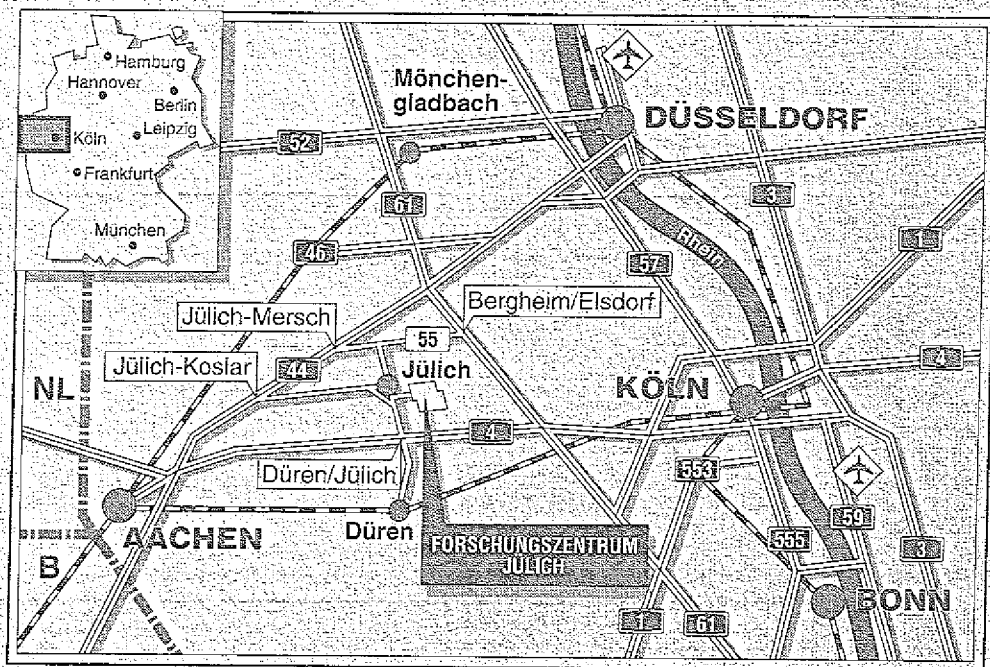


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Die ersten Stadien des Schichtwachstums
von Pt auf Pt(111) sowie Ag auf Pt(111)
untersucht mittels der Streuung
thermischer He-Atome**

Andreas Friedbert Becker



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2986

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2986

D5 (Diss. Universität Bonn)

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

Telefon : 02461/61-6102 · Telefax : 02461/61-6103 · Telex : 833556-70 kfa d

**Die ersten Stadien des Schichtwachstums
von Pt auf Pt(111) sowie Ag auf Pt(111)
untersucht mittels der Streuung
thermischer He-Atome**

Andreas Friedbert Becker

... fortgesetzt mit ...
...
...
...
...

...

Abstract

The initial stages of layer growth of Pt/Pt(111) and Ag/Pt(111) have been studied by scattering of thermal energy Helium atoms.

The density of two-dimensional Pt-nuclei in the Pt/Pt(111)-growth-system decreases with increasing deposition temperature. This behaviour is in line with predictions of traditional nucleation theories and holds up to about 450K. At higher deposition temperatures the nucleation density increases surprisingly by more than one order of magnitude and stays at this high level up to about 750K. Below a coverage of about 10% of a monolayer two-dimensional nuclei start to grow, which do not overcome a certain size. In this way a stationary density of small growth structures builds up. It is proposed that these structures are hexagonal heptamers. This interpretation is mainly based on the Helium cross-section for diffuse scattering at two-dimensional clusters on a (111)-surface and geometrical arguments concerning the stability of small clusters.

The deposition temperatures of an enhanced nucleation density correspond to the temperatures of a nearly perfect layer-by-layer-growth. This supports the existence of a close relationship between a high nucleation density and an intense mass transport between layers: Compared to the size of structures which would have grown as a result of a nucleation density according to the nucleation behaviour below 450K, the enhanced nucleation density reduces the size of the growing structures. Accordingly, at a given temperature the frequency of reaching an island edge for an atom diffusing on an island increases, if the island size decreases. The number of successful overcomings of the activation barrier at an island edge for adatom diffusion to the layer 'below' will increase and therefore the mass transport between layers will be enhanced. This interpretation is strongly supported by the possibility to change the multilayer-growth of the Pt/Pt(111)-system into a kind of layer-by-layer-growth by 'artificially' increasing the nucleation density.

Presumably the reduction of the growth structures by the enhanced nucleation density is the main reason for the nearly perfect layer-by-layer-growth of the Pt(111)-surface.

The deposition of Ag-atoms on Pt(111) at high surface temperatures and coverages below a monolayer leads to the growth of small structures too. It is shown that they are part of the equilibrium morphology of the Ag/Pt(111)-growth-system at submonolayer coverages. This situation is opposite to the homoepitaxy of Pt(111), where the growth kinetics play a major role for the enhanced nucleation density.

In the temperature range between 80K and 1050K the deposition of up to a monolayer of Ag on Pt(111) leads to the growth of two-dimensional structures. Above a surface temperature of 850K Ag-atoms from the first layer start to desorb. The deposition of a monolayer of Ag at temperatures between 160K and 800K results in a very smooth first Ag-layer, grown pseudomorphically on the Pt(111)-substrate.

Below 550K and at submonolayer coverages the growth of large metastable Ag-islands is observed. The equilibrium morphology of the Ag/Pt(111)-growth-system at monolayer coverages consists of small structures of about 12 Å in lateral dimensions. It is established by heating up the substrate to more than 550K or by choosing deposition temperatures above 550K.

The misfit of the crystal structure of Ag and Pt has a value of about 4%. It is proposed that small Ag-structures allow for a relaxation of especially the edge atoms. The relief of strain energy which should be possible in this way has to overcome the increase of step energy connected with the decomposition of large pseudomorphically grown islands into small structures.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Die experimentelle Methode	3
2.1. Die Wechselwirkung thermischer He-Atome mit Oberflächen.....	3
2.2. Gestufte Oberflächen, In- und Anti-Phase Streubedingung	5
2.3. Die Transferbreite	9
2.4. He-Streuung und Wachstumsmorphologie	10
2.5. Die Molekularstrahl-Apparatur.....	15
3. Die Entstehung und das Wachstum von Schichten bei der Homoepitaxie von Pt(111)	19
3.1. Die Anfangsstadien des Wachstums	22
3.1.1. Die 'traditionelle' Sicht der Keimbildung	22
3.1.2. Die erhöhte Flächenkeimdichte bei hohen Oberflächentemperaturen	23
3.2. Eine nähere Charakterisierung der erhöhten Flächenkeimdichte	32
3.3. Die erhöhte Flächenkeimdichte und der Verlauf der In-Phase Begasungskurven	36
3.4. Der Einfluß von Stufen auf die erhöhte Flächenkeimdichte	42
3.5. Wachstum durch Stufenwanderung bei 400K ?	46
3.6. Die Rekonstruktion der Pt(111)-Fläche	49
3.7. Die Wachstumsmodi bei der Homoepitaxie von Pt(111)	53
4. Das Wachstum einer Ag-Schicht auf Pt(111)	61
4.1. Die Charakterisierung der Ag Bedeckung	63
4.2. Die Wachstumsmorphologie bei Submonolagen-Bedeckungen.....	71
4.3. Die nähere Charakterisierung der kleinen Strukturen und die Vorstellung eines Erklärungsmodells	77
4.4. Die Anfangsstadien des Wachstums von Ag/Pt(111).....	87
4.5. Diskussion	92
5. Kleine Wachstumsstrukturen bei hohen Substrattemperaturen - Ein Vergleich der Systeme Pt/Pt(111) und Ag/Pt(111)	97
6. Zusammenfassung	101
Anhang A.....	105
Anhang B.....	109
Anhang C.....	117
Literaturverzeichnis	123

The first part of the report is devoted to a description of the general situation in the country. It is a very interesting and detailed account of the political and social conditions. The second part is a description of the economic situation. It is also very interesting and detailed. The third part is a description of the cultural situation. It is also very interesting and detailed. The fourth part is a description of the military situation. It is also very interesting and detailed. The fifth part is a description of the foreign relations. It is also very interesting and detailed. The sixth part is a description of the internal security. It is also very interesting and detailed. The seventh part is a description of the education. It is also very interesting and detailed. The eighth part is a description of the health. It is also very interesting and detailed. The ninth part is a description of the environment. It is also very interesting and detailed. The tenth part is a description of the future. It is also very interesting and detailed.

The report is a very interesting and detailed account of the political and social conditions in the country. It is a very interesting and detailed account of the economic situation. It is also very interesting and detailed. The third part is a description of the cultural situation. It is also very interesting and detailed. The fourth part is a description of the military situation. It is also very interesting and detailed. The fifth part is a description of the foreign relations. It is also very interesting and detailed. The sixth part is a description of the internal security. It is also very interesting and detailed. The seventh part is a description of the education. It is also very interesting and detailed. The eighth part is a description of the health. It is also very interesting and detailed. The ninth part is a description of the environment. It is also very interesting and detailed. The tenth part is a description of the future. It is also very interesting and detailed.

The report is a very interesting and detailed account of the political and social conditions in the country. It is a very interesting and detailed account of the economic situation. It is also very interesting and detailed. The third part is a description of the cultural situation. It is also very interesting and detailed. The fourth part is a description of the military situation. It is also very interesting and detailed. The fifth part is a description of the foreign relations. It is also very interesting and detailed. The sixth part is a description of the internal security. It is also very interesting and detailed. The seventh part is a description of the education. It is also very interesting and detailed. The eighth part is a description of the health. It is also very interesting and detailed. The ninth part is a description of the environment. It is also very interesting and detailed. The tenth part is a description of the future. It is also very interesting and detailed.

1. Einleitung

Diese Arbeit befaßt sich mit dem Wachstum von atomar dünnen Platin- und Silber-Schichten auf der (111)-Oberfläche eines Platin-Einkristalls. Sie werden durch die Deposition von Platin bzw. Silberatomen aus der Gasphase unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen erzeugt. Im Mittelpunkt der Betrachtung stehen die Anfangsstadien des Wachstums und die weitere Entwicklung der Morphologie einer Schicht. Die im wesentlichen verwendete experimentelle Untersuchungsmethode ist die Streuung thermischer He-Atome (TEAS).

Seit langem ist das Wachstum von Kristallen sowie das Wachstum von dünnen Materialschichten auf Kristalloberflächen Gegenstand theoretischer /1/ und experimenteller /2/ Studien. Die Möglichkeit, mit Hilfe der Epitaxie von dünnen Metallfilmen auf Metalloberflächen Materialien mit neuartigen magnetischen /3/ und optoelektronischen /4/ Eigenschaften herzustellen, führte in letzter Zeit zu einem zunehmenden Interesse am Wachstum dünner Metallschichten auch in der Grundlagenforschung. Diese Entwicklung wurde verstärkt durch die Verbesserung älterer experimenteller Techniken, wie beispielsweise der Feldionenmikroskopie (FIM) /5/ und dem Einsatz neuer Untersuchungsmethoden, wie etwa der Reflektion hochenergetischer Elektronen (RHEED) /6/ und insbesondere der Rastertunnelmikroskopie (STM) /7/.

Für die präzise Präparation immer kleinerer Strukturen und dünnerer Filme für Speichermedien und Halbleiterbauelemente /8/ bis hin zu Schichten atomarer 'Dicke' /9/ ist ein detailliertes Verständnis der ersten Stadien des Wachstums einer Schicht wünschenswert. Von besonderem Interesse ist die Kenntnis grundlegender Zusammenhänge und atomarer Prozesse, die die entstehende Schichtmorphologie beeinflussen.

Die Streuung thermischer He-Atome /10,11/ ist für eine Untersuchung des Schichtwachstums auf Kristalloberflächen durch Kondensation aus der Gasphase gut geeignet: Als zerstörungsfreie Beugungsmethode ermöglicht sie den Erhalt integraler, d.h. statistisch signifikanter Informationen über die Entwicklung der Morphologie einer Schicht während ihres Wachstums unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen. Die hohe Empfindlichkeit der He-Streuung für diffuse Streuung erlaubt es, Aussagen über kleine Strukturen aus wenigen Atomen zu treffen, wie sie ganz zu Beginn des Wachstums einer Schicht entstehen. Dies wiederum läßt Rückschlüsse auf Prozesse auf atomarer Skala zu, die für das Schichtwachstum relevant sind.

Die Untersuchung eines homoepitaktischen Wachstumsystems hat gegenüber der Studie eines technologisch meist interessanteren heteroepitaktischen Systems gewisse Vorteile: Für eine Erklärung des Wachstumverhaltens kann eine große Vielzahl von Problemen vermieden werden, die aus unterschiedlichen Eigenschaften von Schicht- und Substratmaterial sowie den spezifischen Wechselwirkungen beider Materialien resultieren. Aufbauend auf bereits vorhandenen Kenntnissen über das homoepitaktische Wachstumsverhalten der Platin-(111)-Oberfläche [12,13,14], befaßt sich diese Arbeit in Kapitel 3 zuerst mit den Anfangsstadien des Schichtwachstums von Platin auf einer Platin-(111)-Fläche und untersucht die Bedeutung der Anfangsstadien für die weitere Entwicklung der Oberflächenmorphologie. Anschließend werden in Kapitel 4 die Ergebnisse der Studie des Wachstums einer atomaren Silber-Schicht auf der Platin-(111)-Oberfläche vorgestellt und in Kapitel 5 mit Erkenntnissen über das homoepitaktische Schichtwachstum des Substrats verglichen. Kapitel 6 faßt die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammen. Den Ausführungen vorangestellt ist in Kapitel 2 eine kurze Erläuterung der experimentellen Methode.

2. Die experimentelle Methode

Bereits 1929 erbrachten Estermann und Stern /15/ den Nachweis, daß mit Strahlen aus He-Atomen Beugungsexperimente an Oberflächen durchgeführt werden können. Sie verifizierten die 1923 von de Broglie aufgestellte Beziehung $\lambda = h / \sqrt{2mE}$ zwischen der kinetischen Energie E von Materieteilchen der Masse m und ihrer Wellenlänge λ . Die benutzten effusiven Strahlquellen mit niedriger Intensität und einer breiten maxwellartigen Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung limitierten jedoch den Einsatz der He-Streuung als Methode zur Untersuchung von Oberflächen.

Erst die Entdeckung der Düsenstrahlen anfangs der 70er Jahre /16/ ermöglichte die Erzeugung von He-Strahlen mit einer wesentlich schärferen Energieverteilung bei gleichzeitig substantieller Intensitätsverbesserung. Düsenstrahlen entstehen, wenn ein unter hohem Druck stehendes Gas durch eine kleine Öffnung von wenigen Mikrometern expandiert wird. Die Energie der Strahlteilchen E wird durch die Temperatur T_D der Düse bestimmt. Im Falle monoatomarer Gase gilt /17/ : $E = 5/2 kT_D$. Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen He-Streuexperimenten wurde mit einem Strahl thermischer He-Atome einer kinetischen Energie von $E = 67 \text{ meV}$, entsprechend $\lambda = 0.554 \text{ \AA}$, gearbeitet.

2.1. Die Wechselwirkung thermischer He-Atome mit Oberflächen

Die Wechselwirkung der He-Atome mit den Atomen einer Festkörperoberfläche läßt sich bei größeren Abständen durch dipolinduzierte Dipol-Kräfte beschreiben. Diese sind attraktiv und nehmen proportional zu z^{-3} ab, wobei z den senkrechten Abstand zwischen He-Atom und Oberfläche bezeichnet. Bei kürzeren Abständen z macht sich die repulsive Wechselwirkung zwischen der Elektronenhülle des He-Atoms und der negativen Ladung der Oberfläche bemerkbar, die für kleine z dominiert. Aufgrund ihrer geringen thermischen Energie dringen die He-Atome während des Streuprozesses nicht in die Fläche ein. Der Umkehrpunkt ihrer klassischen Trajektorie liegt schon einige Ångström vor der Oberfläche. Das Beugungsspektrum eines an einer Oberfläche gestreuten Strahls thermischer He-Atome enthält somit Informationen über die Ladungsdichteverteilung der obersten atomaren Schicht. Im Falle der schwach korrigierten dichtgepackten Metalloberflächen wie beispielsweise Pt(111) ist die Intensität der ersten Beugungsordnung um 3 bis 4 Größenordnungen geringer als der intensive gespie-

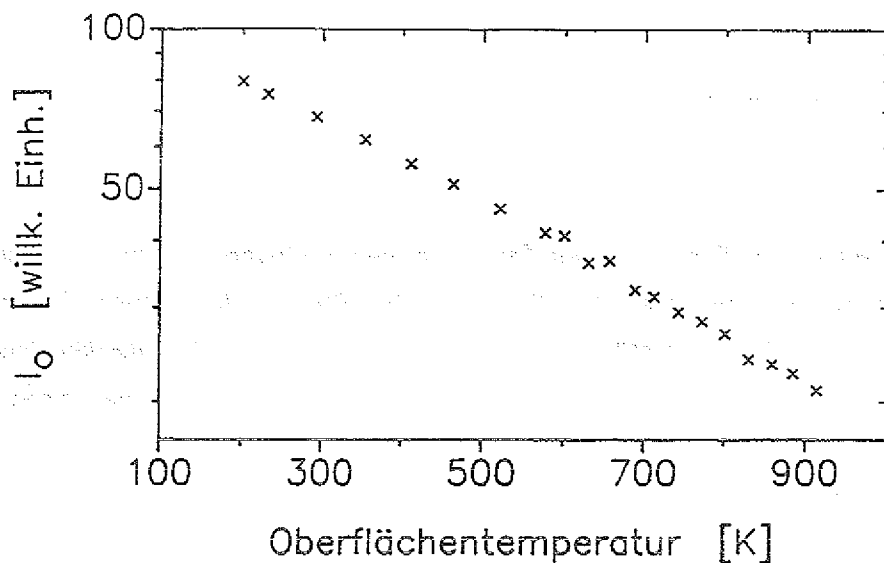


Abb.1 :

$I_0(T)$ der Pt(111)-Oberfläche. Die gespiegelte He-Intensität I_0 als Funktion der Temperatur T einer Pt(111)-Fläche zeigt im untersuchten Temperaturbereich einen exponentiellen Verlauf. Der In-Phase Spiegelwinkel beträgt $\vartheta = 68.4^\circ$.

gelte Strahl. Bei einem He-Streuinstrument mit einem dynamischen Bereich von ca. 10^{-3} , wie es für die Experimente der vorliegenden Arbeit benutzt wurde, verschwinden diese Beugungsintensitäten in den Untergrund: An der Pt(111)-Oberfläche werden ohne Energieverlust gestreute He-Atome daher im wesentlichen in Spiegelrichtung abgelenkt.

Die um ihre Gleichgewichtslage schwingenden Atome geben darüberhinaus Anlaß zu inelastischen Wechselwirkungen mit den He-Strahlatoen. Aufgrund eines Impulsaustausches zur Oberfläche wird ein Teil der He-Atome in einen weiten Winkelbereich gestreut. Die Intensität des gespiegelten He-Strahls I_0 ist deshalb immer geringer als die einfallende Strahlintensität I_∞ . Diese Abnahme von I_∞ kann durch ein sogenanntes Debye-Waller Verhalten [18] beschrieben werden. Die exponentielle Abhängigkeit der gespiegelten Intensität I_0 von der Substrattemperatur T gemäß $I_0 \equiv I_\infty \exp(-c_T T)$ läßt sich so auf die Wechselwirkung der He-Atome mit vibrierenden Oberflächenatomen zurückführen (s. Abb.1). c_T bezeichnet einen von T unabhängigen Term. Weiterhin erklärt das Debye-Waller-Verhalten die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität I_0 vom Spiegelwinkel ϑ , ebenfalls gemäß einer Exponential-Funktion: $I_0 \equiv I_\infty \exp(-c_\vartheta \cos^2(\vartheta))$. c_ϑ bezeichnet in diesem Fall einen von ϑ unabhängigen Term. Wenn die gespiegelte Intensität der Pt(111)-Fläche zum Beispiel als Funktion der Begasung mit Pt-Atomen bei festem T und konstantem ϑ beobachtet wird, ist es sinnvoll, den Intensitätsverlauf auf die Anfangsintensität I_0 zu normieren. Begasungskurven bei verschiedenener Substrattemperatur T und unterschiedlichen Spiegelwinkel ϑ lassen sich so unabhängig von den Einflüssen dieser Parameter auf die absolute Reflektivität des Substrats miteinander vergleichen.

2.2. Gestufte Oberflächen, In- und Anti-Phase Streubedingung

Real präparierbare Oberflächen bestehen nicht aus einer unendlich ausgedehnten Fläche, sondern aus Terrassen mit der nominellen Oberflächenorientierung, die durch (meist monoatomare) Stufen voneinander getrennt sind. Beispielsweise verursacht schon eine Fehlorientierung zwischen einer gewünschten Pt(111)-Kristallebene und der tatsächlichen Schnittfläche von nur 0.1° eine treppenartig gestufte Oberfläche mit mittleren Terrassenbreiten Δ von ca. $1300\text{\AA}$ und monoatomaren Stufen einer Höhe von $2.27\text{\AA}$.

Im Falle dichtgepackter Metalloberflächen reflektieren einzelne Terrassen den einfallenden He-Strahl wie einen Spiegel, so daß das resultierende Beugungsmuster einer regelmäßig gestuften Oberfläche sich analog zur Beugung von Licht an einem Echelette-Gitter beschreiben läßt /19/: Die Beugung der einzelnen He-Atome erfolgt an einem periodischen Gitter aus Terrassenspiegeln, die jeweils um den konstanten Winkel α gegenüber der makroskopischen Fläche verkippt sind (s. Abb.2).

In einer Beobachtungsentfernung, die wesentlich größer ist als die Dimension der beugenden Struktur, können einfallende und reflektierte Welle als eben betrachtet werden (Fraunhofer'sche Näherung). Das Beugungsmuster läßt sich bei diesem Ansatz als das Produkt aus einer Modulationsfunktion und einer Gitterfunktion beschreiben. Die Streuung der He-Atome an einer Terrasse bestimmt die Modulationsfunktion, für die sich das Fraunhofer'sche Beugungsmuster des Einzelspalts ergibt:

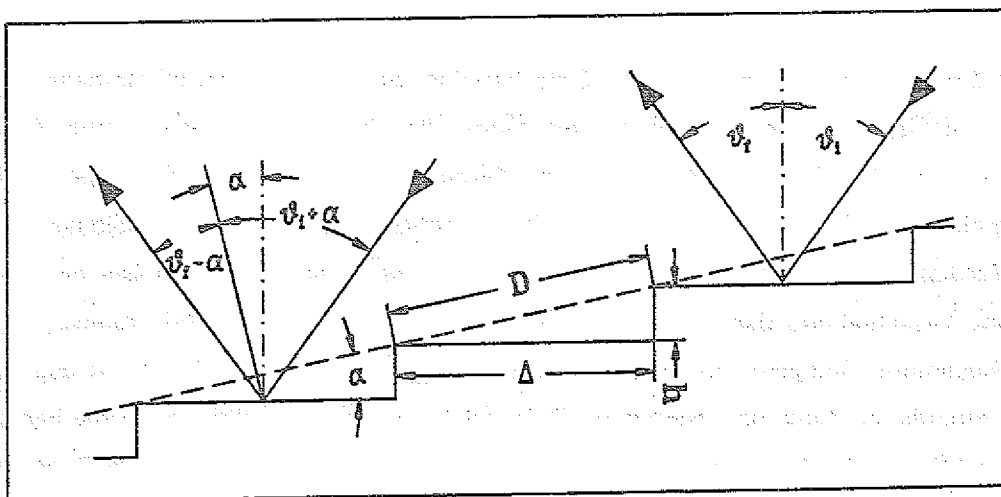


Abb.2 :

Beugung an einer regelmäßig gestuften Oberfläche. Einzelne Terrassen einer Breite Δ sind um den Winkel α gegenüber der makroskopischen Oberflächennormalen verkippt. Die Periodizität D der Terrassenanordnung entspricht in guter Näherung Δ , wenn Δ wesentlich größer als die Stufenhöhe h ist.

$$\text{Modulationsfunktion} \sim \frac{\sin^2(\varphi/2)}{(\varphi/2)^2} \quad \text{mit } \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} D \cdot (\sin \vartheta_i - \sin \vartheta_r)$$

φ ist die Differenz der Wellenvektorkomponenten von einfallender und reflektierter Welle parallel zu den Terrassenoberflächen multipliziert mit der Terrassenbreite $\Delta \approx D$. Das Hauptmaximum liegt in Spiegelrichtung $\vartheta_r = \vartheta_i$ bezüglich einzelner Terrassen, und die ersten Minima liegen näherungsweise bei Winkeln $\pm \lambda/(D \cos \vartheta_i)$ beidseitig des Hauptmaximums in der Streuebene (s. Abb.3).

Die Gitterfunktion wird bestimmt durch die periodische Anordnung der einzelnen Terrassen. Ihr Abstand D entspricht nahezu ihrer Breite Δ und man erhält :

$$\text{Gitterfunktion} \sim \delta\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sin(\vartheta_i + \alpha) - \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\vartheta_r - \alpha) - \frac{2\pi}{D} n\right)$$

Die zwei Sinus-Terme bezeichnen wieder die Differenz der Wellenvektorkomponenten von einfallender und reflektierter Welle, diesmal allerdings parallel zur makroskopischen Oberfläche. Die beugende Struktur verursacht genau bei denjenigen Winkeln ein Intensitätsmaximum n -ter Ordnung, bei denen diese Differenz einem ganzzahligen Vielfachen n von $2\pi/D$ entspricht. Das Maximum für $n=0$ liegt in Spiegelrichtung bezüglich der makroskopischen Oberfläche, d.h. für in Richtung 'abwärts'-Stufen gestreuten He-Strahlen bei $\vartheta_r = \vartheta_i + 2\alpha$. Weitere gleich hohe Maxima befinden sich relativ dazu etwa bei Winkeln $\pm \lambda/(D \cos \vartheta_i)$ und ganzzahligen Vielfachen (s. Abb.3).

Für jeden Einfallswinkel ϑ_i bestimmt die Gitterfunktion die Lage der Intensitätsmaxima, ihre jeweilige Intensität wird bestimmt durch die Modulationsfunktion. Für wachsende Einfallswinkel ϑ_i werden die Abstände der Extrema für Gitter- und Modulationsfunktion proportional $1/\cos \vartheta_i$ größer. Da sich die makroskopische Spiegelrichtung $\vartheta_r = \vartheta_i := \vartheta$ und diejenige bezüglich der Terrassen um konstant 2α unterscheiden, verursacht eine Variation des Einfallswinkels ϑ_i eine Verschiebung der Extrema von Modulations- und Gitterfunktion relativ zueinander. Für bestimmte Spiegelwinkel ϑ fällt eines der Maxima der Gitterfunktion mit dem Maximum der Modulationsfunktion zusammen, die benachbarten Gitterfunktionsmaxima liegen bei den ersten Minima der Modulationsfunktion. 2α muß in diesem Fall ein ganzzahliges Vielfaches von $\lambda/(D \cos \vartheta)$ sein. Für große Terrassenweiten Δ gilt: $\Delta \approx D$ und $D\alpha \approx h$. Daher läßt sich diese Bedingung umschreiben zu

$$\frac{n\lambda}{2h} = \cos \vartheta \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

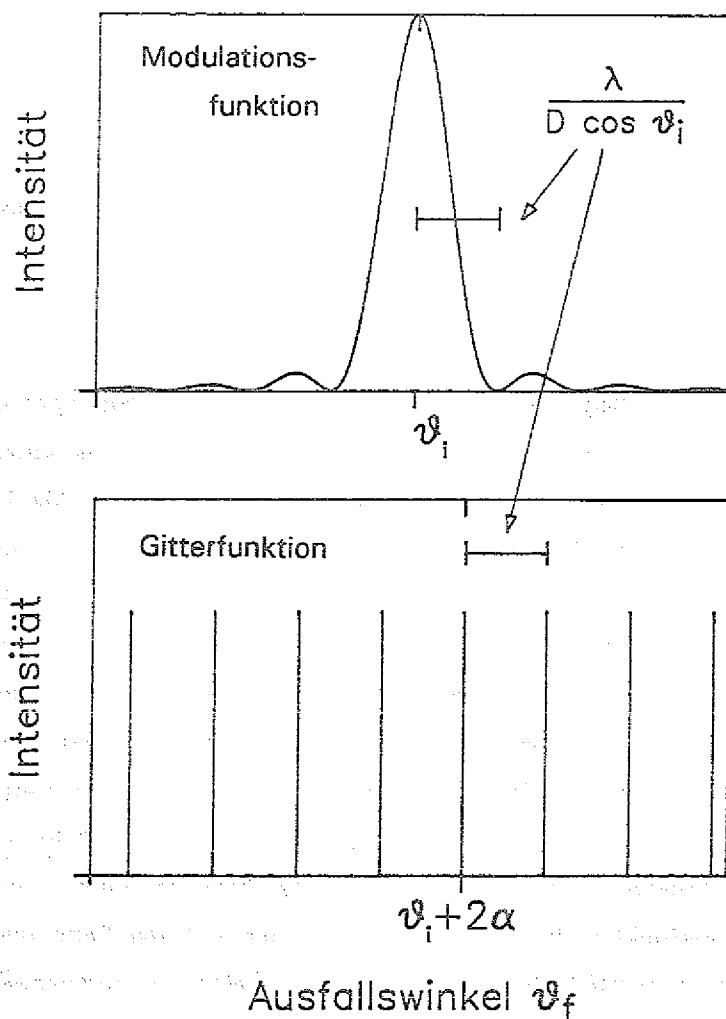


Abb.3 :

Die an einer regelmäßig gestuften Oberfläche gebeugten He-Intensitäten, beschrieben als Produkt aus Modulations- und Gitterfunktion. Da α für eine regelmäßig gestufte Oberfläche konstant ist, führt eine Variation des Einfallswinkels ϑ_i zu einer Verschiebung von Modulations- und Gitterfunktion relativ zueinander.

als Bedingung für eine sogenannte In-Phase Streugeometrie. Das gesamte Beugungsmuster besteht nur aus einem Intensitätsmaximum in Spiegelrichtung. Die Weglängendifferenz p paralleler Wellen, die auf benachbarten Terrassen reflektiert werden, entspricht $p = 2h \cos \vartheta$. Für In-Phase Streuwinkel ist p ein ganzzahliges Vielfaches von λ . Eine In-Phase Streugeometrie bedeutet daher anschaulich, daß die Wellenamplituden, die von benachbarten Terrassen reflektiert werden, in Spiegelrichtung konstruktiv interferieren.

Im anderen symmetrischen Extremfall liegen zwei Maxima der Gitterfunktion beiderseits des Maximums der Modulationsfunktion. Dies ergibt die Bedingung für den Spiegelwinkel der Anti-Phase Streugeometrie: 2α sollte ein halbzahliges Vielfaches von $\lambda/(D\cos\vartheta)$ sein, d.h.

$$\frac{m\lambda}{2h} = \cos\vartheta_{\text{ANTI}} \quad , \text{ mit } m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

Bei dieser Streugeometrie ist die Weglängendifferenz $p = 2h \cos\vartheta$ ein ungeradzahliges Vielfaches von $\lambda/2$. Die Wellenamplituden, die von benachbarten Terrassen reflektieren, interferieren in Spiegelrichtung destruktiv.

Diese Überlegungen zur Ableitung der In- und Anti-Phase Streubedingungen gelten für beliebige monoatomar gestufte Flächen, solange $D \gg h$ ist. Auch bei einer Verteilung verschiedener Terrassenbreiten koinzidiert bei einer In-Phase Streugeometrie ein Maximum der Gitterfunktion mit dem Maximum der Modulationsfunktion, benachbarte Gitterfunktionsmaxima liegen nahe den Minima der Modulationsfunktion. Der weitaus größte Teil der elastisch gestreuten He-Atome wird deshalb bei einer In-Phase Bedingung in Spiegelrichtung abgelenkt. Bei einer Anti-Phase Streugeometrie liegen zwar die Maxima der Gitterfunktion auch für verschiedene Terrassenbreiten D jeweils symmetrisch beiderseits des Maximums der Modulationsfunktion, aber ihr Abstand variiert proportional zu $1/D$. Wenn eine Verteilung verschiedener Terrassenbreiten auf der Oberfläche vorliegt, führt dies deshalb bei einer Anti-Phase Streubedingung im Prinzip zur Entstehung zahlreicher Maxima, deren jeweilige Intensität durch die Modulationsfunktion bestimmt wird. Abhängig von der Form und dem Schwerpunkt der Terrassenbreiteverteilung und aufgrund des endlichen experimentellen Auflösungsvermögens eines Streuinstrumentes werden jedoch in der Regel nur zwei breite Intensitätspeaks beiderseits der Spiegelrichtung gemessen. Bei der Streuung von He-Atomen an Oberflächen mit vergleichsweise großen mittleren Terrassenbreiten läßt sich sogar nur ein deutliches Intensitätsmaximum in Spiegelrichtung beobachten. Seine Halbwertsbreite ist in erster Näherung umgekehrt proportional zur mittleren Terrassenbreite der Oberfläche $/2D/$.

Unter der Voraussetzung einer konstanten elastisch gestreuten He-Gesamtintensität wird die Höhe des gespiegelten Intensitätspeaks einer Oberfläche bei nicht zu großen mittleren Terrassenbreiten (vergl. folgenden Abschnitt) davon abhängen, ob eine In-Phase oder Anti-Phase Streubedingung vorliegt. Die Höhe des gespiegelten Intensitätspeaks als Funktion des Spiegelwinkels ϑ weist deshalb Schwankungen auf. Abb.4 zeigt eine derartige Messung für eine Pt(111)-Fläche mit mittleren Terrassenbreiten von ca. 800Å. Die Minima korrespondieren mit Anti-Phase Streubedingungen, Maxima finden sich bei Winkeln einer In-Phase Streugeometrie. Dem gesamten Intensitätsverlauf $I_0(\vartheta)$ ist ein 'Debye-Waller'-Verhalten überlagert (s.o.).

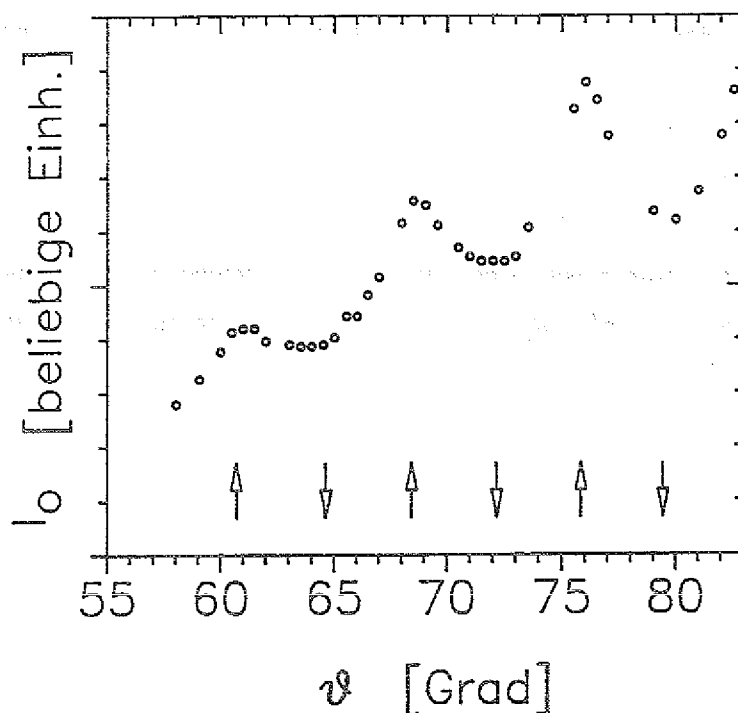


Abb.4 :

$I_0(\varphi)$ der Pt(111)-Oberfläche. Die gespiegelte He-Intensität I_0 einer gestuften Pt(111)-Oberfläche als Funktion des Spiegelwinkels φ zeigt Maxima bei In-Phase Streubedingungen ($\uparrow$) und Minima bei Anti-Phase Spiegelwinkeln ($\downarrow$). Aus einer Analyse der Halbwertsbreite eines Anti-Phase Intensitätsprofils oder der Intensitätsdifferenz bei In- und Anti-Phase Streuwinkeln ergibt sich eine mittlere Terrassenbreite $\bar{\Delta}$ der Oberfläche von ca. 800Å. Die meisten in dieser Arbeit vorgestellten Experimente erfolgten auf einer Pt(111)-Fläche mit $\bar{\Delta} \approx 1000\text{Å}$. Die Transferbreite w_L des Streuinstrumentes unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen beträgt ca. 350Å.

2.3. Die Transferbreite

Das mit einem realen He-Streuinstrument gemessene Profil der reflektierten Intensität wird selbst bei einer ideal glatten Oberfläche eine bestimmte Halbwertsbreite $\Delta\varphi$ aufweisen, für die unter anderem die unvermeidliche Strahldivergenz des einfallenden He-Strahls und der endliche Öffnungswinkel des Detektors verantwortlich sind. Nach der Wahl eines Einfallswinkels φ_1 werden bei einer Oberfläche mit Terrassenbreiten jenseits einer bestimmten Größe alle

Winkelabstände der Maxima der Gitterfunktion kleiner als $\Delta\vartheta_f$ sein. Die Peakverbreiterung, die größere Terrassen verursachen, wird mit zunehmender Terrassengröße schwieriger meßbar. Um ein anschauliches Maß für die laterale Dimension zu erhalten, die ein Streuinstrument aufzulösen vermag, kann der Gedankengang umgekehrt werden. Die instrumentell bedingte Halbwertsbreite kann einer bestimmten Länge w_L bzw. Terrassenbreite auf der Oberfläche zugeordnet werden, die Anlaß gäbe zu einem Winkelabstand der Maxima der Gitterfunktion, welcher $\Delta\vartheta_f$ entspricht. w_L wird Transferbreite genannt. Für eine genauere Betrachtung sei auf die Literatur verwiesen /21/.

Bei einem für die Experimente dieser Arbeit typischen Spiegelwinkel von 68° und einer Wellenlänge der He-Atome von $0.55\text{\AA}$ berechnet sich mit den Apparaturdaten (s.u.) eine Transferbreite w_L von ca. $350\text{\AA}$. Schätzungsweise eine Peakverbreiterung von $1/5 \Delta\vartheta_f$ ist durch die Messung eines Intensitätsprofils beobachtbar, so daß Strukturen mit lateralen Dimensionen von maximal ca. $5w_L$ unterschieden werden können. Eine Oberfläche mit Terrassenbreiten jenseits dieser Größe würde Anlaß zu einem $I_0(\vartheta)$ -Kurvenverlauf ohne Extrema geben, der dem 'Debye-Waller'-Verhalten $I_0 \equiv I_\infty \exp(-c_\vartheta \cos^2\vartheta)$ folgt /22/.

2.4. He-Streuung und Wachstumsmorphologie

Die He-Streuung reagiert sehr empfindlich auf eine Störung der schwach korrigierten Ladungsdichteverteilung einer perfekten Pt(111)-Oberfläche. Defekte in diesem Sinne sind beispielsweise Adatome, Fehlstellen, kleinere Cluster oder Stufen. Sie geben Anlaß zu diffuser Streuung der thermischen He-Atome, d.h. ein Bruchteil der auf die Oberfläche treffenden He-Atome wird näherungsweise isotrop in den gesamten Halbraum gestreut. Typische Werte für den Streuquerschnitt Σ einzelner Störungen sind $\Sigma = 100\text{--}200\text{\AA}^2$ /23/. Der diffus streuende Bereich F , der sich einem Defekt auf der Oberfläche zuordnen läßt, ist mit Σ über die Beziehung $\Sigma = 2F$ verknüpft /24/. F entspricht typischerweise 10-30 Einheitszellen der Oberfläche und ist damit deutlich größer als die 'geometrische' Ausdehnung des Defekts von der Größenordnung einer Einheitszelle ($6.64\text{\AA}^2$). Verantwortlich hierfür ist eine Änderung der Polarisierbarkeit der Oberfläche durch die Störung. Dies beeinflußt den Streuprozess über die langreichweitigen dipolinduzierten Dipol-Kräfte und führt zu einem großen Wert von Σ . Für den Streuquerschnitt Σ_{Pt} einzelner Pt-Atome, der bisher noch nicht experimentell bestimmt werden konnte, wird in dieser Arbeit für quantitative Betrachtungen von einem Wert von $\Sigma_{Pt} = 180\text{\AA}^2$ ausgegangen. Dieser Streuquerschnitt bezieht sich auf einen Spiegelwinkel von

$\theta = 68^\circ$, wie er für die In-Phase Streuexperimente dieser Arbeit verwendet wurde und auf eine kinetische Energie der He-Atome von 67 meV.

Der Streuquerschnitt von Zusammenlagerungen einzelner Defekte mit jeweils bekanntem Streuquerschnitt kann mit Hilfe des Konzepts des geometrischen Überlapps /25/ näherungsweise berechnet werden (s. Anhang A). Entlang der Stufen existiert ein diffus streuendes Band einer Breite von ca. $12\text{\AA}^2$ /26/. Zur Veranschaulichung sind die diffus streuenden Bereiche von Adatomen, Adatom-Clustern und Stufen schematisch in Abb.5 dargestellt. Wenn zum Beispiel die Art der Defekte und ihre Zahl bekannt ist, können aus einer Messung der durch sie verursachten diffusen Streuung Rückschlüsse auf die Verteilung der Defekte auf

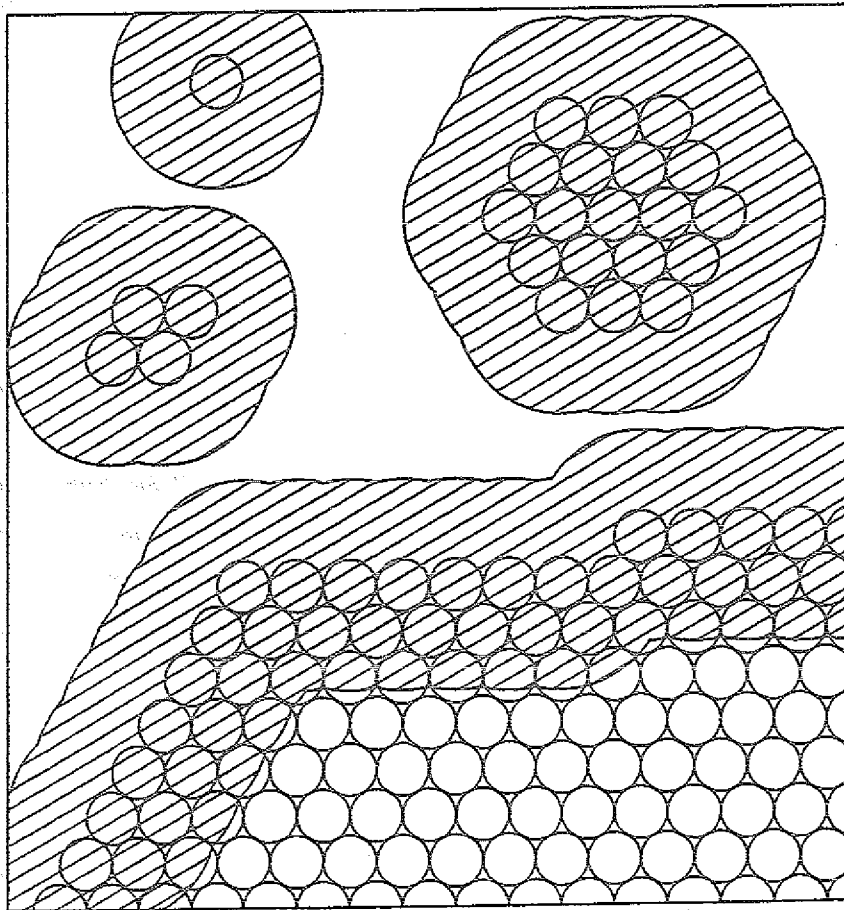


Abb.5 :

Schematische Darstellung von 'Defekten' während des Wachstums einer (111)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls. Die Kreise deuten Atome in der obersten Schicht an. Atome der darunterliegenden Schicht sind nicht dargestellt. Die schraffierten Bereiche um Adatome, Cluster und entlang Stufen bzw. Inselrändern streuen thermische He-Atome diffus, d.h. annähernd isotrop in den gesamten Halbraum.

der Oberfläche gewonnen werden /10/. Bei einer In-Phase Streugeometrie sind Informationen über diffuse Streuung in direkter Weise zugänglich: Wie oben erläutert wurde, beeinflusst eine Verteilung von verschiedenen Terrassenbreiten auf der Oberfläche die Halbwertsbreite des Intensitätspeaks nicht. In diesem Fall ist die Peakhöhe proportional zur gesamten Peak-Intensität. Die diffuse Streuung durch Defekte führt ebenfalls zu keiner Peakverbreiterung, die Peakhöhe bleibt ein Maß für die reflektierte Intensität. Die Abnahme der In-Phase Peakhöhe relativ zur reflektierten Intensität der ideal präparierten Oberfläche ist deshalb proportional zur diffusen Streuung von auf der Fläche erzeugten Defekten.

Beispielsweise bei der Homoepitaxie von Pt(111) sind die wesentlichen Defekte Pt-Adatome, kleine zweidimensionale Cluster und Stufen. Mit Hilfe einer Aufzeichnung der In-Phase Peakhöhe während des Wachstums kann auf die Entwicklung der Oberflächenmorphologie geschlossen werden: Zu Beginn des Wachstums einer Schicht existieren auf der Oberfläche stark diffus streuende Adatome und kleine Cluster, die In-Phase Reflektivität nimmt ab. Im weiteren Verlauf des Wachstums bilden sich im Falle der Homoepitaxie zweidimensionale Inseln, deren Randlänge und somit diffuse Streuung zunimmt¹. Die In-Phase Intensität als Funktion der Begasung mit Atomen sinkt weiter. Wenn die Oberfläche in einem idealen Schicht-für-Schicht-Wachstumsmodus wächst, d.h. wenn zunächst eine geschlossene atomare Schicht entsteht bevor das Wachstum der nächsten Schicht einsetzt, kommt es zur Koaleszens von zweidimensionalen Strukturen. Bei fortgesetzter Deposition nimmt die totale Inselrandlänge und damit die diffuse Streuung der Oberfläche ab, die In-Phase Reflektivität steigt wieder an. Bei vollständiger Komplettierung der Schicht wird die Anfangsintensität erreicht, und der Vorgang wiederholt sich. Das Entstehen und Verschwinden diffus streuender Strukturen während eines idealen Schicht-für-Schicht Wachstums sollte sich demnach in einem oszillierenden Verhalten der In-Phase Reflektivität als Funktion der Begasung zeigen, wie es in Abb.6 skizziert ist.

Von einem Massentransport zwischen Schichten spricht man, wenn beispielsweise Adatome durch Diffusion über eine Stufenkante hinweg auf die nächsttiefere Schicht gelangen. Falls ein derartiger Massentransport über Stufenkanten bzw. Inselränder hinweg nicht möglich ist, wachsen schon weitere Schichten, bevor die erste Schicht komplettiert ist. Während dieses sogenannten idealen Multischicht-Wachstums nimmt die Inselrandlänge und die diffuse Streuung der Oberfläche als Funktion der Begasung kontinuierlich zu. Entsprechend sinkt die In-Phase Reflektivität monoton, etwa wie es in Abb.6 angedeutet ist. Multischicht- und

¹ Um Verwirrung zu vermeiden soll der folgende Sprachgebrauch von 'Cluster' und 'Insel' in dieser Arbeit verwendet werden: Als Cluster und Inseln werden zweidimensionale Atomanordnungen bezeichnet, wobei Cluster aus wenigen Atomen bestehen und kleiner als Inseln sind.

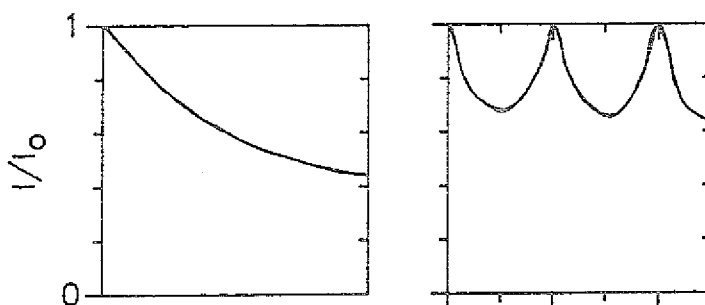
ideales

Multischicht-
Wachstum

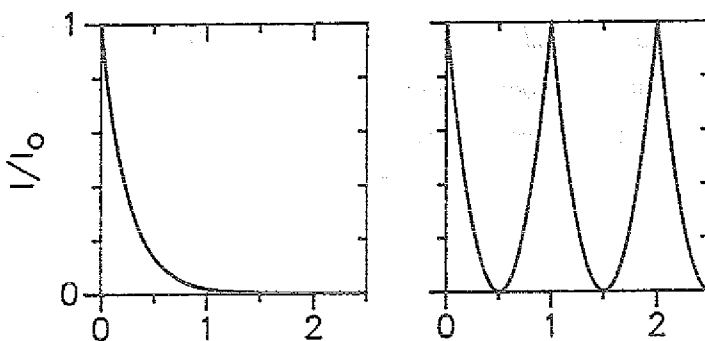
ideales

Schicht-für-Schicht-
Wachstum

In-Phase Streubedingung



Anti-Phase Streubedingung



Begasung [ML]

Begasung [ML]

Abb.6 :

Die theoretisch zu erwartenden In- und Anti-Phase Begasungskurven für idealisierte Wachstumsmoden (siehe Text), beobachtet mit einem idealen Instrument (beliebig gute Winkelauflösung). Sowohl bei einer In-Phase, als auch bei einer Anti-Phase Streugeometrie sind Oszillationen der gespiegelten He-Intensität während der Begasung ein Indiz dafür, daß die untersuchte Oberfläche in einem Schicht-für-Schicht-Wachstumsmodus wächst. Die Ursache der Abweichungen gemessener Begasungskurven z.B. in Abb.8 vom idealerweise zu erwartenden Kurvenverlauf werden zu Beginn von Kapitel 3 kurz angesprochen.

Schicht-für-Schicht-Wachstum können somit anhand der In-Phase Begasungskurven identifiziert werden.

Auch bei einer Anti-Phase Streugeometrie lassen sich diese beiden Wachstumsmodi in einfacher Weise unterscheiden. Für andere Beugungsmethoden, wie beispielsweise LEED /27/ oder die Röntgenbeugung /28/, die alle wesentlich unempfindlicher für diffuse Streuung an Oberflächendefekten sind, ist dies sogar die einzig praktikable Streubedingung zur Untersuchung des Wachstumverhaltens einer Oberfläche. Bei einer Anti-Phase Streugeometrie interferieren die Streuamplituden benachbarter Schichten destruktiv. Da die Streuamplitude proportional zur 'sichtbaren' Fläche einer Schicht ist, ergibt sich die normierte Anti-Phase Intensität als Quadrat der alternierenden Summe der 'sichtbaren' Flächenanteile verschiedener Schichten.

Höchstens zwei Schichten sind 'sichtbar' bei einem idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum. Der Intensitätsverlauf während des Wachstum einer Schicht sollte deshalb (s. Abb.6) ein parabelförmiges Verhalten aufweisen :

$$I/I_0 = ((1 - \theta) - \theta)^2 = (1 - 2\theta)^2 \quad , \text{ mit } 0 \leq \theta \leq 1 \quad .$$

θ bezeichnet die deponierte Materialmenge in Einheiten von Monolagen. Ein ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum verursacht somit ein oszillierendes Verhalten der Anti-Phase Intensität als Funktion der Begasung. Das Multischicht-Wachstum dagegen führt zu einer exponentiellen Abnahme der Anti-Phase Reflektivität gemäß /29/ :

$$I/I_0 = e^{(-4\theta)} \quad , \text{ mit } \theta \geq 0 \quad .$$

Sowohl eine In- als auch eine Anti-Phase Streugeometrie erlaubt somit die Unterscheidung der Wachstumsmodi: Oszillationen der gespiegelten Intensität als Funktion der Begasung deuten auf ein Schicht-für-Schicht-Wachstum, eine monotone Abnahme auf ein Multischicht-Wachstum hin (Abb.6).

Aus dem Vergleich von In- und Anti-Phase Daten können in einfacher Weise Informationen über die Größe der streuenden Oberflächenstrukturen gewonnen werden. Wenn auf der Oberfläche kleine, ausschließlich diffus streuende Strukturen existieren, werden sich In- und Anti-Phase Intensitäten (aus physikalischen Gründen) nicht unterscheiden. Es gibt in diesem Fall keine Streuamplituden aus benachbarten Schichten, die sich destruktiv bzw. konstruktiv überlagern könnten.

Wenn dagegen größere Oberflächenstrukturen mittels He-Streuung untersucht werden, etwa eine Morphologie aus verschiedenen Terrassen und Inseln, gibt dies Anlaß zu einer kleineren Peakhöhe bei einer Anti-Phase Streubedingung als bei einer In-Phase Geometrie. Denn bei einer In-Phase Streubedingung interferieren die Streubeiträge aller reflektierenden Oberflächenbereiche konstruktiv, bei einem Anti-Phase Spiegelwinkel dagegen überlagern sich die Streuamplituden benachbarter Terrassen destruktiv.

