar. Durch seine träge Masse und die guten Dämpfungseigenschaften des Vitons werden

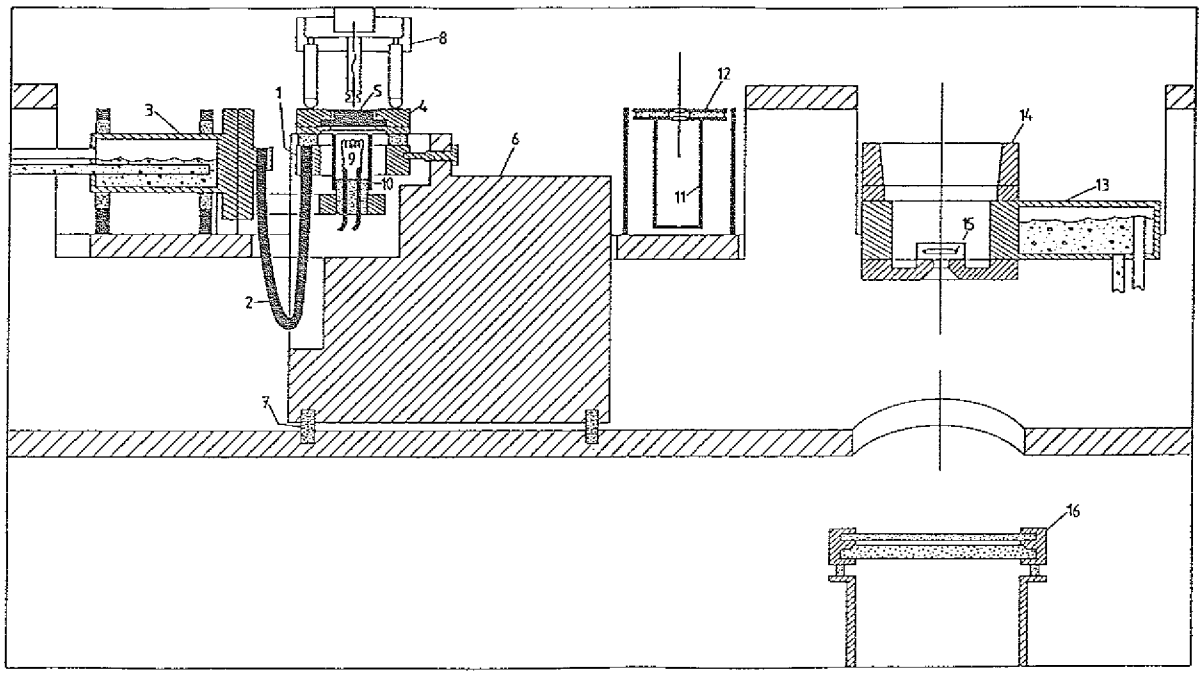


Abb. 26. Manipulator: Der schematische Schnitt durch das Manipulatorrohr zeigt die wesentlichen Einbauten. 1 Kühlring, 2 flexibles Kupferband, 3 Wärmetauscher, 4 Rampenprobenhalter, 5 Probe, 6 Kupferblock, 7 Viton-Dämpfer, 8 Rastertunnelmikroskop, 9 Glühwendel, 10 Wehneltzylinder, 11 Faradayauffänger, 12 Lochplatte, 13 Wärmetauscher für Spitzenkühlung, 14 zelbstzentrierende Führung, 15 Spitzenheizung, 16 Bildsystem für FIM und FEM.

hochfrequente Störungen, etwa akustische Schwingungen des Manipulatorrohrs, effektiv ausgedämpft. Unterhaltungen sind während der Bildaufnahme ohne Beeinträchtigung der STM-Bildqualität möglich. Mit laufender magnetgelagerter Turbopumpe und mit laufender Vorpumpe werden STM-Bilder aufgenommen, die noch alle morphologisch relevanten Details zeigen. Um einen geringen Restgasdruck zu halten, ist die Kaltwand während der STM-Untersuchungen stets gefüllt, ohne daß Bildbeeinträchtigungen feststellbar sind. Insgesamt ist die zweistufige Schwingungsisolierung und Schwingungsdämpfung hinreichend für den Betrieb des STM und das auch bei gekühlter Probe.

Unterhalb des Probenhalters ist eine Glühwendel montiert. Sie dient als Emitter für die Elektronenstoßheizung der Probe und wird von einem Wehneltzylinder umgeben. Die Probe selbst ist elektrisch von der restlichen Apparatur isoliert im Rampenprobenhalter mittels dreier Schrauben eingespannt.

In einer Mittenentfernung von 105mm von der Probe längs der Manipulatorachse und in ansonsten identischer Position befindet sich ein Faradayauffänger zur Bestimmung und Kontrolle der Ionenströme auf die Probe. Neben dem Strom durch ein im Durchmesser

0,5mm großes Loch in den Auffängerbecher kann zur groben Justierung auch der Strom auf eine vor dem Becher befindliche Lochplatte gemessen werden. Der Strom in den Becher verändert sich nahezu linear, sowohl mit dem über eine separate Ionisationsmeßröhre bestimmten Gasdruck an der differentiellen Pumpleitung der Ionenquelle, als auch mit dem von der Ionenkanone angezeigten Ionisationsstrom I_{Energy}. Er dient als Kontrolle für die Positionierung des Ionenstrahls und garantiert die Reproduzierbarkeit der eingestellten Ionenflüsse. Der gemessene Strom wird als nahezu identisch zum wahren Ionenstrom auf die Probe angenommen (siehe auch Kap. 3.3 und 3.4).
Als letzte Baugruppe befindet sich ein weiterer Wärmetauscher mit einer 20mm großen Bohrung im Manipulatorrohr (in Abb. 26 rechts dargestellt). Über eine selbstzentrierende Führung kann das STM in diesen Kühltank eingeschraubt werden. In eingeschraubter Position wird die Tunnelspitze gekühlt und gleichzeitig ist die Spitze von einer Glühschlaufe mit Strahlungsblende konzentrisch umgeben, die zum Ausglühen der Spitze mittels Elektronenstoß benutzt wird /126./. FIM und FEM der Spitze ist durch Anlegen geeigneter Hochspannungen an die Spitze möglich. Die Feldionen bzw. Feldelektronen werden durch eine kreisförmige Aussparung im Manipulatorrohr auf das darunterliegende Vielkanalplattenabbildungssystem beschleunigt. Die Komponenten für die Spitzenpräparationstechniken wurden praktisch nicht eingesetzt, da für die untersuchte Platin- und die untersuchte Goldprobe durch einen kurzen Spitze-Probe Kontakt sich stets eine hinreichend gute Spitze herstellen ließ (siehe Kap. 3.3).

3.2.3 Rastertunnelmikroskop

In diesem Kapitel werden Funktionsprinzip und Aufbau des für die Apparatur entwickelten Rastertunnelmikroskops beschrieben, kurz Elektronik und Bildverarbeitung des Mikroskops vorgestellt, sowie Rasterweiteneichung und Abbildungstreue des Mikroskops besprochen.
Bei dem aufgebauten Rastertunnelmikroskop handelt es sich im Prinzip um ein auf den Kopf gestelltes "beetle" Mikroskop /133., 134., 85./ (siehe Abb. 27). In einen Mikroskopkörper werden vier radial polarisierte Piezoröhrchen eingeklebt. Drei am freien Ende mit einer Stahlkugel versehene Rasterbeine werden auf einem Kreis von 15mm Durchmesser in Form eines gleichseitigen Dreiecks und das zentrale, die Tunnelspitze tragende Z-Piezo in den Mittelpunkt des Dreiecks eingeklebt. Mikroskopkörper und die vier Piezoröhrchen bilden das Rastertunnelmikroskop. Es ist nur über 60μm dicke Anschlußdrähte für die Elektroden der Piezoröhrchen und die Spitze mit seiner Halterung verbunden, wenn es auf der Probe aufsteht. Ist die Spitze auf typische Abstände von einigen Å an die Probe angenähert, so wird bei angelegter Tunnelspannung durch Län-

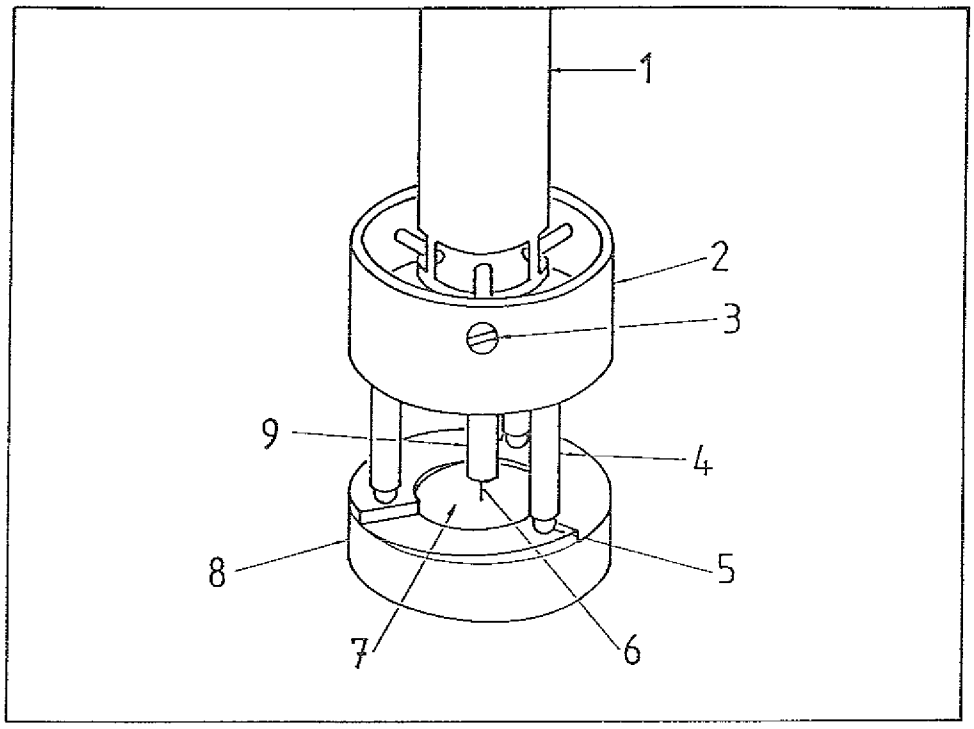


Abb. 27. Rastertunnelmikroskop: Perspektivische Ansicht des entwickelten Rastertunnelmikroskops. 1 Halterohr, 2 Mikroskopkörper, 3 Halteschraube, 4 Rasterbein, 5 Stahlkugel, 6 Spitze, 7 Probe, 8 Rampenprobenhalter, 9 Z-Piezo.

genänderung des Z-Piezos der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe konstant gehalten. Durch synchrone Biegebewegungen der Rasterbeine wird das Mikroskop hin- und herbewegt und so das Z-Piezo mit der Spitze über den interessierenden Probenbereich gerastert.

Die Piezoröhrchen sind innen und außen metallisiert. Zwei getrennte metallische Bereiche bilden Außen- und Innenelektrode, wobei die Innenelektrode am Einklebeende nach außen herumgeführt wird und geerdet ist. Im Falle der Rasterpiezos ist die Außenelektrode zusätzlich nochmals in vier gleichgroße Segmente zerlegt. Die Längenänderung des Z-Piezos wird nun durch Anlegen einer Spannung U_z an die Außenelektrode erzeugt (Abb. 28 a) und die Biegebewegungen der Rasterbeine durch Anlegen antisymmetrischer Spannungen U_{+x}, U_{-x} sowie U_{+y}, U_{-y} an gegenüberliegenden Außenelektrodensegmente (Abb. 28 b).

Eine besondere Eigenschaft des "beetle" Mikroskops ist die freie Beweglichkeit der Probe auf dem STM oder in der vorliegenden Variante die freie Beweglichkeit des Mikroskops auf dem Probenhalter (Abb. 29). Durch antisymmetrisches Anlegen von Sägezahnimpulsen U_s an gegenüberliegende Außenelektrodensegmente können die Kugeln der Rasterpiezos bei hinreichend steilen Flanken im Pulsbereich zwischen t_1 und t_2

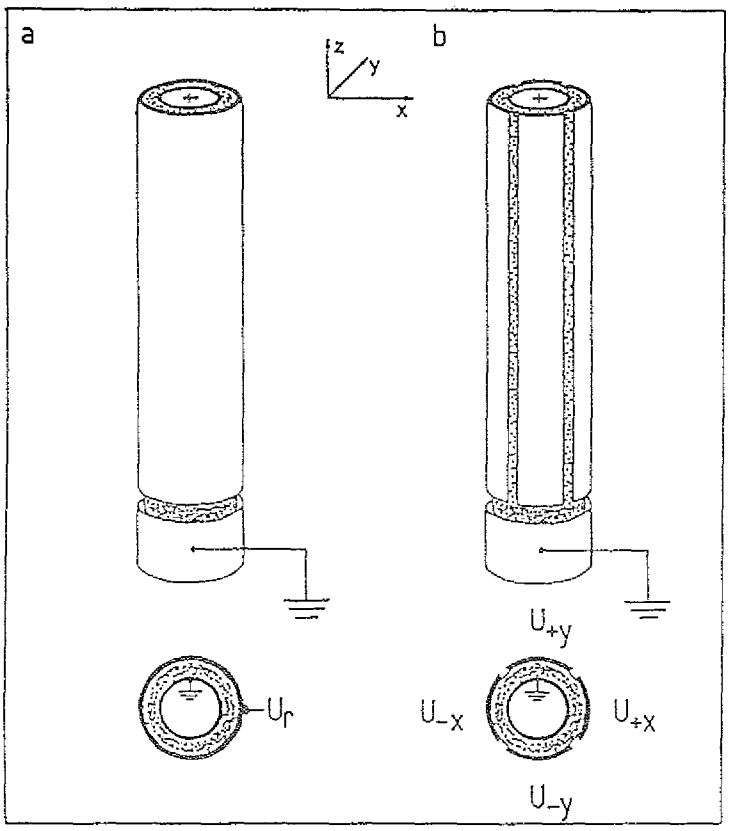


Abb. 28. Piezoröhrchen: Abbildung a zeigt Elektroden und Anschlußschema eines Z-Piezos, b zeigt Elektroden und Anschlußschema eines Rasterbeins.

über den Probenhalter rutschen (d. h. die Haftreibung überwinden). Dies führt zusammen mit geeigneten Verbiegungen der Piezos wie in Abb. 29 gezeigt effektiv zu einer

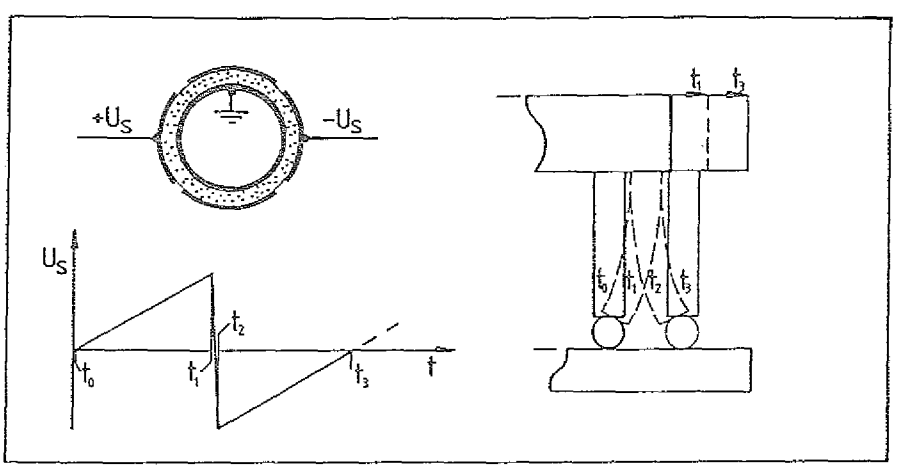


Abb. 29. Mikroskopbewegung: Durch Anlegen eines Sägezahnimpulses U_s an zwei gegenüberliegende Elektrodenflächen bewegt sich das Mikroskop wie rechts gezeigt einen "Schritt".

Translation des Mikroskops. Durch die Mikroskoptranslation ("laufen") läßt sich der Probenort gegenüber der Tunnelspitze wählen und z.B. ein 1mm entfernter Probenort in weniger als 60s erreichen. Durch einzelnes Ansteuern der Rasterbeine mit jeweils um 120° "rotierten" Impulsen ist eine Rotationsbewegung des Mikroskops ("drehen") auf dem Probenhalter erzeugbar. Die Fähigkeit des Mikroskops, auf dem Probenhalter zu rotieren, wird zur Grobannäherung der Tunnelspitze an die Probe mit Hilfe des Rampenprobenhalters ausgenutzt /134./. Der Probenhalter ist wie in Abb. 27 ersichtlich in drei identische Segmente unterteilt, die jeweils eine Steigung von ca. 0,35mm pro Segment aufweisen. Zum Annähern der Tunnelspitze an die Probe wird das Mikroskop mit den Rasterbeinen oben auf die Rampensegmente abgesetzt. Durch die Rotation des Mikroskops auf dem Rampenprobenhalter wird nun eine gleichzeitige Abwärtsbewegung des Mikroskops erreicht und damit bei entsprechender Vorjustierung der Spitze eine Annäherung der Spitze an die Probe bis in den Tunnelbereich. Die Pulsfolge zur Rotation des Mikroskops endet automatisch, sobald ein Tunnelstrom zwischen Probe und Spitze fließt. Bei der Annäherung werden typischerweise Winkelgeschwindigkeiten von 1°/s und damit Annäherungsgeschwindigkeiten von ca. 3μm/s erreicht. Entsprechend wird vor dem Abheben des Mikroskops vom Probenhalter die Tunnelspitze durch Mikroskoprotation mit entgegengesetztem Drehsinn in eine Entfernung von etwa 0,1mm von der Probe gebracht.
An dieser Stelle sei bemerkt, daß für die Gewährleistung von Rotation und Translation des Mikroskops im UHV geeignete Materialkombinationen für Kugeln und Probenhalter gewählt werden müssen. Im vorliegenden Fall wurden handelsübliche Stahlkugellagerkugeln und ein mit Titanaluminiumnitrit oder ein mit Molybdäncarbid beschichteter Rampenprobenhalter verwendet[7]. Bei anderen Kombinationen kommt es im UHV insbesondere nach Erhitzung des Probenhalters zu hoher Haftung, so daß eine Bewegung des Mikroskops nicht mehr erreicht werden kann.

Das oben skizzierte Mikroskop hat entscheidende Vorteile gegenüber anderen älteren Mikroskopkonzeptionen:

1. Das Mikroskop ist in der vorliegenden Version verwendbar für fest in einen Manipulator eingebaute Proben. Durch einfaches Abheben des Mikroskops vom Rampenprobenhalter wird die Probe frei zur Bewegung an andere Orte und zur

---

7 Die Beschichtung der Laufringe wurde freundlicherweise von K. Besocke bzw. U. Littmark organisiert

Untersuchung durch andere Methoden. **Vollständige** Probentemperaturkontrolle wird möglich und Probentransfersysteme entfallen.

2. Das Mikroskop ermöglicht eine schnelle, vollautomatische Grobannäherung von Probe und Spitze ohne ein einziges zusätzliches, mechanisch bewegliches Teil. Die Zeit vom Aufsetzen des Mikroskops bis zum Beginn der Bildaufnahme beträgt typischerweise 1-3 Minuten und ist damit rund eine Zehnerpotenz kleiner als die Zeit für die Annäherung von Spitze und Probe durch die klassische piezoelektrische "Laus" /81., 139./.

3. Das Mikroskop hat eine kleine, kompakte und in 1.Ordnung temperaturkompensierte Bauweise /85./. Daher ist es thermisch driftstabil und schwingungsunempfindlich. Die Driftrate beträgt typischerweise einige Å/Stunde gegenüber einer typischen Driftrate von einigen Å/Minute bei einer klassischen "pocket-size" Konstruktion /140./. Ebenso wird aufgrund der guten mechanischen Stabilität eine typische Rasterfrequenz von 6Hz (bei einer Rasterweite von 3500Å !) realisiert im Gegensatz zu 0,3Hz bei der klassischen Konstruktion.

Abb. 30 zeigt schematisch die technische Ausführung des STM. Das gesamte Mikroskopmodul ist an der Welle eines kurzhubigen XYZ-Standardmanipulators befestigt. Das Austauschen des Mikroskopmoduls ist ohne weitere Arbeiten durch das Lösen der Wellenbefestigung und der Steckverbindungen der Zuleitungen möglich. Durch Bedienung des Manipulators läßt sich das Mikroskop präzise vorpositionieren und auf die Probe absetzen. Wird nach dem Aufsetzen der Rasterbeine auf dem Probenhalter der Manipulator noch etwas nach unten bewegt, so entkoppelt das Mikroskop vom restlichen Modul (bis auf die dünnen elektrischen Zuleitungen), indem die Halteschrauben von ihrem Widerlager im Halterohr abheben. Das Halterohr dient gleichzeitig als Mikroskophalterung und als Tunneldrahtschirmung. Das abgesetzte Mikroskop kann, ohne den Manipulator nachzuführen, in einem Winkelbereich von 100° frei rotieren und eine freie Translation von ca. 2mm in eine beliebige Richtung ausführen.
Damit FEM und FIM, aber auch Feldverdampfung der Spitze möglich sind, wurden die Halterung und die Zuleitung der Tunnelspitze hochspannungsfest für Potentiale bis zu 3kV hergestellt.
Der durchgehend geschirmte Tunneldraht besitzt eine Länge von ca 0,25m im Vakuum. Die Drahtlänge wurde kurz gehalten, um die Kapazität zwischen Tunneldraht und Masse zu minimieren. Der Tunnelstromvorverstärker, der eine dem Tunnelstrom proportionale

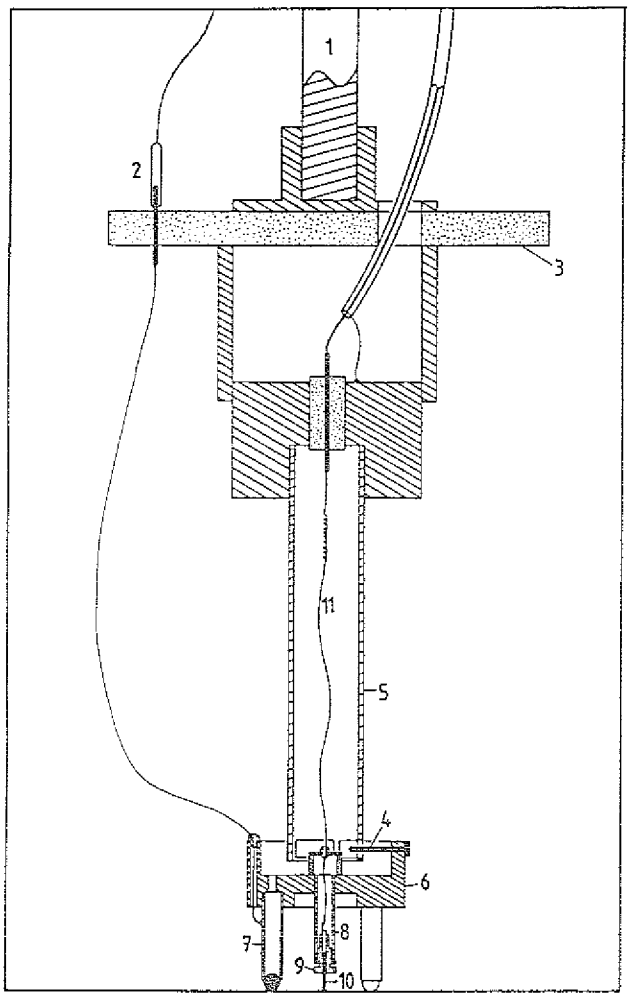


Abb. 30. Schnitt des Rastertunnelmikroskops: Der schematische Schnitt durch das STM zeigt die technische Ausführung des Mikroskops. 1 STM-Manipulatorwelle, 2 Zuleitungsstecker, 3 Keramikplatte, 4 Halteschraube, 5 Halterohr, 6 Mikroskopkörper, 7 Rasterbein, 8 Z-Piezo, 9 Isolator für Tunnelspitze, 10 Spitze, 11 Tunneldraht.

Ausgangsspannung erzeugt, ist luftseitig direkt auf die Tunnelstromdurchführung aufgesteckt.

Die für die Steuerung des Rastertunnelmikroskops verwendete Elektronik wurde im IGV von M. Teske entwickelt und nahezu unverändert nachgebaut. Sie stellt im Generatorteil die Impulse für die Rasterbewegung sowie Mikroskoptranslation und -rotation zur Verfügung. Die Ablenkspannungen $U_{+x}, U_{-x}, U_{+y}, U_{-y}$ werden durch parallel zu den Piezoröhrchen geschaltete Kapazitäten zusätzlich geglättet, um hochfrequente überlagerte Störsignale der digitalen Impulserzeugung auszufiltern. Scharfe Umkehrpunkte der Dreieckssignale für die Rasterbewegung regen in den entsprechenden Umkehrpunkten der Mikroskopbewegung mechanische Schwingungen an. Die parallel zu den Piezos geschalteten Kapazitäten verrunden die Umkehrpunkte der Ablenkspannungen und verhin-

dern solche Anregungen. Die maximale Amplitude der Ablenkspannungen beträgt nur ±9V.
Im Reglerteil wird über einen Proportional- und Integralregler ein Tunnelstrom bis zu 30nA eingeregelt bei einer Tunnelspannung an der Spitze zwischen ca. ±6mV und ±6,3V. Durch ein Tiefpassfilter können gegebenenfalls auftretende hochfrequente Störschwingungen oberhalb von 3kHz aus dem Regelsignal ausgefiltert werden. In diesem Frequenzbereich liegen vermutlich die niedrigsten mechanischen Resonanzen des Mikroskops, die außerdem die Bildaufnahmegeschwindigkeit limitieren.
In einer dritten Baugruppe wird das Regelsignal für die digitale Bildverarbeitung vorbereitet, der Kontrast und die Bildhelligkeit eingestellt.

Die digitale Bildverarbeitung basiert auf einem IBM-kompatiblen Personal Computer, der mit einer 4 Kanal A/D und D/A Wandlerkarte /141./, einer Signalprozessorkarte für schnelle Fließkomma Rechenoperationen /142./ und einer hochauflösenden Grafikkarte ausgestattet ist /143./. Die Daten werden in einem 40mB Festplattenlaufwerk zwischengespeichert. Als Massenspeicher dient ein 800mB magnetooptisches Plattenlaufwerk /144./. Die im ZEL der KFA von A. Schummers entwickelten Bildverarbeitungsprogramme /145./ erlauben die Darstellung der Daten als Grauwertbilder (wie in dieser Arbeit vorwiegend verwendet) und als quasi dreidimensionale Bilder. Daneben können auch analog differenzierte Bilder, die durch einen von links kommenden, nahezu streifenden Lichteinfall beleuchtet erscheinen, dargestellt werden. Hintergrundebenen werden standardmäßig von den Grauwertbildern abgezogen, um eine Oberflächenlage möglichst in einem Grauwert erscheinen zu lassen. Eine Vielzahl von Filtern kann auf die Daten angewendet werden (Sobel-Filter, Rekursiv-Filter, Statistik-Filter, Matrix-Filter). Die Bilddaten können zweidimensional fouriertransformiert und im Fourierraum bearbeitet, Grauwerthistogramme erstellt, Binärbilder erzeugt und Bildauschnitte vergrößert werden.

Um bei den kleinen, maximalen Ablenkspannungen von ±9V noch für Morphologieuntersuchungen akzeptable Rasterweiten zu erhalten, wurden Piezoröhrchen mit hohen Auslenkfaktoren ausgewählt /146./. Mit Hilfe eines Profilometers wurden die Auslenkfaktoren im Biegemodus auf 200Å/V und im Streckmodus auf 80Å/V abgeschätzt. Bei der Untersuchung der Au(111) Probe konnte dann durch die Beobachtung der 22×1 Rekonstruktion /147., 148./ eine genaue Rasterweiteneichung vorgenommen werden. Die Rekonstruktion zeigt im Topographiebild parallele Doppelreihen mit einer Höhe von 0,2-0,3Å in einem Abstand von 63,5Å (Abb. 73a, Kapitel 5). Durch Auszählung der Reihen ergibt sich eine maximale Rasterweite von 3500Å und damit ein Auslenkfaktor von 195Å/V.

Das Bild eines Rastertunnelmikroskops ist im allgemeinen kein direktes, unverzerrtes Abbild der Probenoberfläche. Aufgrund von Piezohysterese, Piezokriechen, Kapazitäten parallel zu den Piezos und Ungenauigkeiten in der Segmentierung der Piezoröhrchen ist in den Bildern eine lokal variierende Winkel- und Längenverzerrung beobachtbar. Die üblicherweise stark verzerrten Bildbereiche werden vor der weiteren Bildverarbeitung abgeschnitten, so daß die maximale dargestellte Rasterweite 3300Å beträgt. In den dargestellten Bildern beträgt die Längenverzerrung typischerweise bis zu 5% und die Winkelverzerrung bis zu 5°.

3.3 Proben- und Spitzenpräparation

Die in den Kapiteln 4 und 5 dargestellten Messergebnisse wurden an einem mit einer Winkelabweichung von unter 0,1° parallel zur (111) Ebene geschnittenen und polierten Platineinkristall /149./ erhalten. Diese kleine, für Platinkristalle erreichbare Winkelabweichung führt zu einer großen, mittleren Terrassenweite von ca. 1500Å. Die große Terrassenweite ist aber eine Vorrausetzung für die Morphologieuntersuchung, denn insbesondere bei höheren Probentemperaturen beeinflußen präexistente Stufen die sich unter Ionenbeschuß entwickelnde Morphologie stark. Die Pt(111) STM-Resultate lassen sich zudem direkt mit den älteren in Kapitel 2.3 dargestellten Pt(111) TEAS-Resultaten vergleichen. Zu Vergleichs- und Eichzwecken wurden einige Messungen an einer um 1° aus der (111) Ebene in die $\{11\bar{2}\}$ Richtung gekippten Goldprobe durchgeführt.

Die Platinprobe wurde nach dem Einbau durch Zyklen von 600eV Ar^+ Ionenstrahlzerstäubung bei 800K, Ausheilen bei 1200K und Glühen in einem Sauerstoffpartialdruck von 5×10^{-6}mbar bei 800K solange gereinigt, bis ein Minimum an Kohlenstoffverunreinigung im Augerelektronenspektrum sichtbar war. Der Restkohlenstoff wurde offensichtlich durch die Aufnahme des Spektrums selbst auf die Probe deponiert, denn es zeigte sich, daß für eine relativ saubere Probe das Kohlenstoffsignal im Augerspektrum proportional zur Anzahl der aufgenommenen Spektren zunahm (für die Aufnahme eines etwa 50eV breiten Spektrums werden etwa 3 Minuten benötigt). Daher wurde nach einem "sauberen" Augerspektrum die Probe nochmals wenige Minuten in Sauerstoff geglüht und anschließend als sauber erachtet. Eine solche Probe zeigt nadelscharfe LEED Beugungsreflexe und unterm Rastertunnelmikroskop eine im 0,1Å Bereich glatte Oberfläche mit typischerweise 1000-2000Å breiten Terrassen die von ausschließlich monoatomaren Stufen getrennt werden. Die Goldprobe wurde ähnlich wie die Platinprobe durch 600eV Ar^+ Ionenstrahlzerstäubung bei 600K, Ausheilen bei 900K und gegebenenfalls durch Glühen in einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-6}mbar bei 600K gereinigt. Die saubere, ausgeheilte Probe zeigt im Rastertunnelbild eine mittlere Terrassenweite von 100Å und auf größeren Terrassen die 22×1 Rekonstruktion gut erkennbar.

Zur Präparation einer durch den Ionenbeschuß induzierten Oberflächenmorphologie wird die Probe auf die gewünschte Zerstäubungstemperatur T_s gebracht und auf dieser Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm$1K gehalten (Abb. 31). Nach einer typischen Vorlaufzeit von 2-5 Minuten wird die Probe in den Ionenstrahl mit dem Fluß F_s gebracht und bis zum Erreichen der gewünschten Fluenz D_s in ihm belassen. Sobald die gewünschte Fluenz D_s nach der Zeit t_s erreicht ist, werden simultan Probenheizung ausgeschaltet (bzw. die Probe abgekühlt) und die Probe aus dem Ionenstrahl gebracht. Weniger als 15

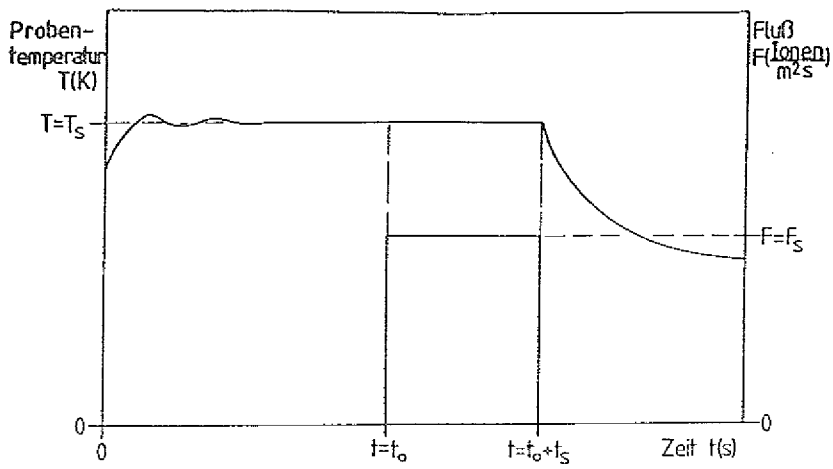


Abb. 31. Fluß- und Temperaturkurve: Schematische Darstellung des Zeitverhaltens von Temperatur T und Ionenfluß F. Sobald die Probentemperatur stabil auf die Zerstäubungstemperatur T_s eingeregelt ist, kann das Zerstäubungsintervall begonnen werden. Der konstante Ionenfluß F_s wird bis zum Erreichen der Fluenz D_s nach der Zerstäubungszeit t_s gehalten. Nach Ende des Zerstäubungsintervalls kühlt die Probe ab. Bei einer Zerstäubungstemperatur von 700K ist die anfägliche Abkühlrate etwa 120K/min.

Minuten nach Beschußende kann üblicherweise mit der Rastertunnelmikroskopmessung begonnen weden.

Im Zusammenhang mit der Probenpräparation werden unten noch zwei Aspekte diskutiert: Die Eigenschaften der Ionenkanone und der Einfluß der Abkühlzeit auf die Probenmorphologie.

Um die Ionenfluenz gleichmäßig auf die Probe aufzubringen, wird der Ionenstrahl auf einem Feld von 8mm×8mm über die Probe gerastert. Die Inhomgenität der aufgebrachten Fluenz D_s ist über die Probe unterhalb von 5% und in dem vom STM untersuchten Gebiet von ca. 3mm Durchmesser noch erheblich geringer. Die mit dem STM abgebildete Morphologie ist daher aufgrund der homogenen Probenbeschädigung tatsächlich repräsentativ und Morphologievariationen, die auf lokal unterschiedlicher Abtragung beruhen wurden mit dem STM nie beobachtet.

Wegen des gerasterten Ionenstrahls sind die in den folgenden Kapiteln angegeben Ionenflüsse F_s stets zeitlich gemittelte Flüsse. Der Fluß im Strahlmittelpunkt beträgt bei den beschriebenen Messungen das 10fache des gemittelten Flusses F_s (gemessen mit einem $\Phi = 0{,}5$mm großen Faradaybecherloch). Die Rasterung des Ionenstrahls führt daher für jeden Probenort zu einem zeitlich periodisch veränderlichen Ionenfluß Diese Tatsache muß bei Vergleichen mit anderen Messungen berücksichtigt werden. Es kann je-

doch angenommen werden, daß wenn sich zwei zeitlich gemittelte Flüsse um einen bestimmten Faktor unterscheiden (und ebenso die Flüsse im Strahlmittelpunkt), der relative Effekt dieses Unterschiedes auf die Probenmorphologie identisch ist mit dem relativen Effekt, den zwei sich um denselben Faktor unterscheidende zeitlich konstante Flüsse verursachen. Es sei weiterhin bemerkt, daß eine Variation des mittleren Flusses um ca. 10% während der Zerstäubungszeit t_s typischerweise auftrat. Diese Variation zeigt jedoch ein charakteristisches Zeitverhalten, so daß durch die Aufnahme von Ionenstrom-Zeit Kurven sowohl die Reproduzierbarkeit der Probenpräparation sichergestellt als auch die genaue Fluenz ermittelt werden kann. Insgesamt läßt sich festhalten, daß durch Einstellen der Kanone, des Gasdrucks an der differentiellen Pumpstufe und die Kontrolle des Ionenstroms und seines Zeitverhaltens mit dem Faradayauffänger eine Reproduzierbarkeit der Abtragung von besser als $\pm 5\%$ erreicht wird.

Ein weiterer kritischer Punkt für die Probenpräparation ist der Einfluß der Abkühlzeit auf die Probenmorphologie. Bei tiefen Temperaturen T_s, bei denen praktisch keine mobilen diffusionsfähigen Defekte (i. e. Leerstellen oder Adatome) thermisch erzeugt werden, kann sich die Morphologie nach Beschußende praktisch nicht mehr ändern. Denn die letzten durch Ionenbeschuß erzeugten mobilen Leerstellen sind unmittelbar nach Beschußende auch schon ausgeheilt. Bei hohen Temperaturen T_s, bei denen neben den durch die Zerstäubung erzeugten Leerstellen zusätzlich thermisch Leerstellen oder Adatome in großer Zahl erzeugt werden, ändert sich die Morphologie nach Zerstäubungsende wenn die Temperatur T_s gehalten wird. Denn in diesem Fall werden nach Beschußende weiterhin die thermisch erzeugten diffundieren Defekte die thermodynamisch im Ungleichgewicht befindliche Morphologie ausheilen. Ideal wäre es daher, nach Zerstäubungsende in einer Zeit $t_{Ab} = 0$ auf eine Temperatur abkühlen zu können wo die bei T_s erzeugte Morphologie als im Rahmen der Meßzeit (Stunden) durch Diffusion unveränderlich angesehen werden kann. Dann würden die Tunnelmikroskopbilder tatsächlich die "wahre" Morphologie der Probe bei der Temperatur T_s nach der Fluenz D_s zeigen. Da die Abkühlrate im gegenwärtigen Experiment bei üblichen Temperaturen $T_s = 700K$ etwa nur 100K/min beträgt, wurden separate Experimente durchgeführt, um den Einfluß der Abkühlzeit zu untersuchen. Zum einen wurde bereits vor Ablauf der Zeit t_s mit dem Abkühlen begonnen (Abb. 32b), zum anderen wurde nach Ablauf von t_s die Temperatur T_s noch eine Zeitspanne gehalten (Abb. 32c). Im ersten Fall ergeben sich gewisse, zusätzliche Morphologiebestandteile tieferer Temperatur T_s, verglichen mit der nach dem Standardverfahren hergestellten Probe (Abb. 32 a), während im anderen Falle die Morphologie lediglich eine etwas vergrößerte Längenskala zeigt. Aus dem Befund von Abb. 32 kann daher der Schluß gezogen werden, daß die endliche

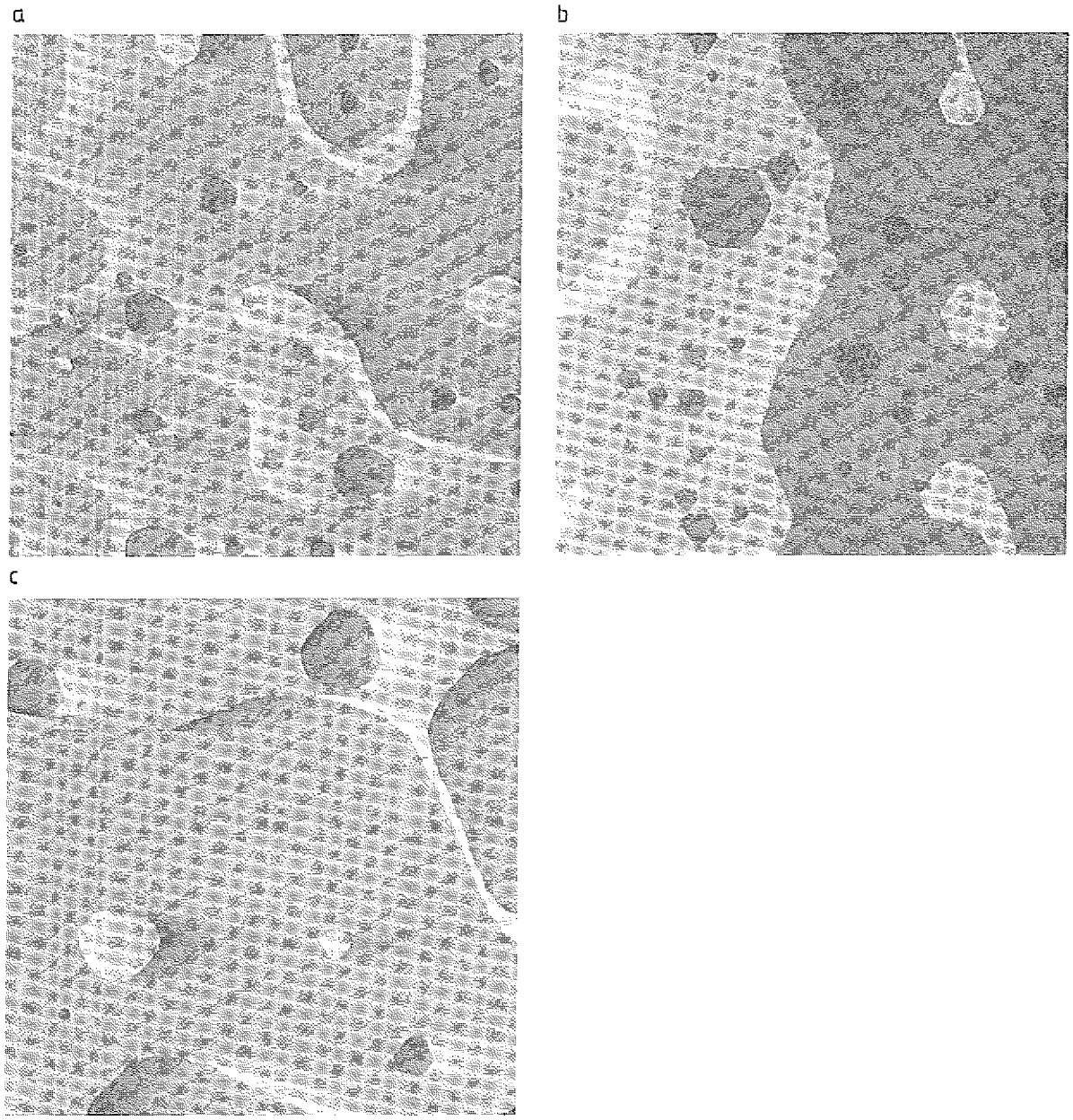


Abb. 32. Einfluß der Abkühlzeit: Zerstäubungstemperatur $T_s = 850K$, Abtragung $A = 0{,}9ML$, Rasterweite $R = 3300Å \times 3300Å$, Zerstäubungszeit $t_s = 4$ min.. Abbildung a zeigt die Morphologie, wenn mit Ende des Ionenbeschusses die Probenheizung ausgeschaltet wird (Standardverfahren), b zeigt die Morphologie, wenn bereits 1 Minute vor Ende der Zerstäubungszeit die Probenheizung ausgeschaltet wird, und c zeigt die Morphologie nach 4 Minuten zusätzlicher Ausheilung bei der Temperatur von 850K.

Abkühlzeit tatsächlich nur kleine und nicht qualitative Morphologieveränderungen bewirkt. Ob auf einer kleinen Längenskala Veränderungseffekte durch die Abkühlzeit auftreten (etwa Umorganisation von Stufenkanten), kann durch diese Experimente allerdings nicht entschieden werden.

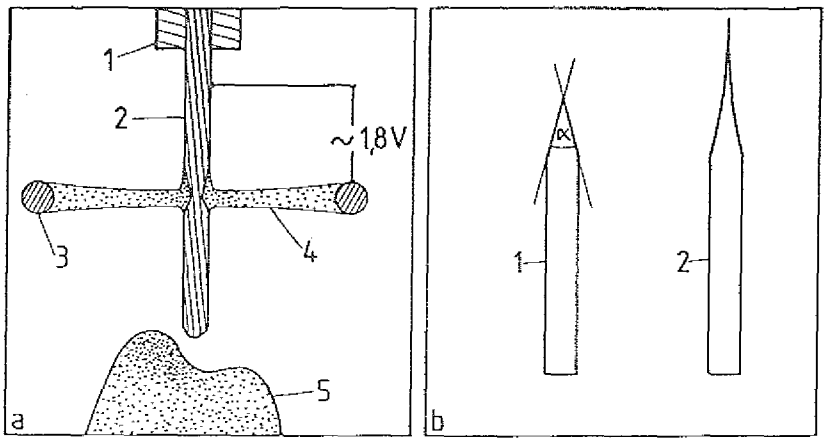


Abb. 33. Ätzverfahren und Spitzenform: Abbildung a zeigt den schematischen Aufbau der Ätzanordnung. 1 Drahthalterung, 2 Wolframdraht, 3 Platindrahtschlaufe, 4 Elektrolyt, 5 Schaum. Abbildung b zeigt links eine günstige und rechts eine weniger günstige Spitzenform.

