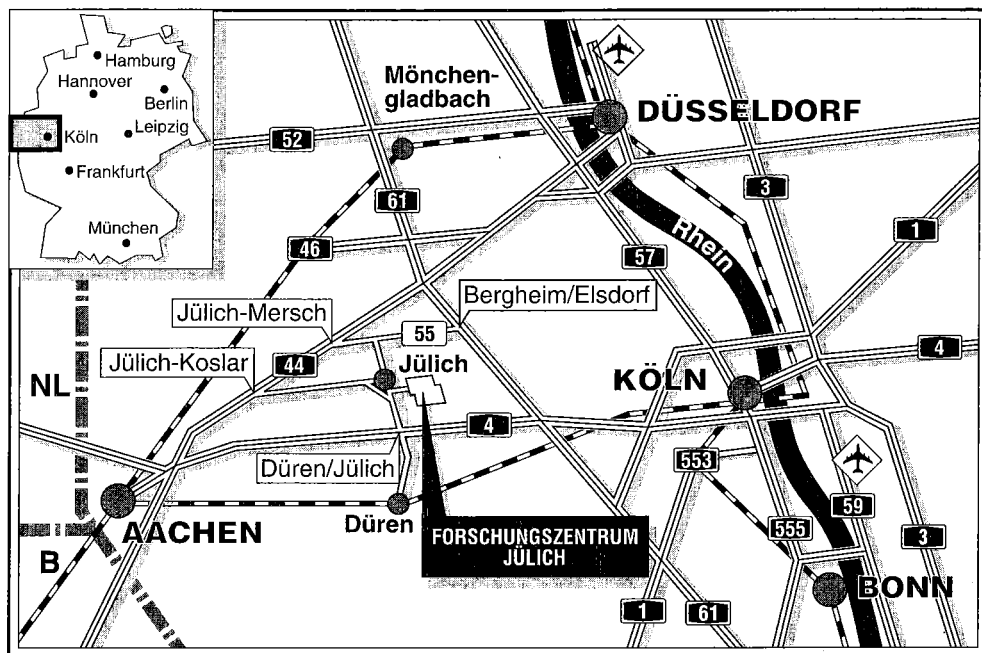


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Atomare Diffusionsprozesse auf Pt(111)
untersucht mit temperaturvariabler
Rastertunnelmikroskopie**

Michael Bott



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3133

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3133

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833556-70 kfa d

**Atomare Diffusionsprozesse auf Pt(111)
untersucht mit temperaturvariabler
Rastertunnelmikroskopie**

Michael Bott

Abstract

Pt-adatom migration and nucleation on the Pt(111) surface have been investigated by variable temperature Scanning Tunneling Microscopy (STM).

For this purpose a variable temperature STM operating in Ultra High Vacuum (UHV), in the temperature range 20K to 700K has been developed. New methods to improve vibration isolation of the STM from the surrounding area and especially from the vibrating kryostat are introduced. The improved performance of the STM allows now to routinely image the dense packed Pt(111) surface in atomic resolution down to the lowest temperatures.

The main result of the investigations is the development and application of a new method for the determination of adatom diffusion parameters. The method is based on a combination of STM measurements and kinetic Monte Carlo simulations.

Small amounts of Pt adatoms were deposited on the Pt(111) surface at various fixed temperatures and imaged at 20 K. As long as the deposition temperature is low enough, the Pt adatoms are immobile and can be imaged individually. Using this capability of the STM the onset of the diffusion within "experimental time", i.e time of deposition and held on temperature, has been monitored. The island density plotted versus temperature is therefore constant for temperatures below the onset temperature and decreases rapidly above this temperature. This feature can be simulated by kinetic Monte Carlo simulations. Due to the low temperature the diffusion on terraces is the only activated process. Therefore there are only two free parameters in the simulation: attempt frequency and activation barrier for diffusion. These are thus unequivocally determined by fitting the right onset temperature and the correct slope of island density curve. With this combination of simulation and STM measurements an attempt frequency of $5 \cdot 10^{12}$ Hz and an activation energy $E_d = 0,26\text{eV}$ is determined.

In order to test the result two independent experiments were performed: the island density versus coverage at a fixed temperature of $T = 180\text{K}$ and the island density versus temperature at saturated island density from 150K to 265K. In both cases the determined pair of parameters of the Monte Carlo simulation was confirmed.

The new method of determination of adatom diffusion parameters is completely independent from nucleation theory. This allowed to use the new method to test the rate equation approach of nucleation theory. One main application of nucleation theory is the determination of the diffusion coefficient D , i.e. attempt frequency and activation barrier, by

using a power law for the temperature dependence of island density. We confirmed this power law, by applying it to our results. Further we tested an important parameter in the rate equations, which is the capture number. It is shown that the geometrical concept of capture number fails. Whereas the diffusion concept of capture numbers, in which diffusion equations for free adatoms in the vicinity of an island are solved, is able to give the right temperature dependence of island density.

Besides these indirect ways for determination of attempt frequency and activation barrier of diffusion, it is also possible with a variable temperature STM to follow the motion of a single adatom. However, it has been shown here that STM imaging significantly influence the diffusion of single adatoms depending of the imaging conditions. This influence seems to be the van-der-Waals interaction between tip and adatom which results in too small activation barrier and attempt frequency.

The last chapter deals with the diffusion of adatoms at steps. The full temperature range from completely suppressed diffusion at steps up to high mobility at step is discussed. It is shown that this diffusion is crucial for the island shape. At low temperature dendritic shapes with a small armthickness are grown. At elevated temperature the islands have a triangular shape with edges made up of A-type steps. At even higher temperatures the triangular shape is still there but now the orientation of triangles is rotated by 180° , i.e. the B-type step appears as island edge. In between, both types of steps are coexisting as island edges. This feature of different island shapes can be explained by different diffusion coefficients along different types of steps. At temperatures above 700K the equilibrium shape is formed, which is a hexagon with A and B-type steps.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Die Apparatur	3
3. Theorie	18
3.1 Diffusion	18
3.2 Einfluß der Tunnelspitze	24
3.3 Nukleationstheorie	29
4. Ergebnisse	42
4.1 Diffusion einzelner Atome auf Pt(111)	42
4.2 Diffusion und Nukleation	56
4.2.1 Monte Carlo-Simulation	56
4.2.2 Experimentelle Probleme	58
4.2.3 Nukleation und Diffusion	61
4.2.4 Nukleation und Bedeckung	68
4.2.5 Nukleation und Temperatur	72
4.2.6 Kontaminationen beim Aufdampfen	77
4.3 Diffusion von Adatomen an Stufenkanten	81
4.3.1 Die Extreme	81
4.3.2 Übergang von verästelt zu kompakt	84
4.3.3 Wachstum dreieckiger Inseln	87
4.3.4 Inversion der Wachstumsform	92
4.3.5 Instabilitäten	94
5. Zusammenfassung	98

1. Einleitung

Das Wachstum dünner Kristallschichten ist schon lange Gegenstand vielfältiger Forschungsaktivitäten und hat mit der schnellen Weiterentwicklung der Bauelemente für die Mikroelektronik und der Materialforschung in jüngster Zeit noch weiter an Bedeutung gewonnen. Ziel der Untersuchungen ist es das Wachstum zu kontrollieren, um so definierte Schichten herstellen zu können. Je nach Anforderung müssen die Schichten dabei monoatomar glatt sein, um, z.B. in der Halbleitertechnologie, scharfe Übergänge zwischen den Schichten zu erhalten oder, bei der Herstellung superharter Schichten, sollen die Übergänge rauh sein, um eine gute Anbindung der Schicht an das Substrat zu erzielen. Man nutzt häufig die Gasphasendeposition, um ein solch kontrolliertes Wachstum zu erhalten. Dabei werden Filme aus einer stark übersättigten Gasphase auf dem Substrat deponiert. Der Wachstumsprozeß läuft also fern vom Gleichgewicht ab und ist bestimmt durch die Kinetik der einzelnen atomaren Prozesse, die je nach experimentellen Bedingungen ablaufen oder unterdrückt sind. Die Kenntnis der Aktivierungsenergien dieser Prozesse ermöglicht dann ein detailliertes Verständnis des Wachstums fern vom Gleichgewicht, das wiederum die gewünschte Kontrolle ermöglicht.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung dieser atomaren Prozesse auf der Oberfläche und ihrer morphologischen Konsequenzen während des Wachstums. Um sie zu untersuchen, werden am Beispiel der Pt(111)-Oberfläche mit Hilfe der temperaturvariablen Rastertunnelmikroskopie alle Diffusionsprozesse der Pt-Adatome thermisch eingefroren, so daß schließlich sogar der energetisch günstigste Prozeß, die Diffusion eines freien Adatoms auf der Fläche, nicht mehr aktiv ist. Dann werden die eingefrorenen Prozesse sukzessive durch Erhöhung der Proben temperatur wieder eingeschaltet.

Mit dem temperaturvariablen Rastertunnelmikroskop ist es folglich möglich, zunächst die Diffusion einzelner Pt-Adatome auf der Pt(111)-Fläche bei Temperaturen zwischen 80K bis 110K in situ abzubilden und auszumessen. Diese direkte Abbildung ist ansonsten nur mit Feldionenmikroskopie (FIM) möglich.

Die unmittelbare morphologische Konsequenz der Diffusion von Adatomen ist die Nukleation zu Inseln. Üblicherweise bedient man sich bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D der Nukleationstheorie und berechnet ihn indirekt unter Ausnutzung eines theoretischen Modells. Hier wurde es durch die Bestimmung der Inseldichte bei verschiedenen Temperaturen und deren Simulation mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode möglich, mit vernünftigen Annahmen ohne ein Modell zu benutzen, die Diffusion freier Adatome zu bestimmen. Es sei hier nochmals betont, daß die Bestätigung der Theorie nicht nur selbstkonsistent, sondern unabhängig von Annahmen in der Theorie ist.

Die nächsten Diffusionsprozesse, die eingeschaltet werden können, sind die Diffusionsprozesse an Stufenkanten. Sie bestimmen weniger die Inseldichte als vielmehr die Inselform. Diese Inselform reagiert sehr empfindlich auf den Einsatz verschiedenster Prozesse an der Stufe. Es wird gezeigt, daß sehr klare morphologische Konsequenzen in der Form oft durch kleine

Unterschiede in den verschiedenen Stufenkantenenergien hervorgerufen werden. So wird der Übergang von verästelten zu kompakten Formen erklärt mit der Diffusion um Halbkristallagen herum. Dieser Formübergang ist verknüpft mit einem Übergang im Schichtwachstum von wiedereintretendem lagenweisen Wachstum zu dreidimensionalem Wachstum auf der Pt(111)-Fläche /1/. Dies ist ein gutes Beispiel, wie entscheidend das Verständnis einzelner Diffusionsprozesse für das Verständnis des Schichtwachstums ist. Weiterhin wird gezeigt, daß selbst sehr geringe Unterschiede in der Stufenkantendiffusion an dicht gepackten Stufen erhebliche Auswirkungen auf die entstehenden Wachstumsformen haben.

In der vorliegenden Arbeit ist es also mit Hilfe des Ultra-Hoch-Vakuum-tauglichen, temperaturvariablen Rastertunnelmikroskopes möglich, einzelne Diffusionsprozesse auf der Pt(111)-Fläche zu untersuchen und ihre morphologischen Konsequenzen zu identifizieren.

Nach dieser Einleitung wird zunächst die Apparatur vorgestellt und die speziellen Probleme der Rastertunnelmikroskopie bei variabler Temperatur diskutiert. Im dritten Kapitel werden die notwendigen theoretischen Grundlagen zur Diffusion, der Wechselwirkung zwischen Rasterspitze und Adsorbat, und der Nukleationstheorie vorgestellt. Im vierten Teil werden dann die Experimente zu den einzelnen Diffusionsprozessen in der Reihenfolge ihrer Rangordnung auf der Energieskala beschrieben. Die Diffusion einzelner Adatome und ihre Abbildung in situ ist Thema des ersten Teiles des experimentellen Kapitels. Anschließend wird die Nukleation als morphologische Konsequenz der Diffusion von freien Adatomen untersucht. Im dritten Unterkapitel des experimentellen Teils wird die Diffusion an Stufenkanten behandelt. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefaßt.

2. Die Apparatur

In diesem Kapitel wird die Apparatur vorgestellt, die im Rahmen der Doktorarbeit aufgebaut wurde. Die gestellten Anforderungen werden erläutert und es wird gezeigt, wie die Ziele realisiert wurden. Neben einer Darstellung des Gesamtkonzeptes wird der kritische Punkt, Probenaufbau mit Kühlankopplung, detailliert dargestellt. Das Schwingungsverhalten von Probenaufbau und Rastertunnelmikroskop wurde gemessen und optimiert. Die durchgeführten Temperaturmessungen am Rastertunnelmikroskop bei verschiedenen Probertemperaturen erlauben eine genaue Definition des Temperaturarbeitsbereiches und ein tieferes Verständnis des Temperaturverhaltens der Einheit Probe - Rastertunnelmikroskop. Die Probenpräparation wird diskutiert und die Temperatureichung mittels Thermischer Desorptions-Spektroskopie (TDS) vorgestellt.

Zielsetzung

Die Rastertunnelmikroskopie ist seit der Etablierung durch Binnig und Rohrer /2/ zu einer weitverbreiteten und mittlerweile auch kommerziell erwerbbarer Technologie entwickelt worden. Es ist mehrfach gezeigt, daß man atomare Auflösung bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen /3/ erreichen kann. Allerdings beschränken sich die oben genannten Lösungen alle auf eine feste Temperatur.

Dies ist ein großes Defizit, denn die Abbildung bei kontrolliert einstellbaren Temperaturen in einem Temperaturbereich von tiefen zu hohen Temperaturen, ermöglicht eine "in-situ"-Untersuchung der Kinetik verschiedener Oberflächenprozesse. Der Aufbau eines solchen temperaturvariablen Rastertunnelmikroskops stellt aber nach wie vor ein Problem dar. Die Hauptschwierigkeiten sind die Driftkompensation, die Unterdrückung der durch das Kühlmittel hervorgerufenen Vibrationen und das Erhalten der Vibrationsisolation auf atomarer Skala über viele Heiz- und Kühlzyklen.

Ein erstes temperaturvariables Rastertunnelmikroskop wurde von Lyding /4/ für den Temperaturbereich von 125K-350K entwickelt. Allerdings war diese Version eines temperaturvariablen Rastertunnelmikroskops nicht Ultra-Hoch-Vakuum-(UHV)-tauglich. In /5/ ist ein UHV-taugliches Hochtemperatur-Rastertunnelmikroskop vorgestellt mit einem Arbeitsbereich von 300K bis 750K, hier fehlt die Kühlung zu tiefen Temperaturen hin. Ein Rastertunnelmikroskop, das mit Kühlung und Heizung im UHV arbeiten kann, in einem Bereich von 100K bis 450K, ist in /6/ angegeben. Die hier vorgestellte Arbeit orientiert sich an diesem Konzept. Es war meine Aufgabe den Temperaturbereich auf 20K bis 700K zu erweitern, die Probleme der Schwingungsisolation bei eingeschalteter Kühlung zu lösen und Langzeitstabilität über viele Heiz- und Kühlzyklen zu gewährleisten.

Das Gesamtkonzept

In Abb. 2.1 ist eine Skizze der Gesamtapparatur dargestellt. Die UHV-Kammer (6) ist auf einem steifen Rahmen (12) montiert, der an Federn (11) hoher Güte an der Decke hängt. Die Resonanzfrequenz des Gesamtsystems (Federn mit Kammer) ist 0.5Hz, so daß höhere Frequenzen

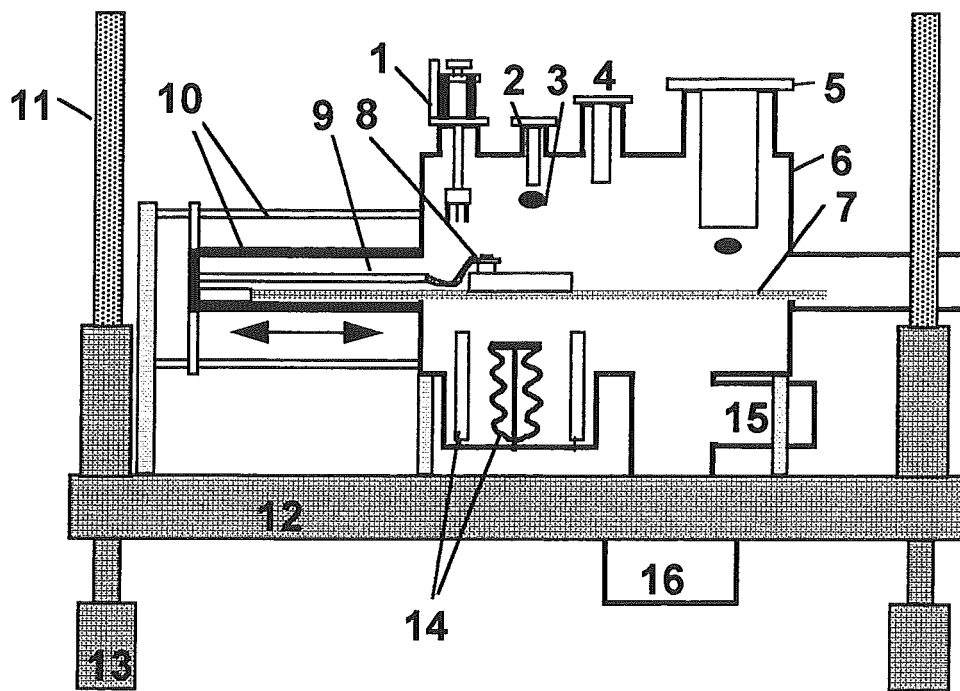


Abb. 2.1: Die Gesamtapparatur: Rastertunnelmikroskop(1), Aufdampföfen (2), Flansch für Ionenkanone (3), Massenspektrometer (4), LEED und Flansch für Augerkanone (5), UHV-Kammer (6), Manipulator (7), Probe (8), Kryostat (9), Verschiebeeinheit (10), Federn (11), Rahmen (12), Füße (13), Kaltwand (14), Turbopumpe (15), Ionenzerstäuberpumpe (16)

unterdrückt werden und nicht das Rastertunnelmikroskop erreichen. Wird das Rastertunnelmikroskop nicht betrieben, kann der Rahmen an die Füße (13) geschraubt werden, die starr mit dem Boden verbunden sind. Die Probe (8) ist auf dem Manipulator (7) aufgebaut und mit einem Helium-Verdampferkryostaten (9) verbunden. Auf dem Manipulator, einem Aluminium-Doppel-T-Träger, kann die Probe mit dem Kryostaten mit Hilfe der Verschiebeeinheit (10) zu den einzelnen Analyse- und Präparationspositionen horizontal in Gleitlagern bewegt werden. Es handelt sich dabei im einzelnen um ein Rastertunnelmikroskop (1), das mit Hilfe eines XYZ-Manipulators auf den Probenhalter abgesetzt werden kann. Direkt daneben befinden sich in einer Ebene eine differentiell gepumpte Ionenkanone (3) (Leybold IQE-12/38) und eine Verdampferquelle (2), so daß simultan zerstäubt und aufgedampft werden kann. Ein Massenspektrometer (4) erlaubt Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS), mit der unter anderem die Temperaturmessung bei tiefen Temperaturen geeicht werden kann. Zur Charakterisierung der Probe ist eine 4-Gitter-Optik zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) (5) (Omicron) und eine Elektronenkanone (5) in streifendem Einfall (mit der Gitteroptik als dem Gegenfeld-Analysator für Augerelektronen) eingebaut. An den unteren Kammerflanschen sind die Pumpen montiert. Eine Eigenbau-Kaltwand mit Titanverdampferstäben (14), eine magnetgelagerte Turbopumpe (15) (Leybold) und eine Ionenzerstäuberpumpe (16) (Varian) erreichen einen Basisdruck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar.

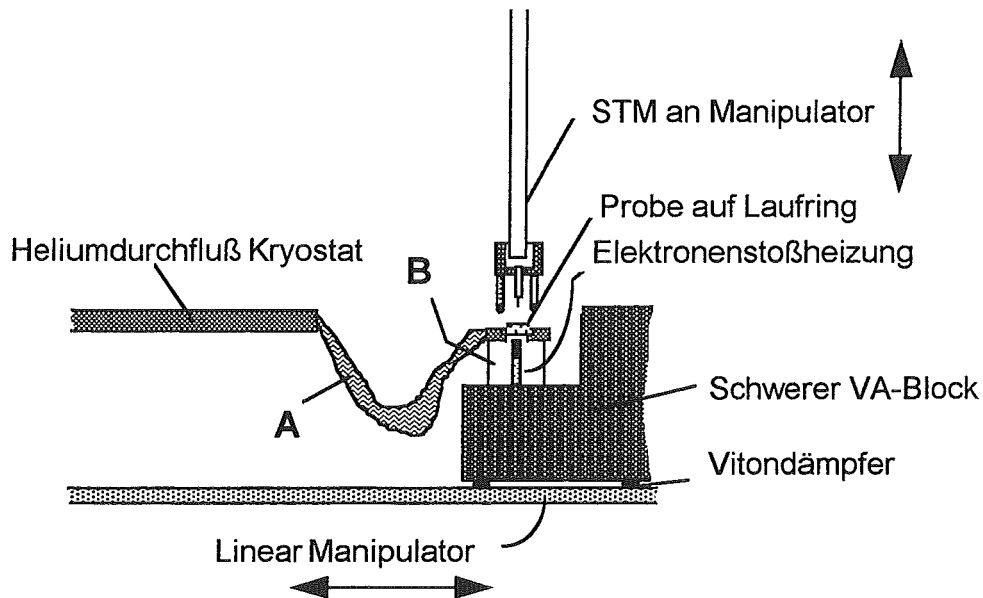
Das so gewählte Design einer Translation in der Horizontalen, also nur einem Freiheitsgrad, erlaubte es, einen einfachen und großen Manipulator einzubauen, so daß mit dem Probenaufbau gut experimentiert werden konnte und Änderungen einfach waren. Zum zweiten war es einfach, den Helium-Verdampferkryostaten einzubauen, da aufgrund des Verzichtes auf den Freiheitsgrad Drehung keine differentiell gepumpte Drehdurchführung notwendig war. Ein Nachteil der reinen Translationsmanipulatoren ist der große notwendige Hub (360mm), da alle Analyse- und Präparationsgeräte nebeneinander aufgebaut sind. Die Konsequenz eines großen Hubes ist ein langer Kryostat (630mm) /7/. Diese Länge hat sich als ein Problem herausgestellt.

Das Rastertunnelmikroskop und der Probenaufbau

Ausgehend vom Gesamtkonzept werden jetzt die kritischen Komponenten, Rastertunnelmikroskop mit Probenaufbau und Kühlankopplung, dargestellt. In Abb. 2.2 ist die Ausgangssituation des Probenaufbaus dargestellt, der dann modifiziert wurde um die gestellten Anforderungen zu erfüllen.

Das Rastertunnelmikroskop (engl.: "Scanning Tunneling Mikroskop", im folgenden mit STM abgekürzt) ist ein modifizierter Beetle-STM-Typ /8/. Im Gegensatz zum Original wird hier nicht die Probe auf das STM aufgelegt, sondern das STM wird auf den Probenhalter, in dem die Probe montiert ist, abgesetzt. Die Probe ist in dem Linearmanipulator auf einem schweren Metallblock montiert und an den He Durchflußkryostaten angekoppelt. Die Heizung befindet sich unter der Probe. Die Temperaturkontrolle ist ständig auch während der Messung gewährleistet (s. Abb. 2.2). Der Aufbau des STM und des Manipulators zum Absetzen des STM auf den Probenhalter sind in /6/ beschrieben.

Wenn das Mikroskop, abgestellt auf dem Probenhalter, in Tunnelposition ist, befindet sich die Spitze nur wenige Ångström über der Probe. Entscheidend für ein gut funktionierendes STM ist die Stabilität des Abstandes zwischen Spitze und Probe während der gesamten Datenaufnahme, da der Tunnelstrom ja exponentiell vom Abstand abhängt /9/. Diese Anforderung muß natürlich auch erfüllt sein, wenn gekühlt und geheizt wird. Die Heiz- und Kühlankopplung muß also mechanisch schwach, aber thermisch sehr gut sein. Für die Heizung ist diese Anforderung mit einer Strahlungs- bzw. Elektronenstoßheizung einfach zu erfüllen. Ein größeres Problem stellt die Verbindung zwischen Probe und Kryostat dar. Durch den Fluß und das Kochen des Kühlmittels wird der Kryostat in seinen Resonanzfrequenzen angeregt. Diese Vibrationen werden durch die Verbindung zum Probenhalter transferiert und regen dort das System der gekoppelten Schwinger Probe, Probenhalter und STM in seinen Resonanzfrequenzen an. Das wirkt sich natürlich drastisch auf den Abstand zwischen Spitze und Probe aus. Zur Ankopplung des Kryostaten an die Probe wurde eine Kupferlitze genutzt, denn diese ist mechanisch weich, um die Schwingung möglichst auszudämpfen, leitet die Wärme aber sehr gut (siehe Verbindung A in Abb. 2.2). Damit die, durch die weiche Litze schon untersetzte, Amplitude der dennoch transferierten Schwingung weiter verringert wird, ist der Probenhalter noch mechanisch steif und thermisch isoliert mit einem schweren VA-Block verbunden. Die Amplitude wird folglich gemäß der zu bewegendenden Masse des Blockes noch weiter untersetzt. Darüber hinaus ist der VA-Block in Viton gelagert, um



A : thermisch gut, mechanisch weich => **Kupferlitze**

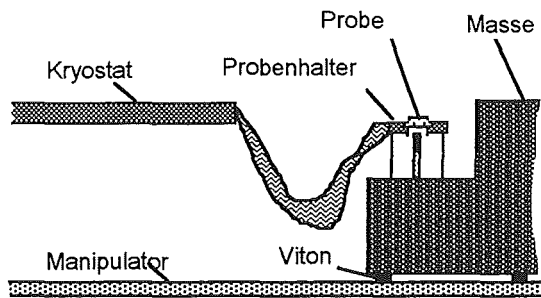
B : thermisch isolierend, mechanisch steif => **dünnwandiges VA Rohr**

Abb. 2.2: Die Probe ist montiert auf dem Probenhalter, der zugleich Laufring für das Rastertunnelmikroskop ist, und durch die weiche Kupferlitze A an den Heliumverdampferkryostaten angekoppelt, sowie durch das steife, dünnwandige VA-Rohr B auf einem schweren Block montiert. Der Block liegt auf Vitondämpfern auf dem Linearmanipulator.

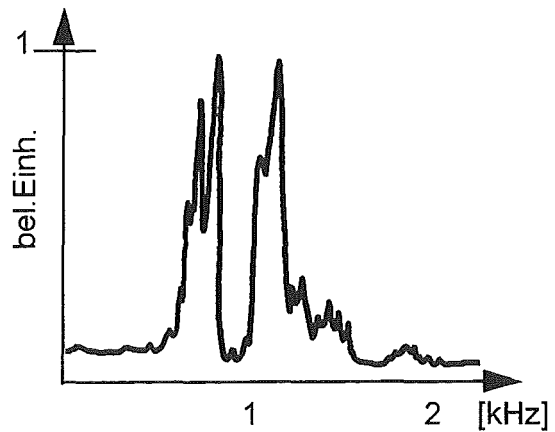
somit noch verbliebene Schwingungsenergie zu verzehren und den Probenaufbau von dem Linearmanipulator zu entkoppeln. Die mechanisch steife Verbindung (B in Abb. 2.2) ist ein dünnwandiges VA-Rohr ($\varnothing=25.4$ mm und einer Wandstärke von 0.2 mm), dessen Wände zur weiteren Reduktion der Wärmeleitung aufgebohrt sind. Das Prinzip der unterschiedlichen Verbindungen A und B und das Ausnutzen der schweren Masse sind erstmals verwirklicht worden in /6/ und sind in ähnlichem Design in anderen Gruppen in Gebrauch /10,11/. Mit einem solchen Aufbau konnten bisher atomare Stufen abgebildet werden, aber es wurde nie atomare Auflösung auf der reinen Pt(111)-Fläche erreicht, wenn die Kühlung eingeschaltet war.

Um den Aufbau zu verbessern, wurde das Schwingungsverhalten der Einheit Probenaufbau - STM untersucht und charakterisiert mit Hilfe der Fourier-Transformation des Tunnelstromes. Das Fourierspektrum des Tunnelstromes bei eingeschalteter Kühlung und einem wie oben beschriebenen Probenaufbau (siehe auch Abb. 2.3a) ist in Abb. 2.3a' dargestellt. Man erkennt starke Frequenzen im Bereich von 800Hz und 1200Hz. Wie die Erfahrung gezeigt hat, stören Frequenzen in diesem Bereich erheblich. Um sie zu eliminieren gibt es prinzipiell verschiedene Möglichkeiten. Erstens kann man an

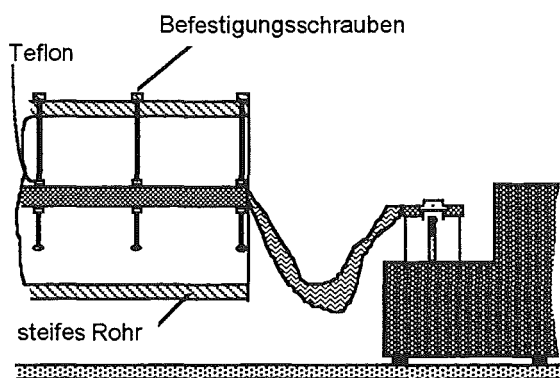
a)



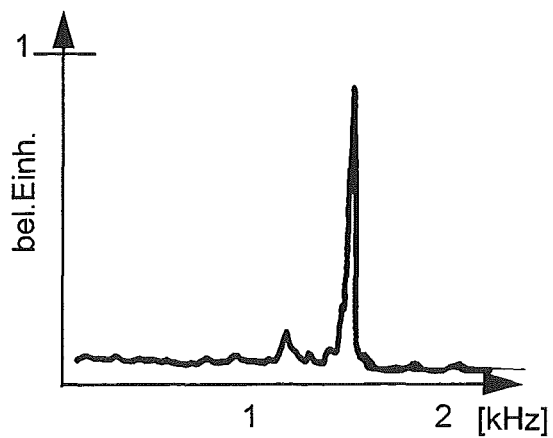
a')



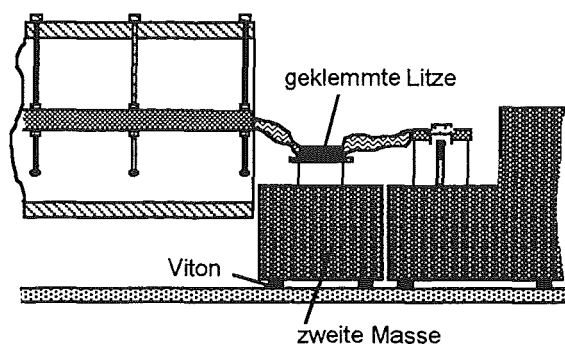
b)



b')



c)



c')

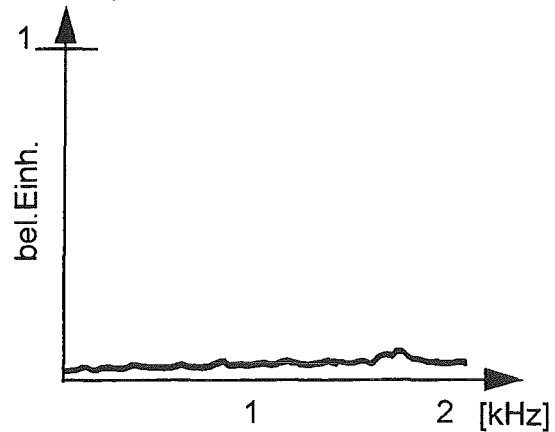


Abb. 2.3: Modifikationen an der Quelle der Störungen (Kryostat) und der Transferstrecke (Litze): a) Ausgangssituation a') entsprechendes Fourier-Spektrum des Tunnelstromes b) Kryostat, eingespannt in ein steifes Rohr b') Fourier-Spektrum mit höheren Störfrequenzen c) Kupferlitze wird mit einer zweiten Masse abgefangen c') Störfrequenzen im Fourier-Spektrum des Tunnelstromes nicht mehr detektierbar. Die Einheit der Spektren sind auf 1 in beliebigen, aber gleichen Einheiten normiert.

der Quelle der Störung (dem Kryostaten) die Resonanzfrequenz erhöhen, so daß als Folge das System weniger angeregt wird. Zweitens können die dann noch verbliebenen Schwingungen in der Transferstrecke (in der Litze) ausgedämpft werden. Es wurden beide Maßnahmen durchgeführt und die Folgen im Frequenzspektrum des Tunnelstromes aufgezeichnet.

Zunächst wurde die Resonanzfrequenz des Kryostaten erhöht. Der Kryostat ist ein an einem Ende eingespanntes Rohr, dessen Resonanzfrequenz umgekehrt proportional zu l^2 (l =Länge des Kryostaten=630mm) ist $/l^2$; hätte man also einen kürzeren Kryostaten, wären die Frequenzen schon von vornherein günstiger. Durch Einspannen in ein größeres, steifes Rohr werden Schwingungsknoten (siehe Abb. 2.3 b)) auf dem Kryostaten festgelegt. Die Eigenfrequenz der sich ausbildenden stehenden Welle ist gemäß dem Abstand, $d=60\text{mm}$, der Knotenpunkte jetzt erhöht. Die Auswirkung für den Tunnelstrom ist in Abb. 2.3. b') abgebildet, die Störfrequenzen sind zu höheren Werten verschoben.

Um diese noch verbliebenen, durch die Litze transferierten Störfrequenzen zu unterdrücken, wird die Kupferlitze mit einer thermisch isolierten Masse abgefangen (s. Abb. 2.3 c)); somit wird die gesamte verbliebene Schwingungsenergie verzehrt, bevor sie den Probenhalter erreicht. Das entsprechende Frequenzspektrum des Tunnelstromes ist in Abb. 2.3 c') dargestellt und zeigt gegenüber der Ausgangssituation keine verbleibenden Störfrequenzen mehr.

Nach diesen Modifikationen der Kühlankopplung wurde erstmals mit dieser Apparatur atomare Auflösung auf Pt(111) bei 20K mit eingeschalteter Kühlung erreicht. Ein Beispiel für die Qualität des variablen Rastertunnelmikroskops ist in Abb. 2.4. gegeben. Die tiefst mögliche Temperatur ist nach den Modifikationen 20K, ohne die zweite Masse und das steife Rohr sind 15K erreicht worden.

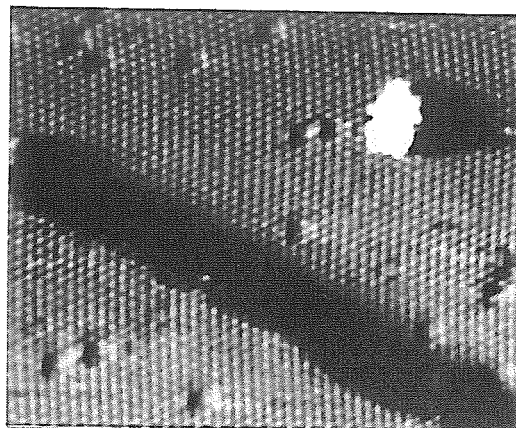


Abb. 2.4: Atomare Auflösung auf Pt(111) mit eingeschalteter Kühlung bei 20K abgebildet.

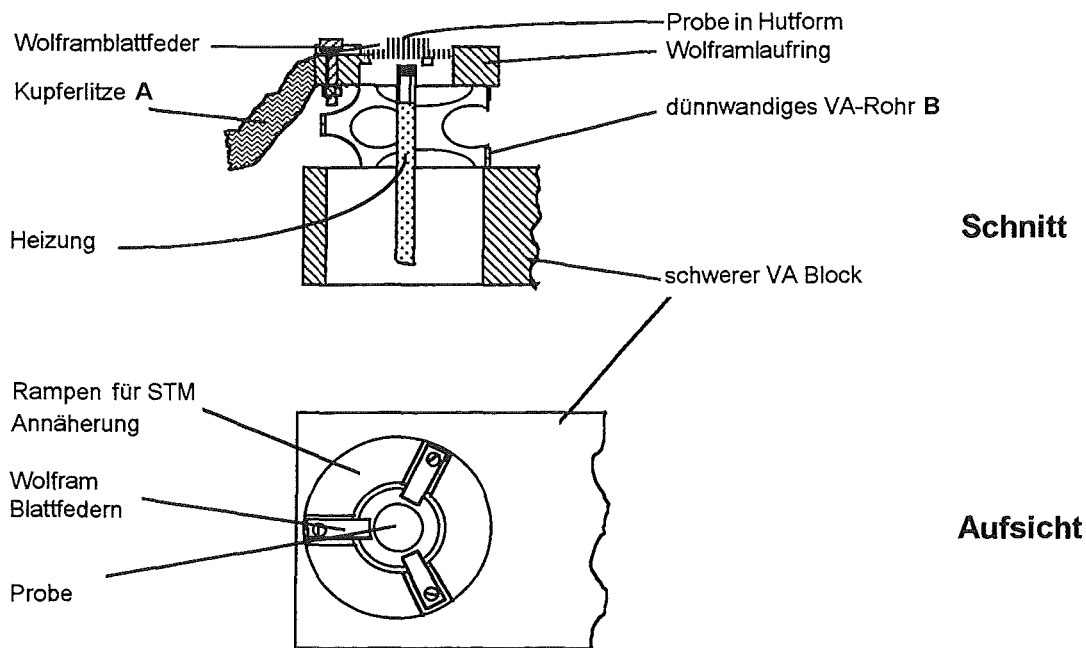


Abb. 2.5: Probenaufbau: Die hutförmige Probe ist mit Wolframblattfedern befestigt, die in 120° angeordnet sind. Die Kupferlitze A und das dünnwandige aufgebohrte VA-Rohr B sind an den Wolfram-Probenhalter angelötet. Am unteren Ende ist das VA-Rohr an den VA-Block geschweißt. In der Aufsicht sind die Rampen für das STM zu sehen.

Langzeitstabilität

Temperaturvariable Rastertunnelmikroskopie erfordert die Stabilität des Abstandes zwischen Spitze und Probe auch noch nach vielen Heiz- und Kühlzyklen und bei jeder Temperatur. Der Probenaufbau ist auf diese Anforderung hin optimiert worden und in Abb. 2.5 dargestellt. Als wichtigste Regel gilt die Benutzung von so wenig Schrauben wie möglich. Deshalb sind die Litze und das dünnwandige VA-Rohr an den Probenhalter mit einem UHV-tauglichen Gold-Nickel-Lot im Vakuumofen gelötet worden, das VA-Rohr selbst ist an den schweren VA-Block geschweißt, so daß sich diese Befestigungen im Gegensatz zu Schrauben nicht mehr lockern können. All diese Befestigungen sind aber nutzlos, wenn nicht die Probe bei jeder Temperatur und nach vielen Heiz- und Kühlzyklen stabil auf dem Probenhalter montiert ist. Denn diese Verbindung bestimmt unmittelbar, ob der Abstand zwischen Probe und STM-Spitze konstant bleibt.

Aufgrund der Temperaturgradienten zwischen Probe und Halter und wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten kann sich die Probe gegenüber dem Halter bewegen. Um abzuschätzen, wie groß die Längenausdehnungsunterschiede sind, wird ein Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten von $\Delta\alpha = 4 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ angenommen. Dies ist eine Unterschätzung, da in dem Temperaturbereich von 100K bis 1200K der lineare Ausdehnungskoeffizient des Wolframs (Probenhaltermaterial) sich von $3 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ - $5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ ändert, wohingegen bei Platin (Probenmaterial) im gleichen Temperaturbereich der Ausdehnungskoeffizient von $7 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ - $12 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ variiert [13].

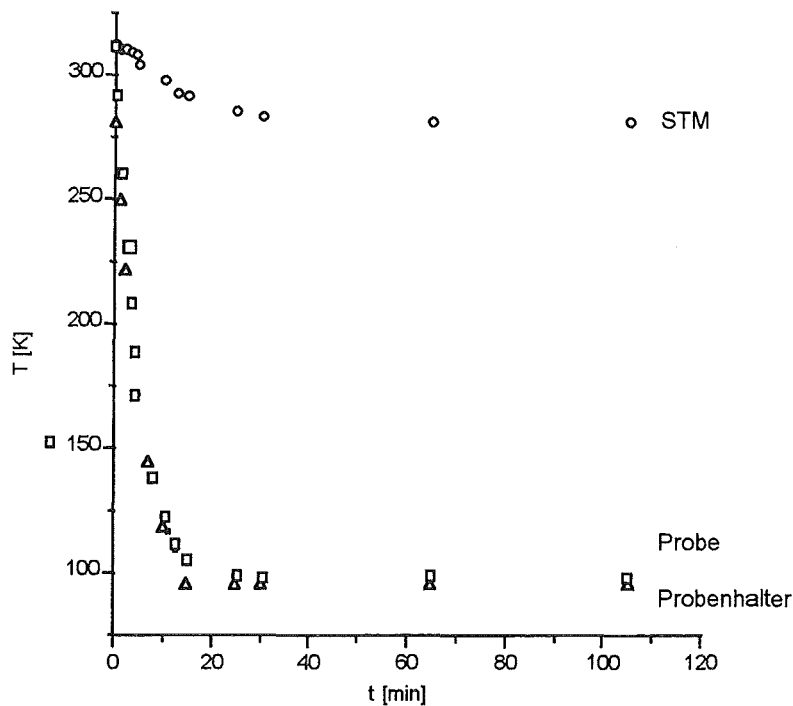


Abb. 2.6: Der Verlauf der STM-, Probenhalter- und Probentemperatur bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff ist gegen die Zeit aufgetragen. Die stationäre STM-Temperatur von 280K ist nach 30 min erreicht.

Die Annahme, daß die Temperatur an Halter und Probe gleich ist, ist falsch (s.u.) und eine weitere Unterschätzung. Aber trotz dieser Abschätzung nach unten ist die Expansion der Probe gegenüber dem Halter bei 10mm Probendurchmesser und einer Temperaturänderung von 1180K immerhin noch 0.05 mm. Mit jedem Heiz- und Kühlzyklus lockert sich deshalb die Befestigung, wenn keine geeigneten Maßnahmen ergriffen werden. Wie in Abb. 2.5 zu sehen ist, wurden zu diesem Zweck Wolframblattfedern benutzt, die auf die Krempe der hutförmigen Probe einen konstanten Anpressdruck ausüben und in 120° angeordnet sind. Dehnt sich die Probe also aus oder zieht sich gegenüber dem Halter zusammen, so folgen die Blattfedern elastisch und eine stabile Befestigung bei **jeder** Temperatur ist gewährleistet. Als Federmaterial wurde Wolfram gewählt, da das Elastizitätsmodul von Wolfram bis 1200K temperaturunabhängig ist /14/ und somit die elastischen Eigenschaften der Feder erhalten bleiben. Dieser Aufbau ist nun schon seit 18 Monaten stabil.

Temperaturen am STM

Während die Temperatur der Probe kontrolliert und mit einem Thermoelement gemessen wird (s.u.), kann sie am STM nicht gemessen werden. Das hat den Nachteil, daß beim Heizen die höchste, zulässige Betriebstemperatur des STM unbemerkt überschritten werden kann. Diese Grenztemperatur ist bestimmt durch die verwendeten Materialien, wie den leitenden Epoxy-Kleber, der bei 450K einen Phasenübergang in einen nicht leitenden Zustand hat und die Piezokeramiken, die oberhalb von 490K depolarisiert werden. Um also den Temperaturarbeitsbereich zu bestimmen,

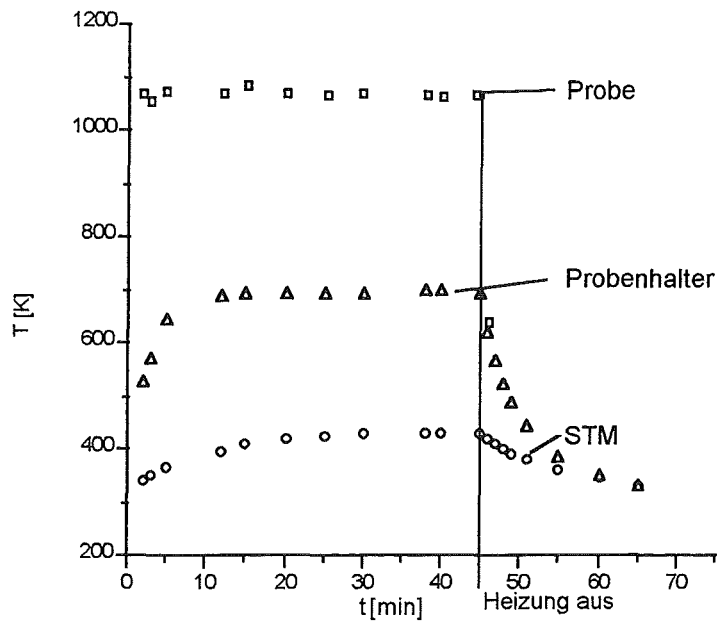


Abb. 2.7: Der Verlauf der STM-, Probenhalter- und Proben-Temperatur während des Heizens der Probe auf 1070K ist aufgetragen gegen die Zeit. Die stationäre STM-Temperatur von 430K ist nach 25 min erreicht. Schaltet man die Kühlung ab (nach 45min), kühlt die Probe mit einer Anfangskühlrate von 200K/min ab.

muß die STM-Temperatur als Funktion der Probentemperatur gemessen werden. Es hat sich bei diesen Messungen herausgestellt (s.u.), daß der Temperaturgradient zwischen STM und Probenhalter erheblich ist, so daß einerseits der Temperaturarbeitsbereich groß und andererseits das Driftverhalten des STM günstig ist.

In Abb. 2.6 sind die STM-, Probenhalter- und Probentemperatur gegen die Zeit aufgetragen, während mit Flüssigstickstoff gekühlt wird. Nach 25 min ist die tiefste Probentemperatur erreicht. Die stationäre STM-Temperatur von 280K ist nach 30 min erreicht. Dies ist eine erstaunlich hohe STM-Temperatur und zeigt schon, daß der Temperaturgradient zwischen STM und Probenhalter groß ist. Die Tatsache, daß die STM-Temperatur nur 20K gesunken ist, erklärt auch, daß die Auslenkfaktoren der Piezos bei Kühlung um weniger als 5% verringert sind, wie an atomar aufgelösten Bildern bei Heliumkühlung nachgewiesen wurde. In weiterer Übereinstimmung mit der, nach 30 Minuten erreichten, stationären Temperatur ist der experimentelle Befund, daß die Drift üblicherweise nach 30 min weniger als $10\text{\AA}$ pro Bild ist. Nach 60 min ist die Drift während eines Scans dann nicht mehr detektierbar.

Die Ergebnisse beim Kühlen werden bestätigt durch die Temperaturkurven beim Heizen (s.Abb. 2.7). Bei einer Probentemperatur von 1070K ist die stationäre STM-Temperatur nach 25 min, d.h. ähnlich lange wie beim Kühlen, erreicht und mit 430K, aufgrund des großen Temperaturgradienten zwischen STM und Probenhalter, erstaunlich niedrig. Somit ergibt sich ein

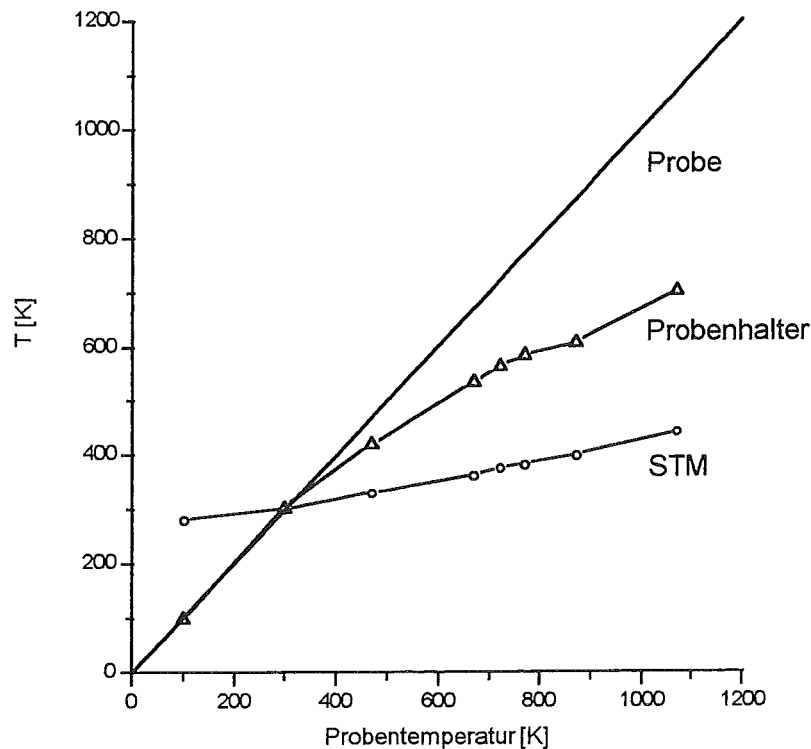


Abb. 2.8: Stationäre STM- und Probenhaltertemperaturen. Im Vergleich zur Probentemperaturänderung von ca. 1000K ändert sich die STM-Temperatur nur um 150K.

Temperaturarbeitsbereich, den wir, um auf der sicheren Seite zu sein, auf 700K Probentemperatur beschränken. Denn mit der Zeit wird der Wärmekontakt zwischen Probe und Probenhalter immer besser, so daß auch die STM-Temperatur größer werden sollte.

Werden alle stationären STM- und Probenhaltertemperaturen gegen die Probentemperatur aufgetragen, so zeigt sich, daß im Vergleich zur Probentemperatur die STM-Temperatur um etwa einen Faktor 7 schwächer variiert bei Probentemperaturänderung (s. Abb. 2.8). Aufgrund des symmetrischen Aufbaus des STM und dieser schwachen Temperaturänderung ist es möglich, die Probentemperatur bis zu 50K zu ändern, ohne ein abgerastertes Gebiet auf der Probe durch laterale Drift zu verlieren. Somit ist man auch in der Lage, den Einsatz von, bei tieferen Temperaturen noch kinetisch gehemmten, Prozessen in situ zu verfolgen. Die Adatomdiffusion ist dafür ein Beispiel (s. 4. Kapitel).

