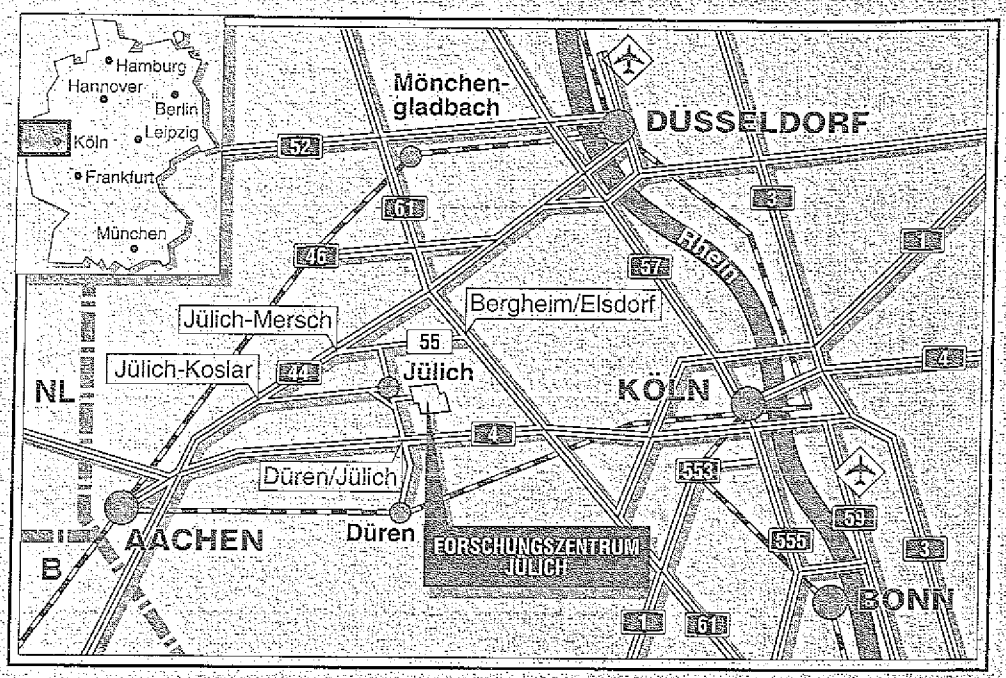
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

Rastertunnelmikroskopie von Gleichgewichtsfluktuationen monoatomarer Stufen

Eine experimentelle und theoretische Analyse am Beispiel von Kupfervizinalflächen

Margareta Giesen-Seibert



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3051
ISSN 0944-2952
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3051
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Rastertunnelmikroskopie von Gleichgewichtsfluktuationen monoatomarer Stufen

Eine experimentelle und theoretische Analyse am Beispiel von Kupfervizinalflächen

Margareta Giesen-Seibert

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Im Verlauf der letzten Jahre stieg das Bestreben der Wissenschaftler, die Natur von Stufenfluktuationen auf Festkörperoberflächen zu verstehen [1]. Die Bedeutung eines Verständnisses von Stufenfluktuationen für das Verständnis der Festkörperphysik wird deutlich, wenn wir ihren Einfluß auf die Morphologie von Kristallflächen betrachten. Stufen sind Defekte der Kristalloberfläche, und die Atome der Stufenkante weisen eine geringere Koordination auf als im Kristallvolumen. Sie dienen als Stellen erhöhter Reaktivität in katalytischen Prozessen. So konnte z. B. gezeigt werden, daß in der Nähe von fluktuierenden Stufen die Leerstellenkonzentration auf den Terrassen erhöht ist und somit besonders viele freie Bindungen für katalytische Prozesse zur Verfügung stehen [2]. Die verringerte Koordination von Stufenatomen führt auch dazu, daß die Änderung der Oberflächenmorphologie an Stufenkanten startet. Jede Änderung der Morphologie ist mit der Verschiebung von atomaren Lagen auf der Oberfläche verknüpft. Der Abbau und die erneute Anlagerung von Atomen vollzieht sich vorzugsweise an den Stufenkanten. Zusätzlichen Einfluß auf den Oberflächenmassentransport erhalten Stufen dadurch, daß an den Stufenkanten die Diffusionsbarrieren für den Massentransport modifiziert sein können.

Untersuchungen von Stufenfluktuationen werden in jüngster Zeit vielfach mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) [3] durchgeführt, da dieses ein Verständnis auf atomarer Skala ermöglicht. Die ersten Untersuchungen von Stufenfluktuationen mit dem Tunnelmikroskop zeigten, daß im Tunnelbild mobile Stufen auf Metallflächen eine subatomare Struktur an der Stufenkante aufweisen [4-7]. Diese Struktur basiert auf plötzlichen Sprüngen in der Stufenposition in aufeinanderfolgenden Rasterzeilen. Frenken et al. konnten zeigen, daß die Zahl der Sprünge mit der Temperatur ansteigt [8]. Irrtümlich wurde dieser Effekt jedoch mit dem Rauhigkeitsübergang [9] von Kristallflächen in Verbindung gebracht. Erst Wolf et al. erkannten, daß die rauhe Struktur der Stufenkanten durch die begrenzte Zeitauflösung des Tunnelmikroskops bei der Abbildung von Diffusionsprozessen an der Stufe entsteht [10]. Poensgen et al. gelang dann die erste quantitative Analyse von Stufenfluktuationen auf Kupferflächen mit dem RTM [11]. Die Verwendung einer Stufenpositionskorrelationsfunktion [12] ermöglichte nun, die Bildungsenergie von Halbkristallagen auf Kupfer zu bestimmen. Der Einsatz des Tunnelmikroskops für die Bestimmung quantitativer Größen war insofern eine revolutionäre Entwicklung, da nunmehr nicht nur einzelne schöne Bilder aufgenommen werden mußten, sondern eine Vielzahl von reproduzierbar atomar aufgelösten Aufnahmen, die eine ausreichend gute Statistik ermöglichten. Gleichzeitig wurden hohe Ansprüche an die Reinheit der Kristalloberfläche gestellt, die sämtliche bis dahin bekannten Anforderungen übertrafen. Die ersten quantitativen Auswertungen

litten jedoch unter dem Umstand, daß die zeitliche Struktur des Tunnelbildes die Resultate verfälschte. Der nächste Schritt war somit, eine Zeitauflösung von Diffusionsprozessen in Tunnelbildern zu erreichen. Von Kitamura et al. erstmals vorgeschlagen [13], wurden sogenannte Zeitbilder aufgenommen, mittels derer die zeitliche Struktur eines Tunnelbildes von der räumlichen separiert werden konnte [14-17]. Die Zeitfluktuationen wurden wiederum mit einer Korrelationsfunktion analysiert und mit Hilfe des makroskopischen Langevin-Formalismus konnte der Massentransport näher qualifiziert werden, der den Stufenfluktuationen zugrunde liegt [18,19]. Dennoch gelang es damit noch nicht, die atomaren Prozesse an der Stufenkante im einzelnen zu bestimmen, die die Fluktuationen hervorrufen, denn die makroskopischen Langevin-Gleichungen enthalten nur mittlere Diffusionsraten. Offen blieb also die Frage, welche atomaren Basisprozesse einen Beitrag zu den Fluktuationen liefern und wie sich der mittlere Diffusionskoeffizient aus den Diffusionskoeffizienten der isolierten Prozesse zusammensetzt. Es ist uns nun im Verlauf dieser Dissertation erstmalig gelungen, eine Verbindung zwischen den bekannten makroskopischen Bewegungsgleichungen und den mikroskopischen Transportphänomenen herzustellen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Stufenfluktuationen auf vizinalen Kupferflächen mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Erstmalig ist es gelungen, einen exakten Wert für die Bildungsenergie einer Halbkristallage auf Kupferflächen anzugeben [14]. Desweiteren schlagen wir eine neuartige Analysemethode von Tunnelbildern vor, die Analyse der Intervallverteilung von Stufensprüngen in Tunnelbildern [20], die die Identifizierung einzelner atomarer Prozesse ermöglicht. Wir haben ein mikroskopisches theoretisches Modell für Stufenfluktuationen auf Kupferflächen entwickelt, das zu einem vollständigen Verständnis der atomaren Prozesse an der Stufenkante führt. Unsere neue Analysemethode kann nicht nur auf Kupferflächen, sondern auch auf beliebigen Kristalloberflächen Anwendung finden und stellt somit einen weiteren Fortschritt im Verständnis der Dynamik von Festkörperoberflächen dar.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert. Im zweiten Kapitel stellen wir die makroskopischen Bewegungsgleichungen von Stufen vor. Wir beschreiben, welche Arten des Massentransportes an einer Stufe für die unterschiedlichen Zeitgesetze der Zeitkorrelationsfunktion der Stufenpositionen verantwortlich sind. Im Kapitel 3 geben wir eine kurze Einführung in das Experiment und in das phänomenologische Erscheinungsbild von Stufen in Tunnelbildern. Im Anschluß daran stellen wir im Kapitel 4 die neuartige Analyse der Intervallverteilung zwischen Stufensprüngen im Tunnelbild vor. Wir interpretieren die experimentell auf den Kupferflächen gefundenen Verteilungen im Rahmen des mikroskopischen Modells, das wir anhand von Monte-Carlo Simulationen überprüfen. Aufgrund dieser Auswertung werden wir die Aktivierungsenergien für den Massentransport entlang der Stufenkante bestimmen. Im

5. Kapitel schließlich stellen wir die Messungen des Zeitgesetzes der Stufenkorrelationsfunktion auf Kupfer vor. Wir bestimmen eine mittlere Aktivierungsenergie für die Stufenfluktuationen und finden anschließend einen Zusammenhang zwischen dieser Aktivierungsenergie und den mikroskopischen Aktivierungsenergien aus Kapitel 4. Kapitel 6 gibt eine Zusammenfassung und einen Ausblick auf zukünftige Problemstellungen.

2. Makroskopische Bewegungsgleichungen

In diesem Kapitel geben wir eine kurze Darstellung theoretischer und experimenteller Arbeiten über das Zeitverhalten von Stufenfluktuationen. Wir stellen die makroskopischen Gleichungen für die Zeitabhängigkeit von Stufenfluktuationen vor. Wir werden sehen, daß das Zeitverhalten von der Natur des Massentransportes bestimmt wird, der an der Stufe dominiert. Dem interessierten Leser liefern wir am Schluß dieses Kapitels eine ausführliche Herleitung des Zeitgesetzes, das für Kupferflächen bis 600 K Anwendung findet.

2.1 Massentransport und Zeitverhalten von Stufenfluktuationen

Die ersten theoretischen Arbeiten über die Oberflächenmorphologie von Kristallen und den mit der Modifizierung der Morphologie verbundenen Massentransport auf der Oberfläche entstanden in den Jahren nach 1950. Erwähnt seien die Arbeiten von Herring [21], Mullins [22] und Burton, Cabrera und Frank [23]. Es fehlten jedoch zu dieser Zeit noch die experimentellen Voraussetzungen, um die theoretischen Modelle auch quantitativ überprüfen zu können. Mit dem Fortschritt in den experimentellen Möglichkeiten, entwickelten sich auch die theoretischen Arbeiten weiter [24,25]. Die ersten quantitativen Ergebnisse über die Stufenstrukturen ergaben sich aus Untersuchungen mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) [26] und Heliumstreuung [27]. Während diese Methoden heute noch die besten Erkenntnisse über die mittlere, makroskopische Morphologie einer Oberfläche liefern, bieten mikroskopische Methoden wie die niederenergetische Elektronenmikroskopie (LEEM) und insbesondere das Rastertunnelmikroskop (RTM) Einblick in die Natur der Stufenfluktuationen auf der atomaren Ebene. Von diesen beiden Analysemethoden liefert das Tunnelmikroskop einzig ein Abbild der Oberfläche im Realraum mit atomarer Auflösung. Somit stünde einer Untersuchung der atomaren Natur von Stufenfluktuationen nichts mehr im Wege, wenn das Tunnelmikroskop Momentaufnahmen der Fläche liefern könnte. Im Gegensatz zu den Streumethoden, ist beim Tunnelmikroskop die Zeit, die für die Aufnahme eines Bildes benötigt wird, groß auf der Zeitskala atomarer Diffusionsprozesse. Daher stellen Tunnelbilder stets auch einen zeitlichen Verlauf dynamischer Prozesse auf der Oberfläche dar. Bei der Analyse von Stufenfluktuationen ist es jedoch möglich, mit geeigneten Auswerteverfahren eine zeitliche Auflösung in Tunnelbildern zu erreichen.

Ein Maß für die Stufenfluktuationen ist die Korrelationsfunktion der Stufenpositionen x(y,t) in Ort und Zeit F(y,t)

$$F(y,t) = \left\langle \left(x(y,t) - x(0,0)\right)^2 \right\rangle \tag{2.1}$$

F(y,t) ist die mittlere quadratische Abweichung der Stufenposition an der Stelle y zur Zeit t relativ zu einer Referenzposition x(0,0). Dabei bezeichnet y die Achse parallel zur globalen Stufenrichtung und x die Achse senkrecht dazu. Die rein zeitliche Struktur der Stufenfluktuationen läßt sich durch die Zeitkorrelationsfunktion F(t) für einen festen Ort y_0 bestimmen. Die Definition von F(t) lautet

$$F(t) = \left\langle \left(x(t) - x(0)\right)^2 \right\rangle \tag{2.2}$$

In theoretische Arbeiten von Bartelt et al. und Pimpinelli et al. wurde gezeigt, daß das Zeitverhalten von F(t) von der Art des Massentransportes abhängt, der mit den Stufenfluktuationen verbunden ist [18,19]. Wir wollen die drei Fälle vorstellen, die von Bartelt et al. im Rahmen des makroskopischen Langevin-Modells berechnet wurden.

Jede Form der Oberflächendiffusion benötigt als treibende Kraft einen Gradienten im chemischen Potential. Handelt es sich dabei um eine Diffusion in zwei Dimensionen, so findet ein Massenaustausch zwischen Stufen und dazwischenliegenden Terrassen statt. Ein bekanntes Beispiel dafür ist das Abflachen eines geätzten Oberflächenprofils [28]. Ist die treibende Kraft ein Gradient im chemischen Stufenpotential, so ist die Diffusion eindimensional, und der Massentransport verläuft ausschließlich entlang der Stufenkante. Der Massentransport erfolgt so lange, bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. Der Gleichgewichtszustand ist jedoch nicht statisch. Fluktuationen ums Gleichgewicht führen zu stochastischen Kräften, die lokale Gradienten im chemischen Potential hervorrufen und einen stetigen Massenaustausch bedingen. Aus diesem Grund sind die makroskopischen Transportgleichungen nach Mullins [22] auch auf Fluktuationen im thermodynamischen Gleichgewicht anwendbar. Der Langevin-Formalismus liefert die Grundgleichungen der Bewegung für Stufenfluktuationen.

Steht die Stufe im Gleichgewicht mit einem Adatomgas auf der Terrasse, so sind zwei unterschiedliche Systeme denkbar. Im ersten System erfolgt die Diffusion von Adatomen auf der Terrasse schnell. Der Gesamtprozess ist durch die Rate limitiert, mit

der Atome von der Stufe auf die Terrasse abdampfen bzw. an der Stufenkante kondensieren. Dann ist das Zeitverhalten von F(t) eine Potenzfunktion mit dem Exponenten 1/2 [18]:

$$F(t) = \left(\frac{2}{\pi} b^2 \Gamma_a\right)^{1/2} t^{1/2} \tag{2.3}$$

Γ_a ist die mittlere Frequenz zwischen erfolgreichen Sprüngen von der Stufenkante auf die Terrasse bzw. von der Terrasse an die Stufenkante, normiert auf die Einheitsfläche. Die Diffusität b^2 ist im Bereich kleiner Probentemperaturen gleich der Konzentration von Halbkristallagen [12]. Wir werden auf diesen Punkt später in Kapitel 5 ausführlicher eingehen. Wir möchten an dieser Stelle bemerken, daß Gl. (2.3) für den Fall, daß die Emission von Atomen von der Stufe auf die Terrasse bevorzugt von Halbkristallagen erfolgt, identisch ist mit der von Poensgen et al. veröffentlichten Formel für F(t) [11]:

$$F(t) = N(t) = P_k \sqrt{\frac{2}{\pi} \nu t} \tag{2.4}$$

In der Arbeit von Poensgen et al. wurde F(t) im Modell der eindimensionalen Zufallsbewegung von Halbkristallagen entlang der Stufe bestimmt. F(t) ist in diesem Modell gleich der Zahl von Halbkristallagen N(t), die in einem Zeitraum t eine Referenzposition überqueren. Dabei ist ν die Sprungrate der Halbkristallagen und P_k deren Konzentration. Falls die Atome vorwiegend von Halbkristallagen auf die Terrasse dampfen bzw. Adatome an Halbkristallagen kondensieren, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein erfolgreicher Sprung von der Stufe auf die Terrasse (bzw. umgekehrt) stattfindet, gleich der Konzentration von Halbkristallagen multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit für einen Sprung einer Halbkristallage entlang der Stufe. Es gilt also

$$\Gamma_a = \nu P_k \tag{2.5}$$

Setzen wir Gl. (2.5) in Gl. (2.3) und berücksichtigen, daß für kleine Temperaturen $b^2 \approx P_k$ ist, so folgt Gl. (2.4).

Im zweiten System verläuft die Diffusion von Adatomen auf der Terrasse langsam, d.h. die Diffusionsrate auf der Terrasse ist geringer als die Abdampfrate bzw. die

Kondensationsrate von Atomen an der Stufenkante. In diesem Fall sind die Adatome auf der Terrasse nicht isotrop verteilt. Es entsteht ein negativer Konzentrationsgradient von der Stufenkante zur Terrasse. Die Adatomkonzentration ist dort besonders hoch, wo die Stufe eine hohe Konzentration von Halbkristallagen aufweist. Die Zeitkorrelationsfunktion ist für ein solches System ein Potenzgesetz in der Zeit mit dem Exponenten 1/3:

$$F(t) = \frac{4}{\sqrt{3}\,\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \left(b^2\right)^{2/3} \left(2D_s c_0 t\right)^{1/3} \tag{2.6}$$

D_s ist der Diffusionskoeffizient und c_0 die Gleichgewichtskonzentration von Adatomen auf der Terrasse.

Bildet die Stufe ein abgeschlossenes System, so ist die Bewegung der Atome auf die Stufenkante beschränkt. Es findet also kein Austausch von Atomen zwischen der Stufe und der Terrasse statt. In diesem Fall reduziert sich der Exponent des Zeitgesetzes von F(t) auf 1/4:

$$F(t) \approx 0.464 \left(b^2\right)^{3/4} \left(c_d\, D\right)^{1/4}\, t^{1/4} \tag{2.7}$$

Hier ist c_d die Konzentration der diffundierenden Spezies, und D ist der chemische Diffusionskoeffizient. D ergibt sich als das gewichtete Mittel über alle Diffusionskonstanten der auftretenden atomaren Einzelprozesse an der Stufenkante. Wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, gilt diese Gleichung nur im Fall kleiner Krümmungen der Stufe. Diese Bedingung führt dazu, daß Gl. (2.7) im Bereich starker Fluktuationen nur auf einer großen Längenskala anwendbar ist, auf der die mikroskopische Struktur der Stufe mit großen lokalen Gradienten im chemischen Potential vernachlässigbar ist. Kürzlich haben Masson et al. eine exakte Lösung für Gl. (2.7) veröffentlicht [16]

$$\begin{aligned} F(t) &= \frac{2}{\pi}\,\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)\left(b^2\right)^{3/4} \left(c_d\, D\right)^{1/4}\, t^{1/4} \\ &\approx 0.78 \left(b^2\right)^{3/4} \left(c_d\, D\right)^{1/4}\, t^{1/4} \end{aligned} \tag{2.8}$$

Die Ausdrücke in den Gleichungen (2.7) und (2.8) unterscheiden sich in der Proportionalitätskonstanten um einen Faktor 1.68. In der Tat muß Gl. (2.7) um einen Faktor 2 korrigiert werden [29]. Diese Korrektur führt jedoch auch nicht zu einer exakten Übereinstimmung der Gln. (2.7) und (2.8).

Die Reduzierung des Exponenten von 1/2 über 1/3 nach 1/4 erklärt sich durch die zunehmende Korrelation zwischen den Halbkristallagen in den drei beschriebenen Systemen. Im ersten System hüpfen die Halbkristallagen nahezu unkorreliert, da Atome, die auf die Terrasse gewandert sind, schnell von der Emissionsquelle weg diffundieren und an einem beliebigen Stufenplatz wieder kondensieren. Im zweiten System jedoch ist aufgrund der eingeschränkten Diffusion auf der Terrasse die Konzentration von Adatomen in der Nähe der Stufenkante am größten. Wandert ein Atom von der Stufe auf die Terrasse, so wird das Atom mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder an einer Halbkristallage in unmittelbarer Nähe derer eingefangen, von der das Atom ursprünglich emittiert wurde. Benachbarte Halbkristallagen hüpfen demnach nicht unabhängig voneinander. Die Korrelation zwischen den hüpfenden Halbkristallagen ist noch größer, wenn die Atome ausschließlich entlang der Stufe diffundieren. Wird ein Atom von einer Halbkristallage emittiert, so kann es von einer benachbarten Halbkristallage eingefangen werden oder zur ursprünglichen zurückkehren. Weiter entfernte Halbkristallagen werden nicht erreicht, da sich die Adatome an der Stufenkante nicht überholen können. Die Korrelation zwischen hüpfenden Halbkristallagen bewirkt eine Reduzierung der Fluktuationen und damit einen verringerten Anstieg der Zeitkorrelationsfunktion. Während diese Art der Korrelation zwischen benachbarten Halbkristallagen auf das Zeitverhalten von Stufenfluktuationen einen entscheidenden Einfluß hat, ist sie jedoch für die theoretische Beschreibung der Diffusion im Fall kleiner Temperaturen im wesentlichen vernachlässigbar. Wir werden auf diesen Punkt nochmals in Kapitel 4 zurückkommen.

Experimentell wurden bisher ausschließlich das $t^{1/2}$-Gesetz und das $t^{1/4}$-Gesetz für die Zeitkorrelationsfunktion gefunden. Bartelt et al. untersuchten die Stufenfluktuationen auf Si(111) mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und fanden eine $t^{1/2}$-Abhängigkeit von F(t) bei 900°C [17]. Kuipers et al. ermittelten auf einer (1×2)-rekonstruierten Au(110)-Fläche mit dem Tunnelmikroskop ebenfalls einen Zeitexponenten 1/2 im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und etwa 600 K [15]. Wir haben auf vizinalen Flächen zu Cu(001) mit der Netzebenenorientierung (1 1 n) ein $t^{1/4}$-Gesetz zwischen Raumtemperatur und 600 K gemessen [14,30]. Auf diese Ergebnisse werden wir in Kapitel 5 ausführlich eingehen. Masson et al. haben auch auf einer solchen Fläche, Cu (1 1 11), die Zeitkorrelationsfunktion ermittelt und im Grenzfall großer Zeiten ein $t^{1/4}$-Gesetz bestätigt [16]. Das $t^{1/3}$-Gesetz konnte bislang nur in Simulationen nachgewiesen werden [31].

Wir wollen nun die Herleitung der makroskopischen Gleichung für die Zeitabhängigkeit von Stufenfluktuationen darstellen für den Fall kleiner Probentemperaturen, wenn der Massenaustausch zwischen Stufe und Terrasse vernachlässigbar ist. Der Massentransport erfolgt vorwiegend entlang der Stufenkanten. Die Diffusion von Teilchen entlang der Stufe wird durch die Krümmung der Stufe bzw. durch den Gradienten des chemischen Potentials bestimmt.

2.2 Das $t^{1/4}$-Zeitgesetz für den Massentransport entlang einer Stufe

Im Bereich kleiner Temperaturen werden die Variationen in der Stufenposition durch die Diffusion von Atomen entlang der Stufe hervorgerufen. Die Rate der erfolgreich durchgeführten Sprünge wird durch den Gradienten des chemischen Potentials der Stufe bestimmt. Ziel dieses Abschnittes ist es, das chemische Potential einer Stufe zu bestimmen und schließlich die Langevin-Gleichung der Bewegung herzuleiten. Wir folgen dabei in wesentlichen Punkten den Arbeiten von Mullins und Bartelt [18,22,32].

In einem einkomponentigem thermodynamischen System ist die spezifische Oberflächenspannung γ (*"surface tension"*) gleich der spezifischen freien Oberflächenenergie. Um eine Verwechslung von γ mit der elastischen Oberflächenspannung (*"surface stress"*) zu vermeiden, wollen wir im folgenden für γ den Begriff der spezifischen freien Oberflächenenergie verwenden und berücksichtigen damit die Tatsache, daß in Verbindung mit Stufenfluktuationen die Diffusion von Atomen entlang einer Stufe die Bedingung eines einkomponentigen Systems erfüllt. Die spezifische freie Oberflächenenergie entspricht im eindimensionalen Fall einer Stufe der spezifischen freien Stufenenergie. Sei die Stufe zwischen zwei Punkten A und B eingespannt, so ergibt sich die freie Stufenenergie durch

$$F = \int_A^B \gamma \, ds = \int_A^B \gamma\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right) \sqrt{1+\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)^2} \, dy \tag{2.8}$$

wobei ds ein Bogenelement der Stufe ist. Eine Variation δx in der Stufenposition ruft eine Änderung der freien Stufenenergie hervor

$$\delta F = \int_A^B \delta\left[\gamma(x')\ \sqrt{1+(x')^2}\right] dy$$

$$= \int_A^B \frac{\partial}{\partial x'}\left[\gamma(x')\ \sqrt{1+(x')^2}\right] \delta x'\ dy = \int_A^B \frac{\partial}{\partial x'}\left[\gamma(x')\ \sqrt{1+(x')^2}\right] \frac{\partial}{\partial y}(\delta x)\ dy \tag{2.9}$$

Dabei bezeichnet x' die partielle Ableitung von x nach y. Partielle Integration unter der Annahme, daß die Variation von x an den Grenzen verschwindet, ergibt dann

$$\delta F = -\int_A^B \frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\partial}{\partial x'}\left(\gamma(x')\sqrt{1+(x')^2}\right)\right] \delta x\ dy \tag{2.10}$$

Die Variation in der freien Stufenenergie läßt sich auch direkt über das chemische Potential μ bezogen auf ein Referenzpotential μ_0 einer geraden Stufe schreiben:

$$\delta F = \frac{1}{\Omega}\int_A^B (\mu+\mu_0)\delta x\, dy = \frac{1}{\Omega}\int_A^B \mu\, \delta x\, dy \tag{2.11}$$

Das Integral über die Konstante μ_0 verschwindet, da δx an den Grenzen null ist. $\Omega = a_p a_s$ bezeichnet die Einheitsfläche, wobei a_p und a_s die Kantenlängen der Einheitszelle der Oberfläche parallel bzw. senkrecht zur Stufenkante sind. Der Vergleich von (2.11) mit (2.10) ergibt dann

$$\mu = -\,\Omega\, \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial x'}\left[\gamma(x')\sqrt{1+(x')^2}\right] \tag{2.12}$$

Wir führen nun den Winkel θ ein, mit $x' = \tan\theta$. Mit den Substitutionen

$$\frac{\partial}{\partial\theta}x' = 1+(x')^2\ ,\quad \frac{\partial}{\partial x'}\gamma(x') = \frac{\partial}{\partial\theta}\gamma(\theta)\,\frac{1}{1+(x')^2}\quad \text{und}\quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial^2 x}{\partial y^2}\frac{\partial}{\partial x'}$$

folgt

$$\mu = -\,\Omega\,\frac{\partial^2 x/\partial y^2}{\left[1+(\partial x/\partial y)^2\right]^{3/2}}\left(\gamma+\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}\right) \tag{2.13}$$

Die Krümmung einer Stufe ist definiert als

$$K(y) = -\,\frac{\partial^2 x/\partial y^2}{\left[1+(\partial x/\partial y)^2\right]^{3/2}} \tag{2.14}$$

d.h.

$$\mu = \Omega\;K(y)\left(\gamma+\frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2}\right) \tag{2.15}$$

Die Herleitung von Gl. (2.15) ist nur für $T > 0$ gültig. Die zweite Ableitung von γ nach θ ist nur definiert, falls $\gamma(\theta)$ keinen Knick (*"cusp"*) aufweist. Für $T > 0$ sind freie Stufen jedoch immer rauh, und der scharfe Knick für $\theta = 0$ bei $T = 0$ geht für endliche Temperaturen in eine quadratische Abhängigkeit der spezifischen freien Oberflächenenergie von θ für kleine Werte von θ über.