Bei beugenden Strukturen, die viel größere laterale Dimensionen als die Transferbreite aufweisen, werden die Peakhöhen bei In- oder Anti-Phase Bedingungen aus instrumentellen Gründen ununterscheidbar (Die Winkelabstände der Maxima der Gitterfunktion liegen deutlich innerhalb der Winkelauflösung $\Delta\theta$ des Instruments). Diese Aussagen, wie auch alle weiteren bezüglich He-Intensitäten, gelten für normierte, d.h. 'Debye-Waller-Effekt korrigierte' Intensitäten I/I_0 . Wenn also der Verlauf der In-Phase Peakhöhe während des Wachstums einer Oberfläche von dem Verlauf bei einer Anti-Phase Streugeometrie nicht wesentlich verschieden ist, deutet das auf die Entstehung entweder sehr kleiner, rein diffus streuender Strukturen oder auf das Vorhandensein sehr großer Inseln und Terrassen. Im Falle der Entstehung rein diffus streuender Strukturen wird es zu einer starken Abnahme der Intensität I/I_0 kommen. Wenn große Inseln und Terrassen wachsen, bleibt dagegen die Intensität I/I_0 nahezu konstant.

2.5. Die Molekularstrahl-Apparatur

Eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung wohldefinierter Experimente an Oberflächen ist die Präparation und die Charakterisierung sauberer Flächen sowie ihre Reinhaltung während des Experiments. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann abgeschätzt werden, daß ein Umgebungsdruck von ca. 10^{-6} mbar ausreicht, damit jedes Oberflächenatom im Mittel einmal pro Sekunde von einem Gasteilchen 'getroffen' wird /30/. Wenn jedes die Oberfläche treffende Gasteilchen adsorbiert und dort bleibt, ist selbst bei einem Umgebungsdruck von 10^{-9} mbar die gesamte Oberfläche durch Gasteilchen aus der Umgebung innerhalb weniger als 20 Minuten vollständig belegt. Experimente zur Untersuchung von Einkristalloberflächen erfolgen aus diesen Gründen meist in Apparaturen, in denen ein Ultra-Hochvakuum (UHV) mit Basisdrücken von weniger als 10^{-10} mbar aufrechterhalten wird. Nachdem die Probe in der gewünschten Orientierung mit verschiedenen Methoden aus einem größeren Einkristall herausgearbeitet /31/ und die Oberfläche sorgfältig poliert wurde, geschieht die abschließende Präparation der Oberfläche innerhalb der Apparatur. Dort erlauben Oberflächenanalysemethoden wie beispielsweise LEED, AES und die He-Streuung eine Kontrolle der Oberflächenqualität.

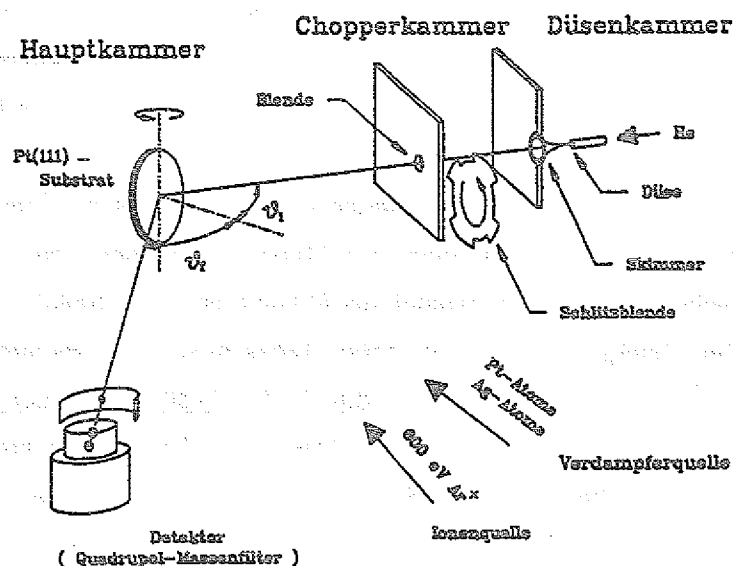


Abb.7:

Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur. Der He-Strahl tritt aus der Düse durch den Skimmer in die Chopperkammer. Hier wird er für einen phasenempfindlichen Nachweis mit Hilfe einer Schlitzblende (Chopper) moduliert und gelangt durch eine Blende in die Hauptkammer.

Die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Experimente wurden an einer Molekularstrahl-Apparatur durchgeführt, die schematisch in Abb.7 dargestellt ist. In größerem Detail ist sie bei Kunkel /12/ beschrieben. Das Instrument besteht aus drei separat durch Turbomolekularpumpen evakuierten Edelstahlkammern. In der Düsen- und der Chopperkammer wird der Molekularstrahl erzeugt und für einen phasenempfindlichen Nachweis moduliert, bevor beim Eintritt in die Hauptkammer sein Öffnungswinkel durch eine Blende definiert wird. Die Hauptkammer enthält die zu untersuchende Probe, Instrumente zur Charakterisierung der Oberfläche (LEED, AES) sowie einen beweglichen Quadrupol-Massenfilter zum Nachweis der an der Oberfläche gestreuten He-Atome. Eine Aufdampfquelle erlaubt die Begasung der Fläche mit Pt- oder Ag-Atomen, eine Ionenquelle dient zur Abtragung von Substratschichten zu Präparationszwecken.

Der He-Strahl wird erzeugt, indem He unter hohem Druck (150 bar) durch eine Öffnung von $10\mu\text{m}$ Durchmesser in die Düsenkammer expandiert. Dies geschieht mit einer Flußrate von ca. 1.2 mbar l/s . Die Wellenlänge beträgt $\lambda = 0.554\text{\AA}$ entsprechend einer kinetischen Energie der He-Atome von 67meV . Die Unsicherheit im Betrag der Geschwindigkeit v der He-Atome $\Delta v/v$ liegt bei ca. 2%. Der Kernbereich des Strahls wird durch einen sogenannten Skimmer

'abgeschält' und gelangt in die Chopperkammer. Hier moduliert eine rotierende Schlitzblende den He-Strahl und ermöglicht eine Verbesserung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses beim Nachweis der gestreuten He-Atome mittels der Lock-In-Technik. Durch eine Blende von 0.2mm Durchmesser erreicht der He-Strahl die Hauptkammer mit einem Öffnungswinkel von 0.15° und trifft hier auf die zu untersuchende Oberfläche. Die Entfernung Düse-Probe beträgt ca. 140mm. Bei senkrechtem Einfall 'beleuchtet' der He-Strahl eine Probenfläche von ca. 0.11mm^2 . Die Auftrefferate der He-Atome liegt bei ca. $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, das entspricht einem lokalem He-Druck von ca. 10^{-4} mbar . Eine Turbomolekularpumpe und eine Titanpumpe mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Sublimationswand evakuieren die Hauptkammer auf einen Restgasdruck von $\leq 5 \times 10^{-11} \text{ mbar}$. Während des Betriebs der Apparatur mit He-Strahl verursacht der erhöhte He-Partialdruck in der Hauptkammer einen Druckanstieg von ca. $3 \times 10^{-8} \text{ mbar}$.

Die zu untersuchende Oberfläche ist auf einem Manipulator befestigt, der eine begrenzte Verschiebung in alle Raumrichtungen sowie eine Rotation um die Achse senkrecht zur Streuebene ermöglicht. Eine Flüssig-Stickstoff Kühlung dient zum Erzeugen von Substrattemperaturen bis hinab zu 80K, die Heizung erfolgt durch Strahlungswärme und Elektronenstoß. Typische Kühlzeiten nach Heizen auf ca. 1000K sind etwa 15 Minuten. Die Temperatur der Oberfläche kann mittels eines an der Probe befestigten NiCr-Ni Thermoelements und einer Regeleinheit auf $\pm 1\text{K}$ genau konstant gehalten werden.

Eine neue Pt(111)-Probe wurde durch wiederholte Zyklen, bestehend aus Heizen in Sauerstoffumgebung, anschließendem Zerstäuben mit 600eV-Ar⁺-Ionen und Ausheilen bei ca. 1100K gereinigt, bis im Auger-Spektrum der Oberfläche keine Verunreinigungen mehr nachzuweisen waren. Zu Beginn jedes Meßtages erfolgte ein solcher Reinigungszyklus. Nach jeder Pt-Begasung der Probe wurde das deponierte Material durch Zerstäuben mit Ar-Ionen wieder abgetragen. Diese Prozedur hat sich vor allem bei hohen Substrattemperaturen als unentbehrlich für die Erzeugung reproduzierbarer Ergebnisse erwiesen. Aufgedampfte Ag-Schichten konnten durch kurzzeitiges Heizen auf ca. 1000K entfernt werden.

Nachgewiesen werden die He-Atome, indem ein Bruchteil aller Atome und Moleküle innerhalb eines kleinen Volumens ionisiert und durch ein Linsensystem in einen Quadrupol-Massenfilter abgelenkt wird. Diesen können nur He-Atome passieren, die man dann mittels eines Elektronenvervielfachers und nachgeschalteter Elektronik detektiert. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für He-Atome, gleichgültig ob Signal- oder Untergrundteilchen, beträgt ca. 10^{-6} . Ionisations-einheit, Massenfilter und Elektronenvervielfacher sind auf einem Goniometer montiert, welches die Positionierung des Ionisationsvolumens auf der Oberfläche eines Kugelsegments um

die Probe als Mittelpunkt mit einem von 100 bis 400 mm variablen Radius erlaubt. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde ein Radius von 400 mm gewählt. Der Akzeptanzwinkel des Detektors betrug in dieser Position 0.14° . Die erreichbare Genauigkeit der Winkeleinstellung des Goniometers liegt bei ca. 0.05° . Zusammen mit der Rotationsmöglichkeit der Probe um eine Achse senkrecht zu Streuebene läßt sich die Streugeometrie problemlos in weiten Bereichen variieren. Auf diese Eigenschaft der Molekularstrahl-Apparatur wurde besonderer Wert gelegt, so daß man auf die übliche Reduzierung des He-Partialdrucks (d.h. des He-Untergrundsignals) in der Umgebung des Ionisationsvolumens durch eine differentielle Pumpstufe verzichtete. Der Dynamische Bereich des Detektors, d.h. das Verhältnis aus kleinster zu größter nachweisbarer He-Strahlintensität, hat deshalb bei einer Zeitkonstanten von 3s einen vergleichsweise moderaten Wert von ca. 10^3 .

Eine Verdampferquelle ermöglicht die Pt-, bzw. Ag-Begasung der Pt(111)-Probe mit einer Homogenität des Teilchenflusses über die Probe von besser als 99.8% bei dem meistgewählten In-Phase Spiegelwinkel von $\vartheta = 68.4^\circ$. Sie besteht aus einer wassergekühlten Halterung für eine flache Scheibe des jeweiligen zu verdampfenden Materials von ca. 1mm Dicke und ca. 14mm Durchmesser. Die Scheibe wird durch Elektronenstoß geheizt (auf ca. 1800K bei Pt und ca. 800K bei Ag). Die Auftreffrate der Atome auf die ca. 60mm entfernte Probe wurde mit Hilfe von Intensitätssoszillationen bei Probertemperaturen des Schicht-für-Schicht-Wachstums geeicht. Genauere Angaben bezüglich des Aufbaus der Verdampferquelle oder der vom Winkel relativ zur Probe abhängigen Homogenität des Teilchenflusses finden sich in Referenz 12.

3. Die Entstehung und das Wachstum von Schichten bei der

Homoepitaxie von Pt(111)

Die Entwicklung der Oberflächenmorphologie einer Pt(111)-Fläche während der Begasung mit Pt-Atomen läßt sich in Abhängigkeit der Substrattemperatur und Begasungsrate in verschiedene Bereiche einteilen, die von einem einheitlichen Wachstumsverhalten dominiert werden. Es wurden vier Wachstumsmodi identifiziert /12,13,14,32,33,34,35/: Wachstum durch Stufenwanderung, das quasiideale Schicht-für-Schicht-Wachstum ($2D_R$ -Wachstum), das Multischicht-Wachstum und bei niedrigeren Substrattemperaturen das Wiedereinsetzende-Schicht-für-Schicht-Wachstum ($2D_T$ -Wachstum). Diese Wachstumsmodi werden nachfolgend an Hand jeweils typischer In-Phase Begasungskurven (Abb.8) kurz beschrieben. Für eine ausführliche Diskussion sei insbesondere auf die Dissertation von R. Kunkel /12/ verwiesen.

Bei hohen Substrattemperaturen ist die Beweglichkeit der deponierten Atome so groß, daß sie die bei realen Pt(111)-Oberflächen immer vorhandenen monoatomaren Terrassenstufen erreichen und sich dort effektiv anlagern können. Die Adatomdichte auf den präexistenten Terrassen ist infolgedessen nur gering und erlaubt keine Keim- und Inselbildung. Könnte man einen festen Ausschnitt der Kristalloberfläche unter diesen Bedingungen genügend vergrößert betrachten, zeigten sich wegen der kontinuierlichen Anlagerung von Adatomen gleichmäßig durchs Gesichtsfeld wandernde Stufen. Dieser Wachstumsmodus wird als Stufenpropagation bezeichnet. Die Pt(111)-Fläche zeigt dieses Wachstumsverhalten bei einer Begasungsrate von $1/30 \text{ ML/s}^1$ oberhalb von ca. 880K, wenn sie wie im vorliegenden Fall mittlere Terrassenbreiten von ca. $1000\text{\AA}$ aufweist. Im Idealfall ändert sich die mittlere Stufendichte und damit die reflektierte In-Phase Intensität nicht. Die Wachstumsmorphologie unterscheidet sich nach beliebiger Begasung nicht von der Anfangssituation eines optimal präparierten Substrats und entspricht der Gleichgewichtsmorphologie einer wachsenden realen Pt(111)-Oberfläche. Die 902K-Kurve in Abb.8 zeigt im wesentlichen dieses Verhalten bis auf eine geringe Abnahme der reflektierten He-Intensität auf ein stationäres Niveau. Nach Unterbrechung der Begasung steigt die Reflektivität wieder auf den Anfangswert an. Die geringe Abnahme der He-Intensität während der Begasung läßt sich als eine kinetische Aufräuhung der präexistenten Stufen interpretieren /34/.

¹ Die praktische Einheit 'Monolage' ML bezeichnet eine Materialmenge von einer monoatomar 'dicken' Schicht, bezogen auf eine bestimmte Oberfläche. 1ML entspricht auf einer Pt(111)-Fläche ca. $1.5 \times 10^{15} \text{ Atomen/cm}^2$.

Eine Erniedrigung der Substrattemperatur führt zur Ausbildung von Wachstumsmodi, deren Wachstumsmorphologie deutlich von der Gleichgewichtsmorphologie abweichen. Zunächst schließt sich bei einer Begasungsrate von 1/30 ML/s zwischen ca. 450K und ca. 880K das $2D_H$ -Wachstum an. Die reduzierte Beweglichkeit und eine verringerte Adatomanlagerung an Stufen führt zu einer Zunahme der Adatomdichte auf den präexistenten Terrassen. Es bilden sich Flächenkeime, die zu zweidimensionalen Inseln weiterwachsen. Damit einher geht eine Zunahme der totalen Inselrandlänge, also ein Anstieg der diffusen Streuung der wachsenden Strukturen. Erst Koaleszenz und eine weitgehende Komplettierung der ersten Schicht führen zu einer Abnahme der diffus gestreuten Intensität, bevor sich in der zweiten Schicht Flächenkeim-, Inselbildung und Koaleszenz wiederholen. Dieses periodische Entstehen und Verschwinden diffus streuender Strukturen zeigt sich in Oszillationen der In-Phase Intensität (s. Abb.8).

Bei Substrattemperaturen zwischen ca. 380K und ca. 450K kommt es bei einer Begasungsrate von 1/30 ML/s zum sogenannten Multischicht-Wachstum. Der bei höheren Temperaturen deutliche Massentransport zwischen verschiedenen Schichten ist hier stark eingeschränkt. Während Adatome innerhalb einer Schicht, bzw. auf einer Insel durchaus beweglich sind, können sie tieferliegende Schichten durch Diffusion über Inselränder hinweg nur mit wesentlich reduzierter Wahrscheinlichkeit erreichen. Für letzteren atomaren Prozeß postulierten Kunkel et al. /12,14,32/ die Existenz einer Aktivierungsbarriere E_{stufe} in Anlehnung an Beobachtungen mit dem Feldionenmikroskop (FIM) /37/. E_{stufe} soll etwas höher als die Diffusionsenergie sein, so daß Adatome mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Schicht verbleiben, in der sie auf die Oberfläche treffen. Bei Überschreiten einer bestimmten Adatomdichte kommt es jetzt auch auf einer Insel zur Flächenkeim- und Inselbildung, lange bevor tiefere Schichten geschlossen sind. Auf diese Weise nimmt während der Begasung die Zahl der 'sichtbaren' Schichten bzw. die Dicke der Wachstumsfront kontinuierlich zu, ebenso wie insgesamt die Länge der Inselränder und die diffuse Streuung. Man kann dies auch als eine stetige Zunahme der dreidimensionalen Rauigkeit der Substratoberfläche bezeichnen. Der Multischicht-Wachstumsmodus ist daher durch eine monotone Abnahme der reflektierten In-Phase-Intensität gekennzeichnet (Abb.8).

Eine Pt-Begasung bei Substrattemperaturen unterhalb 380K bis hinab zu wenigstens 80K führt bei einer Begasungsrate von 1/30 ML/s zum $2D_T$ -Wachstum (Abb.8). Die In-Phase Begasungskurve zeigt erneut Oszillationen, ein Indiz für einen effektiven Massentransport zwischen Schichten. Diesmal allerdings sind sie stark gedämpft und einer monotonen Intensitätsabnahme überlagert. Letzteres deutet hin auf eine Zunahme der Dicke der Wachstumsfront /27/, im Gegensatz zum $2D_H$ -Wachstum bei höheren Substrattemperaturen. Die 275K

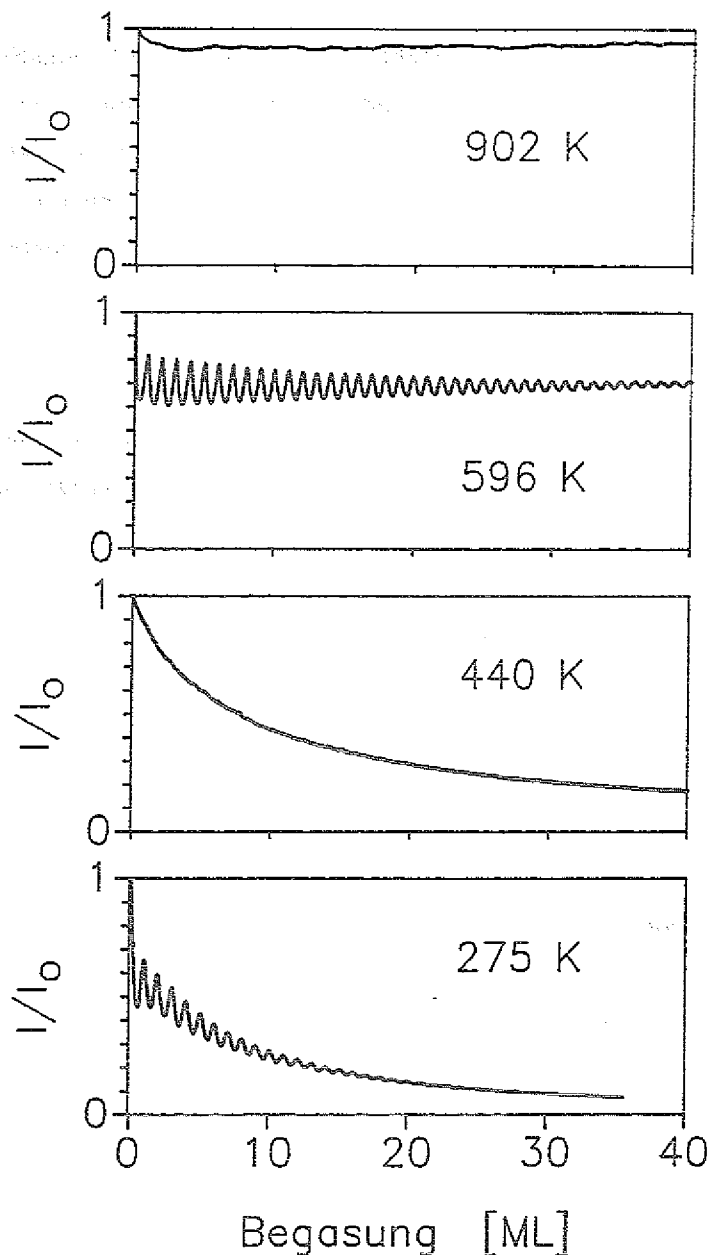


Abb.8 :

Die vier Wachstumsmodi der Pt(111)-Oberfläche oberhalb Substrattemperaturen von 80K. Die vier gezeigten In-Phase Begasungskurven ($\theta = 68.4^\circ$) sind typische Beispiele für vier Temperaturbereiche, welche ein einheitliches Wachstumsverhalten aufweisen. Die Begasungsrate betrug ca. $1/30 \text{ ML/s}$.

Begasungskurve liegt im Vergleich zur 440K-Kurve insgesamt deutlich tiefer, d.h. es entstehen im Mittel sehr viel kleinere Strukturen.

Dies wurde experimentell bestätigt und präzisiert durch eine Untersuchung des gleichen Wachstumssystems mit dem Rastertunnelmikroskop /38/: Bei 205K entstehen fraktalähnliche Wachstumsformen mit sehr rauen Inselrändern. Kunkel et al. /14/ und Poelsema et al. /32/ schlagen vor, daß der Massentransport zwischen Schichten während des $2D_T$ -Wachstums

dadurch zustandekommt, daß die Aktivierungsbarriere E_{stufe} für die Adatomdiffusion über Inselränder hinweg bei rauen Inselrändern und/oder kleinen Inseln stark abnimmt oder gar verschwindet. Unterstützt wird diese Vermutung durch Untersuchungen von kleinen Clustern mit dem Feldionenmikroskop. Diese zeigen, daß Adatome auf größeren Clustern mit hoher Wahrscheinlichkeit verbleiben. Wenn Atome auf kleinere Cluster oder Cluster mit unregelmäßigen Rand aufgebracht werden, können sie dagegen leichter die tiefergelegene Schicht erreichen /39/.

Dieses Kapitel beschäftigt sich ausführlich mit der Frage, inwieweit kleine Inseln und/oder rauhe Inselränder den Massentransport zwischen Schichten begünstigen. Ziel der detaillierten Untersuchung des Wachstums in einem weiten Substrattemperatur- und Begasungsraten-Bereich war eine mögliche Isolation von atomaren Prozessen und Mechanismen, die für das Wachstum von Bedeutung sind.

3.1. Die Anfangsstadien des Wachstums

Im folgenden wird zunächst kurz auf die 'traditionellen' Vorstellungen über die Keimbildung eingegangen. Die sich anschließenden Abschnitte stellen die Ergebnisse einer ausführlichen Untersuchung der Anfangsstadien des homoepitaktischen Wachstums einer Pt(111)-Oberfläche vor. Die zentralen experimentellen Resultate und ein Erklärungsmodell werden in Abschnitt 3.3 erläutert.

3.1.1. Die 'traditionelle' Sicht der Keimbildung

In atomistischen Theorien der Entstehung von Keimen zu Beginn des Wachstums einer Kristalloberfläche /40/ wird im wesentlichen durch folgendes Szenario während der Anfangsstadien des Wachstums beschrieben:

Die kontinuierliche Begasung eines Substrats mit Atomen verursacht einen Anstieg der Adatomdichte auf der Oberfläche. Durch Kollisionen diffundierender Adatome entstehen kleine Cluster aus wenigen Atomen mit einer bestimmten Lebensdauer. Mit zunehmender Größe eines kompakten Clusters nimmt seine Bindungsenergie und damit seine Stabilität und Lebenserwartung zu. Ab einer bestimmten kritischen Größe überwiegen im Mittel die Adatom-Anlagerungsprozesse an den Cluster die Ablöseprozesse von Clusteratomen, es bildet sich ein stabiler Wachstumskeim. Dieser stellt eine effektive Senke für diffundierende Adatome

dar, und durch weitere Anlagerungen entsteht eine größere Insel. Im Falle des homoepitaktischen Wachstums nahe einer Gleichgewichtssituation erfolgen Keimbildung und Wachstum einer Schicht in zwei Dimensionen /41/. Im folgenden wird von der Bildung derartiger Flächenkeime ausgegangen. Durch die effektive Anlagerung von Adatomen sinkt die Adatomdichte in einer gewissen Umgebung von stabilen Flächenkeimen soweit ab, daß dort keine neuen stabilen Flächenkeime mehr entstehen können. Nach Erreichen einer bestimmten Dichte an stabilen Flächenkeimen und Inseln unterschreitet die Adatomdichte praktisch überall auf der Oberfläche den für eine Keimbildung notwendigen Wert. Alle deponierten Atome lagern sich an schon existierende Flächenkeime und Cluster- oder Inselränder an.

Die Dichte der stabilen Flächenkeime und damit auch die Inseldichte zu Beginn des Schichtwachstums wird beeinflußt durch sowohl die Oberflächentemperatur als auch die Begasungsrate: Ungehindert diffundierende Adatome besuchen in einer Zeiteinheit eine bestimmte Zahl von Gitterplätzen, die bei höheren Oberflächentemperaturen zunimmt. Der 'Einzugsbereich' an Adatomen eines stabilen Flächenkeims wächst deshalb mit steigender Substrattemperatur. Der Oberflächenbereich, wo die Adatomdichte für eine Keimbildung ausreicht, wird dementsprechend kleiner. Eine Erhöhung der Substrattemperatur führt deshalb zur Entstehung einer geringeren Zahl von stabilen Flächenkeimen. Es wachsen weniger und, betrachtet bei fester Bedeckung, größere Inseln.

Die Begasung der Oberfläche mit erhöhter Rate hat den entgegengesetzten Effekt auf die Flächenkeimdichte: Die mittlere Adatomdichte steigt an, und der Oberflächenbereich in der Nähe von stabilen Keimen, wo die Adatomdichte für eine Keimbildung nicht ausreicht, wird kleiner. Anders ausgedrückt, nimmt die mittlere Zeit zwischen zwei Auftreffereignissen pro Flächeneinheit mit Erhöhung der Rate ab. Dementsprechend steht den Adatomen weniger Zeit zur Verfügung, um sich effektiv an Stufen- oder Inselrändern anzulagern. Die Zahl der Adatomkollisionen nimmt zu. Bei konstanter Substrattemperatur entstehen bei erhöhter Rate deshalb mehr stabile Flächenkeime, und es bilden sich bei identischer Bedeckung kleinere Inseln.

3.1.2. Die erhöhte Flächenkeimdichte bei hohen Oberflächentemperaturen

Wenn man die Wachstumsmorphologien zweier Pt(111)-Oberflächen mit unterschiedlichen Flächenkeimichten bei gleicher Bedeckung (z.B. 0.1 ML) bezüglich der Streuung thermischer He-Atome vergleicht, so streut bei der Oberfläche mit der höheren Flächenkeimdichte ein größerer Oberflächenbereich diffus. Die Reflektivität dieser Fläche bei einer In-Phase Streugeometrie wird geringer sein. So ist, gemäß den 'traditionellen' Vorstellungen über die Anfangsstadien des kristallinen Wachstums aus der Gasphase, zu erwarten, daß die In-Phase

Reflektivität bei höheren Substrattemperaturen größer ist, wenn man verschiedene Begasungskurven bei kleiner und gleicher Bedeckung vergleicht. Ein solches Verhalten wird auch bei Substrattemperaturen von 80K bis ca. 400K tatsächlich beobachtet. Die beiden In-Phase Begasungskurven bei 440K und 596K aus Abb.8 widersprechen jedoch dieser Vorhersage. Abb.9 zeigt zum besseren Vergleich nur die anfängliche Abnahme der Intensität bei beiden Oberflächentemperaturen.

Bis zu einer Bedeckung von ca. 1.7ML ist die Reflektivität bei der tieferen Substrattemperatur größer als bei der höheren Wachstumstemperatur. Während die Intensitätsabnahme der 440K-Kurve als Funktion der Begasung langsamer und mit nahezu einheitlicher Steigung erfolgt, fällt die He-Reflektivität der 600K-Kurve zunächst sehr stark, um oberhalb von 0.1ML kaum noch abzunehmen. Dieser Verlauf der 600K-Begasungskurve ist konsistent mit der anfänglichen Entstehung von kleinen Inseln, die erst oberhalb einer Bedeckung von ca. 0.06ML zu größeren Strukturen weiterwachsen, wie weiter unten im einzelnen diskutiert wird.

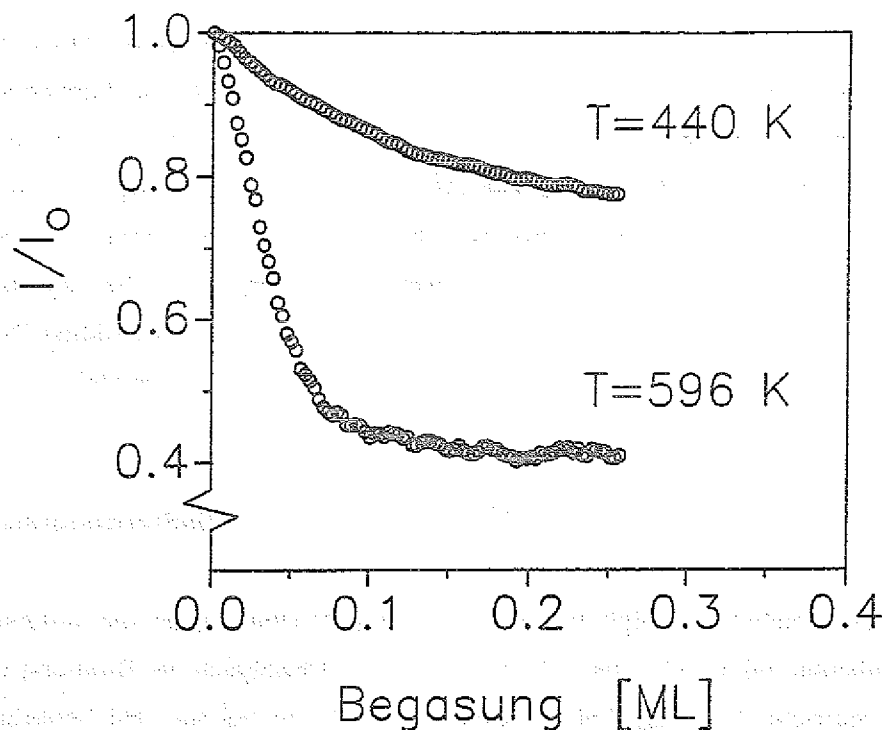


Abb.9 :

Die Anfangsstadien des Schichtwachstums. Bei einer Substrattemperatur von ca. 600K entstehen anfangs kleinere mittlere Wachstumsstrukturen als bei ca. 400K. ($\theta=68.4^\circ$, $R=1/27$ ML/s)

Die Flächenanteile der sichtbaren Schichten x_n sind beim idealen Multischicht-Wachstum gemäß einer Poissonverteilung auf verschiedene Schichten verteilt /42/: $x_n = \theta^n \exp(-\theta) / n!$. Der Index n nummeriert sukzessive die wachsenden Schichten, wobei $n=0$ die Substratschicht bezeichnet. θ entspricht der deponierten Materialmenge in 'Einheiten' von Monolagen ML. Wenn nun beispielsweise 0.1 ML Pt aufgedampft wird, liegen weniger als 10% des Deponats in der zweiten oder einer höheren Schicht vor. Auch wenn der Verlauf der 440K-Begasungskurve bei größeren Bedeckungen charakteristisch für das Multischicht-Wachstum ist, darf deshalb eine Flächenkeimbildung in der nächsten Schicht für kleine Bedeckungen vernachlässigt werden.

Um die Diskrepanz der Beobachtung einer erhöhten Dichte kleiner Strukturen bei hohen Temperaturen und dem 'traditionellen' Bild der Keimbildung genauer zu untersuchen, ist es sinnvoll, ein 'Maß' für die Keimdichte einzuführen. Über die Anfangssteigung einer Begasungskurve kann im Grenzfall kleiner Bedeckungen die Größe Σ' mit der folgenden Beziehung definiert werden /42/:

$$I/I_0 = 1 - \Sigma' n_s \theta \quad , \quad \theta \rightarrow 0$$

Σ' ist der effektive Streuquerschnitt für diffuse Streuung pro aufgebrachtes Pt-Atom. n_s bezeichnet die Zahl der Gitterplätze pro Einheitsfläche ($1/n_s$ entspricht im vorliegenden Fall $6.64 \text{ \AA}^2$, der Fläche einer Pt(111)-Einheitszelle). Je steiler die Anfangssteigung, d.h. je größer Σ' und stärker die diffuse Streuung, desto kleiner die mittlere Inselgröße im Anfangsstadium des Wachstums, bzw. größer die Keimdichte. Wie im Anhang A näher erläutert ist, läßt sich Σ' mit Hilfe des Überlapp-Konzepts /25/ näherungsweise für beliebige Cluster geometrisch konstruieren, wenn der Streuquerschnitt für diffuse Streuung eines isolierten Pt-Adatoms Σ_P bekannt ist. Bei kompakten zweidimensionalen Strukturen nimmt Σ' mit zunehmender Cluster- bzw. Inselgröße monoton ab.

Abb.10 zeigt Σ' als Funktion der Substrattemperatur T bei einer einheitlichen Begasungsrate von ca. $1/500 \text{ ML/s}$. Jedem Meßpunkt liegt eine eigene Begasungskurve zugrunde. Zunächst fällt Σ' mit zunehmender Oberflächentemperatur ab, erreicht ein Minimum bei 400K, um dann steil anzusteigen. Zwischen 500K und 700K nimmt Σ' maximale Werte an und fällt mit höheren Substrattemperaturen wieder leicht ab. Auffallend ist eine starke Streuung der Meßwerte bei hohen Temperaturen. Es wird sich in Abschnitt 3.4 zeigen, daß sich dies, ebenso wie die Abnahme von Σ' jenseits 750K, auf den Einfluß von Stufen zurückführen läßt.

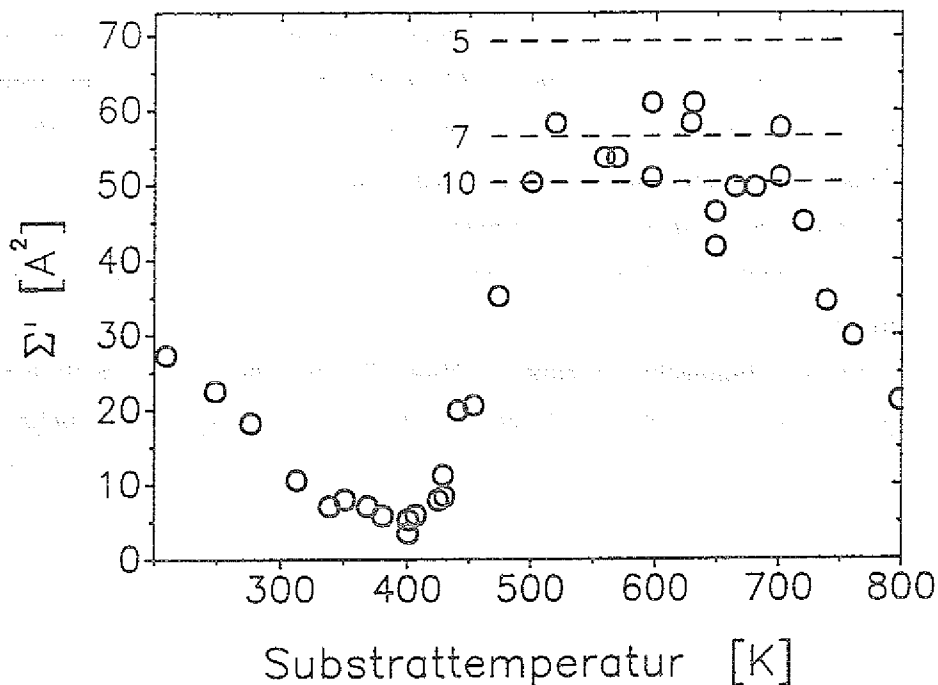


Abb.10 :

Der effektive Streuquerschnitt Σ' für diffuse Streuung thermischer He-Atome an Wachstumsstrukturen nach einer Pt-Begasung von wenigen Prozent. Jedem Meßpunkt liegt eine eigene In-Phase-Begasungskurve zugrunde. Die Begasungsrate beträgt einheitlich ca. $R = 1/500$ ML/s.

Die traditionellen atomistischen Keimbildungstheorien erwarten für eine feste Begasungsrate wie im vorliegenden Fall eine geringere Keimdichte bei höheren Oberflächentemperaturen. In Einklang mit dieser Vorhersage ist die Temperaturabhängigkeit von Σ' nur unterhalb 400K. Ein quantitativer Vergleich zwischen Theorie und Experiment erweist sich in diesem Temperaturbereich allerdings als schwierig, da zwischen 200K und 400K ein Übergang von fraktalähnlichen zu kompakteren Wachstumsformen stattfindet /38/. Der vergleichsweise geringe diffus streuende Rand kompakter Inseln verstärkt den Abfall von Σ' mit steigender Substrattemperatur. Ohne eine genauere Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Form wachsender Inseln ist eine Bestimmung der Keimdichte nicht möglich.

Der steile Anstieg von Σ' um eine Größenordnung oberhalb ca. 400K zeigt, daß hier die Größe der anfänglich wachsenden Inseln mit steigender Substrattemperatur stark abnimmt. Diese Temperaturabhängigkeit der Inselgröße, bzw. Flächenkeimdichte steht in klarem Widerspruch zum traditionellen Bild der Keimbildung. Der Wert von $\Sigma' \approx 55 \text{ Å}^2$ im Temperaturbereich zwischen 500K und 700K ist konsistent mit der Entstehung sehr kleiner kompakter Inseln bzw. Cluster aus nur 7 bis 10 Atomen (s. Anhang A). Für diese Abschätzung wird vorausge-

setzt, daß zu Beginn des Wachstums eine schmale Größenverteilung der Cluster existiert. Die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Experimente zur genaueren Charakterisierung der kleinen Wachstumsstrukturen unterstützen diese Annahme.

Der typische Verlauf der Begasungskurven in diesem Temperaturbereich zeigt nur eine geringe Änderung der Steigung als Funktion der Bedeckung bis ca. 0.08ML (s. Abb.9). Zusammen mit dem hohen Wert von Σ' und unter der Annahme einer schmalen Clustergrößenverteilung deutet der anfängliche Kurvenverlauf darauf hin, daß bis zu Begasungen von ca. 0.06ML kleine, vollständig diffus streuende Cluster aus nur wenigen Atomen entstehen [42]. Erst bei höheren Bedeckungen wachsen größere Strukturen. Diese Interpretation wird unterstützt durch den typischen Verlauf der Anti-Phase Begasungskurven im Temperaturbereich zwischen 500K und 700K bei entsprechender Begasungsrate. Sie zeigen ebenfalls eine gleichmäßige Intensitätsabnahme mit einem effektiven Streuquerschnitt von ca. $55\text{\AA}^2$. Erst oberhalb einer Bedeckung von ca. 0.08ML weichen der Verlauf der In- und Anti-Phase Begasungskurven deutlich voneinander ab, wobei die Anti-Phase Kurve eine

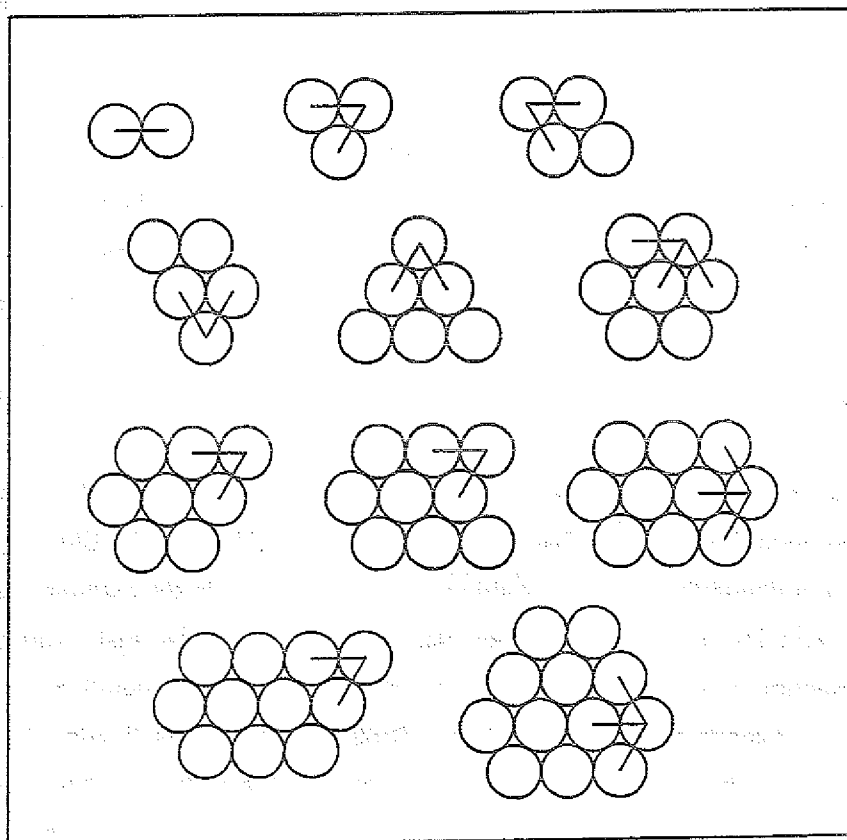


Abb.11 :

Kugelmodell kleiner zweidimensionaler Cluster auf der (111)-Fläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls. Aus einem Dimer können durch Anlagerung jeweils eines Adatoms die dargestellten kompakten Cluster entstehen. Zum Lösen eines Atoms aus einem Cluster müssen je nach Cluster unterschiedlich viele Paarbindungen gelöst werden (durch Striche angedeutet).

geringere normierte Intensität aufweist. Dies lässt sich konsistent dadurch erklären, daß jenseits einer Bedeckung von ca 0.8ML nicht länger ausschließlich rein diffus streuende kleine Cluster vorliegen, sondern auch größere Inseln entstehen. Die Streubeiträge dieser größeren Strukturen interferieren destruktiv mit denjenigen des Substrats, während sie bei einer In-Phase Streugeometrie konstruktiv interferieren (s. Abschnitt 2.4).

Es drängt sich die Frage auf, wie kleine Cluster zwar entstehen und nicht zerfallen, aber zunächst nicht weiterwachsen können. Für die Suche nach einer Antwort ist es hilfreich, die Bindungsverhältnisse von kleinen Clustern auf einer (111)-Fläche zu betrachten.

In Abb.11 sind eine Reihe möglichst kompakter Cluster, d.h. Cluster einer bestimmten Größe mit jeweils maximaler Paarbindungsenergie dargestellt. In einem einfachen, auf nächste Nachbarn beschränktem Paarbindungsmodell, müssen für das Entfernen eines Atoms aus einem kompaktem Trimer zwei Bindungen in der Ebene gelöst werden. Wenn dieser Vorgang relativ unwahrscheinlich ist, haben alle Cluster größer als ein Dimer eine hohe Lebenserwartung. Wenn zwei solcher Bindungen mit hoher Wahrscheinlichkeit gelöst werden können, jedoch ein Atom mit drei nächsten Nachbarn in der Ebene auf der Zeitskala des Experiments von beispielsweise 10^{-3} s stabil gebunden ist, ändert sich die Situation: In Abb.12 sind die Lebensdauern $1/\nu$ gemäß $\nu = n' \nu_0 \exp(-(nE_b + E_D)/kT)$ für verschiedene Cluster aus Abb.11 dargestellt. Für die effektive Paarbindungsenergie E_b wurde ein Wert von 0.35eV eingesetzt /43/ und eine Substrattemperatur T von 600K gewählt. n bezeichnet die kleinste cluster- und konfigurationsabhängige Zahl von Paarbindungen, die zum Lösen eines Atoms aus einem Cluster gelöst werden müssen. n' ist die Zahl der Clusteratome, die n Paarbindungen an Clusteratome aufweisen und somit die wahrscheinlichsten 'Kandidaten' für einen Ablöseprozeß sind. ν_0 wurde gleich 10^{13} s^{-1} gesetzt und mit einer Diffusionsenergie E_D der Pt-Adatome von 0.23eV gerechnet /44/.

Die Lebensdauer eines Clusters größer als dem Dimer ist im statistischen Mittel um mehr als zwei Größenordnungen länger als diejenige eines Dimers, jedoch für die Clustergrößen 3 bis 6 immer noch um ebenfalls ca. zwei Größenordnungen kleiner als die experimentelle Zeitskala von 10^{-3} s. Erst im Heptamer hat jedes der 7 Atome drei oder mehr Clusteratome als unmittelbare Nachbarn, sodaß die Lebenserwartung dieses Clusters deutlich höher liegt und die Zeitskala des Experiments erreichen kann. Größere Cluster aus 8 oder 9 Atomen sind allerdings wieder instabilere Anordnungen, denn wenigstens ein Clusteratom am Rand besitzt in der Ebene nur zwei Bindungen an nächste Nachbarn. Ausgehend von einem Heptamer wird erst durch Hinzufügen von drei weiteren Atomen wieder eine stabilere Konfiguration erreicht. Das Weiterwachsen eines Heptamers ist daher durch die kurze Lebensdauer nächst-

größerer Cluster gehemmt (s. Abb.12). Eine derartige Behinderung des Wachstums kleiner Cluster wird in den 'traditionellen' atomistischen Theorien der Keimbildung nicht berücksichtigt /40/. Sie gehen im Gegensatz dazu davon aus, daß die Stabilität eines Clusters monoton mit seiner Größe zunimmt, da seine Bindungsenergie wächst.

Diese Behinderung des Wachstums von Heptameren gemäß den obigen Überlegungen allein kann aber nicht zur Entstehung einer hohen Dichte an Heptameren führen. Denn in einem auf nächste Nachbarn beschränktem Paarbindungsmodell würden bei fester Bindungsstärke die zwei instabileren Konfigurationen aus 8 und 9 Atomen zwischen einem Heptamer und einem Decamer mit höherer Wahrscheinlichkeit überwunden als die 5 sukzessive instabilen Clustergrößen bis zur Entstehung eines neuen Heptamers. Um bei fortgesetzter Begasung eine Zunahme der Zahl der Heptamere zu bewirken und ein Weiterwachsen zu verhindern, müßte die Stabilität von Clustern größer als Heptamere verringert oder die Bildung neuer Heptamere begünstigt werden. Dies läßt sich erreichen, wenn die Stärke einer Bindung an nächste Nachbarn abweichend von einem Paarbindungsmodell von der Clustergröße abhängig gemacht wird. Zum Beispiel sollte ein Atom mit zwei nächsten Nachbarbindungen in einem kompaktem Trimer fester gebunden sein als ein Atom mit zwei nächsten Nachbarn in einem neuna-

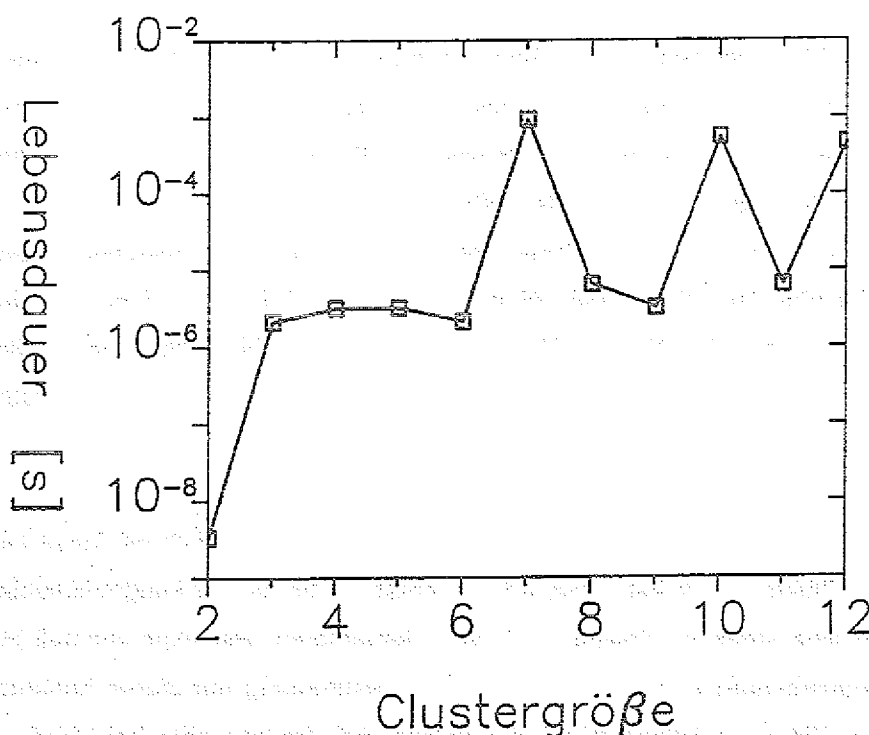


Abb.12 :

Die mittlere Lebensdauer der kleinen Cluster aus Abb.11. Ein Cluster aus sieben Atomen besitzt eine deutlich höhere Lebensdauer als kleinere Cluster. Der nächstgrößere Cluster ähnlicher Stabilität ist der Cluster aus 10 Atomen. (s. Text)

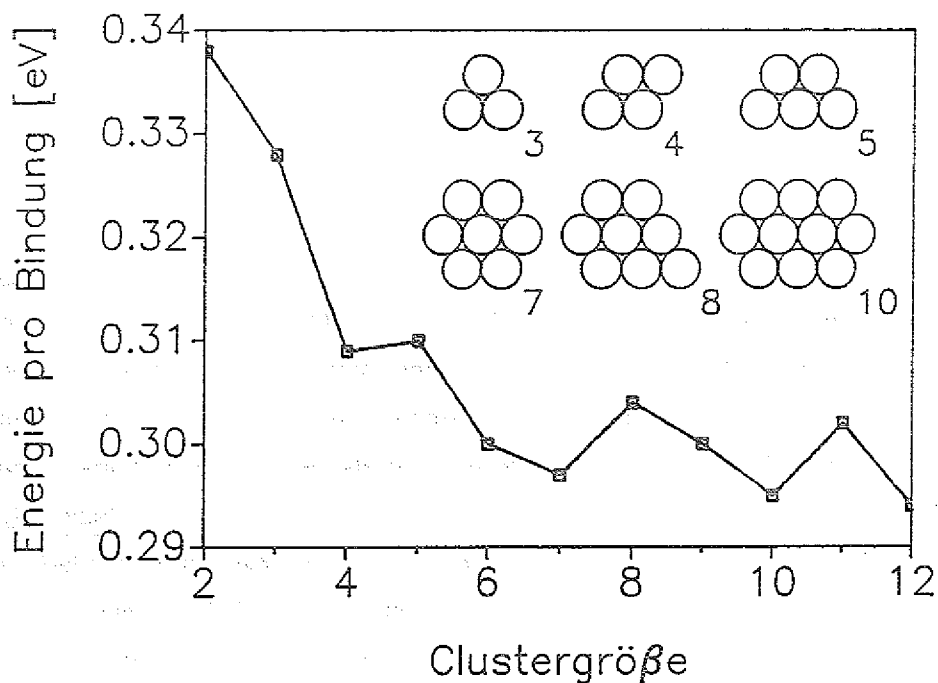


Abb.13 :

Die effektive Bindungsenergie pro nächste-Nachbar-Bindung von kleinen Clustern auf einer Pt(111)-Oberfläche /43/. Eine Abnahme der effektiven nächste-Nachbar-Bindungsstärke mit wachsender Clustergröße deutet auf den zunehmenden Einfluß weiter entfernter Atome auf die Bindungsverhältnisse hin.

tomigen Cluster. Molekulardynamische Rechnungen von Hansen et al. /43/ auf der Basis der 'effective medium' Theorie unterstützen diesen Ansatz: Die gesamte Bindungsenergie eines Clusters geteilt durch die Zahl der nächste-Nachbar Bindungen innerhalb des Clusters wird mit wachsender Clustergröße geringer (s. Abb.13).

Rechnungen von Gollisch /45/ zu Phasenübergängen von Submonolagenbedeckungen der Metalle Cu, Ag und Au auf W(110) zeigen ähnliche Ergebnisse: Cluster einer bestimmten Größe erweisen sich auf der W(110)-Fläche als besonders stabil. Eine Abnahme der Paarbindungsstärke mit zunehmender Clustergröße wird repulsiven Trio-Wechselwirkungen zugeordnet.