Neben der Probenpräparation ist für STM-Untersuchungen die Präparation der Tunnelspitze von großer Bedeutung.

Die Tunnelspitzen werden elektrolytisch in 5%iger Natriumhydroxidlösung aus hochreinem Wolframdraht ($\Phi = 0{,}25$mm) nach einem speziellen Verfahren geätzt /124./. Dabei durchstößt der Wolframdraht einen dünnen Laugenfilm in einer Platindrahtschlaufe (Abb. 33 a). Zwischen Wolframdraht und Schlaufe liegt eine Wechselspannung von ca. 1,8V an. Der untere, durchgeätzte Drahtabschnitt wird in Schaum gefangen und als STM Spitze verwendet. Die Spitze wird in heißem destilliertem Wasser und in Propanol gereinigt und anschließend direkt montiert. Das schnelle Evakuieren der Kammer nach dem Spitzeneinbau verhindert eine zu starke Oxidation der Spitze.

Bei genauer Beobachtung des Ätzvorgangs mit einem Beobachtungsfernrohr kann die Form der Spitze durch Verschieben des Wolframdrahtes in der Schlaufe repoduzierbar beeinflußt und ein relativ stumpfer Konuswinkel $\alpha > 30°$ mit einer kegelförmig zulaufenden Form erreicht werden (Abb. 33 b links). Tatsächlich zeigen Spitzen mit kleinen Konuswinkeln und langen dünner Endform (Abb. 33 b rechts) häufig tagelang unstabiles Regelverhalten (bedingt durch die mechanische Instabilität der Spitze), wohingegen nach obigen Verfahren geätzte Spitzen mit stumpfen Konuswinkel unmittelbar stabile STM-Bilder guter Auflösung liefern.

Eine Tunnelspitze kann lange Zeiten (Monate) für Morphologieuntersuchungen verwendet werden (das gilt zumindest für Au und Pt Proben). Die Abbildungsschärfe von Stufen verschiedener Richtungen in einem Bild, wie sie in der ionenbeschußinduzierten Morphologie üblicherweise vorhanden sind, erlaubt die ständige Kontrolle des Spitzenzustandes. Bei Doppelspitzeneffekten oder erkennbar unscharfen Stufenkanten in wenig-

stens einer Stufenrichtung wird die Spitze In-Situ modifiziert. Ein Verfahren besteht darin, an die Spitze höhere Spannungen (ca. $\pm$6V) während des Rasterns für eine gewisse Zeit anzulegen. Üblicherweise wird die Spitze aber modifiziert, indem sie für kurze Zeit in die Probe hineingestochen wird. Die Einstichtiefe richtet sich nach dem Spitzenzustand. Bei schlechten Spitzen wird die Spitze einige zehn Å ins Material gestochen, wobei in der Kraterumgebung zahlreiche Versetzungen erzeugt werden. Bei noch relativ guten Spitzen wird sie nur ganz kurz und leicht auf die Prope getippt, um einen kleinen Materialübertrag von der Probe auf die Spitze zu erreichen. Andere Verfahren, etwa das Anlegen eines Spannungspulses an die Spitze, scheinen ähnliche Effekte zu bewirken /111./. Die oben geschilderte Methode bewirkt zwar nicht bei jeder Anwendung eine Verbesserung der Abbildungsqualität der Spitze, aber durch wiederholtes Anwenden kann immer eine Spitze zufriedenstellender Abbildungsqualität hergestellt werden.

3.4 Bestimmung der Zerstäubungsausbeute

Durch die Anwendung der Rastertunnelmikroskopie ist eine neuartige Bestimmung der Zerstäubungsausbeute für kleine Fluenzen möglich, die einer Abtragung von weniger als einer Monolage entsprechen. Das Verfahren wird im folgenden besprochen, die Zerstäubungsausbeuten für in der Arbeit verwendete Ionenenergien und -arten angegeben und mögliche Einwände diskutiert.

Abb. 34 zeigt die Probenmorphologie auf 3300Å×2200Å nach einer Ionenfluenz von $D_s = 3{,}1 \times 10^{18} \frac{Ionen}{m^2}$. Wie im nächsten Kapitel noch ausführlich diskutiert wird, lagern sich die durch Zerstäubung erzeugten Leerstellen an der Probenoberfläche zu großen Leerstelleninseln zusammen, die bei Abtragungen $< 1ML$ bei Temperaturen oberhalb von 700K nur eine Monolage tief sind. Durch Setzen eines Grautonschwellwertes, der die Grenze zwischen "dunkler" Leerstelleninsel und "heller" ursprünglicher Probenoberfläche festsetzt, kann mittels Grauwerthistogramm direkt der prozentuale Flächenanteil der abgetragenen Monolage (i. e. der Flächenanteil der Leerstelleninseln) ermittelt werden. Der Flächenanteil der Leerstelleninseln ergibt aber direkt die Anzahl der zerstäubten Atome pro Flächeneinheit und erlaubt damit die Bestimmung der Zerstäubungsausbeute

$$Y = \frac{A \times X}{D_s}.$$

Dabei ist Y die Zerstäubungsausbeute in Atome/Ion, A die Anzahl der Platinatome in der Pt(111) Fläche pro Monolage und m^2 und X der Flächenanteil der Leerstelleninseln in Monolagen. Nach diesem Verfahren wurden bei senkrechtem Ioneneinfall für die Pt(111) Fläche folgende Zerstäubungsausbeuten ermittelt:

- $Y = 2{,}2$ für 600eV Ar^+ Ionen
- $Y = 0{,}11$ für 1keV He^+ Ionen

Der Wert für 600eV Ar^+ Ionen ist in guter Übereinstimmung mit dem durch TEAS bestimmten Wert von $Y \approx 3$ für einen Einfallswinkel von 45° /4./ und in qualitativer Übereinstimmung mit anderen Literaturwerten für die Zerstäubungsausbeute von polykristallinem Platin bei senkrechtem Einfallswinkel /150., 151./. Der Wert für 1keV He^+ von $Y = 0{,}11$ ist ebenfalls in guter, qualitativer Übereinstimmung mit dem entsprechenden Literaturwert von $Y = 0{,}09$, gemesen an polykristallinem Platin /150., 152./.

Im folgenden werden nun verschiedene, mögliche Fehlerquellen und Einwände gegen dieses Verfahren diskutiert.

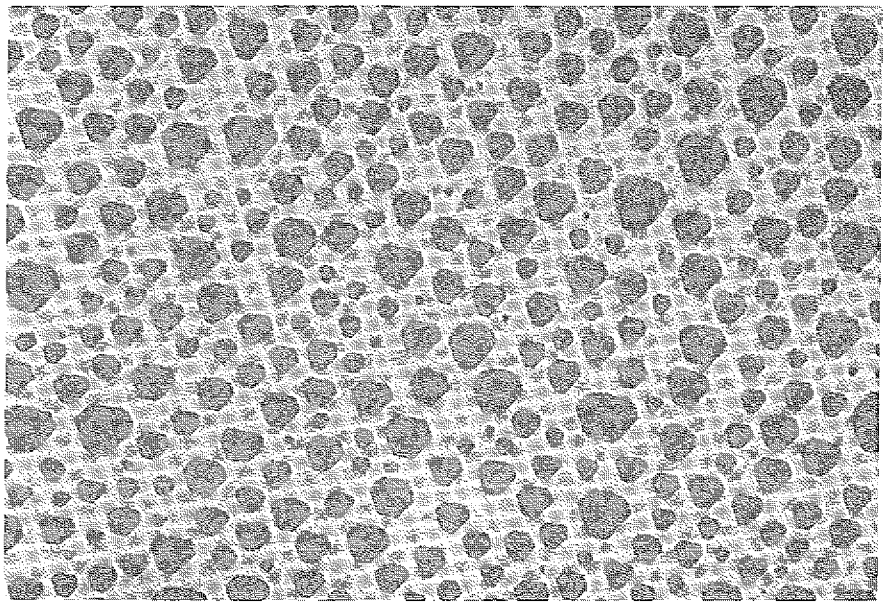


Abb. 34. Leerstelleninseln: $T_s = 735K$, $A = 0{,}45ML$, $R = 3300Å \times 2200Å$, $D_s = 3{,}1 \times 10^{19} Ionen/m^2$. Die Leerstelleninseln mit einem typischen Durchmesser von 100Å sind auschließlich von monoatomarer Tiefe.

Bereits im vorhergehenden Unterkapitel wurde die Homogenität der Abtragung über die Probenoberfläche und die Reproduzierbarkeit der Zerstäubung diskutiert. Die beobachtete Abtragung ist an verschiedenen Stellen der Probe identisch in Übereinstimmung mit den für die laterale Verteilung des Ionenstroms gemessenen Werten. Die Reproduzierbarkeit der Fluenz D_s wurde auf weniger als 5% abgeschätzt.

Ein erheblicher Fehler in der Bestimmung des Flächenanteils der abgetragenen Fläche kann durch die Verschmierung des Inselrandes aufgrund der endlichen Auflösung des Tunnelmikroskops entstehen. "Löcher" in der Oberfläche werden durch die Faltung der Oberflächentopografie mit der Spitzenform in der Tat regelmäßig zu klein abgebildet. Durch Wahl von Zerstäubungsbedingungen, die hinreichend große Inseln (ϕ>100Å) erzeugen und durch Auswahl von STM-Bildern entsprechend hoher Auflösung kann dieser Fehler vernachlässigbar klein gemacht werden.

Wie im nächsten Kapitel ausführlich besprochen wird, können die Leerstellen, die durch Ionenbeschuß erzeugt werden, auch an präexistenten Stufen ausheilen. Dieser Effekt ist jedoch auf einen temperaturabhängigen Einzugsbereich der Stufen beschränkt, so daß durch Auswahl von Gebieten für die Auswertung, die hinreichend weit von jeder präexistenten Stufe entfernt sind, dieser Einfluß ausgeschaltet werden kann.

Ein anderer Einwand betrifft die Frage, ob alle zerstäubten Atome durch eine Leerstelle an der Probenoberfläche repräsentiert werden. Befänden sich etwa noch zahlreiche Leerstellen unter der Oberfläche, so würde die Messung des Flächenanteils X der Leer-

stelleninseln nicht alle zerstäubten Atome berücksichtigen und damit ein falsche Zerstäubungsausbeute Y liefern. Beim Ionenbeschuß werden durch die vom Projektil ausgelöste Stoßkaskade auch Leerstellen und Zwischengitteratome unterhalb der Oberfläche erzeugt (bei 600eV Ar^+ Ionen bis in eine Tiefe von 20 Å unterhalb der Oberfläche). Wie in Kap. 2.1 bereits ausführlich diskutiert wurde, sind bei Temperaturen oberhalb 700K für Platin die Beweglichkeiten von Leerstellen und Zwischengitteratomen aber bereits so hoch /35./, daß praktisch alle unter der Oberfläche erzeugten Defekte unmittelbar rekombinieren oder an der Oberfläche ausheilen. Ebenso kann bei Beschußtemperaturen oberhalb von 700K die Gasimplantation für das System 600eV Ar^+ auf Pt(111) praktisch zu Null abgeschätzt werden (siehe Kap. 2.2 und /37./). Diese Überlegungen werden auch direkt durch die Auswertung der STM-Bilder unterstützt. Bei Beschußtemperaturen oberhalb von 700K ist der Flächenanteil X der Leerstelleninseln unter sonst identischen Beschußbedingungen von der Temperatur T_s praktisch unabhängig. Auch weiteres Ausheilen der Probe nach Beschußende ändert den Flächenanteil X der Leerstelleninseln nicht. Für die zur Bestimmung der Zerstäubungsausbeute von 600eV Ar^+ gewählten Beschußparameter repräsentiert daher der Flächenanteil der Leerstelleninseln tatsächlich die Zahl der zerstäubten Atome in Monolagen. Diese Tatsache ist allerdings nicht selbstverständlich und in jedem Einzelfall zu prüfen.

Für den 1keV He^+ Ionenbeschuß sind die Effekte der Gasimplantation nicht mehr ohne weiteres zu vernachlässigen. Wie in Kapitel 2.2 ausgeführt, werden bei He^+ Ionenbeschuß auch bei Temperaturen T_s oberhalb von 700K stabile Leerstellenagglomerate unter der Oberfläche gebildet (in Kap. 5 wird diese Tatsache direkt demonstriert). Daher kann die für He^+ Ionenbeschuß bestimmte Zerstäubungsausbeute nur als qualitativ richtig angenommen werden.

Schließlich verbleibt das Problem, die auf die Probe treffende Ionenfluenz hinreichend genau zu bestimmen. Die Ionenstrommessung mit dem Faradaybecher kann beträchtliche Fehler beinhalten, die hauptsächlich durch Streuung von ionenstrahlerzeugten Sekundärteilchen in den Auffänger verursacht werden /153./. Das Problem der Ionenstrommessung betrifft allerdings praktisch alle anderen Methoden zur Bestimmung der Zerstäubungsausbeute in gleicher Weise. Durch entsprechenden apparativen Aufwand kann dieser minimiert werden.

Zusammenfassend läßt sich behaupten, daß unter geeigneten Randbedingungen für die Beschußparameter und bei genauer Ionenstrommessung die Ermittlung der Zerstäubungsausbeute durch die Bestimmung des Flächenanteils der abgetragenen Oberflächenlage mittels des Rastertunnelmikroskops ein neuartiges, einfaches und relativ genaues Verfahren ist.

4.0 Morphologie nach Argon Ionenbeschuß

4.1 Kraterbildung versus Schicht-für-Schicht Abtragung

Die Messungen von Poelsema u. A. /14., 4., 16./ zeigen, daß für die Platin (111) Fläche bei Zerstäubungstemperaturen zwischen 400 und 600K die Ausbildung dreidimensionaler Defektstrukturen und bei Temperaturen oberhalb 700K Schicht-für-Schicht Abtragung erwartet werden muß (s. auch Kapitel 2.3). Die erwarteten qualitativ verschiedenen Morphologien sollten mit dem Rastertunnelmikroskop gut beobachtbar sein, und daher galt das erste Interesse der STM Untersuchungen der Überprüfung dieses Bildes qualitativ verschiedener Abtragungsmodi.

Abb. 35. Kraterbildung und Schicht-für-Schicht Abtragung: Diese Übersichtsabbildung befindet sich auf dem Faltblatt am Ende der Arbeit. Die Tabelle rechts oben auf dem Faltblatt gibt Bildpositionen, Rasterweiten R in Å, Abtragungen A in ML und Zerstäubungstemperaturen T_s in K an. Der verwendete Fluß beträgt etwa $2{,}8 \times 10^{16}$ *Ionen/m²s* wie für alle Experimente mit Ar^+ Ionenbeschuß.

Die Abb. 35 auf dem Faltblatt am hinteren Buchumschlag vergleicht bei verschiedenen Zerstäubungstemperaturen und Fluenzen die erhaltenen Morphologien: Spaltenweise sind identische Zerstäubungstemperaturen und Zeilenweise identische Abtragungsmengen in ML dargestellt. Die meisten Bilder sind in der üblichen Grauwertdarstellung abgebildet (hell = hoch, dunkel = tief), aber die Bilder mit größerer Höhendynamik (Ic und Id) sind differenziert dargestellt (scheinbar streifender Lichteinfall von links). Grundsätzlich sind alle Stufen in den STM Bildern von monoatomarer Höhe (2,27Å). Die Stufenkanten verlaufen bevorzugt entlang der dichtgepackten <110> Richtungen auf der Pt(111) Fläche in Übereinstimmung mit früheren TEAS /55./ und STM Messungen /155./. Die **grundlegende morphologische Einheit** der Topographie nach dem Ar^+ Ionenbeschuß ist die **Leerstelleninsel**. Die Leerstelleninseln haben je nach Zerstäubungstemperatur und Größe eine mehr oder weniger regelmäßige dreieckige bis hexagonale Form und sind von Stufen monoatomarer Höhe entlang der <110> Richtungen berandet. Die Leerstelleninsel entsteht durch Zusammenlagerung der durch Zerstäubung erzeugten mobilen Leerstellen zu größeren Strukturen, die während der Zerstäubungszeit durch Anlagerung von Leerstellen an ihren Rand wachsen (s. Kapitel 2.3). Die Leerstelleninseln können ineinandergestapelt auftreten (Abb. 35 Ic und Id), so daß tiefe Krater entstehen. Neben den, die Morphologie charakterisierenden Leerstelleninseln, treten noch einige weitere morphologische Elemente auf:

1. Adatominseln mit ebenfalls typischerweise hexagonaler Form, die im betrachteten Temperaturbereich ($T_s > 600K$) durch Umlagerung und Diffusion von Resten nahezu vollständig abgetragener Lagen enstehen (z. B. in Abb. 35 Ic und IIc).

2. Präexistente Stufen, d. h. Stufen, die bereits vor Zerstäubungsbeginn auf der Probe vorhanden waren, die meist bei Abtragungsmengen unterhalb einer ML noch deutlich als das Bild querende, im wesentlichen gerade verlaufende Stufen erkennbar sind (z. B. in den Abb. 39 und Abb. 40).

3. Dünne erhabene Stege, die ebenfalls Reste nicht vollständig abgetragener Lagen sind und zumeist nur bei bestimmten Abtragungsmengen auftreten (z. B. Abb. 35 IIc)[8].

Im folgenden wird spaltenweise für je eine feste Temperatur die Morphologie in Abhängigkeit von der Fluenz genauer diskutiert.
Der Vergleich der Morphologien von Abb. 35 Ia, Ic und Id nach 0,45ML, 5ML und 50ML Abtragung bei 625K Zerstäubungstemperatur zeigt, daß sich die Morphologie deutlich mit der Abtragungsmenge verändert. Definieren wir als Kratertiefe die Anzahl ineinandergestapelter Leerstelleninseln pro "Krater", so läßt sich sagen: Bei 625K wächst die mittlere Kratertiefe von etwas über 1 bei 0,45ML Abtragung kontinuierlich auf ca. 20 bei 50ML Abtragung. Es gibt keinen Anhaltspunkt dafür, daß bei noch höheren Abtragungen irgendwann eine maximale Kratertiefe erreicht wird, d. h. es erscheint unplausibel, daß bei 625K eine Sättigungsfluenz existiert, bei der ein stationärer morphologischer Oberflächenzustand erreicht wird.
Gleichzeitig mit der allmählichen Zunahme der Kratertiefe nimmt die Krateranzahl pro Flächeneinheit (die Kraterdichte) mit wachsender Fluenz ab. Der Grund für diese Abnahme der Kraterdichte läßt sich leicht finden: Die Kraterwände haben, wie Abb. 36 zeigt, einen relativ konstanten Neigungswinkel gegenüber der Oberflächennormalen, der sich mit wachsender Abtragung praktisch nicht verändert. Da die Kratertiefe aber mit der Abtragung zunimmt, wächst der Platzbedarf der Krater mit der Abtragung und damit sinkt die Kraterdichte.
Die Tatsache eines konstanten Neigungswinkels der Kraterwände kann auch anders formuliert werden: Die Oberfläche der Pt(111) Probe facettiert unter Ionenbeschuß. Tatsächlich bilden die Kraterwände Facetten vom Typ (557), (668)o. ä. Eine LEED Untersuchung der Pt(111) Fläche nach einigen 10ML Abtragung sollte die These der facettierten

---

[8] Für die Ausbildung solcher dünnen Stege gibt es noch keine endgültige Erklärung.

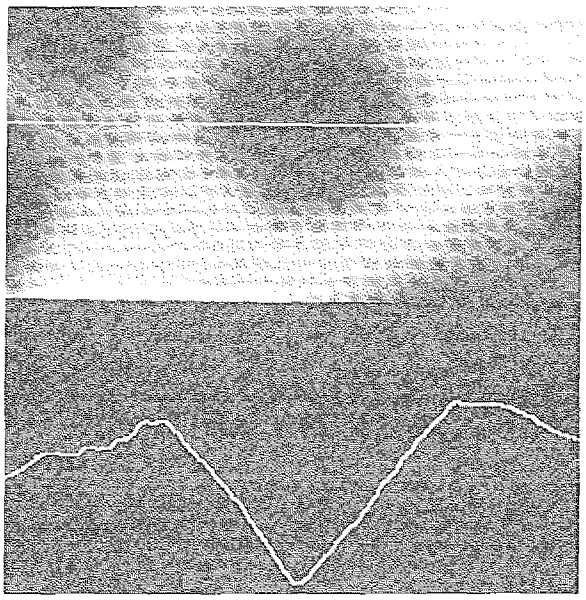


Abb. 36. Neigungswinkel der Kraterwände: $T_s = 625K$, $A = 50ML$, $R = 825Å \times 825Å$. Der Schnitt durch den Krater zeigt deutlich einen relativ konstanten Neigungswinkel der Kraterwände.

Kraterwände quantitativ bestätigen können. Insbesondere eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Neigungswinkels der Kraterwände bei Temperaturen unterhalb von 600K sollte interessante Aufschlüsse liefern[9].

Mit zunehmender Fluenz bilden sich neben Kratern auch Pyramiden aus. Dieser Effekt deutet sich bereits in Abb. 35 Ic an, wo 2-3 Adatominseln aufeinandergestapelt einige Male zu sehen sind. In Abb. 35 Id ist rechts oben eine Pyramide mit 7ML Höhe zu beobachten (es werden Pyramiden mit Höhen bis zu 15ML beobachtet). Auch die Pyramiden besitzen einen relativ konstanten Neigungswinkel und eine relativ regelmäßige Form. Sie sind auf Reste nicht vollständig abgetragener Lagen zurückzuführen.

Die Beobachtung der facettierten Kraterwände korrespondiert sehr gut mit den Resultaten der LEED Studien von Verheij und Behner u. A. /57., 59./, durch die ebenfalls Facetten oder regelmäßig angeordnete Stufenstrukturen nach Ionenbeschuß identifiziert werden konnten. Auch das Verschwinden der Facetten oberhalb einer bestimmten Temperatur unter Beibehaltung energetisch bevorzugter Stufenrichtungen /57./ kann mit einem Blick auf die Abb. 35 IIc und IIIc unmittelbar bestätigt werden. Bis hinab zu welchen Temperaturen sich eine Bildung von Kratern und eine Facettierung der Kraterwände erwarten läßt,

---

9 Eine direkte Untersuchung mit dem STM ist bei Zerstäubungstemperaturen unterhalb von 600K für große Abtragungen experimentell nahezu unmöglich. Dies könnte auf eine Zunahme des Kraterneigungswinkels mit fallender Zerstäubungstemperatur hindeuten.

wird in Kapitel 4.2 beantwortet. Oben wurde herausgestellt, daß es keine Sättigungsfluenz bei einer Zerstäubungstemperatur von 625K zu geben scheint, ab der sich Kratertiefe oder -dichte nicht mehr ändern. Die Facettierung der Kraterwände bedingt allerdings eine Sättigungsfluenz für die Stufenkonzentration: Sobald die Kraterwände vollständig facettiert sind, ändert sich die Stufenkonzentration auf der Probe praktisch nicht mehr. Die von Verheij u. A. /63./ beobachtete Sättigungsbeschädigung auf Ni(110) und die von Teichert u. A. /61./ beobachtete Sättigungsstufenkonzentration auf Ag(100) stehen daher nicht im Gegensatz zu einer nichtstationären Probenmorphologie.

Die Zerstäubungsmorphologie bei 625K läßt sich als Kraterbildungsmorphologie charakterisieren. Sie kann mit der von Poelsema u. A. /4., 16./ beschriebenen Ausbildung dreidimensionaler Defektstrukturen identifiziert werden.

Dementsprechend sollte, wie in Kapitel 2.3 dargestellt, der Massentransport zwischen verschiedenen Lagen (Interlagenmassentransport) vernachlässigbar klein sein und deshalb sollten die Flächenanteile x_n der aufgedeckten Lagen n ($n = 1,2,...$) poissonverteilt sein. In der Ref.16. wurde von Poelsema u. A. für Abtragungen bis zu 0,6ML eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Beschädigungskurven mit der Annahme einer Poissonverteilung der aufgedeckten Lagen gefunden. Eine Auswertung der Abb. 35 Ic, der Morphologie nach 5ML Abtragung bei 625K, wie sie mit dem STM beobachtet wird, ist in Abb. 37 dargestellt. Durch Punkte werden die zu erwartenden Flächenanteile bei einer Poissonverteilung der aufgedeckten Lagen markiert, und durch Kreuze werden die aus Abb. 35 Ic bestimmten Flächenanteile ermittelt. Die Werte sind durch Kurven miteinander verbunden, die der besseren Orientierung dienen sollen, aber keine physikalische Bedeutung haben. Obwohl es für die Auftragung beider Flächenanteilsverteilungen keine freien Parameter gibt, ist die Übereinstimmung in der Anzahl der aufgedeckten Lagen und in der Verteilung der Flächen einigermaßen gut. Die Übereinstimmung in der Anzahl der aufgedeckten Lagen nach der Poissonverteilung mit der tatsächlich beobachteten Anzahl ist auch nach 50ML Abtragung noch in guter Näherung erfüllt. Diese Übereinstimmung kann als Evidenz für die Dominanz des Intralagenmassentransports bei der Bildung der Morphologie und einen im Vergleich dazu vernachlässigbaren Interlagenmassenmassentransport gewertet werden.

Dennoch gibt es kleine Abweichungen zwischen den beiden Verteilungen: Im Pyramidenbereich, d. h. für höhere Lagen mit $n < 4$, hat die experimentelle "Kurve" einen deutlich flacheren Verlauf, und im Kraterbereich für $n > 7$ zeigt sie eine kleine Parallelverschiebung zu höheren Lagen hin. Man kann spekulieren, daß im Pyramidenbereich, d. h. für Adatominseln, thermische Dissoziation der Inseln gerade beginnt und einen kleinen Massentransport zu tiefergelegen Schichten hin bewirkt. Dieser könnte beide beobach-

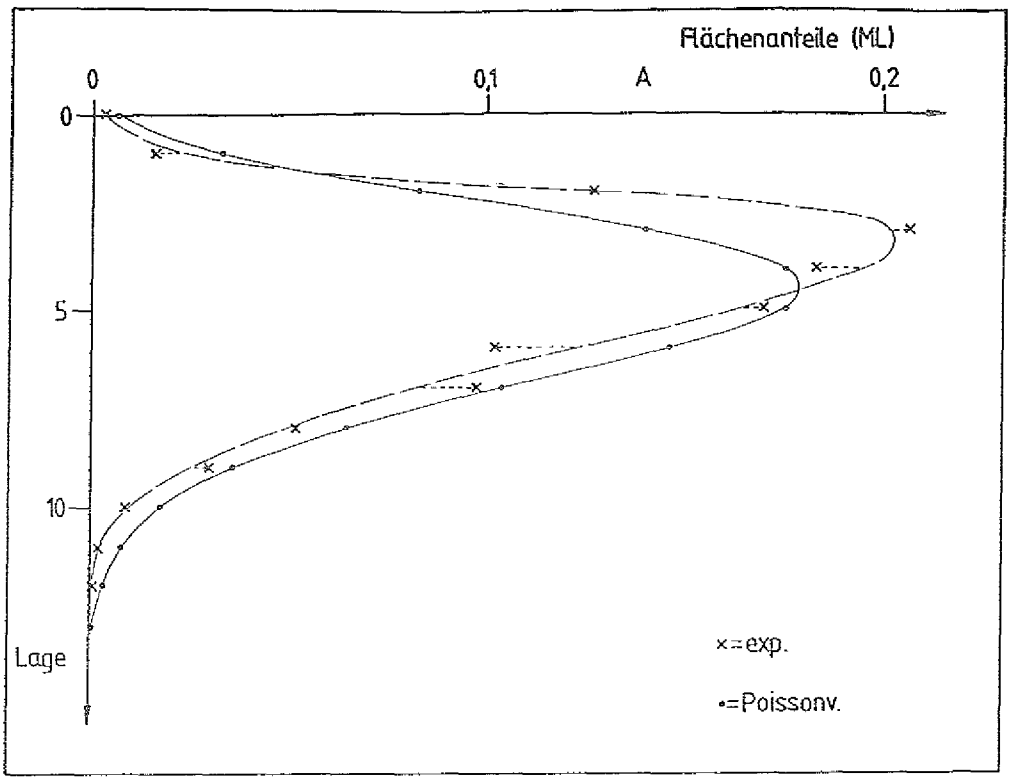


Abb. 37. Poissonverteilung: Relative Flächenanteile in ML der einzelnen Lagen von Abb. 35 Ic aufgetragen gegen die Lagennummer. Zum Vergleich wurde die für eine Abtragung von 5ML zu erwartende Poissonverteilung der Flächenanteile eingetragen.

teten Abweichungen erklären. Im Kapitel 4.2 werden weitere Anhaltspunkte dafür gegeben werden, daß die thermische Dissoziation von Adatominseln bei 600K relevant wird. Aber auch die Wiederabscheidung (Redeposition) zerstäubter Atome auf die Kraterwände oder die im nächsten Kapitel diskutierte Adatomerzeugung können solche kleinen Effekte bewirken.

Die Zerstäubungsmorphologien nach 5ML und 50ML bei der Zerstäubungstemperatur $T_s = 910K$ zeigen Abb. 35 IIIc und IIId. Die Rasterweite beträgt bei diesen Bildern mit $T_s = 910K$ 3300Å×3300Å im Gegensatz zu 825Å×825Å bei $T_s = 625K$. In beiden Bildern sind nur wenige monoatomar tiefe Leerstelleninseln mit Durchmessern bis zu 1000Å sichtbar, und es sind jeweils genau zwei Lagen aufgedeckt. Insbesondere befindet sich innerhalb einer Leerstelleninsel in keinem Fall eine weitere tiefergelegene Insel. Die Morphologie ändert sich offensichtlich mit der Fluenz nicht und ist damit stationär. Bei einer Zerstäubungstemperatur von 910K wird eine Sättigung damit praktisch unmittelbar nach Beschußbeginn erreicht und die Kratertiefe bleibt konstant beim Wert 1.

Das Abtragungsverhalten bei 910K kann als ideale Schicht-für-Schicht Abtragung betrachtet werden. Von Poelsema u.A. /4., 14., 16./ wurde für die Schicht-für-Schicht Abtragung eine effektiver Interlagenmassentransport verantwortlich gemacht. Die Anwesenheit des Interlagenmassentransports kann direkt aus den Abb. 35 IIIc und IIId gefolgert werden. Alle Leerstellen, die **innerhalb** der großen beobachten Leerstelleninseln erzeugt werden, heilen durch Stufenatome der Inseln aus, d. h. durch Atome einer anderen Lage, denn die beobachteteten Leerstelleninseln enthalten in keinen Fall eine tiefergelegene Leerstelleninsel.

Die Zerstäubungsmorphologien nach 0,45ML, 0,95ML und 5ML bei $T_s = 735K$ sind in den Abb. 35IIa, IIb und IIc mit einer Rasterweite von 3300Å×3300Å dargestellt. Vergleicht man die Abb. 35 Ic, IIc und IIIc miteinander, so ist klar, daß die Morphologie bei 735K einen Übergangszustand darstellt: Es handelt sich weder um eine mit Ic vergleichbare Kraterbildung noch um eine reine Schicht-für-Schicht Abtragung. Betrachtet man allerdings die drei Bilder bei $T_s = 735K$ im Zusammenhang, so kann für diese Zerstäubungstemperatur durchaus eine geschichtete Abtragung bei der Entfernung der ersten Monolagen abgeleitet werden. Die Leerstelleninseln nach 0,45ML Abtragung lassen bereits einen deutlichen Interlagenmassentransport erkennen: Sie enthalten fast ausnahmslos keine weitere tiefergelegene Leerstelleninsel, demzufolge die in ihnen erzeugten Leerstellen durch Interlagenmassentransport ausheilen. Erst nachdem Koaleszenz eingesetzt hat und große, wieder stufenfreie Gebiete entstanden sind, kann in der nächst tieferen Lage die Bildung von Leerstelleninseln beginnen. Diese Situation ist in Abb. 35 IIb realisiert: Die erste Lage ist bis auf dünne Reststege entfernt, und gerade beginnt innerhalb der durch Koaleszenz entstandenen großen Gebiete erneute Inselbildung. Es erscheint plausibel, daß nach fast 2ML Abtragung die Oberfläche wieder nahezu glatt sein wird mit dünnen Reststegen in der zweiten Lage und beginnender Abtragung in der dritten Lage. Allerdings wird die Ausprägung des Zustandes bereits etwas schlechter als in Abb. 35 IIb sein, denn die Abtragung der zweiten Lage beginnt nicht mit einer perfekten Oberfläche wie bei der ersten Lage sondern mit der in IIc abgebildeten Fläche. Diese geschichtete Abtragung wird sich daher durch ihre erkennbare Unvollständigkeit nach und nach immer weiter abschwächen, bis bei 5ML Abtragung der Eindruck einer Übergangsmorphologie entsteht.

Tatsächlich sind auch mit TEAS in diesem Temperaturbereich nur einige stark gedämpfte Oszillationen der Antiphasenpeakhöhe beobachtet worden (siehe Kapitel 2.3 bzw. 4., 16./. Die nur anfänglich geschichtete Abtragung bei Temperaturen um 735K, wie sie mit dem STM beobachtet wird, steht daher in gutem Übereinklang mit der Beobachtung nur einiger Oszillationen bei der Untersuchung der Abtragung mit TEAS bei Temperaturen

oberhalb von 700K. Insbesondere bestätigen die Messungen bei 735K aber das Vorhandensein eines starken Interlagenmassentransports: Große Leerstelleninseln, die keine weiteren tiefergelegenen Inseln enthalten, werden beobachtet, und die Zahl der aufgedeckten Lagen sinkt von 12 auf 5 Lagen durch die Erhöhung von T_s von 625K auf 735K. Die geschichtete Abtragung bei Temperaturen um 735K kann als Anfangszustandseffekt in der Abtragung einer über große Bereiche (Terrassenweite > 1500Å) atomar glatten Oberfläche betrachtet werden.
Zusammenfasend konnte mit dem STM das mittels TEAS gewonnene Bild der Abtragung auf der Pt(111) Fläche eindeutig bestätigt werden: Bei Temperaturen um 625K bildet sich eine Kratermorphologie aufgrund des fast exakt erfüllten Verbots des Massentransports zwischen den Lagen. Bei höheren Zerstäubungstemperaturen um 700K setzt Interlagenmassentransport massiv ein, so daß bei 735K eine zumindest für die ersten Monolagen geschichtete Abtragung beobachtet werden kann. Schließlich konnte mit dem STM bei Zerstäubungstemperaturen um 900K ein stationärer morphologischer Zustand identifiziert werden, der nur zwei aufgedeckte Lagen erlaubt und als reine Schicht-für-Schicht Abtragung bezeichnet wird.

Mittels TEAS läßt sich der Schicht-für-Schicht Abtragungsmodus durch die Beobachtung von Oszillationen in der normierten Antiphasenpeakhöhe leicht identifizieren. Ein ähnlich eindeutiges und ohne weitschweifige Erläuterungen anwendbares Kriterium für die Beurteilung des morphologischen Zustandes auf einem STM-Bild ist wünschenswert. Es erscheint sinnvoll, als Basis eines solchen Kriteriums die Relationen der grundlegenden morphologischen Einheiten, - der Leerstelleninseln - zu quantifizieren. Die oben bereits eingeführte Kratertiefe wird dazu zu einer **mittleren Kratertiefe** des Bildes verallgemeinert. Für ein gegebenes STM-Bild ist die Gesamtzahl G aller vorhandenen Leerstelleninseln und die Anzahl B der Bodenleerstelleninseln, die keine weitere Leerstelleninsel enthalten, abzählbar. Zur Zahl B der Bodeninseln sind insbesondere die auf dem Boden der Krater befindlichen Inseln zu zählen. Der Quotient G/B gibt genau die mittlere Kratertiefe des Bildes in ML an und erlaubt seine morphologische Charakterisierung durch eine Zahl. So ist z. B. für die reine Schicht-für-Schicht Abtragung in Abb. 35 IIIc und IIId die mittlere Kratertiefe G/B = 1. Man kann daher die reine Schicht für Schicht Abtragung auch durch die Forderung G/B = 1 charakterisieren. Eine stationäre Morphologie wird in jedem Fall eine von der Abtragung unabhängige Kratertiefe aufweisen. Für die "reine" Kraterbildungsmorphologie von Abb. 35 Ic oder Id sollte die mittlere Kratertiefe G/B bis auf eine Konstante identisch mit der durch die Poissonverteilung bestimmten Anzahl aufgedeckter Lagen sein. Die Auftragung der mittleren Kratertiefe gegen die Fluenz für ein feste Zerstäubungstemperatur erlaubt eine

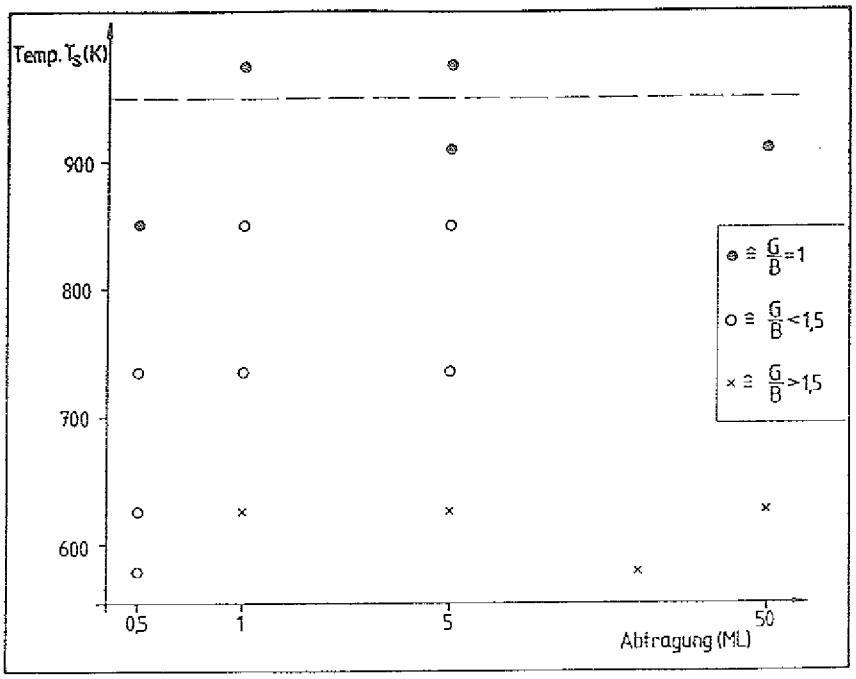


Abb. 38. Klassifizierung der Morphologie: Klassifizierung des morphologischen Zustandes der Probe durch die mittlere effektive Kratertiefe G/B in Abhängigkeit von der Abtragung in ML und der Zerstäubungstemperatur.

einfache Darstellung der morphologischen Entwicklung einer Oberfläche mit der Fluenz. Die Funktion G/B ist in gleicher Weise geeignet, die aus dem Schichtwachstum resultierende Oberflächenmorphologie zu charakterisieren. Dazu müssen die Definitionen lediglich sinngemäß für Adatominseln statt für Leerstelleninseln getroffen werden.

In der Abb. 38 wurde die Veränderung von G/B mit der Abtragung in ML und der Temperatur in Form eines "Phasendiagramms" eingetragen. Für $G/B > 1{,}5$ wird in Abb. 38 ein Kreuz eingetragen, für $G/B < 1{,}5$ ein offener Punkt und für $G/B = 1$ ein gefüllter Punkt und schließlich ist der Bereich, wo bereits häufig $G = B = 0$ in einem STM-Bild beobachtet wird, durch eine Strichlinie nach oben abgetrennt. In diesem Temperaturbereich oberhalb von ca. 950K wird die Bildung von Leerstelleninseln bereits oft durch die Anwesenheit präexistenter Stufen unterdrückt, und die Ausheilung der durch Zerstäubung erzeugten Leerstellen führt hauptsächlich zu einer Stufenwanderung. Bei $T_s \approx 900$K wird mit $G/B = 1$ ein stationärer morpholgischer Zustand, die reine Schicht-für-Schicht Abtragung, realisiert. Ist $G/B < 1{,}5$ so enthält die typische Leerstelleninsel keine weitere Leerstelleninsel und man wird eine geschichtete Abtragung erwarten. Diese Abtragungsform scheint im Temperaturbereich zwischen 800K und 900K fluenzunabhängig erhalten zu bleiben. Für G/B größer 1,5 enthält die typische Leerstelleninsel eine weitere Insel, und man kann von "kraterähnlichen" Strukturen ausgehen. Diese bilden sich bereits nach 1ML Abtragung bei Zerstäubungstemperaturen unterhalb $T_s = 650$K. Die in Abb. 38 vorgenommene Einteilung

ist natürlich ziemlich grob, aber sollte doch eine Überblick über die Entwicklung der Morphologie mit Temperatur und Fluenz verschaffen.

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluß bereits vor dem Ionenbeschuß existierender Stufen - präexistenter Stufen - auf die durch Zerstäubung erzeugte Morphologie analysiert werden. Die Existenz von Stufen vor dem Ionenbeschuß ist experimentell nicht zu verhindern und ihre Dichte kann von Probe zu Probe, aber auch lokal auf der Oberfläche, beträchtlich schwanken. Daher wäre es vorteilhaft, wenn die Charakterisierung der Morphologie unabhängig von Einfluß und Anzahl präexistenter Stufen möglich wäre. Die Charakterisierung der Morphologie durch die mittlere Kratertiefe ist nun, wie im folgenden erläutert wird, weitgehend unabhängig von der Existenz präexistenter Stufen.
Unten wird experimentell demonstriert werden, daß außerhalb einer charakteristischen temperaturabhängigen Stufenumgebung die Existenz von präexistenten Stufen keinen Einfluß auf die Morphologie hat. Die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie durch die mittlere Kratertiefe G/B basiert sozusagen nur auf den Oberflächenbereichen außerhalb der Stufenumgebungen. Im Bereich der Stufenumgebungen selbst verhindern die Stufen durch ihre Wirkung als Senken für ankommende Leerstellen die Bildung von Leerstelleninseln. In diesen Bereichen werden keine Krater gebildet, d. h. $G = B = 0$, und die Existenz dieser Bereiche verändert den Quotienten G/B daher nicht.
Die Größe der Stufenumgebung, innerhalb der keine Leerstelleninseln gebildet werden können, steigt mit der Temperatur an. Schließlich wird eine Temperatur T_{St} erreicht werden, bei der das gesamte STM-Bild aus sich überlappenden Stufenumgebungen zusammengesetzt ist. Die gesamte Morphologie ist dann definitionsgemäß zum Bereich der Stufenwanderung ($G = B = 0$) zu zählen. Der Wert der Temperatur T_{St} hängt daher stark von der Dichte präexistenter Stufen ab. Mit anderen Worten: Die Dichte präexistenter Stufen bestimmt die Übergangstemperatur T_{St}, bei der die Morphologie in den Bereich der Stufenwanderung übergeht. So kann beispielsweise eine zu hohe Stufendichte die Beobachtung der reinen Schicht-für-Schicht Abtragung überhaupt verhindern: Bei den für die reine Schicht-für-Schicht Abtragung notwendigen Temperaturen ist dann bereits die gesamte Oberfläche von sich überlappenden Stufenumgebungen bedeckt.
Nach obiger Diskussion kann nun der Einfluß präexistenter Stufen auf die Morphologie präzise gefaßt werden: Die Dichte präexistenter Stufen bestimmt die Übergangstemperatur T_{St}, oberhalb derer Stufenwanderung vorliegt. Unterhalb dieser Temperatur ist der Einfluß der präexistenten Stufen außerhalb der Stufenumgebungen vernachlässigbar, und ihre Anwesenheit verändert die mittlere effektive Kratertiefe nicht.

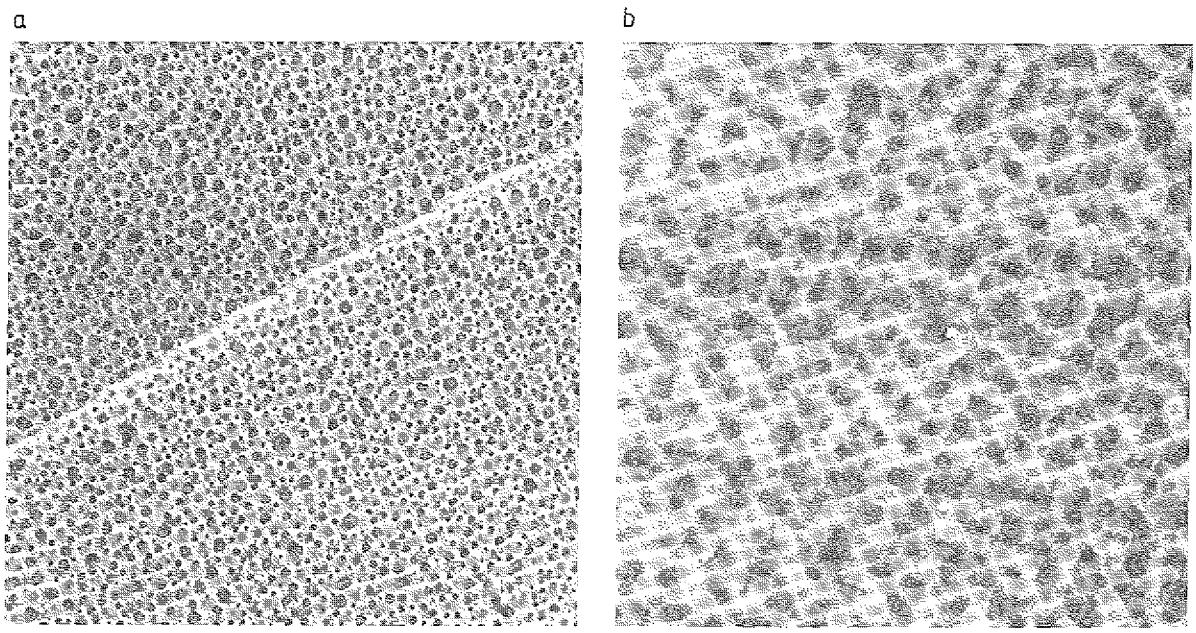


Abb. 39. Einfluß präexistenter Stufen: $T_s = 625K$, $A = 0{,}45ML$ (a) und $A = 5ML$ (b), $R = 3300Å \times 3300Å$. Präexistente Stufen verhindern in ihrer Umgebung das Wachstum von Leerstelleninseln (a) und Kratern (b).