Für den Fall kleiner Krümmungen, d. h. $K(y) \ll 1$, gibt es eine einfache, später aber wichtige Näherung von Gl. (2.14):

$$K(y) \approx -\,\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} \tag{2.16}$$

Der letzte Term in Gl. (2.15) ist die "Stufensteifigkeit" $\tilde{\gamma}$:

$$\tilde{\gamma}(\theta) = \gamma + \frac{\partial^2\gamma}{\partial\theta^2} \tag{2.17}$$

Wir zeigen nun, daß sich die Stufensteifigkeit $\tilde{\gamma}$ in einfacher Weise über die Diffusität b^2 ausdrücken läßt [32,33]. Ist n die Länge einer Halbkristallage in atomaren Einheiten, so gilt im Fall $a_s = a_p \equiv 1$

$$b^2 = \langle n^2 \rangle \tag{2.18}$$

$\langle n^2 \rangle$ ist der Erwartungswert von n^2. Sei E(n) die Energie einer Halbkristallage der Länge n, μ das chemische Potential entlang der Stufe, β der Boltzmannfaktor $1/k_BT$ und Z die Zustandssumme des Systems, so berechnet sich $\langle n^2 \rangle$ wie folgt:

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta(E(n)-\mu n)} n^2 \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} e^{-\beta(E(n)-\mu n)} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z \end{aligned} \tag{2.19}$$

Die freie Stufenenergie F pro atomarer Position parallel zur Stufe bei variabler Teilchenzahl ist

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \tag{2.20}$$

Mit den Gln. (2.18) und (2.19) folgt dann

$$b^2 = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 F}{\partial \mu^2} \tag{2.21}$$

Wir bestimmen nun die freie Energie der Stufe als Funktion des Winkels θ. Die Größe $\langle n \rangle$ wird formal als eine mittlere Teilchenzahl aufgefaßt. Sei F_n die freie Stufenenergie bei fester Teilchenzahl; also

$$F_n = F + \mu\langle n\rangle \tag{2.22}$$

Es gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}
&\text{(i)} \quad \frac{\partial F_n}{\partial\langle n\rangle} = \frac{\partial F}{\partial\langle n\rangle} + \mu\frac{\partial\mu}{\partial\langle n\rangle}\langle n\rangle = \frac{\partial F}{\partial\mu}\frac{\partial\mu}{\partial\langle n\rangle} + \mu\frac{\partial\mu}{\partial\langle n\rangle}\langle n\rangle \\
&\text{(ii)} \quad \frac{\partial^2 F_n}{\partial\langle n\rangle^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial\langle n\rangle^2} + 2\frac{\partial\mu}{\partial\langle n\rangle} + \frac{\partial^2\mu}{\partial\langle n\rangle^2}\langle n\rangle \\
&\text{(iii)} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial\langle n\rangle^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial\mu^2}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\langle n\rangle}\right)^2 + \frac{\partial F}{\partial\mu}\frac{\partial^2\mu}{\partial\langle n\rangle^2}
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Einsetzen von (iii) in (ii) ergibt

$$\frac{\partial F}{\partial\langle n\rangle} = -\langle n\rangle \quad \text{und} \quad \frac{\partial\mu}{\partial\langle n\rangle} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\mu^2}\right)^{-1} \tag{2.24}$$

Es gilt für die mittlere Länge einer Halbkristallage

$$\langle n\rangle = \tan\theta \tag{2.25}$$

Also

$$\frac{\partial^2 F}{\partial\langle n\rangle^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial(\tan\theta)^2} \tag{2.26}$$

Mit Gl. (2.21) und Gl. (2.24) folgt dann

$$b^2 = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial(\tan\theta)^2}\right)^{-1} \approx \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\theta^2}\right)^{-1} \quad \text{für} \quad K(y) \ll 1 \tag{2.27}$$

Für die spezifische freie Stufenenergie gilt

$$F(\theta) = \frac{\gamma(\theta)}{\cos\theta} \tag{2.28}$$

Mit der Näherung für kleine Winkel θ folgt dann

$$\frac{\partial^2 F}{\partial\theta^2} \approx \gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma(\theta)}{\partial\theta^2} \tag{2.29}$$

Ein Vergleich mit den Gln. (2.17) und (2.21) zeigt dann

$$\tilde{\gamma} \approx \frac{1}{\beta\, b^2} \quad \text{für kleine } \theta \tag{2.30}$$

Mittels der Gleichungen (2.15), (2.16) und (2.30) können wir nun die Bewegungsgleichung für die Stufenposition x(y,t) bestimmen. Nach der Nernst-Einstein-Gleichung ist die Teilchenstromdichte proportional zum Gradienten des chemischen Potentials. Für eine Stufe mit einer globalen Ausrichtung entlang y gilt

$$j(y) = -\frac{D}{k_B T}\frac{\partial\mu}{\partial y} \tag{2.31}$$

dabei ist der chemische Diffusionskoeffizient D eine temperaturabhängige Größe der Form $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{Diff}}{k_B T}\right)$. Setzen wir Gl. (2.31) in die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} j \tag{2.32}$$

ein, so erhalten wir mit $\frac{\partial^2 \mu}{\partial y^2} = \frac{k_B T}{P_k} \frac{\partial^2}{\partial y^2} K(y)$ im Fall kleiner Krümmungen $K(y) << 1$ (Gl. (2.16))

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{D}{P_k} \frac{\partial^4 x}{\partial y^4} \tag{2.33}$$

Berücksichtigen wir nun noch thermische Fluktuationen im Gleichgewicht, so ergibt sich die Bewegungsgleichung analog zu Bartelt et al. für den Fall freier Stufen [18]

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{D}{P_k} \frac{\partial^4 x}{\partial y^4} + \eta(y,t) \tag{2.34}$$

Mullins erhält die Bewegungsgleichung (2.34) in Abhängigkeit von der spezifischen freien Stufenenergie, der Stufensteifigkeit und der Konzentration c_d der diffundierenden Teilchen [22]

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -(\gamma + \tilde{\gamma}) \frac{c_d}{k_B T} D \frac{\partial^4 x}{\partial y^4} \tag{2.35}$$

Die Zeitabhängigkeit der Stufenfluktuationen in dieser Notation ergeben sich wieder aus der zeitlichen Korrelationsfunktion [18]

$$F(t) \approx 0.464 \left(b^2\right)^{3/4} (c_d D)^{1/4} t^{1/4} \tag{2.36}$$

Wir haben damit die Bewegungsgleichung der Stufenposition für einen Massentransport entlang der Stufe erhalten. Eine Anwendung dieser Gleichung auf experimentelle Daten der Stufenfluktuationen bedarf jedoch einer vorsichtigen und kritischen Vorgehensweise. Die Herleitung des Zeitgesetzes basiert auf der Annahme kleiner Krümmungen der Stufe (Gl. (2.16)). Gleichzeitig ist die Kontinuumsnäherung für die Beschreibung diskreter Variationen der Stufenposition nur zulässig für Fluktuationen, für die $F(t) > 1$ gilt. Während letztere Bedingung bei ausreichend hohen Probentemperaturen erfüllt ist, fordert die Annahme kleiner Krümmungen niedrige

Fluktuationsamplituden. Starke Fluktuationen führen zu lokal großen Gradienten im chemischen Stufenpotential. Werden die Stufenfluktuationen auf einer relativ zur Fluktuationsamplitude großen Längenskala betrachtet, sind diese lokal starken Krümmungen jedoch vernachlässigbar. Mit anderen Worten, die Anwendung der makroskopischen Bewegungsgleichungen ist immer dann möglich, wenn mit der Probentemperatur die Längenskala in adäquater Weise zunimmt. Ein gleichgeartetes Problem stellt sich bei der Analyse von Stufenfluktuationen bei niedrigen Probentemperaturen ein. Während die Bedingung kleiner Krümmungen für kleine Fluktuationsamplituden erfüllt ist, gilt nun $F(t) << 1$ und die Kontinuumsnäherung ist nicht mehr zulässig. In diesem Fall muß die Zeitspanne, über die die Messung erfolgt, um Größenordnungen erweitert werden. Wir sehen also, daß die Interpretation der experimentell bestimmten Daten der Zeitkorrelationsfunktion von Stufenfluktuationen und der damit verbundenen Aktivierungsenergien mit Hilfe der makroskopischen Gleichungen, die wir vorgestellt haben, nicht uneingeschränkt möglich ist. Wir werden dies in Kapitel 5 mit unseren Messungen der Zeitkorrelationsfunktion belegen. Aus diesem Grunde haben wir im Rahmen dieser Arbeit eine neue Art der Auswertung von Tunnelbildern und eine mikroskopische Theorie entwickelt, mit der wir die Aktivierungsenergien der Bewegung von Atomen entlang von Stufenkanten bestimmen können. Die neue Methode beruht darauf, daß nicht die Fluktuationen, sondern die Verteilung von Intervallängen zwischen plötzlichen Sprungereignissen an den Stufen in einem Tunnelbild gemessen wird. Im Kapitel 4 werden wir diese Methode an Hand von experimentellen Ergebnissen erläutern und die mikroskopische Theorie herleiten. Wir werden die mikroskopischen Basisprozesse von Stufenfluktuationen einführen und ihre Aktivierungsenergien bestimmen. Im Kapitel 5 werden wir dann die Ergebnisse aus Kapitel 4 verwenden, um unsere Messungen der Stufenfluktuationen auf Kupfervizinalflächen zu interpretieren. Dabei werden wir einen Zusammenhang zwischen den mikroskopischen Aktivierungsenergien der Bewegung und der Aktivierungsenergie der Zeitkorrelationsfunktion im Rahmen der makroskopischen Gleichungen herstellen. Zunächst jedoch stellen wir den experimentellen Aufbau vor, gehen auf die Probenpräparation und den Einfluß von Verunreinigungen auf die Messungen ein und beschreiben das charakteristische Erscheinungsbild fluktuierender Stufen in Tunnelbildern.

3. Experiment

Untersuchungen mit dem Tunnelmikroskop haben gegenüber Streumethoden wie LEEM oder Atomstreuung den Nachteil einer endlichen Zeitauflösung. Selbst die zur Zeit schnellsten Tunnelmikroskope [15] rastern auf einer Zeitskala, die größer ist als diejenige mikroskopischer Diffusionsprozesse bei nicht zu kleinen Temperaturen. Die geringe Rastergeschwindigkeit hat zur Folge, daß eine Aufnahme der Kristalloberfläche und ihrer Dynamik stets eine Überlagerung eines räumlichen und eines zeitlichen Abbildes darstellt. Für die Bestimmung der Stufenfluktuationen auf Siliziumflächen wurde die Auswertung ausschließlich räumlicher Fluktuationen dadurch ermöglicht, daß die Stufenstruktur bei einer gewünschten Gleichgewichtstemperatur der Probe durch rasches Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur quasi eingefroren wurde [34,35]. Bei Raumtemperatur ist die Diffusion auf Siliziumflächen gering, so daß die endliche Rastergeschwindigkeit vernachlässigbar ist. Wir werden später sehen, daß auf Kupferflächen Diffusionsprozesse bei Temperaturen wenig größer als Raumtemperatur bereits so zahlreich auftreten, daß die Zeitstruktur von Stufen in Tunnelbildern eine entscheidende Rolle spielt.

Die quantitative Analyse von Gleichgewichtsfluktuationen monoatomarer Stufen erfordert die Bestimmung einer großen Zahl atomarer Stufenpositionen. Es ist von Vorteil, die Fluktuationen als Mittel der Fluktuationen vieler Stufen zu bestimmen, da in diesem Fall lokale Variationen der Konzentration von Kinken, hervorgerufen durch Defekte auf der Oberfläche, einen geringeren Einfluß auf das Meßergebnis haben. Für die Messung von Stufenfluktuationen werden deshalb bevorzugt Vizinalflächen verwendet, die aufgrund ihrer kristallographischen Orientierung eine intrinsische Dichte von Stufen besitzen. Wir haben in unseren Experimenten Kupfervizinalflächen mit Millerschen Indizes (11n) verwendet. In den folgenden beiden Abschnitten erläutern wir zunächst die Geometrie dieser Flächen und gehen auf ihr Erscheinungsbild in Tunnelbildern ein. Anschließend beschreiben wir die experimentellen Messungen der Stufenfluktuationen auf Flächen mit unterschiedlichem Index n.

3.1 Kupfervizinalflächen (11n)

In einem kubisch flächenzentrierten Kristall, wie z. B. Kupfer, entstehen (11n)-Flächen durch Neigung der niedrig indizierten (001)-Fläche entlang der $\langle 110 \rangle$-Richtung um einen Winkel $\varphi = \arctan\left(\sqrt{2}/n\right)$. In Abhängigkeit vom Neigungswinkel φ bestehen (11n)-Ebenen aus äquidistanten, monoatomaren Stufen und (001)-Terrassen der mittleren Breite $L = n/2\ a_0$. Dabei ist a_0 der Abstand nächster Nachbarn in der (001)-Ebene. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über verschiedene Cu (11n)-Flächen, deren Neigungswinkel φ gegenüber der (001)-Ebene und die Terrassenbreite L.

	(117)	(1 1 11)	(1 1 13)	(1 1 19)	(1 1 65)	(1 1 79)	(1 1 99)
φ(°)	11.42	7.33	6.21	4.26	1.25	1.03	0.82
L(Å)	8.9	14.0	16.6	24.2	82.9	100.7	126.2

Tabelle 3.1:
Übersicht über die Neigungswinkel φ und Terrassenbreiten L von Kupfervizinalflächen (11n). In dieser Arbeit wurden Cu (1 1 13), (1 1 19) und (1 1 79) untersucht.

Abb. 3.1 (a) zeigt ein Modell einer Vizinalfläche bei T = 0 K. Die geradlinigen Stufen verlaufen parallel zur dichten $\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Richtung. Abb. 3.1 (b) zeigt ein Modell der gleichen Netzebene wie in (a), jedoch für den Fall einer Temperatur größer als 0 K. Auf der Fläche bilden sich zur Vergrößerung der Entropie Defekte aus. Es gibt unterschiedliche Arten solcher Defekte. Eine mögliche thermische Anregung ist die Bildung von sogenannten Halbkristallagen ("*kinks*") an der Stufenkante. Die Emission von Atomen von den Halbkristallagen an die Stufe führt zu freien Adatomen an der Stufenkante. Bei höheren Temperaturen können sich dann von einer Halbkristallage oder aus der geschlossenen Stufenkante Atome lösen und als Adatome an die Stufe oder auf die Terrasse abdampfen. Lösen sich die Atome aus der geschlossenen Stufenkante, so hinterlassen sie eine Leerstelle. Erst bei sehr hohen Temperaturen können Atome aus der Terrasse als freie Atome auf die Terrasse gelangen. In dieser Arbeit beschäftigen wir uns ausschließlich mit der Dynamik von Defekten, die bei niedrigen Temperaturen gebildet werden: Halbkristallagen und Adatome, die von Halbkristallagen an die Stufe emittiert werden.

Die Emission von Adatomen erfolgt bei niedrigeren Temperaturen vorzugsweise von Gitterplätzen, die mit Halbkristallagen besetzt sind, da die Koordination eines Atoms dort geringer ist als in der geschlossenen Stufenkante. Verlassen Atome eine Halbkristallage, so hüpft die Halbkristallage selbst um einen Gitterplatz. Erfolgt die Emission des Atoms an die Stufenkante, so ist die Bewegung der Halbkristallage entlang der Stufe der Bewegung des Adatoms gerade entgegengesetzt. Die Bewegung von Halbkristallagen erscheint im Tunnelbild als eine Verschiebung der Stufenposition senkrecht zur dicht gepackten Kristallrichtung und ruft damit eine Fluktuation der Stufen hervor. Die Dynamik von Stufen wird maßgeblich durch das Vorhandensein von Halbkristallagen und deren Emission von Atomen an die Stufenkante bzw. auf die Terrasse bestimmt. Wir wollen im folgenden die Dynamik von Stufen auf Kupfervizinalflächen untersuchen und werden sehen, daß sich auf diesen

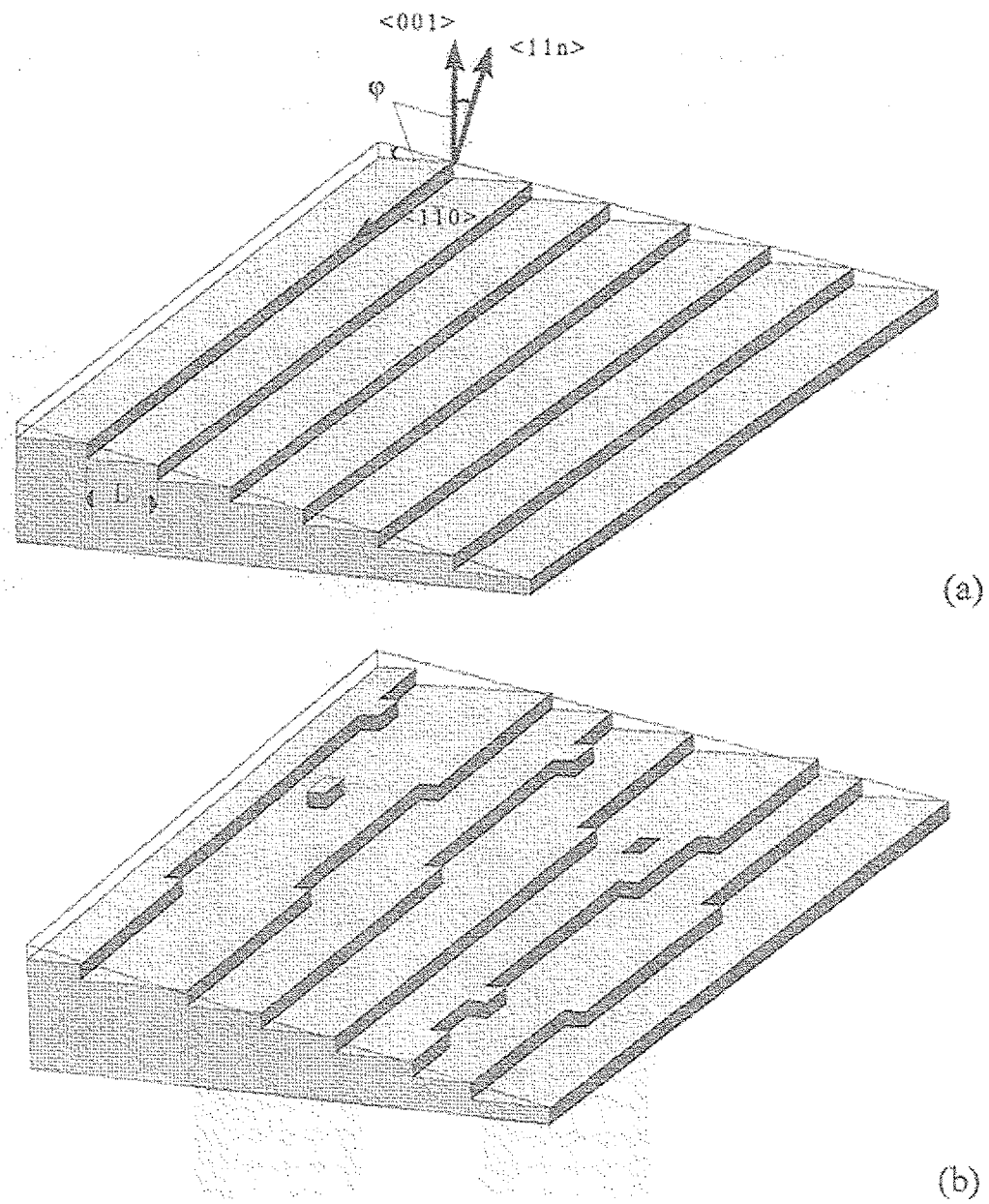


Abb. 3.1:
Modell einer (11n)-Vizinalfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls bei T = 0 K. (11n)-Flächen entstehen durch Neigung der niedrig indizierten (001)-Fläche entlang der dichten ⟨110⟩-Richtung um einen Winkel $\varphi = \arctan\left(\sqrt{2}/n\right)$, dabei ist a_0 der Abstand nächster Nachbarn in der (001)-Fläche. In Abhängigkeit vom Neigungswinkel entstehen monoatomare, bei (a) T = 0 K äquidistante, gerade Stufen, getrennt durch (001)-Terrassen mit einer mittleren Breite von $L = n/2\ a_0$. Bei Temperaturen größer als 0 K (b) sind Stufen beweglich und die lokale Ordnung weicht durch die Bildung von Halbkristallagen, Adatomen und Leerstellen und durch die Wechselwirkung der Stufen untereinander vom geometrischen Idealfall ab.

Flächen in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600 K die Atome bevorzugt entlang der Stufen bewegen und nicht auf die Terrassen wandern.

Wenn die Bewegung der Atome relativ zur Rasterzeit der Tunnelspitze auf einer vergleichsweisen kleinen Zeitskala abläuft, so haben die Stufen in einem Tunnelbild ein charakteristisches Erscheinungsbild. Dieses wollen wir im folgenden Abschnitt zunächst erläutern bevor wir uns der experimentellen Analyse in Kapitel 4 und 5 zuwenden.

3.2 Sprungereignisse in der Stufenposition im Tunnelbild

Wir legen zu Beginn dieses Abschnittes eine eindeutige Terminologie für Halbkristallagen an der Stufe mit beliebiger Länge fest. Eine Halbkristallage ist definitionsgemäß ein Atom eines unendlichen Kristalls mit einer Stufe, das bezüglich aller Nachbaratome gerade an den halben Kristall gebunden ist. In Abb. 3.2 ist jeweils eine Aufsicht einer (001)-Fläche eines fcc-Kristalls mit einer $\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Stufe dargestellt. Atome in der obersten Lage sind weiß und in der zweiten Lage dunkelgrau unterlegt. Das Atom 1 in Abb. 3.2 (a) ist eine Halbkristallage. In Abb. 3.2 (b) sehen wir einen Vorsprung in der Stufenkante, dessen Atome 1 und 2 keine Halbkristallagen sind. Ein solcher Defekt entsteht, wenn plötzlich zwei atomare Reihen entlang der Stufe fehlen.

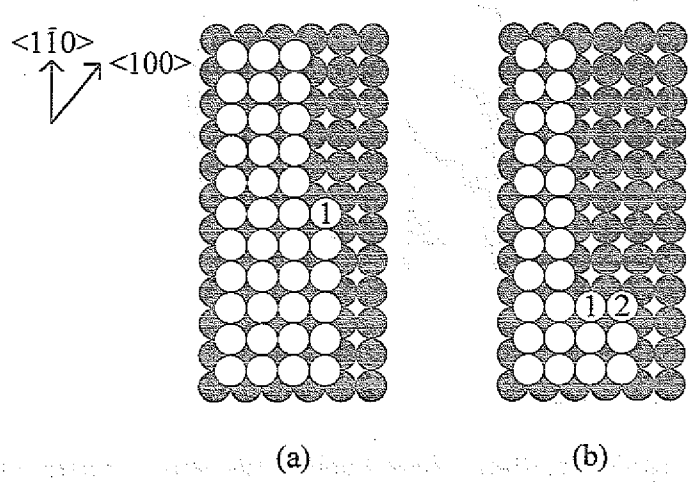


Abb. 3.2:
Mögliche thermische Anregungen an Stufenkanten. (a) Bei niedrigen Temperaturen treten bevorzugt monoatomare Vorsprünge auf, sogenannte Halbkristallagen (Atom 1) . Halbkristallagen sind Atome in einem unendlichen Kristall, die bezüglich aller Nachbaratome an einen halben Kristall gebunden sind. (b) Bei höheren Temperaturen treten auch Vorsprünge auf, die eine mehratomige Länge haben. Diese Atome sind keine Halbkristallagen. Wir wollen jedoch für beide Formen einer thermischen Anregung einheitliche Begriffe verwenden. Im folgenden sprechen wir von monoatomaren bzw. mehratomigen "Kinken".

Das Atom 2 z. B. hat aufgrund der zusätzlich fehlenden Atomreihe eine geringere Bindung an den Kristall als eine Halbkristallage. Die Atome 1 und 2 stellen als Kombination eine andere Form einer thermischen Anregung dar. Diese Form gewinnt bei höheren Temperaturen an Bedeutung. Im folgenden werden wir für alle Arten von Vorsprüngen in der Stufenkante den Begriff "Kinke" verwenden und unterscheiden zwischen Kinken einer monoatomaren bzw. mehratomigen Länge senkrecht zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Richtung.

Um dem Leser einen Eindruck zu vermitteln, wie Kupfervizinalflächen in einem Tunnelbild erscheinen, zeigt Abb. 3.3 RTM-Aufnahmen von Cu (1 1 19) bei einer Probentemperatur von (a) 306, (b) 320 K, (c) 340 K und (d) 360 K. Die Bildgröße beträgt jeweils 186 × 186 Å^2. Bei 306 K werden Kinken mit runder Kontur abgebildet (siehe Kreis), die aus der endlichen Auflösung der Tunnelspitze resultiert. Voraussetzung für die Abbildung sogenannter "realer" Kinken ist, daß die Kinke während des Rasterns über die Gitterposition diese nicht verläßt. Eine RTM-Aufnahme wie in Abb. 3.3 dargestellt besteht aus 512 Zeilen mit jeweils 512 Bildpunkten. Bei einer Rasterweite von 186 Å und einer Rastergeschwindigkeit von 45 s pro Bild, entsprechen etwa 7 Zeilen einer atomaren Einheit und die zum Rastern einer Gitterposition *parallel* zur Stufenkante benötigte Zeit ist $7\tau = 615$ ms. Dabei ist τ die benötigte Zeit für eine Rasterzeile. Ist die mittlere Zeit Δt zwischen aufeinanderfolgenden Emissionen eines Atoms von einer Kinke sehr viel größer als τ, so werden alle Kinken im Tunnelbild als reale Kinken abgebildet, und nur dann gibt ein Tunnelbild eine Momentaufnahme der Stufenstruktur wieder. Mit steigender Temperatur verringert sich Δt, die Beweglichkeit der Kinken steigt, und die Kinken werden als plötzliche Sprungereignisse an den Stufenkanten abgebildet. Diese kinkenartigen Strukturen zeigen parallel zur Stufenkante von einer Rasterzeile zur folgenden einen scharfen Grauwertübergang (vgl. Abb. 3.3 (b), (c)). Dieser resultiert aus der Bewegung einer Kinke während des Rasterprozesses [10]. Wie die scharfen Konturen entstehen, verdeutlicht Abb. 3.4. In sämtlichen in dieser Arbeit gezeigten Tunnelbildern ist ein Koordinatensystem so gelegt, daß die Rasterrichtung die x-Richtung ist und die y-Koordinate die Rasterzeile im Bild markiert. x(y) bezeichnet demnach die Stufenposition x in der Zeile y. Zur Zeit $t = 0$ rastert die Tunnelspitze entlang der Zeile y_0 über eine Kinke (weißes Atom) hinweg und findet die Stufenkante an einer Stufenposition x_0. Zur Zeit $t = \tau$ rastert die Tunnelspitze in der folgenden Zeile y_τ dieselbe Stufenkante erneut ab. Da jedoch innerhalb der Zeitspanne $0 < t < \tau$ das weiß markierte Atom den Kinkenplatz verlassen hat, wird die Stufenposition nun an der Stelle $x_\tau = x_0 - 1$ registriert. Im Tunnelbild erscheint ein Sprung an der Stufenkante mit einer scharfen Kontur. Mit steigender Temperatur verringert sich die mittlere Zeit

zwischen zwei Ablöseprozessen von Atomen von der Kinke und die Zahl der Sprungereignisse an der Stufenkante steigt. Die Stufen erscheinen ausgefranst im Tunnelbild. Dieser Effekt wird in den Abbildungen 3.3 (b) und (c) deutlich. Bis zu einer Probentemperatur von 340 K ist die Zeit zwischen zwei Emissionsereignissen Δt an der

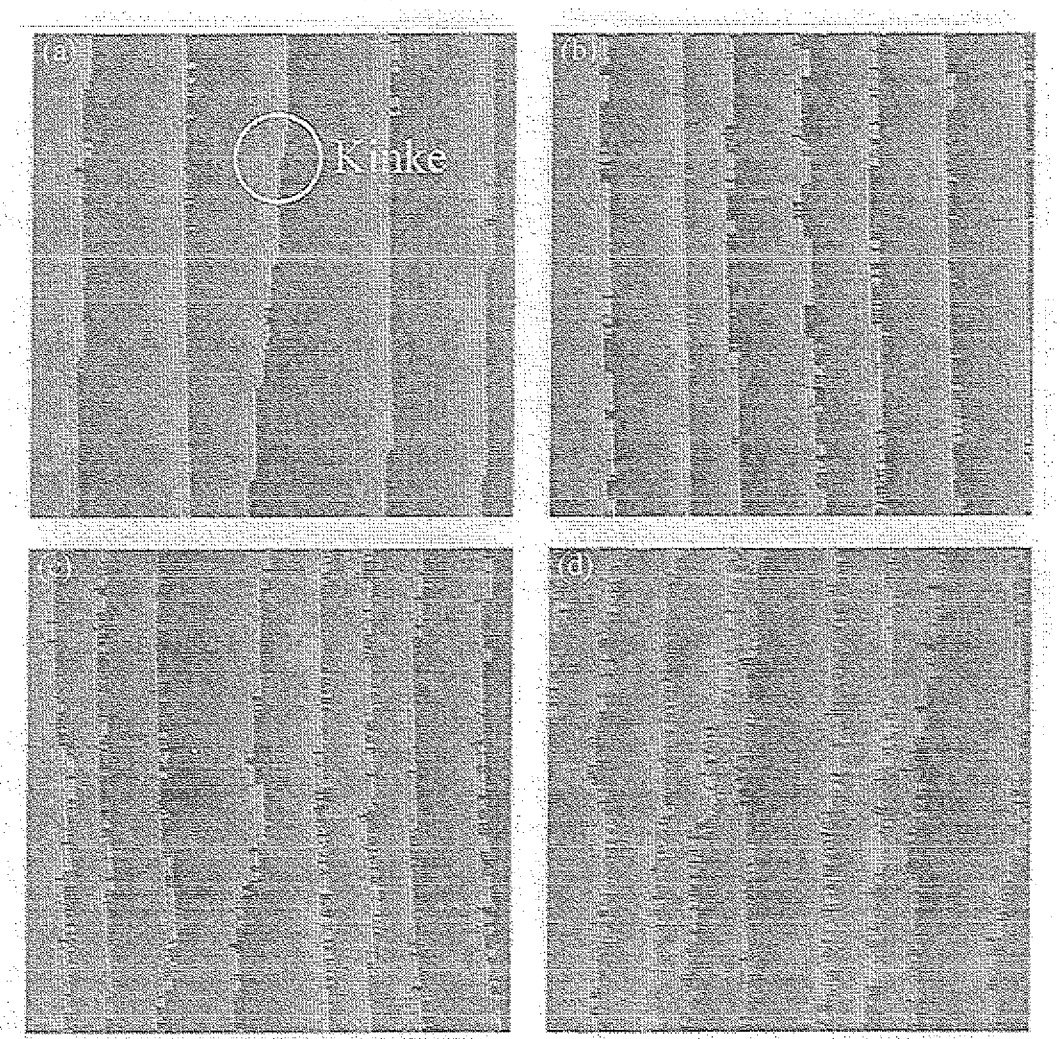


Abb. 3.3:
Tunnelbilder der Cu (1 1 19)-Fläche bei (a) 306 K, (b) 320 K, (c) 340 K und (d) 360 K. Die Rasterweite beträgt jeweils 186 Å. Hat die Probe eine Temperatur um Raumtemperatur, so liegt die mittlere Verweilzeit von Kinken an einer Gitterposition in der Größenordnung der Zeit, die die Spitze zum Rastern einer atomaren Einheit benötigt. Kinken können in diesem Fall als reale Kinken mit runder Kontur abgebildet werden. Vergrößert sich die Beweglichkeit mit steigender Temperatur, so verläßt eine Kinke mit großer Wahrscheinlichkeit ihren Platz während dieser Zeit und Kinken werden als plötzliche Sprungereignisse mit scharfen Konturen dargestellt. Die Zahl der Sprungereignisse an den Stufen wächst mit steigender Temperatur, da mehr Kinkenbewegungen stattfinden.

Kinke aber immer noch größer als die Zeit τ_A, die die Tunnelspitze zum Abrastern einer atomaren Gitterposition *senkrecht* zur Stufenkante benötigt. Aus diesem Grund wird die Stufe in jeder Rasterzeile an einer diskreten Gitterposition gefunden. Vergrößert sich mit steigender Temperatur die Beweglichkeit der Kinken weiter, so wächst die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom seinen Gitterplatz verläßt, während die Tunnelspitze die Gitterposition in einer Zeile abrastert. Nun wird die Stufenkante an kontinuierlich verteilten Positionen gefunden. Auf Cu (1 1 19) ist dies bereits bei 360 K der Fall.

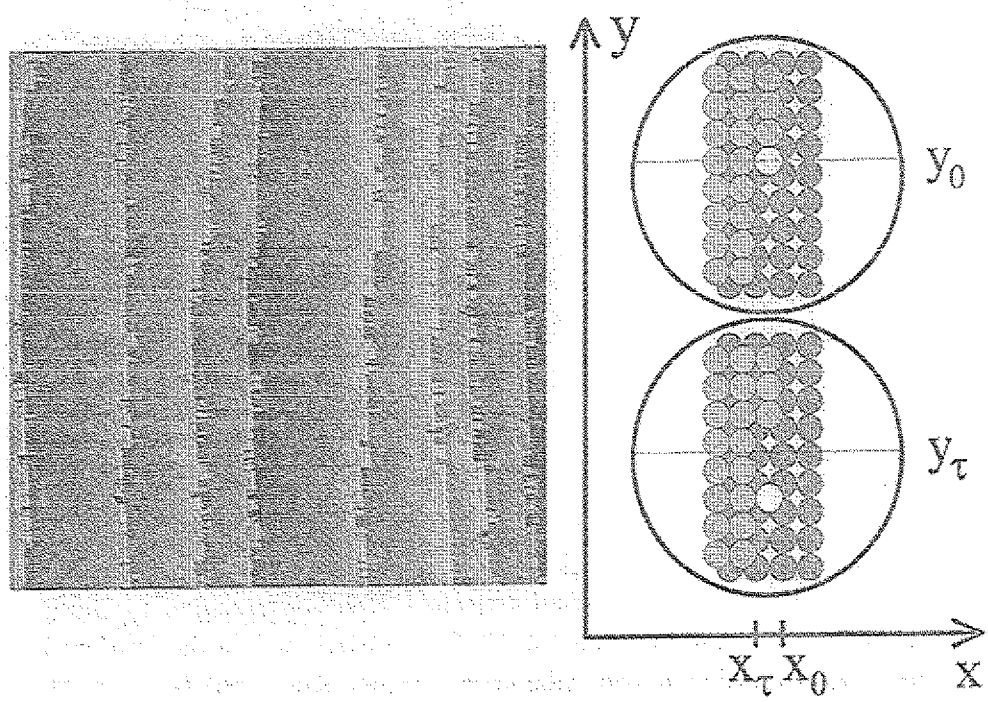


Abb. 3.4:
In einem Tunnelbild werden Kinken nur dann mit runder Kontur abgebildet, wenn die Kinke die von ihr besetzte Gitterposition während des Rasterns nicht verläßt. Steigt die Probentemperatur, so steigt die Wahrscheinlichkeit, daß die Kinke die Gitterposition während des Rasterprozesses verläßt. Das Prinzipbild zeigt ein Modell einer Stufenkante zu einer Zeit $t = 0$ und zur Zeit $t = \tau > 0$. Zum früheren Zeitpunkt rastert die Tunnelspitze über eine Kinke (weißes Atom) in der Zeile y_0. Die Stufenposition wird von der Spitze an der Stelle x_0 registriert. Bis die Tunnelspitze in der folgenden Rasterzeile y_τ erneut dieselbe Stufenkante abrastert, ist eine Zeitspanne τ vergangen. In dieser Zeit wurde das Atom (weiß) von der Kinke emittiert, und die Tunnelspitze registriert die Stufe an der Position x_τ. Dadurch entsteht im Tunnelbild einer plötzlicher Sprung in der Stufenposition mit einer scharfen Kontur.