Nimmt man einmal an, das Weiterwachsen eines Heptamers sei durch die kurze Lebensdauer nächstgrößerer Cluster stark behindert und es entstehe bei einem kontinuierlichen Angebot von Adatomen eine stetig wachsende Zahl von Heptameren. Der experimentell beobachtete effektive Streuquerschnitt von $\Sigma' \approx 55 \text{ \AA}^2$ ist in Übereinstimmung mit dieser Annahme. Ebenso ist der in erster Näherung lineare Abfall der reflektierten He-Intensität bei kleinen Bedeckungen konsistent mit einer sukzessiven Entstehung von Heptameren, wenn sich deren geometrische Streuquerschnitte von ca. $400 \text{ \AA}^2$ nur wenig überlappen /42/. Dies impliziert, daß die

Zentralatome von siebenatomigen Clustern untereinander einen Mindestabstand von ca. 5 nächste-Nachbar Abständen einhalten. Der deutlich flachere Kurvenverlauf jenseits einer Bedeckung von ca. 0.08ML kann ebenfalls im Rahmen des vorgeschlagenen Entstehungsmodells von Heptameren gedeutet werden: Die Zunahme der Heptamerdichte führt zu einer erhöhten Zahl kurzlebiger Anlagerungen von Adatomen an Heptamere, die Erzeugungsrate von Heptameren sinkt. Schließlich wird aufgrund der hohen Dichte kleiner Cluster die Stabilitätslücke zwischen Hepta- und Decameren in einigen Fällen überwunden. Adatome lagern sich bevorzugt an größere Cluster an und ermöglichen deren schnelles Wachstum. Durch das Absinken der Adatomdichte in der Umgebung größerer Cluster werden kaum noch neue Heptamere gebildet, und die Begasungskurve verläuft von nun an deutlich flacher.

Um dieses einfache Modell 'magischer' Cluster² auf die Entstehung der hohen Dichte kleiner Cluster oberhalb von ca. 450K anwenden zu können, muß im Temperaturbereich zwischen 400K und 500K das Lösen zweier Bindungen an nächste Nachbarn auf der Zeitskala des Experiments ein wahrscheinlicher Prozeß sein. Die folgende grobe Abschätzung macht plausibel, daß diese Forderung für das Pt/Pt(111) Wachstumssystem zutrifft. Die mittlere Terrassenbreite der frisch präparierten Oberfläche beträgt ca. 1000Å. Eine natürliche Zeitskala für atomare Prozesse auf diesen Terrassen während der Begasung mit Pt-Atomen ist die mittlere Zeit zwischen dem Auftreffen zweier solcher Atome auf einem quadratischen Terrassenabschnitt einer Kantenlänge von 1000Å. So ist die gewählte Begasungsrate von 1/500 ML/s äquivalent dem Auftreffen eines Pt-Atoms pro 3.3×10^{-3} s und pro Terrassenabschnitt. Damit das Lösen zweier Bindungen an nächste Nachbarn für das Wachstum relevant sein kann, sollte die Verweilzeit eines Atoms in einer Anordnung mit nur zwei unmittelbaren Nachbarn von der Größenordnung oder kleiner als diese Zeitspanne sein. Es läßt sich jetzt ein Schätzwert der oberen Grenze für die Bindungsstärke angeben, da die Versuchsfrequenz für das Lösen zweier Bindungen näherungsweise bekannt ist. Mit einer Substrattemperatur von 450K, einer Aktivierungsbarriere für Adatomdiffusion von 0.23eV /44/ und einem Präexponenten von 10^{13} 1/s wird die Zahl der erfolgreichen Versuche nur dann groß genug, wenn die nächste-Nachbar Bindungsenergie kleiner als ca. 0.35eV ist. Dieser Wert ist konsistent mit den molekulardynamischen Rechnungen von Hansen et al. (s. Abb.13).

Die grobe Abschätzung der Bindungsstärke unterstützt damit eine wichtige Voraussetzung des Modells magischer Cluster zur Erklärung der erhöhten Flächenkeimdichte: Gleichzeitig mit der Entstehung der hohen Flächenkeimdichte wird auch die Wahrscheinlichkeit für das Lösen zweier Bindungen an nächste Nachbarn für das Wachstum relevant. Wie oben erwähnt, er-

² Als magische Cluster werden Cluster einer bestimmten Größe bezeichnet, die eine ausgezeichnete Stabilität und Lebensdauer besitzen. Beispielsweise die Größen 7, 10 und 12 in Abb.12.

fordert die Anwendung des Modells eine Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Clustergröße, die qualitativ mit Ergebnissen molekulardynamischer Rechnungen /43/ übereinstimmt. Berücksichtigt man in Ratengleichungen, ähnlich wie sie von Venables, Spiller und Hanbücken /46/ zur Beschreibung 'traditioneller' Vorstellungen über die Keimbildung verwendet wurden, eine Abnahme der effektiven Bindungsstärke mit zunehmender Clustergröße, so kann tatsächlich eine erhöhte Keimdichte oberhalb Substrattemperaturen von 450K modelliert werden. Es ergibt sich eine schmale Clusterverteilung um Heptamere bis zu Bedeckungen von einigen Prozent. Allerdings wird eine etwas stärkere Abhängigkeit der Bindungsstärke von der Clustergröße benötigt, als sie Hansen et al. /43/ innerhalb der 'effective medium' Theorie berechnen (s. Anhang B).

Der vorangegangene Abschnitt läßt sich in folgender Weise zusammenfassen: Unterhalb ca. 450K verläuft die Flächenkeimbildung bei der Homoepitaxie von Pt(111) gemäß den 'traditionellen' Vorstellungen über die Keimbildung. Oberhalb ca. 450K entwickelt sich eine anormal hohe Flächenkeimdichte. Es werden kleine Cluster gebildet, die zunächst nicht mehr weiterwachsen, wenn sie eine bestimmte, 'magische' Größe erreicht haben. Bis zu Bedeckungen von ca. 0.1ML baut sich eine hohe Dichte dieser Cluster auf. Als Erklärung wird vorgeschlagen, daß es sich hierbei um Heptamere handelt. Diese Interpretation stützt sich auf den Wert des Streuquerschnitts von kleinen Clustern und Überlegungen bezüglich der Stabilität kleiner Cluster auf der Basis geometrischer Argumente. Sie ist in Einklang mit neulich von Hansen et al. /43/ berechneten Werten für die Bindungsstärken kleiner Pt-Cluster.

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt Experimente, welche die ungewöhnlich große Flächenkeimdichte bei hohen Oberflächentemperaturen näher charakterisieren. Sie unterstützen das vorgestellte Modell magischer Cluster.

3.2. Eine nähere Charakterisierung der erhöhten Flächenkeimdichte

Die Oberflächenmorphologie aus kleinen, vollständig diffus streuenden Strukturen, die während der Anfangsstadien des Wachstums bei Substrattemperaturen zwischen 500K und 700K entsteht, ist zeitlich sehr stabil: In Abb.14, oben ist ein Experiment dargestellt, wo die Begasung nach 0.06ML abgebrochen wurde. Über einen Zeitraum von wenigstens 1000s bleibt die gespiegelte Intensität konstant, offenbar ändert sich die Oberflächenmorphologie nicht. Wenn die Begasung bei einer Bedeckung von 0.24ML unterbrochen wird, nimmt dagegen die He-Reflektivität der Oberfläche als Funktion der Zeit stetig zu (Abb.14,Mitte). Das

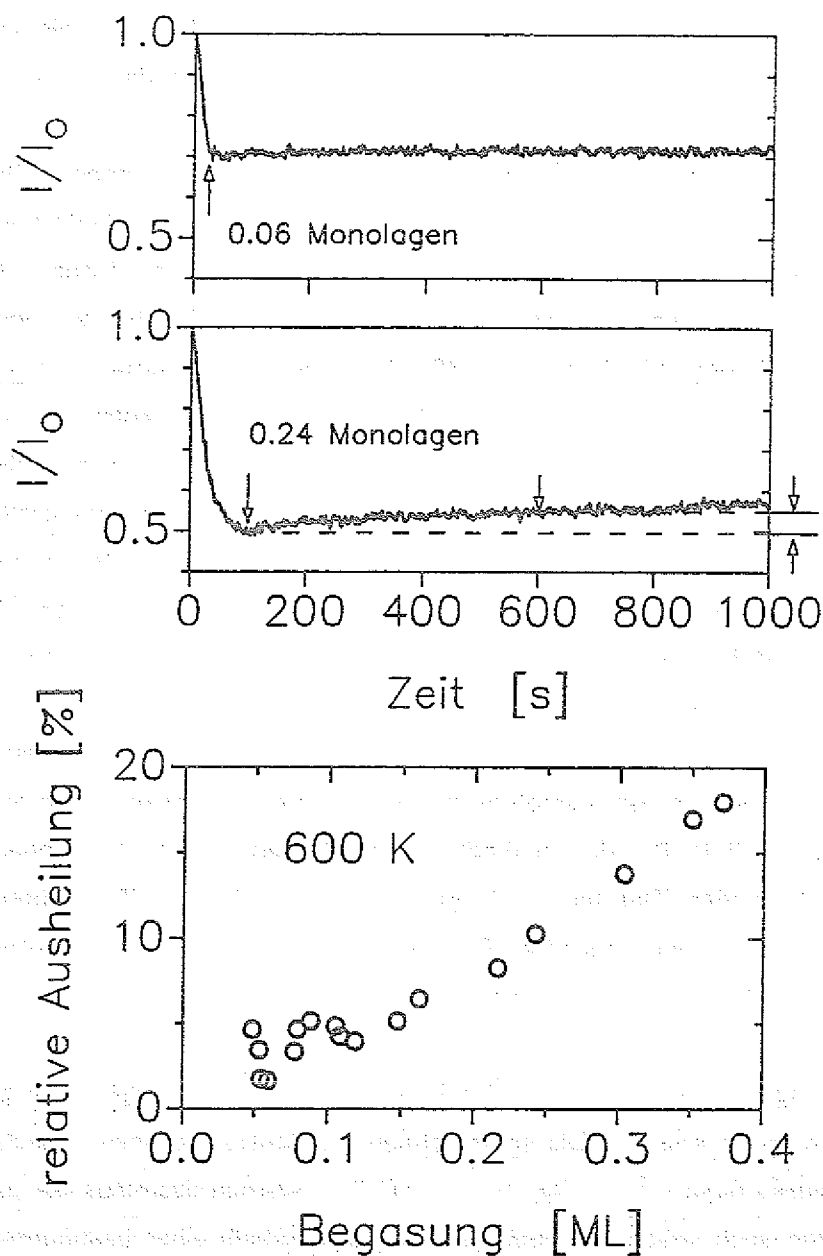


Abb.14 :

Die isotherme Ausheilung der Wachstumsmorphologie als Funktion der Bedeckung. Nach einer Pt-Begasung der Pt(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 600K mit Bruchteilen einer Monolage wurde die Begasung unterbrochen und die zeitliche Entwicklung der Reflektivität beobachtet. Bei Unterbrechung der Begasung nach 0.06ML bleibt die diffuse Streuung der Oberfläche konstant (obere Abb.), während sie bei einer Unterbrechung nach 0.24ML abnimmt (mittlere Abb.). Als relative Ausheilung wird in der unteren Abb. die Zunahme der reflektierten He-Intensität 500s nach dem Ende der Deposition bezeichnet, normiert auf die Abnahme zum Zeitpunkt der Unterbrechung.

Ergebnis einer systematischen Untersuchung zeigt Abb.14, unten. Die gegen die Begasung aufgetragene Größe 'relative Ausheilung' ist definiert als die Zunahme der normierten Intensität 500s nach Unterbrechung der Begasung dividiert durch deren Abnahme bis zum Zeitpunkt der Unterbrechung. Unterhalb Bedeckungen von ca. 0.10ML zeigt die Oberflächenmorphologie eine hohe Stabilität. Mit höheren Bedeckungen nimmt die relative Ausheilung 500s nach der Unterbrechung immer mehr zu. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist die Entstehung von kompakten Inseln aus Wachstumsstrukturen mit unregelmäßigem Rand durch Diffusion von Atomen entlang dem Rand. Die Reduzierung der totalen Randlänge auf der Oberfläche würde eine Abnahme der diffusen Streuung bewirken. Untersuchungen der Form der wachsenden Pt-Inseln in diesem Temperaturbereich mit dem Rastertunnelmikroskop schließen diese Erklärung allerdings aus /38/. Sie zeigen, daß unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen direkt kompakte Wachstumsstrukturen entstehen. Die Ursache für die stetige und gleichmäßige Zunahme der Reflektivität muß ein kontinuierlicher Zerfall der anfänglich entstehenden kleinen Strukturen sein, der das Wachstum größerer Inseln, bzw. die Propagation der schon zu Beginn der Begasung existenten Stufen ermöglicht. Eine Vergrößerung der Strukturen einer neuen Phase in einer übersättigten 'Mutter'-Phase durch den Transport von Material von kleineren zu größeren Strukturen wird im Dreidimensionalen als Ostwald-Reifung bezeichnet /47/.

Eine Analyse der Form der In-Phase Oszillationen bestätigt, daß derartige Prozesse einen klaren Einfluß auch auf die Wachstumsmorphologie während der Deposition einer Monolage haben (vergl. Abschnitt 3.4). Die kleinen Wachstumsstrukturen besitzen eine Lebensdauer von einigen hundert Sekunden. Das hat zur Folge, daß die stabile Oberflächenmorphologie bei kleinen Bedeckungen als ein stationärer Zustand aus zerfallenden und sich wieder neu bildenden kleinen Strukturen interpretiert werden muß.

Diese Beobachtungen lassen sich durch das im vorigen Abschnitt vorgestellte Modell magischer Cluster zwanglos erklären: Die entstehenden Heptamere wachsen zunächst aufgrund einer Stabilitätslücke nicht weiter. Sie können zerfallen, werden allerdings bei genügend hoher Adatomdichte auch wieder neu gebildet. Sobald oberhalb einer bestimmten Dichte an Heptameren bei Begasungen von ca. 0.10ML die Stabilitätslücke in einigen Fällen überwunden wird, lagern sich Adatome bevorzugt an diese größeren Cluster an und ermöglichen deren schnelles Wachstum. Die Adatomdichte sinkt, es können keine Heptamere mehr entstehen. Nach einem Abbruch der Begasung liefern zerfallende Heptamere kontinuierlich Adatome, die sich an größere Inseln anlagern. Auf diese Weise kommt es zu einem stetigem Abbau von stark diffus streuenden Oberflächenbereichen und zu einem allmählichen Anstieg der He-Reflektivität.

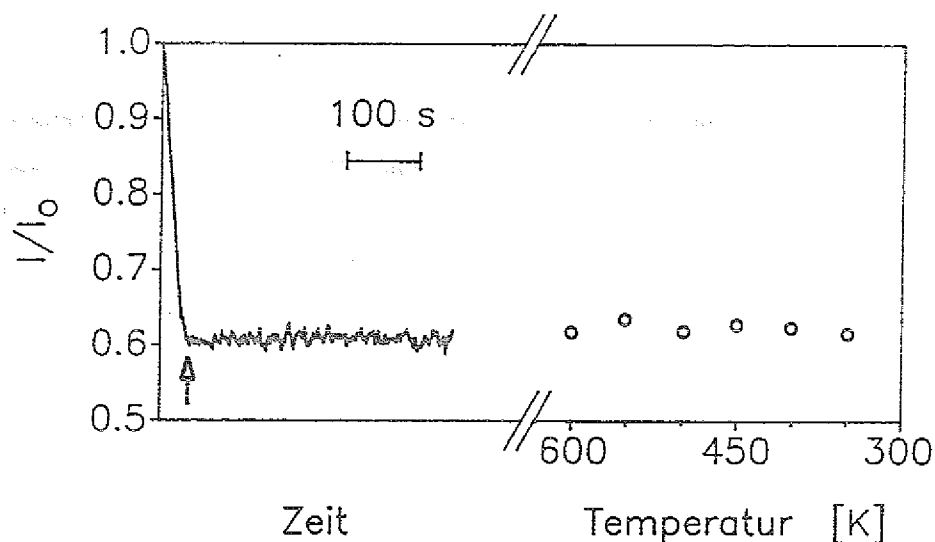


Abb.15 :

Die zeitliche und thermische Stabilität der kleinen Wachstumsstrukturen bei hohen Substrattemperaturen. Nach Unterbrechung der Pt-Begasung bleibt die He-Reflektivität über viele Minuten konstant. Es liegt demnach eine stabile Oberflächenmorphologie vor. Diese ändert sich nicht bei einer anschließenden Variation der Substrattemperatur unterhalb der Entstehungstemperatur von 600K.

Die zeitliche Stabilität der Wachstumsmorphologie bei kleinen Bedeckungen nach einem Abbruch der Begasung bietet die Möglichkeit zu überprüfen, ob einzelne Adatome in diesem Bedeckungsbereich einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zu den hohen Werten von Σ' zwischen 500K und 700K leisten:

Knapp unterhalb Substrattemperaturen von ca. 400K entstehen schon zu Beginn des Wachstums große Inseln, wie die niedrigen Werte von Σ' zeigen (Abb.10). Diffundierende Adatome lagern sich offensichtlich leicht an existierende Cluster und Inseln an. Wenn eine Wachstumsmorphologie, die bei 600K durch eine Begasung von 0.05 ML präpariert wurde, langsam auf 300K abgekühlt wird, sollten deshalb bei 600K existierende Adatome bei tieferen Substrattemperaturen 'kondensieren'. Falls es zu einer meßbaren Zunahme der Reflektivität kommt, darf der Beitrag von Adatomen zur diffusen Streuung und damit zu den Werten des effektiven Streuquerschnitts Σ' nicht vernachlässigt werden. Die im vorigen Abschnitt unter der Annahme einer schmalen Clustergrößenverteilung erfolgte Abschätzung der Größe der kleinen Wachstumsstrukturen müßte nach oben korrigiert werden. Den Ausgang des Experiments dokumentiert Abb.15 : Die für Debye-Waller-Effekte korrigierte gespiegelte Intensität bleibt während des Abkühlens und anschließenden Erwärmens auf die Ausgangstemperatur

konstant. Der Beitrag einzelner Adatome zu den hohen Werten des effektiven Streuquerschnitts Σ' und damit ihre Dichte ist vernachlässigbar klein.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß das Modell magischer Cluster die zeitliche Entwicklung der Oberflächenmorphologie bei 600K und kleinen Bedeckungen nach Unterbrechung der Begasung erklären kann. Ein Beitrag von freien Adatomen zur diffusen Streuung darf vernachlässigt werden. Der nachfolgende Abschnitt macht deutlich, daß für Substrattemperaturen des quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstums zu Beginn des Wachstums jeder neuen Schicht kleine, stark diffus streuende Strukturen entstehen.

3.3. Die erhöhte Flächenkeimdichte und der Verlauf der In-Phase Begasungskurven

Ein typischer In-Phase Kurvenverlauf des quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstums der ersten vier Schichten einer Pt(111)-Oberfläche ist in Abb.16 dargestellt. Die nur schwach gedämpften Oszillationen zeigen, daß bei Bedeckungen jenseits einer Monolage jeweils nach der Deposition einer weiteren Monolage eine nahezu identische Oberflächenmorphologie entsteht³. Nur der anfängliche Verlauf der Begasungskurve hat keine periodische auftretende Entsprechung. Relativ zur Periode der Oszillationen von einer Monolage wird das erste Maximum, d.h. ein Minimum der diffusen Streuung, schon früher bei einer Bedeckung von ca. 0.9ML erreicht. Weitere Intensitätsmaxima finden sich bei 1.9ML, 2.9ML usw. . Angesichts der Entstehung kleiner Strukturen zu Beginn des Wachstums der ersten Schicht bietet sich eine einfache Erklärung an: Kurz vor der Komplettierung einer Schicht, wenn noch größere Lochstrukturen in dieser Schicht vorliegen, bilden sich schon stark diffus streuende kleine Strukturen in der nächsten Schicht. Eine Wachstumsmorphologie, die während der Begasung in vergleichsweise geringem Maße diffus streut, d.h. die bei einem Maximum in der Begasungskurve vorliegt, wird deshalb bereits vor der Deposition einer vollen Monolage erreicht. Falls diese Erklärung für das zu kleinen Bedeckungen verschobene Maximum richtig ist, sollte bei tiefen Substrattemperaturen, bei denen die Oszillationen des Wiedereinsetzendem-Schicht-für-Schicht-Wachstums beobachtet werden, die Bedeckung des ersten Maximums von ca. 0.9ML abweichen. Denn zwischen ca. 200K und 400K entstehen zumindest zu Be-

³ Genau genommen wird die nahezu perfekte Periodizität der reflektierten He-Intensität zur Eichung der Begasungsrate ausgenutzt. Eine Periode wird mit der Deposition einer Monolage gleichgesetzt.

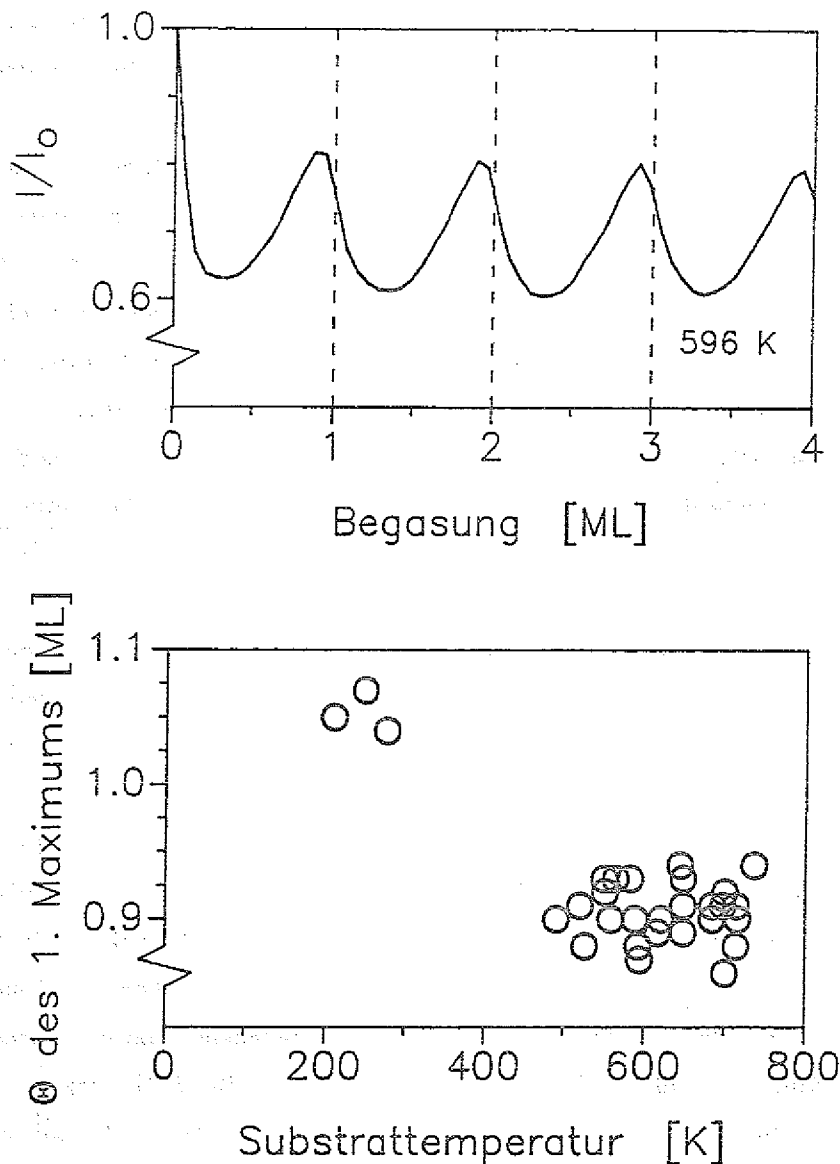


Abb.16 :

oben : In-Phase Intensitätssoszillationen des quasifidelen Schicht-für-Schicht Wachstums

unten : Die Begasung θ bis zum Erreichen des ersten Maximums bei Variation der Oberflächentemperatur. Die Entstehung von Wachstumskeimen und kleinen Clustern führt zu einer Zunahme der diffusen Streuung. Geschieht dies schon auf einer Schicht, die noch nicht vollständig geschlossen ist und große Lochstrukturen aufweist, verschiebt sich das Maximum der In-Phase Reflektivität: Eine Oberflächenmorphologie mit minimaler diffuser Streuung, d.h. maximaler Reflektivität, wird schon kurz vor der Deposition einer Monolage erreicht (vergl. Text). ($R \approx 1/500$ ML/s)

ginn des Wachstums der ersten Schicht keine sehr kleinen Wachstumsstrukturen (s. Abb.10). Eine Analyse der Intensitätssoszillationen in In-Phase Begasungskurven bei verschiedenen Substrattemperaturen bestätigt diese Vermutung (Abb.16, unten). Wenn die Oberfläche bei tiefen Temperaturen im Wiedereinsetzenden-Schicht-für-Schicht Wachstums-

modus wächst, ist die erste Periode relativ zu den folgenden sogar geringfügig größer. Alle In-Phase Begasungskurven des quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstums dagegen zeigen eine Verschiebung des ersten Maximums zu kleineren Bedeckungen.

Bei genauerer Betrachtung der Begasungskurve in Abb.16, oben fällt auf, daß die Minima der Oszillationen jeweils asymmetrisch zu kleinen Bedeckungen verschoben zwischen zwei Maxima liegen. Dies kann wie folgt interpretiert werden: Zunächst bewirkt die Entstehung kleiner Cluster und die Zunahme der Randlänge wachsender Inseln einen Anstieg der diffusen Streuung, bevor sie während der Koaleszenz der Inseln und einer weitgehenden Komplettierung der Schicht wieder abnimmt. Der asymmetrische Kurvenverlauf bedeutet, daß zu Beginn des Wachstums einer Schicht ein größerer Teil der Oberfläche diffus streut als kurz vor der Komplettierung. Wie schon erläutert wurde, ist die mittlere Größe der Adstrukturen bei niedriger Bedeckung θ' in einer Schicht also kleiner als diejenige der Lochstrukturen bei entsprechender Bedeckung $1-\theta'$. Ausgehend von einem glatten Oberfläche impliziert dies, daß das Minimum der diffusen Streuung auftritt, bevor die erste Monolage deponiert wurde. Die Verschiebung des ersten Maximums zu kleinen Bedeckungen und die asymmetrische Form der Oszillationen haben offensichtlich gemeinsame Ursachen.

Eine von prinzipiell zwei möglichen Erklärungen für die unterschiedliche Größe von Loch- und Adstrukturen bei entsprechenden Bedeckungen ist die Formänderung einer Insel: Eine durch Koaleszenz entstandene Insel mit langem und rauhem Inselrand könnte durch Adatomdiffusion entlang dem Inselrand eine geschlossenere Inselform mit glatterem Rand einnehmen. Der Zeitpunkt maximaler diffusen Streuung wird bei einer Bedeckung mit maximaler Stufenlänge erreicht, d.h. kurz bevor die Koaleszenz der Inseln einsetzt. Betrachtet man kompakte, näherungsweise kreisförmige Inselstrukturen, die in äquidistanten Abständen auf der Oberfläche vorliegen, setzt Koaleszenz erst bei ca. 0.7ML ein. Eine statistische Verteilung kompakter Strukturen wird den Beginn der Koaleszenz zu etwas kleineren Bedeckungen verschieben. Maximale diffuse Streuung, d.h. das Minimum der Oszillationen einer Begasungskurve, sollte unter diesen Umständen erst bei oder jenseits der Deposition einer halben Monolage zu finden sein. Im Experiment wird es aber immer deutlich vor der Deposition einer halbzahlgigen Schichtmenge beobachtet. Die deutet darauf hin, daß die Glättung der Inselform durch einen Materialtransport entlang dem Inselrand nicht die Ursache des asymmetrischen Kurvenverlaufs ist. Diese Schlußfolgerung wird unterstützt durch die schon erwähnte Untersuchung des Pt/Pt(111)-Wachstumsystems mit dem Rastertunnelmikroskop /38/.

Der wahrscheinliche Grund für größere Loch- als Adstrukturen ist vielmehr ein effektiver Materialtransport zwischen Inseln, etwa durch Adatome. Das Verhältnis der energetisch ungünstigeren Randatome zu Oberflächenatomen mit maximaler Koordinationszahl innerhalb einer Insel ist bei großen kompakten Inseln vorteilhafter als bei kleinen Strukturen. Wenn ein Ma-

Materialtransport zwischen Inseln existiert, wachsen deshalb große Inseln auf Kosten kleinerer Strukturen. Dies ist das zweidimensionale Analogon zu einem Ostwald-Reifungsprozeß /47,48/. Die treibende Kraft dieses Vorgangs ist die Reduzierung der mit der totalen Inselrandlänge verbundenen Stufenenergie der Oberfläche. Damit ein derartiger Reifungsprozeß im Verlauf der Deposition einer Monolage die Form der Begasungskurve beeinflussen kann, ist ein effektiver Materialtransport zwischen den Inseln notwendig. Ablöseprozesse müssen auf der Zeitskala des Experiments sehr wahrscheinlich sein.

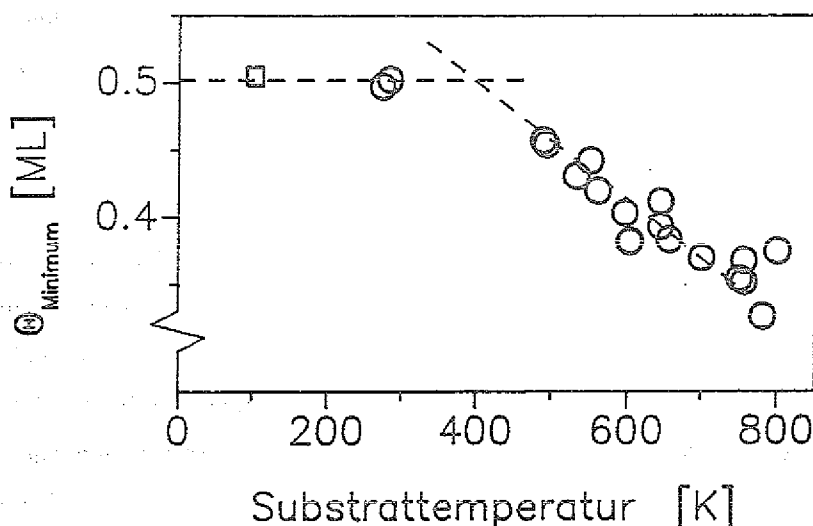


Abb.17 :

Die Asymmetrie der In-Phase Oszillationen. Das Minimum der In-Phase Intensitätsoszillationen des quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstums liegt schon vor der Deposition einer halbzahligten Schicht (vergl. Abb.16, oben). $\theta_{\min}$ bezeichnet die benötigte Begasung zum Erreichen des Minimums in der Begasungskurve relativ zum vorangehenden Maximum. Jedem Datenpunkt liegt eine eigene Begasungskurve zugrunde ($\vartheta = 68.4^\circ$, $R = 1/500$ ML/s). Er wurde aus dem Mittelwert von $\theta_{\min}$ der 2., 3. und 4. Oszillation ermittelt.

Sowohl die Beweglichkeit von Adatomen als auch die Rate ihrer erfolgreichen Ablöseprozesse von Inseln wird bei Erhöhung der Oberflächentemperatur zunehmen, der Materialtransport wird effektiver. Wenn die wesentliche Ursache der asymmetrischen In-Phase Oszillationen in Ostwald-Reifungsprozessen zu suchen ist, sollte das Minimum schon nach der Deposition einiger zehn Prozent einer Monolage von einer neuen Schicht erreicht werden und sich mit steigender Substrattemperatur zu früheren Bedeckungen verschieben. Dies wird tatsächlich experimentell bestätigt, wie in Abb.17 zu sehen ist. Oberhalb ca. 480K, bei Substrattemperaturen, wo das quasiideale Schicht-für-Schicht-Wachstum beobachtet werden kann, werden

die In-Phase Intensitätsoszillationen mit wachsender Substrattemperatur zunehmend asymmetrischer.

Wenn Reifungsprozesse während der Begasung, also im offenen System, stattfinden, müssen sie auch nach Unterbrechung der Begasung, d.h. im geschlossenen System vorhanden sein. Die reflektierte Intensität sollte in diesem Fall monoton ansteigen. Zusätzlich muß der Anstieg der Intensität bei höheren Substrattemperaturen schneller erfolgen. In Abb.18 ist eine Serie von Ausheilkurven bei verschiedenen Substrattemperaturen dargestellt, bei denen die Begasung im 4. Maximum der Intensitätsoszillationen unterbrochen wurde. Sie zeigen die im Falle von Reifungsprozessen zu erwartende monotone Zunahme der Intensität des geschlossenen Systems ebenso wie die vermutete Temperaturabhängigkeit (Auf das unterschiedliche Verhalten der reflektierten Intensität nach Unterbrechung der Begasung bei verschiedenen Bedeckungen in Abb.15 und Abb.18 wird in Abschnitt 3.4 eingegangen.). Für die Asymmetrie der In-Phase Oszillationen können somit Reifungsprozesse ähnlich Ostwald-Reifungsprozessen in drei Dimensionen verantwortlich gemacht werden.

Die Existenz der Asymmetrie steht in engem Zusammenhang mit der großen Keimdichte bei hohen Substrattemperaturen. Damit größere Strukturen als Folge von Reifungsprozessen überhaupt entstehen können, muß am Anfang des Wachstums einer neuen Schicht zunächst eine hohe Dichte kleiner Strukturen entstehen. Eine näherungsweise lineare Interpolation der Datenpunkte in Abb.17 (gestrichelte Geraden) zu mittleren Substrattemperaturen, wo wegen des Multischichtwachstums keine Oszillationen beobachtet werden, knüpft die Verbindung zur erhöhten Keimdichte bei hohen Temperaturen: Bei einer Oberflächentemperatur von 400K, oberhalb der der effektive Streuquerschnitt Σ' große Werte annimmt (Abb.10), setzt offensichtlich auch ein für die asymmetrischen Oszillationen relevanter Prozeß ein.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß während des quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstums sehr kleine Strukturen zu Beginn des Wachstums jeder neuen Schicht entstehen. Eine außergewöhnlich hohe Keimdichte bildet sich nicht nur zu Beginn der ersten, sondern auch zu Beginn weiterer Schichten. Ein effektiver Materialtransport zwischen den Wachstumsstrukturen, vermutlich durch Adatome, ermöglicht ein Wachstum größerer Inseln auf Kosten von kleineren analog einem Ostwald-Reifungsprozeß. Sowohl die Lage der Maxima als auch die asymmetrische Form der In-Phase Oszillationen des quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstums ist eine direkte Folge der Entstehung der kleinen Wachstumsstrukturen sowie effektiver Reifungsprozesse.

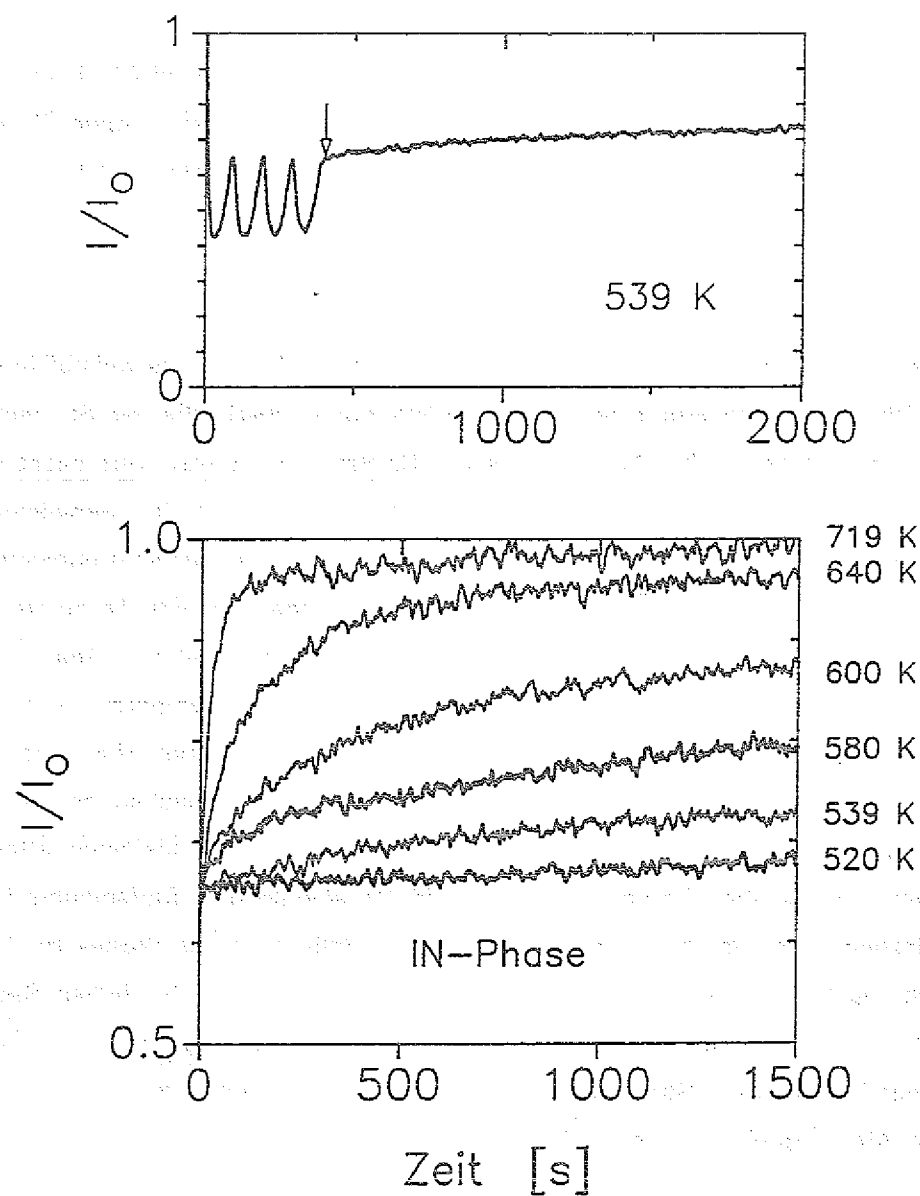


Abb.18:

Die isotherme Ausheilung der Wachstumsmorphologie nach konstanter Pt-Begasung bei verschiedenen Substrattemperaturen. Die Pt-Deposition wurde jeweils im 4. Maximum der Oszillationen unterbrochen ($\downarrow$), und die zeitliche Entwicklung der He-Reflektivität aufgezeichnet ($\vartheta = 68.4^\circ$).

3.4. Der Einfluß von Stufen auf die erhöhte Flächenkeimdichte

Die hohen Werte des effektiven Streuquerschnitts Σ' (s. Abb.10) lassen oberhalb ca. 500K eine große Streuung der Meßdaten erkennen. Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Begasungsrate oder der Auswertung der Anfangssteigung einer Begasungskurve können diese Streuung nicht erklären. Es ist deshalb zu vermuten, daß die Ursache physikalischer Natur ist.

Abb.19 zeigt ein Experiment, welches den Einfluß der Stufendichte auf die Keimbildung bei 600K verdeutlicht. Die Begasung einer optimal präparierten Oberfläche wurde nach ca. 3.6ML unterbrochen (linker Pfeil). Die Zunahme der He-Reflektivität wird verursacht durch eine Verringerung der diffusen Streuung bzw. einer Abnahme der totalen Randlänge der Wachstumsstrukturen. Durch diese isotherme Ausheilung der Wachstumsmorphologie entstand eine Oberfläche mit größerer Stufendichte als vor der Begasung, wie die etwas geringere stationäre He-Reflektivität zeigt (Der Unterschied ist allerdings kaum meßbar). Die so präparierte Oberfläche wurde anschließend bei unveränderter Substrattemperatur und identischer Rate erneut mit Pt-Atomen begast (rechter Pfeil). Die in den unteren Abbildungen vergrößert dargestellten Anfangsbereiche der beiden Begasungskurven machen deutlich, daß eine erhöhte Stufendichte eine geringere Anfangssteigung, d.h. einen kleineren effektiven Streuquerschnitt Σ' verursacht. Im vorliegenden Fall führte eine größere Stufendichte bei ansonsten identischen experimentellen Parametern zu einer Halbierung des Wertes für Σ' . Mit dieser Beobachtung läßt sich die starke Streuung der Meßwerte für Σ' bei hohen Substrattemperaturen auf unterschiedliche Oberflächenmorphologien vor der Begasung zurückführen: Eine geringfügige Variation der Stufendichte ist auch nach sorgfältiger Präparation der Oberfläche vor jeder Messung nicht zu vermeiden.

Im Rahmen des Modells magischer Cluster sollten Atome in einer Anordnung mit nur zwei nächste-Nachbar Bindungen oberhalb ca. 450K auf der Zeitskala des Experiments nur kurze Zeit verweilen können. Es ist deshalb zu erwarten, daß auch Stufenadatome keine hohe Lebensdauer besitzen. Zu einer effektiven Anlagerung mit drei Bindungen an direkte Nachbarn in der Ebene kann es nur an sogenannten Kink-Positionen kommen. Allein diese speziellen Anlagerungsplätze einer Stufe oder eines Inselrandes sollten eine effektive Senke für Adatome darstellen.

Der Zusammenhang zwischen Stufendichte und Anfangssteigung läßt sich nun zwanglos erklären: Eine erhöhte Stufendichte ist auch mit einer größeren Kink-Dichte verknüpft, die Dichte an Senken für Adatome nimmt zu. Ganz zu Beginn des Wachstums führt ein erhöhter Verlust von Adatomen an Kink-Positionen zu einer zeitlich verzögerten Entstehung der magischen Cluster auf einem kleineren Bereich der Oberfläche. Es wird ein kleinerer Wert von Σ' gemessen, weil die effektive Bedeckung auf den Terrassen kleiner ist, als auf der Basis der Deposition zu erwarten wäre. Mit wachsender Dichte kleiner Cluster sinkt die Erreichbarkeit der Kink-Positionen durch diffundierende Adatome. Der Einfluß der Kinkdichte auf die schließlich während der Begasung entstehende Flächenkeimdichte ist nur gering. Dies äußert

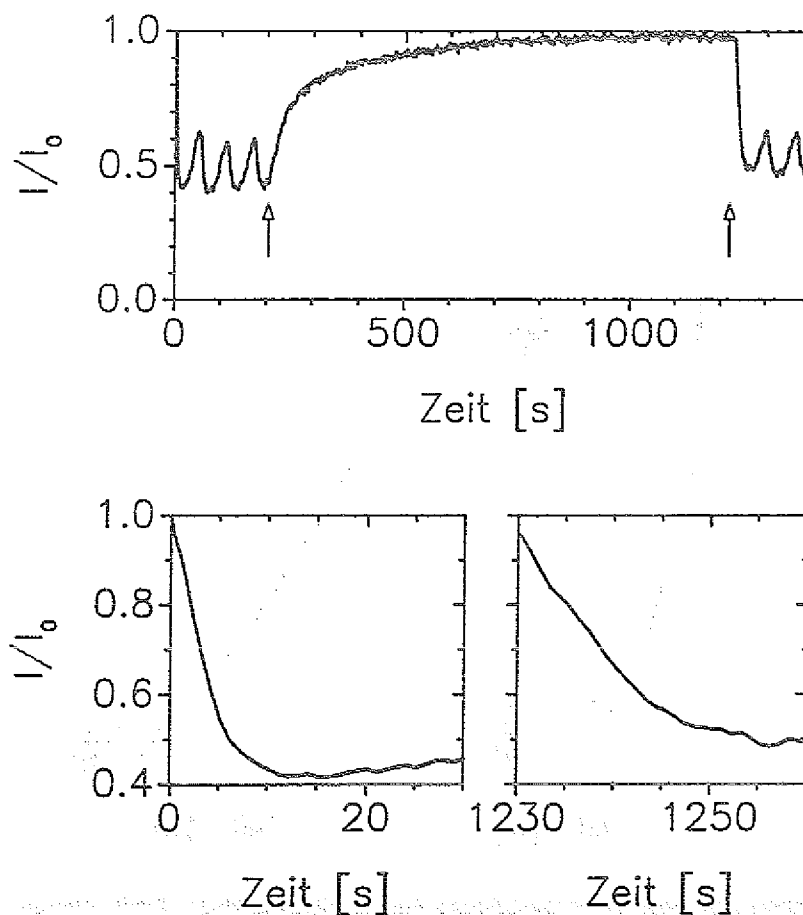


Abb.19 :

Der Einfluß der Oberflächenmorphologie auf die Anfangssteigung. Zunächst wurde die optimal präparierte Pt(111)-Oberfläche mit Pt-Atomen begast, dann nach 3.5ML die Deposition unterbrochen (↑ links). Auf die durch Ausheilung der Wachstumsstrukturen entstandene Oberflächenmorphologie mit erhöhter Kink-Dichte erfolgte anschließend erneut eine Begasung mit Pt-Atomen (↑ rechts). Der In-Phase Spiegelwinkel ($\Theta = 68.4^\circ$), die Begasungsrate $R = 1/63$ ML/s und die Substrattemperatur $T = 550$ K blieben konstant. Die beiden unteren Abbildungen zeigen Ausschnitte des oberen Kurvenverlaufs, die den erheblichen Unterschied in den Anfangssteigungen verdeutlichen.

sich darin, daß die Begasungskurve bei höheren Bedeckungen von einer unterschiedlichen Stufendichte vor der Begasung kaum beeinflußt wird. Die Amplitude und das mittlere Niveau der Oszillationen ändert sich nicht stark.

Weitere Unterstützung erhält diese Interpretation durch den qualitativen Zusammenhang zwischen Anfangssteigung und Ausheilverhalten: Abb.20 zeigt zwei Begasungsexperimente bei einer Substrattemperatur von 600K und identischer Begasungsrate, die jeweils nach Erreichen der gleichen Intensitätsabnahme unterbrochen wurden. Der weitere Verlauf der Kurve zeigt jeweils die Entwicklung der He-Reflektivität der Oberfläche als Funktion der Zeit. In den beiden unteren Abbildungen ist die anfängliche Intensitätsabnahme mit einer gestreckten Zeitskala dargestellt. Beide Experimente unterscheiden sich in der Oberflächenmorphologie vor der Begasung. Links wurde die Oberfläche optimal präpariert, die Stufendichte ist klein. Rechts wurde die Oberfläche durch Ausheilung einer Wachstumsmorphologie erzeugt und besitzt eine erhöhte Stufendichte.

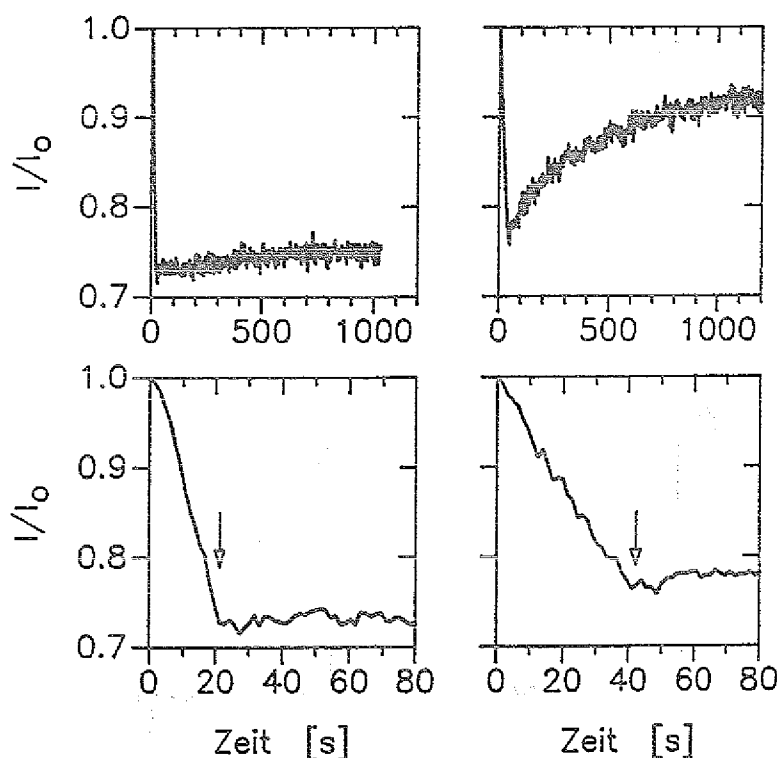


Abb.20 :

Der Zusammenhang zwischen Anfangssteigung und Ausheilverhalten. Beide oberen Kurven zeigen die zeitliche Entwicklung der In-Phase Reflektivität während und nach der Pt-Begasung der Pt(111)-Oberfläche. Die Deposition wurde bei der linken Kurve nach 0.04ML , bei der Rechten nach 0.08ML unterbrochen. Beide Experimente unterscheiden sich durch die Oberflächenmorphologie vor der Pt-Begasung. Der linke Kurvenverlauf ergab sich nach optimaler Präparation der Oberfläche. Die Substratoberfläche des rechten Experiments wurde durch Ausheilung einer Wachstumsmorphologie erzeugt und besitzt eine erhöhte Stufendichte. Dies resultiert, ähnlich wie in Abb.19, in einer geringfügig kleineren Anfangsintensität bei diesem Experiment. Die beiden unteren Abbildungen zeigen jeweils einen Ausschnitt der darüber dargestellten Begasungskurve.

Das rechts abgebildete Experiment erfolgte auf einer Morphologie mit höherer Stufendichte, die wieder durch Ausheilung einer Wachstumsstruktur erzeugt wurde. Eine geringere Anfangssteigung ist offenbar verknüpft mit der Entstehung einer zeitlich instabileren Oberflächenmorphologie.

Dieser Sachverhalt ist durch die dem Modell magischer Cluster zugrunde liegende Energetik konsistent zu erklären. Wenn die Stufendichte bzw. die Dichte an Kink-Position gering ist, entsteht eine stationäre Morphologie aus zerfallenden und sich wieder neu bildenden Heptameren (Abb.20, links). Eine höhere Stufen- bzw. Kinkdichte führt zu einem größeren Verlust von Adatomen an Kink-Positionen, und die Anfangssteigung wird flacher. Auch nach einer Unterbrechung der Begasung sorgt ein kontinuierlicher Zerfall von Heptameren für freie Adatome. Diese lagern sich an die Kink-Positionen größerer Inseln an und führen zu einer stetigen Abnahme der diffus streuenden Oberflächenbereiche. Die Reflektivität nimmt langsam zu (Abb.20, rechts).

Die Deutung der in Abb.20 dargestellten Experimente läßt sich auch mittels anderer Begriffe formulieren: Die Ostwald-Reifung eines Systems mit einer breiten Clustergrößenverteilung (erhöhte Stufendichte) erfolgt schneller als die Reifung eines Systems mit schmaler Verteilung. Dieser Zusammenhang wird von verschiedenen Theorien der Reifung vorhergesagt /49/ und durch Experimente sowie Simulationen bestätigt /50/. Im links in Abb.20 gezeigten Experiment liegt eine spezielle Situation nach Unterbrechung der Begasung vor: Neben den Terrassenstufen, die in diesem Zusammenhang als die Ränder extrem großer 'Cluster' betrachtet werden können, existieren zahlreiche kleine Cluster. Die Clustergrößenverteilung besitzt somit bei extrem unterschiedlichen Größen sehr schmale Maxima. Die Oberflächenmorphologie zeigt deshalb eine deutlich langsamere Reifung als diejenige, die in dem rechts in Abb.20 dargestellten Experiment nach Unterbrechung der Begasung vorliegt. Hier existieren durch Erhöhung der Stufendichte zu Beginn des Experiments zusätzlich zahlreiche größere 'Cluster'. Die Clustergrößenverteilung ist breiter, und somit erfolgt die Reifung dieser Wachstumsmorphologie schneller.

Bei tiefen Substrattemperaturen, bei denen die Anlagerung eines Adatoms an eine Stufe oder einen Inselrand zu einer stabilen Konfiguration führt, wird die Adatomdichte und damit auch die Keimdichte in der Nähe von Stufen ebenfalls abnehmen. Nicht nur Kink-Positionen einer Stufe, sondern Stufen entlang ihrer gesamten Länge wirken bei tiefen Substrattemperaturen als Adatom-Senken. Allerdings hängt die Anlagerungsrate von Adatomen an Stufen auch von der Erreichbarkeit der Stufe ab. Sie sollte mit wachsender Substrattemperatur, d.h. mit größerer Adatombeweglichkeit zunehmen und zu einem wachsenden Verlust von Adatomen an

Stufen führen. Anders ausgedrückt; Solange eine Adatom-Senke wirksam ist, vergrößert sich der Verarmungsbereich für Adatome in ihrer Nähe mit steigender Temperatur. Der Einfluß dieses Effekts auf die mittlere Flächenkeimdichte der Oberfläche hängt stark vom mittleren Abstand der Adatom-Senken ab. Wenn die Oberfläche große mittlere Terrassenbreiten besitzt, wird der Einfluß der Stufen-Verarmungsbereiche auf die Keimdichte bei tiefen Temperaturen nur gering sein. Diese Situation scheint bei der benutzten Pt(111)-Oberfläche mit mittleren Terrassenbreiten von ca. 1000Å vorzuliegen. Auch bei sehr kleinen Begasungsraten von ca. 1/3600 ML/s kommt es unterhalb 700K immer zu einer Keimbildung auf derartig großen Terrassen (vergl. Abb.22). Möglicherweise verstärkt ein Einfluß von Stufen auf die Keimdichte den Abfall des effektiven Streuquerschnitts Σ' mit wachsender Substrattemperatur unterhalb 400K (vergl. Abb.10). Ein Verlust von Adatomen an Stufen bei tiefen Oberflächentemperaturen konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Der folgende Abschnitt untersucht die Frage, ob eventuell durch eine Erhöhung der Stufendichte eine Keimbildung auf den Terrassen unterdrückt werden kann.