Im restlichen Teil des Abschnitts wird anhand ausgewählter Bildbeispiele demonstriert, wie Stufen in ihrer Umgebung die Inselbildung behindern und wie sich diese Umgebung mit der Temperatur verändert.

In Abb. 39 a wird die Morphologie nach 0,45ML Abtragung bei $T_s = 625K$ dargestellt. Deutlich ist in einem schmalen Streifen beiderseits der präexistenten Stufenkante eine Verarmung an Leerstelleninseln erkennbar. Nach 5ML Abtragung bei der gleichen Temperatur sind in Abb. 39b relativ gerade das Bild querende kraterfreie Linien erkennbar. Diese kraterfreien Linien sind mit einiger Sicherheit auf präexistente Stufen mit diesem Verlauf zurückzuführen: Die fehlenden Leerstelleninseln in der Stufenumgebung nach 0,45ML Abtragung verhindern in der weiteren Abtragung auch die Ausbildung von Kratern. Ähnlich wurde bereits von Cherns /62./ die Beobachtung kraterfreier Linien nach der Zerstäubung auf Au(111) auf präexistente Stufen zurückgeführt.

In Abb. 40 werden vier STM-Bilder mit präexistenten Stufen miteinander verglichen, die bei verschiedenen Zerstäubungstemperaturen nach 0,45ML Abtragung aufgenommen wurden. Der Vergleich von Abb. 40a ($R = 825Å \times 825Å$, $T_s = 500K$) mit Abb. 40d ($R = 3300Å \times 3300Å$, $T_s = 850K$) zeigt augenscheinlich das oben erwähnte starke Anwachsen der inselfreien Stufenumgebungen mit der Temperatur. Daneben wird aber noch ein weiterer Effekt deutlich: Während in Abb. 40a der auf der höheren Terrasse gelegene Teil der Stufenumgebung etwas weiter ausgedehnt ist, zeigt Abb. 40d den auf der tiefergelegenen Terrasse gelegenen Teil der Stufenumgebung erheblich weiter ausgedehnt.

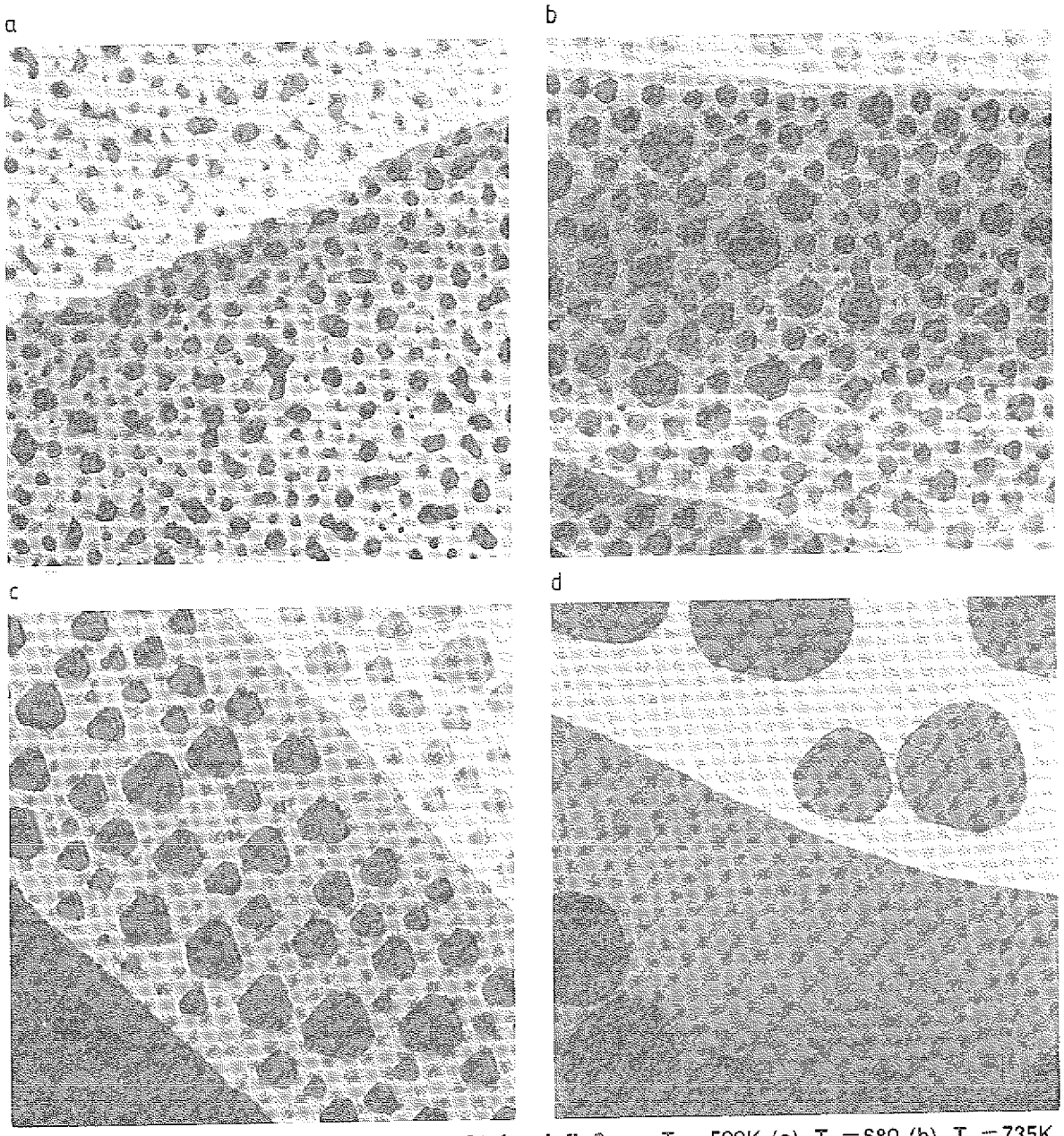


Abb. 40. Temperaturabhängigkeit des Stufeneinflußes: $T_s = 500K$ (a), $T_s = 680$ (b), $T_s = 735K$ (c), $T_s = 850K$ (d), $A = 0{,}45ML$, $R = 825Å \times 825Å$ (a), $R = 1650Å \times 1650Å$ (b) und (c), $R = 3300Å \times 3300Å$ (d). Die Zone ohne Leerstelleninseln um eine präexistente Stufe wächst mit der Temperatur stark an.

Genauere Inspektion von Abb. 40b und c zeigt, daß dieser Wechsel im dominaten Teil der Stufenumgebung genau zwischen 680K (Abb. 40b) und 735K (Abb. 40c) stattfindet. Wir fixieren für diesen Effekt pauschal eine Übergangstemperatur von 710K.

Was ist nun die physikalische Ursache für die von Leerstelleninseln verarmte Zone um die Stufenkanten und insbesondere für den Wechsel im dominanten Teil der Stufenumgebung? In der Abb. 41a wird die Situation für die tiefere Temperatur skizziert: Leerstellen, die in der höhergelegenen Terrasse in der Nähe der Stufenkante erzeugt werden

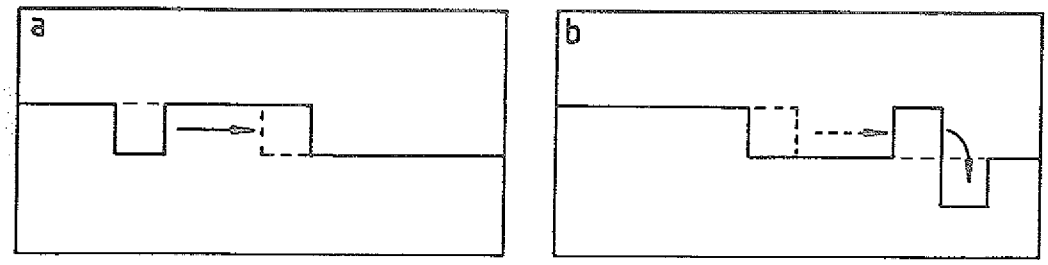


Abb. 41. Nukleationsbehinderung an einer Stufenkante: (a) Bei reinem Interlagenmasentransport werden nur auf höhergelegenen Terrassen erzeugte Leerstellen an der Stufe ausgeheilt. (b) Bei effektivem Interlagenmassentransport werden in starkem Maße auch auf der tiefergelegenen Terrasse erzeugte Leerstellen an der Stufe ausgeheilt. Hier dargestellt: Ausheilung durch thermisch erzeugte Adatome.

heilen, mit hoher Wahrscheinlichkeit an den präexistenten Stufenkanten aus. Daher wird insbesondere in der Phase der Inselkeimbildung durch die niedrigere Konzentration von Leerstellen die Nukleation in der Stufenumgebung viel unwahrscheinlicher als weit draußen auf der Terrasse. Die Stufenkante bewirkt also eine Verarmungszone von Leerstellen und damit eine Zone verringerter Nukleationswahrscheinlichkeit für Leerstelleninseln auf der höhergelegenen Terrasse. Leerstellen, die auf der tiefergelegenen Terrasse erzeugt werden, können zwar auch zur Stufenkante wandern; aufgrund des Verbots des Interlagenmassentransports können sie aber nicht durch ein Atom der Stufenkante ausgeheilt werden, sondern werden reflektiert. Allerdings wandert die Stufe durch die Ausheilung der Leerstellen etwas rückwärts und führt so zu einer zwar kleineren aber doch erkennbaren Leerstelleninselverarmungszone auf der unteren Terrasse.

Anders sieht die Situation bei höheren Temperaturen aus, sobald der Interlagenmassentransport erlaubt ist (Abb. 41b) und dadurch ein neuer effektiver Ausheilmechanismus für Leerstellen hinzukommt: Die Leerstellen auf der tiefergelegenen Terrasse in der Nähe der Stufenkante können nun durch ein Atom der Stufenkante ausheilen. Wie in Kapitel 2.3 bzw. in /16., 155./ dargestellt einerseits durch den direkten Sprung eines Stufenatoms in die Leerstelle vor der Stufe, oder durch die thermische Erzeugung von Adatomen an der Stufenkante, die dann Leerstellen auf der Terrasse in der Nähe der Stufe füllen. Beide Mechanismen beruhen auf der verstärkten Ausbildung von Halbkristallagen /16./. Unabhängig davon, welcher Mechanismus aktiv ist, wird im Endeffekt auch auf der tiefergelegenen Terrasse eine Leerstellenverarmungszone erzeugt mit der Konsequenz einer verringerten Nukleationswahrscheinlichkeit in diesem Bereich. Dies führt zu einer Vergrößerung der Leerstelleninselverarmungszone auf der unteren Terrasse. Zusätzlich wird durch diesen neuen Ausheilmechanismus das Zurückweichen der Stufe verstärkt

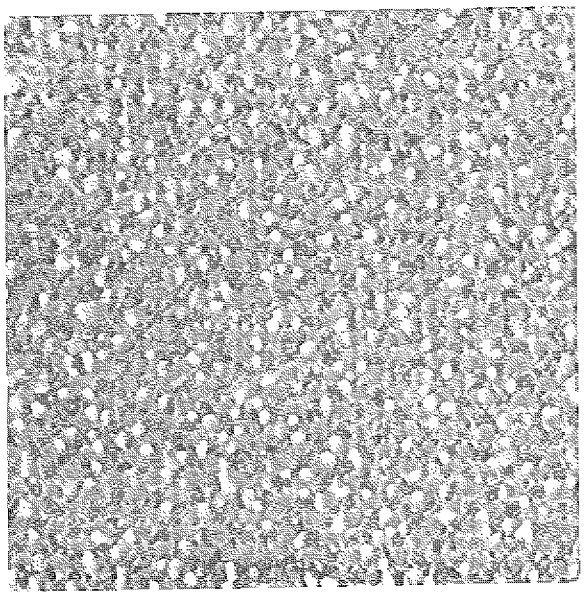
und damit die Leerstelleninselverarmungszone auf der unteren Terrasse weiter vergrößert. Der Wechsel im dominanten Teil der Stufenumgebungen bei 710K markiert daher **eindeutig** den massiven Einsatz des Interlagenmassentransports. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit der oben beobachteten geschichteten Abtragung bei Temperaturen von 735K (bzw. dem beobachteten Einsatz der geschichteten Abtragung bei Temperaturen um 700K durch TEAS /14./), für die ebenfalls die Ausbildung eines effektiven Interlagenmassentransports verantwortlich ist.

4.2 Beschußinduzierte Adatomerzeugung

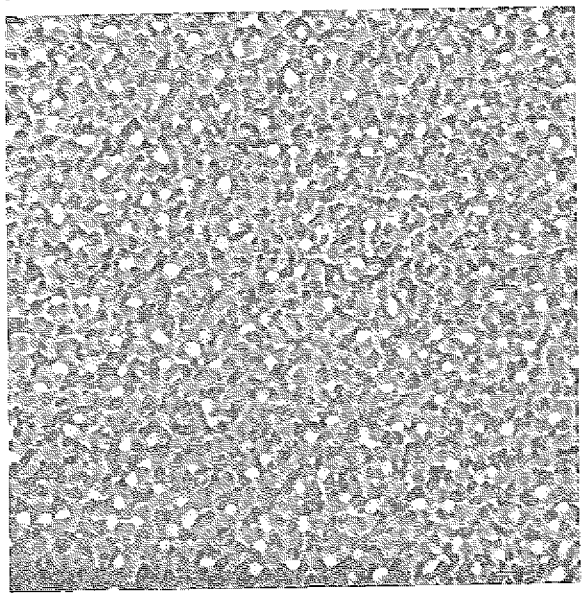
In diesem Kapitel werden die Zerstäubungsmorphologien der Pt(111) Fläche für Zerstäubungstemperaturen unterhalb von 625K diskutiert. Je tiefer die Zerstäubungstemperatur sinkt, desto mehr Ausheilmechanismen der beschußinduzierten Beschädigung werden kinetisch gehemmt. Daher lassen sich bei tiefen Zerstäubungstemperaturen aus der Analyse der Morphologie noch Aufschlüsse über die Defekterzeugungsmechanismen erwarten. In diesem Kapitel werden folgende Resultate der Untersuchungen diskutiert: Die Beobachtung der beschußinduzierten Adatomerzeugung für Temperaturen unter 550K, Hinweise auf unter der Oberfläche befindliche Leerstellen und die Beobachtung eines Formwandels der Leerstellenzusammenlagerungen von einer Verästelungsform zur Inselform bei 475K.

Harrison u. A. /30., 31., 32./ konnten durch "molecular dynamics" Simulationen erstmals theoretisch zeigen, daß beim niederenergetischen Ionenbeschuß einer Metallprobe zahlreiche Adatome **auf** der ursprünglichen Oberflächenlage erzeugt werden (siehe auch Kapitel 2.1). Für solche während der Zerstäubung erzeugte Adatome wurde von Harrison u. A. der Terminus "Targetadatome" eingeführt, der auch hier verwendet wird. Als wesentlicher Kanal für die Erzeugung von Targetadatomen wurden Atom Ersetzungsfolgen in der Oberflächenlage identifiziert, die im Endeffekt je ein Oberflächenleerstellen - Adatom - Paar erzeugen.
Ein weiterer möglicher Kanal für die Erzeugung von Targetadatomen, der nur bei endlichen Temperaturen $T_s > 0$ wirksam sein kann, resultiert aus der Erzeugung von Frenkelpaaren unter der Oberfläche (siehe auch Abb. 4 auf Seite 15): In Kapitel 2.1 hatten wir festgestellt, daß das Zwischengitteratom des Frenkelpaares bereits bei 35K mobil wird. Oberhalb dieser Temperatur werden also Zwischengitteratome, sofern sie nicht mit der Festkörperleerstelle rekombinieren, schnell an die Oberfläche wandern und dort gegebenfalls Adatome bilden. Weiter unten werden wir einen experimentellen Hinweis auf die Anwesenheit auch dieses zweiten Kanals der Targetadatombildung finden.
Die Erzeugung von Targetadatomen muß begrifflich klar von dem in der Literatur diskutierten Effekt der Redeposition /154./ getrennt werden. Aus einer Oberfläche zerstäubte Atome, die auf ihrer Flugbahn auf eine Struktur dieser Oberfläche treffen, etwa einen Berg oder eine Kraterwand und dort haften bleiben heißen redepositionierte Atome. Targetadatome hingegen, die auf der Oberfläche entstehen, haben nie genug Energie erhalten, um die Oberfläche zu verlassen. Experimentell sollten Targetadatome auch auf atomar glatten Oberflächen beobachtbar sein, redepositionierte Atome hingegen können nur auf zumindest mikroskopisch rauhen Oberflächen entstehen.

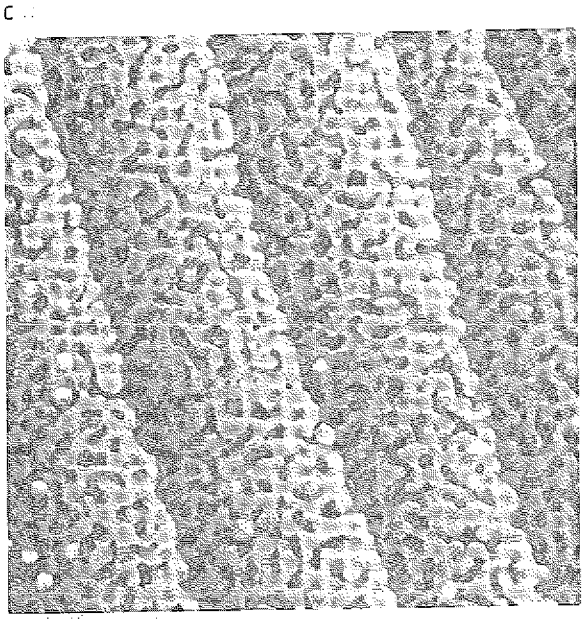
a



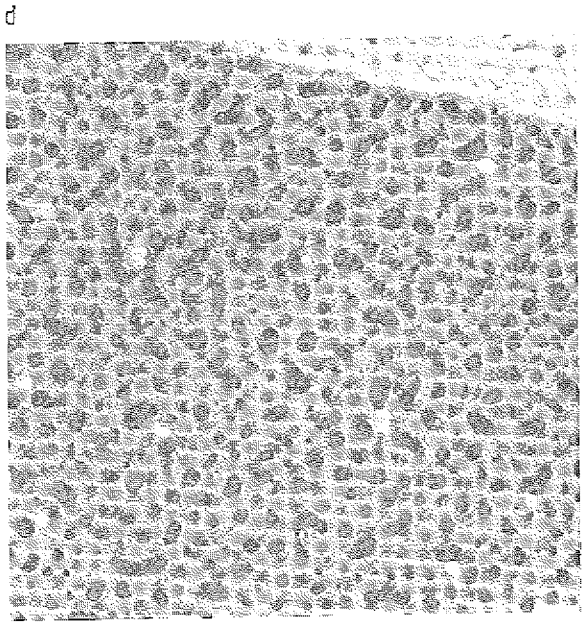
b



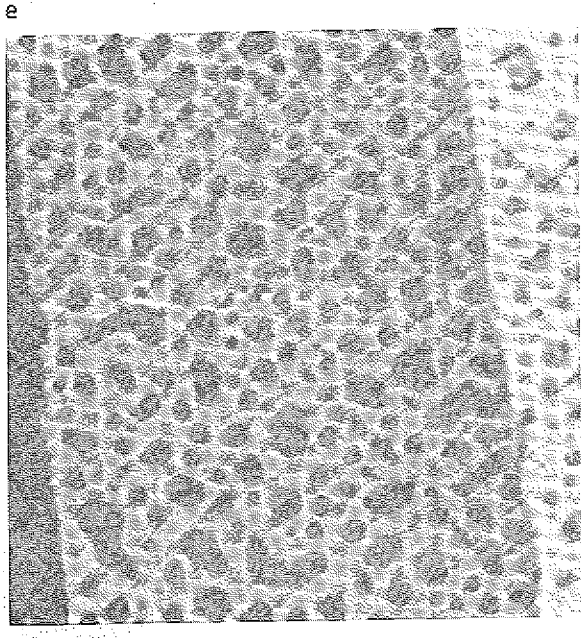
c



d



e



f

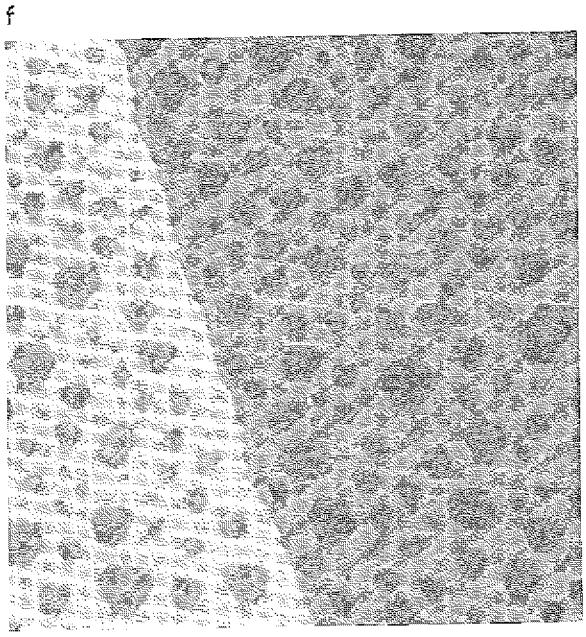


Abb. 42. Adatominselbildung: $T_s = 245K$ (a), $T_s = 350K$ (b), $T_s = 450K$ (c), $T_s = 500K$ (d), $T_s = 550K$ (e), $T_s = 625K$ (f), $A = 0{,}45ML$, $R = 1030Å \times 1030Å$.

Bislang gibt es nach Kenntnis des Autors keine experimentelle Evidenz für die Existenz von Targetadatomen. Einige Autoren /156., 157., 158., 159./ haben zwar die Bildung von Mikrospitzen beim Ionenbeschuß von Feldemissionsspitzen auf die Erzeugung und Nukleation mobiler Adatome durch den Beschuß zurückgeführt. In Kapitel 5.4 wird aber bündig gezeigt werden, daß diese Interpretation kaum haltbar ist.

In der Abb. 42 werden 6 Zerstäubungsmorphologien mit $T_s = 245K$ (a) bis $T_s = 625K$ (f) miteinander verglichen. Rasterweite und alle sonstigen Zerstäubungsbedingungen sind identisch. Bei Zerstäubungstemperaturen unter 550K in den Abb. 42a, b, c, und d sind nach der Abtragung von 0,45ML, kleine als helle Flecken erkennbare Adatominseln mit Durchmessern bis zu 30Å zu sehen. Diese Inseln befinden sich **auf** der vor dem Beginn des Ionenbeschusses obersten Lage. Die Adatominseln werden relativ präzise bei Zerstäubungstemperaturen um 550K nicht mehr erzeugt: Abb. 42e bei T_s 550K zeigt keine Adatominsel, hingegen bei $T_s = 545K$ (Abb. 43) werden bei identischer Rasterweite typischerweise noch Adatominseln beobachtet. Die Abb. 43 zeigt ein Linienprofil durch eine Adatominsel bei $T_s = 545K$. Die Höhe der Adatominsel entspricht genau der Höhe einer Monolage auf Pt(111); die Adatominsel erhebt sich um den gleichen Betrag über die Oberflächenlage, wie sich eine Leerstelleninsel unter die Oberflächenlage absenkt. Bei diesen Temperaturen zeigen die Adatominseln, wie aus Abb. 43 ersichtlich, wie die Leerstelleninseln Stufenkanten bevorzugt entlang der dichtgepackten <110> Richtungen. Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften der Inseln, der Reproduzierbarkeit ihrer Erzeugung und der Sauberkeit der Probe kann kein Zweifel daran bestehen, daß es sich bei den Adatominseln tatsächlich um **Platin**adatominseln handelt.

Eine zwanglose Erklärung für ihre Existenz bietet die Annahme der Nukleation von Targetadatomen. Die beim Beschuß auf der obersten Lage erzeugten Adatome erreichen eine solche Dichte, daß die Bildung stabiler Inselkeime möglich wird. Sind stabile Inselkeime erst einmal erzeugt, so wachsen diese durch Anlagerung weiterer Adatome an ihren Rand weiter bis zur beobachteten Größe heran.

Erstaunlich und erklärungsbedürftig bleibt das Fehlen der Adatominseln bei Zerstäubungstemperaturen oberhalb von 550K. Um das Fehlen der Adatominseln zu klären, kann man sich fragen, unter welchen Bedingungen überhaupt eine Nukleation von Targetadatomen zu erwarten ist. Auf einer Oberfläche, die praktisch unmittelbar nach Beschußbeginn von zahlreichen Stufenkanten der Leerstellenzusammenlagerungen

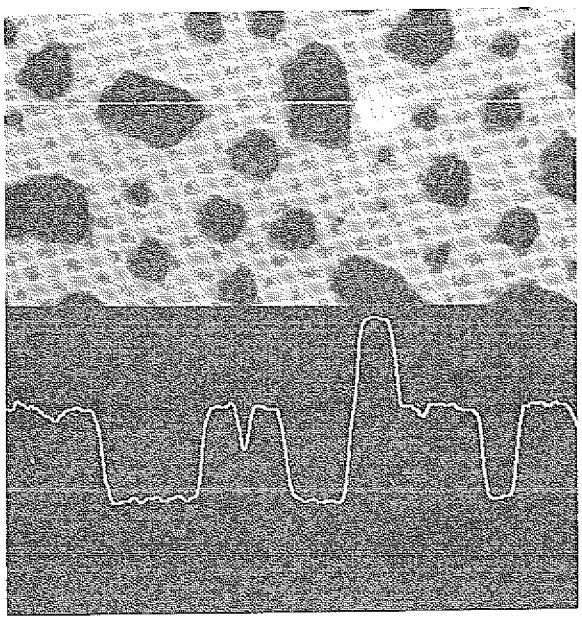


Abb. 43. Linienprofil durch Adatominsel: $T_s = 545K$, $A = 0{,}45ML$. Linienprofil durch eine Adatom- und Leerstelleninseln.

durchzogen ist, kann Nukleation von Adatomen nur dann stattfinden, wenn die Adatome nur mit kleiner Wahrscheinlichkeit durch Sprung abwärts an vorhandenen Stufenkanten ausheilen. In diesem Fall wird die Adatomdichte auf der obersten Lage ansteigen, bis sie den für die Nukleation erforderlichen Wert erreicht hat. Heilen hingegen die Adatome mit hoher Wahrscheinlichkeit an den vorhandenen, abwärtsgerichteten Stufenkanten aus, so wird die für die Nukleation erforderliche Adatomdichte auf der obersten Lage nicht erreicht werden. Die formulierte Bedingung für die Nukleation der Adatome auf der obersten Terrasse ist genau die bereits von der Zerstäubung her bekannte Bedingung des vernachlässigbaren Interlagenmassentransports, diesmal für Adatome und nicht für Leerstellen formuliert[10]. Die oben gestellte Frage läßt sich damit klar beantworten: So-

---

10 Um Verwirrung vorzubeugen sei betont, daß der Interlagenmassentransport in der Homoepitaxie, der durch das Herabspringen der Adatome von Adatominseln bewirkt wird und den Einsatz des Schicht-für-Schicht Wachstums bestimmt klar unterschieden werden muß von dem Interlagenmassentransport bei der Zerstäubung, der durch Auffüllung von Leerstellen durch Atome einer höheren Lage entsteht und den Einsatz der Schicht-für-Schicht Abtragung bestimmt. Die Erzeugung der Targetadatome ist insbesondere **nicht** für den Einsatz der Schicht-für-Schicht Abtragung bei $T_s \approx 700K$ verantwortlich. Zwar gibt es durch die Erzeugung der Targetadatome einen kleinen Massentransport **aus** der Oberflächenlage **auf** die Oberflächenlage. Durch die vollständige Ausheilung der Targetadatome für Temperaturen $T_s > 550K$ gibt es aber einen gleichgroßen entgegengesetzten Massentransport in die Oberflächenlage

lange in der Homoepitaxie (dem Aufdampfen eines Materials auf ein chemisch gleiches Substrat) von Pt auf Pt(111) die Temperatur ein dreidimensionales Pyramidenwachstum erlaubt, sollten auch die bei der Zerstäubung erzeugten Targetadatome nukleieren und Adatominseln beobachtet werden. Übersteigt hingegen die Temperatur den für dreidimensionales Wachstum zulässigen Wert, so wird auch die Nukleation von Targetadatomen nicht mehr zu erwarten sein. Tatsächlich wurde von Kunkel u. A. /160./ in der Homoepitaxie von Pt auf Pt(111) ein Übergang vom dreidimensionalen Wachstum zum zweidimensionalen Schicht-für-Schicht Wachstum bei Temperaturen um 500K gefunden.
Diese auch quantitative Übereinstimmung der Übergangstemperaturen vom dreidimensionalen zum zweidimensionalen Wachstum und der Abwesenheit der Adatominseln nach der Zerstäubung bestätigt zweierlei:

1. Sie gibt zusätzliche Evidenz für die Existenz des von Kunkel u. A. beobachteten morphologischen Übergangs von dreidimensionalem zu zweidimensionalem Wachstum.

2. Die Übereinstimmung unterstützt eindeutig die Annahme, daß die Adatominseln durch Nukleation von Targetadatomen entstanden sind.

In der Homoepitaxie von Pt auf Pt(111) wurde neben dem etwa oberhalb von 500K Substrattemperatur angesiedelten zweidimensionalen Wachstumsmodus noch ein weiterer zweidimensionaler Wachstumsmodus für niedrige Temperaturen unterhalb von etwa 340K identifiziert /160., 161./. Die Tatsache, daß sich bei der Zerstäubung bei 245K noch Adatominseln wie aus Abb. 42a ersichtlich bilden, könnte als Widerspruch zur Beobachtung des zweidimensionalen Wachstums in der Homoepitaxie bei dieser Temperatur interpretiert werden. Dieser Widerspruch löst sich wenn man die Bedingungen der Nukleation in Betracht zieht: Targetadatome nukleieren bei der Zerstäubung auf relativ ausgedehnten Terrassen, die erst nach und nach durch Beschuß verkleinert werden. In der Homoepitaxie bilden sich aber unterhalb 300K zerfaserte, **dünne** Inseln aus /162./. Diese unterschiedlichen Inselgeometrien können nun die Nukleationswahrscheinlichkeit

---

hinein. **Insgesamt** bewirkt bei $T_s > 550K$ die Targetadatomerzeugung keinen Interlagenmassentransport. Diese Argumentation bleibt auch für größere Abtragungsmengen weitgehend gültig. Der physikalische Mechanismus für den massiven Einsatz des Interlagenmassentransports bei der Zerstäubung bei $T_s \approx 700K$ ist die Ausbildung eines **thermisch** an den Stufenkanten erzeugten Adatomgases durch das Leerstellen aufgefüllt werden (siehe Kap. 4.3.).

stark beeinflußen. So befindet sich ein Adatom auf einer Homoepitaxie-Insel an jedem Ort nahe am Inselrand, wodurch der Sprung abwärts wahrscheinlichlicher werden kann und die Nukleationswahrscheinlichkeit sinken kann.
Um die Eigenschaften der Adatominseln weiter zu untersuchen, wurden Ausheilexperimente durchgeführt. Bei 350K erzeugte Adatominseln wurden für je zwei Minuten (einer Zeitspanne die der Beschußzeit zur Abtragung von 0,45ML entspricht) bei einer höheren Temperatur ausgeheilt. Das signifikanteste Resultat dieser Ausheilexperimente ist die Beobachtung des Verschwindens der Adatominseln erst bei Temperaturen unmittelbar unterhalb von 600K. Dieses Ergebnis ist mit der Annahme der Bildung der Adatominseln durch Nukleation gut vereinbar. Die maximale Temperatur der Entstehung der Adatominseln ist durch die Einsatzschwelle des Interlagenmassentransports für Adatome charakterisiert, die Temperatur ihres Verschwindens bei der Ausheilung durch die Einsatzschwelle für die thermische Dissoziation der Adatominseln. Als Mechanismus für die Ausbildung des Interlagenmassentransports wurde die Überwindung einer mit der Stufenkante verknüpften Potentialbarriere für Adatome vorgeschlagen /160./. Mit steigender Temperatur wird die thermische Energie der Adatome groß genug, so daß sie die Potentialbarriere mit hoher Wahrscheinlichkeit überwinden und am unteren Teil der abwärtsführenden Stufenkanten ausheilen. Andererseits nehmen wir als Hauptmechanismus für die Dissoziation der Adatominseln die Ablösung von Stufenadatomen an. Da es sich um verschiedene Mechanismen handelt, wäre eine Übereinstimmung der Temperatureinsatzschwellen rein zufällig.
Zusammengefaßt kann aus der gesamten Diskussion oben bündig geschlossen werden, daß die nach der Zerstäubung beobachteten Adatominseln auf der ursprünglichen Oberflächenlage tatsächlich Platinadatominseln sind, die durch Nukleation von Targetadatomen entstanden sind. Damit ist ein erster direkter experimenteller Beweis für die von Harrison u. A. bereits theoretisch vorhergesagte Erzeugung von Targetadatomen erbracht.

Analysiert man für eine Zerstäubungstemperatur von 245K die Flächenanteile der Leerstelleninseln (25%) und der Adatominseln (6,5%), so ergibt sich eine scheinbare Nettoabtragung von unter 0,2ML. Dieser Wert ist mit dem unter identischen Zerstäubungsbedingungen bei 760K bestimmten Wert von 0,45ML in scheinbarem Widerspruch. Heilt man hingegen die bei 245K erzeugte Morphologie für 2 Minuten bei 760K aus, so ergibt die ausgeheilte Probe denselben Abtragungswert von 0,45ML wie die bei 760K direkt erzeugte Probe. Damit ist klar, daß auch bei 245K 0,45ML abgetragen werden und nur die scheinbare Abtragung an der Oberfläche kleiner erscheint. Die scheinbar zu geringe Abtragung der bei $T_s = 245K$ erzeugten Probe kann auf das unterschiedliche

Ausheilverhalten der unter der Oberfläche erzeugten Defekte zurückgeführt werden: Die Zwischengitteratome sind bereits ab etwa 35K mobil /35./, können an der Oberfläche ausheilen und dort die scheinbare Nettoabtragung vermindern. Die **unter** der Oberfläche erzeugten Leerstellen sind bei 245K noch immobil und heilen erst bei höheren Temperaturen an der Oberfläche aus (in Ref.35. wird der Einsatz der Festkörperleerstellenmobilität mit 500K angegeben). Aus der starken Veränderung der scheinbaren Nettoabtragung mit der Temperatur kann somit ein Hinweis auf die Existenz des oben angesprochenen zweiten Kanals für die Targetadatomerzeugung und auf eine große Zahl von Leerstellen unter der Oberfläche bei tiefen Zerstäubungstemperaturen gewonnen werden.
Da die Bestimmung von Flächenanteilen bei tiefen Temperaturen durch die Kleinheit der Strukturen mit großen, schwer abschätzbaren Fehlern behaftet sein kann, sollten die gezogenen Schlüsse aus der scheinbaren Temperaturabhängigkeit der Nettoabtragung eher als spekulative Hinweise denn als definitive Schlußfolgerungen betrachtet werden.

Vergleicht man die Form der Leerstelleninselzusammenlagerungen in Abb. 42a bis f, so wird eine erhebliche Formänderung mit der Temperatur erkennbar. Die bereits aus Kapitel 4.1 bekannte Inselform eines konvexen Polygons mit dreizähliger Symmetrie ist in Abb. 42f zwar etwas unregelmäßig, aber doch deutlich realisiert. Mit sinkender Zerstäubungstemperatur wird diese Form immer unregelmäßiger, bleibt aber in Abb. 42e ($T_s = 550K$) und d ($T_s = 500K$) im wesentlichen erhalten. Die Form in Abb. 42c ($T_s = 450K$) hat sich dagegen qualitativ verändert: Statt konvexer Polygone beobachtet man lange dünne Strukturen mit einer deutlichen Verästelung. Aus diesem Grund bezeichnen wir diese Form als Verästelungsform. Mit sinkender Zerstäubungstemperatur nimmt die Verästelung der Leerstellenzusammenlagerungen weiter zu und die typische Dicke der "Äste" ab (Abb. 42b und a). Mit dem Formübergang der Leerstellenzusammenlagerungen zwischen 450K und 500K ändert sich gleichzeitig auch die Struktur der Stufenkanten der Leerstellenzusammenlagerungen: oberhalb von $T_s = 500K$ sind die Stufenkantenrichtungen deutlich mit den dichtgepackten <110> Richtungen korreliert, für $T_s < 450K$ verlaufen die Stufenkanten hingegen regellos ohne erkennbare Korrelation zu einer Richtung auf der Pt(111) Fläche. Für die weitere Diskussion fixieren wir eine Übergangstemperatur für die Formänderung bei 475K.
Die hier vorgeschlagene Erklärung für den Formübergang bei 475K basiert auf der Annahme unterschiedlicher Anlagerung der diffundierenden Leerstellen an die Ränder der Leerstellenzusammenlagerungen.

Trifft eine diffundierende, monoatomare Leerstelle auf das Ende einer linearen Kette von Leerstellen, so wird sie mit der Stärke einer Pt-Pt Bindung gebunden[11]. Um sie wieder von dieser Kette zu trennen, muß die Energie zur Trennung dieser Bindung **und** eine Aktivierungsenergie für den ersten Migrationsschritt der Leerstelle vom Kettenende weg aufgebracht werden. Trifft eine diffundierende, monoatomare Leerstelle auf die Stufenkante einer Leerstelleninsel, so wird sie dort mit der Stärke zweier Pt-Pt Bindungen gebunden. Um sie von dieser Stelle wieder zu trennen, muß die Energie zur Trennung der beiden Bindungen **und** eine Aktivierungsenergie für den ersten Migrationsschritt der Leerstelle aus der Stufenposition heraus aufgebracht werden (Abb. 44).

Bei tiefen Temperaturen wird die Anlagerung mit nur einer Bindung, etwa an das Ende einer linearen Kette, eine stabile Anlagerungsform sein, hingegen ab einer kritischen Temperatur T_{krit} wird die Anlagerung mit nur einer Bindung keine stabile Situation darstellen und eine nur einfach gebundene Leerstelle von der Leerstellenzusammenlagerung wieder abdiffundieren können. Oberhalb von T_{krit} stellt also nur die Anlagerung mit einer zweifachen Bindung eine stabile Anlagerung an die Leerstellenzusammenlagerung sicher. Die Anlagerungsbedingungen für Leerstellen oberhalb und unterhalb von T_{krit} sind damit sehr unterschiedlich und sie werden sich entsprechend auf die Form der Leerstellenzusammenlagerungen auswirken. Der Kürze halber wird das Wachstum unterhalb von T_{krit} als Einbindungswachstum und oberhalb von T_{krit} als Zweibindungswachstum bezeichnet.

Um die resultierenden Wachstumsformen im Einbindungs- und Zweibindungswachstum zu untersuchen, schalten wir für einen Moment alle Diffusion entlang der Stufenkanten aus. Dann wird im Einbindungswachstum eine Leerstelle, die auf eine Leerstellenzusammenlagerung trifft, genau am Auftreffpunkt stabil angelagert und ihre Position nicht mehr verändern. Damit wird insbesondere die Bildung von kettenförmigen Strukturen möglich, die außerdem an jedem beliebigen Punkt verzweigen können. Tatsächlich wird die so definierte Anlagerungsform zur Bildung fraktaler Strukturen mit Verästelungen bis in den atomaren Bereich hinein führen /163., 164./. Diese Anlagerungsform wird in der Literatur als "Diffusion Limited Aggregation" (DLA) bezeichnet.

Im Zweibindungswachstum hingegen wird die Anlagerung an einen Platz mit nur einfacher Bindung typischerweise wieder zur Ablösung der Leerstelle führen. Erst wenn die Leerstelle zufällig auf einen Platz an einer Leerstellenzusammenlagerung trifft, an dem

---

11 Man kann den Bindungszustand einer Leerstelle an eine Leerstellenzusammenlagerung durch abzählen der der Anzahl bei der Abtrennung der Leerstelle zu brechenden Pt-Atom/Pt-Atom Bindungen bestimmen.

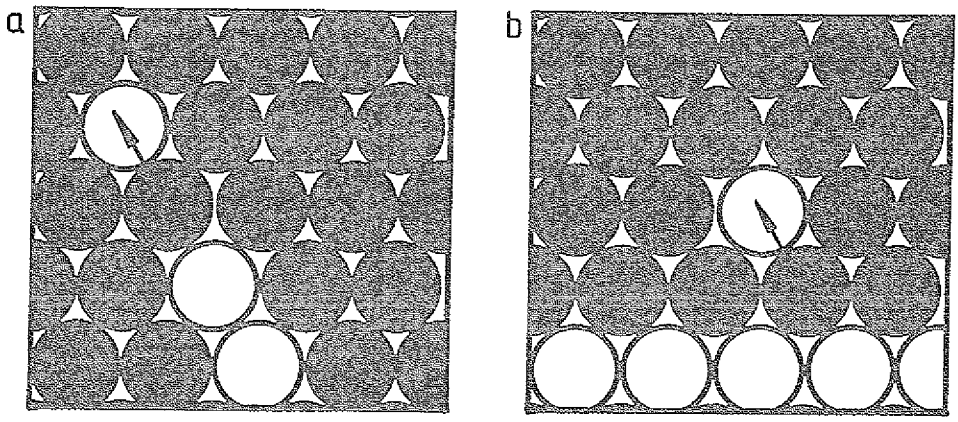


Abb. 44. Anlagerung von Leerstellen: Leerstellen sind als leere Kreise, Atome in der Oberflächenlage als volle Kreise dargestellt. Die Nachbarsprünge von Atomen in der Oberflächenlage, die zur Anlagerung der Leerstellen führen sind durch Pfeile angedeutet. (a) Anlagerung einer Leerstelle an eine Kette von Leerstellen, (b) Anlagerung einer Leerstelle an eine Stufenkante.

sie zweifach gebunden wird, bleibt sie dort haften und ist stabil angelagert. Insbesondere ist damit die Bildung kettenförmiger, verzweigter Leerstellenzusammenlagerungen nicht möglich. Die Leerstellenzusammenlagerungen werden daher eine stärker konvexe Form annehmen.

Nach dem bislang Gesagten erscheint es plausibel, den Formübergang der Leerstellenzusammenlagerungen bei 475K mit dem Übergang vom Einbindungswachstum zum Zweibindungswachstum bei T_{krit} zu identifizieren. Die beobachtete Formänderung steht in qualitativer Übereinstimmung mit der vom Modell vorhergesagten. Was passiert allerdings, wenn die unrealistische Annahme verbotener Diffusion entlang der Stufenkanten fallengelassen wird.?

Im Zweibindungswachstum erwarten wir durch die beim Wachstum zugelassene Stufenkantendiffusion eine zusätzliche Glättung der Stufenkanten hin zu einem energetisch günstigen Verlauf entlang dichtgepackter Richtungen. Genau dies kann bei Temperaturen oberhalb von 475K beobachtet werden: Die Stufenkanten der Leerstelleninseln verlaufen bevorzugt entlang der energetisch günstigen <110> Richtungen und führen damit zur Ausbildung einer mehr oder minder hexagonalen Form.