Temperaturmessung und Eichung

Die Temperatur der Probe wird mit einem direkt an die Probe mittels Punktschweißung befestigtem Ni-NiCr-Thermoelement gemessen. Die Thermoelementdrähte sind von einander getrennt an zwei benachbarten Punkten angeschweißt. Sie werden bis zum Temperaturregler, ohne Ausgleichsleitung zu verwenden, geführt, so daß sich so wenig wie möglich Offsetspannungen durch Kontaktpotentiale ergeben können. Die Temperatur-Thermospannungs-Kennlinie des Ni-NiCr-

Thermoelementes verläuft sehr flach unterhalb von 70K /15/, so daß auch kleinste Offsetspannungen zu großen Meßfehler führen. Aus diesem Grund muß die Thermospannungsmessung geeicht werden.

Mit Hilfe der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) von Edelgasmultilagen ist dies möglich. In /16/ sind Referenzspektren für die Desorption von Edelgasmultilagen angegeben. Als Eichgase wurden Ar und Kr benutzt, mit den Sublimationstemperaturen 29,5K für Ar und 41,6K für Kr. Die Desorption wurde mit den gleichen Heizraten, wie in /16/ angegeben, gegen die gemessene Temperatur aufgezeichnet. Ein typisches Spektrum ist in Abb. 2.9 a) für Ar gezeigt. Man erkennt einen klaren Anstieg des Ar-Signals, der auf die Sublimation der Multilage zurückzuführen ist und danach noch zwei weitere Maxima. Diese weiteren Maxima werden hervorgerufen durch die Desorption von Ar vom Probenhalter oder von der Litze, die sich natürlich auch langsam erwärmen. Da sie nicht abgeschattet sind vom Ionisationsraum des Massenspektrometers tragen sie auch zum Signal bei. Durch dieses zusätzliche Signal im Ionisationsstrom kann der Monolagenpeak nicht aufgelöst werden. Üblicherweise wird an diesem Signal die desorbierte Menge geeicht, da sie genau einer Monolage entspricht. Dies ist hier nicht möglich und deshalb ist nur ein, dem Ionisationsstrom proportionales, Signal angegeben. Des weiteren wird mit der Intensität des Monolagenpeakes die Sublimationstemperatur per Konvention angegeben. Diese Konvention lautet: Bei 25% der Intensität des Monolagenpeakes auf der Anstiegsflanke liegt die Sublimationstemperatur /16/. Sie kann hier nicht angewendet werden. Aus diesem Grund wird eine Ersatzkonvention benutzt und zwar ist die Sublimationstemperatur bestimmt durch das arithmetische Mittel von Einsatztemperatur der Desorption, also am Fuß der Anstiegsflanke, und der Temperatur im Maximum der Anstiegsflanke. Diese Konvention ist natürlich willkürlich und führt sicher nicht zu der exakten Sublimationstemperatur wie in /16/ angegeben, aber sicherlich liegt die angegebene Sublimationstemperatur in der Anstiegsflanke des Spektrums. Nachdem anhand der Argondesorption ein Offset eingestellt wurde, so daß das arithmetische Mittel 29,5K mit dem Literaturwert übereinstimmt, wurde in einem Spektrum mit Kr der Wert 41,7K bestimmt (siehe Abb. 2.9a) und b)), der sehr gut mit dem Literaturwert von 41,6K übereinstimmt. Um die Schwachstelle der Bestimmung zu demonstrieren, wird ein Xe-Desorptionsspektrum gezeigt. Hier wurde ein Wert von 59,1K bei einem Literaturwert von 56,2K bestimmt (s. Abb. 2.9. c)). Dies ist erklärbar, denn bei der Bestimmung mittels des arithmetischen Mittels ist es entscheidend, wieviel insgesamt adsorbiert und dann desorbiert wurde. Bei größeren aufgebrauchten Mengen verschiebt sich das Maximum natürlich zu höheren Temperaturen. Somit ist diese Bestimmung bedeckungsabhängig und man muß das im Fehler berücksichtigen. Dieses Spektrum wurde nicht berücksichtigt in der Bestimmung des Offsets.

Mit der Annahme, daß die Sublimationstemperatur in der Anstiegsflanke liegt, wird der Fehler mit Hilfe der Argonmessung aus der Breite der Anstiegsflanke auf $\Delta T = \pm 2,5K$ abgeschätzt. Der Temperaturfehler bei höheren Temperaturen wird bestimmt durch die Steigung der Kennlinie /15/, denn der Offset, der bei 40K einem Fehler von 2,5K entspricht, entspricht bei höheren Temperaturen einem geringeren Fehler in der Temperatur, da die Kennliniensteigung größer ist. Der Fehler von $\pm 2,5K$ ist gültig bis etwa 70K, denn bis dahin ändert sich die Steigung der Kennlinie nur schwach und liegt bei etwa $5\mu V/K$, oberhalb von 70K wird die Steigung der Kennlinie kontinuierlich größer bis zu einem Faktor 8 (ab 150 K), so daß der Fehler in der Temperaturmessung oberhalb von 150K bei $\pm 0.3K$ liegt. Bei 110K, einer später wichtigen Temperatur (s. Kapitel 4), ist der Fehler $\pm 0.7K$.

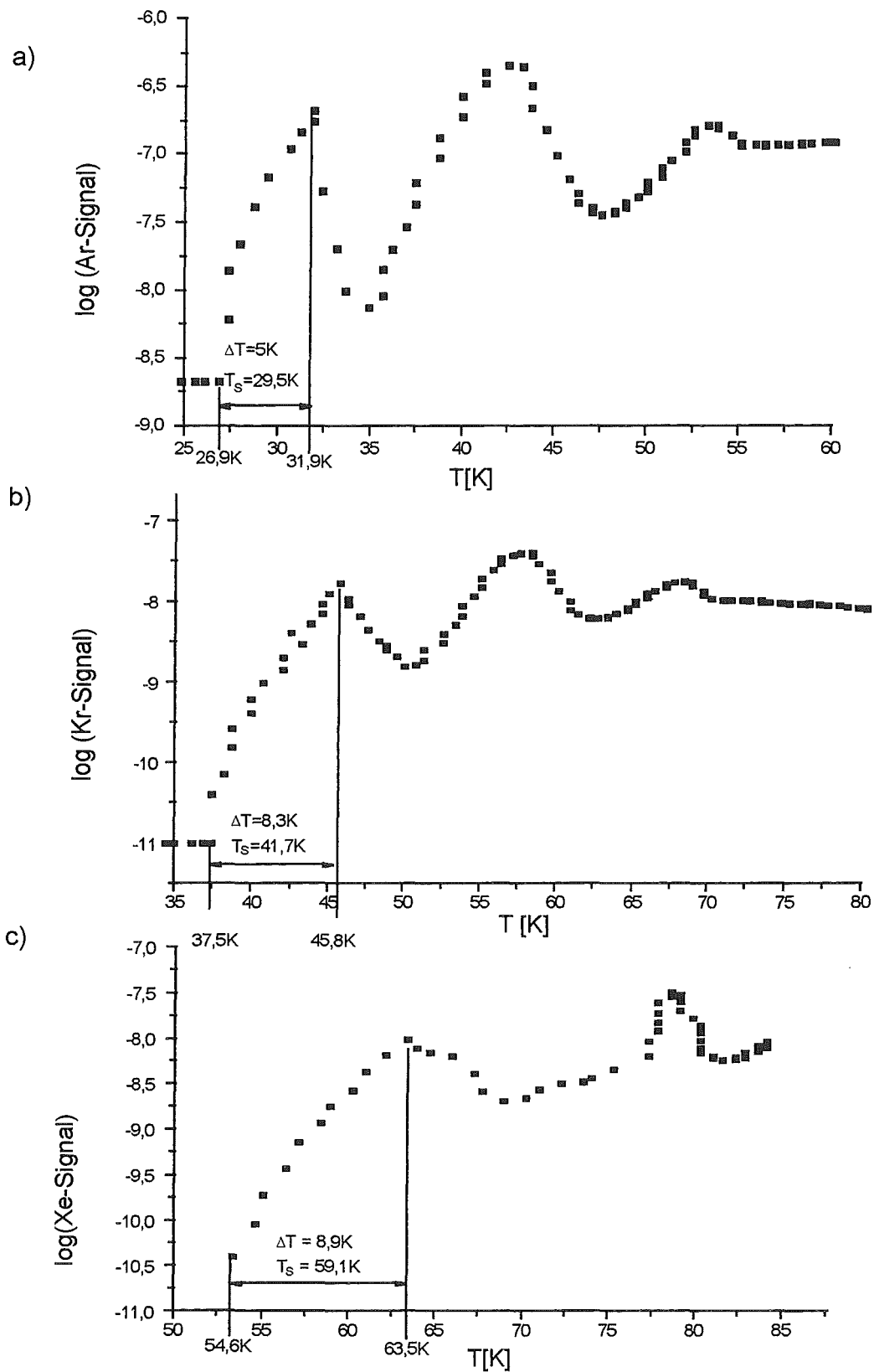


Abb. 2.9: a) Desorptionsspektrum von Ar (Heizrate ist 0,5K/sec). Die Einsatztemperatur der Desorption ist 26,9K und die Temperatur im Maximum 31,9; das arithmetische Mittel ist also 29,5K. Der Literaturwert ist 29,5K. b) Desorptionsspektrum von Krypton (Heizrate ist 0,5K/sec): die Einsatztemperatur ist 37,5K das Maximum liegt bei 45,8K; das arithmetische Mittel liegt bei 41,7K. Der Literaturwert ist 41,6K. c) Desorptionsspektrum von Xenon: Einsatztemperatur ist 54,6K das Maximum bei 63,5K also das arithmetische Mittel ist 59,1K. Der Literaturwert ist 56,2K.

Probenpräparation

Im folgenden Abschnitt wird die Standardpräparation der Pt(111) Oberfläche beschrieben. Durch eine kleine Abweichung von diesen Standards wurde die Oberfläche lokal massiv in ihren Eigenschaften verändert. Das soll hier kurz dargelegt werden. Die Standard-Präparation für Pt(111)-Oberflächen ist Zerstäubung mit Edelgasionen und anschließendes Sauerstoffglühen. Es wurde 15 Minuten mit 600eV Ar⁺-Ionen ($I = 5 \cdot 10^{-9}$ A auf 1mm² Probenfläche) zerstäubt bei 720K Probertemperatur und anschließend ausgeheilt durch ein kurzes Hochheizen auf 1200K. Bei 720K wurde dann vor einem Gasdoser, bei einem Kammerdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar, der Kristall 5 Minuten in Sauerstoff geglüht und anschließend noch einmal auf 1200K kurz hochgeheizt. Diese Zyklen wurden nach dem Ausheizen der Kammer einige Tage hintereinander durchgeführt, bis die Oberfläche sauber war, d.h. kein signifikanter Schmutz auf der Probe und kein Pinning an Stufen mit dem STM festzustellen war. Wenn die Probe einmal sauber war, reichte ein Reinigungszyklus täglich. Wurden Experimente mit Kühlung durchgeführt, sind die nach dem ersten Kühlen adsorbierten Gasatome durch kurzes Hochheizen auf 1200K entfernt worden. Dieses Vorgehen war effektiv, da das erste Abkühlen sehr viel länger dauert (ca. 20 min), als der zweite Kühle Schritt (ca. 5min), da die Umgebung bereits kalt ist. Anschließend wurde dann das Experiment durchgeführt. Die einzige Abweichung von der Standardpräparation war der Einschußwinkel der Ionenkanone. Üblicherweise schießt man senkrecht auf die Oberfläche ein; aus apparativen Gründen war aber zunächst die Ionenkanone um 20° aus der Normalen gekippt. Im folgenden wird gezeigt welche Folgen dieser Einschußwinkel hatte.

Die {111}-Flächen sind die Gleitebenen des fcc-Kristalls. Wird ein Ion entlang solcher Ebenen eingeschossen, so stößt es in bestimmten Richtungen nicht direkt auf ein Kristallatom, sondern kann tief in den Kristall eindringen. Dieser Prozeß ist bekannt und wird als Channeling bezeichnet /17/. Die Energie der eingeschossenen Ionen wird deshalb nicht oberflächennah, sondern tief im Festkörper deponiert und erzeugt dort Zwischengitteratome und Leerstellen. Die Zwischengitteratome sind sehr mobil und lagern sich zu stabilen Clustern zusammen. Stapelfehlertetraeder sind solche stabilen Cluster, die aus Agglomeraten von Pt-Atomen mit {111}-Begrenzungsflächen bestehen. Diese Pt-Atome sitzen aber nicht auf den regulären fcc-Plätzen sondern auf den hcp-Plätzen /18/. Diese Stapelfehlertetraeder erscheinen, wenn sie die Oberfläche schneiden, als dreieckige erhabene oder eingesunkene Strukturen mit nicht ganzzahliger Stufenhöhe. In /18/ ist gezeigt, daß solche Schnitte durch Stapelfehlertetraeder auf fcc-{111} Flächen um 1/3 versunken oder 2/3 erhaben sind. Bei Pt(111) sind diese Gleitebenen um 19.5° gegen die Normale gekippt. Die eingestellten 20° der Ionenkanone gegen die Normale könnten also zu einem gewissen Prozentsatz zu Channeling führen, wenn die Richtung des Ionenstrahls, d.h. seine Komponente, die in der Ebene der Oberfläche des Kristalls liegt, parallel zu einer <112> Richtung der Oberfläche ist. Dies war scheinbar der Fall, denn die Fläche weist eine erhöhte Dichte an Defekten auf. In Abb. 2.10 a) sind die typischen Defekte dargestellt; es handelt sich um eine dreieckige oder runde Erhöhung der, im defektfreien Fall, glatten Pt(111) Fläche. Die Strukturen sind etwa 100Å im Durchmesser und um 2/3 Stufenhöhe erhaben. Ebenso werden um 1/3 Stufenhöhe versunkene dreieckige Strukturen beobachtet. Im Vergleich zu den aufgedampften Adatominseln kann man sehen, daß die Seiten der dreieckigen Defektstrukturen die dichtgepackten Reihen sind. Dies sieht man auch daran, daß die Rekonstruktionslinien /19/

senkrecht auf den Dreieckseiten stehen (s. Abb. 2.10(b)). Interessanterweise ergibt sich ein Analogon zu der Orientierung von Leerstellen- und Adatominseln in der Gleichgewichtsform. Wie in [20] sind die Leerstelleninseln aufgrund der Stapelung im fcc Kristall um 180° gegenüber den Adatominseln gedreht. Analoges erkennt man auch in Abb. 2.10 a), dort ist die versunkene Struktur um 180° gegenüber der erhabenen gedreht.

Ein Drehung der Dreiecke um 180° ist nur erklärbar, wenn es 2 verschiedene Orientierungen von $\{111\}$ -Flächen begrenzten Pyramiden gibt. Bezüglich der Oberfläche ist dies möglich, da die Pyramidenspitzen entweder auf die Oberfläche weisen oder von ihr weg zeigen können. Sind beide Pyramidentypen von $\{111\}$ -Flächen begrenzt, so sind die jeweiligen Schnitte mit der Oberfläche dreieckige Strukturen die um 180° gedreht sind. Diese Erklärung der beobachteten Defektstrukturen ist hier nicht vollständig bewiesen und geklärt, aber das ist auch nicht das Ziel des Kapitels. Es soll hier lediglich gezeigt werden, wie sehr kleine Änderungen im Präparationsverfahren, wie die Änderung des Einschußwinkels, die Morphologie der Fläche beeinflussen kann.

An solchen dreieckigen Defekten ist es einfach, die $\text{Pt}(111)$ -Rekonstruktion durch Aufdampfen zu bilden, auch wenn die dafür notwendige Kristalltemperatur von 450K nicht erreicht ist [19]. In Abb. 2.10 wurde bei 400K 0.1MI aufgedampft und es bildete sich Rekonstruktion immer nur an den Defekten. Offensichtlich stehen diese Gebiete unter erhöhter Zugspannung, einer Voraussetzung für die Bildung der Rekonstruktion [21]. Die Stapelfehlertetraeder waren stabil gegen Heizen, selbst das Ausheilen bei 1500K hat weder ihre Dichte noch die Strukturgröße verändert. Erst nach dem Umbau der Ionenkanone auf senkrechten Einschuß und nach Zerstäuben von mehreren hundert Lagen waren die Defektstrukturen beseitigt.

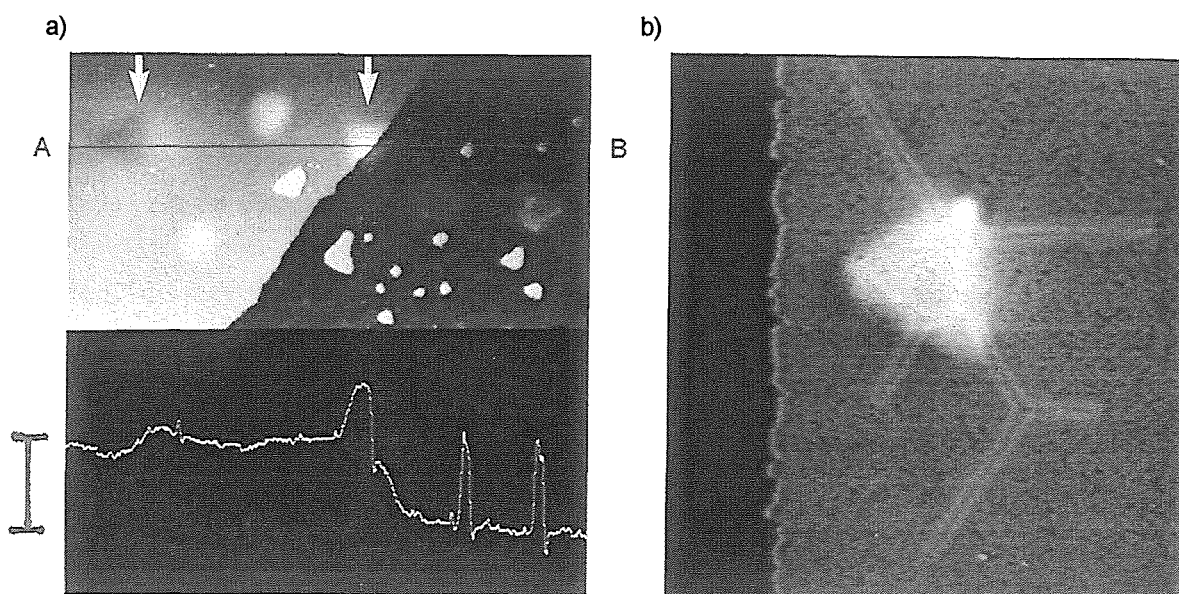


Abb. 2.10 a): STM-Aufnahmen der $\text{Pt}(111)$ -Fläche nach Ionenbeschuß unter 20° gegen die Flächennormale und Aufdampfen von 0.1MI bei 570K(a) Rasterfeld $750\text{\AA} \times 1500\text{\AA}$. Man erkennt die Defektstrukturen (Stapelfehlertetraeder) mit dreieckiger Form (s. Pfeile). Zur Verdeutlichung wurde ein Höhenprofil zwischen den

Punkten A und B im unteren Teil der Abbildung (a) dargestellt. Der Balken am linken Rand hat die Höhe einer monatomaren Stufe. Es gibt zwei Typen von Defektstrukturen, die versunkenen (um $1/3$ Stufenhöhe) und die erhabenen, (um $2/3$ Stufenhöhe) um 180° gedrehten Defektstrukturen. Die Kanten dieser Strukturen sind parallel zu den dichtgepackten Richtungen auf der Fläche. Im Gegensatz zu den diffusen Kanten der Defektstrukturen sind die scharf abgebildeten, erhabenen Objekte Adatominseln mit monatomarer Stufenhöhe. (b) Auch bei 400K Aufdampfen bildet sich Rekstruktion, die Rekstruktionsdoppellinien stehen senkrecht auf den Kanten der Defektstrukturen (Rasterweite $800\text{\AA}$).

3.Theorie

In der vorliegenden Arbeit wird die Diffusion von Pt-Adatomen auf Pt(111) beschrieben. Dieses theoretische Kapitel soll einen kurzen Überblick geben über die Beschreibung der Diffusion von Adatomen auf Oberflächen (3.1), über den Einfluß der STM-Spitze auf direkte Diffusionsmessungen (3.2) und wie die Nukleation von Adatomen zu Inseln während des Wachstum durch die Diffusion der Einzelatome bestimmt ist (3.3).

3.1 Diffusion

Nach der Adsorption auf einer großen defektfreien Terrasse einer Kristalloberfläche befindet sich ein Adatom in einem gleichmäßigen zweidimensionalen Potentialfeld. Die Potentialminima sind die Adsorptionsplätze des Atoms /22/. Metalladsorbate auf Metalloberflächen adsorbieren in den Muldenplätzen der Oberfläche. In Abb. 3.1.1(a) ist ein Adsorbat im Muldenplatz in einem Schnitt senkrecht zur Oberfläche dargestellt. Der Potentialverlauf für ein Atom aus der Gasphase, das sich in Z-Richtung (s.Abb.3.1.1 (a)) der Oberfläche nähert, ist in Abb. 3.1.1(b) skizziert. Um von einem Muldenplatz in die Gasphase zu desorbieren ist die Desorptionsenergie E_{des} notwendig. Ein energetisch viel einfacherer Prozeß ist die Diffusion des Adatoms über die Oberfläche. Die Diffusion eines adsorbierten Atomes (Adatom) erfolgt über Brückenplätze, die in der Aufsicht (s.Abb.3.1.1(a)) auf eine Kristalloberfläche dargestellt sind. Um von einem Muldenplatz zum nächsten zu kommen muß das Adatom also einen Brückenplatz passieren und die Diffusionsbarriere E_d überwinden. Diese Diffusionsbarriere ist in Abb.3.1.1.(b) dargestellt und viel geringer als die Desorptionsenergie E_{des} . Demnach gibt es einen Temperaturbereich in dem ein Atom nach Adsorption diffundiert und nicht direkt wieder desorbiert.

Die Tracer-Diffusion

Die, zur Unterscheidung von der chemischen Diffusion (s.u.), als Tracer-Diffusion bezeichnete Diffusion, läßt sich als eine Reihe von Einzelsprüngen zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen auffassen. Wenn die Verweilzeit des Adatoms an diesem Platz lange ist gegenüber der Sprungzeit, so wird es all seine kinetische Energie an das Phononenbad abgeben und hat somit jede Information über seine Herkunft verloren, d.h., das Adatom wird eine Zufallsbewegung (random walk) auf der Oberfläche machen /23/. Unten wird gezeigt, daß dies für niedrige Temperaturen immer der Fall ist.

Im 1-dimensionalen Fall kann man leicht zeigen /24/, daß die Zufallsbewegung nach links und rechts binomial verteilt ist. Im Limit großer Sprungzahlen N geht die Binomialverteilung in eine Gaußverteilung über.

$$G(x) = (1/2\pi\sigma) \cdot \exp(-1/2 ((x-\langle x \rangle)/\sigma)^2) \quad (3.1.1)$$

$G(x)$ ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen am Ort x zu finden. Die Verteilung ist symmetrisch um den Ausgangspunkt der Zufallswanderung. σ ist die Standardabweichung vom Mittelwert $\langle x \rangle$. Ist die

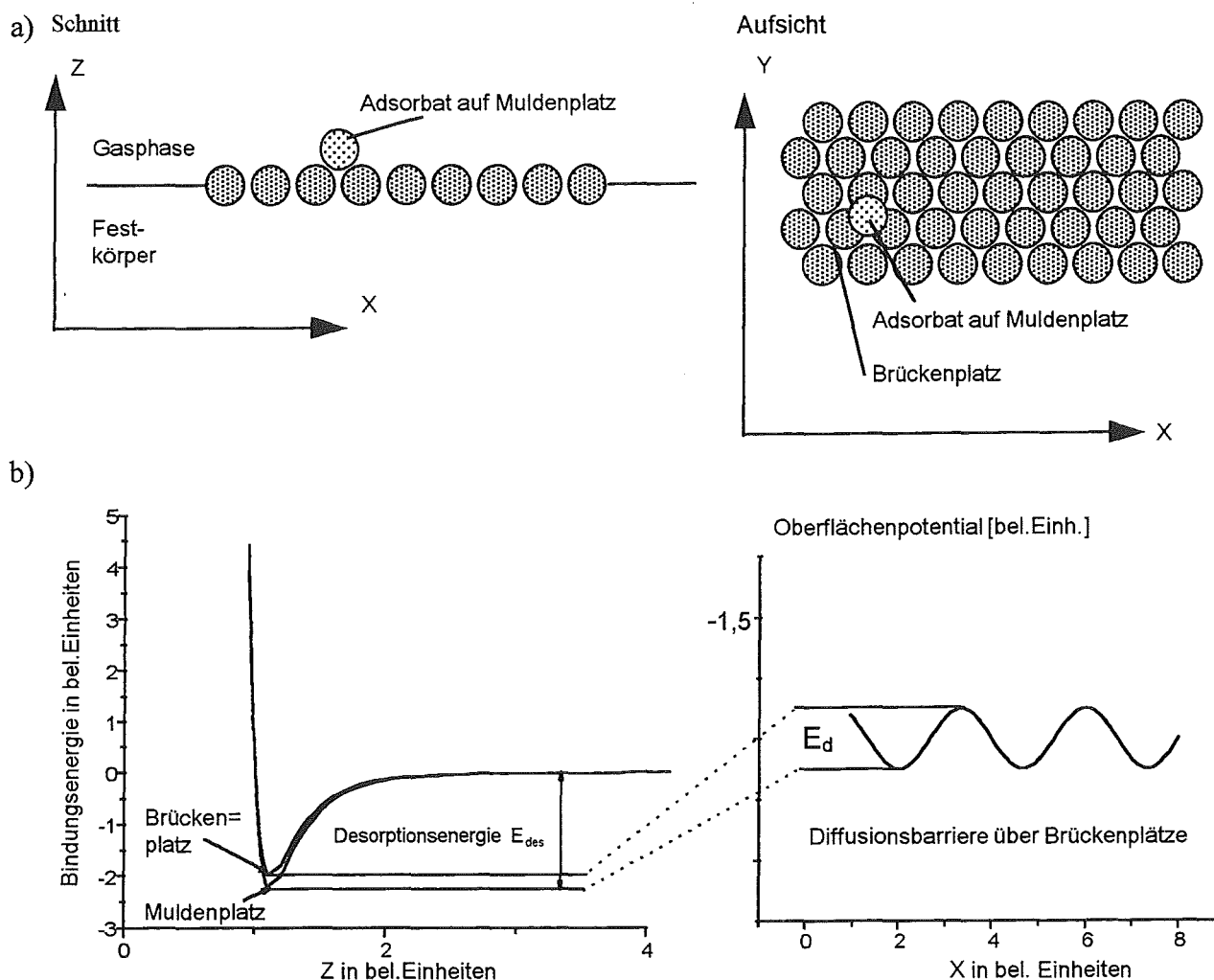


Abb. 3.1.1: (a) Schnitt durch einen Kristall: Ein Adsorbat aus der Gasphase adsorbiert in einem Muldenplatz. Aufsicht auf die Oberfläche: Das Adatom ist in einem Muldenplatz adsorbiert. Die Diffusion über die Oberfläche von Muldenplatz zu Muldenplatz erfolgt über Brückenplätze. (b) Das Potential eines Adsorbates aus der Gasphase in Z-Richtung. Die bei Adsorption gewonnene Bindungsenergie ist E_{des} . Das Potential für Diffusion über Brückenplätze (in X-Richtung) ist dargestellt. Die Diffusionsbarriere ist E_d .

Wahrscheinlichkeit der Sprünge nach rechts genauso groß wie nach links, ergibt sich für den Mittelwert $\langle x \rangle$:

$$\langle x \rangle = 0 \quad (3.1.2)$$

Die mittlere *quadratische* Abweichung vom Mittelwert ist allerdings verschieden von 0, denn die Sprünge in positive und negative Richtung werden aufgrund des Quadrates positiv gezählt und es ergibt sich:

$$\langle (\langle x \rangle - x)^2 \rangle = \langle \Delta x^2 \rangle = a_x^2 N(t) \quad (3.1.3)$$

N ist die Anzahl aller durchgeführten Sprünge nach der Zeit t und a_x die Sprungweite. Im zweidimensionalen Fall gilt dies analog. Man kann nun statt der Zahl N eine effektive Sprunghäufigkeit ν_{eff} einführen, und x durch r ersetzen ($r=[x^2+y^2]^{1/2}$). Aus Gleichung (3.1.3) wird dann :

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = a^2 \nu_{\text{eff}} t \quad (3.1.4)$$

Jetzt wird der Diffusionskoeffizient D eingeführt, indem man ν_{eff} als Produkt der Versuchsfrequenz ν_0 und der Wahrscheinlichkeit für das erfolgreiche Überwinden der Aktivierungsbarriere E_d notiert:

$$D = 1/4 a^2 \nu_{\text{eff}} = 1/4 a^2 \nu_0 \exp(-E_d / kT) \quad (3.1.5)$$

Damit erhält man die Beziehung:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = 4Dt \quad (3.1.6)$$

Die Einführung der Zahl 4 wirkt hier willkürlich, ist aber begründet mit der Dimension 2 der Oberfläche, wie in einer grundlegenden Veröffentlichung über stochastische Phänomene von Chandrasekhar gezeigt wird [25]. In zwei Dimensionen gibt es nicht nur Sprünge nach rechts und links, sondern auch nach unten und oben, also 4 Möglichkeiten, mit denen man durch Linearkombinationen jede Position erreichen kann.

Die so eingeführte Tracer-Diffusion ist charakterisiert durch die Diffusion eines Einzelteilchens auf einem gleichmäßigen Potentialfeld (single site), d.h., keine Diffusion über Stufen hinweg; es gibt nur eine entscheidende Potentialbarriere, nämlich die Aktivierungsenergie E_d . Die Tracer-Diffusion berücksichtigt keine Wechselwirkung mit anderen diffundierenden Teilchen und betrachtet nur unkorrelierte Bewegung in einer Zufallsbewegung. Sie ist deshalb zu unterscheiden von der chemischen Diffusion (s.u.).

Die oben abgeleitete Beziehung (3.1.6) nimmt nur die Zufallsbewegung als Voraussetzung. Um diese Voraussetzung zu erfüllen, muß das Atom im Vergleich zu seiner Sprungzeit $t_s = 1/\nu_0$ lange in der Potentialmulde verweilen und somit seine Herkunft vergessen haben. Dies ist immer dann der Fall, wenn der Exponentialterm in Gleichung (3.1.5) klein gegen 1 ist. Denn dementsprechend vergeht eine lange Zeit bis zum nächsten erfolgreichen Sprung. Nimmt man eine Potentialhöhe von 0.25eV an und Raumtemperatur, so ist die Verweildauer t_v :

$$t_v = 1,6 \cdot 10^4 t_s \quad (3.1.7)$$

Also 4 Größenordnungen länger als die Sprungzeit. Somit ist eine Voraussetzung für eine Zufallsbewegung erfüllt. Wird die thermische Energie kT ungefähr so groß wie die Aktivierungsenergie hoch ist, so ist die Verweildauer und die Sprungzeit ungefähr gleich und die

Annahme der Zufallsbewegung gilt nicht mehr. Bei einer Potentialhöhe von 0.25eV sind dazu aber 2900K Probertemperatur notwendig. Das ist schon über dem Schmelzpunkt von Platin (2042K), so daß man vermuten kann, daß, solange Pt fest ist, die Zufallswanderung der Adatome gegeben ist. Bei tiefen Temperaturen gibt es ein experimentelles Limit der Beobachtung der Diffusion, denn wird die thermische Energie so gering, daß die Verweildauer die Experimentzeit deutlich überschreitet, ist die Zufallsbewegung nicht mehr beobachtbar. Es ist dann möglich, obwohl nie 0K erreicht werden können, ruhende Atome abzubilden. In einem gewissen Temperaturfenster, in dem die Verweilzeit in der Größenordnung der Experimentdauer liegt, kann die Bewegung der Adatome abgebildet werden.

Ist man experimentell in der Lage, ein einzelnes Atom zu verfolgen, so kann man durch die Bestimmung von $(\Delta r)^2$ bei verschiedenen Temperaturen die Aktivierungsenergie E_d und den Vorfaktor ν_0 unter Benutzung von (3.1.6) bestimmen. Dies wurde erstmals demonstriert mit Feldionenmikroskopie (FIM) /26/. In der vorliegenden Arbeit werden auch solche Diffusionsmessungen vorgestellt, in denen die Diffusionswege einzelner Atome bei verschiedenen Temperaturen mit dem STM abgebildet wurden (s.Kap.4.).

Die Diffusion von einzelnen Atomen wird also gemäß Gleichung (3.1.6) mit einem Vorfaktor beschrieben, in dem die Versuchsfrequenz ν_0 und die Sprungweite a stehen, sowie dem Boltzmannterm. Hier soll nun noch kurz die Größenordnung der Versuchsfrequenz abgeschätzt werden. Sie wird im wesentlichen bestimmt durch die Form der Potentialmulde und kann aus der Krümmung der Potentialflächen an verschiedenen Orten berechnet werden. In /27,28/ werden die zweidimensionalen Potentialfelder mit den üblichen Methoden der Embedded-Atom-Methode /29/ oder First-Principle-Rechnungen /30/ berechnet und daraus der Vorfaktor abgeleitet. Dabei werden die Schwingungen von Adatomen in dem Potential des Muldenplatzes und des Sattelplatzes zwischen zwei Muldenplätzen ausgerechnet. Die möglichen sich ausbildenden Schwingungsmoden unterscheiden sich natürlich an den verschiedenen Plätzen. Dies bedeutet, daß die Schwingungs- oder auch Bewegungsentropie verschieden ist für Mulden- und Sattelplatz. Dieser Unterschied in der Entropie geht auch in den Vorfaktor ein /31/, wird aber meistens vernachlässigt. Die tatsächliche Versuchsfrequenz wird dann berechnet als ein Mittel aus den Schwingungsfrequenzen des Muldenplatzes und des Sattelplatzes.

In /32/ wurde nun aber für den Fall von Pt/Pt(111) gezeigt, wie sehr die verschiedenen theoretischen Konzepte zur Berechnung der Potentiale auf der Oberfläche, wie die Embedded-Atom-Methode (EAM) /29/, im Vergleich zur First-Principle-Methode /30/, von einander abweichen und zu verschiedenen Energien führen. Die EAM-Rechnungen streuen zwischen 0,007eV und 0,08eV für den Energieunterschied zwischen Mulden- und Sattelplatz, wohingegen die Methode der First Principles einen Wert von 0,38eV bestimmt. Wenn also schon nicht die Potentialhöhe exakt berechnet werden kann, so ist es klar, daß die Potentialform auch nicht korrekt bestimmt werden kann. Aus diesem Grund soll hier nur in einem extrem einfachen Modell gezeigt werden, in welcher Größenordnung der Vorfaktor liegt und daß er nicht stark von der Potentialhöhe abhängt.

Zu diesem Zweck wird ein Oberflächenpotential angenommen, das für jeden Adsorptionsplatz eine harmonische Form hat, also $\sim x^2$ (s.Abb. 3.1.2.). An den Sattelplätzen bilden sich dann

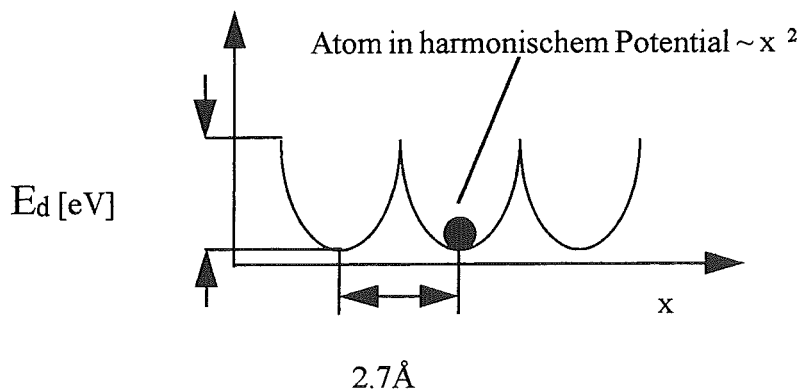


Abb. 3.1.2.: Hypothetisches Potential für Adatome auf der Oberfläche: Das Potential ist harmonisch $\sim x^2$, der Abstand der Potentialtöpfe ist $2.7\text{\AA}$ und die Aktivierungsenergie ist E_d .

unrealistische Spitzen aus (Schnittpunkte der Parabeln), aber in der Mulde ist eine harmonische Näherung des Potentials sinnvoll.

Die Frequenz des Oszillators wird nun bestimmt durch die Krümmung des Potentials, also den Abstand der Potentialmulden (bzw. Spitzen) und die Größe der Aktivierungsenergie. Auf der Pt(111) ist der Abstand der Potentialtöpfe $2.7\text{\AA}$, die Aktivierungsenergie wird variiert zwischen 1eV und 0.01eV . Mit der für den harmonischen Oszillator gültigen Beziehung

$$V(x) = 1/2 M_{\text{Pt}} (2\pi\nu_0)^2 x^2 \quad (3.1.8)$$

ergibt sich für die Pt-Atome mit 195 atomaren Masseneinheiten, einer Auslenkung $x = 1.35\text{\AA}$ und bei einer Potentialhöhe $V(x)$ von 1eV , eine Resonanzfrequenz ν_0 von $1 \cdot 10^{12}\text{ Hz}$, bei einer Potentialhöhe von 0.01eV eine Resonanzfrequenz ν_0 von $1 \cdot 10^{11}\text{ Hz}$. Diese einfache Abschätzung zeigt schon, daß die Versuchsfrequenz nur schwach von der Potentialhöhe abhängt und in der Größenordnung von $10^{10} - 10^{13}\text{ Hz}$ liegen muß. Das ändert sich natürlich, wenn die Diffusion in einer korrelierten Bewegung von mehreren Atomen abläuft. In diesem Fall müssen die beteiligten Atome im gleichen Moment in dieselbe Richtung gehen, was natürlich ein viel selteneres Ereignis ist und somit zu einer geringeren effektiven Versuchsfrequenz dieser kollektiven Bewegung führt. Dies geschieht im Fall des Austauschmechanismus, wie er zunächst theoretisch vorausgesagt wurde /33/ und dann auf Pt(100) experimentell nachgewiesen wurde /34/. Dabei tauschen Atome in der Fläche mit den Adatomen auf der Fläche die Plätze. Für die kompaktere Pt(111)-Fläche kann man das aber nicht erwarten und die Größenordnung der Versuchsfrequenz sollte in dem oben angegebenen Bereich liegen.

Die chemische Diffusion

Nun soll der Unterschied zwischen der Tracer-Diffusion und der chemischen Diffusion erklärt werden. Dazu betrachtet man die Diffusion als ein Transportphänomen aufgrund eines Dichtegradienten /23,35/. Der Teilchenstrom J wird immer bestrebt sein, einen lokalen Gradienten

der Dichte ρ auszugleichen, die Größe des Materialstromes ist proportional dem Gradienten und die Proportionalitätskonstante ist die chemische Diffusionskoeffizienten D_C . Es gilt also:

$$\mathbf{J} = -D_C \text{grad}(\rho) \quad (3.1.9)$$

zusammen mit der Kontinuitätsgleichung

$$\text{div } \mathbf{J} = -\delta\rho/\delta t \quad (3.1.10)$$

ergibt 3.1.10 auf 3.1.9 angewendet das zweite Fick'sche Gesetz:

$$\delta\rho/\delta t = D_C \Delta \rho \quad (3.1.11)$$

Die Zeitabhängigkeit der mittleren quadratischen Abweichung $\langle(\Delta r)^2\rangle$ von einem Teilchen in einem solchen makroskopischen Teilchenfluß kann man unter Annahme des Fick'schen Gesetzes ableiten /24/ und es ergibt sich:

$$\langle(\Delta r)^2\rangle = 4 D_C t \quad (3.1.12)$$

Gleichung (3.1.12) ist formal gleich zu Gleichung (3.1.6), aber die Diffusionskoeffizienten sind völlig verschieden. Bei der chemischen Diffusion können die Bewegungen der Teilchen korreliert sein und es liegt nicht notwendig an allen Orten immer das gleiche Potential vor, sondern der Transport kann über verschiedene Potentialplätze (multiple site) gehen, da meistens makroskopische Längen zurückgelegt werden. Deshalb kann man nicht aus dem so bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten direkt auf den Einzelsprung des Teilchens und die Aktivierungsenergie schließen, was ja bei der Tracer-Diffusion möglich ist.

Die Tracer-Diffusion und die chemische Diffusion werden zueinander in Beziehung gesetzt, indem die Bewegungen der Einzelteilchen im Ensemble mit ihren jeweiligen Geschwindigkeiten betrachtet werden. In einer aufwendigen Ableitung wird gezeigt /23/, daß im Limit geringer Bedeckungen, d.h. es liegt keine korrelierte Bewegung und keine Wechselwirkung zwischen Teilchen vor, die chemische und die Tracer-Diffusion gleich sind. Da aber in der vorliegenden Arbeit nur die Tracer-Diffusion gemessen wird und nur sie für die Nukleation von Bedeutung ist, wird nicht näher auf die chemische Diffusion und den Unterschied zwischen beiden eingegangen. Im weiteren wird also nur noch von Diffusion im Sinne der Tracer-Diffusion geschrieben.

3.2 Einfluß der Tunnelspitze

In dem folgenden Teilkapitel wird der Einfluß, den die Spitze auf die Bewegung von Adatomen hat, besprochen. Dabei gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Wechselwirkungen. Einerseits kann die Diffusion beeinflusst werden durch das angelegte Feld der Tunnelspannung. Andererseits kann es zu interatomaren Wechselwirkungen zwischen den Atomen an der Spitze und dem Adsorbat auf der Fläche kommen, da der Abstand zwischen Spitze und Substrat in der Größenordnung der Reichweite dieser interatomaren Potentiale liegt. Der erstgenannte Einfluß ist schon lange bekannt und mit der Feldionenmikroskopie ausführlich untersucht worden [36,37,38]. Die angelegten Felder liegen in der Größenordnung $1\text{V}/\text{\AA}$. In der Rastertunnelmikroskopie bei Untersuchungen an Halbleiter sind die elektrischen Felder von der gleichen Größenordnung, wohingegen bei Metallen Felder zwischen $0,1$ - $0,01\text{V}/\text{\AA}$ zur Abbildung genutzt werden. Die angelegten Felder sind somit durchaus vergleichbar und man kann ähnliche Effekte, wie mit FIM bereits nachgewiesen, erwarten. Der elektrische Feldeinfluß soll zunächst dargestellt werden.

Der Einfluß des elektrischen Feldes

Ein adsorbiertes Teilchen auf der Oberfläche stellt einen elektrischen Dipol dar. Für sein Dipolmoment $\mathbf{P}$ gilt (fettgeschrieben bedeutet, daß die Größe ein Vektor ist):

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\mu} + \alpha \mathbf{F} \quad (3.2.1)$$

$\boldsymbol{\mu}$ ist das statische Dipolmoment des Adsorbates, $\mathbf{F}$ ist das elektrische Feld am Ort des Adsorbates, α ist die Polarisierbarkeit des Adsorbates auf der Fläche. α ist im allgemeinen eine Matrix, deren Diagonalelemente nicht gleich sind, der Einfachheit wegen werden diese aber gleich gesetzt und dann kann α auch als ein Skalar betrachtet werden. Die Multipolelemente höherer Ordnung werden hier nicht betrachtet. Die potentielle Energie eines solchen Dipoles in einem elektrischen Feld ist das Skalarprodukt zwischen dem Feld $\mathbf{F}$ und dem Dipolmoment $\mathbf{P}$. Somit ergibt sich eine zusätzliche potentielle Energie U aufgrund des elektrischen Feldes:

$$U = \mathbf{F} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{\mu} + \alpha \mathbf{F} \cdot \mathbf{F} \quad (3.2.2)$$

Ist das statische Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ parallel zu dem Feld $\mathbf{F}$, so tragen beide Dipolmomente, das statische und das induzierte, mit dem gleichen Vorzeichen zu U bei, andernfalls wirkt das statische Dipolmoment dem induzierten entgegen. Man kann also zwei Fälle betrachten:

- Ist das statische Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ vernachlässigbar, so ist das Vorzeichen von U unabhängig von der Polarität des angelegten Feldes
- ist das induzierte Dipolmoment $\alpha \mathbf{F}$ vernachlässigbar, so ist das Vorzeichen von U bestimmt durch den Winkel zwischen $\boldsymbol{\mu}$ und $\mathbf{F}$.

Diese Abhängigkeit von der Polarität tritt natürlich auch auf, wenn beide Dipolmomente von gleicher Größenordnung sind.

Gleich welcher Fall eintritt, die potentielle Energie $V'(x,y)$ des Adsorbates, das sich im feldfreien Fall in dem zweidimensionalen Potentialfeld $V(x,y)$ bewegt, berechnet sich dann mit Hilfe von U :

$$V'(x,y) = V(x,y) - U \quad (3.2.3)$$

Wenn also die zusätzliche potentielle Energie U an jedem Ort des Substrates gleich ist, wird die Aktivierungsenergie, die ja nur der Unterschied im Potential zwischen einem Sattelplatz und dem Muldenplatz ist, nicht beeinflusst. Ist aber U lateral verschieden, so gibt es einen Einfluß auf die Aktivierungsenergie. Wir nehmen dabei an, daß das statische Dipolmoment vernachlässigbar ist und daß die Polarisierbarkeit des Adatoms an allen Orten der Fläche gleich ist. Die einzige Variable, die ortsabhängig ist, sei das elektrische Feld $F(x,y)$. Drei wichtige Beispiele sind in Abb. 3.2.1 gezeigt.

Zunächst wird die Spitze als eine Elektrode eines Plattenkondensator behandelt. Die laterale Änderung des elektrischen Feldes wird folglich nur hervorgerufen durch die Struktur des Substrates.

a) Auf der freien Fläche:

Das Feld an einem Muldenplatz F_{Mulde} sei kleiner als das Feld auf dem Sattelplatz F_{Sattel} . Dies ist denkbar bei stark korrigierten Flächen. Denn der Sattelplatz stellt eine Spitze dar, an der das Feld überhöht sein kann. Darüberhinaus befindet sich die Spitze in einem Abstand von einigen Ångström über der Fläche, also in der Größenordnung der Korrigation einer stark korrigierten Fläche. Damit wird der relative Unterschied der Abstände d Spitze-Mulde und Spitze-Sattel groß und mit $F \sim 1/d$ wird der Unterschied im Feld ebenfalls groß. Es ist also denkbar, daß bei eingeschaltetem Feld das lokale Feld am Muldenplatz kleiner ist als das am Sattelplatz. Somit ist das Potential V' am Sattelplatz stärker abgesenkt als am Muldenplatz und dadurch wird die Aktivierungsenergie um den Betrag $(\Delta F)^2 \alpha$ erniedrigt (s. Abb. 3.2.1.(a)). Auf dichtgepackten Flächen wie Pt(111) sollte aber der Unterschied zwischen dem Feld am Muldenplatz und dem Feld im Sattelplatz vernachlässigbar sein /37/, weil die Korrigation der dichtgepackten Fläche sehr gering ist.

b) In der Nähe von Stufen:

In /36,37/ wurde in FIM-Experimenten bei angelegtem Feld eine gerichtete Bewegung von Metallatomen auf der W(110)-Fläche in Richtung von Stufen beobachtet. Dies läßt sich auch durch die laterale Änderung des elektrischen Feldes erklären (s. Abb. 3.2.1.(b)). An der Stufe ist das elektrische Feld überhöht im Vergleich zur flachen Terrasse. D.h., das Feld wird von der Terrasse zur Stufe hin stetig größer. Das Potential ist in Richtung der Stufe zu niedrigeren Energien verzerrt und somit ergibt sich eine Asymetrie in dem Potential, die zu einer Bewegung auf die Stufe hin führt. Diese Bewegung zu den Stufen hin findet über Barrieren statt, die um $1/2 \cdot (\Delta F)^2 \alpha$ niedriger sind als im feldfreien Fall, dabei ist ΔF der Feldunterschied benachbarter Plätze.

Nun wird das Substrat als eine Elektrode eines Plattenkondensator betrachtet und die Form der Spitze wird berücksichtigt.