In Abb. 3.5 sind die Zeitskalen der Kinkenbewegung und des Rasterprozesses und das daraus resultierende Erscheinungsbild der Stufenkanten im Modell dargestellt. Ist die Temperatur der Probe hoch, so ist ein Tunnelbild demnach keine Momentaufnahme der Fläche. Die Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Oberflächenstruktur wird der Darstellung der räumlichen Struktur überlagert. Die reine Ortsstruktur von Stufenfluktuationen kann nur im Bereich tiefer Temperaturen (für Kupfer Raumtemperatur und niedriger) aus Tunnelbildern bestimmt werden.

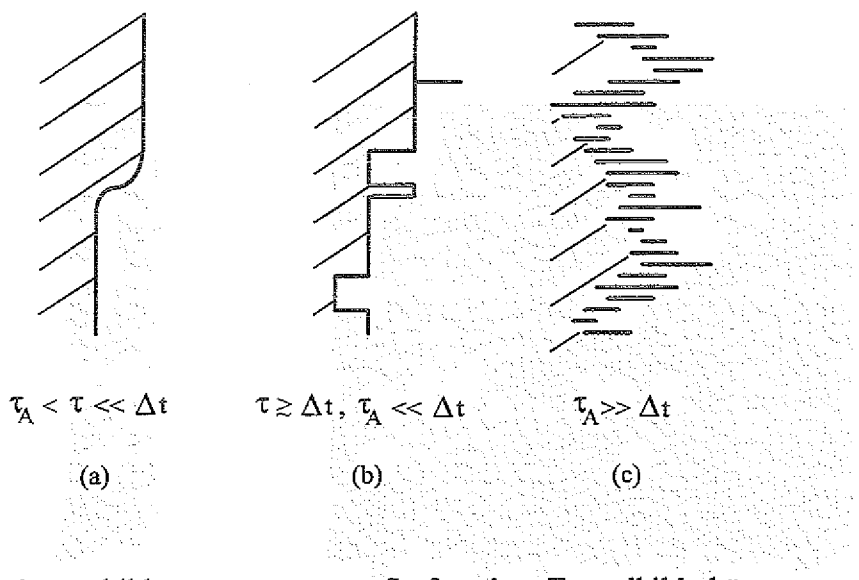


Abb. 3.5:
Das Erscheinungsbild monoatomarer Stufen im Tunnelbild hängt vom Verhältnis der Rastergeschwindigkeit zur Zeitskala ab, auf der die Bewegung von Kinken abläuft. Seien τ die Zeit zwischen zwei Rasterzeilen, τ_A die Zeit, um eine atomare Einheit senkrecht zur Stufe zu rastern und Δt die mittlere Zeit zwischen zwei Emissionen von Adatomen von der Kinke. (a) Ist $\tau << \Delta t$, so werden reale Kinken mit abgerundeter Kontur abgebildet. In diesem Fall wird ausschließlich die räumliche Struktur der Stufen dargestellt. (b) Ist τ von der Größenordnung Δt, so erscheinen an den Stufenkanten plötzliche Sprungereignisse in der Stufenposition mit scharfen Konturen zwischen aufeinander folgenden Rasterzeilen. Diese Sprungereignisse entstehen, wenn eine Kinke den Gitterplatz verläßt, bevor die atomare Position parallel zur Stufe vollständig abgerastert wurde. Gilt zusätzlich $\tau_A << \Delta t$, so wird die Stufenposition an diskreten Gitterplätzen senkrecht zur Stufe gefunden, da Emissionen in der Zeit τ_A unwahrscheinlich sind. (c) Wird die Beweglichkeit der Kinken mit steigender Temperatur der Probe so groß, daß Emissionen während des Rasterns über eine atomare Position senkrecht zur Stufe erfolgen, d. h. $\tau_A >> \Delta t$, so wird die Stufe an kontinuierlich verteilten Positionen gefunden. In den Fällen (b) und (c) stellen die abgebildeten Stufenfluktuationen eine Überlagerung von räumlichen und zeitlichen Fluktuationen dar.

3.3 Zeitbilder

Mit steigender Beweglichkeit der Stufen auf einer Kristalloberfläche bei konstanter Rastergeschwindigkeit, stellen die in einem Tunnelbild abgebildeten Stufenfluktuationen zunehmend eine Überlagerung von räumlichen und zeitlichen Fluktuationen dar. Um eine Abbildung ausschließlich zeitlicher Fluktuationen zu ermöglichen, haben wir eine spezielle Form der Tunnelbilder, sogenannte "Zeitbilder" [13] verwendet. In Zeitbildern wird wiederholt eine Zeile senkrecht zu den Stufenkanten über eine Zeitspanne hinweg aufgenommen und in einem Pseudo-Tunnelbild hintereinander dargestellt. In Zeitbildern wird also der Ort y_0 festgehalten und die Zeit t variiert. Abb. 3.6 zeigt Zeitbilder der Cu (1 1 19)-Fläche bei 320 K und 360 K und dazugehörige Ortsbilder. Zeitbilder sind von konventionellen Tunnelbildern nur bei

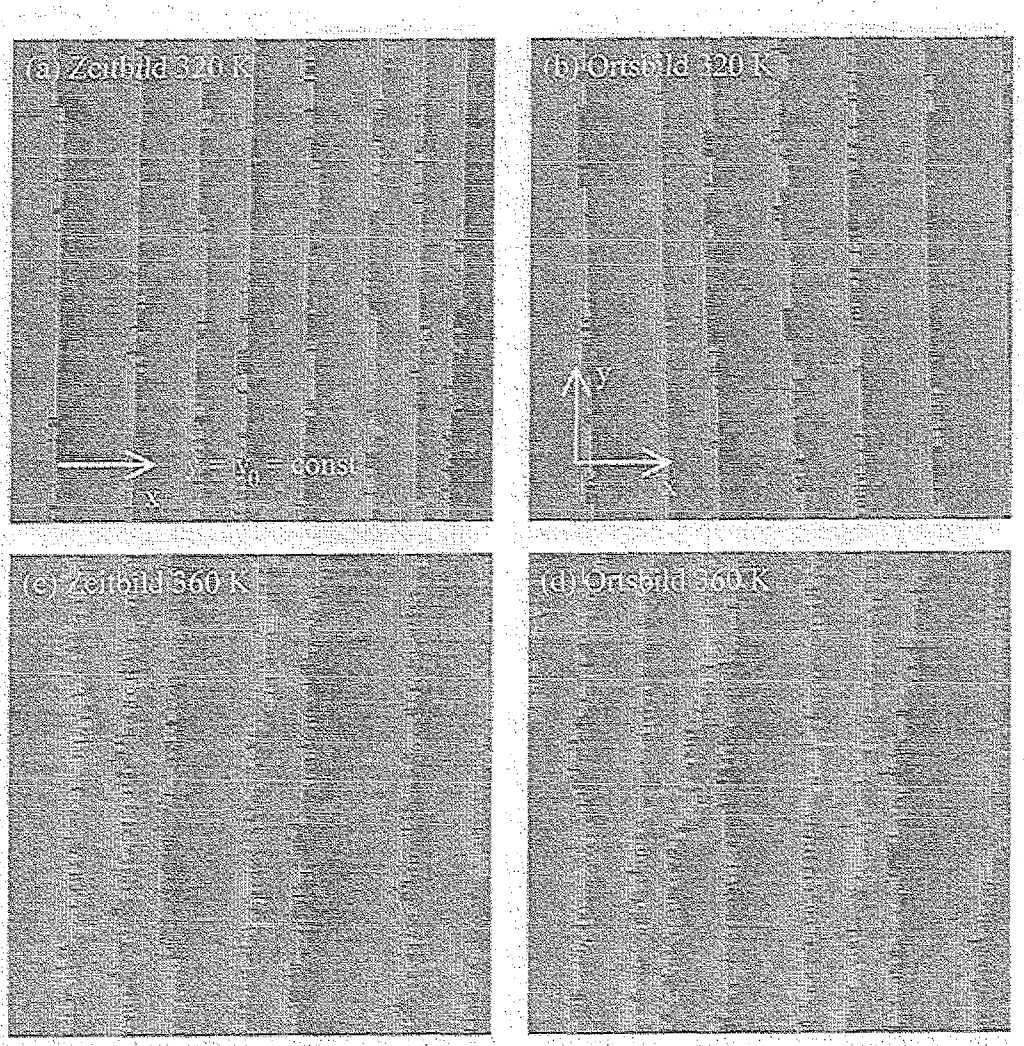


Abb. 3.6:
RTM-Bilder der Cu (1 1 19)-Fläche bei einer Probentemperatur von 320 K und 360 K. Die Aufnahmen (a) und (c) zeigen Zeitbilder. Die Aufnahmen (b) und (d) zeigen konventionelle Ortsbilder.

kleinen Probentemperaturen zu unterscheiden. Auf Kupfer werden in konventionellen Tunnelbildern reale Kinken nur im Temperaturbereich $T \lesssim 300$ K abgebildet. Reale Kinken können in Zeitbildern nicht erfaßt werden, da nur eine Zeile gerastert wird. Die Ununterscheidbarkeit zwischen konventionellen Tunnelbildern und Zeitbildern bei hohen Temperaturen legt die Vermutung nahe, daß die Zeitstruktur in diesem Fall überwiegt. Die quantitative Analyse der Stufenfluktuationen mittels der Zeitkorrelationsfunktion in Kapitel 5 wird zeigen, daß auf Kupferflächen oberhalb einer Probentemperatur von etwa 320 K die Zeitstruktur der Stufenfluktuationen im Tunnelbild in der Tat die räumliche Struktur vollkommen überlagert.

Im Kapitel 2 haben wir gesehen, daß das Zeitverhalten der Stufenfluktuationen einem Potenzgesetz folgt, aus dessen Exponenten die Natur des zugrundeliegenden Massentransportes ermittelt werden kann. Bei der experimentellen Bestimmung wird die Variation im Exponenten zwischen 1/4, 1/3 und 1/2 nur dann unterscheidbar sein, wenn eine Art des Massentransportes deutlich überwiegt. In den Übergangsbereichen, wo die Diffusion entlang der Stufen und Austauschprozesse von Atomen zwischen Stufe und Terrasse in gleichem Maße zu den Fluktuationen beitragen, ist ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Exponenten zu erwarten. Eine genaue Festlegung der Temperaturbereiche, in denen eine Art des Massentransportes vorherrschend ist, ist aufgrund der Streuung in den experimentellen Daten nur schwer (wenn überhaupt) möglich. Die statistische Streuung der gemessenen Fluktuationen kann zwar durch die Auswertung einer ausreichend großen Stufenlänge gering gehalten werden. Den gravierenden Einfluß auf die Streuung der Daten hat jedoch die Verunreinigung der Probenoberfläche mit Fremdatomen wie Schwefel, Kohlenstoff oder Sauerstoff. Fremdatome können sich aufgrund der höheren Koordination gut an den Stufenkanten anlagern. Dadurch kann die Fluktuation der Stufen verringert werden, falls die Diffusion von Kupferatomen entlang der Stufe gehemmt wird. Die Fluktuation wird vergrößert, falls die Stufe durch die Fremdatome aus der geometrisch vorgegebenen, dicht gepackten Richtung heraus gezwungen wird und somit eine erhöhte Zahl von Kinken im Vergleich zur Gleichgewichtskonzentration an der Stufenkante erzeugt wird. Der Einfluß von Fremdatomen auf die Stärke der Fluktuationen wird umso größer, je geringer die Temperatur der Probe ist. Um den Einfluß von Fremdatomen auf die Gleichgewichtsfluktuationen möglichst gering zu halten, muß die Präparation der Probe mit besonderer Sorgfalt erfolgen. Die Nachweisgrenze der Auger-Spektroskopie liegt bei 0.5-1% Oberflächenbedeckung. Nicht alle Probenoberflächen jedoch, die im Auger-Spektrum keine nachweisbaren Verunreinigungen aufweisen, haben ausreichend saubere Stufen, die zur Messung von Stufenfluktuationen geeignet sind. Die Reinheit der auszuwertenden Stufen muß mit dem Tunnelmikroskop während des Experiments überprüft wird. Für die Untersuchung von Gleichgewichtsfluktuationen sind deshalb Vizinalflächen mit einer intrinsisch hohen Stufendichte besonders geeignet. Unter der

Annahme, daß alle Fremdatome zu den Stufenkanten wandern, ist z. B. die relative Stufenbedeckung auf Vizinalflächen (11n) geringer als auf der (001)-Fläche, die nur vereinzelt Stufen aufgrund ihrer Mosaikstruktur und ihrer Fehlorientierung besitzt. Da die meisten Verunreinigungen nicht als Einzelatome, sondern in Form von Clustern auf der Fläche in Erscheinung treten, kann die lokale Stufenbedeckung auf Vizinalflächen sogar noch geringer sein.

3.4 Aufbau und Probenpräparation

Die Experimente wurden in einer Standard-Ultrahochvakuumkammer mit einem Basisdruck von etwa 5×10^{-11} mbar durchgeführt. Die Kammer ist ausgerüstet mit einer mechanischen Vor-, einer magnetgelagerten Turbomolekular- und einer Ionenzerstäuberpumpe. Desweiteren standen eine Stickstoff-Kühlfalle, eine Titansublimationspumpe und für die Restgasanalyse ein Quadrupolmassenspektrometer zur Verfügung. Die Probenpräparation erfolgte mittels einer Ionenkanone und mit einem in einen Wehneltzylinder eingebauten Heizfilamentes. Um die Reinheit der Probe während der Präparation zu überprüfen, verwendeten wir ein Augerspektrometer mit Zylinderspiegelanalysator und digitaler Steuerung.

Die in dieser Arbeit untersuchten Kupfervizinalflächen wurden durch Funkenerosion aus einem Stück Einkristall geschnitten, poliert und im Laue-Rückstrahlverfahren auf 0.2° genau orientiert. Vergleichen wir diesen Fehler in der Netzebenenorientierung mit den Neigungswinkeln der (11n)-Flächen in Tabelle 3.1, so ist der relative Fehler für die (1 1 13)- und die (1 1 19)-Fläche mit 3.2 % bzw. 4.7 % gering, und beide Flächen sind von den direkt benachbarten (11n)-Flächen eindeutig zu unterscheiden. In dieser Arbeit wurde auch die (1 1 79)-Fläche untersucht. Der relative Fehler in der Orientierung beträgt für diese Netzebene 19.4 %. Der absolute Fehler bewirkt, daß die Orientierung zwischen einer (1 1 65)- und einer (1 1 99)-Fläche variieren kann. Für die Analyse der Stufenfluktuationen war dieser Umstand jedoch von untergeordneter Bedeutung. Wir haben die (1 1 79)-Fläche gewählt, um einen möglichst großen Stufenabstand von etwa 100 Å zu erzielen, bei gleichzeitig hoher Wahrscheinlichkeit, ein Stufenpaar pro Tunnelbild zu finden. Dies ermöglicht eine gute Statistik für die Messungen bei geringer Wechselwirkung zwischen den Stufen. Um eine hinreichend saubere Oberfläche zu erzielen, wurden die Einkristalle vor ihrem Einbau in die UHV-Kammer zunächst für mehrere Stunden in einer Gasatmosphäre aus H_2 und Ar im Verhältnis 1:25 bei 800 °C geglüht. Dieses Verfahren reduziert das Kristallvolumen weitgehend von seinem Schwefel- und Kohlenstoffgehalt. Nach Erreichen eines Basisdruckes von etwa 5×10^{-11}mbar in der UHV-Kammer wurden die Proben in situ durch etwa 50 Zyklen von Ionenbeschuß mit 1 kV Ne^+-Ionen und anschließendem Heizen auf 700 °C in der Oberflächenschicht weiter an Schwefel verarmt und von typischen Verunreinigungen

wie Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff befreit. Vor dem letzten Reinigungszyklus wurde die Reinheit der Oberfläche mittels der Auger-Spektroskopie überprüft. Um die Probe auszuheilen und gleichzeitig eine weitere Segregation von Schwefel an die Oberfläche zu vermeiden, wurde der abschließende Heizzyklus bei nur etwa 400 °C durchgeführt. Hiernach wurde kein Auger-Spektrum mehr aufgenommen, um eine mögliche Verunreinigung der Fläche durch Ausgasung aus dem Spektrometer auszuschließen. Die abschließende Kontrolle der Oberfläche wurde während der Messung mit dem Tunnelmikroskop vorgenommen. Zunächst wurde ein Bereich der Probe von etwa 3000 × 3000 $Å^2$ gesucht, der keine größeren, sichtbaren Verunreinigungen enthielt, durch die Stufen auf einer großen Länge aus der dichten Richtung ausgelenkt wurden und eine erhöhte Zahl von erzwungenen Kinken aufwiesen. In einem passenden Bereich wurde dann durch Verringerung der Rasterweite überprüft, ob die Stufenkanten auch auf mikroskopischer Skala keine Verunreinigungen aufwiesen. Zeigte sich auf einem später auszuwertenden Bild von 186 × 186 $Å^2$ eine Stufe, die einen deutlichen Winkel zur dicht gepackten Richtung zeigte, ohne jedoch ihre Nachbarstufen in ihrem Verlauf zu beeinflussen, so wurden auch solche Bilder für die Auswertung der Stufenfluktuationen verwendet. Die Stufe mit Neigung zur dichten Richtung wurde jedoch nicht berücksichtigt.

3.5 Monte-Carlo Simulationen

Die experimentellen Ergebnisse, die wir in den folgenden beiden Kapiteln vorstellen werden, wurden mit Ergebnissen aus Monte-Carlo Simulationen verglichen bzw. unter Zuhilfenahme der simulierten Resultate interpretiert. Die Simulationen wurden auf einem IBM-kompatiblen Personal Computer mit integriertem Pentium-Prozessor und auf einer Hewlett Packart Workstation durchgeführt. In diesem Abschnitt beschreiben wir die Simulationen ausschließlich unter den technischen Gesichtspunkten. Auf die simulierten Daten werden wir an geeigneter Stelle in den folgenden Kapiteln eingehen.

In den Simulationen werden Stufen mit einer Länge von jeweils 2000 Atomen im TSK-Modell (*"terrace-step-kink"*) simuliert, in dem Überhänge an der Stufenkante ausgeschlossen sind. Die Stufenposition x in der Reihe des Atoms y senkrecht zur Stufe wird auf ein eindimensionales Integerfeld x(y) mit $1 \leq y \leq 2000$ abgebildet (vgl. Abb.3.7), dessen Einträge die Verschiebung der Stufenposition relativ zu einer Referenzposition $x = 0$ angeben. Eine Kinke ist demnach über die Bedingung $x(y) \neq x(y+1)$ realisiert. Ist die Differenz zwischen den beiden Positionen gleich 1, so handelt es sich um eine monoatomare Kinke. Ist die Differenz größer als 1, so befindet sich an der Stufe eine mehratomige Kinke. Adatome und Leerstellen entstehen durch unmittelbar benachbarte Kinken wechselseitigen Vorzeichens. Durch das Hüpfen der Adatome, Leerstellen und Kinken verändert sich die Stufenposition, und damit ver-

ändern sich die Einträge des Integerfeldes in jedem Monte-Carlo Schritt. Die simulierte Stufe fluktuiert. Die Eindimensionalität des Integerfeldes bewirkt dabei, daß der Massentransport im Rahmen der Fluktuationen ausschließlich entlang der Stufenkante erfolgt.

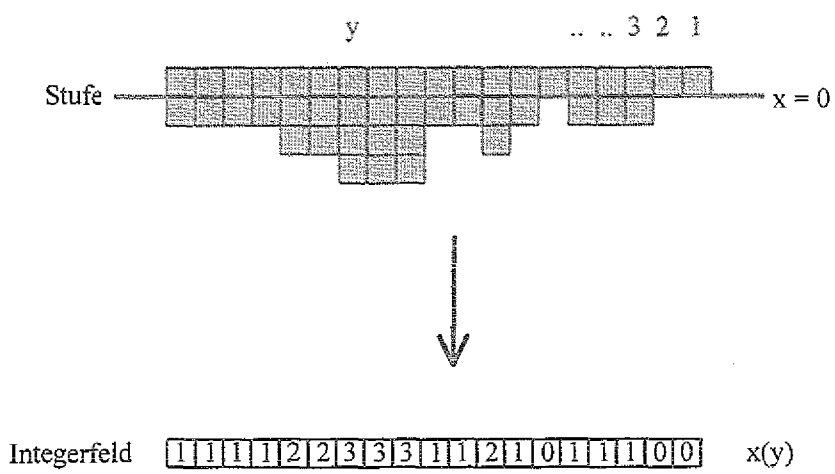


Abb. 3.7:
Die Stufenposition x(y) wird in der Simulation auf ein eindimensionales Integerfeld abgebildet, deren Einträge die Verschiebung der Stufenposition relativ zur Referenzposition x = 0 in atomaren Einheiten darstellen.

Die Energie der Stufe ist proportional der totalen Länge ihrer Kontur. Die Stufe ist mit periodischen Randbedingungen versehen. Zu Beginn der Simulation wird die Stufe thermisch equilibriert. Dazu wird die Stufe mit Kinken der Länge n gemäß der Wahrscheinlichkeit

$$w(n) = \frac{e^{-\beta n \varepsilon}}{Z} \tag{3.1}$$

belegt. Dabei ist ε die Bildungsenergie einer monoatomaren Kinke. Auf diese Weise werden automatisch auch Adatome und Leerstellen erzeugt. Im eigentlichen Simulationsalgorithmus wird zunächst ein Atom an der Position y stochastisch ausgewählt und ebenfalls stochastisch festgelegt, ob ein Sprungversuch des Atoms in die Reihe y+1 oder y−1 erfolgen soll. Ist ein Sprung des Atoms erfolgt, so ändert sich die Kontur der Stufe und damit ändert sich die Stufenenergie. Insgesamt muß das detaillierte Gleichgewicht erfüllt sein. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über alle in der Simulation möglichen atomaren Prozesse und der damit jeweils verbundenen Änderung der Stufenenergie. Es werden ebenfalls die Aktivierungsenergien für die einzelnen

Prozesse angegeben. Die Aktivierungsenergie für die Bildung bzw. für die Vernichtung eines Adatom-Leerstellen-Paares ist so gesetzt, daß eine mögliche reduzierte bzw. erhöhte Barriere für beide Prozesse die gleiche ist. Wir machen aufgrund dieser Setzung keinen nennenswerten Fehler, da die Bildung von Adatom-Leerstellen-Paaren im Vergleich zur Emission von Adatomen von Kinken vernachlässigbar ist.

Die einzelnen atomaren Prozesse können aufgrund der unterschiedlichen Änderung der Stufenenergie eindeutig voneinander unterschieden werden. Die mit den Prozessen verbundenen Sprünge der Atome werden entsprechend den Boltzmannwahrscheinlichkeiten

$$w_{Sprung} = e^{-\beta E_{Akt}} \tag{3.2}$$

ausgeführt. Anschließend erfolgt die stochastische Wahl eines weiteren Atoms, das gemäß der beschriebenen Prozedur ebenfalls einen Sprung ausführt und so fort. Dies wird solange fortgesetzt, bis im Mittel an jedem Atom der Stufe ein Sprungversuch unternommen worden ist.

Atomarer Prozeß	**Änderung der Stufenenergie**	**Aktivierungsenergie E_{Akt}**
Erzeugung eines Adatom-Leerstellen-Paares	$+4\varepsilon$	$E_a+2\varepsilon$
Emission eines Adatoms von einer Kinke	$+2\varepsilon$	E_a
Wanderung eines Adatoms oder einer Leerstelle	0	E_d
Einfang eines Adatoms an einer Kinke	-2ε	$E_a-2\varepsilon$
Vernichtung eines Adatom-Leerstellen-Paares	-4ε	$E_a-2\varepsilon$

Tabelle 3.2:
Atomare Prozesse, die in der Simulation realisiert sind. Angegeben sind ferner die Änderung der Stufenenergie und die für den jeweiligen Prozeß benötigte Aktivierungsenergie. E_a ist die Energie für die Ablösung eines Atoms von einer Kinke an die Stufenkante. E_d ist die Diffusionsbarriere entlang der Stufe.

Ein Parameter, m_τ = Anzahl der Monte-Carlo Schritte pro Atom, legt nun fest, nach wievielen Simulationsschritten eine Abfrage nach der bis zu diesem Zeitpunkt erreichten Stufenposition erfolgen soll. Die Abfrage nach der Stufenposition erfolgt in einer Simulation insgesamt 100 mal. Die Simulation entspricht also einem realen Zeitbild mit 100 Rasterzeilen, und der Parameter m_τ korrespondiert mit der Zeit τ zwischen zwei Rasterzeilen. Wie in einem realen Zeitbild kann sich demnach in der Simulation die Stufenposition durchaus zwischen zwei aufeinanderfolgenden Abfragen verändern, ohne daß die veränderte Stufenposition registriert wird.

In den beiden folgenden Kapiteln werden zwei unterschiedliche Möglichkeiten für die Analyse von Stufenfluktuationen in Zeitbildern besprochen werden, die beide auf der Bestimmung der Stufenposition in den Rasterzeilen basieren. Zum einen ist dies die Auswertung der Stufenkorrelationsfunktion (Kap. 5), die wir bereits kennengelernt haben, zum anderen handelt es sich um die Bestimmung der Intervallverteilung der Zahl von Rasterzeilen κ zwischen aufeinanderfolgenden Sprungereignissen an der Stufenkante (Kap. 4). In der Simulation werden die Einträge im Integerfeld, die die Stufenpositionen repräsentieren, auf die gleiche Weise weiter ausgewertet, wie dies auch bei der Analyse der experimentellen Zeitbilder erfolgt. Die Zeitkorrelationsfunktion hat in der Simulation die Form

$$F(\kappa \cdot m_\tau) = \left\langle \left(x(\kappa \cdot m_\tau, y) - x(0,y) \right)^2 \right\rangle_{\text{alle Atome}} \tag{3.3}$$

Die Mittelung erfolgt über alle abgefragten Stufenpositionen aller Atome der Stufe. Für die Bestimmung der Intervallverteilung wird ferner nach jeder Abfrage festgestellt, ob bei einem bestimmten Atom $y = y_0$ in der Zeit zwischen m_τ und $m_\tau - 1$ ein Sprung in der Stufenposition erfolgt ist. Wird ein Sprung registriert, so erfolgt in einem gesonderten Feld ein Eintrag 1, andernfalls 0. Nach Ablauf der gesamten Simulation werden die Intervalle zwischen Sprungereignissen ermittelt. Während im Experiment die Rasterzeilen in einem Zeitbild stets nur über ein und demselben Atom liegen, wird in der Simulation die erhaltene Wahrscheinlichkeit $P(\kappa,m_\tau)$ für das Auffinden eines Intervalls der Länge κ anschließend über alle möglichen Atome y_0 der Stufe gemittelt.

Der bisher beschriebene Algorithmus kann noch zum Zwecke der Beschleunigung verbessert werden. Wir können erreichen, daß die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis mit der minimalen Aktivierungsenergie gleich eins wird, indem wir alle Wahrscheinlichkeiten w_{Sprung} mit dem Boltzmannfaktor $\exp(\beta E_{Akt}(\min))$ multiplizieren. Bei dieser Vorgehensweise wird formal der präexponentielle Faktor vergrößert. Der alte Zeittakt m_τ zwischen zwei Abfragen der Stufenposition wird durch

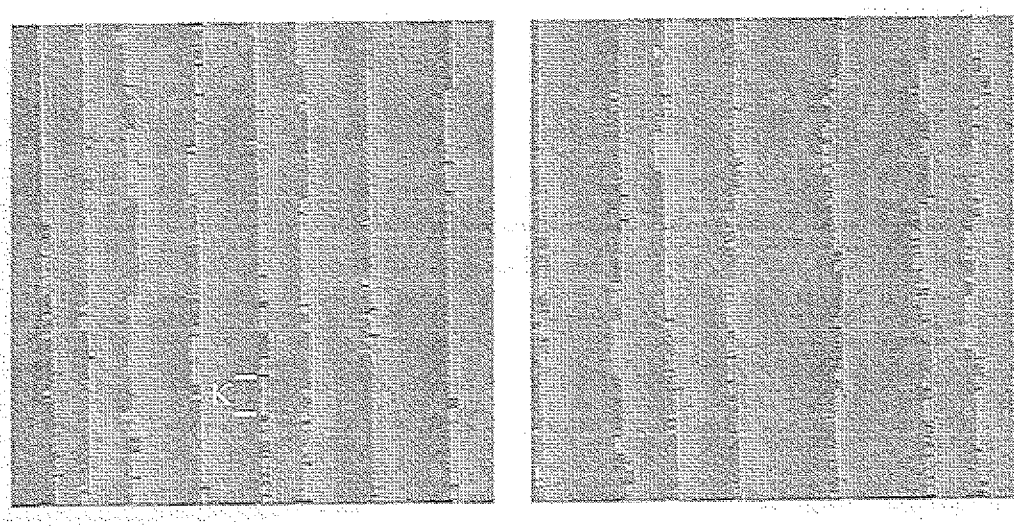
$m_\tau \exp(\beta E_{Akt}\ (\min))$ ersetzt. Die Beschleunigung besitzt ihre größte Effektivität im Bereich niedriger simulierter Temperaturen. Trotz der Beschleunigung ist es allerdings nicht möglich, die Monte-Carlo Simulationen in dem Temperatur-Zeit-Fenster durchzuführen, das dem der Experimente entspricht. Dadurch ergeben sich Schwierigkeiten in der Interpretation simulierter Resultate. Besondere Sorgfalt bei der Interpretation der Simulation ist dann geboten, wenn analytische Gleichungen überprüft werden, die nur im Bereich geringer Temperaturen bzw. kleiner Kinkenkonzentrationen gelten.

4. Bestimmung von Aktivierungsenergien aus Tunnelbildern

Während wir mit der Korrelationsfunktion F(y,t), die wir im Kapitel 2 vorgestellt haben, die quadratische Verschiebung senkrecht zur Stufenkante bestimmen, so analysieren wir nun die Verteilung der Stufensprünge entlang der Stufe. Damit stellen wir in diesem Kapitel eine neuartige Auswertung von Tunnelbildern vor, die es erlaubt, Aktivierungsenergien der mikroskopischen Bewegung mit dem Rastertunnelmikroskop zu messen.