Beim Einbindungswachstum wird die Zulassung der Diffusion entlang der Stufenkanten der verästelten Leerstellenzusammenlagerungen im Prinzip denselben Effekt bewirken: Sie wird ebenfalls tenzendiell eine Glättung der Stufenkanten und zusätzlich einen Abbau der Verästelung bewirken. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird allerdings aufgrund der tieferen Temperaturen beim Einbindungswachstum langsamer sein. Ist nun die Anlagerungsrate hoch genug im Vergleich zur Geschwindigkeit der Stufenkantendiffusion,

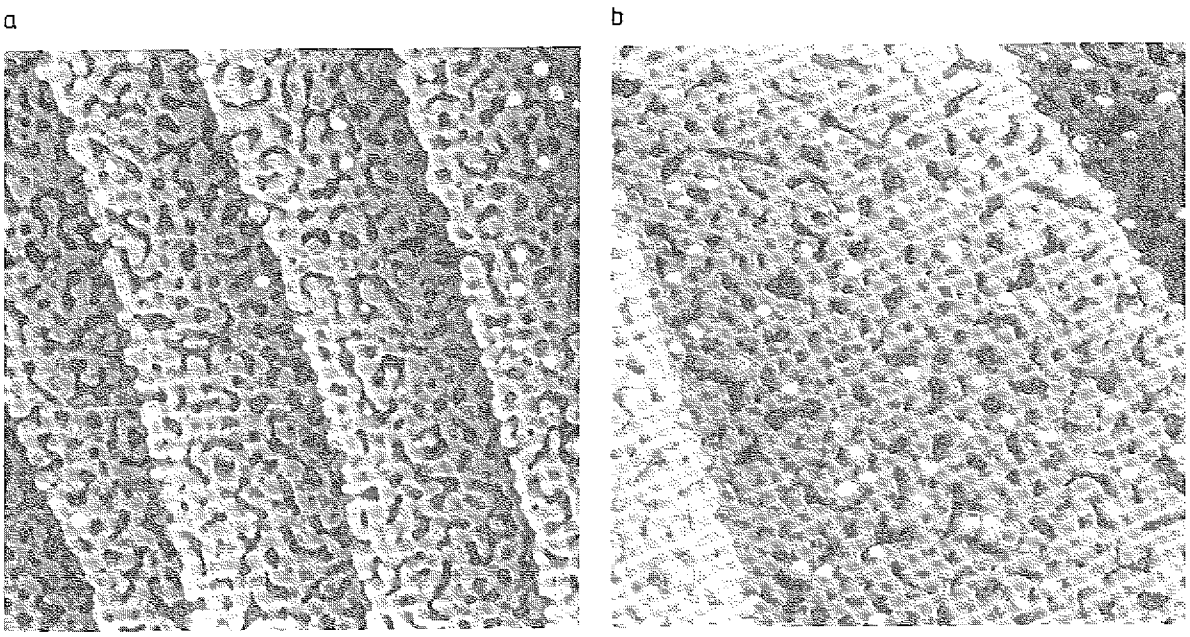


Abb. 45. Einfluß der Diffusion entlang der Stufenkante: $T_s = 450K$ (a), $T_s = 350K$ (b), $A = 0{,}45ML$, $R = 825Å \times 825Å$. Die bei 350K erzeugte Probe (b) wurde zusätzlich 2 Minuten bei 450K ausgeheilt.

so erscheint eine Erhaltung des verästelten Wachstums immerhin möglich. Trifft z. B. auf das Ende einer Kette im Mittel eine Leerstelle, bevor die Endleerstelle durch Diffusion entlang der Kette einen günstigeren Platz erreicht, so wird Kettenwachstum im Mittel erhalten bleiben können.

Aus Ausheilexperimenten erhält man weitere Einsichten in das Verhältnis von Wachstum und Diffusion, das die beobachtete Form der Leerstellenzusammenlagerungen mitbestimmt. In Abb. 45 werden zwei bei 350K und 450K unter sonst identischen Bedingungen erzeugte Proben miteinander verglichen. Allerdings wurde die 350K Probe nach Zerstäubungsende noch eine zur Zerstäubungszeit identische Zeitspanne bei 450K ausgeheilt. Nach der Ausheilung zeigt die ausgeheilte Probe nicht nur eine deutlich von ihrem Anfangszustand verschiedene Morphologie, wie aus dem Vergleich von Abb. 45b und Abb. 42b ersichtlich. Die ausgeheilte Probe zeigt im Vergleich zur direkt erzeugten Probe auch eine deutlich geringere Verästelung und eine Glättung im Verlauf der Stufenkanten. Die Diffusion entlang der Stufenkante ist daher tatsächlich bei 450K bereits ein die Morphologie stark beeinflussender Prozeß. Trotz dieser deutlichen Diffusion zeigt die direkt erzeugte Probe noch eine Verästelungsform. In ihr wird eben noch in stärkerer Weise der Wachstumprozeß repräsentiert, als es für die ausgeheilte Probe der Fall ist. Die Diffusion entlang der Stufenkante war nicht in der Lage, die durch das Einbindungswachstum bestimmte Verästelungsform zu zerstören. Ohne Diffusion entlang der Stufen-

kanten wäre demzufolge die Verästelung noch weit ausgeprägter, und fraktale, im Modell vorhergesagte Strukturen erscheinen dann durchaus plausibel.
Durch LEED Untersuchungen wurde ein Übergang von ungeordneten bzw. rauhen Stufen bei tiefen Temperaturen hin zu geordneten entlang dichtgepackter Reihen orientierter Stufen bei hohen Temperaturen nach der Zerstäubung beobachtet (auf Fe(110) durch Behner u. A. /59./ und auf Ag(100) von Teichert u. A. / 61./, siehe auch Kapitel 2.3). Der Formübergang der Leerstellenzusammenlagerungen bei 475K ist ebenfalls von einem Übergang in der Stufenkantenstruktur von ungeordneten, rauhen hin zu dichtgepackten, glatten Stufenkanten begleitet. Nimmt man an, daß es sich bei dem mit dem STM beobachteten Formübergang der Leerstelleninseln um ein relativ allgemeines Phänomen handelt, wie es auch das entwickelte Erklärungsmodell andeutet, so könnten die mit LEED beobachteten Veränderungen in der Stufenkantenstruktur auf einen ebensolchen Formübergang der Leerstelleninseln auf den untersuchten Fe(110) und Ag(100) Flächen hindeuten.
In Kapitel 4.1 hatten wir gesehen, daß sich bei 625K ausgehend von mehr oder minder hexagonalen Leerstelleninseln mit wachsender Fluenz eine ausgeprägte Kratermorphologie entwickelt. Die Ausbildung dieser Kratermorphologie beruht im wesentlichen auf der Bildung immer neuer Leerstelleninseln auf dem Boden bereits bestehender. Oben wurde gezeigt, daß bei Temperaturen unterhalb von 475K die Inselform nicht mehr gebildet wird und sich vielmehr eine Verästelungsform der Leerstellenzusammenlagerungen ausbildet. Vermutlich bleibt dieser Formübergang auch nicht ohne Auswirkungen auf die Morphologie bei höheren Fluenzen, d. h. es wird sich gegebenenfalls unterhalb von 475K Zerstäubungstemperatur keine Kratermorphologie mehr entwickeln können. Weitere STM Experimente sollten zur Klärung dieser Frage beitragen können.

4.3 Gleichgewichtsinselform

In diesem Kapitel wird auf die in Kapitel 2.4 bereitgestellten Begriffsbildungen aufgebaut, um die Eigenschaften von Leerstelleninseln zu behandeln, die bei Temperaturen oberhalb von 700K entweder erzeugt oder ausgeheilt wurden.
Leerstelleninseln oberhalb von 700K liegen zumindest nahezu in ihrer Gleichgewichtsform vor. Um diese Behauptung, das zentrale Ergebnis dieses Kapitels, zu rechtfertigen, werden nach und nach alle möglichen Bedingungen, die an eine dreidimensionale Gleichgewichtsform gestellt werden, auch an die zweidimensionale Leerstelleninselform herangetragen. Durch die Besprechung und Analyse von Ausheilexperimenten wird die Einführung der Gleichgewichtsform für oberhalb 700K erzeugte oder ausgeheilte Inseln motiviert. Nach Überprüfung einiger wesentlicher Bedingungen an eine solche Form wird direkt die Wulff'sche Konstruktion angewendet. Um subtilere Bedingungen zu untersuchen, denen eine Gleichgewichtsform genügen muß, werden im Fortgang der Diskussion die kinetischen Mechanismen untersucht, die für die Equilibrierung der Leerstelleninseln verantwortlich sind.

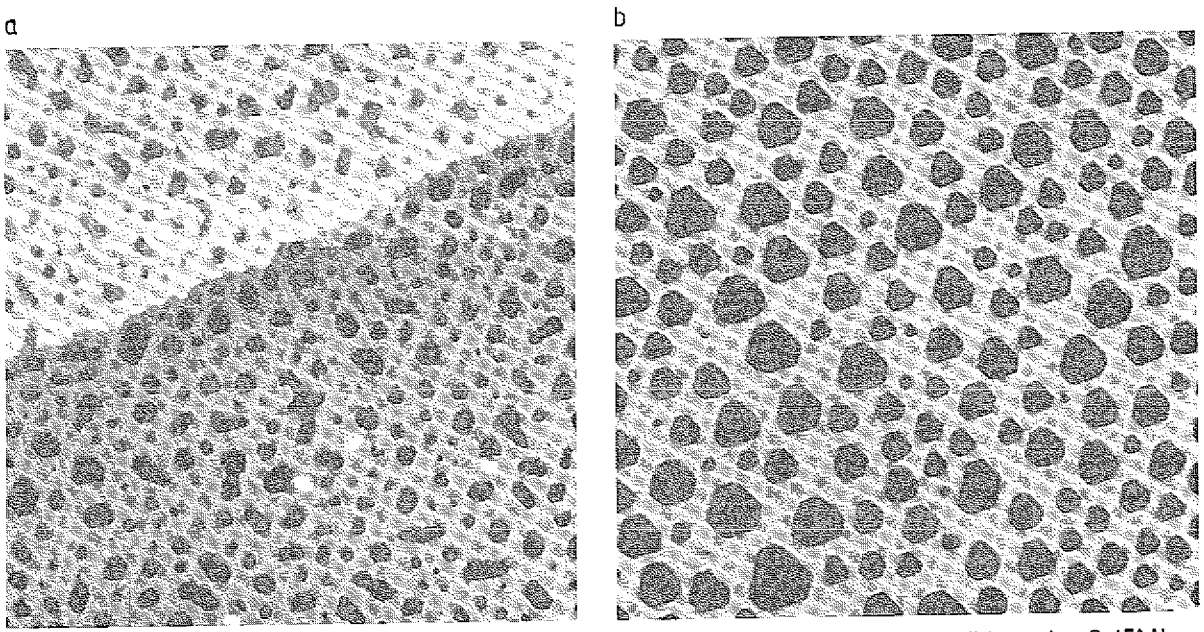


Abb. 46. Form der Leerstelleninseln: $T_s = 500K$ (a), $T_s = 735K$ (b), $A = 0{,}45ML$, $R = 825Å \times 825Å$ (a), $R = 2000Å \times 2000Å$ (b).

Vergleicht man die Form der Leerstelleninseln in Abb. 46 für eine Zerstäubungstemperatur von 500K und eine Zerstäubungstemperatur von 735K, so wird eine deutlich größere Regelmäßigkeit der Inselform bei der höheren Temperatur augenfällig. Die Leerstelleninseln bei 735K haben, abgesehen von kleinen Variationen, **eine**

einheitliche Form dreizähliger Symmetrie. Ihr Rand wird aus je drei kurzen und drei langen Stufenkanten entlang dichtgepackter <110> Richtungen gebildet.

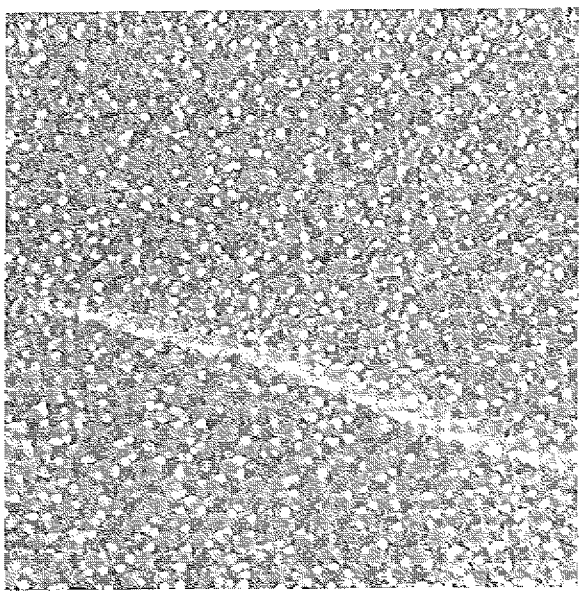
Diese regelmäßige Form der Leerstelleninseln wird bei Temperaturen oberhalb von 700K unabhängig von der Geschichte ihrer Erzeugung. Der Beweis dieser Behauptung wird durch die in Abb. 47 dargestellten Messungen erbracht. Alle abgebildeten Morphologien basieren auf der Zerstäubung von 0,45ML bei verschiedenen Temperaturen T_s unter ansonsten identischen Bedingungen. Einige der Proben wurden allerdings nach Zerstäubungsende auf einer höheren Temperatur $T_{aus} > T_s$ für eine zur Zerstäubungszeit t_s gleiche Zeitspanne $t_{aus} = t_s$ ausgeheilt. Solche Proben werden im folgenden der Kürze halber als ausgeheilte T_s/T_{aus}-Proben bezeichnet im Gegensatz zu den direkten T_s-Proben, die bei T_s direkt erzeugt und nicht mehr ausgeheilt wurden. Die direkten 245K- und 645K-Proben in Abb. 47a und c dargestellten Proben wurden durch Ausheilung zu den ausgeheilten 245K/760K- und 645K/760K-Proben in Abb. 47b und d. In Abb. 47e ist zum Vergleich eine direkte 760K-Probe abgebildet. Sowohl die, von stark unterschiedlichen Anfangszuständen ausgehend ausgeheilten Proben untereinander, als auch die beiden bei 760K ausgeheilten und die direkte 760K-Probe zeigen **ununterscheidbare** Inselformen, trotz der in allen drei Fällen verschiedenen Erzeugungsgeschichte. Aber nicht nur die Inselform, sondern auch die Inseldichten der drei 760K-Proben scheinen nahezu ununterscheidbar zu sein. Im Gegensatz zu dem hier beobachteten Verhalten hatten wir in Kapitel 4.2 ein Beispiel dafür kennengelernt (Abb. 45), daß die direkte und die ausgeheilte Probe bei Temperaturen unterhalb von 600K deutlich **unterscheidbare** Inselformen zeigen.

Mit der Geschichtsunabhängigkeit der Inselform für Temperaturen oberhalb von 700K ist die erste Grundbedingung für die Interpretation der beobachteten Form als Gleichgewichtsform qualitativ erfüllt. Im Gleichgewicht sollten gemäß dem Theorem von Wulff-Kaischew Pt Adatominseln auf Pt bzw. Leerstelleninseln nur von monoatomarer Höhe sein (siehe die Diskussion in Kap.2.4). Auch diese Bedingung erfüllen die beobachteten Leerstelleninseln fast vollständig.[12].

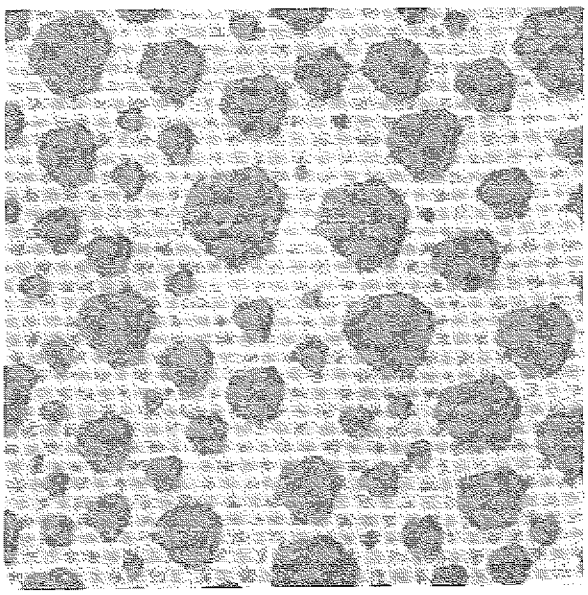
---

[12] Es sei erwähnt, daß ähnliche Ausheilexperimente wie oben beschrieben für 5ML Abtragung durchgeführt wurden/165./. Für Ausheiltemperaturen oberhalb von 700K weisen die Leerstelleninseln auch dieser Messungen nahezu eine Ununterscheidbarkeit der Form auf. Da die mittlere Kratertiefe aber größer als 1, ist erfüllen sie das formale Kriterium aus dem Theorem von Wulff-Kaischew nicht.

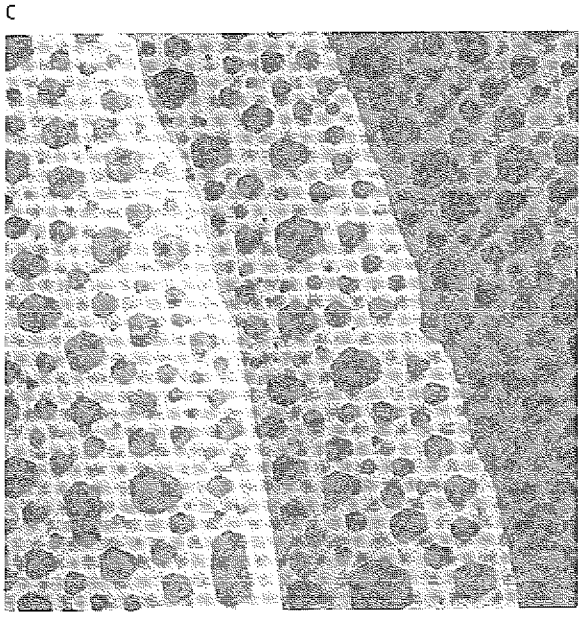
a



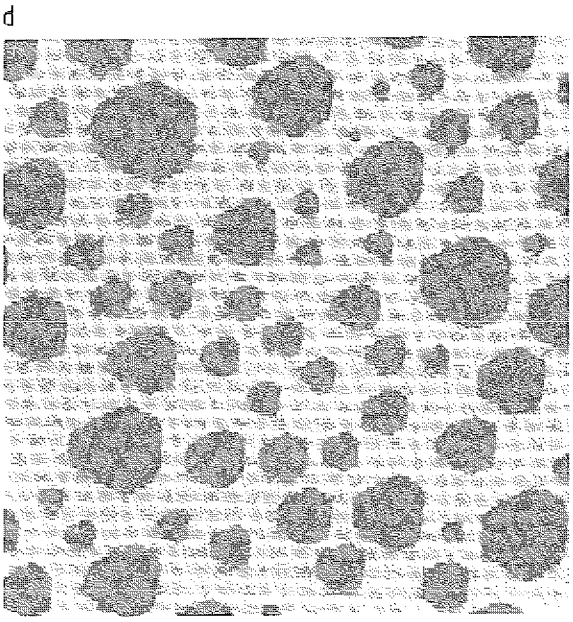
b



c



d



e

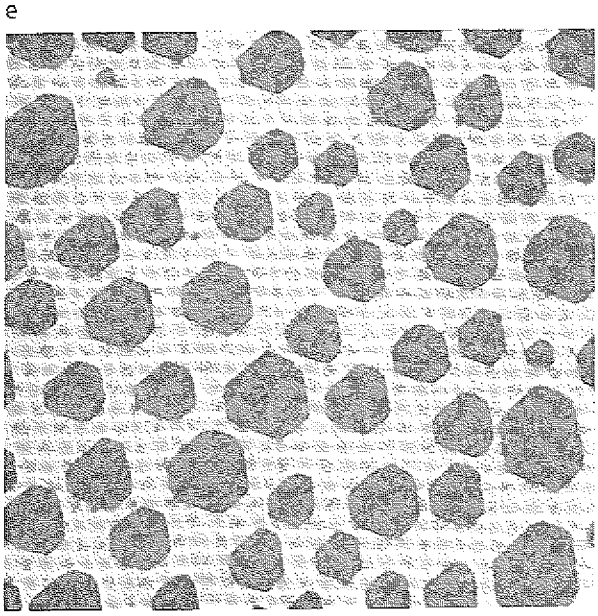


Abb. 47. Ausheilexperimente: $T_s = 245K$ (a), $T_s = 245K$ und 2 min. ausgeheilt bei $T_{aus} = 760K$ (b), $T_s = 645K$ (c), $T_s = 645K$ und 2 min. ausgeheilt bei $T_{aus} = 760K$ (d), $T_s = 760K$ (e), $A = 0{,}45ML$, $R = 1650Å \times 1650Å$.

Im weiteren wird die Form der Leerstelleninseln und ihre Temperaturabhängigkeit quantifiziert. Die Konstanz des Seitenverhältnisses a/b der kurzen a-Seiten und der langen b-Seiten (siehe Abb. 48) ist sicherlich ein Kriterium für die Formstabilität der Leerstelleninseln.

In der Abb. 49 wird für je eine Temperatur der Mittelwert einer Stichprobe von 15 Seitenverhältnissen (an 5 Leerstelleninseln) und die zugehörige Standardabweichung des Mittelwerts eingetragen. Die Größe der Standardabweichung charakterisiert die Streuung der Leerstelleninselformen um die ideale Form dreizähliger Symmetrie mit dem Seitenverhältnis a/b des Mittelwerts. Diese Streuung sinkt mit der Temperatur, bis sie bei Temperaturen oberhalb von 700K einen nahezu konstanten Minimalwert annimmt. Abb. 49 demonstriert daher, daß die Leerstelleninselformen mit steigender Temperatur immer einheitlicher werden, bis die Inseln für Temperaturen oberhalb von 700K eine nahezu einheitliche und im Rahmen der Meßgenauigkeit temperaturunabhängige Form dreizähliger Symmetrie annehmen[13]. Die durch das Seitenverhältnis $a/b = 0{,}66$ charakterisierte Inselform ist im Rahmen der Auswertegenauigkeit unabhängig von der Geschichte der Inselerzeugung und unabhängig von der Inselgröße. Insbesondere zeigt es sich, daß auch nach längeren Ausheilzeiten von bis zu 40 Minuten (in Abb. 47 ist $T_s = T_{aus} = 2$ Minuten) keine Formänderung der Inseln erkennbar ist.

Nachdem die Geschichtsunabhängigkeit, Größenunabhängigkeit, Eindeutigkeit und schließliche Zeitunabhängigkeit der Inselform demonstriert wurde, erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß es sich bei der durch das Seitenverhältnis $a/b = 0{,}66$ charakterisierten Leerstelleninselform dreizähliger Symmetrie tatsächlich um eine Gleichgewichtsform handelt. In Kapitel 2.4 wurden einige weitere Kriterien genannt, die für die Etablierung und Beobachtung einer Gleichgewichtsform notwendig sind: Sauberkeit, Phasenkoexistenz, Isolierung und eine kurze Abkühlzeit. Alle diese Kriterien werden im Verlaufe dieses Kapitels diskutiert und die Ergebnisse werden die Annahme einer Gleichgewichtsform unterstützen.

---

13 Bestimmte Formeffekte der Temperatur, die in das Seitenverhältnis nicht signifikant eingehen, werden am Ende dieses Kapitels diskutiert.

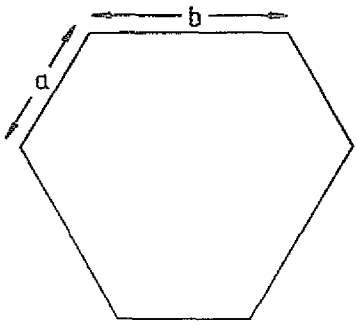


Abb. 48. Modellinsel: Leerstelleninsel dreizähliger Symmetrie mi kurzen a-Seiten und langen b-Seiten.

Wenn die Leerstelleninseln in ihrer Gleichgewichtsform vorliegen, so kann durch die Anwendung der zweidimensionalen Wulff Konstruktion /68./ direkt das Verhältnis der Stufenspannungen δ (der freien Stufenenergie pro Einheitslänge) der Stufentypen im Inselumfang bestimmt werden: Das Verhältnis der minimalen Abstände der b-Seiten und der a-Seiten vom Zentralpunkt der Insel ist identisch zum Verhältnis der Stufenspannungen δ_b/δ_a (siehe Abb. 50). Es ergibt sich ein Wert

$$\frac{\delta_b}{\delta_a} = 0{,}87 \pm 0{,}02 \qquad [4.3.1]$$

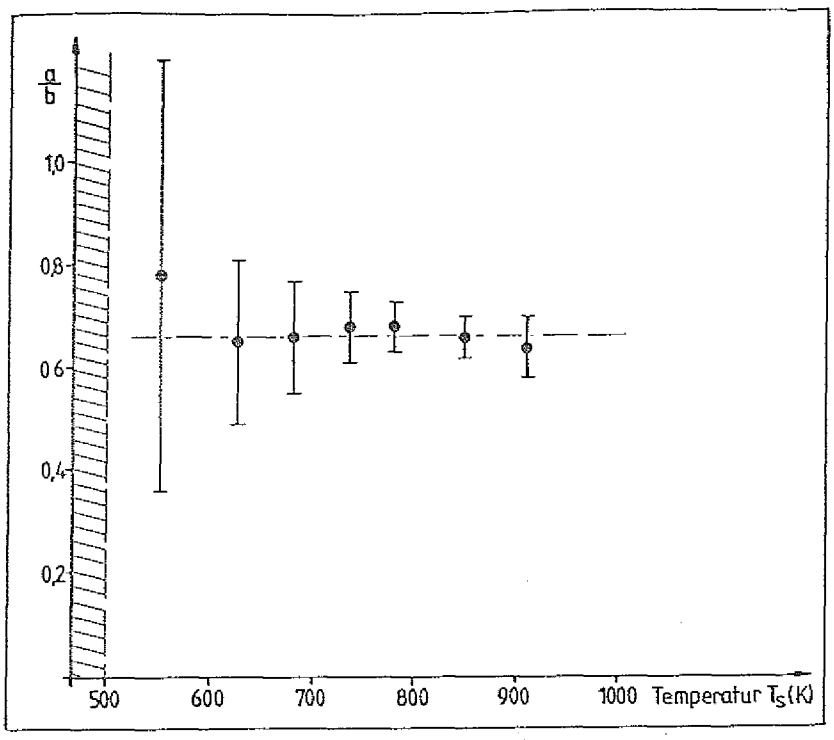


Abb. 49. Seitenverhältnisse der Leerstelleninseln: Mittelwert und Standardabweichung des Seitenverhältnis a/b für je 15 Seitenverhältnisse in Abhängigkeit von der Ausheilungs- bzw. Zerstäubungstemperatur.

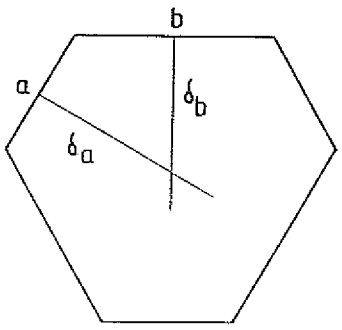


Abb. 50. Bestimmung der Stufenspannungen: Gemäß der Wulff'schen Konstruktion ist δ_b/δ_a proportional zum Verhältnis des Abstands der entsprechenden Seiten vom Zentralpunkt.

Spätestens an dieser Stelle ergibt sich die Frage nach der physikalischen Ursache der Ausbildung der kurzen a- und der langen b-Seiten im Inselumfang. Wie die Abbildung Abb. 51 zeigt, gibt es 2 strukturell unterschiedliche Typen von dichtgepackten Stufen längs der <110> Richtungen. Die eine Type von Stufen bildet eine kleine {100} Mikrofacette; ihre Stufenfläche ist Teil einer in den Festkörper ausgedehnten {100} Ebene. Dieser Stufentyp wird als <110>/{100} Stufe bezeichnet. Die andere Art von Stufe bildet eine {111} Mikrofacette und ist Teil einer in den Festkörper ausgedehnten {111} Ebene. Sie wird dementsprechend als <110>/{111} Stufe bezeichnet. Es zeigt sich durch eine genaue und keineswegs triviale Analyse der Richtungen auf der Kristalloberfläche, daß die Stufenspannung $\delta_{<110>/\{111\}}$ den kleineren Wert besitzt, d. h. die langen b-Seiten der Leerstelleninseln sind vom <110>/{111} Typ. Dementsprechend bilden die <110>/{100} Stufen die kurzen Seiten der Leerstelleninseln und besitzen die große Stufenspannung. Gleichung [4.3.1] kann damit als

$$\frac{\delta_{(110)/\{111\}}}{\delta_{(110)/\{100\}}} = 0{,}87 \pm 0{,}02 \qquad [4.3.2]$$

geschrieben werden. Im dreidimensionalen Falle besteht die Gleichgewichtsform kubisch flächenzentrierter Kristalle aus {100} und {111} Facetten, ganz analog zu den {100} und {111} Mikrofacetten der Leerstelleninseln. Im dreidimensionalen besitzt die {111} Facette die im Vergleich zur {110} Facette geringere Oberflächenspannung, wiederum analog zur geringeren Stufenspannung der <110>/{111} Stufen im Vergleich zu den <110>/{100} Stufen. Die oben erhaltenen Resultate spiegeln daher den strukturellen Zusammenhang von Facetten und Mikrofacetten in der Gleichgewichtsform von drei- bzw. zweidimensionalen Kristallen wieder.

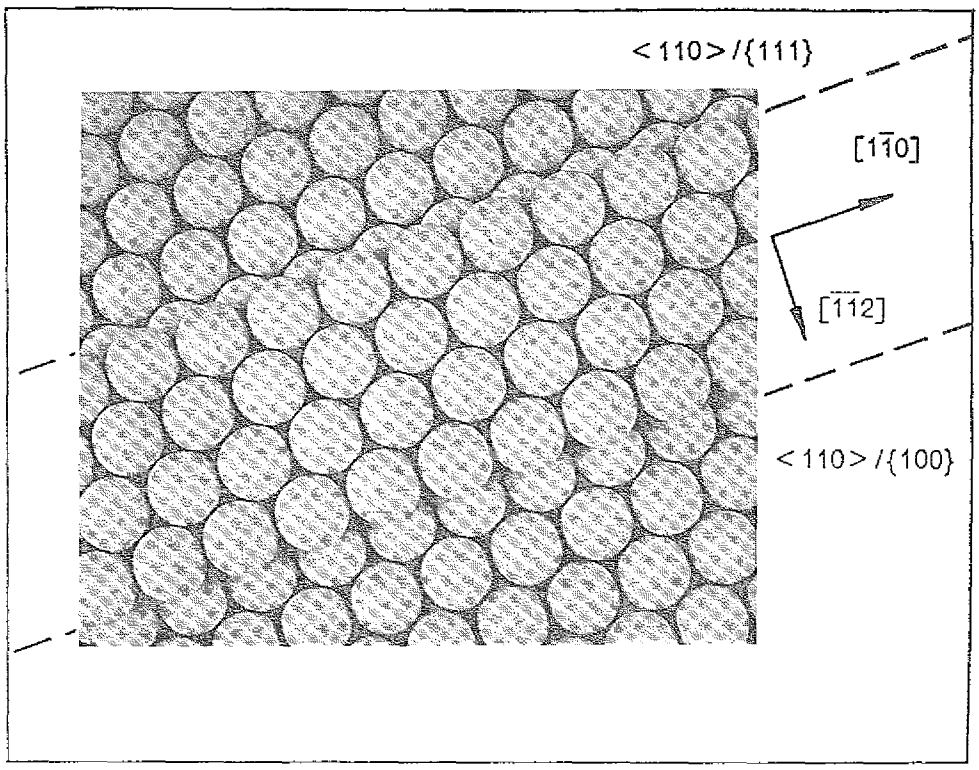


Abb. 51. Stufentypen auf der (111) Fläche: Es gibt zwei strukturell verschiedene dichtgepackte Stufen längs der <110> Richtungen: <110</{111} und <110>/{100} Stufen.

Manchmal können oberhalb von 700K auch Adatominseln beobachtet werden, die durch Umordnung von Reststücken einer nahezu vollständig entfernten Schicht entstehen. Diese Adatominseln besitzen eine im Vergleich zu den Leerstelleninseln um 180° rotierte und ansonsten identische Form. Ein Beispiel zeigt die Abb. 52. Die Rotation der Adatominsel bedeutet nun aber keinen Widerspruch zu unserer Erklärung der Inselform, im Gegenteil: Da sich die Adatominsel eine Lage **über** die Oberfläche erhebt, die Leerstelleninsel sich hingegen eine Lage **unter** die Oberfläche absenkt, treten die Positionen strukturell identischer Stufen am Inselumfang um 180° rotiert zueinander auf. Diese Beobachtung erlaubt die Prognose, daß durch Homoepitaxie von Pt auf Pt(111) erzeugten Gleichgewichtsadatominseln von identischer Form und um 180° gegenüber der Leerstelleninselform rotiert sein sollten /165./ Während der Niederschrift konnte diese Prognose durch Messungen an der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Apparatur bestätigt werden /162./.

Im Kapitel 2.3 wurde deutlich, daß bereits kleine Verunreinigungen die dreidimensionale Gleichgewichtsform wesentlich beeinflussen. Ist daher die beobachtete zweidimensionale Leerstelleninselform wirklich eine "saubere" Gleichgewichtsform? Die

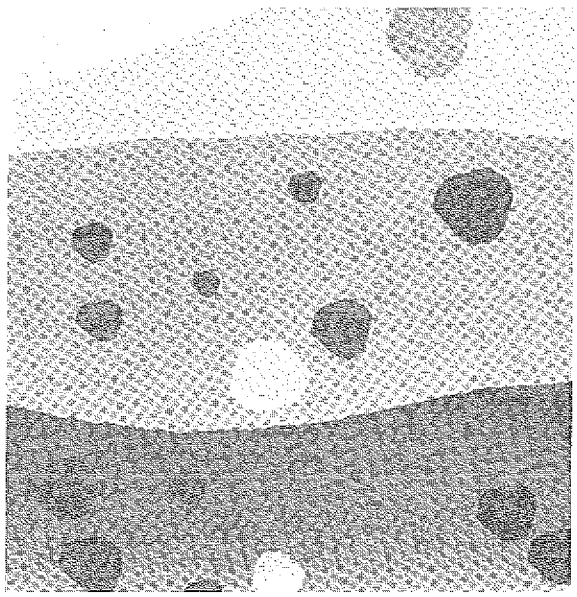


Abb. 52. Adatominsel: $T_s = 625K$ und 2 min. ausgeheilt bei 850K, A = 5ML, R = 3300Å×3300Å. Adatominseln erscheinen gegenüber Leerstelleninseln um 180° rotiert.

Sauberkeit einer Probe läßt sich prinzipiell schwer erweisen. Auf den STM-Bildern, die zur quantitativen Bestimmung der Inselform herangezogen wurden, sind keine Anzeichen für die Anwesenheit von Verunreinigungen erkennbar, die bereits vor oder während der Erzeugung der Inselform auf der Probe waren. Aufgrund der Empfindlichkeit des STM bereits für kleine Verunreinigungen und der guten Reproduzierbarkeit der Inselform von Experiment zu Experiment erscheint es unwahrscheinlich, daß die beobachtete Inselform durch Verunreinigungen mitbestimmt ist.

Wesentlich einfacher als die Abwesenheit von Verunreinigungen ist die Veränderung der Inselform bei Anwesenheit von Verunreinigungen zu demonstrieren. Nach schlechter Probenpräparation zeigen sich in Abb. 53 als helle Klumpen erkennbare Verunreinigungen (es handelt sich vermutlich um Kohlenstoff). Diese Verunreinigungen sammeln sich bevorzugt an Stufenkanten an und können dort auch zur Fixierung der Stufenkanten führen ("step pinning"). Nach der Zerstäubung zeigt sich ein weiterer Einfluß dieser Verunreinigungen: Die Leerstelleninseln auf einer solchen Probe besitzen eine nahezu **kreisförmige** Gestalt und keinerlei Ähnlichkeit mehr mit den ansonsten beobachteten Hexagons dreizähliger Symmetrie mit nahezu "scharfen" Ecken. Kern /80./ diskutiert den Einfluß verschiedener Adsorptionsplätze von Verunreinigungen auf die Gleichgewichtsform. Demnach führt insbesondere die Adsorption an Halbkristallagen zu einer Verrundung der Gleichgewichtsform bzw. zu einer Vergrößerung der runden Gebiete. In Analogie zum dreidimensionalen Fall dürfte sich daher die Verrundung der

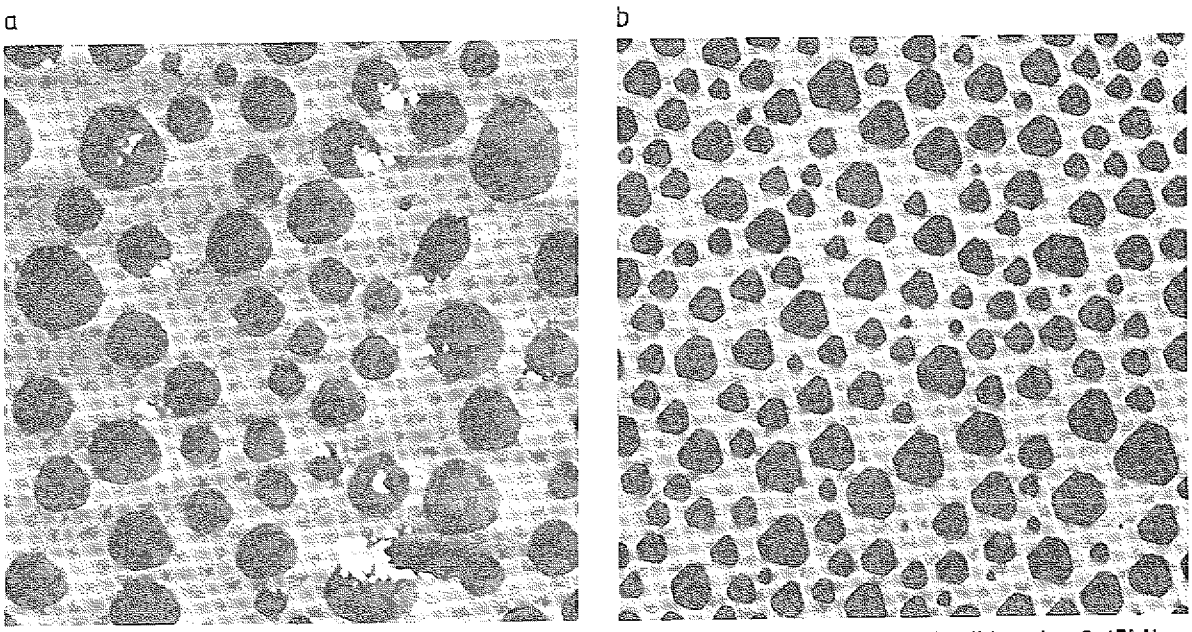


Abb. 53. Verunreinigungen und Inselform: $T_s = 730K$ (a), $T_s = 735K$ (b), $A = 0{,}45ML$, $R = 2000Å \times 2000Å$. Die beiden Topographien wurden mit leicht unterschiedlichen Ionenflüssen erzeugt. Die Verunreinigungen in (a) bewirken eine Verrundung der Inselform.

Leerstelleninseln ebenfalls auf bevorzugte Adsorption der Verunreinigung an Halbkristallagen am Inselrand zurückzuführen lassen.

Ein vertieftes Verständnis für die Gründe zur Ausbildung einer Gleichgewichtsform oberhalb von 700K wird durch die Analyse möglicher verantwortlicher kinetischer Mechanismen gewonnen.

Bereits oben hatten wir bemerkt, daß durch die Ausheilung einer Zerstäubungsmorphologie auf einer Temperatur $T_{aus} > T_s$ die Inseldichte deutlich abnimmt. So zeigen die ausgeheilten 245K/760K- bzw. 645K/760K-Proben (Abb. 47b und d) eine viel kleinere Inseldichte als die entsprechenden direkten 245K- bzw.645K-Proben (Abb. 47a und c). Die Anzahl der Leerstelleninseln nimmt während der Ausheilung auf etwa den Wert der direkten 760K-Probe (Abb. 47e) ab. Dabei wird durch gleichzeitiges Wachstum der verbleibenden Inseln die Gesamtinselfläche beibehalten. Das beobachtete Verhalten kann nur durch einen Mechanismus erklärt werden, der einen Teilchenaustausch **zwischen** den Leerstelleninseln bewirkt.

Die Dichteabnahme von dreidimensionalen Kristalliten auf einem Substrat bei gleichzeitigem Kristallitwachstum wird in der Literatur auf den Austausch von Atomen zwischen ihnen, entweder über das Substrat oder die Dampfphase, zurückgeführt. Dieser Mechanismus heißt "Ostwald-Reifung" /166./.

Der Dampfdruck von Platin bei den Temperaturen der Ausheilung ist vernachlässigbar klein /167./, so daß für die Dichteabnahme der zweidimensionalen Leerstelleninseln die dreidimensionale Dampfphase keine Rolle spielt. In Analogie zum dreidimensionalen Fall kann daher die Existenz eines zweidimensionalen Dampfes in der Oberflächenlage vermutet werden, der den Teilchenaustausch zwischen den Leerstelleninseln bewirkt. Als Austauschteilchen kommen Adatome kaum in Betracht: Sie müßten während oder nach ihrer Erzeugung an den Stufenkanten der Leerstelleninseln auf eine höhere Lage "hinaufspringen", um einen Austausch **zwischen** Leerstelleninseln bewirken zu können. Dieser Mechanismus erfordert aber in einem Modell atomarer Prozesse mit nächsten Nachbarsprüngen eine erheblich höhere Aktivierungsenergie als die Ablösung von Leerstellen von der Leerstelleninselstufenkante in das Gebiet zwischen den Inseln. Daher kann die Ausbildung eines zweidimensionalen Leerstellengases im Raum zwischen den Leerstelleninseln für die beobachtete Ostwald Reifung der Leerstelleninseln verantwortlich gemacht werden. Die Dichte des Leerstellengases und damit die Effektivität des Teilchenaustausches wird durch die Ablösungs- bzw. Anlagerungsrate der Leerstellen von den bzw. an die Inselränder bestimmt. Ein relativ gesehen höherer zweidimensionaler Leerstellendampfdruck der kleinen Inseln im Vergleich zu den größeren bedingt eine bevorzugte Dissoziation kleiner Inseln und ein entsprechendes Wachstum der größeren Leerstelleninseln in Übereinstimmung mit den Ausheilmessungen [14]. Der Austausch der Leerstellen zwischen den Leerstelleninseln kann aber auch zur Equilibrierung der Leerstelleninseln beitragen, ähnlich wie dies für die Ostwald Reifung dreidimensionaler Kristallite gilt.

Es gibt aber ein starkes Argument gegen die Annahme der Equilibrierung der Leerstelleninseln durch das Leerstellengas. Wir hatten oben argumentiert, daß für die Erzeugung eines Adatomgases **zwischen** den Leerstelleninseln der mit einer hohen Aktivierungsenergie verbundene Sprung des Adatoms auf eine höhergelegene Terrasse notwendig ist. Die Ausbildung eines Adatomgases **innerhalb** einer Leerstelleninsel ist aber ganz analog zur Ausbildung eines Leerstellengases im Raum **zwischen** den Leerstelleninseln möglich: Während Leerstellen sich von der Inselstufe ablösen und in den Raum zwischen den Inseln diffundieren, können Adatome sich von der Stufenkante ablösen und in die Insel hinein diffundieren. Eine kinetische Analyse zeigt nun aber, daß für die Erzeugung einer Leerstelle bzw. eines Adatoms an der Stufenkante eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß, die in erster Näherung eine Summe aus den Energien zum Auflösen einer

---

[14] Die Veränderung der Inseldichte durch Ostwald-Reifung wird im Kapitel 4.4 etwas genauer diskutiert.

Zahl von Bindungen und der Aktivierungsenergie für den ersten Migrationsschritt der Leerstelle bzw. des Adatoms ist. Da die Konfigurationen an der Stufenkante, die zur Bildung von Adatomen bzw. Leerstellen führen, völlig symmetrisch zueinander sind, sollten bei gleichen Energien für den ersten Migrationsschritt von Adatomen und Leerstellen für eine gerade Stufe auch die entsprechenden Abdampfungsraten identisch sein. Da aber die Aktivierungsenergie für den ersten Migrationsschritt von Leerstellen in jedem Fall ein Mehrfaches der Migrationsenergie für Adatome beträgt (siehe auch Kapitel 4.5), kann bei gleicher Temperatur mit einer viel höheren Adatomabdampfungsrate im Vergleich zur Leerstellenabdampfungsrate gerechnet werden.
Zusammengefaßt konnte aus der Beobachtung der Ostwald-Reifung die Existenz eines Leerstellengases im Raum zwischen den Leerstelleninseln abgeleitet werden und aus dessen Anwesenheit wiederum die Existenz eines viel dichteren Adatomgases innerhalb der Leerstelleninseln. Es wird nun dieses Adatomgas für die Equilibrierung der Leerstelleninseln bei Temperaturen oberhalb 700K verantwortlich gemacht. Es sorgt aufgrund seiner höheren Dichte für einen effektiven Teilchenaustausch **innerhalb** der Leerstelleninsel und bewirkt eine Formänderung solange, bis Ablösung und Anlagerung von Adatomen für jede einzelne Seite der Insel gleich groß sind. Allein schon aufgrund der höheren Dichte der Adatome ist dieser Mechanismus für die Equilibrierung primär gegenüber dem Teilchenaustausch durch das Leerstellengas.
Es gibt noch ein zweites unabhängiges Argument für die Equilibrierung der Leerstelleninseln durch die Ausbildung eines effektiven Adatomgases bei Temperaturen um 700K. Bislang haben wir 3 signifikante morphologische Effekte mit einer Einsatztemperatur um 700K kennengelernt:

1. Der Einsatz der Schicht-für-Schicht Abtragung (Kapitel 4.1 und /14./)

2. Die Ausbildung einer Verarmungszone von Leerstelleninseln auf der unteren Terrase an einer präexistenten Stufenkante (Kapitel 4.1)

3. Die Ausbildung der Gleichgewichtsform von Leerstelleninseln.

Die ersten beiden Effekte lassen sich durch die Ausbildung eines Adatomgases oder den direkten Sprung von Stufenatomen in Leerstelleninseln erklären. Die Entstehung der Gleichgewichtsform läßt sich zumindest prinzipiell durch die Ausbildung eines Leerstellengases, eines Adatomgases oder durch effektive Diffusion entlang von Stufenkanten erklären. Eine **einheitliche** Erklärung aller 3 Effekte ist daher rein logisch nur dann möglich, wenn sie durch die Ausbildung eines Adatomgases bewirkt werden. Diese Schluß-

folgerung ist von weitreichender Bedeutung. Sie unterstützt nicht nur die vorgeschlagene Erklärung der Equilibrierung der Leerstelleninseln durch die Ausbildung des Adatomgases, sondern gibt auch starke Evidenz dafür, daß thermische Erzeugung von Adatomen und die verknüpfte Ausbildung des Adatomgases verantwortlich für den Einsatz des Interlagenmassentransports bei der Zerstäubung ist. Die thermisch an den Stufenkanten erzeugten Adatome füllen die Leerstellen, die in einer Leerstelleninsel erzeugt werden, durch direkten Sprung (der ja bereits ab 550K vollständig erlaubt ist) auf.