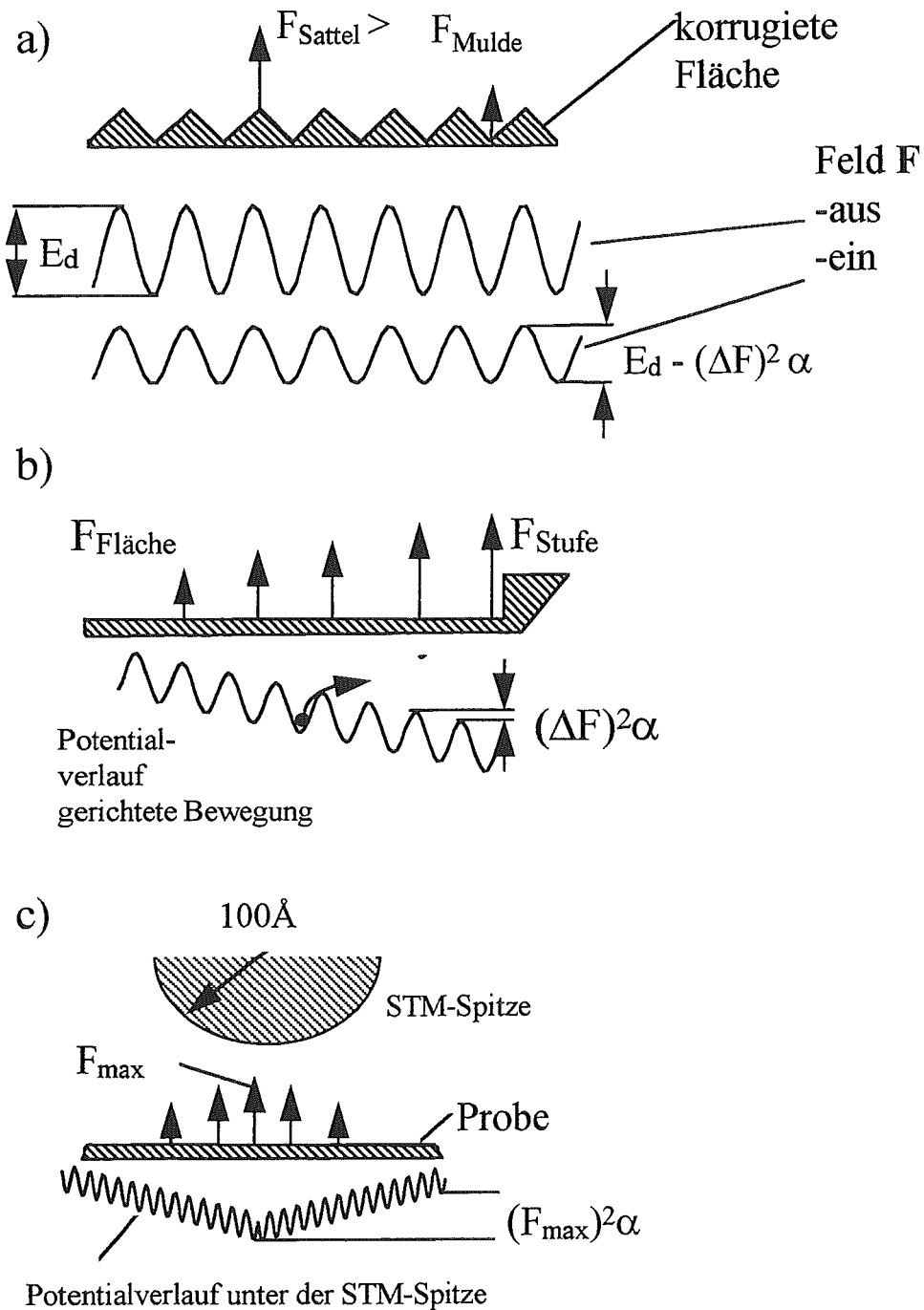


Abb. 3.2.1: (a) Der Einfluß des elektrischen Feldes F auf der freien Fläche ist dargestellt. Durch Anschalten des Feldes ergeben sich an Sattel- und Muldenplatz unterschiedliche Felder, die das Potential am Sattelplatz stärker absenken als am Muldenplatz und somit ergibt sich eine geringere Aktivierungsenergie E_d . (b) An der Stufenkante kommt es zu einem größeren Feld im Vergleich zur glatten Terrasse. Diese stetige Feldänderung führt zu einer Verzerrung des Potentials und zu einer Asymmetrie des Muldenplatzpotentials, so daß sich eine gerichtete Bewegung ergibt. Der Unterschied zwischen dem Potential zweier benachbarter Sattelplätze mit einem Feldunterschied ΔF ist $(\Delta F)^2 \alpha$ (c) Das elektrische Feld unter einer STM-Spitze ist dargestellt.

c) Eine runde Spitze:

In /39/ wurde mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie beobachtet, daß Cs-Atome auf der GaAs(110) und InSb(110) eine gerichtete Bewegung in das Zentrum des Bildes im Laufe mehrerer Scans durchführen. Dies wurde auch erklärt mit dem lateral verschiedenen Feld, das sich in Anwesenheit einer Spitze mit einem Krümmungsradius von ca. 100Å auf einer Fläche von ungefähr 200Å x 200Å ausbildet. Dies ist in Abb. 3.2.1(c) ebenfalls schematisch dargestellt. Allein aufgrund des größer werdenden Abstandes, bedingt durch die Krümmung der Spitze, bildet sich ein Feld aus, das im Zentrum der Spitze am größten ($F_{\max}$) und am Rand klein ist. Somit ergibt sich ein Potential V' , das zur Mitte abgesenkt ist um den Gesamtbetrag $(F_{\max})^2 \alpha$. Die Asymmetrie des Potentials im Muldenplatz führt demnach zu einer Bewegung zur Mitte.

In Kap.4.1 wird abgeschätzt wie stark der Einfluß der elektrischen Effekte auf der Fläche ist.

Einfluß der interatomaren Wechselwirkung zwischen Spitze und Substrat

Neben dem Einfluß des elektrischen Feldes auf Adsorbate und deren Diffusion kann auch der Einfluß von interatomaren Kräften eine wichtige Rolle spielen. Diese Wechselwirkung soll im folgenden dargestellt werden.

Wie bereits erwähnt wird in der Rastertunnelmikroskopie eine Sonde einige Å oberhalb einer Substratfläche positioniert, um den Tunnelstrom bei angelegtem Feld zu erzeugen. Somit ist man in der Lage, ein Atom (lokalisiert an der Spitze) kontrolliert weiteren Atomen (auf der Fläche) bis auf einige Å anzunähern. Der betrachtete Abstandsbereich entspricht den Reichweiten der interatomaren Wechselwirkungspotentiale. Mit einem hypothetischen Lennard-Jones-Potential /40/ (s.Abb. 3.2.2) ergibt sich eine attraktive Kraft für Abstände $d > z_0$ (z_0 Gleichgewichtsabstand der beiden Atome). Diese Kraft ist empfindlich abhängig vom Abstand und für $d > z_1$ ist sie nahezu 0. Für Abstände $d < z_0$ ist die Kraft stark repulsiv. Man kann nun annehmen, daß die Kräfte der Spitzenatome im attraktiven Teil ausreichen, das Adsorbat anzuheben und so die Aktivierungsenergie zu verringern. Oder, wenn die Spitze nahe genug angenähert ist, könnte das Atom von der Spitze angezogen /44/ werden und der Bewegung während des Scans folgen. Dies wird in der Literatur als "sliding" bezeichnet /41/. Der sliding-Prozeß kann natürlich auch mit Hilfe des repulsiven Teiles des Wechselwirkungspotentiales durchgeführt werden. Dann wird das Atom nicht gezogen sondern geschoben. Eine Unterscheidung, welcher Potentialbereich wirksam ist, ist nicht einfach, da weder das Wechselwirkungspotential noch der exakte Abstand bekannt sind.

An dieser Stelle sei noch zur Vollständigkeit auf einen letzten Prozeß hingewiesen. Befindet sich die Spitze über einem Adsorbat auf dem Substrat, so kann dieses Adsorbat induziert durch Stromfluß in Richtung der Spitze an die Spitze springen. Dieser Prozeß der Elektromigration wurde in /42/ vorgeschlagen für die Triebkraft einer Bewegung von Defekten, induziert durch Stromfluß. In /43/ sind die Elektromigrationsprozesse zur Spitze und von der Spitze weg (Stromfluß in die andere Richtung) und der sliding-Prozess dazu benutzt worden, Xe Atome auf der Pt(111) gezielt auf atomarer (!) Skala zu plazieren.

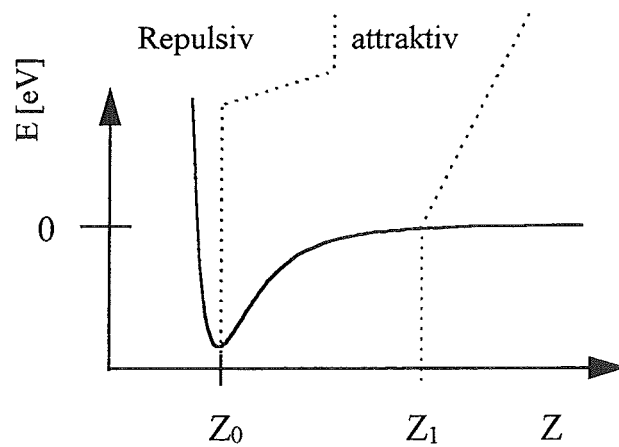


Abb. 3.2.2: Das Wechselwirkungspotential in Z Richtung zwischen einem Adsorbat und einem Atom an der Spitze. Z ist der Abstand der beiden Atome. Für $Z < Z_0$ ist die resultierende Kraft repulsiv, für $Z_0 < Z < Z_1$ ist die Kraft attraktiv. Für Z größer Z_1 ist die Wechselwirkung nicht spürbar.

3.3 Nukleationstheorie

In der vorliegenden Arbeit wird die Diffusion von einzelnen Pt-Adatomen auf großen Terrassen der (111)-Platinoberfläche untersucht. Dies geschieht einerseits durch die direkte Beobachtung diffundierender Adatome und andererseits durch die Analyse der Auswirkungen, die die Diffusion hat. Die unmittelbarste Folge der Diffusion ist die Nukleation zu Inseln nach Zusammenstoß von zwei diffundierenden Atomen. Wenn der Nukleationsprozeß verstanden und der Zusammenhang zwischen der Diffusion und der entstandenen Inseldichte geklärt ist, ist es möglich, indirekt auf die Diffusion zu schließen. Aus diesem Grund wird in dem folgenden Teil des Theorie-Kapitels die Nukleationstheorie behandelt.

Lebensdauer eines freien Adatoms

Zur Einführung werden die Lebensdauer bestimmenden Prozesse während des Wachstums diskutiert. Ein adsorbiertes Atom, das sich auf der Fläche bewegt, kann entweder nach einer für die Temperatur charakteristischen Zeit t_{des} desorbieren, oder nach einiger Zeit ein weiteres Atom treffen und mit diesem zu einem Dimer nukleieren. Diese charakteristische Zeit t_{nuk} hängt von der Dichte der Adatome, ihrem Diffusionsvermögen und eventuellen langreichweitigen (repulsiven oder attraktiven) Wechselwirkungen zwischen den Atomen ab. Existieren schon Inseln beziehungsweise Stufen auf der Fläche können sich Atome auch dort anlagern, dafür charakteristisch sei die Zeit t_{an} . Sie ist bestimmt durch die Dichte der Inseln oder Stufen auf der Fläche und die Diffusion der Adatome. Somit ergibt sich für die Lebensdauer t des freien Adatoms auf der Fläche die Beziehung :

$$1/t = 1/t_{\text{des}} + 1/t_{\text{nuk}} + 1/t_{\text{an}} \quad (3.3.1)$$

Wenn Desorption vorhanden ist, wird dieser Fall als unvollständige Kondensation (incomplete condensation) bezeichnet. In Abb. 3.3.1 a) ist der Verlauf der Adatomdichte und Inseldichte bei konstanter Deposition schematisch dargestellt (nach [45]). Es stellt sich gemäß der Depositionsrate nach der Zeit t_{des} eine Adatomdichte ein. Wenn die erreichte Adatomdichte hoch genug ist, so daß es zur Nukleation kommen kann, entstehen dann auch Inseln. Die Adatomdichte ist aber konstant und im wesentlichen bestimmt durch die Desorption. Dieser Fall ist wegen der konstanten Adatomdichte theoretisch gut zu erfassen. Allerdings sind bei hohen Temperaturen sehr viele mikroskopische Prozesse möglich und deshalb ist ein Schluß auf den Einzeldiffusionsschritt der Adatome schwierig.

Bei geringeren Temperaturen in Abwesenheit von Desorption (complete condensation) ist die Beschreibung des Nukleationsprozess schwieriger und in Abb. 3.3.1 b) schematisch dargestellt. Die Lebenszeit des Adatoms wird nun bestimmt durch den Nukleationsprozeß und das Anlagern an vorhandene Inseln. Zunächst steigt bei konstanter Depositionsrate R die Adatomdichte linear mit der Zeit t an ($n=Rt$, sogenanntes transient nucleation regime). Nach der charakteristischen Zeit t_{nuk} setzt die Nukleation zu Inseln ein. Die Übersättigung im zweidimensionalen Gittergas war dann groß genug, so daß es zur Keimung kommen konnte. Dadurch wird natürlich die Dichte der freien Adatome

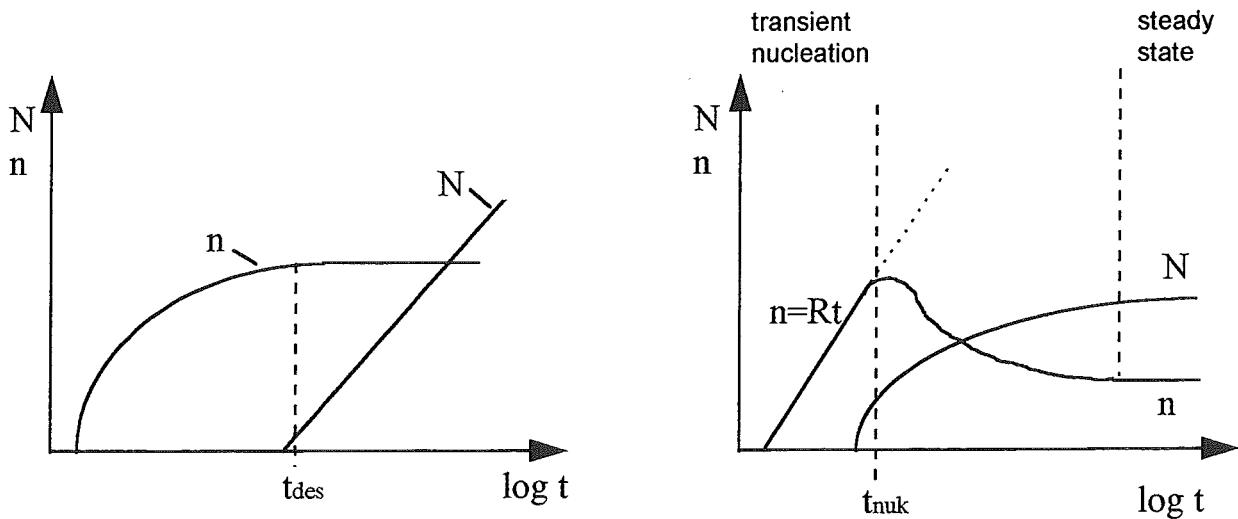


Abb. 3.3.1: Die Adatomdichte und die Inseldichte sind schematisch gegen die Zeit t aufgetragen. Wenn Desorption möglich ist, stellt sich nach der Zeit t_{des} eine stationäre Adatomdichte ein und falls sie ausreicht zur Keimung entstehen dann Inseln. (b) Es ist keine Desorption möglich. Zunächst steigt die Adatomdichte linear an, bis nach der Zeit t_{nuk} die Keimung einsetzt und sich Inseln bilden.

mit wachsender Inseldichte abnehmen, da sich immer mehr Adatome an Inseln anlagern. Es stellt sich dann ein stationärer Zustand ein, der in /46,45/ als steady-state-regime bezeichnet ist, in dem nur noch die stabilen Inseln weiterwachsen ($dn/dt \cong 0$). Wie unten gezeigt wird, ist für die durchgeführten Experimente im wesentlichen nur das steady-state-regime, im folgenden Inselwachstum im stationären Zustand genannt, von Bedeutung. Diese qualitative Beschreibung des Wachstums soll nun etwas formaler gefaßt werden.

Einfache quantitative Beschreibung der Nukleation

Um die Nukleation und den Zusammenhang zwischen der Inseldichte und der Diffusion der Adatome zu beschreiben, wird zunächst ein einfaches Modell der Nukleation beschrieben /47/, bei denen die Inseln als Punktteilchen aufgefaßt werden, was zumindest im Beginn des Wachstums eine gute Näherung ist. Es wird angenommen, daß der Fall der vollständigen Kondensation vorliegt und der Dimer stabil ist, d.h. nach seiner Entstehung nicht mehr zerfällt.

Im ersten Schritt wird die Zeit t_{an} berechnet, die das Adatom auf der Fläche diffundiert, bis es sich anlagert. Sie ist umgekehrt proportional dem Diffusionskoeffizienten des Adatoms und der Einfangzahl σ_N einer Insel (s.u.), die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, ein Adatom in eine Insel einzubauen, wenn sich das Adatom in der Nähe der Insel befindet. Die Zeit t_{an} ist natürlich auch zur Größe der Fläche proportional, auf der sich im Mittel eine Insel bei einer Inseldichte N befindet (also gerade $1/N$). Somit ergibt sich:

$$t_{an} \propto 1 / (ND\sigma_N) \quad (3.3.2)$$

Bei einer konstanten Depositionsrate R stellt sich somit eine stationäre, mittlere Adatomdichte $n = R t_{an}$ ein, da keine Adatomverluste durch Nukleation stattfinden. Damit ergibt sich unter Verwendung von (3.3.2):

$$n \propto R / N D \sigma_N \quad (3.3.2b)$$

Die Zunahme der Inseldichte N ergibt sich durch die Nukleation von Adatomen zu stabilen Dimeren. Die Nukleationsrate für Dimere ist der Dichte zum Quadrat und Diffusion der Adatome und ihrer Einfangzahl proportional. Es gilt:

$$dN/dt \propto \sigma_1 D n^2 \quad (3.3.3)$$

Setzt man n aus (3.3.2b) in (3.3.3) ein, so erhält man mit $R dt = d\Theta$ (Θ = Bedeckung) die Beziehung :

$$N^2 dN \propto (\sigma_1 / \sigma_N^2) (R/D) d\Theta \quad (3.3.4)$$

Gleichung 3.3.4 läßt sich integrieren, wenn die Einfangzahlen nicht von der Bedeckung abhängen. Diese nicht ganz richtige Annahme führt dann zu folgender Beziehung:

$$N \propto (\sigma_1 / \sigma_N)^{2/3} \cdot \Theta^{1/3} \cdot (R/D)^{1/3} \quad (3.3.5)$$

Mit Gleichung 3.3.5 kann man den Einfluß der experimentellen Parameter R , D , und Θ sowie der Einfangzahlen auf die Inseldichte diskutieren. Der letzte Faktor in Gleichung 3.3.5 erlaubt es die Aktivierungsenergie E_d zu bestimmen. Denn gemäß Gleichung (3.1.5) ist die Aktivierungsenergie im Exponentialterm des Diffusionskoeffizienten D enthalten. Wird die Inseldichte halblogarithmisch gegen den Kehrwert der Substrattemperatur aufgetragen (eine solche Auftragung wird im folgenden Arrhenius Plot genannt) so erhält man aus der Steigung unter Berücksichtigung des Exponenten $1/3$ die Aktivierungsenergie. Der letzte Faktor von 3.3.5 zeigt auch, daß eine Erhöhung der Temperatur, d.h. größerer Diffusionskoeffizient D , den gleichen Effekt hat wie Deposition mit geringerer Rate R . In beiden Fällen wird die Inseldichte geringer. Die Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte im zweiten Term von 3.3.5 zeigt eine streng monotone Zunahme der Inseldichte mit der Bedeckung. Wie sich in den Experimenten zeigt, ist das falsch, da sich eine Sättigungsinseldichte einstellt. Die Ursache dieser falschen Beschreibung ist die Annahme, daß die Einfangzahlen (erster Term in 3.3.5) bedeckungsunabhängig sind. Dies ist nicht der Fall, da die Einfangzahl σ_N der stabilen Inseln mit der Bedeckung wächst (s.u.) und somit den Einfluß von Θ in 3.3.5 kompensieren kann.

Trotz dieser anschaulich klaren und einfach abgeleiteten Beziehungen ist es wünschenswert, eine umfassendere Beschreibung der Nukleation zu finden, in der der Dimer und auch größere Insel nicht mehr stabil sind und auch die Einfangzahlen von der Bedeckung abhängen können. Dann ergeben sich natürlich in Gleichungen des Typs 3.3.5 andere Exponenten /48,45/. Diese umfassendere Beschreibung der Nukleation ist in den Venables Ratengleichungen formuliert, die jetzt erläutert werden.

Venables Ratengleichungen

Die Nukleation auf Kristalloberflächen nach Deposition mit einer festen Rate R wird in der Venabletheorie durch Bildungs- und Zerfallsraten von Inseln, die ihrer Größe nach eingeteilt sind, beschrieben. Dabei werden 2 Klassen unterschieden, die stabilen Inseln und solche, die unter den Wachstumsbedingungen, charakterisiert durch Temperatur und Rate, zerfallen. In /49/ wird eine nicht stabile Insel definiert als eine solche, von der sich pro Zeiteinheit mehr Atome ablösen als anlagern. Ab einer gewissen Größe ist die Insel stabil, d.h., es lagern sich mehr Atome an als abdampfen. Die Insel, bei der 1 Atom fehlt um aus einer instabilen eine stabile Insel zu machen, heißt kritische Insel. Die Bildungsrate von kritischen zu stabilen Inseln bestimmt folglich die Zunahme von stabilen Inseln pro Zeiteinheit. In den Venablesgleichungen wird die zeitliche Entwicklung der Dichte von drei Spezies unterschieden:

1) Adatome mit der Adatomdichte n (3.3.6)

2) Die instabilen Inseln mit Atomanzahlen in der Insel kleiner gleich i (i = Größe der kritischen Insel) mit der Dichte n_j (3.3.7)

3) Die stabilen Inseln mit Atomzahlen größer i mit der Dichte N (3.3.8)

Somit ergeben sich drei Ratengleichungen /45,46/:

$$dn/dt = R(1-Z) - n/t_{des} - 2U_1 - \sum U_j \quad (3.3.6)$$

$$dn_j/dt = U_{j-1} - U_j = 0 \quad i \geq j \geq 2 \quad (3.3.7)$$

$$dN/dt = U_i - U_C \quad (3.3.8)$$

Die Bildungsrate, mit der aus einer m - Insel eine $(m+1)$ - Insel wird, sei U_m .

Nun werden die Ratengleichungen (3.3.6-8) und die Terme, von denen sie bestimmt sind, diskutiert und erklärt:

1) Die Dichte n der Adatome ist durch die Rate R als positivem Term bestimmt, solche Adatome, die auf schon nukleierte Inseln fallen, tragen natürlich nicht zur Dichte in der Ebene bei (Z ist der Anteil von der Bedeckung θ , der schon in stabilen Inseln gebunden ist). Die Verluste der Adatome werden bestimmt durch die Desorption nach der Zeit t_{des} , durch die Bildung eines Dimers aus zwei Adatomen und durch die Netto-Bildungsraten U_j , bei denen j -Inseln durch Anlagerung von einem Adatom zu $(j+1)$ Inseln werden.

2) Die instabilen Inseln mit Inselgrößen j ($2 \leq j \leq i$) entstehen durch Anlagerung an eine $j-1$ Insel (positiver Term). Der Verlustterm der j -Insel ist die Bildung der $j+1$ -Insel durch Anlagerung eines

Adatomes an eine j-Insel. Unter der Annahme des lokalen Gleichgewichts /49/ gilt für die Bildungsrate von instabilen Inseln aber $U_j = U_{j-1}$ /45/ und somit ist $dn_j/dt = 0$.

3) Die stabilen Inseln haben in ihrer Bilanz als positive Bildungsrate die Anlagerung eines Adatoms an eine kritische Insel (U_j) und als einzigen Verlustterm die Koaleszenz von 2 stabilen Inseln zu einer größeren (U_C). An dieser Stelle müßte auch noch die Mobilität stabiler Inseln berücksichtigt werden, da das zum Treffen von stabilen Inseln führt und somit zu vorzeitiger Koaleszenz. Hier wird aber angenommen, daß die Mobilität stabiler Inseln keine wesentliche Rolle spielt und deshalb nicht berücksichtigt werden muß.

Der Zusammenhang zwischen Inseldichte N und Diffusionskoeffizient D

Aus diesen drei gekoppelten Differentialgleichungen wird, wie in /48/ dargestellt und abgeleitet, eine analytische Beziehung zwischen der Inseldichte N und dem Quotienten R/D angegeben und die wichtigsten Annahmen der Ableitung erläutert.

1) Zunächst wird das Maximum der Inseldichte mit der Bedeckung angenommen. Dies vereinfacht die dritte Ratengleichung, da im Maximum $1/R \cdot dN/dt = dN/d\Theta = 0$ gilt. Die unten angegebene Beziehung ist also nur im Maximum der Inseldichte gültig /48/. Ein solche maximale Inseldichte kann nur erreicht werden, wenn es zur Koaleszenz kommt oder wenn die Einfangzahl σ mit der Bedeckung anwächst (s.u.). Denn bei konstanten Einfangzahlen und Nichtberücksichtigung der Koaleszenz steigt nach Gleichung (3.3.5) die Inseldichte ja immer mit der 3. Wurzel an. Ein solches Verhalten wird im Experiment nicht gefunden, denn dort wird ein Maximum erreicht (vgl Kap.4). Die maximale Inseldichte wird Sättigungsinseldichte genannt. Im Maximum gilt $U_C = U_j$ und es folgt:

$$2N \, dZ/dt = n \, n_j \, \sigma_j \, D \quad (3.3.9)$$

Der Koaleszenzterm auf der linken Seite von 3.3.9 ist der Zunahme der Bedeckung Z mit der Zeit proportional und der Inseldichte N. Die genaue Begründung des Faktors 2 ist in /52/ angegeben und stellt eine Überschätzung der Koaleszenz dar, weil eine statistische Inselverteilung angenommen wurde, d.h., es wird nicht berücksichtigt, daß sich die Inseln durch ihre Verarmungszonen auf Abstand halten. Darüber hinaus ist das Setzen der Koaleszenz proportional zur Inseldichte N in jedem Fall eine Überschätzung, da aus Experimenten bekannt ist /53/, daß es frühestens oberhalb von 0,4ML zur Koaleszenz kommt. Die Koaleszenz ist deshalb eher der Bedeckung proportional als der Inseldichte, die meist schon nach wenigen Prozent einer Monolage den maximalen Wert erreicht hat. Die Annahme einer Proportionalität des Koaleszenzterms zur Inseldichte führt so zu vorzeitiger Koaleszenz. Die Bildungsrate von stabilen Inseln (rechte Seite) ist nur der Dichte der Adatome n und deren Diffusion D, als auch der Dichte der kritischen Inseln n_j und deren Einfangzahl σ_j , proportional. Mit der Waltonbeziehung (3.3.10) wird n_j eliminiert.

2) Die Dichte der kritischen Insel n_j hängt mit der Dichte n der Adatome gemäß der Waltonbeziehung zusammen /49/. Sie gibt die Dichte n_j der kritischen Inseln bei einer festen Temperatur im lokalen Gleichgewicht /54/ an und lautet:

$$n_i = C_i n^i \exp(E_i / kT) \quad (3.3.10)$$

C_i ist dabei ein statistischer Gewichtungsfaktor und E_i ist die laterale Bindungsenergie der kritischen Insel.

An dieser Stelle wird schon klar, daß die Temperaturabhängigkeit der Inseldichte N nur in der Diffusionskonstanten D mit der Aktivierungsenergie E_d und in der Waltonbeziehung mit der lateralen Bindungsenergie der kritischen Insel E_i als Exponent steckt. Prinzipiell wäre es aber auch denkbar, daß die Einfangzahl σ eine Funktion von T ist. Diese Abhängigkeit, würde dann aber eine Bestimmung der Aktivierungsenergien aus einem Arrhenius Plot erschweren, da die Temperaturabhängigkeit der Einfangzahl berücksichtigt werden müßte.

3) In der weiteren Ableitung benutzt man nun noch Gleichung (3.3.6), wobei man eine Fallunterscheidung vornimmt:

3a) Inselwachstum im stationären Zustand $dn/dt = 0$

3b) Anfangsstadium der Nukleation (transient nucleation regime) gilt $dn/dt = R$

Es ergibt sich dann mit 3.3.6 und 3.3.9 für die kritische Inselgröße i bei vollständiger Kondensation und nach einigem Rechnen /48/:

Im Fall des stationären Zustandes des Inselwachstums:

$$N = f(\sigma) \cdot (R/D)^{(i/i+2)} \exp\{-E_i / ((i+2)kT)\} \quad (3.3.11)$$

Im Anfangsstadium der Nukleation gilt /46/:

$$N = f(\sigma) \cdot (\exp\{E_i/kT\} (R/D))^{i+1/i+3} \quad (3.3.12)$$

Es ist hier zu beachten, daß im Fall des stabilen Dimers mit $i=1$ Gleichung (3.3.11) in Gleichung (3.3.5) übergeht, denn die laterale Bindungsenergie des Monomers E_i ist natürlich 0, da es keinen Bindungspartner gibt. Somit ist die Gültigkeit von (3.3.5), in der der Dimer auch als stabil angenommen wurde, mit einer viel allgemeineren Gleichung bestätigt worden.

Die Einfangzahlen σ_j aller Inseln gehen natürlich auch in die Inseldichte ein. Sie stehen im temperaturunabhängigen Vorfaktor der Inseldichte und werden zusammengefaßt in dem, nicht näher spezifizierten, Term $f(\sigma)$. Die Versuchsfrequenz des Diffusionskoeffizienten und $f(\sigma)$ sind also zwei unabhängige Parameter, die den Vorfaktor der Inseldichte bestimmen (s.u. und Kap.4.2)

Welche Exponenten gelten, hängt folglich davon ab, ob der stationäre Zustand erreicht ist oder ob noch das Anfangsstadium gültig ist, und wie groß die kritische Insel ist. Wird in einer

Messung der Inseldichte ein großer Temperaturbereich erfaßt, so kann man annehmen, daß sich die kritische Inselgröße ändert. Das führt gemäß den obigen Gleichungen zu Änderungen im Exponenten und in einer halblogarithmischen Darstellung gegen Temperatur mit $1/T$ (Arrhenius Plot) ändert sich die Steigung unmittelbar und es treten Knicke in diesen Arrhenius-Geraden auf. Ein Problem der Gleichung (3.3.11) soll noch erwähnt sein. In dem Exponenten der temperaturabhängigen Exponentialfunktion stehen immer die Aktivierungsenergie und die laterale Bindungsenergie der kritischen Insel. Dies wird zum Problem, wenn die Übersättigung nicht ausreicht, die kritische Inselgröße auf $i = 1$ zu reduzieren, da der Exponent nur in diesem Fall von *einer* Energie, der Aktivierungsenergie der Diffusion, bestimmt wird. Sonst gibt es immer eine Kombination von *zwei* Energien, die mit nur *einem* Wert, der Steigung, bestimmt werden müssen.

Die Venables Theorie scheint eine beinahe universelle Beschreibung des Wachstums auf Kristalloberflächen zu sein. Allerdings müssen viele Annahmen gemacht werden und deren Gültigkeit im Experiment belegt sein, bevor man Gleichungen der Form 3.3.11 und 3.3.12 benutzen darf. Darüber hinaus ist neben der Energie auch der Vorfaktor von entscheidender Bedeutung für die Diffusion. Aber im Rahmen der Venables Theorie führt dessen Bestimmung zu Problemen, da im allgemeinen die Einfangzahl nicht bekannt ist. Diese Einfangzahl soll nun besprochen werden.

Die Einfangzahl σ

In (3.3.11) und (3.3.12) ist die Inseldichte proportional dem temperaturabhängigen Exponentialterm und einem "Vorfaktor", in dem die Versuchsfrequenz der Diffusion und eine Funktion f der Einfangzahl σ steht. Diese Einfangzahl wird im folgenden diskutiert. Die Einfangzahl σ gibt an, wie erfolgreich ein freies Adatom, das in der Nähe der Insel diffundiert, in die Insel eingebaut werden kann. Mathematisch kann man diesen Prozeß des Einfangs als eine Diffusionsgleichung aufschreiben /46,55,56/, d.h., man betrachtet die Adatomdichte n als eine Funktion des Ortes r und der Zeit t mit $n(r, t)$. Die Dichteprofile um eine Insel herum werden dann unter folgenden Randbedingungen berechnet:

a) Der Inselrand sei eine Senke und es gilt zu allen Zeiten t :

$$n(\text{Rand}, t) = 0 \quad (3.3.13)$$

b) Die zweite Randbedingung ist, daß im stationären Zustand in großer Entfernung von der Insel die sich einstellende stationäre mittlere Adatomdichte n erreicht wird. Also gilt für alle t :

$$n(r = \infty, t) = n \quad (3.3.14)$$

Diese Randbedingungen für die Diffusionsgleichung hängen von der Form und Größe der Insel ab. Weiterhin ist die Gleichung (3.3.14) nur vernünftig, wenn sich keine Insel in der Nähe befindet, die das Diffusionsfeld durch ihre Eigenschaft als Senke beeinflusst, was in der Realität immer der Fall ist. Im Prinzip müßte man also die genaue Form, die Größenverteilung und die Abstandsverteilung der Inseln kennen und dieses Feld von Randbedingungen für die Lösung der Diffusionsgleichung

angeben. Aus zwei Gründen ist das schwierig: Erstens sind die Verteilungen nicht bekannt und zweitens wird die Diffusionsgleichung durch solch komplizierte Randbedingungen schwer lösbar. Deshalb wurde in /56/ eine mittlere Inselgröße angenommen mit einer gleichmäßigen Verarmungszone (Uniform Depletion Zone) um die Insel herum, d.h., man nimmt an, daß die nächste Insel soweit weg ist, daß diese keinen wesentlichen Einfluß auf die Adatomdichte hat. Die Insel wird hierbei als kompakt angenommen (dieser Umstand ist später noch von Bedeutung s.Kap.4). Es ergibt sich dann eine Bedeckungsabhängigkeit der Einfangzahl $\sigma(Z)$ in der "Uniform Depletion Zone"-Näherung /45/, die für geringe Bedeckungen die analytische Form (3.3.15a) hat. Z ist der Anteil der Bedeckung θ der schon in stabilen Inseln gebunden ist ($Z = \theta - n/N_0$; und N_0 = Adsorptionsplatzdichte)

$$\sigma(Z) = -4\pi/\ln Z \quad (3.3.15a)$$

In der "lattice approximation" /57/ ergibt sich eine ähnliche Form mit im Mittel etwas größeren Einfangzahlen, es gilt hier:

$$\sigma(Z) = 4\pi(1-Z)/(\ln(1/Z) - (3-Z)(1-Z)) \quad (3.3.15b)$$

Eine prinzipiell andere Vorgehensweise ist es, die Bedeckungsabhängigkeit der Einfangzahl vorzugeben. Zinsmeister hat erstmals eine geometrische Abhängigkeit der Einfangzahl eingeführt /58/. Dabei wird angenommen, daß die Einfangzahl der Randlänge einer Insel proportional ist (s.u.). Diese Vorgehensweise wurde auch in neueren Arbeiten /59/ für fraktale Inselformen aufgenommen, und mit dieser Abhängigkeit der Einfangzahl wurden Messwerte aus STM-Daten angepaßt.

Es gibt demnach zwei unterschiedliche Konzepte die Einfangzahl zu berechnen. Das Diffusionskonzept, in dem die Einfangzahl beschrieben wird durch die Lösung der Diffusionsgleichung für die Diffusion der Adatome von der Fläche an den Inselrand. Dieser Ansatz wird im folgenden Diffusionskonzept genannt. Der zweite mögliche Ansatz ist das geometrische Konzept. Im folgenden werden vereinfachte Ratengleichungen numerisch gelöst und verschiedene Einfangzahlen eingesetzt.

Numerische Lösung von vereinfachten Ratengleichungen

Zur numerischen Lösung der Gleichungen (3.3.6-10) vereinfachen wir zunächst die Gleichungen auf den Fall des stabilen Dimers und lassen keine Desorption zu. Es ergibt sich damit:

$$dn/dt = R(1-Z) - 2\sigma_1 n n_D - n N \sigma_N D \quad (3.3.16)$$

$$dN/dt = \sigma_1 n n - 2N dZ/dt \quad (3.3.17)$$

Für die Adatomdichte n sind die Verlustterme die Nukleation zu Dimeren und die Anlagerung an stabile Inseln. Beide Terme sind jeweils der Diffusion der Adatome und der Einfangzahl der Inseln, bzw. des Atomes und den jeweiligen Dichten proportional. Die Desorptionsrate R auf die noch nicht bedeckte Terrasse ist der Zuflußterm. Die Inseldichte hat als Wachstumsrate die Nukleation von Dimeren, der Verlustterm ist die Koaleszenzrate.

Im folgenden werden die Lösungen dieser vereinfachten Ratengleichungen dargestellt; dabei wird zunächst gezeigt, daß, in den experimentell erfaßbaren Bedeckungsbereichen, das Anfangsstadium nur bei Temperaturen $< 110\text{K}$ eine Rolle spielt und sonst immer der stationäre Zustand erreicht ist. In einem zweiten Schritt werden die einfach abgeleiteten Beziehungen in den Gleichungen (3.3.5) überprüft. Und zum Schluß wird die Bedeckungsabhängigkeit der Einfangzahl variiert und die Auswirkungen diskutiert. In allen Rechnungen wurde eine Aktivierungsenergie $E_d = 0.26\text{eV}$ und ein Vorfaktor $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12}\text{Hz}$ angenommen.

Anfangsstadium der Nukleation und stationärer Zustand

Der Gültigkeitsbereich des Anfangsstadiums ist in Abb. 3.3.2 dargestellt. Dort ist die Dichte der Adatome und der stabilen Inseln gegen die Bedeckung bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Für die Abhängigkeit der Einfangzahl wurde die "Uniform Depletion Zone"-Näherung benutzt (3.3.15(a)). Bei tiefen Temperaturen erwartet man, daß das Anfangsstadium lange dominiert, da sich die Adatome kaum bewegen und somit die Dichte der Adatome zunächst linear ansteigt. Dies ist bei 100K der Fall (s. Abb. 3.3.2 (a)), die Adatomdichte hat ihr Maximum erst bei $0,1\text{ML}$ erreicht, gleichzeitig nimmt die Inseldichte zu und ist selbst bei $0,2\text{ ML}$ noch nicht in der Sättigung. Bei 115K zeigt sich bei $0,007\text{ML}$ ein Maximum in der Adatomdichte (s. Abb. 3.3.2 b)). Die Adatomdichte steigt linear an bis etwa $0,007\text{ML}$ und fällt danach wieder. Das Anfangsstadium ist somit nach sehr kurzer Aufdampfzeit schon abgeschlossen. Die Inseldichte steigt an und erreicht die Sättigung bei 0.11ML , also früher als bei $T = 100\text{K}$. Bei 140K (s. Abb. 3.3.2 c)) ist gar kein linearer Anstieg in der Adatomdichte mehr zu sehen, das Anfangsstadium ist folglich schon nach weniger als 0.002 ML abgeschlossen. Der stationäre Zustand mit $dn/dt \cong 0$ stellt sich nach etwa 0.025 ML ein. Die Sättigungsdichte ist nach 0.10 ML erreicht. Zu höheren Temperaturen setzt sich dieser Trend fort; das nucleation regime ist ohne Bedeutung und die Sättigungsdichte wird mit steigender Temperatur bei geringeren Bedeckungen erreicht (s. auch Abb. 3.3.4: Die Sättigung der Inseldichte bei 180K ist nach $0,06\text{ML}$ erreicht).

Eine weitere Erwähnung ist später (Kap.4) noch von Bedeutung: Die Tatsache, daß die Sättigungsinseldichte für höhere Temperaturen immer früher erreicht wird, bedeutet, daß die Kurve der Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte steiler ansteigt je höher die Temperatur ist. Wird die Inseldichte für eine feste Bedeckung, die kleiner als die Sättigungsbedeckung ist, aufgetragen, so erhält man für höhere Temperaturen immer größere Inseldichten, da diese immer näher an die Sättigungsinseldichte reichen. D.h. der Arrhenius Plot der Inseldichte bei fester aber geringer Bedeckung zeigt eine flachere Steigung als der Plot, in dem die Inseldichte in Sättigung aufgetragen ist. Dies wird in Kapitel 4 experimentell bestätigt.

Abhängigkeit der Inseldichte N von Einfangzahl σ und der Bedeckung θ

Nachdem die Gültigkeitsbereiche für Anfangsstadium und stationären Zustand aufgezeigt wurden, soll nun überprüft werden, wie gut die aufgrund einfacher Annahmen abgeleiteten Beziehungen in den Gleichungen (3.3.5) die Ergebnisse der numerisch gelösten Ratengleichungen

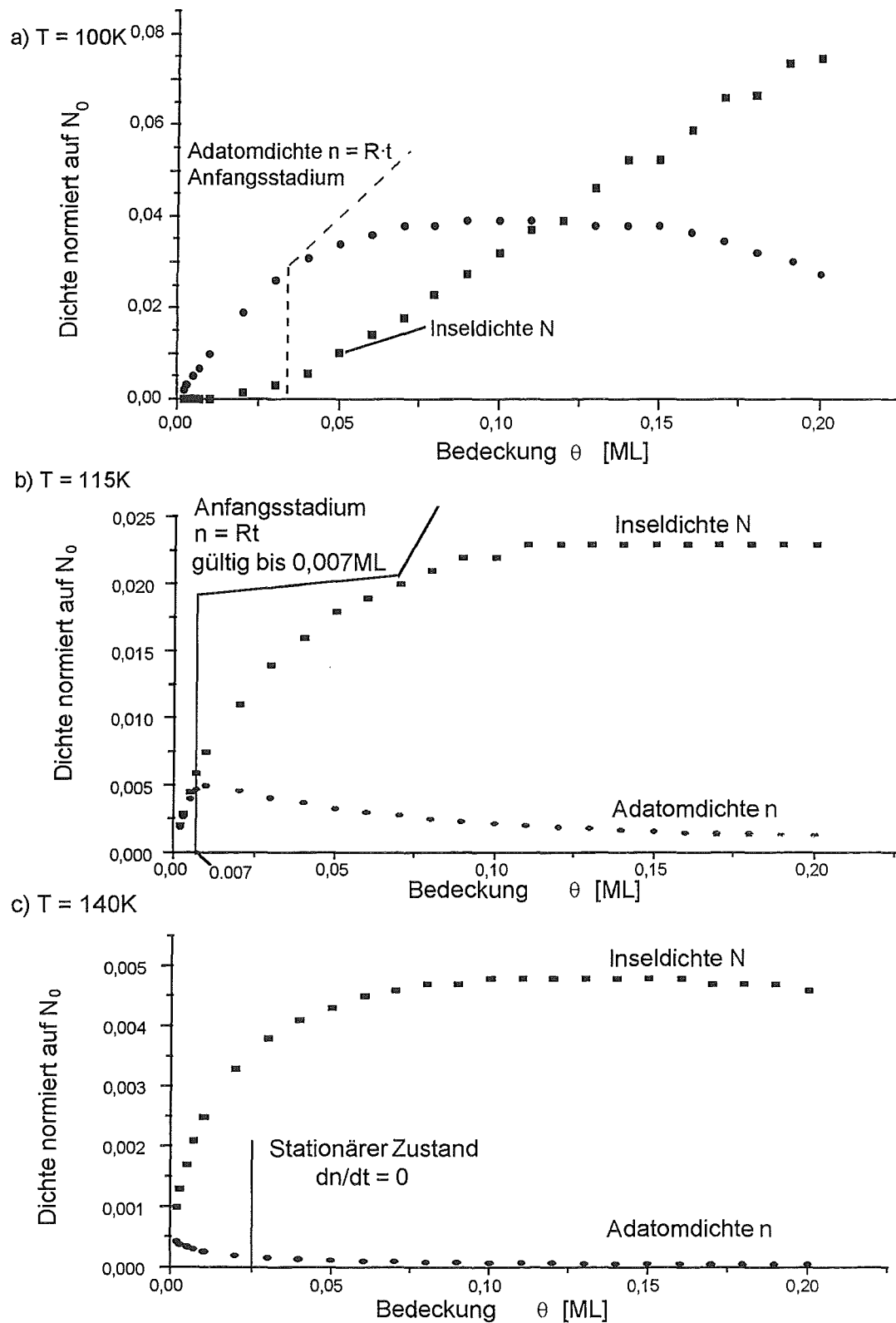


Abb. 3.3.2: a) Inseldichte N und die Adatomdichte n normiert auf die Anzahl der Adsorptionsplätze der Dichte N_0 , aufgetragen gegen die deponierte Menge [ML] bei einer Temperatur von 100K. Es wird bis 0,20 ML keine Sättigungsdichte erreicht. b) Nukleation bei 115K, das Anfangsstadium ist nach 0,007ML abgeschlossen, die Sättigungsdichte ist nach 0,11ML erreicht. c) Nukleation bei 140K: Anfangsstadium ist, noch bevor 0,002ML erreicht sind, abgeschlossen. Der stationäre Zustand ist ungefähr ab 0,025ML erreicht. Die Sättigungsinseldichte ist bei 0,10ML erreicht.

beschreiben. Die beiden Annahmen für diese Beziehungen waren eine konstante Einfangzahl σ_N und punkt-förmige Inseln ohne eine laterale Ausdehnung. Mit diesen Annahmen gibt Gleichung (3.3.5) die Abhängigkeit der Inseldichte von der Bedeckung mit dem Exponenten $1/3$ an. In einer doppellogarithmischen Darstellung sollte sich also eine Steigung von 0.33 ergeben. Dies ist in Abb. 3.3.3. a) für die verschiedenen konstanten Einfangzahlen 5, 10, 20, 40 dargestellt. Da in den Ratengleichungen der Koaleszenterm eingebaut ist, weicht für höhere Bedeckungen die Lösung der Ratengleichungen von dem Exponenten 0.33 ab. Aber im Beginn steigt die Inseldichte für alle Einfangzahlen mit 0.33 genau wie vorausgesagt an.

Darüber hinaus ist die Abhängigkeit der Inseldichte von der Einfangzahl bei fester Bedeckung für 0.01ML in Abb. 3.3.3.b) dargestellt. Mit größerer Einfangzahl können die Inseln in einem größeren Bereich um die Insel Atome "absaugen", so daß eine größere Verarmungszone mit einer resultierenden kleineren Inseldichte entsteht. Der formale Zusammenhang ist in Gleichung (3.3.5) angegeben, die Proportionalität zwischen N und σ_N skaliert mit einem Exponenten von $-2/3$. In einer doppellogarithmischen Auftragung ergibt sich bei 0.1ML eine Steigung von -0.65 (s.Abb. 3.3.3.konstb)), was gut mit dem Exponent übereinstimmt. Somit ist die recht einfach abgeleitete Formel in 3.3.5 durch die numerische Lösung der Ratengleichungen bestätigt.

Modellierung der Bedeckungsabhängigkeit der Einfangzahl

In einem letzten Schritt werden nun noch verschiedene Bedeckungsabhängigkeiten der Einfangzahl betrachtet und deren Auswirkungen auf die Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte dargestellt. Es werden die Näherung des Diffusionskonzeptes, hier die "Uniform Depletion Zone" (3.3.15 (a)), und die Näherung des geometrischen Konzeptes mit einander verglichen. Im geometrischen Konzept wächst die Einfangzahl mit der Randlänge der Inseln. Im Falle von kompakten kreisförmigen Inseln nimmt die Zahl der Randplätze mit der Atomanzahl der, in der Insel, eingebauten Atome $N_{in} = N_0 \cdot Z/N$ (N Inseldichte, Z Bedeckung, N_0 Adsorptionsplätze pro Fläche) im zweidimensionalen Euklidischen Raum mit der 2.Wurzel zu. Es gilt:

$$\sigma_{\text{Euklid}} = 2 + N_{in}^{1/2} \quad (3.3.18)$$

Um die Einfangzahl eines Adatoms ($N_{in} = 1$) richtig zu beschreiben wurde die Konstante 2 zur Wurzelabhängigkeit addiert. Man berechnet mit ihr die Einfangzahl 3 für ein Atom, die man durch Abzählen der Anlagerungsmöglichkeiten auf fcc(111) Flächen erhält. Im Fall von fraktalen Inseln kann man statt der Dimension 2 die Hausdorffdimension 1,7 einsetzen /59/ und die Abhängigkeit der Einfangzahl von der Anzahl der eingebauten Atome angeben mit:

$$\sigma_{\text{fraktal}} = 2 + N_{in}^{1/1,7} \quad (3.3.19)$$

In Abb. 3.3.4.a) sind die Abhängigkeiten der drei verschiedenen Typen von Einfangzahlen dargestellt. Die, mit Hilfe der "Uniform Depletion Zone"-Näherung, abgeleitete Einfangzahl ändert sich am geringsten mit der Bedeckung und nimmt auch die geringsten Werte an. Die fraktale Einfangzahl ist

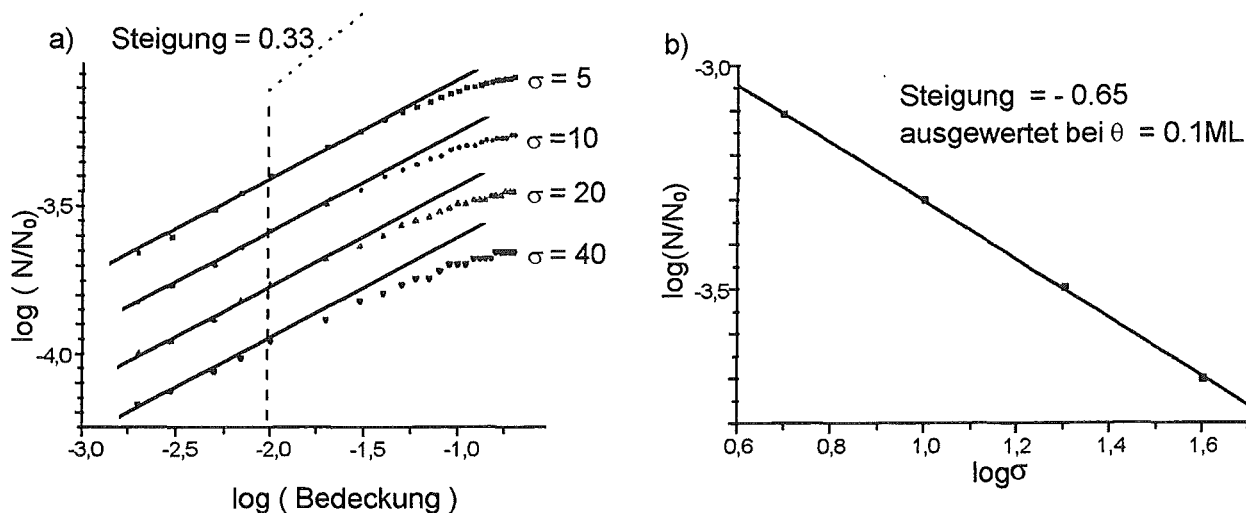


Abb. 3.3.3: (a) Doppellogarithmische Darstellung der Inseldichte gegen die Bedeckung. Der Exponent von $1/3$ wird bestätigt mit linearer Regression der Werte bis zur gestrichelten Linie. (b) Die Abhängigkeit der Inseldichte ist doppellogarithmisch gegen die Einfangzahl aufgetragen; der Exponent von $-2/3$ wird bestätigt.

am größten und steigt auch am stärksten an. Dies ist verständlich, da die fraktalen Inseln mit ihren langen Armen auf die Fläche ragen und Atome nicht soweit diffundieren müssen, bis sie zu einem Anlagerungsplatz gelangen. Zwischen diesen beiden Extremen liegt die Einfangzahl, die unter der Annahme kompakter Inseln mit der Anzahl der Randplätze berechnet wurde.