4.1 Sprungereignisse an monoatomaren Stufen in Zeitbildern

Im vorangegangenen Kapitel wurde erläutert, daß die ausgefranste Erscheinung von Stufen in Tunnelbildern durch Sprünge der Stufenposition zwischen zwei Rasterzeilen hervorgerufen wird. Überquert mindestens eine Kinke die Rasterzeile im Zeitraum τ, den die Tunnelspitze zwischen zwei Rasterzeilen benötigt, so erscheint ein Sprung in der Stufenposition im Zeitbild. Die Ursache für die Diffusion einer Kinke ist das Abdampfen bzw. der Einfang von Adatomen. Die Adatome selbst sind im Tunnelbild nicht sichtbar, da ihre Bewegung entlang der Stufe auf der Zeitskala eines Tunnelbildes zu schnell ist. (Im Abschnitt 4.2.1 wird später erläutert, warum die Bewegung der



(a) (b)

Abb. 4.1:
Zeitbilder von Cu (1 1 19) bei (a) 320 K und (b) 340 K. Die Rasterzeilen haben jeweils eine Länge von 186 Å. Die Zeit zwischen zwei Rasterzeilen beträgt τ = 88 ms. κ ist die Zahl der Rasterzeilen zwischen aufeinanderfolgenden Sprungereignissen an der Stufenkante. In einem Zeitbild entsprechen κ Rasterzeilen einem Zeitintervall der Länge $\kappa\tau$.

Kinken und *nicht* die Bewegung der Adatome die unmittelbare Ursache für die Stufensprünge ist.) Abb. 4.1 zeigt Zeitbilder von Cu (1 1 19) bei einer Probentemperatur von 320 und 340 K. Die Rasterzeilen haben eine Länge von 186 Å, und die Zeit zwischen zwei Rasterzeilen beträgt in beiden Bildern τ = 88 ms. Die Zahl der Sprungereignisse wächst mit der Temperatur, denn die Beweglichkeit der Kinken steigt. Gleichzeitig sinkt im Mittel die Zahl der Rasterlinien zwischen aufeinanderfolgenden Sprüngen. Qualitativ ist dies leicht zu verstehen: Die Zahl der Rasterzeilen κ zwischen aufeinanderfolgenden Sprüngen ist ein grobes Maß für die Verweildauer einer Kinke an einem Gitterplatz. Die Verweildauer sinkt jedoch mit steigender Temperatur und damit auch die mittlere Zahl von Rasterzeilen zwischen aufeinanderfolgenden Sprungereignissen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung, κ Rasterzeilen zwischen Sprungereignissen zu finden, enthält somit Informationen über die mittlere Verweilzeit von Kinken an einem Gitterplatz und indirekt auch Informationen über die Sprungraten von Kinken an der Stufe und über die Aktivierungsenergien der atomaren Prozesse.

Wir haben auf Cu (1 1 19) als Funktion der Probentemperatur, die Wahrscheinlichkeit $P(\kappa,\tau)$ gemessen, κ Rasterzeilen zwischen zwei Stufensprüngen zu finden, wenn τ die Zeit zwischen zwei Rasterzeilen ist. In Abb. 4.2 sehen wir die experimentelle Verteilung $P(\kappa,\tau)$ bei 340 K. Die Verteilung weist zwei unterschiedliche Bereiche auf. In der logarithmischen Auftragung von $P(\kappa,\tau)$ sehen wir für große κ ($\kappa > 10$) einen linearen Verlauf, d. h. $P(\kappa,\tau)$ fällt exponentiell ab (gestrichelte Linie in Abb. 4.2). Für kleine Werte κ ($\kappa \lesssim 10$) weicht die Verteilung deutlich von einem exponentiellen Verhalten ab. In diesem Bereich kann die Differenz der Kolumnenhöhe und der exponentiellen Anpassungsfunktion für alle Temperaturen durch eine Funktion proportional zu $\kappa^{-3/2}$ angepaßt werden (durchgezogene Linie in Abb. 4.2). Der Exponent –3/2 ist *unabhängig von der Temperatur und von* τ. Die Abhängigkeit von der Temperatur und der Rastergeschwindigkeit ist ausschließlich im Proportionalitätsfaktor enthalten. In Monte-Carlo Simulationen konnten wir die Ergebnisse aus den experimentellen Verteilungen bestätigen. Abb. 4.3 zeigt die simulierte Verteilung $P(\kappa,\tau)$ der Sprungereignisse für E_a = 5000 K und E_d = 2000 K. Die Temperatur beträgt 600 K. Unabhängig von der Wahl für E_a und E_d weisen die simulierten Verteilungen die bereits für das Experiment erläuterten zwei Bereiche auf: Für große κ hat $P(\kappa,\tau)$ einen exponentiellen Abfall. Im Bereich kleiner κ ist die beste Anpassung eine $\kappa^{-3/2}$ - Funktion. Auch in den Simulationen ist der Exponent –3/2 unabhängig von der Temperatur und von τ.

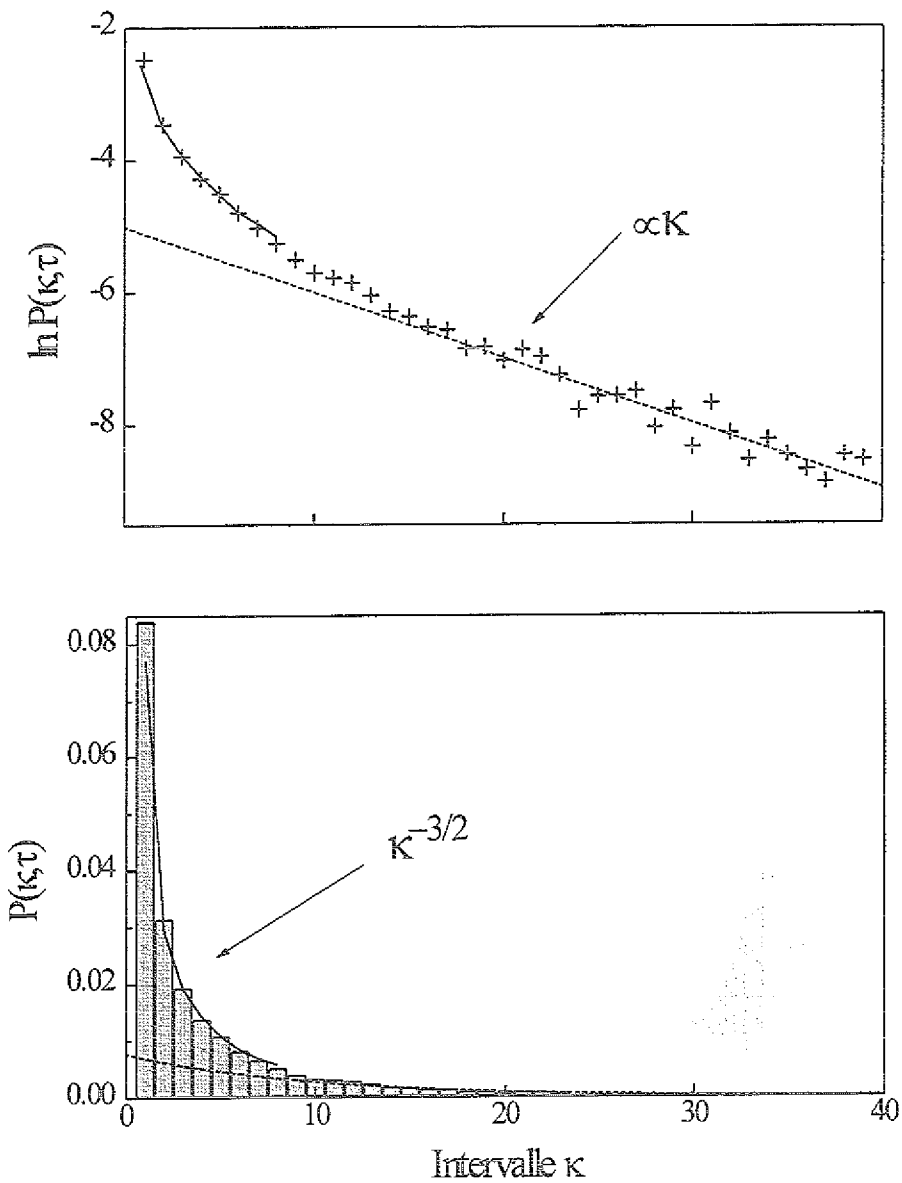


Abb. 4.2:
Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\kappa,\tau)$, zwischen zwei Sprungereignissen an der Stufe κ Rasterzeilen zu finden für Cu (1 1 19) bei 340 K. Für große κ zeigt $P(\kappa,\tau)$ ein exponentielles Verhalten (gestrichelte Linie). Im Bereich kleiner κ ist die beste Anpassung an die Verteilung eine $\kappa^{-3/2}$ - Funktion (durchgezogene Linie).

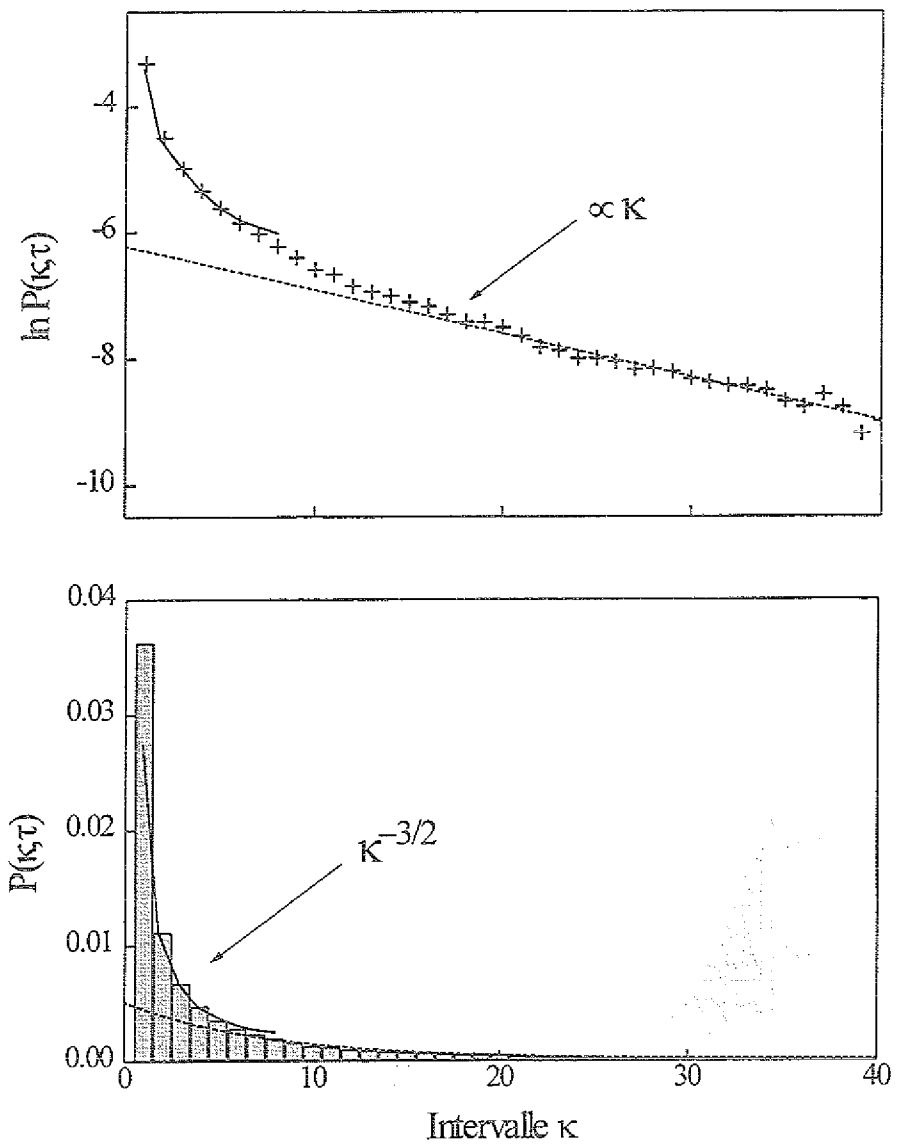


Abb. 4.3:
Simulierte Verteilung $P(\kappa,\tau)$ für $E_a = 5000$ K, $E_d = 2000$ K, $\varepsilon = 1500$ K bei T = 600 K. Unabhängig von der Wahl der Parameter weisen auch die simulierten Verteilungen die charakteristischen Merkmale der im Experiment bestimmten Verteilungen auf.

Es erscheint zunächst verwunderlich, daß die Intervallverteilung $P(\kappa,\tau)$ von κ und τ jeweils separat und nicht von dem Produkt $\kappa\tau$ abhängt, welches die totale Zeitspanne zwischen zwei Sprungereignissen festlegt. Diese funktionale Abhängigkeit der Intervallverteilung ist in der Tat nicht trivial. Wir wollen uns dies verdeutlichen: In zwei Tunnelbildern sei die Zeit zwischen zwei Rasterzeilen τ_1 bzw. τ_2, mit $\tau_2 = 2\tau_1$. Es existiere in jedem Tunnelbild nun jeweils ein Intervall mit κ_1 bzw. κ_2 Rasterzeilen, so daß die totale Zeitspanne zwischen den Sprungereignissen gleich sei, also $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2$ und $\kappa_1 = 2\kappa_2$. Obwohl die totale Zeitspanne in beiden Fällen gleich ist, ist der Informationsgewinn jeweils ein anderer, denn im Fall 1 ist die Zahl der Rasterzeilen und damit die Zahl der Abfragen der Stufenposition doppelt so groß wie im Fall 2. Das heißt aber auch, daß die Zahl registrierbarer Ereignisse im Fall 1 verdoppelt und die Zahl möglicher, nicht registrierter Ereignisse gegenüber dem Fall 2 gerade halbiert ist. An diesem Beispiel wird deutlich, daß die Intervallverteilung $P(\kappa,\tau)$ jeweils separat von κ und τ abhängen muß.

Für eine quantitative Analyse der Verteilungen wollen wir nun eine theoretische Beschreibung finden, die die experimentellen und simulierten Verteilungen reproduziert. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß die Rückkehr-Statistik einer eindimensionalen Zufallsbewegung [36] die Basis für eine theoretische Beschreibung liefert.

4.2 Analytische Theorie

In diesem Abschnitt werden die mikroskopischen Prozesse vorgestellt, die in den beiden Bereichen der Intervallverteilung einen Beitrag zu $P(\kappa,\tau)$ liefern. Es existieren drei unterschiedliche Prozesse, die wir die "schnellen Ereignisse", die "Langzeit-Ereignisse" und die "Rückkehr-Ereignisse" nennen werden. Wir werden eine analytische Theorie entwickeln, um die Wahrscheinlichkeit für diese Ereignisse und damit ihren Beitrag zu $P(\kappa,\tau)$ zu bestimmen

4.2.1 Schnelle Ereignisse

Zuerst berechnen wir den Beitrag zur Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\kappa,\tau)$ durch die Bewegung von Adatomen, Leerstellen und sogenannten "Blinkern". Wir werden sehen, daß dieser Beitrag für die Auswertung der experimentellen Verteilungen vernachlässigbar ist. Er spielt jedoch eine wichtige Rolle für die quantitative Analyse der Simulationen.

In Abb. 4.4 ist erläutert, wie sich der Beitrag von Adatomen und Leerstellen zu $P(\kappa,\tau)$ ergibt. Zur Zeit $t = 0$ befindet sich ein Adatom an der Stufe unter der Rasterzeile. Wird die Stufe erneut abgerastert, hat dieses Adatom den Gitterplatz inzwischen verlassen.

Eine ähnliche Situation tritt ein, wenn zu Beginn ein Adatom der Rasterzeile benachbart ist und innerhalb von τ auf den benachbarten Gitterplatz gesprungen ist. Analoge Argumentationen gelten für Leerstellen. Wir nehmen an, daß die Stufenenergie proportional zu ihrer Länge ist und eine Wechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbaratomen besteht. In diesem Bild ist die Energie von Adatomen und Leerstellen gleich 2ε. Dabei ist ε die Bildungsenergie einer monoatomaren Kinke. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Adatom bzw. eine Leerstelle einen bestimmten Platz an der Stufenkante besetzt, ist

$$w_{Adatom} = w_{Leerstelle} = \frac{e^{-2\beta\varepsilon}}{Z} \tag{4.1}$$

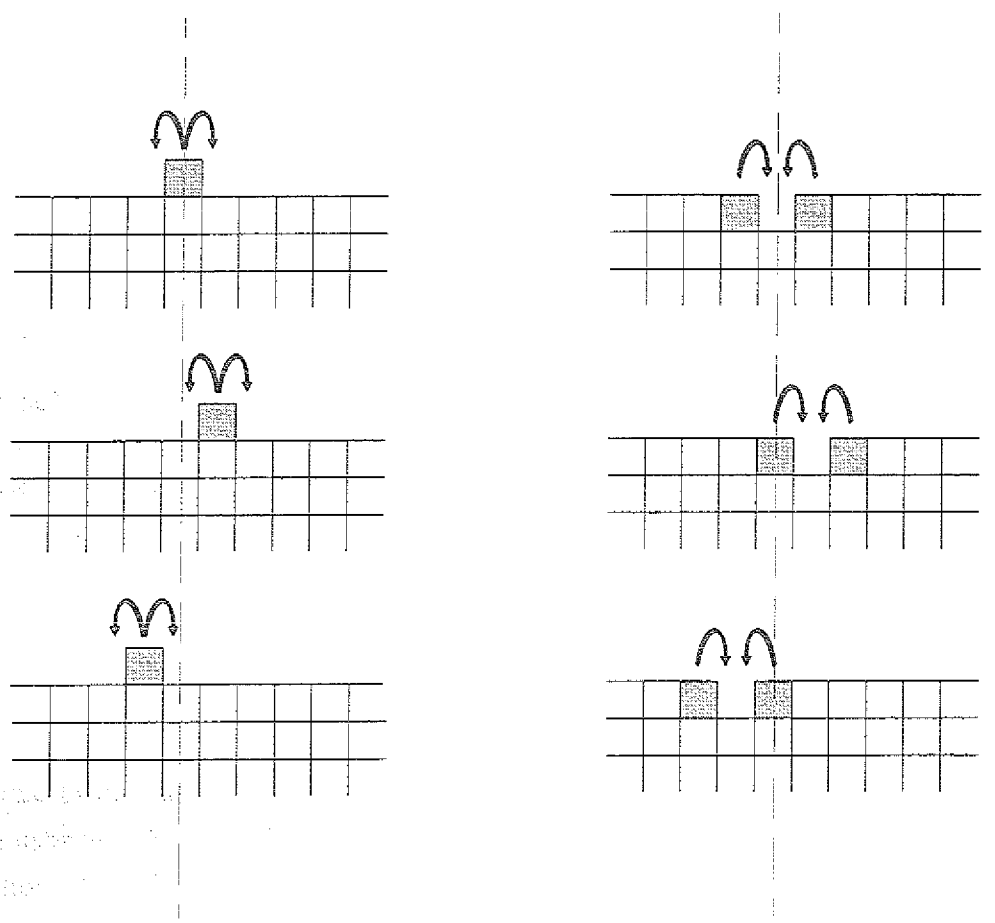


Abb. 4.4:
Die Bewegung von Adatomen und Leerstellen liefert einen Beitrag zu den Sprungereignissen, falls sich die Stufendefekte zur Zeit $t = 0$ auf einem Gitterplatz unter der Rasterzeile befunden haben oder, falls sie einen Gitterplatz eingenommen haben, der der Rasterzeile benachbart war.

Unter den genannten Bedingungen für die Stufenenergie ist die Zustandssumme Z [37]

$$Z = \frac{1+e^{-\beta\varepsilon}}{1-e^{-\beta\varepsilon}} \tag{4.2}$$

Die Sprungrate von Adatomen entlang der Stufenkante sei ν_d. Ein Adatom springt mit einer Wahrscheinlichkeit $\nu_d\tau$ in der Zeit zwischen zwei Rasterzeilen. Es springt jeweils mit der Wahrscheinlichkeit 1/2 nach rechts bzw. nach links. Befindet sich das Adatom (die Leerstelle) zur Zeit t = 0 unter der Rasterzeile, so bewirkt ein Sprung des Adatoms also mit einer Wahrscheinlichkeit 1 ein Sprungereignis. Ist die Rasterzeile dem Adatom (der Leerstelle) in einer der beiden in Abb. 4.4 dargestellten Möglichkeiten benachbart, so beträgt die Wahrscheinlichkeit für ein registriertes Sprungereignis jeweils nur 1/2. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Adatom bzw. eine Leerstelle zur Zeit t = 0 eine der in Abb. 4.4 gezeigten Konfigurationen relativ zur Rasterzeile einnimmt und nach der Zeit τ ein Sprungereignis im Tunnelbild hervorruft, ist dann für $\nu_d\tau << 1$

$$P_{Adatom} = P_{Leerstelle} = \frac{2}{Z} e^{-2\beta\varepsilon}\, \nu_d\, \tau \qquad \nu_d\tau << 1 \tag{4.3}$$

Zunächst haben wir angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit $\nu_d\tau$ für einen Sprung in der Zeit τ klein gegen 1 ist. In diesem Fall kann das Atom in der Zeitspanne zwischen zwei Rasterzeilen nicht mehr als einen Sprung ausführen, der grundsätzlich zu einem Sprungereignis im Tunnelbild führt. In diesem Fall ist die Tatsache vernachlässigbar, daß die Zeit τ eine Totzeit für die Registrierung von Sprungereignissen darstellt. Später werden wir den Formalismus auf beliebige Werte τ verallgemeinern.

Ein weiterer Beitrag zu $P(\kappa,\tau)$ ergibt sich durch eine dritte Art schneller Ereignisse, den sogenannten "Blinkern". Blinker entstehen aus mehratomigen Kinken und aus zwei Kinken gleichen Vorzeichens mit einem Abstand von zwei Atomen. Im Gegensatz zu Adatomen und Leerstellen beinhalten Blinker eine Hin-und-Her-Bewegung zwischen zwei Konfigurationen. Abb. 4.5 zeigt die Konfigurationen in denen ein Blinker vorliegen kann für den Spezialfall einer Kinke der Länge n = 2. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Sprungereignis durch einen beliebigen Blinker ausgelöst wird ist

$$P_{Blinker} = \frac{4}{Z}\, \nu_d\tau \sum_{n=2}^{\infty} e^{-n\beta\varepsilon} = 4\,\nu_d\tau \frac{e^{-2\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \qquad \nu_d\tau << 1 \tag{4.4}$$

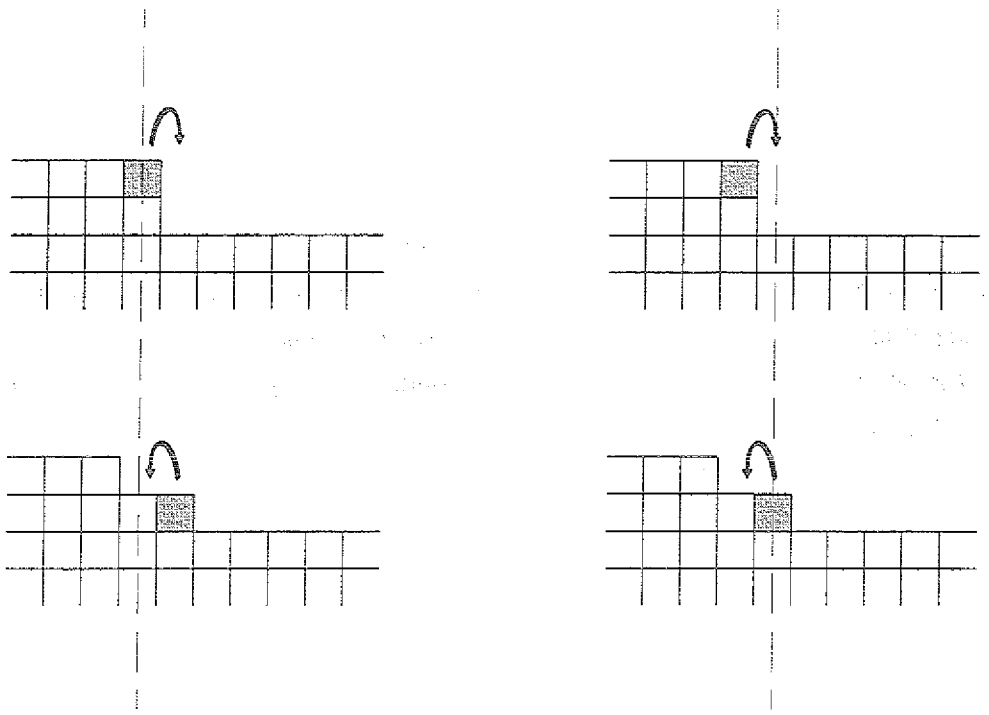


Abb. 4.5:
Blinker der Länge n = 2. Blinker entstehen durch den Wechsel zwischen zwei Konfigurationen, einer Kinke der Länge n und zweier Kinken gleichen Vorzeichens im Abstand von zwei Atomen. Es gibt vier mögliche Anfangskonfigurationen relativ zur Rasterzeile, die einen Beitrag zu den Sprungereignissen liefern.

Der Faktor 4 ergibt sich wie folgt: Ein Blinker eines Vorzeichens kann in vier unterschiedlichen Konfigurationen relativ zur Rasterzeile vorliegen. Da Blinker mit einem positiven und einem negativen Vorzeichen behaftet sein können, ergeben sich insgesamt acht mögliche Konfigurationen. Jeder Blinker trägt aber nur mit einer Wahrscheinlichkeit 1/2 zu den Sprungereignissen bei, da ein Blinker zum Beobachtungszeitpunkt seine ursprüngliche Konfiguration oder die jeweils andere Konfiguration einnehmen kann.

Wir erweitern nun die Gln (4.3) und (4.4) auf beliebige τ und berücksichtigen dadurch auch die schnellen Ereignisse, die aufgrund mehrerer Sprünge innerhalb der Zeit τ unter Umständen *kein* registrierbares Sprungereignis hervorrufen, da die Atome bis zum Ablauf der Zeit τ wieder zu ihrer ursprünglichen Position zurückgekehrt sind. Zu diesem Zwecke unterteilen wir die Zeitspanne τ in N Zeitintervalle der Länge Δt so, daß für die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung in Δt gilt

$$P_{\Delta t} = \nu_d \, \Delta t \ll 1 \tag{4.5}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß n Sprünge nach beliebigen Zeitintervallen Δt erfolgt sind, ist

$$P_N(n) = P_{\Delta t}{}^{n} (1 - P_{\Delta t})^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{4.6}$$

Blinker tragen nur dann zu $P(\kappa,\tau)$ bei, falls n eine ungerade Zahl ist. Die Gesamtzahl ungeradzahliger und geradzahliger Sprünge folgt aus Gl. (4.6) zu

$$P_{ungerade} = \sum_{n=1,3,\ldots}^{\infty} P_{\Delta t}{}^{n} (1 - P_{\Delta t})^{N-n} \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \tag{4.7}$$

$$P_{gerade} = \sum_{n=2,4,\ldots}^{\infty} P_{\Delta t}{}^{n} (1 - P_{\Delta t})^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{4.8}$$

Im Grenzfall großer Werte von N folgt dann

$$P_{ungerade} + P_{gerade} = 1 - e^{-\nu_d \tau} \tag{4.9}$$

$$P_{ungerade} - P_{gerade} = e^{-\nu_d \tau} - e^{-2\nu_d \tau} \tag{4.10}$$

und damit

$$P_{ungerade} = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-2\nu_d \tau}\right) \tag{4.11}$$

$$P_{gerade} = \frac{1}{2}\left(1 - 2e^{-\nu_d \tau} + e^{-2\nu_d \tau}\right) \tag{4.12}$$

Während nun für die Blinker $\nu_d\tau$ in Gl. (4.4) durch Gl (4.11) ersetzt werden muß, tragen bei Adatomen und Leerstellen sowohl eine ungerade als auch eine gerade Zahl n von Sprüngen zu $P(\kappa,\tau)$ bei. $\nu_d\tau$ in Gl. (4.3) wird also ersetzt durch

$$P_{ungerade} + P_{gerade} = 1 - e^{-\nu_d\tau} \tag{4.13}$$

Summieren wir die Wahrscheinlichkeiten für Adatome und Leerstellen (Gl. (4.3)) und für Blinker (Gl. (4.4)) unter Berücksichtigung von Gl. (4.13) bzw. Gl. (4.11) auf, so erhalten wir die Gesamtwahrscheinlichkeit, mit der schnelle Ereignisse zu $P(\kappa,\tau)$ beitragen:

$$P_{schnell} = \frac{2e^{-2\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}\left[2(1-e^{-\beta\varepsilon})(1-e^{-\nu_d\tau})+(1-e^{-2\nu_d\tau})\right] \tag{4.14}$$

Abb. 4.2 zeigt, daß im Experiment die Zahl der Ereignisse in der Verteilung in der Größenordnung 10^{-2} und darüber liegen. Aus Gl. (4.14) geht hervor, daß der Beitrag der schnellen Ereignisse proportional dem Quadrat der Konzentration von Kinken ist. Bei einem Wert von $\varepsilon \approx 1500$ K [14] hat der Beitrag demnach im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 400 K eine Größenordnung von 10^{-4} und 10^{-3} und spielt im Experiment keine Rolle. Das heißt aber auch, daß *die Sprungereignisse in einem Tunnelbild nicht durch schnelle Ereignisse, insbesondere nicht durch die Bewegung von Adatomen hervorgerufen werden!* In der Simulation jedoch ist der Beitrag schneller Ereignisse größer. Insbesondere bei hohen Temperaturen sind schnelle Ereignisse in Simulationen nicht vernachlässigbar. Um die Rechenzeit zu reduzieren, werden die Simulation für hohe Temperaturen durchgeführt, so daß der konstante Beitrag der schnellen Ereignisse bei der Interpretation von simulierten Daten stets berücksichtigt werden muß.