Nachdem nun der primäre Mechanismus für die Ausbildung der Gleichgewichtsinselform geklärt ist, können einige weitere im Kapitel 2.4 erwähnte Kriterien für die Ausbildung einer Gleichgewichtsform geprüft werden.
Die Isolierung des Systems ist eine notwendige Bedingung für die Erzeugung eines Gleichgewichtskristalls: Ein "Loch" in der Systemwand kann zur Ausbildung von Verdampfungsformen, Einspeisung von Atomen in das System zur Ausbildung von Wachstumsformen und eine Temperaturinhomogenität im System zu einer Verdampfungsform an einer Stelle und zu einer Wachstumsform an einer anderen Stelle führen/72., 73., 69./. Für die zweidimensionalen Leerstellenkristalle auf der Platinoberfläche kann aufgrund des vernachlässigbaren dreidimensionalen Dampfdrucks im betrachteten Temperaturbereich die Wechselwirkung der Oberfläche mit dem Platindampf vernachlässigt werden /167./. Man kann sich also wieder auf den zweidimensionalen Standpunkt begeben und nach Inhomogenitäten in der Adatom- bzw Leerstellengasdichte fragen, die die Gleichgewichtsform verhindern könnten.
Inhomogenitäten in der Adatomgasdichte **innerhalb** der Leerstelleninseln sind schwer vorstellbar: Das Raumgebiet ist klein, und es gibt keinen Verlust und keinen Zugewinn von Adatomen aus dem Raum außerhalb der Leerstelleninsel , sofern die Effekte des Leerstellengases ersteinmal vernachlässigt werden. Das isolierte System besteht sozusagen nur aus der Leerstelleninsel: Es enthält zwei Phasen, den "Leerstellenfestkörper" und das Adatomgas in stabiler Koexistenz. Im dreidimensionalen Falle würde der Existenz des Adatomgases in den Inseln ein effektiver Austauschmechanismus im Festkörper selbst entsprechen. Die Abwesenheit eines solchen Mechanismus für die Equilibrierung dreidimensionaler Metallkristalle dürfte ihre größere Empfindlichkeit gegen Wachstum und Verdampfung erklären, aber auch die wesentlich längere Zeit, die für ihre Equilibrierung benötigt wird.
Wenn wir die Leerstelleninsel selbst als isoliertes System betrachten, so muß die Störung des Systems durch äußere Einflüsse klein sein um diese Sichtweise zu rechtfertigen. Nun wachsen die Leerstelleninseln aber während der Zerstäubung ständig, einerseits durch Anlagerung von Leerstellen die im Raum zwischen den Inseln erzeugt und an den

Inselrand angelagert werden, andererseits durch den Verlust von Adatomen die in der Insel erzeugte Leerstellen auffüllen. Diesen Sachverhalt kann man modellmäßig durch einen ständigen Verlust von Adatomen im System beschreiben, d. h. von jeder Seite der Leerstelleninsel lösen sich mehr Adatome ab als an sie angelagert werden. Daher könnte man erwarten, daß mit Ende des Inselwachstums eingefrorene Leerstelleninseln eine deutlich von der Gleichgewichtsform verschiedene Form aufweisen. Dies ist in den verschiedenen durchgeführten Experimenten nie der Fall gewesen. Die Schlußfolgerung aus diesem Befund lautet: Die Effektivität der Adatomerzeugung am Inselrand ist so hoch, daß der durch Wachstumseffekte bewirkte Unterschied zwischen Adatomablösung und Adatomanlagerung am Inselrand nur klein im Vergleich zu den Höhen der Anlagerungs- bzw. Ablösungsraten selbst ist. Unter dem Gesichtspunkt der Equilibrierung der Leerstelleninsel erscheint es daher möglich die Leerstelleninsel selbst als gut isoliertes System zu betrachten, für das Wachstumseffekte nur kleine Störungen darstellen.

In Ref.69. wird ausgeführt, daß eine Gleichgewichtsform nur im Falle eines Phasengleichgewichts zwischen einer festen und einer weiteren Phase gebildet werden kann, die stabil miteinander koexistieren. Das Gleichgewicht ist notwendig für die Bildung der Gleichgewichtsform, hingegen die Koexistenz für die Ermöglichung eines Transportprozesses. Analoges gilt natürlich auch im Fall der Leerstelleninseln. Auch die Equilibrierung der Leerstelleninseln geht, wie oben diskutiert parallel mit der Ausbildung eines Adatomgases in der Insel, das in ihr einen Gleichgewichtsdampfdruck annimmt.

Schließlich kann während der Abkühlzeit einer bei der Temperatur T_G etablierten Gleichgewichtsform durch thermisch aktivierte atomare Prozeße und Diffusion eine Veränderung und Verfälschung dieser Form erfolgen, die für die Temperatur T_G charakteristisch ist. Im dreidimensionalen Fall, wenn Zeiten in der Größenordnung einiger 10 Stunden für die Etablierung der Gleichgewichtsform benötigt werden, kann dieser Effekt der Abkühlzeit praktisch vernachlässigt werden /72., 73./. Im Falle von Leerstelleninseln aber, bei Zeiten von einigen Minuten für die Bildung der Gleichgewichtsform, wird die Abkühlzeit von der Größenordnung her mit dieser Equilibrierungszeit vergleichbar. Wenn die Gleichgewichtsform bei Temperaturen gerade oberhalb der Entstehung des Adatomgases ($T_G \approx 750K$) gebildet wird, dürften nur kleine Effekte der Abkühlzeit zu erwarten sein: Unmittelbar nach Beginn der Abkühlung werden auch die für die Equilibrierung relevanten Mechanismen ausgefroren und alle anderen Mechanismen besitzen eine vergleichsweise geringe Wirksamkeit. Demzufolge kann die mit dem STM beobachtete Inselform für Ausheil- und Zerstäubungstemperaturen wenig oberhalb von 700K in guter Näherung als Gleichgewichtsform für diese Temperatur betrachtet werden. Bei Equilibrierungstemperaturen oberhalb von 800K können allerdings deutliche Verän-

derungen der Gleichgewichtsform während der Abkühlzeit auftreten, bis die Inselform etwa bei 700K eingefroren wird. Die beobachtete Temperaturunabhängigkeit der Inselform, charakterisiert durch die dreizählige Symmetrie und das konstante Seitenverhältnis a/b = 0,66, könnte zumindest teilweise durch einen Abkühlungseffekt bedingt sein: Die beobachtete Inselform wäre nicht die Inselform bei der Equilibrierungstemperatur T_G, sondern die Gleichgewichtsform unmittelbar oberhalb der Ausfriertemperatur des Adatomgases.

In den STM-Bildern ist allerdings doch eine gewisse Temperaturabhängigkeit der Inselform oberhalb von 700K beobachtbar, so daß das obige Bild nicht vollständig richtig sein kann. Mit steigender Equilibrierungstemperatur ist insbesondere für die größeren Leerstelleninseln eine im Vergleich zu den kleineren Inseln deutliche Verrundung der Inselecken zu beobachten und teilweise ein vollständiger Verlust der <110>/{100} Stufen (siehe z. B. Abb. 56d in Kapitel 4.4). Dieses Verhalten ist ganz analog dem Verhalten von dreidimensionalen Gleichgewichtskristallen: Mit steigender Temperatur wachsen die "rauhen" oder runden Bereiche zwischen den Kristallfacetten an, bis schließlich bei einer für jede Äquivalenzklasse von Facetten charakteristischen Temperatur T_c die Facetten selbst verschwinden (siehe Kapitel 2.3). Insbesondere verschwinden die Facetten höchster Oberflächenspannung bei der niedrigsten Temperatur. Bei den Leerstelleninseln haben aber die <110>/{100} Stufenkanten die höhere Stufenspannung und verschwinden daher in Übereinstimmung mit der Beobachtung bei Erhöhung der Equilibrierungstemperatur als erste im Inselumfang.

Die beobachtete geringerere Verrundung der kleineren Leerstelleninseln kann dagegen auf einen Abkühlungseffekt zurückgeführt werden: Bei kleineren Inseln ist der notwendige Massentransport zur Glättung der Stufenkanten relativ gering, so daß während der Abkühlzeit eine Anpassung der Stufenkanten an die Gleichgewichtsform gerade oberhalb der Ausfriertemperatur des Adatomgases bewirkt werden kann.

Die Diskussion der Abkühlzeit auf die Inselform macht damit die eher engen Grenzen der Interpretierbarkeit der vorliegenden Daten deutlich.

Die Geschichtsunabhängigkeit, Eindeutigkeit, Größenunabhängigkeit und schließliche Zeitunabhängigkeit der Leerstelleninselform, die kritische Diskussion des Einflusses von Verunreinigungen, der Isolierung des Systems, der Phasenkoexistenz und der Abkühlzeit lassen auf das Vorliegen von Leerstelleninseln nahezu in ihrer Gleichgewichtsform nach Equilibrierungstemperaturen unmittelbar oberhalb von 700K schließen, in klarer Analogie zu Gleichgewichtsformen dreidimensionaler Kristalle. Die vorliegende Gleichgewichtsform erlaubt mit dem Wulff'schen Theorem die Bestimmung des Verhältnisses der Stufenspannungen der <110>/{111} und der <110>/{100} Stufen zu 0,87±0,02. Als Me-

chanismus für die Ausbildung der Gleichgewichtsform wurde die Entstehung eines im thermischen Gleichgewichts mit den Inselrändern befindlichen Adatomgases in den Leerstelleninseln bei Temperaturen um 700K identifiziert. Insbesondere konnte die Entstehung des Adatomgases auch verantwortlich für den massiven Einsatz des Interlagenmassentransports bei 700K gemacht werden. Die Abnahme der Inseldichte bei Ausheilexperimenten und das Wachstum der verbleibenden Inseln erklärt sich durch die Existenz eines Leerstellengases, das einen Teilchenaustausch zwischen den Inseln bewirkt (Ostwald-Reifung).

4.4 Fluenz- und Temperaturabhängigkeit der Inseldichte.

In diesem Kapitel werden einige Schlußfolgerungen aus der quantitativen Bestimmung der Inseldichten in Abhängigkeit von der Fluenz und der Temperatur gezogen. Die Interpretation der Daten ist weder einfach noch abgeschlossen und hat daher, anders als in den letzten Kapiteln, einen eher spekulativen Charakter.

Bereits im letzten Kapitel war bei der Beschreibung der Ausheilexperimente festgestellt worden, daß bei Ausheiltemperaturen oberhalb von 700K nicht nur die Inselform geschichtsunabhängig wird, sondern auch die Inseldichten von ausgeheilten und direkten Proben nahezu ununterscheidbar werden. Dieses erstaunliche Ergebnis wird im folgenden näher untersucht. Die Analyse beginnt mit dem einfacheren Fall der Ununterscheidbarkeit der Inseldichten zweier, von verschiedenen Anfangszuständen ausgehend, auf derselben Temperatur ausgeheilten Proben. Die Inseldichten wurden mit digitaler Bildauswertung bestimmt, basierend auf Stichproben von mehr als 500 Inseln[15]. Die Inseldichten von ausgeheilten 245K/760K- bzw. ausgeheilten 645K/760K-Proben (siehe Abb. 47b und d) betragen $2{,}37 \times 10^{-5} \frac{Inseln}{Å^2}$ bzw. $2{,}39 \times 10^{-5} \frac{Inseln}{Å^2}$ und sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Trotz drastisch unterschiedlicher Anfangszustandsdichten sind also nach der Ausheilung die Endzustandsdichten identisch.

Bereits im letzten Kapitel war, um die Inseldichtenabnahme mit der Zeit erklären zu können, die Existenz eines Austauschgases zwischen den Inseln - des Leerstellengases - angenommen worden. Im dreidimensionalen Fall ist bei kontinuierlicher nichtatomististischer Beschreibung der Dampfdruck P(r) eines Kristalliten im Gleichgewicht für eine feste Temperatur in Abhängigkeit von seinem Radius r durch

$$P(r) \propto e^{\frac{a}{r}} \qquad [4.4.1]$$

gegeben, wobei a eine Konstante ist /166./. Befinden sich auf einem Substrat nun viele Kristalliten mit einer Größenverteilung um einen mittleren Radius $\bar{r}$, so bildet sich ein mittlerer Dampfdruck $P(\bar{r})$ aus. Kleine Kristalliten mit $r < \bar{r}$ geben demzufolge im Mittel Teilchen an den Dampf ab, große Kristalliten hingegen mit $r > \bar{r}$ nehmen im Mittel Teilchen aus dem Dampf auf. Im Resultat entsteht ein Massentransport von den kleinen Kristalliten hin zu den großen Kristalliten und ein Anwachsen des mittleren Radius $\bar{r}$ mit

---

15 Die Programme für die Bestimmung von Inseldichten und die Erstellung von Inselhistogrammen wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit von U. Littmark entwickelt, der auch die Bildauswertung durchführte.

der Zeit resultiert, da kleine Kristalliten nach und nach verschwinden und die verbleibenden Kristalliten wachsen. Unterstellt man einmal die Gültigkeit einer ähnlichen Abhängigkeit von Dampfdruck und Radius auch im zweidimensionalen Fall, so kann man sich fragen: Was passiert, wenn eine durch viele kleine Inseln bestimmte Morphologie, die bei tiefer Temperatur erzeugt wurde, schlagartig auf eine viel höhere Temperatur $T_{aus} > T_s$ gebracht wird? Durch die Erhöhung der Temperatur werden plötzlich neue und intensive Mechanismen der thermischen Erzeugung von Leerstellen zugänglich und eine im Vergleich zur Temperatur T_s sehr viel höhere Leerstellengasdichte wird sich bei T_{aus} ausbilden. Die Ostwald-Reifung wird also sehr massiv zu Beginn der Ausheilung einsetzen. Der mittlere Dampfdruck und damit der Massentransport wird insbesondere aufgrund des kleinen anfänglichen mittleren Radius $\bar{r}$ sehr groß, und daher die Zunahme des mittleren Radius $\bar{r}$ mit der Zeit sehr schnell sein. Durch die exponentielle Abnahme von P(r) mit r wird sich die Zunahme von $\bar{r}$ schnell verlangsamen. Für die Inseldichte kann man also eine **anfänglich** sehr schnelle und dann sich immer weiter verlangsamende Abnahme erwarten, etwa in Form eines Exponentialgesetzes.

Bringen wir jetzt die bei 245K zerstäubte Probe schlagartig auf die Ausheiltemperatur von 760K, so wird sie aufgrund ihrer anfänglich sehr hohen Inseldichte eine sehr schnelle Abnahme in der Inseldichte erleben und schon nach einer sehr kurzen Zeit δt den Wert der Inseldichte der bei 645K erzeugten Probe erreichen. Schaltet man zu diesem Zeitpunkt auch die Ausheilung dieser zweiten Probe ein, so werden beide Proben eine exakt gleiche mit der Zeit abnehmende Inseldichte besitzen, bis die Ausheilung der bei 245K zerstäubten Probe nach 120s beendet wird. Die bei 645K zerstäubte Probe wird noch die Zeit δt weiter ausgeheilt, bis sie ebenfalls 120s Ausheilzeit erreicht hat. In der Zeit δt wird sich aber jetzt die Inseldichte der bei 645K zerstäubten Probe praktisch nicht mehr ändern, da aufgrund der kleinen Inseldichte am Ende der Ausheilzeit die Abnahme der Inseldichte mit der Zeit nur noch schwach ist. Diese Argumentation erklärt die im Rahmen der Meßgenauigkeit ununterscheidbaren Inseldichten der ausgeheilten 245K/760K- und 645/760K-Proben.

Als nächstes wird die Veränderung der Inseldichte mit der Zerstäubungszeit t_s für eine direkte 760K-Probe diskutiert. Die Abb. 54 zeigt die Werte der Inseldichte nach je 7,5s, 15s, etc. Zerstäubungszeit. Fluenz und Zerstäubungszeit sind direkt proportional zueinander, und nach 120s sind 0,45ML abgetragen. Die Kurve zeigt ein anfänglich sehr starkes Wachstum der Inseldichte, bis bereits nach 15s Zerstäubungszeit eine Sättigung in der Inseldichte auftritt. Zwischen 15s und 30s Zerstäubungszeit wird ein breites Maximum der Inseldichte erreicht, und schließlich beginnt sie langsam wieder zu fallen und liegt nach 120s Zerstäubungszeit um rund 20% unterhalb des Maximalwertes.

Wie ist dieser Verlauf zu erklären? In der Anfangsphase der Zerstäubung liegen keine Leerstelleninseln vor. Die Dichte des Leerstellengases steigt durch die Abwesenheit von Senken und die ständige Zufuhr von Leerstellen aus der Zerstäubung auf sehr große Werte an. Schließlich werden sich durch Dichtefluktuation des Leerstellengases Zusammenlagerungen bilden können. Ist jetzt die Dichte des Leerstellengases zumindest lokal so groß, daß die Wahrscheinlichkeit, eine weitere Leerstelle anzulagern, größer ist als die Wahrscheinlichkeit, eine Leerstelle an das Leerstellengas abzugeben, so wächst die Leerstellenzusammenlagerung weiter und bildet einen stabilen Inselkeim. Mit anderen Worten: Der lokale Dampfdruck des durch Zerstäubung erzeugten Leerstellengases muß gerade den Dampfdruck P(r) der Leerstellenzusammenlagerung mit dem Radius r übersteigen, genau dann kann diese Zusammenlagerung wachsen. Innerhalb sehr kurzer Zeit werden sich sehr viele solcher Inselkeime ausbilden. Durch die Keimbildung und das Wachstum der Keime entstehen sich schnell verlängernde Stufen, die Senken für die durch Zerstäubung erzeugten Leerstellen sind. Damit nimmt die Dichte der durch Zerstäubung erzeugten Leerstellen in der Oberfläche sehr schnell ab. Die Bildung von Inselkeimen wird immer unwahrscheinlicher und ist im wesentlichen in diesem Stadium beendet. Die Inseldichte geht daher in einen Sättigungsbereich hinein, und die von außen zugeführten Leerstellen bewirken lediglich noch ein Inselwachstum. Andererseits entwickeln die Inseln nun aber **selbst** einen durch deren mittleren Radius $\bar{r}$ bestimmten mittleren Leerstellendampfdruck $P(\bar{r})$ im Raum zwischen den Inseln. Als Konsequenz wird sich dem Inselwachstum eine Ostwald Reifung überlagern. Im Falle der Ostwald-Reifung während des Wachstums werden allerdings nicht alle Inseln mit einem Radius $r < \bar{r}$ schrumpfen, sondern nur solche Inseln, deren durch die Ostwald-Reifung bedingte Leerstellenabgabe an das Leerstellengas nicht durch Anlagerung von Leerstellen aus der Zerstäubung kompensiert werden kann. Zwar langsamer als in Abwesenheit der durch die Zerstäubung zugeführten Leerstellen wird die Inseldichte nichts desto trotz allmählich wieder zu fallen beginnen. Diese Analyse ist in Übereinstimmung mit der langsamen Abnahme der Leerstelleninseldichte nach ca. 30s Zerstäubungszeit.

In der Abb. 54 sind bei 120s Zerstäubungszeit zum Vergleich mit der Inseldichte der direkten Probe die Inseldichten der beiden ausgeheilten Proben eingetragen. Die Dichten der ausgeheilten Proben von $2{,}37 \times 10^{-5} \frac{Inseln}{Å^2}$ bzw. $2{,}39 \times 10^{-5} \frac{Inseln}{Å^2}$ unterscheiden sich tatsächlich nur wenig von der Dichte der direkten Probe von $1{,}94 \times 10^{-5} \frac{Inseln}{Å^2}$ Die bestimmende Wirkung des thermisch von den Inseln erzeugten Dampfdruckes $P(\bar{r})$ für die zeitliche Entwicklung der verschiedenen Proben dürfte der Grund für die nahezu identischen Endzustandsdichten sein.

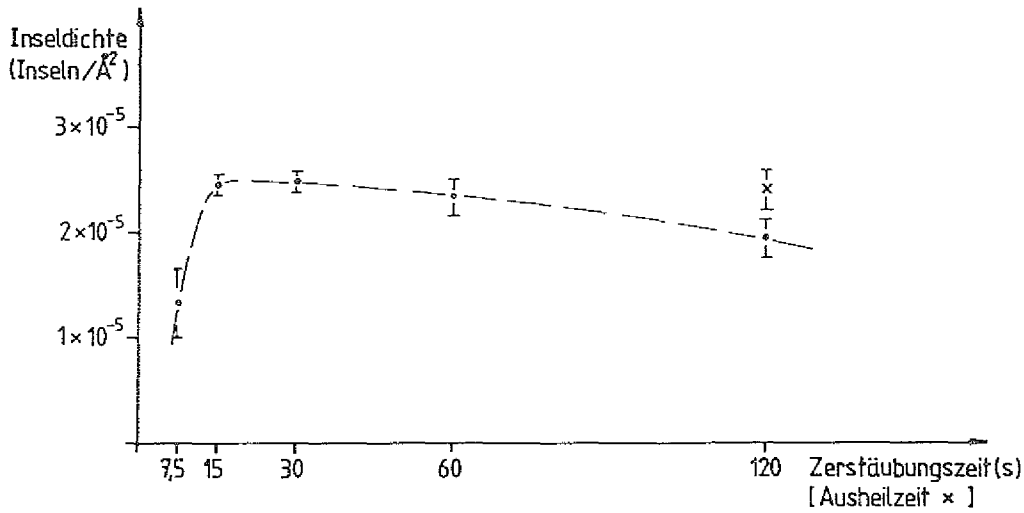


Abb. 54. Fluenzabhängigkeit der Inseldichte: Inseldichten bei $T_s = 760K$ in Abhängigkeit von der Zerstäubungszeit t_s. Bei 120s Zerstäubungszeit sind die Inseldichten der ausgeheilten 245K/760K- und 645K/760K-Proben zum Vergleich eingetragen.

Um das plausibel zu machen, wird jetzt die zeitliche Entwicklung der direkten Probe idealisiert. Die Inselkeime der direkten Probe werden nun sämtlich zum Zeitpunkt $t = 0$ erzeugt und zwar in einer Dichte, die durch den Dampfdruck dieser Inselkeime bei der Erzeugungstemperatur nach oben begrenzt ist. Die Inseldichten der beiden auszuheilenden Proben zum Zeitpunkt $t = 0$ werden erheblich größer sein als die der idealsierten direkten Probe bei $t = 0$, da die Temperatur bei ihrer Erzeugung erheblich kleiner war. Die 120s Ausheilung auf einer einheitlichen Temperatur bewirkt nun für alle drei Proben eine Ostwald-Reifung. Wie bereits oben beim Vergleich der beiden ausgeheilten Proben demonstriert wurde, bewirkt die Ostwald-Reifung trotz stark unterschiedlicher Anfangszustandsdichten eine nahezu einheitliche Endzustandsdichte. Die Endzustandsdichte der direkten Probe wird aufgrund der niedrigsten Anfangszustandsdichte etwas geringer als die der ausgeheilten Proben sein, in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Bleibt die Argumentation gültig, wenn das Inselwachstum mitberücksichtigt wird? Überlagert man der Ausheilung der "idealen" direkten Probe den Wachstumsprozeß, so bewirkt dieser, wie oben erläutert, eine Abschwächung der durch die Ostwald-Reifung bewirkten Inseldichteabnahme mit der Zeit. D. h. die direkte Probe startet in die Ausheilzeit mit der geringsten Inseldichte, aber die Abnahme der Inseldichte ist auch etwas geringer als ohne den gleichzeitigen Wachstumsprozeß. Die Mitberücksichtigung des Inselwachstums für die "ideale" direkte Probe bewirkt damit zusätzlich eine Angleichung der Endzustanddichten von ausgeheilten und direkten Proben.

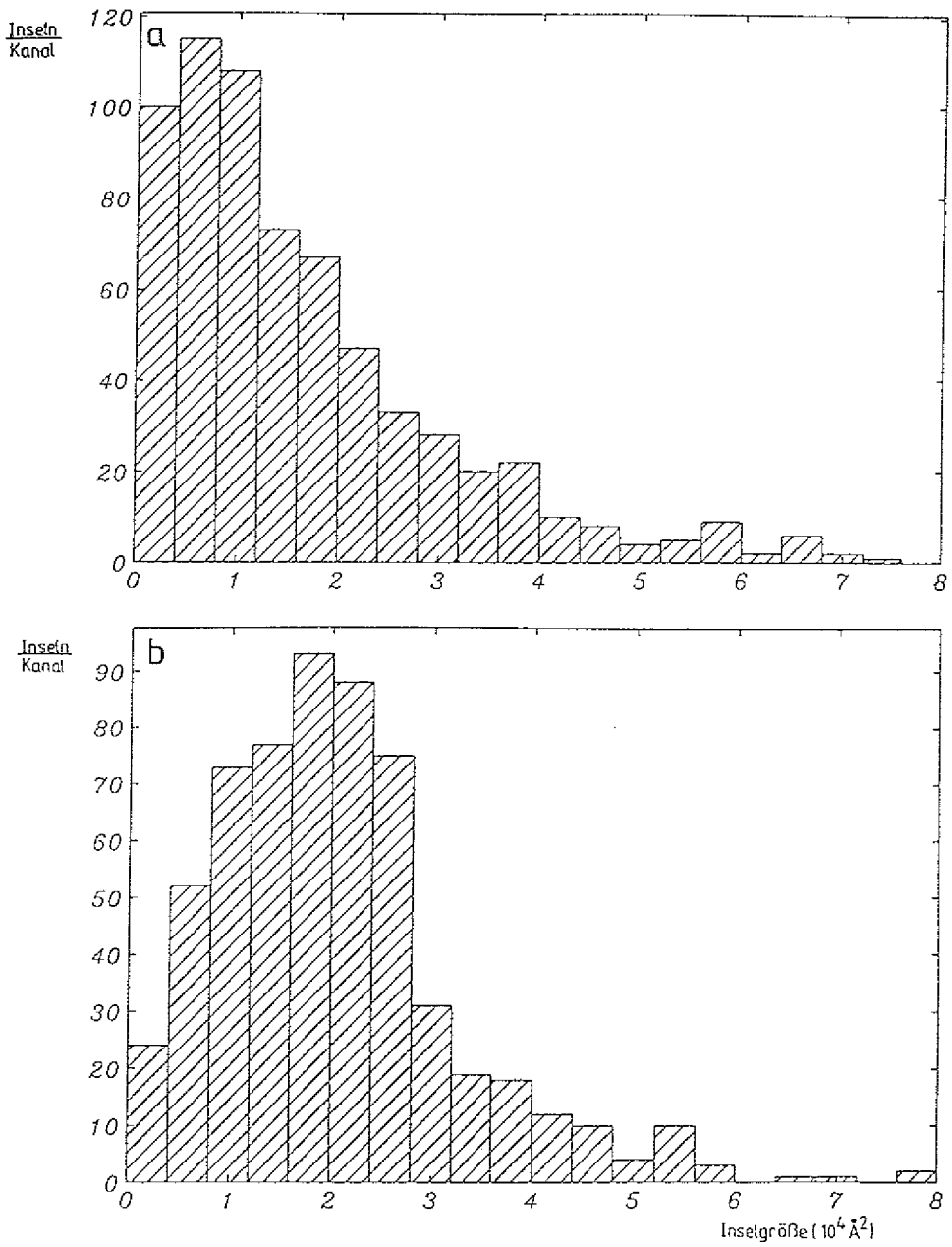


Abb. 55. Inselgrößenhistogramme: (a) Histogramm der ausgeheilten 245K/760K-Probe, (b) Histogramm der direkten 760K-Probe. Aufgetragen ist die Anzahl der Inseln pro Größenkanal.

Nachdem nun die nahezu ununterscheidbaren Endzustandsdichten von direkten und ausgeheilten Proben diskutiert wurden, kann untersucht werden, ob sich direkte und ausgeheilte Proben nicht doch in charakteristischer Weise voneinander unterscheiden. Dazu untersuchen wir die nach Ende der Zerstäubung bzw. Ausheilung zu erwartenden Verteilungen der Inselgrößen.

In der Abb. 55 werden die Inselgrößenverteilungen für die 245K/760K-Probe (a) und die direkte 760K-Probe (b) dargestellt. Die Verteilung der 245K/760K-Probe in Abb. 55a zeigt

im wesentlichen mit wachsender Inselgröße einen exponentiellen Abfall der Inselzahl. Ein schwach ausgeprägtes Maximum in der Inselzahl befindet sich bei sehr kleinen Inselgrößen. In Abb. 55b zeigt die Inselgrößenverteilung der direkten 760K-Probe ein deutliches und zu größeren Inseln hin verschobenes Maximum. Die Inseln der direkten Probe haben eine tendenziell einheitlichere Größe. Diese Aussage ist auch direkt durch den Vergleich von Abb. 47b und e in Kapitel 4.3 zu bestätigen. Definiert man als Verteilungsbreite das Doppelte des Abstandes des Maximums der Verteilungshöhe von der rechts davon befindlichen halben Maximalhöhe der Verteilung, so hat die direkte Probe gegenüber der ausgeheilten Probe eine kleinere Verteilungsbreite.
Wie sind die deutlichen Unterschiede in den Inselverteilungen direkter und ausgeheilter Proben zu erklären? Die 245K/760K-Probe beginnt die Ausheilzeit ausschließlich mit Inseln, die sich im Größenkanal der kleinsten Inseln befinden, also in der Abb. 55a ganz links. Durch die einsetzende Ostwald-Reifung erfolgt nun ein Wachstum einiger Inseln bei gleichzeitiger Dissoziation und damit Abnahme der Anzahl kleiner Inseln. Der lange exponentielle Abfall der Verteilung zu großen Inseln resultiert daraus. Für die direkte Probe wird der aus der Ostwald-Reifung der Inseln resultierenden Verteilung durch das gleichmäßige Inselwachstum aus der Leerstellenproduktion der Zerstäubung noch zusätzlich eine gleichmäßige Verschiebung nach rechts zu großen Inseln hin überlagert. Das im Vergleich zur ausgeheilten Probe nach rechs zu großen Inseln hin verschobene Maximum der Inselverteilung der direkten Probe in Abb. 55b resultiert also aus dem Wachstumsprozeß. Oben hatten wir bei der Diskussion der Fluenzabhängigkeit der Inseldichte gesehen, daß für direkt erzeugt Proben die Ostwald-Reifung erst nach einiger Beschußzeit beginnt bedeutsam zu werden und damit die Inseldichte zu reduzieren beginnt. Daraus kann man folgern, daß die Ostwald-Reifung für die direkte Probe weniger lange die Inselverteilung verbreitert. Damit wird die geringere Verteilungsbreite der Verteilung der direkten Probe gegenüber der ausgeheilten Probe verständlich. Zusammengefaßt ergeben sich trotz ununterscheidbarer Inselformen und -dichten deutliche, durch den Wachstumsprozeß der direkten Probe bestimmte Unterschiede in der Inselgrößenverteilung von direkten und ausgeheilten Proben.

Schließlich wird in diesem Kapitel die Messung der Temperaturabhängigkeit der Inseldichte von direkten Proben vorgestellt.
Bereits an einigen Stellen in dieser Arbeit wurde direkt oder indirekt darauf Bezug genommen, daß die nach Zerstäubungsende beobachtete Inseldichte mit steigender Temperatur T_s immer weiter absinkt. Diese Abnahme der Inseldichte wird in der Abb. 56 noch einmal klar demonstriert. Die Begründung für die Abnahme der Inseldichte mit der Temperatur beruht wesentlich auf der mit der Temperatur steigenden **Anzahl** und **Intensität**

von Mechanismen, die zur Ablösung von Leerstellen von den Leerstelleninseln führen. Die Ablösung von Leerstellen ist in zweifacher Weise wirksam:

1. Durch Fluktuationen gebildete kleine Leerstellenzusammenlagerungen werden bei höheren Temperaturen wesentlich schneller wieder eine Leerstelle an das Leerstellengas abgeben, d. h. die Wahrscheinlichkeit, in der Zeit vor der Ablösung der Leerstelle eine weitere Leerstelle anzulagern, sinkt mit wachsender Temperatur und damit auch die Wahrscheinlichkeit, stabile Inselkeime zu bilden.

2. Ist einmal die Nukleationsphase überwunden, so wird durch Ostwald-Reifung, d. h. durch den Leerstellenaustausch zwischen den Inseln, die Inseldichte mit der Zeit abnehmen; dies wird sie umso stärker, je stärker thermisch Leerstellen am Inselrand erzeugt werden.

Die obigen Aussagen sind natürlich nur dann korrekt, wenn überhaupt in nennenswertem Maße Leerstellen thermisch erzeugt werden. Werden keine Leerstellen thermisch erzeugt, so wird nur die Mobilität der aus der Zerstäubung stammenden Leerstellen die Inseldichte bestimmen /169., 62./. Ein direkter Beweis dafür, daß die Mobilität der erzeugten Leerstellen nicht in allen Temperaturbereichen die Inseldichte bestimmen kann, wird unten gegeben.

In der Abb. 57 ist die mit digitaler Bildverabeitung ermittelte Inseldichte nach Zerstäubungsende in halblogarithmischer Darstellung gegen T_s^{-1} aufgetragen. Um die Inseldichte zu bestimmen, wurden typischerweise für jede Zerstäubungstemperatur mehr als 500 Inseln in von präexistenten Stufen freien Gebieten ausgewertet. Bei hohen Temperaturen T_s ist die Kurve durch die schnell schlechter werdende Statistik begrenzt: Bei 850K befinden sich nur noch wenige (<10) Inseln auf einem von präexistenten Stufen freien Gebiet maximaler Rasterweite. Zu tiefen Temperaturen hin ist die Messung unterhalb von etwa 500K durch das Auftreten der Verästelungsform begrenzt. Die Bestimmung von Inseldichten ist für die Verästelungsform praktisch nicht möglich. Aufgrund der guten Inselstatistik sind die Fehler in den Meßpunkten im wesentlichen durch die Reproduzierbarkeit der Probentemperatur und die Genauigkeit ihrer Messung bestimmt. Die Proben wurden, abgesehen von der Zerstäubungstemperatur, unter identischen Bedingungen hergestellt und es wurde in allen Fällen 0,45ML abgetragen.

Oben wurde ausgeführt, daß die Prozesse, die die Abhängigkeit der Inseldichte von der Temperatur bestimmen, thermisch aktivierte Prozesse sind. Daher kann bei halblogarithmischer Darstellung der Inseldichte gegen T_s^{-1} zumindest ein stückweise gerader Verlauf der Kurve erwartet werden: In einem solchen geraden Kurvenstück wird die

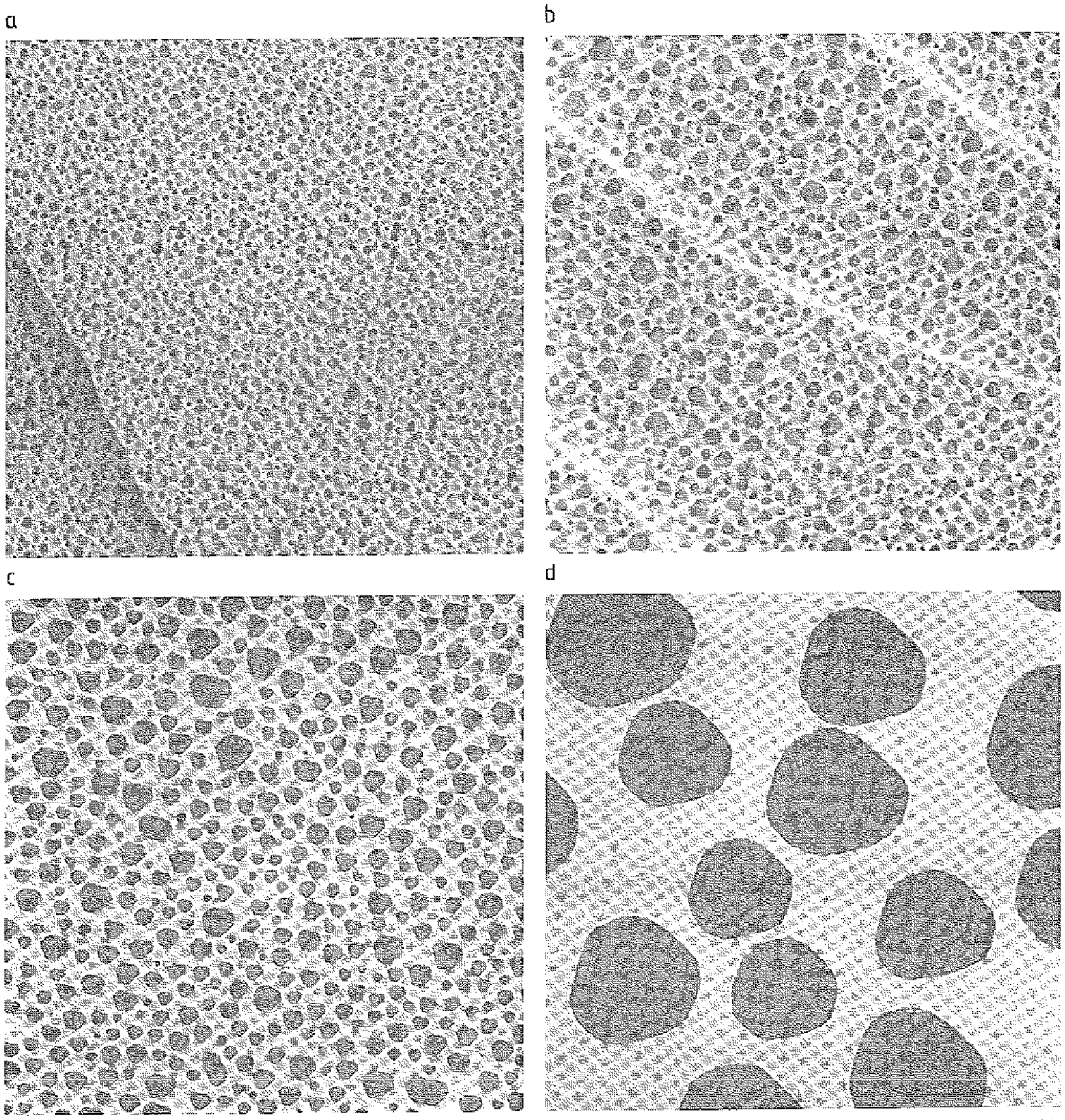


Abb. 56. Temperaturabhängigkeit der Inseldichte auf STM-Bildern: $T_s = 625K$ (a), $T_s = 680K$ (b), $T_s = 735K$ (c), $T_s = 850K$ (d), $A = 0{,}45ML$, $R = 3300Å \times 3300Å$.

Inseldichte dann wesentlich durch einen Koeffizienten $D = D_0 e^{\frac{\alpha E}{kT}}$ bestimmt. Dabei sind D_0 und α Konstanten.

Die Abb. 57 zeigt vier Bereiche. Einen Bereich schwacher Steigung unterhalb von 625K (Bereich 1), einen in guter Approximation geraden Kurvenverlauf zwischen 625K und 760K (Bereich 2), einen klar ausgeprägten Sprung in der Inseldichte zwischen 760K und 790K (Bereich 3) und schließlich den Ansatz eines Kurvenstückes mit deutlich geringerer Steigung als im Bereich 3 (Bereich 4).

Nimmt man nun an, die Inseldichte würde durch die Mobilität der monoatomaren Leerstellen bestimmt, so würde man eine Gerade über den gesamten Temperaturbereich er-

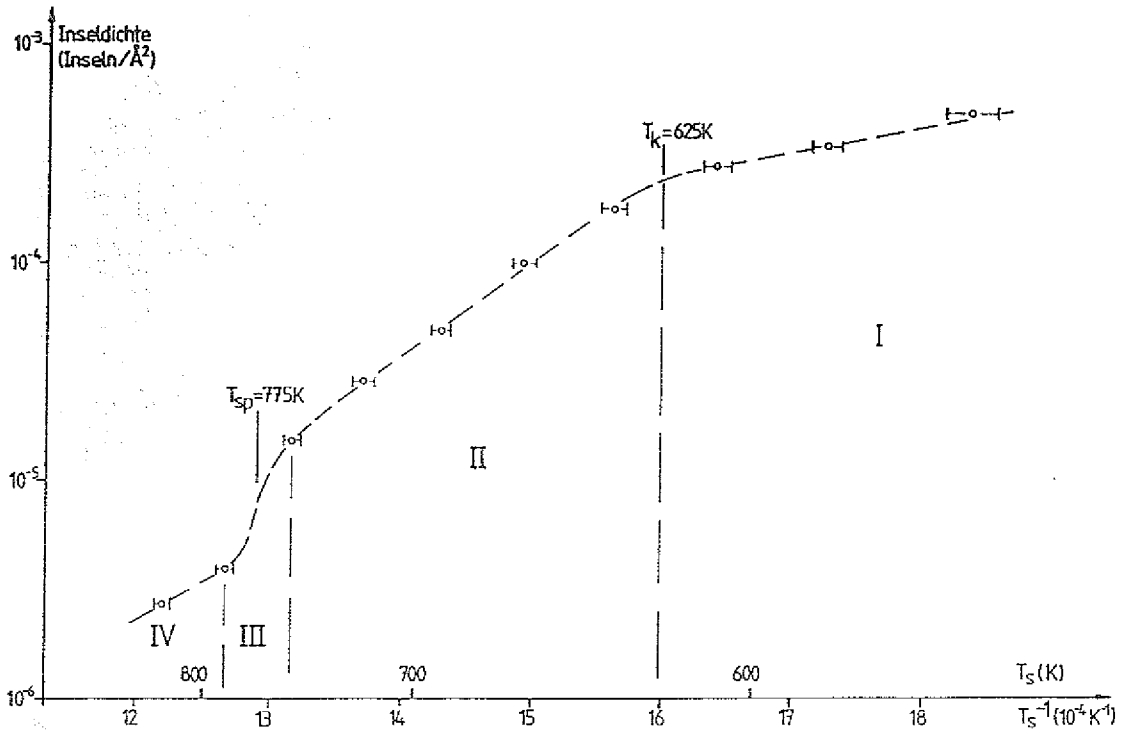


Abb. 57. Temperaturabhängigkeit der Inseldichte

warten. Die Mobilitätsannahme ist nicht mit den deutlich erkennbaren Knicken und Sprüngen im Kurvenverlauf vereinbar. Nur der zur niedrigsten Temperatur hingelegene gerade Kurvenabschnitt kann durch die Mobilität der Leerstellen bestimmt sein. Wir können daher versuchsweise die Annahme machen, die Steigung im Bereich 1 sei durch die Mobilität der Leerstellen aus der Zerstäubung bestimmt, d. h. in diesem Temperaturbereich sei die thermische Erzeugung von Adatomen und Leerstellen noch nicht signifikant. Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit den in den letzten Kapiteln diskutierten Messungen; die thermische Erzeugung von Adatomen setzt erst bei Temperaturen oberhalb von 600K signifikant ein (siehe auch Kapitel 4.1 und 4.2). Im ersten Teil dieses Kapitels hatten wir gesehen, daß die Inseldichte nach 0,45ML Abtragung nur wenig unter dem Maximalwert der Inseldichte um 0,1ML Abtragung liegt. Unter diesen Bedingungen ist das von Cherns /62./ entwickelte Modell zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Migration von Leerstellen aus der maximalen Inseldichte anwendbar (siehe Kapitel 2.3). Da

$$N_s \propto e^{\frac{E_{Le}}{3kT}} \qquad [4.4.2]$$

ergibt sich aus der Steigung der Inseldichtekurve im Bereich 1 ein Wert für die Aktivierungsenergie der Leerstellenmigration von $E_{Le} = 0{,}6\text{eV} \pm 0{,}1\text{eV}$. Der Einsatz der Migration

der Leerstellen auf Pt(111) wurde bei 180K beobachtet /15./. Im Vergleich mit anderen experimentell ermittelten Migrationsenergien von Platinadatomen und deren Temperatureinsatzschwellen /168./ erscheint der Wert der Migrationsenergie von 0,6eV bei einer Temperatureinsatzschwelle von 180K durchaus vernünftig.