Gemäß der Beziehung (3.3.5) muß die Inseldichte sich genau umgekehrt verhalten. Dies ist in Abb. 3.3.4. b) dargestellt, die Temperatur war in diesen Rechnungen 180K. Die höchste Inseldichte erzielt die "Uniform Depletion Zone"-Näherung. Die Sättigung ist nach 0.06ML erreicht, eine Abnahme der Inseldichte setzt bei 0.17ML ein. In den beiden anderen Fällen ist die Sättigung nach 0.05ML (fraktal) und 0.07ML (euklid) erreicht und kleiner als im "uniform depletion"-Fall. Die Abnahme der Inseldichte setzt sehr früh bei 0,09 ML im fraktalen Fall (0.11ML im euklidischen) ein, was im Experiment aber nicht beobachtet wird. Dieser zu frühe Einsatz der Abnahme ist u.a. durch die extrem großen Einfangzahlen zu erklären. Denn in den Ratengleichungen wird die Neubildung von Inseln mit dem Koaleszenzterm in Bilanz gebracht. Da aber die Einfangzahl im Nenner von (Gl.3.3.4) die Nukleationsrate unterdrückt, verliert die Nukleation unrealistisch schnell gegen die Koaleszenz. Insofern beschreiben die fraktale und auch euklidische Abhängigkeit der Einfangzahl das Wachstum nicht vernünftig, wenn ihre Annahmen auch plausibel klingen. So widerspricht es experimentellen Ergebnissen /53/, daß es schon nach weniger als 0,10ML zur Koaleszenz kommt. Im Experiment halten die Adatominseln ja gerade deshalb einen Mindestabstand voneinander ein, da durch die Verarmungszonen nie eine Insel in unmittelbarer Nähe einer zweiten wächst. Inseln, die einen festen Abstand voneinander halten, koaleszieren deshalb auch später. Das wird in der "Uniform Depletion Zone " Näherung (eben durch die depletion zone = dt. Verarmungszone) indirekt berücksichtigt. Ein weiteres Problem des geometrischen Konzeptes wird in Kap.4 diskutiert.

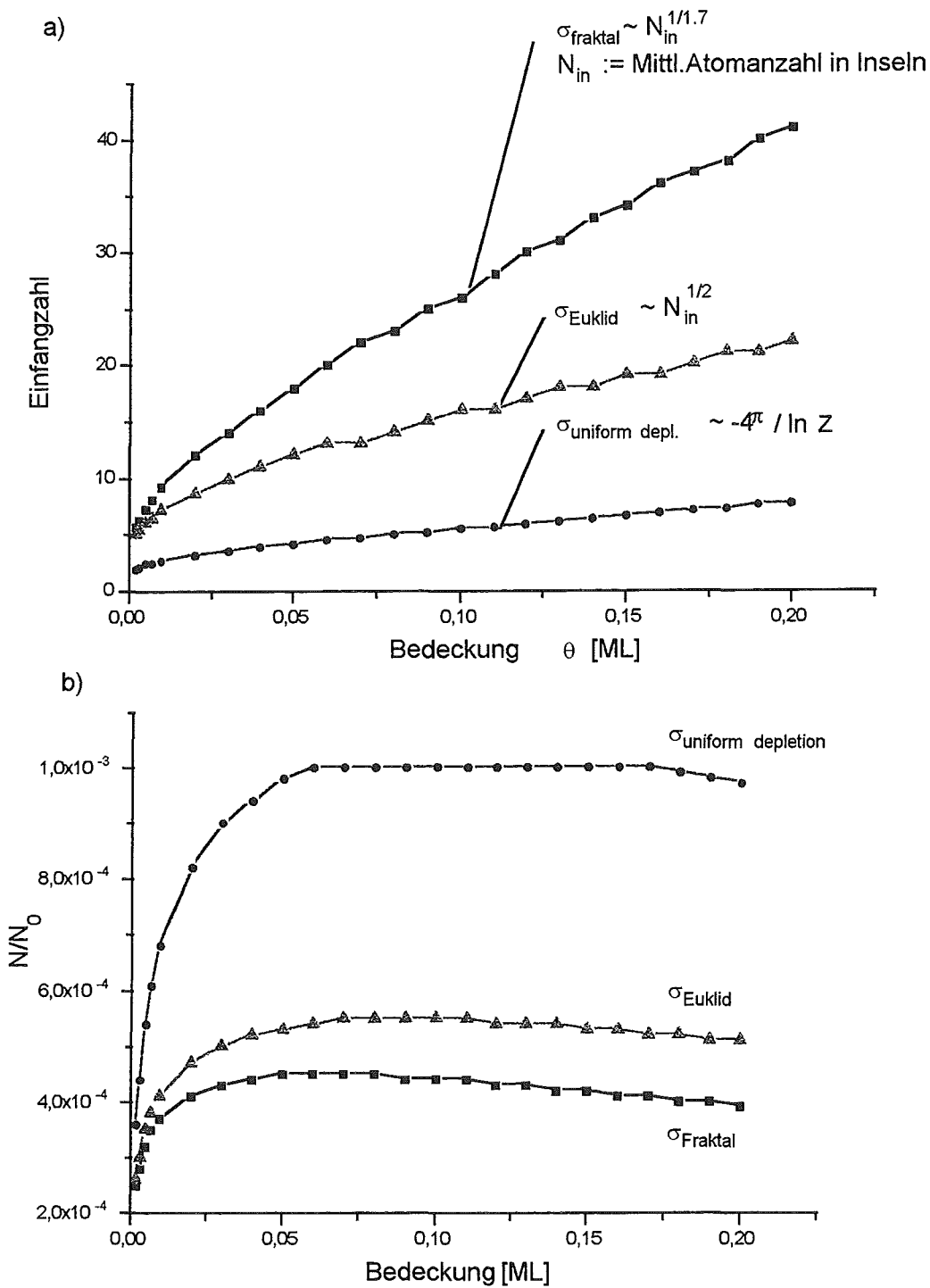


Abb. 3.3.4: a) Abhängigkeit der Einfangzahl von der Bedeckung. b) Die entsprechende Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte ist durch die numerische Lösung der Ratengleichung bestimmt.

4. Ergebnisse

Das Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der Diffusion auf der Pt(111)-Fläche. Dazu wird im ersten Teil die Diffusion der freien Adatome mittels temperaturvariablen STM durch in-situ Abbildung gemessen. Im zweiten Teil wird die Diffusion der freien Adatome indirekt bestimmt durch Messung der Inseldichte nach Deposition bei verschiedenen Temperaturen. Durch Monte Carlo-Simulationen ist es möglich, die Aktivierungsenergie E_d und die Versuchsfrequenz ν_0 zu bestimmen. Mit diesen Werten kann dann die Nukleationstheorie von Venables getestet werden, indem die Aktivierungsenergie und die Versuchsfrequenz durch die Auswertung der Daten mit Hilfe der Venables-Theorie bestimmt werden. Dabei wird der Gültigkeitsbereich der Theorie aufgezeigt. Im letzten Teil der Ergebnisse wird die Diffusion entlang von Stufen betrachtet. Dabei wird dargestellt, daß selbst kleine Unterschiede in Energie und Versuchsfrequenz an dichtgepackten Stufen bei verschiedenen Temperaturen starke morphologische Unterschiede bewirken.

4.1 Diffusion einzelner Adatome auf Pt(111)

Die Abbildung einzelner Adatome

Bevor die Diffusion von einzelnen Adatomen beobachtet werden kann, muß geklärt sein, daß es möglich ist, einzelne Adatome zu deponieren und abzubilden. Dies ist mit Hilfe der genau bestimmten Depositionsrate und der Objektdichte möglich. Die Depositionsrate wird bestimmt durch die Messung der deponierten Menge an Platinatomen in stabilen Inseln, die oberhalb 400K gewachsen sind. Bei solchen Temperaturen haben die kompakten Inseln Durchmesser von mehreren 100Å, so daß der Fehler, der durch das Überzeichnen der Spitze entsteht (einige Å s.u.), vernachlässigbar ist. Man kennt also immer die Anzahl der deponierten Atome. Wenn diese Zahl mit der Zahl der abgebildeten Objekte übereinstimmt, so hat man Adatome abgebildet. Dieser Nachweis ist in Abb. 4.1.1 gezeigt. Mit einer Rate von $6,6(\pm 0,7) \cdot 10^{-4}$ ML/sec wurden $5 \cdot 10^{-3}$ ML bei 20K Substrattemperatur deponiert. Das entspricht einer Dichte von $(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ Atomen pro Platz. Aus Bildern wie Abb. 4.1.1 bestimmt man eine Dichte von $(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ Objekten pro Platz. Wären die Adatome zu Dimeren nukleiert, wäre die Dichte einen Faktor 2 geringer. Das liegt aber deutlich außerhalb des Fehlers, der durch die Unsicherheit in der Rate und der Objektdichte (jeweils 10%) entsteht. Also werden Adatome abgebildet. Diese so abgebildeten Adatome lassen sich bei 20K Substrattemperatur und allen, mit der Elektronik realisierbaren, Tunnelbedingungen nicht durch die Spitze verschieben. Adsorbate, die einen anderen Kontrast als Adatome geben, können auch bei 20K verschoben werden. Dieser Effekt wird weiter unten noch ausgenutzt.

Nachdem nun klar ist, daß Adatome vorliegen, kann ausgemessen werden, wie groß sie von der STM-Spitze abgebildet werden. In Abb. 4.1.1 ist eine Rekordmessung gezeigt. Hier ist der Durchmesser des einzelnen Adatoms 5Å. Eine Spitze solcher Qualität ist aber äußerst selten. Üblicherweise bilden sehr gute Spitzen Adatome mit einem Durchmesser von 7-8Å ab. Die Überzeichnung ist also 4-5Å, wenn man annimmt, daß das Adatom einen Durchmesser von ca. 3Å hat, was dem Nächsten Nachbar Abstand auf der (111)-Fläche entspricht. Solche sehr guten Spitzen sind aber, wie die Erfahrung zeigt, nicht sehr lange stabil. Sie verändern sich nach Aufnahme einiger Bilder, indem etwas von ihnen abfällt oder Adsorbate von der Fläche aufgefangen werden. Diese

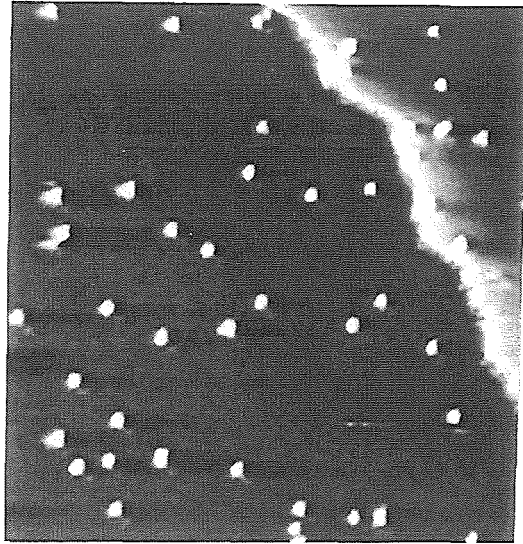


Abb.4.1.1: STM - Bild aufgenommen bei 20K nach Deposition von 0.005ML bei 20K. Adatome haben einen Durchmesser von 5Å (Scanweite 250Å).

Änderung der Spitze geht häufig mit der Zerstörung der abgebildeten Fläche, also direkt unter der Spitze einher. Eine solch instabile Spitze (instabil im Laufe von 100 Scans) ist nicht zur Abbildung der Diffusion eines einzelnen Adatoms geeignet, da dieses bis zu 100 mal abgebildet werden muß, um den Diffusionsweg zu verfolgen. STM-Spitzen, die der Anforderung der Langzeitstabilität genügen, sind sehr viel stumpfer. Sie bilden Adatome mit einem Durchmesser von 20-25Å ab (s.Abb. 4.1.3).

Die Diffusion einzelner Adatome

Die Diffusion von Adatomen kann mit abbildenden Methoden auf zwei unterschiedliche Weisen gemessen werden.

1) Im Heiz- und Abbildungsmodus

2) direkte in situ Abbildung der Diffusion bei Diffusionstemperatur

1) Beim Heiz- und Abbildungsmodus bildet man immer bei Temperaturen ab, bei denen die Atome ruhen. Man vermeidet so den Einfluß der Messung auf die Diffusion. Dann führt man einen definierten Heizschritt durch und bildet das Adatom jetzt an einer anderen Position ab. So wurde die Aktivierungsenergie der Diffusion hochschmelzender Metalle mit FIM untersucht [26,60]. Mit Hilfe des STM wurde im Heiz- und Abbildungsmodus die Diffusion von Sb₂-Clustern auf Si(001) untersucht [61].

2) Bei der in situ-Messung wird das Adatom direkt während der Diffusion abgebildet. Dies hat den Vorteil, daß man schnell messen kann und die Temperatur genau kennt (man muß nicht den Heizschritt genau definieren). Der Nachteil ist offensichtlich, es gibt sehr wahrscheinlich einen Einfluß

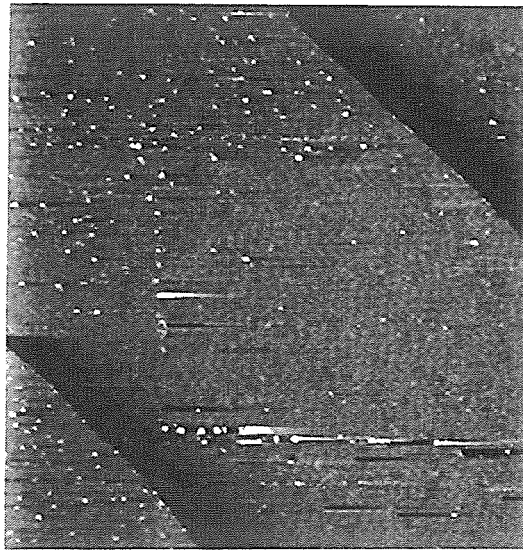


Abb. 4.1.2: STM-Bild Scanweite 1000Å aufgenommen bei 20K mit 0.2nA und 30mV. Nachdem mehrere 500 Å große Bilder mit 5nA und 30mV aufgenommen wurden. Man erkennt ein inneres freigelegtes Quadrat.

auf die Diffusion. Dieser Einfluß ist vor allem auf Halbleiteroberflächen schon beobachtet und systematisch untersucht worden /39,62,61/.

In der vorliegenden Arbeit wird die Diffusion mit Hilfe der zweiten Methode bestimmt, da man Driftprobleme bei ständiger Temperaturänderung hat. Denn es ist wahrscheinlich, daß nach dem Heizschritt die STM-Spitze aufgrund der thermischen Drift an einer anderen Stelle steht. Auch dauert es nach einem Heizschritt mindestens 4-5 Minuten bis man wieder Bilder aufnehmen kann, da die Bilder durch die thermische Drift stark verzerrt sind. Bei 50 Heizzyklen dauert das Experiment also mehrere Stunden. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß nach ungefähr einer Stunde die Diffusion der Adatome verhindert wird durch die Anlagerung von Adsorbaten, die sich aus dem Restgas auf der Fläche niederschlagen und sich bevorzugt an Defekten, wie Adatomen, anlagern. Um diese Adsorption zu verhindern, müßte die Probe komplett von kalten Wänden umgeben sein, was ein völlig neues Design erfordern würde. Somit ist man in dieser Apparatur auf schnelle und zügige in situ-Messungen der Diffusion festgelegt.

Um die Diffusion der Adatome zu beobachten, mußten Flächen präpariert werden, auf denen der Abstand zu weiteren Adatomen und Stufen ausreichend groß war. Das gab die Gewähr, daß das Adatom nicht schon nach kurzer Zeit in eine Stufe eingebaut wurde, bzw. mit einem anderen Adatom nukleierte. Der Abstand sollte in jeder Richtung größer als 250Å sein, so daß auf einem 500Å großen Scan im Mittel nur 1 Atom ist. Da der Shutter des Ofens reproduzierbar nicht schneller als in 1sec geöffnet und geschlossen werden kann, ist eine Rate von 10^{-5} ML/sec erforderlich. Solch niedrige Raten liefern aber meist recht schmutzige Platinschichten, da es, wie die Erfahrung zeigt, eine konstante, von der Pt-Depositionsrate unabhängige Kontaminationsrate gibt /63/. Diese

Kontaminationsrate ist aber sehr schwer zu bestimmen, da man neben den direkt deponierten Adsorbaten immer Adsorbate aus dem Restgas hat.

Um dennoch sicherzugehen, daß die diffundierenden Adatome nicht ständig auf Adsorbate treffen oder daß man Adsorbatdiffusion mißt, wird die Fläche bei 20K, unter Ausnutzung des sliding-Prozesses (s.Kap.3.2) mit Hilfe der Spitze bei einem Strom von ca.5nA und einer angelegten Spannung von 30mV "sauber gefegt". Bei 20K sind die Pt-Adatome bei diesen Tunnelbedingungen unbeweglich, die Adsorbate sind jedoch verschiebbar. Für eine besonders stark verschmutzte Fläche ist diese Prozedur in Abb. 4.1.2 dargestellt. Es wurden mehrere Bilder mit 500Å Scanweite bei den oben beschriebenen Tunnelbedingungen aufgenommen (hier nicht gezeigt), und dann wurde mit einer weiter entfernten Spitze bei 0,2nA und 30meV ein 1000Å großes Bild aufgenommen. Es zeigt sich ein inneres sauberes Quadrat, dessen Adsorbate an den Rand geschoben wurden. Eine schwache thermische Drift während der "Fegescans" führt dazu, daß mehr als nur das innere Quadrat freigelegt wurde.

Die Messungen

Es wurden üblicherweise $1 \cdot 10^{-5}$ ML auf der Substratfläche bei einer Temperatur von 20K deponiert, so daß im Mittel ein Atom auf einem Rasterfeld von 500Å x 500Å zu finden war. Nach dem Fegen wurde die Diffusion der Adatome beobachtet. Dazu wurde die Temperatur der Probe langsam und gleichmäßig in 10K-Schritten von 20K auf Temperaturen zwischen 80K und 110K eingestellt. Nach jedem 10K-Schritt wurde die laterale Drift korrigiert, so daß die freigelegte Stelle nach wie vor abgebildet wurde. Bei einem Strom von 0,2nA und einer Tunnelspannung von 30mV wurden dann im zeitlichen Abstand von 30sec Bilder aufgenommen. Die Bilder in Abb. 4.1.3 wurden bei 85K aufgenommen. An der Stufe wurde ein Bezugspunkt festgelegt, mit dem die Drift berücksichtigt wird und bezüglich dessen die Position des Adatoms bestimmt wird. In Abb. 4.1.3.(a-d) sind die Positionen des Adatoms nach jeweils 120 sek aufgezeichnet. Die Kreise in jedem Bild zeigen die Position des Adatoms im vorangegangenen Bild. Die gesamte Bewegung des Adatoms gegenüber dem Bezugspunkt ist in Abb. 4.1.4 dargestellt. Der Bezugspunkt liegt im Ursprung des Koordinatensystems. Die Positionen des Adatoms sind durchnummeriert. Eine solche Kartierung der Diffusion wird "mapping" genannt /60/.

Um die Diffusionsenergie aus diesen Messungen zu bestimmen, muß das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle(\Delta r)^2\rangle$ berechnet und mit Gleichung (3.1.6) die Diffusionskonstante bestimmt werden. Gleichung (3.1.6) ist aber nur gültig, wenn sich das Teilchen im random walk über die Fläche bewegt und nicht eine, z.B durch die Spitze induzierte, gerichtete Bewegung durchführt. Ob diese Bewegung ein random walk ist oder nicht, ist nur mit Hilfe des "mapping" der Bewegung schwer zu sagen. Um das besser entscheiden zu können, wird die Verteilung der einzelnen Diffusionsweiten bestimmt. Die Verteilung in X- und Y-Richtung sollte nach Kapitel 3.1 eine Gaußverteilung sein. Die ausgewerteten Verteilungen sind als Histogramm in Abb. 4.1.5 dargestellt. Die Höhe der Histogrammbalken gibt an, wie häufig ein Adatom zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen seine Position um einen bestimmten Betrag innerhalb eines 10Å breiten Intervalls in der X- bzw. Y-Richtung verändert hat. Die angegebenen Fehler sind die statistischen Fehler. Innerhalb dieser Fehler

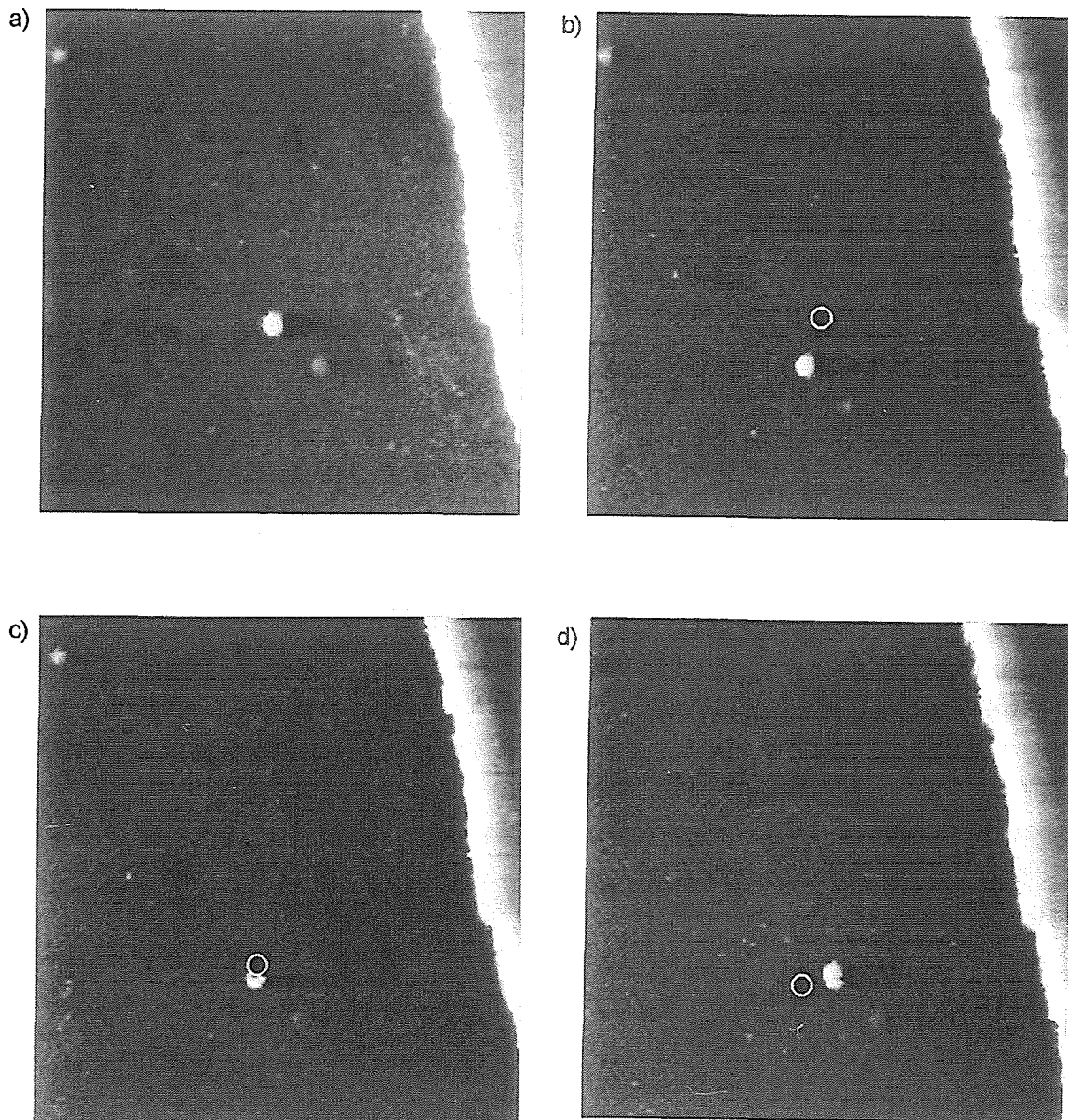


Abb.4.1.3: STM-Bildsequenz von 4 Bildern, aufgenommen in einem zeitlichen Abstand von je 120sec bei 85K, Scanweite 480Å, mit 0.2nA und 30mV. Die Kreise markieren die Position, die das Adatom in dem jeweils vorangegangenen Bild hatte.

zeigt sich, daß die Bewegung in X- und Y-Richtung gaußverteilt ist. Die Halbwertsbreiten sind im wesentlichen gleich und es gibt offenbar keine bevorzugte Bewegungsrichtung.

Ein weiterer Test, ob random walk vorliegt, ist die Überprüfung der Gültigkeit der Zeitabhängigkeit der mittleren quadratischen Abweichung. Gemäß Gleichung (3.1.6) besteht zwischen der mittleren quadratischen Abweichung $\langle \Delta r^2 \rangle$ und der Zeit, nach der die Position gemessen wird, ein linearer Zusammenhang, der proportional der Diffusion D ist. Trägt man $\langle \Delta r^2 \rangle$

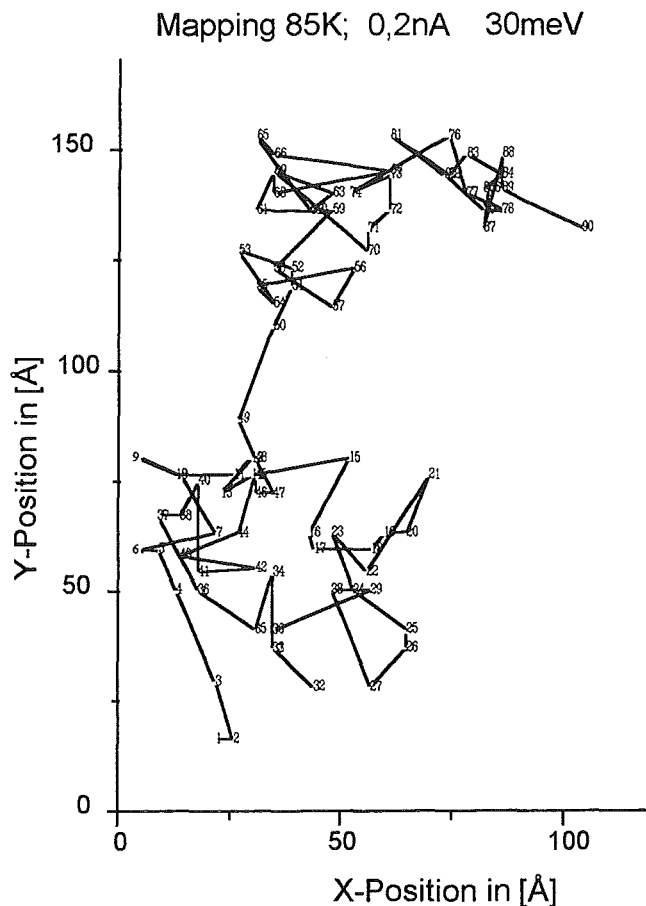


Abb.4.1.4: Mapping der Positionen des Adatoms aus Abb.4.1.3 bei $T = 85\text{K}$ in Zeitintervallen von 30sec.

gegen die Zeit t auf, muß sich eine Ursprungsgerade ergeben. Das ist in Abb. 4.1.6 dargestellt. Es zeigt sich zwar ein linearer Zusammenhang, allerdings gibt es keine Ursprungsgerade (durchgezogene Linie), sondern der Ordinatenabschnitt liegt bei $94\text{\AA}^2$. Stellt diese Abweichung von Gleichung (3.1.6) schon den Beweis für die Abweichung vom random walk dar, oder handelt es sich um einen systematischen Fehler?

Die Tatsache, daß die Abweichung der einzelnen Meßpunkte von der Regressionsgeraden viel kleiner ist als die Standardabweichung der einzelnen Punkte, legt die zweite Vermutung nahe. Folgende Überlegung begründet diesen Schluß: Wenn man die Position des Adatoms und die des Bezugspunktes bestimmt, ist man angewiesen auf einen Fleck mit einem Durchmesser von $20\text{-}25\text{\AA}$. Nimmt man eine Ungenauigkeit der Abstandbestimmung von $\pm 10\text{\AA}$, so erhält man eine zusätzliche, mittlere *quadratische* Abweichung von $100\text{\AA}^2$. Das Quadrat in der Bestimmung des Mittelwertes verhindert ja gerade, daß sich die Ungenauigkeit in der Positionsbestimmung wegmittelt. Diese Behauptung ist nicht direkt einsichtig, wird aber verständlicher, wenn man folgendes Gedankenexperiment durchführt: Es wird immer dasselbe Bild ausgewertet, $\langle(\Delta r)^2\rangle$ muß demnach 0 sein. Bei jeder Positionsbestimmung gibt es aber eine Ungenauigkeit. Das entspricht aber genau

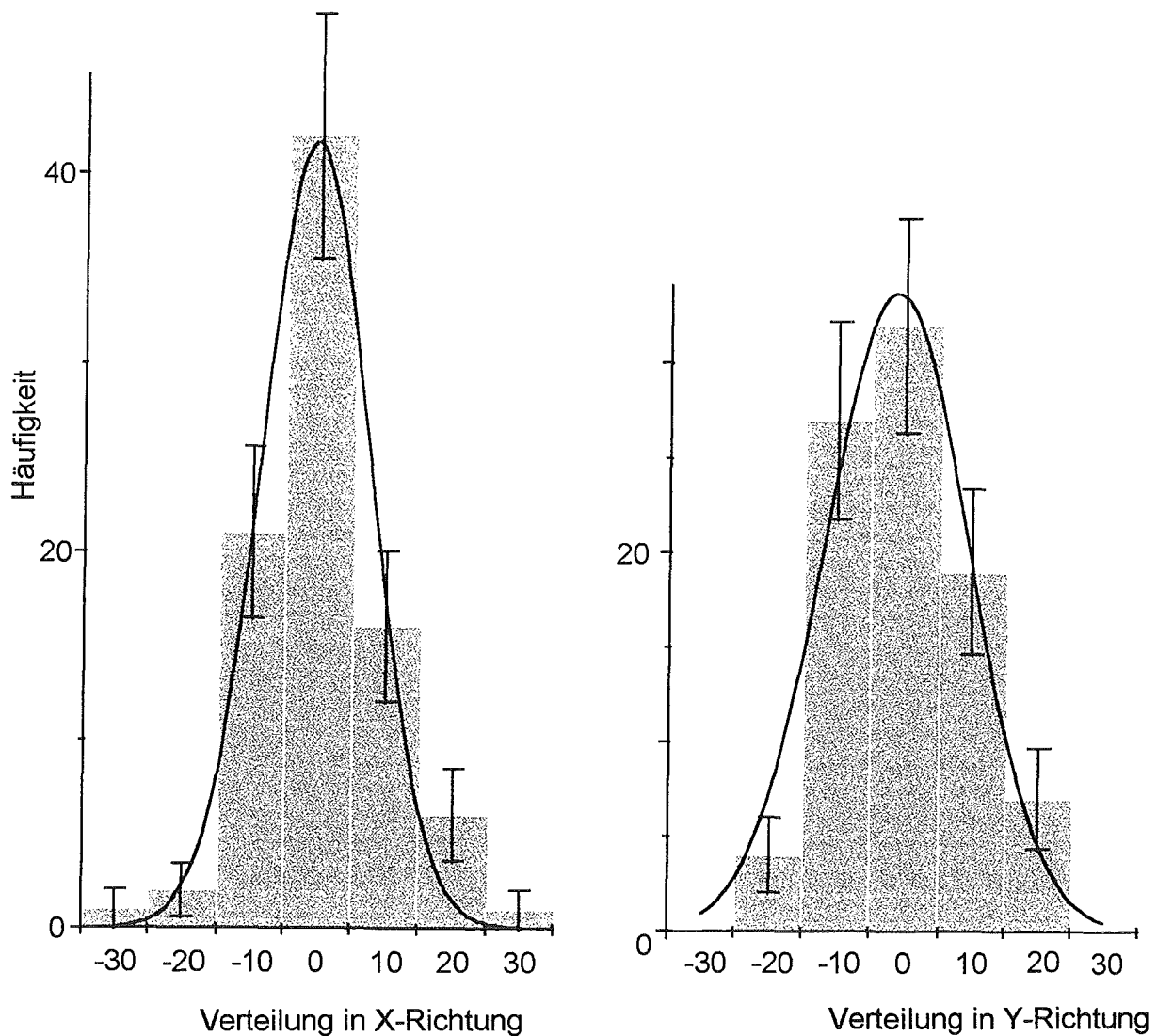


Abb.4.1.5: X,Y-Verteilung der Laufweiten abgeleitet aus dem Mapping in Abb.4.1.4. In X- und in Y-Richtung ist die Bewegung Gauß verteilt. Die durchgezogene Linie ist die angepaßte Gauß-Kurve.

einer schwachen, statistischen Bewegung und es ergibt sich eine mittlere quadratische Abweichung hervorgerufen durch die Ungenauigkeit der Ortsmessung. Weiterhin entsteht ein Fehler durch die Pixelauflösung im Bild. Die Bilder werden mit 128, statt üblicherweise 512 Linien, aufgenommen. Die Gründe hierfür sind reduzierte Aufnahmezeit und Datenmengen. Bei $500\text{\AA}$ entsprechen 128 Linien einer Breite von $\approx 4\text{\AA}$ pro Linie. D.h. genauer als $4\text{\AA}$ kann man die Daten nicht aufnehmen; der Fehler der Abstandsmessung (zwei Positionsmessungen) durch die Pixelauflösung liegt somit in der Größenordnung von $8\text{\AA}$. Das entsprechende Verschiebungsquadrat, was zusätzlich gemessen wird, ist dann $64\text{\AA}^2$. Folglich liegt es nahe, die $94\text{\AA}^2$ des Ordinatenabschnittes als einen systematischen Fehler aufzufassen.

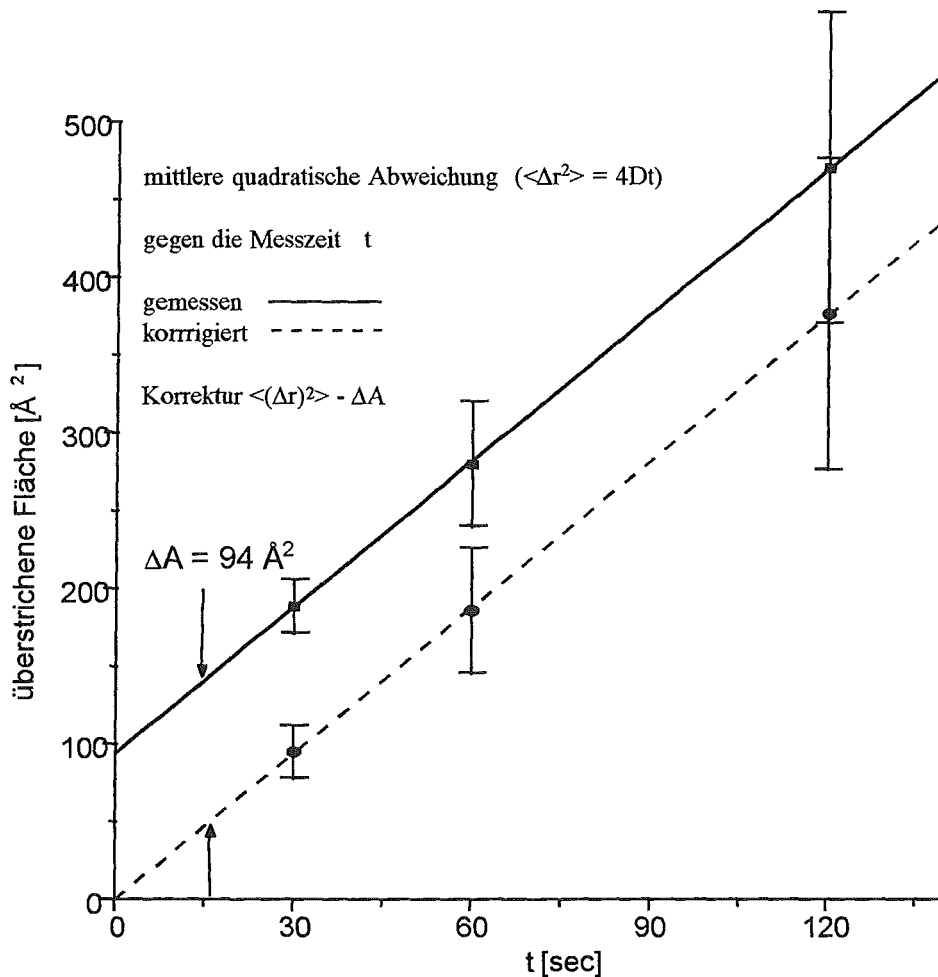


Abb.4.1.6: Die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert $\langle \Delta r^2 \rangle$ ist aufgetragen gegen die Zeit t zwischen 2 Positionsbestimmungen. Die durchgezogene Linie stellt die Regression durch die gemessenen Werte und die gestrichelte Linie durch die korrigierten Werte dar.

Korrigiert man die entsprechenden Verschiebungsquadrate um den Ordinatenabschnitt, d.h. $\langle \Delta r^2 \rangle_K = \langle \Delta r^2 \rangle - 94 \text{ Å}^2$, ergibt sich die gewünschte Ursprungsgerade und man bestimmt unabhängig von der "Wartezeit t " den gleichen Diffusionskoeffizienten D . Aus dem Diffusionskoeffizienten können die Aktivierungsenergie und die Versuchsfrequenz bestimmt werden, wenn die Verschiebungsquadrate für verschiedene Temperaturen bestimmt sind. Denn D wiederum ist gegeben durch Gleichung (3.1.5), in der die Aktivierungsenergie E_d im Exponentialterm steht und die Versuchsfrequenz als Präexponent gegeben ist. Trägt man D in einem Arrhenius-Plot auf, so erhält man die Energie für einen Sprung aus der Steigung und die Versuchsfrequenz aus dem Ordinatenabschnitt.

Üblicherweise trägt man dabei D als die Anzahl der Sprünge pro Sekunde auf. Dazu wird $\langle(\Delta r)^2\rangle$ dividiert durch die Meßzeit zwischen zwei Positionsbestimmungen und durch das Quadrat der Sprungweiten. Dabei wird hier folgende Annahme gemacht. Es gibt nur Sprünge von einem fcc- zu dem nächst benachbarten Platz, also dem hcp-Platz. Die Berücksichtigung der fcc-Plätze *und* hcp-Plätze für die Diffusionswege ist vernünftig, da hcp-Plätze für einzelne Atome die besseren Adsorptionsplätze sind, wohingegen Adatomcluster auf fcc-Plätzen adsorbieren /66/. Die Annahme der einfachen Sprungweite ist nicht ganz richtig, denn in /64/ wird gezeigt, daß es zu einem geringen Prozentsatz auch Sprünge zum übernächsten Nachbarn gibt. In /65/ wird sogar gezeigt, daß bei hohen Temperaturen der Anteil der langen Sprünge noch größer wird. Lange Sprünge werden aber nicht berücksichtigt. Die Annahme (*einfache* Sprungweiten zwischen *hcp*- und *fcc*-Plätzen) bestimmt aber nie die Steigung, sondern nur den Ordinatenabschnitt. Andere Annahmen (z.B. fcc-fcc Sprünge oder Sprünge zum übernächsten Nachbar) führen nur zu einer Änderung des Vorfaktors in der Größenordnung von 1. Die Annahme großer Sprungweiten führt zu kleineren Versuchsfrequenzen (dies ist anschaulich auch klar, da ein Adatom mit großen Einzelsprungweiten weniger häufig springen muß, um die gleiche Fläche zu überstreichen als ein Adatom mit kleinen Sprungweiten). Vermutet man, daß die Häufigkeit der weiten Sprünge mit *zunehmender* Temperatur *zunimmt*, müßte das Verschiebungsquadrat zu *höheren* Temperaturen durch immer *größere* Werte dividiert werden, was die Steigung im Arrheniusplot flacher, und so die Aktivierungsenergie zu kleineren Werten verschiebt (s.u.).

In Abb. 4.1.7 sind die Ergebnisse in einem Arrheniusplot aufgetragen. Die gemessenen Daten (volle Quadrate) ergeben mit der linearen Regression (gestrichelte Linie) eine Diffusionsenergie $E_d = 0.11 \pm 0.01$ eV und einen Vorfaktor $\nu_0 = 1,3 \cdot 10^8$ Hz. Wie oben gezeigt, müssen die Daten aber noch um einen systematischen Fehler korrigiert werden, der aufgrund der Pixelauflösung und der Abbildung des Adatoms als ausgedehnter Fleck entsteht. Diese Korrektur müßte im Prinzip aus der Auftragung des Verschiebungsquadrates gegen die Zeit für *jede* Temperatur bestimmt werden. Für die anderen Punkte ist aber die Statistik nicht ausreichend, da dort zu wenig Bilder aufgenommen wurden, so daß man auf die mit 85K bestimmte Messung zurückgreifen muß. Dies ist gerechtfertigt, da der Fehler nur durch Pixelauflösung und die Größe des abgebildeten Adatoms bestimmt ist und somit nicht von der Temperatur abhängt. Die korrigierten Daten sind in Abb. 4.1.7 durch die vollen Kreise dargestellt. Die konstante Korrektur wirkt sich natürlich bei den kleinen Verschiebungsquadraten stärker aus als bei den großen Werten bei hohen Temperaturen. Deshalb wird die Steigung größer als im unkorrigierten Fall. Es ergibt sich jetzt aus der linearen Regression (gepunktete Linie) für die Aktivierungsenergie $E_d = 0.17 \pm 0.02$ eV und als Versuchsfrequenz $\nu_0 = 1,2 \cdot 10^{11}$ Hz. Diese Versuchsfrequenz ist, gemäß den Überlegungen des 3.Kapitels (s.3.1) und den üblicherweise erhaltenen Versuchsfrequenzen /26,60/, vernünftiger als der niedrigere, unkorrigierte Wert. Allerdings muß man bei der Korrektur einwenden, daß sie nicht ganz richtig ist, da bei höheren Temperaturen, ab 95K bis 110K (die letzten drei Punkte in Abb. 4.1.7) die Scanweiten 1100Å benutzt wurden, was einem Faktor 2 größeren Pixelfehler entspricht. Somit müßte ein größerer Korrekturwert subtrahiert werden und die Steigung würde dadurch wieder etwas flacher. Ebenso würde die Annahme von immer größeren Sprungweiten bei höheren Temperaturen zu einer flacheren Steigung führen. Mit anderen Worten, die angegebenen, korrigierten Werte für die Diffusionsenergie und den Vorfaktor sind eine obere Grenze dessen, was man mit diesen Messungen erhalten kann.

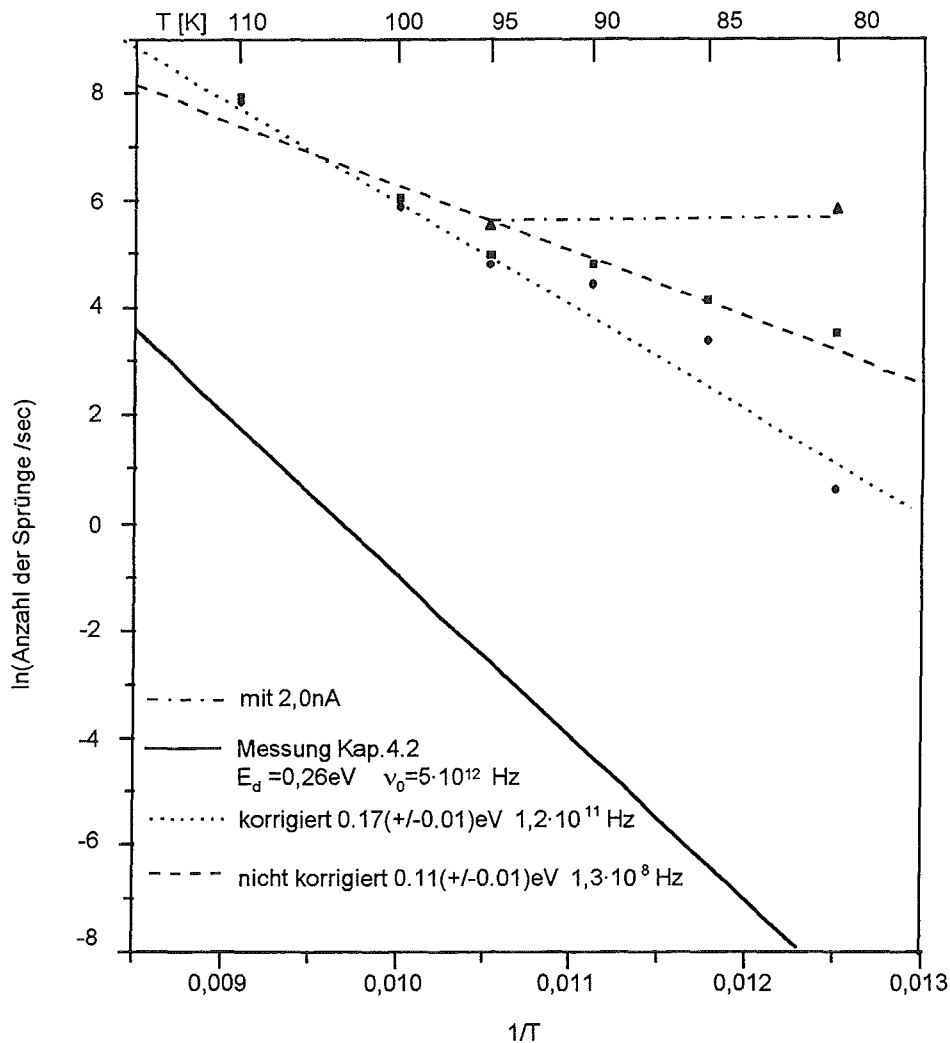


Abb.4.1.7.:Lineare Regression der Messwerte im Arrhenius-Plot. Die Sprünge pro sek, die ein Adatom zwischen 80K und 110K bei 0.2nA (gestrichelt) bzw. 2nA (gepunktet und gestrichelt) und bei gleicher Tunnelspannung (30mV) durchführt, sind eingetragen. Die korrigierten Daten (gepunktete Linie) und die berechneten Werte für D aus der in Kap.4.2 bestimmten Aktivierungsbarriere und Versuchsfrequenz (durchgezogene Linie) sind ebenfalls eingetragen.

Der Vergleich mit den Messwerten für den Diffusionskoeffizienten aus Kapitel 4.2., bestimmt mittels Inseldichtemessung und Monte-Carlo Simulation, zeigt, daß die Messungen nicht übereinstimmen. In Abb. 4.1.7 ist die Temperaturabhängigkeit von D, wie in Kapitel 4.2 bestimmt, mit der Aktivierungsbarriere $E_d = 0,26\text{eV}$ und der Versuchsfrequenz $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12}\text{ Hz}$ aufgetragen. Diese Messwerte werden durch FIM-Experimente bestätigt [32]. Es ist klar zu sehen, daß die hier dargestellten Ergebnisse immer über diesem Messwert liegen. Die Adatome diffundieren demnach immer schneller als in den Inseldichteexperimenten bestimmt. Diese Abweichung und der niedrige Vorfaktor legen einen Einfluß der Spitze nahe.

Für höhere Temperaturen werden sich die Gerade, berechnet aus dem Diffusionskoeffizienten D , der bestimmt wurde aus Inselektromessungen, und die Regressionsgerade durch die direkt gemessenen Werte der mittleren quadratischen Abweichung der Adatomposition im Arrhenius-Plot schneiden. Es bleibt Spekulation wie die Kurven dann weiter verlaufen. Der Einfluß der Spitze sollte im gesamten Temperaturbereich zu schnellerer Diffusion führen. Die direkt gemessenen Werte sollten also immer über der berechneten Gerade liegen. Die Tatsache, daß bei hohen Temperaturen der Einfluß der Spitze vernachlässigbar ist, wie dies in /67/ für Ag-Adatome auf Ag(111) und in /65/ für Pb auf Ge(111) gezeigt wurde, deutet daraufhin, daß die Kurven ab dem Schnittpunkt parallel verlaufen. Der Beitrag der schnelleren Diffusion, induziert durch die Spitze, ist also in diesem Temperaturbereich verglichen mit der thermischen Diffusion gering.

Einfluß der Spitze

Gemäß Kapitel 3.2 gibt es zwei mögliche Einflüsse,

- a) das elektrische Feld,
- b) die interatomare Wechselwirkung zwischen Atomen an der Spitze und dem Pt-Adatom.

Wie in Kapitel 3.2 dargestellt, würde ein Einfluß des elektrischen Feldes zu einer gerichteten Bewegung auf Stufen führen. In einer Vielzahl von Experimenten ist eine solche Bewegung nie signifikant aufgetreten.

Eine weitere Möglichkeit wäre eine Diffusion der Adatome in das Zentrum des Bildes hinein wie für den Fall von Cs auf GaAs und InSb /39/. Auch dies ist nie beobachtet worden.

Die dritte Möglichkeit wäre die Absenkung der Aktivierungsbarriere für Diffusion durch einen Unterschied des Feldes zwischen Muldenplatz und Sattelpunkt. Wie es Sb_2 auf Si(001) beobachtet wurde /61/. Eine solche Absenkung würde natürlich auch zu einer statistischen Bewegung des Adatoms führen, da die Reduzierung der Barrierenhöhe in alle Richtungen gleich ist und es somit keine bevorzugte Bewegungsrichtung gibt. Die Größenordnung der Barrierenerniedrigung soll nun abgeschätzt werden. Dabei wird der Extremfall angenommen, daß im Mulden-Platz das Feld 0 ist und daß im Sattelpunkt das Feld $30\text{mV}/1\text{\AA}$ ist. Der Absolutwert des Abstandes ist ja eine unbekannte Größe, liegt aber sicherlich in der Größenordnung $\text{\AA}$, die angelegte Tunnelspannung bestimmt das Feld und ist 30mV . Diese Abschätzung des Feldunterschiedes zwischen Sattelpunkt und Muldenplatz ist sicherlich eine Überschätzung. Die Polarisierbarkeit des Pt-Adatoms ist in /37/ auf der W(110)-Fläche gemessen worden und mit $2,7\text{\AA}^{-3}\cdot\epsilon_0$ angegeben. Unter der Annahme, daß das statische Dipolmoment μ vernachlässigbar ist, ergibt sich eine Energieänderung von $\Delta E = 0,0001\text{eV}$, die natürlich um Größenordnungen zu klein ist, um die Differenz von mindestens $0,08\text{eV}$ zu erklären.

Wie in Kapitel 3.2 gezeigt, müßte ein Einfluß des statischen Dipolmomentes von der Polarität abhängen. Eine solche Abhängigkeit ist für die Leerstellendiffusion auf GaP(110) nachgewiesen

worden /61/. Die Abhängigkeit von der Polarität wurde in der vorliegenden Arbeit nicht systematisch untersucht. Da aber gleich häufig mit negativer und positiver Polarität gemessen wurde und nie ein Unterschied bemerkt wurde, kann die Wirkung des statischen Dipols vernachlässigt werden. Somit kann man einen elektrischen Feldeffekt ausschließen, es sei denn, es gibt einen Unterschied um zwei Größenordnungen in der Polarisierbarkeit eines Adatoms im Sattelpunkt und im Muldenplatz, denn dann könnte die Energieänderung in die Nähe der nötigen 0,08eV kommen. Aber das ist reine Spekulation.