In diesem Abschnitt wurde erläutert, daß Stufen oberhalb ca. 450K einen Einfluß auf die Entstehung und die zeitliche Stabilität der anormal hohen Flächenkeimdichte haben. Eine Erhöhung der Stufendichte führt vermutlich durch Verlust von deponiertem Material an Stufen zu einer etwas verzögerten Entstehung der Flächenkeime, was eine geringere Anfangssteigung der Begasungskurven zur Folge hat. Die Unterbrechung der Begasung bei kleinen Bedeckungen führt zu einer schnelleren Zunahme der He-Reflektivität bei größerer Stufendichte, d.h. einer geringeren Stabilität der hohen Dichte kleiner Strukturen zu Beginn des Wachstums einer Schicht. Diese Beobachtungen lassen sich konsistent im Rahmen des in Abschnitt 3.2.2 erläuterten Modells magischer Cluster erklären.

3.5. Wachstum durch Stufenwanderung bei 400K ?

Eine nach gegenwärtigem Stand der 'Präparationskunst' optimal hergestellte Pt(111)-Oberfläche besteht aus bis zu ca. 3000Å breiten Terrassen mit der nominellen Oberflächenorientierung, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. In der Regel verlaufen diese Stufen über viele Tausend Ångström in annähernd gleicher Richtung /38/. Die Stufensequenz, die sich bei einem gedachten Schnitt durch die Oberfläche senkrecht zu den Stufen ergibt, ist über große Bereiche monoton, d.h. die Stufen sind abhängig von der Betrachtungsweise treppenartig aufwärts oder abwärts gerichtet. Die Stufendichte einer realen Oberfläche ist herstellungsbedingt. Sie kann durch Präparationsmethoden innerhalb der Ap-

paratur ('in situ') angestrebt, aber nicht unterschritten werden. Eine Erhöhung der Stufendichte ist dagegen in situ möglich, z.B. durch Zerstäuben der obersten Schichten einer Oberfläche mittels 600eV-Ar⁺-Ionen und anschließend unvollständigen Ausheilen der Fläche /51/. Eine ähnliche Morphologie wird sich nach geeignetem Abbruch der Ausheilung einer Wachstumsmorphologie ergeben. Beiden Methoden zur Erhöhung der Stufendichte ist gemeinsam, daß keine rein monotone Stufenfolge entsteht. Vielmehr werden bei einem Längsschnitt durch die Oberfläche meist aufwärts- und abwärtsgerichtete Stufen aufeinander folgen. Bisher ist noch kein in-situ Präparationsverfahren bekannt, um die Stufendichte unter Beibehaltung einer monotonen Stufenfolge gezielt zu variieren.

Die Unterscheidung von aufwärts- und abwärts gerichteten Stufen ist deshalb sinnvoll, weil glatte Stufen oder Inselränder bei und unterhalb Substrattemperaturen des Multischicht-Wachstums einen Massentransport zwischen Schichten behindern. Jede Stufe, die ja zwei Terrassen in unterschiedlichen Niveaus begrenzt, ist nur für diffundierende Adatome des unteren Niveaus eine effektive Senke. Anders ausgedrückt: Nur wenn eine Stufe aus der 'Sicht' von Adatomen auf einer Terrasse eine aufwärts gerichtete Stufe darstellt, können diese Adatome bei Erreichen der Stufe effektiv inkorporiert werden.

Das in Abschnitt 3.2.2 vorgestellte Modell der Entstehung magischer Cluster zur Erklärung der erhöhten Keimdichte setzt voraus, daß die Wahrscheinlichkeit für das Lösen zweier effektiver Nächste-Nachbar-Bindungen im Substrattemperaturbereich zwischen 400K und 500K signifikant wird. Mit signifikant ist gemeint, daß auf der Zeitskala des Zeitintervalls zwischen dem Auftreffen zweier Pt-Atome auf einem Terrassenabschnitt ein Stufenadatom oberhalb von ca. 500K mit hoher Wahrscheinlichkeit die Stufe verlassen kann. Bei tieferen Substrattemperaturen sollten Stufen zu Senken für Adatome werden.

Für alle experimentell zugänglichen Begasungsraten, d.h. Raten zwischen 1/25 ML/s und 1/3600 ML/s, setzt unterhalb ca. 470K ein Multischicht-Wachstum der Pt(111)-Fläche ein (vergl. Abb.22). Deshalb werden bei 400K, annähernd der höchsten Substrattemperatur, bei der zwei nächste-Nachbar Bindungen noch stabil sein sollten, nur aufwärts gerichtete Stufen effektive Adatom-Senken darstellen. Der folgende Absatz verdeutlicht durch eine Abschätzung der Adatommobilität, daß bei 400K Adatome auf der Oberfläche so mobil sind, daß sie in einer Aufwärts-Stufe inkorporiert werden sollten, bevor sie durch Kollisionen mit anderen Adatomen auf der Terrasse stabile Flächenkeime bilden können. Deshalb ist gemäß dieser Abschätzung bei dieser Temperatur ein Wachstum der Oberfläche durch Stufenpropagation zu erwarten. Dies steht im Widerspruch zum Experiment, wie unten erläutert wird.

Eine Betrachtung der Diffusion eines isolierten Adatoms als thermisch aktivierten Prozeß führt auf eine Beziehung für die Frequenz erfolgreicher Diffusionsversuche, d.h. Diffusi-

onsprünge v gemäß $v = v_0 \exp(-E_D/kT)$. Legt man einen Präexponenten v_0 von 10^{13} s^{-1} und $E_D = 0.23 \text{ eV}$ /44/ zugrunde, so ergibt sich bei 400K die Zahl der Diffusionssprünge zu $v \cong 1.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Eine natürliche Zeitskala des Experiments entspricht der Zeitspanne τ zwischen dem Auftreffen zweier Pt-Atome auf einem quadratischen Terrassenabschnitt einer Kantenlänge von $1000\text{\AA}$ (mittlere Terrassenbreite der Oberfläche). Bei einer Pt-Begasungsrate von $1/500 \text{ ML/s}$ erhält man $\tau \cong 3.3 \times 10^{-3}$. Bezogen auf diese Zeitspanne kann ein isoliertes Adatom prinzipiell ca. 4×10^7 Diffusionssprünge durchführen. Setzt man diese als voneinander unabhängig an und betrachtet die zurückgelegte Diffusionslänge x nach v Sprüngen einer Sprungdistanz d (random walk), so ist $x \sim d\sqrt{v}$. Eine nicht isotrope Sprungrichtungsverteilung auf der Oberfläche führt zu einem hier vernachlässigten, geometrie-bedingten Faktor von der Größenordnung 1 /52/. Für den vorliegenden Fall ergibt sich eine Diffusionslänge von grob $17000\text{\AA}$, die ein einzelnes Adatom in linearer Entfernung im Zeitintervall τ zurücklegen kann. Bei einer Oberflächentemperatur von 400K müßte es demnach bei einer mittleren Terrassenbreite von ca. $1000\text{\AA}$ und monotoner Stufensequenz innerhalb τ auch eine Aufwärts-Stufe leicht erreichen können: Die Fläche sollte durch Stufenpropagation wachsen.

Der für ein Wachstum durch Stufenpropagation charakteristische Verlauf der Begasungskurve wurde jedoch auch bei sehr kleinen Begasungsraten erst bei viel höheren Substrattemperaturen als 400K beobachtet (vergl. Abb.22). Bei 400K kann sich offenbar nur ein Bruchteil der deponierten Adatome an eine Stufe anlagern. Die Adatomdichte auf einer Terrassenfläche reicht für eine Flächenkeimbildung aus.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Aïnot et al. /53/ bei ihrer Untersuchung der Homoepitaxie von Pt(111) mittels der Photoemission von adsorbierten Xe-Atomen. Sie beobachten ein Wachstum durch Stufenpropagation ebenfalls erst bei deutlich höheren Temperaturen als eine Abschätzung der Erreichbarkeit von Stufen durch diffundierende Adatome bei ihren experimentellen Bedingungen analog der obigen Betrachtung erwarten läßt.

Eine mögliche Erklärung wäre, daß die Diffusionslänge und damit die Zahl der Diffusionssprünge deutlich niedriger ist als angenommen. Dies hätte zur Folge, daß E_D deutlich höher anzusetzen ist sowohl im Widerspruch zu energetischen Betrachtungen in diesem Kapitel (Abschnitt 3.2.2) als auch zu Ergebnissen anderer Autoren /44/. Diese Erklärung soll deshalb zugunsten einer anderen, wenn auch spekulativen, Deutung verworfen werden: Eventuell ist die Ursache für die Flächenkeimbildung bei 400K nicht in einer reduzierten Diffusionslänge der Adatome zu suchen, sondern in der erschwerten Erreichbarkeit einer Adatomsenke. Eine Aktivierungsbarriere auch für die Anlagerung von Adatomen an Aufwärts-Stufen erklärt zwanglos, warum bei 400K und mittleren Terrassenbreiten von $1000\text{\AA}$ kein Wachstum der Pt(111)-Oberfläche durch Stufenpropagation beobachtet werden konnte. Untersu-

chungen der Adatomdiffusion in der Umgebung von zweidimensionalen Clustern auf Oberflächen mittels der Feldionenmikroskopie von Ehrlich und Mitarbeitern /54/ unterstützen diese Überlegungen. Es wird von einer gehemmten Anlagerung der Adatome an den Rand von Clustern berichtet.

In diesem Abschnitt wurde dargestellt, daß bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen bei einer Oberflächentemperatur von 400K ein Wachstum durch Stufenpropagation zu erwarten ist, welches jedoch erst bei wesentlich höheren Temperaturen beobachtet wird. Als spekulative Erklärung wird vorgeschlagen, daß für den atomaren Prozeß der Anlagerung eines Adatoms an aufwärts gerichtete Stufen oder Ränder großer Inseln eine Aktivierungsbarriere existiert.

3.6. Die Rekonstruktion der Pt(111)-Fläche

Die unrekonstruierte Pt(111)-Oberfläche erweist sich unter 'normalen' experimentellen Bedingungen als äußerst stabil: Adsorption von Molekülen aller Art provozieren keine Änderung der Oberflächenstruktur, die sich als Umordnung der Pt-Oberflächenatome im Sinne einer Rekonstruktion interpretieren läßt /55/. Sandy et al. /56/ berichten jedoch von einer Rekonstruktion der Pt(111)-Fläche oberhalb einer Substrattemperatur von 1330K. Die Analyse der Struktur mit der Methode der Röntgenbeugung ergibt, daß Stapelfehler-Domänen durch inkommensurable Bereiche erhöhter Atomdichte voneinander getrennt sind. Unterhalb 1330K beobachten die Autoren ausschließlich die unrekonstruierte Phase.

Neuere Untersuchungen des Pt/Pt(111) Wachstumssystems mit dem Rastertunnelmikroskop durch Bott et al. zeigen, daß unter speziellen Bedingungen auch bei tiefen Substrattemperaturen bis hinab zu 450K eine Rekonstruktion der Pt(111)-Oberfläche erfolgt /57/. Die Autoren erzeugen sie bei einer festen Proben temperatur durch die Begasung mit Pt-Atomen! Unterhalb ca. 700K ist die Rekonstruktion auch nach Unterbrechung der Begasung stabil. Sie besteht aus einem wabenförmigen Netzwerk mit hexagonal geformten 'Einheitszellen' einer Größe von 100Å bis 200Å, die durch Doppellinien begrenzt sind. Innerhalb dieser Doppellinien besetzen die Atome Stapelfehlerpositionen und erscheinen $0.09 \pm 0.02\text{Å}$ erhöht. Die Doppellinien selbst und die Knotenpunkte des Doppellinien-Netzwerks kennzeichnen ebenfalls Bereiche größerer Tunnelwahrscheinlichkeit und wirken in der Aufnahme heller. Entlang dieser Übergänge zwischen Stapelfehlerdomänen befinden sich die Atome auf nicht-kommensurablen, erhöhten Positionen. Die Adatomdichte der rekonstruierten Bereiche ist ca. 4% größer als es der nominellen (111)-Substratschicht entspricht.

Die Autoren erklären die Erzeugung der Rekonstruktion während der Begasung der Oberfläche durch die Anwesenheit einer übersättigten Pt-Gasphase. Sie stützen ihre Interpretation auf eine theoretische Untersuchung der Stabilität der (111)-Flächen verschiedener Metalle mit kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur von Needs et al. /58/. Dort wird berichtet, daß unter anderem bei Pt die Tendenz existiert, zusätzliche Pt-Atome in die Oberfläche einzubauen. Die treibende Kraft hierfür sei eine energetisch günstigere kürzere Bindungslänge.

Der Bruchteil der Oberfläche, der die rekonstruierte Struktur aufweist, scheint mit wachsender Substrattemperatur größer zu werden und erreicht mehr als 80% auf der größten Terrasse. Bott et al. finden die Rekonstruktion unterhalb 690K ausschließlich nach einer Pt-Begasung der Oberfläche und hauptsächlich auf großen Terrassen in einiger Entfernung von Stufen. Bei tiefen Temperaturen ist eine erhöhte Begasungsrate notwendig, um eine deutliche Rekonstruktion zu induzieren. Dies führen die Autoren darauf zurück, daß Stufen und Kink-Positionen Senken für Adatome sind. Durch die Erniedrigung der Adatomdichte kann sich die Rekonstruktion in ihrer Umgebung nicht ausbilden.

Es stellt sich natürlich die Frage nach der Konsistenz dieser Beobachtungen mit den He-Streudaten. Dies gilt insbesondere, weil der Temperaturbereich, in dem Bott et al. die Rekonstruktion durch Begasung erzeugen können, mit dem Temperaturbereich zusammenfällt, in dem mittels He-Streuung eine anormal hohe Flächenkeimdichte beobachtet wird. Außerdem wird von Bott et al. eine erhöhte Inseeldichte auf rekonstruierten Bereichen der Oberfläche gefunden. Der Durchmesser der Inseln schwankt zwischen 100Å und 200Å bei einer Bedekung von 0.1ML, einer Begasungsrate von 1/333 ML/s und einer Substrattemperatur von 690K, knapp unterhalb der Stabilitätsgrenze der Rekonstruktion. Der entsprechende Anteil der Oberfläche entlang den Inselrändern, der zur diffusen Streuung von thermischen He-Atomen beiträgt, läßt sich auf ca. 3-4 % abschätzen. Die resultierende He-Reflektivität der Oberflächenmorphologie sollte ca. $I/I_0 \equiv (0.96)^2 \equiv 0.92$ betragen. Unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen gewonnene He-Daten lassen jedoch nur eine He-Reflektivität von maximal ca. $I/I_0 \equiv 0.75 \equiv (0.86)^2$ erkennen (s. Abb.16). Die diffuse Streuung ist entsprechend um mehr als einen Faktor 3 höher. Es bietet sich daher an, die Möglichkeit zu betrachten, daß die rekonstruierten Bereiche der Oberfläche die He-Atome nicht in Spiegelrichtung streuen. Die Intensitätsabnahme unter einer In-Phase Streugeometrie in Spiegelrichtung wäre dann nicht länger ein Maß für die diffuse Streuung von Stufen, Inselrändern oder kleinen Clustern, wie bisher für die Interpretation der He-Streudaten vorausgesetzt wurde.⁴

⁴ Signifikante Beugungsintensitäten (dynamischer Bereich der He-Streuapparatur ca. 10^{-3}) in einer anderen als der gespiegelten Richtung wurden nicht beobachtet.

Im folgenden wird zunächst eine mögliche Erniedrigung der gespiegelten Intensität durch die Rekonstruktion diskutiert, und anschließend werden beide Untersuchungen in bezug auf die erhöhte Keimdichte des Pt/Pt(111)-Wachstumssystems bei hohen Substrattemperaturen verglichen.

Wenn große Terrassen zu Beginn des Wachstums rasch rekonstruieren und die rekonstruierten Bereiche der Oberfläche stark diffus streuen, hätte dies Auswirkungen auf die gespiegelte He-Intensität, die, wie im folgenden erläutert wird, mit den He-Streudaten unvereinbar sind: Für ein He-Streuinstrument mit ideal gutem Auflösungsvermögen sollte sich während des idealen Schicht-für-Schicht-Wachstums bei einer Anti-Phase Streugeometrie ein oszillierendes Verhalten der He-Reflektivität ergeben, wobei jede einzelne Oszillation parabelförmig verläuft (s. Abschnitt 2.4). Während der Deposition einer Schicht beschreibt die folgende Formel den Zusammenhang zwischen Reflektivität und Bedeckung.

$$I/I_0 = (1 - 2\theta)^2 \quad \text{mit } 0 \leq \theta \leq 1$$

Der Kurvenverlauf innerhalb einer Oszillation sollte demnach jeweils spiegelsymmetrisch zu einer Senkrechten durch das Minimum sein, welches nach der Begasung mit einem halbzahligen Vielfachen einer Monolage erreicht wird. Eine typische experimentelle Anti-Phase Begasungskurve des quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstums in einem Substrattemperaturbereich zwischen 500K und 700K zeigt Abb.21. Unabhängig von der Begasungsrate ist der Intensitätsverlauf zwischen zwei Maxima in sehr guter Näherung eine parabelförmige Funktion der Bedeckung symmetrisch um $\Theta = 0.5\text{ML}$ (s. gestrichelte Kurve in Abb.21). Die Abweichungen vom idealen Verhalten sind verständlich: Die Intensität im Minimum verschwindet nicht aufgrund der limitierten Transferweite des Instruments. Eine kohärente Überlagerung der Streuamplituden der wachsenden großen Inseln kann nicht mehr aufgelöst werden. Die reduzierte Intensität im Maximum hat seine Ursache in der Entstehung diffus streuender Strukturen in höheren Schichten schon vor der Komplettierung der untersten Schicht.

Schon bei kleinen Bedeckungen und bei einer Substrattemperatur von z.B. 500K beobachten Bott et al. in einiger Entfernung von Stufen eine Rekonstruktion großer Terrassen. Die auf diesen rekonstruierten Bereichen entstehenden Inseln sind allerdings nicht rekonstruiert. Erst kurz nach Koaleszenz der Inseln findet sich auf großen zusammenhängenden Bereichen erneut die Rekonstruktion [59]. Eine durch die rekonstruierten Bereiche abgeschwächte Streuamplitude der Terrasse kann näherungsweise durch einen Vorfaktor f berücksichtigt werden. Das Quadrat der alternierenden Summe der Streuamplituden aus den beiden Schichten des idealen Schicht-für-Schicht-Wachstums ergibt (vergl. Abschnitt 2.4):

$$\begin{aligned} I/I_0 &= (f(1-\theta) - \theta)^2 \\ &= ((f+1)\theta - f)^2 \end{aligned} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} 0 < \theta &\leq 0.7 \\ 0 &\leq f \leq 1 \end{aligned}$$

Der Bereich der Bedeckung Θ muß bei dieser Betrachtung auf unter ca. 0.7 ML eingeschränkt werden, da oberhalb Koaleszenz der Wachstumsstrukturen beobachtet wird /38/. Der Intensitätsverlauf bleibt auch für $f \neq 1$ auf den ersten Blick eine parabelförmige Funktion der Bedeckung. Allerdings ist zu beachten, daß dieser Zusammenhang nur für $0 < \Theta \leq 0.7$ physikalisch sinnvoll ist. Zu Beginn der Begasung erfolgt eine schnelle Abnahme der Intensität auf $I/I_0 (\Theta \rightarrow 0) \equiv f^2$. Innerhalb der Grenzen $0 < \Theta \leq 0.7$ zeigt sich somit eine deutliche Verschiebung des Minimums zu kleineren Bedeckungen als 0.5 ML: $\Theta_{\min} = f/(f+1)$. Selbst wenn die rekonstruierten Terrassen flächenanteilig nur zu ca. 20% diffus streuen, sollte sich dies in einer Abweichung von einem parabelförmigen Kurvenverlauf bemerkbar machen. Experimentell wurden jedoch asymmetrische Oszillationen der gespiegelten Intensität bei einer Anti-Phase Streubedingung mittels He-Streuung nicht beobachtet (s. Abb.21).

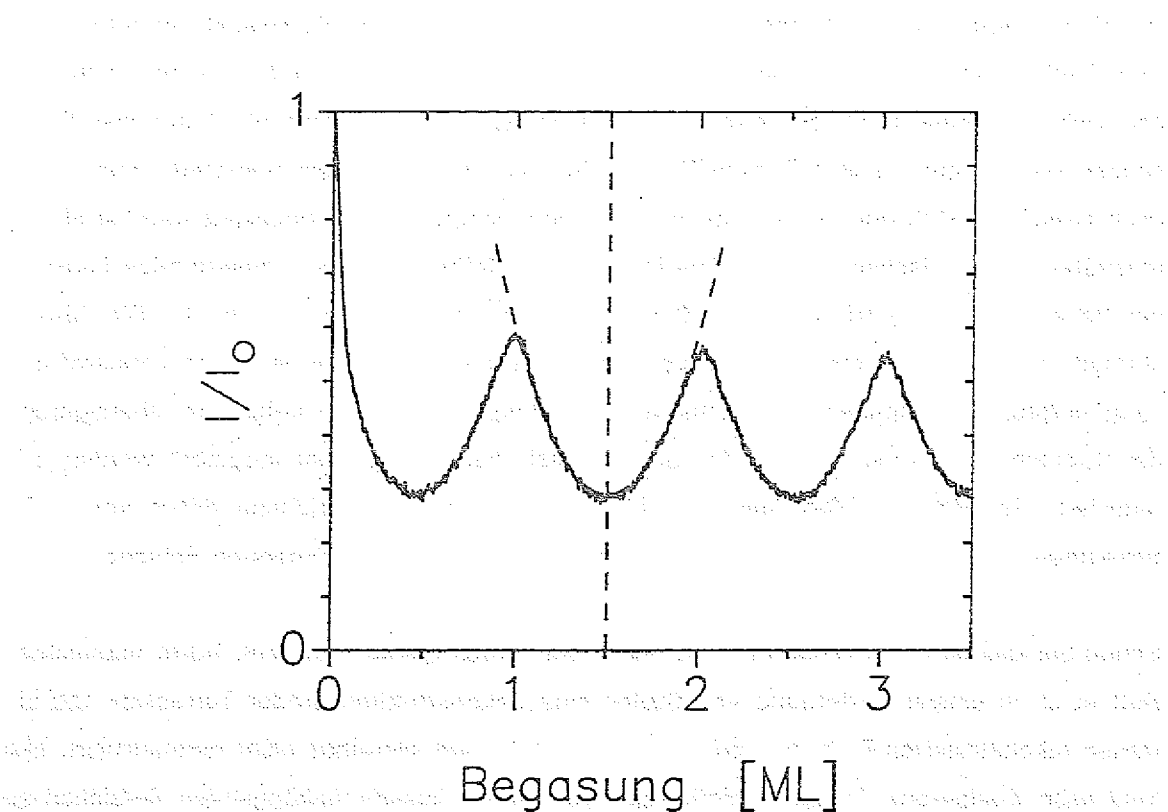


Abb.21 :

Anti-Phase Oszillationen des quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstums.

($\vartheta = 72.2^\circ$, $T = 600\text{K}$, $R = 1/500 \text{ ML/s}$) Die gestrichelte senkrechte Linie verdeutlicht die Spiegelsymmetrie der Begasungskurve bezüglich einer Parallelen zur I/I_0 -Achse bei einer Anti-Phase Oszillation. Die gestrichelte Kurve ist die Bildkurve einer verschobenen Parabel $I/I_0(\theta) = \theta^2$.

Diesen Abschnitt zusammenfassend wurde gezeigt, daß die Annahme einer deutlich diffus streuenden rekonstruierten Oberfläche zu Widersprüchen innerhalb der He-Streudaten führt. Wird dagegen der direkte Einfluß der Rekonstruktion auf die He-Reflektivität vernachlässigt, lassen sich die verschiedenen Aspekte des homoepitaktischen Wachstums von Pt(111), etwa die verschiedenen Wachstumsmodi, die ausgeprägten Reifungsprozesse während des Schicht-für-Schicht-Wachstums und die erhöhte Keimdichte zusammen mit ihren wechselseitigen Beziehungen in konsistenter Weise erklären. Allerdings ist in diesem Fall die von Bott et al. beobachtete erhöhte Inseldichte auf rekonstruierten Oberflächenbereichen quantitativ nicht mit den He-Streudaten vereinbar. Für eine eindeutige Klärung dieser Diskrepanz sind weitere Untersuchungen notwendig.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse zweier Untersuchungen des gleichen Wachstumssystems bezüglich der Flächenkeimdichte mittels unterschiedlicher Methoden wird festgestellt, daß im vorliegenden Fall beide Untersuchungen im gleichen Temperaturbereich eine anormal erhöhte Flächenkeimdichte beobachten. Die Frage, ob das Modell 'magischer Cluster' der Wirklichkeit nahe kommt oder ob möglicherweise die Ursache der hohen Keimdichte in einem komplexen Wechselspiel zwischen Keimdichte und Rekonstruktion der Oberfläche zu suchen ist, tritt hinter der Feststellung zurück, daß oberhalb der gleichen Substrattemperatur von ca. 450K sowohl die erhöhte Flächenkeimdichte als auch das quasiideale Schicht-für-Schicht-Wachstum beobachtet wird. Der folgende Abschnitt geht auf diese Beobachtung näher ein.

3.7. Die Wachstumsmodi bei der Homoepitaxie von Pt(111)

Die in der Einleitung zu diesem Kapitel vorgestellten Wachstumsmodi der Pt(111)-Fläche gehen bei Variation von Substrattemperatur und Begasungsrate kontinuierlich ineinander über. Abb.22 zeigt eine Übersicht auf Basis von rund 200 verschiedenen Messungen. Die Begasungsrate wurde um mehr als 2 Größenordnungen verändert und ist zweckmäßigerweise logarithmisch aufgetragen.

Zumindest für Begasungsraten kleiner als 1/25 ML/s wächst die Oberfläche in einem mittleren Temperaturbereich im Multischicht Modus. Der Massentransport zwischen Schichten ist bei diesem Wachstumsverhalten eingeschränkt. Die folgende qualitative Argumentation macht deutlich, daß hierfür eine schon von Kunkel et al. /12,14,32/ postulierte Aktivierungsbarriere für die Diffusion von Atomen über glatte Inselränder zur nächsttieferen Schicht verantwortlich gemacht werden muß:

Wachstumsmodi des Wachstumssystems Pt/Pt(111)

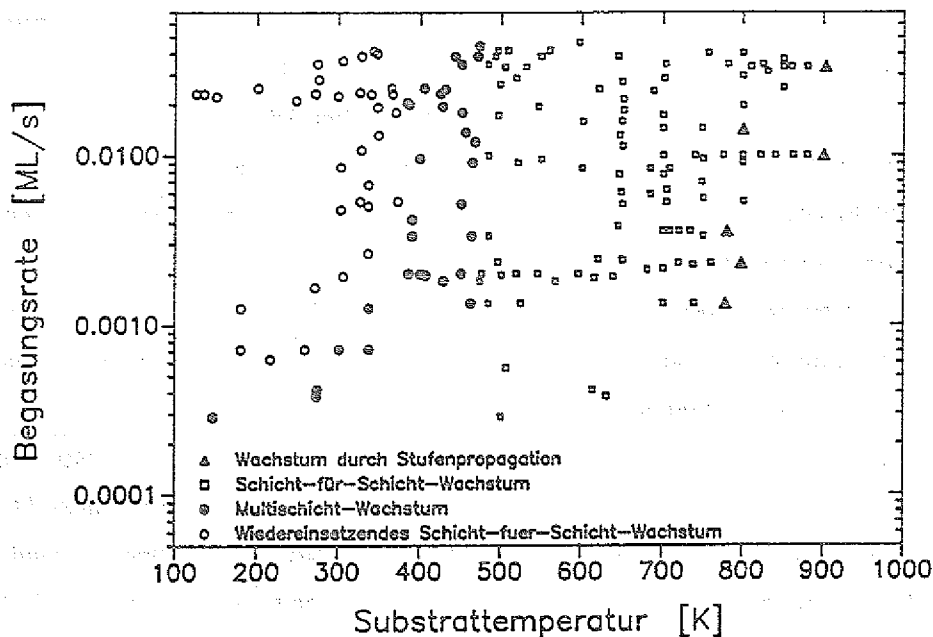


Abb.22 :

Übersicht über die Wachstumsmodi bei der Homoepitaxie von Pt(111). Kriterium für die Zuordnung einer Wachstumsmorphologie zu einem der vier Wachstumsmodi war neben dem allgemeinen Verlauf der He-Reflektivität während des Wachstums die Existenz (Schicht-für-Schicht-Wachstum) bzw. das Fehlen (Multischicht-Wachstum oder Stufenpropagation) eines lokalen Minimums der He-Reflektivität (sowohl unter In-, als auch unter Anti-Phase Streubedingung).

Während der Anfangsstadien des Wachstums nimmt in der Umgebung eines stabilen Keims bzw. allgemein in der Nähe einer Adatomsenke die Adatomdichte soweit ab, daß innerhalb einer bestimmten Entfernung L von der Adatomsenke keine neuen stabilen Keime entstehen können. Erst wenn die Adatom-Einzugsbereiche der Senken aneinandergrenzen oder sich überlappen, werden in dieser Schicht keine neuen Keime mehr gebildet. Die mittlere Entfernung der stabilen Keime und Inseln wird deshalb ungefähr gleich L sein.

Angenommen, es gibt keine Aktivierungsbarriere für die Diffusion von Adatomen zur tiefergelegenen Schicht. Unter diesen Umständen wären auf glatten Inseln deponierte Adatome umgeben von einer linienförmigen und geschlossenen Adatomsenke, die höchstens $L/2$ entfernt liegt. Neue stabile Keime können sich auf Inseln erst bilden, wenn diese bei höheren Bedeckungen zu größeren Inseln zusammengewachsen sind. Bis dahin ist unabhängig von Oberflächentemperatur und Begasungsrate ein effektiver Massentransport zwischen Schichten zu erwarten. Bei einer Substrattemperatur von 273K und einer 'langsamen' Begasungsrate von 1/2650 ML/s zeigt sich jedoch ein Wachstumsverhalten, daß unterhalb Begasungen von

einer Monolage eindeutig auf die Abwesenheit jeglichen Massentransports zwischen Schichten schließen läßt /61,32/. Es muß deshalb eine Behinderung des Massentransports zwischen Schichten bzw. eine Aktivierungsbarriere für die Diffusion von Atomen aus höheren zu tieferen Schichten geben.

Bei Begasungsraten höher als ca. 1/1500 ML/s ist bei tieferen Temperaturen des $2D_T$ -Wachstums offensichtlich ein Materialtransport zwischen Schichten erneut möglich. Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, wurde als Ursache für dieses Wachstumsverhalten vorgeschlagen, daß durch eine reduzierte Adatombeweglichkeit bei tieferen Substrattemperaturen kleine Inseln oder Inseln mit unregelmäßigem Rand entstehen, die eine lokale Erniedrigung der Aktivierungsbarriere E_{Stufe} zur Folge hätten.

Das Übersichtsdiagramm in Abb.22 läßt erkennen, daß für jeden (R,T)-Parametersatz des $2D_T$ -Wachstums bei festgehaltener Oberflächentemperatur T für kleinere Begasungsraten R die Beobachtung eines Multischicht-Wachstums möglich ist. Die nachfolgenden qualitativen Überlegungen zeigen, daß dieses Verhalten nur durch eine Abnahme der Aktivierungsbarriere E_{Stufe} bei kleinen Inseln und/oder unregelmäßigen Inselrändern erklärt werden kann:

Die Begasungsrate innerhalb des Übersichtsdiagramms variiert um ca. 2 Größenordnungen. Zur Vereinfachung der Diskussion wird im folgenden von einer Variation um den Faktor 64 ausgegangen. Da die Zahl der entstehenden stabilen Keime, bzw. Inseln sich proportional zu $R^{1/3}$ ändert /63/, wird die Zahl der Inseln bei der 'schnellen' Rate R_1 rund 4 mal größer sein als bei der langsamen Rate $R_2 = R_1 / 64$. Umgekehrt bedeutet das, daß die mittlere Zahl der Atome in Inseln, die bei der 'langsamen' Rate R_2 entstehen, rund 4 mal größer ist als der entsprechende Wert für die bei der 'schnellen' Rate R_1 wachsenden Inseln. Da die Randlänge einer Insel proportional zur Wurzel aus ihrer Fläche bzw. der Zahl ihrer Atome ist, wird die Randlänge einer Insel bei der langsamen Rate R_2 rund doppelt so groß sein wie bei der Rate R_1 . Das Verhältnis von Randatomen einer Insel zur Zahl der sie konstituierenden Atome ist jedoch bei der kleinen Insel um einen Faktor 2 größer. In einer ersten Näherung wird deshalb ein isoliertes Atom auf der kleinen Insel in einer gegebenen Zeiteinheit rund doppelt so viele Versuche für die Diffusion über den Inselrand hinweg zur tieferen Schicht haben wie ein Adatom auf der großen Insel.

Bei einer für beide Inselgrößen einheitlichen Rate würden auf der ungefähr 4 mal größeren Insel auch rund 4 mal mehr Atome deponiert. Aber die tatsächliche Rate R_2 ist ja um einen Faktor 64 kleiner als R_1 . In einer Zeiteinheit werden somit auf der kleinen Insel, die bei der Rate R_1 entsteht, 16 mal mehr Atome deponiert!

Macht man nun die Annahme, daß schon Dimere stabile Keime sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, den Inselrand zu erreichen, für ein Adatom auf der Insel ungefähr umgekehrt propor-

tional zur Zahl der pro Zeiteinheit auf der Insel deponierten Atome. Dagegen wird diese Wahrscheinlichkeit näherungsweise proportional zum Verhältnis Randlänge zu Fläche einer Insel sein, welches bei der hohen Rate um etwa einen Faktor 2 größer ist. Insgesamt ergibt sich somit bei der schnellen Rate $R_1 = R_2/64$ eine rund 8 mal kleinere Wahrscheinlichkeit für ein Adatom auf einer Insel, die nächsttiefere Schicht zu erreichen. Anders ausgedrückt, wenn E_{Stufe} nicht von der Größe und Form der Inseln abhängt, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Keimbildung auf einer Insel bei der schnellen Rate um rund einen Faktor 8 größer.

Im Widerspruch dazu zeigt das Experiment aber, daß unterhalb ca. 350K bei der hohen Rate ein Schicht-für-Schicht-Wachstum und bei niedrigen Raten ein Multischicht-Wachstum, d.h. verstärkte Keimbildung auf isolierten Inseln stattfindet. Die Schlußfolgerung ist deshalb, daß die Aktivierungsbarriere für eine Adatomdiffusion über Inselränder zu tieferen Schichten abhängig von Größe und/oder Form der wachsenden Inseln sein muß. Wie bereits vorgeschlagen [12,14,32], ist eine Abnahme von E_{Stufe} in der Nähe von Kink-Positionen möglich, in deren Umgebung der Inselrand nicht glatt ist. Auch bei unverminderter Barriere wird ihre Überwindung durch ein 'Roller' des Adatoms über den Rand, wegen der bei einer Kinkposition gegenüber dem glatten Inselrand erhöhten Koordinationszahl, leichter erfolgen [63]. Untersuchungen mit dem Feldionenmikroskop [64] und molekulardynamische Rechnungen [65] zeigen, daß auch durch Austauschmechanismen an Inselrändern ein Materialtransport zwischen Schichten möglich ist: Etwa indem sich ein Atom des Inselrandes parallel zur Oberfläche auf einen freien Nachbarplatz bewegt und ein Adatom auf der Insel am Inselrand 'herabrollt' und den freien Platz einnimmt.

Bei höheren Substrattemperaturen des $2D_H$ -Wachstums suggeriert die ungewöhnlich hohe Flächenkeimdichte zu Beginn des Wachstums einer neuen Schicht ebenfalls einen Zusammenhang zwischen kleinen Wachstumsstrukturen und starkem Massentransport zwischen Schichten bei hohen Substrattemperaturen. Die Koinzidenz der Oberflächentemperatur, oberhalb der die Entstehung der erhöhten Keimdichte und das quasiideale Schicht-für-Schicht-Wachstum einsetzt, ist auffallend. Eine mögliche Erklärung ist die folgende:

Ob ein diffundierendes Adatom in einer bestimmten Zeitspanne über eine abwärts gerichtete Stufe hinweg die tiefere Schicht erreichen kann, hängt von der Aktivierungsenergie E_{Stufe} für diesen Prozeß und von der tatsächlichen Zahl der Versuche an der Stufenkante ab. Die Frequenz, mit der ein diffundierendes Adatom eine Stufe oder den Rand einer Insel besucht, nimmt bei gegebener Substrattemperatur mit kleiner werdender Strukturgröße zu. Die Zahl der erfolgreichen Versuche und damit der Massentransport zwischen Schichten wird sich erhöhen. Die sprunghaft erhöhte Flächenkeimdichte oberhalb 450K verursacht wesentlich kleinere Wachstumsstrukturen zu Beginn des Wachstums einer Schicht, als gemäß einer Ent-

wicklung der Keimdichte wie unterhalb 400K entstehen würden. Vermutlich ist diese Reduzierung der Größe der Wachstumsstrukturen durch die erhöhte Flächenkeimdichte die wesentliche Ursache für das quasiideale Schicht-für-Schicht-Wachstum der Pt(111)-Oberfläche wenig oberhalb der Substrattemperaturen des Multischicht-Wachstums. Mit zunehmender Temperatur wird die leichtere thermische Überwindung der Aktivierungsbarriere E_{Stufe} zusätzlich zum starken Massentransport zwischen Schichten beitragen.

Die Stabilität der bei 600K und Begasungen bis zu ca. 0.1ML entstehenden Oberflächenmorphologie aus kleinen Strukturen (Abschnitt 3.2) ermöglicht ein Experiment, um den vermuteten Zusammenhang zwischen erhöhter Flächenkeimdichte und verstärktem Massentransport zwischen Schichten zu testen.

Durch Abbruch der Begasung bei 600K nach z.B. 0.03ML kann eine Oberfläche mit einer hohen Dichte kleiner Strukturen präpariert werden. Wenn die Begasung anschließend bei tieferen Substrattemperaturen fortgesetzt wird, bei denen eine derartig hohe Flächenkeimdichte nicht entsteht, läßt sich das Wachstumsverhalten bei einer künstlich erhöhten Keimdichte untersuchen. Beispielsweise bei einer Substrattemperatur von 400K und einer Begasungsrate von 1/500 ML/s, wo bei optimal präparierter Oberfläche ein Multischicht-Wachstum erfolgt, wird sich durch eine derartige Manipulation der Flächenkeimdichte die mittlere Größe der Wachstumsstrukturen erniedrigen lassen. Eine erhöhte Besuchsfrequenz der Stufen und Inselränder durch diffundierende Adatome sollte auch einen erhöhten Massentransport zwischen Schichten provozieren, der zumindest ein begrenztes Schicht-für-Schicht-Wachstum zur Folge hat.

Abb.23 zeigt die Entwicklung der He-Reflektivität bei verschiedenen Keimdichten, die bei 600K erzeugt wurden. Die Begasungsexperimente bei 400K erfolgten alle bei einer Anti-Phase Streubedingung, um sensitiver auf Oszillationen, d.h. auf eine Änderung des Wachstumsmodus durch verstärkten Massentransport zwischen Schichten zu sein. Die monotone Intensitätsabnahme des bei 400K normalerweise auftretenden Multischicht-Wachstums zeigt die gestrichelte Kurve in Abb.23. Die anderen beiden Kurven demonstrieren, daß eine künstlich erhöhte Keimdichte tatsächlich auch bei 400K Intensitätsoszillationen verursacht wird, welche dem monotonen Kurvenverlauf überlagert sind. Eine größere Keimdichte führt auch zu größeren Oszillationsamplituden, d.h. einem stärkerem Massentransport zwischen Schichten. Das durch die manipulierte Keimdichte erzwungene Wachstum kleiner Strukturen beeinflusst offenbar auch das Wachstum weiterer Schichten. Die Oszillationen der Begasungskurven verschwinden erst oberhalb Bedeckungen von ca. 3ML. Der sich anschließende monotone Kurvenverlauf wird von der Keimdichte der ersten Schicht ebenfalls verändert: Eine größere Keimdichte verursacht eine höhere Anti-Phase Intensität bei identischer Begasung, d.h.

die Verteilung des deponierten Materials in den verschiedenen Schichten ist unterschiedlich. Die durch die künstlich hohe Keimdichte in der ersten Schicht verursachten kleinen Wachstumsstrukturen begünstigen den Massentransport zwischen Schichten und 'vererben' sich in begrenztem Maße in höhere Schichten.

Zusammenfassend stellt sich das Wachstumsverhalten der Pt(111)-Fläche, abgesehen vom Stufenpropagationsmodus bei sehr hohen Temperaturen, folgendermaßen dar: Eine Aktivierungsbarriere für die Adatomdiffusion zur nächsttieferen Schicht verursacht bei mittleren Substrattemperaturen ein Multischicht-Wachstum. Die Pt-Begasung sowohl bei tieferen als auch bei höheren Oberflächentemperaturen führt zu einem Schicht-für-Schicht Wachstumsverhalten. Im unteren Temperaturbereich wird die effektive Aktivierungsbarriere durch die Entstehung kleiner Inseln und/oder Inseln mit unregelmäßigen Rand verringert. Auf diese Weise ist der für ein Schicht-für-Schicht-Wachstum notwendige Massentransport zwischen

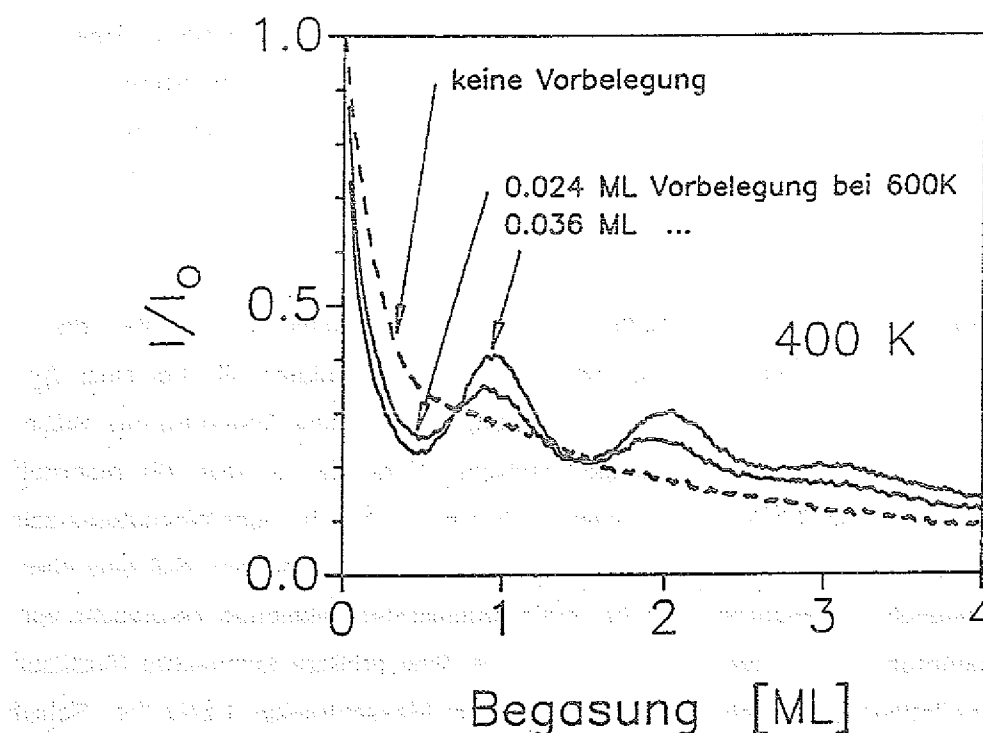


Abb.23 :

Die Änderung des Multischicht-Wachstumsmodus durch eine Manipulation der Keimdichte. Die gezeigten Begasungskurven wurden bei einer Anti-Phase Streugeometrie ($\theta = 72.2^\circ$) und einer Begasungsrate von 500 ML/s aufgezeichnet. Durch 'Vorbelegung', d.h. kurzzeitige Begasung der Oberfläche bei 600K und Fortsetzung der Begasung bei 400K, wird bei 400K eine anomal hohe Keimdichte erzeugt.

Schichten trotz tieferer Substrattemperatur möglich. Bei höheren Temperaturen wird neben einer leichteren thermischen Überwindbarkeit der Aktivierungsbarriere die Ursache des Schicht-für-Schicht-Wachstums in der ungewöhnlich hohen Flächenkeimdichte zu suchen sein. Letztere provozieren das Wachstum von wesentlich mehr und kleineren Inseln, als entsprechend einer 'normalen' Temperaturabhängigkeit der Keimbildung bei Oberflächentemperaturen des Schicht-für-Schicht-Wachstums entstehen würden. Die Besuchsfrequenz von Adsorptionsplätzen am Inselrand durch auf Inseln deponierte Adatome ist bei den kleinen Wachstumsstrukturen deutlich größer. Dieser Effekt wird seinen Beitrag für den effektiven Materialtransport zwischen Schichten beim quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstum leisten.

Wie im vorangegangenen Kapitel demonstriert wurde, spielt die Keimbildung eine wichtige Rolle für die Entwicklung der Oberflächenmorphologie während des Schichtwachstums. Es ergibt sich die Frage, ob insbesondere die erhöhte Flächenkeimdichte bei hohen Substrattemperaturen auch bei technologisch interessanteren heteroepitaktischen Wachstumssystemen existiert. So wird im nächsten Kapitel das Wachstum von Ag auf Pt(111) besonders im Hinblick auf die Entstehung kleiner Strukturen im Submonolagenbereich untersucht.

4. Das Wachstum einer Ag-Schicht auf Pt(111)

Wie am Beispiel des Wachstums von Pt auf Pt(111) im vorangegangenen Kapitel demonstriert wurde, spielen kinetische Effekte bei der Keimbildung und der Entwicklung der Oberflächenmorphologie zu späteren Stadien des Wachstums eine große Rolle. Wenn ein dünner kristalliner Film auf einem Substratkristall eines anderen Materials wächst (Heteroepitaxie), ergeben sich im Allgemeinen aus den physikalischen und chemischen Unterschieden sowie der speziellen Wechselwirkung beider Materialien neue keimbildungs- und wachstumsbestimmende Parameter.

Es stellt sich beispielsweise die Frage, ob eine erhöhte Keimdichte bei hohen Substrattemperaturen auch bei der Heteroepitaxie beobachtbar ist und in ähnlicher Weise das Wachstumsverhalten prägt wie im Falle des homoepitaktischen Wachstums der Pt(111)-Oberfläche. Zunächst ist zu klären, ob sich das Filmmaterial auf die Gitterpositionen des Substrats zwingen läßt (pseudomorphes Wachstum) oder ob es versucht, seine eigene periodische Anordnung aufzubauen. Ein wichtiger Parameter in diesem Zusammenhang ist die sogenannte Fehlanpassung (engl. misfit). Sie ist ein Maß für die Abweichung der natürlichen Kristallgitter beider Materialien und wird definiert als die Differenz beider natürlicher Gitterkonstanten dividiert durch diejenige des Substrats.

Prinzipiell ist auch in Betracht zu ziehen, daß das aufgebrachte Material nicht auf der Substratoberfläche verbleibt, sondern in den Substratkristall diffundieren kann. Möglicherweise dringen die Atome nur wenige Atomlagen tief ein, und es kommt zur Ausbildung einer Oberflächen-Legierung /66,67/ oder auch einer bimetallischen Verbindung definierter Stöchiometrie /68/.

Fehlanpassung, Volumendiffusion und Legierungsbildung sind nur einige Beispiele einer Vielzahl weiterer, die Keimbildung und das Wachstum möglicherweise beeinflussenden Effekte und Parameter, die beim heteroepitaktischen Wachstum im Vergleich zur Homoepitaxie zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Beispielsweise kann auch die Bindungsstärke zwischen Deponat- und Substrat-Atomen das Wachstumsverhalten bestimmen /69/. Es ist deshalb naheliegend, auf den Ergebnissen der Untersuchung des homoepitaktischen Wachstums von Pt(111) aufzubauen und für das Studium der Keimbildung an einem heteroepitaktischen System die Pt(111)-Fläche als Substrat zu wählen. Ein direkter Vergleich sollte spezifische Eigenschaften des Hetero-Systems erkennen lassen.

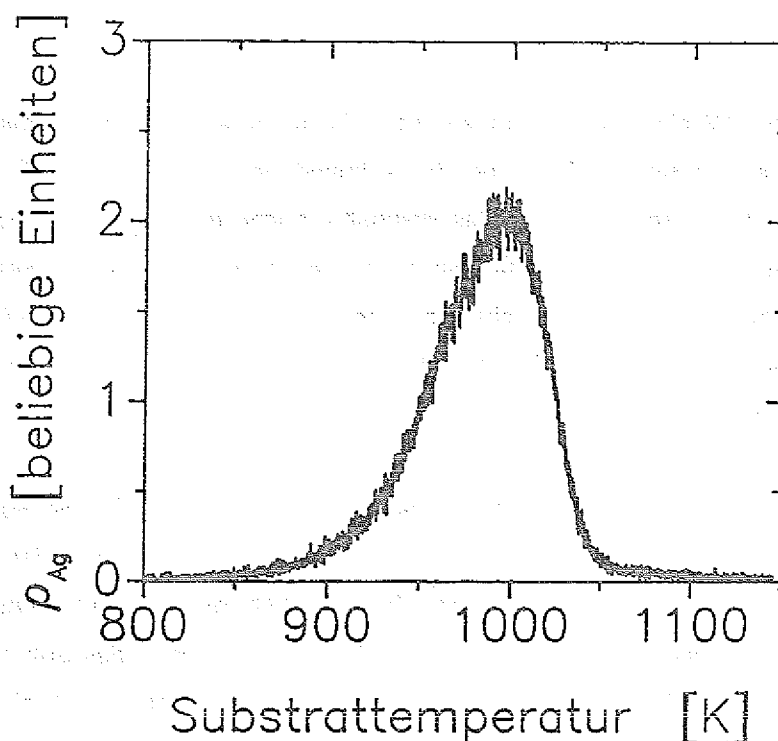


Abb.24:

Die Desorption von Ag-Atomen während der gleichmäßigen Erwärmung einer zuvor mit Ag-Atomen begasten Pt(111)-Oberfläche. Aufgetragen ist die mit einem Quadrupol-Massenfilter gemessene Dichte von Ag-Atomen (detektierte Masse: 107 amu) ca. 20mm vor der Probe als Funktion der stetig zunehmenden Substrattemperatur. Eine Blende zwischen Probe und Ionisationsvolumen stellt sicher, daß vom Probenhalter oder Probenrand desorbierende Ag-Atome nur mit zu vernachlässigender Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Oberhalb von ca. 850K beginnt bei einer Heizrate von 0.233 K/s die Desorption von Ag-Atomen. Die Ag-Begasung betrug ca. 1mL (für eine Diskussion der Bedeckungsseichung siehe Text).

Aus der Fülle der möglichen Materialkombinationen empfiehlt sich das Metallsystem Ag/Pt(111) : Die Fehlanpassung beträgt nur vergleichsweise geringe 3.96% ¹, und bereits erfolgten Untersuchungen des Wachstumsystems mit AES, LEED und TDS von Davies et al. /71/ sowie AES, LEED, RBS und spinaufgelöster Photoemission von Schmiedeskamp et al. /72/ ergeben keinerlei Hinweise auf eine Legierungsbildung oder Interdiffusion. Letztere finden ein epitaktisches Wachstum "in an almost layer-by-layer fashion" nach mehrfach unterbrochener Ag-Begasung bei 300K Substrattemperatur und Bedeckungen bis zu 8 Monolagen. Demgegenüber beobachten Davies et al. bei kontinuierlicher Ag-Begasung ein Stranski-Krastanow Wachstum mit einer pseudomorphen ersten Monolage. Beide Autorengruppen kalibrieren ihre Bedeckungen mit Hilfe einer Anpassung ihres Auger-Signals.

¹ Die Gitterkonstanten bei 300K sind Ag: 4.086Å und Pt: 3.924Å /69/.

Oberhalb einer Substrattemperatur von 850K erfolgt die Desorption der Ag-Atome. Dies belegt die TDS-Messung in Abb.24. Hier ist die Dichte an Ag-Atomen vor der Pt(111)-Oberfläche gegen die Temperatur des mit konstanter Heizrate erwärmten Kristalls aufgetragen. Das deponierte Ag-Material läßt sich in experimentell unproblematischer Weise entfernen und die Anfangssituation einer reinen Pt(111)-Oberfläche wiederherstellen, indem der Pt-Kristall kurzzeitig auf eine Temperatur von ca. 1200K gebracht wird. Die (111)-Fläche von Ag verhält sich bezüglich der Adsorption von typischen Restgasen in einer UHV-Apparatur (H_2 , H_2O , O_2 , CO , CO_2) inerte als die Pt(111)-Oberfläche [73].

