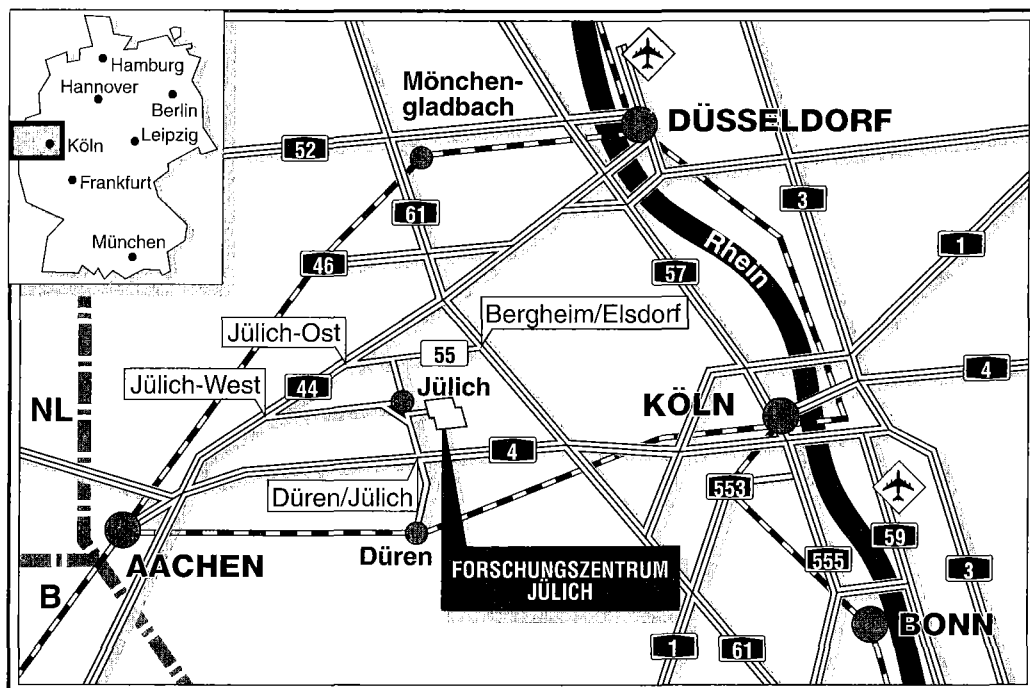


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Zur Kinetik atomarer Prozesse
auf der Pt(111)-Oberfläche**

Michael Hohage



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3255

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3255

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 : 833 556-70 kfa d

Zur Kinetik atomarer Prozesse auf der Pt(111)-Oberfläche

Michael Hohage

Abstract

The kinetics of the Pt(111)-surface has been analyzed by scanning tunneling microscopy (STM). Three qualitatively different types of kinetic mechanisms have been found to be active under the analyzed conditions: (i) various atomic hopping processes on the surface which determine the low temperature island growth, (ii) the incorporation of adatoms into the surface which takes place in addition during growth at temperatures above 400K, and (iii) the slip of dislocations caused by adsorbates.

The decisive atomic processes which determine the shapes of islands during the low temperature ($T < 300\text{K}$) growth of Pt on Pt(111) have been traced by the comparison of STM-measurements with kinetic Monte Carlo (MC)-simulations. The dendritic island shapes and the temperature dependence of the branch thickness of the islands grown up to 265K are reproduced accurately by implementing a strong asymmetry in the movement of onefold coordinated atoms. To explain the island shapes between 265K and 300K besides the movement of onefold coordinated atoms also the movement of the twofold coordinated step adatoms has to be taken into account.

During growth at higher temperatures ($T > 400\text{K}$) a reconstruction of the Pt(111)-surface appears: due to the naturally existing tensile stress, some of the deposited adatoms are incorporated into the surface layer resulting in a reconstructed surface. The atomic structure and the mesoscopic appearance of the reconstruction have been analyzed in detail. Furthermore the evolution of the reconstruction from its nucleation to a dense reconstruction network has been studied. The metastable character of this deposition induced reconstruction is evidenced by annealing experiments where at temperatures higher than 650K the thermal decay of the reconstruction takes place.

Finally the influence of adsorbates on the metastable reconstruction has been analyzed. It turns out that adsorbates (O, CO, and H) cause the lifting of the reconstruction even at low temperatures. The lifting of the reconstruction takes place by ejection of the previously incorporated Pt-atoms. These ejected atoms form atomic Pt-chains or small Pt-clusters on the surface, which have been analyzed in dependence of the adsorbate. In the case of H and CO the lifting process goes hand in hand with a strong mass transport inside the surface layer by dislocation slip.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelles	3
2.1	Die STM-Apparaturen	3
2.2	Präparation der Probe	4
2.3	Durchführung der Experimente	4
3	Monte-Carlo-Simulation	6
3.1	Prinzip der Monte-Carlo-Simulation	6
3.2	Anwendungsgebiete und Grenzen der Monte-Carlo-Simulation	9
4	Betrachtungen über das Verhalten der Adatome während der Deposition	11
4.1	Zustand der Pt(111)-Probe vor der Deposition	11
4.2	Situation während der Deposition	12
4.3	Atomare Sprungprozesse	14
5	Analyse der bei $T \leq 300\text{K}$ aktiven Sprungprozesse	16
5.1	Die Adatomdiffusion	16
5.2	Charakterisierung der gemessenen Inselformen	17
5.3	Simulation der Inselformen von 150K bis 265K	22
5.3.1	Erste Annahme: Nur die Adatomdiffusion ist aktiv	22
5.3.2	Zweite Annahme: Die Bewegung der lateral einfachkoordinierten Adatome ist erlaubt	23
5.3.3	Dritte Annahme: Die Beweglichkeit der lateral einfachkoordinierten Adatome ist asymmetrisch	25
5.4	Simulation der Inselformen von 280 bis 300K	30
6	Aufdampfinduzierte Rekonstruktion der Pt(111)-Fläche	37
6.1	Theoretische Überlegungen	37
6.2	Einführung in die Phänomenologie der Pt(111)-Rekonstruktion	39
6.3	Atomare Struktur der Rekonstruktion	42
6.3.1	Die Doppellinie	42
6.3.2	Der dunkle Stern und der U-Turn	45
6.3.3	Die Ellbogen und die hellen Rotoren	47
6.4	Nukleation der Rekonstruktion	50
6.5	Wachstum der Rekonstruktion und Bildung des Netzwerkes	55
6.6	Vergleich der Rekonstruktionen von fcc-(111)-Flächen	60
6.7	Thermische Aufhebung der Rekonstruktion	62

7	Wirkung von Adsorbaten auf die Rekonstruktion	67
7.1	Adsorption der untersuchten Gase	67
7.2	Aufhebung der Rekonstruktion bei niedrigen Temperaturen	69
7.2.1	U-Turn als Ausgangspunkt für die Auflösung der Rekonstruktion	71
7.2.2	Krise des Aufhebungsprozesses bei Erreichen eines dunklen Sterns	72
7.2.3	Zwei Wege aus der Krise	73
7.2.3.1	Zerstörung des dunklen Sterns	73
7.2.3.2	Verschiebung des dunklen Sterns	75
7.2.4	Beweglichkeit des Netzwerkes	76
7.3	Veränderungen der auf der Oberfläche entstandenen Strukturen	78
8	Zusammenfassung	82

Abbildungsverzeichnis

1	Schemazeichnung der temperaturvariablen STM-Apparaturen am Beispiel der heliumgekühlten STM-Apparatur	3
2	Modell der Pt(111)-Fläche	6
3	Auswirkungen der dreizähligen Symmetrie der Pt(111)-Fläche	7
4	Einfluß der zeitlich statistischen Deposition	8
5	Mögliche Plätze auf der (111)-Fläche	11
6	Zustand der Probe während der Deposition	13
7	Barrierenhöhen und Energieniveaus	14
8	Einsetzen der Nukleation	16
9	Inseln von 150K bis 265K	18
10	Messung der Ärmchendicke	19
11	Überzeichnung einer Insel mit der STM-Spitze	20
12	Korrektur der Ärmchendicke	21
13	Die Koordinationszahlen	21
14	“Hit and Stick“-Inseln	23
15	Inseln mit erlaubtem Umklapprozeß in beide Richtungen	24
16	Modell der Asymmetrie des Umklappens	25
17	Inseln mit asymmetrischem Umklapprozeß	26
18	Experiment und Simulation bei 245K	27
19	Das Verhalten an Stufen	28
20	Beweglichkeit der Dimere	29
21	Inselformen bei 280K und 300K	31
22	Sprungprozesse der zweifachkoordinierten Stufenadatome	32
23	Abhängigkeit der Inselform von der A-Stufenkantendiffusion und dem Austauschprozeß	33
24	Stufenkanten bei 300K und hoher Bedeckung	35
25	Simulation des Verhaltens der Stufenkanten bei 300K	35
26	Energetik der fcc-(111)-Flächen	37
27	Ein rekonstruiertes Gebiet	40
28	Rekonstruktion an einer Versetzung	41
29	Die Elemente der Rekonstruktion	41
30	Die Doppellinie	43
31	Atomare Abstände in einer Doppellinie	44
32	Der dunkle Stern und der U-Turn	46
33	Der helle Rotor	48
34	Eine Domäne von Rotoren gleichen Drehsinns	49
35	Energieniveaus und Barrieren bei der Bildung der Rekonstruktion	51
36	Keimbildung der Rekonstruktion	52
37	Erzeugung von Rekonstruktionskeimen durch Ionenbeschuß	54
38	Wachstum eines Rekonstruktionsringes	55
39	Wachstum der Rekonstruktion	56
40	Vernetzung der Doppellinien	58

41	Thermische Aufhebung des Rekonstruktionsnetzwerkes	63
42	“Retten” der Rekonstruktion durch Nachdampfen	65
43	Auswirkung der Adsorbate auf die Rekonstruktion	70
44	Die Aufhebung der Rekonstruktion durch O bei 215K	72
45	Die Aufhebung der Rekonstruktion durch H bei 142K	73
46	Herausspringen der Atome aus dem U-Turn	74
47	Perfektes Abbild des Netzwerkes (O bei 125K)	75
48	Verdichtung durch Materialentzug	76
49	Cluster-Reihen weisen auf verschobene dunkle Sterne hin	77
50	Sprungprozesse bei CO-Adsorption	79
51	Sprungprozesse bei O-Adsorption	80
52	Kugelmodell der atomaren Ketten	80

1 Einleitung

Die Erzeugung dünner Schichten findet in vielen technischen Bereichen Anwendung [1]. Die Anforderungen, die an die Oberflächen der Schichten gestellt werden, sind oft sehr unterschiedlich. Um beispielsweise eine möglichst gute Haftung zwischen verschiedenen Substanzen zu erreichen, ist eine durchmischte rauhe Grenzfläche erforderlich [2]. In der Halbleiterepitaxie hingegen soll das Durchmischen an Grenzflächen unterdrückt werden, die Übergänge zwischen den Schichten müssen scharf sein [3]. Ein weit verbreitetes Verfahren zur Herstellung von Dünnschichtsystemen ist die Molekularstrahlepitaxie, bei der die gewünschten Materialien aus der stark übersättigten Gasphase auf dem Substrat abgeschieden werden.

Um dünne Schichten nach Wunsch entwickeln zu können, ist die Kenntnis der zugrunde liegenden atomaren Prozesse notwendig. Diese Arbeit trägt zur Entschlüsselung einiger atomarer Prozesse bei, die während des Wachstums einer Schicht auftreten. Am Beispiel des homoepitaktischen Systems von Pt auf Pt(111) wird der Zusammenhang der Prozesse mit der entstandenen Morphologie der Fläche bei Bedeckungen im Submonolagenbereich herausgestellt.

Zunächst werden anhand eines Vergleichs einer Monte-Carlo-Simulation mit Rastertunnelmikroskopie (STM)-Messungen der Inseln dieses Systems bei niedrigen Temperaturen (150K bis 300K) die Sprungprozesse bestimmt, die nach dem Einsetzen der Diffusion einzelner Adatome aktiv werden. Die dabei angewandte Strategie ist, die Prozesse von ihrer Wirkung auf die Inseln her zu identifizieren, indem man von niedrigen Temperaturen kommend die einzelnen Prozesse schrittweise mit Erhöhung der Temperatur einschaltet. Die Sprungprozesse einfachkoordinierter Adatome an einer Insel erweisen sich als formbestimmend für die Inseln bis 245K, während für die Inseln bei höheren Temperaturen auch die Sprungprozesse der zweifachkoordinierten Atome von Bedeutung sind.

Während der Deposition des Platins bei Temperaturen oberhalb von 400K kommt es neben der Inselbildung zu einem völlig anderen Phänomen. Im quasistationären Zustand des Depositionsvorganges gibt die Oberfläche in Anwesenheit der übersättigten zweidimensionalen Adatomphase ihrer natürlicherweise existierenden Zugspannung durch den Einbau zusätzlicher Adatome in die Oberflächenlage nach. Es bildet sich eine metastabile Rekonstruktion der Pt(111)-Fläche. Diese Rekonstruktion wird ausführlich beschrieben, und eine detaillierte Analyse des Entstehungsprozesses sowie der thermischen Stabilität der Rekonstruktion wird gegeben.

Im letzten Teil der Arbeit wird das Verhalten der aufdampfinduzierten Pt(111)-Rekonstruktion bei Adsorption verschiedener Gase untersucht. Es zeigt sich dabei, daß die kinetische Hemmung für die Auflösung dieser metastabilen Rekonstruktion durch die Adsorption von O, H und CO nahezu vollständig aufgehoben wird. Die Unterschiede der Aufhebungsprozesse bei verschiedenen Adsorbaten werden diskutiert. Bei der Zerstörung der Rekonstruktion durch H wird ein erheblicher lateraler Massentransport induziert. Als Ursache für den Massentransport können zweifelsfrei Versetzungsgleiten und -klettern innerhalb der Oberflächenschicht festgemacht werden.

Im Anschluß an diese Einleitung werden zunächst die Apparaturen, an denen die STM-Messungen durchgeführt wurden, und die Monte-Carlo-Simulation kurz vorgestellt. Die zum Verständnis der Ergebnisse notwendigen theoretischen Überlegungen sind jeweils dem zugehörigen Kapitel vorangestellt.

2 Experimentelles

2.1 Die STM-Apparaturen

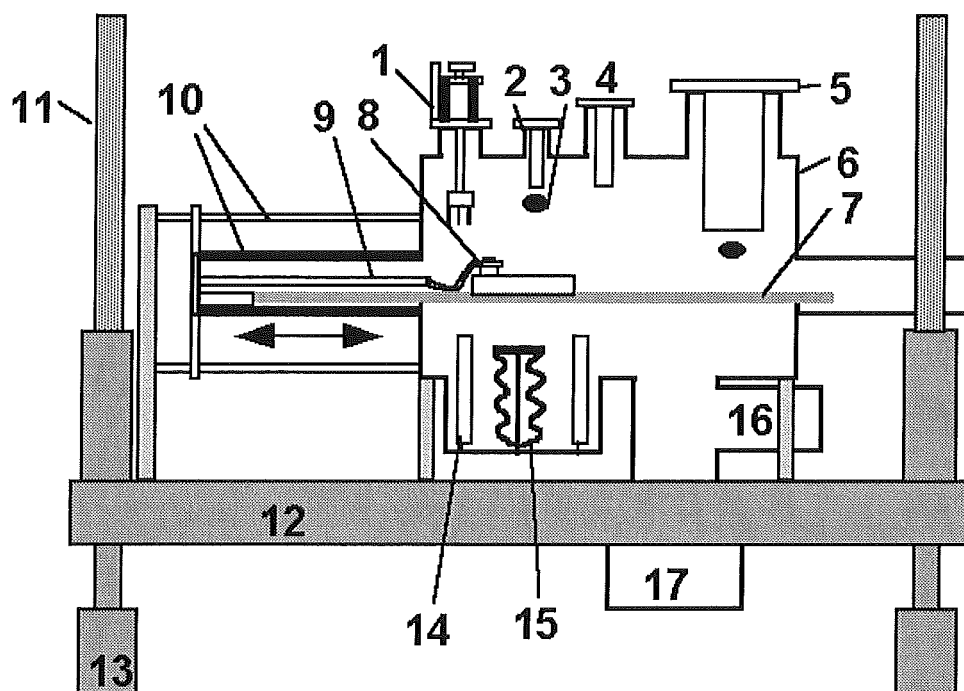


Abbildung 1: Schemazeichnung der temperaturvariablen STM-Apparaturen am Beispiel der heliumgekühlten STM-Apparatur

Rastertunnelmikroskop (STM) (1), Aufdampfofen (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), Titanverdampfer (15), Turbopumpe (16), Ionenzerstäuberpumpe (17) (entnommen aus [5]).

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sind an zwei temperaturvariablen STM-Apparaturen durchgeführt worden, die sich in der Leistungsfähigkeit ihrer Probekühlungen unterscheiden [4, 5, 6]. Während in der einen Apparatur die Probe mit Stickstoff auf Temperaturen um 130K gebracht werden kann, erreicht man in der anderen mit der Option, Helium als Kühlmittel zu benutzen, deutlich tiefere Probentemperaturen bis zu 20K.

Neben dem Hauptanalysegerät, dem Beetle-Type STM [7], sind die Apparaturen mit jeweils einem kombinierten LEED-Auger-System sowie einem Massenspektrometer bestückt (siehe Abb. 1). Zur Probenpräparation und zur Durchführung der Experimente dienen außerdem noch eine Ionenkanone, ein Aufdampfofen und ein Gaseinlaßsystem. Die Apparaturen sind im Detail in [4] (stickstoffgekühlt) und [5, 6] (heliumgekühlt) erklärt worden.

2.2 Präparation der Probe

Die Pt-Proben wurden nach dem Einbau in die Apparaturen durch viele Präparationszyklen (Zerstäubung mit Ar^+ -Ionen und Sauerstoffglühen) gereinigt. Zur weiteren Reinhaltung der Pt-Oberfläche während einer Experimentreihe hat sich folgendes Vorgehen unmittelbar vor jedem Experiment bewährt: Zunächst erhitzt man die Probe für etwa eine Minute auf 1270K. Dabei wird der größte Teil der Adsorbate von der Probe und in ihrer Umgebung desorbiert. Außerdem werden die oberflächennahen Volumenverunreinigungen in der Oberfläche angesammelt, um sie in weiteren Präparationsschritten entfernen zu können. Die Abtragung der nun stärker verunreinigten obersten Oberflächenschichten geschieht durch Zerstäubung mit 600eV Ar^+ -Ionen bei einer Probentemperatur von 820K. Während der Abtragung rauht die Fläche etwas auf. Um diesen unerwünschten Effekt rückgängig zu machen, ist ein nochmaliges kurzes Heizen der Probe auf 1270K nötig. Kohlenstoff, der gegebenenfalls noch auf der Probe zu finden ist, wird mit Sauerstoff bei 820K und einem Partialdruck von $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ abreagiert. Der überschüssige Sauerstoff wird dann durch Erwärmen der Probe auf 1070K desorbiert. Weder mit Augerelektronenspektroskopie noch mit dem STM sind nach dieser Präparation Verunreinigungen zu erkennen.

2.3 Durchführung der Experimente

Bei der überwiegenden Zahl der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde Platin auf die Pt(111)-Fläche deponiert. Dazu wird im Aufdampfofen ein vorgereinigtes Platinplättchen, das etwa 6cm von der Probe entfernt ist, durch Elektronenbeschuß auf Temperaturen zwischen 1650K und 1900K gebracht. Bei diesen Temperaturen sind Depositionsraten von 10^{-4} bis 10^{-2} Monolagen pro Sekunde (ML/s) möglich. Während der Deposition wird die Probe konstant auf einer bestimmten Temperatur gehalten. Nach Beendigung der Deposition wird die Probe sofort auf eine deutlich niedrigere Temperatur abgekühlt, um die Veränderungen, die sich durch thermisches Ausheilen der Morphologie ergeben, zu minimieren. Die aufgebrachte Pt-Menge beträgt in den meisten Fällen 0,1 bis 0,2 ML.

Bei dem Typ von Experimenten, die im letzten Kapitel vorgestellt und analysiert werden, handelt es sich um Kombinationsexperimente. Zunächst wird, wie oben beschrieben, bei etwa 600K ein Depositionsexperiment durchgeführt; als Folge rekonstruiert die Fläche. Im nächsten Schritt wird über das Gaseinlaßsystem bei niedrigen Probentemperaturen (zwischen 134K und 300K) ein Gas in die Kammer eingelassen,

und die Probe wird einem konstanten Gasdruck für eine vorgegebene Zeit ausgesetzt. Die Auswirkungen des adsorbierten Gases können daraufhin in situ mit dem STM beobachtet werden.

3 Monte-Carlo-Simulation

3.1 Prinzip der Monte-Carlo-Simulation

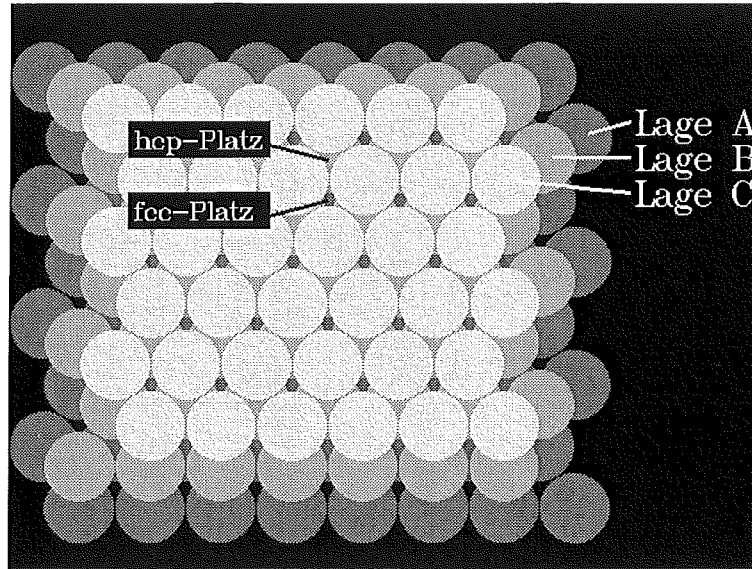


Abbildung 2: Modell der Pt(111)-Fläche

Die Atome der Pt(111)-Fläche sind hexagonal angeordnet. Die Symmetrie der Oberfläche ist jedoch nur dreizählig, da benachbarte Dreifachmuldenplätze nicht äquivalent sind (fcc- und hcp-Plätze).

Die Monte-Carlo-Simulation ist entwickelt worden, um durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen die atomaren Sprungprozesse, die während des Wachstums von Pt auf Pt(111) von Bedeutung sind, zu identifizieren und ihre Aktivierungsbarrieren zu bestimmen.

Monte-Carlo-Simulationen eignen sich dann gut zur Analyse des Kristallwachstums, wenn die Parameter der einzelnen Prozesse vorher eingegrenzt werden können. Üblicherweise geschieht dies anhand theoretischer Rechnungen oder vereinfachter Modellannahmen. Die auf diese Art extrahierten Parameter sind häufig unrealistisch (siehe z.B. die Diskussion in [8]). Um der Wirklichkeit möglichst nahe zu kommen, wird in dieser Arbeit eine enge Kombination von Experiment und Simulation durchgeführt, bei der die einzelnen Parameter von niedrigen Temperaturen ausgehend entschlüsselt werden.

Da die auftretenden Sprungprozesse mit der Symmetrie der zu untersuchenden Fläche korreliert sind, ist es notwendig, die reale Symmetrie weitestgehend in die Simulation miteinzubeziehen. Im Fall der (111)-Oberfläche von Platin, eines fcc-Kristalls, sind die Atome hexagonal angeordnet (siehe Abb. 2). Folglich wurde für die möglichen

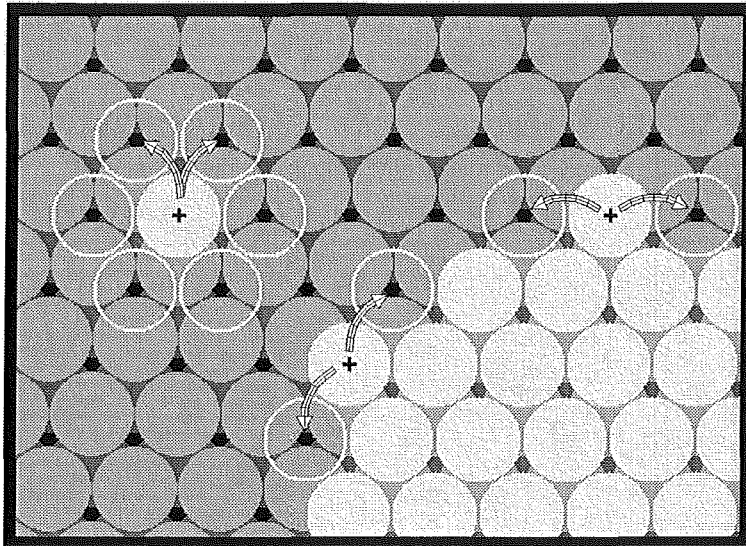


Abbildung 3: Auswirkungen der dreizähligen Symmetrie der Pt(111)-Fläche
 Während die Brechung der hexagonalen Symmetrie keine Auswirkung auf die Isotropie der Adatomdiffusion hat (alle sechs Richtungen sind gleichberechtigt), führt die nur dreifache Symmetrie zu Anisotropien in der Beweglichkeit von Atomen an Stufenkanten: Es gibt je nach Orientierung der Stufenkante unterschiedliche Sprungpfade (die jeweiligen Nachbarplätze sind als helle Ringe dargestellt).

Plätze der Atome in der Monte-Carlo-Simulation ein hexagonales Gitter gewählt. Wie man in dem Modell erkennt, gibt es auf der realen Kristalloberfläche aufgrund der Stapelung der Kristallagen eine Brechung der hexagonalen Symmetrie. Es existieren außer den fcc-Plätzen, die bei normaler Stapelung des Pt-Kristalls von den Atomen besetzt werden, noch die hcp-Plätze, die der hexagonal dichtesten Kugelpackung entsprechen. Die Oberfläche des Platinkristalls ist also nur von dreizähliger Symmetrie.

Wie aus Feldionenmikroskop (FIM)-Messungen bekannt ist, können sich die Adatome auf einer (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls sowohl auf fcc- als auch auf hcp-Plätzen befinden [9]. Eine Vereinfachung in der Simulation besteht darin, nur Sprünge von fcc- zu fcc-Platz zu betrachten. Trotz dieser Vereinfachung wird daß reale Adsorptionsverhalten der Adatome an Inseln richtig wiedergegeben, da die Atome in Inseln immer auf fcc-Plätzen liegen [10]. Wie man aus dem Kugelmodell (Abb. 3) erkennt, bleibt damit die nur dreizählige Symmetrie der Unterlage ohne Auswirkungen auf die Adatomdiffusion: Um von einem fcc-Platz zu einem benachbarten fcc-Platz zu gelangen, werden die Atome auf jeden Fall über einen hcp-Platz springen. Damit kann ein Adatom jeden der sechs benachbarten fcc-Plätze mit gleicher Wahrscheinlichkeit erreichen; die Diffusion ist isotrop.

Anders sieht es jedoch aus, wenn man die Sprünge eines Atoms entlang des Randes einer Insel oder Stufe betrachtet. Wie aus dem Modell in Abb. 3 ersichtlich, kann es

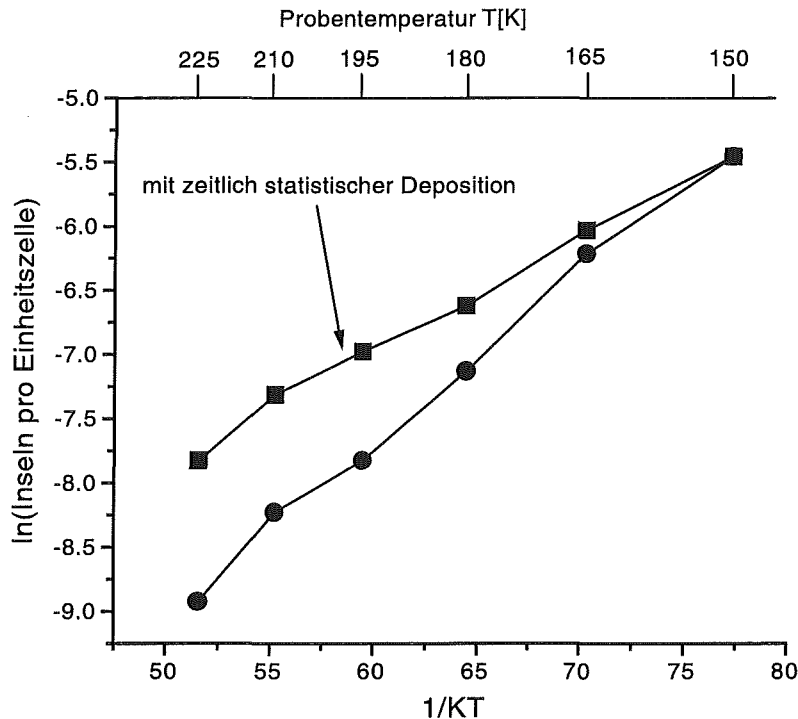


Abbildung 4: Einfluß der zeitlich statistischen Deposition

Die Anzahl der auf dem Simulationsfeld nukleierten Inseln steigt vor allem bei höheren Temperaturen deutlich durch Berücksichtigung der auch zeitlich statistischen Deposition und erreicht damit die experimentell ermittelten Werte.

jetzt aufgrund der Stapelung auf einem Typ (fcc oder hcp) der Dreifachmuldenplätzen deutliche Unterschiede bei Prozessen geben, die bei Stapelung auf On-Top-Plätzen völlig identisch wären (siehe die beiden mit Pfeilen markierten Diffusionspfade entlang der Stufenkanten). Tatsächlich weisen sie aber erhebliche Unterschiede auf, da im einen Fall der Diffusionspfad über einen hcp-Platz und Brückenplätze verläuft, im anderen Fall das Atom jedoch über einen ungünstigen On-Top-Platz springen muß, wenn seine Bindungen zur Stufe nicht gänzlich gebrochen werden sollen. In der Monte-Carlo-Simulation auf hexagonalem Gitter muß man dies also berücksichtigen, indem man für solche Prozesse immer zwei Aktivierungsenergien ansetzt.

Die Nachahmung des Depositionsexperiments besteht darin, auf dieses hexagonale Gitter, das maximal $3 \cdot 10^4$ fcc-Plätze beinhaltet, statistisch Atome zu deponieren. Während der Deposition versuchen sich die schon auf dem Gitter befindlichen Atome zu bewegen. Vergewenwärtigt man sich die Situation, die auf einem so kleinen Oberflächenausschnitt der realen Probe während der Deposition herrscht, so ist klar, daß nicht nur der Platz, auf den ein Atom fällt, zufällig ist, sondern daß ebenso die zeitlichen Abstände, die zwischen dem Eintreffen zweier Atome vergehen, statistisch verteilt sind. Die Einbeziehung der in Raum und Zeit statistischen Deposition beeinflusst

das Nukleationsverhalten in der Monte-Carlo-Simulation deutlich. Deponiert man auch statistisch in der Zeit, kommt es vor, daß zwei Atome fast gleichzeitig den Flächenausschnitt (bzw. das Simulationsfeld) erreichen. Diese Atome können sich nun finden und einen Keim bilden. Damit hat sich die Nukleationswahrscheinlichkeit gegenüber dem Fall gleicher Zeitintervalle zwischen der Ankunft zweier Atome erhöht: Im Fall konstanter Zeitabstände bricht die Nukleation ab, falls dem Atom genügend Zeit bleibt, schon existierende Inseln zu erreichen, bevor das nächste Atom, mit dem es einen Keim bilden könnte, den Flächenausschnitt erreicht. In der Tat hat die Einbeziehung der zeitlich statistischen Deposition, gerade wenn auf dem Simulationsfeld wenige Inseln existieren (also bei höheren Temperaturen), einen erheblichen Effekt auf die Inseldichte (siehe dazu Abb. 4). Um das richtige Nukleationsverhalten und damit die Inselgröße nachzuahmen, muß also auch in der Monte-Carlo-Simulation statistisch in Raum und Zeit “deponiert” werden.

Die Wahrscheinlichkeiten, ob und wie sich die Atome auf der Fläche im Zeitintervall zwischen der Ankunft weiterer Atome bewegen, werden durch die Barrierenhöhen und Vorfaktoren der verschiedenen Sprungprozesse und durch die Probertemperatur bestimmt (siehe Kap. 4.3). Allen physikalisch sinnvollen Sprungprozessen können plausible Barrieren zugewiesen werden. In der hier verwendeten Monte-Carlo-Simulation werden atomare Sprungprozesse von Atomen berücksichtigt, die lateral maximal drei Nachbarn besitzen. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse mußten in der Regel jedoch nur die Prozesse berücksichtigt werden, die lateral maximal zweifachkoordinierte Atome betreffen, da die Temperaturen bis 300K nicht ausreichen, um die Bewegung dreifachkoordinierter Atome zu bewirken.

Wie man sehen wird, gibt es bei tiefen Temperaturen dendritische Inseln mit relativ schmalen Ärmchen. Atome, die auf die Ärmchen der Inseln fallen, werden in der Simulation auf den naheliegendsten freien Platz am Rand der Inseln springen. Damit wird das experimentell beobachtete Verhalten, daß in dem hier untersuchten Temperaturbereich bis 0,2ML noch keine Nukleation auf den Inseln stattfindet und daß man sich im Regime des “wiedereintretenden Schicht-für-Schicht-Wachstums” befindet [11, 12], berücksichtigt.

3.2 Anwendungsgebiete und Grenzen der Monte-Carlo-Simulation

Die Monte-Carlo-Simulation ist eine sehr leistungsfähige Methode zur Eingrenzung von Prozessen, die für die Erklärung bestimmter Effekte in Frage kommen. Ihre Stärke

ist dabei nicht, direkt einen bestimmten Prozeß als Ursache für einen Effekt zu beweisen, sondern vielmehr andere Prozesse auszuschließen, die nach vorangegangenen Überlegungen plausibel erschienen. Hat man einen bestimmten Prozeß identifiziert, so läßt sich durch Vergleich der Monte-Carlo-Simulation mit dem Experiment auch dessen Energiebarriere relativ genau bestimmen. Darauf aufbauend kann man sukzessiv andere aktive Prozesse aufdecken.

Die Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen müssen allerdings kritisch betrachtet werden, falls sie Phänomene nachzuahmen versuchen, ohne daß die Vorauswahl möglicher Prozesse in ausreichender Weise getroffen werden kann. In diesem Fall kann man bei Übereinstimmung von Experiment und Simulation lediglich einen Parametersatz vorschlagen, der neben anderen möglichen Parametersätzen in der Lage ist, ein Phänomen zu erklären. Die Aussagekraft der Simulation ist dann jedoch eingeschränkt.

4 Betrachtungen über das Verhalten der Adatome während der Deposition

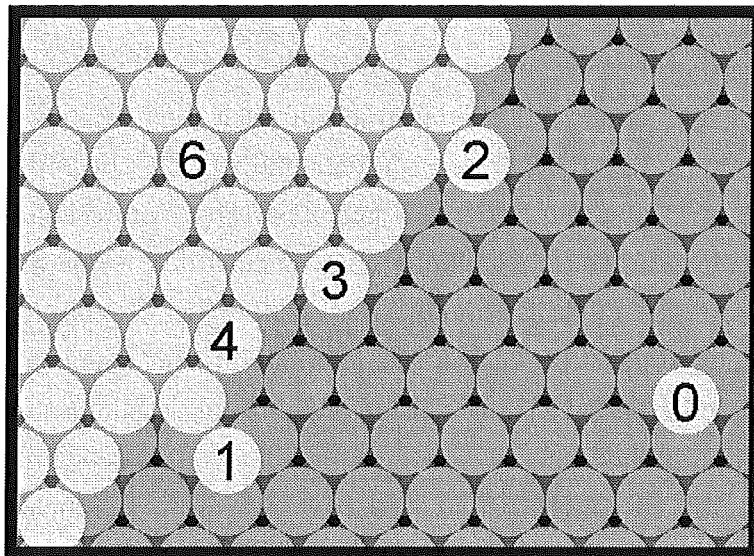


Abbildung 5: Mögliche Plätze auf der (111)-Fläche

Grundsätzlich kommen folgende im Modell mit der Zahl ihrer Nachbarn in der Ebene markierten Atompositionen für die Oberflächenatome in Frage: Atom in der Oberfläche (6), Stufenatom (4), Atom in der Halbkristallage (3), Stufenatom (2), einfach an einer Stufe gebundenes Atom (1) und freies Adatom (0).

Um sich dem Ziel dieser Arbeit, der Zuordnung von atomaren Prozessen und ihren Auswirkungen auf die Morphologie während des Wachstums, widmen zu können, ist es notwendig, sich zunächst genauer mit der Wachstumssituation auf einem Einkristall auseinanderzusetzen.

In Abb. 5 sind mögliche Plätze, die ein Oberflächenatom einnehmen kann, mit der Anzahl der Nachbaratome in der Ebene markiert (die drei Nachbarn, die jedes Atom in der Unterlage hat, wenn es auf einem regulären Platz sitzt, sind nicht mitgezählt worden). Auf der (111)-Fläche ist die Differenz der lateralen Nachbarn des Atoms in der Oberfläche (sechs Nachbarn) und des Adatoms (kein Nachbar) größer als auf jeder anderen fcc-Fläche. Der Adatomzustand ist in diesem Fall besonders ungünstig.

4.1 Zustand der Pt(111)-Probe vor der Deposition

Bei den im Vergleich zur Schmelztemperatur relativ niedrigen Probertemperaturen, die für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Depositionsexperimente benutzt

worden sind ($T < 700K \approx 0,35T_m(\text{Schmelztemperatur})$), ist der Dampfdruck oberhalb des Pt- Kristalls extrem niedrig. Selbst bei 700K ergibt eine Extrapolation der Dampfdruckkurve [13] nur einen Dampfdruck von $P_{700K} \approx 1 \cdot 10^{-23} \text{mbar}$.

Der Zustand der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich unter Zuhilfenahme von Experimenten folgendermaßen ableiten: Bei Temperaturen unterhalb von 400K sind zuvor aufgebrachte Adatominseln auch über lange Zeiträume hinweg nicht in der Lage, ihre Gleichgewichtsform anzunehmen. Das bedeutet, daß bei 400K in Abwesenheit von Deposition weder mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit Stufenadatome noch Adatome auftreten, denn die Existenz einer der beiden Spezies würde eine Formänderung der Adatominseln ermöglichen. Bei 400K ist also ohne Deposition nicht nur die Pt-Gasphase praktisch unbesetzt, sondern sämtliche Wahrscheinlichkeiten, ein Atom in einem ungünstigeren Zustand als dem der Halbkristallage zu finden, sind sehr gering. Die Dominanz der inneren Energie über den bei diesen Temperaturen noch vernachlässigbaren Entropieterm ist so stark, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Atom in einem anderen als dem zumindest lokal günstigsten Zustand zu finden, extrem klein ist.