Der Autor favorisiert eher die zweite Möglichkeit der interatomaren Wechselwirkung zwischen einem Atom an der Spitze und einem Atom auf der Fläche. Um die Aktivierungsenergie der Diffusion um 0.08eV zu senken, müßte eine Kraft im Bereich von eV/Å an dem Pt Adatom wirksam werden. Diese Größenordnung der Kraft schätzt sich folgendermaßen ab: Das Potential auf der Fläche sei genähert mit einer sin-Funktion: $V(x) = 0,26\text{eV} \cdot \sin\{(2\pi/2,7\text{\AA}) \cdot x\}$. Die Kraft, die an jedem Ort x auf das Adatom im Potential V wirkt, ist $F(x) = V(x)/dx = [(2\pi \cdot 0,26\text{eV})/2,7\text{\AA}] \cdot \cos\{(2\pi/2,7\text{\AA}) \cdot x\}$. Somit liegt die maximale Kraft, die aufgewendet werden muß, ein Adatom in einem solchen Potential zu bewegen in der Größenordnung eV/Å. Solche Kräfte sind durchaus vorstellbar bei interatomaren Wechselwirkungspotentialen. Das ist klar, da die üblichen Bindungsenergien im Bereich von eV liegen und das Potential eine Reichweite von einigen Å hat (der Begriff Reichweite ist vielleicht verwirrend; hier ist gemeint, daß nach einigen Ångström die Wechselwirkung so klein ist, daß das Atom nicht spürbar beeinflusst wird. Theoretisch ist, je nach Potential, die Reichweite u.U. unendlich). Bildet man also den Gradienten an ein typisches interatomares Potential, wie z.B. ein Lennard Jones Potential /40/, erhält man ebenfalls eine Kraft im Bereich von eV/Å. Wir nehmen also an, daß die Spitze in der Lage ist, das Adatom einige Hundertstel eV aus dem Potentialtopf zu ziehen, wenn sie über dem Atom steht.

Natürlich ist die Spitze während eines Scans nur kurze Zeit über dem Adatom. Bei einer Scanfrequenz von 10Hz (d.h. für eine Scanlinie benötigt die Spitze 0.1sec) und einem 500Å Scan "verweilt" die Spitze über einem Adsorptionsplatz mit einer Ausdehnung von 2,7Å etwa $5 \cdot 10^{-4}$ sec. Bei einer üblichen Versuchsfrequenz von 10^{12} Hz ist die Verweilzeit somit ausreichend lang, um einen Effekt zu bewirken. Folglich könnte es möglich sein, daß die Adatome angehoben werden und damit nur noch eine niedrigere Barriere überwinden müssen. Die Bewegung wäre aber nach wie vor eine statistische, da es keinen Einfluß auf die Sprungrichtung in diesem Modell gibt.

Um zu demonstrieren, daß die Spitze einen Einfluß auf die Diffusion hat wird nun ein Testexperiment durchgeführt. Unabhängig von der Natur des Einflusses auf die Diffusion, d.h. interatomare Wechselwirkung oder elektrisches Feld, ändert sich dieser Einfluß, wenn der Abstand der Spitze zur Fläche sich ändert. Dies wird durch eine Erhöhung des Stromes erreicht. Denn erhöht man bei gleicher Spannung im Konstant-Strom-Betrieb den gewünschten Stromwert, so muß die Spitze näher an die Oberfläche. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Stromes vom Abstand /9/, entspricht ein Faktor 10 im Strom einem Faktor 2,3 im Abstand. D.h., das elektrische Feld wird größer und der Wert des Wechselwirkungspotentiales, sowie der Gradient an das Potential, zwischen dem Spitzenatom und dem Adatom haben sich geändert. In Abb. 4.1.8 ist zunächst die Bewegung eines Atomes bei 95K und den Tunnelbedingungen 30meV und 0.2nA dargestellt (Abb. 4.1.8 a)).

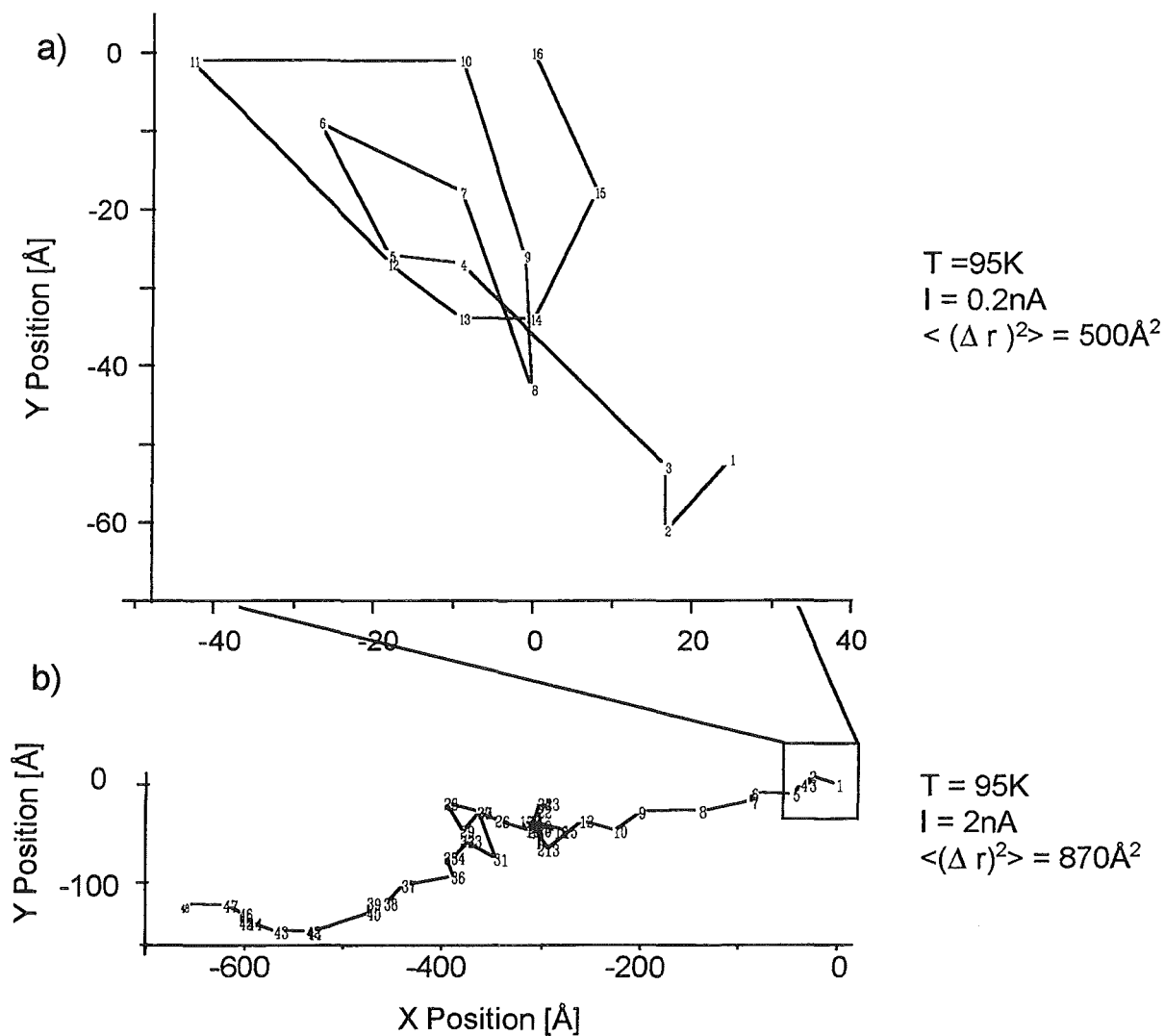


Abb.4.1.8: Mapping der Adatomdiffusion bei 95K und den Tunnelbedingungen 0.2nA und 30mV, (b) gleiches Atom wird verfolgt bei 2nA und 30mV. Der Endpunkt 16 in (a) ist der Startpunkt 1 in (b). Das Quadrat ist die Fläche, die in a) vergrößert dargestellt ist.

Nach 16 Zeitintervallen von je 30 sec ergibt sich pro Sekunde: $\langle (\Delta r)^2 \rangle = 500 (\pm 120) \text{ \AA}^2$. Dann wird der Strom auf 2nA erhöht und das gleiche Atom verfolgt (Abb. 4.1.8 b)). Die Position 16 (Endposition des Adatoms in Abb. 4.1.8 a)) ist die Startposition 1 in Abb.4.1.8 b). Das Quadrat in Abb. 4.1.8 b) ist die Fläche, auf der sich das Adatom zuvor bewegt hat. Bei 2nA nach 48 Zeitintervallen ergibt sich pro Sekunde: $\langle (\Delta r)^2 \rangle = 870 (\pm 140) \text{ \AA}^2$. Also eine erwartete Abweichung außerhalb des Fehlers, der einen Einfluß der Spitze belegt. Diese Messwerte sind in Abb.4.1.7 bei 95K als Quadrat (0,2nA) bzw. Dreieck (2nA) eingetragen. In Abb.4.1.8 b) kann man darüber hinaus auch eine deutliche Bewegung Adatoms in X-Richtung erkennen, d.h. aufgrund des höheren Stromes ist die Bewegung nicht mehr zufällig, sondern gerichtet. Das Adatom wird beim Rastern mitgenommen. Die Gaußverteilung in X-

Richtung ist bei dieser Messung mit einer Halbwertsbreite von $47\text{\AA}$ deutlich größer als die Halbwertsbreite in Y-Richtung ($11\text{\AA}$). Diese Tatsache bestätigt, daß das Adatom in X-Richtung von der Spitze mitgenommen wurde. Mit genau den gleichen Bedingungen, d.h. 2nA und 30mV , wurde die mittlere quadratische Verschiebung bei 80K gemessen. Dieser Wert liegt viel deutlicher über dem mit 0.2nA bestimmten. Beide mit 2nA gemessene Werte sind in Abb. 4.1.7 als Dreiecke eingetragen. Es zeigt sich in der linearen Regression eine konstante, d.h. temperaturunabhängige Kurve (Strich-Punkt-Linie). Dieser Plot belegt den Einfluß der Spitze, aber er ist noch nicht von experimentellen Daten so untermauert, daß weitergehende Interpretationen möglich wären. Um den Einfluß genauer zu studieren und zu entscheiden welche Ursache die Erniedrigung der Aktivierungsbarriere der Diffusion hat, müßten bei jeder Temperatur in immer dem gleichen Experiment (d.h. gleiche Spitze, gleiches Atom) die Tunnelbedingungen systematisch geändert werden. Diese aufwendigen Messungen erfordern aber einen Umbau der Apparatur, da im bisherigen Aufbau eine erfolgreiche Messung (ein diffundierendes Atom ist über 100 Scans beobachtbar) stets die Ausnahme war. Die wesentlichsten notwendigen Veränderungen sind ein sauberer "Niedrigraten Ofen" und die kryotechnische Schirmung der Probe.

Dennoch ist mit den durchgeführten Messungen ein Einfluß der Spitze auf die Diffusion nachgewiesen und das ist auch in guter Übereinstimmung mit allen STM Arbeiten die sich mit der in situ Abbildung der Diffusion von Adatomen und Leerstellen befaßt haben [62,39,61].

4.2 Diffusion und Nukleation

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Diffusion von Adatomen direkt beobachtet und abgebildet. Aber durch den Einfluß der STM-Spitze ergab sich ein Wert für die Diffusionsenergie, der nicht in Übereinstimmung mit der Literatur war. Auch der Vorfaktor war, verglichen mit den üblichen Werten, die zwischen 10^{12} und 10^{13} Hz liegen /60/, mit 10^{11} Hz etwas niedrig. In dem folgenden Kapitel wird der Zusammenhang der Diffusion von einzelnen Adatomen mit der Nukleation von Adatomen zu Inseln studiert, um indirekt die Aktivierungsenergie und die Versuchsfrequenz zu bestimmen.

In dem vorliegenden Kapitel soll die Diffusion mit Hilfe der STM-Daten und einer Monte Carlo-Simulation *modellunabhängig* ermittelt werden. Das führt zu zwei wesentlichen Ergebnissen. Erstens können die Zahlenwerte des Diffusionskoeffizienten D (d.h. Aktivierungsbarriere für Diffusion E_d und die Versuchsfrequenz ν_0) bestimmt werden, und zweitens können mit dem richtigen Wert von D die Nukleationsmodelle getestet werden. Es wird sich dabei zeigen, daß die Beschreibung der Nukleation mit Ratengleichungen befriedigende Ergebnisse für die Aktivierungsenergie liefert, jedoch kann damit die Versuchsfrequenz der Diffusion nicht exakt bestimmt werden.

In dem folgenden Kapitel werden zunächst die Monte Carlo-Simulation und die berücksichtigten atomaren Prozesse vorgestellt. Dann werden einige experimentelle Probleme beim Messen der Inseldichten bei tiefen Temperaturen erläutert. Das Hauptexperiment zur Bestimmung der Energie und des Vorfaktors wird dann beschrieben. Im Anschluß werden Testexperimente gezeigt, die einerseits die zuvor bestimmten Werte bestätigen und mit denen andererseits die Nukleationstheorie getestet wird.

4.2.1 Monte Carlo-Simulation

Die Simulation /68/ des Wachstums wird auf einem fcc Gitter durchgeführt. Es wird angenommen, daß die Diffusion über fcc- und hcp-Plätze mit immer der gleichen Aktivierungsenergie stattfindet; in Inseln gebundene Atome sitzen immer auf fcc-Plätzen. Das Gitter hat 30300 fcc-Plätze. Die berücksichtigten Prozesse sind in Abb. 4.2.1 dargestellt. Neben der Diffusion auf der defektfreien Fläche mit der Barriere E_d sind auch Diffusionsprozesse an den beiden Typen von Stufen auf einer (111)-Oberfläche dargestellt.

Die Stufen sind in ihrer Geometrie und auch in ihren Aktivierungsenergien und Versuchsfrequenzen für Stufenkantendiffusion /69,70/, sowie in ihren freien Stufenenergien /20/ verschieden. Der A-Typ bildet eine (100)-artige Mikrofacette, wohingegen der B-Typ eine (111)-artige Mikrofacette bildet. Dieser Strukturunterschied ist die Ursache für die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften.

Die betrachteten Energien und die vorgeschlagene Reihenfolge für die verschiedenen Prozesse sind im Modell der Nächsten-Nachbar-Wechselwirkung behandelt, da das Nächste-Nachbar-Modell in erster Ordnung richtig ist. Aber dieses Modell muß nicht a priori richtig sein, da es

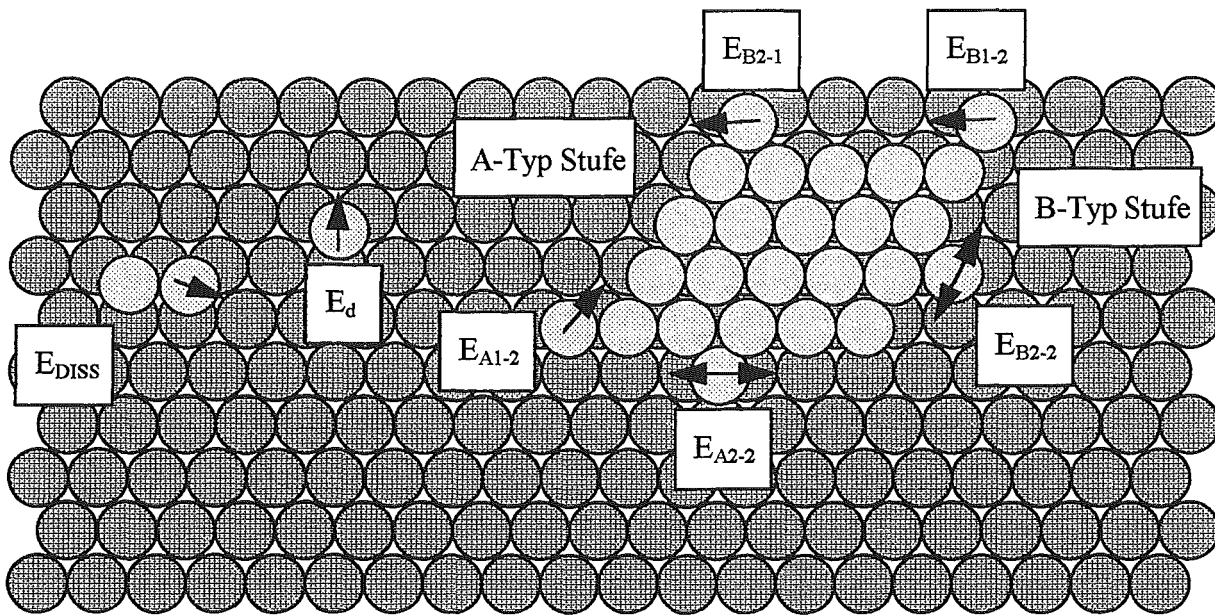


Abb. 4.2.1: Die Diffusionsenergien auf der Fläche und an Stufenkanten: An der Stufenkante bedeuten die Indizes den Typ der Stufe, an dem der Prozeß stattfindet und die Indexziffern bezeichnen, wie hoch koordiniert das Atom vor und nach dem Diffusionsschritt ist. Die Diffusion des freien Adatoms ist mit E_d bezeichnet und läuft über fcc- und hcp-Plätze. Die Dissoziation des Dimers ist E_{DISS} .

auch Übernächste-Nachbar-Wechselwirkung gibt. Diese können u.U. eine wesentliche Rolle spielen, werden aber hier nicht betrachtet. Der nach der Diffusion des Adatoms nächst einfachere Diffusionsschritt ist der Umklapprozeß von einem einfach koordinierten Platz zu einem zweifach koordinierten Platz. Die beiden entsprechenden Energien zum Umklappen an A-Typ- bzw. B-Typ-Stufen sind E_{A1-2} und E_{B1-2} . Die Diffusion entlang von glatten Stufen des A- und des B-Types laufen immer von zweifach koordinierten Plätzen zu zweifach koordinierten Plätzen. Die entsprechenden Energien sind mit E_{A2-2} und E_{B2-2} benannt und in Abb. 4.2.1 dargestellt. In der Rangordnung der nächst schwerere Prozeß, nach der Diffusion entlang von glatten Stufen, ist der Umklapprozeß von zweifach koordinierten Plätzen zu einfach koordinierten Plätzen. Er ist in Abb. 4.2.1 nur für den B-Stufentyp dargestellt, die Energien lauten gemäß der Notation dann E_{B2-1} und E_{A2-1} . Da für diesen Prozeß schon eine Bindung gebrochen werden mußte, die nicht mehr eingegangen wird, sollte diese Energie ungefähr so groß wie die Dissoziation von Dimeren E_{DISS} sein. Bei tiefen Temperaturen sind natürlich alle Prozesse eingefroren und werden erst mit steigender Temperatur aktiv. Bei der Beschreibung der jeweiligen Experimente werden die entsprechenden aktiven Energien (und somit freien Parameter) diskutiert. Es zeigt sich in Kap.4.2.3, daß für das zentrale Experiment nur die Diffusion also deren Aktivierungsenergie und Versuchsfrequenz entscheidend sind, so daß die Anzahl der freien Parameter auf zwei reduziert ist.

Die Deposition ist in Ort und Zeit statistisch. Im Molekularstrahl treffen die Atome natürlich örtlich und zeitlich statistisch verteilt auf der Fläche auf. Daß die Berücksichtigung der zeitlich statistischen Deposition auch notwendig ist, ist aber nicht zwingend klar. Betrachtet man jedoch nur

einen kleinen Ausschnitt (z.B. 30300Plätze) so führt die örtlich statistische Deposition bezüglich einer sehr großen Fläche zu einer zeitlich statistischen Deposition auf dem kleineren Ausschnitt. Hier kann sehr lange kein Atom auftreten und dann plötzlich wieder mehrere hintereinander.

Wie wirkt sich nun die statistische Deposition in der Zeit aus? Wäre der Abstand zwischen der Ankunft der Atome immer gleich, so hätte ein Atom auf der Fläche immer gleich viel Zeit, sich an eine Insel anzulagern. Ist der Abstand zwischen der Ankunft zweier Atome aber kürzer als das Mittel, so ist die Chance größer, daß sich beide treffen und einen neuen Keim bilden. D.h., die Sättigung der Inseldichte wird später erreicht und es ergibt sich ein größerer Sättigungswert als im nicht-statistischen Fall. Der Effekt wird natürlich immer größer, je weniger Inseln auf der Simulationsfläche gebildet werden (dann ist erst spürbar, daß die Fläche begrenzt ist). Die nicht-statistische Deposition macht demnach einen immer größeren Fehler bei immer höheren Temperaturen; es entstehen zu wenig Inseln. Das führt zu steileren Steigungen im Arrhenius-Plot und zu inkonsistenten Ergebnissen. Aus diesem Grund ist die statistische Deposition in Zeit *und* Ort entscheidend für die realistische Simulation.

4.2.2 Experimentelle Probleme

In der temperaturvariablen Rastertunnelmikroskopie gibt es immer Probleme mit der thermischen Drift während der Bildaufnahme. Sie entsteht dadurch, daß das Mikroskop nur allmählich seine Temperatur ändert, auch wenn die Probe schon auf konstanter Temperatur ist. Diese Drift kann bei der Messung von Inseldichten große Fehler verursachen, wenn man nicht erkennt, daß das Bild verdriftet ist. Der Drifteffekt ist in Abb. 4.2.2 schematisch dargestellt. In Abb. 4.2.2.(b) ist die Situation auf der Fläche, wie sie abgebildet werden sollte, gezeigt, d.h., runde Inseln mit der Inseldichte 2, bezogen auf das Quadrat, das üblicherweise abgerastert wird. Im Fall a) driftet die Insel mit der sich Zeile für Zeile nach unten bewegenden Spitze mit. Das Ergebnis ist eine langgezogene Insel und eine zu kleine Inseldichte. Im Fall c) ist der Effekt gezeigt, wenn die Probe entgegen der Scanrichtung driftet; es ergeben sich dann komprimierte Inseln und eine entsprechend höhere Inseldichte. In Abb. 4.2.3 ist dieser Effekt demonstriert. Die Scanrichtung wurde nach der Aufnahme des ersten Bildes um 180° gedreht und man erkennt die langgezogenen und im anderen Fall komprimierten Inseln mit der jeweils stark unterschiedlichen Inseldichte.

Zur Messung der Inseldichte wurden solche stark verdrifteten Bilder nicht genutzt. Aber dennoch wurde auch bei schwächerer Drift immer die Scanrichtung um 180° gedreht und die Dichten gemittelt. Nach ungefähr 30min war meist keine Drift mehr dedektierbar und die Inseldichten wurden nur noch durch einen Scan bestimmt. Aber zuweilen hat sich dann die Temperatur der Probe um einige K geändert, weil der Druck in der Heliumkanne im Laufe der Zeit abgebaut wurde und dadurch der Durchfluß an Kühlmittel reduziert wurde. Dies führt dann zu einer weiteren, unter Umständen nicht bemerkten Drift, die dafür verantwortlich ist, daß die Werte der Inseldichte schwankten und so den Fehler größer gemacht haben, als man bei einer Statistik von mehreren hundert Inseln (meistens insgesamt 500, also 10 Bilder mit je 50 Inseln pro Meßpunkt) erwartet. Der statistische Fehler sollte demnach kleiner als 5% sein. Die ausgerechnete Standardabweichung des Mittelwertes war dagegen aber bei allen Meßpunkten ca.10%.

Tatsächliche Inseldichte
Scan von oben nach unten

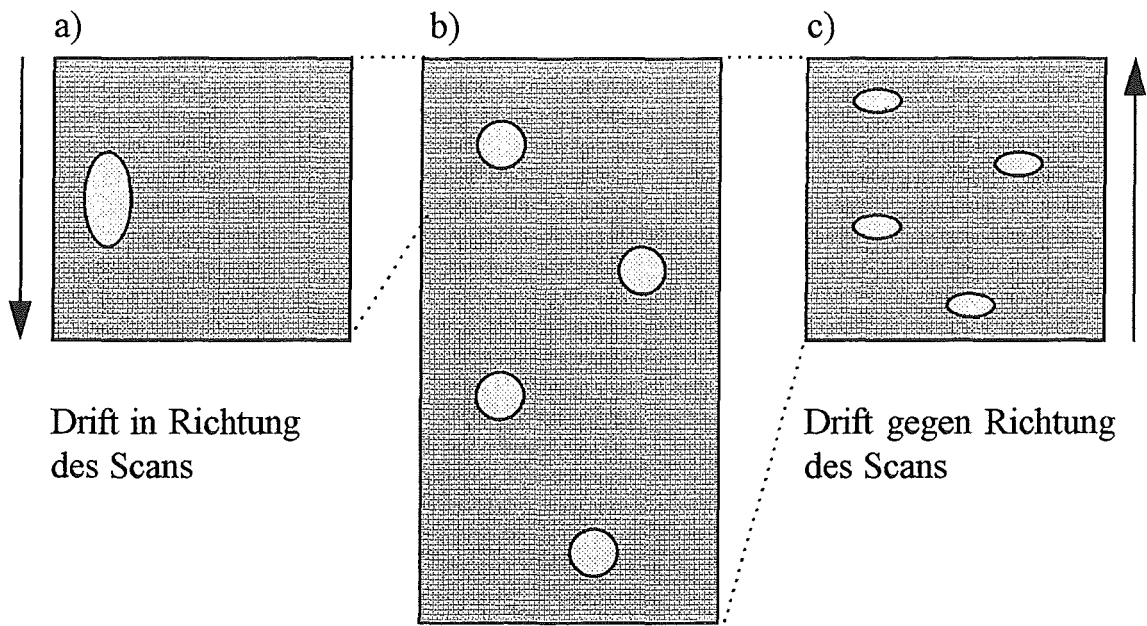


Abb. 4.2.2.: Drifteffekt bei der Abbildung (a), Drift in Scanrichtung (Scan geht von oben nach unten), (c) Drift gegen Scanrichtung; (b) Abbildung ohne Drift.

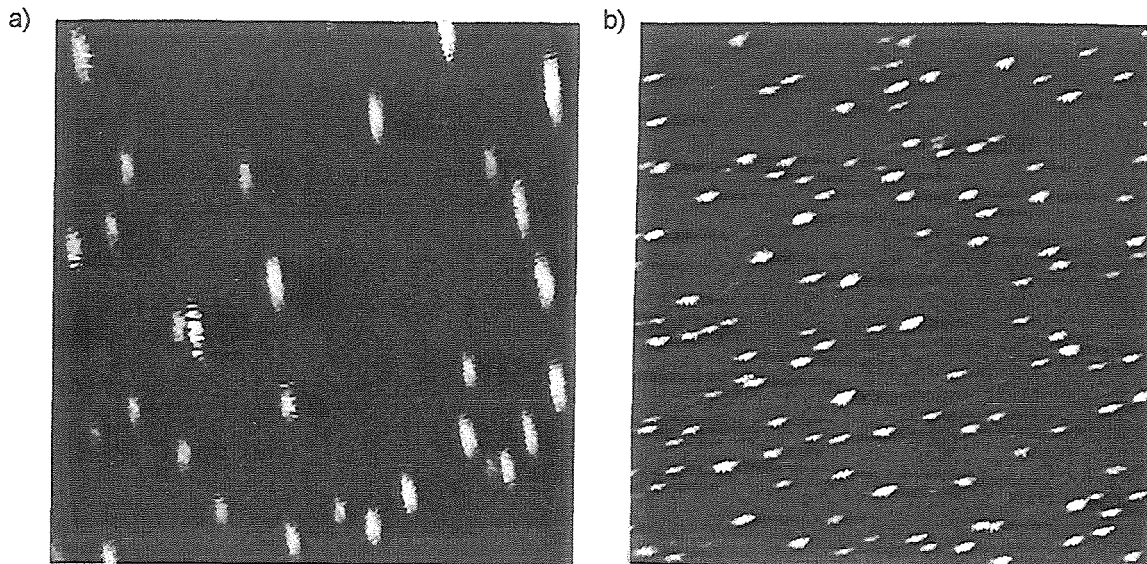


Abb. 4.2.3: Abbildung einer mit kleinen Inseln bedeckten Fläche (Bedeckung $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML bei Aufdampftemperatur 125K), kurz nach dem Aufsetzen des Mikroskops auf den kalten Probenhalter, Meßtemperatur 20K (Rasterweite 480Å). (a) Scan in Richtung der Drift. (b) Scan um 180° gedreht gegen die Richtung der Drift.

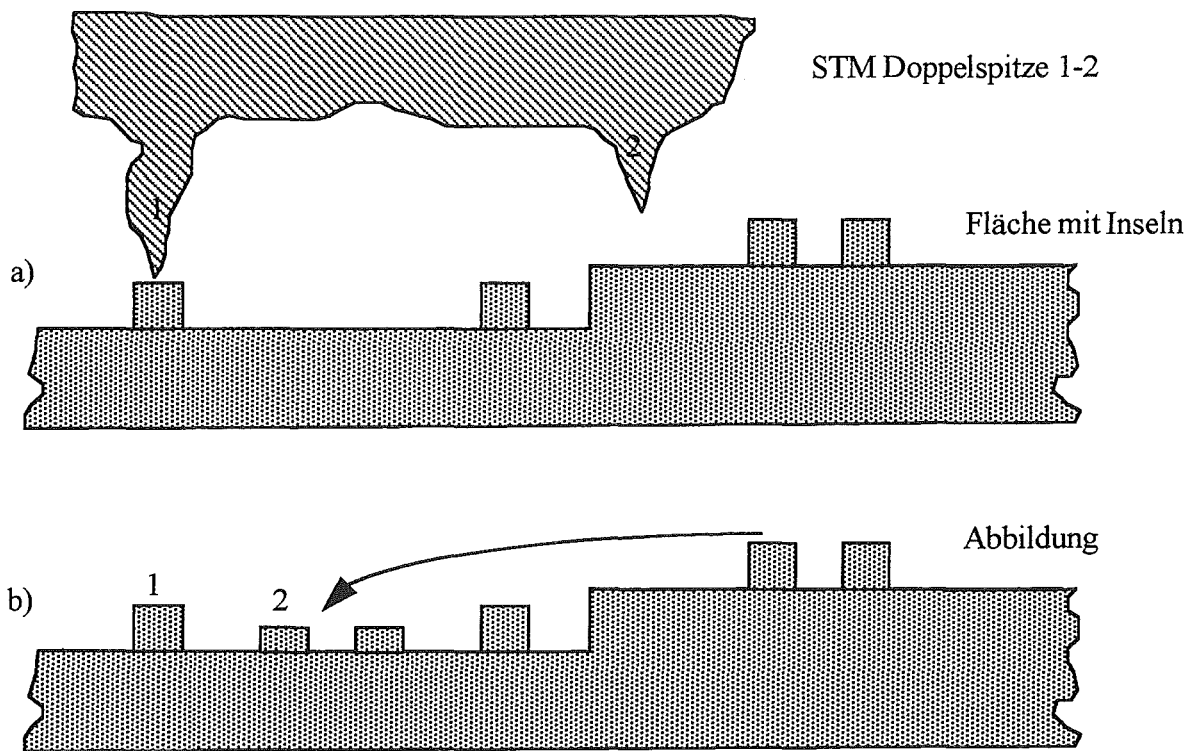


Abb. 4.2.4: Schematische Darstellung der Abbildung mit einer Doppelspitze. Die Doppelspitze 2 bildet im Gegensatz zur Situation auf der Fläche (a) die Objekte der oberen Terrasse auch auf der unteren mit einem meist schwächeren Kontrast ab (b).

Die Doppelspitze

Wie in vielen STM-Experimenten schon bemerkt, gibt es häufig Doppelspitzen [6]. Dies führt bei großen Strukturen zu offensichtlichen Schatten. Bei Inseln mit einem Durchmesser von $1000\text{\AA}$ sieht man, um einige $100\text{\AA}$ versetzt, die gleiche Insel. Man kann also direkt den Schatten zuordnen. Bei der Abbildung von Adatomen oder kleinen Inseln führt eine solche Doppelspitze zur Schattenabbildung einer benachbarten höheren Terrasse auf der abzubildenden tieferen Terrasse. Dies ist schematisch in Abb. 4.2.4 dargestellt. Die Spitze 1 bildet die linke, tiefere Terrasse ab, dabei bildet Doppelspitze 2, mit in der Regel schwächeren Kontrast, die höhere Terrasse ab. Die abgebildeten Objekte der höheren Terrasse erscheinen deshalb bei der Abbildung von Adatomen und kleinen runden Inseln als Objekte mit schwachem Kontrast und können deshalb fälschlicherweise als Adsorbate identifiziert werden, sind aber statt dessen Adatome, von einer Doppelspitze gezeichnet. Für den Fall von kleinen, aber dendritisch geformten Inseln, erkennt man die Doppelspitze an der Form der Schatten. Dies ist in Abb. 4.2.5 gezeigt; auf der unteren Terrasse erkennt man scharf abgebildete dendritische Inseln, überlagert von den Schatten der oberen Terrasse.

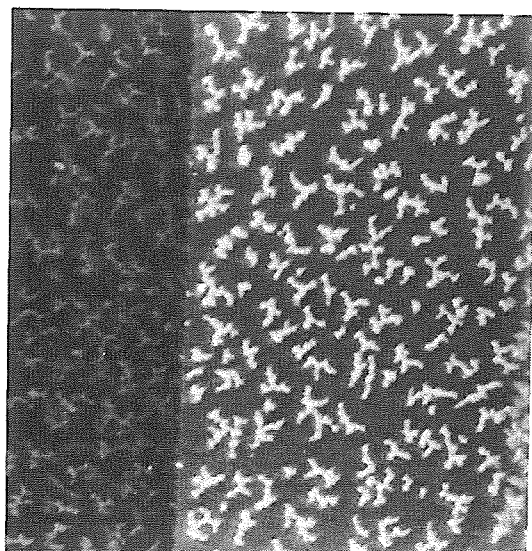


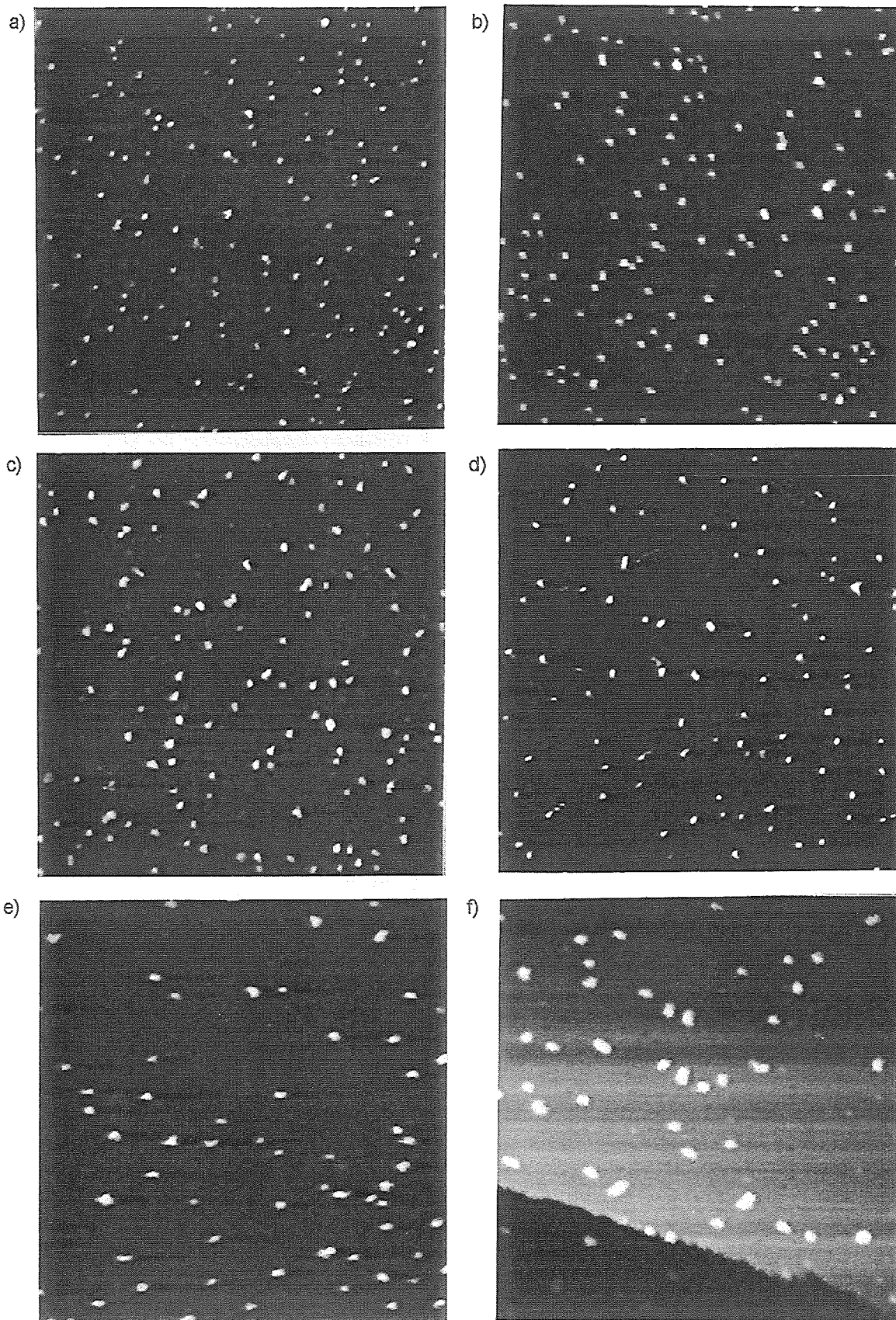
Abb. 4.2.5: Dendritische Inseln auf der unteren Terrasse werden überlagert von der Abbildung der dendritischen Inseln auf der oberen Terrasse. Rasterweite 1000Å.

4.2.3 Nukleation und Diffusion

Das Ziel des folgenden Experimentes ist die Bestimmung der Diffusion ohne die Annahme eines Modelles der Nukleationstheorie. Dieses Experiment ist also zentral für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und den Test der Nukleationstheorie.

In diesem Experiment wird der Einsatz der Nukleation bei fester Bedeckung, aber verschiedenen Substrattemperaturen, bestimmt. Es wird dazu immer die gleiche Menge an Adatomen mit gleicher Rate ($6,6 \cdot 10^{-4}$ ML/sek) bei verschiedenen Substrattemperaturen deponiert. Danach wird direkt abgekühlt auf 20K um Ausheilprozesse zu vermeiden. In Abb.4.2.6 a-g sind typische STM-Bilder nach Deposition bei Temperaturen von 23K - 160K dargestellt. Bis 110K bleibt die Dichte der abgebildeten Objekte konstant (Abb.4.2.6 a-c) und danach nimmt die Dichte mit steigender Temperatur ab. Wie oben erläutert kann man mit der deponierten Menge und der Dichte berechnen, daß die abgebildeten Objekte bis 110K einzelne Adatome sind, oberhalb dieser Temperatur sind die Adatome zu Inseln nukleiert. D.h. innerhalb der Zeit des Aufdampfens und dem anschließenden Abkühlen reicht die Mobilität der Atome bei Temperaturen unter 110K nicht aus um andere Atome zu treffen und zu Inseln zu nukleieren. Erst oberhalb von 110K sind die Adatome schnell genug, um in der angebotenen Zeit weitere Atome zu treffen und zu Inseln zu nukleieren. Je höher die Temperatur ist, desto weiter können Adatome diffundieren um sich an einen schon bestehenden Dimer anzulagern. Solche Atome stehen dann nicht mehr der Nukleation zur Verfügung und die resultierende Inseldichte wird umso geringer, je höher die Temperatur mit den entsprechend größeren Diffusionslängen ist. Das erklärt anschaulich die Abnahme der Inseldichte mit höherer Temperatur. In

Abb.4.2.7 a) sind Objektdichten gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen und der Einsatz der Nukleation oberhalb von 110K ist klar zu sehen.



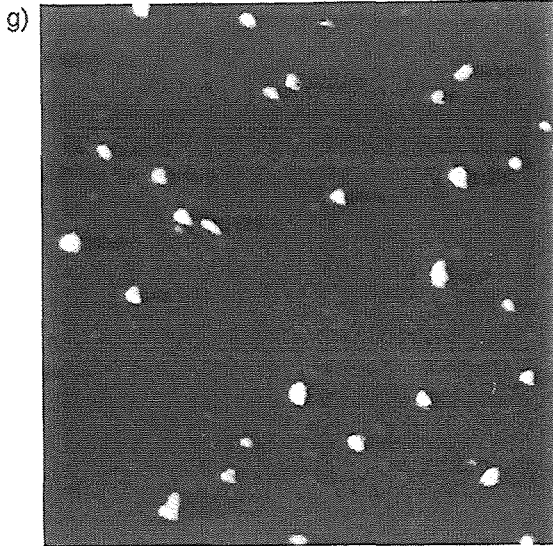


Abb. 4.2.6: Bedeckung $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML bei verschiedenen Substrattemperaturen. Meßtemperatur immer 20K. Rasterweite $480 \text{ \AA}$, Substrattemperaturen bei Deposition (a) 23K, (b) 90K, (c) 110K (d) 115K (e) 125K (f) 140K (g) 160K

Es stellt sich nun die Frage welche Parameter bestimmen die Einsatztemperatur. Zunächst die experimentellen Parameter: Die Bedeckung gibt den mittleren Abstand der Adatome an und somit die Strecke, die die Adatome zurücklegen müssen um ein weiteres Adatom zu treffen. Je höher die Bedeckung desto niedriger ist demnach die Einsatztemperatur der Nukleation. Ein weiterer Parameter ist die Diffusionszeit, die den Adatomen zur Verfügung steht um zu nukleieren. Diese Zeit setzt sich zusammen aus der Aufdampfzeit und der Einfrierzeit, bis die Diffusion signifikant reduziert ist. Bedeckung, Rate und Diffusionszeit sind aber bekannte, experimentelle Größen. Es werden mit einer Rate $R = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ ML/sec}$ $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ ML}$ deponiert. Die Einfrierzeit sind 6 sec. Diese Zeit setzt sich aus der Zeit zwischen Schließen des Ofens und Ausschalten der Probenheizung (ca. 3sec) und noch 3 weiteren Sekunden zusammen, die es dauert bis die Probentemperatur um einige K gesunken ist und so zu einer ausreichenden Erniedrigung der Diffusion führt. Somit sind die *experimentellen* Parameter bestimmt. Der wichtigste, *physikalische* Parameter ist der Diffusionskoeffizient, wie oben gezeigt ist er bestimmt durch die Versuchsfrequenz ν_0 und die Aktivierungsbarriere für die Diffusion E_d . Es soll im weiteren gezeigt werden, daß mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen der beschriebenen Experimente diese physikalischen Größen ohne die Nutzung eines theoretischen Modells (wie z.B. der Nukleationstheorie) bestimmt werden können.

Die notwendigen Annahmen werden nun diskutiert. Es wird angenommen, daß der Dimer in dem betrachteten Temperaturintervall von 20K - 160K stabil ist. Dies ist vernünftig, da die gesättigte Inseldichte im Temperaturbereich von 150K - 245K keinen Knick im Arrhenius Plot aufweist (s. Kap. 4.2.5). Wie im 3. Kapitel erläutert wurde, führt eine Änderung des stabilen Keimes zu einem Knick. Der erste Knick tritt aber erst oberhalb von 245K auf. Somit ist der Dimer bis 245K stabil. Die nächste Annahme ist die eingeschränkte Mobilität des Dimers bis 160K. Wäre der Dimer sehr mobil könnte dies zur Reduzierung der Inseldichte beitragen, da sich der Dimer an andere Keime anlagern könnte. In diesem Fall wäre die Mobilität des Dimers ein wichtiger Parameter in der Simulation. Aus

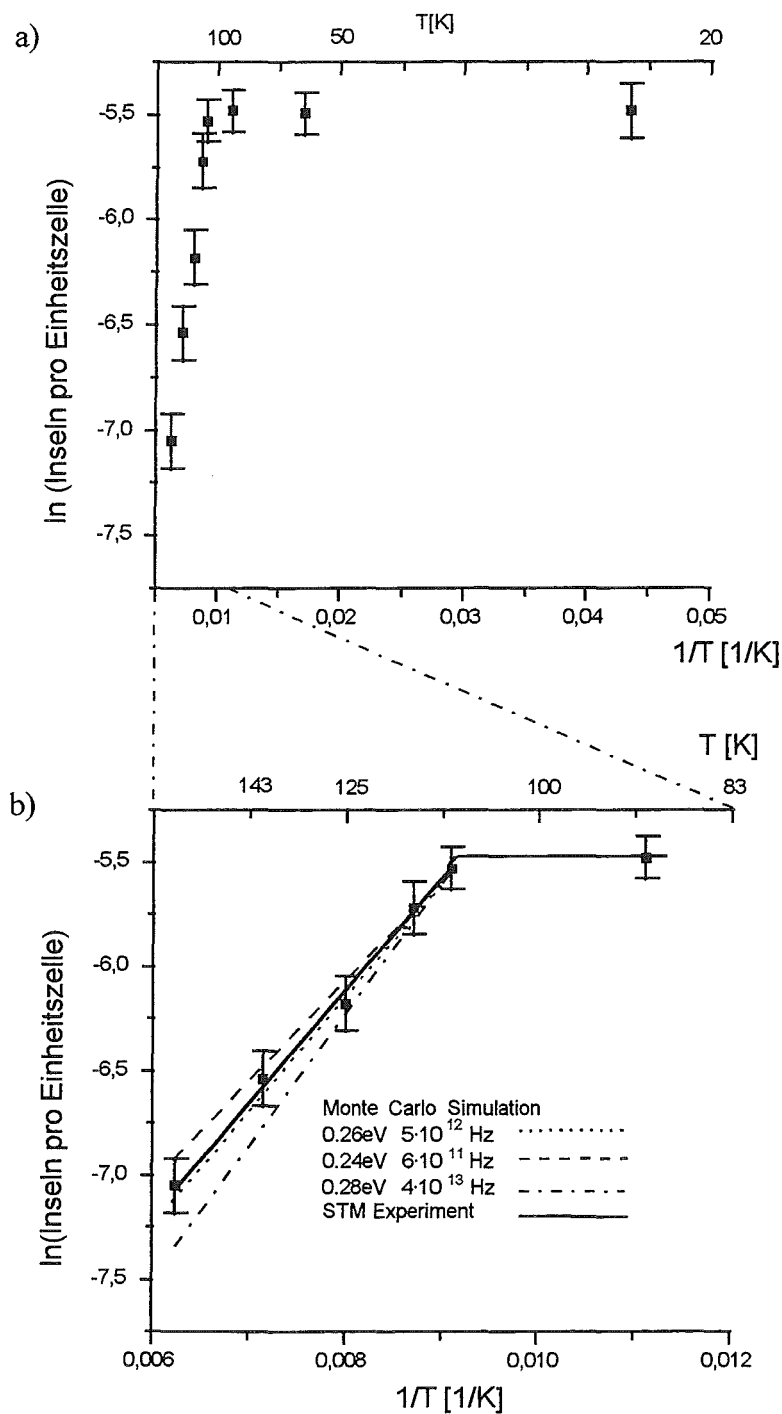


Abb. 4.2.7: (a) Objektdichte nach Deposition von $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML bei verschiedenen Temperaturen, aufgetragen gegen den Kehrwert der Substrattemperatur. (b) Vergrößerter Ausschnitt für den Temperaturbereich von 160 K–83 K. Neben den gemessenen Daten (schwarze Quadrate) sind die Monte Carlo-Simulationen (gestrichelte Linien) eingezeichnet.

FIM-Experimente [50] ist aber bekannt, dass Dimere zwar schnell rotieren, sich aber wegen der Rotation nicht weit über die Fläche bewegen können. Die Ursache dafür ist die Asymmetrie des Potentials für den Sprung eines einfachkoordinierten Atomes zu einem zweifachkoordinierten Platz.

Der Sprung an einen A-Stufentyp ist dabei einfacher als an einen B-Stufentyp (s.Abb.4.3.6). In /51/ ist dieses asymmetrische Potential für Pt/Pt(111) durch Simulationen der Temperaturabhängigkeit von Ärmchendicken der "fraktal" erscheinenden Inseln (s.Kap.4.3) und Inselnformen ebenfalls belegt worden, so daß man eine Rotation von Dimeren, aber nicht eine Diffusion über die Oberfläche annehmen muß. Die mit der Aktivierung dieses Umklappprozesses verbundene geringfügige Formänderung der Inseln (die Ärmchen sind nicht monatomar, sondern im Mittel ca. 2 Atome dick /51/) ist ebenfalls unbedeutend für die Nukleation, da die Inseln aufgrund der geringen Bedeckung selbst bei 160K im Mittel nur aus 5-6 Atomen bestehen, so daß ein Formunterschied (z.B. lineare Kette oder kompakte Form) die Nukleation anderer Inseln auf der Fläche nicht beeinflusst.

In der Monte-Carlo Simulation werden demnach folgende Parameter eingestellt: Die Depositionsrates $R = 6,6 \cdot 10^{-4}$ ML/sec, die Einfrierzeit mit 6sec und die Bedeckung $\theta = 4,2 \cdot 10^{-3}$ ML. Als freie Parameter werden gewählt die Versuchsfrequenz ν_0 und die Aktivierungsbarriere für Diffusion E_d . Das Brechen eines Dimers ist kinetisch gehemmt (s.o) und somit nicht in der Simulation aktiv. Der Umklappprozeß von einem einfach koordinierten Platz an einen zweifach koordinierten Platz der A-Stufe (E_{A1-2} s.Abb.4.2.1) ist ab 130K aktiv. Der entsprechende Prozeß an der B-Stufe ist aufgrund der Asymmetrie des Stufenkantenpotentials erst ab 200K aktiv. Die Gültigkeit dieser Annahmen über die Umklappprozesse wurde in /51/ bewiesen. Wie oben erläutert spielen sie aber keine Rolle für die Nukleation. Somit sind die entscheidenden physikalischen Parameter nur die Aktivierungsenergie der Diffusion E_d und die Versuchsfrequenz ν_0 .