4.2.2 Langzeit-Ereignisse

In diesem Abschnitt erläutern wir, welchen Beitrag die sogenannten Langzeit-Ereignisse zu den Sprungereignissen in einem Tunnelbild liefern. Unter Langzeit-Ereignissen verstehen wir solche Ereignisse, deren Beitrag zur Intervallverteilung $P(\kappa,\tau)$ im Bereich der Intervalle mit einer Länge $\kappa > 10$ liegt. Dieser Bereich der Verteilung wurde durch ein exponentiell abfallendes Verhalten beschrieben (vgl. Abb. 4.2). Wir zeigen zunächst, daß Langzeit-Ereignisse näherungsweise unkorrelierte Ereignisse darstellen. Sind die Ereignisse an einer Stufe unkorreliert, so ist die Wahrscheinlichkeit in einer

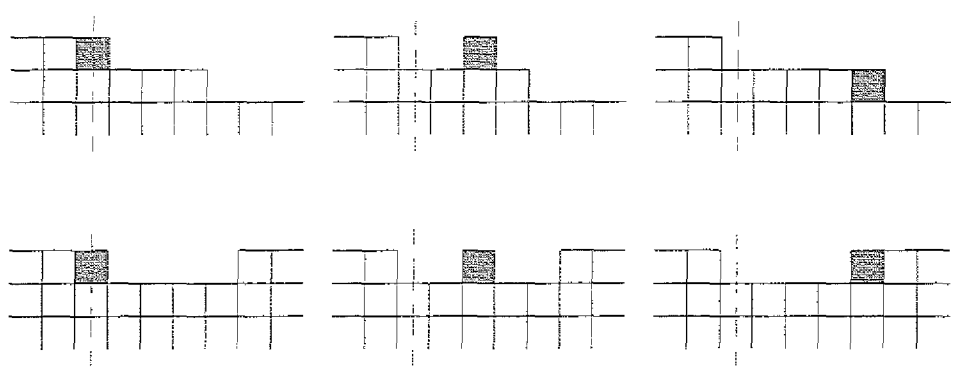
Rasterzeile ein Sprungereignis zu finden, und ein weiteres Ereignis nach κ Rasterzeilen und kein Ereignis zwischen ihnen

$$P(\kappa,\tau) = P^2(\tau)\,\left(1-P(\tau)\right)^{\kappa-1} \tag{4.15}$$

Logarithmieren wir Gl. (4.15), so folgt

$$\ln\left(P(\kappa,\tau)\right) = \kappa \ln\left(1-P(\tau)\right) + \text{const.} \cong \kappa P(\tau) + \text{const.} \qquad P(\tau) \ll 1 \tag{4.16}$$

(a) Einfang des emittierten Atoms an benachbarter Kinke gleichen oder umgekehrten Vorzeichens



(b) Emission eines weiteren Atoms

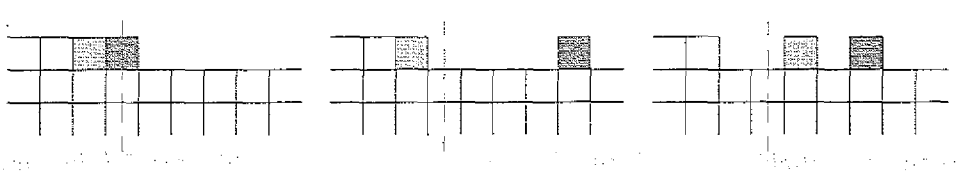


Abb. 4.6:
Mikroskopische Basisprozesse, die zu Langzeit-Ereignissen führen. Langzeit-Ereignisse sind Ereignisse, bei denen das emittierte Atom innerhalb eines großen Zeitraumes nicht zur selben Kinke zurückkehrt. Sie tragen in der Intervallverteilung $P(\kappa,\tau)$ im Bereich mit Intervallängen $\kappa > 10$ bei. (a) Das emittierte Atom wird von einer benachbarten Kinke gleichen oder umgekehrten Vorzeichens eingefangen. (b) Das Atom kehrt nicht innerhalb des Zeitraumes zurück in dem ein weiteres Atom dieselbe Kinke verläßt.

Für die logarithmische Auftragung von $P(\kappa,\tau)$ finden wir eine lineare Abhängigkeit von κ. Die lineare Abhängigkeit für $\ln(P(\kappa,\tau))$ haben wir im Experiment und in der Simulation für große Werte κ gefunden (vgl. Abb. 4.2 und 4.3). Mit anderen Worten, Ereignisse mit langen Intervallen κ werden durch ein näherungsweise unkorreliertes Hüpfen von Kinken hervorgerufen. Diese Vorstellung gilt jedoch nur eingeschränkt. Mit folgender Überlegung können wir dies leicht begründen: Gilt Gl. (4.16), so sollte die Steigung der Ausgleichsgeraden mit der Gesamtzahl $P(\tau)$ der Ereignisse pro Rasterzeile übereinstimmen. In den experimentellen und simulierten Daten ist die Steigung der Geraden jedoch stets größer als die Gesamtzahl der Ereignisse.

Welche mikroskopischen Basisprozesse führen zu einer nahezu freien Diffusion von Kinken und damit zu Langzeit-Ereignissen? Eine unkorrelierte Bewegung entsteht dann, wenn ein Atom, einmal von einer Kinke emittiert, nicht mehr zur selben Kinke zurückkehrt. Im Fall einer Rückkehr des Atoms springt die Kinke um eine Gitterposition vor und zurück, und die Bewegung ist korreliert. Im Fall der Nicht-Rückkehr jedoch, geht die Korrelation bei einer geringen Konzentration von Kinken zwischen einem emittierten Atom und einer Kinke, von der die Emission erfolgte, verloren. Es gibt zwei Basisprozesse, die zu einer Nicht-Rückkehr des Atoms führen. Abb. 4.6 zeigt ein Modell beider Prozesse. Im ersten Prozeß wird ein Atom von einer Kinke emittiert, und nach einer Diffusion entlang der Stufe von einer benachbarten Kinke eingefangen. Beim zweiten Prozeß kehrt das emittierte Atom nicht zur ursprünglichen Kinke zurück bevor ein weiteres Atom dieselbe Kinke verläßt.

Als ersten Prozeß betrachten wir den Einfang des Atoms an einer benachbarten Kinke. In Analogie zum klassischen Ruin-Problem bestimmen wir die Wahrscheinlichkeit, daß ein emittiertes Atom nach einer beliebigen Zahl von Sprüngen von einer Kinke im Abstand von m Atomen eingefangen wird [36]:

$$P_{Einfang}(m) = \frac{1}{m} \tag{4.17}$$

Die Wahrscheinlichkeit $w(m)$ für die Existenz einer benachbarten Kinke mit einem Abstand m ist gleich dem Produkt aus der Konzentration der Kinken P_k und der Wahrscheinlichkeit, daß es keine Kinke in einem kürzeren Abstand als m gibt:

$$w(m) = P_k\left(1-P_k\right)^{m-1} \tag{4.18}$$

Die mittlere Wahrscheinlichkeit für einen Einfang des emittierten Atoms berechnet sich dann als die Summe über alle möglichen Abstände m:

$$\left\langle P_{Einfang} \right\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} P_k (1-P_k)^{m-1} = \frac{P_k}{1-P_k} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} (1-P_k)^m$$
$$= P_k (1-P_k)^{-1} \ln\left(P_k^{-1}\right) \tag{4.19}$$

In Gl. (2.4) hatten wir bereits die Wahrscheinlichkeit angegeben, daß eine stochastisch hüpfende Kinke in einem Zeitraum τ die Rasterzeile überquert. Ruft jede Bewegung einer Kinke über eine Rasterzeile hinweg ein Langzeit-Ereignis hervor, so gilt nach Gl. (2.4)

$$P_{lang} = P_k \sqrt{2 \nu_a \tau / \pi} \tag{4.20}$$

mit

$$P_k = 2 e^{-\beta\varepsilon} / Z \tag{4.21}$$

Wir haben nun gezeigt, daß nur die Sprünge von Kinken zur Zufallsbewegung beitragen, in denen das emittierte Atom nicht zurückkehrt. In Gl. (4.20) muß demnach die Sprungrate ν_a der Kinken durch eine effektive Sprungrate ν_a^{eff}

$$\nu_a^{eff} = \nu_a P_{Nicht-Rückkehr} \tag{4.22}$$

ersetzt werden. Für den Fall, daß das Atom aufgrund des Einfangs an einer benachbarten Kinke nicht zurückkehrt, gilt $P_{Nicht-Rückkehr} = \left\langle P_{Einfang} \right\rangle$ und somit

$$\nu_a^{eff} = \nu_a P_k (1-P_k)^{-1} \ln\left(P_k^{-1}\right) \tag{4.23}$$

Mit Gl. (4.20) ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $P_{lang}^{Einfang}$, daß ein Langzeit-Ereignis durch den Einfang an einer benachbarten Kinke hervorgerufen wird, zu

$$P_{lang}^{Einfang} = P_k \sqrt{\frac{2}{\pi} \nu_a P_k (1-P_k)^{-1} \ln\left(P_k^{-1}\right) \tau} \tag{4.24}$$

Wir betrachten nun den zweiten möglichen Basisprozeß, der zu einem Langzeit-Ereignis führt, nämlich die Emission eines weiteren Atoms von der Kinke bevor das emittierte Atom zum ersten Mal zur Kinke zurückkehrt. Um die Wahrscheinlichkeit für ein solches Ereignis bestimmen zu können, fragen wir zunächst, nach wievielen Sprüngen das Atom zum *ersten* Mal zur Kinke zurückkehrt. Sei f_{2n} die Wahrscheinlichkeit für die erste Rückkehr eines Atoms nach 2n Schritten. Ist die Bewegung des Atoms vollkommen zufällig, d. h. die Wahrscheinlichkeiten für einen Sprung nach rechts und links sind gleich, so gilt [36]

$$f_{2n} = \frac{1}{2n-1}\binom{2n}{n}2^{-2n} \approx \frac{1}{2n-1}\frac{1}{\sqrt{\pi n}} \tag{4.25}$$

Die Näherung ist bereits für $n \geq 2$ gut. Die Annahme gleich großer Sprungwahrscheinlichkeiten nach rechts und links impliziert eine wichtige Bedingung an das Potential entlang dessen sich das Atom an der Stufenkante bewegt. Unmittelbar nach der Emission von der Kinke befindet sich das Atom auf einem der Kinke benachbarten Gitterplatz (vgl. Abb. 4.7). Die Wahrscheinlichkeiten für Sprünge nach rechts oder nach links sind nur dann gleich, falls für den Rücksprung auf den Kinkenplatz keine zusätzliche bzw. reduzierte Barriere, d. h. kein Schwoebel-Effekt [24], vorliegt.

Für sehr große Werte von n kann die Eins im Nenner gegen den Faktor 2n vernachlässigt werden und aus Gl. (4.25) folgt

$$f_{2n} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\, n^{-3/2} \tag{4.26}$$

Die Anzahl von Schritten muß gerade sein, da nur mit einer geraden Schrittzahl eine Rückkehr erzielt wird. (An dieser Stelle wird angenommen, daß die Emission eines Atoms von einer Kinke ein eigenständiger Prozeß ist, der *nicht* mit einem Sprung auf einen benachbarten Gitterplatz verbunden ist.) Sei ν_a die Emissionsrate von Atomen von einer Kinke an die Stufe und ν_d die Sprungrate entlang der Stufe. Die Anzahl von Doppelsprüngen n_e eines emittierten Atoms in der Zeit bis ein weiteres Atom emittiert wird, ist dann

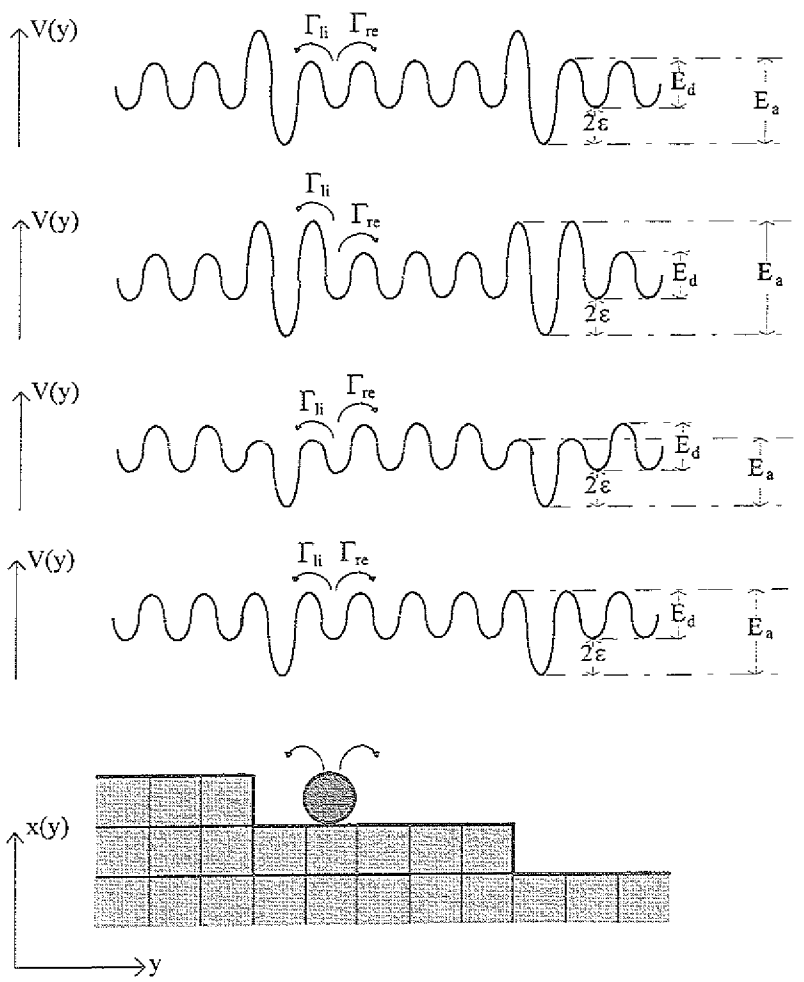


Abb. 4.7:
Mögliche Potentiale entlang einer Stufenkante mit Kinken. Die Bildungsenergie der Kinken ist ε. E_a ist die Aktivierungsenergie für die Emission eines Atoms von einer Kinke an die Stufenkante. E_d ist die Diffusionsbarriere entlang der Stufe. Die Diffusion eines Atoms über eine Kinke hinweg an die obere Stufenkante erfolgt mit einer Rate Γ_{li}. Für diesen Prozeß kann eine erhöhte Barriere vorliegen, da das Atom bei der Diffusion über die Kinke einen Übergangszustand mit geringer Koordination einnimmt. Dies ist der sogenannte Schwoebel-Effekt [24]. In unseren theoretischen Modellen für Langzeit- und Rückkehr-Ereignisse wird implizit angenommen, daß das Stufenpotential an einer Kinke symmetrisch ist. Wir schließen nicht aus, daß an der Kinke eine reduzierte Barriere vorliegt. Diese Annahmen führen dazu, daß nach der Emission eines Atoms von einer Kinke in unserem Modell die Wahrscheinlichkeiten für einen Sprung nach rechts Γ_{re} oder nach links Γ_{li} nur dann gleich sind, falls an der Kinke kein Schwoebel-Effekt vorliegt, falls also die Aktivierungsbarriere für den Rücksprung weder erhöht noch erniedrigt ist.

$$n_e = \frac{\nu_d}{2\nu_a} \tag{4.27}$$

Lassen wir für das zuerst emittierte Atom eine unendliche Zahl von Schritten zu, so ist die Wahrscheinlichkeit für eine Rückkehr zur Kinke gleich 1, da die Zufallsbewegung in unserem Fall eindimensional ist. Damit ergibt sich für die Nicht-Rückkehr nach n_e Doppelsprüngen

$$P_{\text{Nicht-Rückkehr}} = 1 - \sum_{n=1}^{n_e} f_{2n} = \sum_{n_e+1}^{\infty} f_{2n} \tag{4.28}$$

Da n_e sehr groß ist, können wir die Näherung aus Gl. (4.26) verwenden und die Summe als ein Integral schreiben

$$P_{\text{Nicht-Rückkehr}} \approx \int_{n_e}^{\infty} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} n^{-3/2}\, dn = \sqrt{2\nu_a/(\nu_d \pi)} \tag{4.29}$$

Durch Einsetzen in Gl. (4.22) ergibt sich die effektive Sprungrate für den Fall, daß das Atom aufgrund der Emission eines weiteren Atoms nicht zurückkehrt:

$$\nu_a^{\text{eff}} = \nu_a \sqrt{2\nu_a/(\nu_d \pi)} \tag{4.30}$$

Damit folgt für die Wahrscheinlichkeit $P_{\text{lang}}^{\text{Emission}}$, daß ein Langzeit-Ereignis aufgrund der Emission eines weiteren Atoms eintritt

$$P_{\text{lang}}^{\text{Emission}} = P_k \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4} \nu_a^{3/4}\, \nu_d^{-1/4} \sqrt{\tau} \tag{4.31}$$

4.2.3 Rückkehr-Ereignisse

Wir bestimmen nun den Beitrag zu $P(\kappa,\tau)$ durch Ereignisse, die im Tunnelbild zu kurzen Intervallen κ führen, die sogenannten Kurzzeit- oder Rückkehr-Ereignisse. Im letzten Abschnitt haben wir Ereignisse beschrieben, wo zwei Atome zwischen $t = 0$ und $t = \tau$ die Kinke verlassen, oder ein Atom an einer Kinke eingefangen wird. In diesem

Abschnitt schließen wir diese Ereignisse explizit aus. Wir bestimmen den Beitrag zu $P(\kappa,\tau)$ von Ereignissen, bei denen das Atom im Zeitraum zwischen $t = 0$ und $t = \tau$ emittiert wird und für $t > \tau$ zur Kinke zurückkehrt. Bei Rückkehr-Ereignissen bewegen sich die Kinken im Zeitraum τ nur um eine Gitterposition. Ein Rückkehr-Ereignis wird in einem Tunnelbild also nur dann registriert, falls sich eine Kinke zur Zeit $t = 0$ unter der Rasterzeile befunden hat. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist die Konzentration von Kinken P_k. Abb. 4.8 zeigt ein Modell einer Stufenkante mit einer Kinke, an der ein Rückkehr-Ereignis stattfindet. Erfolgt die Rückkehr noch innerhalb von τ, so wird das Ereignis im Tunnelbild nicht registriert. Ein plötzlicher Sprung in der Stufenposition wird nur dann abgebildet, falls die Rückkehr für Zeiten $t > \tau$ erfolgt.

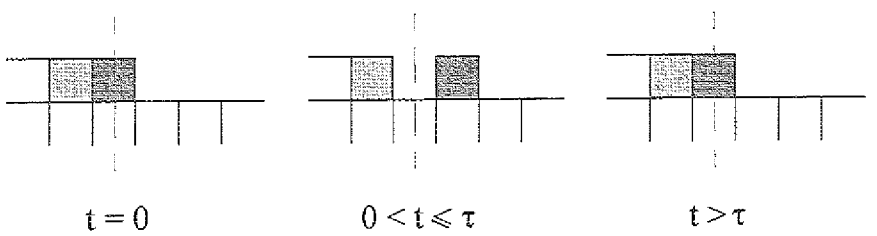


Abb. 4.8:

Die Rasterzeile liege bei $t = 0$ auf einer Kinke. Während der Totzeit zwischen $t = 0$ und $t = \tau$ wird das Atom emittiert. Falls das Atom jedoch innerhalb dieser Zeitspanne wieder zur Kinke zurückkehrt, so wird im Tunnelbild kein Ereignis registriert. Kehrt das Atom erst für Zeiten $t > \tau$ zurück, so ergibt sich ein Stufensprung im Tunnelbild.

Im Vergleich zur Bestimmung der Zahl von Langzeit-Ereignissen ist die Bestimmung der Zahl von Rückkehr-Ereignissen etwas schwieriger und verlangt eine detaillierte Aufstellung aller Sprungereignisse im Zeitintervall τ und der Rückkehr-Ereignisse im Zeitraum $t > \tau$. Zu diesem Zweck unterteilen wir das Zeitintervall τ in Teilintervalle der Länge $\Delta t_d = 2\nu_d^{-1}$. Wir numerieren die Teilintervalle mit dem Index n (vgl. Abb. 4.9). In jedem Teilintervall Δt_d kann ein Atom einen Doppelsprung ausführen. In einem Zeitintervall der Länge τ erfüllt t die Bedingung

$$\tau - n\Delta t_d \leq t < \tau - (n-1)\Delta t_d \tag{4.32}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom von einer Kinke während Δt_d emittiert, ist $\nu_a \Delta t_d$. Die Zeitintervalle der Länge τ für alle Zeiten $t > \tau$ werden mit dem Index κ bezeichnet:

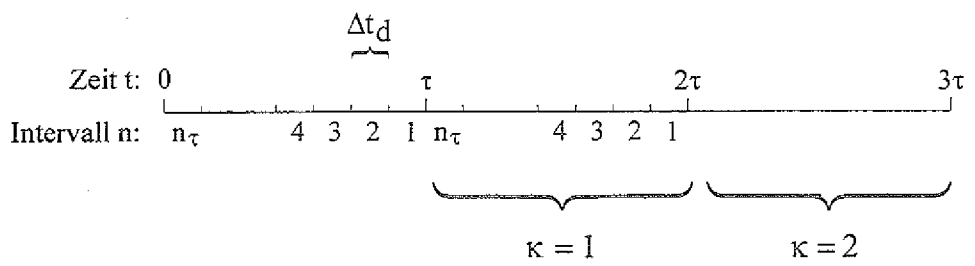


Abb. 4.9:
Das Zeitintervall τ ist unterteilt in n_τ Teilintervalle der Länge Δt_d. Der Index n bezeichnet ein beliebiges Teilintervall zwischen $t = 0$ und $t = \tau$. Die Zeitintervalle für $t > \tau$ mit der Länge τ werden mit dem Index κ bezeichnet.

$$\kappa\tau \leq t < (\kappa+1)\tau \tag{4.33}$$

Tabelle 4.1 zeigt eine Aufstellung der Rückkehrwahrscheinlichkeiten des Atoms in einem beliebigen Zeitintervall mit Index κ, falls die Emission in einem beliebigen Teilintervall n zwischen $t = 0$ und τ erfolgt ist. Nehmen wir zunächst an, das Atom sei im Teilintervall Δt_d mit dem Index $n = 1$ von der Kinke emittiert. Innerhalb des Zeitintervalles $0 < t < \tau$ kann das Atom nicht mehr zur Kinke zurückkehren, da es innerhalb des Teilintervalles $n = 1$ nur noch einen Einzelsprung ausführen kann. Die Wahrscheinlichkeit für eine Rückkehr innerhalb von τ ist demnach gleich Null. Findet die Rückkehr im folgenden Zeitintervall $\tau < t < 2\tau$ statt, also $\kappa = 1$, so kann die Rückkehr aus n_τ Teilintervallen heraus erfolgen.

Erfolgt die Rückkehr z.B. im Intervall $n = n_\tau$, so benötigt das Atom einen Doppelsprung. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist f_2. Erfolgt die Rückkehr aus dem Intervall $n_\tau - 1$, so benötigt es zwei Doppelsprünge, und die Wahrscheinlichkeit dafür ist f_4 usw.. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Rückkehr des Atoms innerhalb $\tau < t < 2\tau$ ist also $\sum_{\nu=1}^{n_\tau} f_{2\nu}$, und das Sprungereignis liefert einen Beitrag zur Verteilung $P(\kappa,\tau)$ bei $\kappa = 1$. Kehrt das Atom aus einem späteren Zeitintervall der Länge τ und Index $\kappa > 1$ zurück, so ist die Wahrscheinlichkeit $\sum_{\nu=n_\tau(\kappa-1)+1}^{n_\tau\kappa} f_{2\nu}$.

Emissions-intervall n	Mögliche Doppel-sprünge in τ	Rückkehrwahr-scheinlichkeit in $0 < t < \tau$	Rückkehrwahr-scheinlichkeit in $\tau < t < 2\tau$	Rückkehrwahr-scheinlichkeit in $\kappa\tau < t < (\kappa+1)\tau$
1	0	0	$\sum_{\nu=1}^{n_\tau} f_{2\nu}$	$\sum_{\nu=n_\tau(\kappa-1)+1}^{n_\tau\kappa} f_{2\nu}$
2	1	f_2	$\sum_{\nu=2}^{n_\tau+1} f_{2\nu}$	$\sum_{\nu=n_\tau(\kappa-1)+2}^{n_\tau\kappa+1} f_{2\nu}$
3	2	$f_2 + f_4$	$\sum_{\nu=3}^{n_\tau+2} f_{2\nu}$	$\sum_{\nu=n_\tau(\kappa-1)+3}^{n_\tau\kappa+2} f_{2\nu}$
4	3	$f_2 + f_4 + f_6$	$\vdots$	$\vdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
n_τ	$n_\tau-1$	$\sum_{n=1}^{n_\tau-1} f_{2n} \approx \sum_{n=1}^{n_\tau} f_{2n}$	$\sum_{\nu=n}^{n_\tau+n-1} f_{2\nu}$	$\sum_{\nu=n_\tau(\kappa-1)+n}^{n_\tau\kappa+n-1} f_{2\nu}$

Tabelle 4.1:
Aufstellung der Wahrscheinlichkeiten für die Rückkehr eines im Zeitintervall $0 < t < \tau$ emittierten Atoms in einem Zeitintervall mit dem Index $\kappa \geq 1$.

Fand die Emission innerhalb des Zeitintervalles $0 < t < \tau$ im Teilintervall $n = 2$ statt, so kann das Atom innerhalb von τ noch mit einem Doppelsprung zur Kinke zurückkehren und das Ereignis wird nicht registriert. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist f_2. Soll das Ereignis registriert werden, so darf die Rückkehr frühestens im Zeitintervall $\tau < t < 2\tau$ erfolgen. Das Atom muß in diesem Fall mindestens zwei Doppelsprünge ausführen mit einer Wahrscheinlichkeit f_4. Es kann jedoch auch in den folgenden Teilintervallen Δt_d mit einer größeren Zahl von Doppelsprüngen zurückkehren. Die Wahrscheinlichkeiten dafür sind f_6, f_8, usw.. Die Gesamtwahrscheinlichkeit einer Rückkehr aus dem Zeitintervall mit dem Index $\kappa = 1$ ist dann $\sum_{\nu=2}^{n_\tau+1} f_{2\nu}$. Erfolgt die Rückkehr aus einem

späteren Zeitintervall mit der Länge τ und beliebigem Index κ, so ist die Gesamtwahrscheinlichkeit $\sum_{\nu=n_\tau(\kappa-1)+2}^{n_\tau\kappa+1} f_{2\nu}$.

Diese Überlegungen setzen wir fort bis zu dem Fall, daß die Emission von der Kinke für $0 < t < \tau$ im Teilintervall $n = n_\tau$ erfolgt ist. In diesem Fall ist die Rückkehrwahrscheinlichkeit innerhalb von $0 < t < \tau$ dann $\sum_{n=1}^{n_\tau-1} f_{2n}$, die Rückkehrwahrscheinlichkeit im Zeitintervall $\tau < t < 2\tau$ $\sum_{\nu=n}^{n_\tau+n-1} f_{2\nu}$, und die Rückkehrwahrscheinlichkeit aus einem Zeitintervall mit beliebigen Index κ ist $\sum_{\nu=n_\tau(\kappa-1)+n}^{n_\tau\kappa+n-1} f_{2\nu}$. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in einem Teilintervall n von einer Kinke emittiert und in einem Zeitintervall κ zurückkehrt, ist also

$$\sum_{n_\tau(\kappa-1)+n}^{n_\tau\kappa+n-1} f_{2\nu} \tag{4.34}$$

Damit ergibt sich für die Gesamtwahrscheinlichkeit, Sprungereignisse in einem Abstand von κ Rasterzeilen zu finden, die durch Rückkehr-Ereignisse hervorgerufen wurden

$$P_{kurz}(\kappa) = 2 P_k \nu_a \Delta t_d \sum_{n=1}^{n_\tau} \sum_{n_\tau(\kappa-1)+n}^{n_\tau\kappa+n-1} f_{2\nu} \tag{4.35}$$

Unter Verwendung von Gl. (4.26) folgt dann

$$P_{kurz}(\kappa) = 4 P_k \nu_a \nu_d^{-1} \int_{n=1}^{n_\tau} dn \int_{n_\tau(\kappa-1)+n}^{n_\tau\kappa+n-1} d\nu \, \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \, \nu^{-3/2} \tag{4.36}$$

Für $\kappa \geq 2$ erhalten wir aus Gl. (4.36)

$$P_{kurz}(\kappa) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, P_k\, \nu_a\, \nu_d^{-1/2} \sqrt{\tau}\; f(\kappa) \tag{4.37}$$

Dabei ist die Funktion $f(\kappa)$

$$f(\kappa) = 4\left(2\sqrt{\kappa} - \sqrt{\kappa+1} - \sqrt{\kappa-1}\right) \tag{4.38}$$

Die Summe über alle Zeitintervalle der Länge κ ist 4. Für die Gesamtwahrscheinlichkeit, ein Rückkehr-Ereignis im Tunnelbild zu registrieren, gilt deshalb

$$P_{kurz} \approx \sqrt{\frac{32}{\pi}}\, P_k\, \nu_a\, \nu_d^{-1/2} \sqrt{\tau} \tag{4.39}$$

Ein wichtiges Ergebnis folgt aus der Näherung von $f(\kappa)$ in Gl. (4.38). Für $\kappa \geq 2$ gilt

$$f(\kappa) = \kappa^{-3/2} \tag{4.40}$$

Die κ-Abhängigkeit der Rückkehr-Ereignisse folgt einem $\kappa^{-3/2}$-Gesetz. Der Exponent ist unabhängig von der Temperatur und von der Rastergeschwindigkeit. Die Abhängigkeit von der Temperatur und von τ ist ausschließlich im Vorfaktor enthalten.

Die wichtigsten Merkmale der experimentellen und simulierten Verteilungen werden durch die analytische Theorie beschrieben. Bevor wir die experimentellen Verteilungen $P(\kappa,\tau)$ mit Hilfe der Theorie analysieren, wollen wir zunächst anhand von Monte-Carlo Simulationen prüfen, ob die Theorie auch quantitativ richtige Werte für die Wahrscheinlichkeiten zur Verfügung stellt.

4.3 Monte-Carlo Simulationen

Im Abschnitt 3.5 haben wir bereits die Simulationen und die darin gestellten Grundannahmen im Detail besprochen. Nun wenden wir uns den Ergebnissen der Simulationen selbst zu. Wir beginnen die Diskussion der Resultate aus den Simulationen mit den schnellen Ereignissen (Abschnitt 4.2.1).

Abb. 4.10 zeigt Monte-Carlo Simulationen der Gesamtzahl von Ereignissen P_{gesamt} als Funktion der Monte-Carlo Schritte m_c. Die Simulationen wurden für einen Temperaturbereich zwischen 455 und 714 K durchgeführt. Die Diffusionsbarriere E_d entlang der Stufe und die Aktivierungsenergie E_a für die Emission eines Atoms von einer Kinke betrugen $E_d = 0$ K bzw. $E_a = 3000$ K. Für kleine Werte von m_c ergibt sich ein lineares Verhalten, das für Werte von $m_c > 1$ in eine Sättigung übergeht. Die durchgezogene Linie stellt den nach Gl. (4.14) erwarteten Verlauf für die Zahl schneller Ereignisse dar. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Simulation ist für kleine Werte von m_c hervorragend. Für große Werte von m_c muß die Zahl schneller Ereignisse nach Gl. (4.14) in eine Sättigung übergehen. Die Abweichung der Gesamtzahl der Ereignisse in der Simulation von Gl. (4.14) basiert auf dem Einsetzen von Langzeit-Ereignissen (Abschnitt 4.2.2), die in Gl. (4.14) nicht berücksichtigt sind.