Im Temperaturbereich zwischen 450K und 600K beobachtet man auf langer Zeitskala eine gewisse Formausheilung vorher erzeugter Adatominseln. Um einen solchen Effekt hervorzurufen, muß der Stufenadatomzustand ausreichend populierte sein.

Oberhalb von 600K gibt es dann auch Adatome in ausreichender Zahl, um in Experimenten meßbare Effekte hervorzurufen: Zwischen 600K und 700K setzt sowohl die Ostwald-Reifung von Adatominseln als auch die Formequilibrierung von Leerstelleninseln ein.

Der Zustand der Probenoberfläche vor der Deposition ist zumindest bei Temperaturen unterhalb von 400K nach den obigen Überlegungen im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß sie sehr glatt ist (fast alle Atome befinden sich auf den günstigsten Plätzen) und monoatomare Stufen aufweist, die ebenfalls relativ glatt sind. Der mittlere Abstand der Stufen beträgt etwa 1000Å-4000Å.

4.2 Situation während der Deposition

Bringt man den Pt-Kristall in einen Pt-Atomstrahl beziehungsweise in eine übersättigte Pt-Gasphase, schlagen sich Pt-Atome aus der Gasphase auf der Kristalloberfläche nieder. Sie adsorbieren in aller Regel als freie Adatome, die lediglich dreifachkoordiniert zur Unterlage sind, lateral aber keine Nachbarn besitzen (siehe Abb. 5). Die

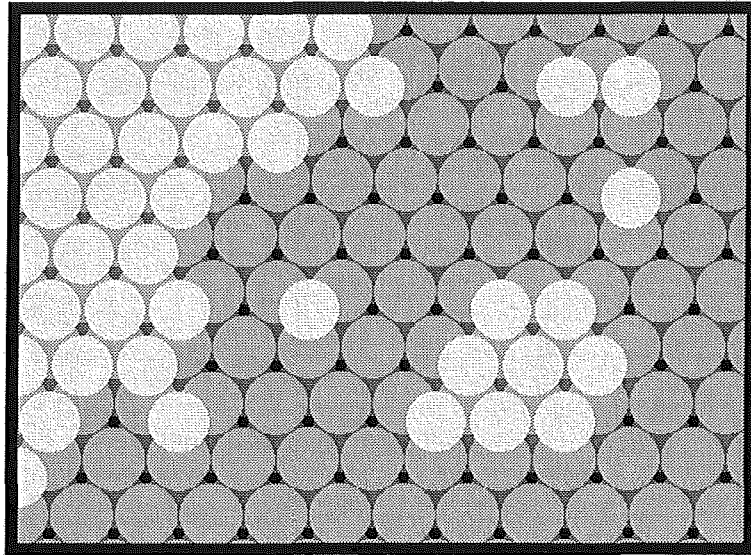


Abbildung 6: Zustand der Probe während der Deposition

Aufgrund der eingeschränkten Mobilität erreicht bei niedrigen Temperaturen nur ein Teil der Adatome die präexistenten Stufen. Es kommt zu einer deutlich erhöhten Adatomdichte und zur Nukleation von Adatominseln sowie zur kinetischen Aufräuhung der Stufen.

übersättigte Pt-Gasphase in Probennähe führt also zur Übersättigung der zweidimensionalen Adatomphase. Das weitere Schicksal der Adatome hängt von der Kinetik des Systems ab. Reicht die Mobilität der Adatome dazu aus, die präexistenten Stufen zu erreichen, so daß alle Atome ihren optimalen Platz finden können, spricht man von Wachstum nahe dem Gleichgewicht. In diesem Fall kommt es zur Stufenwanderung, und die Morphologie der Fläche ändert sich nicht. Der Zustand des Systems bleibt nahe am Gleichgewicht, da die Beweglichkeit der Atome ausreicht, um das aufgrund der Deposition herrschende Ungleichgewicht auszugleichen.

Selbst bei den in dieser Arbeit benutzten kleinen Depositionsraten von 10^{-2} bis 10^{-4} ML/s (entspricht nur 0,7 bis 70 μm /Jahr) befindet man sich jedoch im Wachstumsbereich weit weg vom Gleichgewicht. Der Pt-Druck oberhalb der Probe beträgt bei diesen Raten 10^{-7} bis 10^{-9} mbar und es ergeben sich damit sogar bei einer Probentemperatur von 700K Übersättigungen oberhalb von 10^{14} . Die Morphologie wird nicht mehr durch das Minimum der freien Energie, sondern durch die unter den jeweiligen Bedingungen erlaubten oder gehemmten kinetischen Prozesse bestimmt. Die Barrierenhöhen der einzelnen kinetischen Prozesse entscheiden, welche Prozesse bei einer bestimmten Temperatur auf einer bestimmten Zeitskala mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit stattfinden.

Die Abb. 6 gibt schematisch die Situation während des Wachstums bei niedrigen Temperaturen wieder: Die Platinatome adsorbieren auf der Kristalloberfläche überwie-

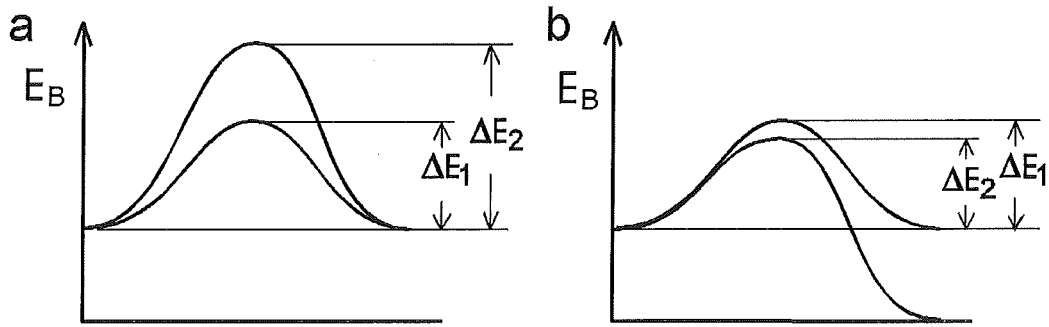


Abbildung 7: Barrierenhöhen und Energieniveaus

In (a) ist die Barriere für den Sprung eines Atoms dargestellt, dessen Start und Zielplatz auf gleichem Energieniveau liegen. Die Barrierenhöhe ΔE hängt von dem Energieniveau am ungünstigsten Ort des Sprungweges ab. Bei anderer Geometrie des Sprungpfades ändert sich im allgemeinen die Barrierenhöhe. In (b) ist der Effekt eines tieferen Endzustandes schematisch dargestellt. Ein tieferer Endzustand wird im allgemeinen die Barrierenhöhe ΔE bei sonst geometrisch gleichem Sprungweg reduzieren, da das Atom am ungünstigsten Punkt des Sprungweges schon den günstigeren Endzustand "spürt".

gend als Adatome. Sie können sich nur langsam bewegen. Die meisten Adatome werden auf andere Atome treffen und Inseln bilden, einige können aber auch Stufen erreichen. Je nach Mobilität der Atome entlang der Stufenränder werden die Stufen mehr oder weniger rauh sein.

4.3 Atomare Sprungprozesse

Auf einer Kristalloberfläche sind die kinetischen Prozesse klar definierbar, da es sich hier im wesentlichen um eindeutige Sprungprozesse von Adatomen handelt. Die Atome springen von einem Gitterplatz zu einem anderen und überwinden dabei eine energetische Barriere. Die Barrierenhöhe ist zum einen durch die Differenz zwischen den Energieniveaus der Ausgangsposition des Atoms und des ungünstigsten Ortes des Sprungpfades bestimmt. Man kann davon ausgehen, daß die Barrierenhöhe um so größer ist, je mehr Bindungen zu bestehenden Nachbarn gebrochen bzw. gedehnt werden müssen, um zum ungünstigsten Punkt des Sprungpfades zu gelangen. Zum anderen wird der Endzustand Einfluß auf die Barrierenhöhe haben, da man erwarten kann, daß die Barriere mit zunehmend günstigerem Endzustand niedriger wird (siehe Abb. 7). Generell gilt bei bekannter Barrierenhöhe für die Frequenz ν , mit der ein bestimmter Sprungprozeß stattfindet:

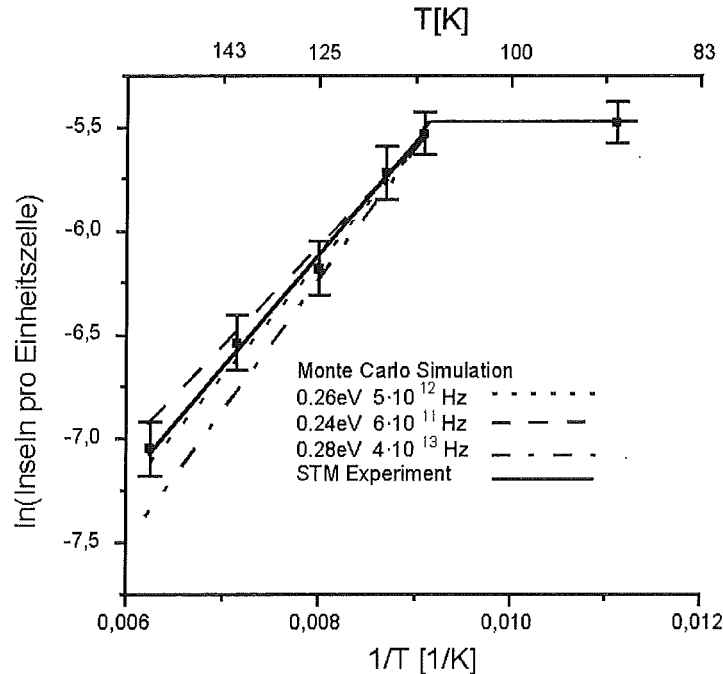
$$\nu = \nu_0 \cdot e^{(-\frac{E_B}{kT})}$$

ν_0 : Versuchsfrequenz; E_B : Barrierenhöhe; k : Boltzmann-Konstante; T : Temperatur

Der Exponentialterm gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein bestimmtes Atom die nötige Energie zum Überschreiten der Barriere der Höhe E_B besitzt. Einzige Voraussetzung ist, daß die Atome Boltzmann-verteilt sind. Die Versuchsfrequenz ν_0 ist die Häufigkeit, mit der das System versucht, die Energie des Atoms zu ändern. Da dies im wesentlichen durch Phononen geschieht, wird in der Regel als gute Näherung die Frequenz der Gitterschwingung, die in der Größenordnung von 10^{13}Hz liegt, als Versuchsfrequenz benutzt.

5 Analyse der bei $T \leq 300\text{K}$ aktiven Sprungprozesse

5.1 Die Adatomdiffusion



Abbildungung 8: *Einsetzen der Nukleation*

Mit $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ und $E = 0,26 \text{ eV}$ als Parameter der Adatomdiffusion wird die Übereinstimmung der Monte-Carlo-Simulation sowohl mit dem experimentell gemessenen Einsatzzpunkt der Nukleation bei 110K als auch mit dem weiteren Verlauf der Inseldichte bis 180K erreicht (entnommen aus [14]).

Um die einzelnen atomaren Sprungprozesse mit den dazugehörigen Aktivierungsenergien bestimmen und ihre Wirkung auf die Morphologie der Oberfläche zuordnen zu können, ist es sinnvoll, wenn nicht sogar notwendig, diese Analyse von niedrigen Temperaturen her durchzuführen. Da die Frequenz, mit der ein Sprungprozesse stattfindet, gemäß des Boltzmann-Terms exponentiell von der reziproken Temperatur abhängt, gibt es eine Temperatur, bei der alle Prozesse auf der Zeitskala der Experimente eingefroren sind. Auf der $\text{Pt}(111)$ -Fläche sieht man mit dem STM nach Deposition geringer Mengen Platin ($0,42\% \text{ ML}$) bei 20K keinerlei Bewegung auf der Probe. Die Anzahl der mit dem STM beobachtbaren Objekte stimmt mit der Menge der deponierten Atome überein, das heißt die beobachteten Objekte sind einzelne Adatome.

Deponiert man die gleiche Platinmenge bei schrittweise höheren Temperaturen und ermittelt die Objektdichte jeweils bei 20K mit dem STM, so stellt man fest, daß bei Depositionstemperaturen oberhalb von 110K die Dichte als Folge der aktiv werdenden

Adatomdiffusion sinkt. Die beobachtete Inseldichte fällt mit steigender Depositionstemperatur von 110K bis 180K exponentiell ab (siehe Abb. 8). Aus dem Vergleich dieser experimentellen Daten mit der Monte-Carlo-Simulation konnten die Parameter des einzigen für diesen Abfall in der Inseldichte verantwortlichen Prozesses, der Adatomdiffusion, bestimmt werden ($\nu_0 = 5 \cdot 10^{12 \pm 0,5} \text{ Hz}$, $E = (0,26 \pm 0,01) \text{ eV}$) [6, 14]. Diese Werte sind durch unabhängige Konsistenzmessungen sowohl der Bedeckungsabhängigkeit der Inseldichte bei konstanter Temperatur als auch der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsinseldichte bestätigt worden. Durch den Vergleich von Experiment und Simulation ist es erstmals gelungen, die Parameter der Adatomdiffusion mit einer solchen Präzision zu bestimmen.

5.2 Charakterisierung der gemessenen Inselformen

Die Experimente zur Analyse der Adatomdiffusion waren durch die Wahl einer sehr geringen Menge deponierter Atome (0,42%ML) speziell an die Analyse dieses Prozesses angepaßt. Um andere Prozesse zu untersuchen, braucht man, abgesehen von den höheren Temperaturen, größere Aggregate, an deren Rändern die Adatome, die einfach oder auch mehrfach zum Aggregat koordiniert sind, Sprungprozesse durchführen können. Sobald ein Prozeß mit ausreichender Wahrscheinlichkeit stattfindet, sollte dieser nachhaltigen Einfluß auf die Inselform haben [15]. Zur Erzeugung ausreichend großer, aber noch gegenseitig weitgehend unbeeinflusster Inseln hat sich bei den Temperaturen von 150K bis 285K eine Bedeckung von ungefähr 0,1ML bewährt. Die bei diesen Experimenten gewählte Depositionsrate beträgt $5 \cdot 10^{-4} \text{ ML/s}$.

Die Abb. 9 zeigt die Adatominseln, die während der Deposition von 9,4%ML Platin bei Temperaturen von 150K bis 265K entstanden sind. Offensichtlich nimmt die Inseldichte mit steigender Temperatur ab. Diese Abnahme hat ihre Ursache in der immer schneller werdenden Adatomdiffusion und ist konsistent mit den für die Adatommigration bestimmten Werten. Weiter erkennt man, daß die Inseln aus Ärmchen einer weitgehend gleichmäßigen Dicke zusammengesetzt sind. Die Orientierung der Inseln im gesamten Temperaturbereich ist nicht zufällig, sondern die Ärmchen wachsen vorwiegend in die $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen, so daß die Inseln als dendritisch betrachtet werden können.

Für einen quantitativen Vergleich der dendritischen Inseln mit der Monte-Carlo-Simulation eignet sich die Auswertung der Ärmchendicken und der sich daraus ergebenden mittleren lateralen Koordinationszahl der Atome der Inseln.

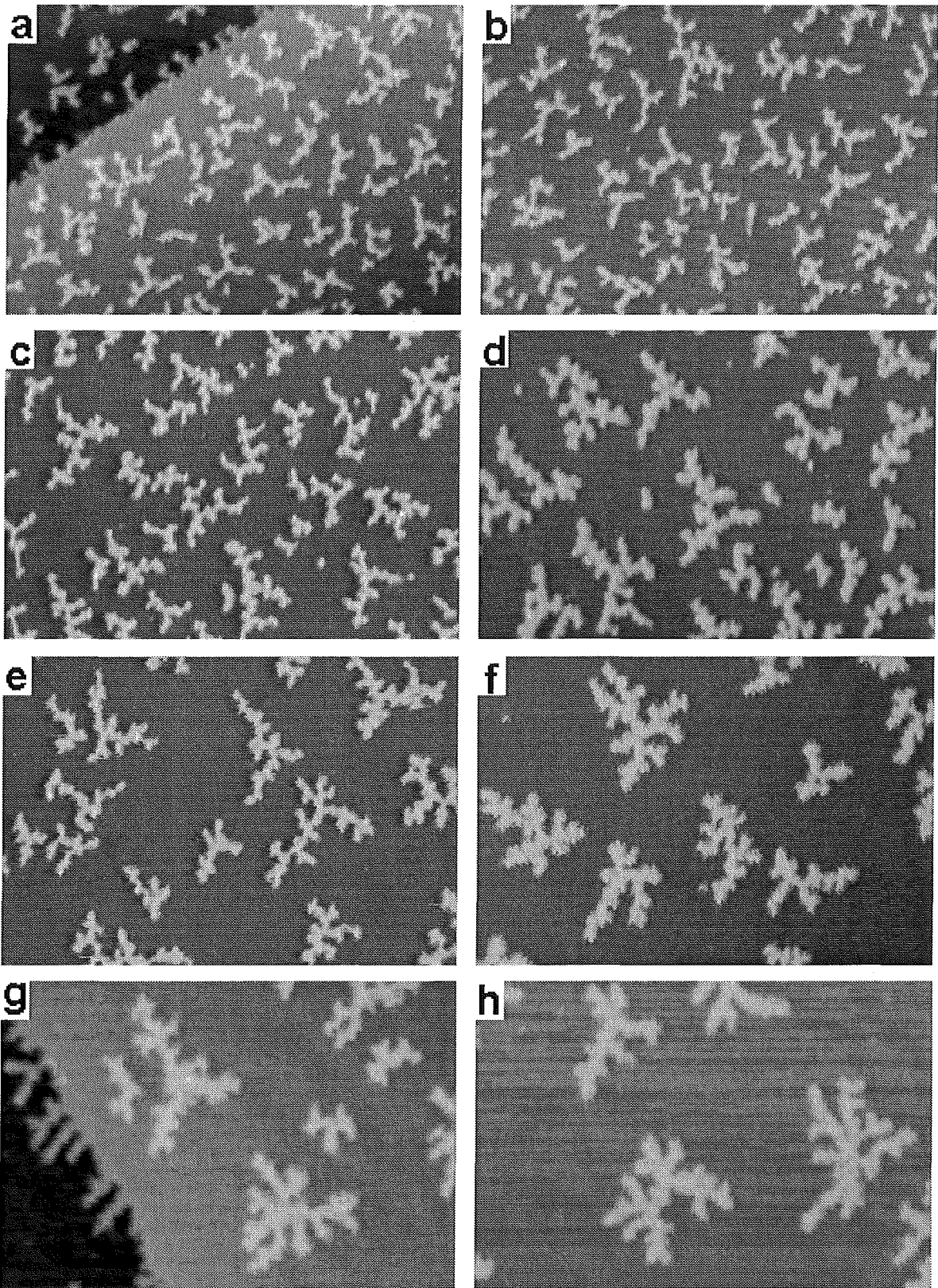


Abbildung 9: Inseln von 150K bis 265K

Die STM-Bilder geben die nach Deposition von $(9,4 \pm 0,5)\%ML$ bei Temperaturen von 150K (a), 165K (b), 180K (c), 195K (d), 210K (e), 225K (f), 245K (g) und 265K (h) entstandenen Inseln wieder. $R = 5 \cdot 10^{-4} ML/s$, Bildgröße : jeweils $800\text{\AA} \times 550\text{\AA}$.

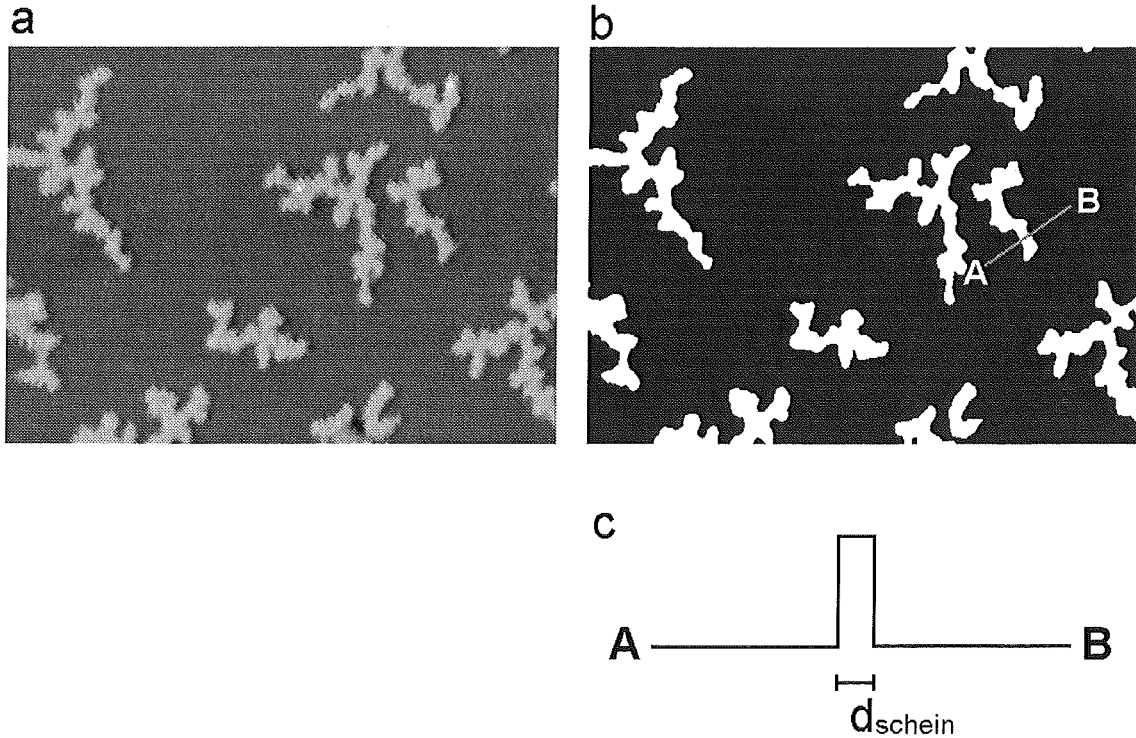


Abbildung 10: Messung der Ärmchendicke

Ein Grauwertbild (a) wird in ein Binärbild umgewandelt (b). Mit Hilfe von Linienprofilen wird die Ärmchendicke d_{schein} der Inseln ermittelt (c). Bildgröße : $500\text{\AA} \times 380\text{\AA}$.

Bei der Bestimmung der Ärmchendicken aus den STM-Grauwertbildern (siehe Abb. 10) führt die Überzeichnung der Ärmchen aufgrund der STM-Spitze zu einem erheblichen systematischen Fehler [16]. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb. 11 a) exemplarisch eine simulierte Insel gezeigt, die in b), c) und d) so wiedergegeben wird, als ob sie mit verschiedenen STM-Spitzen überzeichnet worden wäre. Im Extremfall wird der gesamte optische Eindruck der Inselnform verfälscht. Die gemessene scheinbare Ärmchendicke d_{schein} ist gegeben durch $d_{schein} = d_{wahr} + 2 \cdot \Delta d$.

Der systematische Fehler in der Ärmchendickenbestimmung, der durch die Überzeichnung verursacht wird, lässt sich jedoch, falls die Überzeichnung nicht anomal groß ist, mit einem einfachen Verfahren korrigieren: Die wahre Bedeckung ist bei diesen Experimenten sehr genau bekannt und liegt bei $\Theta_{wahr} = (9,4 \pm 0,5)\%$ einer ML. Die präzise Angabe der wahren Bedeckung ist möglich, weil die Bedeckung bei hohen Temperaturen, bei denen die Inseln deutlich größer und kompakter sind und dadurch die Überzeichnung vernachlässigbar ist, geeicht worden ist. Mißt man aber die scheinbare Bedeckung Θ_{schein} anhand der STM-Bilder durch Ermittlung der hell dargestellten Inselfläche, erhält man Werte, die für die verschiedenen Bilder zwischen 13% und 17% schwanken. Da die Ärmchen der Inseln deutlich länger als breit sind, kann man die

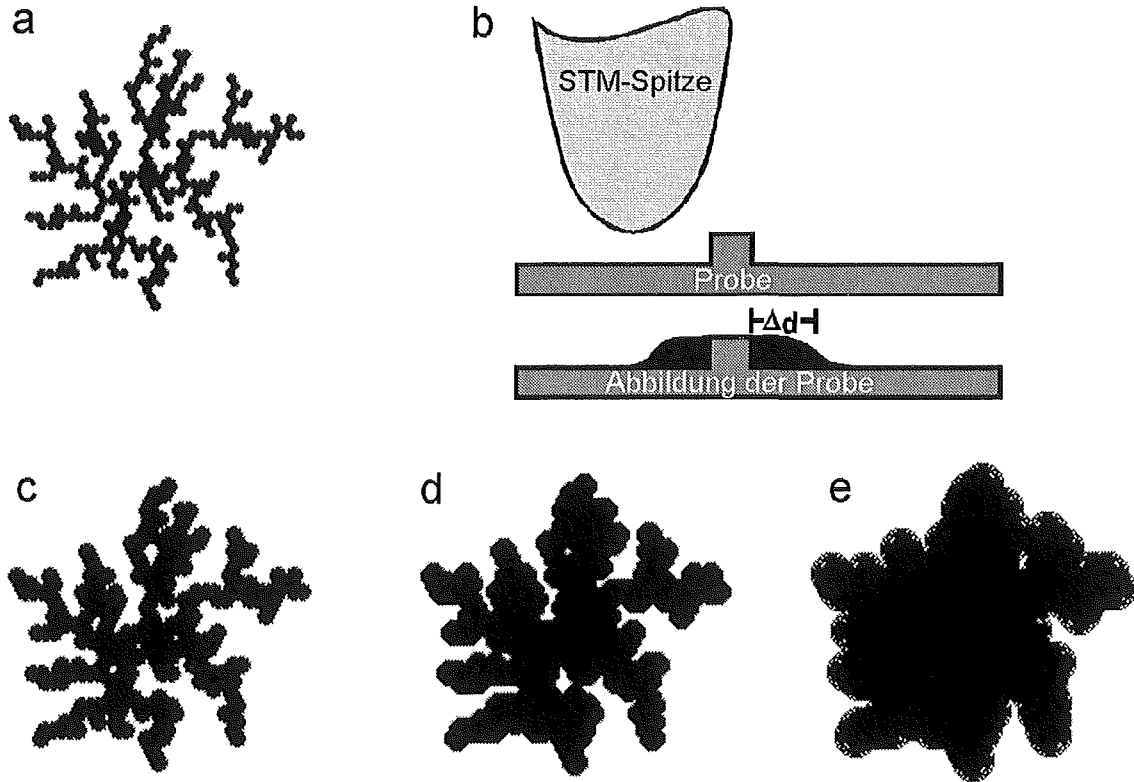


Abbildung 11: Überzeichnung einer Insel mit der STM-Spitze

(a) Eine mit der Simulation erzeugte Insel würde mit der STM-Spitze um $2 \cdot \Delta d$ überzeichnet (b) und wie in (c) ($\Delta d = 2 \text{ \AA}$), (d) ($\Delta d = 4 \text{ \AA}$) oder (e) ($\Delta d = 8 \text{ \AA}$) abgebildet werden.

gemessenen Ärmchendicken wie folgt korrigieren:

$$d_{\text{wahr}} = d_{\text{schein}} \cdot \frac{\Theta_{\text{wahr}}}{\Theta_{\text{schein}}}$$

Für die Überzeichnung der STM-Spitze ergibt sich damit:

$$\Delta d = \frac{1}{2}(d_{\text{schein}} - d_{\text{wahr}}) = \frac{1}{2}d_{\text{schein}}\left(1 - \frac{\Theta_{\text{wahr}}}{\Theta_{\text{schein}}}\right)$$

Sie liegt bei den für diese Auswertung benutzten STM-Bildern zwischen $2 \text{ \AA}$ und $5 \text{ \AA}$ und stimmt damit mit Werten aus der Literatur überein [16, 17]. Sowohl die scheinbaren als auch die wahren Ärmchendicken, die man mit dieser Korrektur erhält, sind in das Diagramm der Abb. 12 eingezeichnet. Die wahre Ärmchendicke bleibt von 150K bis 180K nahezu konstant bei ca. $6,5 \text{ \AA}$ und steigt dann an, um bei 225K ein kleines Plateau von ca. $12 \text{ \AA}$ zu erreichen, bevor oberhalb von 265K wiederum ein deutlicher Anstieg einsetzt.

Zum Vergleich mit der Monte-Carlo-Simulation ist die laterale Koordinationszahl sehr effektiv, da diese ein direktes Ergebnis der Simulation ist. Aus der wahren Ärmchendicke der mit dem STM gemessenen Inseln muß also die laterale Koordinationszahl

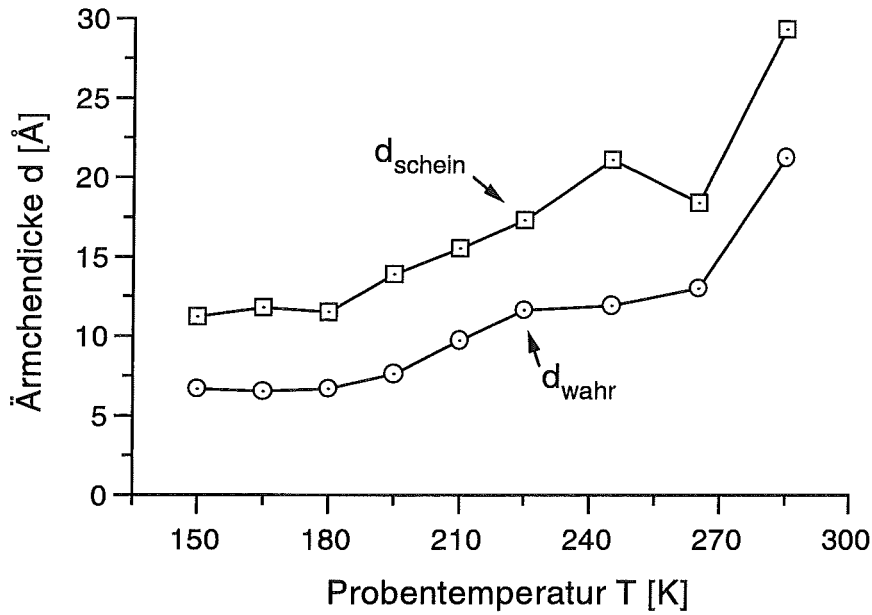


Abbildung 12: Korrektur der Ärmchendicke

Aus der gemessenen scheinbaren Ärmchendicke d_{schein} kann die wahre Ärmchendicke d_{wahr} ermittelt werden (siehe Text). Beide sind in Abhängigkeit von der Temperatur von 150K bis 285K wiedergegeben.

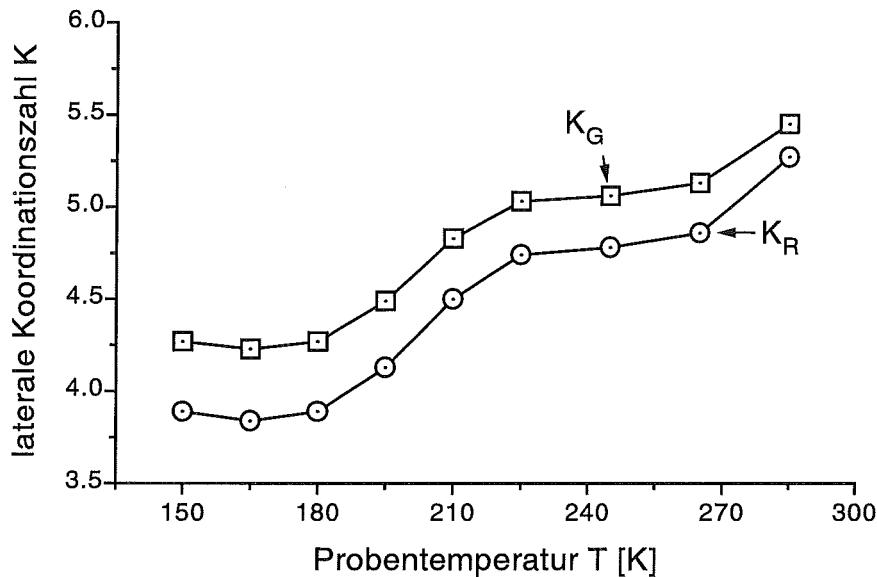


Abbildung 13: Die Koordinationszahlen

Die aus der wahren Ärmchendicke ermittelten lateralen Koordinationszahlen sind gegen die Temperatur aufgetragen. Die Kurve K_G erhält man unter der Annahme glatter Ärmchen; die Kurve K_R ergibt sich, wenn jedes fünfte Randatom zur Rauigkeit der Ärmchen beiträgt (bzw. lateral zweifachkoordiniert ist).

berechnet werden. Diese Berechnung ist unter der Annahme, daß die Ränder der Ärmchen atomar glatt sind, sehr einfach. Solange die Diffusion von Atomen entlang der Stufenkanten noch vernachlässigbar ist, werden die Ärmchen der Inseln jedoch nicht glatt sein, und ein Teil der Randatome wird zu deren Rauhigkeit beitragen, indem sie als Stufenadatome nur zweifach mit den anderen Atomen der Insel koordiniert sind. Die aus der vereinfachten Annahme glatter Ränder resultierende Koordinationszahl ist also zu hoch. Unter der Annahme glatter Ränder liefert die Umrechnung also eine Obergrenze für die Koordinationszahl. Es wurde abgeschätzt und durch Vergleich mit der Monte-Carlo-Simulation bestätigt, daß in Abwesenheit der Bewegung der Randatome etwa jedes fünfte Randatom als Stufenadatom, also nur zweifach mit den anderen Atomen der Insel koordiniert, vorliegt. Im Diagramm in Abb. 13 sind beide Kurven eingezeichnet, sowohl die auf der Annahme glatter Ärmchenränder beruhende Kurve (K_G) als auch die auf der realistischeren Annahme rauher Ränder basierende Kurve (K_R).

Im folgenden wird versucht, mit der Monte-Carlo-Simulation die Inselform qualitativ und die Koordinationszahl gemäß der Kurve K_R quantitativ nachzubilden, wobei bei höheren Temperaturen, das heißt bei einsetzender Stufenkantendiffusion, sich die simulierten Daten von der Kurve K_R entfernen und sich der Kurve K_G annähern sollten.

5.3 Simulation der Inselformen von 150K bis 265K

5.3.1 Erste Annahme: Nur die Adatomdiffusion ist aktiv

Die einfachste Annahme über die atomaren Sprungprozesse im Temperaturbereich von 150K bis 265K ist, daß neben der Adatomdiffusion keine anderen Sprungprozesse thermisch aktiviert sind. Die Abb. 14 zeigt die Inselformen, die sich mit dieser Annahme bei 180K und bei 265K ergeben. Es handelt sich um fraktale Inseln, wie sie auch aus anderen Monte-Carlo-Simulationen bekannt sind [18, 19, 20]. Ihre Gestalt verdanken sie dem "Hit and Stick"-Mechanismus, das heißt die diffundierenden Adatome werden sich, wenn sie eine Insel erreichen (Hit), nicht mehr weiter bewegen können und an diesem Platz steckenbleiben (Stick). Man erkennt deutlich, daß die Inseln isotrop und ihre Ärmchen sehr dünn sind. Ein Blick auf das Diagramm in Abb. 14 zeigt, daß sich diese dünnen Ärmchen in einer viel zu niedrigen Koordinationszahl bemerkbar machen, die zudem noch nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Sowohl die Koordinationszahl als auch die Inselform stehen also im krassen Gegensatz zu den Experimenten.

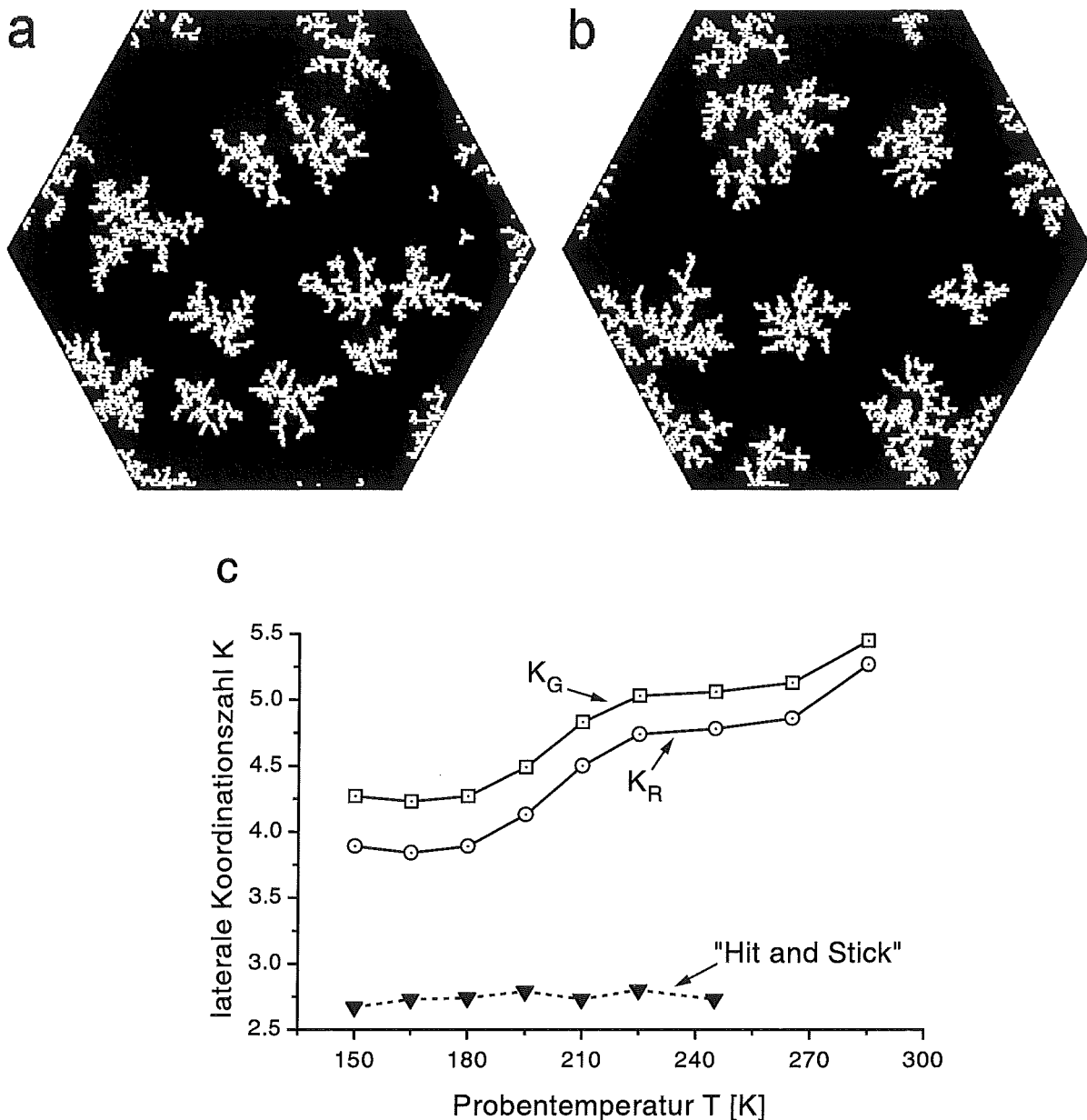


Abbildung 14: "Hit and Stick"-Inseln

Mit der Annahme, daß der einzige aktive Prozeß die Adatomdiffusion ist, erhält man bei (a) 180K und (b) 210K fraktale Inseln. (c) Die Koordinationszahl ist viel niedriger als im Experiment und nahezu temperaturunabhängig.