In Abb. 4.2.7(b) ist das Temperaturfenster von 160K bis 83K vergrößert dargestellt. Die beste Monte Carlo-Simulation erreicht man mit 0,26eV und $5 \cdot 10^{12}$ Hz. (gepunktete Linie), die durchgezogene Linie ist die lineare Regression durch die Experimentdaten. Die gestrichelten Linien stellen die Simulationen bei 0,28eV und 0,24eV dar, mit den jeweils optimierten Vorfaktoren ($4 \cdot 10^{13}$ Hz und $6 \cdot 10^{11}$ Hz). Man erkennt, daß man zwar bei einer anderen Energie mit Hilfe des Vorfaktors den Abknickpunkt bei 110K simulieren kann, allerdings stimmt dann die Steigung der Kurve nicht mehr mit der linearen Regression der experimentellen Daten überein. Es gibt also zwei Bedingungen, die erfüllt werden müssen; die Steigung und der Abknickpunkt und zwei freie Parameter, die Aktivierungsenergie und die Versuchsfrequenz. Somit ist das Wertepaar eindeutig bestimmt. Der Fehler wird mit 0,02eV in der Aktivierungsenergie und einer Größenordnung in der Versuchsfrequenz recht großzügig angegeben und ist abgeleitet von den beiden anderen Simulationen (0,24eV und 0,28eV). Mit $0,26(\pm 0,02)$ eV und $5 \cdot 10^{12}(\pm 1)$ Hz ist der Diffusionskoeffizient der Pt-Adatomdiffusion auf der Pt(111)-Fläche bestimmt und in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert aus /32/.

Zum Schluß soll noch der Effekt der Einfrierzeit in der Simulation diskutiert werden. Es ist klar, daß die Einfrierzeit nur einen Effekt in der Nähe des Abknickpunktes macht. Bei Temperaturen weit oberhalb der Einsatztemperatur sind die Atome so schnell, daß sie unmittelbar nach der Deposition schon in Inseln eingebaut sind. Die zusätzliche Ausheilzeit wirkt sich also nicht mehr auf die Inseldichte aus. Und bei tiefen Temperaturen ist die Diffusion so langsam, daß innerhalb der Ausheilzeit nichts geschieht. In Abb. 4.2.8 sind neben den experimentellen Daten aus Abb. 4.2.7(b) auch die Simulationen mit 6sek (gestrichelte Linie), 0sek (durchgezogene Linie) und 24sek

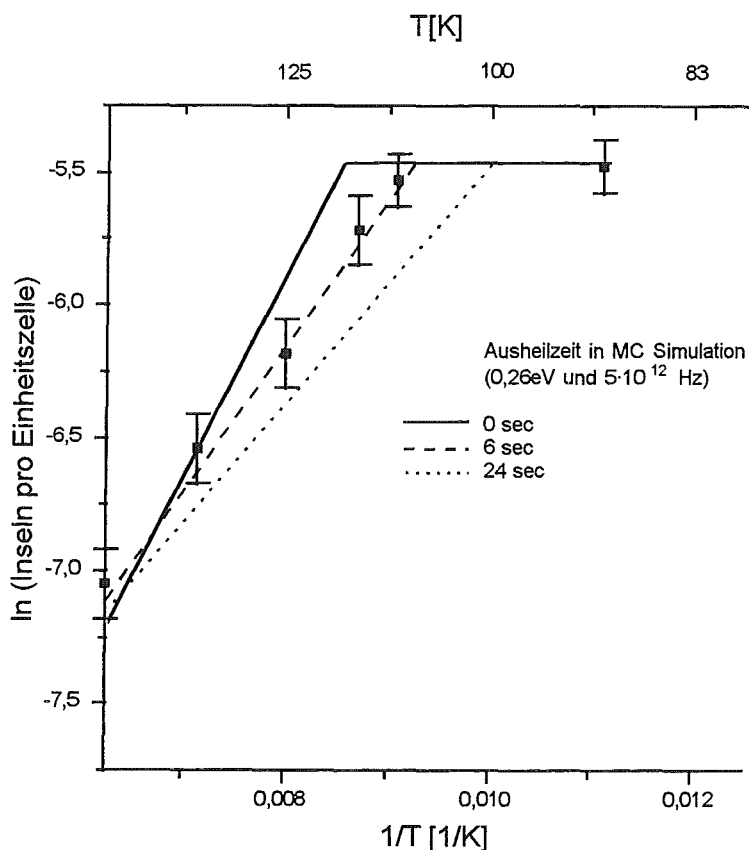


Abb. 4.2.8 Die Ausheilzeit in der Monte Carlo-Simulation ist variiert. (0sek durchgezogene Linie, 6sek gestrichelt und 24sek gepunktet) Alle anderen Parameter sind wie oben angegeben gewählt. Die experimentellen Daten sind als schwarze Quadrate eingetragen.

Ausheilzeit (gepunktete Linie) eingetragen. Wie erwartet ergibt sich eine steilere Kurve für 0sek, da die Nukleation erst bei höheren Temperaturen einsetzt und dann die Daten bei 150K, wenn die Ausheilzeit nicht mehr bedeutsam ist, wieder erreicht. Anders ist es bei 24sek, hier setzt die Nukleation schon bei 100K ein.

Das zeigt wieder, wie sehr dieses Experiment durch die Zeit, die die Adatome zum diffundieren haben, beeinflusst ist. Man kann an dieser Stelle einwenden, daß auch die Ausheilzeit ein Parameter in der Simulation ist, was natürlich stimmt, aber diese Zeit ist genau so durch das Experiment vorgegeben wie die Rate und die Bedeckung.

Es ist also offensichtlich, daß die Nukleation zu stabilen Inseln wesentlich von der Zeit abhängt, die die Atome zur Verfügung haben ein weiteres Atom zu treffen. Um das zu demonstrieren, wurde ein Testexperiment durchgeführt. Bei 23K wurden $4,9 \cdot 10^{-3}$ ML Platin-Adatome aufgebracht (s. Abb. 4.2.9(a)). Es ergab sich eine Adatomdichte von $(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ pro Adsorptionsplatz. Danach wurde die Fläche für 210sek auf 100K hochgeheizt. Bei dieser Temperatur erwartet man sehr wenig Bewegung, aber die lange Zeit von 210 sek sollte den Atomen genügen, einen Nukleationspartner zu

man die Bilder aus, ergibt sich eine Dichte von $(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ pro Adsorptionsplatz. Demnach haben sich also fast alle Atome innerhalb der gegebenen Zeit gefunden und sind zu Dimeren nukleiert. Der kritische Einfluß der Zeit auf die Nukleation ist somit belegt. Ein sehr interessantes Experiment wäre an dieser Stelle nach diesem Ausheilschritt, es liegen überwiegend Dimere vor, bei immer höheren Temperaturen auszuheilen. Analog zum Einsatz der Adatomdiffusion könnte dann der Einsatz der Dimerdiffusion gemessen werden und die Annahme, daß es keine wirksame Dimerdiffusion in dem Temperaturbereich bis 160K gibt, geprüft werden.

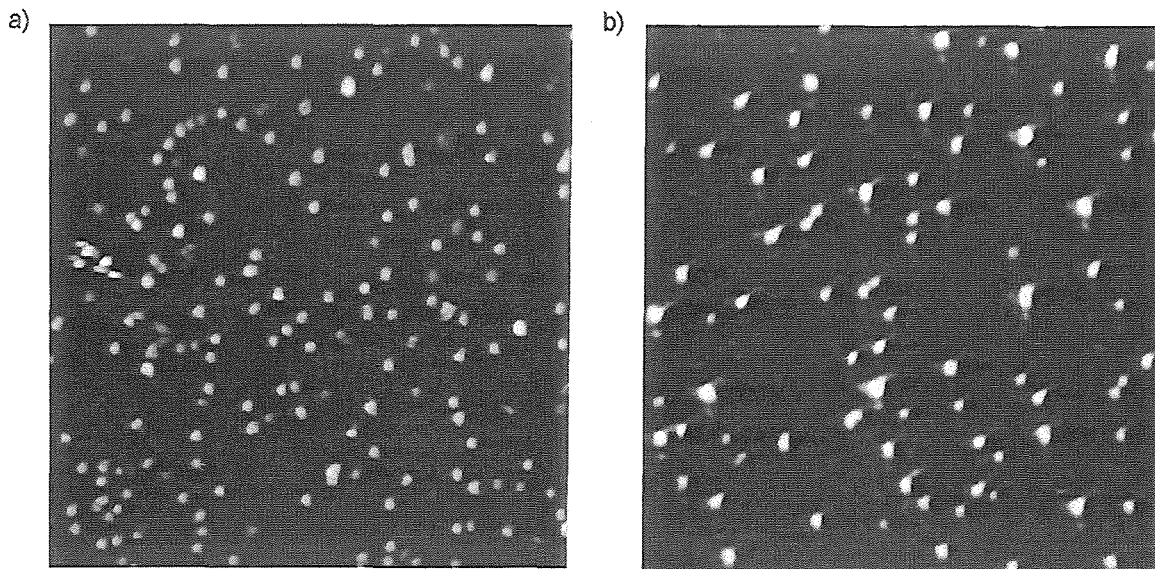
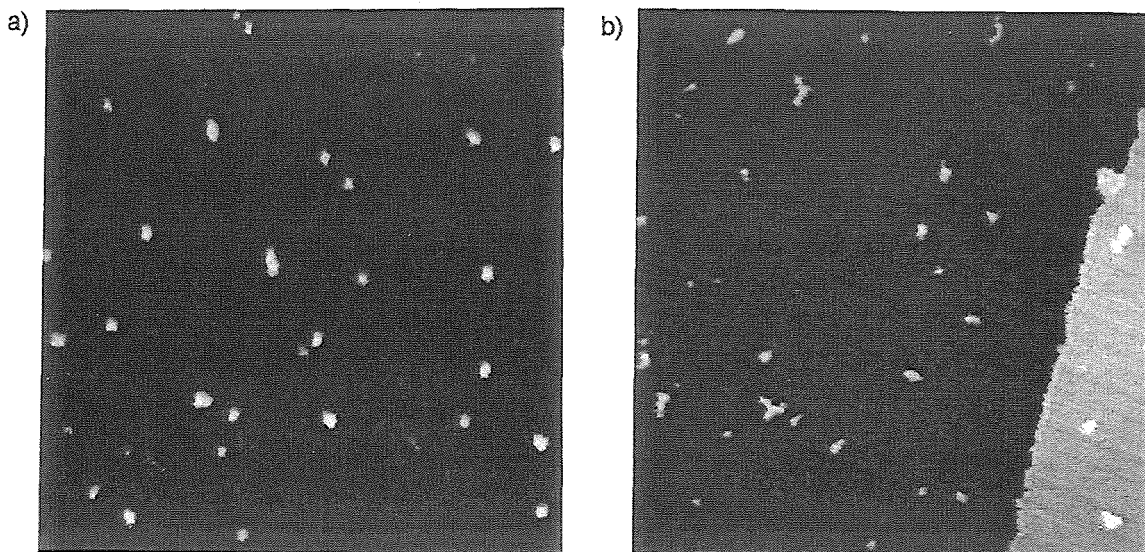


Abb. 4.2.9: (a) $\theta = 4,9 \cdot 10^{-3}$ ML bei $T = 23$ K, Rasterweite 480 Å; (b) nach Heizschritt auf 100 K für 210 sek ist die Objektdichte reduziert; es existieren nur noch Dimere, Rasterweite 480 Å.

An dieser Stelle muß noch eine Anmerkung über die Steigung des Arrhenius-Plots im nicht konstanten Teil der Abb. 4.2.7 gemacht werden. In Kapitel 3.3. wurde mit Hilfe der numerischen Lösung von Ratengleichungen gezeigt, daß die Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte mit höheren Substrattemperaturen bei immer niedrigeren Bedeckungen den Sättigungswert erreicht. Es wurde dort auch schon erwähnt, daß als Konsequenz davon (wenn die Inseldichte bei kleinen und konstanten Bedeckungen gemessen wird) die Steigung im Arrhenius-Plot flacher wird als im Sättigungsfall. Dies kann man hier nun direkt prüfen. In Sättigung (0,1 ML) ergibt die Steigung des Arrhenius-Plots nach Gleichung (3.3.13) die Energie 0,26 eV (s. Kap. 4.2.5) bei Anwendung des Exponenten 1/3. Wertet man in Abb. 4.2.7 die Steigung ebenfalls mit dem Exponenten 1/3 aus, ergibt sich ein erwarteter kleinerer Wert von 0,14 eV. Eine Anwendung der Gleichung (3.3.14), die im Anfangsstadium der Nukleation gilt, ist auch nicht gültig, da in Kapitel 3.3 gezeigt wurde, daß oberhalb von 115 K das transient nucleation regime schon bei Bedeckungen kleiner als $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML abgeschlossen ist.

4.2.4. Nukleation und Bedeckung

Da nun die Diffusion bestimmt ist, werden, um die Werte und auch die Methode der Bestimmung zu testen, weitere Experimente durchgeführt. Zunächst wird die Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte bei einer festen Substrattemperatur ($T=180\text{K}$) gemessen, indem verschiedene Bedeckungen mit einer Rate von $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ML/sek}$ aufgebracht werden und danach direkt auf 20K abgekühlt wird, um Ausheileffekte zu vermeiden. Es ergeben sich typischerweise für die Bedeckungen von $0,002\text{ML}$ bis $0,15\text{ML}$ STM-Bilder wie in Abb. 4.2.10 dargestellt. Man erkennt, daß mit zunehmender Bedeckung die Inseldichte ansteigt. Gleichzeitig entwickeln sich allmählich dendritische Inselformen, die bei $0,1\text{ML}$ ausgeprägt sind. In Abb. 4.2.11 wird als erster Test der Werte die Monte Carlo-Simulation mit den in 4.2.3 bestimmten Werten für die Diffusion durchgeführt. Dabei sind alle Parameter in der Simulation gleich denen in 4.2.3. Es werden nun keine Daten angepaßt, sondern es werden in einem unabhängigen Experiment die Werte aus 4.2.3. getestet. In Abb. 4.2.11 sind die aus den STM-Daten gewonnenen Werte für die Inseldichte und die Simulation als durchgezogene Linie eingetragen. Der Fehler der Inseldichte wird wieder bestimmt mit der Standardabweichung vom Mittelwert, gewonnen aus mehreren STM-Bildern, ähnlich den in Abb. 4.2.10. Der Sättigungswert der Inseldichte wird exakt getroffen und somit sind die Werte für die Diffusion von $0,26\text{eV}$ und $5 \cdot 10^{12}\text{Hz}$ unabhängig bestätigt.



Abbildungserläuterung und Fortsetzung nächste Seite

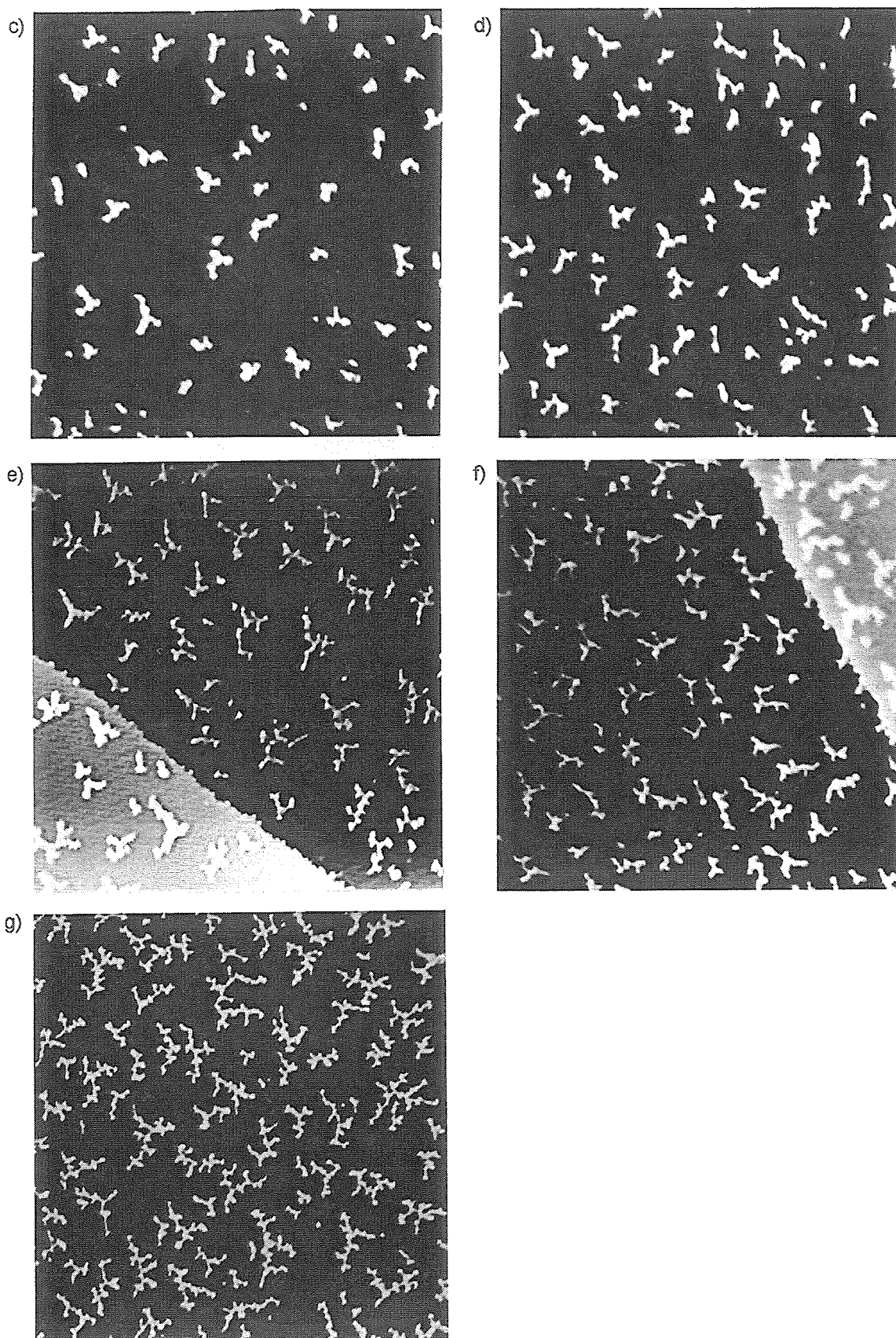


Abb. 4.2.10: Bei einer Substrattemperatur von $T=180\text{K}$ wurden (a) $0,002\text{ML}$, (b) $0,005\text{ML}$, (c) $0,01\text{ML}$, (d) $0,03\text{ML}$, (e) $0,05\text{ML}$, (f) $0,07\text{ML}$, (g) $0,1\text{ML}$ aufgebracht mit einer Rate $R = 6,6 \cdot 10^{-4}\text{ML/sek}$. Die Rasterweite ist in allen Bildern $960\text{\AA}$ (Messstemperatur 20K).

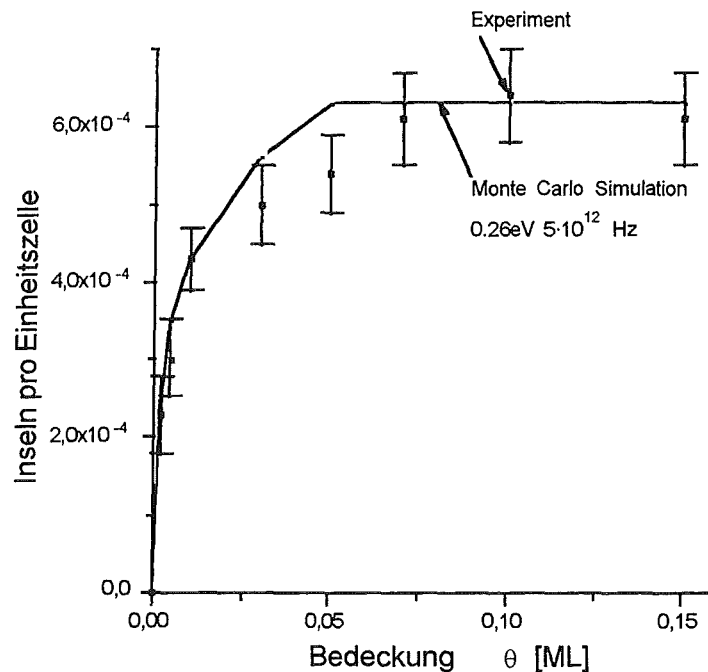


Abb. 4.2.11: Abhängigkeit der Inseldichte von der Bedeckung. Die STM-Daten (schwarze Quadrate) werden von der Monte Carlo-Simulation (durchgezogene Linie) reproduziert.

An dieser Stelle kann nun die Nukleationstheorie getestet werden. Dazu werden die vereinfachten Ratengleichungen 3.3.18-19 numerisch gelöst. Für den Diffusionskoeffizienten D wird die Aktivierungsenergie $E_d = 0,26\text{eV}$ und der Vorfaktor $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12}\text{Hz}$ eingesetzt. Der einzige offene Parameter ist dann die Einfangzahl σ .

Wie in Kapitel 3.3 gezeigt, gibt es zwei prinzipiell unterschiedliche Konzepte: Einerseits das Diffusionskonzept und andererseits das geometrische Konzept. Wir werden beide Modelle testen und die Abweichungen diskutieren. Für das Diffusionskonzept berechnen wir die Einfangzahl mit Hilfe der "lattice approximation" nach Stowell /57/ (s.Gleichung 3.3.17b). In dem geometrischen Konzept benutzen wir die Formel nach Brune et al. /59/ für fraktale Inseln nach Gleichung 3.3.21. Dies ist gerechtfertigt, da in unserem Fall dendritische Inseln vorliegen, die man aufgrund ihrer Form, dem Zeitgeist gemäß, Fraktale nennen würde. (vgl dazu auch Kap.4.3). In Abb. 4.2.12 sind die Ergebnisse dargestellt. Benutzt man den richtigen, zuvor bestimmten Vorfaktor so passen beide Kurven nicht. Das Diffusionskonzept liefert zu große Inseldichten (gepunktete Linie), da die Einfangzahl zu klein ist. Das ist klar, weil zur Ableitung der Gleichung (3.3.17b) angenommen wurde, daß die Inseln kompakt sind. Dies ist hier offensichtlich nicht der Fall, denn oberhalb von ca. 0,05ML wachsen die Inseln in dendritischer Form und solche Inseln haben sicherlich aufgrund der langen "Greifarme" eine größere Einfangzahl als kompakte Inseln. Eine größere Einfangzahl bedeutet nach Kapitel 3.3 immer kleinere Inseldichten.

Das geometrische Konzept paßt aber auch nicht, da hier die Einfangzahl zu groß angegeben wurde, denn es ergeben sich zu geringe Inseldichten (gestrichelte Linie). Man kann nun beide

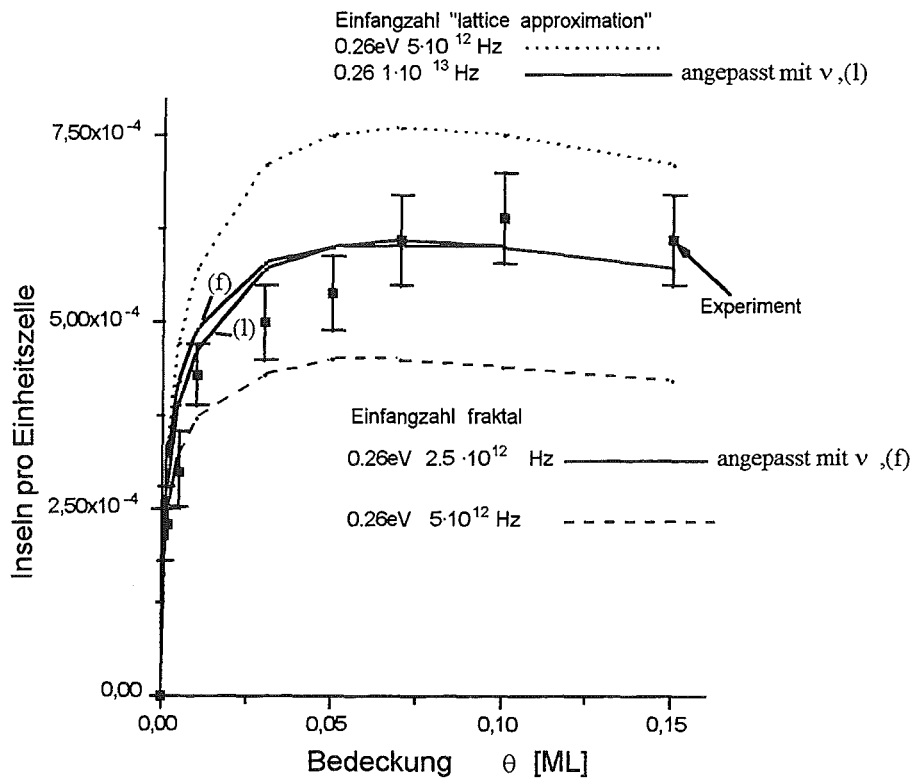


Abb. 4.2.12: Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte berechnet mit den Ratengleichungen. Einfangzahl berechnet mit Hilfe der "lattice approximation" (gepunktete Linie). Einfangzahl berechnet mit dem geometrischen Konzept (gestrichelte Linie). Beide Konzepte werden mit Hilfe des Vorfaktors auf die Datenpunkte (schwarze Quadrate) angepaßt (durchgezogene Linien).

Konzepte auf den Sättigungswert anpassen, indem man den Vorfaktor der Diffusion ändert. Bei dem Diffusionskonzept erhält man Übereinstimmung mit den Daten bei einem Vorfaktor von $1 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, bei dem geometrischen Konzept muß der Vorfaktor verringert werden auf $2,5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$. Dabei liegt die Kurve der "lattice approximation" (l) in Abb. 4.2.12, also die des Diffusionskonzeptes, etwas besser als die des geometrischen Konzeptes (f) in Abb. 4.2.12, weil sie im Anfangsbereich nicht so stark ansteigt.

Die Versuchsfrequenz des Diffusionskoeffizienten D und die Einfangzahl sind also beide im "Vorfaktor" der Inseldichte enthalten. Das bedeutet, daß man die Versuchsfrequenz in der Nukleationstheorie immer nur unter der Annahme einer Einfangzahl bestimmen kann. Somit bestimmen nur FIM-Messungen der Adatomdiffusion oder solche Experimente, wie in Kap.4.2.3 beschrieben, den Vorfaktor genau und unabhängig von irgendwelchen Annahmen. Dabei muß man folgenden Einwand zulassen: Der in Kap.4.2.3 angegebene Fehler des Vorfaktors ist so groß, daß beide angepaßten Werte mit Hilfe der unterschiedlichen Konzepte, dem geometrischen und dem Diffusionskonzept, innerhalb dieses Fehlers liegen. Im Rahmen des Fehlers sind alle drei Werte in

Übereinstimmung. Und das zeigt, daß die unterschiedlichen Konzepte der Einfangzahl nicht so empfindlich die resultierende Inseldichte beeinflussen. Im nächsten Kapitel wird allerdings bewiesen, daß das geometrische Konzept einen schwerwiegenden Fehler hat, der zu Inkonsistenzen führt.

In /71/ wurden die Ratengleichungen *exakt* gelöst mit der *exakten* Lösung der Diffusionsgleichung für die Einfangzahlen für *jede* Inselgröße (also keine Näherung wie z.B. in der lattice approximation /57/). Der Vergleich mit Monte Carlo-Simulationen war somit möglich und lieferte auch perfekte Übereinstimmung für die Extremfälle der kompakten und der fraktalen Inseln. Diese Übereinstimmung ließ sich für alle experimentellen Werte des Verhältnisses D/R erzielen. Diese gute Übereinstimmung macht einen Vergleich mit den oben gezeigten Daten lohnenswert. Mit der oben angegebenen Rate und einer Temperatur von 180K liegt im vorgestellten Experiment ein Verhältnis von $D/R = 0,95 \cdot 10^8$ vor. Aus Fig.2 in Ref./71/ liest man für dieses Verhältnis, mittels Interpolation der Kurven von 10^7 und 10^9 , einen Wert von ca. $5,5 \cdot 10^{-4}$ Inseln pro Einheitszelle ab. Dieser Wert liegt etwas unter dem gemessenen von $6,3 \cdot 10^{-4}$ Inseln pro Einheitszelle. Er ist aber dennoch viel besser als die Lösung mittels "Lattice Approximation" und die des geometrischen Konzeptes. Diese Abweichung nach unten kann zwei Ursachen haben. Erstens, die Monte Carlo-Simulation von Bales berücksichtigt nicht die statistische Deposition in der Zeit, was zu niedrigeren Inseldichten führt. Oder zweitens die Inseln in /71/ sind "fraktaler" als in unserem Fall, denn auf einfach kubischen Gittern, wie in /71/ verwendet, bilden sich nur fraktale Inseln mit einer Ärmchendicke von einem Atom aus /72/. Diese extrem verästelten Inseln haben eine große Einfangzahl und entsprechend kleine Inseldichten stellen sich ein. Ist die Stufenkantendiffusion auf einfach kubischen Gittern erlaubt, kommt es sofort zu kompakten Inseln /72/. Auf fcc (111)-Flächen kann es aber auch zu fraktalen Formen mit dickeren Ärmchen kommen /72,51,73/. Somit gibt es Übergangsformen, die "kompakter" sind und in /71/ nicht erfaßt sind. Solche "kompakteren" Fraktale, aufgrund ihrer ausgezeichneten Wachstumsrichtungen und Orientierung auf dem Gitter als Dendrite bezeichnet /51/, führen aufgrund ihrer geringeren lateralen Ausdehnung zu höheren Inseldichten als die "perfekten Fraktale" in /71/. Die Rechnungen von Bales et al. sind demnach nicht uneingeschränkt nutzbar für den Fall des Dendritenwachstums, der einen Übergang zwischen den dort berechneten Extremen darstellt. Dennoch ist diese Veröffentlichung die bisher präziseste Berechnung der Einfangzahlen.

4.2.5 Nukleation und Temperatur

Nachdem der erste Test der Werte für die Versuchsfrequenz und die Aktivierungsenergie durchgeführt worden ist, werden diese Werte mit der Temperaturabhängigkeit der gesättigten Inseldichte einem weiteren Test unterzogen. Dazu wird in einem Temperaturbereich von 150K bis 265K immer 0,1ML, mit einer Rate von $R = 6,6 \cdot 10^{-4}$ ML/sek, deponiert. Gemessen wurde bei 20K, um Ausheileffekte zu vermeiden. Bei einer Bedeckung von 0,1ML ist bei 180K der Sättigungswert schon erreicht (vgl. Abb. 4.2.12); gemäß den Überlegungen zuvor trifft das auch für Temperaturen oberhalb von 180K zu, da die Sättigung mit steigender Temperatur immer früher einsetzt (vgl. Kap.3.3). Für 165K und 150K kann man ebenfalls annehmen, daß die Werte in Sättigung sind, da bei 180K die Sättigung nicht erst bei 0,1ML, sondern schon bei 0,07ML nahezu erreicht ist. Darüber hinaus wurde mit der Monte Carlo-Simulation getestet, daß bei 150K die Sättigung bei 0,1ML erreicht ist. In Abb.

4.2.13 sind typische STM-Bilder für den Temperaturbereich zu sehen. Man erkennt eine klare Abnahme der Inseldichte mit zunehmender Temperatur und den dendritischen Charakter der Inseln im vollen Temperaturbereich. Folglich ist ein Effekt auf die Inseldichte aufgrund eines Formüberganges von dendritisch zu kompakt, mit einer entsprechend geringeren Einfangzahl und somit größeren Inseldichte, nicht zu erwarten.

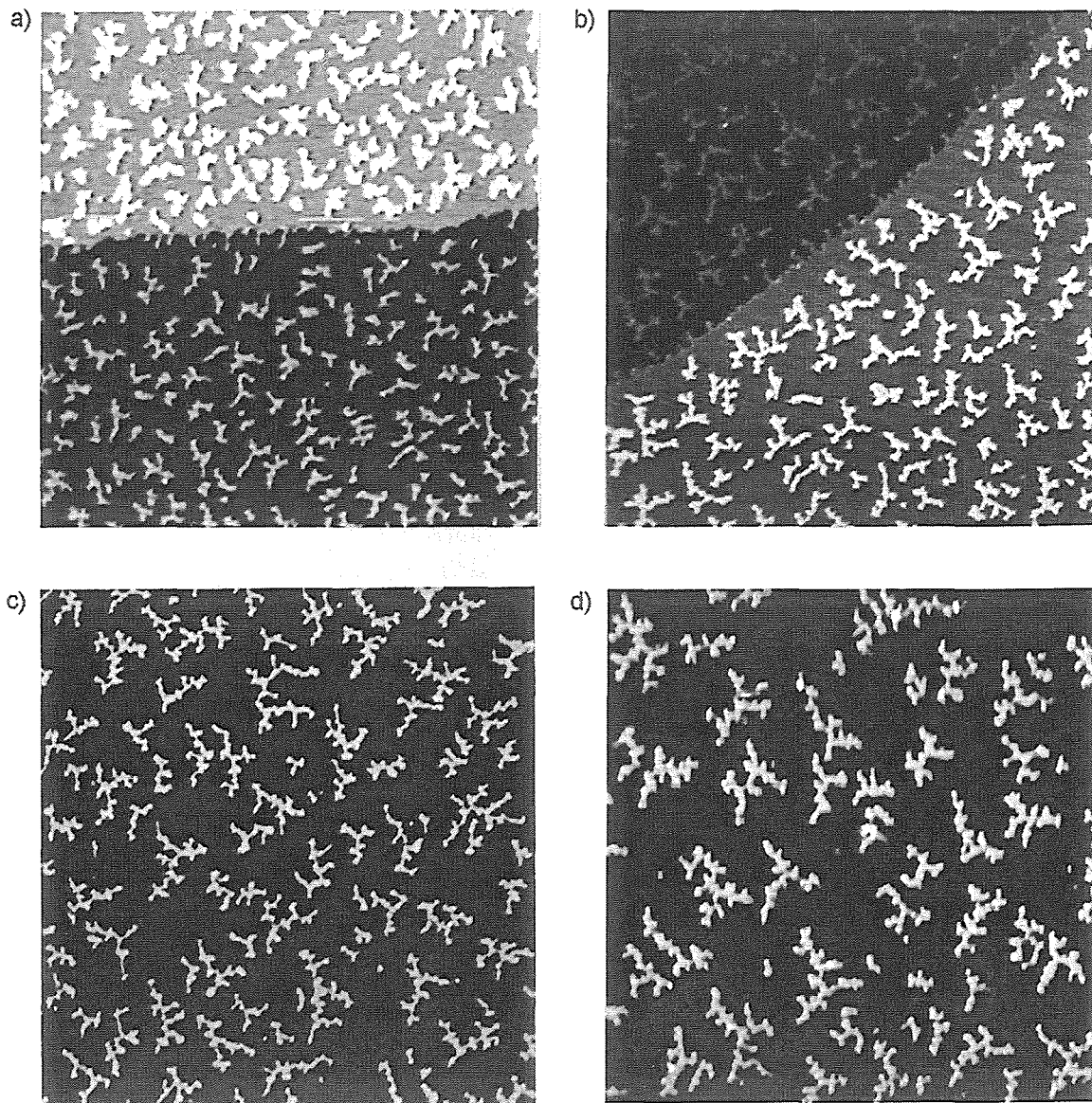


Abb.4.2.13: Fortsetzung und Erläuterungen nächste Seite

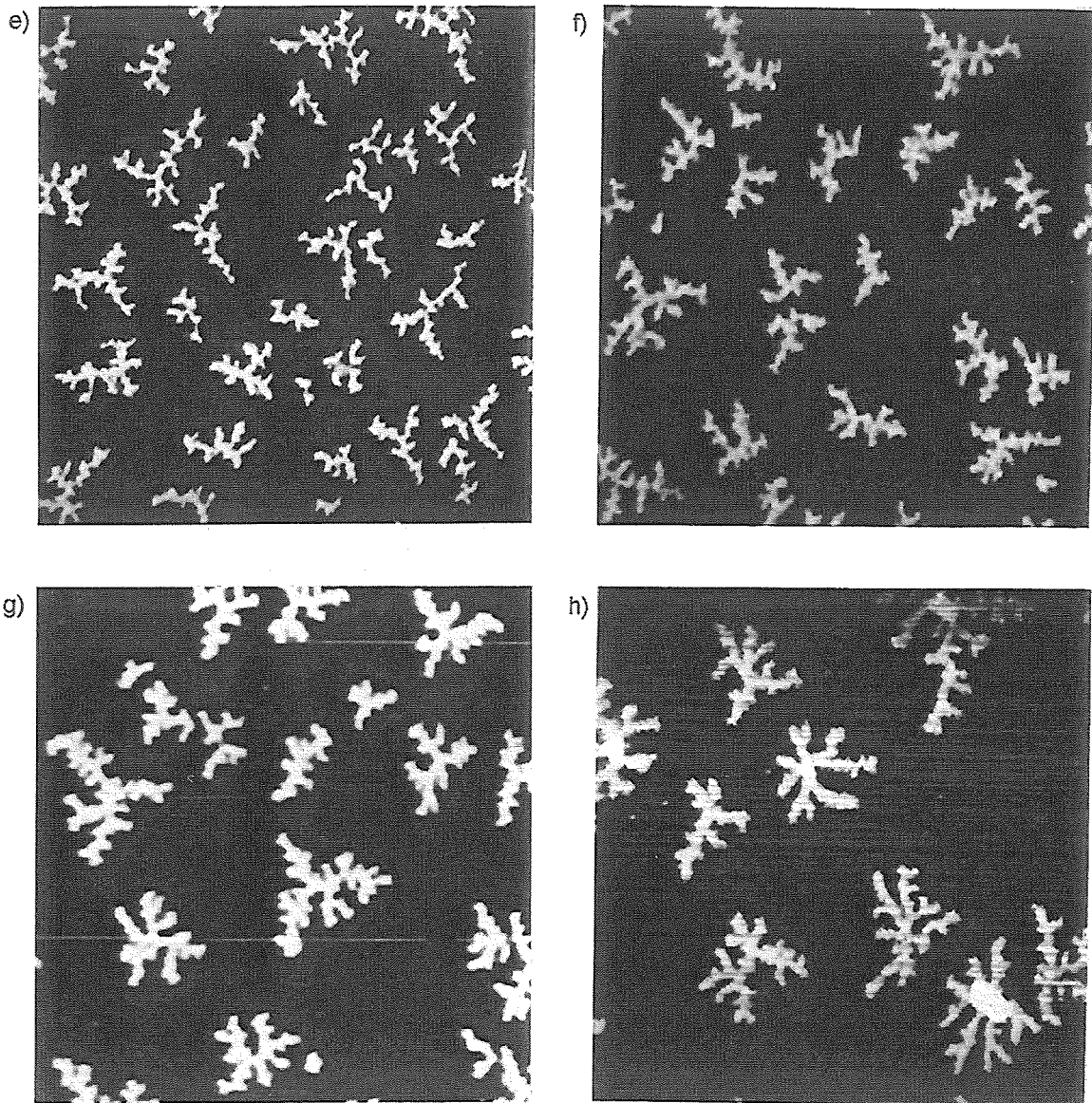


Abb. 4.2.13: Die STM-Bilder zeigen die Morphologie nach Deposition von 0,1ML mit einer Rate von $6,6 \cdot 10^{-4}$ ML/sek bei verschiedenen Substrattemperaturen. Die Rasterweite ist jeweils 960Å. (a) 150K (b) 165K (c) 180K (d) 195K (e) 210K (f) 225K (g) 245K (h) 265K.

In Abb. 4.2.14 sind die Inseldichten in einem Arrhenius-Plot aufgetragen. Zunächst war zu prüfen, ob die Monte Carlo-Simulation die Daten mit der Versuchsfrequenz und der Aktivierungsenergie richtig simuliert. Dabei war oberhalb von 200K auch noch der zweite Umklappprozeß B1-2 (s. Abb. 4.2.1) aktiv. Das bedeutet, daß der Dimer rotiert und nur eine geringe Translationsbewegung über die Fläche macht, denn die Asymmetrie des Umklappprozesses ist ja nach wie vor wirksam. Der Dimer wird bis 245K als stabil betrachtet, weil sich bis dorthin kein Knick in dem Plot zeigt. Der letzte Meßpunkt bei 265K scheint von der linearen Regression (durchgezogene Linie) abzuweichen. Dies ist wohl der Bereich, in dem der Dimer kritisch wird und der Trimer die stabile Inselgröße ist. Deshalb ist der Wert bei 265K nicht in der Regression berücksichtigt. Oberhalb dieser Temperatur gab es experimentelle Probleme und keine zuverlässigen Daten mehr. Deshalb soll hier keine weitergehende

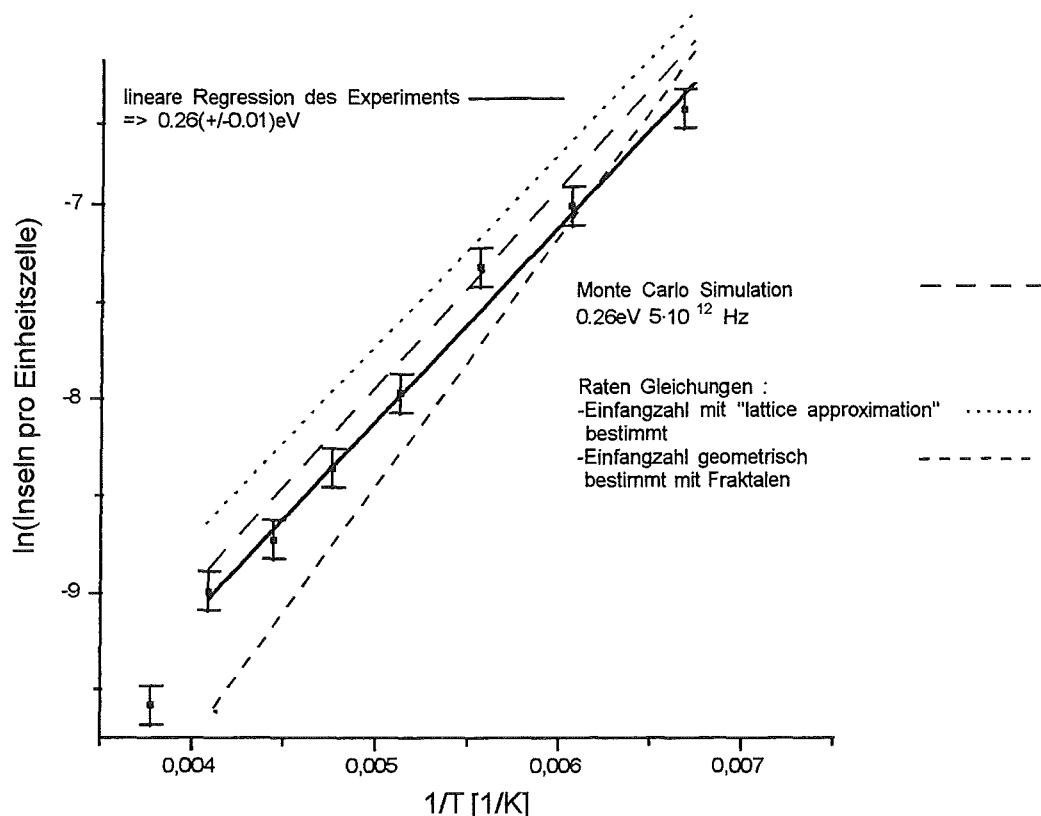


Abb. 4.2.14: Arrhenius-Plot der experimentellen Daten: Der natürliche Logarithmus der Inseldichte ist gegen $1/T$ (T Substrattemperatur bei Deposition) aufgetragen. Die Bedeckung für alle Temperaturen ist 0,1ML. Die Rate ist $6,6 \cdot 10^{-4}$ ML/sek. Regression durch die Experimentdaten (durchgezogene Linie); Regression durch die Monte Carlo-Daten (langgestrichelte Linie); Lösung der Ratengleichungen mit Hilfe der "lattice approximation" für die Einfangzahl (gepunktete Linie); Lösung der Ratengleichungen mit Hilfe des geometrischen Konzeptes für die Einfangzahl (kurz gestrichelte Linie).

Aussage getroffen werden, außer der, daß der Dimer bis 245K sicher stabil ist. Die so eingestellte Monte Carlo-Simulation liefert dann eine vernünftige Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die langgestrichelte Linie in Abb. 4.2.14 stellt die lineare Regression durch Monte Carlo-Werte dar. Somit ist der zweite Konsistenztest für die Werte 0,26eV und $5 \cdot 10^{12}$ Hz durchgeführt und hat die Werte bestätigt.

Mit dem Arrhenius-Plot in Abb. 4.2.14 kann jetzt aber auch die in Kapitel 3.3. abgeleitete Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der gesättigten Inseldichte (Gleichung 3.3.13) getestet werden. Diese Gleichung diente bisher immer dazu, die Aktivierungsenergie aus der Steigung des Arrheniusplots zu bestimmen /59,74,75/; die Überprüfung der Gültigkeit der Gleichung ist also bedeutsam. Da hier der Fall des stationären Inselwachstums vorliegt (Adatomdichte ist konstant mit der Bedeckung vgl Kap.4.2.4) und $i = 1$ ist, ist der Exponent $1/3$. Berechnet man also aus der Steigung der linearen Regression der Datenpunkte unter Berücksichtigung des Exponenten $1/3$ die Aktivierungsenergie so erhält man $E_d = 0,26 \pm (0,01)$ eV. Das ist in glänzender Übereinstimmung mit

dem in Kap.4.2.3 bestimmten Wert mit Hilfe des Einsatzes der Nukleation. Somit ist die Beziehung (3.3.13) aus Kap. (3.3) bestätigt. Mit Hilfe der aus den Ratengleichungen abgeleiteten Beziehung ergibt sich also die richtige Energie und das stützt die Nukleationstheorie in einem wichtigen Punkt. Diesen Konsistenztest kann man auch an der Regressionsgeraden der Monte Carlo-Daten durchführen. Es ergibt sich dort ein etwas größerer Wert als die in der Simulation benutzte Energie von 0,26eV, nämlich $0,265(\pm 0.01)\text{eV}$. Dies ist im Rahmen des Fehlers noch in Übereinstimmung. Die Abweichung kann ihre Ursache in der geringen Statistik der Daten bei Temperaturen oberhalb von 220K haben. Da hier die Rechnerzeit für eine Simulation in der Größenordnung von Tagen liegt, wurden nur wenige Läufe durchgeführt.

Extrapoliert man die Regressionsgerade durch die experimentellen Daten zu tiefen Temperaturen, so erhält man für die Bedeckung von 0,1ML eine Einsatztemperatur der Nukleation bei 88K. Dies ist ein vernünftiger Wert, da die Bedeckung hier viel höher ist als in dem oben diskutierten Experiment von $4,2 \cdot 10^{-3}\text{ML}$ und einer Einsatztemperatur von 110K. Die Tatsache, daß dieser vernünftige Wert bestimmt wurde, untermauert die These, daß sich die Steigung zwischen 150K und 90K nicht mehr zu geringeren Werten ändert. Das ist wiederum ein wichtiges Argument dafür, daß zwischen 150K und 245K der *Dimer* stabil ist. Denn so gibt es zwischen 245K und 88K keinen Knick in dem Inseldichtenplot.

Nachdem die analytische Beziehung der Gleichung 3.3.13 bestätigt worden ist, stellt sich die Frage, ob die Ratengleichungen, numerisch gelöst bei verschiedenen Temperaturen, die gemessenen Daten auch reproduzieren können. Dies ist zunächst berechnet worden für die Einfangzahl, bestimmt nach der lattice approximation (Gleichung 3.3.17b). Das Ergebnis ist in Abb. 4.2.14 als die gepunktete Linie dargestellt. Die Steigung der Geraden ergibt genau einen Wert von 0,26eV. Die Ratengleichungen werden demnach konsistent gelöst und beschreiben die Nukleation in der korrekten Weise. Nur liegen die Werte alle zu hoch, wie das ja auch schon in Abb. 4.2.12 für die Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte bei 180K der Fall war. Die Ursache dieser Abweichung ist die Annahme, daß kompakte Inseln wachsen, denn wie man in Abb. 4.2.13. erkennt, sind die Inseln im vollen Temperaturbereich von dendritischer Form. Diese Abweichung bedeutet natürlich nicht, daß das Diffusionskonzept falsch ist, man müßte nur eine andere Annahme (dendritische Inseln) in die Ableitung stecken, dann sollte es eine bessere Übereinstimmung geben.

In Abb. 4.2.14 sind die Ratengleichungen mit der Einfangzahl des geometrischen Konzeptes für dendritische Inseln gelöst worden. (vgl Gl.3.3.21). Dabei ist die Einfangzahl abhängig von der mittleren Anzahl der Atome in einer Insel. Da die Inseldichte von der Temperatur abhängt, hängt auch diese mittlere Atomanzahl von der Temperatur ab (sie steigt mit steigender Temperatur) und daher wächst auch die Einfangzahl mit der Temperatur. Man kann also mit immer höheren Temperaturen immer geringere Inseldichten erwarten. Das ist in Abb. 4.2.14 gezeigt. Die kurzgestrichelte Linie repräsentiert die Ratengleichungen, gelöst mit dem geometrischen Modell. Sie ist viel steiler als die experimentellen Werte, da sie eine *temperaturabhängige* Einfangzahl hat. Eine solche temperaturabhängige Einfangzahl erschwert auch eine Auswertung der Steigung, da man diese Temperaturabhängigkeit ja aus der Steigung rausrechnen muß, bevor auf die Diffusionsenergie

geschlossen werden kann! Das offensichtlich richtigere Konzept ist das Diffusionskonzept mit einer temperaturunabhängigen Einfangzahl.

Die gute Beschreibung der Einfangzahl mit einer reinen Bedeckungsabhängigkeit (vgl. Gleichung 3.3.17b) ohne jede Temperaturabhängigkeit ist dennoch überraschend. Denn das bedeutet, daß sich, egal bei welcher Temperatur, immer das gleiche Diffusionsprofil ausbildet, obwohl ja sowohl der Inselabstand wächst als auch die Diffusion der Adatome größer wird. Aber beides scheint sich wohl in genau der richtigen Weise zu kompensieren. Das geometrische Konzept hingegen ist falsch und führt zu Inkonsistenzen.