Wir vergleichen nun die simulierten Resultate für Langzeit-Ereignisse und Rückkehr-Ereignisse mit den analytischen Gleichungen (4.24) bzw. (4.31) und (4.39). Danach ist

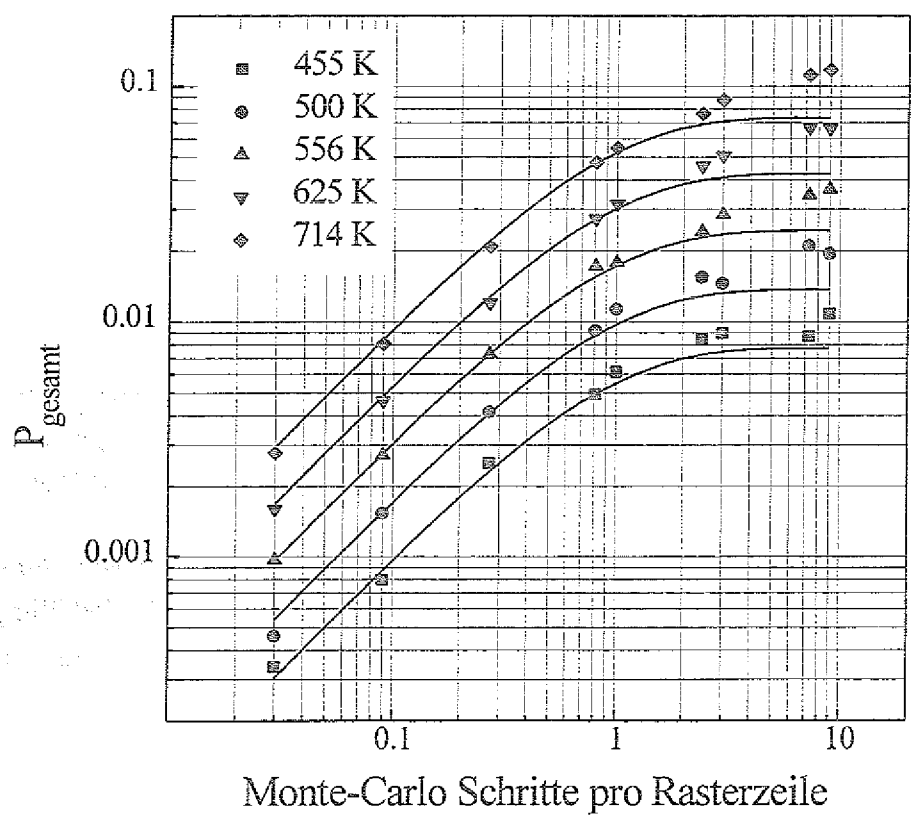


Abb. 4.10:
Doppelt logarithmische Auftragung der Gesamtzahl der Ereignisse in Abhängigkeit von der Zahl der Monte-Carlo Schritte pro Rasterzeile. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Daten nach Gl. (4.14).

sowohl die Zahl der Langzeit-Ereignisse als auch die Zahl der Rückkehr-Ereignisse proportional der Wurzel aus der Zeit zwischen zwei Rasterzeilen τ. Die Proportionalitätsfaktoren beinhalten die Temperaturabhängigkeit der absoluten Zahl von Ereignissen. Die Abhängigkeit der simulierten Ereigniszahl von τ ergibt sich sofort aus Abb. 4.11. Dort ist die Gesamtzahl der Ereignisse reduziert um den theoretischen Wert für die schnellen Ereignisse doppelt logarithmisch als Funktion der Monte-Carlo Schritte m_c aufgetragen. Nach Abzug des theoretischen Wertes für die schnellen Ereignisse nach Gl. (4.14) beinhalten die Datenpunkte ausschließlich die simulierten Daten für Langzeit- und Rückkehr-Ereignisse. Die Datenpunkte liegen auf einer Geraden mit der Steigung 0.534 ± 0.022, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 0.5.

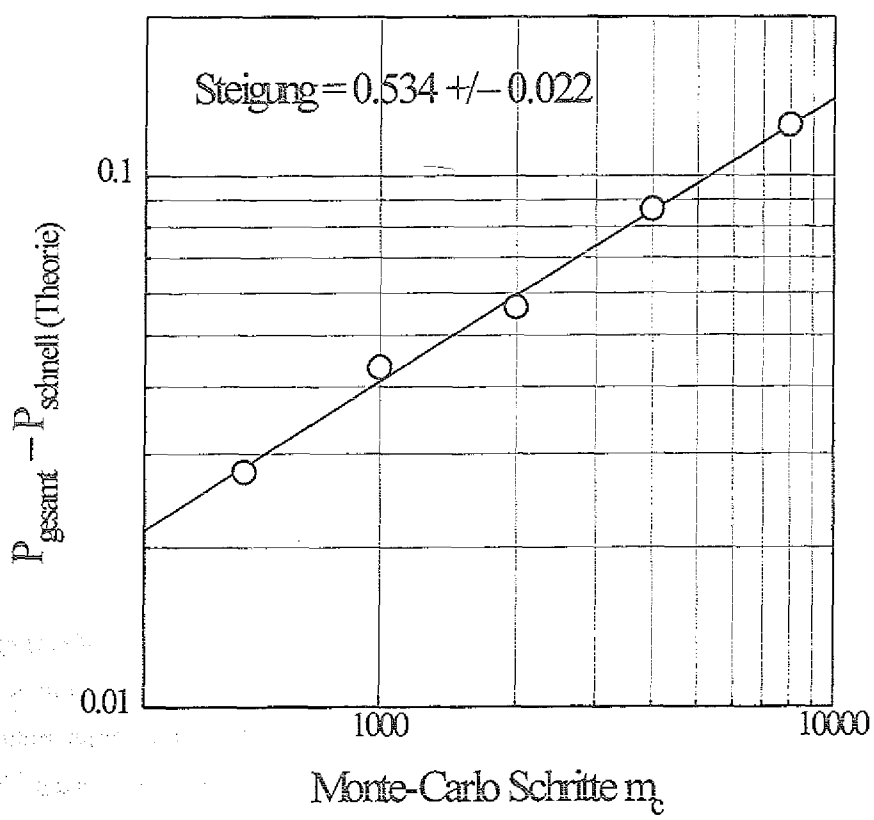


Abb. 4.11:
Doppelt logarithmische Auftragung der Gesamtzahl der Ereignisse P_{gesamt}, die sich in der Simulation aus den schnellen Ereignissen, den Rückkehr-Ereignissen und den Langzeit-Ereignissen zusammensetzt. Nach Abzug des theoretischen Wertes für die schnellen Ereignisse nach Gl. (4.14) beinhalten die Datenpunkte ausschließlich die simulierten Daten für Langzeit- und Rückkehr-Ereignisse. In Übereinstimmung mit den Gln. (4.24), (4.31) und (4.39) liegen die Werte auf einer Geraden mit der Steigung 0.534 ± 0.022.

Wir überprüfen nun, ob auch die absolute Zahl von Langzeit- bzw. Rückkehr-Ereignissen korrekt durch unsere Theorie beschrieben werden. Zu diesem Zweck müssen wir die Ereigniszahlen jeweils separat aus den simulierten Verteilungen bestimmen. Zunächst diskutieren wir den Bereich langer Intervalle κ. Die Ausgleichsgerade wurde nach

$$P_{fit}(\kappa,\tau) = b\, a^{\kappa} \tag{4.41}$$

über eine gewichtete lineare Regression in der logarithmischen Auftragung von $P(\kappa,\tau)$ bestimmt. Dabei wurde in jeder Verteilung ein Wert κ_{min} gesetzt, nach

$$P(\kappa_{min},\tau) \leq P(1)/50 \tag{4.42}$$

Für Werte von κ unterhalb von κ_{min} weicht die Verteilung systematisch vom exponentiellen Verhalten ab, und die Wahrscheinlichkeitswerte wurden nicht für die Ausgleichsgerade verwendet. Die Gesamtzahl der Ereignisse mit langen Intervallen κ ergibt sich dann aus

$$P_{lang(sim)} = \sum_{\kappa=1}^{\infty} P_{fit}(\kappa,\tau) \tag{4.43}$$

Wir vergleichen nun das Ergebnis einer Simulation von Langzeit-Ereignissen als Funktion der Temperatur mit den theoretischen Modellen, Emission eines weiteren Atoms von derselben Kinke bzw. Einfang des emittierten Atoms an einer benachbarten Kinke. Voraussetzung für einen korrekten Vergleich zwischen simulierten Daten und den theoretischen Werten für Langzeit-Ereignisse nach Gl. (4.31) bzw. (4.24) ist, daß die Zahl der Monte-Carlo Schritte der Gesamtzahl von Ereignissen in der Simulation angepaßt werden. Die theoretischen Ausdrücke wurden unter der Annahme hergeleitet, daß für die effektive Sprungzahl $\nu\tau \gg 1$ gilt. Aufgrund der begrenzten, zur Verfügung stehenden Rechenzeit war diese Bedingung im Bereich experimentell relevanter Temperaturen ($T \sim 400$ K) nur eingeschränkt erfüllbar. Um zumindest gleiche Bedingungen für die Auswertung der Daten in einem größeren Temperaturbereich zu ermöglichen, wurde die Anzahl der Monte-Carlo Schritte m_c sukzessive mit sinkender Temperatur erhöht, so daß $\nu\tau$ jeweils den gleichen Wert annahm. Ein direkter Vergleich

der absoluten Zahl von Langzeit-Ereignissen, die in den simulierten bzw. mittels der Theorien nach Gl (4.31) und (4.24) ermittelt wurden, ist in einer Auftragung der Größe $P_{lang}/\sqrt{m_c}$ möglich.

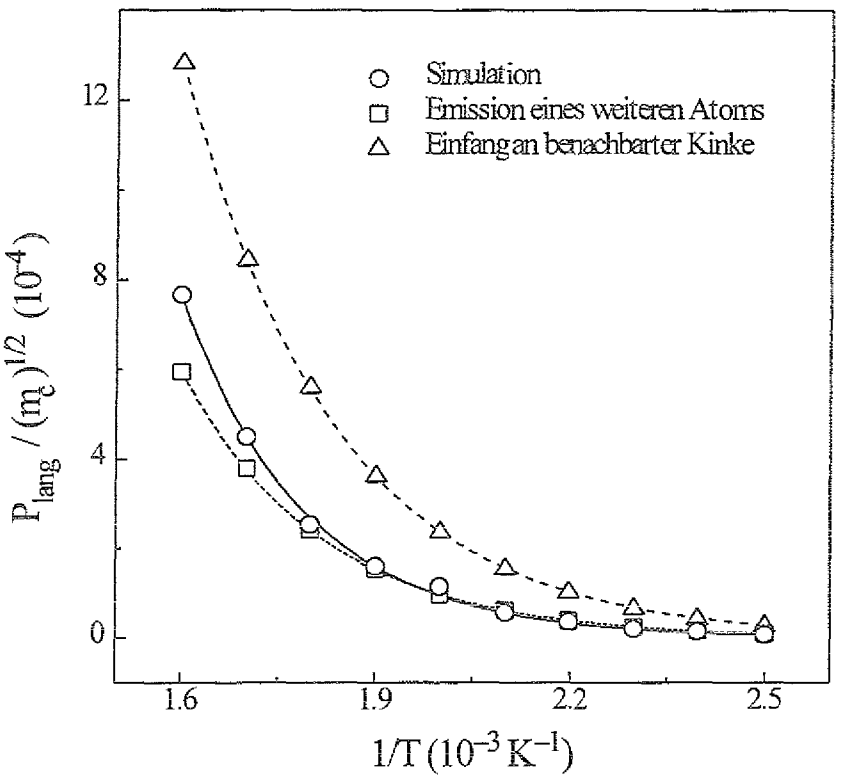


Abb. 4.12:
Auftragung der Gesamtzahl von Ereignissen mit langen Intervallen κ, P_{lang}, dividiert durch die Wurzel aus der Zahl von Monte-Carlo Schritten als Funktion der inversen Temperatur. Die Kreise entsprechen Datenpunkten, die aus einer simulierten Verteilung $P(\kappa,\tau)$ mit den Parametern E_a = 5000 K und E_d = 2000 K ermittelt wurden. Die Quadrate und Dreiecke repräsentieren die theoretische Zahl von Ereignissen nach Gl. (4.31) bzw. Gl. (4.24).

Abb. 4.12 zeigt eine solche Auftragung für einen Temperaturbereich zwischen 400 und 625 K. Es waren E_a = 5000 K und E_d = 2000 K. Um die Rechenzeit zu begrenzen, haben wir für diese Simulation die Zahl der Monte-Carlo Schritte so gewählt, daß $\nu\tau$ = 0.1 galt, und es wurde jeweils nur eine Stufe simuliert. Letzteres bewirkt eine leichte Streuung der Datenpunkte. Unter Berücksichtigung dieser Streuung stimmen die simulierten Werte von P_{lang} sehr gut mit den theoretischen Werten für das Modell überein, daß die Langzeit-Ereignisse durch die Emission eines weiteren Atoms von derselben Kinke hervorgerufen werden. Zu höheren Temperaturen hin unterschätzt die Theorie die Simulation. Dies ist nicht überraschend, denn mit steigender Temperatur

treten in der Simulation Mehrfachkinken an der Stufe auf, die in unserem Modell nicht berücksichtigt sind. Im Gegensatz dazu liegen die theoretischen Werte für den Einfang des emittierten Atoms an einer benachbarten Kinke im gesamten Temperaturbereich systematisch oberhalb der simulierten Daten. Die Werte weichen voneinander im Mittel um einen Faktor 2.3 ab. Das Modell, daß Langzeit-Ereignisse als Resultat einer Nicht-Rückkehr von emittierten Atomen aufgrund einer weiteren Emission eines Atoms von derselben Kinke erklärt, liefert eine bessere Übereinstimmung mit den simulierten Daten.

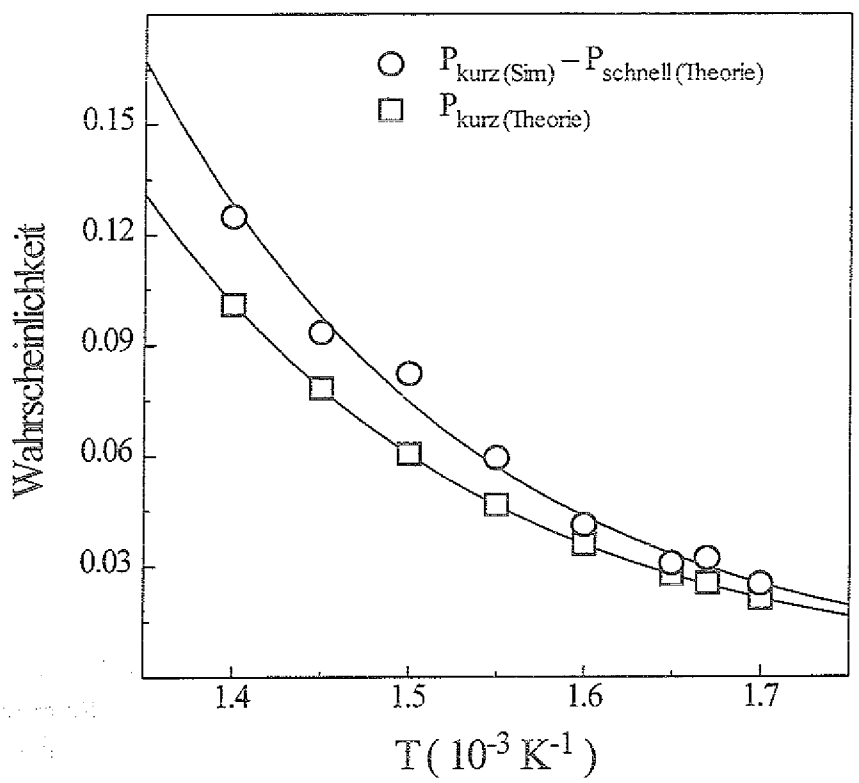


Abb. 4.13:
Rückkehr-Ereignisse in der Simulation (E_a = 5000 k, E_d = 2000 K, m_c = 2000) und der erwarteten Zahl von Rückkehr-Ereignissen nach Gl. (4.39). In der Simulation werden die Rückkehr-Ereignisse als die Differenz der Zahl der Ereignisse mit kurzen Intervallen κ und der theoretischen Zahl schneller Ereignisse nach Gl. (4.14) bestimmt.

Wir wenden uns nun dem Vergleich des theoretischen Ausdrucks für die Zahl der Rückkehr-Ereignisse Gl. (4.39) mit der Simulation zu. Wir haben bereits im Abschnitt 4.2.1 erläutert, daß in den simulierten Verteilungen im Gegensatz zu den experimentellen Verteilungen die schnellen Ereignisse einen nicht vernachlässigbaren Beitrag liefern. Dieser Beitrag macht sich in den simulierten Verteilungen im Bereich

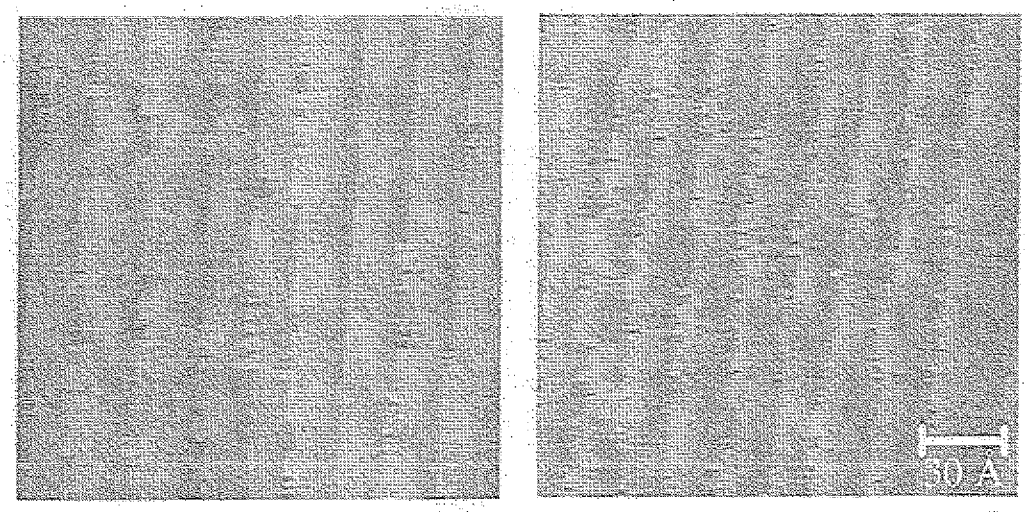
kurzer Intervalle κ bemerkbar. Zunächst wurde zur Bestimmung der Rückkehr-Ereignisse die Fläche zwischen der $\kappa^{-3/2}$-Funktion und der Exponentialfunktion der langen Ereignisse ermittelt. Die wahre Zahl der Rückkehr-Ereignisse in der Simulation ist die Differenz aus der Zahl der Ereignisse innerhalb dieser Fläche und dem theoretischen Wert für die Zahl der schnellen Ereignisse nach Gl. (4.14). Diese Differenz ist in Abb. 4.13 zusammen mit dem theoretischen Wert für die Zahl von Rückkehr-Ereignissen nach Gl. (4.39) aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Theorie ist gut. Die geringe Abweichung ist dadurch zu erklären, daß die simulierten Rückkehr-Ereignissen aus der Differenz zwischen der Gesamtzahl von Ereignissen und den Langzeit-Ereignissen bestimmt werden. Zusätzlich wird der theoretische Wert für die schnellen Ereignisse abgezogen. Auf diese Weise vergrößert sich der Fehler in der Bestimmung der wahren Rückkehr-Ereignisse.

In diesem Abschnitt wurde erläutert, daß die Simulationsergebnisse für Langzeit- und Rückkehr-Ereignisse sehr gut durch die theoretischen Gleichungen (4.31) (Emission eines weiteren Atoms) bzw. (4.39) beschrieben werden, die in den Abschnitten 4.2.1 bis 4.2.3 hergeleitet wurden. Da die simulierten Verteilungen (vgl. Abb. 4.2 und 4.3) die gleichen charakteristischen Merkmale aufweisen wie die experimentellen Verteilungen, können wir nun die analytischen Gleichungen verwenden, um die experimentellen Verteilungen auszuwerten. Insbesondere wird es unser Ziel sein, die mikroskopischen Aktivierungsenergien der Bewegung zu bestimmen.

4.4 Analyse der experimentellen Verteilungen $P(\kappa,\tau)$

Wir haben auf Cu (1 1 19) bzw. Cu (1 1 13) die Zahl von Eeignissen mit langen und mit kurzen Intervallen κ als Funktion der Probentemperatur und der Rastergeschwindigkeit bestimmt. Aus den experimentellen Verteilungen $P(\kappa,\tau)$ wurde die Anzahl von Langzeit- und Rückkehr-Ereignissen auf die gleiche Weise wie für die simulierten Verteilungen ermittelt. Die genaue Verfahrensweise haben wir im letzten Abschnitt detailliert beschrieben. Zunächst wollen wir die Abhängigkeit von der Rastergeschwindigkeit diskutieren.

Abb. 4.14 zeigt zwei Zeitbilder der Cu (1 1 13)-Oberfläche von 320 K, die mit unterschiedlichen Rastergeschwindigkeiten aufgenommen wurden. Beide Aufnahmen bestehen aus 512 Rasterzeilen mit einer Länge von je 180 Å. Die totale, dargestellte Zeitspanne beträgt in (a) etwa 29 Sekunden und in (b) 197 Sekunden. Aus diesen Werten ergibt sich für die Zeit zwischen zwei Rasterzeilen τ in (a) $\tau = 56$ ms und in (b) $\tau = 385$ ms. Die Ausfransung der Stufenkanten ist in (a) kleiner als in (b). Je größer die Rastergeschwindigkeit ist, d. h. je kleiner der Wert von τ ist, desto weniger Sprungereignisse werden im Tunnelbild dargestellt. Dies ist leicht zu verstehen: Die Sprungereignisse in den Tunnelbildern basieren auf Diffusionsprozessen entlang der



(a) (b)

Abb. 4.14:
Zeitbilder der Cu (1 1 13)-Oberfläche von 320 K. Die Bilder wurden mit unterschiedlichen Rastergeschwindigkeiten aufgenommen. Die Zeit zwischen zwei Rasterzeilen beträgt in (a) τ = 56 ms und in (b) τ = 385 ms. Mit steigendem Wert von τ nimmt die Zahl der plötzlichen Sprungereignisse an den Stufenkanten zu.

Stufenkante. Die Anzahl von Diffusionsprozessen innerhalb einer Zeit τ sinkt jedoch, und damit auch die Zahl registrierter Sprungereignisse der Stufenpositionen, wenn τ kleiner wird. Aus den Gln. (4.24), (4.31) und (4.39) folgt, daß die Zahl der Ereignisse in beiden Fällen mit der Wurzel aus der Zeit τ zwischen zwei Rasterzeilen variiert. In Abb. 4.15 ist die Zahl von Ereignissen in Abhängigkeit von τ für Cu (1 1 13) bei einer Probentemperatur von 320 K dargestellt. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen der experimentellen Daten gemäß dem kleinsten Fehlerquadrat mit einer $\sqrt{\tau}$-Funktion. Im Rahmen der Streuung liegen die Datenpunkte auf den Anpassungskurven. Die Streuung der Werte von P_{lang} und auch der von P_{kurz} beruht auf der Ermittlung der Ausgleichsgeraden in der logarithmischen Auftragung von $P(\kappa,\tau)$ im Bereich langer Intervalle κ. Die Zahl der Ereignisse mit langen Intervallen κ hängt entscheidend von der Wahl von κ_{min} ab (vgl. Abschnitt 4.3). Da der Wert für κ_{min} der einfacheren Handhabung wegen nach Gl. (4.42) für jede Verteilung gleichartig festgelegt wurde, ist die Steigung der ermittelten Ausgleichsgeraden und damit folglich auch P_{lang} mit einem systematischen Fehler behaftet. Dieser Fehler ist erheblich größer als der statistische Fehler. Die Werte für P_{kurz} werden über die Fläche zwischen der $\kappa^{-3/2}$-Funktion und der Exponentialfunktion bestimmt. Ist letztere mit einer Unsicherheit behaftet, so streut P_{kurz} in gleichem Maße.

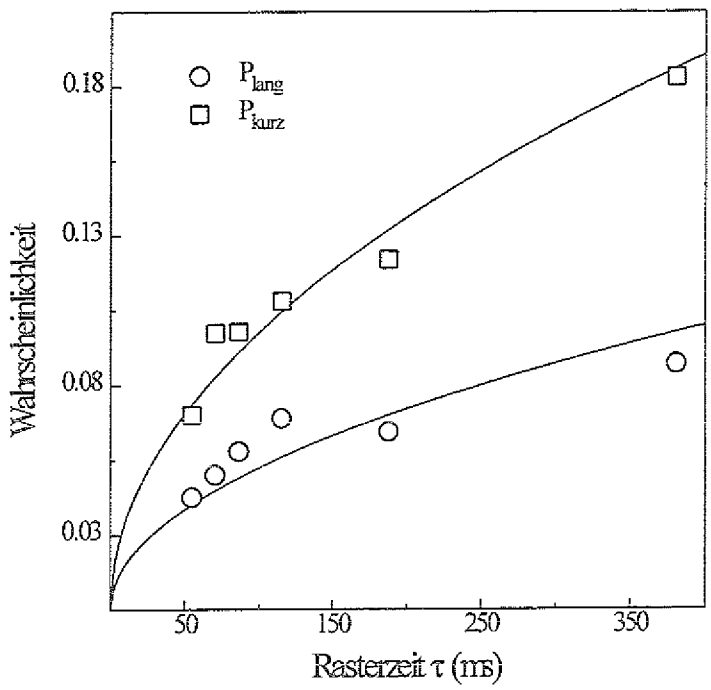


Abb. 4.15:
Zahl der Langzeit-Ereignisse P_{lang} und der Rückkehr-Ereignisse P_{kurz} als Funktion der Zeit τ zwischen zwei Rasterzeilen für eine Cu (1 1 13)-Fläche von 320 K. Die durchgezogenen Linien sind jeweils eine Anpassung der Daten an eine Potenzfunktion durch den Ursprung mit Exponenten 0.5.

Wir vergleichen nun die Temperaturabhängigkeit von P_{lang} und P_{kurz} mit den temperaturabhängigen Faktoren in den Gln. (4.31) und (4.39). Bei den Faktoren handelt es sich um die Konzentration von Kinken P_k und die Sprungraten ν_d und ν_a entlang der Stufe bzw. von einer Kinke an die Stufenkante mit

$$P_k \approx 2e^{-\beta\varepsilon} \left(\varepsilon >> \beta^{-1}\right), \quad \nu_d = \nu_d^0 \, e^{-\beta E_d} \quad \text{und} \quad \nu_a = \nu_a^0 \, e^{-\beta E_a} \tag{4.44}$$

Die Sprungraten ν_d und ν_a schreiben wir dabei als Produkt eines (der Vereinfachung halber) temperaturunabhängigen präexponentiellen Faktors ν_d^0 bzw. ν_a^0 und des Boltzmann-Faktors mit den Aktivierungsenergie E_d und E_a. Setzen wir Gl. (4.44) in die Ausdrücke für $P_{lang}^{Emission}$ (Gl. (4.31)), $P_{lang}^{Einfang}$ (Gl. (4.24))und für P_{kurz} (Gl. (4.39)) ein, so ergibt sich

$$P_{lang}^{Emission} = 2\left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4}\left(\nu_a^0\right)^{3/4}\left(\nu_d^0\right)^{-1/4} e^{-\beta\left(\varepsilon + \frac{3}{4}E_a - \frac{1}{4}E_d\right)}\sqrt{\tau} \tag{4.45}$$

bzw.

$$\begin{aligned} P_{lang}^{Einfang} &= 2\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\nu_a^0\right)^{1/2}\sqrt{e^{-\beta(3\varepsilon + E_a)}(1-P_k)^{-1}\ln\left(\frac{1}{P_k}\right)}\sqrt{\tau} \\ &\approx 2\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\nu_a^0\right)^{1/2} e^{-\beta\left(\frac{3}{2}\varepsilon + \frac{1}{2}E_a\right)}\sqrt{\beta\varepsilon}\,\sqrt{\tau} \end{aligned} \tag{4.46}$$

und

$$P_{kurz} \approx 2\sqrt{\frac{32}{\pi}}\,\nu_a^0\left(\nu_d^0\right)^{-1/2} e^{-\beta\left(\varepsilon + E_a - \frac{1}{2}E_d\right)}\sqrt{\tau} \tag{4.47}$$

In Gl. (4.46) haben wir die Näherungen $(1-P_k)^{-1} \approx \text{const.} \equiv 1$ und $\ln\left(\frac{1}{P_k}\right) \approx \beta\varepsilon$ verwendet. Setzen wir nun voraus, daß sich die Zahl der Langzeit- und Rückkehr-Ereignisse als aktivierte Größen schreiben lassen mit

$$P_{lang} = P_{lang}^0\, e^{-\beta E_{lang}} \quad \text{und} \quad P_{kurz} = P_{kurz}^0\, e^{-\beta E_{kurz}}, \tag{4.48}$$

so lassen sich die Aktivierungsenergien E_{lang} und E_{kurz} von P_{lang} bzw. P_{kurz} direkt aus den mikroskopischen Aktivierungsenergien für die Emission eines Atoms von einer Kinke E_a bzw. für die Diffusion eines Atoms entlang der Stufe E_d und aus der Bildungsenergie einer Kinke ε darstellen:

$$E_{lang}^{Emission} = \varepsilon + \frac{3}{4}E_a - \frac{1}{4}E_d \tag{4.49}$$

bzw.

$$E_{lang}^{Einfang} = \frac{3}{2}\varepsilon + \frac{1}{2}E_a - \frac{1}{2\beta}\ln(\beta\varepsilon) \tag{4.50}$$

und

$$E_{kurz} = \varepsilon + E_a - \frac{1}{2}E_d \tag{4.51}$$

In den Abbn. 4.16 und 4.17 sind die Arrhenius-Auftragungen von P_{lang} und P_{kurz} auf Cu (1 1 19) in einem Temperaturbereich von etwa 300 bis 370 K dargestellt. In diesem Temperaturbereich ist der letzte Term in Gl. (4.50) nahezu konstant, und es gilt

$$\frac{\ln(\beta\varepsilon)}{2\beta} \approx 250 \pm 10\,\mathrm{K} \tag{4.52}$$

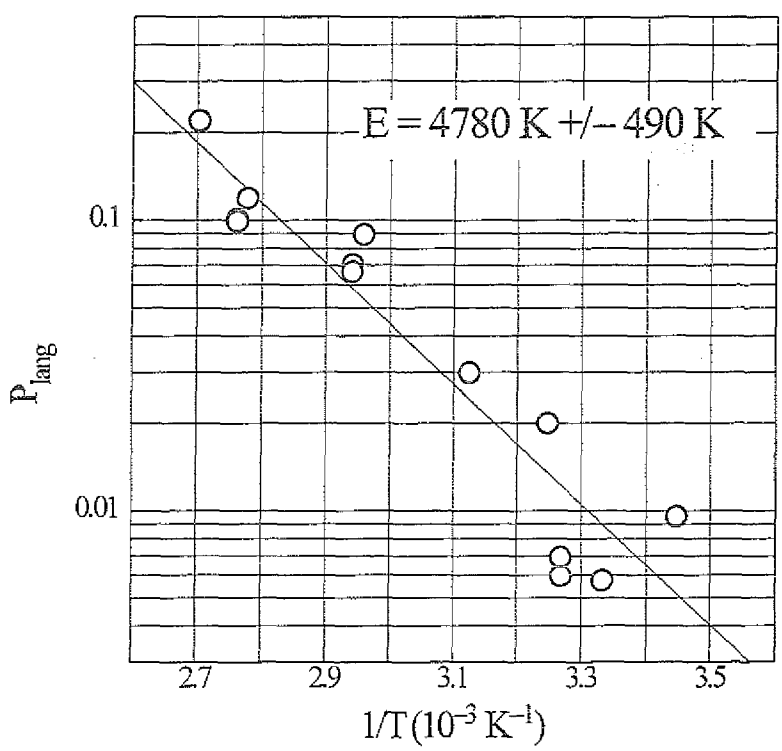


Abb. 4.16:
Arrhenius-Auftragung der Zahl der Ereignisse auf Cu (1 1 19) mit langen Intervallen κ, die durch die Langzeit-Ereignisse hervorgerufen werden. Aus der Temperaturabhängigkeit von P_{lang} erhalten wir eine Aktivierungsenergie von 4780 ± 490 K.