Bereich 1 und 2 werden von einem deutlichen Knick getrennt. Bei 625K muß demzufolge ein neuer thermisch aktivierter atomarer Prozeß einsetzen, der für die Ablösung von Leerstellen relevant ist. Dieser Prozeß scheint im wesentlichen die Veränderung der Inseldichte zwischen 625K und und 760K zu bestimmen. Der Sprung in der Inseldichte zwischen 760K und 790K im Bereich 3 (wir fixieren die Sprungtemperatur auf 775K) deutet wiederum den Einsatz eines neuen, für die Inselbildung relevanten atomaren Mechanismus an. Wir werden zumindest auf den Sprung der Inseldichte bei 775K in Kapitel 4.5 zurückkommen und eine Interpretation seiner Existenz geben können.

4.5 Nukleation und atomare Prozesse auf der Oberfläche

In den letzten Kapiteln war eine ganze Reihe von morphologischen Effekten bei verschiedenen Temperaturen abgeleitet worden. Es wird nun versucht, in einfacher Weise eine Systematik in diese Beobachtungen zu bringen und ein Modell zu entwickeln, das zumindest grob die Einsatztemperaturen der verschiedenen, für diese Effekte verantwortlichen, thermisch aktivierten, atomaren Prozesse vorhersagt. Wir beginnen die Entwicklung des Modells mit einer Betrachtung über die Temperaturabhängigkeit der minimalen Größe stabiler Leerstellenzusammenlagerungen.

Walton /169./ konnte zeigen, daß für experimentell typischerweise realisierte hohe Auftreffraten von Atomen auf die Oberfläche die Größe eines stabilen Keimes klein ist und i. A. aus wenigen Atomen besteht. Ein stabiler Keim ist definiert als eine Zusammenlagerung von Atomen, für die die Wahrscheinlichkeit, um ein weiteres Atom zu wachsen, größer ist als die Wahrscheinlichkeit, ein Atom durch Ablösung zu verlieren.

Die einfachste Konfiguration eines stabilen Keimes tritt auf, wenn die Temperatur so niedrig ist, daß ein Dimer von Atomen im Mittel nicht in zwei Atome zerfällt, bevor ein drittes Atom angelagert wird. Die für die Zerlegung des Dimers benötigte Aktivierungsenergie ist in erster Näherung durch

$$E_{DA} = E_{Bind} + E_{Ad} \qquad [4.5.1]$$

gegeben, wobei E_{Bind} die Energie zur Auflösung einer Bindung und E_{Ad} die Aktivierungsenergie für die Adatommigration ist. Erhöht man daher die Temperatur über einen kritischen Wert T_{DA} hinaus, so wird die thermische Zerlegung der Dimere ein so effektiver Prozeß, daß Dimere keine stabilen Keime mehr sind.

Die nächst stärker gebundene Atomkonfiguration ist der Trimer in Form eines gleichseitigen Dreiecks. In dieser Konfiguration besitzt jedes Atom zwei Bindungen zu seinen Nachbarn, statt wie beim Dimer nur eine Bindung. Wieder bleibt der Trimer bis zu solchen Temperaturen T_{TA} ein stabiler Keim, bis zu denen die Anlagerung eines weiteren Atoms wahrscheinlicher als die Ablösung eines Trimeratoms ist. Die für die Ablösung eines Trimeratoms benötigte Aktivierungsenergie beträgt in erster Näherung

$$E_{TA} = 2E_{Bind} + E_{Ad} \qquad [4.5.2]$$

Oberhalb der Temperatur T_{TA} ist der Trimer kein stabiler Keim mehr, denn die Ablösung eines Trimeratoms wird bei dieser Temperatur so effektiv, daß im Mittel kein weiteres Atom angelagert werden kann, bevor der Trimer in einen Dimer zerfällt.

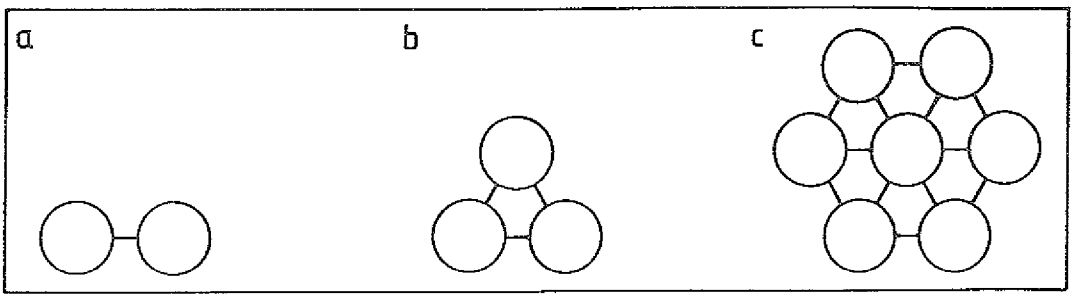


Abb. 58. Stabile Inselkeime: Mit steigender Temperatur sind auf der (111) Fläche eines flächenzentrierten Metalls Dimere (a), Trimere (b) und Heptamere (c) die kleinsten planaren und stabile Keime. Die minimale Zahl von Bindungen der Atome des Keims untereinander ist 1 beim Dimer, 2 beim Trimer und 3 beim Heptamer.

Zumindest für die (111) Fläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls sind Zusammenlagerungen von vier, fünf oder sechs Atomen genauso instabil wie ein Trimer: Auch in diesen Konfigurationen ist die minimale Bindungszahl der Atome im Keim zwei. Erst in der Konfiguration eines Heptamers in Form eines planaren Hexagons steigt die minimale Bindungszahl der Atome im Keim auf drei an. Oberhalb der Temperatur T_{TA} ist daher der Heptamer ein stabiler Keim. Für die Ablösung eines Heptameratoms wird die Aktivierungsenergie

$$E_{HA} = 3E_{Bind} + E_{Ad} \qquad [4.5.2]$$

benötigt. Wird die Temperatur weiter erhöht, so wird bei einer Temperatur T_{HA} die Ablösung auch eines dreifachgebundenen Heptameratoms so effektiv, daß der Heptamer oberhalb dieser Temperatur kein stabiler Keim mehr ist.

Da jede planare Zusammenlagerung von Atomen auf einer (111) Fläche Atome mit nur 3 Bindungen zu seinen Nachbarn in derselben Lage enthalten wird, ist die Bildung eines stabilen Keimes oberhalb der Temperatur T_{HA} sehr unwahrscheinlich, wenn überhaupt möglich.

Die gesamte Diskussion ist natürlich in analoger Form für Leerstellen gültig, und die stabilen Leerstelleninselkeime werden bei wachsender Temperatur Leerstellendimere , Leerstellentrimere und Leerstellenheptamere mit entsprechenden Übergangstemperaturen T_{DL}, T_{TL}, T_{HL} sein. Die Energien E_{DL}, E_{TL} und E_{HL} werden allerdings durch

$$E_{DL} = E_{Bind} + E_{Le,D} \qquad [4.5.3]$$

$$E_{TL} = 2E_{Bind} + E_{Le,T} \qquad [4.5.4]$$

$$E_{HL} = 3E_{Bind} + E_{Le,H} \qquad [4.5.5]$$

gegeben. Im Gegensatz zur Situation bei den Adatomen hängt die Aktivierungsenergie für den ersten Migrationsschritt einer Leerstelle von einem Keim weg von der Keimgröße ab und unterscheidet sich von der Leerstellenmigrationsenergie E_{Le}.
Wir entwickeln im Folgenden ein einfaches Modell zur Bestimmung der Aktivierungsenergien für nächste Nachbarsprünge und bestimmen mit dessen Hilfe die Temperaturen T_{DL}, T_{TL}, T_{HL}, T_{DA}, T_{TA}, und T_{HA}. Zunächst unterscheiden wir drei qualitativ verschiedene Elementarprozesse, die bei nächsten Nachbarsprüngen eine Rolle spielen. Wird bei einem Nachbarsprung eines Atoms eine Bindung vollständig aufgelöst, so muß dafür der oben schon eingeführte Energiebetrag E_{Bind} aufgewendet werden. Als zweites werden bei thermisch aktivierten Nachbarsprüngen nicht nur Bindungen vollständig aufgelöst, sondern noch häufiger werden Bindungen des Atoms gelöst, die es auf dem nächsten Nachbarplatz wiedereingeht. Bei der Migration einer Oberflächenleeerstelle werden z. B. bei jedem Migrationsschritt genau fünf Bindungen gebrochen und auf dem neuen Platz wieder eingegangen. Wir ordnen dem Brechen einer Bindung, die anschließend auf dem neuen Platz wieder eingegangen wird, eine Aktivierungsenergie E_{Brech} zu. Als drittes kommt noch die Erhaltung der Bindung bei gleichzeitiger Umorientierung der Bindung durch den Nachbarsprung in Betracht. Die Aktivierungsenergie für diese Umorientierung wird im Modell vernachlässigt und $E_{um} = 0$ gesetzt.
Um nun die Einsatztemperatur eines bestimmten Prozesses mithilfe dieser einfachen Unterscheidungen bestimmen zu können, werden zwei weitreichende und simplifizierende Annahmen gesetzt:

1. Die Aktivierungsenergie eines thermisch aktivierten Prozesses ergibt sich durch Aufsummation der Aktivierungsenergien der beim Prozeß beteiligten Elementarprozesse.

2. Die Aktivierungsenergien der betrachten atomaren Prozesse auf der Pt(111) Oberfläche sind auf einfache Weise mit kritischen Einsatztemperaturen der Prozesse verknüpft, und zwar durch **einen** für die verschiedenen Prozesse konstanten Proportionalitätsfaktor.

Die beiden Annahmen, die lineare Superposition von Elementarprozessen und die lineare Skalierung von Temperatur und Energie, erlauben eine Identifizierung von Aktivierungsenergien mit Aktivierungstemperaturen und die Bestimmung der Aktivierungstemperaturen von Elementarprozessen aus beobachteten Einsatztemperaturen morphologischer

Effekte. Relaxiationseffekte während des Nachbarsprungs werden damit nicht explizit berücksichtigt.

Als nächstes bestimmen wir nun die für unser Modell wesentlichen Temperaturen T_{Bind} und T_{Brech}. Wie oben bereits erwähnt, werden bei der Leerstellenmigration keine Bindungen vollständig aufgelöst, aber fünf Bindungen gebrochen und auf dem nächsten Nachbarplatz wieder eingegangen. Die Einsatztemperatur für die Migration von Oberflächenleerstellen wurde bereits durch TEAS Messungen auf $T_{Le} = 180K$ bestimmt /15./. Dem Brechen einer Bindung, die anschließend auf dem neuen Platz wiedereingegangen wird, kann man daher eine Aktivierungstemperatur von etwa einem fünftel der Aktivierungstemperatur der Leerstellenmigration zuordnen, d. h. $T_{Brech} \approx 35K$. Für die Ablösung einer Leerstelle von einem Leerstellendimer, -trimer bzw. heptamer ist die Zahl der gebrochenen und wiedereingegangen Bindungen um die Zahl der vollständig aufgelösten Bindungen reduziert, d. h. $T_{D,Le} = T_{Le.} - T_{Brech}$, $T_{T,Le} = T_{Le.} - 2T_{Brech}$, $T_{H,Le} = T_{Le.} - 3T_{Brech}$.

Für die Migration eines Adatoms ist das Brechen jeweils einer Bindung bei jedem Diffusionschritt notwendig (in diesem Fall wird die Migration über Stapelfehlerplätze zugelassen, siehe auch /170./). Damit ergibt sich eine Aktivierungstemperatur $T_{Ad} = 35K$. Von Basset u. A. /168./ wurde die Aktivierungsenergie für Platinadatomdiffusion auf Pt(111) zu 0,07eV berechnet. Dies entspricht bei typischen Annahmen über die präexponentiellen Faktoren einer Aktivierungstemperatur von rund 25K in ordentlicher Übereinstimmung mit dem Modellwert.

Schließlich kann die Temperatur T_{Bind} mit Hilfe der mit dem STM gewonnenen Daten abgeleitet werden. Bereits im Kapitel 4.2 hatten wir den Übergang von der Verästelungsform zur Inselform der Leerstellenzusammenlagerungen auf einen qualitativen Übergang im Anlagerungsverhalten der Leerstellen zurückgeführt: Unterhalb von 475K ist die Anlagerung einer Leerstelle mit nur einer Bindung an eine Leerstellenzusammenlagerung eine stabile Anlagerungsform, hingegen oberhalb von 475K ist die Anlagerung mit nur einer Bindung instabil und die Anlagerung mit zwei Bindungen eine stabile Anlagerungsform. Daher kann die Temperatur T_{DL} in etwa mit der Übergangstemperatur von der Verästelungsform in die Inselform identifiziert werden, d. h. $T_{DL} = 475K$.

Da $T_{D,Le} = 145K$ ergibt sich $T_{Bind} = 330K$, d. h. eine Platin - Platin Bindung in der Oberflächenlage ist ab 330K mit erheblicher Wahrscheinlichkeit auflösbar.

Die Kenntnis von T_{Bind} und T_{Ad} ermöglicht bereits eine erste empirisch überprüfbare Prognose des Modells: Da $T_{DA} = T_{Bind} + T_{Ad} = 330K + 35K = 365K$ erwartet man für Adatomzusammenlagerungen auf Pt(111) bei einer Temperatur von etwa 365K einen

Übergang von einer Verästelungsform auf eine Inselform analog zu dem Übergang für Leerstellenzusammenlagerungen bei $T_{DL} = 475K$.

Was kann nun für die Temperaturen T_{TL} und T_{TA}, bei denen Leerstellentrimere bzw. Adatomtrimere keine stabilen Keime mehr sind, erwartet werden? Bei diesen Temperaturen wächst die Größe eines stabilen Keimes von drei Leerstellen (bzw. Atomen) auf sieben Leerstellen (bzw. Atome), d. h. die Bildung eines stabilen Keimes wird bei Übersteigen dieser Temperaturen plötzlich **erheblich** unwahrscheinlicher. Daher läßt sich sowohl für die Leerstelleninseldichte nach der Zerstäubung bei $T_{TL} = 2T_{Bind} + T_{T,Le} = 770K$ als auch für die Adatominseldichte nach der Homoepitaxie bei $T_{TA} = 2T_{Bind} + T_{Ad} = 695K$ ein drastischer Abfall in der Inseldichte erwarten. Im letzten Kapitel 4.4 bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Inseldichte (siehe Abb. 57) konnte ein Sprung in der Inseldichte bei 775K beobachtet werden. Diese signifikante Temperatur in der Temperaturabhängigkeit der Inseldichte stimmt nahezu exakt mit der Temperatur $T_{TL} = 770K$ aus dem Modell überein. Insbesondere erfährt die experimentell beobachtete Leerstelleninseldichte bei 775K eine drastische Abnahme in exakter Übereinstimmung mit der Aussage des Modells. Wie oben schon erwähnt, ergibt sich für die Homoepitaxie von Pt auf Pt(111) eine weitere Prognose: Die Inseldichte der Adatominseln sollte bei 695K einen ähnlichen Sprung wie die Inseldichte der Leerstelleninseln bei 775K aufweisen.

Bei Überschreiten der Temperaturen T_{HL} und T_{HA} ist auch ein Leerstellen- bzw. Adatomheptamer kein stabiler Keim mehr. Da keine planare Konfiguration mit einer Minimalzahl von 4 Bindungen existiert, dürfte die Nukleation von Leerstellen- bzw. Adatominseln nahezu unmöglich werden. Bei der Temperatur $T_{HL} = 3T_{Bind} + T_{H,Le} = 1065K$ und der Temperatur $T_{HA} = 3T_{Bind} + T_{Ad} = 1025K$ sollten also jeweils Leerstelleninseln bzw. Adatominseln praktisch nicht mehr zu beobachten sein[16]. Mit anderen Worten: Spätestens bei diesen Temperaturen sollte eine vollständige Stufenwanderung für die Zerstäubung bzw. Homoepitaxie vorliegen. Aus TEAS Messungen wurde die Stufenwanderung in der Homoepitaxie von Pt auf Pt(111) bei Temperaturen oberhalb von 900K ermittelt /171./, wiederum in grober Übereinstimmung mit dem Wert $T_{HA} = 1025K$. Weiterhin konnten in den STM-Bildern bei 975K, der höchsten untersuchten Zerstäubungstemperatur, noch Leerstelleninseln beobachtet werden, in Übereinstimmung mit der Temperatur $T_{HL} = 1065K$.

---

16 Auch von präexistenten Stufen können sich nun Leerstellen bzw. Atome in Halbkristallagen direkt ablösen. Die Anlagerungsraten während der Zerstäubung bzw. Epitaxie werden jedoch die Ablösungsraten leicht übertreffen, so daß im Mittel ein Abbau bzw. Wachstum der von den Stufen begrenzten Terassen erfolgt.

Mit der Annahme von Dimeren, Trimeren und Heptameren als stabilen Keimgrößen konnten mit dem Modell spezifische Effekte für bestimmte Aktivierungstemperaturen vorhergesagt werden: Ein Formübergang in der Inselform, ein Sprung in der Inseldichte und die Ausbildung der Stufenwanderung. Die experimentell beobachteten Effekte und Aktivierungstemperaturen stimmen mit den Vorhersagen erstaunlich gut überein. Insbesondere experimentell noch nicht überprüfte Vorhersagen zum Verhalten der Adatominseln in der Homoepitaxie sollten eine weitere kritische Überprüfung des hier vorgeschlagenen Modells erlauben.

Da das Modell scheinbar gut funktioniert, kann man versuchen mit seiner Hilfe zumindest größenordnungsmäßig die Aktivierungstemperaturen solcher atomaren Mechanismen zu bestimmen, von denen morphologisch relevante Auswirkungen erwartet werden können. Im Vergleich mit den STM Daten sollten dann möglicherweise interessante Zuordnungen möglich sein.
Solange die Temperatur unterhalb der Temperatur $T_{Bind} = 330K$ bleibt, sollte die Ausheilung auf der Oberfläche nach Zerstäubungsende unmittelbar beendet sein. Aus der Zerstäubung stammende Adatome und Leerstellen werden unmittelbar nach Zerstäubungsende an vorhandene Stufenkanten gewandert sein und dort Stufenadatome bzw.Stufenleerstellen bilden[17]. Alle weiteren in diesem Temperaturbereich erlaubten thermisch aktivierten atomaren Prozesse setzen die Existenz von Stufenadatomen bzw. Stufenleerstellen voraus. Nach Zerstäubungsende werden aber auch Stufenadatome und Stufenleerstellen nur solange entlang der Stufenkanten migrieren, bis sie an Halbkristallagen eingefangen sind. Um ein Stufenadatom bzw. eine Stufenleerstelle wieder aus einer Halbkristallage zu entfernen, ist gemäß dem Modell eine Aktivierungstemperatur von 435K notwendig (siehe Abb. 59). Andererseits bedeutet dies, daß mit dem signifikanten Einsatz von Ausheilung nach Zerstäubungsende durch die thermische Erzeugung und Migration von Stufenadatomen bzw. Stufenleerstellen erst ab Temperaturen oberhalb 435K gerechnet werden kann. Diese Aussage des Modells stimmt im groben Raster der STM Messungen sehr gut mit den Beobachtungen überein. Messungen an einer bei 350K zerstäubten Probe bei eben dieser Temperatur von 350K zeigten keinerlei Veränderungen der Morphologie über Stunden hinweg. Hingegen zeigt eine ausgeheilte 350K/450K-Probe sehr deutlich ausgeprägte morphologische Unterschiede zur direkten 350K-Probe (man vergleiche Abb. 42b mit Abb. 45b). Der Einsatz der Ausheilung nach

---

17 Ein Stufenadatom bzw. eine Stufenleerstelle ist ein einzelnes Atom bzw. eine einzelne Leerstelle an einer, lokal in eine <110> Richtung orientierten, Stufe.

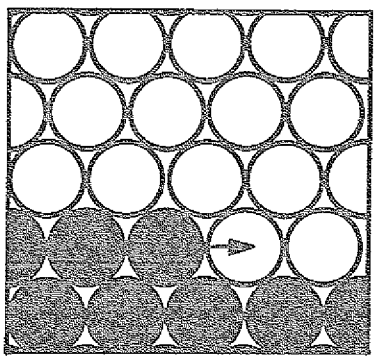


Abb. 59. Bildung eines Stufenadatoms: Atome der Oberflächenlage sind als volle, Leerstellen als leere Kreise dargestellt. Der betrachtete Nachbarsprung wird durch einen Pfeil angedeutet. Zur Erzeugung eines Stufenadatoms wird eine Bindung aufgelöst, eine Bindung in der Oberflächenlage und, wie bei jedem nächsten Nachbarschritt, zwei Bindungen zur Unterlage gebrochen. Die Aktivierungstemperatur nach dem Modell sollte daher $T = T_{Bind} + 3T_{Brech} = 330K + 3 \times 35K = 435K$ betragen.

Zerstäubungsende auf Pt(111) muß daher zwischen 350K und 450K liegen, in Übereinstimmung mit der Aktivierungstemperatur von 435K aus dem Modell.

Bevor nun Prozesse, die die Auflösung zweier Bindungen vorraussetzen, (T > 660K) möglich werden, können bereits Adatome und Leerstellen thermisch erzeugt werden. Diese Prozesse sind allerdings nicht sehr effektiv, denn sie setzen die Erzeugung eines Stufenadatoms (einer Stufenleerstelle) an einer Halbkristallage, die Migration, und die Ablösung des Stufenadatoms (der Stufenleeerstelle) an einer **anderen** Halbkristallage voraus (Abb. 60). Erst wenn zwei Bindungen aufgelöst werden können (T > 660K), setzen nach und nach zahlreiche Prozesse ein, die zu einer verstärkten thermischen Erzeugung von Adatomen und Leerstellen führen.

Wie kann nun im Rahmen des Modells die Bildung der Gleichgewichtsform, das Einsetzen der geschichteten Abtragung und die Ausbildung der großen Verarmungszone auf der unteren Terrasse an Stufenkanten einheitlich bei 700K erklärt werden? Alle drei Effekte wurden in Kapitel 4.3 einheitlich auf die Ausbildung eines Adatomgases bei dieser Temperatur zurückgeführt. Als entscheidender Schritt zur Ausbildung eines Adatomgases innerhalb der Leerstelleninseln und an präexistenten Stufen kann die Erzeugung von Adatomen aus Stufenadatomen identifiziert werden (Abb. 61). Im Gegensatz zu den in Abb. 60 skizzierten Prozessen erfolgt die Ablösung der Atome **direkt** und an einer beliebigen Stelle der Stufenkante, wodurch eine drastische Zunahme der Ablösungsrate erwartet werden kann. Dieser Mechanismus hat im Rahmen unseres Modells eine Einsatz-

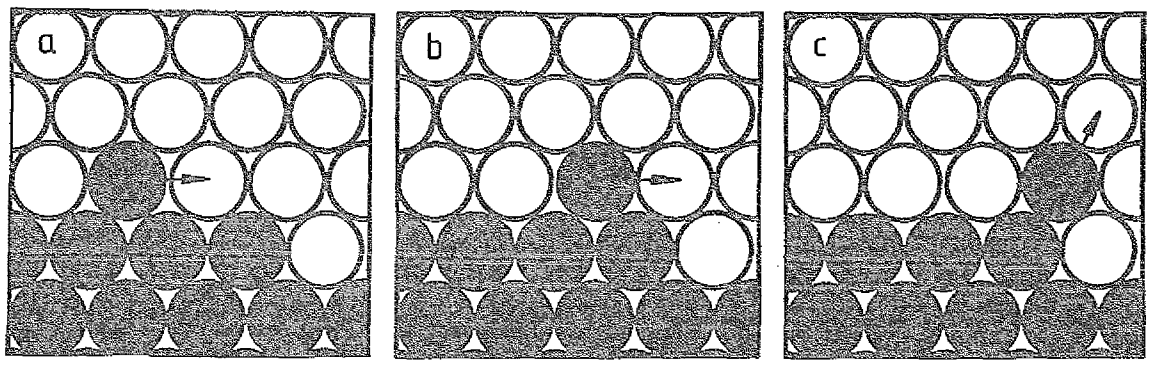


Abb. 60. Erzeugung eines Adatoms bei niedrigen Temperaturen: (a) Migration eines Stufenadatoms an eine geeignete Halbkristallage (Aktivierungstemperatur 105K) (b) Sprung in die Eckposition (Aktivierungstemperatur 400K) (c) Ablösung (Aktivierungstemperatur 435K).

temperatur von 695K in nahezu perfekter Übereinstimmung mit der beobachteten Einsatztemperatur von 700K für die Ausbildung des Adatomgases.

Bei weiterer Temperaturerhöhung wird die direkte Erzeugung von Leerstellen aus Stufenleerstellen bei 770K möglich (Abb. 62), der analoge Mechanismus für Adatome war bereits bei 695K erlaubt (Abb. 61). Die direkte Ablösung von Stufenadatomen wird natürlich eine signifikante Erhöhung der Leerstellendichte im Raum zwischen den Leerstelleninseln bewirken. Der verstärkte Leerstellenaustausch zwischen den Leerstelleninseln oberhalb dieser Temperatur bedingt eine verstärke Ostwald-Reifung und damit sollte eine Abnahme in der Inseldichte oberhalb dieser Temperatur beobachtbar sein. Tatsächlich liegt bei 775K ein Sprung in der Inseldichte vor (Abb. 57). Dieser Sprung der Inseldichte war aber bereits im Verlaufe dieses Kapitels dem Übergang vom Trimer zum

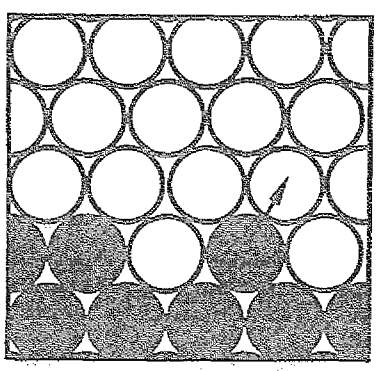


Abb. 61. Direkte Ablösung eines Stufenadatoms: Bei 695K wird nach dem Modell die Adatombildung durch Ablösung von Stufenadatomen von der Stufenkante möglich.

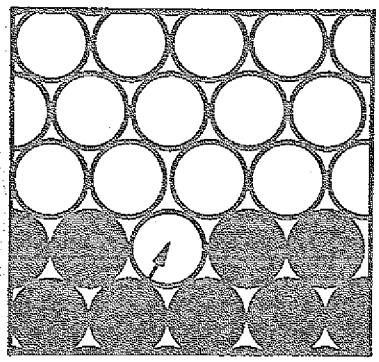


Abb. 62. Ablösung einer Stufenleerstelle: Die Stufenleerstelle kann sich oberhalb von 770K gemäß dem Modell direkt von der Stufenkante ablösen.

Heptamer als stabilem Inselkeim zugeschrieben worden, der ebenfalls bei derselben Temperatur stattfindet. Diese Übereinstimmung ist kein bloßer Zufall, vielmehr repräsentieren der Übergang vom Trimer zum Heptamer und die Ablösung von Stufenleerstellen von der Stufenkante zwei Seiten derselben Sache: Der Übergang in der Keimgröße wird gerade durch die Möglichkeit der Ablösung zweifach gebundener Leerstellen oberhalb von T_{TL} bedingt, d. h. durch die Ablösung von Stufenleerstellen. Derselbe Mechanismus bewirkt also die Senkung der Nukleationswahrscheinlichkeit und die Intensivierung der Ostwald-Reifung, und die Wirkung ist in beiden Fällen gleich: sie besteht in der Senkung der beobachtbaren Inseldichte (diese Feststellung ist in Übereinstimmung mit den in Kapitel 4.4 betrachteten Faktoren, die die beobachtbare Inseldichte bestimmen).

Bevor die Diskussion der atomaren Prozesse beendet wird, soll hier darauf hingewiesen werden, daß es auch Mechanismen geben kann, die im Rahmen des Modells nicht adäquat behandelt werden können. Immer wenn weitere Sprünge als nächste Nachbarsprünge in Betracht gezogen werden oder ein Mechanismus die korrelierte Bewegung von z. B. zwei Atomen vorraussetzt, so wird die Aktivierungstemperatur nicht ohne weiteres durch Superposition ermittelbar sein oder auch der Proportionalitätsfaktor zwischen Aktivierungstemperatur und Aktivierungsenergie verschieden von dem bislang angenommenen sein. Solche Prozesse, die hier nicht behandelt werden, können aber durchaus von Bedeutung sein.

Dieses Kapitel schließt mit einer Bemerkung zur Rechtfertigung des angewendeten Modells. Seine Rechtfertigung liegt sicherlich ausschließlich in seiner erklärenden Kraft und nicht in den Qualitäten des Modells selbst. Es erlaubt die STM-Daten in Beziehung zu einfachen Annahmen über stabile Inselkeime und relevante atomare Mechanismen zu setzen. Die Kohärenz des resultierenden Bildes bestätigt nicht nur die aus den Beob-

achtungen abgeleiteten Schlüsse, sondern stützt auch die Annahme, daß die stabilen Keime im betrachteten Temperaturbereich Dimere, Trimere und Heptamere von Leerstellen sind.

Die Tatsache, daß die relevanten Temperaturwerte T_{Bind} und T_{Brech} des Modells selbst aus beobachteten Einsatzschwellen von thermisch aktivierten Prozessen abgeleitet wurden, könnte eine implizite Mitberücksichtigung von Relaxiationeffekten für die betrachteten Prozesse bewirkt haben. Andererseits ist auch die Annahme einer linearen Skalierung von Temperatur und Energie scheinbar nicht zu schlecht erfüllt. Weiterhin ist zu bemerken, daß alle relevanten morphologischen Effekte nach Zerstäubung mit 600eV Ar^+ Ionen mit einem einheitlichen Fluß abgeleitet wurden. Damit wurde die Abhängigkeit von Temperatureinsatzschwellen vom Fluß von vornherein aus der Diskussion eleminiert. Allerdings können die abgeleiteten Prognosen für morphologische Effekte beim homoepitaktischen Wachstum von Pt(111) **quantitativ** nur bei Verwendung eines solchen Adatomerzeugungsflusses zutreffen, der zum in dieser Arbeit benutzten Leerstellenerzeugungsfluß ähnlich ist.

Schließlich soll die Temperatur T_{Bind} in Beziehung zu Bindungsenergien gesetzt werden. Die Kohäsivenergie für Platin beträgt 5,83eV /172./. Sie ist die Energie pro Atom, um einen Festkörper in seine Bestandteile zu zerlegen. Damit beträgt bei sechs zu zerlegenden Bindungen die Pt-Pt Bindungsenergie 0,97eV. Die Migrationsenergie einer Oberflächenleerstelle wurde in Kapitel 4.4 zu 0,6eV bestimmt, die Migrationsenergie einer Festkörperleerstelle beträgt 1,45eV /35./. Die beobachteten Aktivierungstemperaturen waren 180K und 500K /14., 35./. Die damit ableitbaren Aktivierungstemperaturen für das Brechen einer Pt-Pt Bindung mit einer Bindungsenergie von 0,97 eV betragen 290K bzw. 335K. Dies zeigt, daß die im obigen Modell angenommene Aktivierungstemperatur zum Brechen einer Pt-Pt Bindung in der Oberflächenlage vereinbar mit anderen Daten ist.

5.0 Morphologie nach Helium Implantation

In diesem zweiten Ergebniskapitel werden zusätzliche morphologische Effekte auf der Probenoberfläche diskutiert, die speziell durch Helium **Implantation** verursacht werden. Die morphologischen Effekte der **Zerstäubung** durch He^+ Ionen unterscheiden sich nicht von denen, die bereits für Ar^+ Ionen diskutiert wurden. Morphologische Effekte an der Oberfläche durch die Heliumimplantation sind mit der Heliumbläschenbildung unter der Oberfläche verknüpft; die Abwesenheit solcher morphologischen Effekte bei Ar^+ Ionenbeschuß ist auf die fehlende Bläschenbildung bei diesem Edelgas unter den verwendeten Beschußbedingungen zurückzuführen (in Übereinstimmung mit der Analyse in Kapitel 2.2). Die im Kapitel 2.2 diskutierten Resultate sind wesentlich für das Verständnis der in diesem Kapitel dargestellten Experimente.

5.1 Wachstumsmechanismus der Heliumbläschen

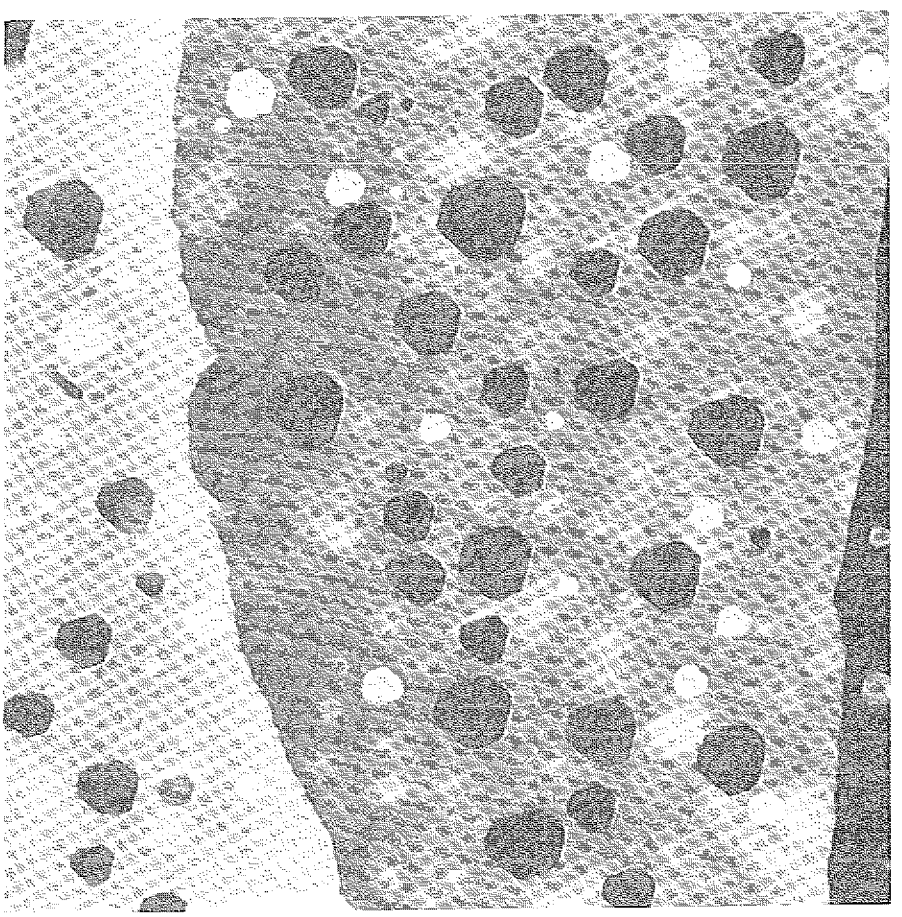


Abb. 63. Adatominseln nach Helium Ionenbeschuß: $T_s = 735K$, $D_s = 5{,}3 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$, $R = 3300Å \times 3300Å$, Ionenenergie $E = 1keV$

Bereits in Kapitel 2.2 wurden mögliche Wachstumsmechanismen von Heliumbläschen bei tiefen Temperaturen unterhalb von $0{,}5T_m$ diskutiert: Viele Untersuchungen sind mit der Annahme des "loop-punching" als dominierendem Wachstumsmechanismus vereinbar /44., 45., 46., 47., 48., 50., 51./, allerdings konnte das Wachstum durch Anlagerung beschußinduzierter Leerstellen nicht ausgeschlossen werden /43., 54./. In diesem Kapitel wird die Dominanz des "loop punching" für das Bläschenwachstum klar erwiesen.
In der Abb. 63 ist die Oberflächenmorphologie der Pt(111) Probe nach einer Fluenz von $5{,}3 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ 1keV He^+ Ionen bei einer Zerstäubungstemperatur von 735K gezeigt. Neben den bereits vom Ar^+ Ionenbeschuß her bekannten Leerstelleninseln, die bei dieser Temperatur nahezu ihre Gleichgewichtsform annehmen, sind folgende neuartige Effekte beobachtbar:

1. Zahlreiche monoatomar hohe Adatominseln, ebenfalls nahezu in Gleichgewichtsform, mit Größen bis zu einigen 100Å

2. Im Bild als hell erkennbare Ausbeulungen mit subatomaren Höhen und mit Größen, die mit den Adatominseln vergleichbar sind.

Wir wenden uns zunächst der Analyse des Ursprungs der Adatominseln zu. Eine naheliegende Vermutung ist es, die Adatominseln als Reststücke einer höheren Lage zu betrachten, die durch Umlagerung und Diffusion die Gleichgewichtsinselform angenommen haben. Ähnliche "Restinseln" wurden ja bereits ab und an nach Ar^+ Ionenbeschuß beobachtet. Eine sehr sorgfältig durchgeführte Analyse der Abtragungsmenge zeigt jedoch, daß in diesem Fall tatsächlich höchsten 0,4ML abgetragen wurden; die Adatominseln befinden sich also auf der vor Beschußbeginn obersten Lage. Als zweite Möglichkeit der Inselentstehung ist die Nukleation von beschußinduzierten Ad- und aufgestiegenen Zwischengitteratomen in Betracht zu ziehen. Beim Ar^+ Ionenbeschuß wird aber die Nukleation von Targetadatomen nur bis zu Temperaturen von **550K** beobachtet. Eine Nukleation der beim He^+ Ionenbeschuß bei **735K** erzeugten Targetadatome ist damit sicherlich auszuschließen[19].

---

[19] Die Annahme der Nukleation der Adatominseln aus Targetadatomen wiederspricht auch klar der Beobachtung von zwei oder mehr aufeinandergestapelten Adatominseln, wie es nach dem Beschuß bei 735K in der Abb. 67 c und d zu sehen ist.

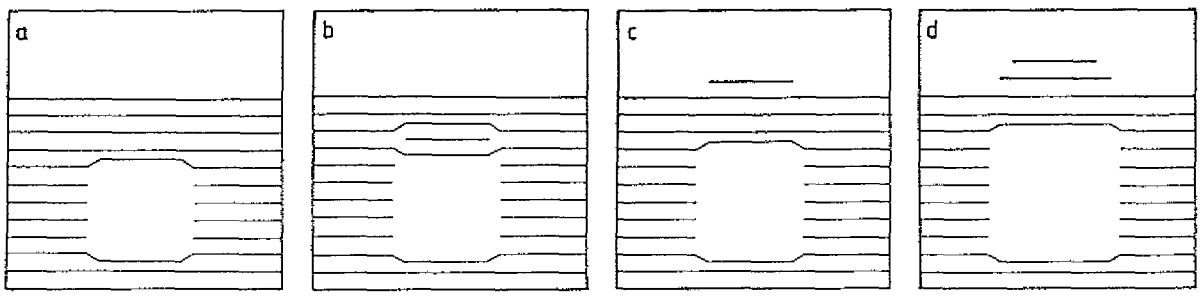


Abb. 64. Adatominseln durch "loop punching": (a) Der Bläschengasüberdruck führt zur Abschnürung einer Zwischengitteratomscheibe (b), die im flächenzentrierten Gitter durch über sie hinweglaufende Partialversetzungen an die Oberfläche gleiten kann, wo sie eine Adatominsel bildet (c). Dieser Mechanismus führt bei mehrfachem Versetzungsringausstoß zu Pyramidenbildung an der Oberfläche (d).

Die Adatominselbildung wird daher als direkte Konsequenz der Heliumimplantation betrachtet. Die Abb. 64 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus der Adatominselbildung: Die durch den Heliumionenbeschuß gebildeten Heliumbläschen stehen unter hohem Gasüberdruck. Diese Bläschen emittieren Zwischengitteratomscheiben, die im flächenzentrierten Gitter Frank Partialversetzungen mit Burgers Vektor 1/3 <111> sind /173./. Die erzeugten Versetzungsringe können durch über die sie hinweglaufende Shockley Partialversetzungen gleiten. Die Bewegung der Zwischengitteratomscheiben von dem Heliumbläschen weg ist motiviert durch die vom Heliumbläschen selbst erzeugte Spannung und gegebenenfalls weitere nachdrängende Zwischengitteratomscheiben. Bis hierhin entspricht das dargestellte Szenario genau dem in der Literatur beschriebenen "loop punching" (vgl. auch Abb. 8). Die Emission und Bewegung von Zwischengitterscheiben in Richtung der Oberfläche ist im Falle geringer Implantationstiefen aber besonders begünstigt: An der Oberfläche kann der Versetzungsring vollständig durch Bildung einer Adatominsel ausheilen und die mit der Versetzungslinie verknüpfte elastische Energie gemäß Formel [2.2.3] wird nahezu vollständig gewonnen[20]. Der Energiegewinn durch die Annihilation des Versetzungsrings an der Oberfläche ist mit einer attraktiven elatischen Wechselwirkung von Versetzungsring und Oberfläche verknüpft. Diese Wechselwirkung kann prinzipiell durch die Anziehungskraft einer im gleichen Abstand **oberhalb** der Oberfläche liegenden "Bildversetzung" beschrieben werden /174./.

---

20 Lediglich ein im Vergleich dazu kleiner Energiebetrag ist mit der Erzeugung der Stufenkante der resultierenden Adatominsel verknüpft

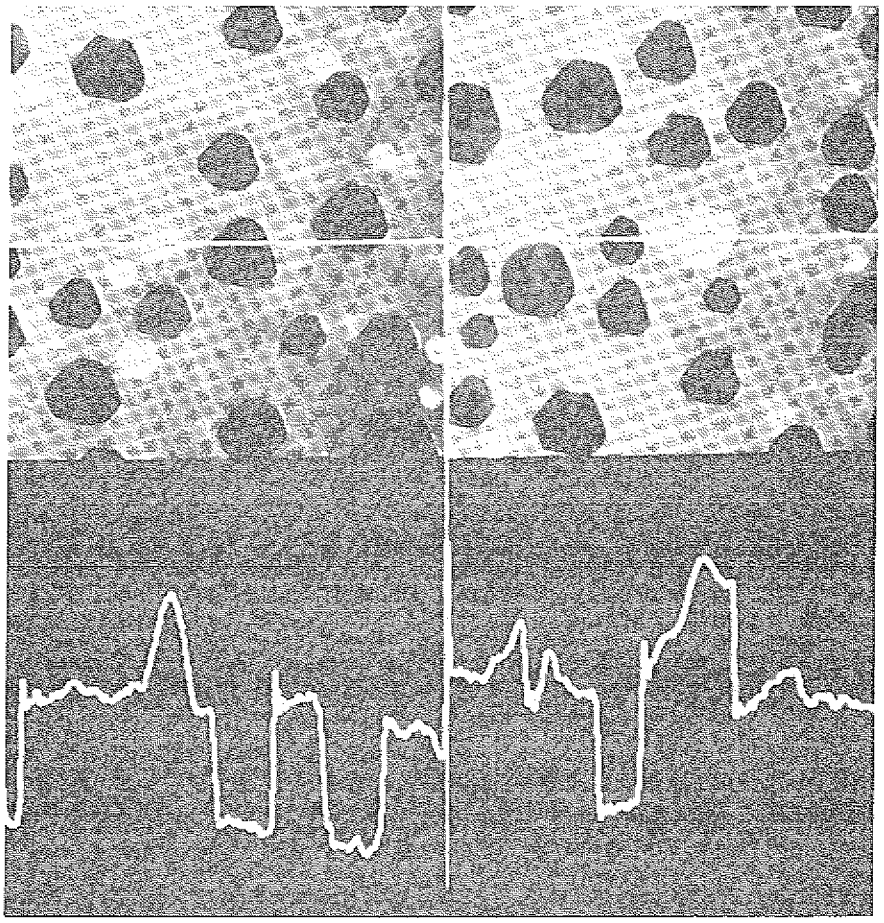


Abb. 65. Unvollständige Adatominsel: T_s, D_s und E wie in Abb. 63, R = 1650Å×1650Å. Links wird der Schnitt durch eine ausgeprägte Ausbeulung gezeigt. Die Höhe beträgt nahezu eine Monolage. Rechts wird eine unvollständige Adatominsel gezeigt. Die Insel entwickelt sich oberhalb einer Ausbeulung, wie das Linienprofil demonstriert.

Abb. 65 gibt für dieses Bild deutliche Evidenz. In der rechten Bildhälfte ist eine unvollständig entwickelte Adatominsel sichtbar, deren Stufenkante in Durchstoßpunkten von 2 Versetzungen endet. Die Versetzungsdurchstoßpunkte haben eine Schraubenkomponente normal zur Oberfläche und sind von umgekehrtem Vorzeichen. Eine solche Versetzungkonfiguration wird im folgenden als Stufendipol bezeichnet. Wie entsteht nun eine unvollständige Adatominsel? Der mit der Zwischengitterscheibe verknüpfte Versetzungsring öffnet sich, sobald er die Oberfläche erreicht. Er wird zur Versetzungsline mit zwei Durchstoßpunkten an der Oberfläche, eben einem Stufendipol, während das zum Ring fehlende Stück bereits durch die Inselstufenkante ersetzt wird. In diesem unvollständigen Ausheilungsstadium befindet sich gerade die in Abb. 65 rechts gezeigte unvollständige Insel. Bei der weiteren Ausheilung wandert der Stufendipol immer näher zusammen bis die Versetzungsline unter der Oberfläche ganz verschwindet und sich eine perfekte Adatominsel gebildet hat.