Bevor nun das Problem der Kontamination besprochen wird, soll kurz zusammengefaßt werden. Die Methode der Kombination von STM-Messungen und Monte Carlo-Simulation konnte die Aktivierungsenergie und die Versuchsfrequenz unabhängig voneinander und modellfrei bestimmen. Die Bestimmung ist in 2 weiteren Experimenten bestätigt worden: Der Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte und der Temperaturabhängigkeit der gesättigten Inseldichte. Mit den so gewonnenen Werten konnte die Nukleationstheorie, die auf Ratengleichungen basiert, getestet werden. Es zeigte sich dabei, daß die Nukleationstheorie die Aktivierungsenergie richtig bestimmt, aber Probleme hat, die Versuchsfrequenz der Diffusion anzugeben. Dies liegt vor allen Dingen daran, daß die Einfangzahl als Vorfaktor der Inseldichte in der gleichen Weise eingeht wie die Versuchsfrequenz der Diffusion. Diese Einfangzahl ist nicht bekannt, da sie die Lösung einer Diffusionsgleichung in einem komplizierten Feld von Randbedingungen darstellt. Hier stößt die Beschreibung der Nukleation mittels Ratengleichungen auf ihre Grenzen. Von beiden Konzepten für die Berechnung der Einfangzahl ist das Diffusionskonzept das einzig geeignete, da hier keine Temperaturabhängigkeit der Einfangzahl enthalten ist. Das einfachere geometrische Konzept zur Beschreibung der Einfangzahl scheitert, da eine nicht zulässige Temperaturabhängigkeit automatisch enthalten ist.

4.2.6. Kontamination beim Aufdampfen

Wie sich im Verlauf der Arbeit gezeigt hat, ist die Messung von Inseldichten sehr sensitiv auf die Koadsorption von Kontaminationen. Das ist bei Hochtemperatur-Experimenten unkritischer, da dort die Adsorption aufgrund der hohen Temperatur ausgeschlossen ist. Hier soll nun lediglich gezeigt werden, wie groß der Unterschied in der Inseldichte ist, wenn man nicht sauber arbeitet. In Abb. 4.2.15 ist (a) bei 225K mit einer Rate von $6,6 \cdot 10^{-4}$ ML/sek aufgedampft worden und (b) mit einer Faktor 2 geringeren Rate bei 230K mit Kontaminationen aufgedampft worden. Die geringere Rate und die etwas höhere Temperatur im Fall (b) sollten eine geringere Inseldichte ergeben. Aber das ist nicht der Fall, die Dichte ist viel höher und die Inseln sind nicht so dendritisch wie die im Fall (a), da sie aufgrund der hohen Inseldichte zu wenig Platz zur Entfaltung ihrer Form haben. Bemerkenswert ist noch, daß man der Abbildung (b) in Abb. 4.2.15 nicht ansieht, daß sie verschmutzt ist. Offensichtlich reicht schon eine geringe Menge koadsorbierteter Atome, um einen großen Effekt zu machen. Daß die Anwesenheit eines Adsorbates die Inseldichte erhöht, ist allgemein bekannt und wurde für die mit Sauerstoff vorbelegte Pt(111)-Fläche in /76/ demonstriert.

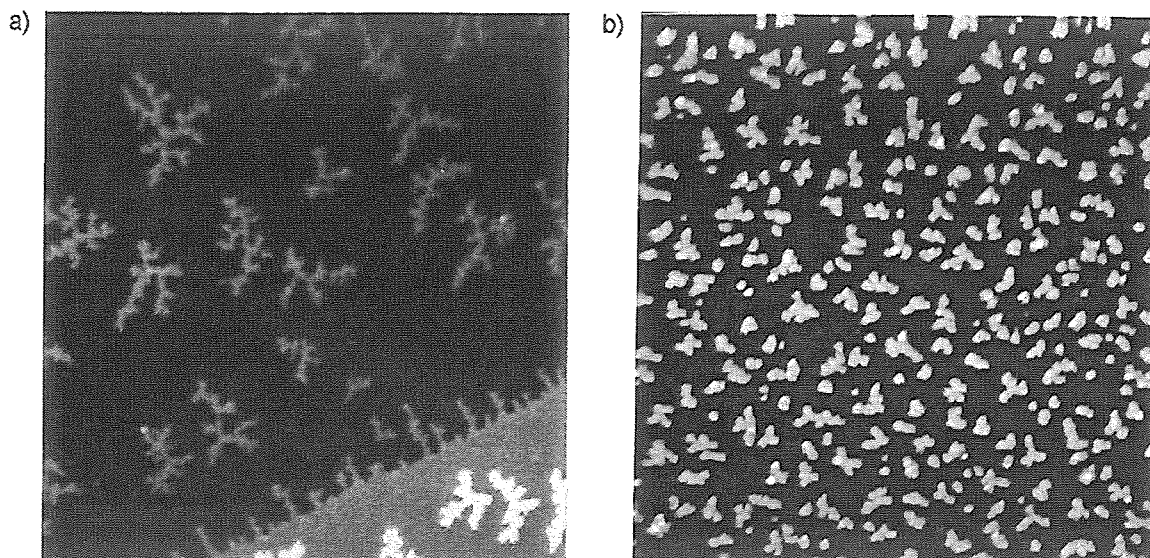


Abb. 4.2.15: (a) 0,1ML bei 225K deponiert mit einer Rate von $R = 6,6 \cdot 10^{-4}$ ML/sek (Rasterweite 960Å). (b) kontaminierter Fall 0,1ML deponiert bei 230K und einer Rate um den Faktor 2 geringer als im Fall (a). (Rasterweite 960Å).

Über den Temperaturbereich von 150K bis 400K wurde die gesättigte Inseldichte unter kontaminierten Bedingungen gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.2.16 dargestellt und mit den sauberen, oben diskutierten, Messwerten verglichen. Es zeigt sich, daß die Inseldichten viel höher sind und die Kurve von 150K bis 230K viel flacher verläuft. Ein flacherer Verlauf bedeutet eine kleinere Aktivierungsbarriere für die Diffusion. Mit Gleichung (3.3.13) und der Annahme, daß der Dimer stabil ist ($i = 1$), ergibt sich ein Wert von $E_d = 0,11$ eV. Bei geringerer Aktivierungsenergie kann es nur zu größeren Inseldichten kommen, wenn die Versuchsfrequenz kleiner wird. Das Verhältnis der Versuchsfrequenzen für den sauberen und kontaminierten Fall soll nun abgeschätzt werden. Betrachtet man den Temperaturbereich, in dem der Dimer stabil ist (d.h. vor dem ersten Knick), und extrapoliert die Regressionsgeraden (s. Abb. 4.2.16) zu hohen Temperaturen kann man das Verhältnis der Ordinatenabschnitte bilden. Dieses Verhältnis gibt den Unterschied der Versuchsfrequenzen an, wenn man annimmt, daß die Einfangzahlen im kontaminierten und sauberen Fall gleich sind. Die Abschätzung ergibt, daß im kontaminierten Fall eine Versuchsfrequenz von 10^4 Hz nötig ist um die hohen Inseldichten bei einer Aktivierungsbarriere von 0,11 eV zu erhalten. Eine solch kleine Versuchsfrequenz widerspricht allen bisher durchgeführten Messungen /60/ und den einfachen Überlegungen aus Kapitel 3.1 zur Versuchsfrequenz. Somit muß der Einfluß auf die Inseldichte durch Kontaminationen verursacht sein.

Es stellt sich nun die Frage, wieviel Koadsorbataatome nötig sind um aus den "sauberen" Inseldichten die Werte des kontaminierten Falles zu erreichen. Dazu wird angenommen, daß jedes Kontaminationsatom eine zusätzliche Insel erzeugt, weil es als Kondensationskeim wirkt. Die saubere Inseldichte liegt zwischen 150K bis 200K im Bereich von 3 und 0,2 Promille, addiert man ca. 3 - 4

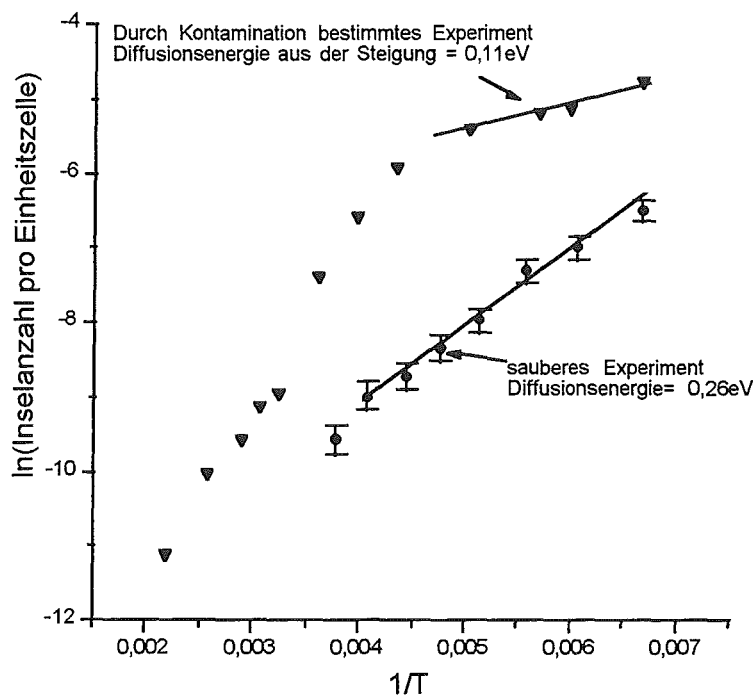


Abb. 4.2.16: Die kontaminierte Messung der Inseldichte ist als Plot von Dreiecken gezeigt (mit Regressionsgerade im Bereich $i = 1$) und viel höher als die saubere Messung (Kreise) mit Regressionsgerade im Bereich $i=1$. Die Kurve verläuft zunächst viel flacher und dann steiler als die saubere Messung.

Promille Adsorbatatome, die zusätzliche Inseln erzeugen, so liegt man im Bereich der hohen Inseldichten.

Anstatt das Kontaminationsadsorbat mit Hilfe gezielter Vorverunreinigung zu finden, soll nun kurz die prinzipielle Wirkung der Kontaminationen diskutiert werden. Extrapoliert man in Abb. 4.2.16 die eingezeichneten Regressionsgeraden zu niedrigen Temperaturen hin, so wird der Unterschied immer geringer. Wenn die Adatome nicht mehr mobil sind, ergibt sich bei 0,1 ML Bedeckung eine Dichte von 0,1 pro Adsorptionsplatz und somit sind einige zusätzliche Promille vernachlässigbar.

Der Verlauf der Inseldichtekurve ist schematisch in Abb. 4.2.17 dargestellt. Die durchgezogene Linie ist die fiktive saubere Messung, die gepunktete Linie ist die fiktive kontaminierte Messung. Wenn die Adatome immobil sind, sollte sich kein großer Unterschied in der Dichte, wie oben erläutert, einstellen. Nach dem Einsatz der Diffusion der Adatome kommt es auch im kontaminierten Fall zu Nukleation, allerdings mit höheren Inseldichten, da sich an Kontaminationsadsorbate zusätzliche Keime bilden. Die Kurve verläuft also flacher. Diese Adsorbate werden mit steigender Temperatur mobiler, laufen zusammen und desorbieren bei noch höheren Temperaturen. Die Inseldichte wird dadurch reduziert. Die Kontamination verschwindet und die sauberen Werte werden zu hohen Temperaturen wieder erreicht. In diesem zweiten Bereich ist die kontaminierte Kurve steiler als die saubere Messung. Weil sie von höheren Inseldichten ausgeht und ab einer gewissen Temperatur (wenn alle Kontaminationen desorbiert sind) die sauberen Inseldichtewerte wieder erreicht hat.

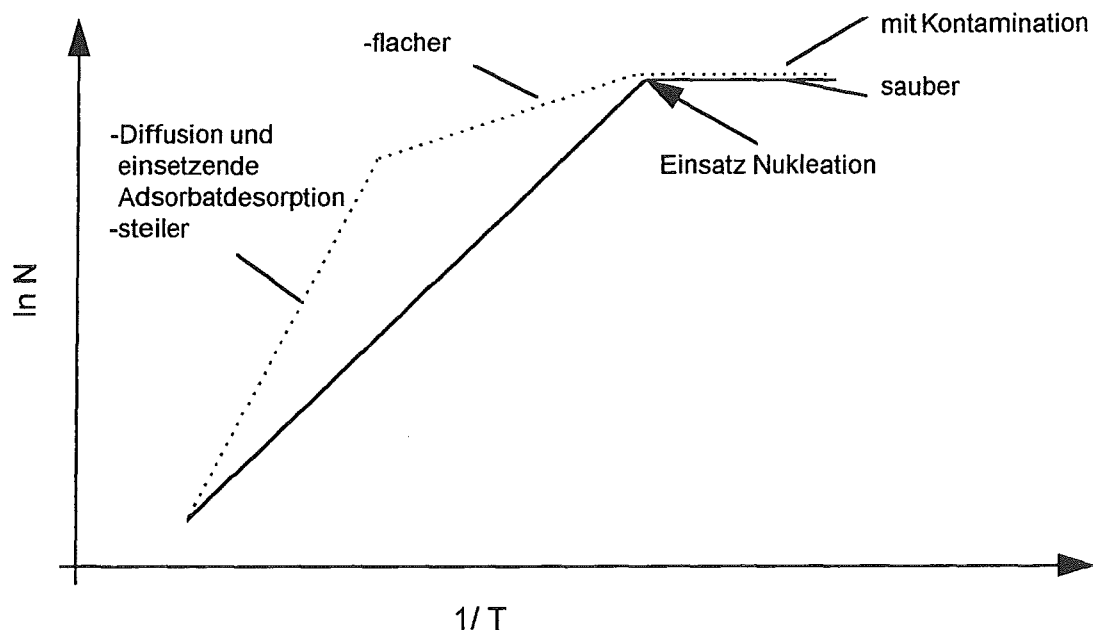


Abb. 4.2.17: Schematische Darstellung des Einflusses von Kontaminationen auf das Temperaturverhalten der Inseldichte. Sauberer Verlauf durchgezogene Linie, durch Kontamination bestimmt (gestrichelte Linie).

Vergleicht man Abb. 4.2.16 mit diesem schematischen Bild des Einflusses der Kontamination, so sieht man diesen Verlauf der Inseldichte im Experiment. Obwohl dieses intuitive Bild kein Beweis oder eine zweifelsfreie Erklärung ist, kann man sich so den Einfluß von Kontaminationen vorstellen. Dabei sei nochmal darauf hingewiesen, daß der Einfluß auf die aus der Steigung abgeleitete Aktivierungsenergie entscheidend davon abhängt, in welchem Bereich man sich befindet. Es gibt also keine allgemeingültige Faustregel, daß Kontaminationen die scheinbare Aktivierungsenergie *erhöhen* oder *verringern*, sondern beides ist möglich, je nach Temperaturbereich. Die einzig gültige Faustregel ist, daß Kontaminationen die *Inseldichte* immer *erhöhen*.

Als ein weiteres Beispiel für den Einfluß von Adsorbaten auf die Inseldichte sei [77] angeführt. Dort ist am Beispiel von H der Einfluß von Koadsorbaten auf das Wachstum von Si/Si(001) diskutiert worden. In dieser Arbeit ist nur die steile Flanke für höhere Temperaturen ausgemessen und diskutiert worden. Der flache Bereich ist dort nicht gemessen worden. Dies kann natürlich daran liegen, daß der Tieftemperaturbereich nicht gemessen wurde oder der Wasserstoff im gesamten Temperaturbereich viel mobiler ist als die Si-Adatome.

4.3 Diffusion von Atomen an Stufenkanten

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, ist die entscheidende morphologische Konsequenz der Diffusion von Adatomen auf der Fläche die Nukleation zu Inseln. In der Rangordnung der Diffusionsprozesse folgt der Diffusion auf Flächen mit dreizähliger Symmetrie die Diffusion entlang von Stufen. Im Gegensatz zur Diffusion auf der Fläche ist die morphologische Konsequenz der Diffusion entlang von Stufen in erster Linie die Änderung der Inselform, die Inseldichte ist von ihr nur schwach beeinflusst. Diese morphologische Konsequenz der Formänderung ist anschaulich direkt klar, wenn man den Fall der völlig unterdrückten Diffusion entlang von Stufen, mit fraktalen Inseln /78/, vergleicht mit dem Fall bei dem alle Diffusionsprozesse an Stufenkanten erlaubt sind. In diesem Fall bilden sich kompakte Gleichgewichtsformen /20/. Im folgenden werden die morphologischen Auswirkungen der Stufenkantendiffusion auf die Inselform detailliert dargestellt.

4.3.1 Die Extreme

Dendritisches Wachstum

Im Modell der *Diffusion Limited Aggregation* (DLA) /78/ ist die Stufenkantendiffusion unterdrückt. Es bilden sich dann fraktale Strukturen aus. Es soll hier kurz gezeigt werden, daß für Pt/Pt(111) bei tiefen Temperaturen die Inseln nicht fraktal wachsen, obwohl die Diffusion entlang von Stufen stark unterdrückt ist.

Ein Fraktal ist charakterisiert durch seine Selbstähnlichkeit. Selbstähnlich bedeutet dabei, daß, gleichgültig auf welcher Skala das Fraktal betrachtet wird, es immer die gleichen Strukturmerkmale zeigt. Solche selbstähnlichen Strukturen kann man mit Hilfe des DLA-Modells simulieren /79/. Dabei entstehen verästelte Inseln. Sind die Objekte selbstähnlich, ist es möglich die Hausdorffdimension "h" zu bestimmen. Die Hausdorffdimension ist der Skalierungsfaktor, der die lateralen Dimension des Objektes mit der Teilchenzahl der einzelnen eingebauten Teilchen verbindet. Im euklidischen Raum gilt für die Teilchenzahl N eines kompakten zweidimensionalen Körpers und dessen Radius R die Beziehung $N \sim R^2$, im Falle selbstähnlicher fraktaler Objekte gilt $N \sim R^h$ mit $h = 1,7$. In /80/ wurde die Hausdorffdimension für Au-Inseln auf der Ru(0001) Fläche auf 1,63 bestimmt, ebenso wurde für Ag/Pt(111) /73,81,82/ der Wert der Hausdorffdimension $h = 1,7$ für die fraktalen Silberinseln bestätigt. Da die Zahlenwerte übereinstimmten, wurden die Inseln als Fraktale bezeichnet. Obwohl es keine Überprüfung der Selbstähnlichkeit gab.

In Abb. 4.3.1 sind verästelte Inseln nach Deposition von 0,04ML mit einer extrem geringen Rate von $5 \cdot 10^{-5}$ ML/sek bei einer Substrattemperatur von 180K dargestellt. Die Inseln sehen "fraktal" aus, wenn man sie vergleicht mit den Formen, die als fraktal bezeichnet wurden für das Wachstum von Au/Ru(0001) /80/ und Ag/Pt(111) /73,81,82/. Dennoch gibt es in dem hier betrachteten Fall von Pt/Pt(111) einen entscheidenden Unterschied zu den Au-Inseln und Pt-Inseln in den oben zitierten Arbeiten, die mittlere Atomzahl im Fall von Pt/Pt(111) ist im unten gezeigten Bild ≈ 200 . Diese Zahl ist natürlich zu gering, damit die Insel selbstähnlich ist und die Hausdorffdimension bestimmt werden

kann. Also kann man nicht von Fraktalen sprechen. Die Formen sind verästelt und erscheinen deshalb fraktal, aber sie erfüllen nicht die Bedingungen, die an ein Fraktal gestellt werden.

Für Pt/Pt(111) wurde gezeigt /51/, daß schon ab 130K der Einklapprozeß von einfach-kooordinierten Stufenplätzen an zweifach-kooordinierte Stufenplätze der A-Stufe möglich wird (also der Prozeß A1-2). In Abb. 4.2.1 ist dieser Prozeß mit der Aktivierungsenergie E_{A1-2} verbunden. Aktiv wird definiert durch die Forderung, daß der Prozeß mit einer Frequenz von 1Hz erfolgreich verläuft. Somit wächst keine Insel mit monatomar dicken Armen oberhalb von 130K. Unterhalb von 130K ist der mittlere Inselabstand so klein, daß sich keine weitausgedehnten Arme einer Insel entwickeln können, da die Inseldichte aufgrund der relativ hohen Aktivierungsenergie für Diffusion auf der Fläche bei diesen Temperaturen schon sehr hoch ist. Somit wachsen keine Inseln mit deutlich ausgeprägten, monatomardicken Armen. Oberhalb von 130K ist die Asymmetrie im Stufenkantenpotential für die Platin-Inseln auf Pt(111) wirksam. Das führt zu orientierten Inselformen /51/ und einem bevorzugten Wachstum in bestimmten Richtungen. Aus diesem Grund ist die Bezeichnung Dendrit besser geeignet, denn nach /83/ führt bevorzugtes Wachstum in bestimmten Richtungen zu Skelettformen oder Dendriten. Solche Dendrite entstehen beim Wachstum in großer Übersättigung und bei reduziertem Materialtransport auf den entstehenden Kristallflächen im dreidimensionalen Fall. Das zweidimensionale Analogon dazu ist eingeschränkte Stufenkantendiffusion. Wie sich im folgenden zeigen wird, ist die Bezeichnung Dendrit für den vollen Temperaturbereich gerechtfertigt, in dem die Kinetik die Inselform bestimmt. Um die verschiedenen Dendriten, die je nach Temperatur entstehen in zwei Klassen einzuteilen, werden die fraktal (um die Bezeichnung jetzt zum letzten Mal zu benutzen) aussehenden Inselformen verästelte Dendrite genannt und die kompakteren Formen kompakte Dendrite.

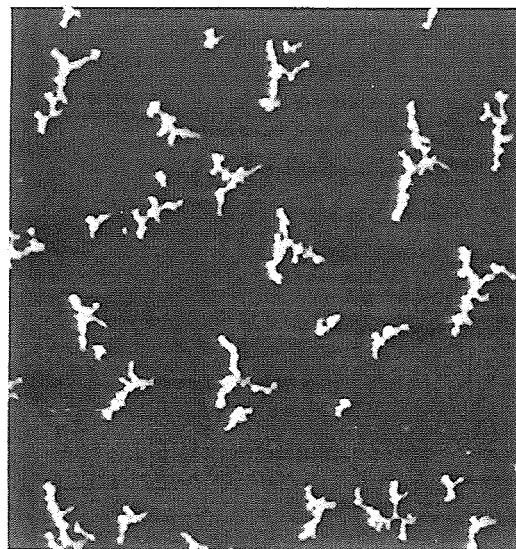


Abb. 4.3.1: Fraktale Insel gewachsen bei $T = 180\text{K}$ mit einer Rate $R = 5 \cdot 10^{-5}\text{ML/sek}$ die Rasterweite ist $960\text{\AA}$.

Solange die Kinetik die Form bestimmt nennt man die Inselform Wachstumsform, da sie durch das kinetisch bevorzugte Wachstum bestimmter Seiten oder Flächen bestimmt ist. Es zeigt sich, daß schon das Verständnis der kompakten Dendrite sehr komplex ist (s.u.). Aus diesem Grund werden hier nur die kompakten Dendrite behandelt. Die verästelten Dendrite sind in /51,84/ ausführlich besprochen. Im Gegensatz zur Wachstumsform ist die Gleichgewichtsform bestimmt durch das Minimum der freien Stufenenergie. Sie wird kurz im nächsten Kapitel behandelt.

Gleichgewichtsformen

In /6,20/ wird gezeigt, daß oberhalb von 700K das Abdampfen von Stufenadatomen erfolgt. Somit ist die Insel als zweidimensionaler Festkörper mit der zweidimensionalen Gasphase im Gleichgewicht. Für Leerstelleninseln konnte in diesen Arbeiten gezeigt werden, daß sich eine Gleichgewichtsform ausbildet. Diese Gleichgewichtsform ist dadurch charakterisiert, daß sie bestrebt ist, die Inselform mit minimaler freier Stufenenergie einzunehmen. Diese Extremwertaufgabe, die von den Inseln im zweidimensionalen Fall gelöst werden muß, ist im Wulff Theorem formuliert. Das Linienintegral entlang des Randes über der freien Stufenenergie γ muß minimal sein /85/. Es muß also bei konstanter Gesamtatomanzahl der Insel gelten:

$$\int \gamma \, ds = \text{Min!}$$

Diese Bedingung ist für eine Insel mit dichtgepackten Stufen erfüllt, wenn sich die Abstände d der Stufenkanten zum Inselmittelpunkt verhalten wie die freien Stufenenergien. Für den A- und B-Stufentyp gilt also im Gleichgewicht:

$$d_B / d_A = \gamma_B / \gamma_A$$

Oder umgekehrt, kann , wenn die Gleichgewichtsform ausgemessen wird, mit Hilfe des Wulff Theorems das Verhältnis der freien Stufenenergien bestimmt werden. Dieser Gleichgewichtszustand ist natürlich nur lokal aufzufassen, denn die freie Stufenenergie aller Inseln auf der Fläche wäre natürlich noch kleiner, wenn sich nur eine große Insel bildet, oder wie auf einem realistischen Kristall alle Adatome in die Stufen eingebaut sind.

Auf der Pt(111) bildet sich eine sechseckige, lokale Gleichgewichtsform der Leerstelleninseln aus, die aus den A- und B-Stufentypen besteht. Für das Verhältnis der freien Stufenenergie γ_A und γ_B der jeweiligen Stufen gilt /20,6/:

$$\gamma_B / \gamma_A = 0,87$$

Diese Gleichgewichtsform der Leerstelleninseln wird auch von Adatominseln mit dem gleichen Seitenverhältnis eingenommen. In Abb. 4.3.2 a) ist die atomare Struktur der Insel im Modell dargestellt.

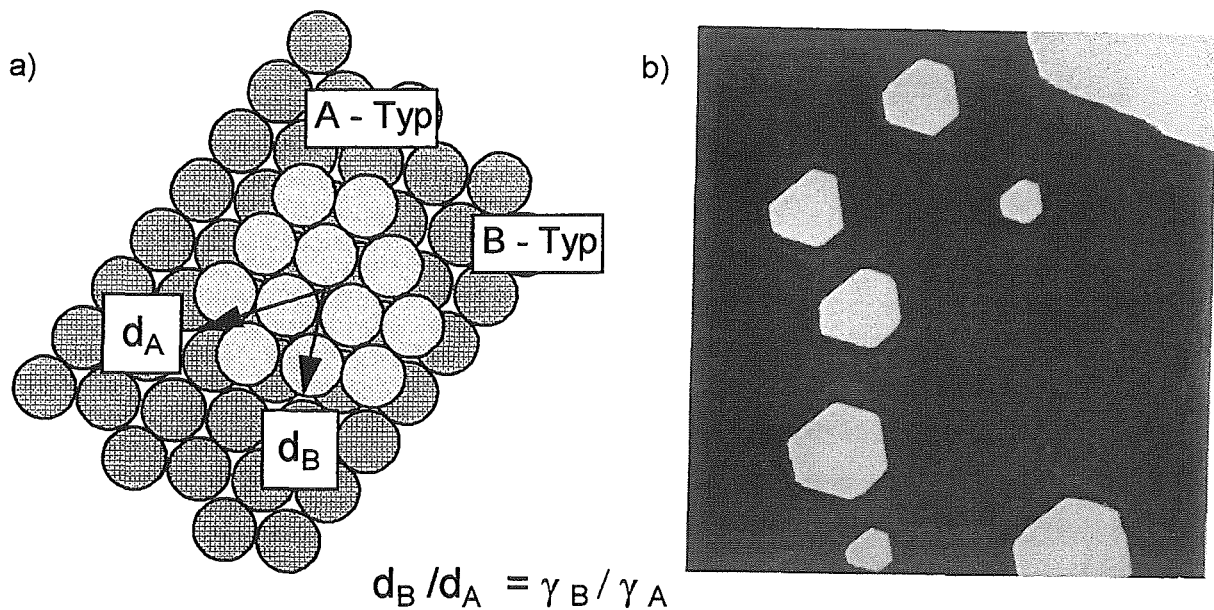


Abb. 4.3.2: a) Modell der atomaren Struktur einer Gleichgewichtsinselform. Darstellung des Wulff-Theorems. Die Abstände der Inselränder zum Mittelpunkt der Insel verhalten sich wie die freien Stufenenergien. (b) STM Bild von Gleichgewichtsinselformen, gewachsen bei 600K und ausgeheilt bei 710K.

4.3.2 Übergang verästelt zu kompakt

Nachdem die extremen Situationen der dendritischen, verästelten Inseln und der Gleichgewichtsformen besprochen sind, bei denen die unterschiedlichen Prozesse an den Stufen einmal kinetisch unterdrückt (verästelte Dendrite) und zum anderen aufgrund der hohen Temperatur annähernd gleichberechtigt sind (Gleichgewichtsfall); soll nun der Temperaturbereich dazwischen betrachtet werden in dem die Unterschiede in den Aktivierungsenergien verschiedene morphologische Konsequenzen nach sich ziehen.

Die erste Frage, die sich stellt ist welche atomaren Prozesse sind notwendig um den Übergang von verästelten Dendriten zu kompakten Dendriten zu erreichen. Die Umklappprozesse von einfach- zu zweifach-koordinierten Plätzen reichen natürlich noch nicht aus, um Inseln kompakt zu machen, da mit ihnen noch keine Diffusion entlang von Stufenkanten möglich ist. Der energetisch nächste Prozeß ist die Stufenkantendiffusion entlang glatter, dichtgepackter Stufen. Ohne auf die Unterschiede des A- und B-Stufentypes einzugehen, soll nun gezeigt werden, daß dieser Prozeß immer noch nicht genügt die Inseln kompakt werden zu lassen. Die dazu wichtigen Prozesse sind in Abb. 4.3.3. dargestellt. Wenn die Diffusion entlang von Stufen erlaubt ist, so muß es noch nicht möglich sein um eine Halbkristallage zu laufen, da dazu eine Bindung gebrochen werden muß, aber

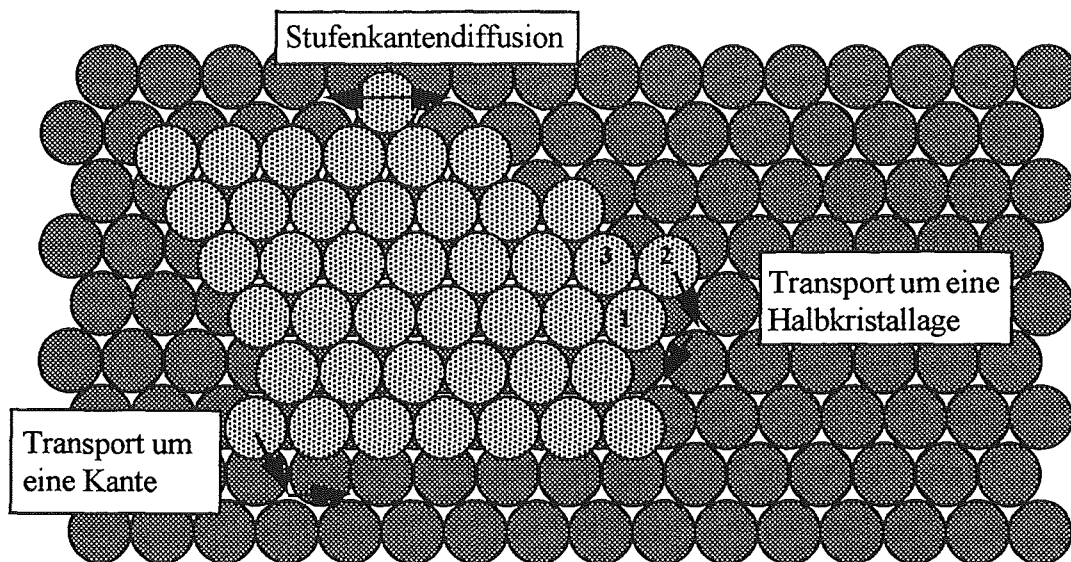


Abb. 4.3.3: Schematische Darstellung der Diffusion an der Stufe, um eine Kante und um eine Halbkristallage.

keine weitere eingegangen wird. D.h. dieser Prozeß setzt den Sprung von einem zweifach-koordinierten Platz an einen einfach-koordinierten Platz voraus. Das Atom verliert demnach eine Bindung, bevor es in einem zweiten Schritt in den dreifach-koordinierte Platz springen kann. Somit ist es denkbar, daß dieser Prozeß noch nicht aktiv ist obwohl Stufenkantendiffusion schon möglich ist. Die Konsequenz ist, daß die Stufe nicht glatt werden kann und ein, um eine Dimension reduziertes (3-1) dimensionales Wachstum (analog zum dreidimensionalen Wachstum auf der Fläche, wenn die Stufenbarriere nicht überwunden werden kann) an Stufen stattfindet. An solche (3-1) dimensionalen "Berge" können sich dann wieder andere "Berge" anlagern und es wächst eine verästelte dendritische Insel. Ist der Prozeß der Diffusion um eine Halbkristallage verboten, können keine kompakten Inseln wachsen. Dieser Prozeß kann natürlich auch als ein Austauschprozeß ablaufen, d.h. das Atom 2 in Abb. 4.3.3 schiebt sich zwischen Atom 3 und 1. Es ist an dieser Stelle aber nicht entscheidend wie, sondern nur ob der Prozeß der Diffusion um eine Halbkristallage abläuft. Ist er ausgeschaltet, bleiben die Inseln verästelt.

Experimentell liegt der Übergang von verästelten zu kompakten Formen bei ca.300K. Die Bestimmung dieser Übergangstemperatur ist subjektiv, da im Übergangsbereich zu kompakten Formen die Inseln weder klare Ärmchen bilden, noch richtig kompakt sind. Neben diesem Fehler in der Festlegung der Übergangstemperatur kann auch keine klare Aussage über die Ratenabhängigkeit getroffen werden. Das steht auch nicht im Mittelpunkt des Interesses, es sei hier nur darauf hingewiesen, daß der Formübergang von verästelten zu kompakten Inseln mit dem Übergang von Schichtwachstum bei tiefen Temperaturen zu dreidimensionalem Wachstum bei höheren Temperaturen übereinstimmt /1/. Interessanterweise bedeutet das, daß der Interlagenmassentransport zwischen Schichten in dem Moment unterdrückt wird, wenn die Inseln kompakt werden. Also genau dann, wenn der zum Interlagenmassentransport korrespondierende Prozeß an der Stufe, d.h. die

Diffusion um eine Halbkristallage herum, aktiv wird. Der Interlagenmassentransport in zwei Dimensionen wird also genau dann unterdrückt, wenn der Interlagenmassentransport in einer Dimension (Interstufenmassentransport) aktiv wird. Dies ist die Umformulierung der lange bekannten Tatsache, daß das wiederer tretende Schicht-für Schicht Wachstum mit dem Wachstum verästelter Inseln verknüpft ist. Diese umformulierte Aussage unterstreicht aber die Bedeutung einzelner Diffusionsprozesse an Stufen für das Wachstum in drei Dimensionen auf der Fläche. Dies ist somit ein gutes Beispiel dafür, daß das Verständnis jedes einzelnen Diffusionsprozesses notwendig ist um komplexere Prozesse wie das Wachstum der Pt Fläche zu verstehen.

Nachdem gezeigt ist, daß die Voraussetzung für kompaktes Wachstum die Diffusion um Halbkristallagen ist, werden zunächst alle aktiven Prozesse in ihrer Rangordnung, wie sie sich aus Abzählen der umzuklappenden, bzw. zu brechenden Bindungen ergibt, nach aufgezählt. Diese Rangordnung der Prozesse setzt natürlich voraus, daß das Nächste-Nachbar-Modell gültig ist, d.h. die Existenz einer weiterreichenden Kraft ist nicht berücksichtigt.

- Diffusion auf der Fläche mit der Aktivierungsbarriere E_d

- Umklappprozesse von einfach- an zweifach-koordinierte Plätze E_{1-2}
und Umklappen von einem einfach-koordinierten Platz zu einem weiteren
einfach-koordinierten Platz E_{1-1}

- Diffusion entlang von glatten Stufen, d.h. Sprünge von zweifach zu zweifach-koordinierten
Plätzen E_{2-2}

- Diffusion um Halbkristallagen herum, d.h. von einem zweifach-koordinierten Platz an einen
einfach-koordinierten Platz und von dort weiter an einen dreifach-koordinierten Platz (E_{2-1} und
 E_{1-3}). Diffusion um eine Kante herum: Nach dem Sprung von einem zweifach gebundenen Platz
an einen einfach gebundenen muß ein Sprung an einen zweifach gebundenen Platz erfolgen.
Insgesamt sind zwei Schritte mit den Aktivierungsenergien E_{2-1} und E_{1-2} notwendig (s.Abb.
4.3.3).

Der Prozeß um eine Kante hat die gleiche Aktivierungsbarriere wie der Prozeß um eine Halbkristallage, wenn nur Nächste-Nachbar-Bindungen in die Rechnung eingehen. (D.h. das Atom spürt nicht, wenn es auf dem einfach-koordinierten Platz sitzt, ob der nächste Platz dreifach oder zweifach-koordiniert ist.). Ist hingegen der Austauschmechanismus möglich gibt es einen Unterschied zwischen beiden Prozessen, da um die Kante kein Austauschmechanismus funktioniert, weil der Austauschpartner fehlt. Es wird an dieser Stelle schon klar, daß sehr viele Einzelprozesse eine Rolle spielen können und deshalb ist eine genaue Bestimmung der verantwortlichen Prozesse schwierig. Unbestreitbar ist hingegen, daß die Inseln ohne einen Transport um Halbkristallagen nicht kompakt wachsen können. Im folgenden sind also all diese obengenannten Prozesse aktiv und die Inseln wachsen kompakt. In Abb. 4.3.8 (a) erkennt man sogar, daß die Inseln nicht nur kompakt wachsen, sondern auch noch eine dreieckige Form haben. Die sich ausbildende Seite des Dreieckes ist beim

Wachstum unterhalb von 450K ein A-Stufentyp. Wie eine solche dreieckige Insel entsteht soll im folgenden Absatz diskutiert werden.

4.3.3. Wachstum dreieckiger Inseln

Das Wachstum einer zweidimensionalen Insel startet immer mit einem runden oder auch sechseckigen Keim. Es bilden sich nach und nach Stufen aus, die mit einer bestimmten Wachstumsgeschwindigkeit W wachsen. W ist dabei definiert als die Verschiebung der Stufenkante pro Zeit senkrecht zur Stufenkante. Ist die Wachstumsgeschwindigkeit für eine Stufe A größer als die Wachstumsgeschwindigkeit der Stufe B, so verschwindet nach einer gewissen Zeit die Stufe A und es bleibt nur ein Dreieck mit den langsamer wachsenden B-Seiten übrig (s. Abb. 4.3.4). Die Insel wächst dann mit dieser Wachstumsgeschwindigkeit weiter und behält ihre dreieckige Form. Das ist für die zweidimensionalen Inseln genau so gültig wie für dreidimensionale Kristalle /86/, bei denen ein solches Verhalten schon lange bekannt ist.

Es stellt sich natürlich die Frage wie die Wachstumsgeschwindigkeiten mit den atomaren Diffusionsprozessen verknüpft sind und wie man erklären kann, daß eine Seite schneller wächst als die andere. Eine Stufenkante wächst natürlich nur dann schneller als eine andere, wenn an sie pro Zeiteinheit und Längeneinheit mehr Material angelagert wird. Dies verschiebt die Frage der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Frage des Nettomaterialflusses an eine Stufe. Der Fluß von Material aus der zweidimensionalen Gasphase an eine Stufe ist natürlich isotrop und an beide Stufentypen gleich. Wieso erhält also eine Seite mehr Material als eine andere?

Bevor die, nach Meinung des Autors, richtige Erklärung zum Wachstum der Dreiecke gegeben wird, die schon in /70/ veröffentlicht ist, werden noch zwei weitere theoretische Konzepte vorgestellt, die später erschienen sind.

In /87/ ist das Dreieckswachstum erklärt mit einem Unterschied in der Barriere für den Interlagenmassentransport, dabei nimmt man an, daß die Adatome *auf* der Insel besser den B-Typ Stufenrand überwinden können als den A-Typ Stufenrand. Somit erhält die B-Stufe mehr Atome als die A-Stufe und wächst deshalb schneller. Das ist eine falsche Erklärung, da schon bei Bedeckungen unter 0,05ML Dreiecke gebildet werden können. Bei solch geringen Bedeckungen ist aber kaum Material in der zweiten Lage deponiert und kann deshalb auch nicht solche starken Effekte in der ersten Lage bewirken. Es muß also einen anderen Grund geben.

Eine weitere Erklärung wurde in /88/ gegeben. Hier wird angenommen, daß die Aktivierungsenergie für Diffusion entlang der A- und B-Stufen unterschiedlich ist. Diese Tatsache ist richtig und mit FIM sogar direkt bewiesen /69/, allerdings ist die mit FIM bestimmte Aktivierungsenergie entlang der A-Stufe geringer als die entlang der B-Stufe. In /88/ wird diese Tatsache ignoriert und es werden mit Effective Medium Theory berechnete Werte benutzt, die für die A-Stufe höhere Werte ergeben als für die B-Stufe. Diese offensichtlich falschen Energien ergeben

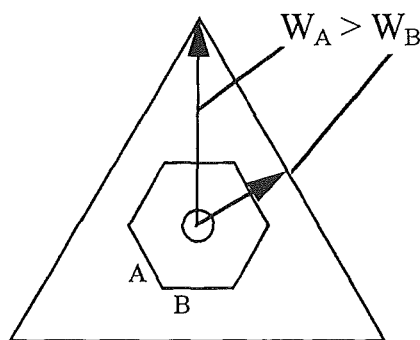


Abb. 4.3.4: Die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der Seiten A,B führen zu einer dreieckigen Form. Die Seite mit der langsamsten Wachstumsgeschwindigkeit überlebt.

aber dennoch die richtigen Formen. Es bildet sich bei tiefen Temperaturen ein Dreieck mit A-Stufen. Die Übereinstimmung der Monte Carlo Simulation mit den Inselformen, also Übereinstimmung mit der Natur im Ergebnis der Simulation, unter Benutzung falscher Aktivierungsbarrieren für Diffusion entlang von Stufen, also Widerspruch zur Natur bei den Eingangsgrößen der Simulation, zeigt zweierlei. Einerseits, daß in diesem komplexen System mit vielen Parameter auch bei falschen Eingangsgrößen das richtige Ergebnis generiert werden kann und andererseits, daß die Erklärung in /88/ nicht stimmen kann.

Die hier gegebene Erklärung beruht weniger auf Monte Carlo Simulationen als vielmehr auf experimentellen Fakten und wurde mit Hilfe von Monte Carlo Simulation anschließend verifiziert. In einem ersten Schritt soll geklärt werden wie es zu dreieckigen Inseln kommen kann. D.h. wieso erhält eine Stufe mehr Material als eine andere. Der Transport von Material aus der zweiten Lage scheidet, wie oben erläutert, aus. Die dann noch einzig verbleibende Möglichkeit ist der Nettomaterialfluß von einer Stufe zur anderen. Der dafür wesentliche Unterschied in den Stufen A und B ist die Diffusion der Atome entlang von Stufen.

In /69/ wurde mit FIM die Diffusion entlang der Stufen der Pt(331) Fläche und entlang der Stufen der Pt(311) Fläche gemessen. Diese Stufen entsprechen gerade den beiden dicht gepackten Stufentypen A (identisch mit der Stufe auf der Pt(311) Fläche) und B (identisch mit der Stufe auf Pt(331)). Die Messungen wurden durchgeführt bei Temperaturen um 290K. Um die Diffusionskoeffizienten für den hier betrachteten Temperaturbereich zu berechnen, wurden die in /69/ angegebenen Werte extrapoliert. Das Ergebnis ist in Abb.4.3.5 dargestellt. Oberhalb von ca. 450K ist die Diffusion entlang von B-Stufen schneller als entlang von A-Stufen und unterhalb ist die Diffusion entlang der A-Stufe schneller. Diese Extrapolation hat allerdings einen großen Fehler, denn im Rahmen der Fehler der Werte von /69/ kann der Schnittpunkt um $\pm 150\text{K}$ verschoben werden. Somit ist der Fehler so groß wie der gesamte, hier betrachtete Temperaturbereich. Aus diesem Grund muß

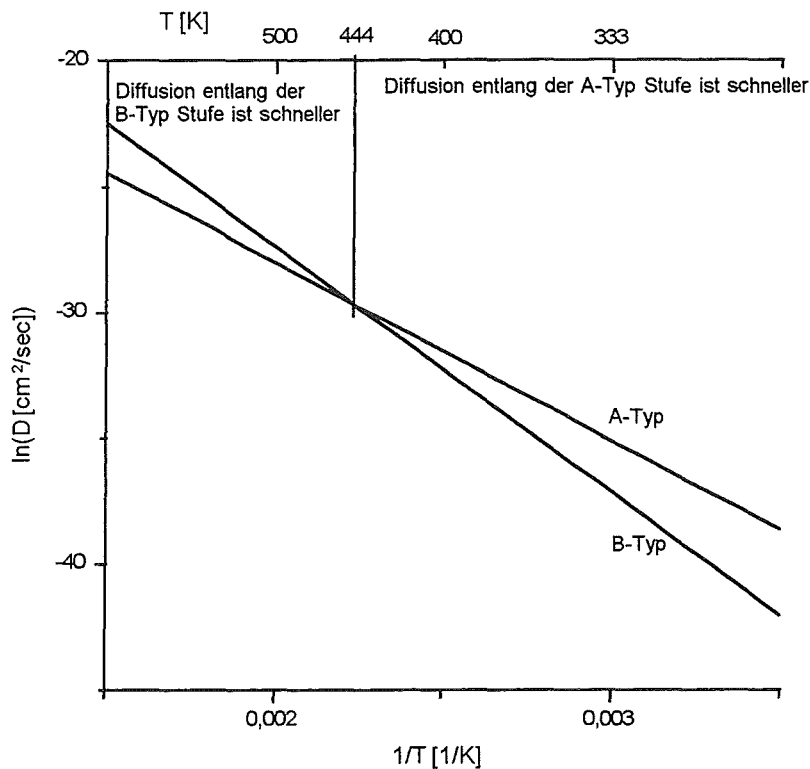


Abb. 4.3.5: Die Diffusionskonstanten für den A- und B-Stufentyp sind aufgetragen, nach den Werten aus Tab. 1 in Ref.69.

die Extrapolation mit Vorsicht betrachtet werden. Ein solches "Kreuzen" der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten im Arrhenius-Plot ist möglich, da die Vorfaktoren bei größeren Energien auch größer sind, wie in /69/ gemessen wurde. Somit ist bei tiefen Temperaturen der Exponentialterm wichtig und die Diffusion mit der geringeren Aktivierungsenergie ist schneller. Bei höheren Temperaturen ist der Vorfaktor wichtiger, so daß die Diffusion mit dem größeren Vorfaktor schneller ist, obwohl die Aktivierungsbarriere höher ist. Der Vorfaktor der B-Stufe ist dabei 400 mal größer als der der A-Stufe (s. Tabelle 1 in Ref.69).

Bevor die Konsequenz des Kreuzens der Diffusionskoeffizienten für die Inselnform besprochen wird, soll der Fall des Dreieckwachstums der Inseln unterhalb von 450 K diskutiert werden. Eine typische Inselnform ist in Abb. 4.3.8 (a) gezeigt, die nach Deposition bei 388 K mit einer Rate von $4 \cdot 10^{-4}$ ML/sek gewachsen ist. Es bilden sich dreieckige Inselnformen mit dem A-Stufentyp als überlebender Seite aus. Wie nun erhöhter Masentransport von der A-Stufe an die B-Stufe erfolgt wird im folgenden diskutiert. Dazu wird zunächst das Stufenkantenpotential betrachtet (s. Abb. 4.3.6).

In Abb. 4.3.6 ist die Aktivierungsenergie für Stufenkantendiffusion entlang der A-Stufe niedriger als entlang der B-Stufe /69/. Wie in /51/ gezeigt ist, ist der Sprung von einem einfach-kooordinierten Platz zur A-Stufe einfacher als der Sprung zur B-Stufe. Dieses schematische Potential ist aus

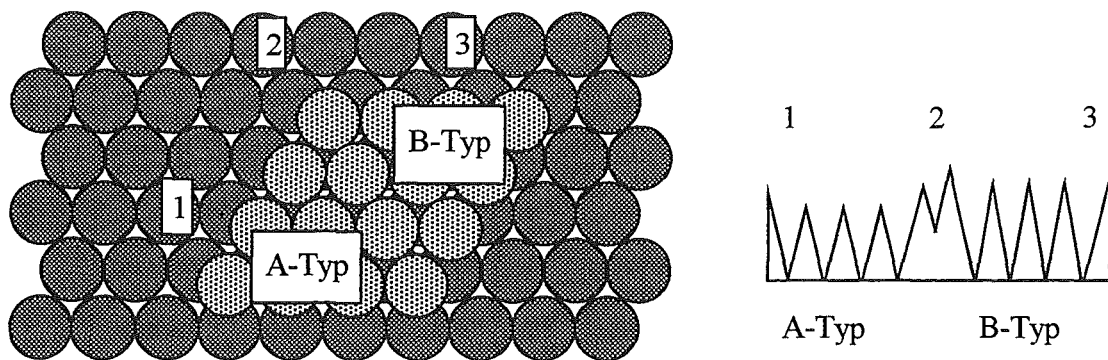


Abb. 4.3.6: Der A-Stufentyp und der B-Stufentyp sind im Modell gezeigt. Positionen für Adatome an Zweifach-koordinierten Plätzen der A -Stufe (1) und B-Stufe (3) und der einfach-koordinierte Kantenplatz (2) sind markiert. Das entsprechende Stufenkantenpotential ist schematische dargestellt.

experimentellen Beobachtungen abgeleitet /51,69/, es widerspricht den Effective Medium berechneten Potential grundsätzlich, denn dort ist der Sprung zur B-Stufe einfacher als zur A-Stufe (vgl. fig.1 in Ref.87). Da wie oben gezeigt alle eingetragenen Barrieren für die Bildung kompakter Inseln überwunden werden müssen sind alle Prozesse erlaubt.