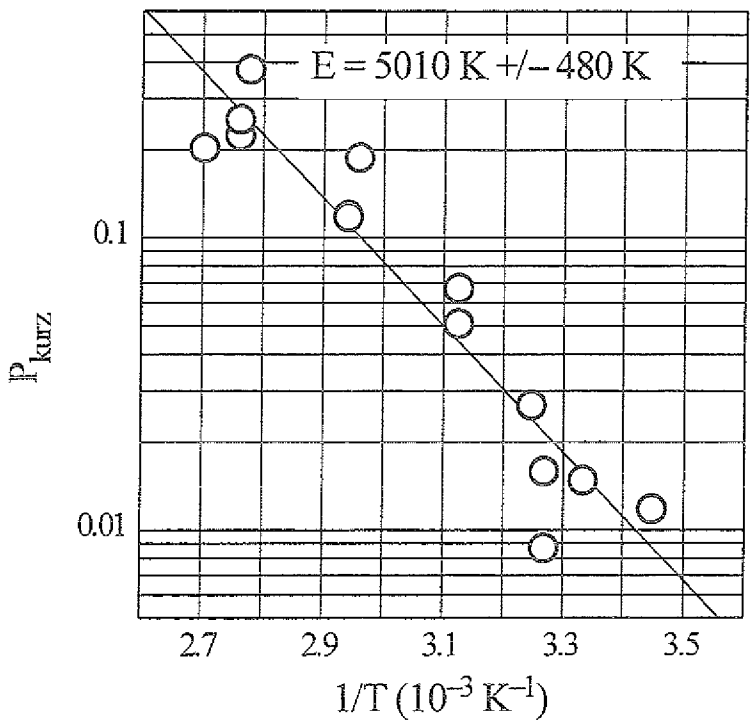


Abb. 4.17:
Arrhenius-Auftragung der Zahl der Ereignisse auf Cu (1 1 19) mit kurzen Intervallen κ, die durch Rückkehr-Ereignisse hervorgerufen werden. Aus der Temperaturabhängigkeit von P_{kurz} erhalten wir eine Aktivierungsenergie von 5010 ± 480 K.

Im Rahmen der Streuung zeigen die Datenpunkte einen linearen Verlauf und die Aktivierungsenergien von Langzeit- und Rückkehr-Ereignissen ergeben sich zu

$$E_{lang} = 4780\,K \pm 490\,K \tag{4.53}$$

und

$$E_{kurz} = 5010\,K \pm 480\,K \tag{4.54}$$

Die Fehler resultieren hier nicht aus dem statistischen Fehler. Die Datenpunkte in den Abbn. 4.16 und 4.17 umfassen zwischen 40000 und 100000 Stufenpositionen. Daraus ergibt sich ein statistischer Fehler zwischen 5 % und 1 %. Die Abweichungen der Datenpunkte von den Ausgleichsgeraden sind im Mittel erheblich größer und basieren auf lokalen Schwankungen der Konzentration von Kinken auf der Probe. Der Einfluß

von Fremdatomen hat zur Folge, daß die Fehler in den Daten von P_{lang} und P_{kurz} nicht unabhängig voneinander sind. Dies wiederum bedingt relativ große Fehler in den zu bestimmenden Aktivierungsenergien E_a und E_d.

Setzen wir die experimentellen Werte für E_{lang} und E_{kurz} in die Gln. (4.49) bzw. (4.50) (unter Verwendung von Gl. (4.52)) und Gl. (4.51) ein, so folgt für die Aktivierungsenergie der Emission eines Atoms von einer Kinke E_a und für die Diffusionsbarriere E_d nach dem Modell für die Emission eines weiteren Atoms

$$E_a^{Emission} = 6100 \pm 1000\,K \tag{4.55}$$

und

$$E_d^{Emission} = 5200 \pm 1000\,K \tag{4.56}$$

und nach dem Modell für den Einfang an einer benachbarten Kinke

$$E_a^{Einfang} = 5600 \pm 1000\,K \tag{4.57}$$

und

$$E_d^{Einfang} = 4200 \pm 1000\,K \tag{4.58}$$

Verwenden wir die Resultate für die Aktivierungsenergien aus den Gleichungen (4.55) und (4.56) wiederum in den Gleichungen (4.46) und (4.47), so können wir ebenfalls die präexponentiellen Faktoren ν_a^0 und ν_d^0 berechnen. Aus den Abb. 4.9 und 4.11 entnehmen wir z. B. für $\varepsilon = 1486$ K, $\tau = 88$ ms und $T = 345$ K die Werte $P_{lang} = 0.07$, $P_{kurz} = 0.14$. Berücksichtigen wir die Fehler von E_a und E_d, so ergibt sich durch Einsetzen

$$\begin{aligned} &\text{Emission:} \quad \nu_a^0 \cong 4 \cdot 10^{10\pm2}\ s^{-1} \quad \text{und} \quad \nu_d^0 \cong 6 \cdot 10^{9\pm2}\ s^{-1} \\ &\text{Einfang:} \quad \nu_a^0 \cong 2 \cdot 10^{10\pm2}\ s^{-1} \quad \text{und} \quad \nu_d^0 \cong 3 \cdot 10^{10\pm2}\ s^{-1} \end{aligned} \tag{4.59}$$

Die Werte für die präexponentiellen Faktoren liegen im Rahmen beider Modelle für die Langzeit-Ereignisse in der typischen Größenordnung von etwa ~ $10^{10\text{-}12}$ s^{-1}. Beide Modelle liefern innerhalb der Fehlergrenzen konsistente Werte sowohl für die Aktivierungsenergien E_a, E_d als auch für die präexponentiellen Faktoren. Wir verdeutlichen uns nun, welches Potential entlang der Stufe aus den Aktivierungsenergien in Gl. (4.55 bzw. 4.57) und (4.56 bzw. 4.58) resultiert. In Abb. 4.7 hatten wir bereits drei unterschiedliche Potentiale dargestellt: Abb. 4.18 zeigt das Potential wie es sich aus den experimentellen Aktivierungsenergien ergibt. Für die Emission von einer Kinke nach rechts an die untere Stufenkante erhalten wir eine reduzierte Aktivierungsbarriere. Aufgrund der einfachen Modellannahmen unserer Theorie, ist das Potential automatisch symmetrisch um den Kinkenplatz. Wir können jedoch nicht ausschließen, daß für die Emission nach links an die obere Stufenkante eine erhöhte Barriere vorliegt. Die Existenz einer reduzierten Barriere erscheint

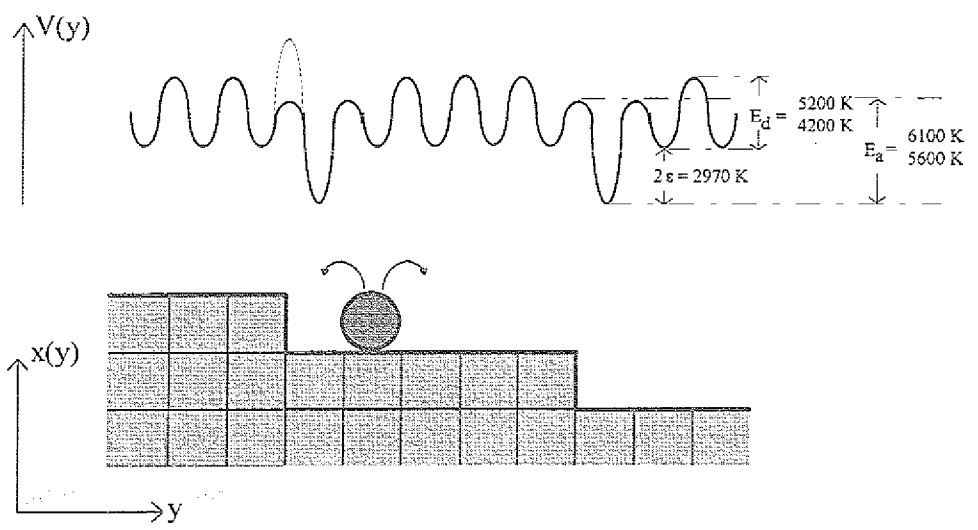


Abb. 4.18:
Potential entlang der Stufe wie es sich aus den experimentellen Aktivierungsenergien für die Emission von einer Kinke E_a und für die Diffusion entlang der Stufenkante E_d ergibt. Für die Emission eines Atoms von einer Kinke an die Stufenkante liegt im Rahmen beider Modelle für die Langzeit-Ereignisse eine reduzierte Aktivierungsbarriere vor, ein sogenannter negativer Schwoebel-Effekt. Die Modelle unterscheiden sich nur in den absoluten Werten für die Aktivierungsenergien E_a und E_d bzw. in der Größe des Schwoebel-Effektes. Wir haben in der Herleitung der Theorie angenommen, daß das Potential an der Kinke symmetrisch ist. Wir können jedoch nicht ausschließen, daß für die Emission eines Atoms von der Kinke an die obere Stufenkante eine andere Aktivierungsbarriere als für die Emission an die untere Stufenkante existiert.

überraschend, ist aber kein Einzelfall. Sie wurde auch von Wang und Ehrlich für die Diffusion von Iridiumatomen über Stufenkanten auf Ir (111) gefunden [38].

Zum Schluß dieses Kapitels überprüfen wir, ob eine Abschätzung der mittleren Sprungzahl eines Atoms bis zu dem Zeitpunkt, an dem ein weiteres Atom emittiert wird bzw. an dem das emittierte Atom von einer benachbarten Kinke eingefangen wird, eine eindeutige Unterscheidung beider Modelle ermöglicht. Die mittlere Zahl von Sprüngen berechnet sich für das Modell der Emission eines weiteren Atoms direkt aus den Sprungfrequenzen ν_a und ν_d. Für T = 300 K und ε = 1486 K gilt z. B. (dabei setzen wir zum Vergleich die Werte für die Sprungfrequenzen ein, die sich jeweils aus den beiden Modellen ergeben):

$$\langle n \rangle_{\text{Emission}} = \frac{\nu_d}{\nu_a} \sim \begin{cases} 3 & \text{Emission} \\ 160 & \text{Einfang} \end{cases} \tag{4.60}$$

Gl. (4.60) besagt, daß im Mittel ein emittiertes Atom 3 bzw. 160 einzelne Diffusionssprünge durchführt bevor ein weiteres Atom dieselbe Kinke verläßt (wobei diese Werte aufgrund der Unsicherheit in den Werten für die Aktivierungsenergien und den präexponentiellen Faktoren variieren können). Die mittlere Sprungzahl, die ein Atom benötigt, um von einer benachbarten Kinke eingefangen zu werden ist erheblich größer. In Gl (4.18) hatten wir bereits die Wahrscheinlichkeit w(m) bestimmt, eine benachbarte Kinke im Abstand von m Atomen zu finden:

$$w(m) = P_k \left(1 - P_k\right)^{m-1} \tag{4.61}$$

Für die mittlere Zahl von Sprüngen $\langle n \rangle_{\text{Einfang}}$ gilt somit

$$\langle n \rangle_{\text{Einfang}} = \sum_{m=1}^{\infty} w(m)\, m^2 = \sum_{m=1}^{\infty} P_k \left(1 - P_k\right)^{m-1} m^2 \tag{4.62}$$

Die Summe in Gl. (4.62) läßt sich leicht berechnen:

$$\begin{aligned}\langle n\rangle_{Einfang} &= -P_k \sum_{m=1}^{\infty} m \frac{\partial}{\partial P_k}(1-P_k)^m = -P_k \frac{\partial}{\partial P_k} \sum_{m=1}^{\infty} m(1-P_k)^{m-1}(1-P_k) \\ &= P_k \frac{\partial}{\partial P_k}(1-P_k)\frac{\partial}{\partial P_k} \sum_{m=1}^{\infty}(1-P_k)^m = P_k \frac{\partial}{\partial P_k}(1-P_k)\frac{\partial}{\partial P_k}\frac{1}{P_k}\end{aligned} \tag{4.63}$$

und damit

$$\langle n\rangle_{Einfang} = \frac{2-P_k}{P_k^2} \tag{4.64}$$

Wir setzen erneut T = 300 K und ε = 1486 K ein und erhalten

$$\langle n\rangle_{Einfang} \sim 10^4 \tag{4.65}$$

Es gilt demnach

$$\langle n\rangle_{Einfang} \gg \langle n\rangle_{Emission} \tag{4.66}$$

Die Ungleichung (4.66) besagt, daß im Mittel ein weiteres Atom sehr viel eher dieselbe Kinke verläßt, als daß das zuerst emittierte Atom eine benachbarte Kinke erreicht und von ihr eingefangen wird. Diese Abschätzung geht konform mit der besseren Übereinstimmung des Modells für die Emission mit der Simulation von Langzeit-Ereignissen als für den Einfang in Abb. 4.12.

5. Zeitverhalten von Stufenfluktuationen

Im vorangegangenen Kapitel haben wir mit der Intervallverteilung $P(\kappa,\tau)$ eine neue Analysemethode kennengelernt, die uns den Zugang zu einem mikroskopischen Bild der Stufenfluktuationen öffnet. Ziel dieses Kapitels ist es, die Stufenfluktuationen mittels der makroskopischen Theorie zu analysieren, die wir bereits im Kapitel 2 beschrieben haben. Dort wurde gesagt, daß die Stufenkorrelationsfunktion F(y,t) ein Maß für die Fluktuationen ist. Bei der Auswertung von Stufenfluktuationen anhand von RTM-Aufnahmen müssen wir deutlich zwischen konventionellen Ortsbildern und Zeitbildern unterscheiden (vgl. Abschnitt 3.2). Aufgrund der endlichen Rastergeschwindigkeit repräsentieren Stufenfluktuationen in Tunnelbildern eine Überlagerung von räumlichen und zeitlichen Fluktuationen. Im Grenzfall niedriger Temperaturen ist die zeitliche Struktur vernachlässigbar und F(y,t) geht in die Ortskorrelationsfunktion F(y) über. Die Aufnahme von Zeitbildern bietet die Möglichkeit, rein zeitliche Fluktuationen über die Zeitkorrelationsfunktion F(t) zu messen.

Wir haben die Stufenfluktuationen sowohl anhand von konventionellen Ortsbildern als auch anhand von Zeitbildern der Kupfervizinalflächen (1 1 13), (1 1 19) und (1 1 79) mittels F(y) bzw. F(t) analysiert. Abb. 5.1 zeigt Aufnahmen dieser Flächen. Im folgenden Abschnitt beginnen wir mit den Ergebnissen, die wir aus der Ortskorrelationsfunktion gewonnen haben. Im Anschluß daran wenden wir uns der Auswertung der Zeitkorrelationsfunktion zu.

5.1 Die Ortskorrelationsfunktion F(y)

Die Ortskorrelationsfunktion F(y) bestimmt die mittlere quadratische Abweichung der Stufenposition senkrecht zum globalen Stufenverlauf. Bezeichnet x die Richtung senkrecht und y die Richtung parallel zur $\langle 1\bar{1}0\rangle$-orientierten Stufe, so ist F(y) definiert als

$$F(y) = \left\langle \left(x(y)-x(0)\right)^2 \right\rangle \tag{5.1}$$

Abb. 5.2 und 5.3 zeigen F(y) für Cu (1 1 13) und Cu (1 1 19) für verschiedene Temperaturen. Die Korrelationsfunktion ist bei $T \lesssim 300$ K eine lineare Funktion von y. Diese Abhängigkeit von y wurde von Poensgen et al. bereits auf Cu (100) und Cu (117) gefunden [11].

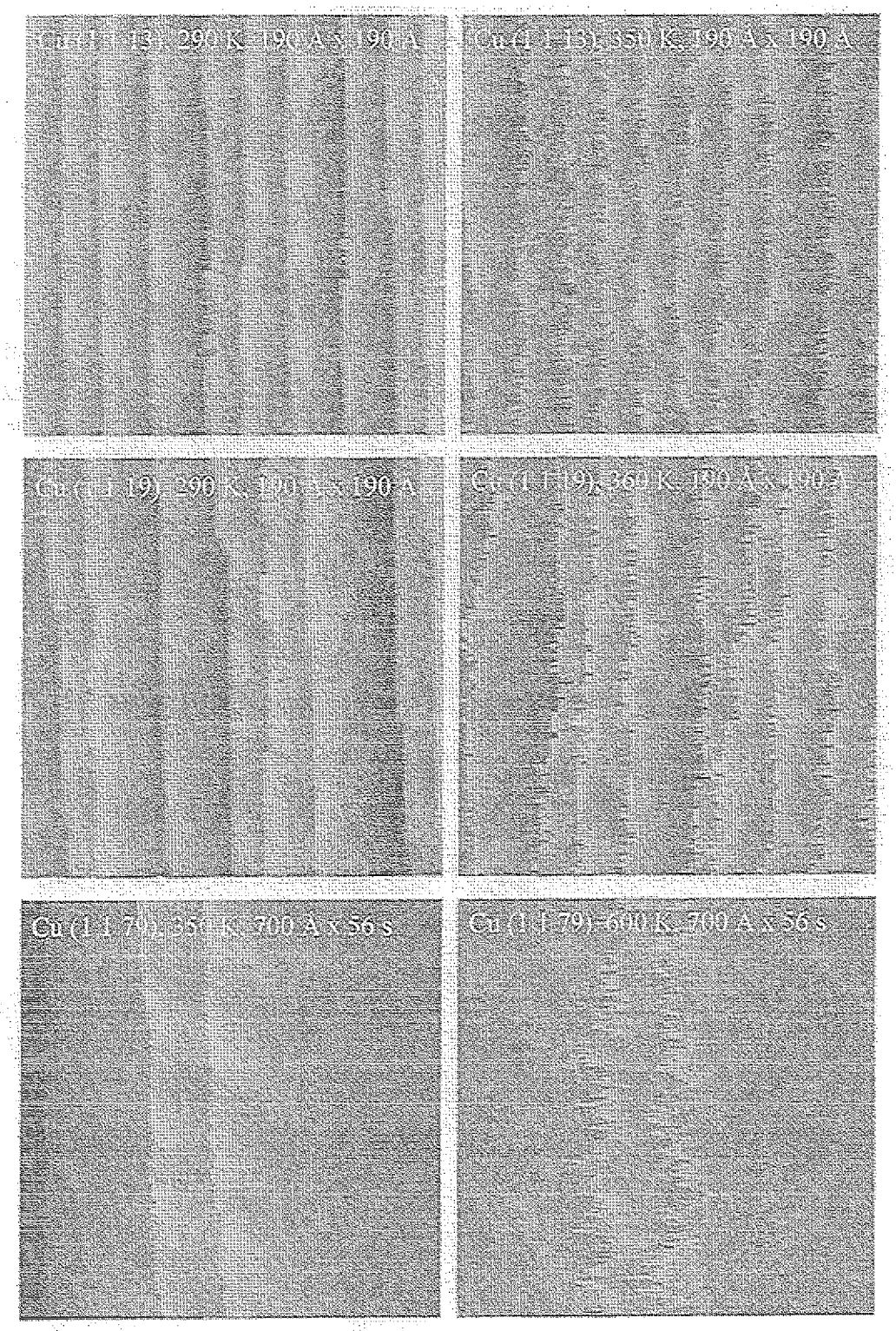


Abb. 5.1:
Tunnelbilder der Cu (1 1 13)-, (1 1 19)- und (1 1 79)-Fläche. Bei den Aufnahmen der ersten beiden Flächen handelt es sich um konventionelle Ortsbilder. Von der (1 1 79)-Fläche sind Zeitbilder dargestellt.

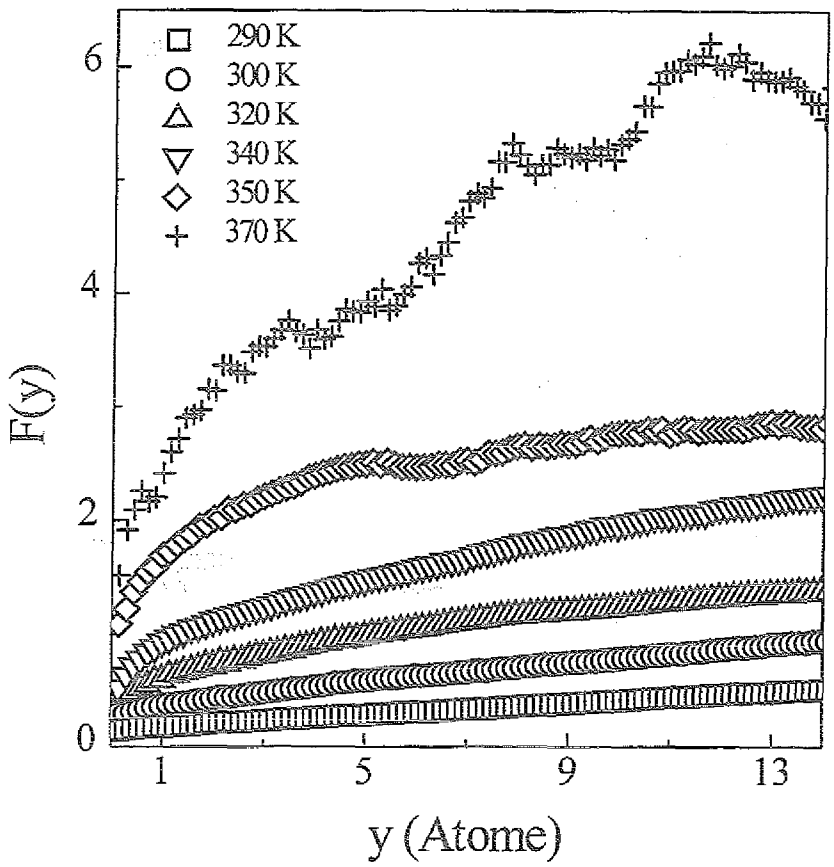


Abb. 5.2:
Ortskorrelationsfunktionen F(y) der Cu (1 1 13)-Fläche. Bei T = 290 K ist F(y) eine Gerade. Bei höheren Temperaturen weicht F(y) deutlich vom linearen Verhalten ab.

Sie zeigten, daß auf Kupferflächen in einem Temperaturbereich um 300 K die Bewegung der Kinken als eine Zufallsbewegung beschrieben werden kann. Nach Bartelt et al. gilt dann für die Ortskorrelationsfunktion F(y) [12]

$$F(y) = b^2 y \tag{5.2}$$

Die Diffusität b^2 ist die mittlere quadratische Länge einer Kinke und läßt sich schreiben als

$$b^2 = \frac{2}{Z} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\beta E(n)} \tag{5.3}$$

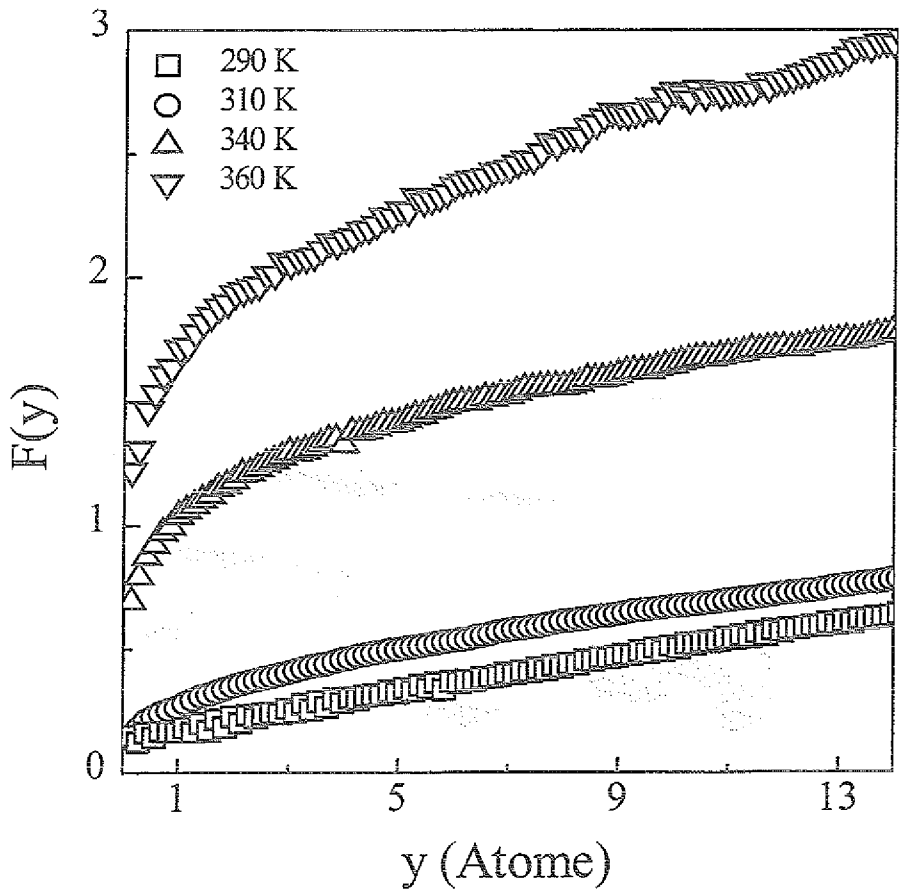


Abb. 5.3:
Ortskorrelationsfunktionen F(y) der Cu (1 1 19)-Fläche für verschiedene Temperaturen. Wie bei der (1 1 13)-Fläche ist F(y) bei T = 290 K eine lineare Funktion von y, während die Datenpunkte bei höheren Temperaturen vom linearen Verhalten abweichen.

n ist die Länge der Kinke in atomarer Einheit, E(n) deren Energie und Z die Zustandssumme. Der Faktor 2 ergibt sich daher, daß Kinken gleicher Länge mit unterschiedlichem Vorzeichen behaftet sein können. Setzen wir die Energie einer Kinke proportional zu ihrer Länge, also $E(n) = n\varepsilon$, so folgt

$$b^2 = \frac{2}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} - 2} \tag{5.4}$$

Es wird allgemein angenommen, daß der Ansatz $E(n) = n\varepsilon$ für Metalle wahrscheinlich eine gute Näherung ist, für Halbleiter dagegen nicht gilt [34]. Unseres Wissens nach ist die Qualität des Ansatzes für Metalle weder theoretisch noch experimentell explizit nachgewiesen worden. Bei Halbleitern gibt es zusätzlich zum Energieterm proportional

zur Länge der Kinke einen konstanten Beitrag aufgrund einer Eckenenergie. Im Bereich kleiner Temperaturen, d.h. $\varepsilon >> \beta^{-1}$, ist b^2 gleich der Konzentration von monoatomaren Kinken P_k

$$b^2 \approx P_k = \frac{2e^{-\beta\varepsilon}}{1+2e^{-\beta\varepsilon}} \approx 2e^{-\beta\varepsilon} \quad , \varepsilon >> \beta^{-1} \tag{5.5}$$

Aus den Abbn. 5.2 und 5.3 bestimmen wir P_k für Cu (1 1 13) und Cu (1 1 19) bei T = 285 K bzw. 290 K zu

$$\begin{aligned} P_k\,(1\,1\,13) &= 0.0129 \pm 0.0013 \\ P_k\,(1\,1\,19) &= 0.0119 \pm 0.0014 \end{aligned} \tag{5.6}$$

Die Fehlerbalken sind die statistischen Fehler, die sich aus der insgesamt ausgewerteten Stufenlänge von zwischen 1.5 und 2 µm für Cu (1 1 13) bzw. Cu (1 1 19) ergeben. Der tatsächliche Fehler ist aufgrund der lokalen Abweichung von P_k auf der Probe vom Gleichgewichtswert durchaus größer. Aus Gl. (5.5) ergibt sich die Bildungsenergie ε zu

$$\begin{aligned} \varepsilon\,(1\,1\,13) &= 1463 \pm 30\ \mathrm{K} \\ \varepsilon\,(1\,1\,19) &= 1486 \pm 40\ \mathrm{K} \end{aligned} \tag{5.7}$$

Im Rahmen der statistischen Streuung ist die Abweichung beider Werte in Gl. (5.7) unerheblich, und die Werte stimmen überein.

Basierend auf dem Wurzelgesetz von Methfessel ergibt eine theoretische Abschätzung der Bildungsenergie den Wert 2290 K. Nach Methfessel ergibt sich die Bildungsenergie einer Kinke aus der Kohäsionsenergie und der Veränderung der Koordinationen der an der Bildung beteiligten Atome. Abb. 5.4 zeigt, daß bei der Bildung von Kinken im Netto nur die beiden Atome 1 und 2 ihre Koordination ändern, bei denen die Bindung zur Bildung der Kinken gebrochen wird. Es gilt dann näherungsweise für die Änderung der Gesamtenergie ΔE [39]

$$\Delta E = \frac{\sqrt{7}-\sqrt{6}}{\sqrt{12}}\, E_{Koh} \tag{5.8}$$

Die Bildungsenergie einer Kinke beträgt dann mit $E_{Koh} = 40498$ K für Kupfer [40] $\varepsilon = 2290$ K. Eine genauere Abschätzung der Kinkenenergie ergibt sich nach Stoltze [41]. Er berechnet die Energie eines Atoms als Funktion der Koordinationszahl basierend auf der "Embedded Atom" Theorie [42]. Für die Kinkenenergie ergibt sich ein Wert von etwa 1500 K in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Abb. 5.4:
Bei der Bildung von Kinken wird zwischen zwei Atomen 1 und 2 eine Bindung gebrochen. Desweiteren ändert sich die Koordination weiterer Atome der Stufe (hellgrau unterlegt). Im Netto ändert sich jedoch nur die Koordination der Atome 1 und 2. Vor der Bildung der Kinke sind beide Atome 7-fach koordiniert und nachher 6-fach koordiniert.

Es existiert auch eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Werten, die ebenfalls im Rahmen der "Embedded Atom"-Theorie speziell für Cu (11n)-Flächen von Tian und Rahman berechnet wurden [43]. Für die (115)- und die (1 1 29)-Fläche ergeben sich Werte für ε von 1570 K bzw. 1587 K. Es ist zunächst überraschend, daß die Bildungsenergie auf der Cu (1 1 13)-Fläche geringer ist als auf Cu (1 1 19). Die Tendenz, daß der Wert von ε mit der Terrassenbreite steigt, findet sich auch bei den theoretischen Werten der "Embedded Atom"-Theorie wieder. Aufgrund der höheren Stufendichte und der damit verbundenen verstärkten Abstoßung zwischen benachbarten Stufen ist eher ein größerer Wert zu erwarten.

5.2 Die Zeitkorrelationsfunktion F(t)

Bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur fällt der Zeitstruktur der Stufenfluktuationen im Tunnelbild mehr und mehr Gewicht zu. Die Achse parallel zur Stufe stellt also sowohl eine räumliche Achse y als auch eine zeitliche Achse t dar. Wir wollen nun den räumlichen Anteil an den Stufenfluktuationen unbeachtet lassen und uns dem reinen Zeitanteil zuwenden. In Kap. 2 hatten wir bereits die Zeitkorrelationsfunktion F(t) für einen festen Ort y_0 kennengelernt:

$$F(t) = \left\langle \left(x(t) - x(0)\right)^2 \right\rangle \tag{5.9}$$

In Abb. 5.5 sehen wir für T = 320 K und 360 K eine Auftragung von F(y) und F(t) für Cu (1 1 19). Bei T = 320 K fallen die Datenpunkte von F(y) und F(t) für kleine Zeiten zusammen. Mit wachsender Zeit t weicht F(y) durch einen annähernd linearen Verlauf von F(t) ab. Bei T = 360 K sind F(y) und F(t) im Rahmen der Streuung gleich. Mit anderen Worten, oberhalb von 320 K überwiegt im konventionellen Tunnelbild die Zeitstruktur von Stufenfluktuationen.