5.3.2 Zweite Annahme: Die Bewegung der lateral einfachkoordinierten Adatome ist erlaubt

Um die Koordinationszahl zu erhöhen, muß man weitere Sprungprozesse erlauben. Die Annahme, daß nach der Adatomdiffusion als nächstes die nur einfach an Inseln koordinierten Atome springen können (siehe Abb. 16, Kap. 5.3.3), ist naheliegend. Obwohl dieser Prozeß nur Atome betrifft, die an bestimmten Plätzen am Inselrand adsorbieren, führt das Erlauben dieser Sprünge zu einer deutlichen Änderung der Inselnform. Wie

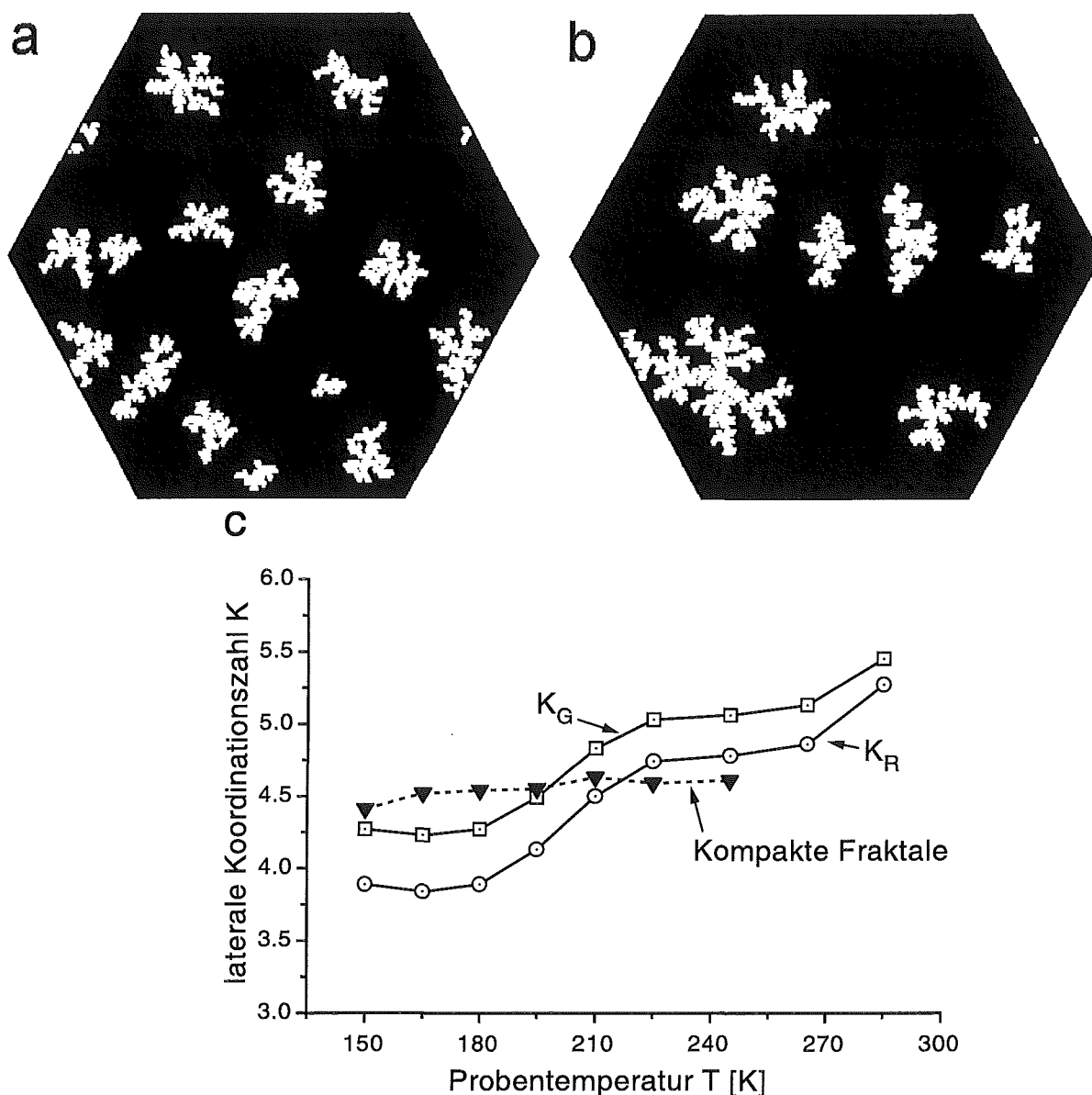


Abbildung 15: Inseln mit erlaubtem Umklappprozeß in beide Richtungen
 Erlaubt man die Bewegung der einfachkoordinierten Atome, so erhält man bei (a) 180K und (b) 210K deutlich kompaktere Inseln, die eine isotrope Form besitzen. (c) Die Koordinationszahlen dieser Inseln überschreiten bei niedrigen Temperaturen die Kurve K_G und sind nahezu temperaturunabhängig.

man in der Abb. 15 a) und b) sieht, gibt es allerdings auch in diesem Fall keine präferentiellen Richtungen, und damit ist die mittlere Form der Inseln wiederum isotrop. Die Ärmchendicke ist jedoch deutlich gestiegen. Dementsprechend sind die Koordinationszahlen in diesem Fall größer und liegen bis 180K sogar oberhalb der Obergrenze (siehe Diagramm, Abb. 15 c)); ihre Temperaturabhängigkeit ist nur schwach. Demnach scheidet die Annahme, daß neben der Adatomdiffusion alle lateral einfachkoordinierten Atome springen können, aus.

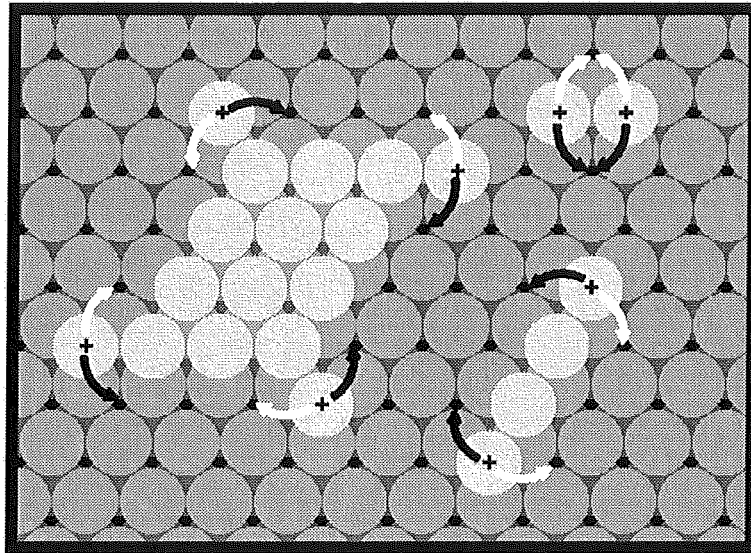


Abbildung 16: Modell der Asymmetrie des Umklappens

Die mit einem schwarzen Kreuz markierten Atome sind einfachkoordiniert. Die Sprungpfade dieser Atome zu zweifachkoordinierten Plätzen sind unterschiedlich. In eine Richtung geht der Pfad über hcp- und Brückenplätze (weiße Pfeile), während der Pfad in der anderen Richtung über einen ungünstigen On-Top-Platz der Unterlage führt (schwarze Pfeile).

5.3.3 Dritte Annahme: Die Beweglichkeit der lateral einfachkoordinierten Adatome ist asymmetrisch

Es ist also eine differenziertere Annahme nötig, die ihre Motivation aus einer genaueren Betrachtung der Symmetrie der Unterlage erhält. Unter Zuhilfenahme des Modells in Abb. 16 erkennt man eine Anisotropie in den Sprungpfaden einfachkoordinierter Atome: Für jedes der markierten einfachkoordinierten Atome existieren zwei unterschiedliche Diffusionswege zu benachbarten Plätzen (siehe Pfeile im Kugelmodell der Abb. 16). Der weiße Pfeil markiert einen Weg, entlang dessen das Atom immer mindestens zweifachkoordiniert zur Unterlage ist (über hcp- und Brückenpositionen). Im Gegensatz dazu ist ein Atom, das sich entlang des durch den schwarzen Pfeil markierten Weges bewegt, gezwungen, über eine On-Top-Position zu springen, wenn es sich nicht von der Insel entfernen will; es ist kurzzeitig also nur einfachkoordiniert zur Unterlage. Die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges entlang des Weges mit der größeren minimalen Koordinationszahl (hier der Sprung über hcp- und Brückenplatz) wird deutlich größer sein als die eines Sprunges entlang eines Weges mit niedrigerer minimaler Koordinationszahl (hier der Sprung über die On-Top-Position). Entsprechend werden die Einsatztemperaturen der beiden Sprungprozesse differieren.

Die Annahme besteht jetzt darin, den einfacheren Sprungprozeß über hcp- und Brückenpositionen schon bei 130K aktiv werden zu lassen und die Einsatztemperatur

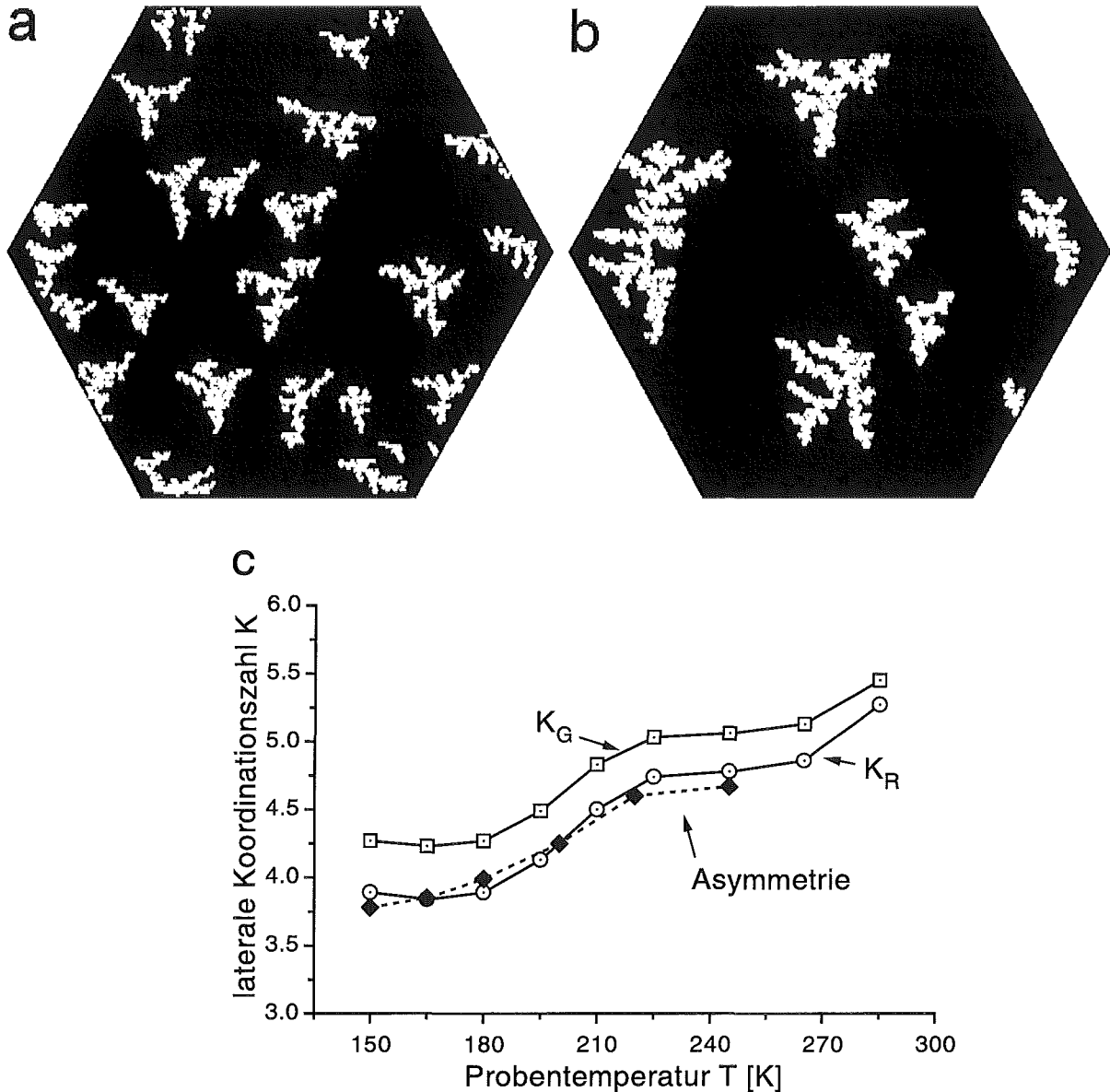


Abbildung 17: Inseln mit asymmetrischem Umklappprozeß

Erlaubt man das Springen der einfach koordinierten Atome in eine Richtung ab 130K und in die andere erst ab 200K, so erhält man bei (a) 180K und (b) 220K Inseln, die Vorzugsrichtungen aufweisen. (c) Die Koordinationszahlen dieser Inseln entsprechen der experimentellen Kurve K_R einschließlich dem Anstieg bei etwa 200K.

des schwierigeren Prozesses auf 200K zu legen. Die Einsatztemperatur ist hier dadurch definiert, daß ein Prozeß im Mittel einmal pro Sekunde stattfindet. Behält man die Versuchsfrequenz der Adatomdiffusion für beide Prozesse bei, entspricht die Einsatztemperatur Barrierenhöhen von 0,33eV für den einfacheren beziehungsweise 0,51eV für den schwierigeren Prozeß.

Wie im Diagramm der Abb. 17 zu erkennen, führt diese Annahme zu einer quantitativen Übereinstimmung der aus der Monte-Carlo-Simulation folgenden Koordina-

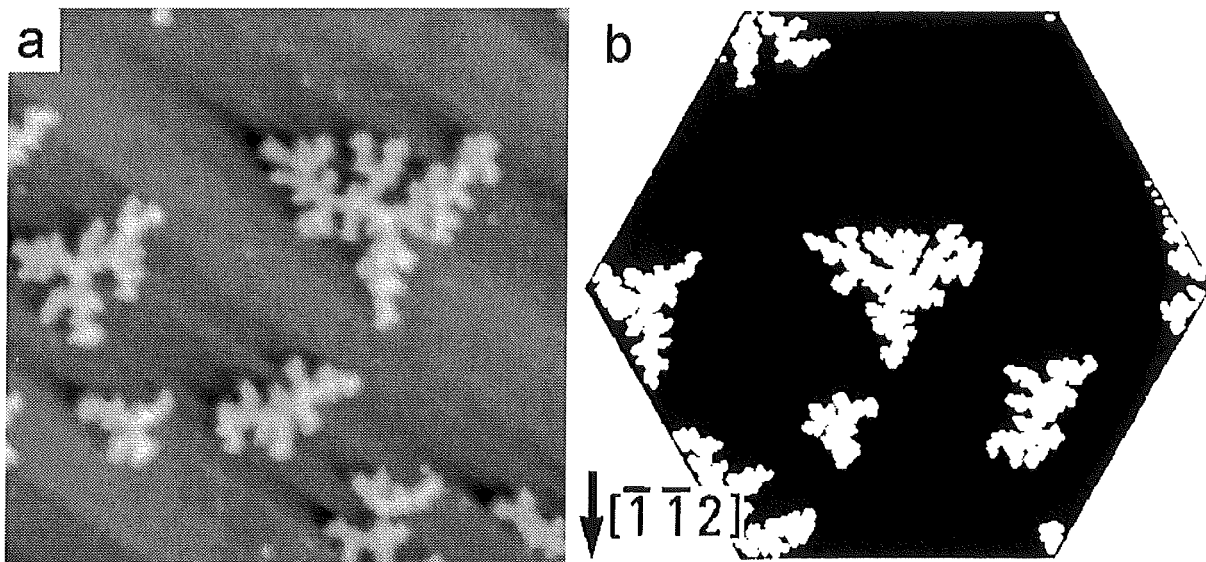


Abbildung 18: *Experiment und Simulation bei 245K*

Bei 245K sind die experimentell gemessenen (a) und die unter der Annahme anisotroper Beweglichkeit einfachkoordinierter Atome simulierten Inselformen (b) nahezu identisch. $R = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ ML/s}$, $t = 150 \text{ s}$, Bildgröße : $660 \text{ \AA} \times 660 \text{ \AA}$.

tionszahl mit dem Experiment. Der schon bei niedrigen Temperaturen erlaubte Prozeß erhöht die Koordinationszahl im Vergleich zum "Hit and Stick"-Mechanismus deutlich. Das Einsetzen des zweiten Prozesses führt dann zu der beobachteten Verdoppelung der Ärmchendicke zwischen 180K und 225K. Auch das folgende Plateau wird mit dieser Annahme erfolgreich nachgebildet. Betrachtet man die Inselformen (siehe Abb. 17), so zeigt sich, daß jetzt die simulierten Inseln eine dreizählige Symmetrie aufweisen. Im gesamten Temperaturbereich gibt es bevorzugtes Wachstum der Ärmchen in die $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen. Damit beobachtet man bei den simulierten Inseln die gleiche Ausrichtung wie im Experiment.

Besonders deutlich wird die Übereinstimmung bei 245K (Abb. 18). Sowohl im Experiment (a) als auch in der Simulation (b) treten Inseln mit dreieckigen Einhüllenden auf. Neben diesen Inseln sind in beiden Fällen auch weniger perfekt ausgerichtete Inseln zu erkennen. Diese präzise Übereinstimmung von Simulation und Experiment ist ein sehr starkes Indiz für die Richtigkeit der gemachten Annahmen.

Bislang ist nur die Form der Inseln betrachtet worden, aber diese Prozesse müssen ebenfalls Auswirkungen auf die durch Adatomanlagerungen veränderte Form der Stufen haben. Auf einer (111)-fcc Fläche gibt es zwei Arten von dichtgepackten Stufen, die entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen verlaufen (siehe Kugelmodell in Abb. 19). Sie werden als A- und B-Stufen bezeichnet und können anhand der unterschiedlichen Mikrofacetten unterschieden werden (A: {100}; B: {111}). In dem STM-Bild der Abb. 19 b) stehen

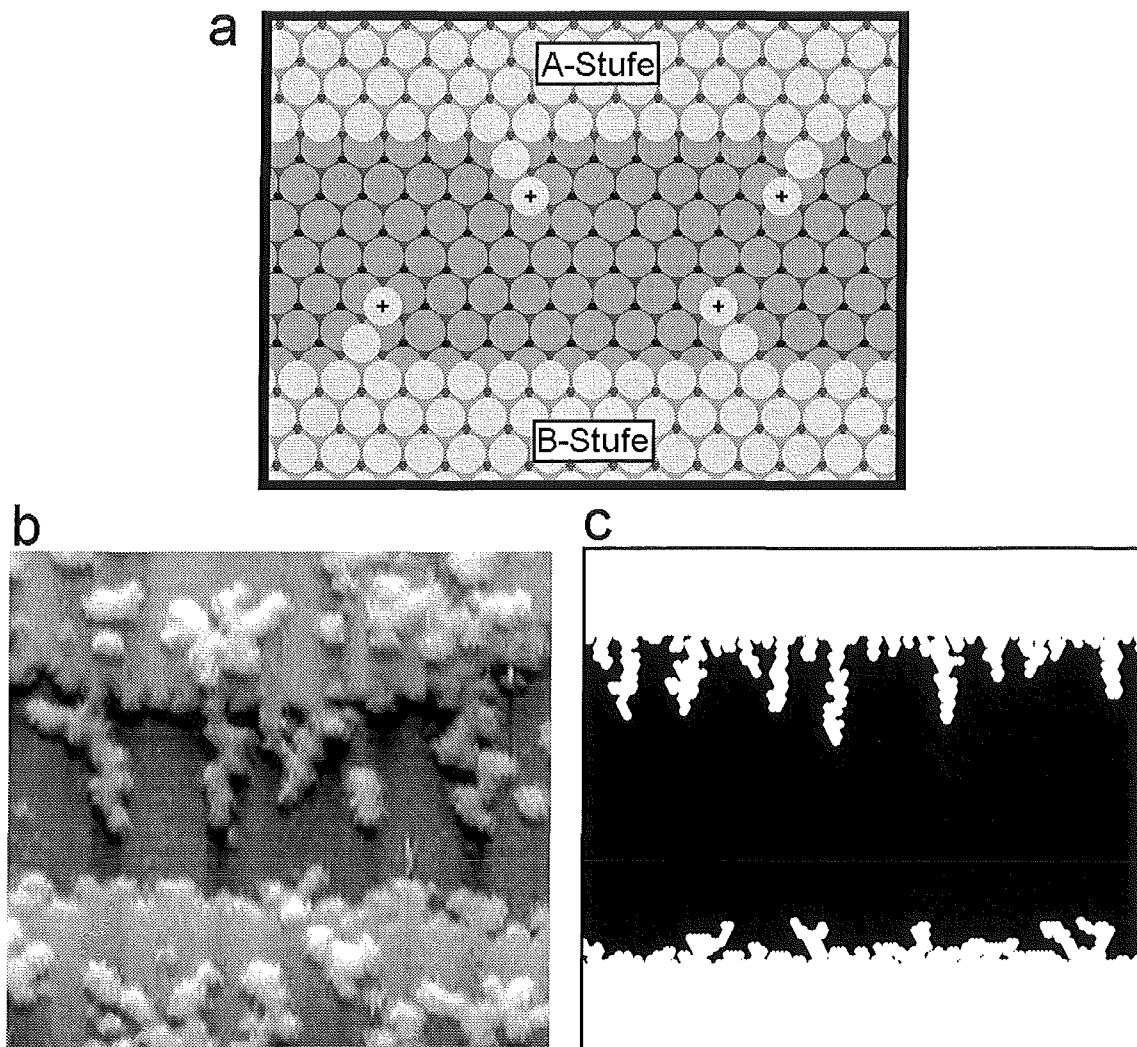


Abbildung 19: Das Verhalten an Stufen

(a) Das Kugelmodell zeigt Atome, die einfach an Stufenadatomstellen der A- bzw. B-Stufe koordiniert sind. Im Fall der B-Stufe können diese Atome durch einen Sprung über Brücken- und hcp-Plätze die Stufe erreichen, im Fall der A-Stufe müssen sie über einen On-Top-Platz springen. Die Stufen zeigen im Experiment (b) und in der Simulation (c) dasselbe Verhalten: Bei 180K wachsen aus der A-Stufe Ärmchen heraus, während die B-Stufe relativ glatt bleibt. $T = 180\text{K}$, $R = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ML/s}$, $t = 150\text{s}$, Bildgröße : $300\text{\AA} \times 250\text{\AA}$.

sich die beiden Stufentypen gegenüber. Es ist deutlich zu sehen, daß bei 180K aus der A-Stufe lange Ärmchen herausgewachsen sind, während die B-Stufe relativ glatt geblieben ist. Auch in diesem Fall verhalten sich die Simulation (Abb. 19 c)) und das Experiment (Abb. 19 b)) identisch. Die Ursache für dieses Verhalten wird am Modell in Abb. 19 a) deutlich. Entscheidend für den Grad der Rauigkeit ist wiederum die Beweglichkeit der einfach an Stufenadatomstellen koordinierten Atome (mit Kreuzen markiert). Die Atome in Nähe der B-Stufe können höherkoordinierte Plätze an der Stufe durch einen relativ einfachen Sprung über hcp- und Brückenplätze erreichen, während bei der A-Stufe die Atome die höherkoordinierten Plätze an der Stufe nur durch einen ungünstigeren

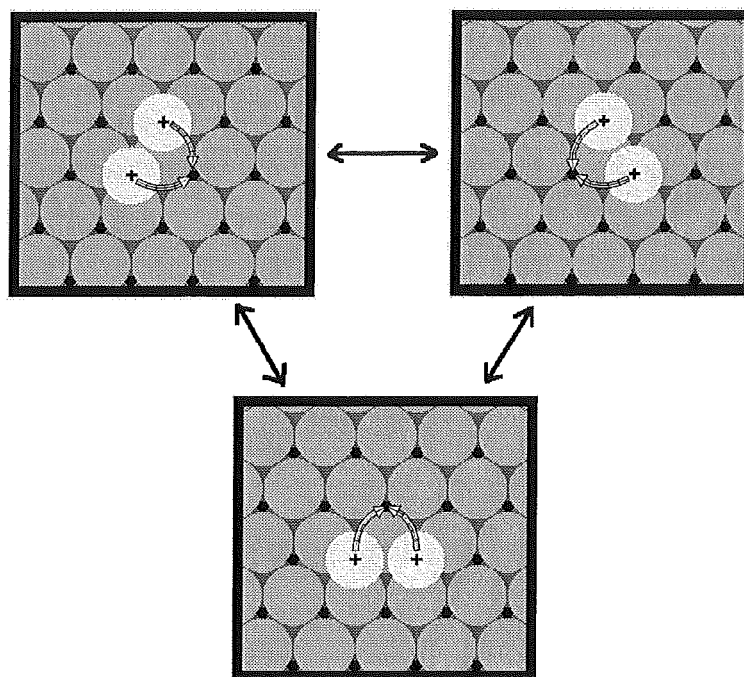


Abbildung 20: *Beweglichkeit der Dimere*

Im Kugelmodell ist sichtbar, daß für die Atome eines Dimers geometrisch dieselbe Anisotropie des Sprungpfades existiert wie für die einfach an einer Insel koordinierten Atome.

Sprung über einen On-Top-Platz erreichen könnten. Demnach ist es wahrscheinlicher, daß ein Atom bei der A-Stufe durch ein weiteres ankommendes Atom stabilisiert wird und damit das Ärmchenwachstum beginnt.

Ebenso wie die einfach an Inseln koordinierten Atome sind auch die beiden Atome eines Dimers lateral einfachkoordiniert. Das Modell eines Dimers (Abb. 20) zeigt, daß die Sprungpfade der Atome des Dimers geometrisch dieselbe Anisotropie aufweisen wie die der an Inseln oder Stufen lateral einfachkoordinierten Atome. Die Asymmetrie drückt sich also wahrscheinlich in ähnlicher Weise in den Barrieren aus. Folglich wird ein Dimer relativ einfach durch sogenannte Intrazell-Sprünge rotieren können, während es für den Dimer sehr schwierig ist, sich durch Interzell-Sprünge wirklich fortzubewegen. Die Diffusion von Dimeren wird demnach durch die Sprünge über die ungünstigen On-Top-Plätze der Unterlage zustande kommen. Mit FIM ist auf Iridium genau dieses Verhalten der Dimere gemessen worden [10].

Nach obigen Überlegungen wird die Barriere für die Dimerdiffusion deutlich oberhalb der Barriere für die Adatomdiffusion liegen. Die Diffusion der Dimere ist damit um ein Vielfaches langsamer als die Adatomdiffusion, so daß die diffundierenden Dimere praktisch nie die bestehenden Inseln erreichen könnten, um deren Form zu beeinträchtigen. In der Simulation hat sich gezeigt, daß bei $T < 300\text{K}$ schon eine Differenz von nur

0,1 eV zwischen den Barrieren von Adatomdiffusion und Dimerdiffusion ausreicht, um den Einfluß der Dimerdiffusion auf Inseldichte und Inselnform bedeutungslos zu machen.

Wie oben gezeigt, kann mit der Annahme, daß nur die Prozesse, die lateral einfachkoordinierte Atome betreffen, thermisch aktiviert sind, das Inselwachstum bis 265K erklärt werden. Die gemessene Koordinationszahl zeigt oberhalb von 265K jedoch einen deutlichen Anstieg, der nicht mehr mit diesen Prozessen erklärt werden kann. Oberhalb von 265K werden also weitere Sprungprozesse aktiv. Die Sprünge zweifachkoordinierter Atome, also der Stufenadatome, bieten sich zur Erklärung dieses Anstieges an.

5.4 Simulation der Inselnformen von 280 bis 300K

Als Basis für die Analyse der Sprungprozesse, die bei weiterer Temperaturerhöhung thermisch aktiviert werden, dienen die mit dem STM gemessenen Inselnformen von 280K und 300K bei einer Bedeckung von etwa 0,2ML, wie sie in Abb. 21 gezeigt sind. Die Depositionsrates beträgt in diesem Fall $5 \cdot 10^{-3} \text{ ML/s}$.

Neben der kontinuierlichen Abnahme der Inseldichte mit der Temperatur, die zu größeren Inseln führt, kommt es zu einem nochmaligen Anwachsen der Ärmchendicke (siehe Diagramm in Abb. 17, Kap. 5.3.3.). Im Gegensatz zu den Inseln bei Temperaturen bis 265K, bestehen die Inseln jetzt aus Ärmchen, die an einen breiteren Rumpf ansetzen.

Durch geeignete Wahl von Sprungparametern wird nun versucht, die Übereinstimmung der Monte-Carlo-Simulation mit dem Experiment zu erreichen. Dabei wird vor allem die 280K-Messung berücksichtigt, denn in diesem Experiment war die STM-Spitze besonders gut (Abb. 21 a)). Die Überzeichnung ist in diesem Fall vernachlässigbar. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die anhand der STM-Bilder bestimmte Bedeckung und die wirklich aufgebrachte Platinmenge fast übereinstimmen. Zu Beginn steht natürlich die Überlegung, welche Prozesse überhaupt für diesen Temperaturbereich in Frage kommen. Bislang, daß heißt bis 265K, reichte die Bewegung der einfach an Inseln koordinierten Atome aus. Wie schon erwähnt, bieten sich für die als nächstes einsetzenden Prozesse die Sprungprozesse der zweifach an den Inseln koordinierten Atome, der Stufenadatome, an. Welche Sprünge diese Atome, je nach ihrer Lage an der Insel, durchführen können, zeigt das Modell in Abb. 22. Die Stufenadatome können nach beiden Seiten entlang der Stufenkante springen. Aus dem Modell a) wird deutlich, daß die Sprungpfade entlang der A- und der B-Stufe unterschiedlich sind. Der Unterschied

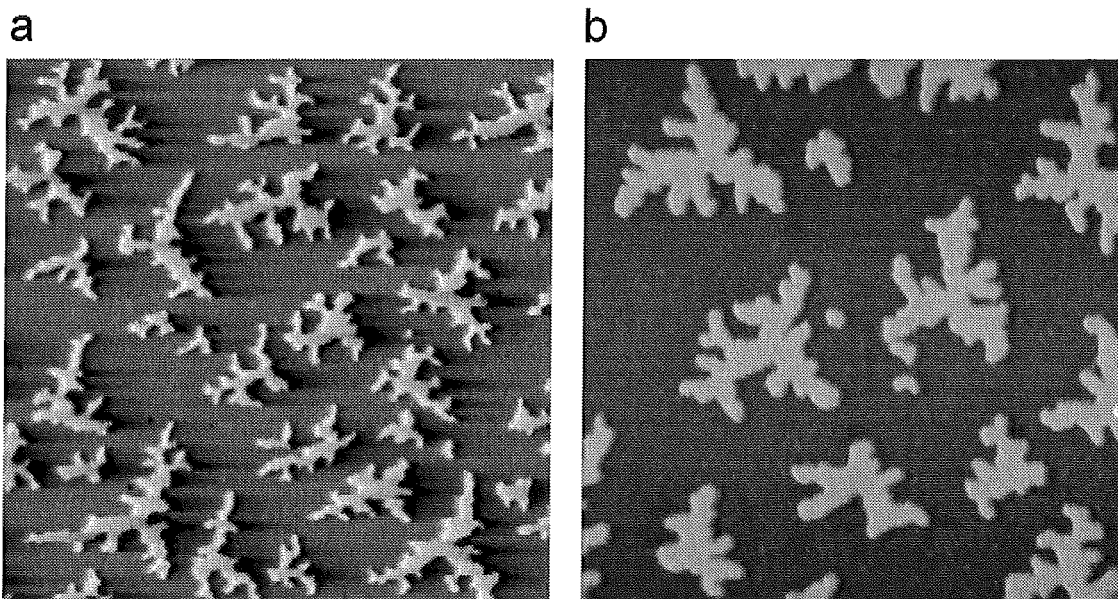


Abbildung 21: *Inselformen bei 280K und 300K*

Während die Inseln bei niedrigeren Temperaturen aus gleichmäßig dünnen Ärmchen zusammengesetzt sind, bestehen sie ab 280K aus kompakteren Rümpfen, an die Ärmchen von zunehmender Dicke ansetzen. $R = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ML/s}$, $t = 40 \text{ s}$, Bildgröße : jeweils $1100 \text{ \AA} \times 1100 \text{ \AA}$.

hat geometrisch denselben Ursprung wie schon bei der Bewegung der einfachkoordinierten Atome: Während ein Stufenatom an der B-Stufe über einen On-Top-Platz der Unterlage springen muß, kann ein Stufenatom an der A-Stufe über die günstigere Brückenposition den benachbarten fcc-Platz an der Stufe erreichen. Die Sprungwahrscheinlichkeit entlang beider Stufen wird also in ähnlicher Weise differieren wie bei den einfachkoordinierten Atomen. Als Ursache für die zunehmende Kompaktheit der Inseln kommt deshalb zunächst die Bewegung von Atomen entlang der A-Stufe in Frage. Dementsprechend wird für die weitere Analyse die Bewegung von Atomen entlang der B-Stufe ausgeschlossen. Neben der Bewegung entlang der A-Stufe ist ein besonders wirkungsvoller Mechanismus zur Erzeugung kompakter Inseln die Bewegung eines Stufenatoms an der A-Stufe um die Halbkristallage herum (Abb. 22 b)). Dieser Weg ist aber in jedem Fall ungünstiger als der schwierige Sprungweg eines Stufenatoms entlang der B-Stufe, da das Atom den Weg über den einfachkoordinierten Platz an der Halbkristallage gehen muß, das heißt es muß zum einen von einem zweifachkoordinierten Platz zu einem einfachkoordinierten Platz springen und zum anderen um die Halbkristallage herum Fall über eine On-Top-Position springen.

Es gibt jedoch eine Alternative für das Atom, den dreifachkoordinierten Platz zu erreichen, ohne daß es diesen ungünstigen Weg über den einfachkoordinierten Platz gehen muß. Bei diesem Austauschprozeß wird das Atom in der Halbkristallage entlang

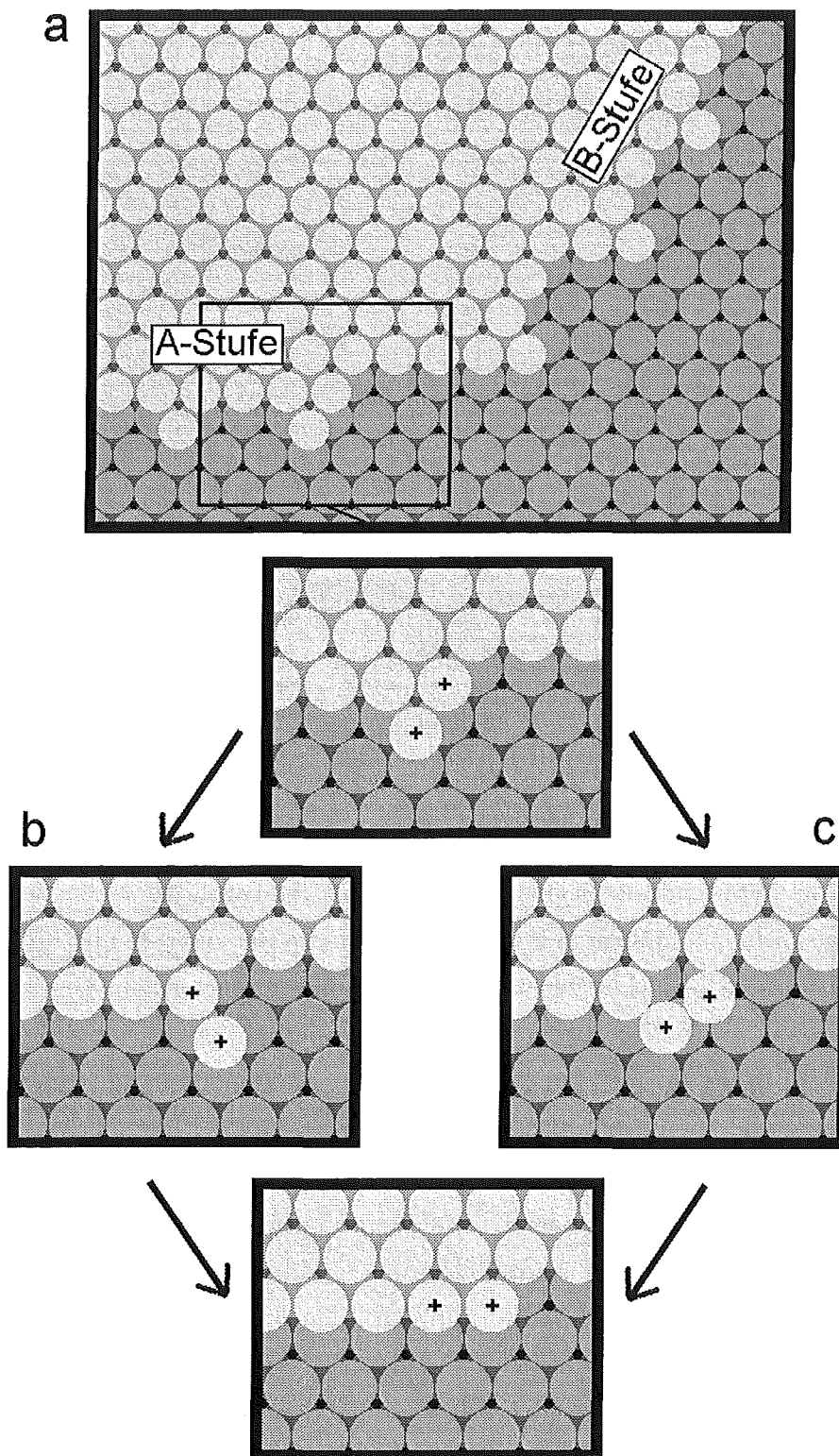


Abbildung 22: Sprungprozesse der zweifachkoordinierten Stufenadatome

(a) In dem Kugelmodell kann man unterschiedliche Plätze der Stufenadatome unterscheiden. Die Diffusionswege entlang der A- und B-Stufe weisen geometrisch den gleichen Unterschied auf wie er schon bei der Bewegung lateral einfachkoordinierter Atome aufgetreten ist. Stufenadatome in der Nähe einer Halbkristallage können einen dreifachkoordinierten Platz entweder durch einen Sprung um die Halbkristallage (b) oder durch einen Austauschprozeß (c) erreichen (dies ist hier für den Fall der A-Stufe dargestellt).