Essentiell für das Wachstum der Dreiecke ist die Diffusion um eine Kante, deshalb wird dieser Prozeß zunächst diskutiert. Berechnet man unter der Annahme gleicher Versuchsfrequenzen die Wahrscheinlichkeit für ein Atom über Position 2 von A nach B und umgekehrt zu laufen (s. Abb. 4.3.6), so ergibt sich, daß aufgrund der Annahme des gleichen "Nullniveaus" von A und B dieser Prozeß in beiden Richtungen gleich wahrscheinlich abläuft. Mit anderen Worten gleichgültig in welcher Richtung die Atome gehen, sie müssen immer über einen gleich hohen Berg. Dies ergibt noch keine bevorzugte Diffusion von einem zum anderen Stufentyp. Die nächste Frage, die beantwortet werden muß ist: Wie häufig befinden sich Atome, die an die Stufe angelagert werden an dem Platz vor der Kante. An der A-Stufe ist die Diffusion besser, d.h sie sind schneller und deshalb häufiger an dem entscheidenden Platz. Das bedeutet aber nicht, daß sie gegenüber der B-Stufe einen Vorteil haben, denn aufgrund des höheren Potentials für einen Sprung weg von der Kante verweilen die Stufenadatome der B-Stufe länger vor dem Kantenplatz und können deshalb häufiger einen Versuch starten. Der Unterschied im Potential kompensiert sich auch in diesem Fall. Als Ergebnis bleibt demnach, daß der Transport um eine Kante für A und B Stufentyp gleich gut ist. Dies sollte also noch nicht zu einer dreieckigen Form führen. Das ändert sich erst, wenn die Stufenkanten länger werden und es zur Kollision zweier Stufenadatome kommt, die dann einen stabilen Stufendimer bilden.

In Abb. 4.3.7 (a) ist die oben beschriebene Situation, daß sich noch kein Stufendimer gebildet hat, dargestellt. Die Diffusion entlang von A-Stufen ist besser als entlang von B-Stufen und somit ist $D_A > D_B$. Entsprechend dem zweidimensionalen Konzept auf der Fläche ergibt sich eine kritische

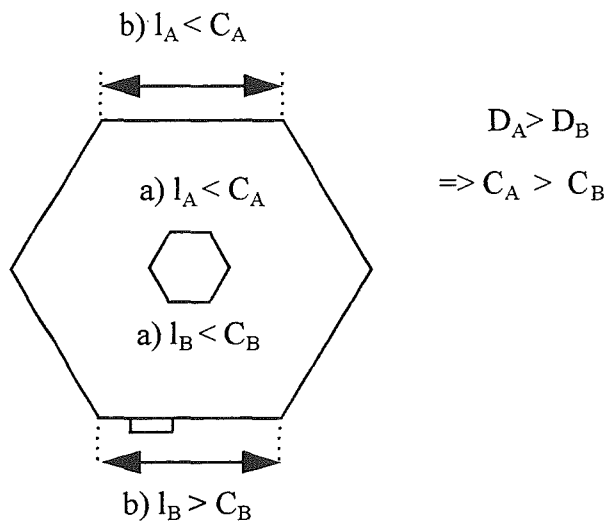


Abb. 4.3.7: (a) Der sechseckige Keim ist so klein, daß die kritische Länge für beide Stufentypen noch nicht erreicht ist. (b) An dem B-Stufentyp bilden sich Stufenkeime, da die kritische Länge der Stufe erreicht ist.

Länge der Stufe, die bestimmt wird durch das Verhältnis D_S/R_{A_n} (D_S ist der Stufenkantendiffusionskoeffizient und R_{A_n} die Anlagerungsrate), ab der sich ein Stufendimer bildet. An dessen Halbkristallagen können sich dann die Stufenadatome irreversibel anlagern. Diese kritische Länge für die A-Stufe ist wegen des größeren D_A größer als die entsprechende kritische Länge der B-Stufe; es gilt folglich $C_A > C_B$. Das bedeutet also, wenn die Kantenlänge des Sechsecks mit noch gleich langen Seiten l größer wird als C_B , bildet sich an der B-Stufe ein Keim, der dann eine Senke für alle weiteren Atome ist, die sich an der A- und B-Stufe anlagern. Diese Senke an der B-Stufe saugt somit auch Atome von der A-Stufe ab. Somit gibt es bevorzugte Anlagerung an die B-Stufe. Und es kommt zur Ausbildung von Dreiecken mit A-Stufen als den Seiten des Dreiecks.

Es soll jetzt die kritische Länge für das Experiment in Abb. 4.3.8 (a) abgeschätzt werden. Wesentlich ist dabei mit welcher Rate sich Atome an die Stufe anlagern, denn wenn ein zweites Atom an der Stufe angelagert wird, ist die Kollisionswahrscheinlichkeit der Adatome sehr hoch, da es entlang der Stufe nur einen Diffusionspfad gibt. Die kritische Länge sei also genau die Länge, die ein Adatom zurücklegen kann, bis das nächste Adatom an der Stufe angelagert wird. Diese Anlagerungsrate E berechnet sich aus der Inseldichte N und der Depositionsrate R . Das Inverse der Inseldichte gibt die Größe des Einzugsgebietes einer Insel an und multipliziert mit der Rate erhält man die Anzahl der Atome pro Zeit und Insel ($E = R/N$). Am Beispiel der Abb. 4.3.8(a) soll die Zahl E der an eine Insel sich anlagernden Atome pro Zeit berechnet werden. In diesem Fall ist die Inseldichte $N = 3,35 \cdot 10^{-5}$ Inseln pro Platz und die Rate $R = 4 \cdot 10^{-4}$ ML/sek und es ergibt sich $E = 12$ Atome/sek. Bei 6 Seiten der Inseln ist das eine Anlagerungsrate von 2 Atomen pro sek an jede Seite. Das muß verglichen werden mit der Diffusionsgeschwindigkeit entlang der A- und B-Stufen. Mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten aus Abb. 4.3.5 ergibt sich für die A-Stufe eine Sprungfrequenz von 17 Hz

bei 388K und für die B-Stufe die Sprungfrequenz von 7Hz. Die kritische Länge für die B-Stufe ist demnach ungefähr $7/2 = 3,5$ Atome. D.h. das Wachstum der Inseln als Dreiecke setzt schon bei Stufenlängen von 4 Atomen ein. Dies stimmt auch mit der Beobachtung überein (vgl. die kleinsten Dreiecke in Abb.4.3.12).

Umgekehrt kann man sich denken, daß die "Spitzen" der Dreiecke nie kleiner werden als die kritische Länge der kurzen Seite, denn die Definition der kritischen Länge behauptet ja gerade, daß es keine Nukleation von Stufendimeren gibt, solange die kritische Länge unterschritten ist. Bei hohen Temperaturen erwartet man also stumpfere Spitzen, da aufgrund der besseren Stufenkantendiffusion die kritische Länge größer wird.

Somit bildet sich bei 388K ein Dreieck aus, dessen Spitze ca. 3-4 Atom Plätze breit ist, dessen Seiten aber nicht richtig glatt wachsen, da die kritische Länge der A-Stufe nur $17/2$ ist. D.h. es werden sich einige Keime an der Seite der schnellen Diffusion ausbilden, was auch in Abb. 4.3.8 (a) deutlich zu sehen ist.

Es stellt sich nun die Frage warum das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten bei 388K nur ≈ 2 ist, wohingegen das Verhältnis der Seitenlängen sehr viel größer ist. Denn man sollte erwarten, wenn das angegebene Modell stimmt, daß die Seitenlängen mit den Diffusionsgeschwindigkeiten skalieren. Das ist aber nicht der Fall. Wie dieser Widerspruch gelöst wird, ist in Kap.4.3.6 dargestellt. Es wird sich dort zeigen, daß bei geringen Bedeckungen d.h. kleinen Inseln die Form bestimmt wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit an den Stufen. Wenn dann aber ein orientiertes Dreieck vorliegt, kommt es zu einem bevorzugten Wachstum der Spitzen, was die Dreieckform erhält.

Mit Hilfe des Konzeptes der kritischen Länge kann man also erklären wie sich aufgrund der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten kleine Dreiecke ausbilden.

4.3.4 Inversion der Wachstumsform

In Abb. 4.3.8 sind die entstandenen Wachstumsformen, also solche die durch die Kinetik bestimmt sind im Gegensatz zu den Gleichgewichtsformen, nach Deposition von Pt bei den Temperaturen 388K, 450K und 512K dargestellt. Es zeigen sich Dreiecke für die hohe und die tiefe Temperatur, dazwischen ist ein kinetisch bestimmtes Sechseck gewachsen. Die Tieftemperaturdreiecke weisen A-Typ Stufenkanten auf, die entstehen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit entlang der A-Stufe schneller ist als entlang der B-Stufe. Aus [69] wurde die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit entlang der A- und B- Stufen abgeleitet und in Abb. 4.3.5 dargestellt. Man erkennt bei 444K ein Kreuzen der Diffusionskoeffizienten, d.h., hier ist die Diffusionsgeschwindigkeit entlang der A- und der B-Stufe gleich und gemäß den vorherigen Überlegungen sollte bei 444K (also ~ 450 K) keine Seite gewinnen, sondern beide sollten überleben. Damit wachsen kinetisch bestimmte Sechsecke. Dies ist in Abb. 4.3.8 b) dargestellt. Oberhalb von 450K ist die Diffusion entlang der B-Typ Stufe schneller und demnach wachsen Dreiecke mit

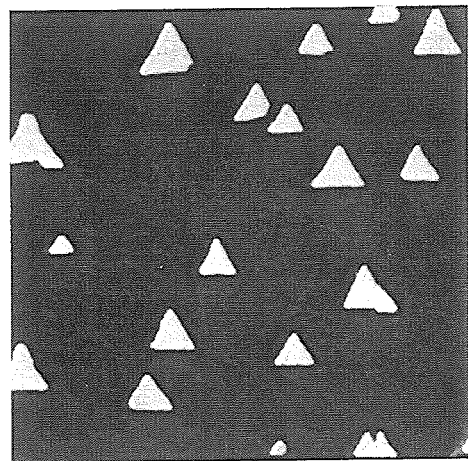
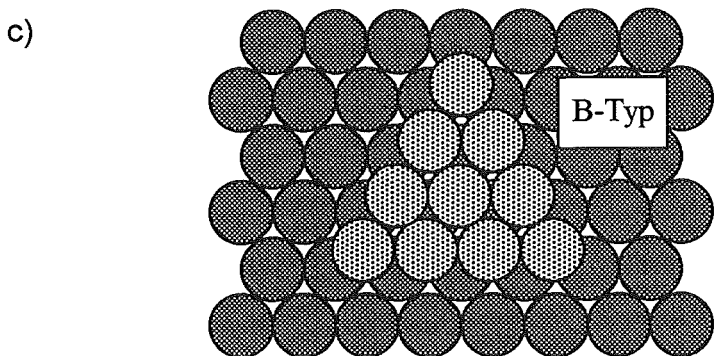
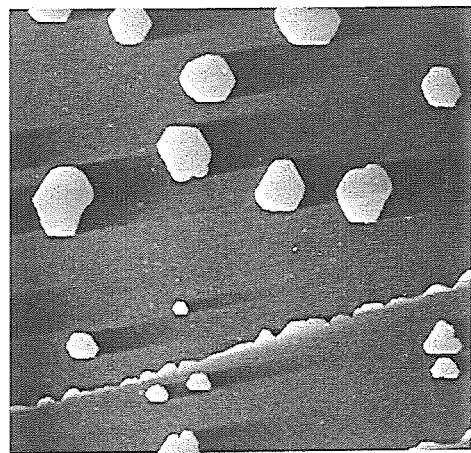
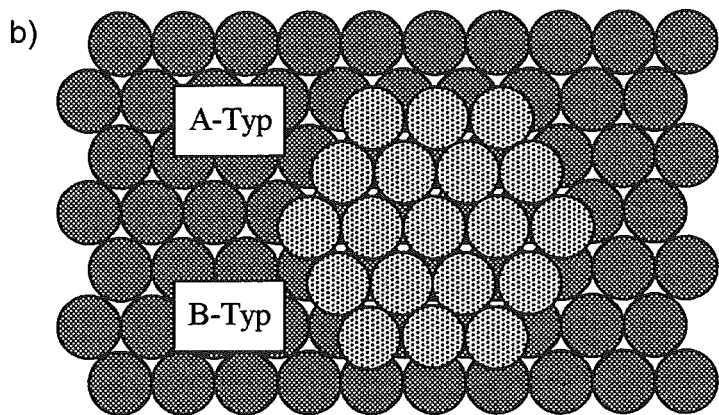
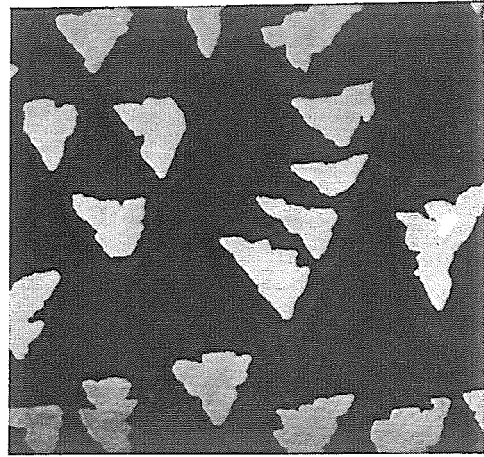
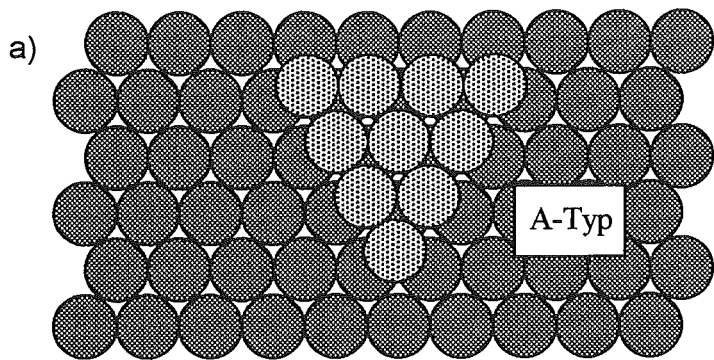


Abb. 4.3.8: Es sind die Wachstumsformen der zweidimensionalen Inseln im Bereich von 400 bis 650K dargestellt, (a) bei 388K bilden sich Dreiecke mit nicht glatten A-Typ Stufen (Rasterweite 2000Å) (b) bei 450K bilden sich sechseckige Wachstumsformen mit A- und B-Typ Stufen (Rasterweite 1500Å) und (c) bei 512K bilden sich Dreiecke mit B-Typ Stufen (Rasterweite 4000Å). Die jeweiligen atomaren Strukturen sind im Modell dargestellt.

B-Stufen also um 180° gedreht gegenüber den Dreiecken, die bei 388K entstanden sind. Die Inversion des Verhältnisses der Diffusionsgeschwindigkeiten ist also die Ursache für die Inversion des Verhältnisses der Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Stufentypen.

Die Koinzidenz der Inversion des Verhältnisses von Wachstumsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit stützt natürlich auch das Modell, daß die Seite der schnelleren Diffusion überlebt. Dennoch kann man das nicht zu einem allgemeinen Grundsatz erheben, denn wie die Dreiecke wachsen hängt natürlich von mehreren Parametern ab. Hier wurde beispielsweise nicht der Einfluß des Austauschmechanismus und auch nicht die Möglichkeit der Erzeugung eines Stufenadatoms durch Ablösen aus der Halbkristallage diskutiert. Diese Prozesse sind aber denkbar und beeinflussen natürlich die Form der Inseln erheblich. So ist in /88/ wie oben schon erwähnt die Seite der langsameren Diffusion, diejenige die überlebt, also genau umgekehrt zu dem oben besprochenen. In /88/ ist aber auch der Prozeß der Erzeugung eines Stufenadatoms berücksichtigt durch Abdampfen aus der Halbkristallage. Die Simulation führt damit zu den richtigen Formen im Hoch- und Tieftemperaturfall. Auch in den von uns durchgeführten Simulationen konnten die inversen Verhältnisse erzeugt werden, je nach Mechanismus der eingeschaltet war, dies zeigt deutlich die Grenzen der Simulationen (...one can fit an elephant). Die Anzahl der Parameter ist zu hoch, so daß mit nur drei verschiedenen Wachstumsformen (Dreieck A, Sechseck AB, Dreieck B) nicht zweifelsfrei geklärt werden kann, welcher Mechanismus verantwortlich ist für die Inversion des Verhältnisses der Wachstumsgeschwindigkeiten.

Ein starkes Argument für das vorgeschlagene Modell ist nach Meinung des Autors die Koinzidenz der Inversion des Verhältnisses von Diffusionsgeschwindigkeiten und des Verhältnisses von Wachstumsgeschwindigkeiten. Das ist überzeugender als die Tatsache, daß man mit der Monte Carlo Simulation die Inversion des Verhältnisses der Wachstumsgeschwindigkeiten mit der Inversion des Verhältnisses der Diffusionsgeschwindigkeiten erzeugen kann. Die benutzten Energien bei dieser Simulation waren dabei ähnlich den mit FIM gemessenen Werten (0,61eV für den A-Stufentyp und 0,84eV für den B-Stufentyp /69/) In der Simulation wurde für die A-Stufe 0,6eV und für die B-Stufe 0,8eV benutzt. Das Verhältnis der Versuchsfrequenzen war wie in /69/ 400.

Nachdem ein in sich schlüssiges Bild der Inversion des Verhältnisses der Wachstumsgeschwindigkeiten gegeben wurde, dem zwei experimentelle Datensätze zu Grunde liegen, soll im letztem Teil noch das Weiterwachsen von schon deutlich ausgebildeten Dreiecken untersucht und beschrieben werden.

4.3.5 Instabilitäten

In Abb. 4.3.9 sind Inseln nach Deposition von 0,3ML bei 566K dargestellt. Es zeigt sich, daß die größten Dreiecke keine glatten, geraden Seiten haben, obwohl die Depositionstemperatur hoch ist. Offensichtlich bilden sich also bei höheren Bedeckungen, oder anders gesagt bei sehr langen Dreieckseiten gekrümmte Seiten. Die an manchen Stellen erhöhte Inseldichte in Abb. 4.3.9 mit entsprechend kleinen Inseln ist auf die Entstehung der Rekonstruktion auf der Pt(111) Fläche

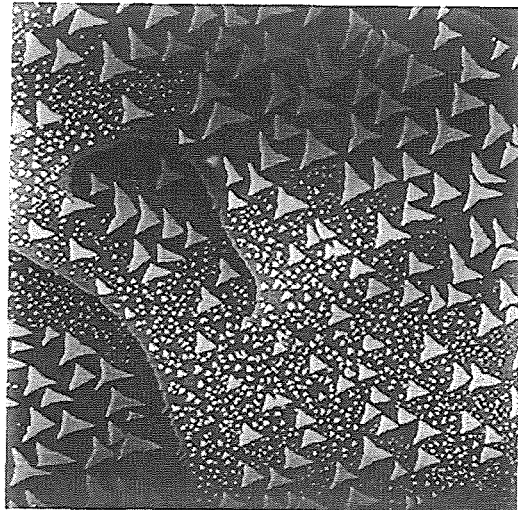


Abb. 4.3.9: Nach Deposition von 0,3ML bei 566K bilden sich große dreieckige Inseln mit gekrümmten Seiten aus. Die erhöhte Inseldichte an manchen Stellen der Oberfläche ist auf die dort entstandene Rekonstruktion der Pt Oberfläche zurückzuführen. Die Depositionsrate war $6 \cdot 10^{-3}$ ML/sek und die Rasterweite ist $S = 6000\text{\AA}$

zurückzuführen. Thema dieses Abschnittes sind aber nur die großen Dreiecke und ihre gekrümmten Seiten.

Bisher wurde angenommen, daß der Materialzufluß an die Stufen der Inseln pro Längeneinheit gleich groß ist. Diese Bedingung ist aber bei ausgebildeten Dreiecken nicht mehr erfüllt, denn der Materialfluß an eine Stufe ist proportional dem Gradienten in der Dichte des zweidimensionalen Gittergases. An den Spitzen des Dreieckes sollte ein erhöhter Gradient in dem Dichteprofil auftreten, da die Linien gleicher Atomdichte an den Dreieckspitzen komprimiert werden. Dies ist schematisch in Abb. 4.3.10 dargestellt.

Ein solch erhöhter Massentransport an Spitzen unterstützt zunächst das Dreieckswachstum der Insel, denn die Spitze erhält pro Längeneinheit mehr Material. Das überflüssige, angelagerte Material wird dabei durch Diffusion von der Spitze weg an die lange Seite transportiert. D.h. der Materialabfluß durch Stufenkantendiffusion kompensiert den erhöhten Materialzufluß an die Spitze. Wenn das Dreieck weiter wächst werden dementsprechend die Seiten länger. Die Diffusionsgeschwindigkeit entlang der Stufe bleibt natürlich immer gleich, da sie nur von der Aktivierungsenergie und der Versuchsfrequenz bestimmt wird. Oberhalb einer kritischen Länge L_C (s.Abb. 4.3.11) kann das Material von der Spitze nicht mehr bis in die Mitte der Seite abtransportiert werden bevor weitere Atome angelagert werden, da die Seite zu lang geworden ist. Dann beginnt die Seite gekrümmt zu wachsen. Dieses gekrümmte Wachstum führt aber darüberhinaus noch zu einer deutlicher ausgeprägten Spitze und das wiederum zu einem erhöhtem Massentransport an die Spitze.

Somit verstärkt sich der Effekt selbst und es kommt zu einer Instabilität des Spitzenwachstums.

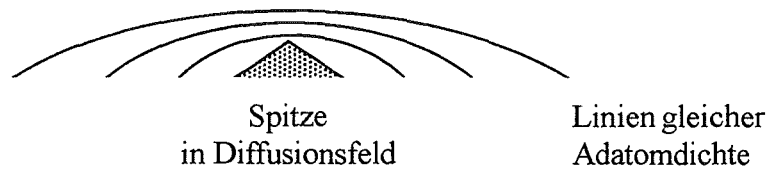


Abb. 4.3.10: Das Dreieck stellt die Spitze eines Dreieckes im Diffusionsfeld während des Wachstums dar. Die Linien konstanter Dichte sind schematisch eingezeichnet.

Solche kinetischen Instabilitäten sind auch schon beim dreidimensionalen Kristallwachstum beobachtet worden /89/. Die dabei entstehenden Formen haben verblüffende Ähnlichkeit mit den hier abgebildeten Dreiecken (s.Fig.5 in Ref.89).

Es gibt also eine kritische Länge der Dreieckseiten, ab der eine Instabilität wächst. Diese Länge ist korreliert mit den Diffusionskoeffizienten an der entsprechenden Seite und der Anlagerungsrate an die Spitze. Bei reduzierter Diffusion entlang der Dreieckseite sollte sich folglich eine stärkere Instabilität zeigen. Dies kann der Fall sein bei Adsorption von Kontaminationsatomen an der Stufe. Diese reduzieren die Diffusion entlang der Stufe und führen somit zu einer stärkeren Instabilität. Dies ist in Abb. 4.3.12 gezeigt. Obwohl die experimentellen Bedingungen, d.h. Rate und Temperatur, gleich waren wie in Abb. 4.3.9, sind sehr viel ausgeprägtere Instabilitäten zu sehen.

Dieses letzte Kapitel rundet das Bild vom Wachstum der Dreiecke ab. Zunächst entstehen im Anfangsstadium Dreiecke deren Orientierung gegeben ist durch das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten an den jeweiligen Seiten. Die Inversion des Verhältnisses der Diffusionsgeschwindigkeit an den zwei Stufentypen führt somit bei hohen und tiefen Temperaturen zu verschieden orientierten Dreiecken. Nachdem für niedrige Bedeckungen die Orientierung vorgegeben ist, wird diese Dreiecksform erhalten durch ein bevorzugtes Wachstum der Spitzen, da es einen erhöhten Massenzufluß an die Spitzen gibt. In diesem Bereich wird der Nettomaterialtransport an die Stufen also nicht mehr durch die verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten entlang der Stufen bestimmt, sondern durch den höheren Adatomzufluß pro Längeneinheit von der freien Fläche an die Spitzen des Dreiecks im Vergleich zu dem an die Seiten. Ab einer kritischen Länge der entstandenen Seiten bilden sich dann Instabilitäten im Spitzenwachstum aus.

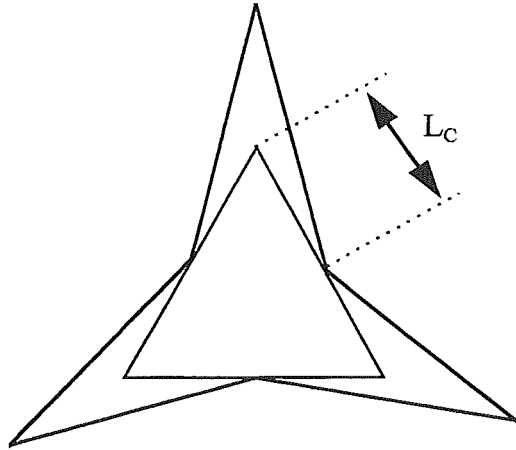


Abb. 4.3.11: Schematische Darstellung einer Instabilität. Die kritische Länge ist L_c . Wenn diese kritische Länge überschritten ist, kommt es zum Wachstum von Spitzen.

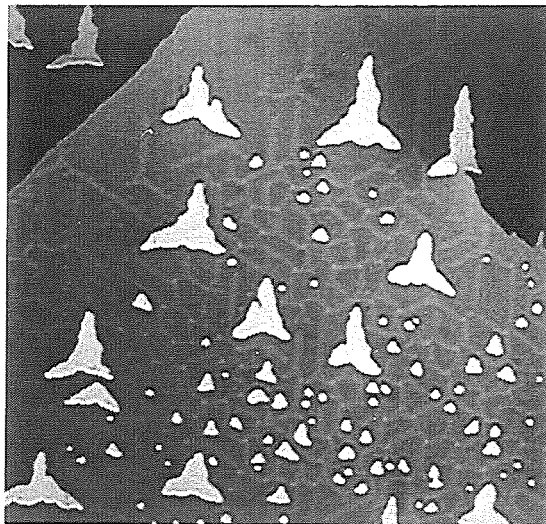


Abb. 4.3.12: Deposition von 0,15ML mit einer Rate von $R = 6 \cdot 10^{-3}$ ML/sek bei 566K entstehen deutlichere Instabilitäten als in Abb. 4.3.9. Dies liegt vermutlich an einer durch Kontamination reduzierten Diffusion entlang der Stufen (Rasterweite 2000Å).

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Aufbau eines Ultra-Hoch-Vakuum-tauglichen und temperaturvariablen Rastertunnelmikroskopes beschrieben. Die wirksame Isolation der durch den Kühlmittelfluß hervorgerufenen Vibrationen war ein wesentliches Problem, dessen Lösung beschrieben wurde und atomare Auflösung der Pt(111) Fläche hinab bis zu 20K möglich machte. Ein weiteres Problem temperaturvariabler Rastertunnelmikroskopie ist aufgrund der ständigen thermischen Belastung des Probenaufbaus die Stabilität bei allen Temperaturen und über eine lange Zeit. Diese Stabilität wurde erreicht durch die Verwendung von Federn und einen möglichst symmetrischen Aufbau, der den thermischen Expansionen und Kontraktionen folgt. Die aufgebaute Lösung ist nun schon seit 18 Monaten stabil und hat somit die Erwartungen voll erfüllt. Weiterhin wurden noch die Temperaturen beim Heizen und Kühlen ausgemessen. Somit wurde ein Arbeitsbereich von 20K - 700K bestimmt. Es hat sich dabei auch gezeigt, daß aufgrund der großen Untersetzung von STM-Temperatur im Vergleich zur Probentemperatur wegen der schwachen thermischen Ankopplung des STM an die Probe, Probentemperaturänderungen von 10 - 20K möglich sind ohne den Rasterbereich durch Drift zu verlieren. Somit sind in-situ Messungen des Einsatzes von Oberflächenprozessen möglich, die erst ab einer gewissen Temperatur aktiviert sind.

Das erste wesentliche experimentelle Ergebnis war die Abbildung einzelner Pt-Adatome auf der Pt(111)-Fläche bei 20K. Mit dem temperaturvariablen Mikroskop wurde dann die Diffusion zwischen 80K und 110K in-situ beobachtet. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Diffusion beeinflusst ist durch die interatomare Wechselwirkung von Rasterspitze und Adatom. Somit sind mit dem hier beschriebenen Rastertunnelmikroskop keine direkten Messungen der Diffusion von Metallatomen möglich.

Um die Diffusion aber dennoch ohne die Benutzung eines theoretischen Modells zu bestimmen, wurde der Einsatz der Nukleation in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur gemessen. Alle Messungen wurden bei 20K durchgeführt, um Ausheileffekte zu verhindern. Mit Hilfe von Monte Carlo Simulationen wurde dieser Einsatz der Nukleation, der gleichbedeutend ist mit dem Einsatz der Diffusion, simuliert. Dies führte zu einer eindeutigen Bestimmung des Wertepaares für den Diffusionskoeffizienten D bestehend aus Aktivierungsenergie $E_d = 0,26(\pm 0,02)\text{eV}$ und Versuchsfrequenz $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12 \pm 1} \text{ Hz}$. Dieses Wertepaar wurde dann noch in zwei unabhängigen Experimenten getestet. Zum einen mit der Bestimmung der Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte bei einer festen Depositionstemperatur und zum anderen wurde die Temperaturabhängigkeit der Inseldichte in Sättigungsbedeckung gemessen. Das Wertepaar wurde in beiden Fällen bestätigt, da mit ihm die Monte Carlo-Simulation die experimentellen Daten reproduzieren konnte.

Mit diesen modellunabhängigen Werten wurde dann die Nukleationstheorie, die das Wachstum mit Ratengleichungen beschreibt, getestet. Dabei hat sich gezeigt, daß die Bestimmung der Aktivierungsenergie für Diffusion möglich ist unter Benutzung der Temperaturabhängigkeit der gesättigten Inseldichte. Nicht möglich ist allerdings die genaue Bestimmung der Versuchsfrequenz, da im temperaturunabhängigen "Vorfaktor" der Inseldichte neben der Versuchsfrequenz eine Funktion, die die Einfangzahl enthält, steht. Somit ist ohne Kenntnis der Einfangzahl die Bestimmung

der Versuchsfrequenz nicht möglich. Es wurden zwei Konzepte der Einfangzahl, die das Vermögen von Inseln quantifiziert Adatome einzubauen, getestet: Das geometrische Konzept, das aber zu falschen Werten führt, da die Einfangzahl temperaturabhängig ist. Eine bessere Lösung ist das Diffusionskonzept, in welchem Diffusionsgleichungen auf der Fläche gelöst werden, die die Diffusion von Adatomen an Inseln beschreiben. Die üblichen Näherungen der Lösung dieser Gleichungen für die Einfangzahl, führen zu zu hohen Werten der Inseldichte, da kompakte Formen angenommen wurden. Das entspricht aber nicht dem besprochenen Fall der verästelten Dendrite, die, aufgrund ihrer langen Arme, eine größere Einfangzahl haben. Um also die Versuchsfrequenz zu bestimmen, muß unter der Berücksichtigung der tatsächlichen Form der Inseln die exakte Lösung der Diffusionsgleichung für die Bestimmung der Einfangzahl angegeben werden. Dies ist mit erheblichen Rechenaufwand verbunden und wurde bis heute nur für den Fall der monoatomar dicken verästelten und der kompakten Strukturen auf einem einfach kubischen Gitter gelöst [72]. Trotz dieser Einschränkung ist die Nukleationstheorie mit den Experimenten und der Monte Carlo-Simulation erstmals unabhängig von den Annahmen der Theorie getestet und bestätigt worden.

Nachdem die Diffusion der Adatome auf der Fläche und ihre morphologische Konsequenz, die Nukleation zu Inseln, untersucht worden ist, wurde im letzten experimentellen Kapitel die Diffusion der Adatome an Stufenkanten untersucht. Deren morphologische Auswirkungen beeinflussen in erster Linie die Inselform. Dabei wurden die Prozesse der Reihe nach in ihrer energetischen Rangordnung im Nächsten-Nachbar-Modell untersucht. Der Übergang von verästelten Strukturen zu kompakten konnte mit der einsetzenden Diffusion um Halbkristalllagen erklärt werden. Dieser Übergang von verästelt zu kompakt ist auch für den Übergang von wieder Eintretendem lagenweisen Wachstum zu dreidimensionalem Wachstum wesentlich mit verantwortlich. Die Auswirkungen der einzelnen Diffusionsprozesse ist somit von weitreichender Konsequenz, nicht nur in zwei Dimensionen, sondern auch für das Wachstum in drei Dimensionen.

Weiterhin wurde das Wachstum der kompakten Inseln zu Dreiecken, deren Orientierung von der Depositionstemperatur abhängt, untersucht. Die Ursache für diese erhebliche Formänderung (eine Drehung um 180°) wurde erklärt mit der Inversion der Diffusionsgeschwindigkeiten entlang der unterschiedlich strukturierten dichtgepackten A- und B-Typ Stufen. Somit ist eine morphologisch deutlich unterscheidbare Inselform auf einen Unterschied in den Aktivierungsenergien und Versuchsfrequenzen für die Diffusion entlang von Stufen zurückgeführt worden.

Es wurde in dieser Arbeit die Diffusion und der Einfluß der Diffusion von einzelnen Atomen auf das Wachstum untersucht und die jeweiligen morphologischen Konsequenzen zurückgeführt auf den Einsatz von Diffusionsprozessen, die bei tieferen Temperaturen kinetisch gehemmt sind. Das temperaturvariable Rastertunnelmikroskop erscheint ideal für die Untersuchung der Konsequenzen der Diffusionsprozesse, denn nur direkt abbildende Methoden können ohne ein Modell, unmittelbar die Inseldichte (Diffusion auf der Fläche) und die Inselform (Stufenkantendiffusion) bestimmen. Wesentlich für die Interpretation der Daten sind Monte Carlo-Simulationen. Die Feldionenmikroskopie (FIM), als direkte Meßmethode der Diffusion, ist kaum zu ersetzen. Eine Kombination von FIM, STM und Monte Carlo-Simulationen gestattet aber ein geschlossenes Verständnis der Diffusionsprozesse und ihrer morphologischen Konsequenz.

Referenzen

- /1/ R.Kunkel, B.Poelsema, L.K.Verheij, G.Comsa, Phys.Rev.Lett. **65** (1990) 733
- /2/ G.Binnig, H.Rohrer, C.Gerber, and E.Weibel, Phys.Rev.Lett.**40**(1982) 57
- /3/ P.S.Weiss and D.Eigler, Phys.Rev.Lett. **69** (1992) 2240
- /4/ J.W.Lyding, S.Skala, J.S. Hubacek, R.Brockenbrough, and G.Gammie, Rev.Sci.Instrum. **59** (1988) 1897
- /5/ L.Kuipers, Phd-Thesis Amsterdam 1994 FOM
- /6/ Th.Michely, Dissertation Bonn, 1991 KFA-Jül 2569
- /7/ R.David, K.Kern, P.Zeppenfeld, and G.Comsa, Rev.Sci.Instr.**57** (1986) 2771
- /8/ K.Besocke, Surf.Sci. **181**(1987)145; J.Frohn, J.F.Wolf, K.Besocke, and M.Teske, Rev.Sci.Instr. **60** (1989) 1200
- /9/ F.O.Ogletree and M.Salmeron, Prog.Solid St.Chem. **20** (1990) 235
- /10/ H.Röder, H.Brune, J.-P. Bucher, and K.Kern, Surf.Sci. **298** (1993) 121
- /11/ S.Horch, P.Zeppenfeld, R.David, and G.Comsa, Rev.Sci.Instr. **65** (1994) 3204
- /12/ Bergmann Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd1 Mechanik, Wärme und Akustik* (Hrsg. H.Gobrecht, de Gruyter, Berlin 1975)
- /13/ American Institute of Physics Handbook, third edition, McCraw - Hill, 1982
- /14/ W.Espe, *Werkstoffkunde der HV Technik Bd.1* S.42 (Deutscher Verlag VEB, Berlin, 1960)
- /15/ *Zahlenwerte und Funktionen Band IVa Technik* (Hrsg. von H.Hausen, Springer Verlag, Heidelberg, 1967)
- /16/ H.Schlichting and D.Menzel, Rev.Sci.Instr. **64** (1993) 2013,
H.Schlichting Doktorarbeit Technische Universität München (1990)
- /17/ Ph.Elich, H.E.Roosendaal, D.Onderdelinden, Rad. Effects **14** (1972) 93
- /18/ J.F.Wolf, Dissertation Aachen (1990), Jül.-2391
- /19/ M.Bott, M.Hohage, Th.Michely, and G.Comsa, Phys.Rev.Lett. **70** (1993) 1489
- /20/ Th.Michely and G.Comsa, Surf.Sci. **256** (1991) 217;
Th. Michely, Physik in unserer Zeit **24** (1993) 212, Spektrum der Wissenschaften Mai 1994 S.20
- /21/ M.Hohage, Th.Michely, G.Comsa, Surf.Sci. im Druck
- /22/ Man kann nicht generell annehmen, daß die Potentialminima für Adsorbate auf der Oberfläche immer Muldenplätze sind. Für Metall auf Metalloberflächen und insbesondere in der Homoepitaxie ist diese Annahme aber richtig. Vergleiche z.B. die Rechnungen in Ref.32.
- /23/ R.Gomer, Rep.Prog.Phys. **53** (1990) 917
- /24/ F.Reif, *Statistische Physik und Theorie der Wärme* (de Gruyter 2.Auflage Berlin New York 1985)
- /25/ S.Chandrasekhar, Rev. Mod.Phys. **15** (1943) 1
- /26/ G.Ehrlich, F.G.Hudda, J.Chem.Phys. **44** (1966) 1039
- /27/ A.F.Voter, Phys.Rev.B **34** (1986) 6819

- /28/ Z.Zhang, K.Huang, and H.Metiu, J.Chem.Phys.**93** (1990) 3614
- /29/ J.Norskov, Phys.Rev.B **21** (1980) 2131
- /30/ P.J.Feibelman, Phys.Rev.B **35** (1987) 2626
- /31/ P.Wynblatt, Phys.Stat.Sol. **36** (1969) 797
- /32/ P.J.Feibelman, J.S. Nelson, and G.L.Kellogg, Phys.Rev.B **49** (1994) 10548
- /33/ P.J.Feibelman, Phys.Rev.Lett **65** (1990) 729
- /34/ G.L.Kellogg and P.J.Feibelman, Phys.Rev.Lett. **64** (1990) 3143;
C.L.Chen and T.T.Tsong, Phys.Rev.Lett. **64** (1990) 3147
- /35/ H.P.Bonzel, Surface diffusion of metals, Chemistry and Physics of Solid Surfaces Vol.1
(1977) CRC Press, Cleveland
- /36/ E.V.Klimenko and A.G.Naumovets, Sov.Phys.Solid.State **13** (1971) 25
- /37/ T.T.Tsong and G.L.Kellogg, Phys.Rev.B **12** (1975) 1343
- /38/ G.L.Kellogg, Phys.Rev.Lett. **70** (1993) 1631
- /39/ L.J.Whitman, J.A.Stroscio, R.A.Dragoset, R.J.Celotta, Science **251** (1991) 1206
- /40/ J.E.Lennard Jones, Proc.Roy.Soc. A **106** (1924) 709
- /41/ J.A.Stroscio and D.M.Eigler, Science **254** (1991) 1319
- /42/ A.H.Verbruggen, IBM J.Res.Dev. **32** (1988) 93
- /43/ D.M.Eigler, C.P.Lutz, W.E.Rudge, Nature **352** (1991) 600
- /44/ P.Zeppenfeld, C.P.Lutz, and D.M.Eigler, Ultramicroscopy **42** (1992) 128
- /45/ J.A.Venables, G.D.T.Spiller, and M.Hanbücken, Rep.Prog.Phys. **47** (1984) 399
- /46/ J.A.Venables, Phil.Mag.**27** (1973) 693
- /47/ Y.W.Mo, J.Kleiner, M.B.Webb, and M.G.Lagally, Surf.Sci.**268** (1992) 275
- /48/ J.A.Venables, Phys.Rev.B **36** (1987) 4153
- /49/ D.Walton, J.Chem.Phys.**37** (1962) 2182
- /50/ S.C.Wang and G.Ehrlich, Surf.Sci. **239** (1990) 301
- /51/ M.Hohage, M.Bott, M.Morgenstern, Th.Michely, and G.Comsa, Phys.Rev.Lett. eingereicht
- /52/ R.Vincent, Proc.Roy.Soc. A, **321** (1971) 53
- /53/ M.Bott, Th.Michely, and G.Comsa, Surf.Sci.**272** (1992) 161
- /54/ Die Walton-Beziehung gilt nur im Gleichgewicht. Bei den Nukleationsexperimenten herrscht aber große Übersättigung und kein Gleichgewicht. Allerdings zerfällt der instabile Keim per Definition und tauscht deshalb mit der ihn umgebenden zweidimensionalen Gasphase ständig Teilchen aus. Dieser Zustand kann als lokales Gleichgewicht aufgefaßt werden. Die Abweichung vom Gleichgewichtszustand wird durch den Zeldovich-Faktor berücksichtigt (J.B.Zeldovich, Zh.Eksp.Teor.Fiz.**12** (1942) 525). Da aber nur Proportionalitäten betrachtet werden, wird nicht näher auf diese Proportionalitätskonstante eingegangen.

- /55/ B.Lewis, Surf.Sci. **21** (1970) 273
- /56/ Stowell and Hutchinson, Thin solid films **8** (1971) 41
- /57/ Stowell, Phil.Mag. **26** (1972) 349
- /58/ G.Zinsmeister, Thin solid Films **7** (1971) 51
- /59/ H.Brune, H.Röder, C.Borrugno, and K.Kern, Phys.Rev.Lett. **73** (1994) 1955
- /60/ G.L.Kellogg, Surf.Sci.Rep. **21** (1994) 1
- /61/ Y.MO, Phys.Rev.Lett. **71** (1993) 2923
- /62/ P.Ebert, M.G.Lagally, and K.Urban, Phys.Rev.Lett. **70** (1993) 1437
- /63/ Erklärbar ist eine solche konstante Kontaminationsrate mit der Elektronenstoßdesorption von CO und CO₂ von den kalten Wänden des Ofens. Die Platinfolie des Ofens wird durch Elektronenstoß geheizt. Die Temperatur des Plättchens hängt von der Energie der Elektronen ab. Offenbar ist die Fokussierung auf das Plättchen nicht optimal, denn nach Einschalten der Hochspannung ergibt sich immer ein direkter Anstieg der Partialdrücke der oben angegebenen Kontaminationen. Es werden also auch teilweise die kalten Wände getroffen. Dort kommt es dann zur Elektronenstoßdesorption. Diese hängt im wesentlichen nicht von der Energie der Elektronen ab, da nur wenige eV notwendig sind zur Desorption und die Elektronenenergie für die üblichen Depositionsraten zwischen 200eV und 2000eV variiert. Somit kommt es bei jeder Depositionsrate im gleichen Maße zur Elektronenstoßdesorption und der Schmutzeffekt ist unabhängig von der Temperatur des Platinplättchens und führt zu einer konstanten Kontaminationsrate.
- /64/ G.Ehrlich, Phys.Rev.Lett. **74** (1995) 294
- /65/ E.Ganz, S.K.Theiss, I.S.Hwang, and J.Golovchenko, Phys.Rev.Lett. **68** (1992) 1567
- /66/ S.C.Wang and G.Ehrlich, Phys.Rev.Lett. **62** (1989) 2297
- /67/ K. Morgenstern, G. Rosenfeld, B.Poelsema, and G.Comsa, Phys.Rev.Lett. **74** (1995) 2058
- /68/ Das Programm für die Simulationen wurde von Michael Hohage geschrieben. Aus diesem Grund wird die Simulation hier nur kurz beschrieben und auf die Doktorarbeit und folgende Veröffentlichungen hingewiesen:
M.Hohage, Doktorarbeit zu veröffentlichen Bonn 1996
M.Hohage, M.Bott, M.Morgenstern, Th.Michely and G.Comsa, Phys.Rev.Lett. eingereicht
M.Hohage, Th.Michely and G.Comsa, zu veröffentlichen
- /69/ D.W. Bassett and P.R.Webber, Surf.Sci. **70** (1978) 520
- /70/ Th.Michely, M.Hohage, M.Bott, and G.Comsa, Phys.Rev.Lett. **70** (1993) 3943
- /71/ G.S.Bales and D.C.Chrzan, Phys.Rev.B **50** (1994) 6057
- /72/ Z.Zhang, X.Chen, and M.G.Lagally, Phys.Rev.Lett. **73** (1994) 1829
- /73/ H.Röder, K.Bromann, H.Brune, K.Kern, Phys.Rev.Lett **74** (1995) 3217
- /74/ J.A.Stroscio, D.T.Pierce and R.A.Dragoset, Phys.Rev.Lett **70** (1993) 3615
- /75/ Y.W.Mo, J.Kleiner, M.B.Webb, and M.G.Lagally, Phys.Rev.Lett **66** (1991) 2182
- /76/ S.Esch, M.Hohage, Th.Michely and G.Comsa, Phys.Rev.Lett. **72** (1994) 518
- /77/ J.Vasek, G.salling, Z.Zhang, and M.G.Lagally, Phys.Rev.B. eingereicht
- /78/ T.A.Witten, M.Sander; Phys.Rev.Lett. **47** (1981) 1400

- /79/ P.Meakin, Phys.Rev. A **27** (1983) 1495
- /80/ R.Q.Hwang, J.Schröder, C.Günther, R.J.Behm, Phys.Rev.Lett **67** (1991) 3279
- /81/ H.Brune, H.Röder, C.Romainczyk, C.Borrongna, and K.Kern, Appl.Phys.A **60** (1995) 167
- /82/ H.Brune, H.Röder, and K.Kern, nature **369** (1994) 469
- /83/ W.Kleber, *Einführung in die Kristallographie* (16.Aufl. VEB Verlag Technik Berlin 1985)
- /84/ M.Hohage, Doktorarbeit zu veröffentlichen
- /85/ C.Herring, in "*Structures and Properties of solid Surfaces*", (Chicago Press,(1952) Hrsg. R.Gomer, Kap.1,S.5)
- /86/ K.H.Spangenberg, *Wachstum und Auflösung von Kristallen* (Handwb. d.Natw. 2.Aufl. Bd.10, S.362-401, G.Fischer Verlag, 1935)
- /87/ J.Jacobsen, K.W.Jacobsen, P.Stoltze, J.K.Norskov, Phys.Rev.Lett. **74** (1995) 2295
- /88/ S.Liu, Z.Zhang, G.Comsa, H.Metiu, Phys.Rev.Lett. **71** (1993) 2967
- /89/ A.A.Chernov, Sov.Phys.-Cryst. **8** (1963) 63

Danksagung

Bei Prof. George Comsa bedanke ich mich, daß er mir die Promotion im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrum Jülich ermöglicht hat. Sein Vertrauen während der Aufbauphase und die mir dazu gewährte notwendige Zeit, waren genau so entscheidend für das Gelingen der Arbeit wie sein stetes Interesse an den Meßergebnissen und seine ständige Diskussionsbereitschaft in allen Fragen der Physik. Darüber hinaus konnte ich Dank seiner Unterstützung einen sechsmonatigen Forschungsaufenthalt in Madison / USA wahrnehmen.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Thomas Michely. Ohne seine Erfahrung auf dem Gebiet der temperaturvariablen Rastertunnelmikroskopie wäre ein vergleichbar guter Aufbau der Apparatur nicht möglich gewesen. Darüber hinaus ließ sein kollegialer, in der Beurteilung stets objektiver und wenn nötig auch bestimmender Führungsstil genügend Freiraum zur Entfaltung eigener Ideen, und schaffte ein Klima, das die Zusammenarbeit der einzelnen Mitglieder der Arbeitsgruppe in hohem Maße förderte. Seine Vorschläge zur Auswertung der Daten und die Diskussionen über die Sache halfen sehr beim Verständnis der Experimente.

Bei Michael Hohage bedanke ich mich für die zahlreichen Monte Carlo Simulationen, die entscheidend waren für die Interpretation und Auswertung der Daten. Gleicher Dank gilt Markus Morgenstern, der mir sein Programm zur numerischen Lösung der Rategleichungen zur Verfügung gestellt hat. Weiterhin hat er einige aufwendige Messungen zur Diffusion von einzelnen Adatomen durchgeführt. Die Diskussionen über die Sache mit diesen kritischen Geistern hat viel zum Verständnis beigetragen. Bei Stefanie Esch und Matthias Kalf bedanke ich mich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre in der Gruppe und für zahlreiche Diskussionen.

Max Lagally danke ich für die Einladung sechs Monate in Madison zu arbeiten. In den Diskussionen mit Zhenyu Zhang, Xun Chen, Steve Jaloviar, Philipp Ebert und Christian Teichert habe ich viel über Elektronenbeugung und Diffusionsprozesse gelernt. Dem DAAD danke ich für die Finanzierung des Aufenthaltes.

Dr. Rudolf David danke ich für seine Bereitschaft über alle technischen Probleme des Ultra-Hoch-Vakuums und der Kryotechnik zu reden und natürlich für die Pläne des He-Durchflußkryostaten.

Für die ständige Diskussionsbereitschaft bedanke ich mich bei Dr. Georg Rosenfeld, Dr. Peter Zeppenfeld und Dr. Sebastian Horch.

Mein Dank gilt Herrn Martin Teske, der die Elektronik des Rastertunnelmikroskopes entwickelt und stets schnell alle damit verbundenen Probleme gelöst hat.

Udo Linke möchte ich danken für die Präparation des Pt Kristalls, der neben einer hervorragenden Orientierung der Fläche auch noch eine komplizierte Form erforderte.

Herrn Josef Ziemons gilt mein Dank, da er mich bei der Montage der Apparatur tatkräftig unterstützt und mir viele praktische Tips beim Aufbau und der Konstruktion gegeben hat.

Ohne die Arbeit in den mechanischen Werkstätten ist der Aufbau einer Apparatur nicht möglich. An dieser Stelle möchte ich deshalb Herrn Strobl und seinem Team in der mechanischen Werkstatt des IGV danken für die exakte und präzise Fertigung der häufig exotisch geformten Bauteile.

Herrn Harberts und den anderen Mitarbeiter des ZAT gilt mein Dank für die termingerechte Anfertigung der UHV-Kammer.

Herrn Rausch und den Mitarbeiter der elektronischen Werkstatt gilt mein Dank für die Unterstützung bei Problemen mit elektronischen Komponenten der Apparatur.

Ich bedanke mich bei Josef Ackermann und Matthias Voetz für das Korrekturlesen des Manuskriptes.

Allen Diplomanden und Doktoranden des Institutes danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Institut.

Ich danke meiner Mutter, die mir das Studium ermöglicht hat. Meiner Frau Sigrid danke ich für die stete Unterstützung und die aufbauenden Worte in allen Phasen der Promotion, ihr ist diese Arbeit gewidmet.

Jül-3133
November 1995
ISSN 0944-2952