Interessanterweise entwickelt sich die Adatominsel in Abb. 65 rechts gerade oberhalb einer Ausbeulung der Oberfläche. Es erscheint daher plausibel, die Ausbeulungen mit bis zu monoatomarer Höhe (wie in Abb. 65 links gezeigt) auf Gitterverzerrungen zurückzuführen, die durch unter der Oberfläche befindliche Heliumbläschen oder durch von diesen erzeugte Zwischengitterringe bewirkt werden. In jedem Falle also markiert eine Ausbeulung den Ort einer unter ihr liegenden Heliumblase.

Aus den STM-Bildern scheint durch die Beobachtung der Adatominseln klare Evidenz für die Dominanz des "loop punching" beim Heliumbläschenwachstum zu sprechen. Bei beschußinduziertem Bläschenwachstum, der Anlagerung von beim Beschuß erzeugten Leerstellen an die Bläschen, bliebe die Existenz der Adatominseln schwer erklärlich. Bleibt daher noch eine Rolle für beschußinduziertes Bläschenwachstum?. Durch die Erzeugung von Frenkelpaaren unter der Oberfläche bei 735K stehen prinzipiell mobile Leerstellen und mobile Zwischengitteratome zur Verfügung. Man könnte nun vermuten, daß die erzeugten Leerstellen zu den Heliumbläschen hinwandern und ihr Wachstum bewirken, die erzeugten Zwischengitteratome sich ebenfalls durch eine attraktive elastische Wechselwirkung zu den Bläschen hinbewegen und sich dort aber außen um das Bläschen herum ansammeln. Erst wenn sich die einzelnen Zwischengitteratome zu einem vollständigem Versetzungsring formiert haben, wird die Wanderung dieser Zwischengitterscheibe vom Bläschen weg an die Oberfläche möglich. Die Möglichkeit eines solchen beschußinduzierten Wachstumsmechanismus wird durch die Analyse des verfeinerten Gasdruckkriteriums für das "loop punching" in den Referenzen 45. und 46. nahegelegt (er wird aber dort nicht vorgeschlagen). Aber auch ein solcher "raffinierter" beschußinduzierter Wachstumsmechanismus, der in Übereinklang mit den bisherigen Daten wäre, kann als bedeutungslos erwiesen werden. Abb. 66 zeigt die Pt(111) Oberfläche nach folgender Behandlung: Eine Fluenz von $5{,}3 \times 10^{18} \frac{Ionen}{m^2}$ wurde mit 1keV He^+ Ionenbeschuß aufgebracht, um kleine Bläschenkeime zu bilden. Anschließend wurde mit einer Ionenenergie von **150eV** eine weitere Fluenz von $1 \times 10^{20} \frac{Ionen}{m^2}$ aufgebracht (die Fluenzangabe ist in diesem Falle mit einiger Unsicherheit behaftet). Der bei dieser Ionenenergie maximal mögliche Energieübertrag eines Ions auf ein Platinatom von 12eV liegt deutlich unter dem zur dynamischen Bildung eines Frenkelpaares benötigen Energie von rund 30 eV /175./. Das Helium wird also bei 150eV eher in die Probe injiziert als eingeschossen und der resultierende Schaden ist vernachlässigbar klein. Obwohl also durch den Beschuß weder Zwischengitteratome noch Leerstellen erzeugt wurden, sind große Adatominseln mit vielen 100Å Halbmesser zu beobachten. Daraus ergibt sich, daß die von den Heliumbläschen ausgestoßenen Zwischengitteratomscheiben **nicht** durch beim Beschuß erzeugte Zwischengitteratome gebildet werden. Beschädigungsinduziertes

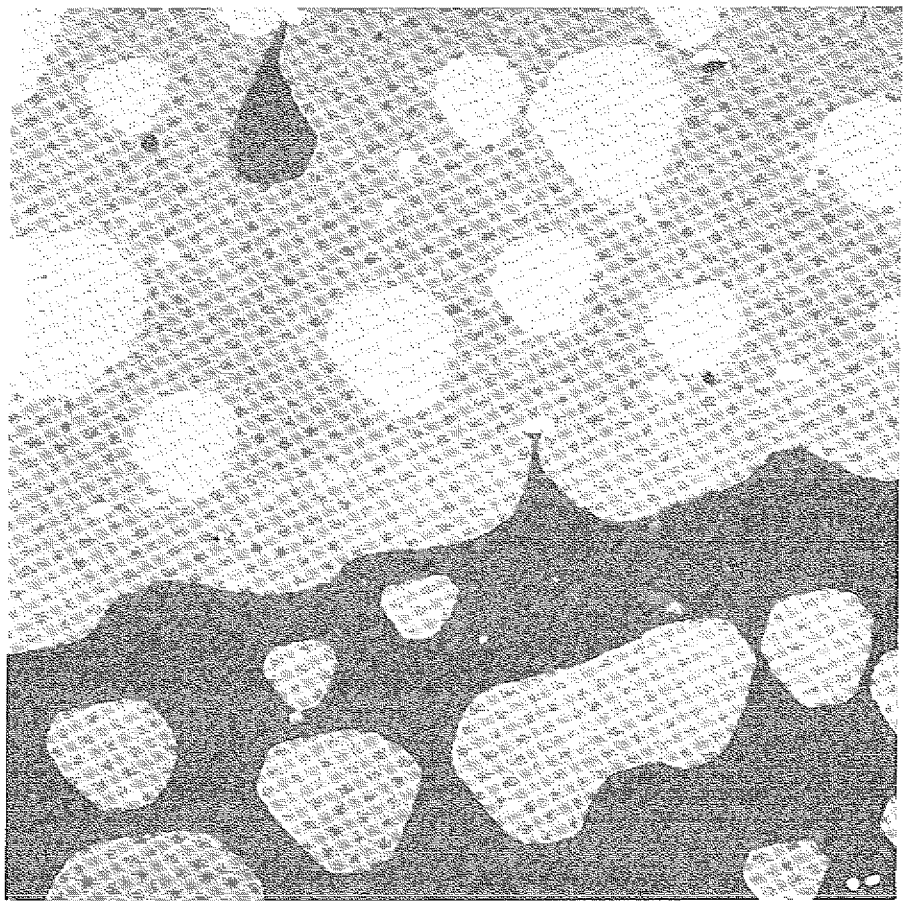


Abb. 66. Heliuminjektion: $T_s = 735K$, $R = 3300Å \times 3300Å$. Präimplantation mit 1keV Ionen, $D_s = 5{,}3 \times 10^{18} Ionen/m^2$. Anschließend Injektion mit 150eV Ionen, $D_s \approx 1 \times 10^{20} Ionen/m^2$

Wachstum der Bläschen bleibt bei höheren Beschußenergien ein zwar möglicher Pozeß, der aber, sofern er überhaupt existiert, keine signifikanten Wirkungen zeigt.

Zusammenfasend bleibt festzuhalten, daß die STM-Untersuchungen

1. starke Evidenz für den Mechanismus des "loop punching" als Mechanismus des Bläschenwachstums geben.

2. den möglichen Einfluß von beschußinduzierter Beschädigung als unrelevant für das Bläschenwachstum erweisen.

3. erstmals die Ausheilung von unter der Oberfläche erzeugten Versetzungsringen in Adatominseln auf der Oberfläche demonstrierten.

5.2 Fluenzabhängigkeit der Oberflächenmorphologie

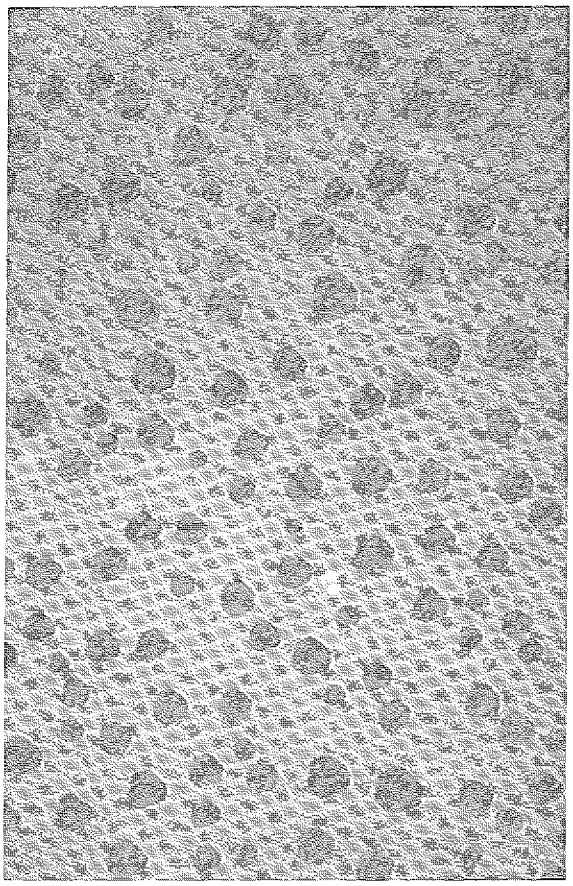
Die Entwicklung der Morphologie beim He^+ Ionenbeschuß ist dominiert durch die Fluenz. Auch die Morphologie nach Ar^+ Ionenbeschuß zeigt eine starke Fluenzabhängigkeit. Mit steigender Fluenz verschwinden allmählich Anfangszustandseffekte aufgrund der ursprünglich glatten Oberfläche, und die Morphologie verändert sich **kontinuierlich** auf eine evtl. nur asymtotisch erreichbare rauhere Endzustandsmorphologie hin. Im Gegensatz dazu treten nach dem Erreichen bestimmter Fluenzen bei He^+ Ionenbeschuß jeweils bestimmte **qualitativ** neue morphologische Effekte auf. In der Abb. 67 werden bei $T_s = 735K$ die Morphologien nach verschiedenen, von (a) bis (d) jeweils verdoppelten Fluenzen verglichen. Die benutzen Flüsse unterscheiden sich zwar leider teilweise, bewirken aber lediglich eine Variation der Längenskala auf der Probe.

Nach einer Fluenz von $2{,}7 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ in Abb. 67a zeigen sich zahlreiche **Ausbeulungen** an der Oberfläche, die auf den Einsatz der Bläschenbildung zurückzuführen sind. Nach dieser Fluenz sind nur in Ausnahmefällen Adatominseln auf der Oberfläche zu beobachten.

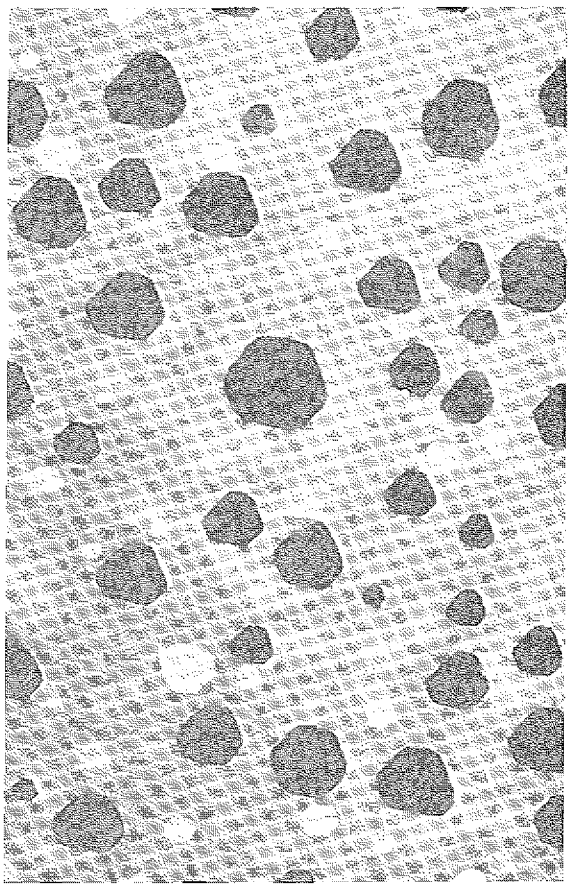
Nach einer Fluenz von $5{,}3 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ in Abb. 67b zeigt sich durch die **Adatominseln** ein qualitativ neuartiges morphologisches Element. Die Adatominseln sind, wie in Kapitel 5.1 besprochen, auf die Ausheilung der beim Bläschenwachstum erzeugten Versetzungsringe an der Oberfläche zurückzuführen.Versetzungsdurchstoßpunkte werden nach dieser Fluenz nur selten an der Oberfläche beobachtet.

Nach einer Fluenz von $1{,}1 \times 10^{20} \frac{Ionen}{m^2}$ in Abb. 67c ist die gesamte Probenoberfläche mit **Versetzungsdurchstoßpunkten** übersät. Neben einigen Adatom- und Leerstelleninseln gibt es keine Stufenkanten mehr, die nicht zu Stufendipolen gehören. In der Abb. 67c befinden sich einige Beispiele im Bild, wo zwei Adatominseln aufeinandergestapelt sind. Demzufolge ist tatsächlich, wie in der Abb. 64d bereits angedeutet, Pyramidenbildung durch iteriertes "loop punching" möglich. Der Größenunterschied von aufeinandergestapelten Adatominseln ist erheblich: Die entsprechenden Heliumbläschen scheinen sehr schnell zu wachsen. Eine mögliche Erklärung dieses Effekts ist die Annahme, daß die Heliumbläschen eine wesentlich größere Wachstumsrate parallel zur Oberfläche als senkrecht zu ihr besitzen. Die beobachteten spiralförmigen Stufenkantenstrukturen können entstehen, wenn Zwischengitteratomscheiben nicht getrennt hintereinander, sondern unmittelbar hintereinander in stark unterschiedlicher Größe emittiert werden.

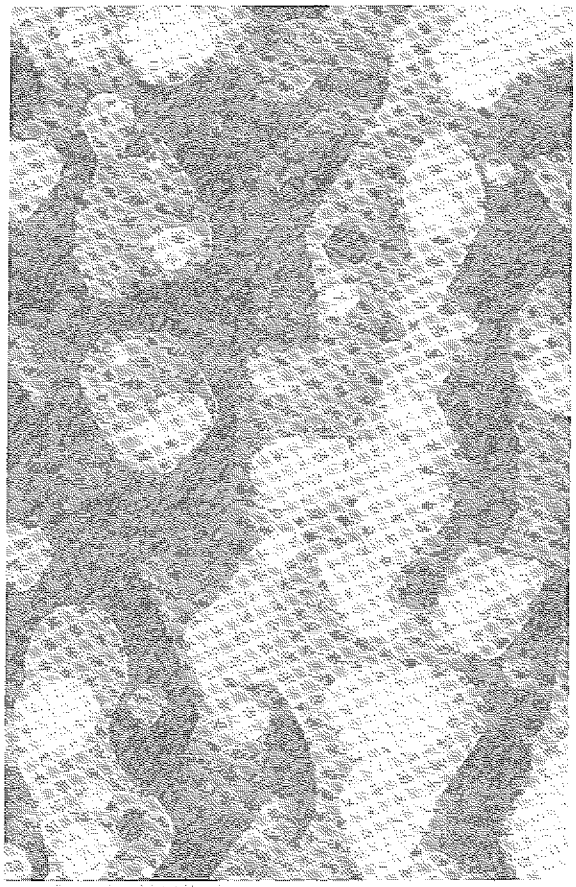
a



b



c



d

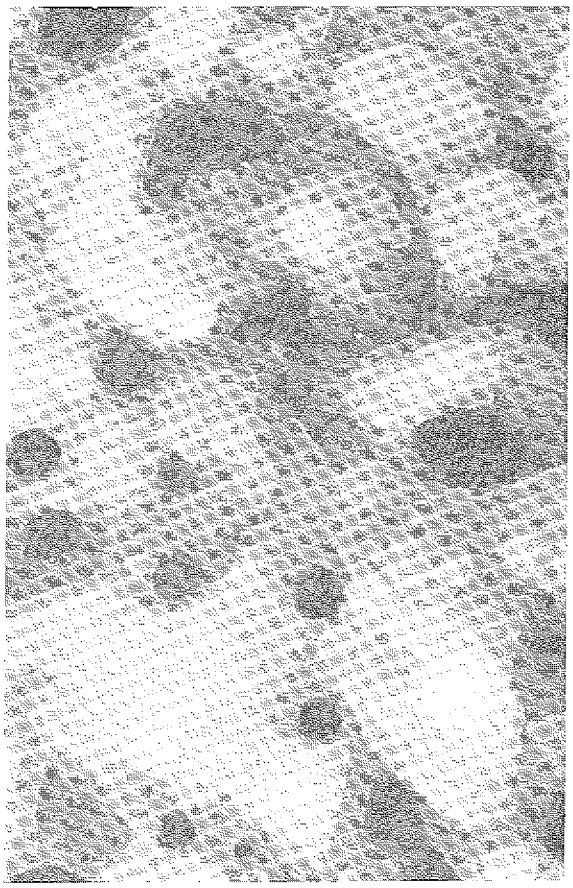


Abb. 67. Fluenzabhängigkeit der Morphologie: $T_s = 735K$, $D = 2{,}7 \times 10^{19} Ionen/m^2$ (a), $D = 5{,}3 \times 10^{19} Ionen/m^2$ (b), $D = 1{,}1 \times 10^{20} Ionen/m^2$ (c). $D = 2{,}2 \times 10^{20} Ionen/m^2$ (d), R = 3300Å×3300Å, E = 1keV. Bei jeder Verdopplung der Fluenz treten qualitativ neuartige morphologische Effekte auf (s. Text).

Wie kommt es nun zur hohen Stufendipoldichte in Abb. 67c? Heliumbläschen, deren Projektionen auf die Oberfläche sich im Laufe ihres Wachtstum zu überlappen beginnen, können gegenseitig die Wanderung der von ihnen emittierten Versetzungsringe behindern, wie in Abb. 68a skizziert. Außerdem können Zwischengitteratomscheiben natürlich nicht nur in die (111) Ebene parallel zur Oberfläche emittiert werden (auch wenn dies aufgrund der attraktiven Wechselwirkung von Versetzungsring und Oberfläche die wahrscheinlichste Emissionsrichtung sein mag), sondern auch in jede andere der {111} Ebenen des Pt Kristalls. Solche sich gegenseitig zueinander schief bewegenden Versetzungsringe können sich treffen und immobilisierende Versetzungsreaktionen eingehen (siehe Abb. 68b). Mit anderen Worten: Während bei kleinen Fluenzen der Raum oberhalb der Heliumbläschen "transparent" ist und die ausgestoßenen Zwischengitteratomscheiben leicht an die Oberfläche wandern, wird bei größeren Fluenzen durch das schnelle Bläschenwachstum eine starke Behinderung dieser Bewegung durch aufeinandertreffende und sich überlappende Versetzungsringe erfolgen. Die Versetzungsringe werden i. A. miteinander reagieren und parallel zur Oberfläche ein ausgedehntes Versetzungsnetzwerk ausbilden. Die beobachtete hohe Konzentration von Stufendipolen ist dann die Folge der unvollständigen Ausheilung der Versetzungsringe.
In der Abb. 67c ist die geringe Anzahl an Leerstelleninseln nach immerhin ca. 0.8ML Abtragung auffällig. Die sich in der Anfangsphase des Ionenbeschusses bildenden Leerstelleninseln werden von einer schnell wachsenden Anzahl durch Stufendipole gebildeter auf- und abwärtsgerichter Stufenkanten umgeben. Das Inselwachstum wird durch diese große Anzahl von Leerstellensenken (siehe Kapitel 4) reduziert. Der von den Stufendipolkanten ausgehende Interlagenmassentransport (starke thermische Adatomerzeugung bei T > 700K) kann bei mangelnder Leerstellenzufuhr Leerstelleninseln auch ganz auffüllen und damit ihr Verschwinden bewirken.
Nach einer Fluenz von $2{,}2 \times 10^{20} \frac{Ionen}{m^2}$ zeigt die Abb. 67d wiederum einen neuen morphologischen Effekt. Einige tiefe **Krater** (im Bild als schwarze Löcher erkennbar) treten auf. Die Abb. 69 zeigt ein Höhenlinienprofil durch solch einen Krater: Seine Tiefe beträgt 9ML, d. h. etwa 22Å. Solche einzelnen tiefen Krater nach nur 1,6ML Abtragung sind sicher nicht durch die Abwesenheit des Interlagenmassentransports entstanden. Selbst mit der Annahme, daß überhaupt kein Massentransport zwischen den Lagen stattfindet

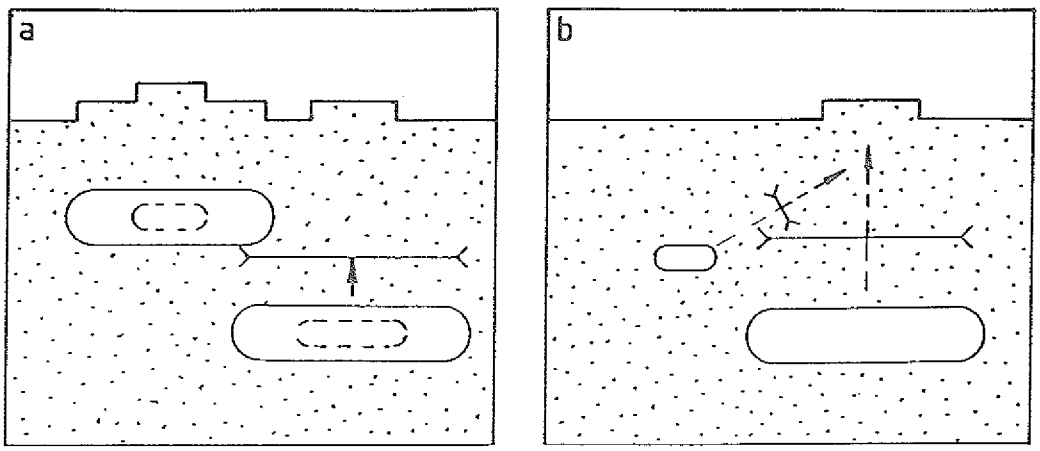


Abb. 68. Ausbildung eines Versetzungsnetzwerks: Heliumbläschen vor der Emission eines Versetzungsrings sind gestrichelt eingetragen; ausgeheilte Versetzungsringe erzeugen ihrer Größe entsprechende Adatominseln auf der Oberfläche. (a) Überlapp der Projektionen von Bläschen auf die Oberfläche kann die von tieferliegenden Bläschen emittierten Versetzungsringe immobilisieren. (b) In verschiedene {111} Ebenen emittierte Versetzungsringe treffen sich auf ihrer Wanderung leicht und können Versetzungsreaktionen eingehen.

(was bei $T_s = 735K$ sicher falsch ist), übersteigt die Kratertiefe eine Rauhigkeit die man aufgrund der Poissonverteilung nach 1,6ML Abtragung annehmen könnte.

Als Ursache der tiefen Krater ist ein Kollaps oberflächennaher Bläschen zu sehen. Wird aufgrund des fortgesetzten Bläschenwachstums ein kritischer Abstand des Bläschens von

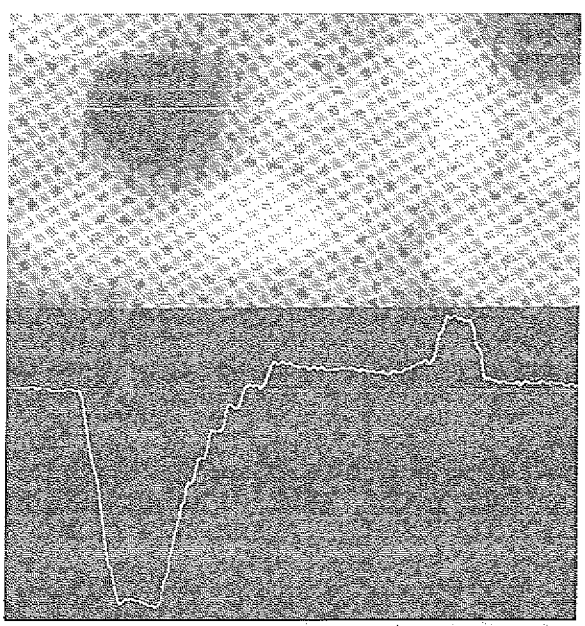


Abb. 69. Bläschenkrater: Zerstäubungsbedingungen wie in Abb. 67d, R = 1650Å×825Å. Der durch Bläschenkollaps enstandene Krater ist 9ML tief.

vielleicht einigen Monolagen zur Oberfläche unterschritten, so wird statt des Ausstoßes eines weiteren Versetzungsrings bereits bei einem Druck $p_R < p_{lp}$ ein Riß zur Oberfläche entstehen. Die Reemission des Bläschengases und der damit verbundene Druckabfall führt zu einer instabilen Situation: Die freie Oberflächenenergie der Bläschenhohlraumfläche wird nicht mehr durch die im Bläschengas gespeicherte Kompressionsarbeit kompensiert. In einem Temperaturbereich, in dem bereits Diffusion thermisch erzeugter Adatome und Leerstellen möglich ist, wird eine spontane Reorganisation zur Minimierung der freien Oberflächenenergie auftreten: Der Hohlraum verschwindet und ein Krater entsteht. Die Kratertiefe wird natürlich aufgrund der Diffusion mit der Ausheilzeit abnehmen. Vermutlich sind daher die kleinen tiefen Krater erst kurz vor Implantationsende entstanden. Die allmähliche Ausheilung der kleinen tiefen Krater sollte mit der Zeit zu einer Absenkung der Kratertiefe führen. Die im Vergleich zur Abb. 67c wieder gestiegene Anzahl von Leerstelleninseln und Kratern mit Tiefen von 2ML und mehr in Abb. 67d dürfte auf diese Ausheilung zurückzuführen sein.

5.3 Ionenenergie- und Temperaturabhängigkeit der Morphologie

In diesem Kapitel werden in knappper Form die Effekte von Ionenenergie- und Temperaturvariation auf die Oberflächenmorphologie berichtet. Dazu werden je drei Proben miteinander verglichen, die bis auf den betrachteten Parameter unter identischen Bedingungen präpariert wurden.

Durch die Veränderung der Ionenenergie läßt sich die Implantationstiefe des Heliums in einfacher Weise verändern. Die mittlere Ionenreichweite, ein Maß für die Implantationstiefe, steigt von 40Å bei 350eV über 80Å bei 1kV auf 170Å bei 3keV He^+ Ionenenergie an[21]. Zusätzlich mit dem Anwachsen der Implantationstiefe sinkt natürlich auch die maximal erreichbare Gaskonzentration in der mittleren Implantationstiefe, denn die Verteilungsbreiten sowohl der Ionenreichweite als auch der durch die Ionen erzeugten Beschädigung nehmen zu. Der Vergleich der Abb. 69a, b, und c nach 350eV, 1keV und 3keV He^+ Ionenbeschuß bei $T_s = 735K$ zeigt deutliche Effekte der Implantationsenergie. Die Morphologie der Abb. 70a ist durch eine große Anzahl von Adatominseln in stark unterschiedlichen Größen gekennzeichnet und nur wenige Stufendipole befinden sich auf der Oberfläche. In der Abb. 70b sind zwar noch zahlreiche Adatominseln sichtbar, die Anzahl der Stufendipole und unvollständiger Adatominseln hat aber drastisch zugenommen. In der Abb. 70c schließlich zeigen sich nach 3keV He^+ Ionenbeschuß keine vollständigen Adatominseln mehr und die Morphologie ist durch Versetzungsdurchstoßpunkte gekennzeichnet[22]. Zusammengefaßt nimmt mit wachsender Implantationsenergie die Annihilation von Versetzungsringen durch Adatominselbildung ab und die Dichte von Stufendipolen auf der Oberfläche zu. Die wesentliche Ursache läßt sich mit Hilfe des bereits im letzten Kapitels eingeführten Prinzips der Transparenz verstehen: Je weniger Defekte, d. h. Heliumbläschen und Versetzungen, sich im Raum zwischen den emittierenden Bläschen und der Oberfläche befinden, desto effektiver kann die Ausheilung von Versetzungsringen an der Oberfläche erfolgen. Die unmittelbare Nähe der Oberfläche bei niedrigen Implantationsenergien wird durch elastische Wechselwirkung von Oberfläche und Versetzungsring die Emission von Versetzungsringen in die

---

21 Die Daten basieren auf TRIM-Rechnungen von U. Littmark.

22 Es muß bemerkt werden, daß die Morphologie von Abb. 70c unter Umständen durch präimplantiertes Helium, daß vor der Implantation nicht vollständig entfernt wurde, mitbestimmt ist. Die im weiteren Verlauf gezogene Schlußfolgerung ist aber durch den Vergleich von Abb. 70a und b bereits abgesichert.

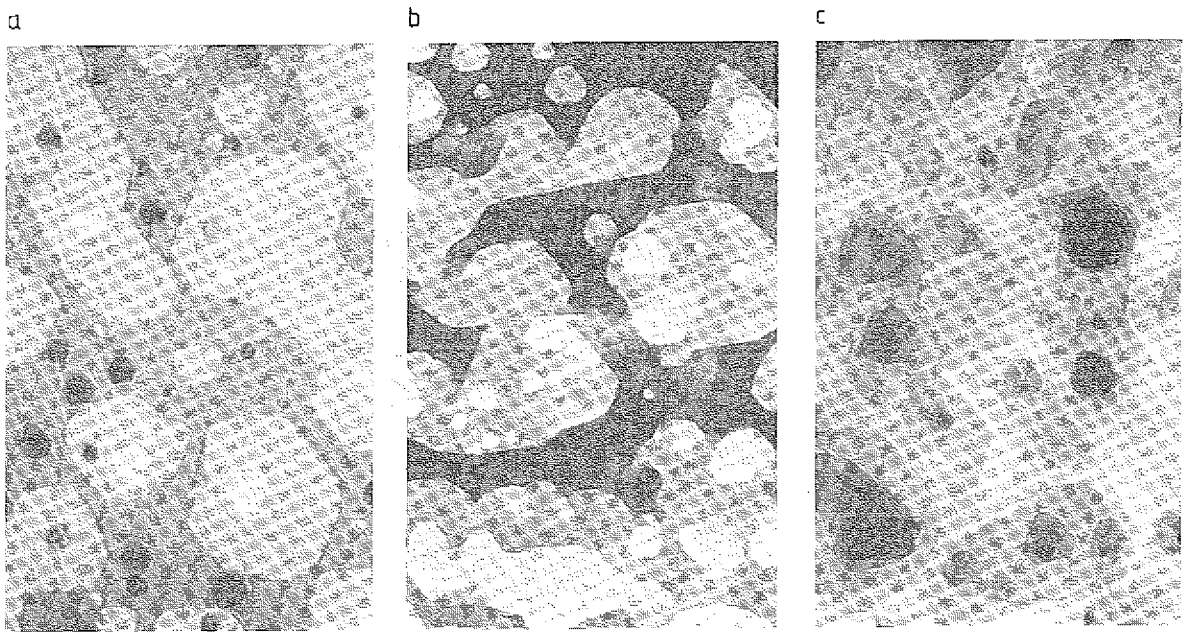
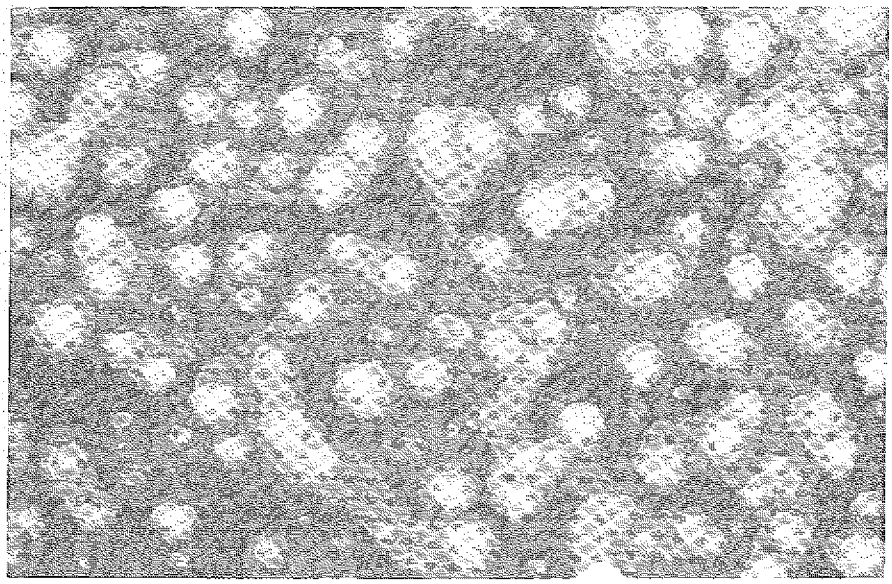


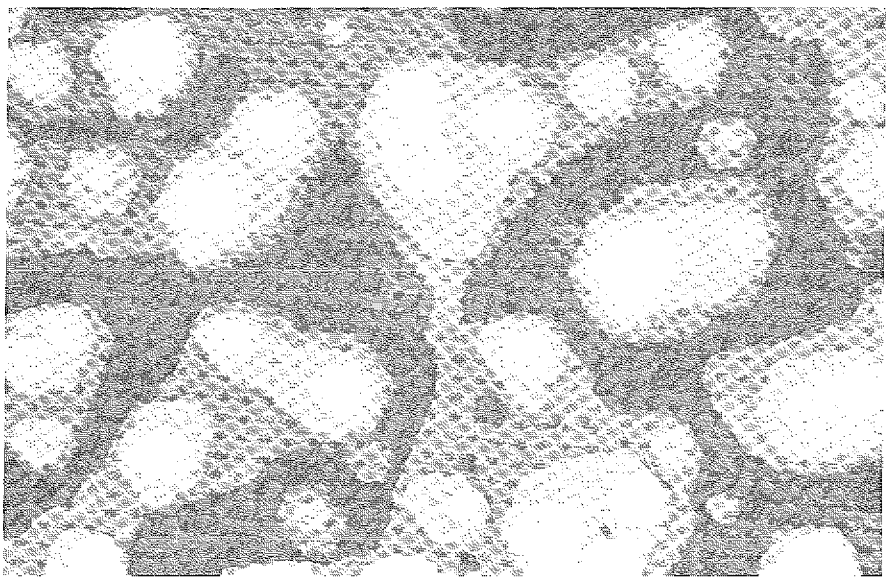
Abb. 70. Energievergleich: $T_s = 735K$, $D_s = 1{,}1 \times 10^{20} Ionen/m^2$, R = 2050Å×3300Å., E = 350eV (a), E = 1keV (b), E = 3keV (c).

(111) Ebene parallel zur Oberfläche begünstigen und die Ausheilgeschwindigkeit der Versetzungsringe beschleunigen. Die damit kurze Verweilzeit im Festkörper und die gerichtete Emission der Versetzungsringe senken also die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit oberflächennah erzeugter Ringe gegenüber den in größeren Tiefen erzeugten Ringe ab. Denn aufgrund der schwächeren elastischen Wechselwirkung bei größeren Tiefen der Versetzungsringe, d. h. bei höheren Implantationsenergien, werden die Versetzungsringe in diesem Fall weniger gerichtet erzeugt und weniger gerichtet und weniger schnell wandern. Die Ausheilung von Versetzungsringen an der Oberfläche erscheint damit als spezieller nur bei niedrigen Ionenenergien realisierter Effekt.

a



b



c

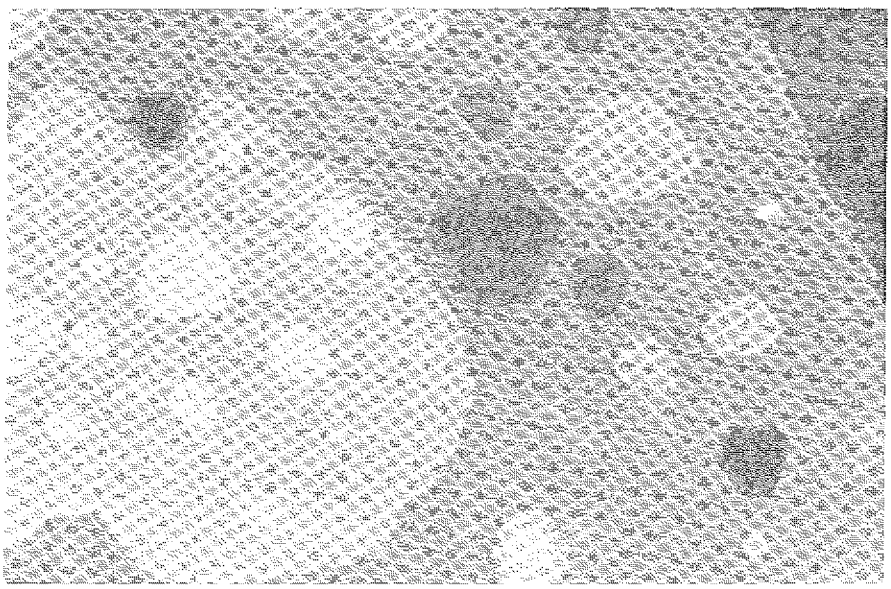


Abb. 71. Temperaturvergleich: $T_s = 535K$ (a), $T_s = 635K$ (b), $T_s = 735K$ (c), $D = 1{,}1 \times 10^{20} Ionen/m^2$, R = 1650Å×1200Å, E = 350eV.

In der Abb. 71 sind 3 mit einer Fluenz von $1{,}1 \times 10^{20} \frac{Ionen}{m^2}$ bei 350eV Ionenenergie erzeugte Morphologien miteinander verglichen. Die Adatominseldichte, die die Dichte der unter der Oberfläche befindlichen Heliumbläschen kennzeichnet, nimmt mit wachsender Implantationstemperatur von 535K (a) über 635K (b) zu 735K (c) hin ab, ganz analog zum Verhalten der Leerstelleninseldichte nach Ar^+ Ionenbeschuß. Aber auch die Rauhigkeit der Oberfläche nimmt mit wachsender Temperatur ab, wiederum analog zum Übergang von der Kraterbildung zur Schicht-für-Schicht Abtragung bei der Zerstäubung mit Ar^+ Ionen. Allerdings bezieht sich in diesem Fall die Rauhigkeit nicht auf Abtragungsstrukturen, sondern auf die Adatominselstrukturen.

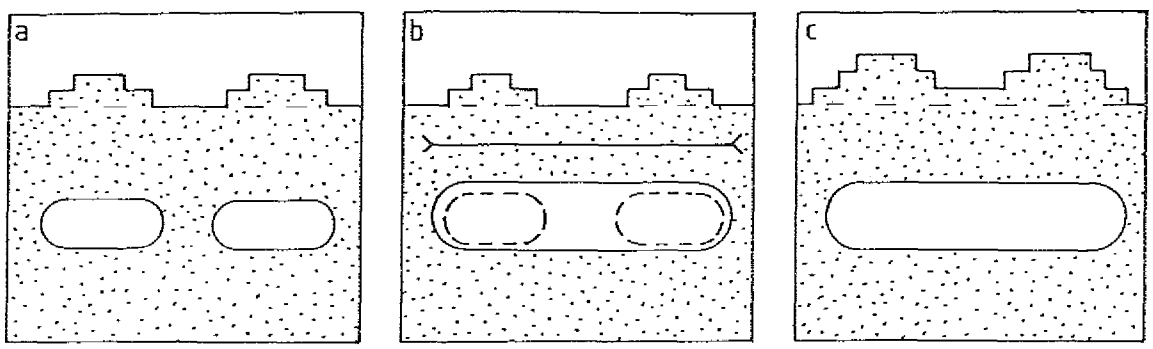


Abb. 72. Bläschenkoaleszenz: (a) Adatominseln nach Annihilation von Versetzungsringen an der Oberfläche und zugehörige Heliumbläschen unter der Oberfläche. (b) Durch weiteres Wachstum unterschreiten die gestrichelt eingetragenen Bläschen den kritischen Bruchabstand, und Koaleszenz findet statt. Die neue, große Heliumblase emittiert wiederum einen Versetzungsring. (c) Der Versetzungsring heilt an der Oberfläche aus.

Die unterste beobachtbare Adatominsellage ist bei allen drei Temperaturen durch starke Koaleszenzeffekte gekennzeichnet. So sind bei 535K mehrere Adatominseln bzw. kleine Adatominselpyramiden von größenordnungsmäßig 50Å Durchmesser jeweils auf großen, unregelmäßig geformten und weitläufig zusammenhängenden Adatominselstrukturen beobachtbar. Da bei 535K die thermische Dissoziation von Inseln und die thermische Erzeugung von Adatomen eine vernachlässigbare Rolle spielen, ist die Morphologie sicher nicht wesentlich durch Diffusionsprozesse auf der Oberfläche gekennzeichnet. Daher muß ein Mechanismus unter der Oberfläche verantwortlich für die Bildung der großen Adatominselstrukturen sein, die die vielen kleinen Inselpyramiden tragen. In der Abb. 72 wird der vermutete Mechanismus veranschaulicht: Durch den Ausstoß von Versetzungs-

ringen wachsen die Heliumbläschen so nahe zusammen, bis ein kritischer temperaturabhängiger Abstand unterschritten wird, bei dem Rißbildung zwischen den Bläschen und in Folge davon Bläschenkoaleszenz einsetzt. Das Abbild der Bläschenkoaleszenz unter der Oberfläche wird dann eine große Adatominsel auf der Oberfläche sein, auf der sich mehrere kleine Adatominseln befinden. Der Bruch des Raumes zwischen den Bläschen und die anschließende Bläschenkoaleszenz wurden für die Ausbildung des "blistering" von Evans verantwortlich gemacht /54./. Die obige Analyse ist starke Evidenz für diesen Mechanismus des "blistering": Bläschenkoaleszenz findet unzweifelhaft unter der Oberfläche statt.

Bei 735K wird scheinbar nur ein Versetzungsring an der Oberfläche ausgeheilt, bevor die Bläschenkoaleszenz einsetzt, bei 535K hingegen werden ca. 3 Versetzungsringe hintereinander an der Oberfläche ausgeheilt bevor die Bläschenkoaleszenz einsetzt. Diese scheinbare Temperaturabhängigkeit des Einsatzes der Koalseszenz ist nun eine der beiden möglichen Erklärungen für den Übergang von der Bildung dreidimensionaler Adatominselpyramiden bei 535K zur Bildung zweidimensionaler Adatominseln bei 735K: Bei tiefen Temperaturen werden durch das Aufeinanderstapeln von mehreren Adatominseln kleine Pyramiden gebildet, bevor die Bläschenkoaleszenz das dreidimensionale Pyramidenwachstum beendet; bei hohen Temperaturen wird dagegen praktisch unmittelbar eine große flache Heliumkavität gebildet, die lediglich eine monoatomar hohe und sehr ausgedehnte Adatominsel durch "loop punching" erzeugt.

Eine andere Möglichkeit, den Übergang von der Pyramidenbildung zur zweidimensionalen Adatominselbildung zu erklären, liegt in der Betrachtung der Oberflächendiffusionseffekte. Die ersten Generationen von Adatominseln könnten in Abb. 71c ($T_s = 735K$) bereits verschwunden sein. Demzufolge würden die relativ kleinen Inseln thermisch dissozieren und lediglich zum Größenwachstum der jeweils darunter-gelegenen Adatominseln beitragen.

Die Frage, ob die Analogie in der Temperaturabhängigkeit der Zerstäubungsmorphologie und der Implantationsmorphologie durch die Temperaturabhängigkeit der Bläschenkoaleszenz **unter** der Oberfläche oder durch die Temperaturabhängigkeit der Diffusion **auf** der Oberfläche bestimmt wird, ist im Rahmen der vorliegenden Messungen nicht zu entscheiden.