Kunkel zeigte [12], daß das homoepitaktische Wachstumsverhalten der Pt(111)-Fläche bei einem Restgasdruck von 10^{-10} mbar unterhalb ca. 380K nicht durch die Adsorption von Restgasmolekülen bestimmt wird, sondern charakteristisch für die reine Pt(111)-Fläche ist. Der wesentliche Teil des Restgaspartialdrucks wird durch die Entgasung der bei hohen Temperaturen betriebenen Verdampferquelle verursacht. Aufgrund der bei Ag gegenüber Pt deutlich kleineren Schmelztemperatur werden für eine Ag-Begasung des Substrats mit identischer Begasungsrate nur etwas mehr als halb so große Quellentemperaturen benötigt [74]. Im folgenden wird auf Basis dieser Argumente sowie einer unproblematischen Reproduzierbarkeit der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente davon ausgegangen, daß ein Einfluß von Restgasen auf Wachstumsphänomene des Ag/Pt(111)-Systems vernachlässigt werden darf.

Nicht nur das Wachstumsverhalten, sondern auch die Interpretation der He-Streudaten, insbesondere der Intensität des gespiegelten Peaks, kann sich im Falle der Heteroepitaxie als deutlich komplizierter erweisen als bei der Untersuchung des Wachstums von Pt(111). Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit diesem Problem und entwickelt, wie man aus dem zeitlichen Verlauf der gespiegelten He-Intensität die Auftreffrate der Ag-Atome auf das Pt(111)-Substrat bestimmen kann. Anschließend wird eine Untersuchung der Wachstumsmorphologie bei Submonolagen-Bedeckungen in einem weiten Temperaturbereich vorgestellt.

4.1. Die Charakterisierung der Ag Bedeckung

Die Zeit zwischen periodisch auftretenden Maxima im Verlauf der gespiegelten He-Intensität als Funktion der Begasungszeit kann bei der Homoepitaxie von Pt(111) mit der Depositionszeit für eine Monolage identifiziert werden. Bei der Heteroepitaxie ist die Interpretation der Höhe der reflektierten He-Intensität und die Bestimmung der Bedeckung im allgemeinen komplizierter.

Wenn sich beispielsweise die deponierten Ag-Atome auf der Pt(111)-Fläche zu einer zweidimensionalen Struktur anordnen, die im Vergleich zur schwach korrigierten Substratoberfläche zu einer stärkeren lateralen Variation der Elektronendichte an der Oberfläche führt, wird sich die kohärent gestreute He-Intensität in der Regel auf mehrere Beugungsordnungen verteilen. Eine Interpretation der gespiegelten He-Intensität unter Vernachlässigung höherer Beugungsordnungen, wie im Falle der He-Streuung an einer Pt(111)-Fläche (vergl. Abschnitt 2.4), ist nicht mehr ohne weiteres möglich. Beispielsweise ließe sich die Abnahme der gespiegelten In-Phase Intensität in diesem Fall nicht länger als ein Maß für die strukturell bedingte, diffus gestreute Intensität deuten. Zusätzliche, nur mit erheblichem Aufwand zugängliche Informationen wären für eine Interpretation erforderlich, etwa die bedeckungsabhängige Verteilung der gesamten kohärent gestreuten Intensität auf die verschiedenen Beugungsordnungen. Zusätzlich kann eine für Substrat und Deponat unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der gespiegelten Intensität die Deutung der Intensität von Beugungspicks erschweren. Als weitere Komplikation ist auch eine Variation dieser Temperaturabhängigkeit mit der Filmdicke denkbar.

Wenn man ungeachtet solcher Überlegungen die gespiegelte He-Intensität als Funktion der Begasungszeit mit Ag-Atomen bei einer In-Phase Streubedingung (mangels besseren Wissens

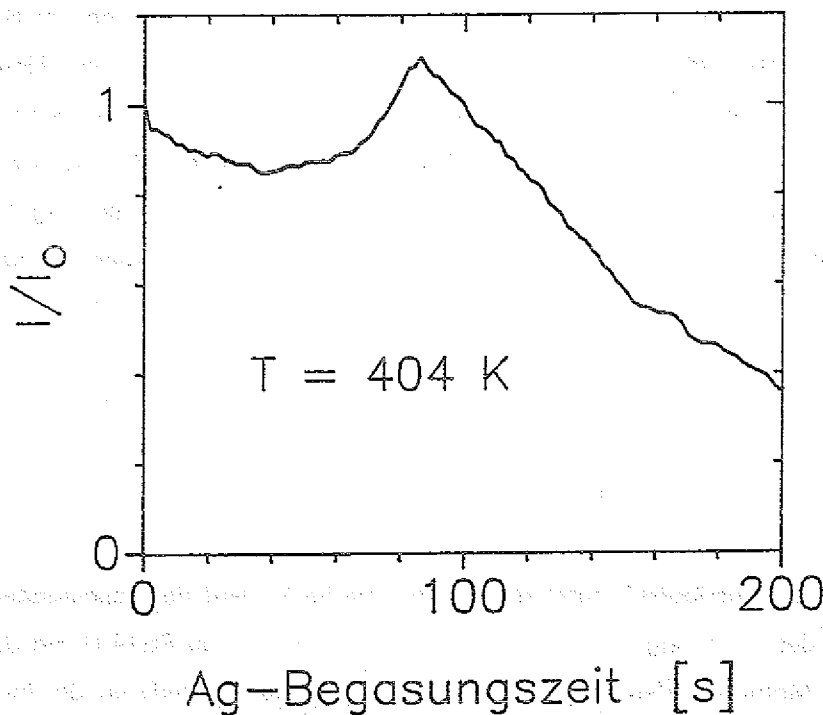


Abb.25 :

Die gespiegelte He-Intensität als Funktion der Ag-Begasungszeit einer Pt(111)-Oberfläche ($\theta = 68.4^\circ$)

zunächst bezüglich der Stufenhöhe von Pt(111)-Terrassen) aufzeichnet, ergibt sich der zeitliche Intensitätsverlauf der Abb.25 für eine Substrattemperatur von 404K. Wenn die Intensitätsabnahme als ein Maß für strukturell bedingte diffuse Streuung interpretiert werden dürfte, wäre der Kurvenverlauf bis zum Maximum typisch für das Wachstum einer geschlossenen Schicht: Zunächst nimmt die durch kleine Adstrukturen und Inselränder bedingte diffuse Streuung mit der Entstehung von Inseln und deren Wachstum zu, bevor sie durch Koaleszenz und Komplettierung der Schicht wieder abnimmt. Auffallend ist das ausgeprägte Maximum der Begasungskurve vor der monotonen Abnahme bei höheren Begasungen. Seine Höhe übersteigt sogar geringfügig die reflektierte Anfangsintensität I_0 der reinen Pt(111)-Fläche.

Das Wachstum eines außerordentlich glatten Ag-Films, dessen strukturell bedingte diffuse Streuung ebenso gering wie diejenige der reinen Pt(111)-Fläche ist, könnte eine Intensität I im Maximum erklären, die höchstens gleich der Anfangsintensität I_0 des reinen Substrats ist. Es ist jedoch auch denkbar, daß im Maximum ein Ag-Film aus einer oder mehreren atomaren Schichten vorliegt, der sich in seinem Temperaturverhalten stark vom Substrat unterscheidet. Wenn dieser Ag-Film relativ zur Pt(111)-Fläche sozusagen wesentlich 'steifer' ist, gäbe er bei gegebener Temperatur Anlaß zu weniger diffus inelastisch gestreuter Intensität. Es ist möglich, daß auf diese Weise die In-Phase Reflektivität die Anfangsintensität I_0 übersteigt.

Um die Ursache der hohen He-Reflektivität zu klären, wurde die Begasung des Substrats im Maximum der Begasungskurve $I_{\max}$ unterbrochen und das Temperaturverhalten $I_{\max}(T)$ untersucht. Sichergestellt wurde vorher, daß nach Unterbrechung der Ag-Begasung im Maximum bei konstanter Temperatur keine Veränderung der Morphologie stattfand: Die detektierte He-Intensität blieb zeitlich konstant. In Abb.26 ist das Ergebnis dargestellt.

Die offenen Kreise markieren Meßpunkte für die Temperaturabhängigkeit der gespiegelten Intensität $I_0(T)$ des Substrats, die in guter Näherung durch Multiplikation einer Intensität $I' = I_0(T=0)$ mit einem sogenannten Debye-Waller Faktor beschrieben wird (vergl. Abschnitt 2.1). Hierbei wird angenommen, daß die Abnahme der gespiegelten He-Intensität exponentiell vom Quadrat der mittleren thermischen Auslenkung $\langle \bar{u} \rangle^2 := \hat{u}$ der Oberflächenatome aus der Ruhelage senkrecht zur Oberfläche und vom Quadrat des Wellenvektorübertrags ebenfalls senkrecht zur Oberfläche $|\Delta \vec{k}|^2 := \hat{k}$ abhängt /76/ : $I_0 = I' e^{(-c \cdot \hat{k} \cdot \hat{u})}$. c bezeichnet dabei eine Konstante. Das Debye-Modell für die thermischen Atomschwingungen um ihre Ruhelage sagt im Falle harmonischer Schwingungen eine lineare Zunahme von $\hat{u}$ mit der Substrattemperatur vorher. Im Rahmen dieses Ansatzes ist deshalb eine exponentielle Abnahme der gespiegelten He-Intensität bei Erhöhung der Oberflächentemperatur zu erwarten.

Die Meßpunkte für $I_{\max}(T)$ verhalten sich reversibel bezüglich einer Temperaturvariation, zeigen jedoch keine einfache exponentielle Temperaturabhängigkeit im gesamten untersuchten Temperaturintervall. Oberhalb von ca. 500K fallen sie relativ zum nahezu exponentiellen Verlauf bei tieferen Temperaturen deutlich stärker ab. Im Rahmen einer Beschreibung der Intensitätsabnahme durch einen Debye-Waller Faktor deutet dies darauf hin, daß die Schwingungen der Atome in diesem Temperaturbereich nicht mehr als harmonisch betrachtet werden können. Wenn die Datenpunkte unterhalb 500K nach tiefen Temperaturen interpoliert werden, treffen sich $I_0(T)$ und $I_{\max}(T)$ näherungsweise bei 0K. Dies bedeutet im Rahmen des Debeye-Waller Ansatzes, daß in beiden Fällen I' annähernd gleich, d.h. die diffuse Streuung beider Oberflächen vergleichbar ist. Die absolute Höhe der gespiegelten He-Intensität $I_{\max}$ ist unterhalb ca. 600K geringfügig größer als I_0 , unterscheidet sich aber nicht wesentlich. Das hohe Maximum der 400K-Begasungskurve ist somit dadurch zu erklären, daß bei dieser Bedeckung ein sehr glatter Ag-Film vorhanden ist.

Dies läßt sich zusätzlich überprüfen, indem die spiegelnd gestreute Intensität als Funktion des Spiegelwinkels untersucht wird. Ein monotoner Intensitätsanstieg von $I(\theta)$ beweist die Existenz von relativ zur Transferweite $w_L \approx 380\text{\AA}$ grob mehr als 5 mal größeren Terrassen und Inseln, deren Streubeiträge nicht kohärent interferieren können (s. Abschnitt 2.3). Das

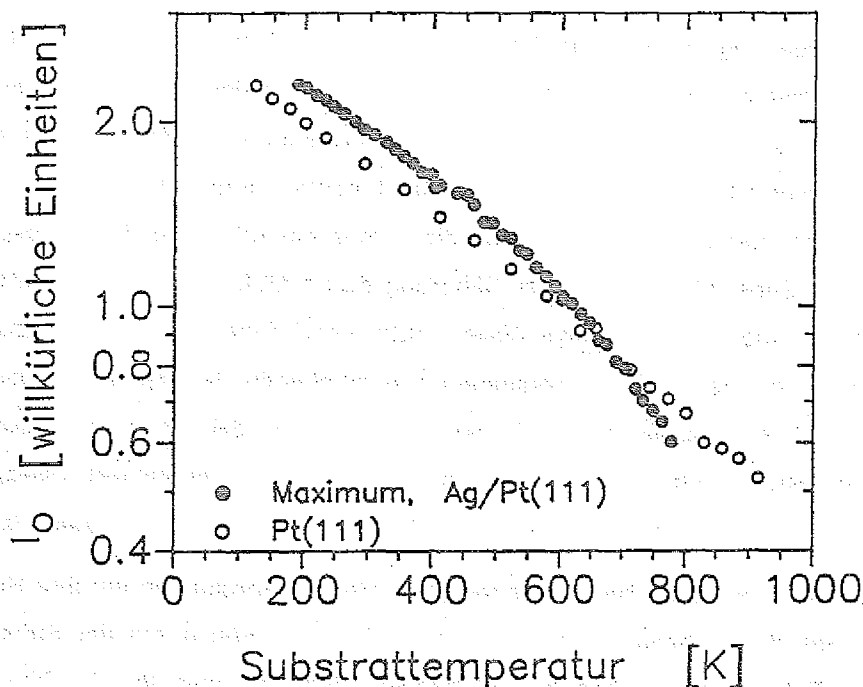


Abb.26 :

$I_0(T)$ im Maximum der Begasungskurve aus Abb.25. Die gespiegelten He-Intensität verhält sich bei einer Variation der Substrattemperatur vollständig reversibel. Oberhalb von 500K fällt sie deutlich stärker als exponentiell ab. Zum Vergleich ist die in guter Näherung exponentielle Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur der reinen Pt(111)-Fläche dargestellt.

Vorhandensein von Stufen mit lateralen Entfernungen in der Größenordnung von w_L oder kleiner führt dagegen zur kohärenten Überlagerung der Streubeiträge aus unterschiedlichen Niveaus: In der $I(\vartheta)$ -Kurve treten Minima und Maxima auf, entsprechend destruktiver bzw. konstruktiver Interferenz (Anti- bzw. In-Phase Winkel). Die mittlere Terrassenweite läßt sich aus einer Messung der Verbreiterung eines Peakprofils unter Anti-Phase-Streubedingung relativ zur Breite eines In-Phase Peaks gewinnen. Für eine Abschätzung reicht allerdings auch die Bestimmung der Peakhöhe der Extrema aus, da die gesamte Peakintensität unter In- oder Anti-Phase Streubedingung annähernd gleich ist. Um zwei unterschiedliche Oberflächen bezüglich ihrer mittleren Terrassenbreite zu vergleichen, genügt deshalb auch ein Vergleich der Intensitätsdifferenzen benachbarter In- und Anti-Phase Winkel [75]. Abb.27 zeigt eine Messung der Winkelabhängigkeit der Peakhöhe sowohl für eine reine Pt(111)-Fläche als auch für eine Probe, deren Begasung mit Ag-Atomen im Maximum unterbrochen wurde. Die im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht zu unterscheidende Intensitätsdifferenz etwa zwischen $I(n=1.5)$ und $I(n=2.0)$ beider Kurven beweist tatsächlich, daß im Maximum der Ag-Begasungskurve eine außerordentlich geringe Stufendichte vorliegt, die mit derjenigen des Substrats vor jeglicher Deposition von Ag vergleichbar ist.

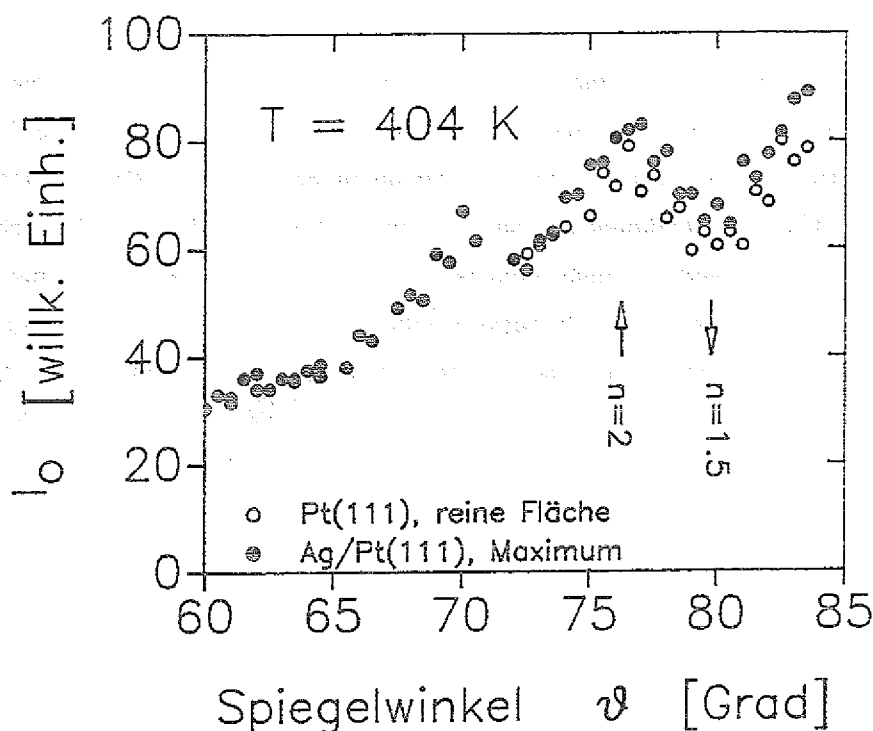


Abb.27:

$I_0(\vartheta)$ im Maximum der Begasungskurve aus Abb.25. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Differenz zwischen der gespiegelten He-Intensität bei $\vartheta = 79.5^\circ$ (Anti-Phase Streubedingung bezüglich Pt(111)) und $\vartheta = 75.9^\circ$ (In-Phase Spiegelwinkel bezüglich Pt(111)) für die mit Ag-begaste Oberfläche identisch zu derjenigen des reinen Pt(111)-Substrats. Es liegt somit kein meßbarer Unterschied in der Stufendichte beider Oberflächenmorphologien vor. Durch eine Auswertung der Daten läßt sich eine mittlere Terrassenbreite dieser Oberfläche von ca. 1000 Å bestimmen.

Das Wachstum eines derartig glatten Ag-Films hoher He-Reflektivität läßt vermuten, daß sich die deponierten Ag-Atome ungeachtet der Fehlanpassung auf Gitterpositionen des Pt-Substrats anordnen. Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) erlaubt es, die Anordnung der Oberflächenatome des Substrats und des Ag-Films zu vergleichen. Die entsprechenden LEED-Aufnahmen beider Oberflächen in Abb.28 bestätigen ein pseudomorphes Wachstum des Ag-Films: Starke Beugungsintensitäten des Ag-Films lassen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit genau an den Positionen derjenigen der Pt(111)-Fläche beobachten. Dies gilt im übrigen auch für eine Ag-Bedeckung, die dem Minimum der Intensität der Aufdampfkurve von Abb.25 entspricht. Eine Änderung des Gitterparameters um 4%, d.h. einen Unterschied zwischen einer natürlichen Pt(111)- und Ag(111)-Fläche, kann das benutzte LEED-Instrument auflösen. Bei einer nicht pseudomorph wachsenden ersten Schicht hätten Zusatzreflexe beobachtbar sein müssen /76/. Der Unterschied in den relativen Intensitäten der Beugungsreflexe zwischen beiden Oberflächen ist angesichts der Abhängigkeit der kohärenten Streuintensität von der Elektronendichte zu erwarten. Das Streuvermögen der Atome für Elektronen nimmt nicht systematisch, aber bis auf wenige Ausnahmen kontinuierlich mit der Ordnungszahl Z zu /76/ ($Z_{Ag} : 47$, $Z_{Pt} : 78$).

Aus den obigen Beobachtungen folgt somit, daß bis zu einer Ag-Bedeckung, die dem Maximum der He-Intensität in Abb.25 entspricht, ein zu Pt(111) pseudomorpher Ag-Film wächst. Da sich keine Überstruktur bildet, kann die Abnahme der He-Intensität bei einer In-Phase Streubedingung bis zum Maximum als ein Maß für strukturell bedingte diffuse Streuung interpretiert werden. Bei Bedeckungen jenseits des Maximums zeigen LEED-Untersuchungen und He-Beugungsexperimente eine bedeckungsabhängige Aufspaltung der Beugungsreflexe des Grundgitters. Die Entstehung verschiedener Überstrukturen und damit eine Abweichung vom pseudomorphen Wachstum /77/ bringen die in der Einleitung zu diesem Kapitel angesprochenen Schwierigkeiten der Analyse der Höhe der gespiegelten He-Intensität mit sich.

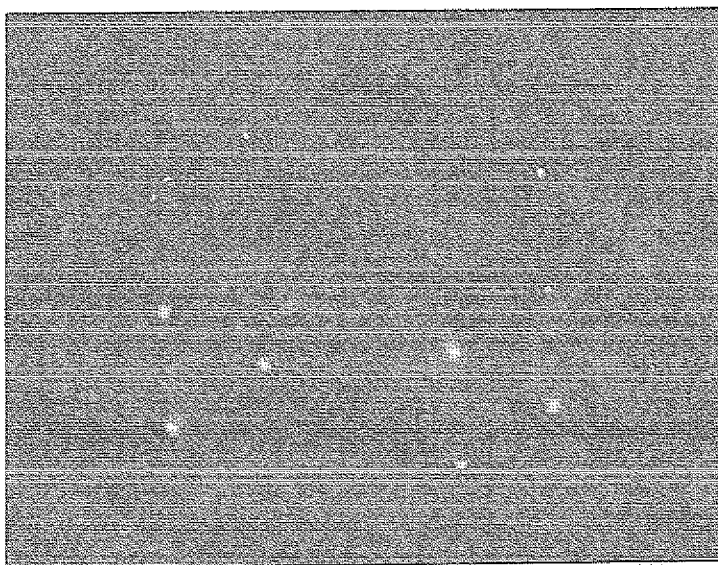
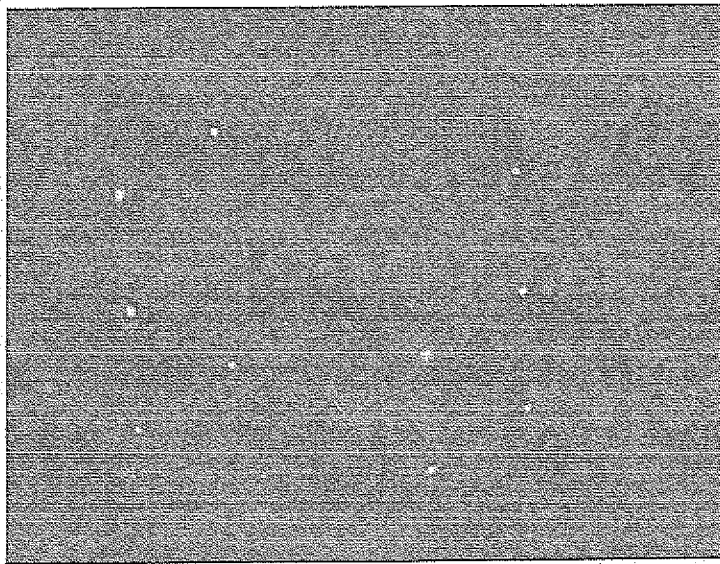


Abb.28:

LEED-Aufnahmen der reinen Pt(111)-Oberfläche (oben) und nach der Ag-Begasung bis zum ersten Maximum bei 404K (unten). Die Aufnahmen erfolgten beide bei einer Substrattemperatur von 80K und senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf die Oberfläche.

Die Frage nach der Dicke des Ag-Films im Maximum der Begasungskurve und damit die Bestimmung der Bedeckung klärt eine Untersuchung der gespiegelten Intensität als Funktion des Spiegelwinkels ϑ etwa im Minimum. Aus der Lage der Extrema von $I_{0.6\text{ML Ag/Pt(111)}}(\vartheta)$ in Abb.29 läßt sich die Höhe der wachsenden Ag-Inseln ermitteln (Abschnitt 2.2). Die Auswertung ergibt, daß hier Inseln mit einer monoatomaren Höhe h wachsen. Der so bestimmte Wert von $h=2.26\text{\AA}$ zeigt weiterhin, daß die Inseln nicht die nominelle Ag-Terrassenhöhe ($h_{\text{Ag(111)}}: 2.359\text{\AA}$) aufweisen, sondern etwa die Höhe einer monoatomaren Pt(111)-Schicht ($h_{\text{Pt(111)}}: 2.266\text{\AA}$) besitzen. Die Winkel der Extrema sind für beide Flächen in Abb.29 mit Pfeilen markiert. Die für die Begasungskurve in Abb.25 gewählte In-Phase Streubedingung bezüglich Pt(111)-Terrassen ist somit auch die korrekte In-Phase Bedingung für die erste Ag-Schicht.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß das markante Maximum einer In-Phase Begasungskurve des Wachstumssystems Ag/Pt(111) bei 404K einer Ag-Bedeckung von einer Monolage entspricht. Bis zu Bedeckungen von einer Monolage wächst bei dieser Substrattemperatur eine pseudomorphe Schicht.

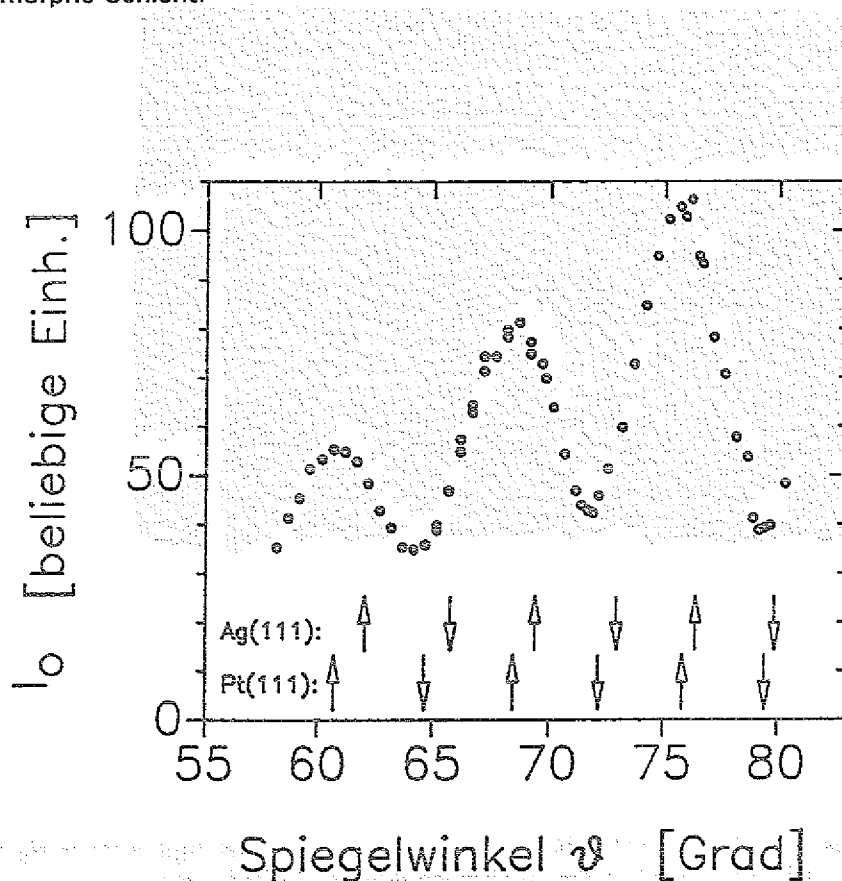


Abb.29 :

$I_0(\vartheta)$ einer Pt(111)-Oberfläche, auf die bei einer Substrattemperatur von 400K 0.4ML Ag deponiert wurde. Die Winkel der Extrema stimmen gut mit den Werten der In- und Anti-Phase Spiegelwinkel einer monoatomar gestuften Pt(111)-Fläche überein.

4.2. Die Wachstumsmorphologie bei Submonolagen-Bedeckungen

In diesem Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit der Morphologie des wachsenden monoatomaren Ag-Films näher untersucht. Auf den Seiten 72, 73 und 74 sind Ag-Begasungskurven der Pt(111)-Oberfläche bei konstanter Aufdampftrate von ca. 1/500 ML/s und verschiedenen Substrattemperaturen gezeigt. Die linksseitig dargestellten Kurven wurden unter einer In-Phase Streubedingung ($\vartheta = 68.5^\circ$) aufgezeichnet, rechts daneben sind Anti-Phase Kurven ($\vartheta = 72.2^\circ$) bei jeweils vergleichbarer Temperatur zu sehen.

Diese Übersicht enthält eine Fülle von Informationen. Bevor in den nächsten Abschnitten auf Details der Kurven eingegangen wird, soll zuerst der grobe Kurvenverlauf interpretiert und auf zwei Beobachtungen bezüglich der Wachstumsmorphologie besonders aufmerksam gemacht werden. Die Diskussion der Begasungskurven wird sich auf die Interpretation der In-Phase Kurven konzentrieren.

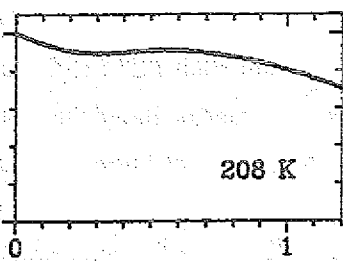
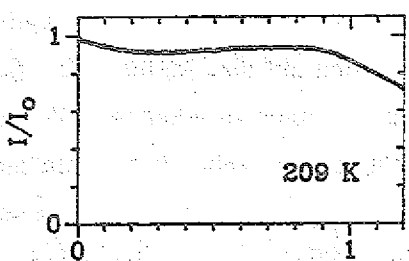
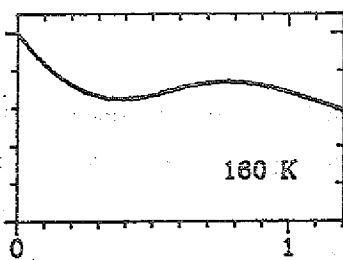
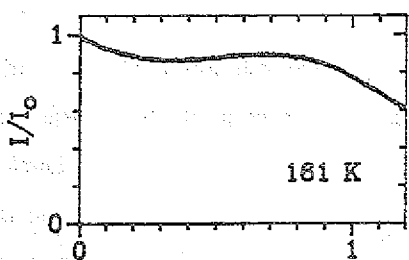
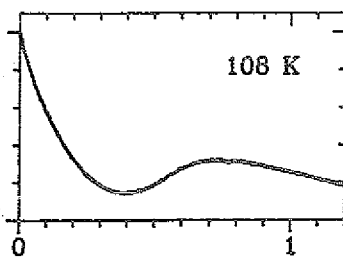
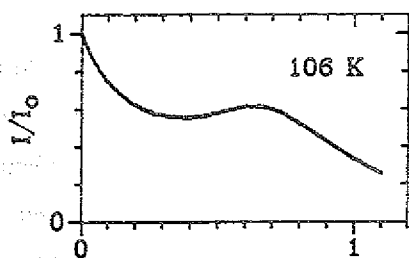
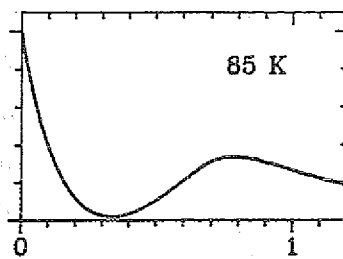
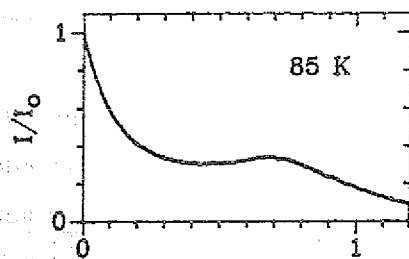
Die In-Phase Begasungskurve bei 85K, der niedrigsten dem experimentellen Aufbau zugänglichen Substrattemperatur, zeigt wie die schon bekannte 404K-Kurve einen konkaven Verlauf mit anschließendem Maximum, unterscheidet sich jedoch auch klar: Die normierte In-Phase Intensität bei 85K liegt während des gesamten Kurvenverlaufs tiefer als diejenige der 404K-Kurve, so daß auf eine größere totale Länge diffus streuender Stufen und damit kleinere mittlere Wachstumsstrukturen geschlossen werden kann. Letztere sind jedoch im Mittel lateral deutlich größer als ca. $12\text{\AA}$. Dies zeigt ein Vergleich mit der entsprechenden Anti-Phase Kurve, die während ihres Verlaufs bis zum Maximum tiefer liegt als die Begasungskurve unter In-Phase Bedingung. Wie in Abschnitt 2.4 erläutert wurde, ist eine Deckungsgleichheit beider Kurven bei gleichzeitiger Variation der gespiegelten Intensität nur bei der Entstehung vollständig diffus streuender Strukturen, d.h. Strukturen einer lateralen Dimension kleiner als ca. $12\text{\AA}$, zu erwarten. Die mittlere Größe der wachsenden Ag-Inseln läßt vermuten, daß die Ag-Atome sowohl auf dem Pt(111)-Substrat als auch auf den Ag-Inseln bei 85K recht mobil sind. Ein Einfluß reduzierter Beweglichkeit ist aber deutlich zu erkennen: Während bei 404K, wie im letzten Abschnitt diskutiert wurde, zunächst eine sehr glatte erste atomare Schicht wächst, erfolgt bei 85K Nukleation und Wachstum auch auf den Ag-Inseln schon vor Komplettierung der ersten Schicht. Dies führt zu einem Maximum, welches relativ z.B. zur 404K-Kurve tiefer liegt und zu früheren Bedeckungen verschoben ist.

Abb.30 , (auf den folgenden drei Seiten) :

Übersicht über die Entwicklung der He-Reflektivität einer Pt(111)-Oberfläche während der Begasung mit Ag-Atomen bei verschiedenen Substrattemperaturen. Die linken Abbildungen sind Begasungskurven bei einem In-Phase Spiegelwinkel ($\vartheta = 68.4^\circ$), die Rechten zeigen Anti-Phase Begasungskurven ($\vartheta = 72.2^\circ$) bei einer jeweils vergleichbaren Substrattemperatur. Die Begasungsrate betrug einheitlich ca. 1/500 ML/s.

In-Phase :

Anti-Phase :

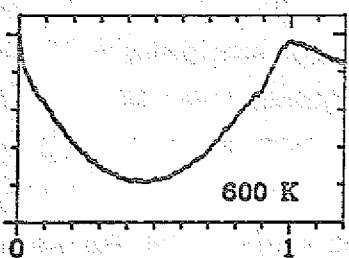
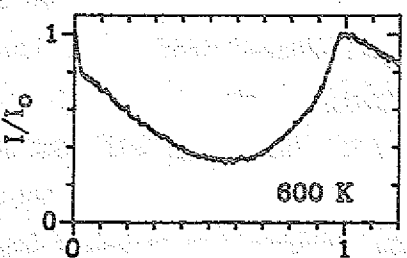
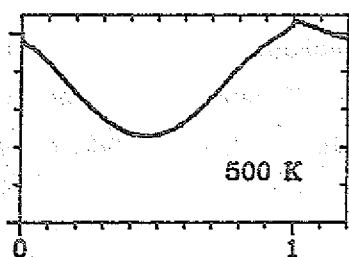
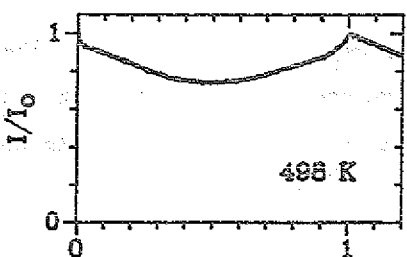
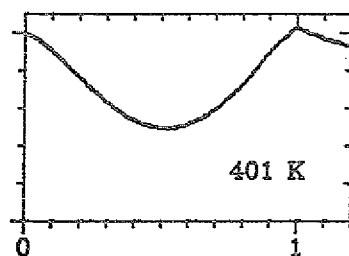
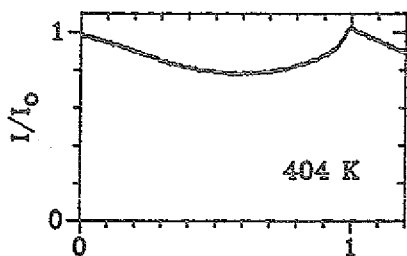
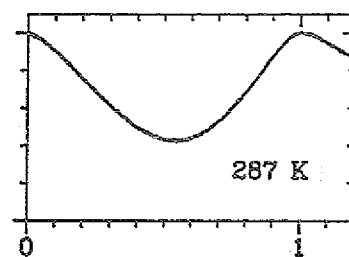
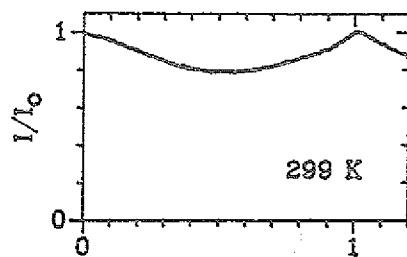


Bedeckung [ML]

Bedeckung [ML]

In-Phase :

Anti-Phase :

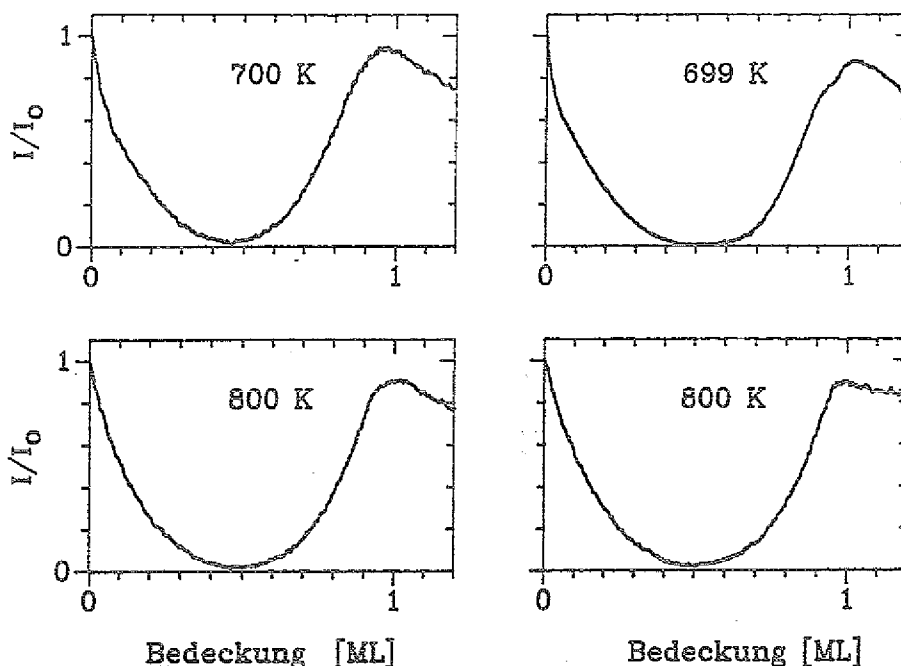


Bedeckung [ML]

Bedeckung [ML]

In-Phase :

Anti-Phase :



Mit steigender Substrattemperatur wächst die Beweglichkeit der Ag-Atome. Dies läßt sich erkennen aus einer Zunahme der Intensität z.B. im Minimum und im Maximum der In-Phase Kurven bei 106K, 161K und 209K, die ein Anwachsen der Strukturgröße und eine immer vollständigere Komplettierung der ersten Ag-Schicht zeigen.

Besonders große Ag-Inseln wachsen offensichtlich bei Substrattemperaturen von ca. 200K. Sie führen zu einer sehr geringen Abnahme der In-Phase Intensität im Submonolagen-Bereich, die Reflektivität ändert sich bis zur Begasung von einer Monolage nur schwach. Die mittlere laterale Größe der Ag-Inseln übersteigt sogar die Transferweite der experimentellen Anordnung von ca. 380Å, wie im Vergleich der In-Phase Kurve bei 209K mit der Anti-Phase Kurve bei 208K deutlich wird: Die weitgehende Übereinstimmung beider Begasungskurven bei gleichzeitig geringer Intensitätsabnahme ist nur möglich, wenn die Streubeiträge von Ag-Inseln und dem Pt-Substrat aufgrund der Größe der Strukturen kaum mehr kohärent interferieren können.

Mit weiter steigender Substrattemperatur nimmt die mittlere Strukturgröße wieder etwas ab, ohne bis ca. 500K stark zu variieren. Allen Kurven zwischen 250K und 800K ist ein Maximum gemeinsam, welches annähernd gleich der Anfangsintensität I_0 ist und dessen Position

sich nicht verschiebt. Offensichtlich wächst zunächst eine weitgehend geschlossene monoatomare Schicht, bevor Ag-Atome auf dieser ersten Schicht Inseln bilden.

Auf den mit zunehmender Substrattemperatur zwischen ca. 450K und ca. 650K immer markanter hervortretenden, anfänglich linearen Kurvenverlauf wird in Abschnitt 4.4 näher eingegangen. An dieser Stelle soll auf folgenden Aspekt aufmerksam gemacht werden: Oberhalb von ca. 500K manifestiert sich in der starken Abnahme des Minimums der In-Phase Intensität eine drastische Änderung der Wachstumsmorphologie.

Bei Erhöhung der Substrattemperatur von ca. 550K nach 800K nimmt trotz der zu erwartenden höheren Beweglichkeit von Ag-Adatomen die totale Stufenlänge stark zu, d.h. die Größe der wachsenden Strukturen wird kleiner. Die geringe Intensität im Minimum der 800K-Kurve von ca. 4% deutet darauf hin, daß bei dieser Bedeckung kleine, nahezu vollständig diffus streuende Strukturen existieren. Bestätigt wird diese Vermutung durch einen Vergleich der In-Phase Kurve mit der Anti-Phase Kurve bei 800K. Es ist bemerkenswert, wie deckungsgleich beide Begasungskurven verlaufen. Die Intensität bleibt nicht konstant, sondern variiert mit der Bedeckung. Dies ist nur möglich, wenn aufgrund von rein diffus streuenden kleinen Strukturen keine Streubeiträge von Ag-Inseln und dem Pt(111)-Substrat interferieren können. Deshalb kann im gesamten Submonolagen-Bereich auf eine mittlere laterale Ausdehnung der Wachstumsstrukturen bei 800K von weniger als ca. 12Å geschlossen werden.

Dieser Überblick über das Wachstumsverhalten von Ag auf Pt(111) im Submonolagenbereich zeigt, daß bemerkenswerterweise die lateralen Dimensionen der Wachstumsstrukturen bei 200K größer als ca. 400Å sind, während sie bei 800K kleiner als ca. 12Å bleiben.

Wenn das Wachstum einer Oberfläche bei einer genügend hohen Temperatur unterbrochen wird, beobachtet man in der Regel eine isotherme Ausheilung, d.h. eine Vergrößerung und Glättung der gewachsenen Strukturen. Stufen- oder Inselrandatome besitzen weniger Bindungen an nächste Nachbarn als Atome innerhalb von Inseln oder Terrassen. Eine Reduzierung der Stufenlänge auf der Oberfläche ist deshalb im allgemeinen energetisch vorteilhaft. Beispielsweise bei der Homoepitaxie von Pt(111) wird ein solches Verhalten oberhalb Substrattemperaturen von ca. 500K beobachtet (Abb.31,b). Die Abnahme der totalen Stufenlänge und diffusen Streuung auf der Fläche verursacht in diesem Wachstumsystem einen Anstieg der In-Phase Reflektivität.

Wenn die gespiegelte In-Phase Intensität nach der Unterbrechung der Begasung dagegen zeitlich konstant bleibt, liegt eine stabile Oberflächenmorphologie vor. Sie kann unter Umständen die Gleichgewichtsstruktur darstellen, aber auch in einer Entwicklung hin zu dieser Morphologie aufgrund mangelnder Beweglichkeit der Atome 'eingefroren' sein.

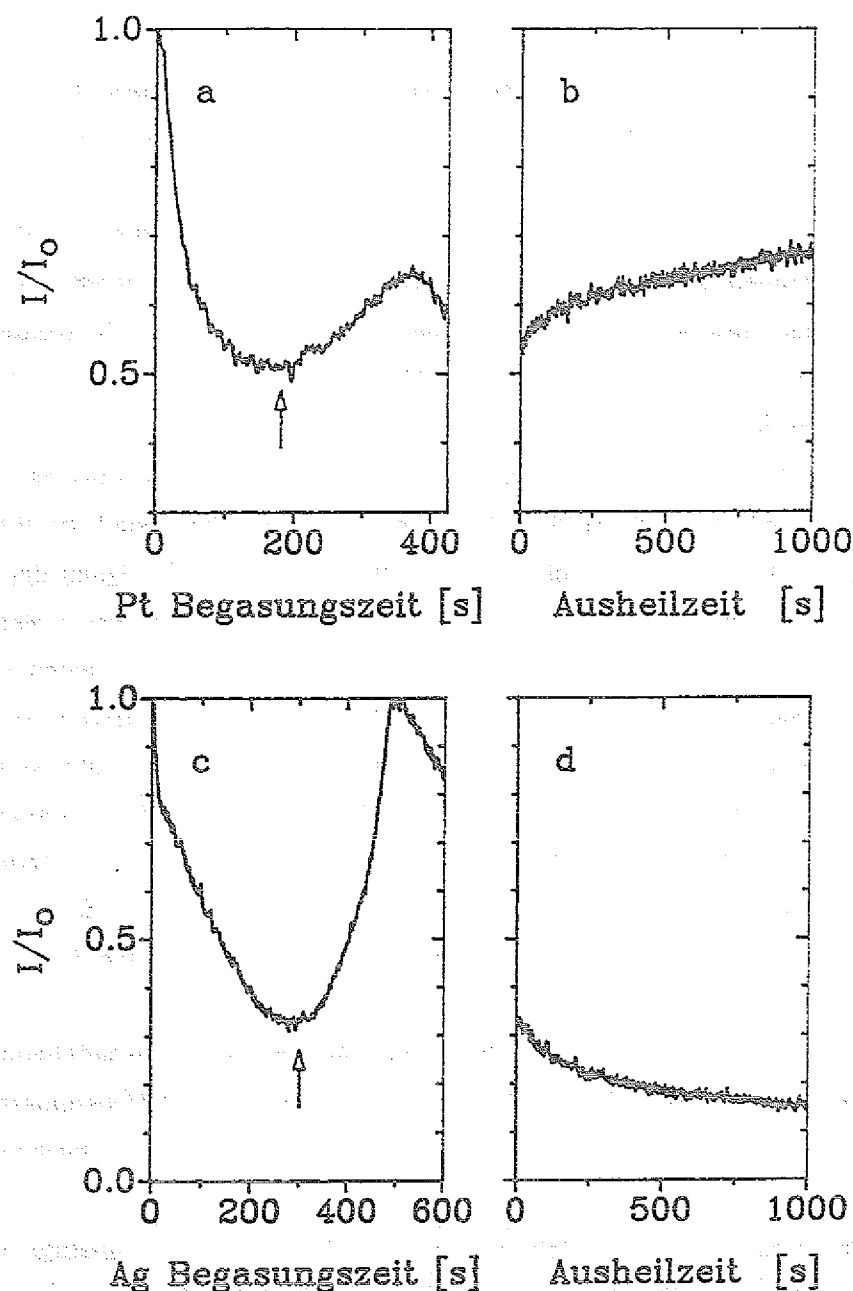


Abb.31 :

Das Ausheilverhalten der Wachstumssysteme Pt/Pt(111) und Ag/Pt(111) nach einer Begasung von etwa einer halben Monolage. In den linken Abbildungen ist die In-Phase He-Reflektivität als Funktion der Begasung mit Ag-Atomen (unten), bzw. Pt-Atomen (oben) dargestellt. Begasungskurven unter jeweils identischen experimentellen Bedingungen wurden in der Nähe des Intensitätsminimums unterbrochen ($\uparrow$) und die zeitliche Entwicklung der He-Intensität beobachtet (jeweils rechte Abbildung).

Die Wachstumsmorphologie, die nach der Ag-Begasung einer Pt(111)-Fläche im Submonolagenbereich bei einer Substrattemperatur von 600K entsteht, zeigt nach Unterbrechung der Begasung weder eine isotherme Ausheilung noch eine zeitliche Stabilität. Nach der Deposition

on von 0.6 ML und Unterbrechung der Begasung wird dagegen eine zeitliche Abnahme des In-Phase Signals beobachtet (Abb.31d). Diese unerwartete zeitliche Entwicklung der Reflektivität belegt, daß gewachsene zweidimensionale Ag-Inseln anstatt auszuheilen, ohne Änderung der Substrattemperatur in kleinere Strukturen zerfallen können.

Der Schlüssel zur Erklärung beider in diesem Abschnitt vorgestellten ungewöhnlichen Beobachtungen, sowohl der Existenz sehr kleiner Ag-Inseln bzw. -Cluster bei hohen Substrattemperaturen, als auch des isothermen Zerfalls von Wachstumsstrukturen, liegt in einer Untersuchung der Eigenschaften der kleinen Strukturen. Der folgende Abschnitt wird sie näher charakterisieren und stellt ein einfaches Erklärungsmodell vor, das anschließend diskutiert wird.

4.3. Die nähere Charakterisierung der kleinen Strukturen und die Vorstellung eines Erklärungsmodells

Bei Bedeckungen von 0.2ML Ag, aufgebracht bei 200K, besteht der Ag-Film aus sehr großen Inseln. Die gleiche Materialmenge, deponiert bei 800K, bildet rein diffus streuende kleine Strukturen. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt ist die Existenz eines zweidimensionalen Ag-'Gases' bei 800K, das bei tieferen Temperaturen als zweidimensionales 'Kondensat' vorliegt. Bauer und Kolakiewicz berichten von derartigen Gas- und Kondensatphasen bei verschiedenen Metallsystemen /69,78/. Für einen thermodynamisch beschreibbaren zweidimensionalen Phasenübergang ist eine Reversibilität der Morphologie bezüglich einer Variation der Substrattemperatur bei konstanter Bedeckung zu fordern. Dies läßt sich nachprüfen, indem beispielsweise 0.2 ML Ag bei 200K deponiert, die Probe langsam erwärmt und anschließend wieder abgekühlt wird. Ein reversibles Verhalten der gespiegelten In-Phase Intensität $I_{0.2\text{ML-Ag/Pt(111)}}(T)$ bezüglich der Substrattemperatur T wäre dabei in Einklang mit der Existenz eines Phasenübergangs.