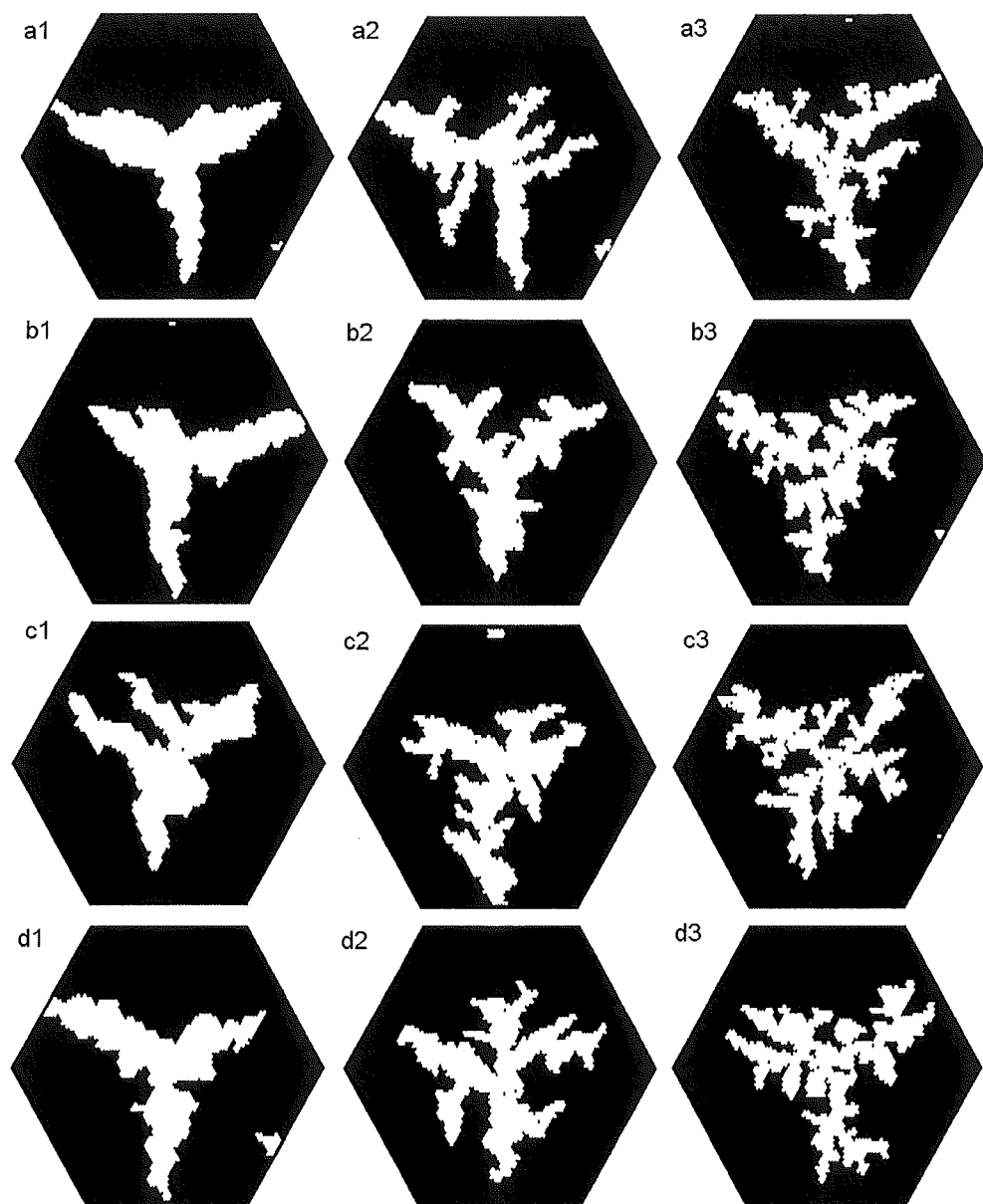


Abbildung 23: Abhängigkeit der Inselform von der A-Stufenkantendiffusion und dem Austauschprozeß

In den Zeilen sind jeweils Inseln nach Simulation mit einer konstanten Energiedifferenz zwischen dem Austauschprozeß und der A-Stufenkantendiffusion gezeigt (a: $\Delta E = \infty$, b: $\Delta E = 0.05\text{eV}$, c: $\Delta E = 0\text{eV}$ und d: $\Delta E = -0.05\text{eV}$). Die Prozesse, die zur Erzeugung der Inseln in der mittleren mit 2 nummerierten Spalte führen, wurden nach Vorgabe von ΔE so gewählt, daß sie die Experimente am besten wiedergeben (Energie der A-Stufenkantendiffusion in a2: 0.56eV , in b2: 0.57eV , in c2: 0.59eV und in d2: 0.60eV). In den mit 1 und 3 nummerierten Spalten sind die Energien der beiden Prozesse jeweils um 0.05eV erniedrigt bzw. erhöht. Das hat zur Folge, daß die Inseln in Spalte 1 zu kompakt bzw. in Spalte 3 zu verästelt sind.

der Stufe weggeschoben, und das Stufenadatom nimmt dessen Position ein (Abb. 22 c)). Wie hoch die Barriere für diesen Prozeß ist, hängt entscheidend von der Relaxation der Nachbaratome ab. Daß Austauschprozesse prinzipiell möglich sind, ist experimentell und theoretisch für die Adatomdiffusion auf fcc(100)-Flächen [21, 22] und für den Sprung von Adatomen über Stufenkanten abwärts [23, 24] nachgewiesen worden. Förderlich für das Auftreten eines solchen Austauschprozesses ist sicherlich auch das Bestreben der Oberflächenatome dichter gepackt zu sein (siehe Kap. 6), da der Austauschprozeß um so einfacher sein wird je näher sich die Atome kommen dürfen.

Die Abb. 23 zeigt die simulierten Inseln bei 280K, die sich durch Variation der Barrieren der beiden Sprungprozesse (des Sprungs entlang der A-Stufe und des Austauschprozesses) ergeben. In der mittleren Spalte ist jeweils die Insel gezeigt, die mit ihrer mittleren Ärmchendicke bzw. ihrer Koordinationszahl dem Experiment am nächsten kommt. Zeilenweise werden folgende Annahmen gemacht:

1. Nur die Sprünge entlang der A-Stufe sind möglich;
2. Die Barriere für Sprünge entlang der A-Stufe liegt um 0,05eV niedriger als für den Austauschprozeß;
3. Die Barriere für Sprünge entlang der A-Stufe ist genauso hoch wie die für den Austauschprozeß;
4. Die Barriere für Sprünge entlang der A-Stufe liegt um 0,05eV höher als für den Austauschprozeß;

Beim Vergleich der simulierten Inseln der Abb. 23 mit dem Experiment erscheint es, als sei die Übereinstimmung am besten bei der Annahme, daß der Austauschprozeß besser ist als die Sprünge entlang der A-Stufe. Diesbezüglich eine eindeutige Aussage zu treffen ist jedoch nicht möglich, da sowohl im Experiment als auch in der Simulation die Inseln statistischen Schwankungen unterliegen.

Eine weitere Eingrenzung kann man jedoch vornehmen, wenn man STM-Messungen bei 300K und höherer Bedeckung zu Rate zieht. Die Abb. 24 zeigt die Morphologie nach Deposition von ungefähr 1ML Pt. Infolge der größeren Depositionsmenge hat sich die totale Stufenlänge vergrößert und damit die Rate der einfallenden Adatome pro Stufenlänge reduziert. Es gibt jetzt gerade, in die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen orientierte Stufenabschnitte, die bei niedrigeren Bedeckungen nicht aufgetreten sind. Die etwas längere

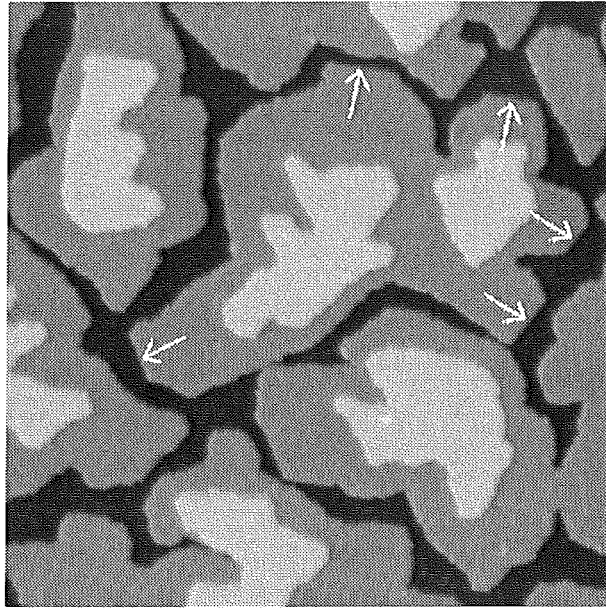


Abbildung 24: Stufenkanten bei 300K und hoher Bedeckung

Bei 300K und einer Bedeckung von ungefähr 1ML kommt es zur Ausbildung von atomar glatten Abschnitten der A-Stufen (siehe Pfeile). $R = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ML/s}$, Bildgröße : $550 \text{ \AA} \times 550 \text{ \AA}$.

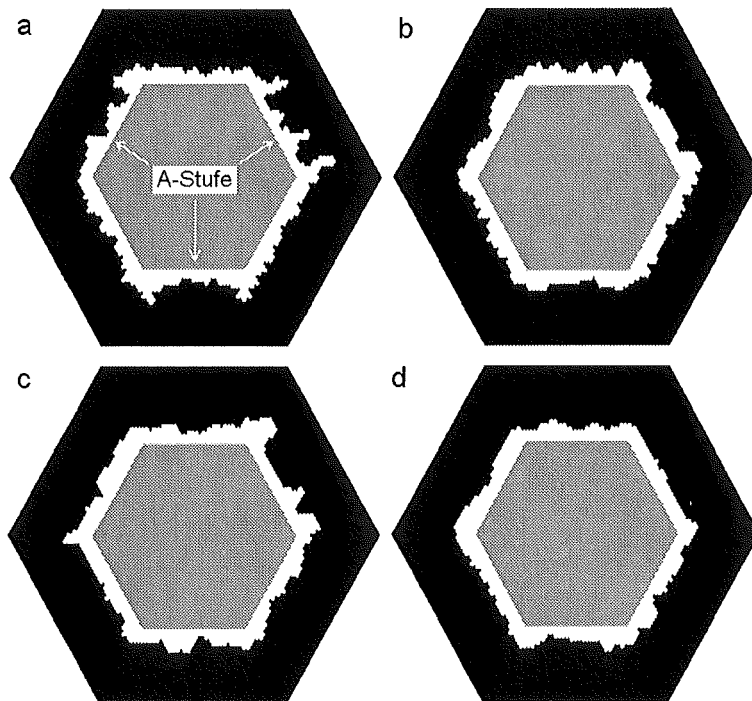


Abbildung 25: Simulation des Verhaltens der Stufenkanten bei 300K

Ausgehend von einem sechseckigen Keim mit A- und B-Stufen (die drei A-Stufen sind markiert, die anderen drei sind B-Stufen) werden Atome unter Bedingungen des Experiments in Abb. 24 deponiert. (a) Unter Annahme, daß an der A-Stufe nur die Stufenkantendiffusion und nicht der Austauschprozeß aktiv ist, wachsen aus der A-Stufe Ärmchen heraus. (b),(c),(d): Die A-Stufen bleiben relativ glatt, wenn der Austauschprozeß stattfinden kann. Die Parameter in (a),(b),(c) und (d) wurden gewählt wie in Abb. 23, mittlere Spalte.

Zeit, die den Stufenadatomen zur Verfügung steht, bevor ein weiteres Adatom denselben Stufenabschnitt erreicht, genügt den Stufenadatomen, um eine Halbkristallage zu erreichen; der Stufenabschnitt bleibt glatt.

Versucht man dieses Verhalten zu simulieren, so kann man die Parameter der beiden Prozesse weiter einschränken: In Abb. 25 ist gezeigt, wie sich die Stufen verhalten, wenn die Rate der einfallenden Adatome pro Stufenlänge so wie im Experiment in Abb. 24 angesetzt wird. Die Parameter in den vier Bildern a) bis d) entsprechen den Parametern der mittleren Spalte der Abb. 23. Wie man erkennt, scheidet die Annahme aus, daß an der A-Stufe nur die Stufenkantendiffusion erlaubt ist. Die anderen drei Annahmen sind jedoch in der Lage, das Experiment in etwa wiederzugeben.

Als Ergebnis kann man also festhalten, daß vermutlich sowohl die Diffusion von Adatomen entlang der A-Stufe als auch der Austauschprozeß bei etwa 260K aktiv werden. Setzt man als Vorfaktor wieder $5 \cdot 10^{12} Hz$ an, ergeben sich daraus Barrierenhöhen zwischen 0,55eV und 0,60eV für beide Prozesse.

6 Aufdampfinduzierte Rekonstruktion der Pt(111)-Fläche

6.1 Theoretische Überlegungen

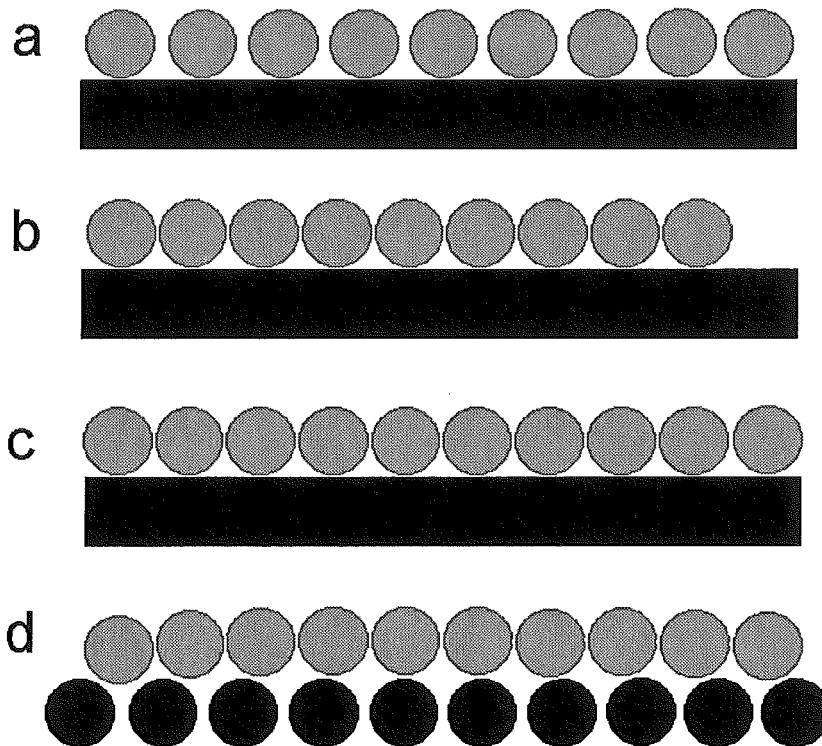


Abbildung 26: Energetik der fcc-(111)-Flächen

(a),(b) Befänden sich die Oberflächenatome auf einer strukturlosen Unterlage, so würde sich der günstigste Bindungsabstand der Atome verringern. Einer Reduzierung des Bindungsabstandes wirken allerdings zwei Dinge entgegen: (c) Wenn die Atome der Oberflächenebene dichter gepackt sind, werden mehr Atome in der Oberfläche benötigt, um den Kristall zum Vakuum hin zu begrenzen. (d) Ist die Oberflächenebene komprimiert, dann können die Oberflächenatome nicht mehr auf den günstigen Dreifachmuldenplätzen sitzen.

Der Gleichgewichtszustand der Pt(111)-Fläche ist, wie zahlreiche Messungen zeigen, im Temperaturbereich bis 1330K die unrekonstruierte Pt(111)-Fläche [4, 25]. Dies verwundert zunächst nicht, denn die (111)-Flächen sind bei fcc-Kristallen die Flächen mit der niedrigsten freien Oberflächenenergie. Die Au(111)-Fläche galt lange als einzige (111)-Fläche eines fcc-Kristalls, die im Gleichgewicht rekonstruiert vorliegt [26, 27, 28]. 1992 ist jedoch mit Röntgenstreuung entdeckt worden, daß bei Temperaturen oberhalb von 1330K auch die Pt(111)-Oberfläche rekonstruiert [25, 29]. Die Rekonstruktionen haben eine ähnliche Struktur, und bei beiden werden in der obersten Atomlage zusätzliche Atome eingebaut.

Um die Ursachen für die Bildung dieser Rekonstruktionen zu verstehen, wird im folgenden eine energetische Betrachtung der Oberfläche angestellt, die die wichtigsten Aspekte der von Needs et al. durchgeführten Überlegungen zusammenfaßt [30, 31, 32].

Die geänderte Situation der Oberflächenatome im Vergleich zu Atomen im Volumen des Kristalls wird im wesentlichen durch die zum Vakuum hin fehlenden Nachbarn bestimmt. Die Elektronen, die vorher zur Bindung mit den jetzt fehlenden Nachbarn beigetragen haben, können nun die Bindung zu den verbliebenen Nachbarn verstärken. Die Bindungen zwischen den Atomen der obersten Lage wird zunehmen. Dieser Effekt führt dazu, daß sich der optimale Bindungsabstand für die Atome der obersten Lage verringert. Die resultierende Zugspannung ist eine treibende Kraft für eine dichtere Packung der Atome der obersten Lage. Dieser treibenden Kraft wirken allerdings zwei Effekte entgegen (siehe Abb. 26):

1. Der energetisch günstigste Zustand der Oberfläche wird nicht allein dadurch bestimmt, daß die einzelnen Atome der Oberfläche einen günstigeren Platz einnehmen, sondern auch die Anzahl der Atome in der Oberflächenschicht ist ausschlaggebend. Um eine komprimierten rekonstruierte Oberfläche zu erzeugen werden mehr Oberflächenatome benötigt, die zum Beispiel über die Halbkristallagen an den Stufenkanten bereitgestellt werden. Netto bedeutet dies, daß im Vergleich zur unrekonstruierten Fläche Halbkristallatome zu Oberflächenatomen werden. Für jedes zusätzlich in die Oberfläche eingebaute Atom muß also eine Energie aufgebracht werden. Obwohl eventuell jedes einzelne Oberflächenatom in der rekonstruierten Oberfläche günstiger gebunden ist, kann trotzdem die unrekonstruierte und damit auch unkomprimierte Oberfläche die energetisch günstigere sein.
2. Die Bindung zur Unterlage wird schlechter, wenn die Atome der obersten Lage dichter gepackt sind, da die meisten Atome nicht mehr in den energetisch günstigen Dreifachmuldenplätzen zu liegen kommen.

Wie die energetischen Betrachtungen von Needs et al. zeigen, liegt für die Metalle Gold, Platin und Iridium der rekonstruierte und der unrekonstruierte Zustand der (111)-Fläche energetisch nahe beieinander. Dieses Ergebnis ist gut vereinbar mit den experimentellen Fakten in bezug auf Gold und Platin. Die Tatsache, daß die Pt(111)-Fläche oberhalb von 1330K rekonstruiert vorliegt (bei diesen hohen Temperaturen sind die Dreifachmuldenplätze weniger wichtig, da die Atome stärker vibrieren ($\Rightarrow$

Schwächung von Effekt 2), deutet darauf hin, daß diese Fläche bei niedrigeren Temperaturen dicht an einer Instabilität in Richtung der Rekonstruktion sein könnte. Durch Änderung der äußeren Bedingungen könnte es daher möglich sein, die Oberfläche auch bei Temperaturen unterhalb von 1330K zum Rekonstruieren zu bringen.

Geänderte Bedingungen schafft man zum Beispiel beim Wachstum; die Oberfläche ist während des Wachstums fern vom thermodynamischen Gleichgewicht, denn die drastisch übersättigte Pt-Gasphase oberhalb der Probe führt zu einer stark erhöhten Adatomdichte auf der Probe. Es existiert also eine Quelle für zusätzliche Adatome, die den Effekt 1 schwächt. Im quasistationären Zustand des Wachstums werden die Adatome dieser übersättigten zweidimensionalen Adatomgasphase versuchen, in alle erreichbaren günstigen Zustände zu gelangen. Dies führt zu der oben beschriebenen Bildung von Inseln. Falls es aber energetisch günstig und kinetisch erlaubt ist, wird auch ein Teil der Adatome den Weg in die oberste Oberflächenschicht hinein suchen und so zur Erhöhung der Atomdichte innerhalb dieser Schicht führen. Eine Rekonstruktion der Oberflächenschicht wird die Folge sein. Im folgenden wird die Existenz einer aufdampf-induzierten Rekonstruktion gezeigt und ihre Eigenschaften analysiert [33, 34, 35]. Diese Rekonstruktion ist metastabil bis 700K. Das hat zur Folge, daß die Rekonstruktion, die in Anwesenheit von Pt-Dampf stabil ist, unter 700K in Abwesenheit des Pt-Dampfes nicht wieder zerfällt und daher mit dem STM untersucht werden kann.

6.2 Einführung in die Phänomenologie der Pt(111)-Rekonstruktion

Die Abb. 27 zeigt eine typische Situation auf der Oberfläche, wie man sie nach Deposition von 0,2ML Pt bei 640K findet. Auf der Terrasse oben links sind dreieckige Adatominseln von ähnlicher Größe gewachsen, entsprechend dem normalen homoepitaktischen Wachstum von Pt auf Pt(111) bei dieser Temperatur. Auf der anderen Terrasse ist die Situation davon verschieden: Einerseits sieht man eine engmaschige Honigwaben-Struktur, die Rekonstruktion. Ansonsten ist die Inselgrößenverteilung nicht homogen, sondern bimodal. Neben relativ großen Inseln, die in ihrer Dichte den großen Inseln auf der unrekonstruierten Terrasse entsprechen, findet man sehr kleine Inseln mit einer fast 20-fach höheren Dichte. Die Morphologie auf dieser Terrasse läßt den Schluß zu, daß zu Beginn der Deposition auf beiden zunächst unrekonstruierten Terrassen Inseln mit einer Dichte von $6 \cdot 10^{-7}/\text{\AA}^2$ (die Inseldichte auf der Terrasse oben links) nukleiert sind. Auf der Terrasse oben links konnten die Inseln bei weiterer Deposition ungestört wachsen, während sich auf der anderen Terrasse parallel zum Wachstum

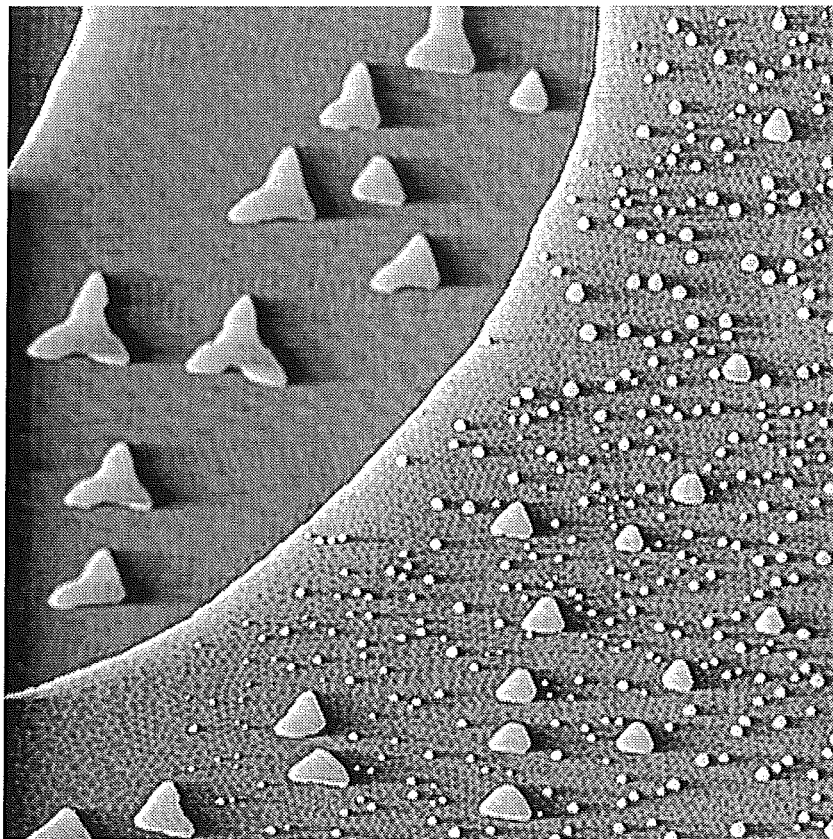


Abbildung 27: Ein rekonstruiertes Gebiet

Die Rekonstruktion der Pt(111)-Fläche ist während der Pt-Deposition bei $T=640\text{K}$ entstanden. Die Terrasse oben links ist nicht rekonstruiert (die schwache Korrugation ist Rauschen). Auf ihr sind Adatominseln mit einer Dichte von $6 \cdot 10^{-7}/\text{\AA}^2$ aufgewachsen. Auf der rekonstruierten Terrasse sind deutlich mehr Inseln einer bimodalen Größenverteilung zu sehen. Die größeren Inseln treten mit einer Dichte von $6 \cdot 10^{-7}/\text{\AA}^2$ auf (entspricht der Dichte auf der unrekonstruierten Terrasse), und die kleineren Inseln weisen eine Dichte von $1 \cdot 10^{-5}/\text{\AA}^2$ auf. $t = 15\text{s}$, $R = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ML/s}$, Bildgröße : $8000\text{\AA} \times 8000\text{\AA}$.

der Adatominseln das Rekonstruktionsnetzwerk ausgebildet hat. Dieses Netzwerk hat dann schließlich zu erneut einsetzender Nukleation von Adatominseln geführt, so daß das Wachstum der schon existierenden Inseln gebremst wurde (sie sind deutlich kleiner als die Inseln auf der unrekonstruierten Terrasse) und es zur Ausbildung von sehr vielen kleinen Inseln gekommen ist.

Die Experimente zeigen, daß die Rekonstruktion ab Temperaturen von 400K auftritt. Ihre Bildung wird mit zunehmender Temperatur wahrscheinlicher. Eine Tendenz zu vermehrter Bildung der Rekonstruktion gibt es auf größeren Terrassen: Während man nach Deposition bei 600K die Rekonstruktion auf Terrassen, die kleiner als $1000\text{\AA}$ sind, nur sehr selten findet, weist ein erheblicher Teil der Terrassen, die eine Breite von $3000\text{\AA}$ überschreiten, rekonstruierte Gebiete auf. Desweiteren ist die Bildung der Rekonstruktion in der Nähe von präexistenten Versetzungen sehr wahrscheinlich: In

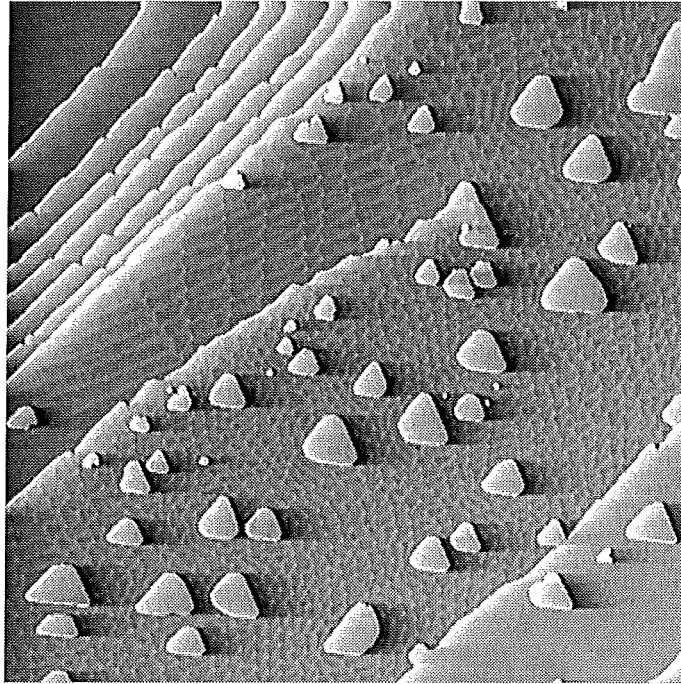


Abbildung 28: *Rekonstruktion an einer Versetzung*

Das Verzerrungsfeld einer Schraubenversetzung dient als Keim der Rekonstruktion. $T = 640K$, $R = 1,5 \cdot 10^{-3} ML/s$, $t = 180s$, Bildgröße : $4000\text{\AA} \times 4000\text{\AA}$.

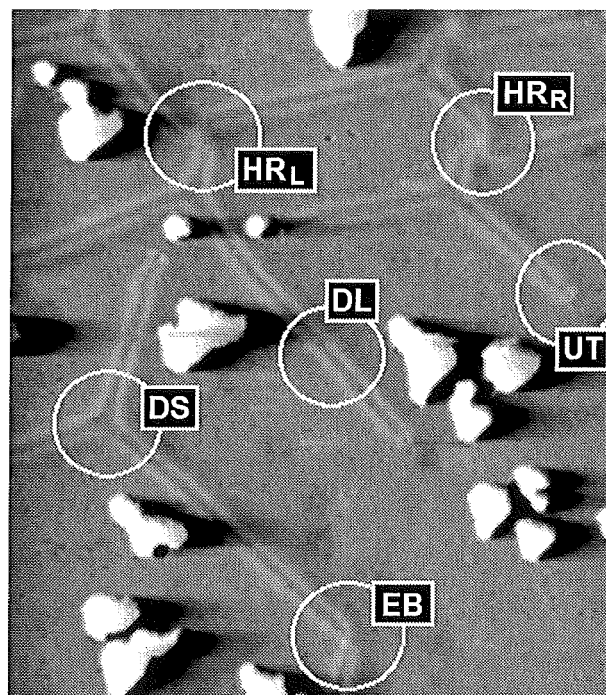


Abbildung 29: *Die Elemente der Rekonstruktion*

Die Rekonstruktion besteht aus einem Netzwerk von Doppellinien (DL), die durch dunkle Sterne (DS) und helle Rotoren (HR_R oder HR_L) miteinander verknüpft sind. Gelegentlich werden auch U-Turns (UT) und Ellbogen (EB) beobachtet. Bildgröße : $620\text{\AA} \times 700\text{\AA}$.

Abb. 28 ist es zum Beispiel zur Rekonstruktion an einer Schraubenversetzung gekommen.

Die Abb. 29 ermöglicht es, sich ein etwas detaillierteres Bild von dem Netzwerk der Rekonstruktion zu machen. In dem STM-Bild ist ein Ausschnitt aus dem Randgebiet einer rekonstruierten Region zu sehen, in dem alle Strukturelemente des Rekonstruktionsnetzwerkes vorhanden sind. Es handelt sich um ein Netzwerk aus Doppellinien (DL), die zu verschiedenartigen Strukturen verknüpft sind und im Aufbau denen der Au(111)-Rekonstruktion ähneln. Das Netzwerk setzt sich zusammen aus dem U-Turn (UT: Endpunkt einer Doppellinie), dem Ellbogen (EB: Verbindungspunkt zweier Doppellinien), dem dunklen Stern (DS) und den hellen Rotoren (rechtsdrehend (HR_R) oder linksdrehend (HR_L)); dunkle Sterne und helle Rotoren verknüpfen jeweils drei Doppellinien miteinander und erscheinen ausschließlich alternierend.

6.3 Atomare Struktur der Rekonstruktion

Zum Verständnis des Entstehens der Rekonstruktion, ihres Verhaltens und ihrer Auswirkungen, ist die Kenntnis ihrer atomaren Struktur die Grundvoraussetzung. Im folgenden werden die einzelnen Strukturelemente des Rekonstruktionsnetzwerkes auf atomarer Skala analysiert.

6.3.1 Die Doppellinie

Die Positionen der Atome innerhalb der Doppellinie, des Hauptelements des Netzwerkes, kann man aus atomar aufgelösten STM-Bildern, wie dem in Abb. 30 gezeigten, entnehmen. Die Atome einer jeden die Doppellinie orthogonal kreuzenden dichtgepackten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Reihe sind im Zentralbereich der Doppellinie um ein Drittel eines atomaren Reihenabstandes in die $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtung verschoben. Aus dem Modell (Abb. 30) wird ersichtlich, daß die verschobenen Atome in der Mitte der Doppellinien auf hcp-Plätzen sitzen. Das hcp-Gebiet im Zentrum der Doppellinie ist allerdings nur wenige Atome breit. Für die Ausbildung eines größeren hcp-Gebietes ist offensichtlich die damit verbundene Stapelfehlerenergie zu groß. Außerhalb der Doppellinien gibt es ausgedehnte fcc-Gebiete, die der normalen Stapelung der Pt(111)-Fläche entsprechen. Die hellen Gebiete der Doppellinien repräsentieren die Übergangsgebiete von fcc- zu hcp-Gebieten. Im Modell der Doppellinie (Abb. 30b) erkennt man, daß die ungünstigsten Plätze, die in den Übergangsgebieten eingenommen werden müssen, die Brückenplätze sind. Die Korrugation der Doppellinie beträgt $(0,25 \pm 0,04) \text{ \AA}$ und liegt damit etwas höher

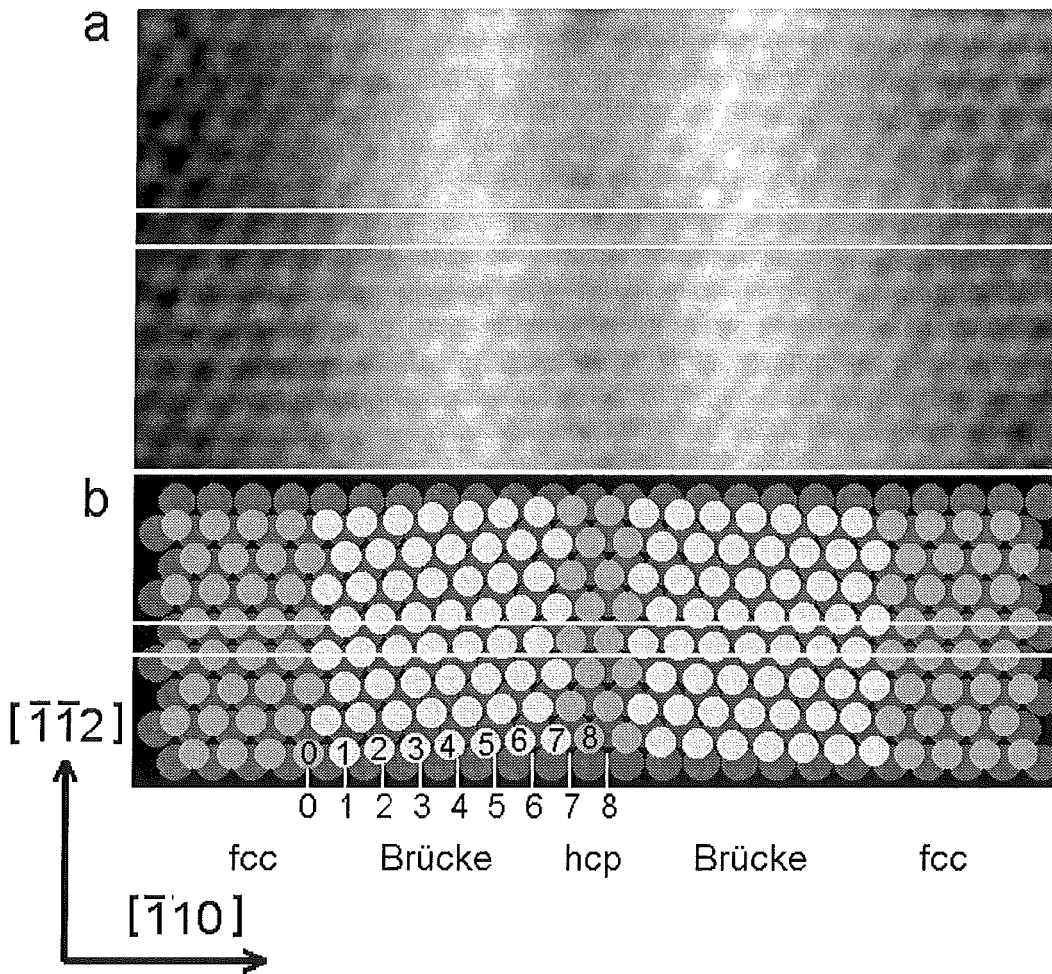


Abbildung 30: Die Doppellinie

(a) Das STM-Bild zeigt ein Segment der Doppellinie in atomarer Auflösung. (b) Die Aufsicht zeigt die Struktur der Doppellinie im Kugelmodell. Die Paare weißer Linien entlang der dichtgepackten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen in (a) und (b) verdeutlichen die Verbiegung der dichtgepackten Pt-Atomreihen in die $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtung (siehe Text). $T = 900K$, $R = 10^{-2} ML/s$, $t = 15s$, während der nachfolgenden Abkühlphase: $R = 3 \cdot 10^{-2} ML/s$, $t = 80s$, Bildgröße: $65\text{\AA} \times 36\text{\AA}$.

als die $0,14\text{\AA}$, die sich aus einem Brückenplatz in einem Kugelmodell ergeben würde. Denkt man sich den Kristall oberhalb der Oberfläche fortgesetzt, so wird offensichtlich, daß es sich bei den Linien der Doppellinie um aufgespaltene vollständige Versetzungen handelt, also um Shockley-Partialversetzungen mit Burgersvektoren $\frac{1}{2} \cdot \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$. Der Abstand der Partialversetzungen, also der Abstand der hellen Bereiche der Doppellinie, ist durch die Stapelfehlerenergie der Oberfläche gegeben.