Wir schließen dieses Kapitel mit einer sehr allgemeinen Bemerkung über die Universalität der erhaltenen Resultate, sowohl nach Ar^+ als auch nach He^+ Ionenbeschuß. In der Abb. 73 sind die Morphologien nach 1keV He^+ Ionenbeschuß auf Au(111) bei 450K und auf Pt(111) bei 735K miteinander verglichen. Skaliert auf die Schmelztemperaturen sind die Implantationstemperaturen für beide Metalle praktisch

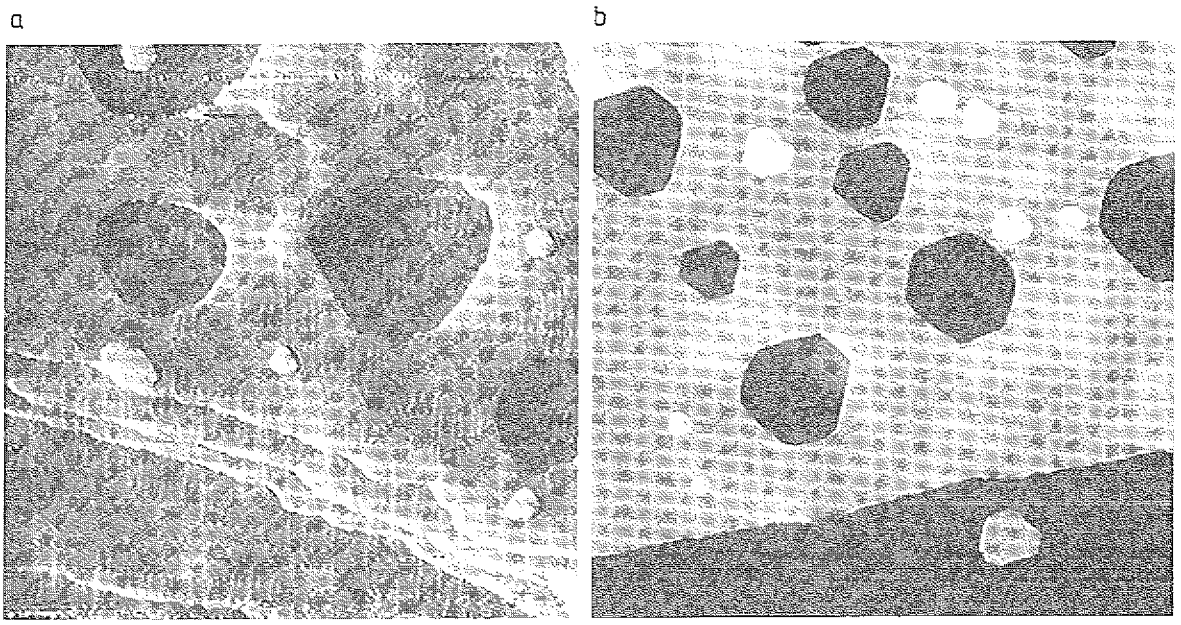


Abb. 73. Universalität: $T_s = 450K$ (a), $T_s = 735K$ (b), $D_s = 5{,}3 \times 10^{19} Ionen/m^2$, $R = 1650Å \times 1650Å$, $E = 1keV$. In (a) wurde Au(111) und in (b) wurde Pt(111) beschoßen. Die Morphologien sind qualitativ identisch.

identisch und alle anderen Beschußbedingungen sind in Abb. 73 ebenfalls identisch. Die erhaltenen Morphologien zeigen keine beschußbedingten qualitativen Unterschiede. Leerstelleninseln, Adatominseln, Ausbeulungen subatomarer Höhe und Versetzungsdurchstoßpunkte sind beobachtbar. Auf der Au(111) Probe ist zusätzlich die 22×1 Rekonstruktion erkennbar. Die qualitative Gleichheit der Morphologien, die sich ebenfalls für beide Metalle nach Ar^+ Ionenbeschuß ergibt, zeigt, daß auch für die Goldprobe die in dieser Arbeit gezogenen Schlußfolgerungen weitgehend zutreffen. Man kann daher erwarten, daß die in den letzten beiden Kapiteln beschriebenen Phänomene und die dafür gegebenen Erklärungen zumindest teilweise auch für andere (111) Flächen von flächenzentrierten Metallen Gültigkeit haben.

5.4 Mikrospitzenwachstum nach Ionenbeschuß

Im Lichte der Ergebnisse über die Oberflächenmorphologie nach He^+ Ionenbeschuß werden in diesem Kapitel einige Experimente zum Wachstum von Mikrospitzen auf Feldemittern nach H^+ und He^+ Ionenbeschuß reinterpretiert. Zuerst werden die einzelnen Experimente und die darausgezogenen Schlüsse kurz vorgestellt.

1. Erstmals wurden 1970 FIM-Experimente beschrieben /156./, bei denen eine in <110> Richtung orientierte Wolframspitze mit 500eV bis 3,5keV He^+ Ionen mit Fluenzen der Größenordnung $5 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ beschossen wurde. Die Autoren beobachteten die Ausbildung von hellen Emissionszentren, die zu einer Größe von 50Å im Durchmesser und 10Å in der Höhe heranwachsen. Durch Feldverdampfung nach dem Beschußexperiment konnten relativ große Mikroporen und Versetzungsringe beobachtet werden. Die Bildung der Spitzen und der Poren wird durch die beschußinduzierte **Oberflächendiffusion** von Atomen erklärt. Konsequenterweise wird ein Diffusionskoeffizient für beschußinduzierte Oberflächendiffusion bestimmt.

2. In einer anderen Studie von 1978 /157./ wurde das Wachstum von Mikrospitzen nach H^+ Ionenbeschuß auf einer in <110> Richtung orientierten Wolframspitze mit FEM beobachtet. Die Bildung der Mikrospitze konnte erst nach einer bemerkenswert reproduzierbaren Fluenz von $10^{24} \frac{Ionen}{m^2}$ erzielt werden, und zwar unabhängig vom gewählten Fluß. Als zugrunde liegender Bildungsmechanismus wurde wiederum beschußinduzierter Atomtransport **auf** der Oberfläche angenommen.

3. Erst kürzlich wurde die Temperaturabhängigkeit des Wachstums von Mikrospitzen auf in <110> und <111> Richtung orientierten Wolframspitzen mit FIM untersucht /159./. Dabei wurde bei Temperaturen von ca. $0{,}3T_m$ epitaktisches Wachstum der Mikrospitze mit einer hexagonalen Basis in der Nähe der (111) Ebene beobachtet. Oberhalb von $T = 0{,}4T_m$ konnte kein Mikrospitzenwachstum mehr beobachtet werden. Interessant ist die Feststellung, daß nur nach He^+ Ionenbeschuß und nicht nach Ne^+ Ionenbeschuß Mikrospitzen erzeugt werden konnten. Wiederum war eine kritische Fluenz für die Herstellung einer Mikrospitze notwendig (ca. 5-10 Minuten Beschußzeit, abgeschätzt auf $10^{18} - 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$). Die notwendige Fluenz scheint dabei nicht von der Temperatur abzuhängen. Die Mikrospitzen haben einen typischen Durchmesser von 200Å und ihre Höhe wurde auf 30Å bis 50Å abgeschätzt. Auch dieser Autor schlägt eine durch den Heliumionenbeschuß aktivierte

Oberflächendiffusion vor, um die Bildung der Mikrospitzen durch Nukleation mobiler Oberflächenspezies zu erklären.

Aus den genannten Experimenten lassen sich einige charakteristische Ergebnisse zusammen fassen.:

1. Die Bildung von Mikrospitzen wird nur nach Ionenbeschuß mit He^+ oder H^+ Ionen beobachtet.

2. In allen Experimenten wird jeweils die Mikrospitzenbildung erst nach einer kritischen Fluenz von $10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ bei He^+ und $10^{24} \frac{Ionen}{m^2}$ bei H^+ beobachtet.

3. Die Bildung und das Wachstum der Mikrospitzen wird durch beschußinduzierten Atomtransport auf der Oberfläche erklärt.

Die Interpretation (3.) der Experimente wird im folgenden kritisiert. Die Beobachtung von Poren und Versetzungsringen unter der Oberfläche in der zuerst aufgeführten Studie /156./ deuten auf die Bedeutung von Gasimplantation für die Bildung der Mikrospitzen hin. Auch in anderen FIM-Untersuchungen /176./ konnte nach He^+ Ionenbeschuß mit Fluenzen von $5 \times 10^{19} \frac{Ionen}{m^2}$ ein ähnliches Schadensbild mit Versetzungsringen, Kratern und Blasen beobachtet werden. Die Ausbildung der Mikrospitzen erst nach Fluenzen, die in der Literatur als für die Bläschenenbildung notwendig angegeben werden /2./, deutet ebenfalls auf die Bedeutung der Gasimplantation hin. Schließlich werden die Mikrospitzen nur nach H^+ und He^+ Ionenbeschuß beobachtet, den einzigen beiden Beschußgasen, für die im betrachteten Energiebereich morphologische Effekte durch Gasimplantation berichtet werden /2./.
Da also die Mikrospitzenbildung von Gasimplantation begleitet ist, wird hier vorgeschlagen anzunehmen, daß die Mikrospitzenbildung ein morphologischer Effekt der Gasimplantation ist und **nicht** durch wie auch immer geartete Oberflächendiffusion einzelner Atome bestimmt wird. Die Mikrospitzen enstehen der Gasimplantationsannahme zufolge durch das iterierte Ausheilen von Versetzungsringen an der Oberfläche, die von Helium- bzw. Wasserstoffbläschen vermittels "loop punching" erzeugt werden.

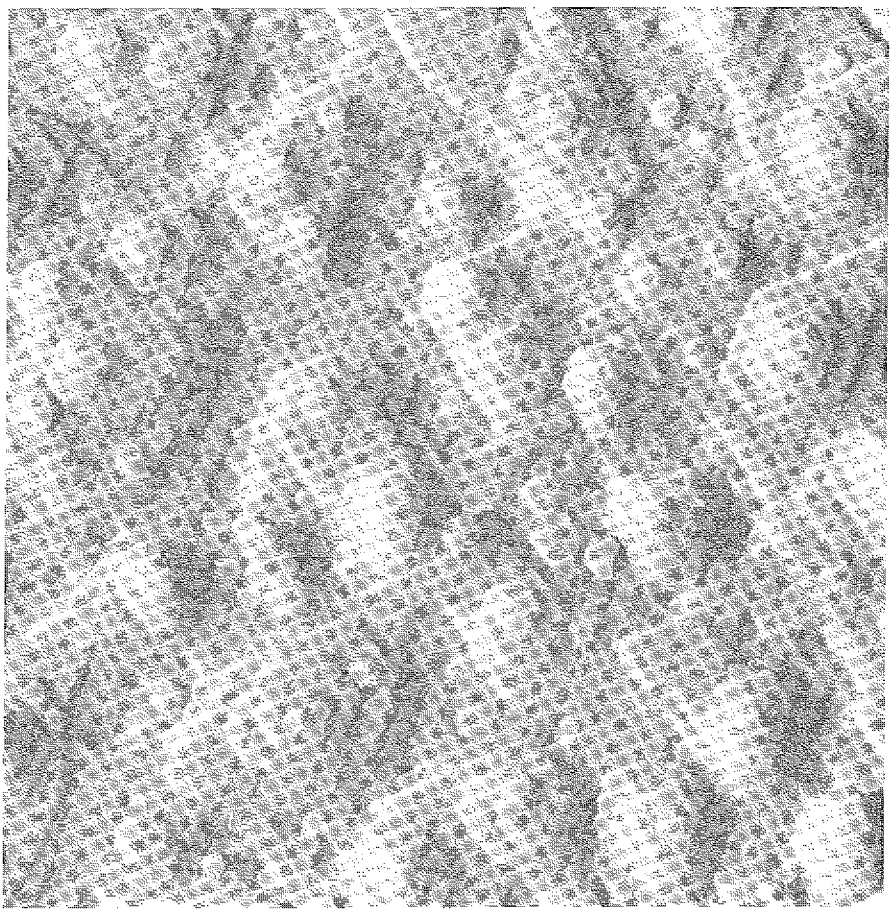


Abb. 74. Mikrospitzenbildung: $T_s = 535K$, $D = 1{,}1 \times 10^{20} Ionen/m^2$, R = 825Å×825Å, E = 350eV.

Die Abb. 74 zeigt viele solcher "Mikrospitzen" mit bis zu 6ML Höhe und von rund 50Å Durchmesser auf der Pt(111) Fläche nach einer Fluenz von $1{,}1 \times 10^{20} \frac{Ionen}{m^2}$ bei einer Implantationstemperatur von $T_s = 535K = 0{,}26T_m$. Die durch "loop punching" gebildeten Mikrospitzen wachsen in Übereinstimmung mit dem unter 3. beschriebenen Experiment epitaktisch auf. Das Fehlen der Mikrospitzen bei Temperaturen oberhalb $0{,}4T_m$ wird ebenfalls verständlich: Bei höheren Temperaturen wachsen die durch Implantation erzeugten Bläschen durch Anlagerung von thermisch erzeugten Leerstellen und "loop punching" verschwindet. Die "loop punching" Erklärung ist mit allen in den Untersuchungen angegeben Details verträglich und durch "loop punching" sind, wie in Abb. 74 demonstriert, auch Mikrospitzen der erforderlichen Größenordnung zu bilden. Die Annahme der Mikrospitzenbildung durch Nukleation beschußinduzierter mobiler Oberflächenatome hingegen erklärt nicht die Koinzidenz von Gasimplationseffekten und Mikrospitzenbildung. Sie erklärt nicht die beobachtete Unempfindlichkeit der Mikrospitzenbildung gegen Fluß- und Temperaturvariationen, die bei Nukleationsphänomenen nicht zu erwarten ist. Schließlich verzichtet sie auf eine detaillierte Angabe des physikalischen Bildungsmechanismus.

6.0 Zusammenfassung

In dieser Promotionsarbeit wurde eine UHV-Apparatur mit Rastertunnelmikroskop konzipiert und aufgebaut, die geeignet zur Präparation und Untersuchung beschußinduzierter Probenmorphologien ist. Insbesondere erlaubt die UHV-Apparatur in jedem Präparations- und Analysenschritt eine vollständige Temperaturkontrolle der Probe bis hinab zu 100K. Basierend auf den Morphologieuntersuchungen durch das STM konnte ein neues und einfaches Verfahren zur Bestimmung von Zerstäubungsausbeuten angegeben werden.

Nach 600eV Ar^+ Ionenbeschuß wurde die Zerstäubungstemperatur- und Fluenzabhängigkeit der Abtragungsmorphologien auf Pt(111) untersucht. Bei Temperaturen $T_s \leq 625K$ wurde die Ausbildung einer dreidimensionalen Kratermorphologie, für $T_s > 700K$ anfängliche Schicht-für-Schicht Abtragung und bei $T_s \approx 900K$ reine Schicht-für-Schicht Abtragung beobachtet. Der Einsatz eines massiven Interlagenmassentransports während der Zerstäubung konnte als verantwortlich für die Ausbildung der Schicht-für-Schicht Abtragung bestätigt und seine Einsatztemperatur durch die Analyse der Verarmungszone von Leerstelleninseln an präexistenten Stufenkanten auf etwa 710K bestimmt werden.

Der von Poelsema u. A. /14., 16./ beschriebene Übergang von der Ausbildung dreidimensionaler Defektstrukturen zur Schicht-für-Schicht Abtragung auf Pt(111) durch den massiven Einsatz von Interlagenmassentransport während der Zerstäubung konnte direkt bestätigt werden.

Nach Ar^+ Ionenbeschuß bei Zerstäubungstemperaturen unter 550K werden Platinadatominseln auf der Pt(111) Fläche beobachtet, deren Existenz einen ersten, direkten Beweis für die Erzeugung von Targetadatomen /31./ auf der Oberfläche liefert. Bei einer Temperatur von 475K konnte ein Übergang von einer Verästelungsform zu einer konvexen Inselform der Leerstellenzusammenlagerungen beobachtet werden. Er ist begleitet von einem strukturellen Übergang der Stufenkanten von unregelmäßigen, rauhen hin zu regelmäßigen, glatten Stufenkanten längs der dichtgepackten <110> Richtungen. Oberhalb von 700K nehmen die Leerstelleninseln eine regelmäßige und geschichtsunabhängige Form dreizähliger Symmetrie an. Die Analyse der Bedingungen, die an Gleichgewichtsformen dreidimensionaler Kristalle gestellt werden, zeigt, daß die Leerstelleninseln oberhalb 700K in einer Form nahe dem Gleichgewicht vorliegen. Durch Anwendung der zweidimensionalen Wulff-Konstruktion /68./ konnte das Verhältnis der Stufenspannungen der <110>/{111} Stufen zu den <110>/{100} Stufen zu $0{,}87 \pm 0{,}02$ bestimmt werden. Eine Analyse des Mechanismus der Equilibrierung zeigt, daß durch die Ausbil-

dung eines Adatomgases in den Leerstelleninseln bei Temperaturen um 700K der Einsatz der Schicht-für-Schicht Abtragung, die Ausbildung einer großen Verarmungszone von Leerstelleninseln an präexistenten Stufen, und die Realisierung der Gleichgewichtsform der Leerstelleninseln einheitlich erklärt werden können.
Die Ununterscheidbarkeit von Inseldichten nach identischer Ausheilzeit, jedoch ausgehend von unterschiedlichen Anfangszuständen, konnte durch die Ausbildung eines Leerstellengases im Raum zwischen den Inseln erklärt werden, das einen Massentransport zwischen den Inseln bewirkt. Die Ununterscheidbarkeit von Inseldichten direkter und ausgeheilter Proben, die Fluenzabhängigkeit der Inseldichte bei 760K und die Tatsache der Abnahme der Inseldichte mit der Temperatur kann durch die bestimmende Wirkung der Ablösungsmechanismen der Leerstellen von Leerstelleninseln oder Inselkeimen verstanden werden, sowohl bei der Nukleation, beim Inselwachstum als auch bei der Ausheilung. Die Temperaturabhängigkeit der Inseldichten wurde vermessen, ein Knick bei 625K und ein Sprung in der Inseldichte bei 775K identifiziert. Auf der Basis des Modells von Cherns /62./ ergibt sich eine Aktivierungsenergie der Leerstellenmigration von 0,6eV$\pm$0,1eV.
Mit der Annahme, daß die kleinsten stabilen Inselkeime Dimere, Trimere und Heptamere sind und mit einem einfachen Modell für nächste Nachbarsprünge von Oberflächenatomen konnten die beobachteten Einsatztemperaturen morphologischer Effekte mit guter Genauigkeit reproduziert werden.

Nach niederenergetischem He^+ Ionenbeschuß zeigten sich auf Pt(111) zusätzlich zu den durch Zerstäubung bedingten, zahlreiche auf die Gasimplantation zurückführbare morphologische Effekte.
Die Beobachtung von Adatominseln, Adatominselpyramiden, subatomar hohen Ausbeulungen der Oberfläche und Versetzungsdipolen gibt starke Evidenz für den "loop punching" Mechanismus des Heliumbläschenwachstums. Insbesondere konnte erwiesen werden, daß durch Beschußschaden induziertes Bläschenwachstum von vernachlässigbarer Bedeutung ist.
Mit wachsender Fluenz treten bei He^+ Ionenbeschuß jeweils qualitativ neue Effekte auf: Die Ausbildung subatomar hoher Ausbeulungen, die Entstehung von Adatominseln, die Ausbildung eines Versetzungsnetzwerks in der Implantationsschicht und schließlich der Kollaps einzelner Bläschen, der zu Kratern in der Oberfläche führt.
Erstmals wurde die vollständige Ausheilung von Versetzungsringen an der Oberfläche durch die Bildung von Adatominseln beobachtet. Sie beruht auf der geringen Tiefe der Heliumbläschen unter der Oberfläche. Mit wachsender Implantationstiefe scheint dieser Effekt zu verschwinden. Die Implantationsmorphologie zeigt mit steigender Temperatur

einen Übergang von der Bildung dreidimensionaler Pyramiden hin zu nur zweidimensionalen Adatominseln, analog zum Übergang von dreidimensionaler Kraterbildung zur Schicht-für-Schicht Abtragung nach 600eV Ar^+ Ionenbeschuß. Die Koaleszenz von Heliumbläschen unter der Oberfläche konnte durch die Analyse der Adatominselmorphologie nachgewiesen werden.
Die Bildung von Mikrospitzen auf Feldemissionsspitzen nach He^+ bzw. H^+ Ionenbeschuß kann konsistent durch die Bildung von Pyramiden erklärt werden, die durch die Ausheilung von Versetzungsringen an der Oberfläche entstehen, und damit letztlich auf die Bläschenbildung in der Feldemissionsspitze zurückzuführen sind.

Anhang A. Literaturverzeichnis

1. G. Carter, B. Navinsek, J. L. Whitton in "Sputtering by Particle Bombardment II", hrsg. von R. Behrisch (Springer, Berlin, New York, Heidelberg, 1983) 71

2. B. M. U. Scherzer in siehe /1./, 272

3. R. Kelly in "Ion Bombardment Modification of Surfaces", hrsg. von O. Auciello und R. Kelly (Elsevier, Amsterdem, New York, Oxford, Tokio, 1984) 79

4. B. Poelsema, G. Comsa, in "Scattering of Thermal Energy Atoms" (Springer, Berlin, New York, Heidelberg 1989)

5. L. K. Verheij, M. B. Hugenschmidt, L. Cölln, B. Poelsema, G. Comsa, Chem. Phys. Lett. 166 (1990) 523

6. B. A. Banks in siehe /3./, 399

7. O. Auciello in siehe /3./, 435

8. L.F. Johnson in siehe /3./, 361

9. J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, R. J. Gambino, H. R. Kaufman, in siehe /3./, 127

10. F. A. Smidt, Int. Mat. Rev. 35 (1990) 61

11. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Appl. Phys. Lett. 40 (1981) 178

12. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett 49 (1982) 57

13. Eine Übersicht gibt das Buch "Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods", hrsg. von R. J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer (Kluver Academic Publishers, Dordrecht, 1990)

14. B. Poelsema, L. K. Verheij, G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2500

15. B. Poelsema, K. Lenz, L. S. Brown, L. K. Verheij, G. Comsa, Surf. Sci. 162 (1985) 1011

16. B. Poelsema, R. Kunkel, L. K. Verheij, G. Comsa, Phys.Rev. B41 (1990) 11609

17. W. R. Groove, Phil. Mag. 5 (1853) 203

18. J. P. Gassiot, Phil. Trans. Roy. Soc. London 1 (1858) 148

19. E. Goldstein, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 4 (1902) 228

20. R. Behrisch in "Sputtering by Particle Bombardment I" hrsg von R. Behrisch (Springer, Berlin, New York, Heidelberg, 1981) 1

21. P. Sigmund, Phys. Rev. 184 (1969) 383

22. P. Sigmund in siehe /20./, 9

23. M. W. Thompson, Phil. Mag. 18 (1968) 377

24. P. D. Townsend, J. C. Kelly, N. E. W. Hartley in "Ion Implantation, Sputtering, and their Applications (Academic Press, London New York, San Francisco, 1976) 124

25. W. Jäger, J. Microsc. Spectrosc. Electron., 6 (1981) 437

26. J. P. Biersack, L. G. Haggmark, Nucl. Instrum. Methods 174 (1980) 257

27. D. E. Harrison Jr., Rad. Eff. 70 (1983) 1

28. D. E. Harrison Jr., M. M. Jakas, Rad. Eff. 99 (1986) 153

29. M. M. Jakas, D. E. Harrison Jr. Phys. Rev. Lett 55 (1985) 1782

30. D. E. Harrison Jr., P. W. Kelly, B. J. Garrison, N. Winograd, Surf. Sci. 76 (1978) 311

31. R. P. Webb, D. E. Harrison Jr., Rad. Eff. Lett. 86 (1983) 15

32. R. P. Webb, D. E. Harrison Jr., Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1478

33. W. Schilling, Hyperfine Interactions 4 (1978) 636

34. C. Lehmann, A. Scholz, W. Schilling "Computer Simulation of Radiation Induced Defects", Film, produziert und vertrieben von EMW. Huschert Film-Studio Düsseldorf für die KFA Jülich GmbH

35. W. Schilling, P. Ehrhardt, K. Sonnenberg in "Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals" hrsg. von M. T. Robinson und F. W. Young, Erda-Conf-751006-P1 (1975) 470

36. W. Donnelly, Vacuum 28 (1978) 163

37. P. Bailey, D. G. Armour, D. S. Karpuzov, G. Carter, Rad. Eff. 78 (1983) 133

38. E. V. Kornelsen, A. A. van Gorkum, J. Nucl. Mater. 92 (1980) 79

39. R.Behrisch, J. Bottiger, W. Eckstein, J. Roth, B. M. U. Scherzer, J. Nucl. Mater. 56 (1975) 365

40. W. Jäger, J. Roth, J. Nucl. Mater. 93/94 (1980) 756

41. P. B. Johnson, D. J. Mazey, J. H. Evans, Rad. Eff. 78 (1983) 147

42. R. S. Barnes, D. J. Mazey, Proc. Roy. Soc. A275 (1963) 47

43. R. S. Nelson, J. Nucl. Mater. 88 (1980) 322

44. G. W. Greenwood, A. J. E Foreman, D. E. Rimmer, J. Nucl. Mater. 4 (1959) 305

45. H. Trinkaus, W. G. Wolfer, J. Nucl. Mater. 114 (1984) 157

46. W. G. Wolfer, Phil. Mag. A58 (1988) 285

47. J. H. Evans, A. van Veen, L. M. Caspers, Scripta Metalurgica 15 (1981) 323

48. H. G. Haubold, J. S. Lin, J. Nucl. Mater. 111/112 (1982) 709

49. W. Jäger, R. Manzke, H. Trinkaus, G. Crecelius, R. Zeller, J. Fink, H. L. Bay, J. Nucl. Mater. 111/112 (1982) 674

50. H. van Swijgenhoven, G. Knuyt, J. Vanoppen, L. M. Stals, J. Nucl. Mater. 114 (1983) 157

51. T. Schober, C. Dicker, R. Lässer, H. Trinkaus, Phys. Rev. B 40 (1989) 1277

52. J. L. Whitton, C. H. Ming, U. Littmark, B. Emmoth, Nucl. Instrum. Meth. 182/183 (1981) 291

53. B. M. U. Scherzer, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 420

54. J. H. Evans, J. Nucl. Mater. 76/77 (1978) 228

55. A. M. Lahee, J. R. Manson, J. P. Toennies, Ch. Wöll, Phys. Rev. Lett 57 (1986) 471

56. G. Schulze, M. Henzler, Surf. Sci. 73 (1978) 553

57. L. K. Verheij, Surf. Sci. 160 (1985) 271

58. M. E. Woods, J. B. Hopkins, J. Phys. C18 (1985) 217

59. H. Behner, G. Wedler, Surf. Sci. 114 (1982) 667

60. G. Staperfeld, Dissertation, Uni Osnabrück 1989

61. C. Teichert, C. Ammer, M. Klaua, priv. Mitteilung

62. D. Cherns, Phil. Mag. 36 (1977) 1429

63. L. K. Verheij, J. A. Van den Berg, D. G. Armour, Surf. Sci. 122 (1982) 216

64. A. Zangwill, "Physics at Surfaces" (Cambridge University Press, New York, Port Ulster, Melbourne, Sydney 1988) 8

65. J. W. Gibbs, "On the Equilbrium of heterogenous Substances", Collected Works (Longmans, Green&Co., New York, 1928) 229

66. C. Herring in "Structure and Properties of Solid Surfaces", hrsg. von R. Gomer und C. S. Smith (University of Chicago Press, Chicago, 1953) 5

67. G. Wulff, Zeitschr. f. Kristallog. 34 (1901) 449

68. W. K. Burton, N. Carbrera, F. C. Frank, Trans. Roy. Soc. A243 (1951) 299

69. M. Wortis in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces", hrsg. von R. Vanselow und R. Howe (Springer, Berlin, New York, Heidelberg, 1988) Vol.7, 367 hrsg. von R. Vanselow und R. Howe (Springer, Berlin, New York, Heidelberg, 1988) Vol.7, 367

70. C. Herring, Phys. Rev. 82 (1951) 87

71. B. E. Sundquist, Acta Metal. 12 (1964) 67

72. J. C. Heyrauld, J. J. Metois, J. Crys. Growth 50 (1980) 571

73. J. C. Heyrauld, J. J. Metois, Acta Metal. 28 (1980) 1789

74. E. H. Conrad, R. M. Aten, D. S. Kaufmann, C. R. Allen, Th. Engel, J. Chem. Phys. 84 (1986) 1015

75. D. L. Blanchard, D. F. Thomas, H. Xu, Th. Engel, Surf. Sci. 222 (1989) 477

76. R. Kern, G. Le Lay, J. J. Metois in "Current Topics in Materials Science, Vol. 3", hrsg. von E, Kaldis (North Holland, Amsterdam, New York, 1979) 135

77. R. Kaischew, Bull. Acad. Sc. Bulg. Ser. Phys. 2 (1951) 191

78. C. Herring siehe /66./, 46

79. T. Wang, C. Lee, L. D. Schmidt, Surf. Sci. 163 (1985) 181

80. R. Kern in "Morphology of Crystals, Part A", hrsg. von I. Sunagawa (Terra Publ. & Riedel Publ., Tokio, 1987) 178

81. G. Binnig, H. Rohrer, IBM J. Res. Develop. 30 (1986) 355

82. Sang-Il Park, C. F. Quate, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 112

83. V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen, R. J. Wilson, Phys. Rev. Lett 59 (1987) 2879

84. R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1972

85. K. Besocke, Surf Sci. 181 (1987) 145

86. B. L. Blackfield, M. H. Jericho, Rev. Sci. Instrumen. 61 (1990) 182

87. Ch. Renner, Ph. Nedderman, A. D. Kent, O. Fischer, Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 965

88. W. J. Kaiser, R. C. Jaklevic, Rev. Sci. Instrumen. 59 (1988) 537

89. C. W. Synder, A. L. de Lozanne, Rev. Sci. Instrumen 61 (1988) 541

90. R. Sonnenfeld, J. Schneir, B. Drake, P. K. Hansma, D. E. Aspens, Appl. Phys. Lett. 59 (1987) 1742

91. Ch. Gerber, G. Binnig, H. Fuchs, O. Marti, H. Rohrer, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 221

92. J. W. Lyding, S. Skala, J. S. Hubacek, R. Brokenbrough, G. Gammie, Rev. Sci. Instrum. 59 (1988) 1897

93. P. K. Hansma, J. Tersoff, J. Appl. Phys. 61 (1987) R1

94. T. Tiedge, A. Brown, J. Appl. Phys. 68 (1990) 649

95. Y. Kuk, P. J. Silverman, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 165

96. R. M. Feenstra in "Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods", hrsg. von R. J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer (Kluver Academic Publishers, Dordrecht, 1990) 211

97. J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1998

98. J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. B31 (1985) 805

99. J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 440

100. J. Tersoff, Phys. Rev. B39 (1989) 1052

101. J. Tersoff, Phys. Rev. B41 (1990) 1235

102. J. Tersoff in /96./, 77

103. J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 6 (1961) 57

104. Während der Korrekturen dieser Arbeit wurde im Labor des Autors atomare Auflösung auf der Pt(111) Fläche erzielt.

105. J. K. Gimzewski, R. Möller, Phys. Rev. B36, (1987) 1284

106. N. D. Lang, Phys. Rev. B36 (1987) 8173

107. N. D. Lang, Phys. Rev. B37 (1988) 10395

108. J. H. Coombs, J. B. Pethica, IBM J. Res. Develop. 30 (1986) 455

109. J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garcia, H. Rohrer, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 444

110. H. J. Mamin, E. Ganz, D. W. Abraham, R. E. Thompson, J. C. Clarke, Phys. Rev. B34 (1986) 9015

111. J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 59

112. N. J. Zheng, I. S. T. Tsong, Phys. Rev. B41 (1990) 2671

113. R. M. Tromp, E. J. van Loenen, J. E. Demuth, N. D. Lang, Phys. Rev. B37 (1988) 9042

114. G. F. A. van de Walle, H. van Kempen, P. Wyder, Surf. Sci. 167 (1986) L219

115. Th. Michely, Diplomarbeit (Uni Bonn, 1988)

116. D. Szynka, priv. Mitteilung

117. Sang-Il Park, J. Nogami, W. A. Harrison, Phys. Rev. B36 (1987) 4491

118. E. J. van Loenen, D. Dijkkamp, A. J. Hoeven, J. M. Lenssiuck, J. Dieleman, Appl. Phys. Lett 56 (1990) 1755

119. R. M. Feenstra, G. S. Oehrlein, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 97

120. Y. Koga, Y. Miyazaki, N. Nakagiri, Jap. J. Appl. Phys. 27 (1988) L976

121. I. Kojima. N. Fukumoto, M. Kurahashi, J. Elec. Spec. Rel. Phenom. 50(1990) c9

122. C. Schönenberger, S. F. Alvarado, C. Ortiz, J. Appl. Phys. 66 (1990) 4258

123. G, Reiss, F. Schneider, J. Vancea, H. Hoffmann, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 867

124. Th. Michely, K. H. Besocke, M. Teske, J. Microsc. 152 (1988) 77

125. H. W. Fink, IBM J. Res. Develop. 30 (1986) 460

126. Th. Michely, "Anordnung zum In-Situ Ausglühen von Emissions- oder Tunnelspitzen", Gebrauchsmusteranmeldung G 9005786.4 (1990)

127. M. P. Janssen, J. P. Jones, J. Phys. D4 (1971) 118

128. H. W. Fink, Physica Scripta 38 (1988) 260

129. J. J. Saenz, N. Garcia, Vu Thien Binh, H. de Raedt, in siehe /96./, 409

130. L. W. Swanson, L. C. Crouser, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4741

131. G. Cox, "Untersuchungen von Grenzflächen und Gitterbaufehlern in GaAs mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie, Forschungszentrum Jülich: Bericht Nr. 2382, (1990)

132. S. Chiang, R. J. Wilson, Ch. Gerber, V. M. Hallmark, J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1200

133. J. Frohn, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1988)

134. J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke, M. Teske, Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 1200

135. SpectaLEED Optik der Firma Omikron Taunusstein

136. Turbomolekularpumpe M340 der Firma Leybold Köln

137. Ionenquelle IQE 12/38 der Firma Leybold Köln

138. Druckschrift BC 6188 der Firma Barry Controls Raunheim (1988)

139. T. Land, priv. Mitteilung

140. R. M. Feenstra, A. P. Fein, IBM J. Res. Develop. Res. 30 (1986) 466

141. I/O Modul TXA12/ADF der Firma Skalar Göttingen

142. Floating Point Signalprozessorkarte TXP 32CS der Firma Skalar Göttingen

143. Genova Super VGA HiRes Grafikkarte

144. 800mB Ricoh Optical Disk Subsystem und Treiberkarte

145. A. Schummers, Dissertation, RWTH Aachen (1991)

146. Piezokeramikröhrchen des Siemens Unternehmensbereiches Keramik- und Porzellanwerk Redwitz

147. Y. Tanishiro, A. Kanamori, K. Takayanagi, K. Yagi, G. Hanjo, Surf. Sci. 111 (1981) 395

148. U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, Ch. Wöll, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2619

149. U. Linke, B. Poelsema, J. Phys. E: Sci. Instrumen. 57 (1986) 477 Höfer, R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 59

150. H. Fetz, H. Oechsner, in "Proc. 6. Int. Conf. d'Ionisations dans les Gaz", S. 39, Paris 1963

151. N.Laegreid, G. K. Wehner, J. Appl. Phys. 32 (1961) 365

152. D. Rosenberg, G. K. Wehner, J. Appl. Phys. 33 (1962) 1842

153. H. H. Anderson, H. L. Bay, in "Sputtering by Particle Bombardment", Hrsg. R. Behrisch (Springer, Berlin, New York, Heidelberg 1981) Bd. 1 S.145ff

154. I. H. Wilson, J. Belson, O. Auciello in /3./ 225

155. Th. Michely, G. Comsa, Surf Sci. Lett. 230 (1990) L135

156. Zh. I. Dranova, I. M. Mikhailovskii, Soviet Physics - Solid State 12 (1970) 104

157. J. Y. Cavaillee, M. Drechsler, Surf. Sci. 75 (1978) 342

158. M. Drechsler, M. Junack, R. Meclewski, Surf. Sci. 97 (1980) 111

159. P. R. Schwobel, J. Appl. Phys. 64 (1988) 2359

160. R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij, G. Comsa, Phys. Rev. Lett 65 (1990) 733

161. R. Kunkel, Dissertation (Bonn 1991)

162. M. Bott, Th. Michely, G. Comsa, unveröffentlichte Ergebnisse

163. T. A. Whitton, L. M. Sander, Phys. Rev. Lett 47 (1981) 1400

164. T. A. Whitton, L. M. Sander, Phys. Rev. B40 (1983) 5686

165. Th. Michely, G. Comsa, Surf. Sci. im Druck

166. R. Kern, G. Le Lay, J. J. Metois in siehe/ 76./ 277

167. R. Kern in siehe /80./ 183

168. D. W. Basset, P. R. Webber, Surf. Sci. 70 (1978) 520

169. D. Walton, J. Chem. Phys.37 (1962) 2182

170. P. Wynblatt, N. A. Gjostein, Surf. Sci. 12 (1968) 109

171. J. Parmeter, R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij, G. Comsa, Vaccum 41 (1990) 467

172. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleise, K. K. Kelley, D. D. Wagman "Selected Values of the Thermodynamics of the Elements" hrsg. von der American Society of Metals (Metals Park, Ohio, USA, 1973)

173. S. Amelincks in "Dislocations in Solids, Vol. 2" hrsg. von F. R. N. Nabarro (North Holland, Amsterdam New York, Oxford, 1979) 72

174. W. Jäger, M. Rühle, M. Wilkens, Phys. Stat. Sol., 31 (1975) 525

175. Priv. Mitteilung von H. Paulini

176. J. M. Walls, R. M. Boothby, H. N. Southworth, Surf. Sci. 61 (1976) 419

Anhang B. Danksagungen

Prof. George Comsa danke ich für die gute Betreung in der Doktorandenzeit, sein motivierendes Interesse an den Experimenten, seine klare Kritik und seine Anregungen bei der Diskussion der Resultate.

Den Tunnelmikroskopikern danke ich für Hilfe, Diskussionen und Tips in Sachen STM und Anderem, insbesondere Karl Besocke, Gerhard Cox, Josef Frohn, Horst Niehus, Werner Raunau, Andreas Schummers, Martin Teske und Francis Wolf.

Bene Poelsema danke ich für konstruktive Diskussionen der Morphologieuntersuchungen, aus denen ich viel gelernt habe.

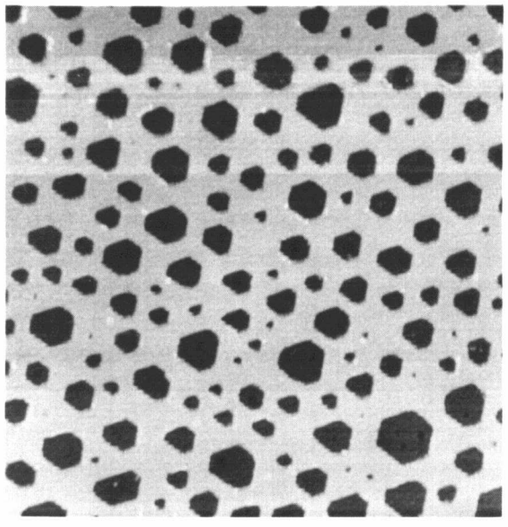
Uffe Littmark danke ich für die Zusammenarbeit bei der Auswertung von Messungen und für lehrreiche Unterhaltungen über Ionenbeschuß.

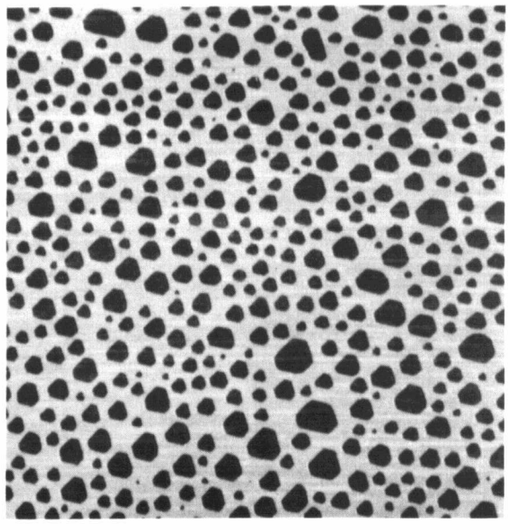
Rüdiger Bäcker und Terry Land danke ich für die Zusammenarbeit bei der Durchführung von Experimenten.

Udo Linke danke ich für einige gute Proben sowie seiner Hilfe bei der Überprüfung der Kristallorientierungen, Herrn David und Ralf Kunkel für einige wichtige Hinweise bei der Konstruktion der Apparatur. Den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Institutswerkstatt, der Zentralwerkstatt, der Konstruktion des ZAT, Herrn Ziemons, Herrn Grünhagen und Herrn Sachsenhausen sei für die gute und manchmal auch schnelle Abarbeitung teilweise umfangreicher Aufträge gedankt.

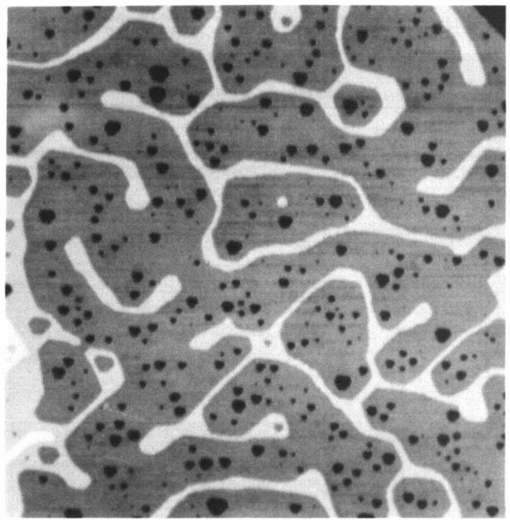
Die Atmosphäre am Institut und der Austausch mit Diplomanden, Doktoranden und Mitarbeitern des IGV haben zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

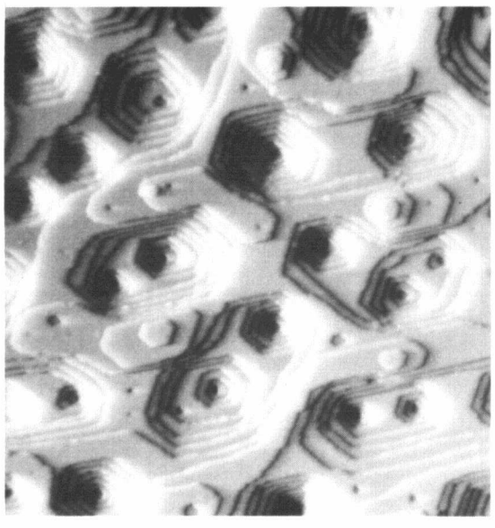
Gedankt sei schließlich Frau Romes für die Fotoarbeiten, Maria Wulf für das Korrekturlesen, Michael Bott für die Hilfe beim Zusammenkleben, Holger Röder für seine konstruktive Kritik an Kap. 2.4 und Herrn Trinkaus und Herrn Jäger für Diskussionen über die Messungen.

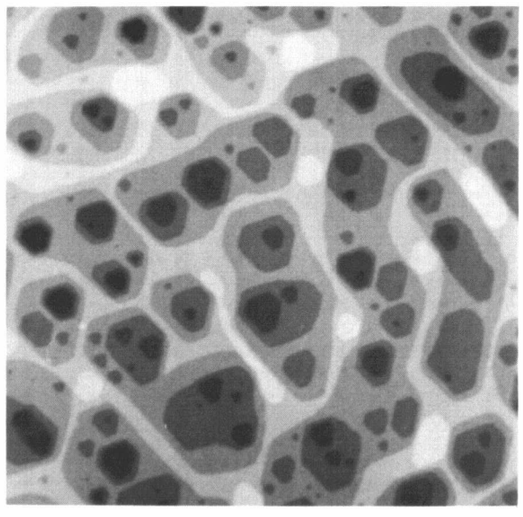


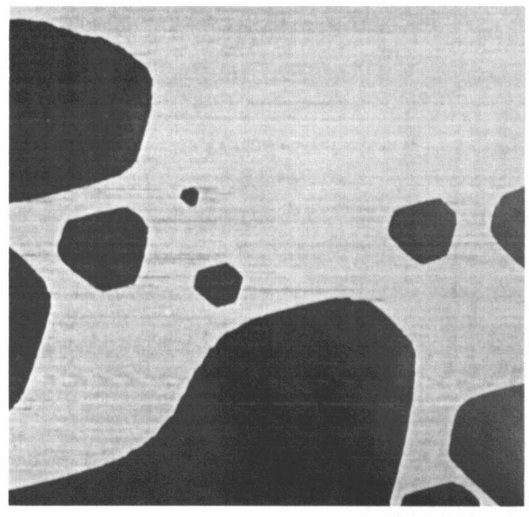


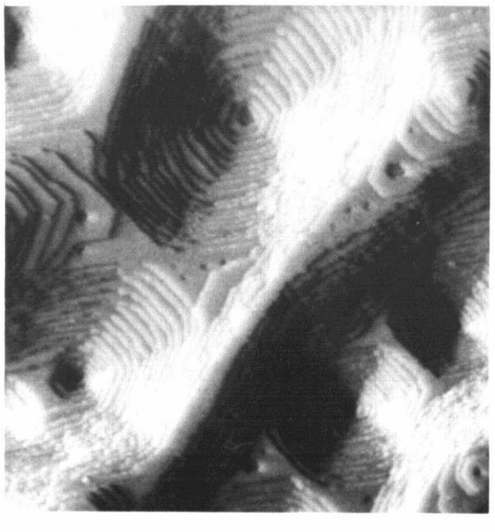
	R=825Å×825Å T_S =625K	R=3300Å×3300Å T_S =735K	R=3300Å×3300Å T_S = 910K
A=0,45ML	Ia	IIa	Tabelle
A=0,95ML		IIb	
A=5ML	Ic	IIc	IIIc
A=50ML	Id		IIId

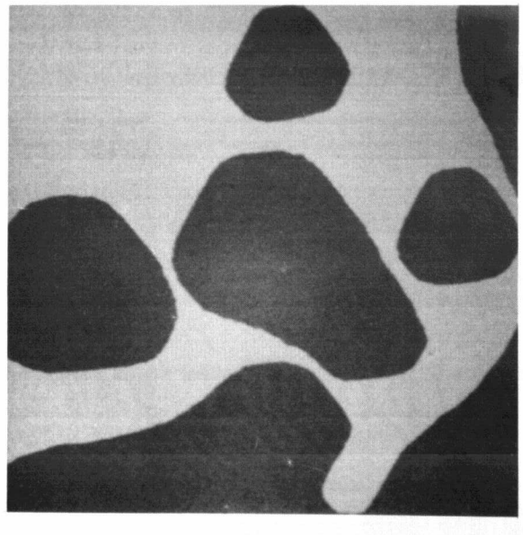












FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2569
Dezember 1991
ISSN 0366-0885