Abb.32 zeigt das Experiment. Die Begasung der Pt(111)-Fläche bei 200K mit 0.2ML führt zu einer geringen Abnahme der Intensität (in der Abb. von A nach B), da große Inseln entstehen. Bei Erwärmung der Probe von 200K auf ca. 500K verläuft $\ln\{I_{0.2\text{ML-Ag/Pt(111)}}^{200\text{K}}(T)\}$ in der semilogarithmischen Darstellung nahezu parallel zur 'Referenzkurve' $\ln\{I_0(T)\}$, der in guter Näherung exponentiellen Temperaturabhängigkeit der gespiegelten In-Phase Intensität des reinen Pt-Substrats². Die nahezu gleiche Steigung beider Kurven in diesem Temperaturintervall

² Die Wahl von $\ln\{I_0(T)\}$ als 'Referenzkurve' läßt sich leicht einsehen: Der größte Teil der Probenoberfläche streut mit einer Temperaturabhängigkeit des Substrats gemäß $I_0(T)$, und

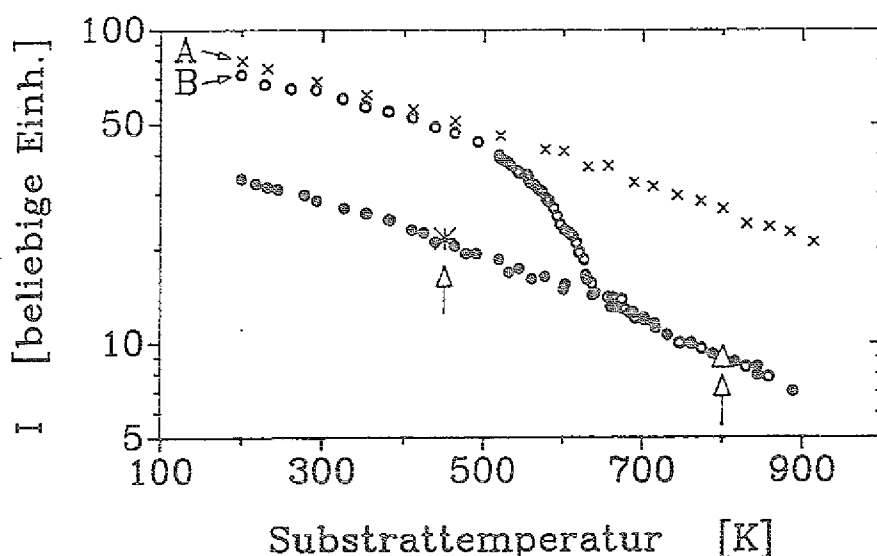


Abb.32 :

Der irreversible Zerfall großer Ag-Inseln auf der Pt(111)-Oberfläche bei Substrattemperaturen über ca. 550K. Die Kreuze markieren Meßpunkte der reflektierten He-Intensität der reinen Pt(111)-Fläche ($\theta = 68.4^\circ$). Wenn bei einer Substrattemperatur von 200K eine Ag-Begasung von 0.2 ML erfolgt, fällt die normierte He-Intensität geringfügig von A nach B ab. Es entstehen große Ag-Inseln. Während der stetigen Erwärmung der Oberfläche (Heizrate ca. 0.1 K/s) nimmt die Reflektivität die durch offene Kreise markierten Werte an. Oberhalb ca. 500K fällt sie drastisch ab, große Ag-Inseln zerfallen in kleine Strukturen. Diese Morphologieänderung ist irreversibel, denn bei einer Variation der Substrattemperatur verläuft die He-Reflektivität in guter Näherung parallel zu $I_0(T)$ der reinen Substratfläche. Bei 450K ändert sich das He-Signal selbst nach 70 Minuten nicht (*). Nach einer Ag-Begasung der reinen Fläche mit 0.2 ML bei 800K erhält man eine Oberflächenmorphologie mit einer He-Reflektivität, die durch das Symbol Δ markiert ist.

verrät die Stabilität der bei 200K gewachsenen Morphologie bis ca. 500K, oberhalb dieser Substrattemperatur dagegen zerfallen die großen Ag-Inseln offensichtlich in stark diffus streuende Strukturen. Dabei entspricht die Intensität bei 800K exakt der zu erwartenden gespiegelten Reflektivität auf Basis der 800K-Begasungskurve bei 0.2ML (mit einem Dreieck in Abb.32 markiert). Bei 800K ist somit die Auswirkung der Oberflächenmorphologie auf die spekulare Intensität 'geschichtsunabhängig' und nur eine Funktion der Bedeckung. Eine Parallelität der zwei Kurven zwischen 700K und 900K belegt wiederum, daß die kleinen Strukturen offenbar thermisch sehr stabil sind. Entscheidend für die Existenz eines mittels klassischer Methoden der Gleichgewichtsthermodynamik beschreibbaren Gas/Kondensat-Phasenübergangs ist nun, wie sich die Morphologie beim Abkühlen verhält:

Die reflektierte Intensität steigt unterhalb 700K nicht wieder auf ihren ursprünglichen Wert an, und die kleinen Strukturen bleiben bestehen. Auch wenn die Probe länger als 70 Minuten

außerdem verläuft $\ln\{I_{\text{IML-Ag/Pt(111)}}(T)\}$ semilogarithmisch aufgetragen, zwischen ca. 200K und ca. 500K fast parallel zu $\ln\{I_0(T)\}$ (s. Abb.26).

auf einer Substrattemperatur von 450K gehalten wird, bleibt sie unverändert auf ihrem niedrigen Wert. Eine kinetische Hemmung der Kondensation und die Existenz eines Phasenübergangs zwischen zwei sich miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen kann somit ausgeschlossen werden. Nicht die großen Inseln bei 200K, sondern kleine vollständig diffus streuende Strukturen entsprechen offensichtlich der Gleichgewichtsmorphologie des Ag/Pt(111)-Wachstumssystems im Submonolagenbereich. Nachdem sich die Gleichgewichtsstrukturen gebildet haben, sind sie bei beliebiger Variation der Substrattemperatur zwischen 85K bis knapp unterhalb der Desorptionstemperatur stabil. Dies deutet zum einen daraufhin, daß kein nennenswerter Anteil der deponierten Ag-Atome in tiefergelegene Schichten des Substratkristalls hineindiffundiert und zum anderen zeigt es, daß die Gleichgewichtsmorphologie nicht aus einem zweidimensionalen 'Gas' aus Ag-Adatomen bestehen kann: Da Ag-Adatome bis hinab zu 85K mobil sind und bei der Begasung der Pt(111)-Fläche unterhalb 500K zu großen Inseln wachsen, hätte ein 'Gas' aus Ag-Adatomen während des Abkühlens der Oberfläche auf 200K zumindest teilweise kondensieren und die He-Reflektivität ansteigen müssen. Die Gleichgewichtsstrukturen setzen sich offenbar aus größeren Einheiten zusammen, wie die nachfolgende Abschätzung ihrer Größe bestätigt.

Bei $T = 800\text{K}$ sind, wie im letzten Abschnitt gezeigt, die lateralen Dimensionen der Strukturen im ganzen Submonolagen-Bereich kleiner als $12\text{\AA}$. Der effektive Streuquerschnitt Σ'_{800} , der die mittlere Strukturgröße während der Anfangsstadien des Wachstums charakterisiert, hat hier einen Wert von ca. $40\text{\AA}^2$. Er ist um rund einen Faktor 5 geringer als ein plausibler Wert für ein einzelnes Ag-Atom von $\Sigma'_{\text{Ag}} \cong 180\text{\AA}^2$ unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen /79/. Im Anhang A wird gezeigt, wie aus Σ'_{Ag} mit Hilfe des Überlapp-Konzepts auch Σ' für beliebige zweidimensionale Cluster auf einer (111)-Fläche konstruiert werden kann. Unter der Annahme einer schmalen Cluster-Verteilung und bei Berücksichtigung der Unsicherheit in Σ'_{Ag} deutet $\Sigma'_{800} \cong 40\text{\AA}^2$ auf eine Oberflächenmorphologie aus isolierten kompakten Clustern hin, die aus 7 bis 12 Atomen bestehen.

Diese Größe der Cluster ist höchstwahrscheinlich für Begasungen von weniger als einer halben Monolage unabhängig von der Bedeckung: Nimmt man an, daß mit wachsender Ag-Bedeckung θ sukzessive diffus streuende Cluster mit einem effektiven Streuquerschnitt für diffuse Streuung von Σ' statistisch verteilt auf der Pt(111)-Fläche entstehen, kann die Auswirkung dieses Vorgangs auf die normierte gespiegelte Intensität im Submonolagen-Bereich mit der folgenden Formel beschrieben werden /80/ : $I/I_0(\theta) = (1-\theta)^{1/n_s}$. Dabei bezeichnet $1/n_s$ die Zahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit, und im vorliegenden Fall gilt: $n_s = 6.64\text{\AA}^2$. In Abb.33 ist dargestellt, daß mit $\Sigma' = \Sigma'_{800} \cong 40\text{\AA}^2$ eine sehr gute Anpassung der 800K-Kurve bis ca. 0.5 ML erreicht werden kann. Die Abweichung oberhalb 0.5ML ist zu erwarten, da bei einer Koaleszens der Cluster die entstehenden Strukturen nicht länger ausschließlich diffus

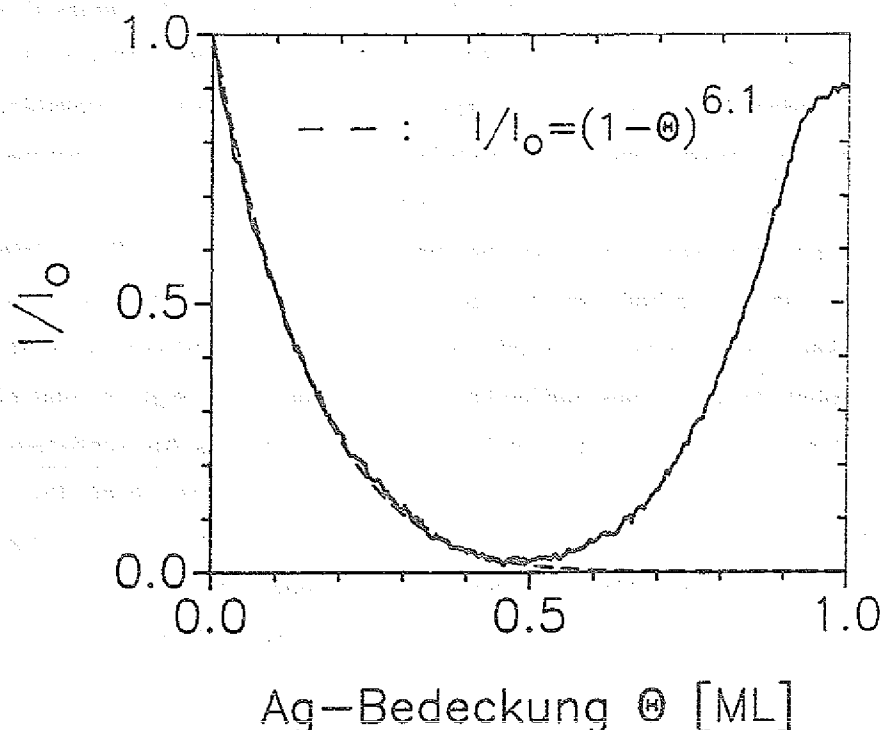


Abb.33:

Die Größe der Gleichgewichtsstrukturen des Ag/Pt(111)-Wachstumssystems für Begasungen bis ca. 0.5 Monolagen. Der perfekten Anpassung der Begasungskurve bis ca. 0.5 ML liegt die Annahme zugrunde, daß während der Ag-Begasung sukzessive und statistisch verteilt diffus streuende Bereiche einer Größe von ca. $25\text{\AA}^2$ entstehen.

streuen. Für eine korrekte Beschreibung der gespiegelten Intensität müßte eine bedeckungsabhängige He-Reflektivität der koaleszierenden Cluster und Inseln berücksichtigt werden, die nicht bekannt ist.

Die Größe der Cluster der Gleichgewichtsstruktur und ihre Größenverteilung ändert sich bei kleinen Bedeckungen auch bei Erhöhung der Substrattemperaturen über 800K hinaus nicht mehr signifikant. Dies belegen die in Abb.34 dargestellten In-Phase-Begasungskurven: Die Anfangssteigung und damit der effektive Streuquerschnitt ist selbst bei der 1048K-Kurve nicht von der 800K-Kurve zu unterscheiden. Bei höheren Bedeckungen macht sich oberhalb ca. 900K die Desorption von Ag-Atomen³ im Verlauf der Begasungskurven bemerkbar. Ein

³ Mit einem vor der Probe positionierten Quadrupol-Massenfilter wurden ausschließlich desorbierte Ag-Atome (der Masse 107 amu oder 109) und keine Ag-Dimere (der Masse 214 amu oder 218 amu) nachgewiesen.

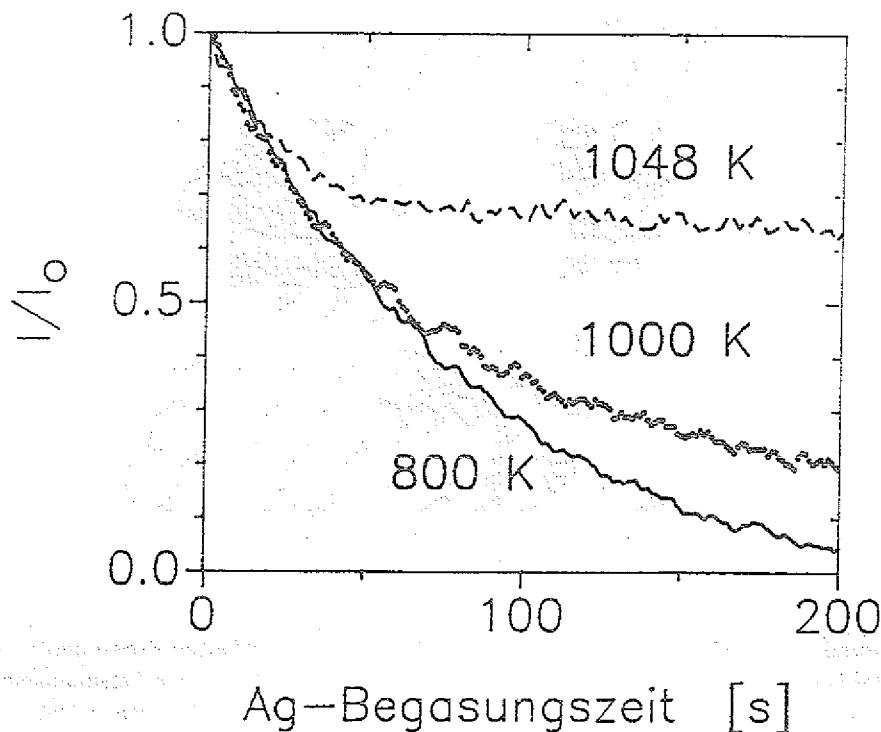


Abb.34:

In-Phase Begasungskurven des Ag/Pt(111)-Wachstumssystems bei kleinen Bedeckungen. Die Anfangssteigung der Begasungskurven oberhalb Substrattemperaturen von 800K ändert sich nicht. Die Desorption von Ag-Atomen während gleichzeitiger Ag-Begasung verlangsamt die effektive Ag-Bedeckungszunahme und verhindert die Deposition weiteren Materials oberhalb einer temperaturabhängigen Bedeckung. Die Begasungskurven verlaufen deshalb mit steigender Substrattemperatur flacher.

Abflachen der beiden Kurven über 800K zeigt die Annäherung an einen stationären Zustand, in dem sich die Adsorption und Desorption von Ag-Atomen die Waage hält.

Zusammenfassend ergibt sich soweit, daß kleine, stark diffus streuende Strukturen die Gleichgewichtsmorphologie des Ag/Pt(111) Wachstumssystems darstellen. Die He-Reflektivität dieser Morphologie kann bis zu Bedeckungen von einer halben Monolage sehr gut unter der Annahme beschrieben werden, daß statistisch auf der Fläche verteilt Cluster einer Größe von 7 bis 12 Atomen existieren. Auch bei höheren Bedeckungen bis zu einer Monolage liegt die laterale Dimension der Gleichgewichtsstrukturen bei ca. $12\text{\AA}$, wie der nahezu deckungsgleiche Verlauf der In- und Anti-Phase Begasungskurven bei 800K in Abb.30 belegt.

Eine genauere Betrachtung der geometrischen Anordnung der Atome in Heptameren, Decameren und Dodecameren zeigt, daß derartige Cluster die kleinsten Einheiten einer durch Fehl-anpassung hervorgerufenen Gleichgewichtsstruktur darstellen können. Die Gitterfehl-anpassung von 4% zwischen Ag und Pt induziert in pseudomorph auf der Pt(111)-Fläche gewachsenen Ag-Inseln eine Verspannung. Näherungsweise wird die in einer Insel gespeicherte Ver-

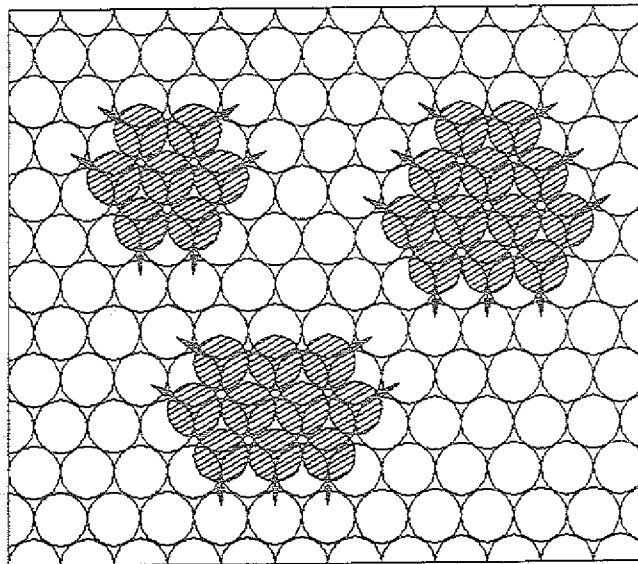


Abb.35:

Pseudomorphe Ag-Cluster auf einer Pt(111)-Fläche. Die schraffierten Kreise deuten Ag-Atome auf einem Pt(111)-Substrat an. Es ist zu erwarten, daß die durch eine Fehlanpassung von ca. 4% verursachte Verspannung bei kleinen Ag-Clustern durch eine Relaxation insbesondere der äußeren Clusteratome verringert wird (Der natürliche Gitterabstand der Ag-Atome ist größer). Eine Relaxation in die durch Pfeile angedeuteten Richtungen erscheint im Kugelmodell besonders leicht möglich (vgl. Text).

spannungsenergie proportional zur Zahl der Bindungen an nächste Nachbarn sein, d.h. mit der Zahl der Atome in der Insel zunehmen. Oberhalb einer bestimmten Inselgröße ist möglicherweise eine Oberflächenmorphologie aus vielen kleinen Inseln oder Clustern, trotz größerer Stufenlänge und mit einer entsprechend größeren Zahl nicht abgesättigter Bindungen, energetisch vorteilhafter als eine Morphologie aus großen Inseln. Denn die Randatome der Ag-Inseln könnten leichter als Atome innerhalb der Inseln eine Verspannung der Insel reduzieren: Sie sind in der Lage, den nominell größeren Atomabstand einer Ag(111)-Fläche anzustreben, indem sie senkrecht zum Inselrand geringfügig auswärts relaxieren.

Kleinen Clustern einer bestimmten Größe ist es im Rahmen des Kugelmodells möglich, ihre Verspannung durch Relaxation besonders effizient abzubauen. So können z.B. in einer symmetrischen Anordnung aus 6 Atomen um ein zentrales Atom, die in Abb.35 skizziert ist, alle Atome bis auf das Zentralatom relaxieren. Ähnliche Überlegungen gelten für den dargestellten Deca- und Dodecamer. Der Wert des effektiven Streuquerschnitts von $\Sigma'_{800} \approx 40 \text{ \AA}^2$ deutet stark auf die Existenz kleiner Cluster dieser Größe zu Beginn des Wachstums bei 800K hin.

Im Rahmen eines einfachen Kugelmodells ist zu erwarten, daß die zwei Typen von dichtgepackten Inselrändern entlang $\langle 110 \rangle$ -Richtungen auf einer (111)-Fläche sich bzgl. einer solchen Relaxation unterscheiden. Atome in Rändern von Inseln, die mit der darunter liegenden Atomreihe eine (111)-Mikrofacette mit hexagonaler Symmetrie bilden, haben die Möglichkeit, sich in Richtung eines Brückenplatzes (zwei nächste-Nachbar Bindungen) vom Rand weg zu verschieben. Wenn die Atome des Inselrandes dagegen mit den Atomen der Reihe unter ihnen eine (100)-Mikrofacette mit quadratischer Symmetrie konstituieren, können sie nur in Richtung einer Position genau über einem Pt-Atom relaxieren, welcher energetisch ungünstiger nur eine nächste-Nachbar-Bindung aufweist.

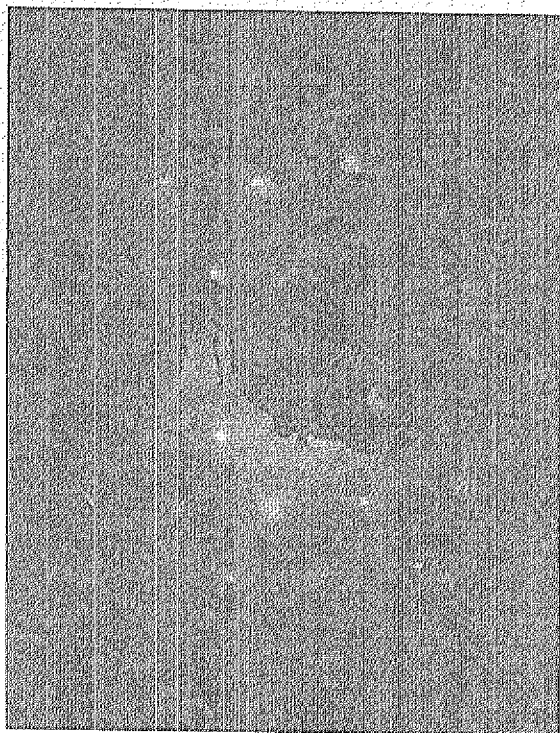
Die Interpretation der Begasungskurven basiert auf der Eigenschaft der thermischen He-Atome, an dichtgepackten Metalloberflächen wie Pt(111) nahezu spiegelnd gestreut zu werden. Dadurch ist es unter anderem möglich, die integrale Abnahme der normierten In-Phase Intensität einer diffusen Streuung an Oberflächendefekten zuzuordnen. Die großen Streuquerschnitte für die diffuse Streuung thermischer He-Atome an Ag-Adatomen oder Ag-Clustern auf der Pt(111)-Fläche erlauben die oben durchgeführte Abschätzung der Größe und der Verteilung vollständig diffus streuender Cluster. Prinzipiell sind durch eine Untersuchung der diffus elastisch gestreuten Intensität weitere, z.B. strukturelle Informationen über die vermuteten Hepta-, Deca- oder Dodecamere erhältlich [81]. Der dynamische Bereich des für die He-Streuexperimente dieser Arbeit verwendeten Instruments (s. Abschnitt 2.5) ist jedoch zu klein, um diese diffus elastisch gestreute Intensität vom Untergrundsignal zu trennen.

Die in der Streuapparatur ebenfalls durchführbare Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ist wesentlich unempfindlicher für strukturell bedingte diffuse Streuung. Mit Hilfe dieser Untersuchungsmethode war es jedoch möglich, weitere Informationen über die Gleichgewichtsmorphologie des Ag/Pt(111)-Wachstumssystems bei Submonolagen-Bedeckungen zu gewinnen.

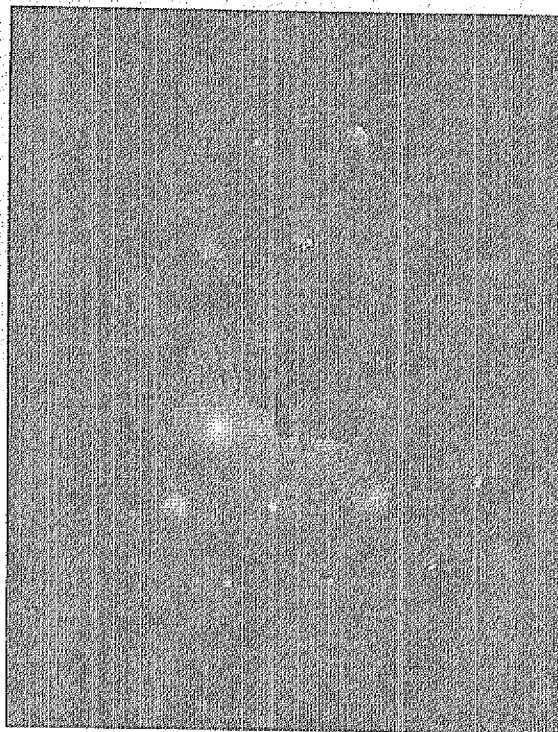
Abb.36 zeigt drei LEED-Beugungsbilder einer Oberflächenmorphologie, die bei 800K durch Begasung einer Pt(111)-Fläche mit 0.5ML Ag erzeugt wurde. Die experimentellen Bedingungen für beide Aufnahmen unterscheiden sich nur in der Energie der Elektronen, alle anderen Parameter, etwa der Einfallswinkel des Elektronenstrahls von 15° relativ zur Oberflächennormalen, sind identisch. Im Vergleich zur gespiegelten Beugungsintensität (in allen drei Aufnahmen durch einen Kreis gekennzeichnet) bei einer Elektronenenergie von 284 eV läßt die LEED-Aufnahme bei einer Elektronenenergie von 238 eV oder 344 eV ein deutlich breiteres Intensitätsprofil mit Struktur erkennen: Ein zentraler Beugungsreflex ist umgeben von einem Intensitäts-'Ring', in dem sich sechs Positionen stärkerer Intensität erahnen lassen.

Abb.36 :

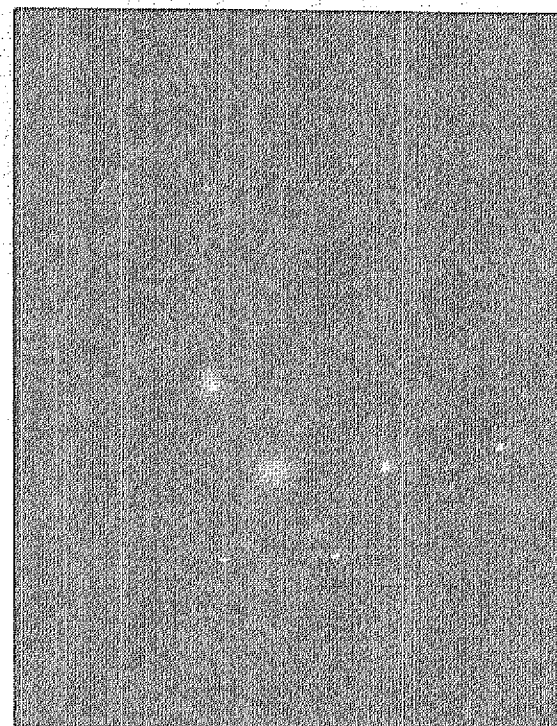
LEED-Aufnahmen der bei 800K und einer Begasung von 0.5 Monolagen erzeugten Gleichgewichtsstrukturen des Ag/Pt(111)-Wachstumssystems. Die Aufnahmen erfolgten bei einer Substrattemperatur von 80K. Der Elektronenstrahl trifft unter einem Winkel von 15° zur Oberflächennormalen auf die Probe. Deutlich ist eine Verbreiterung des Intensitätspeaks in Spiegelrichtung (jeweils innerhalb des Kreises) bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 238 eV und 344 eV zu beobachten. Bei einer Elektronenenergie von 284 eV ist die Verbreiterung nicht vorhanden.



344 eV



284 eV



238 eV

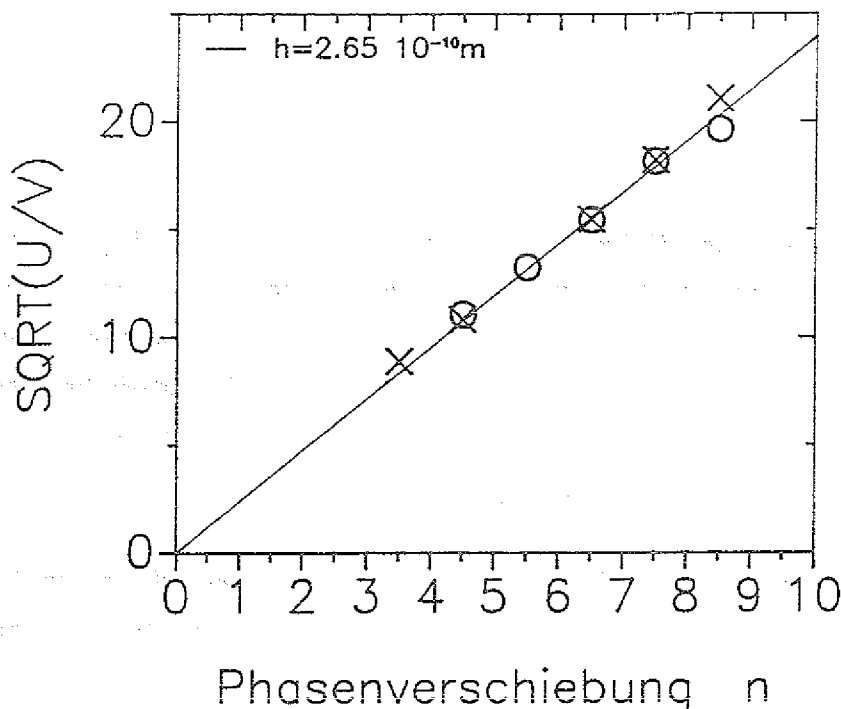


Abb.37 :

Die mittlere vertikale Periodizität h der obersten Schichten bei der Submonolagen-Gleichgewichtsmorphologie des Ag/Pt(111)-Wachstumsystems. Die Bestimmung von h erfolgte auf Basis von LEED-Aufnahmen, ähnlich denjenigen in Abb.36. Die Elektronenenergie, bei denen der gespiegelte Elektronenstrahl eine minimale bzw. maximale Peakverbreiterung zeigt, werden als In- bzw. Anti-Phase Spiegelwinkel bezüglich (111)-Terrassen mit bestimmter Stufenhöhe h interpretiert (vergl. Anhang C). Es ergibt sich eine mittlere vertikale Periodizität h der kleinen Gleichgewichtsstrukturen und ca. 2 obersten Atomlagen von $2.65 \pm 0.2 \text{ \AA}$.

Bei einer Erhöhung der Energie der einfallenden Elektronen sind bei bestimmten Elektronenenergien ähnliche Beugungsbilder, mit abwechselnd schmalen und breiten gespiegelten Intensitätsreflex, zu beobachten. Die folgende Beziehung /82/ zwischen der Beschleunigungsspannung der Elektronen U in Einheiten von eV, dem Abstand d zwischen benachbarten Netzebenen gemessen in $\text{\AA}$, dem Einfallswinkel θ zwischen Elektronenstrahl und Oberflächennormalen und dem Phasenindex n in Vielfachen der Elektronenwellenlänge λ beschreibt die konstruktive oder destruktive Interferenz der von benachbarten und oberflächennahen⁴

⁴ Die mittlere freie Weglänge von Elektronen einer Energie zwischen 50eV und 500eV liegt bei ca. $6\text{-}10 \text{ \AA}$ /83, 'Universalkurve'/. Bei einem Streuwinkel von ca. 30° tragen die obersten ca. 2 bis 3 atomaren Schichten mit stark abnehmendem Anteil zur elastischen Streuung der Elektronen bei.

Netzebenen elastisch gestreuten Elektronen in Spiegelrichtung. Die Gültigkeit der kinematischen Näherung, d.h. die Beschreibbarkeit des Streuprozesses als elastische Einfachstreuung, wird vorausgesetzt.

$$\sqrt{U} = \sqrt{150} \frac{n}{2d \cos(15^\circ)}$$

Eine Anpassung der Spannungen U , bei denen ein markant breiter gespiegelter Reflex beobachtet wird, mit dem Abstand der Netzebenen d als freien Parameter, liefert einen Wert für d von $2.65 \pm 0.2 \text{ \AA}$ (Abb. 37). Die Elektronenenergien, bei denen ein breiter Spiegelreflex vorliegt, korrespondieren dabei mit einer destruktiven Streubedingung, die dazwischenliegenden Energien schmaler gespiegelter Reflexe sind einer konstruktiven Interferenz der Elektronenwellen benachbarter Schichten zuzuordnen.

Der deutliche Unterschied in den Halbwertsbreiten des gespiegelten Reflexes bei In- und Anti-Phase Streubedingung wird verursacht und ist charakteristisch für Adstrukturen, d.h. kleine Inseln oder Cluster auf dem Substrat. Diese Aussage gilt im Rahmen der kinematischen Näherung und unter der Annahme, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen materialunabhängig ist. (s. Anhang C).

Rechnungen von van Hove /84/ lassen erwarten, daß eine Höhe der Adstrukturen von weniger als 70% des Abstandes der obersten Schichten nicht zu der vergleichbaren Intensität aller Spiegelreflexe bei jeweils konstruktiver oder destruktiver Streubedingung führt. Die Intensität des Spiegelreflexes als Funktion der Energie würde eine starke Verbreiterung oder Auslöschung von bestimmten Minima oder Maxima verursachen. Der ermittelte Wert von $d = 2.65 \pm 0.2 \text{ \AA}$ kann deshalb einem mittleren Abstand der obersten Atomlagen zugeordnet werden, der sich aus der Höhe der Adstrukturen und dem Abstand der etwa ersten beiden Substratschichten zusammensetzt.

Die Halbwertsbreite längs eines Schnitts durch das zweidimensionale Intensitätsprofil des gespiegelten Reflexes korreliert bei einer Anti-Phase Streubedingung umgekehrt proportional mit der mittleren lateralen Dimension der streuenden Adstrukturen oder ihrer mittleren Entfernung voneinander in der betrachteten Richtung. Auf Basis der LEED-Aufnahmen läßt sich die annähernd isotrope Betonung eines Abstandes von ca. 7 nächste-Nachbar Entfernungen, d.h. ca. $20 \text{ \AA}$ abschätzen. Das Auflösungsvermögen des verwendeten konventionellen LEED-Instruments läßt verlässliche genauere Aussagen bezüglich der Struktur, Größe und Verteilung der kleinen Adstrukturen nicht zu. Die mit Hilfe eines SPA-LEED-Systems mögliche Analyse

von Reflexprofilen würde eine detailliertere Charakterisierung der Gleichgewichtsmorphologie durch die Beugung von Elektronen erlauben /85/.

Die Untersuchung der Gleichgewichtsstruktur des Ag/Pt(111) Wachstumssystems bei einer Bedeckung von 0.5ML mit einem konventionellen LEED-Instrument legt somit nahe, daß auf der Oberfläche Adstrukturen mit monoatomarer Höhe existieren. Die LEED-Daten sind konsistent zu den He-Streudaten und unterstützen das vorgeschlagene Modell einer Gleichgewichtsmorphologie aus kleinen Clustern, die durch Relaxation eine durch Fehlanpassung induzierte Verspannung verringern.

4.4. Die Anfangsstadien des Wachstums von Ag/Pt(111)

Der deutliche 'Knick' in den Begasungskurven bei Substrattemperaturen zwischen ca. 500K und ca. 700K bei Begasungen von wenigen Prozent einer Monolage ist bei 600K besonders ausgeprägt (vergl. Abb.30). Er erinnert an den Übergang von einer zweidimensionalen (im Folgenden mit 2d- abgekürzt) Xe-Gasphase zu einer 2d-Xe-Gas/Kondensat-Mischphase auf Pt(111) /86/: Wenn der 2d-Xe-Dampfdruck, d.h. eine bestimmte Xe-Bedeckung θ' auf der Oberflächen erreicht ist, kondensiert bei weiterer Erhöhung der Xe-Bedeckung ein entsprechender Teil des 2d-Xe-Gases. Insgesamt bleibt die 2d-Dichte bzw. der 2d-Druck der 2d-Gasphase konstant. Beobachtet man diesen Vorgang mittels der Streuung thermischer He-Atome, trägt zunächst jedes 2d-Xe-Gasatom mit seinem vollen Streuquerschnitt für diffuse Streuung Σ zur Intensitätsabnahme in Spiegelrichtung bei. Ab dem 2d-Kondensationspunkt jedoch führt jedes neu auf der Fläche deponierte Xe-Atom zum Einbau eines 2d-Xe-Gasatoms in die kondensierte 2d-Xe-Phase mit einem kleineren effektiven Streuquerschnitt Σ' . In einer Kurve $I(\theta)$ kann deshalb der Knickpunkt mit dem Kondensationspunkt identifiziert werden. Bei einer Begasung der Pt(111)-Fläche mit Ag-Atomen verschiebt sich der 'Knick' ähnlich wie im Falle von Xe/Pt(111) mit steigender Temperatur zu höheren Bedeckungen (s. Abb.40, oben), und der Kurvenverlauf läßt sich entlang obiger Ideen deuten:

Ganz zu Anfang bildet sich während der Ag-Begasung eine Verteilung aus kleinen Clustern. Der im Rahmen der Meßgenauigkeit zwischen ca. 450K und ca. 650K temperaturunabhängige effektive Streuquerschnitt von ca. 60Å deutet auf eine mittlere Clustergröße von ca. 6 oder 7 Atomen hin (vergl. Anhang A). Erst nach dem 'Knickpunkt' entstehen größere Cluster, vielleicht durch eine Art 'Kondensation' von beweglichen Trimeren /87/ oder andere Mechanismen.

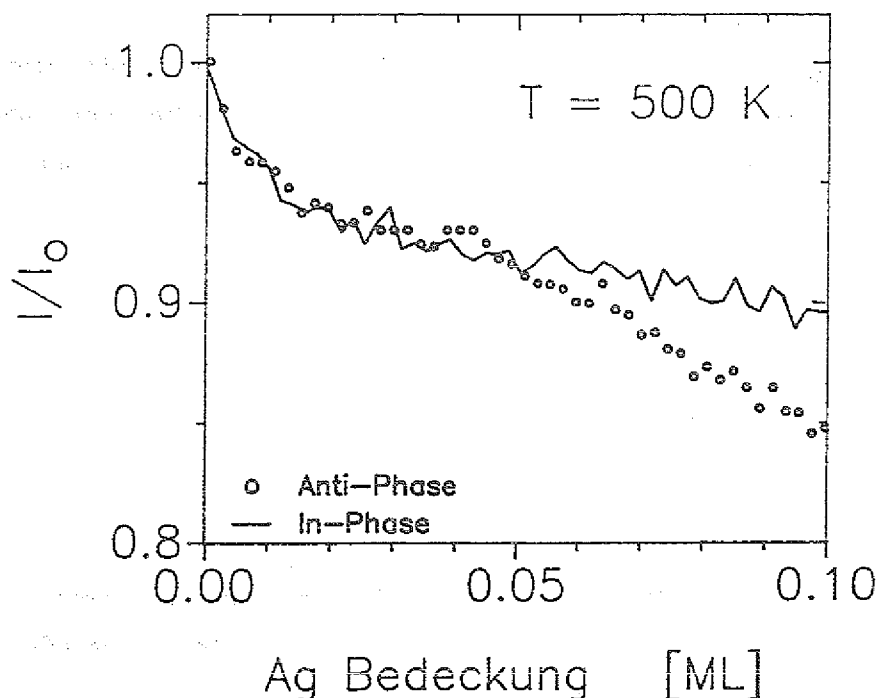


Abb.38:

In- und Anti-Phase Begasungskurven des Ag/Pt(111)-Wachstumssystems bei kleinen Bedeckungen. Erst oberhalb einer Begasung von ca. 0.05 ML weichen beide Kurven voneinander ab.

Unterstützung erhält diese Interpretation durch die in Abb.38 dargestellten charakteristischen Kurvenverläufe von $I_{\text{in}}(\theta)$ und $I_{\text{anti}}(\theta)$. Während der zu Beginn starken Intensitätsabnahme und kurz nach dem 'Knick' sind beide Kurven noch ununterscheidbar; alle Wachstumsstrukturen sind kleiner als ca. $12\text{\AA}$ in lateralen Dimensionen. Erst kurz nach der Ag-Begasung mit einigen Prozent einer Monolage weicht $I_{\text{anti}}(\theta)$ relativ zu $I_{\text{in}}(\theta)$ nach unten ab; d.h. erst hier existieren größere Ag-Strukturen, die nicht ausschließlich diffus streuen und destruktiv mit dem Substrat interferieren können.

Wenn man den 'Knick' in den Begasungskurven mit der Situation eines dynamischen Gleichgewichts zwischen einer 2d-Ag-Gasphase und einem 2d-Ag-Kondensat auf der Oberfläche identifiziert, kann eine entsprechende Verdampfungsenergie bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden die Datenpunkte $\theta'(T)$ logarithmisch gegen die reziproke Substrattemperatur T aufgetragen /86/. Aus der Steigung der sich ergebenden geraden Linie läßt sich im vorliegenden Fall eine Verdampfungsenergie von ca. 370 meV ermitteln. Die Größenordnung dieses

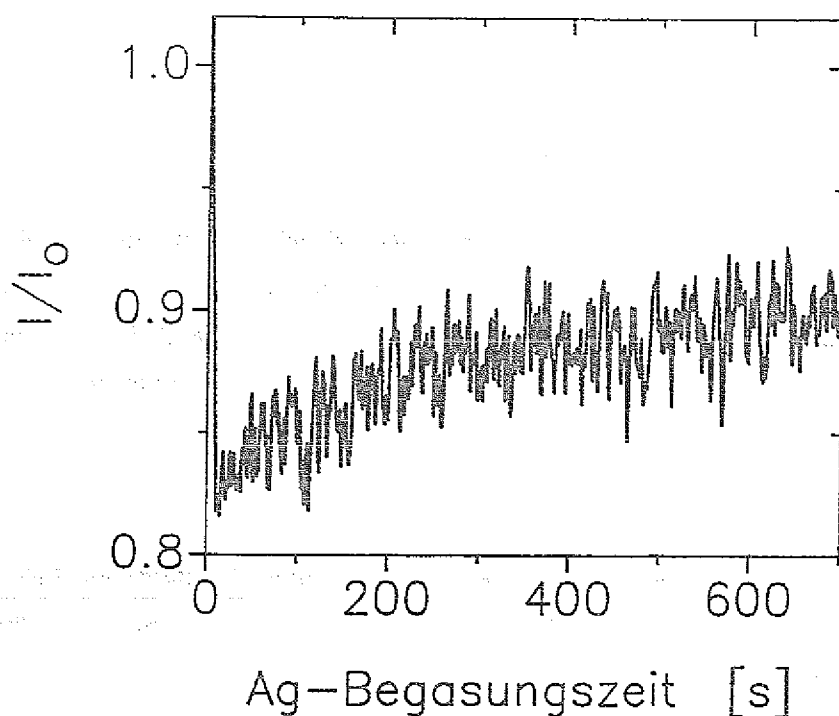


Abb.39 :

Die zeitliche Stabilität der Oberflächenmorphologie während der Anfangsstadien des Ag/Pt(111)-Wachstums bei 600K. Nach 0.02 ML wurde die Begasung unterbrochen.

Zahlenwerts ist 'vernünftig' (vergl. die effektive Paarbindungsenergie bei Pt-Clustern in Abb.13) und deutet damit ebenfalls darauf hin, daß der 'Knick' in den Begasungskurven als ein Kondensationsphänomen betrachtet werden kann. Das Ausheilverhalten der Wachstumsmorphologie in diesem Bedeckungsbereich zeigt jedoch, daß die 2d-'Gasphase' sich nicht im Gleichgewicht mit ihrem Kondensat befindet. Eine thermodynamische Beschreibung des Kondensationsphänomens für genauere Aussagen über die 'Gasphase', ähnlich wie sie zum Beispiel von Gollisch /45/ für die von Bauer und Mitarbeitern beobachteten Phasenübergänge vorgenommen wurde, ist deshalb wenig sinnvoll.

Wenn die Begasung mit Ag-Atomen in einem Bedeckungsbereich gestoppt wird, der durch die lineare Intensitätsabnahme gekennzeichnet ist, so ergibt sich typischerweise der Kurvenverlauf in Abb.39 . Nach Unterbrechung der Begasung steigt die Intensität zunächst ein wenig an, um dann konstant zu bleiben. Während der Begasung befindet sich somit die 2d-Ag-'Gasphase' nicht im Gleichgewicht mit dem Ag-'Kondensat'. Die Abnahme der diffusen Streuung kurz nach Ende der Ag-Begasung läßt sich auf einen Anteil von kleineren Clustern zurückführen, welcher zu stabilen größeren Einheiten zusammenfindet, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht. Die gasähnliche Ag-Phase wird somit durch die Begasung deutlich be-

einflußt und der Bestimmung von θ' aus dem 'Knick' in der Begasungskurve liegt keine wirkliche Gleichgewichtssituation zugrunde.

Wie im Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, besteht die Gleichgewichtsmorphologie des Ag/Pt(111)-Wachstumsystems bei Submonolagen-Bedeckungen aus Strukturen mit einem effektiven Streuquerschnitt von ca. $40\text{\AA}^2$. Die mittlere Größe der Bestandteile der gasähnlichen Phase bei sehr kleinen Ag-Begasungen und Substrattemperaturen zwischen ca. 500K und ca. 700K ist dagegen deutlich kleiner: Ihr effektiver Streuquerschnitt hat einen Wert von ca. $60\text{\AA}^2$ (vergl. Abb.40).

Das Verhalten der gespiegelten He-Intensität nach Unterbrechung der Begasung beleuchtet diese Situation von einer anderen Seite: Wenn sich während der Deposition die Gleichgewichtsstruktur nicht ausbilden kann, d.h. wenn die Begasungskurve von der 800K-Kurve abweicht, wird die Gleichgewichtsmorphologie nach Abbruch der Begasung angestrebt. Das bedeutet beispielsweise für die Unterbrechung einer 600K-Begasungskurve bei kleinen Bedeckungen, bei der die gespiegelte He-Intensität unter der 800K-Gleichgewichtskurve liegt, daß es zu einer begrenzten Ausheilung zu größeren mittleren Strukturen kommt (Abb.39). Bei höheren Bedeckungen im Submonolagenbereich, wo die 600K-In-Phase-Kurve über der 800K-Kurve liegt, nimmt die Intensität nach Unterbrechung der Begasung ab, größere Inseln zerfallen in die Gleichgewichtsstrukturen (Abb.31).

Diesen Abschnitt zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei Substrattemperaturen von ca. 500K bis ca. 700K und einer (temperaturabhängigen) Bedeckung von weniger als ca. 0.03ML eine 'gasähnliche' Ag-Phase existiert.

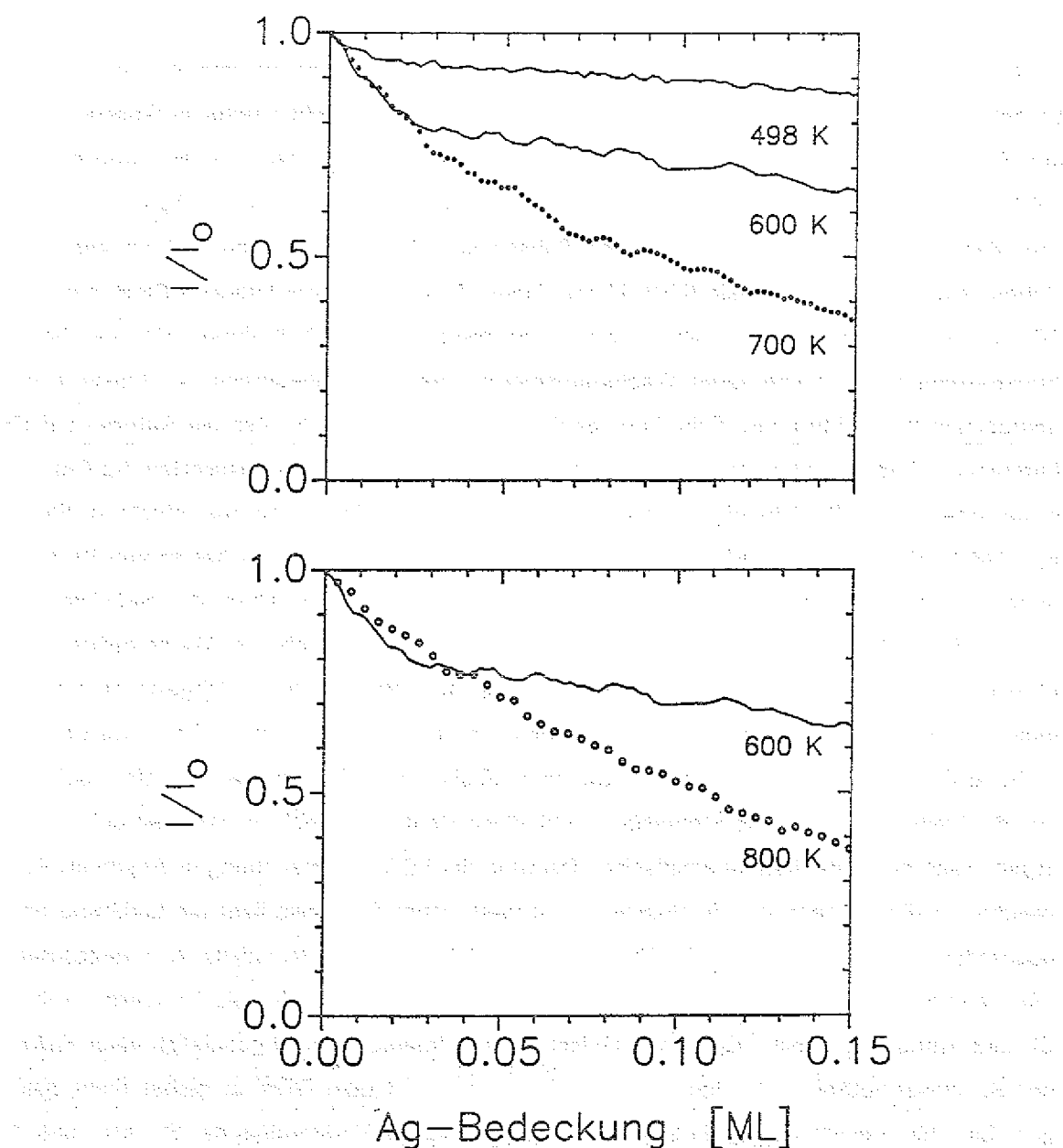


Abb.40 :

Ein Vergleich der Anfangssteigungen der Begasungskurven des Ag/Pt(111)-Wachstumsystems bei verschiedenen Substrattemperaturen. Bei Temperaturen zwischen ca. 500K und ca. 700K liegt eine einheitliche Anfangssteigung, bzw. effektiver Streuquerschnitt Σ' vor (obere Abb.). Σ' der Gleichgewichtsmorphologie bei 800K ist signifikant geringer (untere Abb.).

4.5. Diskussion

In einer kürzlich durchgeführten Studie des Ag/Pt(111)-Wachstumssystems mit dem Rastertunnelmikroskop /88/ wird die Charakterisierung der Gleichgewichtsstruktur in Abschnitt 4.3 auf Basis der He-Streudaten in vielen Details bestätigt. So beobachten die Autoren beispielsweise ebenfalls, daß zwischen ca. 100K und 600K große homogene Ag-Inseln wachsen, daß keine Diffusion von Ag in den Substratkristall stattfindet und daß im gesamten Submonolagenbereich oberhalb 620K kleine Cluster-Strukturen einer lateralen Dimension von 10Å entstehen. Allerdings scheinen die eindrucksvollen RTM-Aufnahmen der bei hohen Substrattemperaturen erzeugten Wachstumsmorphologie im Widerspruch zur Existenz von homogenen Adstrukturen im Submonolagenbereich zu sein. So schließen die Autoren auf die Entstehung einer zweidimensionalen Oberflächenlegierung aus kleinen isolierten Ag-Clustern in der obersten Pt-Schicht ($\theta_{Ag} \approx 0.5\text{ML}$) bzw. Pt-Clustern in der ersten Ag-Schicht ($0.5\text{ML} \leq \theta_{Ag} \leq 1\text{ML}$). Als treibende Kraft für die Entstehung der Legierung wird ein Abbau von Verspannung vorgeschlagen, ähnlich wie in Abschnitt 4.3 diskutiert wurde. Unter der plausiblen Annahme, daß kleine Ag-Cluster auf dem Pt(111)-Substrat in vergleichbarer Weise diffus streuen wie eingebettet in die oberste Schicht, ist diese Interpretation der Gleichgewichtsmorphologie konsistent mit den He-Streudaten. Neben offenen Fragen bei einer Erklärung der Entstehung der eingebetteten Cluster auf atomarer Basis sowie der Entmischung der Legierung vor der Deposition einer Ag-Monolage, steht diese Deutung jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen der einfachen kinematischen Deutung der LEED-Untersuchung in Abschnitt 4.3, welche auf die Existenz von Adstrukturen hinweist. Möglicherweise liegt die Erklärung darin begründet, daß die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Gegensatz zu Literaturdaten ('Universalkurve',/83/) im Falle von Ag und Pt deutlich materialabhängig ist (vergl. Anhang C). Eine Auflösung dieser Diskrepanz zwischen den Untersuchungsergebnissen einer Elektronen-Beugungsmethode und den Realraum-Aufnahmen mit dem RTM ist bisher nicht gelungen. Sie würde einen wichtigen Beitrag für ein detailliertes Verständnis der Struktur und der Entstehung der Gleichgewichtsstruktur des Ag/Pt(111)-Wachstumssystems im Submonolagenbereich darstellen.

Die Resultate der Untersuchungen anderer Metall/Metall-Wachstumssysteme bei Bedeckungen im Monolagenbereich machen die Vielfalt der beobachteten Misch- und Legierungsphänomene bei dünnen Filmen deutlich.

So wird beispielsweise im Falle von Pd/Au(111) nach der Deposition von 0.9ML oberhalb 240K die Entstehung einer Legierung in den oberflächennahen Substratschichten beobachtet /66/. Die verwendeten Analysemethoden sind Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Ionenstreuung (LEISS) und Photo-Elektronen-Spektroskopie (XPS). Bei 650K bildet sich eine fast

reine Au-Schicht über einer verdünnten Pd-Au-Legierung. Es kommt bei höheren Bedeckungen zu keiner Entmischung. In der zitierten Publikation werden weitere Beispiele für Legierungsbildungen ähnlicher Art erwähnt.

Mittels Beugung von Elektronen (LEED) und Ionenstreuung konnten Overbury und Ku /67/ zeigen, daß nach der Deposition von 0.3ML Sn auf Cu(111), Ni(111) und Pt(111) oberhalb ca. 40% der Schmelztemperatur des jeweiligen Substrats eine stabile Struktur mit $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ Symmetrie entsteht. Die Existenz dieser geordneten Struktur beschränkt sich auf die oberste Schicht. Bei fortgesetzter Deposition Sn diffundiert überschüssiges Sn in das Kristallvolumen oder bildet dreidimensionale Inseln. Eine Entmischung beider Materialien wird nicht beobachtet.

Das Metallsystem Au/Cu(001) bildet bei einer Au-Begasung von 0.5ML unterhalb Raumtemperatur eine $p(1 \times 1)$ - und oberhalb eine $c(2 \times 2)$ Oberflächenstruktur /68/. Mittels der Beugung von Photoelektronen und dem Vergleich ihrer Daten mit Rechnungen unter Einbeziehung von Mehrfachstreuung schließen die Autoren, daß es sich nicht um Au-Atome auf der Cu-Schicht handelt, sondern um eine zweidimensionale bimetallische Verbindung definierter Stöchiometrie. Als eine Möglichkeit der Interpretation ihrer Daten bei Bedeckungen zwischen 0.5ML und 1ML schlagen sie eine kontinuierliche Entmischung der obersten Schichten vor. Dabei kennzeichnen sie ihre Deutung ausdrücklich als Hypothese, für die es keine unterstützenden strukturellen Hinweise gebe /68(a)/.