Die Doppellinie der aufdampfinduzierten Pt(111)-Rekonstruktion ist damit der Doppellinie der Au(111)-Rekonstruktion sehr ähnlich (vergleiche auch [27]). Beide Doppellinien sind in die $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtung orientiert, beide haben innerhalb des experimentellen Fehlers die gleiche Korrugation, und bei beiden ist der Abstand der Einzellinien

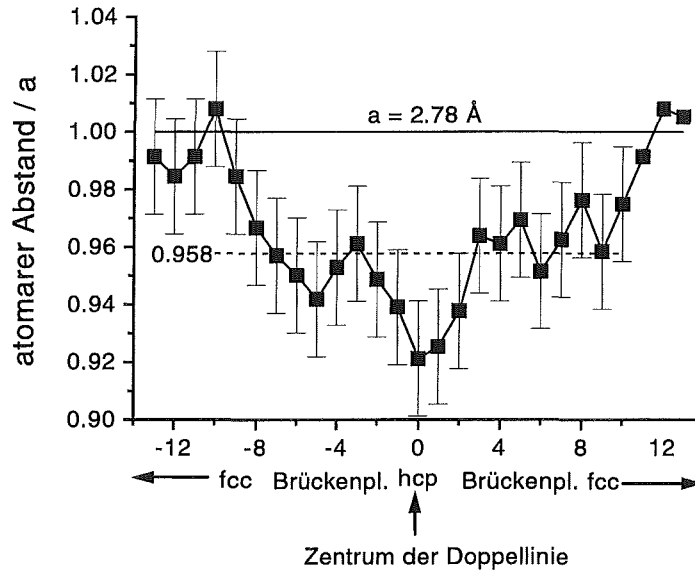


Abbildung 31: Atomare Abstände in einer Doppellinie

Die Abstände der benachbarten Atome sind in Einheiten der Gitterkonstante der unrekonstruierten Oberfläche ($2,78\text{\AA}$) dargestellt. Die gestrichelte horizontale Linie gibt den mittleren Abstand der Atome auf den Positionen -10 bis $+10$ (das Zentrum der Doppellinie ist mit 0 gekennzeichnet) an.

derselbe (acht Atomabstände).

Der Hauptunterschied zwischen den Rekonstruktionen der Pt(111)- und der Au(111)-Fläche liegt in der Anordnung der Doppellinien zueinander. Bei Gold bilden die Doppellinien eine Fischgrätstruktur und verlaufen im wesentlichen parallel zueinander [27]. Im Gegensatz dazu liegt bei Platin ein hexagonales Netzwerk der Doppellinien vor. Neben diesem deutlichen Unterschied im mesoskopischen Erscheinungsbild der zwei Rekonstruktionen gibt es aber auch leichte Unterschiede in der atomaren Struktur der Doppellinien der zwei Rekonstruktionen in bezug auf die Verteilung der Kompression im Bereich der Doppellinien. In Abb. 31 sind die Abstände der Atome innerhalb der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Atomreihen, die die Doppellinie im rechten Winkel kreuzen, aufgetragen. Die Werte ergeben sich aus einer Mittelung über 30 Atomreihen. Wie man erkennt, ist die höchste Kompression (bis 8%) im Zentrum zwischen den beiden Linien lokalisiert. Die Atome in diesem Gebiet kommen also nicht alle exakt auf hcp-Plätzen zu liegen. Eine Kompression bis zu 6% liegt in den Übergangsgebieten von der fcc- zur hcp-Stapelung vor. Die fcc-Gebiete sind nur in direkter Nähe der Doppellinie schwach komprimiert. Die Kompression verschwindet vollständig, wenn man sich wenige Atomplätze von der Doppellinie entfernt. Die mittlere Kompression im Bereich der Doppellinie (vom Zentrum aus 10 Atomplätze in beide Richtungen) liegt bei $(4,2 \pm 0,2)\%$. Dies entspricht einem zusätzlich eingebauten Atom innerhalb einer jeden $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Atomreihe, die die

Doppellinie kreuzt. Im Fall der Au(111)-Rekonstruktion ist die Kompression im hcp-Gebiet und im Übergangsbereich ähnlich. Einen nennenswerten Unterschied gibt es nur im fcc-Gebiet, das bei Gold auch komprimiert ist, d.h. bei Gold sitzen sogar die Atome im fcc-Gebiet nicht genau auf den regulären Stapelplätzen. Dieses unterschiedliche Verhalten begründet sich wahrscheinlich darin, daß bei Gold die Doppellinien zumeist parallel mit kleinem Abstand zueinander verlaufen; so können sich die Kompressionsfelder zweier Doppellinien im relativ schmalen fcc-Bereich überlagern und damit zu einer Kompression des fcc-Gebiets führen.

Zur quantitativen Erfassung der Erhöhung der Pt-Atomdichte in der Oberfläche wurden drei Methoden entwickelt. Zum einen kann die Menge der zusätzlichen bei der Rekonstruktion eingebauten Atome durch Ermitteln der gesamten Doppellinienlänge in einem Bild bestimmt werden: Da die Struktur der Doppellinie bekannt ist, kann diese Gesamtlänge in die Menge der zusätzlich eingebauten Atome umgerechnet werden, indem durch den $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Reihenabstand dividiert wird. In dem sehr dichten und regelmäßigen Rekonstruktionsnetzwerk wie zum Beispiel in Abb. 34 (Kap. 6.3.3) sind demnach 5,4% mehr Atome in der Oberfläche eingebaut, während bei normal ausgeprägten Netzwerken ca. 4,6% zusätzlich eingebaute Atome zu finden sind.

Die zweite, eher makroskopische Methode beruht auf einem Vergleich der Bedeckungen der Adatominseln in rekonstruierten und in unrekonstruierten Gebieten desselben Experiments. Die sich ergebende Differenz gibt die Menge der in die Oberfläche eingebauten Atome an. Bei dieser Methode erhält man in guter Übereinstimmung mit der anderen Methode etwa 5% zusätzliche Atome in der Oberfläche.

Schließlich wird eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Menge eingebauter Atome durch die Aufhebung der Rekonstruktion mittels Adsorbaten möglich (siehe Kap. 7).

6.3.2 Der dunkle Stern und der U-Turn

Wie im Kapitel 6.4 gezeigt werden wird, startet die Bildung der Rekonstruktion mit dem Einbau einiger weniger Atome in die Oberflächenlage. Der so nukleierte Rekonstruktionsring wächst sofort durch Einbau weiterer Atome. Es kommt zur Ausbildung von drei Armen, die in die drei $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen herauswachsen. Das Resultat, ein dunkler Stern, ist in Abb. 32a) zu sehen. Die atomare Anordnung des dunklen Sterns zeigt Abb. 32b). Im Zentrum ist ein im Vergleich zur Doppellinie ausgedehntes hcp-Gebiet zu erkennen. Die drei Paare von Linien, die in das STM-Bild eingezeichnet

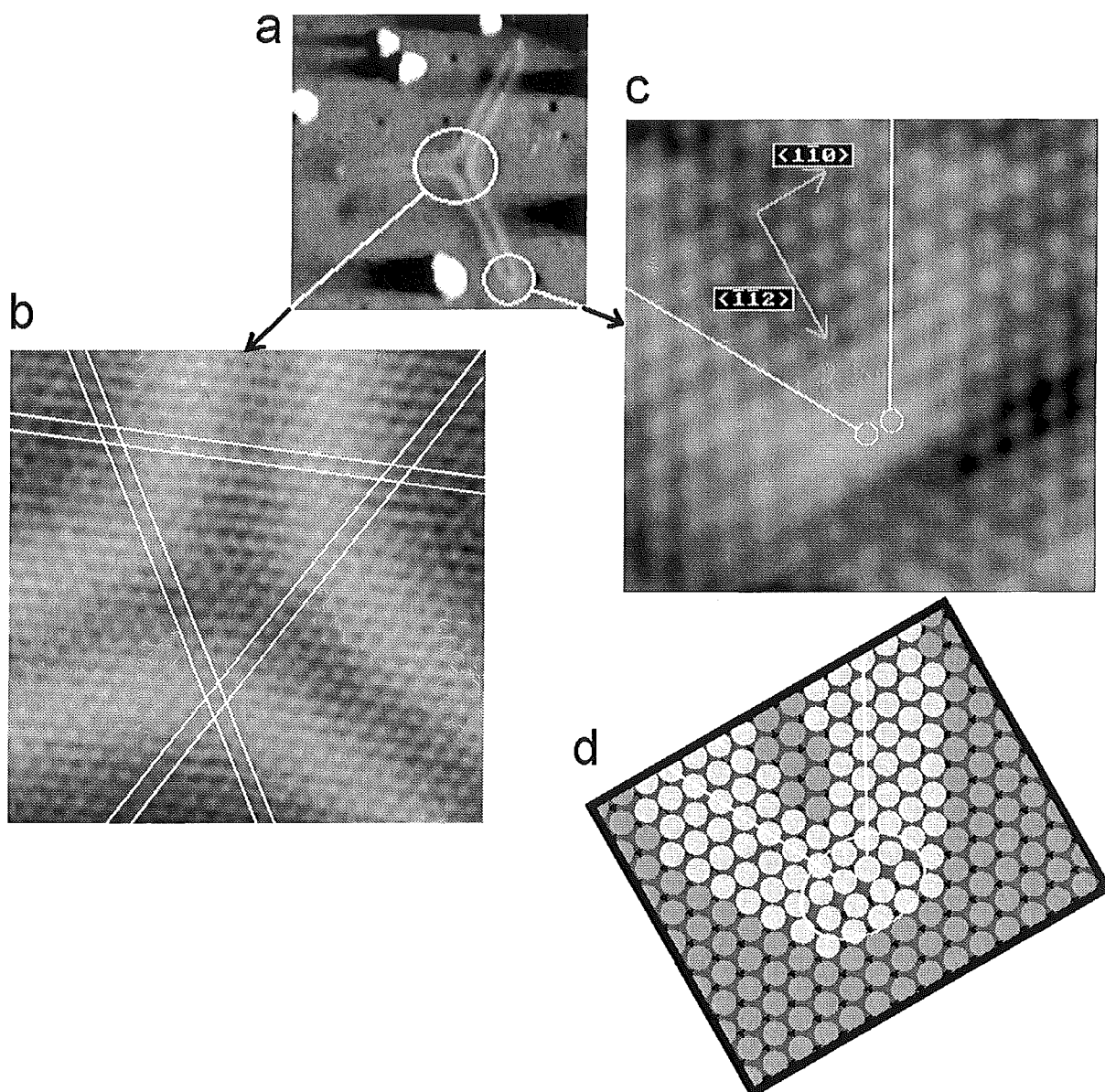


Abbildung 32: Der dunkle Stern und der U-Turn

Die in (a) gezeigte Struktur entspricht einem dunklen Stern mit drei in die $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen verlaufenden Doppellinien, die jeweils in einem U-Turn enden. Die Verbiegung der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Reihen ist immer nach außen gerichtet (siehe die Linienpaare in (b)). Die durch weiße Linien im STM-Bild (c) und im Modell (d) markierten eingebauten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Atomreihen enden innerhalb des U-Turns. Dies verursacht eine Oberflächen-Punktversetzung mit einer relativ offenen atomaren Anordnung (siehe markiertes Gebiet in (d)). (a),(b) $T = 900\text{K}$, $R = 1 \cdot 10^{-2} \text{ML/s}$, $t = 15\text{s}$, während der Abkühlphase: $R = 3 \cdot 10^{-4} \text{ML/s}$, $t = 80\text{s}$, Bildgrößen : (a) $350\text{\AA} \times 380\text{\AA}$, (b) $65\text{\AA} \times 65\text{\AA}$; (c) $T = 640\text{K}$, $R = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ML/s}$, $t = 180\text{s}$, Bildgröße : $40\text{\AA} \times 40\text{\AA}$.

sind, verdeutlichen die Auswölbungen der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Reihen, die immer vom Zentrum des dunklen Sterns weggerichtet sind. Bemerkenswert ist, daß mit dem dunklen Stern drei Doppellinien verbunden werden, ohne daß zusätzlich die lokale hexagonale Ordnung der Atome in der Oberflächenlage gestört wird.

An dem anderen Ende eines jeden Arms (siehe Abb. 32a)) treffen sich die beiden Übergangsgebiete, die die Doppellinie bilden, in einem U-Turn. Damit schließen sie das hcp-Gebiet ab und trennen es von dem außen liegenden fcc-Gebiet. Ein U-Turn in atomarer Auflösung ist in Abb. 32c) gezeigt. Im Zentrum des U-Turns treffen sich im Winkel von 60° zwei eingebaute $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Reihen, um dort in einer Oberflächenpunktversetzung zu enden: An der Versetzung findet der Übergang zwischen komprimierten und unkomprimierten Reihen statt. Diese Struktur einer in einem U-Turn endenden Doppellinie kann in Analogie zu einer Stufenversetzung im Dreidimensionalen verstanden werden: Anstelle zweier zusätzlicher Halbebenen im Dreidimensionalen, die in einer Versetzungslinie enden, münden hier zwei zusätzliche Halbreihen in einem Versetzungspunkt. Der Burgers-Vektor dieser eindimensionalen Versetzung ist $\frac{1}{2} \cdot \langle 1\bar{1}0 \rangle$. Wie aus dem Modell (Abb. 32d)) zu erkennen, weist die Umgebung der Versetzung eine relativ offene atomare Anordnung auf, in der lokal die hexagonale Anordnung der Atome aufgehoben ist (siehe markiertes Gebiet). Die Versetzung ist der einzige Ort des Netzwerks, an dem die atomare Dichte erniedrigt und nicht erhöht ist. Man kann daher erwarten, daß der U-Turn eine wichtige Rolle beim Wachstum der Rekonstruktion spielt: Dieser Ort ist für den Einbau weiterer Atome und dem daraus resultierenden negativen Klettern der Shockley-Partialversetzung am besten geeignet.

6.3.3 Die Ellbogen und die hellen Rotoren

Nach der Ausbildung des dunklen Sterns treffen sich die wachsenden Arme (das heißt die Doppellinien) beim weiteren Einbau von Atomen in die Oberfläche und bilden neue Strukturen. Stoßen zwei Doppellinien zusammen, dann wird der sogenannte Ellbogen gebildet, der von der Au(111)-Rekonstruktion her bekannt ist und dort ein Hauptelement der Fischgrätstruktur darstellt. Im Netzwerk der Pt(111)-Rekonstruktion kommen die Ellbogen allerdings selten vor; man findet sie nur in Gebieten mit sehr schwach verknüpften Netzwerken. Da die Ellbogen sich aus zwei U-Turns zusammensetzen, können deren Burgers-Vektoren durch Addition der Burgers-Vektoren zweier U-Turns, die um 120° gedreht sind, berechnet werden. Folglich hat der resultierende Burgers-Vektor dieselbe Länge wie der Burgers-Vektor eines einzelnen U-Turns. Die Versetzungsenergie hat sich also durch Zusammentreffen von zwei U-Turns zu einem Ellbogen halbiert.

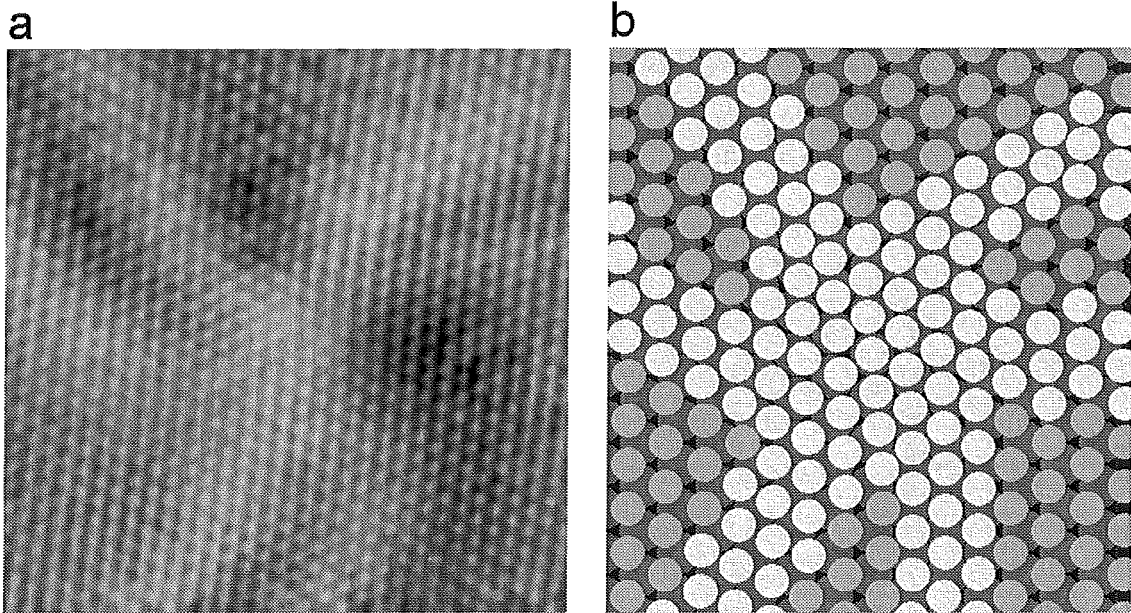


Abbildung 33: Der helle Rotor

(a) Der helle Rotor verbindet drei Doppellinien an deren U-Turns. Dabei verschwinden die Punktversetzungen der Oberflächenschicht. Wie im atomaren Modell (b) zu erkennen ist, sitzen die Atome im Zentrum des hellen Rotors auf On-Top-Plätzen. $T = 640\text{K}$, $R = 1,1 \cdot 10^{-3}\text{ML/s}$, $t = 180\text{s}$, Bildgröße : $80\text{\AA} \times 80\text{\AA}$.

Verbinden sich drei Doppellinien, dann wird der sogenannte helle Rotor, das übliche Verknüpfungselement im Rekonstruktionsnetzwerk, gebildet (siehe Abb. 33a)). Die Summe der Burgers-Vektoren der drei U-Turns, die der Rotor ersetzt, ist null: Der Rotor beinhaltet also genau wie der dunkle Stern keine Versetzung, die hexagonale atomare Struktur ist ungestört. Dies ist in dem atomar aufgelösten STM-Bild (Abb. 33a)) deutlich zu erkennen und wird durch das Kugelmodell unterstrichen (Abb. 33b)). Die Vernichtung der drei Punktversetzungen durch die Bildung eines Rotors stellt einen Energiegewinn dar, weil die Verzerrungsenergie innerhalb der Oberflächenlage reduziert worden ist. Allerdings befinden sich die Atome der Zentralregion des Rotors (siehe Abb. 33b)) auf oder nahe bei den ungünstigen On-Top-Positionen. Die gemessene Korrugation eines Rotors beträgt $0,55 \pm 0,08\text{\AA}$ und ist damit in guter Übereinstimmung mit der vertikalen Verschiebung von $0,51\text{\AA}$ für einen On-Top-Platz gemäß dem Kugelmodell. Mit dem Energiegewinn aufgrund der besseren Bindungen innerhalb der Oberflächenschicht (überall hexagonale Anordnung der Atome ohne Versetzungen) geht also ein Energieverlust aufgrund der schlechteren Bindungen zwischen den Schichten im Zentralgebiet des Rotors einher. Demnach ist das Verhältnis der Bindungen innerhalb der Oberflächenschicht zu den Bindungen der Oberflächenschicht mit der Unterlage nicht nur entscheidend dafür, ob eine Oberfläche rekonstruiert oder nicht (siehe Kap. 6.1), sondern es ist auch entscheidend für das Erscheinungsbild der Rekonstruktion.

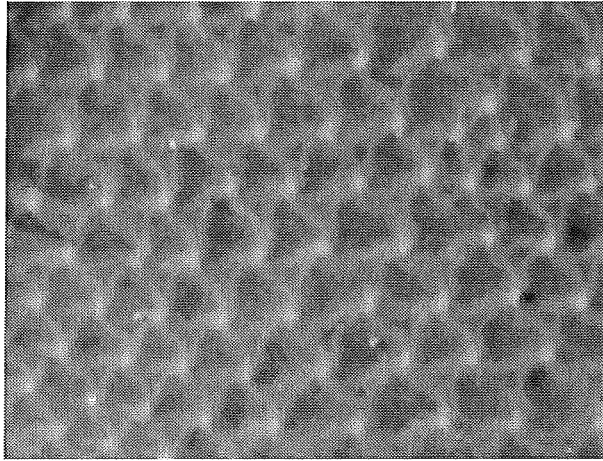


Abbildung 34: *Eine Domäne von Rotoren gleichen Drehsinns*
In dichten und regelmäßigen Netzwerken entstehen Domänen, in denen alle Rotoren den gleichen Drehsinn haben. $T = 600K$, $R = 1 \cdot 10^{-2} ML/s$, $t = 15s$, Bildgröße : $1000\text{\AA} \times 800\text{\AA}$.

In einem hellen Rotor sind die drei Doppellinien exzentrisch miteinander verbunden. Diese Exzentrizität verhindert, daß die Ausbeulungen der Doppellinien genau auf ein Zentrum zeigen, denn dadurch würde die Kompression im Zentrum zu hoch werden. Als Konsequenz dieser exzentrischen Verknüpfung existieren zwei entgegengesetzt gedrehte Rotoren (rechtsdrehende (HR_R) und linksdrehende (HR_L)), die in ihrer atomaren Struktur sonst völlig identisch sind.

Im Fall der Au(111)-Rekonstruktion existieren solche Rotoren nicht oder nur extrem selten. Erst durch die Adsorption von Natrium kommt es zu einer Transformation der Au(111)-Rekonstruktion in ein der Pt(111)-Rekonstruktion ähnliches Netzwerk, wo ebenfalls die hellen Rotoren als Verknüpfungselemente auftreten.

In schwächer vernetzten und nicht perfekten Pt(111)-Netzwerken treten beide Drehrichtungen statistisch verteilt auf. Sie sind gleich häufig, da ihre Energie dieselbe ist. Bei dichten Netzwerken sind sie allerdings nicht mehr statistisch verteilt. Sie ordnen sich vielmehr zu Domänen mit Rotoren gleichen Drehsinns an (siehe Abb. 34). Nimmt die Maschenweite ab, werden sich die Spannungsfelder der hellen Rotoren überlappen und miteinander in Wechselwirkung treten. Als Folge passen einige Rotoren ihre Drehrichtung ihrer Umgebung an. Dieser Effekt hält so lange an, bis Domänen mit nur einer Drehrichtung existieren. In dieser Anordnung ist die freie Energie am niedrigsten. Der Gewinn an innerer Energie muß bei dieser Umordnung relativ groß sein, da zunächst die Entropieänderung aufgrund der Ausbildung regelmäßiger Domänen kompensiert werden muß.

Als Abschluß des Kapitels zur atomaren Struktur der Rekonstruktion sei noch

erwähnt, daß kein dunkler Stern durch zusammentreffen von drei U-Turns entstehen kann. Während die dichtgepackten Atomreihen der Doppellinien, die von einem dunklen Stern ausgehen, immer von seinem Zentrum weg ausgebeult sind, erfordert die Vereinigung dreier U-Turns immer eine Struktur, bei der die Reihen zum Zentrum hin ausgebeult sind. Aus diesem Grund treten im Netzwerk die dunklen Sterne und die hellen Rotoren immer alternierend auf, zwei gleiche Strukturen sind also niemals direkt benachbart.

6.4 Nukleation der Rekonstruktion

Aus der atomaren Struktur der Rekonstruktion ist ersichtlich, daß die Entstehung der Rekonstruktion mit dem Einbau von zusätzlichen Atomen in die Oberflächenschicht einhergeht. Die Entstehung der Rekonstruktion ist ein Nukleationsprozeß, an dessen Anfang die Bildung eines stabilen Keims steht, der eine Ansammlung zusätzlich in die Fläche eingebauter Atome ist. Voraussetzung für die Bildung eines solchen Rekonstruktionskeims ist also die Existenz zusätzlich in der Oberflächenschicht vorhandener Atome, der Oberflächen-Zwischengitteratome. Dazu muß eines der deponierten Adatome in die, zwar unter Zugspannung stehende, aber bis dahin ungestörte Oberfläche eingebaut werden. Aus STM-Messungen zur Diffusion von Zwischengitteratomen ist jedoch bekannt, daß die Oberflächen-Zwischengitteratome schon bei 22K die Oberfläche verlassen und zu Adatomen werden [36]. Da die die Barriere zum Herausspringen eines Oberflächen-Zwischengitteratoms vernachlässigbar ist, läßt sich das Verhalten eines Adatoms folgendermaßen beschreiben: Ein Adatom, das sich gemäß der Boltzmann-Verteilung verhält, befindet sich mit einer bestimmten Besetzungswahrscheinlichkeit in oder auf der Oberfläche. Das Verhältnis der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in beiden Zuständen ist gegeben durch den Boltzmann-Term und ist damit nur abhängig von der Energiedifferenz der Zustände und der herrschenden Temperatur. Das Atom wird permanent zwischen beiden Niveaus hin und her springen, wobei es allerdings wesentlich häufiger im Adatomniveau zu finden sein wird. Ein Oberflächen-Zwischengitterdimer wird erzeugt, wenn ein zweites Adatom einen Platz in der nächsten Umgebung des ersten Atoms in dem Moment erreicht, in dem sich dieses gerade in der Oberfläche befindet. Dann ist für das zweite Atom der Weg in die Oberfläche hinein erleichtert, weil die atomare Anordnung durch das erste Atom bereits gestört ist: Der Einbau eines weiteren Atoms wird die Verzerrung in der Umgebung nicht mehr deutlich vergrößern. Für das zweite Atom ist es bereits günstiger in der Fläche zu sein, als als Adatom auf ihr zu verweilen [37] (siehe auch Abb. 35). Alternative aber unwahrscheinlichere Prozesse zur Bildung des Rekonstruktionskeims sind zum einen der Einbau eines

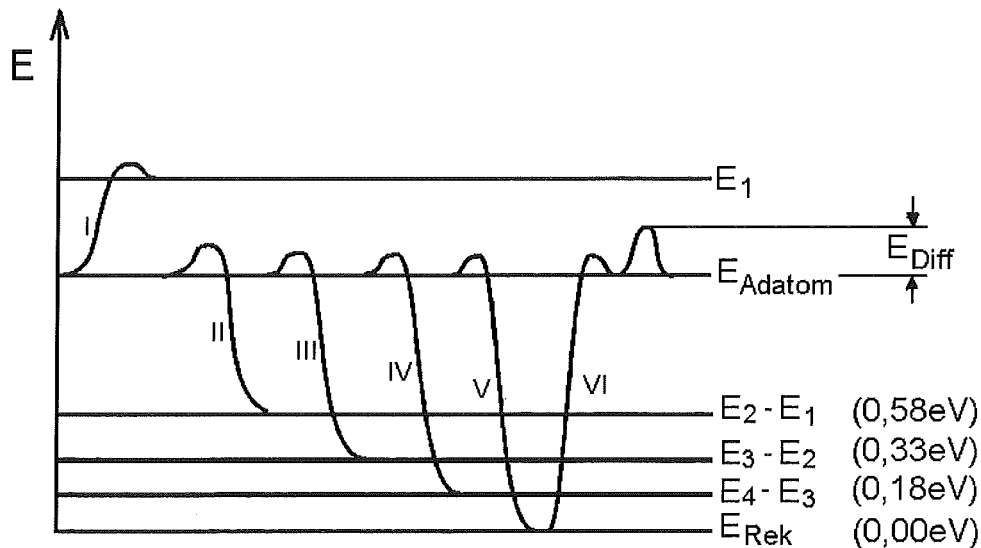


Abbildung 35: Energieniveaus und Barrieren bei der Bildung der Rekonstruktion
Ausgehend von dem Adatomniveau sind die bei der Bildung der Rekonstruktion relevanten Energieniveaus der in die Fläche eingebauten Atome dargestellt. I: Das erste in die Oberfläche eingebaute Atom ist ungünstig gebunden. II-V: Bei jedem weiteren Einbau von Atomen in die Oberfläche sinkt die Energie des Rekonstruktionskeims. VI: Beim Auflösen der Rekonstruktion muß ein herauspringendes Atom auch die Diffusionsbarriere überwinden, um nicht wieder eingefangen zu werden. Die Energiedifferenzen $E_N - E_{N-1}$ der Konfiguration sind entnommen aus [37] (siehe Text).

Adatomdimers als ganzes und zum anderen das Zusammentreffen zweier Oberflächen-Zwischengitteratome zu einem Oberflächen-Zwischengitterdimer. Der erste Prozeß ist unwahrscheinlich, weil man für ihn eine relativ große Barriere erwartet und die Dichte der Adatomdimere sehr gering ist. Der zweite Prozeß ist unwahrscheinlich, weil sich in diesem Fall beide Atome in einem wenig wahrscheinlichen Zustand befinden müßten.

Die Bildung der Oberflächen-Zwischengitteratome muß bei 400K so häufig sein, daß die Rekonstruktion entstehen kann. Mit Hilfe von STM-Messungen zur Aufhebung der Rekonstruktion und Effective Medium Theory (EMT)-Rechnungen [37] ist es möglich, die bei der Nukleation wichtigen Energieniveaus einzugrenzen. Dazu werden zunächst die relevanten bekannten Fakten aufgeführt:

1. Die Nukleation der Rekonstruktion beginnt bei ca. 400K.
2. Die Rekonstruktion ist metastabil; unverknüpfte Doppellinien werden bei etwa 650K aufgelöst (siehe Kap. 6.7).
3. STM-Analysen der Diffusion von Zwischengitteratomen zeigen, daß die Oberflächen-Zwischengitteratome bei 22K die Oberfläche verlassen können und als Adatome auf der Oberfläche zu finden sind.

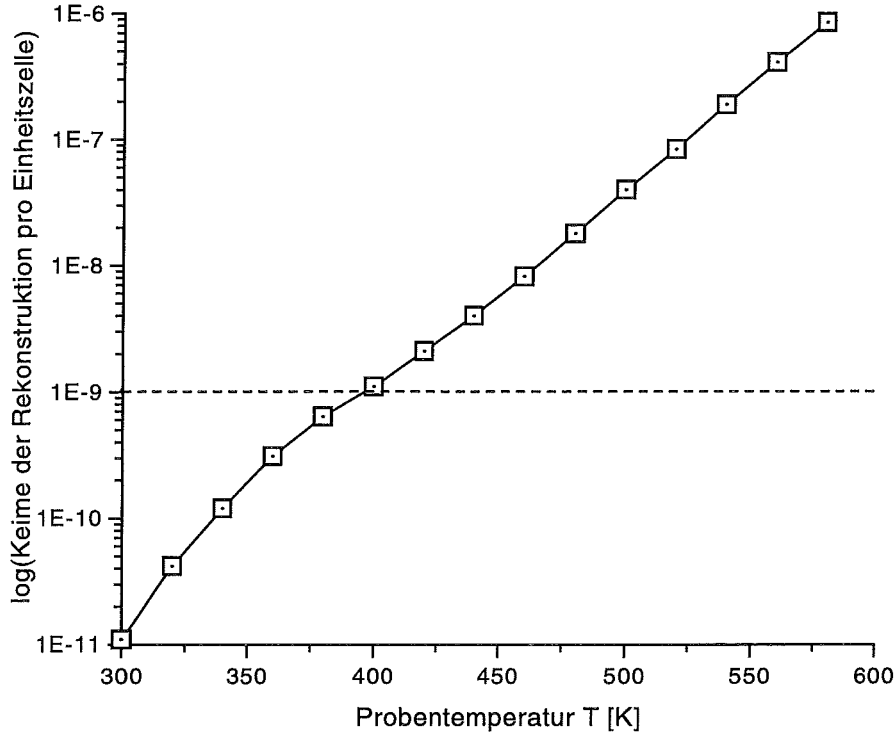


Abbildung 36: Keimbildung der Rekonstruktion

Die numerische Lösung der Ratengleichungen für Inselbildung und Rekonstruktionskeimbildung [38] ergibt einen Anstieg der Rekonstruktionskeimbildungswahrscheinlichkeit mit der Temperatur. Bei ungefähr 400K wird ein Schwellenwert der Nukleationswahrscheinlichkeit erreicht, ab dem die Rekonstruktion im Experiment beobachtbar sein sollte.

4. Die einmal erzeugte Rekonstruktion wächst schon bei Temperaturen unterhalb von 150K weiter (siehe unten).

Der letzte Punkt gibt eine obere Schranke für die Barriere zum Einbau von weiteren Atomen in die bereits existierende Rekonstruktion an. Die Barriere liegt damit in der Nähe der Barriere für die Adatomdiffusion, die bei 100K einsetzt. Man kann sie auf $< 0,4\text{eV}$ abschätzen. Aus der Einsatztemperatur der Auflösung der Doppellinien kann man eine Differenz der Energieniveaus eines Atoms in der Rekonstruktion (genauer: eines Atoms an der Versetzung im U-Turn am Ende einer langen Doppellinie) E_{Rek} und des Adatomniveaus E_{Adat} ermitteln: Bei 650K ziehen sich die Doppellinien innerhalb von 30s deutlich zurück; es muß also etwa ein Atom pro Sekunde die Rekonstruktion verlassen. Dazu kann man abschätzen:

$$\nu_0 \cdot e^{(-\frac{E_{\text{Barr}}}{kT})} \approx 1\text{Hz} \Rightarrow E_{\text{Barr}} \approx k \cdot T \cdot \ln(\nu_0) = 1,64\text{eV}$$

Die Barriere für das Herausspringen von Atomen aus dem U-Turn in den Adatomzustand beträgt demnach etwa 1,64eV. Um den Energieunterschied zwischen den

beiden Niveaus zu ermitteln, muß noch die Energiebarriere für das Hineinspringen eines Atoms in die Rekonstruktion ($<0,40\text{eV}$), mindestens aber die Barriere für die Adatomdiffusion ($0,26\text{eV}$) abgezogen werden (siehe Potentialbild Abb. 35). Damit ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen E_{Rek} und E_{Adat} , die zwischen $1,24\text{eV}$ und $1,38\text{eV}$ liegt.

Mit Hilfe von EMT-Rechnungen sind die Energiedifferenzen ermittelt worden, die sich ergeben, wenn jeweils ein weiteres Atom aus dem Vakuum einem Rekonstruktionskeim hinzugefügt wird (Abb. 35). Es ergibt sich, daß ein Keim relativ stabil gegenüber der Abgabe einzelner Atome ist, selbst wenn er nur aus drei oder vier Atomen besteht. Benutzt man die Differenz zwischen E_{Rek} und E_{Adat} und die mittels EMT berechneten Energieniveaus, kann man mit Hilfe der Lösung der Ratengleichungen (siehe dazu [38]) das Energieniveau des ersten Oberflächen-Zwischengitteratoms auf $1,6\text{eV}$ bis $1,8\text{eV}$ oberhalb des Rekonstruktionsniveaus bzw. $0,4\text{eV}$ bis $0,5\text{eV}$ oberhalb des Adatomniveaus eingrenzen. Wie die Abb. 36 zeigt, erhält man mit diesen Werten einen realistischen Verlauf der Rekonstruktionskeimbildung mit der Temperatur. Das Entscheidende dabei ist, daß es zu einem deutlichen Anstieg der Rekonstruktionkeimbildung mit steigender Temperatur kommt. Dieses Verhalten, das zu normalen Nukleationsvorgängen, wie zum Beispiel der Keimung der Adatominseln, völlig konträr ist, findet seine Begründung in der mit der Temperatur deutlich steigenden Wahrscheinlichkeit, ein Adatom in der Fläche zu finden. In Übereinstimmung mit den Experimenten wird bei etwa 400K der Schwellenwert von 10^{-9} Keimen pro Einheitszelle der Platinoberfläche erreicht, ab dem die Häufigkeit der Rekonstruktionskeime ausreicht, um sie mit dem STM beobachten zu können. Auch der weitere Anstieg der Keimwahrscheinlichkeit mit der Temperatur gibt tendenziell die experimentellen Beobachtungen wieder, auch wenn das Temperaturverhalten im Experiment schwächer zu sein scheint.

Existiert erst einmal ein Rekonstruktionskeim, der unter Depositionsbedingungen stabil ist, wird er durch den Einbau weiterer Atome wachsen. Nach Einbau von ca. 15 Atomen in die Fläche sind Rekonstruktionsringe mit einem Stapelfehlergebiet im Zentrum voll ausgebildet. Die EMT-Rechnungen haben ergeben [37], daß die Energie pro eingebautem Atom in dieser Konstellation den niedrigsten Wert erreicht.

Interessanterweise können diese Rekonstruktionsringe ebenfalls durch Beschuß mit Edelgasionen erzeugt werden [34]. Für die Erklärung dieses alternativen Entstehungsprozesses kann man sich zwei Szenarien denken:

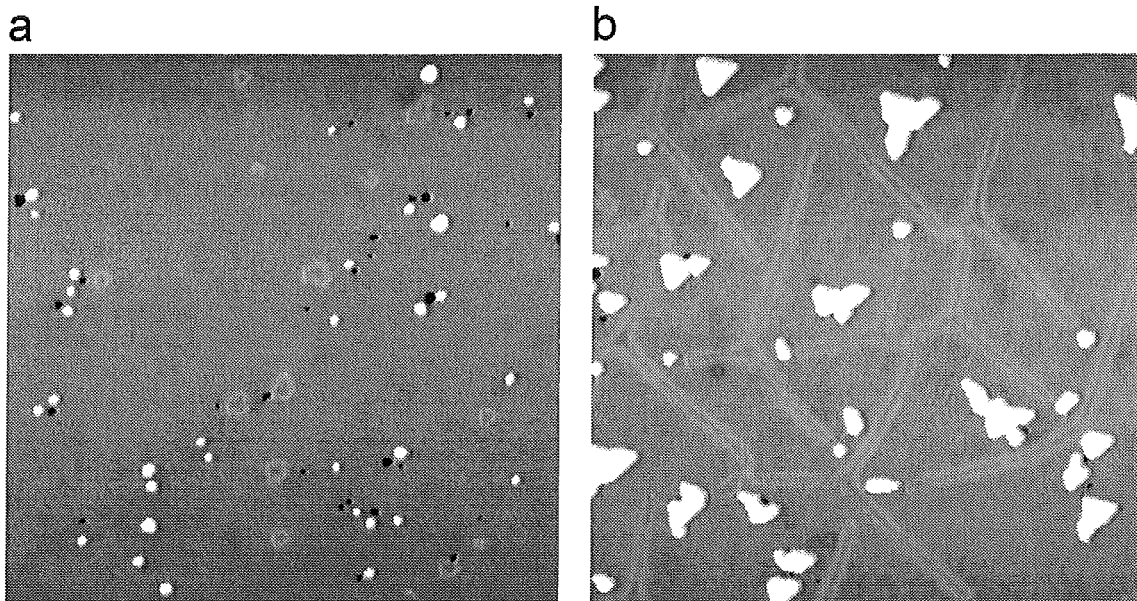


Abbildung 37: Erzeugung von Rekonstruktionskeimen durch Ionenbeschuß
 (a) Beschießt man die Pt(111)-Fläche mit keV-Ionen (Ne, Ar, Kr), entstehen Rekonstruktionskeime, die mit den beschriebenen Rekonstruktionsringen identisch sind. (b) Deposition von Pt auf der so behandelten Fläche führt selbst bei $T=150\text{K}$ zum Wachstum dieser Keime. Bildgröße : jeweils $1000\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$.

1. Der Einschuß eines einzelnen Ions im keV-Bereich erzeugt einen erheblichen Beschußschaden im Volumen unterhalb der Oberfläche. Dabei werden im Zeitraum von ps in einem sehr kleinen Raumelement zahlreiche Zwischengitteratome produziert [39]. Die diffundierenden Zwischengitteratome können sich auch in der Oberfläche treffen und einen Rekonstruktionskeim bilden. Dieser Prozeß ist wahrscheinlich, denn wenn zwei Zwischengitteratome nahe beieinander liegen, wird die Überlappung ihrer Verzerrungsfelder zu einer Wechselwirkung der Zwischengitteratome miteinander führen. Der Keim wird dann weitere Zwischengitteratome einfangen und zu einem Rekonstruktionsring heranwachsen (siehe Abb. 37 a)).
2. Beim dem Einschuß eines Ions in die Oberfläche wird eine starke Schockwelle erzeugt [39], die eventuell die Atome in der Oberfläche zusammenschiebt. Aufgrund ihrer kinetischen Hemmungen werden die Atome dann nicht mehr in der Lage sein, ihre ursprünglichen Positionen einzunehmen. Die Strukturen, die sich so bilden, könnten die beobachteten Rekonstruktionsringe sein, bei denen es sich ja um Gebiete erhöhter Adatomdichte handelt.

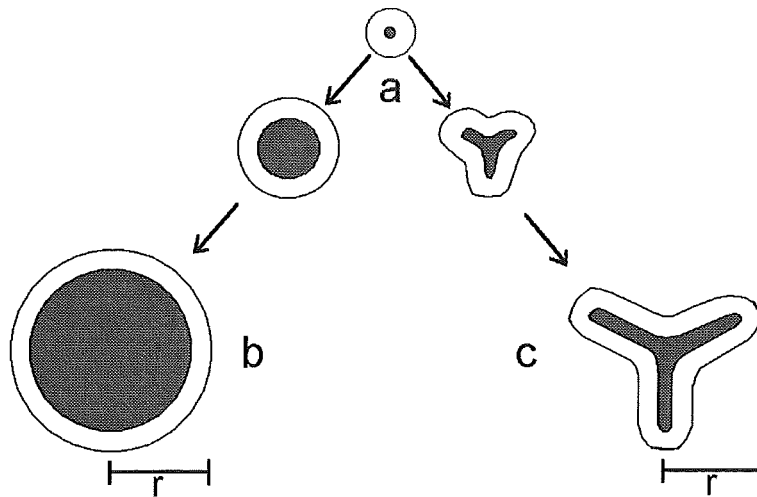


Abbildung 38: Wachstum eines Rekonstruktionsrings

(a)→(b) Beim Wachstum eines Rekonstruktionsrings durch Vergrößerung seines Radius r kommt es zu einer Vergrößerung der Fläche des Stapelfehlergebietes (dunkelgrau) und der damit verbundenen Energie proportional zu r^2 . (a)→(c) Wächst der Rekonstruktionsring sternförmig weiter, dann steigt die Fläche des Stapelfehlergebietes und die Stapelfehlerenergie nur proportional zu r an. (In beiden Fällen ist die Menge der eingebauten Atome vergleichbar.)

6.5 Wachstum der Rekonstruktion und Bildung des Netzwerkes

Nachdem sich während der Deposition (oder durch Ionenbeschuß) Rekonstruktionsringe gebildet haben, stellt sich die Frage nach der weiteren Ausbreitung der Rekonstruktion. Zunächst liegt die Vermutung nahe, daß die Ringe durch den Einbau von weiteren Atomen ihren Radius r vergrößern (siehe Abb. 38). Dieses Verhalten würde aber zu einer Vergrößerung der Fläche des hcp-Stapelfehlergebietes im Zentrum des Ringes und der dabei aufzubringenden Stapelfehlerenergie proportional zu r^2 führen. Die Zahl der eingebauten Atome steigt aber nur entsprechend dem komprimierten Übergangsgebiet von hcp- auf fcc-Plätze am Rand des hcp-Stapelfehlergebietes proportional zu r . Der mit dem Einbau der Atome verbundene Energiegewinn steigt folglich ebenfalls nur proportional zu r an und wird bei wachsender Anzahl eingebauter Atome schnell von der quadratisch mit r ansteigenden Stapelfehlerenergie überwogen. Der Einbau weiterer Atome würde demnach rasch zum Stillstand kommen. Einen Ausweg aus dieser Situation bietet ein sternförmiges Weiterwachsen der Rekonstruktion: Wächst der Ring sternförmig durch Ausbildung der Doppellinien (siehe Kap. 6.3.1.), so bedeutet ein weiterer Einbau eines Atoms eine Verlängerung der Doppellinie um einen Reihenabstand der dichtgepackten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Atomreihen; das hcp-Stapelfehlergebietes wächst proportional zur Erhöhung der Anzahl der eingebauten Atome und natürlich auch zu r , das der Länge der Doppellinien entspricht. Im Gegensatz zum ringförmigen Wachstum

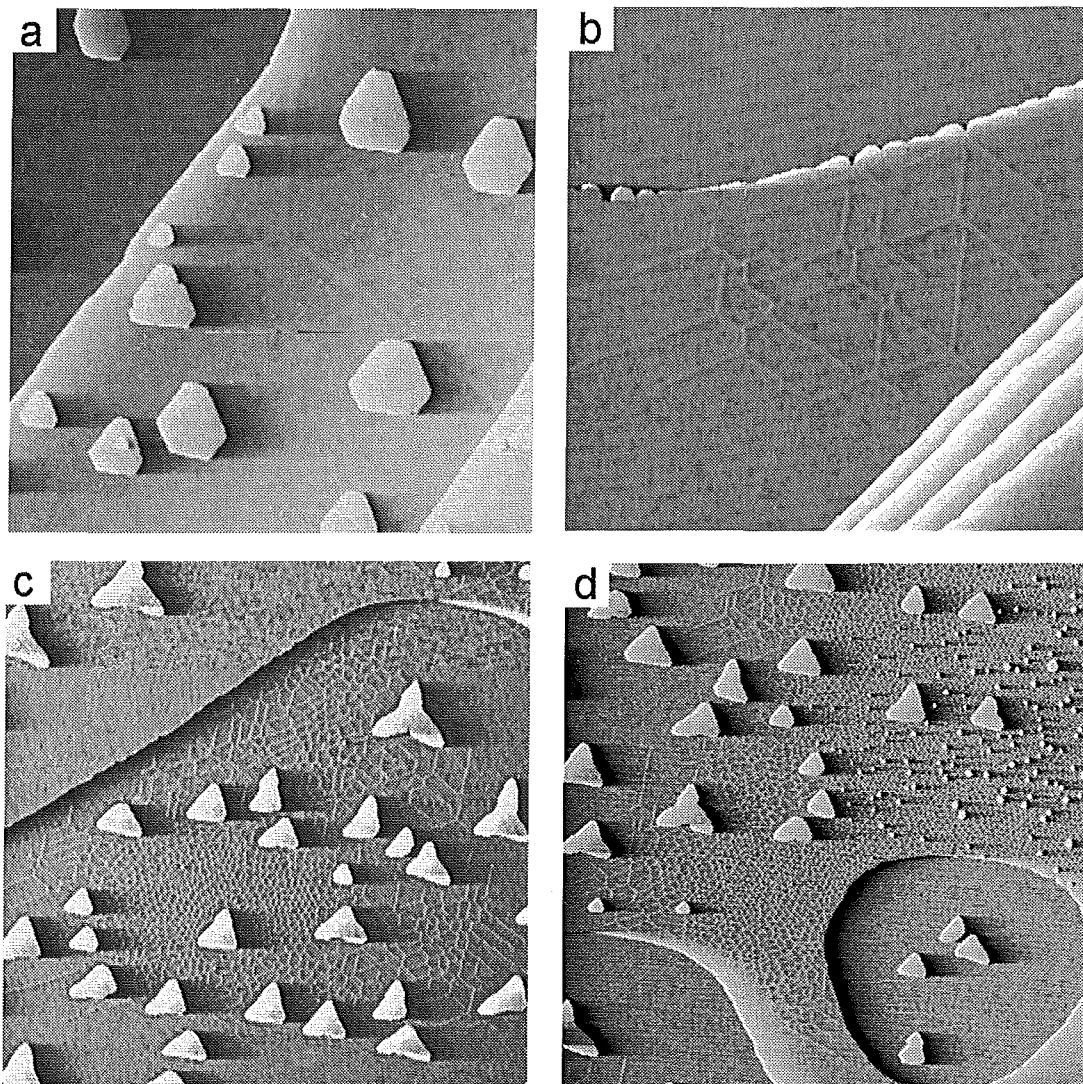


Abbildung 39: Wachstum der Rekonstruktion

Beginnend mit einem dunklen Stern (a) wird ein weitmaschiges Netzwerk gebildet (b). Solche Netzwerke werden im Zentrum dichter und breiten sich lateral aus (c). Weitere Deposition führt zu neu einsetzender Nukleation von Adatominseln mit einer deutlich erhöhten Inseldichte (d). (a) $T = 500K$, $R = 1 \cdot 10^{-2} ML/s$, $t = 15s$, Bildgröße : $2000\text{\AA} \times 2000\text{\AA}$, (b) $T = 600K$, $R = 4 \cdot 10^{-3} ML/s$, $t = 10s$, Bildgröße : $3300\text{\AA} \times 3300\text{\AA}$, (c),(d) $T = 640K$, $R = 1 \cdot 10^{-2} ML/s$, $t = 15s$, Bildgröße : $8000\text{\AA} \times 8000\text{\AA}$.

wird mit dem sternförmigen Wachstum ein Anstieg der Fläche des Stapelfehlergebietes und der dafür aufzubringenden Energie überproportional zu r beziehungsweise zur Anzahl der eingebauten Atome vermieden und die Rekonstruktion kann ungehindert weiterwachsen.

Damit ist das Wachstum eines Keims der Rekonstruktion zu einer Struktur erklärt, die im Zentrum aus einem dunklen Stern besteht, von dem aus drei Doppellinien ausgehen, die jeweils in einem U-Turn enden und durch weiteren Einbau von Atomen

verlängert werden. Abb. 39 zeigt STM-Bilder, die die verschiedenen Wachstumsstadien des Rekonstruktionsnetzwerkes repräsentieren. Das STM-Bild Abb. 39 a) gibt die oben beschriebene Situation wieder. Während des weiteren Wachstums wird ein weitmaschiges Netzwerk mit nur sehr wenigen hellen Rotoren als Verknüpfungspunkten gebildet (Abb. 39 b)). Bei anhaltender Deposition werden immer mehr Atome eingebaut. Der zentrale Bereich des Netzwerkes wird verdichtet, und die Rekonstruktion breitet sich auf der Terrasse aus (Abb. 39 c)). Die Verdichtung des Netzwerkes hält so lange an, bis die oberste Oberflächenschicht mit Adatomen gesättigt ist. Danach führt eine fortschreitende Deposition zum erneuten Einsetzen der Nukleation von Adatominseln mit einer 20-fach höheren Dichte als auf unrekonstruierten Gebieten. Die Ursache für die erneute Nukleation von Adatominseln besteht in der deutlich erschwerten Adatomdiffusion über die Doppellinien hinweg [37]. Die Adatome bleiben lange innerhalb einer Masche des Netzes. Damit haben die Atome deutlich mehr Zeit, bevor sie eine schon existierende Insel erreichen. Außerdem führt die längere Aufenthaltsdauer eines Atoms auf der Fläche zu einer stark erhöhten Adatomdichte. Die längere Aufenthaltsdauer der Adatome in einer Umgebung mit stark erhöhter Adatomdichte führt zu der beobachteten deutlich gestiegenen Nukleationswahrscheinlichkeit. Beschreibt man dieses Verhalten mit der Nukleationstheorie [40], so führt die Behinderung der Adatomdiffusion über die Doppellinien hinweg zu einem reduzierten Diffusionskoeffizient D und damit zu erneut einsetzender Nukleation auf rekonstruierten Gebieten.

Im folgenden werden noch einige Prozesse, die für die Verknüpfung und Verdichtung des Netzwerkes verantwortlich sein können, aufgeführt (siehe Abb. 40).

1. In der Sequenz in Abb. 40 a) kreuzt eine wachsende Doppellinie eine andere. Die im Weg liegende Doppellinie muß sich aufgrund des Spannungsfeldes der wachsenden Doppellinie verformen und schließlich brechen. An der Bruchstelle entstehen reguläre Elemente der Rekonstruktion: Ein U-Turn und ein dunkler Stern mit zwei U-Turns als Abschluß (Abb. 40 a)). Diese Elemente können sich mit der herangewachsenen Doppellinie verbinden, so daß ein heller Rotor und ein dunkler Stern entstehen. Ein Ende des dunklen Sterns ist noch unverknüpft und kann als Doppellinie weiterwachsen. Das Anfangs- und Endstadium findet man im STM-Bild in Abb. 40 c) wieder (markiert mit A und E).
2. Da man Doppellinien, die deutlich länger als $1000\text{\AA}$ sind, nur sehr selten findet, ist ein weiterer Prozeß denkbar, der in der Sequenz in Abb. 40 b) dargestellt ist. Die sehr langen Doppellinien sind seitlich leicht verschiebbar und werden bei hohen

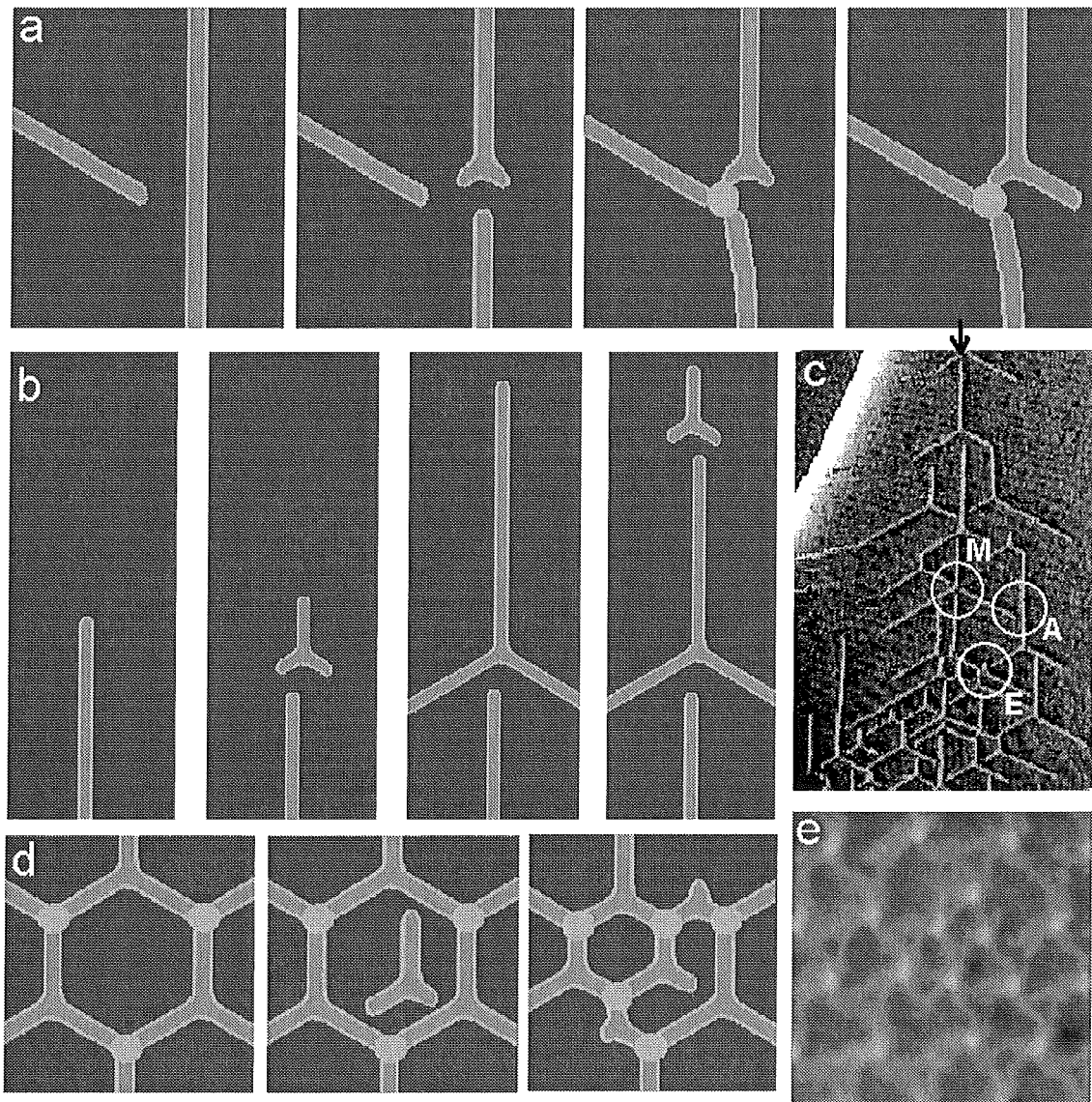


Abbildung 40: Vernetzung der Doppellinien

Zwei mögliche Mechanismen, die zur Bildung eines Netzwerkes führen, sind in den Sequenzen (a) und (b) dargestellt: 1. Das Aufbrechen einer Doppellinie im Spannungsfeld eines U-Turns führt zur Erzeugung eines hellen Rotors und eines dunklen Sterns (a). Im STM-Bild (c) sind Anfangs- und Endzustand mit einem A und einen E markiert. 2. Das spontane Auseinanderbrechen langer Doppellinien führt zur Erzeugung eines U-Turns und eines dunklen Sterns mit zwei weiteren U-Turns (b). Im STM-Bild (c) markiert der Pfeil eine Serie von Strukturen, die aus dem sukzessiven Aufbrechen einer Doppellinie entstanden sein könnten. Die mit einem M markierte Konfiguration kann nur durch Verschiebung der Elemente weiter verknüpft werden. In der Sequenz (d) ist ein Prozeß zur Verdichtung eines bereits ausgeprägten Netzwerkes durch erneut einsetzende Bildung von Rekonstruktionskeimen dargestellt. Ein Gebiet, in dem der in (d) beschriebene Prozeß eventuell stattgefunden hat, ist im STM-Bild (e) gezeigt. (c) $T = 640K$, $R = 1,4 \cdot 10^{-4} ML/s$, $t = 300s$, Bildgröße : $3000\text{\AA} \times 4300\text{\AA}$, (e) $T = 600K$, $R = 1 \cdot 10^{-2} ML/s$, $t = 15s$, Bildgröße : $550\text{\AA} \times 550\text{\AA}$.

Temperaturen aus Entropiegründen die Tendenz haben, etwas von der $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtung abzuweichen. Übersteigt die Länge einer Doppellinie einen kritischen Wert, so wird sie wahrscheinlich instabil und wird zerbrechen. An der Bruchstelle entstehen dann ein U-Turn auf der einen Seite und ein dunkler Stern mit drei U-Turns auf der anderen Seite. An den U-Turns kann es zu einem weiteren Einbau von Atomen kommen. Das Wachstum der Doppellinien wird andauern, bis auch sie brechen oder eine andere Doppellinie kreuzen (siehe Punkt 1). Auch für diesen Prozeß gibt es ein Indiz im STM-Bild in der Abb. 40 c): Der eingezeichnete Pfeil zeigt in die Richtung, in der einmal eine einzelne Doppellinie gewachsen sein könnte, die dann Stück für Stück auseinandergebrochen wäre.

3. Die in den Punkten 1 und 2 beschriebenen Prozesse sind notwendig für die Verdichtung des Netzwerkes, sie können aber nicht erklären, wie es zu einem vollständig ausgebildeten Netzwerk kommt, das U-Turns nur in den Randgebieten enthält (siehe Abb. 40). Um ein perfektes Netzwerk zu erhalten, ist das Gleiten eines dunklen Sterns mit seinen drei Armen unerlässlich. Im STM-Bild Abb. 40 c) ist mit einem M eine Situation markiert, in der zwei Doppellinien zentral auf einen dunklen Stern treffen. Ohne eine Verschiebung der Elemente gegeneinander ist keine weitere Verknüpfung möglich.
4. Innerhalb eines bereits ausgeprägten Netzwerkes kann es durch erneut einsetzende Bildung von Rekonstruktionskeimen zu einer weiteren Verdichtung des Netzwerkes kommen: Wie in Kap. 6.5 erklärt ist die Adatomdiffusion in rekonstruierten Gebieten behindert und die Verweildauer der Adatome in den Maschen der Rekonstruktion erhöht. Die daraus resultierende Erhöhung der Adatomdichte führt zu neuerlicher Nukleation von Adatominseln. Überraschenderweise tritt die Nukleation der Adatominseln aber erst auf, wenn das Rekonstruktionsnetzwerk seine größte Dichte erreicht hat, obwohl die Behinderung der Adatomdiffusion schon viel früher einsetzt. Offensichtlich gehen die Atome, die in die Masche eines noch nicht perfekten Netzwerkes fallen, lieber in die Oberfläche hinein als auf ihr Inseln zu bilden. Um dieses Verhalten zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, daß bei Temperaturen von etwa 450K der Trimer nicht mehr stabil ist und es zu einem deutlichen Anstieg der kritischen Adatomkeimgröße kommt (vermutlich werden mindestens sieben Atome für einen stabilen Adatomkeim benötigt). Für die Bildung eines Keims der Rekonstruktion reichen aber schon drei bis vier Atome aus. Steigt die Adatomdichte auf einen Wert, der etwa drei Atomen pro Masche entspricht, kann zwar die Rekonstruktion nukleieren, die Bildung von Adatominseln ist aber nicht möglich, weil die Anzahl der Adatome in einer einzelnen Masche

nicht ausreicht, um einen stabilen Inselkeim zu erzeugen. Hat man innerhalb einer Masche einen Rekonstruktionskeim erzeugt, kann er wachsen und durch Kreuzen anderer Doppellinien (Punkt 1) und durch geringfügige Verschiebungen (Punkt 2) entscheidend zur Verdichtung des Netzes beitragen (siehe Sequenz in d) und STM-Bild in e), Abb. 40). Dieser Prozeß wird so lange anhalten, bis das Netzwerk die maximale Dichte erreicht hat.

6.6 Vergleich der Rekonstruktionen von fcc-(111)-Flächen

Vergleich mit der Hochtemperaturrekonstruktion der Pt(111)-Fläche

Soweit es möglich ist, aus den Ergebnissen zweier so unterschiedlicher Methoden wie STM und Röntgenstreuung vergleichbare Informationen zu erhalten, scheinen die hier untersuchte aufdampfinduzierte Rekonstruktion der Pt(111)-Fläche mit der Hochtemperaturrekonstruktion der Pt(111)-Fläche [25] in ihren wichtigen Merkmalen übereinzustimmen:

1. Beide Rekonstruktionen weisen eine isotrop komprimierte Oberfläche auf, in der etwa 5% der Atome einer Monolage zusätzlich eingebaut worden sind.
2. Die Oberfläche besteht in beiden Fällen aus fcc- und hcp-Stapelgebieten, die durch Übergangsbereiche voneinander getrennt sind. Auch die Verteilung der Oberflächenatome auf ungefähr 70% fcc-Plätze und 30% hcp- und Übergangsplätze, wie sie mit Röntgenstreuung gemessen wurde, ist der Verteilung der Oberflächenatome auf 65% fcc-Plätze und 35% andere Plätze in der mit dem STM beobachteten Netzwerkrekonstruktion sehr ähnlich.
3. Beide Rekonstruktionen besitzen zumindest teilweise eine Vorzugsorientierung: Bei der aufdampfinduzierten Rekonstruktion verlaufen die Doppellinien in $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen, bei der Hochtemperaturrekonstruktion liefern die Streudaten eine sechsfache Modulation der Streuintensität um den Peak herum.
4. Die Maschenweite der Netzwerkrekonstruktion, die zwischen einigen hundert und ungefähr 120Å liegt, paßt ebenfalls zu der Korrelationslänge von 350Å (bei 1330K) und 100Å (bei 1880K) der Hochtemperaturrekonstruktion.

Die beiden Rekonstruktionen sind also strukturell sehr ähnlich, vielleicht sogar identisch, obwohl sie durch unterschiedliche Prozesse ausgelöst werden: Bei der aufdampfinduzierten Rekonstruktion ist es die erhöhte Adatomdichte auf der Oberfläche, und

bei der Hochtemperaturrekonstruktion ist es wie in [25] vorgeschlagen die Schwächung der Interlagen-Bindung, die zur Bildung der Rekonstruktion führt.

Vergleich mit der Au(111)-Rekonstruktion

Im folgenden wird ein Vergleich der aufdampfinduzierten Rekonstruktion mit der Au(111)-Rekonstruktion, deren Entdeckung der erste Beleg für die Rekonstruktion der (111)-Oberfläche eines fcc-Metalls war, durchgeführt [26]. Diese Rekonstruktion ist ausführlich mit dem STM untersucht worden [27]. Wie schon im Kap. 6.3.1 über die atomare Struktur der Doppellinie erwähnt, ist das Grundelement der Au(111)- und der Pt(111)-Rekonstruktion, die Doppellinie, in den zwei Fällen fast identisch.

Das mesoskopische Erscheinungsbild der Rekonstruktionen ist jedoch sehr unterschiedlich. Während im Fall der Pt(111)-Rekonstruktion durch die Rotoren, die drei Doppellinien miteinander verbinden, ein Netzwerk gebildet wird, kommt es im Fall der Au(111)-Rekonstruktion zur Ausbildung eines Fischgrätzmusters, das statt der Rotoren Ellbogen besitzt. Es wurde bereits ausgeführt (Kap. 6.3.1), daß die Rotoren die Punktversetzungen der U-Turns aufheben. In den gut ausgebildeten Netzwerken der Pt(111)-Rekonstruktion treten Punktversetzungen deshalb nur noch in den Randgebieten auf. Der Energiegewinn durch das Auslösen der Punktversetzungen wird allerdings zum Teil dadurch aufgezehrt, daß die Atome im Zentralgebiet auf den ungünstigen On-Top-Plätzen sitzen. Die Au(111)-Rekonstruktion dagegen beinhaltet Punktversetzungen sowohl in den Ellbogen als auch in den U-Turns, die beide zur Erzeugung der Fischgrätstruktur nötig sind. Die damit verbundene Versetzungsenergie wird allerdings dadurch überkompensiert, daß es keine Gebiete gibt, in denen die Interlagen-Bindung so stark geschwächt ist wie in den hellen Rotoren der Pt(111)-Rekonstruktion.

Der Unterschied im mesoskopischen Erscheinungsbild kann also in erster Linie auf ein unterschiedliches Verhältnis zwischen der Intralagen- und Interlagen-Bindungsstärke der zwei Metalle zurückgeführt werden. Bei Pt(111) ist dieses Verhältnis demnach größer als bei Au(111). Diese Vermutung wird durch zwei weitere Beobachtungen unterstützt:

1. Die Adsorption von Natrium auf Au(111) führt zu einer Umordnung des Fischgrätzmusters in ein Rekonstruktionsnetzwerk, das wie im Fall der aufdampfinduzierten Pt(111)-Rekonstruktion nun ebenfalls Rotoren enthält [41]. Die energetisch ungünstigeren Punktversetzungen fallen so größtenteils weg. In [41] wird vorgeschlagen, daß der Grund für diese Umordnung genau die Änderung des Verhältnisses zwischen Intralagen- und Interlagenbindung in Richtung stärkerer Intralagen-Bindung ist.

2. Mit Röntgenstreuung ist bei 880K ein Phasenübergang der Au(111)-Fischgrätstruktur in eine andere rekonstruierte Phase beobachtet worden, die der Hochtemperaturrekonstruktion der Pt(111)-Fläche ähnlich ist [28]. Aufgrund des Heizens des Au-Kristalls wird anscheinend ein Phasenübergang in ein punktversetzungsfreies Netzwerk erreicht. In [28] wird als Grund für diesen Phasenübergang wiederum die Reduzierung der Interlagenbindung vorgeschlagen. Also wird auch hier das Verhältnis in Richtung der Intralagen-Bindung verschoben sein.

Vergleich mit Versetzungsmustern bei plastischer Deformation

Auch bei plastischer Deformation von fcc-Kristallen kommt es zur Ausbildung von Versetzungsmustern in den (111)-Ebenen, die überraschende Ähnlichkeiten mit dem Netzwerk der Pt(111)-Rekonstruktion aufweisen: Es bilden sich ebenfalls Shockley-Partialversetzungen aus, diesmal allerdings im Körper des Kristalls [42]. Diese Versetzungen bilden entsprechend dem Netzwerk der Pt(111)-Rekonstruktion ein Netzwerk mit zwei Arten von Verknüpfungselementen. Auch hier wechseln sich die beiden unterschiedlichen Elemente im Netzwerk immer ab. Die Bildung eines der Pt(111)-Rekonstruktion sehr ähnlichen Netzwerkes anstatt der Ausbildung eines Fischgrätmusters hat wahrscheinlich folgende Ursache: Bei einer Struktur, die der Au(111)-Rekonstruktion entsprechen würde, wäre der gesamte Halbraum oberhalb der Punktversetzungen von Ellbogen und U-Turns gestört. Er wäre von Versetzungslinien durchzogen und die Intralagen-Bindung wäre in allen Lagen des Halbraums geschwächt. Verhalten sich die (111)-Ebenen des Kristalls bei plastischer Deformation aber ähnlich wie die rekonstruierte Pt(111)-Fläche, gibt es keine solchen Punktversetzungen und das Spannungsfeld aufgrund der Aufwölbung bei den Rotoren ist nach wenigen Lagen abgebaut. Die Anzahl der Lagen, die in ihrer Interlagen-Bindung gestört sind, ist begrenzt. Im Volumen wird sich demnach immer eine der Pt(111)-Netzwerkrekonstruktion ähnliche Struktur bilden.

6.7 Thermische Aufhebung der Rekonstruktion

Wie vorher erwähnt ist die aufdampfinduzierte Rekonstruktion ein metastabiler Zustand der Pt(111)-Oberfläche. Bringt man die rekonstruierte Pt(111)-Fläche auf eine ausreichend hohe Temperatur, wird es zum Verschwinden der Rekonstruktion kommen, da die dazu nötigen kinetischen Prozesse mit ausreichender Wahrscheinlichkeit stattfinden. Die Auflösung der Rekonstruktion ist ab etwa 650K beobachtbar (siehe Abb. 41). Während das bei 600K erzeugte Netzwerk von längeren Doppellinien begrenzt wird

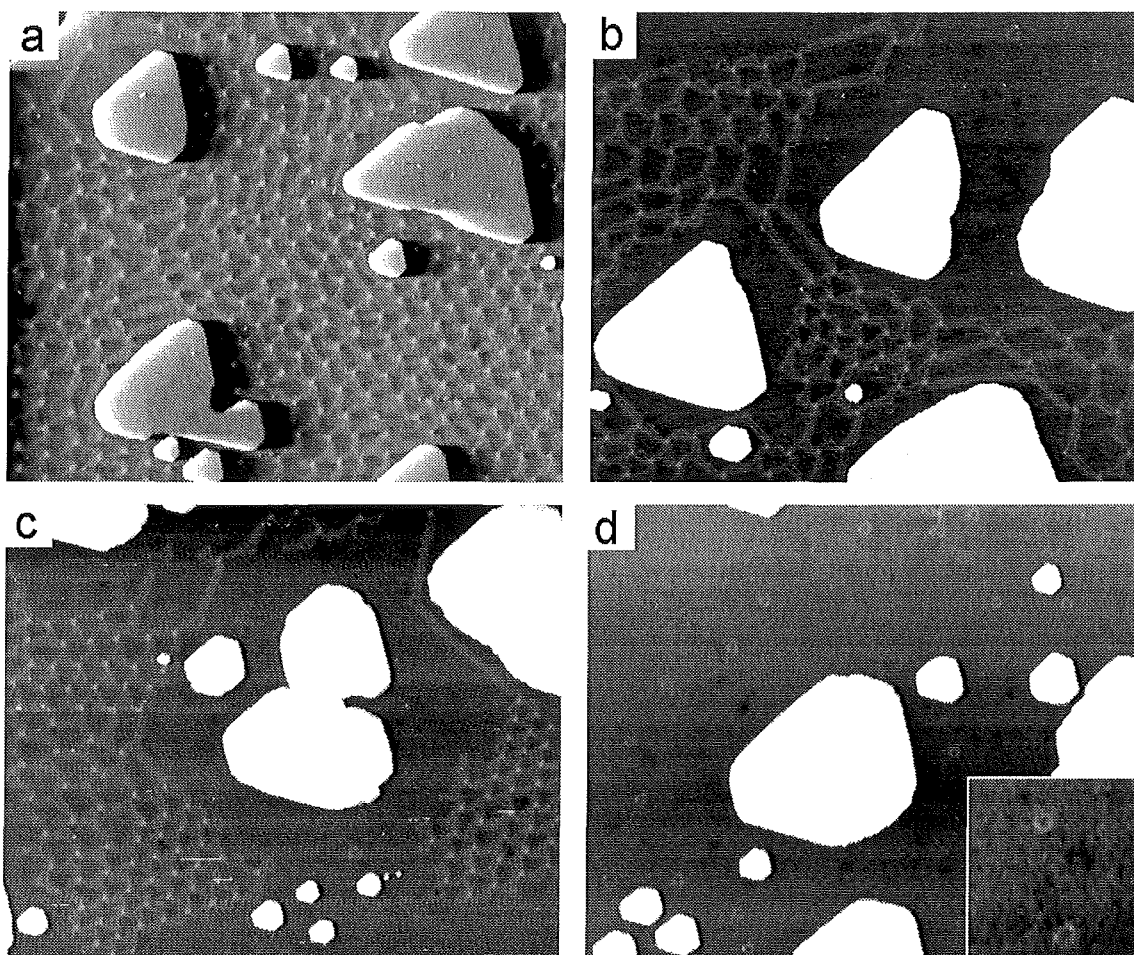


Abbildung 41: Thermische Aufhebung des Rekonstruktionsnetzwerkes

In (a) ist die rekonstruierte Fläche vor den Heizschritten gezeigt. (b) Während des ersten Ausheilschrittes (30s auf 650K) sind die offenen Doppellinien am Rand der rekonstruierten Gebiete verschwunden (vergleiche dazu Abb.40c). (c) Nach einem weiteren Ausheilschritt (30s auf 690K) hat sich das Netzwerk etwas von den Inselrändern zurückgezogen und sich umgeordnet (regelmäßige Bereiche). Es sind dabei nur wenige Verknüpfungselemente zerstört worden. (d) Beim letzten Ausheilschritt (30s auf 710K) ist das Rekonstruktionsnetzwerk nahezu vollständig verschwunden. Zurückgeblieben sind lediglich einige Rekonstruktionsringe. (a) $T = 600\text{K}$, $R = 1 \cdot 10^{-2} \text{ML/s}$, $t = 15\text{s}$, Bildgröße : jeweils $2200\text{\AA} \times 1800\text{\AA}$.

(siehe z.B. Abb. 40 Kap.6.5), findet man diese nach einem Ausheilschritt von 30s auf 650K nicht mehr (siehe Abb. 41b)). Diese Temperatur kennzeichnet also den Punkt, an dem es den Atomen auf Sekundenskala möglich ist, die Doppellinie am U-Turn zu verlassen. Die Verknüpfungspunkte der Rekonstruktion sind bei 650K noch ausreichend stabil, so daß der Auflösungsprozeß zunächst zum Stillstand kommt. Nach einem Ausheilschritt von 30s auf 690K (siehe Abb. 41 c)) sind noch immer sehr wenige helle Rotoren und dunkle Sterne zerfallen, es kommt jedoch zu Umordnungen des Netzwerkes. Neben Gebieten, die unregelmäßig und weitmaschig sind, erkennt man jetzt auch wohlgeordnete Bereiche mit einer sehr geringen Maschenweite, bei denen es sich um

Domänen mit gleichsinnigen Rotoren handelt (siehe Kapitel 6.3.3). Diese Umordnung ist auf das Gleiten der Doppellinien zurückzuführen, durch das die Ausbildung von Domänen gleichen Drehsinns ermöglicht wird. Die Ursache für diese Umordnung kann zum einen die Reduzierung der freien Energie durch die Dömanenbildung sein. Zum anderen ist aber auch die Tatsache, daß es am Rand des Netzwerkes zu einem Verlust der rekonstruktionsbildenden Atome kommt, die dunklen Sterne und hellen Rotoren aber weiterhin stabil sind, eine mögliche Ursache für die Umordnung: Der Materialverlust am Rand des Netzwerkes bei gleichbleibender Anzahl der Veknüpfungspunkte führt unweigerlich zur Annäherung der Verknüpfungspunkte (siehe dazu auch Kap.7.2.3.2). Dabei treten ihre Spannungsfelder in Wechselwirkung und es bilden sich die Domänen gleichen Drehsinns. Nach einem Ausheilschritt von 30s auf 710K (Abb. 41 d)) ist das Rekonstruktionsnetzwerk nahezu vollständig zerstört. Es sind lediglich noch Rekonstruktionsreste vorhanden. Diese Überbleibsel sind die Rekonstruktionsringe, die bereits bei der Nukleation als die stabilsten Strukturen der Rekonstruktion identifiziert worden sind (siehe auch [34, 37]). Dieser drastische Effekt des Zerstörens der Rekonstruktion nach Erhöhung der Ausheiltemperatur um weitere 20K ist nicht als die Steigerung der Wahrscheinlichkeit eines gewöhnlichen kinetischen Prozesses zu verstehen, denn ein Prozeß, der bei 710K mit einem Hz stattfindet, ist gemäß des Boltzmannterms bei 690K immer noch etwa halb so wahrscheinlich; zwischen 690K und 710K sollte sich also auf gleicher Zeitskala nichts Grundsätzliches ändern. Dies gibt Anlaß zu der Vermutung, daß es sich bei 710K um ein Kollabieren des Netzwerkes handelt, das durch die fortschreitende Komprimierung des Netzwerkes, die schon bei 690K deutlich zu erkennen ist, verursacht wird. Das hier vorgeschlagene Szenario wird im nächsten Kapitel, das die Aufhebung der Rekonstruktion durch Adsorbate beschreibt, von besonderer Bedeutung sein.