Eine Reihe älterer Studien verschiedener heteroepitaktischer Metallsysteme /89/ untersuchen die Verspannung der Grenzschicht zwischen mehrschichtigen Filmen und Substrat u.a. durch eine Analyse der Moiré-Muster von Durchstrahlungsaufnahmen mit dem Elektronenmikroskop. Sie verdeutlichen die Bedeutung der durch Fehlanpassung induzierten Verspannung für die Struktur dünner Filme. Oberhalb systemspezifischer Substrattemperaturen entstehen in der Grenzschicht Versetzungslinien und ermöglichen eine Reduzierung der Verspannung. Vincent /90/ konnte nachweisen, daß mit einer Zunahme der Grenzschichtfläche bzw. der Verspannung bei jeweils bestimmten Größen dreidimensionaler Inseln neue Versetzungslinien gebildet werden. Annähernd pseudomorphe Bereiche einer lateralen Dimension von ca. 40Å sind durch ein Versetzungsnetzwerk voneinander getrennt. Ein derartiges 'Sägezahn'-Verhalten der Verspannung einer Insel als Funktion der Inselgröße konnte auch theoretisch abgeleitet werden /91/.

Dieser Ausschnitt aus der Vielfalt der Legierungs-Phänomene und der Bildung legierungsähnlicher Phasen /2/ macht deutlich, daß es nicht möglich ist, die experimentellen Ergebnisse eines dieser Systeme auf ein anderes, z.B. das Ag/Pt(111)-System zu verallgemeinern.

Auch in der Fülle der theoretischen Arbeiten spiegelt sich die Komplexität des Problems, heteroepitaktisches Wachstum zu beschreiben. Teilweise schon ältere Studien von Frank, van der Merwe, Cabrera sowie Bauer und Mitarbeiter, u.a. /92/ entwickeln klassische Kontinuumsmodelle von Kristallgrenzflächen und weisen der Fehlanpassung zwischen Film- und Substratgitter große Bedeutung zu. Neuere Modelle /93/ basieren auf quantenmechanischen Rechnungen sowie Monte-Carlo Simulationen und versuchen, den elektronischen Bindungsverhältnissen in der Grenzfläche gerecht zu werden. Sie müssen aber ebenfalls der jeweiligen spezifischen Fragestellung angepaßte und stark vereinfachende physikalische Annahmen machen, um Vorhersagen über die Wachstumsmodi oder die Struktur des wachsenden Films zu ermöglichen. Nur auf das Ag/Pt(111)-System zugeschnittene Rechnungen und Simulationen, wie sie kürzlich für die Diffusion von Adatomen und Dimeren durchgeführt wurden /94/, könnten theoretische Unterstützung für ein Modell der Gleichgewichtsstruktur und seine Entstehung liefern.

Ein weiteres Gebiet der Oberflächenphysik und -chemie, den das in dieser Arbeit untersuchte Wachstumssystem Ag/Pt(111) tangiert, ist der Bereich der zweidimensionalen Phasenübergänge /78/, insbesondere der Phasenübergänge in Metall/Metall-Systemen /69/. Bauer und Mitarbeiter untersuchten die Deposition einer Vielzahl von Metallen auf der dichtgepackten W und Mo (110)-Fläche im Submonolagenbereich. Gd-Atome auf diesen Flächen weisen beispielsweise untereinander eine repulsive Wechselwirkung auf, die bedeckungs- und temperaturabhängig zu einer großen Vielfalt verschiedener geordneter Phasen führt. Auf W(110) deponierte Au-Atome dagegen ziehen einander an und bilden nur zwei verschiedene Phasen, eine 'gasähnliche' und eine kondensierte Phase. Ebenfalls attraktive Wechselwirkung zeigt sich zwischen aufgedampften Adatomen vieler Übergangsmetalle und aller Edelmetalle. Die umfangreichsten theoretischen Arbeiten /45/ existieren für Cu, Ag und Au auf W(110).

Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, handelt es sich bei der Gleichgewichtsstruktur von Ag/Pt(111) im Submonolagenbereich (oberhalb Bedeckungen von ca. 0.05ML) um keine gasähnliche Phase aus mobilen und attraktiv wechselwirkenden Komponenten; Denn während der Abkühlung des Substrats kommt es nicht zur Entstehung einer kondensierten Phase. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß die Wechselwirkung der Ag-Atome mit dem Pt(111)-Substrat vergleichbar oder stärker ist als untereinander. Dies läßt sich aus der Tatsache ableiten, daß die Deposition von einer Monolage Ag auf der Pt(111)-Fläche zur Entstehung eines glatten monoatomaren Ag-Films führt. Es bilden sich keine dreidimensionalen Ag-Cluster oder Ag-Inseln, die charakteristisch für eine dominante Ag-Ag-Wechselwirkung wären. Die Spektren thermischer Desorptionsmessungen (TDS), in Abb.41 dargestellt, weisen darüberhinaus auf eine relativ zur Ag-Ag-Bindung stärkere Ag-Pt-Bindung hin. Die TDS-

Ag-Spektren von Pt(111)-Proben, die mit mehr als einer Monolage Ag begast wurden, zeigen zwei Maxima. Das bei höheren Desorptionstemperaturen gelegene Maximum kann mit Hilfe der He-Streuung (Abschnitt 4.1) eindeutig Submonolagenbedeckungen zugeordnet werden. Die Desorptionsenergie der Atome der ersten Schicht, die in direktem Kontakt mit dem Pt-Substrat stehen, ist somit größer als diejenige für Ag-Atome in höheren Schichten.

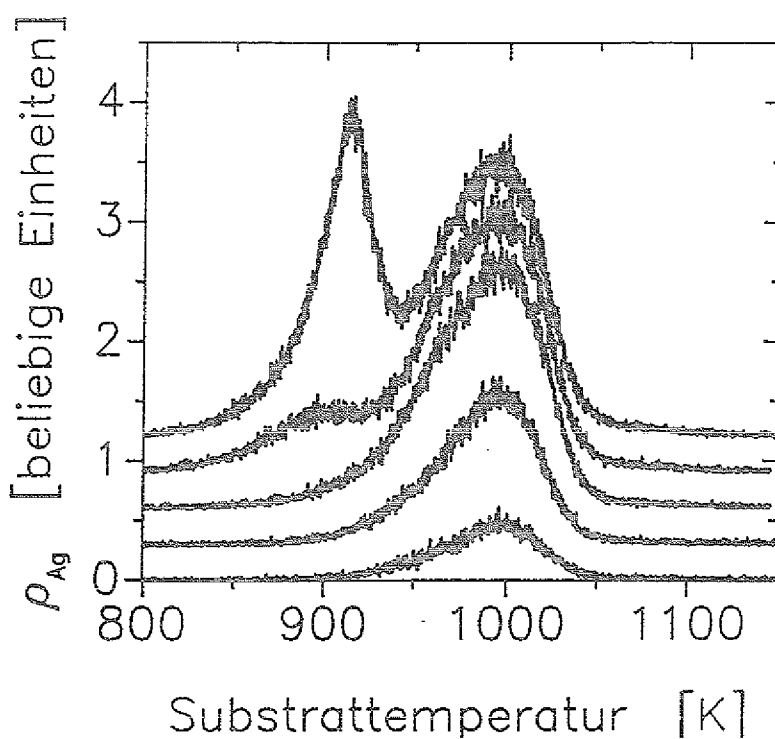


Abb.41 :

Ag-Thermodesorptions-Spektren bei verschiedenen Ag-Begasungen einer Pt(111)-Oberfläche. Einheitliche Heizrate: 0.233 K/s. Begasungen (von unten nach oben): 0.2ML, 0.5ML, 0.9ML, 1.1ML, 1.4ML .

Wie in Abschnitt 4.4 erläutert wurde, deuten verschiedene Beobachtungen beim Ag/Pt(111)-Wachstumssystem auf die Existenz einer gasähnlichen Ag-Phase bei Substrattemperaturen zwischen ca. 500K und ca. 700K sowie sehr kleinen Begasungen unter 0.03ML. Eine thermodynamische Beschreibung der Kondensation 2d-Ag-'Gasphase' mit Konzepten, wie sie zum Beispiel von Gollisch /45,95/ für die von Bauer und Mitarbeitern beobachteten Phasenübergänge vorgenommen wurde, ist auf den ersten Blick naheliegend, um genauere Aussagen über diese 2d-Ag-'Gasphase' zu ermöglichen. Da sich jedoch diese 2d-Ag-'Gasphase' nicht in wirklichem Gleichgewicht mit ihrer kondensierten Phase befindet (vergl. Abschnitt 4.4), erscheint eine derartige Analyse für das Ag/Pt(111)-System nicht sinnvoll.

In diesem Abschnitt wurde erläutert, daß trotz der Vielfalt der bereits bekannten Phänomene und Beobachtungen bei heteroepitaktischen Wachstumssystemen die Existenz einer Gleichgewichtsmorphologie aus kleinen Clusterstrukturen beim Ag/Pt(111) Wachstumssystem im Submonolagenbereich ein bisher in dieser Weise noch nicht beobachtetes Phänomen darstellt.

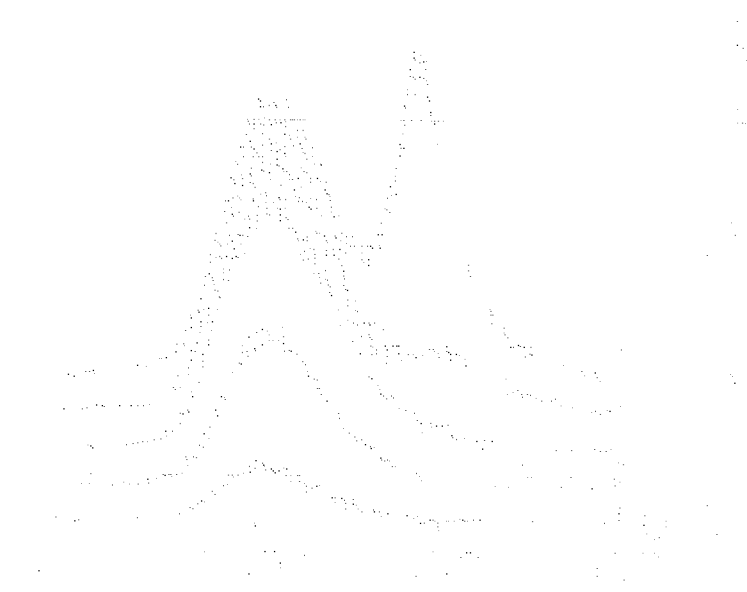


Abbildung 1: Entwicklung der Oberflächenmorphologie über die Zeit.

Die Kurven zeigen die zeitliche Entwicklung der Oberflächenhöhe. Die Kurve mit der höchsten Anfangshöhe zeigt den stärksten Abfall, was auf eine schnelle Relaxation der Oberfläche hinweist. Die Kurven mit niedrigeren Anfangshöhen zeigen einen langsameren Abfall.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächenmorphologie im Submonolagenbereich eine Gleichgewichtsmorphologie aus kleinen Clusterstrukturen aufweist. Diese Clusterstrukturen sind in der Lage, die Oberflächenenergie zu minimieren und die Stabilität der Oberfläche zu erhöhen. Die Beobachtung dieser Gleichgewichtsmorphologie ist ein wichtiger Schritt zum Verständnis der Heteroepitaxie und der Clusterbildung auf Oberflächen.

5. Kleine Wachstumsstrukturen bei hohen Substrattemperaturen -

Ein Vergleich der Systeme Pt/Pt(111) und Ag/Pt(111)

Sowohl eine Pt-Begasung als auch eine Ag-Begasung der Pt(111)-Oberfläche führt bei Submonolagenbedeckungen und mittleren Substrattemperaturen zur Entstehung großer Inseln monoatomarer Höhe. Die entstehende Oberflächenmorphologie ist zeitlich stabil. Im Falle von Pt/Pt(111) geschieht dies im Bereich des Multischicht-Wachstums, und das System Ag/Pt(111) zeigt dieses Verhalten oberhalb 80K bis ca. 550K. Bei höheren Substrattemperaturen bilden sich ebenfalls in beiden Wachstumssystemen zu Beginn des Wachstums einer Schicht sehr kleine Strukturen. Ihre jeweilige Entstehungsursache ist jedoch unterschiedlich.

Die Gleichgewichtsmorphologie der homoepitaktisch wachsenden Pt(111)-Fläche entspricht der optimal präparierten Oberfläche vor jeglicher Deposition von Pt-Atomen. Es bilden sich keine neuen Inseln auf den großen Terrassen, sondern alle deponierten Atome werden in präexistente Terrassenstufen eingebaut. Die Entstehung von Wachstumsstrukturen auf den Terrassen abweichend von der Gleichgewichtsmorphologie, wird erst bei tieferen Temperaturen möglich, wenn sich der Einfluß der Energetik und Kinetik von atomaren Anlagerungs- und Ablöseprozessen auf die Wachstumsmorphologie bemerkbar macht. Bei Substrattemperaturen des quasiidealen Schicht-für-Schicht-Wachstums baut sich zu Beginn des Wachstums einer Schicht eine hohe Dichte kleiner Cluster auf. Vermutlich handelt es sich um Heptamere.

Wird die Pt(111)-Oberfläche mit Ag-Atomen begast, stellen dagegen kleine Strukturen einer lateralen Dimension von ca. 12Å die Gleichgewichtsmorphologie des Wachstumssystems dar. Die Entstehung von kleinen Strukturen hat in diesem Fall, im Gegensatz zur Homoepitaxie von Pt(111), keine kinetischen Ursachen. Da bei einer Fehlanpassung von knapp 4% große Ag-Inseln stark verspannt sind, liegt die Ursache für die derartig kleinen Gleichgewichtsstrukturen vermutlich in einer deutlichen Abnahme der Verspannungsenergie durch eine Relaxation der Ag-Atome in kleinen Clustern. Unterhalb 600K ist ihre Entstehung offenbar aus energetischen und kinetischen Gründen behindert: Es wächst eine Oberflächenmorphologie aus großen Inseln.

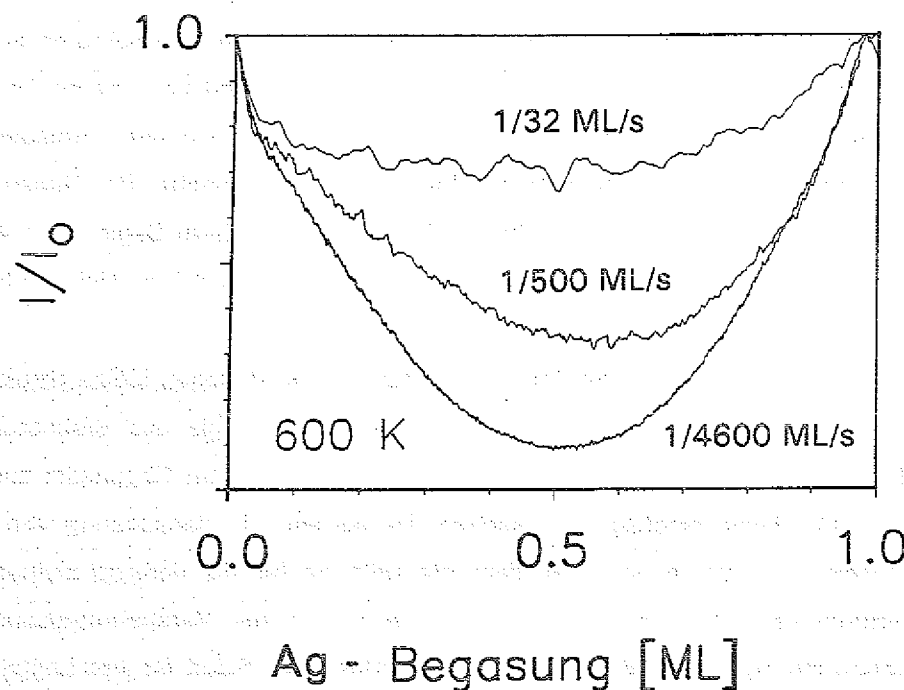
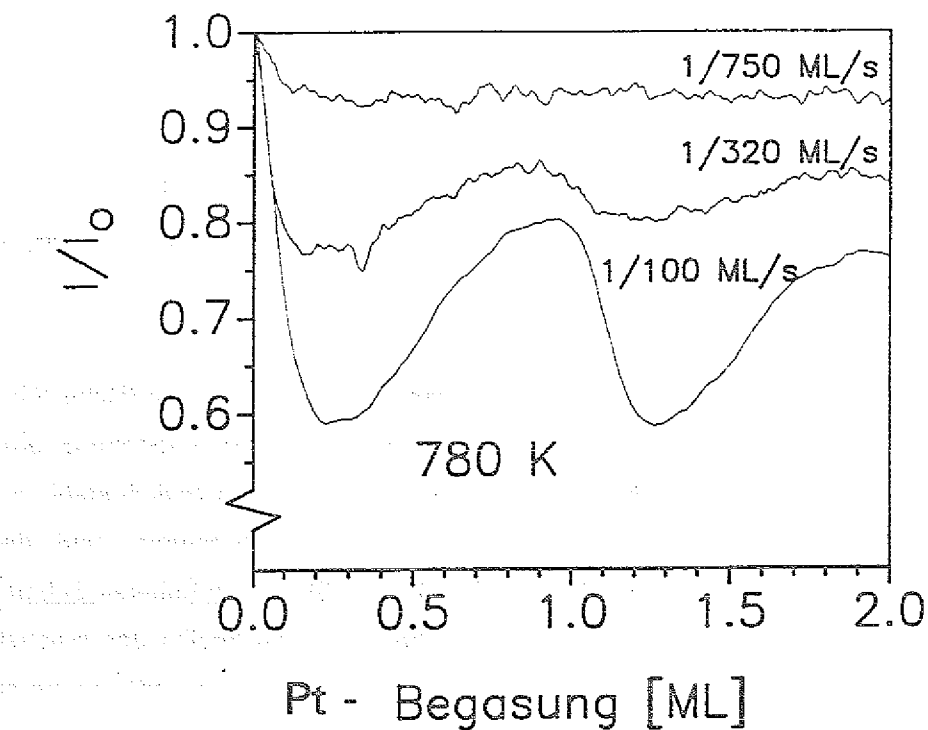


Abb.42 :

Die Auswirkungen einer Variation der Begasungsrate auf die Oberflächenmorphologie bei den Wachstumssystemen Pt/Pt(111) und Ag/Pt(111). Bei einer Erhöhung der Begasungsrate wachsen im Falle der Homoepitaxie von Pt(111) kleinere Wachstumsstrukturen (die diffuse Streuung nimmt zu, d.h. die In-Phase He-Reflektivität sinkt), während beim Ag/Pt(111)-System im Submonolagenbereich größere Strukturen entstehen.

Eine Variation der Begasungsrate in der Nähe derjenigen Substrattemperatur, bei der das jeweilige Wachstumssystem in der Gleichgewichtsmorphologie wächst, verdeutlicht in Abb.42 den Zusammenhang zwischen den kleinen Strukturen und der Gleichgewichtsmorphologie. Eine Erhöhung der Begasungsrate verursacht in beiden Fällen eine stärkere Abweichung von der Gleichgewichtssituation. So führt eine größere Pt-Begasungsrate bei der Homoepitaxie von Pt(111) zu kleineren Wachstumsstrukturen. Da sich die lateralen Dimensionen der Gleichgewichtsmorphologie in beiden Wachstumssystemen stark unterscheiden, hat eine Ratenvariation den entgegengesetzten Effekt auf die Größe der wachsenden Ag-Strukturen: Bei einer Erhöhung der Ag-Begasungsrate auf die Pt(111)-Fläche entstehen im Unterschied zur Homoepitaxie von Pt(111) größere Wachstumsstrukturen.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde zum einen das Wachstum von Pt-Schichten auf einer Pt(111)-Oberfläche untersucht und zum anderen die Entstehung einer Ag-Schicht, ebenfalls auf der Pt(111)-Fläche analysiert. Die Anfangsstadien des Schichtwachstums standen im Mittelpunkt der Betrachtung.

Im Einklang mit Vorhersagen traditioneller Keimbildungstheorien nimmt die Dichte der zu Beginn des Wachstums einer Pt-Schicht entstehenden Wachstumskeime auf der Pt(111)-Fläche kontinuierlich mit zunehmender Oberflächentemperatur ab, wenn Morphologien zu Beginn des Wachstums einer Schicht miteinander verglichen werden, die bei jeweils konstanter Oberflächentemperatur entstanden sind. Entgegen den Erwartungen steigt jedoch oberhalb ca. 450K die Keimdichte um ca. eine Größenordnung an und bleibt bis ca. 750K auf ihrem hohen Wert: Zweidimensionale Keime entstehen unterhalb Bedeckungen von ca. 0.10 Monolagen durch Anlagerung von Adatomen, wachsen jedoch anfangs über eine bestimmte Größe nicht hinaus. Auf diese Weise baut sich eine hohe, stationäre Dichte zerfallender und sich wieder bildender kleiner Wachstumsstrukturen auf. Gestützt auf den He-Streuquerschnitt für diffuse Streuung an zweidimensionalen Clustern, geometrische Argumente bezüglich der Stabilität kleiner Cluster sowie der erfolgreichen Beschreibung einer hohen Clusterdichte durch Raten-gleichungen wird vorgeschlagen, daß es sich bei den kleinen Wachstumsstrukturen um hexagonale Heptamere handelt.

Im weiteren Verlauf des Wachstums einer Schicht bei Oberflächentemperaturen zwischen ca. 450K und ca. 750K zerfallen die kleinen Strukturen jenseits einer Bedeckung von 0.10 ML weitgehend zugunsten des Wachstums größerer zweidimensionaler Inseln analog Ostwald-Reifungsprozessen, bevor die erste Schicht nach Koaleszenz der Inseln schließlich komplettiert wird. Während des Wachstums höherer Schichten wiederholen sich die Stadien des Wachstums der ersten Schicht: Die Entstehung einer erhöhten Flächenkeimdichte, das Wachstum größerer Inseln auf Kosten zerfallender kleiner Strukturen, Koaleszenz und weitgehende Schichtkomplettierung.

Eine Untersuchung des Einflusses von Stufen auf die erhöhte Flächenkeimdichte deutet darauf hin, daß, neben einer Aktivierungsbarriere für die Diffusion eines Adatoms über eine 'abwärts'-Stufenkante hinweg zur nächsttieferen Schicht [12,14,32], auch eine Hemmung

für die Anlagerung an eine 'aufwärts'-Stufe existiert. Für präzisere Aussagen über die Wechselwirkungen von Stufen und Adatomen sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Die Oberflächentemperaturen, bei denen die erhöhte Flächenkeimdichte entsteht, korrespondieren mit denjenigen, bei denen die Oberfläche ein quasiideales Schicht-für-Schicht-Wachstumsverhalten zeigt. Dies legt einen engen Zusammenhang zwischen der erhöhten Flächenkeimdichte und einem starken Massentransport zwischen Schichten nahe: Die anormal erhöhte Flächenkeimdichte reduziert die Größe der wachsenden Strukturen im Vergleich zu Strukturen, die bei einer Fortsetzung der 'normalen' Entwicklung der Flächenkeimdichte gemäß dem Keimbildungsverhalten unterhalb ca. 450K entstanden wären. Die Frequenz, mit der ein Adatom, welches auf einer Insel deponiert wird und dort diffundiert, den Rand der Insel erreicht, nimmt bei gegebener Oberflächentemperatur mit kleiner werdender Insel- bzw. Strukturgröße zu. Die Zahl der erfolgreichen Versuche, eine Aktivierungsbarriere für die Diffusion eines Adatoms zur nächsttieferen Schicht zu überwinden, wird sich erhöhen und folglich der Massentransport zwischen Schichten zunehmen. Vermutlich ist die Reduzierung der Größe der Wachstumsstrukturen durch die erhöhte Flächenkeimdichte die wesentliche Ursache für das quasiideale Schicht-für-Schicht-Wachstum der Pt(111)-Oberfläche.

Unterstützung erhält diese Hypothese durch die Möglichkeit, das homoepitaktische Wachstumsverhalten der Pt(111)-Oberfläche durch eine Manipulation der Flächenkeimdichte nachhaltig zu beeinflussen: Aufgrund der Stabilität der erhöhten Flächenkeimdichte läßt sich diese als 'vorpäparierte' Keimdichte für ein Wachstum bei einer tieferen Oberflächentemperatur benutzen, bei der ohne 'Vorpräparation' eine deutlich niedrigere Flächenkeimdichte entsteht. Es wird gezeigt, daß durch die künstliche Erhöhung der Keimdichte ein Übergang von einem Multischicht-Wachstum zu einem begrenztem Schicht-für-Schicht-Wachstumsverhalten erzwungen werden kann. Dies verdeutlicht die große Bedeutung der Flächenkeimdichte für das weitere Wachstumsverhalten der Pt(111)-Oberfläche.

Auch beim Wachstum einer Ag-Schicht auf der Pt(111)-Oberfläche entstehen bei hohen Oberflächentemperaturen und Submonolagen-Bedeckungen kleine Wachstumsstrukturen. Im Gegensatz zur Homoepitaxie von Pt(111), bei der die Kinetik der Zerfallsprozesse von Clustern und die Anlagerung von Atomen an Cluster, Inselränder und Stufen wesentlich für die erhöhte Flächenkeimdichte ist, haben die kleinen Wachstumsstrukturen des Ag/Pt(111)-Systems keine kinetischen Ursachen, sondern stellen die Gleichgewichtsmorphologie dar.

Im gesamten untersuchten Substrattemperatur-Intervall zwischen ca 80K und ca. 1050K entstehen bei einer Deposition von bis zu einer Monolage Ag zweidimensionale Strukturen. Oberhalb von ca. 850K setzt die Ag-Desorption aus der ersten Schicht ein.

Zwischen 80K und ca. 160K beginnt ein Wachstum auf der ersten Ag-Schicht schon bevor diese komplettiert ist. Bei Oberflächentemperaturen über 160K bis ca. 800K entsteht nach der Deposition von einer Monolage Ag eine geschlossene und sehr glatte erste Ag-Schicht, pseudomorph zum Pt(111)-Substrat. Unterhalb 550K wachsen bei Bedeckungen von weniger als einer Monolage große verspannte, metastabile Ag-Inseln. Die Gleichgewichtsstruktur des Ag/Pt(111)-Wachstumssystems besteht im Submonolagenbereich aus kleinen Strukturen von ca. 12Å in lateralen Dimensionen. Sie bildet sich durch Zerfall der pseudomorph gewachsenen, verspannten Inseln bei Erwärmen der Oberfläche über ca. 550K oder direkt durch eine Ag-Begasung des Substrats bei hohen Temperaturen. Die wahrscheinliche Ursache dieser Gleichgewichtsmorphologie ist ein Abbau der Verspannung, die durch eine 4%-tige Fehlanpassung der Kristallgitter beider Materialien induziert wird. Im Vergleich zu einer großen Insel können zahlreiche kleine Cluster möglicherweise durch Relaxation insbesondere ihrer Randatome die Verspannungsenergie deutlich reduzieren. Die hierzu notwendige Zunahme der integralen Cluster-'Randlänge' bzw. die aufzuwendende Energie zu Erzeugung der Clusterränder wird überkompensiert.

Bei kleinen Bedeckungen und Substrattemperaturen zwischen ca. 500K und ca. 750K läßt sich eine zweidimensionale 'gasähnliche' Phase aus kleinen Ag-Clustern beobachten. Diese befindet sich nicht im Gleichgewicht mit einer zweidimensionalen kondensierten Phase, da sich die Oberflächenmorphologie nach Unterbrechung der Begasung ändert und größere Strukturen entstehen.

Nur in einem schmalen Bereich der Oberflächentemperatur um 600K hat die Begasungsrate einen starken Einfluß auf die Wachstumsmorphologie im Submonolagenbereich: Bei niedriger Begasungsrate entstehen die kleinen Gleichgewichtsstrukturen des Ag/Pt(111)-Systems. Wenn die Begasungsrate erhöht wird, wachsen dagegen große pseudomorph verspannte Inseln, die nach Unterbrechung der Begasung in die Gleichgewichtsmorphologie zerfallen.

Die Untersuchung des heteroepitaktischen Wachstumssystems Ag/Pt(111) vor dem Hintergrund der Studie der Anfangsstadien des homoepitaktischen Schichtwachstums von Pt(111) verdeutlicht die Problematik bei der Übertragbarkeit von Modellen und Konzepten zwischen Homo- und Heteroepitaxie. Trotz keiner oder vergleichsweise geringer Unterschiede wichtiger Materialeigenschaften (Die Gitterstruktur beider Edelmetalle ist identisch; die Besetzung der Elektronenschalen in den Atomen beider Elemente ist sehr ähnlich; die Fehlanpassung ihrer Kristallgitter beträgt vergleichsweise geringe 4%) zeigen beide Wachstumssysteme im Submonolagenbereich ein jeweils spezifisches Wachstumsverhalten und große Unterschiede in den lateralen Dimensionen ihrer Gleichgewichtsmorphologie.

Anhang A

Eine Abschätzung des Streuquerschnitts für die Streuung thermischer He-Atome an zweidimensionalen Clustern auf einer Pt(111)-Oberfläche mit Hilfe des Überlapp-Konzepts

Isolierte, auf einer Pt(111)-Oberfläche adsorbierte CO-Moleküle streuen He-Atome mit thermischen Energien diffus, d.h. näherungsweise isotrop in den gesamten Halbraum. Der Streuquerschnitt für diesen Prozeß beträgt $\Sigma_{\text{CO}} = 123 \text{ \AA}^2$ bei einem Spiegelwinkel von $\vartheta = 40^\circ$ und einer Energie der He-Atome von $E_{\text{He}} = 60 \text{ meV}$ /79/. Umgerechnet auf die experimentellen Bedingungen, die den In-Phase He-Streudaten dieser Arbeit zugrunde liegen ($\vartheta = 68.4^\circ$, $E_{\text{He}} = 67 \text{ meV}$), erhält man schätzungsweise $\Sigma_{\text{CO}} \approx 180 \text{ \AA}^2$. Die diffus streuende Fläche $F_{\text{CO}} = \Sigma_{\text{CO}}/2$, die einem CO-Molekül auf der Oberfläche zugeordnet werden kann, ist wesentlich größer als die geometrische Abmessung des Moleküls. Zum Vergleich: Die Fläche der Einheitszelle der Pt(111)-Oberfläche beträgt $6.64 \text{ \AA}^2$.

In ähnlicher Weise wie für ein CO-Molekül, kann einer durch Ionenbeschuß erzeugten Pt(111)-Leerstelle ein Streuquerschnitt von $\Sigma_{\text{L}} = 150 \text{ \AA}^2$ zugeordnet werden ($\vartheta = 42^\circ$, $E_{\text{He}} = 16 \text{ meV}$) /96/. Die Bestimmung von Σ_{Pt} einzelner Pt-Atome und Σ_{Ag} einzelner Ag-Atome auf der Pt(111)-Oberfläche gelang bisher noch nicht. Denn bei den tiefsten Temperaturen (ca. 80K), die mit dem vorhandenen Manipulator erreicht werden konnten, sind Pt-Atome auf der Pt(111)-Fläche noch ausreichend mobil, so daß Cluster gebildet werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß sich Σ_{Pt} und Σ_{Ag} nicht sehr von Σ_{CO} oder Σ_{L} unterscheiden. Deshalb wird für die nachfolgende Bestimmung der Streuquerschnitte von Clustern aus mehreren Atomen von einem Streuquerschnitt für einzelne Pt- und Ag-Atome von $180 \text{ \AA}^2$ ausgegangen.

Der Streuquerschnitt eines zweidimensionalen Clusters Σ_{Cluster} kann mit Hilfe des folgenden Konzepts /25/ näherungsweise aus dem Streuquerschnitt Σ eines isolierten Atoms berechnet werden: Σ_{Cluster} ergibt sich aus der Summe der einzelnen Streuquerschnitte Σ der Clusteratome, abzüglich des geometrischen, mehrfach summierten und anordnungsabhängigen Überlapps. Wird Σ_{Cluster} durch die Zahl der ihn konstituierenden Atome geteilt, erhält man den effektiven Streuquerschnitt pro Clusteratom Σ'_{Cluster} . Er nimmt ab mit wachsender Clustergröße im Falle kompakter Cluster.

Abb.43 verdeutlicht die Bestimmung von Σ'_{Cluster} für einige Cluster unter der Annahme eines um das einzelne Adatom kreisförmigen Σ . Aus einer Vorgabe für Σ errechnet sich der Radius R und die Winkel α , β und γ . Daraus ergeben sich die Werte der Kreissegmente F_1 , F_2 , F_3 , F_4 und F_5 , aus denen beliebige kompakte zweidimensionale Cluster auf einer (111)-Fläche konstruiert werden können.

Die nachfolgende Tabelle faßt das Ergebnis für Cluster einer Größe ≤ 12 unter Vorgabe von $\Sigma = 180\text{\AA}^2$ zusammen. Abb.44 verdeutlicht graphisch die Abhängigkeit des effektiven Streuquerschnitts Σ' verschiedener Cluster von Σ .

$$R = \sqrt{\frac{\Sigma}{2\pi}} \quad , \quad \sin \alpha = \frac{d}{2R}$$

$$\beta = 120^\circ + 2\alpha \quad , \quad \gamma = 60^\circ + 2\alpha$$

$$F_0 = \pi \cdot R^2 \quad , \quad F_1 = \frac{\beta}{360} \cdot \frac{\Sigma}{2} \quad , \quad F_2 = \frac{d}{2} \sqrt{R^2 - \frac{d^2}{4}}$$

$$F_3 = \frac{\sqrt{3}}{4} d^2 \quad , \quad F_4 = \frac{\gamma}{360} \cdot \frac{\Sigma}{2} \quad , \quad F_5 = \frac{\alpha}{180} \cdot \frac{\Sigma}{2}$$

Zahl der Cluster-atome	F_0	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	Σ_{Cluster} in $\text{\AA}^2$	Σ'_{Cluster} in $\text{\AA}^2$
1	1	-	-	-	-	-	180	180
2	1	-	2	-	-	2	238.8	119.4
3	-	3	3	1	-	-	274.7	91.6
4	-	2	4	2	2	-	310.7	77.7
5	-	2	5	3	2	1	346.7	69.3
6	-	3	6	4	-	3	382.8	63.8
7	-	-	6	6	6	-	396.0	56.6
8	-	1	7	7	4	2	432.1	54.0
9	-	2	8	8	2	4	504.2	52.0
10	-	3	9	9	-	6	517.2	50.4
11	-	1	9	11	4	4	517.5	47.0
12	-	-	9	13	6	3	530.8	44.2

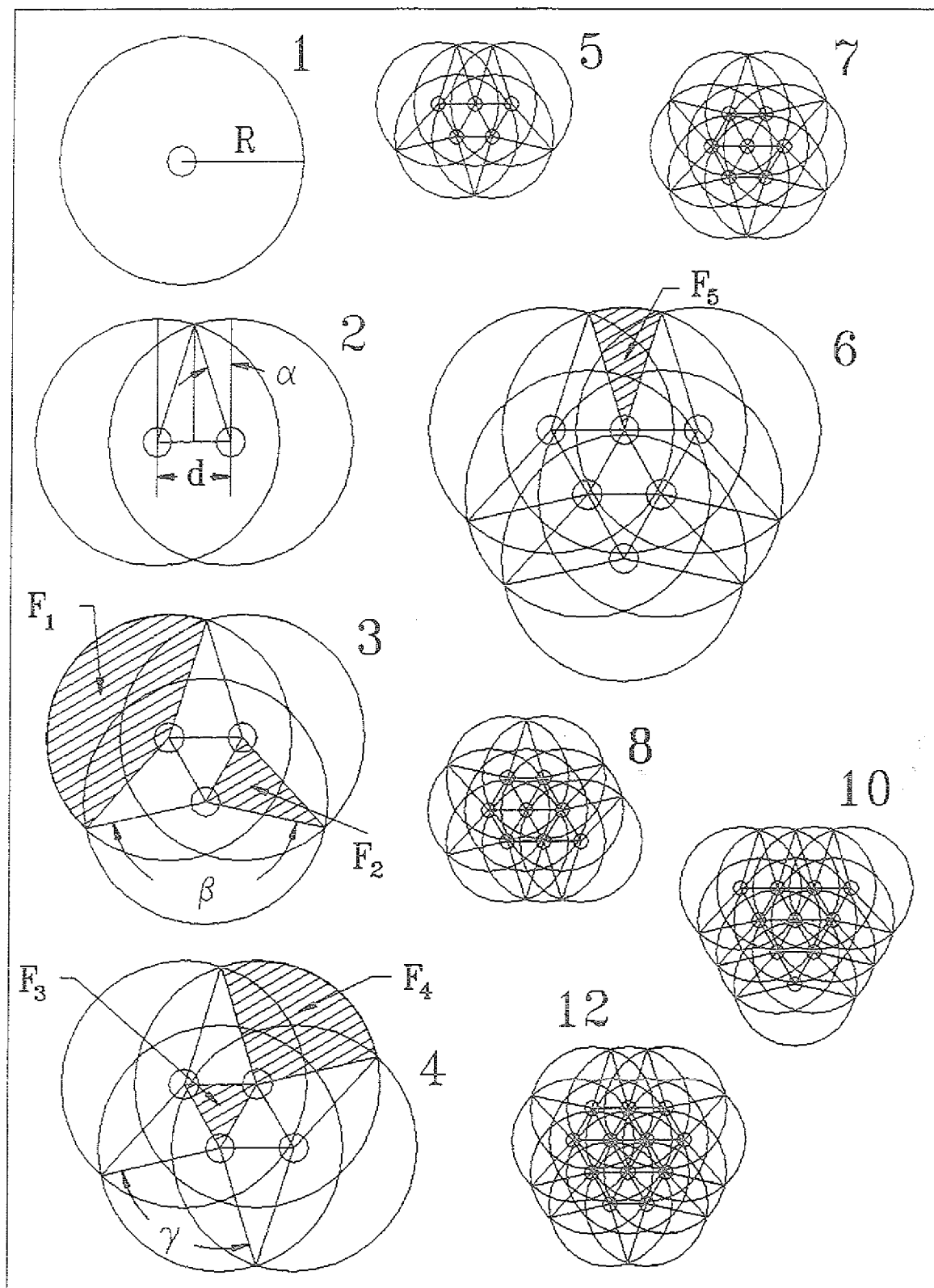


Abb.43 :

Geometrische Näherung des Streuquerschnitts größerer Cluster mit Hilfe des Überlapp-Konzepts. Der diffus streuende Oberflächenbereich $F = \Sigma/2$ eines isolierten Adatoms wird als kreisförmig angenommen. Für größere Cluster aus Atomen auf bekannten Gitterpositionen läßt sich die insgesamt streuende Fläche aus der Überlagerung der kreisförmigen Bereiche um einzelne Clusteratome bestimmen. Alle auf diese Weise konstruierbaren Flächen ergeben sich aus der Summe kleinerer Teilflächen: Aus einer Kreisfläche und den Flächen F_1 bis F_5 . Die Cluster aus 5,7,8,10 und 12 Atomen sind aus Gründen der Übersicht kleiner dargestellt.

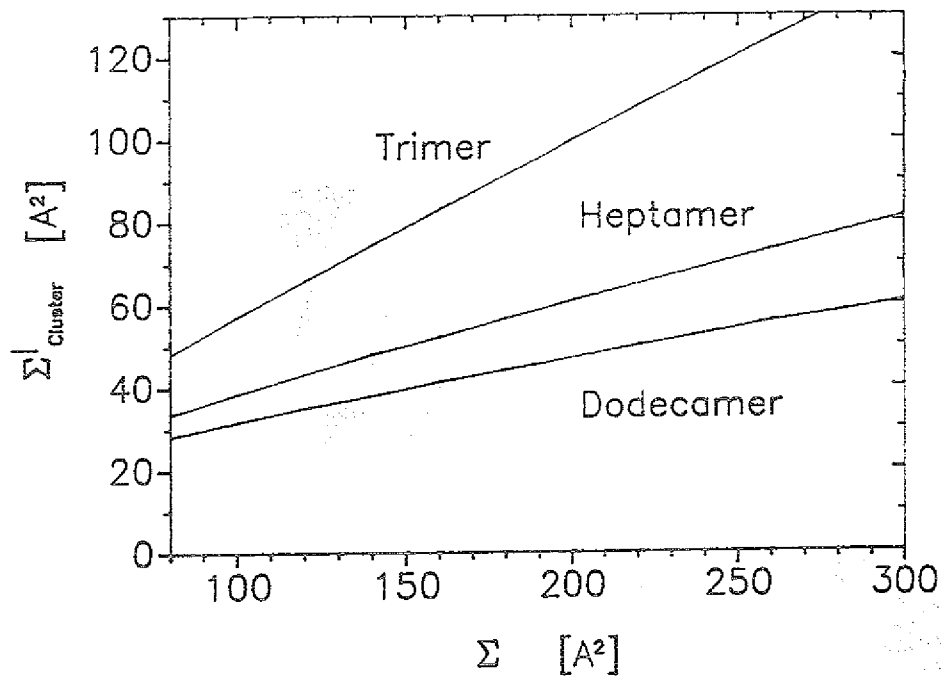


Abb.44 :
Der effektive Streuquerschnitt Σ' eines kompakten 3-atomigen, 7-atomigen und 12-atomigen Clusters als Funktion des Streuquerschnitts Σ eines isolierten Adatoms

Anhang B

Die Beschreibung der erhöhten Flächenkeimdicke des Wachstumssystems Pt/Pt(111) mit Ratengleichungen

Die Entwicklung der Clustergrößenverteilung zu Beginn des Kristallwachstums und die Entstehung einer bestimmten Keimdicke läßt sich durch einen Satz gekoppelter, nichtlinearer Differentialgleichungen beschreiben. Unter Berücksichtigung atomarer Prozesse während des Wachstums modelliert jede der Gleichungen die zeitliche Änderung der Clusterdichte einer bestimmten Clustergröße. Als erster benutzte Frenkel /40/ ein System aus Ratengleichungen in seinem Modell der Keimbildung. Während er sich auf die Behandlung von Monomeren und Dimeren beschränkte, erweiterte Zinsmeister /40/ diesen Ansatz auf Cluster beliebiger Größe. Im folgenden werden die Ratengleichungen in der häufig verwendeten Gestalt aufgestellt und diskutiert, wie sie Venables /46/ entwickelte.

Dieser Anhang B erläutert, wie mit Hilfe derartiger Ratengleichungen eine hohe Dichte aus Heptameren auf einer Pt(111)-Fläche bei 500K beschrieben werden kann. Bei 400K, aber sonst identischen Parametern, ergibt sich wie im Experiment eine wesentlich kleinere Keimdicke. Die folgenden atomaren Prozesse werden berücksichtigt:

- Deposition eines Atoms auf der Fläche,
- Diffusion von Adatomen,
- Entstehung von mehratomigen Clustern durch Anlagerung von Adatomen,
- Zerfall von Clustern durch Lösen einzelner Adatome.

Weitere Annahmen sind:

- Unter den Konfigurationen einer Clustergröße ist diejenige mit der höchsten Symmetrie auch die stabilste. Um diese Atomanordnung zu erreichen, können sich die Clusteratome so schnell umlagern, daß pro Clustergröße für Anlagerungs- oder Zerfallsprozesse nur eine Clusterkonfiguration betrachtet zu werden braucht.
- Die Verteilung der Cluster auf der Fläche ist homogen.

- Die Wahrscheinlichkeit, mit der sich ein Adatom an einen Cluster anlagert, ist abhängig von dessen Größe und der Konfiguration. Dies wird durch Einfangzahlen σ_k (capture numbers) für k-atomige Cluster berücksichtigt.
- Die Zerfallswahrscheinlichkeit eines Clusters durch Lösen eines Adatoms hängt ebenfalls ab von der Größe des Clusters und seiner Konfiguration. Ablösezahlen β_k für k-Cluster tragen diesem Umstand Rechnung.

Die Ratengleichungen beschreiben unter Berücksichtigung der oben angeführten Prozesse und Annahmen die Entstehung und das Wachstum von Clustern als einen sequentiellen Vorgang. Das Weiterwachsen oder der Zerfall eines Clusters führt zur Entstehung eines Clusters benachbarter Clustergröße unter Anlagerung oder Freisetzung eines Adatoms (s. Abb.45).

Mit der Rate Γ_{k-1}^+ entstehen pro Flächeneinheit Cluster der Größe k aus (k-1)-Clustern und einem Adatom. Der Zerfall der k-Cluster in (k-1)-Cluster unter Ablösen eines Adatoms erfolgt mit der Rate Γ_k^- bezogen auf eine Flächeneinheit. Für die Änderung der (Flächen-) Dichte n_k der k-Cluster ergibt sich dann mit der Begasungsrate R das folgende gekoppelte System aus Ratengleichungen:

$$\begin{aligned} n_1 &= R + 2\Gamma_2^- + \sum_{\ell=3}^m \Gamma_{\ell}^- - 2\Gamma_1^+ - \sum_{\ell=2}^m \Gamma_{\ell}^+ \\ n_2 &= \Gamma_1^+ + \Gamma_3^- - \Gamma_2^+ - \Gamma_2^- \\ &\dots \\ n_k &= \Gamma_{k-1}^+ + \Gamma_{k+1}^- - \Gamma_k^+ - \Gamma_k^- \\ &\dots \\ n_m &= \Gamma_{m-1}^+ + \Gamma_{m+1}^- - \Gamma_m^+ - \Gamma_m^- \end{aligned}$$

Die Gleichung für die Adatomdichte n_1 ist abhängig von den speziellen Kondensationsbedingungen des betrachteten Wachstumsystems. Mit einer Sublimationsenergie für Pt von ca. 6eV pro Atom /44/ kann eine Desorption von Pt-Atomen in die Gasphase bei Substrattemperaturen der He-Streuexperimente vernachlässigt werden. Die Adsorption der Pt-Atome ist irreversibel. Eine thermodynamische Gleichgewichtskonzentration von isolierten Pt-Adatomen wird im folgenden vernachlässigt. Die Gleichung für die Änderung der Adatomdichte berücksichtigt daher neben den Bildungs- und Zerfallsraten der Multimere nur die Begasungsrate R. Für die Entstehungsrate Γ_k^+ der (k+1)-Cluster bzw. der Zerfallsrate Γ_k^- der k-Cluster gilt:

$$\Gamma_k^+ = \sigma_k v_D \frac{n_1}{n_s} n_k \quad , \quad \Gamma_k^- = \beta_k v_D n_k$$

mit

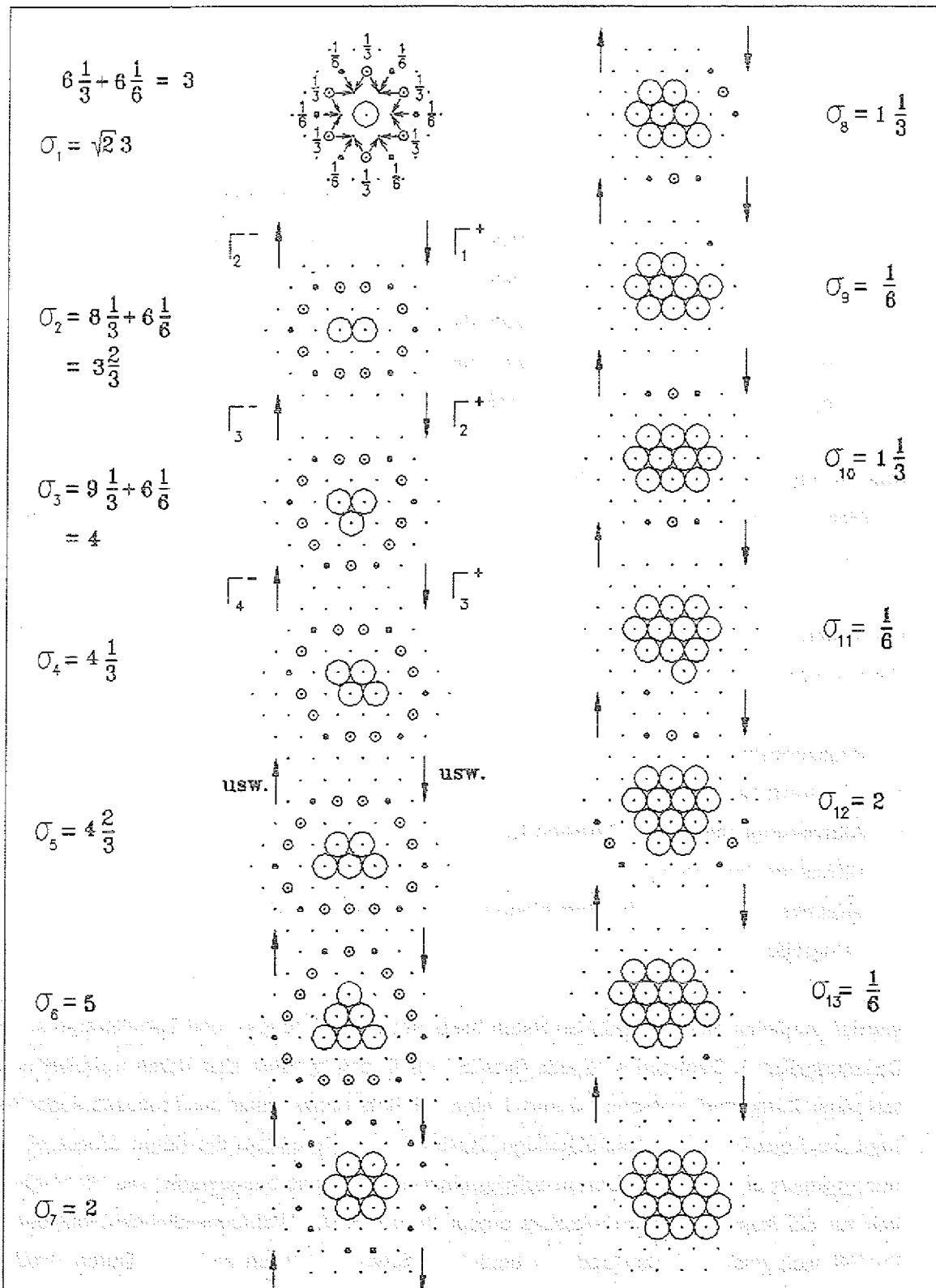
$v_D = v_0 e^{(-E_D/kT)}$	:	Diffusionsfrequenz der Adatome,
n_1	:	Zahl der Adatome pro Flächeneinheit,
n_k	:	Zahl der k-Cluster pro Flächeneinheit,
n_s	:	Zahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit,
σ_k	:	Einfangzahl,
β_k	:	Ablösezahl.

Abb.45 und Abb.46 erläutern die Bestimmung der Einfangzahlen σ_k und Ablösezahlen β_k . Da die Dichte kleiner Cluster im Mittelpunkt der Betrachtung stand, wurde die Entstehungskette der Cluster bei $m=14$ abgebrochen.

Die Untersuchung dieser Ratengleichungen erfolgte mit einem stochastischem Verfahren: Unter Vorgabe von Anfangswerten für die freien Parameter

- Begasungsrate R ,
- Substrattemperatur T ,
- Aktivierungsenergie für Diffusion E_D ,
- Diffusionsversuche v_0 ,
- effektive nächste-Nachbar Paarbindungsenergie $E_b(k)$ und der
- Feldgröße,

werden zunächst alle auftretenden Raten bestimmt (Entstehungs-, und Zerfallsraten sowie die Begasungsrate). Dannach wird jede Rate auf die Gesamtsumme aller Raten normiert und mittels einer Zufallszahl zwischen 0 und 1 eine der Raten bzw. einer der Prozesse ausgelost. Es folgt die Korrektur der entsprechenden Clusterdichten. Nachdem die Raten erneut berechnet und normiert sind, wird wiederum zufällig einer der Prozesse ausgewählt. Die Wahrscheinlichkeit für die Auswahl eines Prozesses entspricht somit der Wahrscheinlichkeit, mit der dieser Prozeß sich relativ zu den anderen berücksichtigten Prozessen ereignet. Durch wiederholte Auslosung, Ratenberechnung und Normierung läßt sich die Entwicklung der Clustergrößenverteilung untersuchen.



← Abb.45 :

Die in den Ratengleichungen berücksichtigte Entstehungs- und Zerfallskette kleiner Cluster. Die Eingangsanzahlen σ_i der Cluster ist die Summe der Wahrscheinlichkeiten, mit der isolierte Atome von übernächste-Nachbarpositionen bezüglich Randatomen auf nächste-Nachbarplätze diffundieren können. Für ein isoliertes Atom sind die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Positionen angegeben, für alle größeren Cluster sind sie graphisch dargestellt (offene kleine Kreise : $1/3$, fette kleine Punkte: $1/6$). Bei der Bestimmung der Eingangsanzahlen für Cluster aus mehr als 7 Atomen werden nur diejenigen Anlagerungsplätze berücksichtigt, die zur nächstgrößeren Clusterkonfiguration führen. Die Motivation hierfür ist, daß eine Anordnung aus 6 Atomen um ein Zentralatom auch innerhalb größerer Cluster sehr stabil und eine Umlagerung von Atomen innerhalb solcher Cluster unwahrscheinlich ist. Eine Veränderung der Clusterkonfiguration durch Diffusion von Randatomen, die zu einer Situation führt, bei der das Randatom nur eine nächste-Nachbar-Bindung an ein Clusteratom besitzt, wird vernachlässigt.