Experimente oberhalb von 710K

Nach den gewonnenen Erkenntnissen kann man die oberhalb von 710K erzeugte Rekonstruktion nicht einfrieren, um sie bei Raumtemperatur mit dem STM zu beobachten. Bei solchen Experimenten findet man unweigerlich keine Rekonstruktion mehr. Allerdings lassen sich die ehemals rekonstruierten Gebiete trotzdem erkennen, da es auf ihnen während der Deposition zu einer erhöhten Inseldichte gekommen ist. So gibt es sogar bei 900K Inselbildung (Abb. 42), obwohl man sich in diesem Temperaturbereich bei normalem Nukleationsverhalten schon im Regime der Stufenwanderung befindet.

Eine Möglichkeit, das Verschwinden der Rekonstruktion während der Abkühlphase zu verhindern, besteht darin, nach der eigentlichen Depositionsphase die Deposition

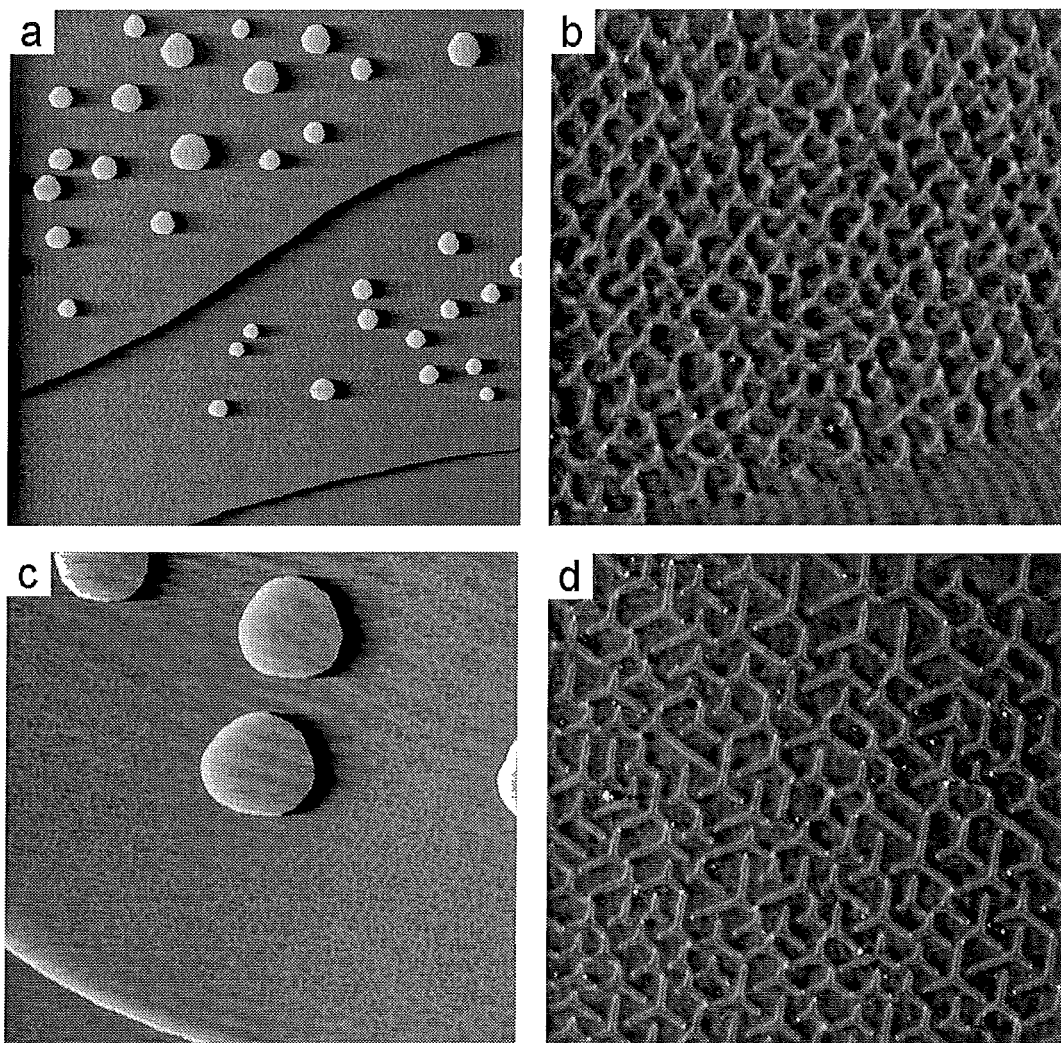


Abbildung 42: "Retten" der Rekonstruktion durch Nachdampfen

Das Verschwinden der bei $T > 710\text{K}$ erzeugten Rekonstruktion wird verhindert, wenn man während der Abkühlphase mit sehr kleiner Rate weiterhin Platin deponiert. (a),(b) $T = 800\text{K}$, $R = 1 \cdot 10^{-2} \text{ML/s}$, $t = 15\text{s}$, während der Abkühlphase bis 670K : $R = 3 \cdot 10^{-4} \text{ML/s}$, $t = 70\text{s}$, (c),(d) $T = 900\text{K}$, $R = 1 \cdot 10^{-2} \text{ML/s}$, $t = 15\text{s}$, während der Abkühlphase bis 670K : $R = 3 \cdot 10^{-4} \text{ML/s}$, $t = 80\text{s}$, Bildgrößen : (a) und (c) jeweils $8000\text{\AA} \times 8000\text{\AA}$, (b) und (d) jeweils $2000\text{\AA} \times 2000\text{\AA}$.

nicht völlig einzustellen, sondern mit sehr niedriger Rate so lange weiterhin Platin auf der Fläche abzuscheiden, bis die Probe eine Temperatur erreicht, bei der die Rekonstruktion nicht mehr zerfallen kann. Um zweifelsfrei die Aussage treffen zu können, daß die Rekonstruktion in der eigentlichen Depositionsphase bei $T > 710\text{K}$ schon vorhanden war, muß die gesamte nachträglich aufgebrauchte Pt-Menge deutlich kleiner als 5% einer Monolage sein, denn dieser Anteil ist in einer gut ausgeprägten Rekonstruktion an überschüssigen Atomen vorhanden. Die STM-Bilder der Abb. 42 zeigen die Situationen auf der Probe nach Experimenten, die nach der oben erläuterten Methode durchgeführt

wurden. Sowohl bei 800K als auch bei 900K kommt es zur Ausbildung eines Rekonstruktionsnetzwerkes, für dessen Bildung die Menge der während der Abkühlphase deponierten Atome nicht ausreichend wäre.

Anhand der Experimente oberhalb von 710K läßt sich also eindeutig nachweisen, daß die Rekonstruktion auch während der Deposition bei diesen hohen Temperaturen entsteht. Da ihre Existenz bei hohen Temperaturen die Inselbildung erst möglich macht, scheint die Nukleation der Rekonstruktion bei den hohen Temperaturen sogar einfacher zu sein als die Nukleation von Adatominseln. Entsprechend den Überlegungen im Kapitel 6.4 kommt es bei zunehmender Temperatur zum Ansteigen der Keimbildungswahrscheinlichkeit der Rekonstruktion, da sich die Adatome häufiger in der Oberflächenlage befinden. Bei der Nukleation von Adatominseln kommt es mit zunehmender Temperatur jedoch zu einer Verringerung der Keimbildungswahrscheinlichkeit aufgrund der ansteigenden kritischen Keimgröße. Man kann also erwarten, daß es eine Temperatur gibt, bei der die Bildung der Rekonstruktion wahrscheinlicher wird als die Nukleation von Adatominseln.

7 Wirkung von Adsorbaten auf die Rekonstruktion

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Experimente haben ergeben, daß die Rekonstruktion ein bis 700K metastabiler Zustand der Oberfläche ist. Die Energiebilanz der rekonstruierten Fläche ist nur ein wenig ungünstiger wie die der unrekonstruierten Fläche [32], denn diese steht unter Zugspannung, weil den Atomen der obersten Lage zum Vakuum hin die Nachbarn fehlen.

Wenn man Adsorbate auf die Oberfläche bringt, ändert sich die Situation der obersten Platinlage. Weil die Oberflächenatome jetzt wieder bindende Nachbarn in Richtung Vakuum besitzen, hat sich ihre Umgebung der Situation im Kristallvolumen angenähert. Die Zugspannung könnte reduziert und die Rekonstruktion ungünstiger werden [43]. Entscheidend für das Auflösen der Rekonstruktion ist nicht die Differenz zwischen den Energieniveaus der rekonstruierten Fläche und der unrekonstruierten Fläche, denn die unrekonstruierte Fläche ist ohnehin der Gleichgewichtszustand. Da die Auflösung der Rekonstruktion mit der Abgabe von Atomen verbunden sein wird, muß vielmehr die Differenz zwischen den Energieniveaus der rekonstruierten Fläche und den Adatomen die kinetische Hemmung für die Auflösung der Rekonstruktion bestimmen. Wenn sich also diese Differenz durch die Anwesenheit von Adsorbaten beträchtlich verkleinert, dann sollte es auch unterhalb von 700K zur Auflösung der Rekonstruktion kommen. Die Adsorbate können zum einen bewirken, daß das Energieniveau der rekonstruierten Oberfläche erhöht wird. Zum anderen kann das Adatomniveau bei Anwesenheit von Adsorbaten tiefer liegen, denn im Gegensatz zum Adatom auf der reinen Fläche kann ein Adatom nun Bindungen mit den adsorbierten Teilchen eingehen.

7.1 Adsorption der untersuchten Gase

Um die Ergebnisse, die sich bei der Untersuchung der Auswirkung der Adsorbate Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Wasser und Xenon auf die Rekonstruktion ergeben, besser einordnen zu können, wird hier zunächst dargestellt, wie die unterschiedlichen Gase auf der Pt(111)-Fläche adsorbieren.

Sauerstoff

Unterhalb von 120K adsorbiert Sauerstoff molekular [44, 45] und ist mit etwa 0,37eV pro Molekül gebunden [44]. Er adsorbiert in einer $(\frac{3}{2} \times \frac{3}{2})$ R 15°-Struktur [44, 45]. Der Haftkoeffizient des molekularen Sauerstoffs beträgt bei 100K etwa 0,7. Zwischen 120K

und 150K dissoziiert der Sauerstoff, und oberhalb von 300K bilden die nun mobilen Sauerstoffatome eine wohlgeordnete $p(2 \times 2)$ -Überstruktur mit einer Sättigungsbedeckung von 25%ML [44, 45, 46]. Die Sauerstoffatome sitzen auf fcc- Muldenplätzen der Platinunterlage [46] und streben generell eine möglichst hohe Koordination mit den Platinatomen an. Der Haftkoeffizient für den atomaren Sauerstoff liegt bei maximal 3% [47]. Die Bindungsenergie des atomaren Sauerstoffs liegt mit 2,0eV nahezu eine Größenordnung oberhalb der des molekularen Sauerstoffs [44]. Um die Größe des Einflusses der Sauerstoffadsorption auf die Platinoberfläche abzuschätzen, ist es sinnvoll zu errechnen, wie stark die Bindungsenergie pro Einheitszelle der Pt-Oberfläche ist. Da sich bei der O-Adsorption eine $p(2 \times 2)$ -Struktur ausbildet, entfällt also auf eine Einheitszelle der Pt-Oberfläche eine Bindungsenergie von $2,0\text{eV}/4=0,5\text{eV}$. Sowohl der molekulare als auch der atomare Sauerstoff sind sehr elektronegativ (0,8eV/Molekül bzw. 0,5eV/Atom).

Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid adsorbiert unterhalb von 300K mit einer Haftwahrscheinlichkeit von ungefähr 0,8 [48, 49]. Die Sättigungsbedeckung wird bei 50%ML durch Bildung der $c(4 \times 2)$ -Struktur erreicht [49, 50, 51]. Bei dieser Überstruktur sitzt das CO auf den On-Top- und den Brückenplätzen der Pt-Unterlage [49, 51]. Im Gegensatz zum Sauerstoff versucht das CO-Molekül möglichst niedrig mit den Pt-Atomen koordiniert zu sein. Die Bindungsenergie pro Molekül beträgt ungefähr 1,38eV [49, 52]. Pro Einheitszelle der Pt-Oberfläche ergibt sich also eine Bindungsenergie von im Mittel 0,69eV. Das CO-Molekül geht mit dem Pt eine Pt-C Bindung ein. Der relativ starke Dipol der aufrecht stehenden CO-Moleküle führt zu einer Repulsion der adsorbierten CO-Moleküle [53, 54]. Das CO-Molekül ist mit 0,3eV elektropositiv.

Wasserstoff

Wasserstoff adsorbiert bei Temperaturen um 150K dissoziativ [55] und formt eine (1×1) -Struktur [56]. Die Bindungsenergie pro Atom liegt zwischen 0,36eV und 0,8eV. Demnach entfällt auf eine Einheitszelle der Pt-Oberfläche ebenfalls eine Bindungsenergie von 0,36eV bis 0,8eV. Die Haftwahrscheinlichkeit bei 25K ist anfangs 7% und nimmt dann rapide ab [57]. Wasserstoff ist mit 0,2eV elektropositiv [57].

Wasser

Wasser adsorbiert unterhalb von 150K und bildet eine Doppellage, die eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R 30° -Struktur aufweist [58, 59]. Der Haftkoeffizient ist nahezu 1. Ein Wassermolekül ist

mit etwa 0,4eV an das Platin gebunden, was einer Bindungsenergie pro Einheitszelle der Pt-Oberfläche von nur 0,13eV entspricht. Das Wasser ist mit 1eV stark elektropositiv.

Xenon

Xe adsorbiert bei Temperaturen unterhalb von 100K bei Bedeckungen um 0.27ML in einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°-Struktur. Bei 0.38ML bildet Xe ein inkommensurables Physisorbat. Die Bindungsenergie liegt mit 0,31eV noch unterhalb der des Wassers. Die Bindungsenergie pro Einheitszelle der Pt-Oberfläche liegt damit bei etwa 0,1eV. Der Haftkoeffizient liegt zwischen 0,1 und 1 [60].

Nun kann man die Adsorbate nach unterschiedlichen Gesichtspunkten einordnen. Mit der Bindungsenergie als Kriterium erhält man die Gruppe H, CO und O, deren Wechselwirkungen mit der Pt-Oberfläche stark sind (0,5eV bis 0,8eV pro Einheitszelle der Pt-Oberfläche), und die Gruppe H₂O und Xe, deren Bindung an das Pt-Substrat schwach sind (ungefähr 0,1eV pro Einheitszelle der Pt-Oberfläche). Klassifiziert man die Gase nach ihrer Elektonegativität, dann ist O als einziges Adsorbat sehr elektronegativ (0,5eV pro Atom), während H₂O mit 1eV, CO mit 0,3eV und H mit 0,2eV elektropositiv sind. Die Strukturen, in denen die Adsorbate bei Erreichen der Sättigungsbedeckung vorliegen, sind unterschiedlich.

7.2 Aufhebung der Rekonstruktion bei niedrigen Temperaturen

Bei den im folgenden diskutierten Experimenten dient die rekonstruierte Pt(111)-Fläche als Ausgangspunkt. Die Abb. 43 zeigt jeweils links die rekonstruierte Fläche vor der Adsorption und rechts die Morphologie desselben Oberflächenausschnitts nach der Adsorption verschiedener Gase bei Temperaturen zwischen 134K und 215K. Bei Adsorption von O bei 215K (a), CO bei 134K (b) und H bei 142K (c), die relativ starke Bindungen mit dem Platin eingehen, verändert sich die Morphologie der Oberfläche drastisch. Die bei Bildung der Rekonstruktion eingebauten Pt-Atome verlassen die Oberflächenlage und ordnen sich zu Ketten und kleinen Clustern an. Aus der Tatsache, daß die Aufhebung der Rekonstruktion bei diesen niedrigen Temperaturen von 134K bis 215K sehr effektiv abläuft, kann man entnehmen daß die Differenz zwischen Adatomniveau und Rekonstruktionsniveau weitgehend verschwunden ist. Vergleicht man die Anordnung der herausgekommenen Pt-Atome in den drei Fällen, so zeigen sich erhebliche Differenzen. Während im Fall von O die Pt-Atome annähernd das ursprüngliche Rekonstruktionsnetzwerk wiedergeben, hat die Anordnung der Pt-Atome

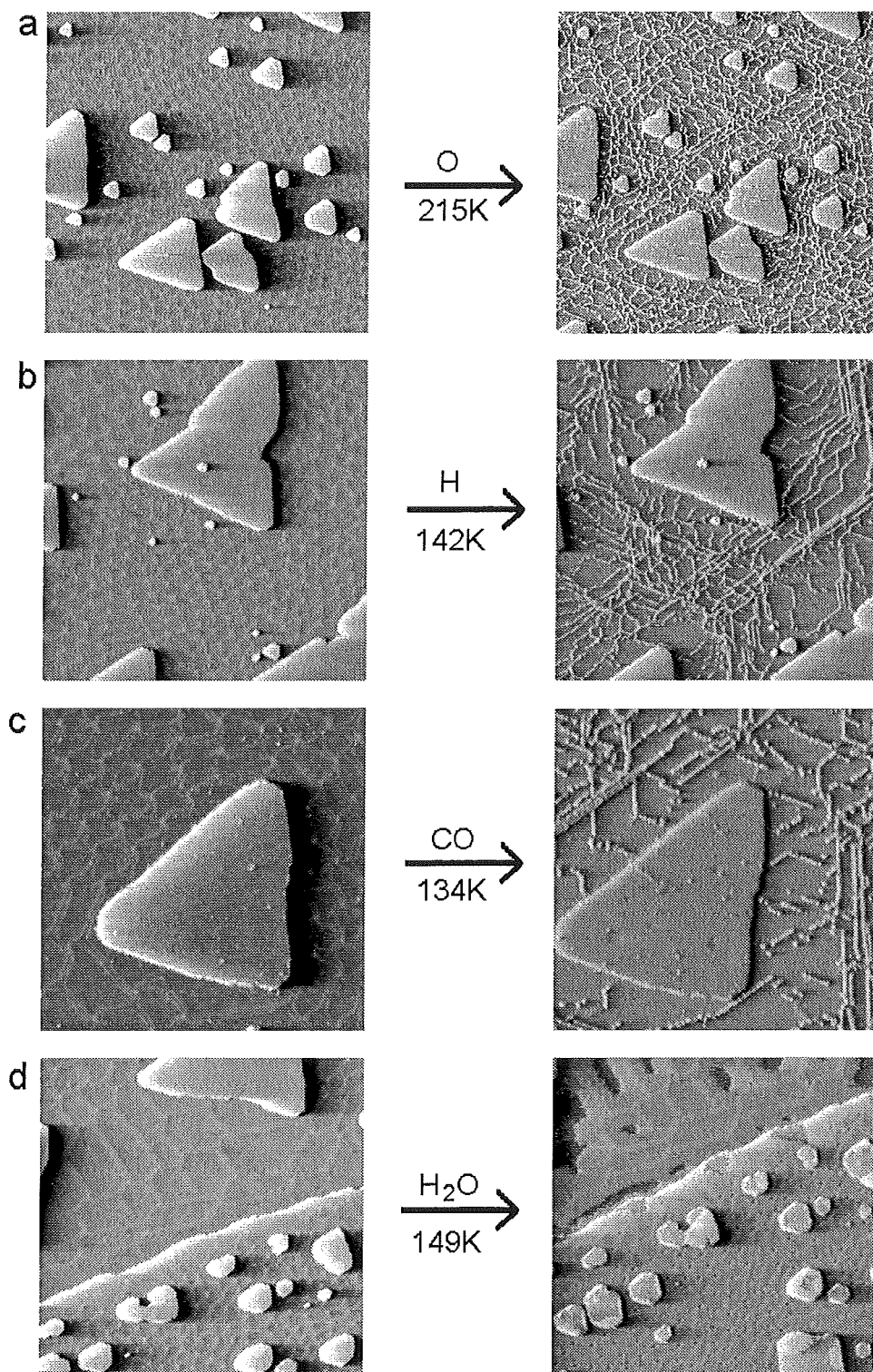


Abbildung 43: Auswirkung der Adsorbate auf die Rekonstruktion

Die Adsorbate O (a), H (b) und CO (c) heben die Rekonstruktion bei Begasung bis zur Sättigung auf. (d) H_2O adsorbiert auf der rekonstruierten Oberfläche ohne sie zu verändern. (Die jeweiligen Adsorptionstemperaturen sind den Bildpaaren zu entnehmen.) Bildgrößen : (a) $2300\text{\AA} \times 2300\text{\AA}$, (b) $2000\text{\AA} \times 2000\text{\AA}$, (c) $1100\text{\AA} \times 1100\text{\AA}$, (d) $1900\text{\AA} \times 1900\text{\AA}$.

bei H und CO mit der ursprünglichen Gestalt des Netzwerkes nichts mehr gemein. In der Nähe von präexistenten Pt-Inseln findet man nur wenige Pt-Atome, stattdessen ist der überwiegende Teil der herausgekommenen Atome in den ehemaligen Zentralregionen des ursprünglichen Netzwerkes zu finden. Die schwach an die Pt(111)-Oberfläche gebundenen Adsorbate H_2O und Xe adsorbieren zwar auf den rekonstruierten Gebieten, können sie aber nicht nennenswert beeinträchtigen. Stellvertretend für diese Gase ist in Abb. 43 d) die Situation vor und nach Adsorption von H_2O bei 149K gezeigt. Es ist bemerkenswert, daß H_2O auf der Rekonstruktion deutlich besser adsorbiert als auf der unrekonstruierten Fläche. Weil bei der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{ R } 30^\circ$ -Struktur bei Adsorption von H_2O auf der Pt(111) eine Fehlanpassung von ungefähr 6% auftritt [58, 59], bevorzugt H_2O die Adsorption auf den Gebieten der Doppellinie, in denen die Atome dichter gepackt sind und die Fehlanpassung deshalb reduziert ist.

Um zu verstehen, wie der Auflösungsprozeß bei den stark bindenden Adsorbaten vor sich geht und wie es zu den erheblichen Unterschieden im Erscheinungsbild der zerstörten Rekonstruktion bei verschiedenen Adsorbaten kommt, wird im folgenden die Aufhebung der Rekonstruktion Schritt für Schritt anhand von Bildsequenzen analysiert.

7.2.1 U-Turn als Ausgangspunkt für die Auflösung der Rekonstruktion

Anhand der Sequenzen zur Aufhebung der Rekonstruktion durch O-Adsorption bei 215K in Abb. 44 und durch H-Adsorption bei 142K in Abb. 45 wird nun der Auflösungsprozeß mit seinen unterschiedlichen Eigenarten für beide Fälle erläutert. Das erste Bild einer Sequenz zeigt jeweils die Situation vor der Adsorption. Im frühen Stadium der Adsorption (Bild II) beginnt das Herauskommen der Pt-Atome an den Rändern der Rekonstruktion, wo Doppellinien noch unverknüpft sind. Ein Vergleich mit der Ausgangssituation (Bild I) ergibt, daß die Pt-Atome die Rekonstruktion an den U-Turns verlassen. Durch diesen direkten Vorher-Nachher-Vergleich der Strukturen desselben Gebietes bestätigt sich die schon bei der thermischen Aufhebung der Rekonstruktion oberhalb von 650K geäußerte Annahme über den Zerfallsprozeß (siehe Kap. 6.7).

In Abb. 46 ist schematisch dargestellt, wie ein U-Turn beim Zurückziehen Pt-Atome abgibt. Wenn erst einmal ein Atom herausgesprungen ist, wird das weitere Herauspringen von Atomen einfacher: Das nächste Atom kommt immer direkt neben dem vorhergehenden heraus, so daß es nicht mehr als freies Adatom auf der Fläche liegt, sondern direkt einen Nachbarn besitzt. Auf diese Weise bilden sich die beobachteten atomaren Ketten (siehe auch Kap. 7.2.4).

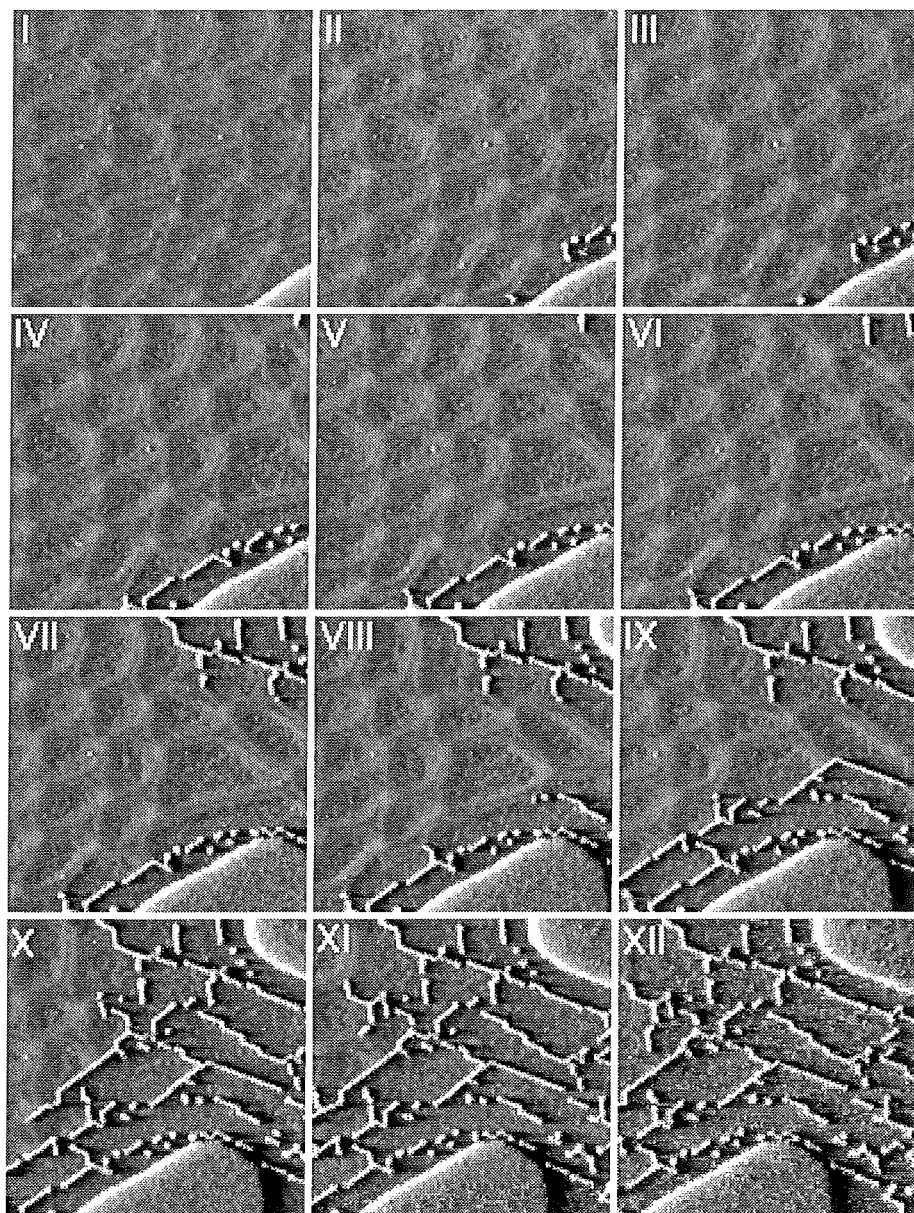


Abbildung 44: Die Aufhebung der Rekonstruktion durch O bei 215K

In der Sequenz von STM-Bildern wurde die Morphologie der sich bei Sauerstoffbegasung auflösenden Rekonstruktion in Zeitintervallen von 25s aufgenommen. $T = 215\text{K}$, $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-5}\text{mbar}$, Bildgröße : jeweils $500\text{\AA} \times 500\text{\AA}$.

7.2.2 Krise des Aufhebungsprozesses bei Erreichen eines dunklen Sterns

Vor allem in den Bildern II bis VII der Sauerstoffsequenz (Abb. 44) fällt auf, daß der Auflösungsprozeß von den Rändern her für eine Weile zum Stillstand kommt, wenn die Ketten dunkle Sterne erreichen. Dies ist konform mit der Vorstellung, daß es sich bei den dunklen Sternen um die stabilsten Strukturelemente des Rekonstruktionsnetzwerkes handelt, denen man nicht ohne weiteres Atome entziehen kann. Bei Erreichen der dunklen Sterne wird der Auflösungsprozeß unweigerlich in eine Krise geraten.

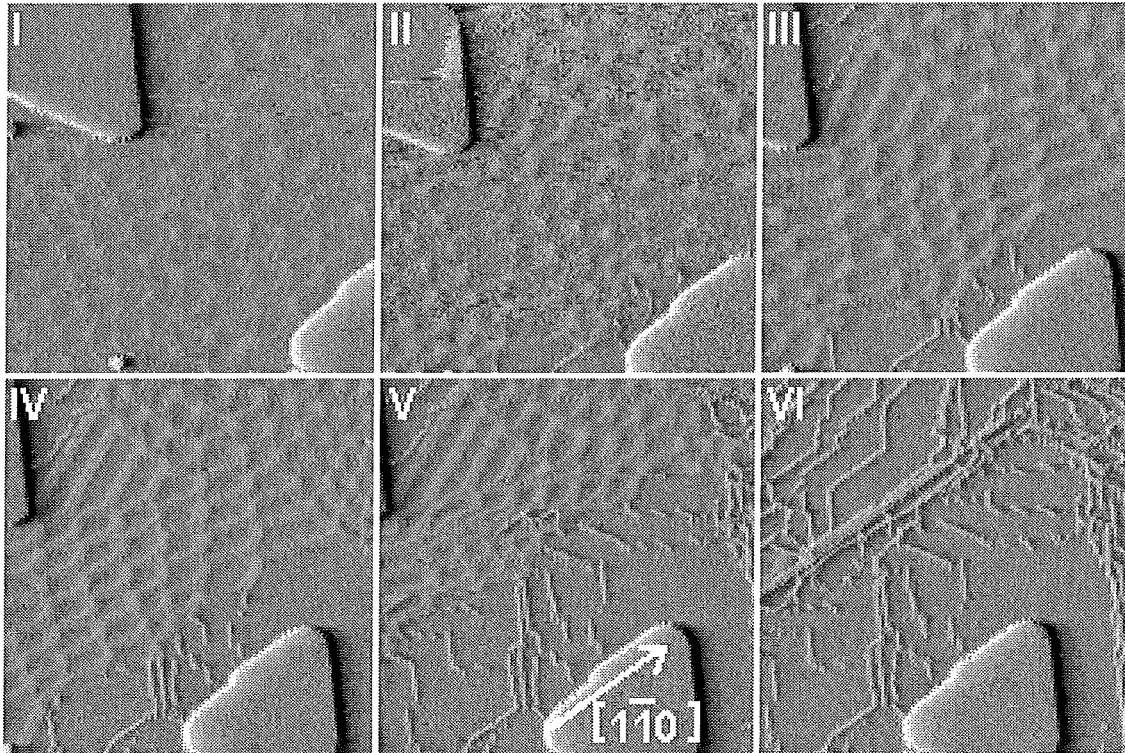


Abbildung 45: Die Aufhebung der Rekonstruktion durch H bei 142K

In der Sequenz von STM-Bildern wurde die Morphologie der sich bei Wasserstoffbegasung auflösenden Rekonstruktion in Zeitintervallen von 25s aufgenommen. $T = 142\text{K}$, $p_{\text{H}_2} = 4 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$, Bildgröße : jeweils $1000\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$.

7.2.3 Zwei Wege aus der Krise

7.2.3.1 Zerstörung des dunklen Sterns Der erste Weg, den Auflösungsprozeß beim Erreichen eines dunklen Sterns fortzusetzen, ist die Zerstörung des dunklen Sterns. In der Sequenz des O-Experiments bei 215K (Abb. 44) erkennt man, daß das Netzwerk Schritt für Schritt abgebaut wird. Dabei markieren die herausgekommenen Atome das ehemals existierende Netzwerk. Durch die O-Adsorption werden also nicht nur die Doppellinien, sondern auch die Verbindungselemente, das heißt die dunklen Sterne und die hellen Rotoren, zerstört. Es sei hier schon erwähnt, daß das Entstehen der dicht gepackten atomaren Ketten in die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen, die in einem Winkel von 30° zu den ursprünglichen $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen wachsen, auf einen gewissen Massentransport während des Aufhebungsprozesses hindeuten. Bei der O-Adsorption bei 125K (Abb. 47) kommt es zu keiner sichtbaren Umordnung. Das ehemalige Rekonstruktionsnetzwerk wird durch die herausgekommenen Pt-Atome exakt wiedergegeben. Also ist der adsorbierte Sauerstoff auch bei niedrigen Temperaturen in der Lage, sämtliche Elemente des Rekonstruktionsnetzwerkes zu zerstören. Die seitliche Beweglichkeit der Doppellinien scheint aber im Fall der O-Adsorption bei 125K eingefroren zu sein.

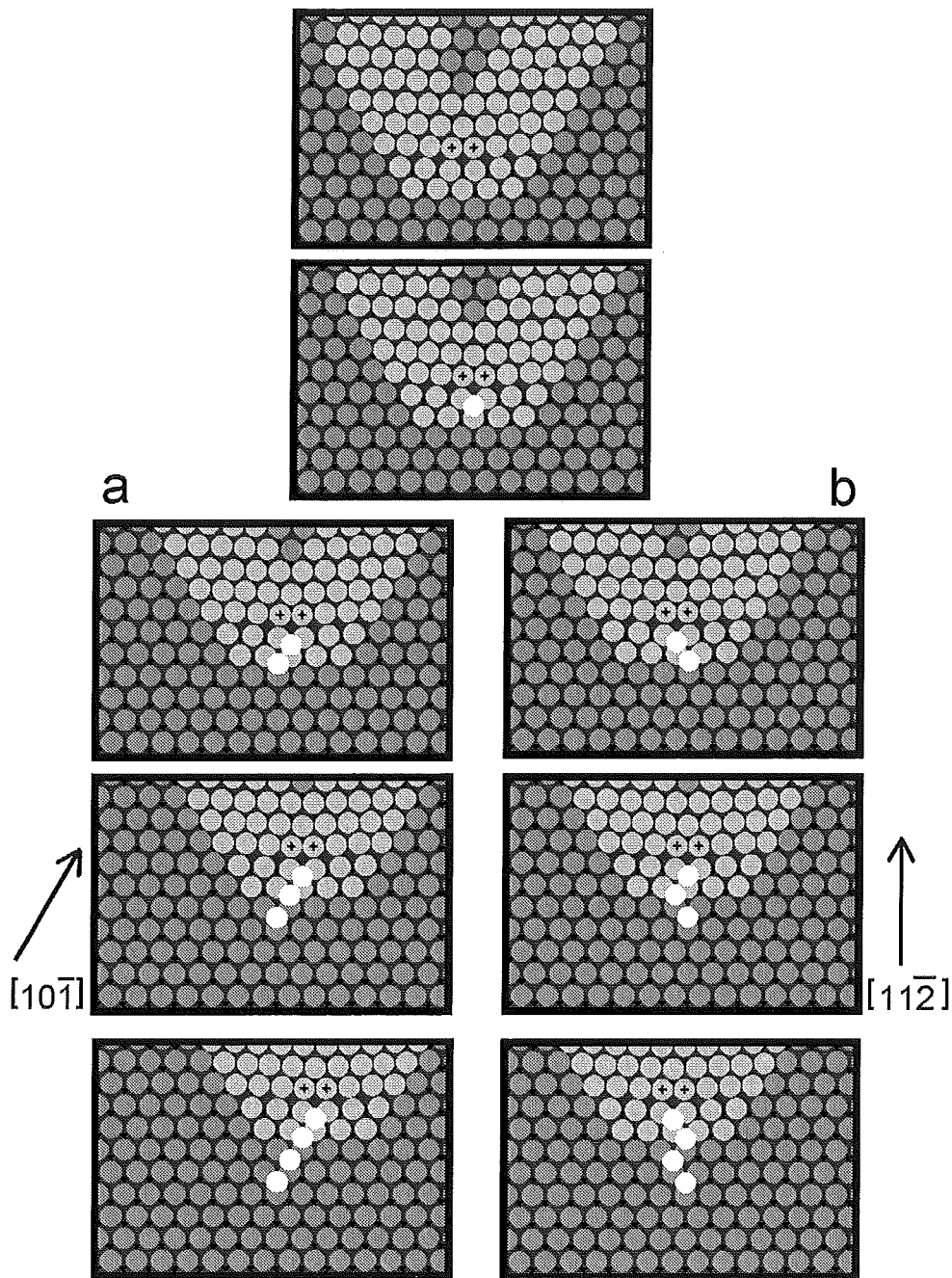


Abbildung 46: Herausspringen der Atome aus dem U-Turn

Nach dem Herausspringen des ersten Atoms an der Punktversetzung (oben) bestehen zwei Möglichkeiten für die weitere Freisetzung von Atomen: (a) Die Doppellinie zieht sich zurück und gleitet dabei seitlich, so daß eine Kette von Atomen in $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung entsteht. (b) Die Doppellinie zieht sich zurück ohne sich zu verschieben, so daß eine Kette von Atomen in $\langle 1\bar{1}2 \rangle$ -Richtung entsteht.

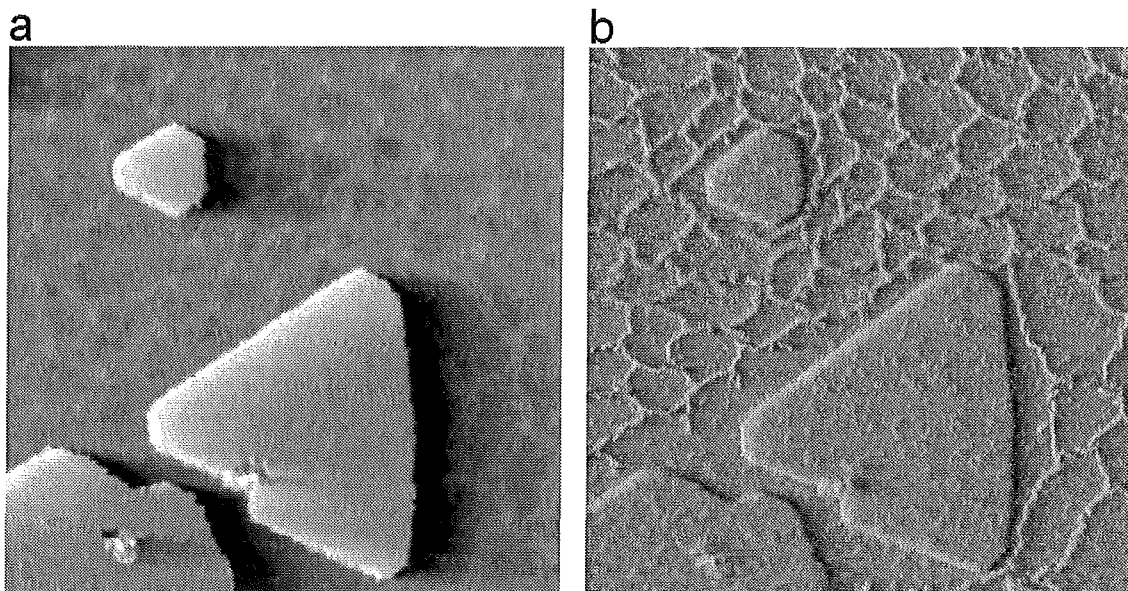


Abbildung 47: *Perfektes Abbild des Netzwerkes (O bei 125K)*
Die Aufhebung der Rekonstruktion durch Sauerstoff ist auch bei tiefen Temperaturen möglich (solange der Sauerstoff chemisorbiert), allerdings wird dann das Versetzungsnetzwerk durch die Adatomketten exakt wiedergegeben. Bildgröße : jeweils 1100ÅX1100Å.

7.2.3.2 Verschiebung des dunklen Sterns Bei der H-Adsorption (Abb. 45) zeigt sich ein zur O-Adsorption (Abb. 44) völlig konträres Verhalten. Der Wasserstoff ist offensichtlich nicht in der Lage, die dunklen Sterne zu zerstören; trotzdem kommt es aber zum weiteren Abbau der Rekonstruktion durch das Herauskommen von Pt-Atomen aus der Oberflächenschicht. Mit dem Verlust von Atomen geht jedoch eine massive Verschiebung der Rekonstruktionselemente einher (siehe Abb. 45, Bilder III und IV). Wie es zu diesem Mechanismus kommt, soll am Modell eines Netzwerkes in Abb. 48 verdeutlicht werden: Entnimmt man an den äußeren Enden eines Netzwerkes die zusätzlich eingebauten Atome (Bild b)), so zieht sich das Netz im Zentrum zusammen (Bilder c) und d)). Man erhält Ketten von Atomen, die auf einer gewissen Länge unverknüpft sind, und ein stark komprimiertes Restnetzwerk. Beim Fortschreiten der Auflösung des Netzwerkes vom Rand her muß das Netzwerk im Zentralgebiet immer stärker komprimiert werden. Irgendwann ist die Komprimierung im Zentrum so groß, daß es als Ganzes nicht mehr stabil ist. Das Netzwerk kollabiert schlagartig (Bild e)). Die jetzt noch überschüssigen Atome kommen heraus, um oben auf der Fläche das Gebiet zu markieren, wo noch kurz zuvor das komprimierte Netzwerk vorgelegen hat (Bild f)). Aus der Menge der Atome, die in diesem Gebiet herausgekommen sind, läßt sich schließen, daß die Komprimierung des Netzwerkes vor dem Zusammenbruch gewaltig gewesen sein muß. Im Bild VI der Sequenz (Abb. 45) sieht man, daß auf einer Breite von ungefähr 50Å fünf atomare Ketten parallel verlaufen. Die Komprimierung

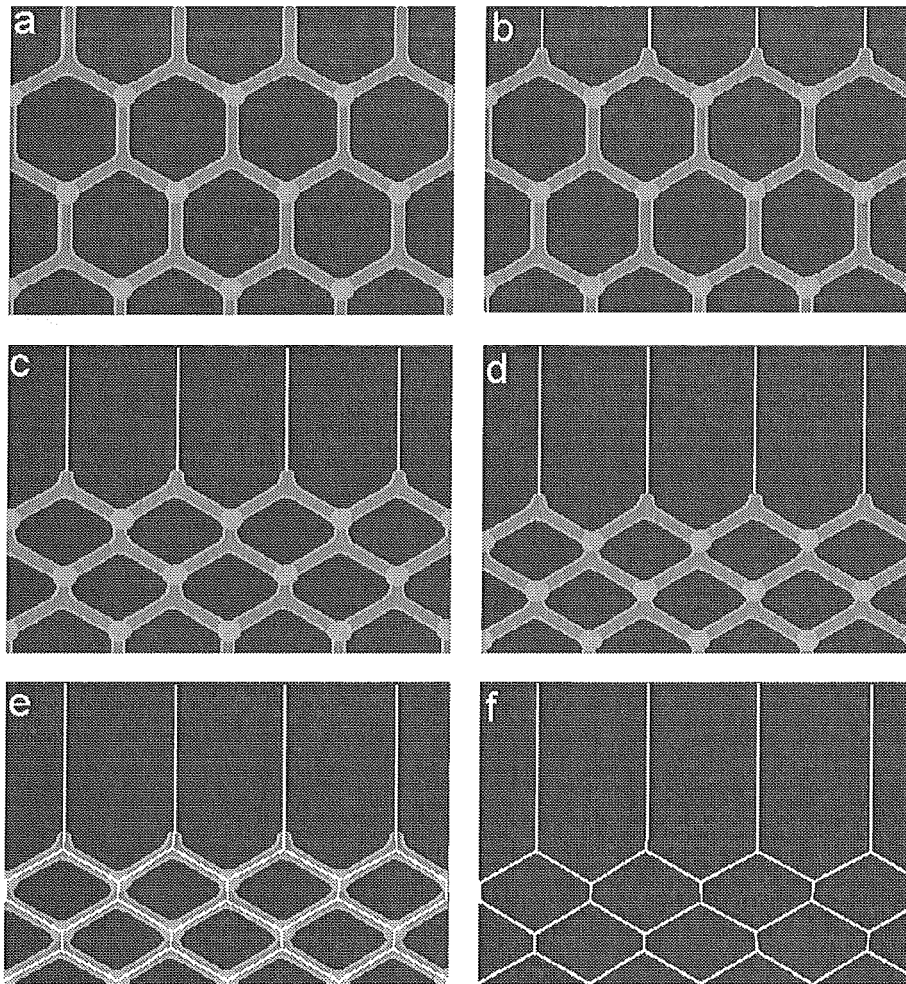


Abbildung 48: Verdichtung durch Materialentzug

Die Bildsequenz zeigt schematisch die Kompression des Netzwerkes durch fortlaufendes Herauspringen der Pt-Atome an den U-Turns der unverknüpften Doppellinien. Wenn die Komprimierung einen kritischen Wert überschreitet, werden auch die Netzwerkverknüpfungen instabil und das Netz kollabiert (siehe Text).

des Netzwerkes vor dem Kollaps hat also ungefähr 25% (5 Extrareihen auf etwa 20 Reihenabständen) betragen.

Eine notwendige Bedingung für das oben beschriebene Szenario ist eine sehr hohe Beweglichkeit der Doppellinien mitsamt den Verknüpfungselementen bei Anwesenheit von Wasserstoff und Kohlenmonoxid (siehe Kap. 7.2, Abb. 43).

7.2.4 Beweglichkeit des Netzwerkes

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt treten im Fall der H- und CO-Adsorption heftige Bewegungen im Netzwerk auf. Auch im Fall der O-Adsorption bei 215K sind einige Indizien für eine Beweglichkeit der Doppellinien und der dunklen

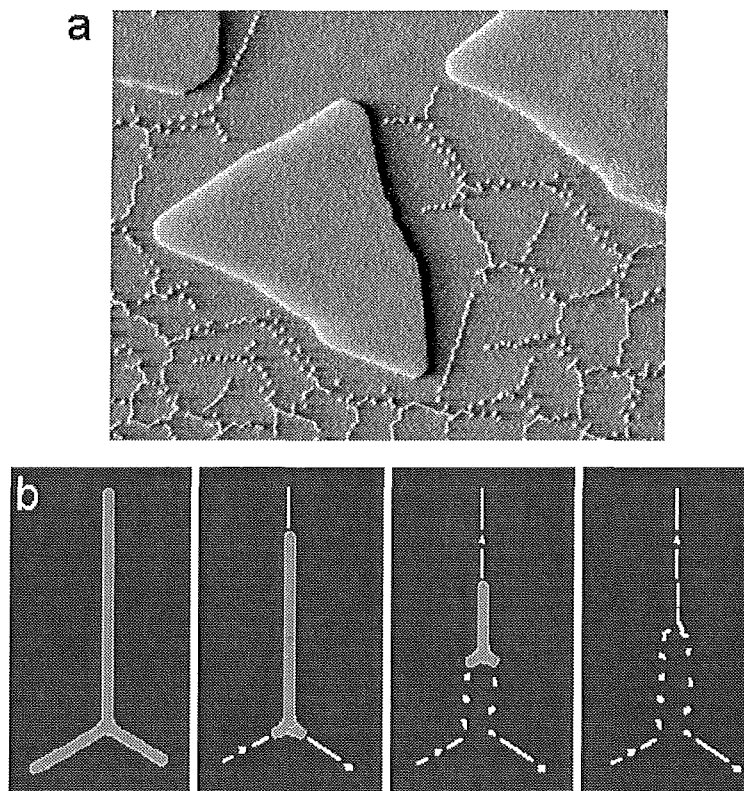


Abbildung 49: *Cluster-Reihen weisen auf verschobene dunkle Sterne hin*
 (a) Im Randgebiet eines Netzwerkes entstehen nach O-Adsorption bei 215K oft parallele Clusterreihen. (b) In der Sequenz wird schematisch gezeigt, wie es zur Bildung dieser parallelen Reihen beim Zurückziehen eines dunklen Sterns kommt. Bei diesem Prozeß darf der dunkle Stern maximal mit einer Doppellinie an das Netz geknüpft sein. Bildgröße : 1600ÅX1250Å.

Sterne zu erkennen. Zum einen verlaufen die atomaren Ketten der herausgesprungenen Atome in die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen mit einem Winkel von 30° zu den $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Richtungen der Doppellinien (siehe Abb. 44). Damit die Atome sich zu diesen Ketten anordnen können, muß sich die Doppellinie seitwärts bewegen (siehe Kap. 7.2.1, Abb. 46 a)). (Im Fall der O-Adsorption bei 125K allerdings geben die herausgesprungenen Atome das ehemalige Netzwerk exakt wieder, so das eine seitliche Bewegung der Doppellinien ausgeschlossen werden kann (siehe Kap. 7.2.1, Abb. 46 b)). Die Beweglichkeit der Doppellinien ist damit abhängig von der Temperatur.) Zum anderen bilden die in den Randgebieten des ehemaligen Netzwerkes herausgekommenen Atome bei 215K Anordnungen, die sich nur mit einer Verschiebung eines dunklen Sterns erklären lassen (Abb. 49 a)): Es haben sich Reihen von Clustern gebildet, die in einem Winkel von 120° aufeinander zulaufen und einige $100\text{\AA}$ mit geringem Abstand parallel verlaufen, um sich dann zu treffen. Wie das Modell in Abb. 49 b) zeigt, läßt sich dieses Verhalten einfach anhand der Verschiebung eines dunklen Sterns verstehen: Zwei nicht weiter verknüpfte Doppellinien eines dunklen Sterns geben so lange Atome ab, bis sich die U-Turns mit ihren Versetzungen direkt am dunklen Stern befinden. Über diese

beiden Versetzungen werden weiterhin Atome abgegeben mit dem Resultat, daß sich der dunkle Stern verschiebt und parallele Reihen von Clustern entstehen. Bricht der dunkle Stern schließlich zusammen, so treffen sich die Clusterreihen im Zentrum des ehemaligen dunklen Sterns.

Aus der atomaren Struktur der Doppellinie wird deutlich, wie es zu der leichten seitlichen Verschiebbarkeit einer Doppellinie kommt (Kap. 6.3.1, Abb. 30). Eine seitliche Verschiebung der Doppellinie bedeutet für jedes einzelne Atom nur eine kleine Veränderung seiner Position, da benachbarte Atome der Doppellinie sich auf nur geringfügig unterschiedlichen Plätzen befinden. Die Barriere für die Seitwärtsbewegung einer Doppellinie wird deshalb niedrig sein. Auch die Strukturen der dunklen Sterne und der hellen Rotoren, die beide versetzungsfrei sind, lassen sich mit gleicher Begründung leicht verschieben. Das Zusammenschieben eines ganzen Netzwerkes ist natürlich etwas schwieriger, weil es sich dabei um eine kollektive Bewegung handelt. Noch schwieriger wird es allerdings sein, die U-Turns mit ihren Versetzungen zu bewegen, denn am Ort der Versetzung greift der oben beschriebene Mechanismus zur Bewegung nicht mehr: Die Atome, die direkt an der Versetzung sitzen, sind deutlich schlechter gebunden als ihre Nachbarn, so daß es eine nicht vernachlässigbare Barriere für das Verschieben eines benachbarten Atoms auf einen ungünstigen Platz an der Versetzung gibt. Anders sieht es jedoch aus, wenn Atome von dem U-Turn abgegeben werden: In diesem Fall gibt es ein positives Klettern der Versetzung mit der Möglichkeit einer Seitwärtsverschiebung der Doppellinie, wenn die Temperatur ausreichend hoch ist (siehe Kap. 7.2.1, Abb. 46 a)).

7.3 Veränderungen der auf der Oberfläche entstandenen Strukturen

Die Morphologien, die durch die herausgekommenen Pt-Atome auf der Oberfläche erzeugt wurden, eignen sich hervorragend zur Analyse von atomaren Sprungprozessen ähnlich den in Kap. 5 untersuchten. Im Fall der aufgelösten Rekonstruktion sind die Prozesse jedoch von dem jeweiligen Adsorbat beeinflusst, das sich noch auf der Oberfläche befindet.

Als erstes Beispiel für die zeitliche Veränderung der aufgelösten Rekonstruktion ist in Abb. 50 die Morphologie nach Aufhebung der Rekonstruktion durch CO bei 134K gezeigt. Während der Auflösung der Rekonstruktion haben sich die Pt-Atome, wie auch bei der Auflösung durch H, zu atomaren Ketten angeordnet (Abb. 50 a)). Etwa eine

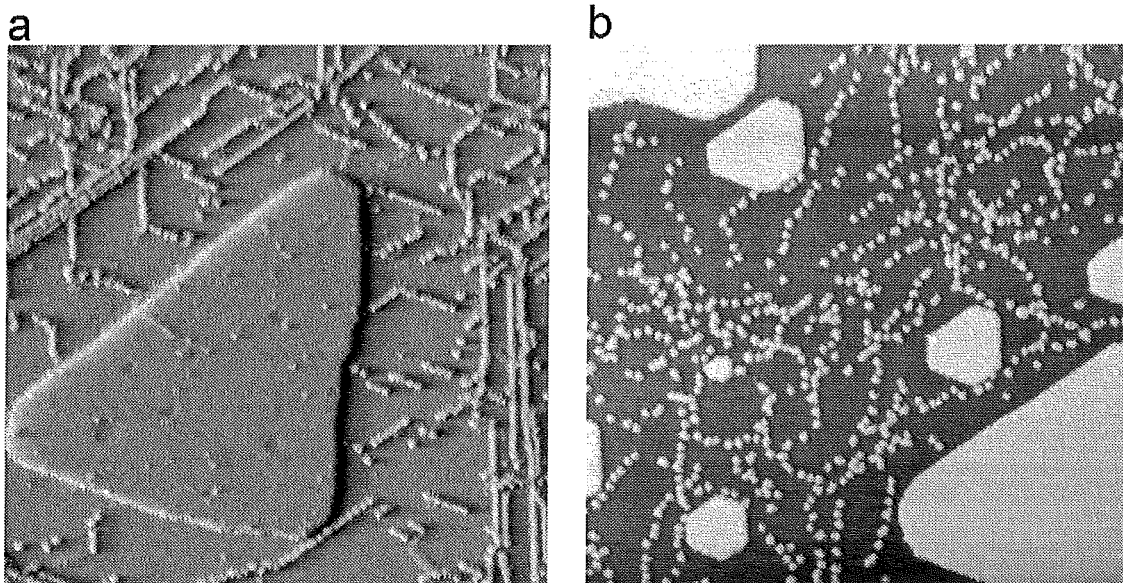


Abbildung 50: Sprungprozesse bei CO-Adsorption

Die atomaren Pt-Ketten, die sich während der Aufhebung der Rekonstruktion durch CO-Adsorption gebildet haben (a), haben sich nach ungefähr einer Stunde bei 134K vollständig zu kleinen Clustern umgelagert (b). Bildgröße : jeweils $1100\text{\AA} \times 1100\text{\AA}$.

Stunde später zeigt sich jedoch das in Abb. 50 b) dargestellte Bild: Die Pt-Atome verharren bei Anwesenheit von CO nicht in ihren Positionen innerhalb der Kette, sondern ordnen sich zu kleinsten Clustern (ungefähr sieben bis zwölf Atome) um. Der Sprung aus der Kette heraus - ein Sprung eines zweifachkoordinierten Atoms - ist also schon bei 134K erlaubt. Bei dieser Temperatur ist man jedoch im Fall der reinen Pt(111)-Fläche noch weit entfernt von der Aktivierung der Bewegung lateral zweifachkoordinierter Atome. Selbst bei der unteren Schranke von 0,55eV für die Barriere der Bewegung eines Stufenadatoms oder des Austauschprozesses erwartet man bei 134K im Mittel etwa nur alle 4 Jahre den Sprung eines Stufenadatoms. Die Anwesenheit von CO führt demzufolge zu einer deutlichen Reduzierung der Barriere für den Sprung von Atomen aus den atomaren Ketten heraus. Eine plausible Erklärung für die Erleichterung des HerauslöSENS aus der Kette ist das Bestreben des CO-Moleküls, eine möglichst niedrige Koordination zu dem Pt-Atom zu haben und damit auch eine niedrige laterale Koordination des Pt-Atoms zu begünstigen.

Nicht alle Adsorbate, die in der Lage sind die Rekonstruktion aufzulösen, führen zu einer Absenkung der Barriere für das Aufbrechen der atomaren Ketten. Abb. 51 zeigt zwei STM-Bilder, die bei 300K in Anwesenheit von Sauerstoff mit einem Abstand von ungefähr drei Stunden aufgenommen worden sind. Im ersten Bild (Abb. 51 a)) ist die Situation kurz nach der Auflösung gezeigt. Es haben sich kleine Cluster und atomare Ketten gebildet, die zum Teil mit kleinen Clustern enden. Einige der Ketten verlaufen

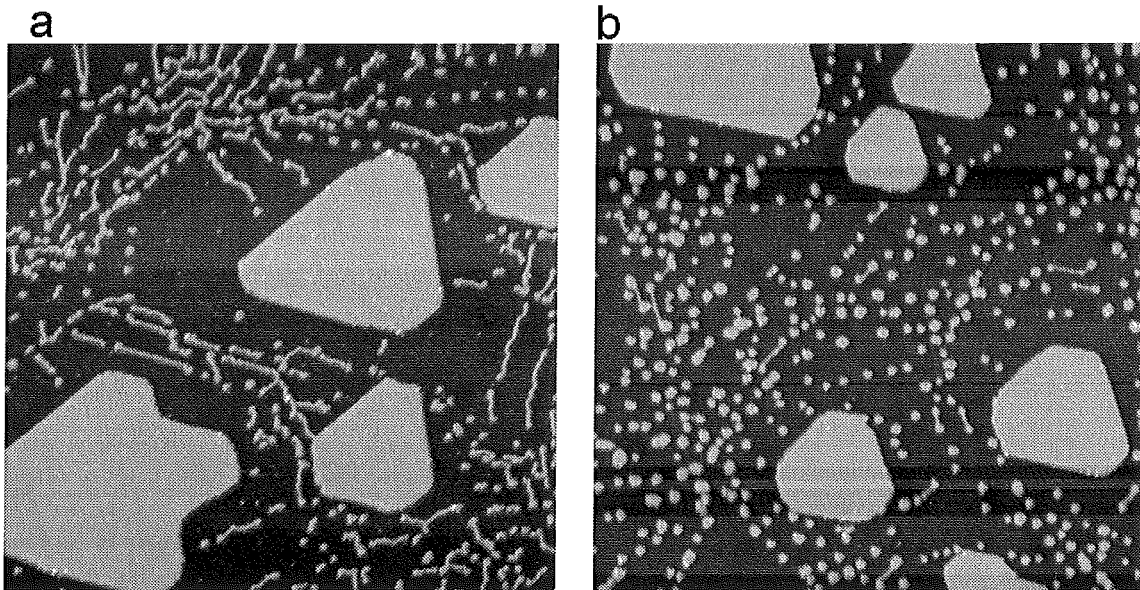


Abbildung 51: Sprungprozesse bei O-Adsorption

(a) Bei der Aufhebung der Rekonstruktion durch O-Adsorption sind Pt-Ketten und kleine Pt-Cluster entstanden. (b) Nach drei Stunden sind bei 300K die meisten Ketten zerfallen und die Pt-Atome haben Cluster gebildet. Einige Ketten, die perfekt entlang der dichtgepackten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen verlaufen, bleiben aber stabil. Bildgröße : jeweils $1100\text{\AA} \times 1100\text{\AA}$.

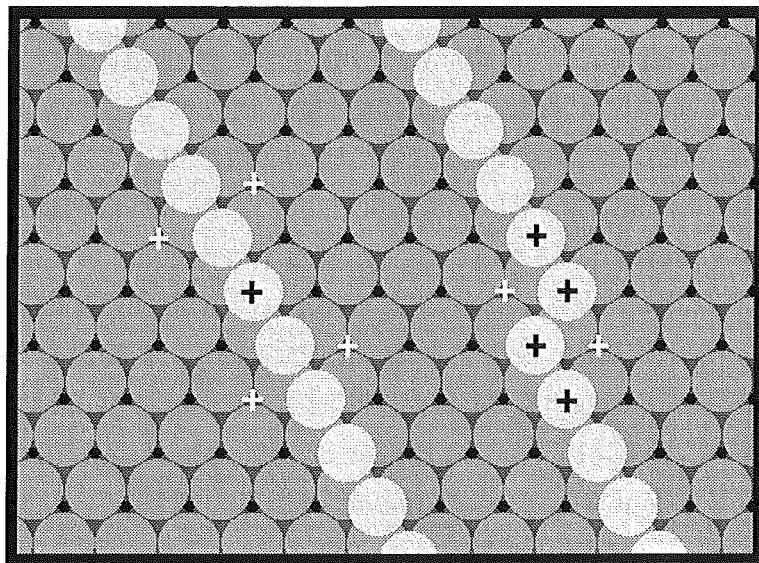


Abbildung 52: Kugelmodell der atomaren Ketten

Die atomare Kette auf der linken Seite verläuft versatzfrei entlang der dichtgepackten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung. Ein Kettenatom (markiert durch ein schwarzes Kreuz) kann mit nur einem Sprung keinen der durch die weißen Kreuze markierten zweifachkoordinierten Plätze einnehmen. Bei der rechten Kette hingegen können die Atome an dem Versatz (markiert durch schwarze Kreuze) mit einem Sprung wieder zweifachkoordinierte Plätze einnehmen (markiert durch weiße Kreuze).

über längere Abschnitte perfekt in die dichtgepackten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen. Mit zunehmender Wartezeit ordnen sich einige Atome, die vorher Ketten gebildet haben, zu Clustern um. Auffällig ist jedoch, daß selbst nach drei Stunden bei 300K viele der perfekt in die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen ausgerichteten Ketten nicht zerstört werden. Lediglich an ihren Enden sind Atome umgeklappt. Der Grund für die besondere Stabilität dieser Ketten ist aus dem Kugelmodell (Abb. 52) ersichtlich: Verläuft eine Kette nicht genau entlang der dichtgepackten Reihen (rechte Kette in Abb. 52), so kann sie relativ leicht zerbrechen, da die zweifachgebundenen Atome am Versatz (markiert durch schwarze Kreuze) durch einen Sprung direkt wieder zweifachkoordinierte Plätze (markiert durch weiße Kreuze) erreichen können. Im Fall der perfekten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Ketten (linke Kette in Abb. 52) muß aber ein Kettenatom (wieder durch schwarze Kreuze markiert) zunächst auf einen einfachkoordinierten Platz springen, um einen zweifachkoordinierten Platz (markiert durch weiße Kreuze) zu erreichen. Diese Ketten sind also stabiler.

Schätzt man die Barriere für den Prozeß des Herauspringens eines Atoms aus einer nicht perfekt ausgerichteten Kette ab, so erhält man aufgrund der Tatsache, daß er bei 300K etwa einmal in einer Stunde stattfindet, einen Wert von etwa 0,9eV. Ein Vergleich mit der Barriere von 0,55eV bis 0,60eV des einfachsten Sprungprozesses zweifachkoordinierter Atome im Fall der reinen Fläche (siehe Kap. 5.4) deutet darauf hin, daß Sauerstoff zu einer Erhöhung solcher Barrieren führt.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind kinetische Vorgänge, die während des Wachstums auf der Pt(111)-Oberfläche auftreten, analysiert worden. Die den entstandenen Morphologien zugrundeliegenden atomaren Prozesse wurden weitestmöglich entschlüsselt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde das Inselwachstum des Systems Pt auf Pt(111) bis 300K mit dem STM untersucht. Die aufgewachsenen dendritischen Inseln wurden anhand ihrer Form und Ärmchendicken und der daraus folgenden lateralen Koordinationszahl charakterisiert. Anhand eines Vergleichs mit einer Monte-Carlo-Simulation konnte der Sprung lateral einfachkoordinierter Atome am Inselrand als der bis 265K formbestimmende Prozeß identifiziert werden. Die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahl konnte dabei erst nach Berücksichtigung der real nur dreizähligen Symmetrie der Oberfläche und der daraus folgenden Anisotropie der Beweglichkeit lateral einfachkoordinierter Atome nachgebildet werden.

Die weitere Zunahme der Ärmchendicke oberhalb von 265K konnte nicht mehr auf die Sprünge einfachkoordinierter Atome zurückgeführt werden. Stattdessen werden bei diesen Temperaturen die Sprungprozesse der lateral zweifachkoordinierten Atome, der Stufenadatome, aktiv. Unter Berücksichtigung, das auch die Bewegung dieser Stufenadatome anisotrop ist, konnten die Beweglichkeit der Stufenadatome an der A-Stufe und ein Austauschprozeß an den Stufenkanten als die neu einsetzenden Prozesse festgemacht werden.

Die durch Deposition von Pt auf die Pt(111)-Fläche oberhalb von 400K hervorgerufene metastabile Rekonstruktion der Oberfläche ist ausführlich beschrieben und analysiert worden. Die Rekonstruktion besteht aus einem Netzwerk von Doppellinien, die durch ihre Verknüpfung unterschiedliche Strukturen bilden. Der atomare Aufbau dieser Strukturen ist mit Hilfe atomar aufgelöster STM-Bilder identifiziert worden. Bei den Doppellinien handelt es sich um Shockley-Partialversetzungen, die den Doppellinien des Fischgrätzmusters der Au(111)-Rekonstruktion ähneln. Als Grund für die Einsatztemperatur von 400K für das Auftreten der Rekonstruktion ist der relativ schwierige Nukleationsprozeß der Rekonstruktion ausgemacht worden. Die thermische Aufhebung der Rekonstruktion oberhalb von 650K ist anhand schrittweiser Ausheilung analysiert worden.

Die Beeinflussung energetischer Niveaus und kinetischer Prozesse der rekonstruierten Oberfläche durch Adsorbate ist im letzten Teil dieser Arbeit behandelt worden.

Die durch Deposition erzeugte Rekonstruktion wurde bei niedrigen Temperaturen verschiedenen Adsorbaten ausgesetzt. Die Adsorbate O, H und CO führen zur Aufhebung der Rekonstruktion und hinterlassen auf der Oberfläche eine Morphologie, die Rückschlüsse auf den Aufhebungsprozeß zuläßt. Die ehemals zusätzlich in die Fläche eingebauten Atome bilden Ketten und Cluster, die bei O-Adsorption bei tiefen Temperaturen in etwa das einstige Netzwerk wiedergeben, während ihre Anordnung bei H- und CO-Adsorption nichts mehr mit dem ursprünglichen Netzwerk gemein hat. Gestützt durch in situ-Beobachtungen des Aufhebungsprozesses konnte der im Fall der H- und CO- Adsorption notwendige Massentransport auf Bewegungen der Atome im Netzwerk zurückgeführt werden (also durch Versetzungsklettern und -gleiten in der Oberfläche).

Anhand der bei der Aufhebung der Rekonstruktion auf der Oberfläche entstandenen atomaren Ketten war es möglich, Sprungprozesse lateral zweifachkoordinierter Atome bei Anwesenheit verschiedener Adsorbate zu untersuchen. Ein Vergleich mit den im ersten Teil dieser Arbeit ermittelten Werten für die Beweglichkeit der Stufenadatome auf der reinen Pt(111)-Fläche ergab, daß bei Anwesenheit von CO die Barriere dieser Prozesse deutlich herabgesetzt wird, während O den gegenteiligen Effekt hervorruft.

Die Untersuchungen zur Erzeugung und Aufhebung der Pt(111)-Rekonstruktion demonstrieren, daß die Vorstellung einer "passiven" Substratoberfläche, die der wachsenden Schicht lediglich den Gitterparameter aufzwingt, schon für einfachste Systeme nicht zutreffen muß: Selbst in der Homoepitaxie kann es zu komplexen Reaktionen zwischen der Substratoberfläche und den deponierten Atomen kommen.

Literatur

- [1] Eine Übersicht gibt: "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings", hrsg. von R. F. Bunshah (Noyes Publications, Park Ridge 1994).
- [2] S. M. Rossnagel und J. J. Cuomo, Vacuum 38, 73 (1988).
- [3] K. Ploog in "Festkörperforschung für die Informationstechnik", Vorlesungsmanuskript 21.IFF Ferienkurs (Forschungszentrum Jülich, Jülich 1990), S.231.
- [4] Th. Michely, Doktorarbeit, Bonn, 1992 (Jül-Bericht Nr. 2569).
- [5] M. Bott, Th. Michely und G. Comsa, Rev. Sci. Instr., 66, 4135 (1995).
- [6] M. Bott, Doktorarbeit, Bonn, 1995 (Jül-Bericht Nr. 3133).
- [7] K. H. Besocke, Surf. Sci. 181, 145 (1987).
- [8] P. J. Feibelman, J. S. Nelson und G. L. Kellogg, Phys. Rev. B 49, 10548 (1994).
- [9] S. C. Wang und G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 94, 4071 (1990).
- [10] S. C. Wang und G. Ehrlich, Surf. Sci. 239, 301 (1990).
- [11] R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 65, 733 (1990).
- [12] M. Bott, Th. Michely und G. Comsa, Surf. Sci. 272, 161 (1992).
- [13] R. Glang in "Handbook of Thin Film Technology", hrsg. von L. I. Maissel und R. Glang (Mc.Graw-Hill, New York 1970), S.1-16ff.
- [14] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, Th. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett., akzeptiert.
- [15] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, Th. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett., eingereicht.
- [16] J. Wintterlin, J. Wickers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer und R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. 68, 59 (1989).
- [17] H. Röder, K. Bromann, H. Brune und K. Kern, Phys. Rev. Lett., 74, 3217 (1995).
- [18] P. Meakin, Phys. Rev. A 27, 1495 (1983).
- [19] Z. Zhang, X. Chen und M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. 73, 1829 (1994).

- [20] T. A. Witten und L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. 47, 1400 (1981).
- [21] P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 65, 729 (1990).
- [22] G. L. Kellogg und P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 64, 3143 (1990).
- [23] S. C. Wang und G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. 67, 2509 (1991).
- [24] M. Villarba und H. Jónsson, Surf. Sci. 317, 15 (1994).
- [25] A. R. Sandy S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, G. Grübel, K. G. Huang und D. Gibbs, Phys. Rev. Lett. 68, 2192 (1992).
- [26] J. Perderau, J. P. Biberian und G. E. Rhead, J. Phys. F 4, 798 (1974).
- [27] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm, Phys. Rev. B 42, 9307 (1990).
- [28] K. G. Huang, D. Gibbs, D. M. Zehner, A. R. Sandy und S. G. J. Mochrie, Phys. Rev. Lett. 65, 3313 (1990).
- [29] G. Grübel, K. Huang, D. Gibbs, D. M. Zehner, A. R. Sandy und S. G. J. Mochrie, Phys. Rev. B 48, 18119 (1993).
- [30] R. J. Needs und M. Mansfield, J. Phys. Condens. Matter 1, 7555 (1989).
- [31] M. Mansfield und R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 2, 2361 (1990).
- [32] R. J. Needs, M. J. Godfrey und M. Mansfield, Surf. Sci. 242, 215 (1991).
- [33] M. Bott, M. Hohage, Th. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 70, 1489 (1993).
- [34] C. Teichert, M. Hohage, Th. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 72, 1682 (1994).
- [35] M. Hohage, Th. Michely und G. Comsa, Surf. Sci. 337, 249 (1995).
- [36] M. Morgenstern, Th. Michely und G. Comsa, in Vorbereitung.
- [37] J. Jacobsen, K. W. Jacobsen und P. Stolze, Surf. Sci. 317, 8 (1994).
- [38] Die Nukleation der Rekonstruktion läßt sich mit ähnlichen Ratengleichungen beschreiben wie die Nukleation von Adatominseln. So wie die numerische Lösung der Ratengleichungen für Diffusion und Zerfall von Clustern bis zur kritischen Keimgröße die theoretische Ermittlung der Inseldichte ermöglicht (siehe dazu: J. A. Venables, G. D. T. Spiller, A. Hanbrücken, Rep. Prog. Phys. 47, 399 (1984)),

kann durch Mitberücksichtigung der Ratengleichungen für die Entstehung und den Zerfall von Rekonstruktionskeimen ebenfalls die Keimdichte, die sich unter bestimmten Annahmen ergibt, näherungsweise errechnen. Um realistische Werte für die Keimdichte der Rekonstruktion zu erhalten ist auch die Berechnung der Inseldichte notwendig, weil die Inseldichte entscheidend die Adatomdichte beeinflusst und damit auch erheblichen Einfluß auf die Dichte der Rekonstruktionskeime hat.

- [39] M. Ghaly und R. S. Averback, Phys. Rev. Lett. 72, 364 (1994).
- [40] J. A. Venables, G. D. T. Spiller und A. Hanbr cken, Rep. Prog. Phys. 47, (1984) 399.
- [41] J. V. Barth, R. J. Behm und G. Ertl, Surf. Sci. Lett. 302, 319 (1993).
- [42] P. R. Swann in "Electron Microscopy and Strength of Crystals", hrsg. von G. Thomas und J. Washburn (Interscience Publishers, London 1961), S.131.
- [43] A. Grossmann, W. Erley und H. Ibach, Surf. Rev. Lett. 2, 543 (1995).
- [44] J. L. Gland, B. A. Sexton und G. B. Fisher, Surf. Sci. 95, 587 (1980).
- [45] H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach, Surf. Sci. 123, 1 (1982).
- [46] K. Mortensen, C. Klink, F. Jensen, F. Besenbacher und I. Stensgaard, Surf. Sci. 220, L701 (1989); N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, Surf. Sci. 325, 207 (1995).
- [47] M. B. Hugenschmidt, Doktorarbeit, Bonn, 1991 (Jül-Bericht Nr. 2439).
- [48] C. T. Cambpell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segener, Surf. Sci. 107, 207 (1981).
- [49] H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach, Surf. Sci. 123, 264 (1982).
- [50] B. E. Haydn und A. M. Bradshaw, Surf. Sci. 125, 787 (1983).
- [51] D. F. Ogletree, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, Surf. Sci. 173, 351 (1986); P. Hoffman, S. R. Bare, D. J. Doren, Y. J. Chabal und S. B. Christman, Phys. Rev. Lett. 61, 2778 (1988).
- [52] G. Ertl, M. Neumann und K. M. Streit, Surf. Sci. 64, 393 (1977).
- [53] B. Poelsema, L. K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 49, 1731 (1982).
- [54] K. A. Fichthorn, R. L. Palmer und R. M. Ziff, Surf. Sci. 243, 273 (1991).

- [55] A. M. Baró, H. Ibach und H. D. Bruchmann, Surf. Sci. 88, 384 (1979); B. Poelsema, L. S. Brown, K. Lenz, L. K. Verheij und G. Comsa, Surf. Sci. Lett. 171, L397 (1986); L. J. Richter und W. Ho, Phys. Rev. B 36, 9797 (1987).
- [56] J. P. Lee, J. P. Colin und L. Wharton, Surf. Sci. 130, 1 (1983).
- [57] K. Lenz, Berichte der Kernforschungsanlage 2141 (Jülich 1987).
- [58] Eine Übersicht geben: P. A. Thiel und T. E. Madey, Surf. Sci. Rep. 7, 211 (1987).
- [59] U. Starke, N. Materer, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, Surf. Sci. 287/288, 432 (1993).
- [60] Eine Übersicht geben: K. Kern und G. Comsa in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII", hrsg. von R. Vanselow und R. Howe (Springer, Berlin 1988), S.65.

Danksagung

Bei Prof. Dr. George Comsa bedanke ich mich, daß er mir die Promotion im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik ermöglicht hat. Sein Interesse an den Ergebnissen und seine Bereitschaft zu kontroversen Diskussionen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Thomas Michely für die gute Betreuung und partnerschaftliche Zusammenarbeit über die gesamte Promotionszeit hinweg. Seine ihm eigene Art, kritisch an physikalische Fragestellungen und deren Lösungsmöglichkeiten heranzugehen, hat eine sehr anregende Diskussionsfreudigkeit in der Arbeitsgruppe entstehen lassen.

Dr. Michael Bott und Stefanie Esch danke ich für die STM-Messungen der Inselformen bei niedrigen Temperaturen, die als Grundlage für die Identifizierung der atomaren Sprungprozesse dienten. Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Markus Morgenstern, der einen Teil der Messungen zur Aufhebung der Rekonstruktion durchgeführt hat. Allen Gruppenmitgliedern, namentlich auch Matthias Kalff und Marcel Rost, möchte ich für die sehr freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen interessanten Diskussionen danken.

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

Bei Herrn Strobl, Herrn Rausch und den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft bei plötzlich anfallenden Reparaturen; dafür möchte ich mich auch bei Herrn Teske und Herrn Ziemons bedanken.

Udo Linke danke ich für die Herstellung der Platinkristalle.

Für manche nützlichen Hinweise und das angenehme Arbeitsklima am Institut danke ich den Diplomanden und Doktoranden des IGV.

Ich bedanke mich bei Heike Hannemann und Stefanie Esch sowie bei meiner Schwester Christiane und meiner Mutter für das Korrekturlesen des Manuskriptes. Mein ganz besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Stefanie Esch, die mich in der Schlußphase der Erstellung dieser Arbeit tatkräftig unterstützt hat.

Der Konrad-Adenauer-Stiftung gilt mein Dank nicht nur für den finanziellen Aspekt des Stipendiums, sondern gleichfalls für das begleitende niveauvolle Seminarprogramm und die Veranstaltungen der Bonner Stipendiatengruppe, die mir ein willkommener Anlaß waren, über den "Tellerrand" der Physik hinauszuschauen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich herzlich bei meinen Eltern und bei meiner Schwester für ihre moralische Unterstützung während meiner Promotionszeit.

Jül-3255
August 1996
ISSN 0944-2952