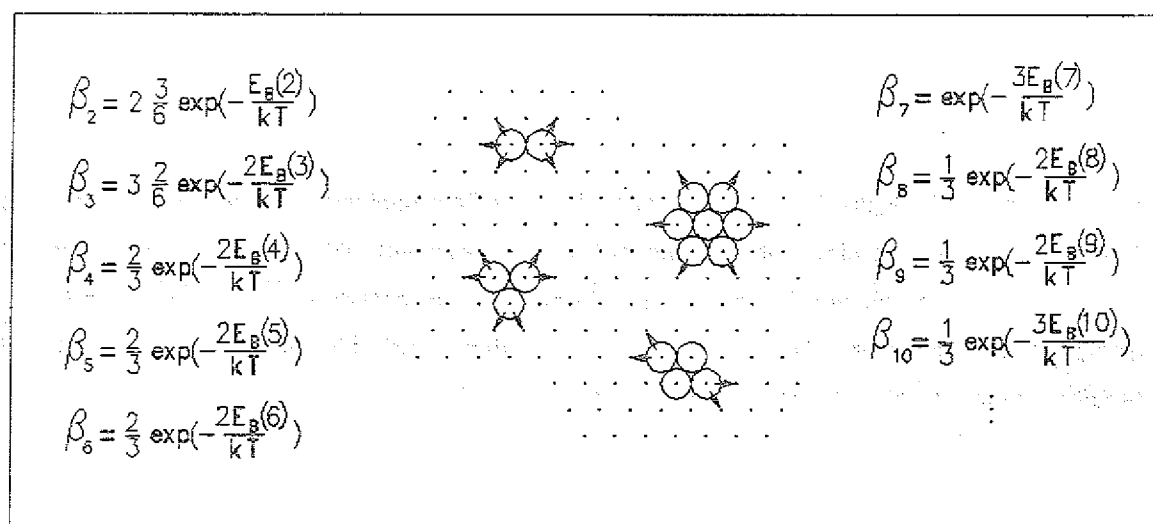


Abb.46 :

Die Zerfallszahlen β_i kleiner Cluster auf einer (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls. Die Werte der Zerfallszahlen β_i ergeben sich aus der Zahl der Randatome mit den wenigsten nächste-Nachbar-Bindungen multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit zum Lösen eines der Randatome (exponentieller Faktor mit von der Clustergröße abhängiger, effektiver nächste-Nachbar-Bindung). Dieses Produkt wird dann noch multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, mit der ein sich lösendes Randatom eine Gitterposition erreicht, auf die die Pfeile in der Abbildung weisen. Für das Erreichen jeder der 6 prinzipiell möglichen Diffusionsplätze um ein Atom wird eine Wahrscheinlichkeit von $1/6$ angenommen.

Die Rechnung erfolgte mit einer Feldgröße von 9×10^4 , das entspricht einem Feld von 300 Atomen mal 300 Atomen. Dieser Wert wurde der mittleren Terrassenbreite der im Experiment verwendeten Pt-Oberfläche angepaßt. R erhielt den Wert von 0.002 ML/s, da die He-Streuexperimente zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Anfangssteigung mit dieser Begasungsrate erfolgten. Pt-Atome diffundieren auf einer Pt(111)-Oberfläche noch bei 80K auf der Zeitskala von einer Minute. Dies zeigen Untersuchungen mit dem Feldionenmikroskop von Basset und Webber /44/. Die Aktivierungsenergie für die Adatomdiffusion E_D läßt sich aus diesen Angaben zu $E_D \approx 0.23 \text{ eV}$ abschätzen. Die Zahl der Diffusionsversuche wurde zu $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ festgelegt¹.

Das Ziel der Untersuchung der Ratengleichungen bestand darin, einen Parametersatz $E_b(k)$ zu finden, der zu einer hohen Dichte kleiner Cluster bei 500K und einer geringen Keimdichte bei 400K führt.

Clustergröße k	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$E_b(k)$ in eV :	.300	.285	.270	.255	.240	.235	.230	.225	.220	.215	.210	.205	.200

Mit den Werten für $E_b(k)$ der Tabelle beschreiben die Ratengleichungen die Clusterverteilung in Abb.47. Es baut sich eine hohe Dichte aus Heptameren auf. Wenn die Rechnung bei 400K und ansonsten identischen Parametern durchgeführt wird, entsteht dagegen nur eine vernachlässigbare Dichte kleiner Cluster. Es bildet sich nahezu ausschließlich der größte in den Ratengleichungen berücksichtigte Cluster aus 14 Atomen. Das ist gleichbedeutend mit dem Wachstum großer Inseln, die Keimdichte ist daher bei 400K wesentlich geringer.

¹ Schon wenn nur zwei Adatome auf der Fläche bei 500K existieren, beträgt die Wahrscheinlichkeit für die Deposition eines weiteren Pt-Adatoms nur ca. 0.02% relativ zur Wahrscheinlichkeit der Dimerbildung, des einzigen außerdem möglichen Prozesses. Bei endlichen Dichten kleiner Cluster überwiegen bei weitem die Bildungs- und Zerfallsprozesse. Demzufolge spielt in den Rechnungen eine Unsicherheit in ν_0 um $\pm$ eineinhalb Größenordnungen keine Rolle. Mit höherem ν_0 verlängert sich allerdings entsprechend die Rechenzeit bis zur Deposition einer bestimmten Zahl von Atomen.

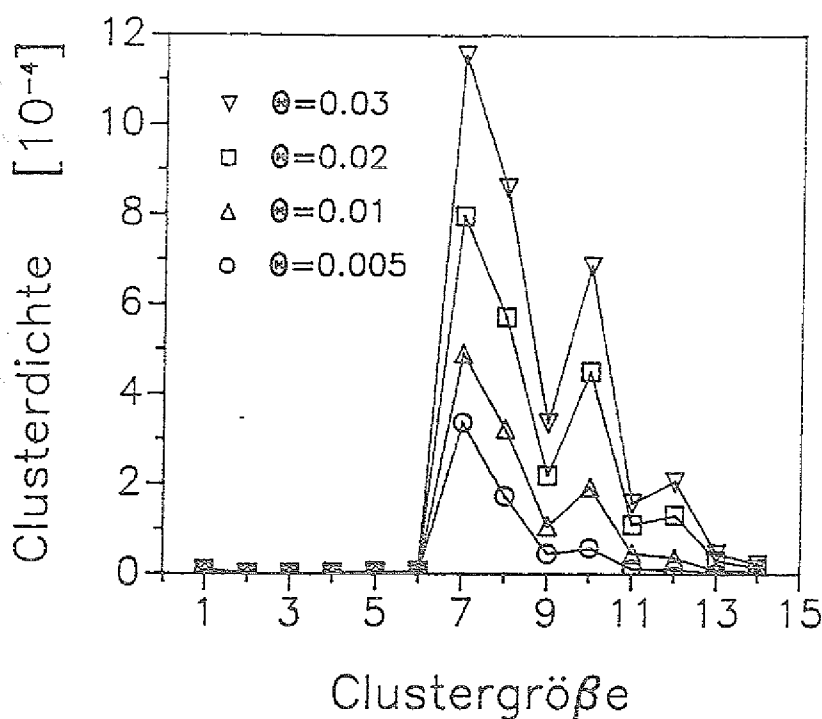


Abb.47 :

Mittels Ratengleichungen berechnete Clusterverteilungen bei kleinen Bedeckungen. Der Parameter der Kurvenschar θ bezeichnet die Zahl der Adsorptionsereignisse bezogen auf die Gittergröße von 9×10^4 Atomen. Ebenso bezieht sich der Wert der Clusterdichte auf diese Gittergröße.

Dieser 'erfolgreiche' Parametersatz $E_b(k)$ ist in Abb.48 zusammen mit Werten für die effektive Paarbindungsstärke kleiner Cluster dargestellt, die von Hansen et al. /43/ unter Anwendung der 'effective medium' Theorie berechnet wurden. Nicht nur qualitativ verläuft die monotone Abnahme beider Parametersätze sehr ähnlich, auch die Absolutwerte unterscheiden sich nur um ca. 20% .

Eine Variation der 'erfolgreichen' Werte $E_b(k)$ hat folgende Auswirkungen auf die Keimdichte: Die Absolutwerte und die Abnahme von $E_b(k)$ um ca. 0.07eV vom Dimer bis zum Heptamer ermöglichen die schnelle Überwindung der Stabilitätslücke bis zum Heptamer. Die Bildung der siebenatomigen Cluster geschieht noch effektiver, wenn die anfängliche Abnahme von $E_b(k)$ stärker erfolgt oder die Absolutwerte gleichermaßen erhöht werden. Für Cluster größer als Heptamere dürfen jedoch die Werte von $E_b(k)$ nicht größer als ca. 0.23eV sein, wenn das Weiterwachsen der kleinen Cluster effektiv gehemmt und gleichzeitig die Abnahme $E_b(k)$ oberhalb des Heptamers ähnlich flach verlaufen soll, wie der Datensatz von Hansen et al. .

Der 'erfolgreiche' Satz von Werten $E_B(k)$ ist somit derjenige mit den höchsten Absolutwerten, der bei vergleichbarer Abnahme der Paarbindungsstärke E_B des Dodecamers relativ zum Dimer die größtmögliche Ähnlichkeit mit den Ergebnissen von Hansen et al. in bezug auf den Verlauf von $E_B(k)$ als Funktion der Clustergröße aufweist.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß die erhöhte Keimdichte des Wachstumssystems Pt/Pt(111) auch theoretisch mittels Ratengleichungen unter Annahme realistischer Parameter beschrieben werden kann. Notwendig für die Ausbildung einer erhöhten Dichte kleiner Cluster ist eine Abnahme der effektiven Bindung an nächste Nachbarn als Funktion der Clustergröße, wie sie auch von Hansen et al. /43/ im Rahmen der 'effective medium' Theorie berechnet wurde.

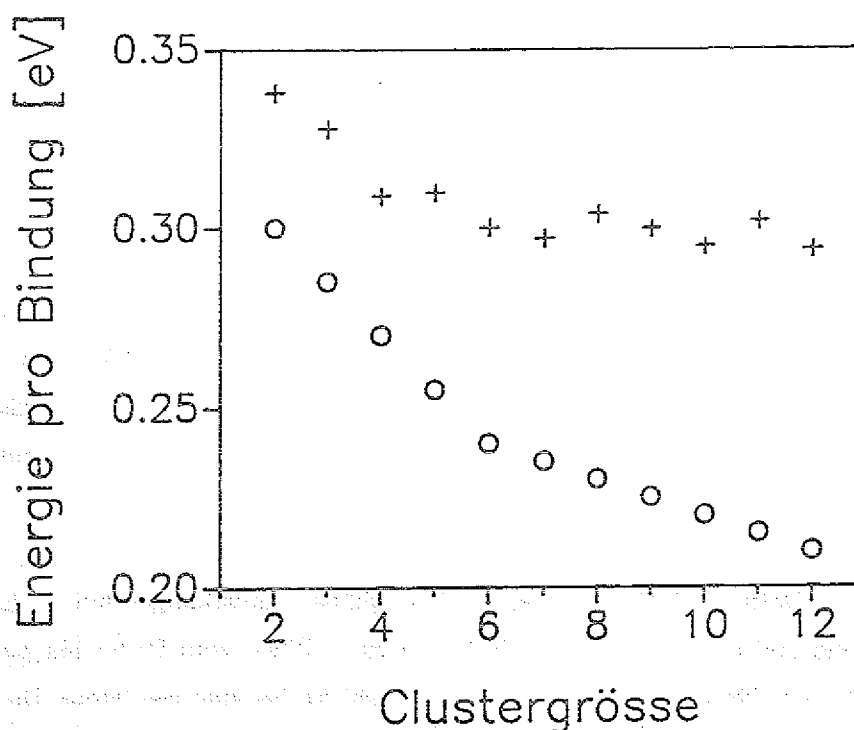


Abb.48 :

Die Abhängigkeit der effektiven nächste-Nachbar-Bindung von der Clustergröße. Die offenen Kreise markieren diejenigen Bindungsenergien $E_B(i)$, mit denen die im Text erläuterten Ratengleichungen die Clusterverteilung in Abb.47 beschreiben. Zum Vergleich sind molekulardynamisch berechnete Werte von Hansen et al. /43/ (+) eingetragen.

Anhang C

Elektronenbeugung an gestuften homogenen und inhomogenen Oberflächen

Isolierte Atome, Moleküle und Cluster oder Inseln einer lateralen Dimension von weniger als ca. $12\text{\AA}$ auf einer Pt(111)-Oberfläche streuen thermische He-Atome in hohem Maße diffus, d.h. in einen großen Raumwinkelbereich (s. Abschnitt 2.4). Wenn eine Fläche mit vielen dieser kleinen Strukturen bedeckt ist, verteilt sich die gestreute He-Intensität über den gesamten Halbraum. Die He-Intensität in Spiegelrichtung und in die Richtungen des übrigen Halbraums kann im Vergleich zur reinen Oberfläche sehr geringe Werte annehmen. Eine derartige, strukturell bedingt stark diffus streuende Morphologie liegt beispielsweise vor, wenn eine halbe Monolage Ag auf eine Pt(111)-Fläche bei 800K deponiert wird (vergl. Abschnitt 4.3). Mit einem He-Streuinstrument, das wie im vorliegenden Fall nur einen moderaten dynamischen Bereich besitzt (s. Abschnitt 2.5), ist eine winkelabhängige Modulation der gestreuten He-Intensität nicht detektierbar. Mit der verfügbaren He-Streuapparatur konnten deshalb, über eine Abschätzung der Größe und Aussagen über die Verteilung der vollständig diffus streuenden Strukturen hinaus, keine weiteren, etwa strukturellen Informationen gewonnen werden². Auf der Grundlage der vorhandenen He-Streudaten ist beispielsweise nicht entscheidbar, ob die diffuse Streuung durch Adstrukturen verursacht wird (gestufte Fläche mit homogenen Schichten) oder ob sie möglicherweise auf in die oberste Schicht eingebettete kleine Cluster zurückzuführen ist (inhomogene Schichten, 'Oberflächenlegierung'). In Abb.49 sind die zwei Oberflächenmorphologien schematisch dargestellt.

Die in der verwendeten He-Streuapparatur ebenfalls durchführbare Beugung von niederenergetischen Elektronen an Oberflächen (LEED) ist wesentlich unempfindlicher für strukturell bedingte, diffus elastische Streuung. Sie erlaubt die Unterscheidung beider Situationen unter den Annahmen, daß die kinematische Näherung³ anwendbar ist, sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen materialunabhängig verhält und ihre Abhängigkeit von der Energie der Elektronen vernachlässigt werden darf ('Universalkurve') /83/. Bei einem festen Einfallswinkel des

² Prinzipiell allerdings sind durch eine Untersuchung der diffus elastisch gestreuten He-Intensität derartige Informationen zugänglich /81/.

³ Die kinematische Näherung basiert auf der Annahme, daß alle Atome unabhängig voneinander nur die einfallende Welle elastisch streuen (elastische Einfachstreuung). Die Richtungen, in denen Intensitätsmaxima vorliegen, werden unabhängig von der tatsächlichen Komplexität des Streuprozesses nur durch die relative Phase der innerhalb einer Einheitszelle gestreuten Wellen bestimmt.

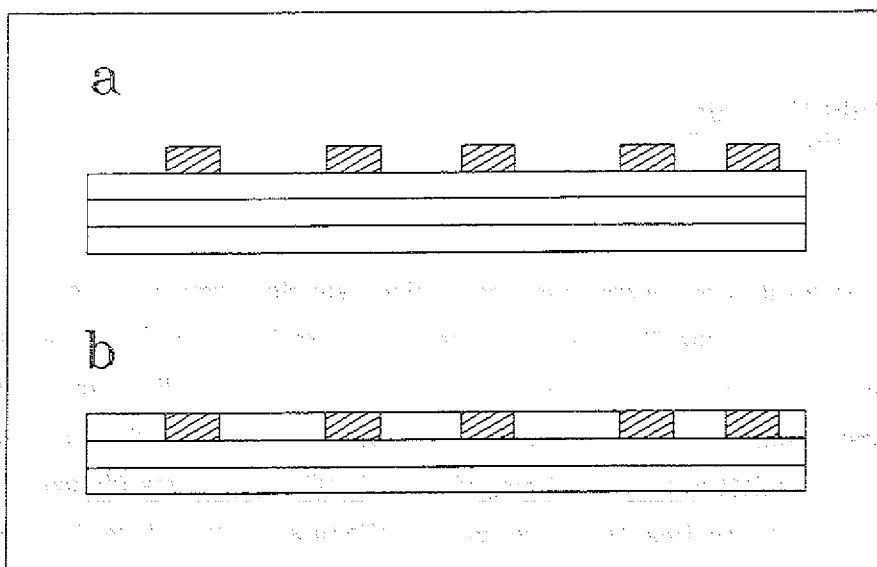


Abb.49 :
Schematische Darstellung von Adstrukturen auf einem Substrat (oben)
und einer auf die oberste Schicht beschränkten Oberflächenlegierung (unten)

Elektronenstrahls läßt sich durch eine Variation der Elektronenenergie eine konstruktive (In-Phase) oder destruktive (Anti-Phase) Interferenz der von Atomen in benachbarten Schichten reflektierten Elektronenwellen einstellen. Dieser Anhang C zeigt, daß unter obigen Annahmen im Gegensatz zur Situation einer Oberflächenlegierung (Abb.49,b) im Falle von kleinen Adstrukturen (Abb.49,a) ein deutlicher Unterschied zwischen den Halbwertsbreiten von gemessenen Profilen der gespiegelten Elektronen-Intensität bei In- und Anti-Phase Streubedingungen zu erwarten ist.

Für die nachfolgend beschriebene Ableitung einer eindimensionalen Beziehung für die gestreute Elektronenintensität werden die ersten drei Schichten der Oberfläche durch lineare Ketten aus Atomen angenähert. Ausgangspunkt der Betrachtung ist die in Abb.50 skizzierte Seitenansicht einer Oberfläche. Die offenen bzw. geschlossenen Kreise symbolisieren Atome einer unterschiedlichen Atomsorte. 'Lineare' Cluster der Atomsorte B sind in eine Matrix der Atomsorte A eingebettet. Näherungsweise wird von einer Einheitszelle aus einer geraden Anzahl von m Atomen ausgegangen, die aus zwei 'linearen' Clustern beider Atomsorten aus jeweils $m/2$ Atomen besteht. Die gesamte Kette setzt sich aus n Einheitszellen zusammen. Im Rahmen der kinematischen Näherung führt eine Wahl der Elektronenenergie und des Ein- und

Ausfallwinkels der ebenen Wellen zusammen mit dem äquidistanten Abstand der Atome zu einer festen Phasenbeziehung von φ_x zwischen ebenen Wellen, die von benachbarten Atomen innerhalb einer Schicht gestreuten wurden. Die Streuamplitude der ersten Schicht ergibt sich unter Berücksichtigung von φ_x aus der Summe aller atomaren Streuamplituden. Dabei bezeichnet S_1 die Streuamplitude von Atomen der Atomsorte A in der ersten Schicht (offene Kreise) und entsprechend S'_1 diejenigen von B-Atomen in der ersten Schicht (gefüllte Kreise).

$$A = \frac{1}{\frac{mn}{2} \cdot (S_1 + S'_1)} (S'_1 + S_1 \cdot e^{-i \cdot \varphi_x \cdot m/2}) \sum_{j=1}^{m/2} e^{-i \cdot \varphi_x \cdot (j-1)} \sum_{\ell=1}^n e^{-i \cdot \varphi_x \cdot (\ell-1)m} \quad (GL1)$$

es gilt:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{m/2} e^{-i \cdot \varphi_x \cdot (j-1)} &= \frac{1 - e^{-i \cdot \varphi_x \cdot m/2}}{e^{-i \cdot \varphi_x}} \\ &= \frac{\sin(\varphi_x \cdot m/4)}{\sin(\varphi_x/2)} \cdot e^{-i \cdot \varphi_x \cdot m/4} e^{i \cdot \varphi_x/2} \end{aligned} \quad (GL2)$$

Mit Hilfe der letzten Beziehung können die beiden Summen über j und ℓ als Faktoren geschrieben werden:

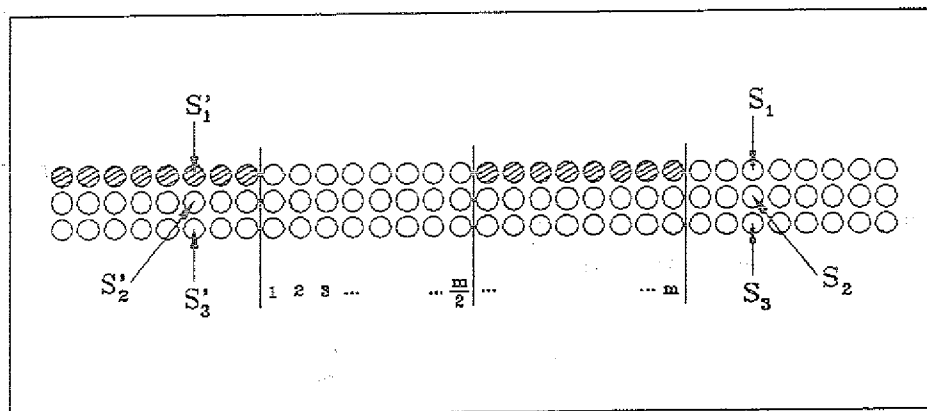


Abb.50 :

Skizze des Ansatzes für die Rechnung in Anhang C. Es ist ein zur Oberfläche senkrechter Schnitt (drei Schichten) dargestellt. Offene Kreise markieren Pt-Atome, schraffierte Kreise symbolisieren Ag-Atome. Eine Einheitszelle besteht aus einer geraden Zahl von m Atomen. S_i bezeichnet die Streuamplitude für Pt-Atome der i -ten Schicht. S'_1 bezeichnet die Streuamplitude der Ag-Atome der ersten Schicht, S'_2 und S'_3 diejenigen der Pt-Atome unter diesen Ag-Bereichen in der zweiten und dritten Schicht.

$$A = \frac{2}{mn(S_1 + S_2)} (S_1' + S_1 e^{-i\varphi_x m/2}) \frac{\sin(\varphi_x m/4)}{\sin(\varphi_x/2)} \frac{\sin(\varphi_x mn/2)}{\sin(\varphi_x m/2)} e^{-i\varphi_x m/4} e^{i\varphi_x/2} e^{-i\varphi_x mn/2} e^{i\varphi_x m/2} \quad (GL3)$$

Zur Vereinfachung der Terme kann man C definieren: $C = \frac{2}{mn(S_1 + S_1')} \quad (GL4)$

Das Quadrat der komplexen Streuamplitude ergibt die gestreute Intensität I in der zur Berechnung von φ_x festgelegten Ausfallsrichtung:

$$I = A \cdot A^+ = C^2 (S_1' + S_1 e^{-i\varphi_x m/2})(S_1' + S_1 e^{+i\varphi_x m/2}) \cdot \frac{\sin^2(\varphi_x m/4)}{\sin^2(\varphi_x/2)} \cdot \frac{\sin^2(\varphi_x mn/2)}{\sin^2(\varphi_x m/2)} \quad (GL5)$$

Die $\sin^2$ -Brüche werden maximal, wenn jeweils der Nenner und gleichzeitig der Zähler verschwindet. Der erste Bruch liefert unter Berücksichtigung dieser Forderung die Bragg-Bedingungen des Grundgitters für φ_x :

$$\varphi_x = 2\ell\pi \quad \text{mit } \ell \in \mathbb{Z}, \text{ soda\ss } \varphi_x : 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots \quad (GL6)$$

Eine genauere Betrachtung des ersten $\sin^2$ -Bruches zeigt, da\ss zwischen diesen prinzipiellen Bragg-Maxima weitere ($m/2 - 2$) wesentlich kleinere Nebenmaxima liegen. Bei den Minima zwischen diesen Nebenmaxima wird der Zähler Null, während gleichzeitig der Nenner ungleich Null ist, d.h. die Intensität verschwindet. Diese Minima werden angenommen, wenn der Wert von φ_x einem ganzzahligen Vielfachen von $4\pi/m$ entspricht (ausgenommen sind natürlich die Bragg-Positionen).

Der zweite $\sin^2$ -Bruch wird ebenfalls maximal bei gleichzeitigem Verschwinden von Zähler und Nenner. Er ergibt die Bedingung für φ_x , wo aufgrund der Periodizität m der Einheitszelle (in Einheiten von Atomabständen) Maxima möglich sind:

$$\varphi_x = 2\ell\pi/m \quad \text{mit } \ell \in \mathbb{Z}, \text{ soda\ss } \varphi_x : 0, \pm \frac{2\pi}{m}, \pm \frac{4\pi}{m}, \dots \quad (GL7)$$

Da der erste $\sin^2$ -Bruch au\sser an den Bragg-Positionen verschwindet, wenn φ_x einen Wert annimmt, der ganzzahligen Vielfachen von $4\pi/m$ entspricht, reicht es aus, den Ausdruck für die Streuamplitude A für die ungeradzahligen Vielfachen von $2\pi/m$, d.h. $\varphi_x : \pm 2\pi/m, \pm 6\pi/m, \pm 10\pi/m, \dots$ weiter zu betrachten.

In einem nächsten Schritt können die Streubeiträge von Atomen aus tieferen Schichten berücksichtigt werden, indem man in jeder Einheitszelle der 2. Schicht noch die φ_z -Komponente des Phasenunterschieds zweier ebener Wellen addiert, die an benachbart übereinander angeordneten Atomen gestreut wurden. S_2 bezeichnet die Streuamplitude von Atomen der Atomsorte A in der zweiten Schicht unter A-Atomen in der ersten Schicht und entsprechend S'_2 die Streuamplitude von A-Atomen in der zweiten Schicht unter B-Atomen der obersten Schicht. C' ist eine Normierungskonstante.

$$A = C' \left[(S'_1 + S_1 \cdot e^{-i\varphi_x m/2}) + (S'_2 + S_2 \cdot e^{-i\varphi_x m/2}) \cdot e^{-i\varphi_x} \right] \cdot \sum_{j=1}^{m/2} e^{-i\varphi_x (j-1)} \sum_{\ell=1}^n e^{-i\varphi_x (\ell-1)m} \quad (GL8)$$

Die zwei Summen über j und ℓ sind mit denjenigen aus der Gleichung (GL1) für A identisch und können auf der rechten Seite in Gleichung (GL8) ausgeklammert werden. Endliche gestreute Intensität wird somit auch bei Berücksichtigung der Streubeiträge der zweiten und analog tieferer Schichten allenfalls in die durch Gleichung (GL6) und (GL7) charakterisierten Richtungen gestreut. Die Streuamplitude A'' bei Betrachtung von gleich 3 Schichten ergibt sich (mit einer neuen Konstanten C'') analog:

$$A'' = C'' \left[S'_1 + S_1 \cdot e^{-i\varphi_x m/2} + (S'_2 + S_2 \cdot e^{-i\varphi_x m/2}) e^{-i\varphi_x} + (S'_3 + S_3 \cdot e^{-i\varphi_x m/2}) e^{-2i\varphi_x} \right] \cdot \sum_{j=1}^{m/2} e^{-i\varphi_x (j-1)} \sum_{\ell=1}^n e^{-i\varphi_x (\ell-1)m} \quad (GL9)$$

Die Streuamplitude S_i eines A-Atoms aus der i -ten Schicht läßt sich beschreiben als das Produkt aus dem Streufaktor f_A des Atoms und der Wahrscheinlichkeit P_j , mit der ein Atom der von oben gezählt j -ten Schicht zur elastischen Einfachstreuung beiträgt:

$$S_i = f_A P_j \quad (GL10)$$

Für B-Atome gilt analog:

$$S'_i = f_B P_j \quad (GL11)$$

Beide zu diskutierenden Oberflächenmorphologien a und b in Abb.49 führen nun bei einer Variation von φ_z zu unterschiedlichen Streuamplituden und damit verschiedenen Intensitäten: Bei einer Oberflächenlegierung (untere Skizze in Abb.49) ist $S_2 = S'_2$ und $S_3 = S'_3$. Denn die zweite und dritte Schicht besteht nur aus Atomen der Sorte A, es gilt $j=i$, und unter der Annahme der Gültigkeit der 'Universalkurve' ist die Eindringtiefe eines Elektrons bzw. P_j materialunabhängig [83]. Maxima sind möglich an den Bragg-Winkelpositionen des Grundgitters, bei dem der Term $e^{-i\varphi_x m/2}$ in (GL9) für $\varphi_x = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots$ gleich 1 wird, da m als eine gerade Zahl vorausgesetzt wurde. An Positionen, an denen φ_x Werte annimmt, die ungerad-

zahligen Vielfachen von $\pm 2\pi/m$ entsprechen, wird der Term $e^{-i\varphi_x m/2}$ gleich -1. Dies führt zu einer Beziehung für die Streuamplitude A'' in Gleichung (GL9), die unabhängig von φ_z ist. Bei einer Variation von φ_z um ganzzahlige Vielfache von $\pi/2$, d.h. bei allen beobachtbaren In- oder Anti-Phase Bedingungen, ist bei Vorliegen der durch die untere Skizze in Abb.48 angedeuteten Oberflächenmorphologie ein Maximum der Intensität nur genau an Bragg-Positionen zu erwarten. Die Halbwertsbreite eines an einer Bragg-Position mit endlichem Auflösungsvermögen gemessenen Intensitätsprofils sollte sich deshalb bei dieser Variation von φ_z nicht ändern.

Liegt dagegen die oben in Abb.49 skizzierte Situation vor, d.h. befinden sich die Cluster aus B-Atomen auf einer geschlossenen Schicht aus A-Atomen, so ist S'_1 gleich Null zu setzen. S_2 und S'_2 sowie S_3 und S'_3 unterscheiden sich jetzt, da P_j von der Position des Atoms relativ zur tatsächlich obersten Schicht abhängt. D.h. es ist nun wichtig, ob sich ein Atom in Ein- oder Ausfallsrichtung unter einer Adstruktur befindet oder nicht. Die Höhe der Maxima in der Nähe von Bragg-Positionen, die dadurch charakterisiert sind, daß φ_x den Wert von ungeradzahligem Vielfachen von $2\pi/m$ annimmt, ist nun eine Funktion von φ_z . Genau an einer Bragg-Position nimmt $\exp(-i\varphi_x m/2)$ den Maximalwert 1 an. Bei einer In-Phase Streubedingung ($\exp(-i\varphi_z) = \exp(-2i\varphi_z) = 1$) wird A'' somit größer sein als bei einer Anti-Phase Bedingung ($\exp(-i\varphi_z) = -1$, $\exp(-2i\varphi_z) = 1$). In den anderen Richtungen möglicher Maxima ist die Situation genau umgekehrt: Näherungsweise gilt $f_A \approx f_B$ und unter Berücksichtigung von $S'_1 \approx S_2 > S'_2 \approx S_3 > S_3$ lassen sich Terme in der Summe in den eckigen Klammern in GL9 der Größe nach ordnen. Man erkennt dann, daß bei einer Anti-Phase Bedingung die Amplitude A'' größer ist als bei einer In-Phase Bedingung. Es ist deshalb zu erwarten, daß die experimentell gemessene Halbwertsbreite eines Intensitätsprofils an einer Bragg-Winkelposition, insbesondere der Spiegelrichtung, jetzt bei einer Anti-Phase Bedingung eine größere Halbwertsbreite aufweist als bei einer In-Phase Bedingung.

Adstrukturen lassen somit bei einer Änderung von φ_z im Gegensatz zu in einer Matrix eingebetteten Clustern ein 'Atmen' der gemessenen Intensität an Bragg-Positionen, d.h. eine Variation der Halbwertsbreite des Profils erwarten.

Eine ausführliche Untersuchung der Elektronenbeugung an gestuften homogenen und inhomogenen Oberflächen mit Berechnungen von Intensitätsprofilen bei verschiedenen Bedeckungen und Verteilungen finden sich bei Wollschläger et al. /97/. Das qualitative Resultat der in diesem Anhang beschriebenen Ableitung stimmt mit den Ergebnissen dieser Autoren überein.

Literaturverzeichnis

- 1 M. Volmer, A. Weber : Z. Phys. Chem. **119**, 227 (1926)
J.N. Stranski, L. Krastanov : Ber. Akad. Wiss. Wien **146**, 797 (1938)
W.K. Burton, N. Cabrera, F.G. Frank : Phil. Trans. Roy. Soc. A **243**, 299 (1951)
O. Knacke, I.N. Stranski : Ergeb. d. exakt. Naturw. **26**, 383 (1952)
E. Bauer : Z. Kristallogr. **110**, 372 (1958)
- 2 *Basic Problems in Thin Film Physics*, hrsg. von R. Niedermeyer, H. Mayer,
Int. Symp. in Clausthal / Göttingen 1965, (Göttingen 1966)
K.L. Chopra : *Thin Film Phenomena*, (McGraw-Hill, New York 1969)
Handbook of Thin Film Technology, hrsg. von L.I. Maissel, R. Glang, (McGraw-Hill, New York 1970)
Epitaxial Growth, Part B, hrsg. von J.W. Matthews, (Academic, London 1975)
Thin Films from free atoms and particles, hrsg. von K.L. Klabunde, (Academic, London 1985)
Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces, hrsg. von M.G. Lagally, (Plenum, New York 1989)
- 3 P. Chanhari : *Elektronische und magnetische Werkstoffe*, Spektr. d. Wiss. **12**, 106 (1986)
- 4 J.L. Jewell, J.P. Harbison, A. Scherer : *Mikrolaser*, Spektr. d. Wiss. **1**, 88 (1992)
- 5 T.T. Tsong : *Atom-Probe Field Ion Microscopy*, (Cambridge Univ. Press, Cambridge 1990)
N. Ernst, G. Ehrlich : in *Topics in Current Physics*, Bd. 40, Kap. 4,
hrsg. von U. Ganser (Springer, Berlin 1986)
- 6 *Reflection High Energy Electron Diffraction and Reflection Imaging of Surfaces*,
hrsg. von P.K. Larsen, P.J. Dobson, (Plenum, New York 1988)
J.J. Harris, B.A. Joyce, P.J. Dobson : Surf. Sci. **103**, L90 (1981)
- 7 G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel : Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982)
Scanning Tunneling Microscopy and related Methods,
hrsg. von R.J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1990)
- 8 E. Corcoran : *Nanotechnik*, Spektr. d. Wiss. **10**, 76 (1991)
- 9 M.H. Kryder : *Moderne Datenspeicherung*, Spektr. d. Wiss. **12**, 84 (1987)
- 10 B. Poelsema, G. Comsa : *Scattering of thermal Energy Atoms*,
Springer Tracts Mod. Phys. **113**, (Springer, Berlin 1989)
- 11 *Helium Atom Scattering from Surfaces*, hrsg. von E. Hulpke, (Springer, Berlin 1990)
- 12 R. Kunkel : Dissertation (Universität Bonn 1992), Berichte des Forschungszentrums Jülich 2526
- 13 J.E. Parmeter, R. Kunkel, B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa : Vacuum **41**, 467 (1990)
- 14 R. Kunkel, B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa : Phys. Rev. Lett. **65**, 733 (1990)
- 15 F. Knauer, O. Stern : Z. Physik **53**, 779 (1929)
O. Stern : Naturwissenschaften **17**, 391 (1929)
J. Estermann, O. Stern : Z. Physik **61**, 95 (1930)
- 16 A. Kantrowitz, J. Grey : Rev. Sci. Instrum. **22**, 328 (1951)
M.J. Cardillo, G.I. Becker : Phys. Rev. Lett. **40**, 1148 (1978)
- 17 J.P. Toennies, K. Winkelmann : J. Chem. Phys. **66**, 3965 (1977)
- 18 V. Bortolani, V. Celli, A. Franchini, J. Idiodi, G. Santoro, K. Kern, B. Poelsema, G. Comsa :
Surf. Sci. **208**, 1 (1989)
J. R. Manson : in Referenz 11
- 19 G. Comsa, G. Mechttersheimer, B. Poelsema, S. Tomoda : Surf. Sci. **187**, 123 (1979)
E. Hecht, A. Zajec : *Optics*, Chap. 10, (Addison-Wesley, London 1974)
Referenz 10, S.54
- 20 J. Lapujoulade : Surf. Sci. **108**, 526 (1981)
- 21 G. Comsa : Surf. Sci. **81**, 57 (1979)
M. Henzler : Applications of Surf. Sci. **11/12**, 450 (1982)
Referenz 10, S. 24 ff
- 22 B. Poelsema, R.L. Palmer, G. Mechttersheimer, G. Comsa : Surf. Sci. **117**, 50 (1982)
- 23 B. Poelsema, S.T. de Zwart, G. Comsa : Phys. Rev. Lett. **49**, 578 (1982)
B. Poelsema, S.T. de Zwart, G. Comsa : Phys. Rev. Lett. **51**, 522 (1983)
- 24 Referenz 10, S.22 ff
- 25 B. Poelsema : Habilitationsschrift (Universität Bonn 1987)

- A.T. Yinnon, R. Kosloff, R.B. Gerber, B. Poelsema, G. Comsa : J. Chem. Phys. **88**, 3722 (1988)
Referenz 10, S.22 ff
- 26 K. Verheij, B. Poelsema, G. Comsa : Surf. Sci. **162**, 858 (1985)
A. Sanchez, S. Ferrer : Surf. Sci. **187**, L587 (1987)
- 27 M. Henzler : Springer Series in Surf. Sci. **11**, 431 (1987)
J.M. van Hove, L.S. Lent, P.R. Pukite, P.I. Cohen : J. Vac. Sci. Techn. **B3**, 563 (1985)
- 28 E. Vlieg, A.W.D. van der Gon, J.F. van der Veen, J.E. Macdonald, C. Norris :
Phys. Rev. Lett. **61**, 2241 (1988)
- 29 B. Poelsema, R. Kunkel, L.K. Verheij, G. Comsa : Phys. Rev. B **41**, 11609 (1990)
- 30 G. Ertl, J. Küppers : *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, (VCH, Weinheim 1985)
- 31 U. Linke, B. Poelsema : J. Phys. E Sci. Instrum. **18**, 26 (1985)
- 32 B. Poelsema, R. Kunkel, N. Nagel, A.F. Becker, G. Rosenfeld, L.K. Verheij, G. Comsa :
Appl. Phys. A **53**, 369 (1991)
- 33 B. Poelsema, A.F. Becker, G. Rosenfeld, R. Kunkel, N. Nagel, L.K. Verheij, G. Comsa :
Surf. Sci. **272**, 269 (1992)
- 34 B. Poelsema, A.F. Becker, R. Kunkel, G. Rosenfeld, L.K. Verheij, G. Comsa :
Springer Proc. in Phys. **73**, 95 (1993)
- 35 B. Poelsema, R. Kunkel, A.F. Becker, G. Rosenfeld, L.K. Verheij, G. Comsa :
eingereicht bei Phys. Rev. B 10/93
- 36 J.J. de Miguel, A. Sanchez, A. Cebollada, J.M. Gallego, J. Ferron, S. Ferrer :
Surf. Sci. **189/190**, 1062 (1987)
- 37 G. Ehrlich, F.G. Hudda : J. Chem. Phys. **44**, 1030 (1966)
S.-C. Wang, T.T. Tsong : Surf. Sci. **121**, 85 (1982)
- 38 M. Bott, T. Michely, G. Comsa : Surf. Sci. **272**, 161 (1992)
- 39 H.-W. Fink, G. Ehrlich : Surf. Sci. **143**, 125 (1984)
- 40 J. Frenkel : Z. f. Phys. **26**, 117 (1924)
R. Becker, W. Döring : Ann. Phys. **24**, 719 (1935)
Referenzen 1(a), 1(d)
J.P. Hirth, G.M. Pound :
'Condensation a. Evaporation' in *Nucleation a. Growth Kinetics*, (Pergamon, London 1963)
B. Lewis, J.C. Anderson : *Nucleation and Growth of Thin Films*,
(Academic, London 1978) und Referenzen darin
D. Walton : J. Chem. Phys. **37**, 2182 (1962)
G. Zinsmeister : in Referenz 2(a) , S. 33 ff
G. Zinsmeister : Thin Solid Films **2**, 497 (1968) ; **4**, 363 (1969) ; **7**, 51 (1971)
J.A. Venables : Phil. Mag. **27** (1973) 697
Referenzen 41, 46, 48(a)
siehe auch G. Rosenfeld, Dissertation (Bonn, 1994)
- 41 R. Kern, G. Le Lay, J.J. Metois in : Current Topics in Materials Science Vol. **3**, Chap. 3
hrsg. von by E. Kaldis, (North Holland, Amsterdam 1979)
- 42 Referenz 10, S.23 ff
- 43 L.B. Hansen, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, J.K. Norskov : wird veröffentlicht
- 44 D.W. Basset, P.R. Webber : Surf. Sci. **70**, 520 (1978)
- 45 H. Gollisch : Surf. Sci. **175**, 249 (1986)
- 46 J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbücken : Rep. Prog. Phys. **47**, 399 (1984)
- 47 M. Kahlweit in : *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. II, (Academic, New York 1987)
- 48 J.A. Venables, G.L. Price in : Referenz 2(d), Kapitel 4, S.381 ff,
M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, S. Nikahara : Appl. Phys. Lett. **51**, 975 (1987)
- 49 M. Lifshitz, V.V. Slyozov : J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961)
C. Wagner : Z. Electrochem. **65**, 581 (1961)
B.K. Chakraverty : J. Phys. Chem. Solids **28**, 2401 und 2413 (1967)
J.A. Marqusee : J. Chem. Phys. **81**, 976 (1984)
C.V. Thompson : Acta Metall. **36**, 2929 (1988)
- 50 P.W. Voorhees, M.E. Glicksman : Metallurgical Transactions A, **15A**, 1081 (1984)
P.W. Voorhees, G.B. McFadden, R.F. Boisvert, D.I. Meiron : Acta Metall. **36**, 207 (1988)
H.A. Atwater, C.M. Yang : J. Appl. Phys. **67**, 6202 (1990)

- 51 T. Michely : Dissertation (Universität Bonn 1991), Berichte des Forschungszentrums Jülich 2569
T. Michely, G. Comsa : Surf. Sci. 256, 217 (1991)
T. Michely, G. Comsa : Phys. Rev. B 44, 8411 (1991)
- 52 S.V. Ghaisas, S.D. Sarma : Phys. Rev. B 46, 7308 (1992)
- 53 M. Alnot, J.A. Barnard, J.J. Ehrhardt, B. Mutaftschiev : Surf. Sci. 208, 285 (1989)
M. Alnot, J.A. Barnard, J.J. Ehrhardt, B. Mutaftschiev : J. Crystal Growth 102, 629 (1990)
- 54 G. Ehrlich : Eingeladener Vortrag, Frühjahrstagung der DPG,
Arbeitskreis Festkörperphysik, Regensburg 1992
- 55 beispielsweise: *The Structure of Surfaces*, hrsg. von M.A. van Hove u. S.Y. Tong,
Springer Series in Surf. Sci., Bd.2, (Springer, Berlin 1985)
- 56 A.R. Sandy, S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, G. Gröbel, K.G. Huang, D. Gibbs :
Phys. Rev. Lett. 68, 2192 (1992)
- 57 M. Bott, M. Hohage, T. Michely, G. Comsa : Phys. Rev. Lett. 70, 1489 (1993)
- 58 R.J. Needs, M.J. Godfrey, M. Mansfield : Surf. Sci. 242, 215 (1991)
- 59 T. Michely, private Mitteilung
- 60 Referenz 12, S.105 ff
- 61 Referenz 12, S.110
- 62 beispielsweise: Referenz 38
- 63 C. Teichert : Dissertation, (Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg 1992)
- 64 J.D. Wrigley, G. Ehrlich : Phys. Rev. Lett. 44, 661 (1980)
R.T. Tung, G. Graham : Surf. Sci. 97, 73 (1980)
G.L. Kellogg : Phys. Rev. Lett. 67, 216 (1991)
G.L. Kellogg : Surf. Sci. 246, 31 (1991)
G.L. Kellogg : Surf. Sci. 266, 18 (1992)
Ch. Chen, T.T. Tsong, L. Zhang, Z. Yiu : Phys. Rev. B 46, 7803 (1992)
- 65 G.L. Kellogg, P.J. Feibelman : Phys. Rev. Lett. 64, 3143 (1990)
P.J. Feibelman : Phys. Rev. Lett. 65, 729 (1990)
C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams : Surf. Sci. 253, 334 (1991)
L. Hansen, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, J.K. Norskov : Phys. Rev. B 44, 6523 (1991)
- 66 B.E. Koel, A. Sellidj, M.T. Paffet : Phys. Rev. B 46, 7846 (1992)
- 67 S.H. Overbury, Y. Ku : Phys. Rev. B 46, 7868 (1992)
- 68 J.C. Hansen, J.G. Tobin : J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2475 (1989)
J.G. Tobin, J.C. Hansen, M.K. Wagner : J. Vac. Sci. Technol. A 8, 2494 (1990)
- 69 E. Bauer : Appl. Phys. A 51, 71 (1990)
- 70 Landolt-Börnstein, New Series III / 14A, S.1, S.30, (Springer, Berlin 1969)
- 71 P.W. Davies, M.A. Quinlan, G.A. Somorjai : Surf. Sci. 121, 290 (1982)
- 72 B. Schmiedeskamp, B. Kessler, B. Vogt, U. Heinzmann : Surf. Sci. 223, 465 (1989)
- 73 M. Klaua, T.E. Madey : Surf. Sci. 136, L42 (1984)
X.-L. Zhou, J.M. White : Surf. Sci. 218, 203 (1989)
B. Roop, P.M. Blass, X.-L. Zhou, J.W. White : J. Chem. Phys. 90, 608 (1989)
C.T. Campbell : Surf. Sci. 157, 43 (1985)
- 74 Referenz 2(c)
- 75 Referenz 10, S.57
Referenz 12, Gl. 4.5.3
- 76 M.A. van Hove, W.H. Weinberg, C.-M. Chan : *Low-Energy Electron Diffraction*, Kap. 4.5.3,
(Springer, Berlin 1986)
- 77 Servaty et al., Poster auf der Frühjahrstagung der DPG,
Arbeitskreis Festkörperphysik in Regensburg 3/1993
- 78 E. Bauer : in *Structure and Dynamics of Surfaces II*,
hrsg. von W. Schommers, P. von Blanckenhagen, (Springer, Berlin 1987)
J. Kolaczkiwicz, E. Bauer : Phys. Rev. Lett. 53, 485 (1984)
J. Kolaczkiwicz, E. Bauer : Phys. Rev. Lett. 54, 574 (1985)
P. Bak : Springer Series in Chemical Physics 35 (Springer, Berlin 1985)
- 79 B. Poelsema, R.L. Palmer, S.T. de Zwart, G. Comsa : Surf. Sci. 126, 641 (1983)
B. Poelsema, R.L. Palmer, G. Comsa : Surf. Sci. 136, 1 (1984)
- 80 Referenz 10, S. 24

- 81 A.M. Lahee, J.R. Manson, J.P. Toennies, Ch. Wöll : Phys. Rev. Lett. **57**, 471 (1986)
W.A. Schlup, K.H. Rieder : Phys. Rev. Lett. **56**, 73 (1986)
- 82 M. Henzler : Surf. Sci. **22**, 12 (1970)
M. Henzler : Appl. Phys. **9**, 11 (1976)
- 83 M.P. Seah, W.A. Dench : Surf. Interf. Anal. **1**, 2 (1979)
T.N. Rhodin, J.W. Gadzuk : in *The Nature of the Surface Chemical Bond*,
hrsg. von T.N. Rhodin, G. Ertl, S. 113-273, (Plenum, New York 1979)
- 84 Referenz 76, Figur 4.7
- 85 S. Heun, J. Falta, M. Henzler : Surf. Sci. **243**, 132 (1991)
- 86 B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa : Phys. Rev. Lett. **51**, 2410 (1983)
- 87 K. Stolt, W.R. Graham, G. Ehrlich : J. Chem. Phys. **65**, 3206 (1976)
S.C. Wang, G. Ehrlich : J. Chem. Phys. **91**, 6535 (1989)
S.C. Wang, G. Ehrlich : Surf. Sci. **329**, 301 (1990)
S.C. Wang, G. Ehrlich : J. Chem. Phys. **94**, 4071 (1991)
G.L. Kellogg, A.F. Voter : Phys. Rev. Lett. **67**, 622 (1991)
- 88 H. Röder, H. Brune, J.-P. Bucher, K. Kern : Surf. Sci. **298**, 126 (1993)
- 89 U. Gradmann : Phys. Kond. Mat. **3**, 91 (1964)
D.W. Pashley : Adv. Phys. **14**, 353 (1965)
W.A. Jesser, J.W. Matthews, D. Kuhlmann-Wilsdorf : Appl. Phys. Lett. **9**, 176 (1966)
J.W. Matthews : Phil. Mag. **13**, 1207 (1966)
J.W. Matthews, W.A. Jesser : Acta. Met. **15**, 595 (1967)
W.A. Jesser, J.W. Matthews : Phil. Mag. **17**, 461, 475, 495 (1968)
- 90 R. Vincent : Phil. Mag. **19**, 1127 (1969)
- 91 J.H. van der Merwe, C.A.B. Ball : in *Energy of Interfaces between Crystals*, hrsg. Stowell
- 92 F.C. Frank, J. H. van der Merwe : Proc. Roy. Soc. A **198**, 205, 212 (1949)
J.H. van der Merwe, M.W.H. Braun : Appl. Surf. Sci. **22/23**, 545 (1985)
E. Bauer, J.H. van der Merwe : Phys. Rev. B **33**, 3657 (1986)
J.H. van der Merwe, H.W. Kunert : Thin Solid Films **208**, 106, 115 (1992)
N. Cabrera : Surf. Sci. **2**, 320 (1964)
J. Woltersdorf : Appl. Surf. Sci. **11/12**, 495 (1982)
Referenz 1(d)
- 93 B.G. Orr, D. Kessler, C.W. Snyder, L. Sander : Europhys. Lett. **19**, 33 (1992)
O. Brandt, K. Ploog, R. Bierwolf, M. Hohenstein : Phys. Rev. Lett. **68**, 1339 (1992)
W.D. Luedtke, U. Landmann : Phys. Rev. B **44**, 5970 (1991)
B.C. Bolding, E.A. Carter : Surf. Sci. **268**, 142 (1992)
I. Markov, A. Milchev : Surf. Sci. **145**, 313 (1984)
- 94 P. Blandini, C. Massobrio : Surf. Sci. **279**, L219 (1992)
- 95 L.D. Roelofs, R.J. Bellon : Surf. Sci. **223**, 585 (1989)
A. Milchev, E. Bauer : Surf. Sci. **222**, 163 (1989)
- 96 B. Poelsema, K. L. , L.S. Brown, L.K. Verheij, G. Comsa : Surf. Sci. **162**, 1011 (1985)
- 97 J. Wollschläger, J. Falta, M. Henzler : Appl. Phys. A **50** (1990) 57

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde erstellt im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrums in Jülich. Herrn Prof. Dr. George Comsa möchte ich danken für die Ermöglichung meiner Promotion, für seine freundliche Unterstützung und sein motivierendes Interesse an den Experimenten sowie seine Geduld bei der Fertigstellung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Bene Poelsema. Ohne seine Offenheit, seine stete, geduldige Bereitschaft zu Diskussionen und Kritik sowie seine wichtigen Anregungen wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Herrn Dipl.-Phys. Georg Rosenfeld danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und Unterstützung. Die Gespräche mit ihm haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Weiterhin gilt mein Dank meinem 'Vorgänger' Dr. Ralf Kunkel, der mich insbesondere mit der Molekularstrahl-Apparatur vertraut gemacht und in viele technische Details eingeweiht hat.

Den Doktoranden und Diplomanden des Instituts danke ich für die gute Atmosphäre nicht nur während der Arbeitszeit. Diese half unter anderem bei der Überwindung von Rückschlägen, bitteren Erfahrungen und längeren 'Durststrecken'.

Für die Präparation der Kristalle und seine wertvollen Hinweise bei der Reinigung des Pt- und Ag-Begasungsmaterials möchte ich Herrn Udo Linke danken.

Den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt des IGV gilt mein Dank besonders für ihre prompte und verständnisvolle Bearbeitung eiliger Aufträge. Auf die Hilfe von Herrn Rausch, Herrn Strobel, Herrn Ziemons, Herrn Zillikens, Herrn Röhrig, Herrn Ringens, Herrn Schiffer konnte man jederzeit zählen.

Allen hier nicht genannten Mitarbeitern des IGV danke ich für das angenehme Arbeitsklima sowie die fruchtbaren Diskussionen, Tips und Ratschläge.

10/10/2020

10/10/2020

Jül-2986
Oktober 1994
ISSN 0944-2952