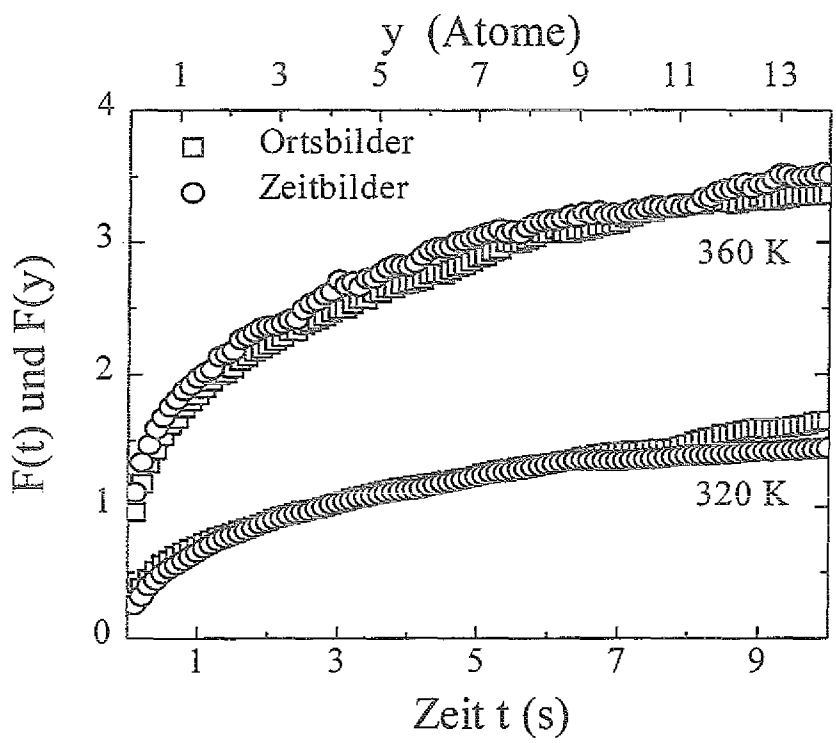


Abb. 5.5:
Zeitkorrelationsfunktion F(t) und Ortskorrelationsfunktion F(y). Die Daten wurden auf der Cu (1 1 19)-Fläche bei einer Temperatur von 320 K und 360 K gemessen.

Wir bestimmen nun den funktionalen Verlauf der Zeitkorrelationsfunktionen systematisch als Funktion der Probentemperatur. Abb. 5.6 zeigt eine doppelt logarithmische Auftragung von F(t) gegen die Zeit t für Cu (1 1 19) (schwarze Symbole) und Cu (1 1 79) (offene Symbole) in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600 K. Bei jeder Temperatur, mit Ausnahme von T = 600 K, hat F(t) einen linearen Verlauf. Der Exponent α ist die Steigung der Geraden. Aufgrund der Linearität der Auftragung von ln(F(t)) über ln(t) erfüllt die Zeitkorrelationsfunktion den funktionalen Zusammenhang

$$F(t) \propto t^{\alpha} \tag{5.10}$$

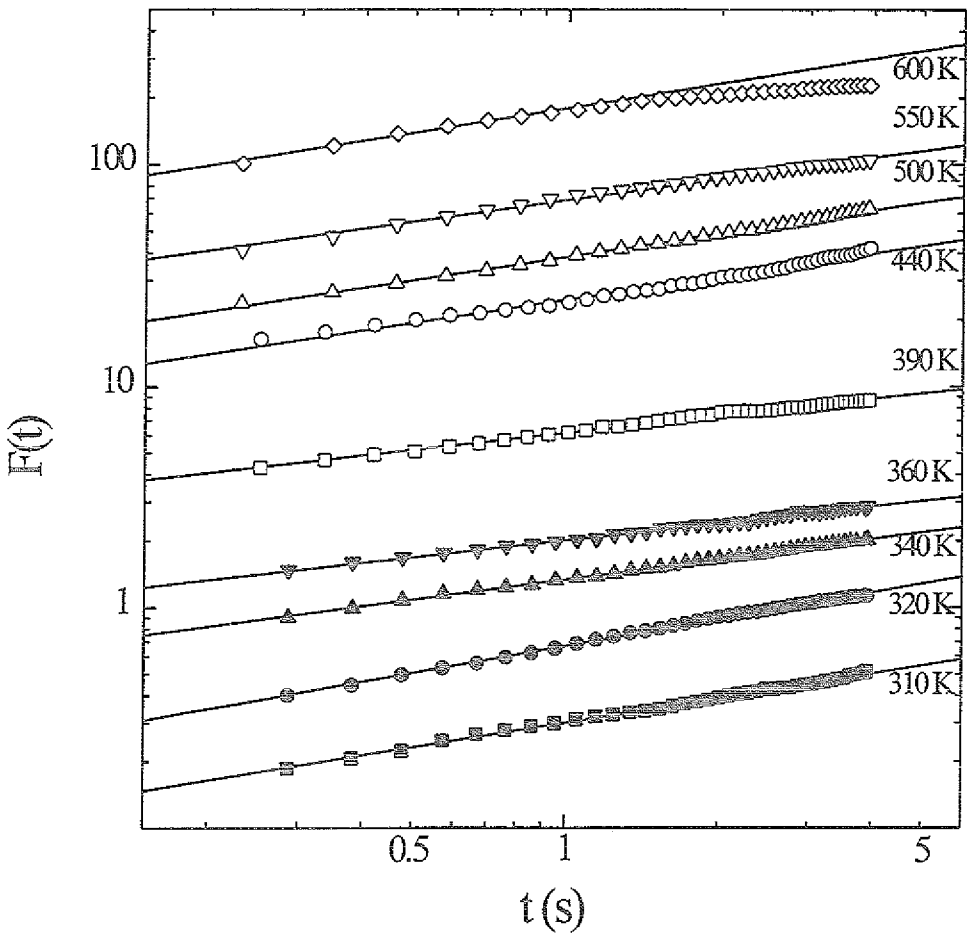


Abb. 5.6:
Doppelt logarithmische Auftragung der Zeitkorrelationsfunktion F(t) als Funktion der Zeit t für verschiedene Probentemperaturen. Die Daten mit schwarzen Symbolen wurden auf Cu (1 1 19) gemessen und die Daten mit offenen Symbolen auf Cu (1 1 79). Die Werte von F(t) sind auf den Abstand nächster Nachbarn auf der (001)-Fläche von 2.55 Å normiert.

Die Steigung der Ausgleichsgeraden in Abb. 5.6 variiert mit der Temperatur im Bereich von 300 bis 600 K zwischen 0.25 und 0.41. Wir unterscheiden grob drei Temperaturbereiche: Im Bereich kleiner Temperaturen, $310 \leq T < 360$ K, sinkt der Exponent langsam von $\alpha = 0.41$ auf $\alpha = 0.30$, und es gilt $F(t) < 1$. Für $360 \leq T \leq 400$ K ist $\alpha \approx 0.25$. In diesem Bereich gilt $F(t) \gtrsim 1$. Mit wachsender Temperatur steigt auch der Exponent wieder, und sein Wert ist $\alpha \approx 0.33$. Gleichzeitig erfüllen die Fluktuationen die Bedingung $F(t) >> 1$.

Die Tabelle 5.1 gibt die Exponenten auf Cu (1 1 19) und Cu (1 1 79) an, die aus Abb. 5.6 bestimmt wurden.

T (K)	310	320	340	360	390	440	500	550	600
α	0.37	0.41	0.30	0.25	0.26	0.35	0.35	0.32	0.37
F(t)	< 1	< 1	< 1	~ 1	~ 1	>> 1	>> 1	>> 1	>> 1

Tabelle 5.1:
Exponent α des Zeitgesetzes der Stufenfluktuationen auf Cu (1 1 19) und Cu (1 1 79), $F(t) \propto t^{\alpha}$, im Temperaturbereich von 310 bis 600 K.

Zur Bestimmung von F(t) auf der Cu (1 1 79)-Fläche haben wir RTM-Aufnahmen verwendet, wie sie in Abb. 5.1 dargestellt sind. Die Stufen haben jeweils einen Abstand von etwa 100-200 Å. Außerdem erkennen wir, daß bei 600 K die Fluktuationen in der Größenordnung der Terrassenbreite liegen. Damit gelangen beide Stufen jeweils in den Bereich der entropischen Repulsion der anderen Stufe. Da die Stufen sich aus energetischen Gründen nicht kreuzen dürfen, wird die Fluktuation beider Stufen eingeschränkt. Für die lineare Regression der Daten bei T = 600 K in Abb. 5.6 haben wir nur die Datenpunkte berücksichtigt, die noch keine systematische Abweichung vom linearen Verlauf zeigten.

Der Fehler in den Steigungswerten aus Tabelle 5.2 liegt bei etwa 10-30%. Er entsteht nicht aufgrund einer unzureichenden Statistik, sondern aufgrund der lokalen Schwankungen der Fluktuationen auf der Probe durch restliche Verunreinigungen und ist damit systematischer Natur. Der hohe Fehler bewirkt jedoch, daß zwischen den Exponenten 0.25 und 0.33 im Experiment nicht wirklich unterschieden wird. Der Anstieg des Exponenten z. B. im Temperaturbereich oberhalb von 400 K mag deshalb ohne Bedeutung sein. Wir werden im Abschnitt 5.3 auf diesen Punkt eingehen.

Als Vergleich zu den gemessenen F(t)-Werten wollen wir nun auch die Ortskorrelationsfunktion F(y) betrachten, wie sie auf Cu (1 1 13) für verschiedene Temperaturen gemessen wurde. Auf dieser Fläche wurde die Zeitkorrelationsfunktion F(t) nicht gemessen. Wir haben aber bereits erläutert, daß oberhalb von etwa 320 K die Zeitfluktuationen in konventionellen Tunnelbildern überwiegen. Damit sollte F(y) im Bereich hoher Temperaturen einem Potenzgesetz

$$F(y) \propto y^{\alpha} \tag{5.11}$$

gehorchen. Abb. 5.7 ist eine doppelt logarithmische Auftragung von F(y) auf der (1 1 13)-Fläche in einem Temperaturbereich zwischen 310 und 370 K. Die Daten zeigen ein lineares Verhalten, wenngleich die Streuung der Daten bei 360 und 370 K sehr groß ist. Tabelle 5.2 gibt die Steigungen der Ausgleichsgeraden an, wie sie aus Abb. 5.7 bestimmt wurden.

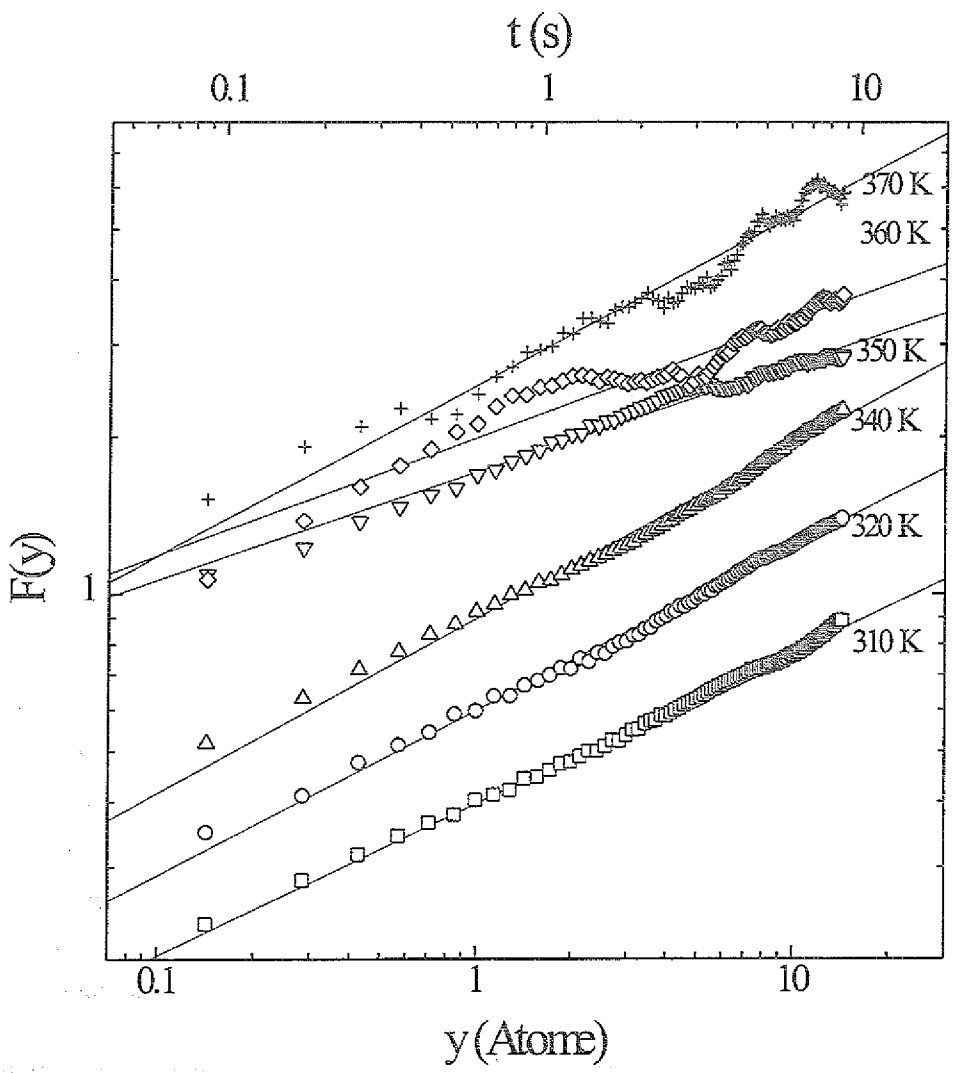


Abb. 5.7:
Doppelt logarithmische Auftragung der Ortskorrelationsfunktion F(y) für Cu (1 1 13).

T (K)	310	320	340	350	360	370
α	0.29	0.31	0.33	0.21	0.23	0.33
F(t)	< 1	< 1	<1	~ 1	~1	>> 1

Tabelle 5.2:
Exponent α der Ortskorrelationsfunktion auf Cu (1 1 13), $F(y) \propto y^{\alpha}$, im Temperaturbereich von 310 bis 370 K. Die Exponenten wurden aus den Ausgleichsgeraden der doppelt logarithmischen Auftragung von F(y) in Abb. 5.7 ermittelt.

5.3 Das Temperaturverhalten von F(t)

Das Temperaturverhalten von F(t) ist das eines aktivierten Prozesses. Um die Aktivierungsenergie zu bestimmen, haben wir die Zeitkorrelationsfunktion für jede Temperatur mit einem universalen Potenzgesetz

$$F(t) = c(T)\, t^{1/4} \tag{5.12}$$

angepaßt. c(T) ist dabei ein temperaturabhängiger Faktor, der sich schreiben läßt als

$$c(T) = c_0\, e^{-\beta E_t} \tag{5.13}$$

und damit

$$F(t) = c_0\, e^{-\beta E_t}\, t^{1/4} \tag{5.14}$$

Durch die Annahme eines universalen Exponenten $\alpha = 0.25$ für alle Temperaturen machen wir einen geringfügigen Fehler, der jedoch für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Fluktuationen vernachlässigbar ist. Abb. 5.8 zeigt die Arrhenius-Auftragung des Faktors c(T) aus Gl. (5.13).

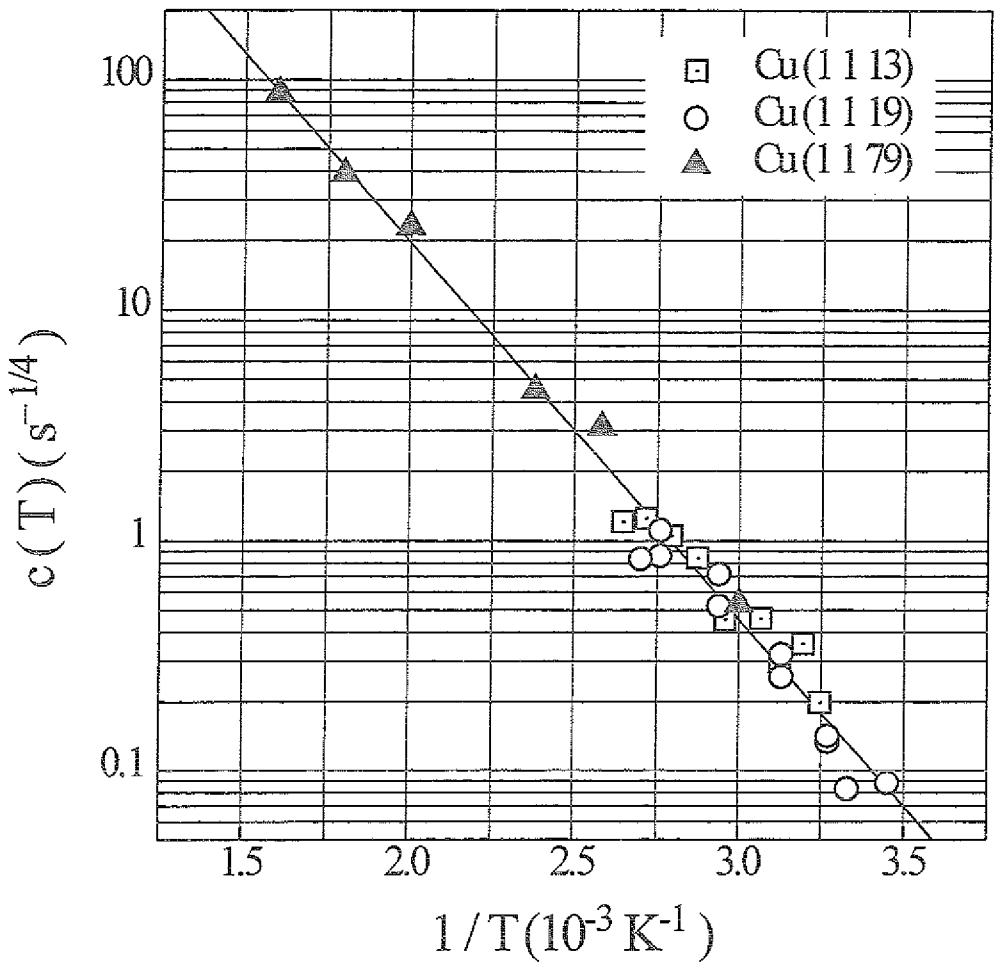


Abb. 5.8:
Arrhenius-Auftragung des Faktors c(T) aus Gl. (5.13). Die Datenpunkte stammen aus Messungen der Stufenfluktuationen auf Cu (1 1 13), (1 1 19) und (1 1 79).

In der Arrhenius-Auftragung werden die Datenpunkte aller drei Flächen durch eine gemeinsame Ausgleichsgerade angepaßt. Die Steigung dieser Geraden beträgt

$$E_t = 3760 \pm 100\,\mathrm{K} \tag{5.15}$$

Aus dem Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden ergibt sich der Vorfaktor c_0 zu

$$c_0 \approx 35485 \pm 12290\ \mathrm{s}^{-1/4} \tag{5.16}$$

Die Daten im Temperaturbereich oberhalb von 390 K stammen ausschließlich von der (1 1 79)-Fläche. Um sicher zu sein, daß in der Tat eine einheitliche Steigung für alle drei Flächen existiert, wurde ein Datenpunkt von der (1 1 79)-Fläche bei 330 K aufgenommen. Im Rahmen der Streuung fallen die Meßwerte des Faktors c(T) dort für die drei Flächen zusammen. (Der Übersichtlichkeit wegen, ist die Zeitkorrelationsfunktion F(t) bei dieser Temperatur in Abb. 5.6 jedoch nicht aufgetragen.)

Die einheitliche Aktivierungsenergie der Stufenfluktuationen auf allen Flächen weist auf eine wichtige Tatsache hin. Die Wechselwirkung zwischen Stufen auf den aktivierten Prozeß ist vernachlässigbar. Der mittlere Stufenabstand der (1 1 13)-Fläche zum Beispiel ist 16.6 Å, auf der (1 1 79)-Fläche hingegen 100.7 Å. Trotz der starken Fluktuationen auf dieser Fläche bei hohen Temperaturen beeinflussen die Nachbarstufen den aktivierten Prozeß nicht wesentlich.

Die Arrhenius-Auftragung des Faktors c(T) liefert uns desweiteren den Hinweis darauf, daß die Variation des Exponenten α des Zeitgesetzes im Bereich hoher Temperaturen wahrscheinlich auf der Meßungenauigkeit beruht. Im Bereich niedriger Temperaturen jedoch messen wir einen wirklichen Übergang von α. Wir diskutieren zunächst den Bereich hoher Temperaturen und anschließend im Abschnitt 5.3.2 den Bereich niedriger Temperaturen.

5.3.1 Hohe Temperaturen

In Kapitel 2 hatten wir dargestellt, daß der Exponent α des Zeitverhaltens der Fluktuationen von der Art des Massentransportes abhängt. Die experimentell gefundenen Exponenten sind im Rahmen der Streuung sowohl mit $\alpha = 0.25$, was einer Diffusion von Atomen entlang der Stufe entspricht (Gl. 2.7), als auch mit $\alpha = 0.33$ in Übereinstimmung sind, wobei dieser Exponent bei einem Austausch von Atomen mit der Terrasse bei gleichzeitiger geringer Diffusion auf der Terrasse auftritt (Gl. 2.6). Die Arrhenius-Auftragung in Abb. 5.8 besagt jedoch, daß der experimentell meßbare, graduelle Übergang von $\alpha = 0.25$ für $F(t) \gtrsim 1$ nach $\alpha = 0.33$ für $F(t) >> 1$ kein Übergang von einem Typ von Massentransport zum anderen ist. Aufgrund der steigenden Temperaturen läge dieser Schluß nahe. Ein Massenaustausch zwischen Stufe und Terrasse erfordert jedoch eine höhere Aktivierungsenergie als die reine Diffusion entlang der Stufe. Wir würden demnach in der Arrhenius-Auftragung eine Änderung in der Steigung der Ausgleichsgeraden erwarten. Diese Änderung würde deutlich sein, wie wir leicht aus der Kohäsionsenergie abschätzen können: Das Verhältnis der Konzentration von Adatomen auf der Terrasse c_{Terr} zu der Konzentration von Adatomen an der Stufe c_{Ad} ist

$$\frac{c_{Terr}}{c_{Ad}} \sim e^{-\beta\Delta E} \tag{5.17}$$

Dabei ist ΔE die Differenz der Energien zur Bildung von Adatomen auf der Terrasse bzw. an der Stufenkante. Im Modell nächster Nachbarn ist ΔE näherungsweise die zweifache Bildungsenergie von Kinken, also

$$\frac{c_{Terr}}{c_{Ad}} \sim e^{-2\beta\varepsilon} \tag{5.18}$$

Wir setzen Gl. (5.18) in die Ausdrücke der Zeitkorrelationsfunktion (2.6) und (2.7) ein und erhalten

$$\frac{F(t)^{Terr}}{F(t)^{Ad}} \sim \frac{(c_{Terr})^{1/3}}{(c_{Ad})^{1/4}} = e^{-\frac{2}{3}\beta\varepsilon}\,(c_{Ad})^{1/12} \tag{5.19}$$

Die Konzentration von Adatomen an der Stufe c_{Ad} setzen wir im Rahmen des nächsten Nachbar-Modells näherungsweise gleich der quadratischen Konzentration von Kinken. Damit folgt

$$\frac{F(t)^{Terr}}{F(t)^{Ad}} \sim e^{-\frac{5}{6}\beta\varepsilon} \tag{5.20}$$

Gewinnt demnach der Massenaustausch mit der Terrasse für die Stufenfluktuationen an Bedeutung, so erwarten wir eine Änderung der Steigung in der Arrhenius-Auftragung von c(T) in Abb. 5.8 in der Größenordnung der Kinkenenergie. Im Experiment liegt die Änderung der Steigung von c(T) im Temperaturbereich bis 600 K in der Größenordnung von weniger als 100 K. Demzufolge sehen wir nicht das Einsetzen eines neuen Prozesses des Massentransportes für F(t) >> 1. Es sollte sich deshalb nur um eine Schwankung im Exponenten aufgrund der experimentellen Ungenauigkeit handeln. In jedem Fall ist eine Anpassung der Korrelationsfunktionen durch einen Exponentialterm mit universalem Exponenten gerechtfertigt.

5.3.2 Niedrige Temperaturen

Wir zeigen nun, daß im unteren Temperaturbereich, wo $F(t) < 1$ gilt, ein Übergang des Exponenten α der Zeitabhängigkeit von Stufenfluktuationen statt findet. Der Nachweis erfolgt anhand von Monte Carlo Simulationen der Zeitkorrelationsfunktion.

Wir haben in Kapitel 4 gezeigt, daß in Simulationen der Beitrag schneller Ereignisse nicht vernachlässigbar ist. F(t) hat in Simulationen die Form

$$F(t) = \text{const.} + t^{\alpha} \tag{5.21}$$

Der korrekte Zeitexponent läßt sich also nur nach dem Abzug dieses Beitrages von den simulierten Werten von F(t) bestimmen. Wir berechnen nun den Beitrag schneller Ereignisse zu F(t). Adatome bzw. Leerstellen liefern genau dann den Beitrag 1 zu F(t), wenn die Rasterzeile entweder zu Beginn oder am Ende des Beobachtungszeitraumes durch den Stufendefekt verläuft. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist gerade zweimal die Konzentration der Defekte bei gegebener Temperatur. Im Gleichgewicht ist die Konzentration von Adatomen und Leerstellen dieselbe und beträgt unter der Annahme Nächster-Nachbar-Wechselwirkung

$$c_{Ad} = c_{Leer} = e^{-2\beta\varepsilon}\,\frac{1-e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \tag{5.22}$$

Demnach ist der gemeinsame Beitrag der Adatome und Leerstellen zu F(t)

$$F(t)_{Ad} = F(t)_{Leer} = 2e^{-2\beta\varepsilon}\,\frac{1-e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \tag{5.23}$$

Blinker springen zwischen zwei möglichen Konfigurationen hin und her. Wie wir bereits in Abb. 4.5 gezeigt haben, gibt es vier mögliche Positionen, die eine Rasterzeile zu Beginn und am Ende eines Meßzeitraumes relativ zu einem Blinker eines Vorzeichens einnehmen kann. Es gibt demnach insgesamt 8 mögliche Konfigurationen. Ein Blinker nimmt am Ende jeweils mit der Wahrscheinlichkeit 1/2 dieselbe oder die jeweils andere Konfiguration im Vergleich zum Beginn ein. Die Wahrscheinlichkeit

$P_{Blinker}$, ein solches Ereignis zu registrieren haben wir bereits in Kapitel 4 bestimmt. Es gilt nach Gl. (4.4)

$$P_{Blinker} = 4\,\frac{e^{-2\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \tag{5.24}$$

Dabei haben wir verwendet, daß in der Simulation $\nu_d\tau$ formal zu $e^{-\beta E_d}\cdot m_c$ gesetzt wird, und in Gl. (5.24) für $E_d = 0$ K gerade $\nu_d\tau = 1$ ist. Diese Annahme gilt ausschließlich für nicht zu hohe Temperaturen, da sonst die Blinker nach dem ersten Monte-Carlo Schritt ihren Sättigungswert noch nicht erreicht haben. Der Beitrag der Blinker zu F(t) ist

$$F(t)_{Blinker} = 4\,\frac{e^{-2\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \tag{5.25}$$

Für den Gesamtbeitrag schneller Ereignisse zu F(t) folgt dann

$$F(t)_{schnell} = 4e^{-2\beta\varepsilon}\,\frac{2-e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \tag{5.26}$$

In Gl. (5.21) wird die Konstante durch den Ausdruck für $F(t)_{schnell}$ ersetzt, also

$$F(t) = 4e^{-2\beta\varepsilon}\,\frac{2-e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} + t^{\alpha} \tag{5.27}$$

Abb. 5.9 zeigt zwei doppelt logarithmische Auftragungen simulierter F(t)-Werte für (a) $500 \le T \le 1250$ K, $E_a = 3000$ K, $E_d = 0$ K und (b) $606 \le T \le 1110$ K, $E_a = 6100$ K, $E_d = 5200$ K. In beiden Simulationen wurde angenommen, daß der Massentransport ausschließlich entlang der Stufen erfolgt. F(t) sollte also einem Zeitgesetz mit Exponenten 0.25 folgen. Die Datenpunkte repräsentieren die simulierten Werte von F(t) inklusive des Beitrages der schnellen Ereignisse. Dies führt in der doppelt logarithmischen Auftragung dazu, daß F(t) kein lineares Verhalten zeigt. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen nach Gl. (5.27) gemäß dem kleinsten Fehlerquadrat dar. Die Werte für α sind für die jeweiligen Zeitkorrelationsfunktionen

abgebildet. Im Rahmen beider Simulationen wird deutlich, daß ein Übergang im Exponenten von etwa 0.5 im Bereich kleiner Fluktuationen bis etwa 0.25 für $F(t) \gtrsim 1$ erfolgt. Liegt die Größenordnung von F(t) zwischen diesen beiden Grenzen, so erfolgt ein gradueller Übergang von α, im Rahmen dessen der Exponent auch den Wert 0.33 annehmen kann, obwohl kein Austausch von Atomen mit der Terrasse stattfindet.

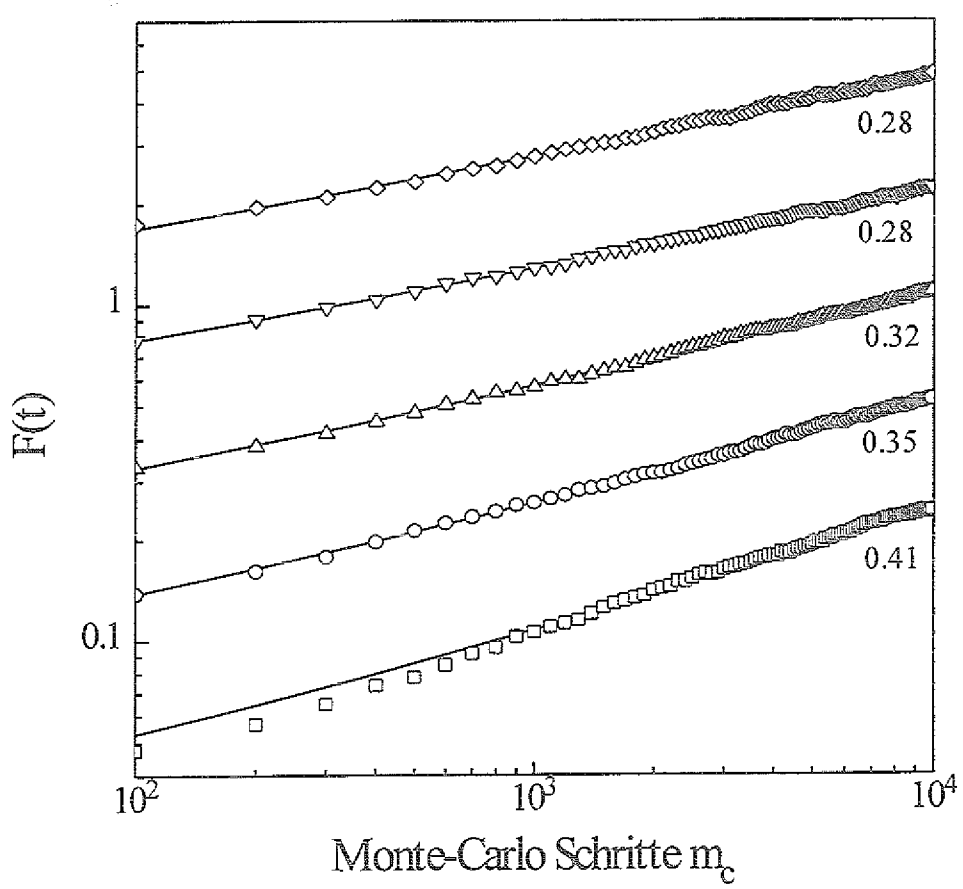


Abb. 5.9(a):

Monte-Carlo Simulation der Zeitkorrelationsfunktion für verschiedene Temperaturen: T = 500 K, 588 K, 714 K, 909 K, 1250 K; E_a = 3000 K, E_d = 0 K, ε = 1500 K. Die Ausgleichsfunktionen an die simulierten Daten von F(t) wurden jeweils in der linearen Darstellung gemäß Gl. (5.27) ermittelt.

Die gute Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Resultaten für F(t) im unteren Temperaturbereich ist ein weiterer Nachweis dafür, zusätzlich zur Diskussion der Arrhenius-Auftragung von c(T) im Abschnitt 5.3.1, daß auf vizinalen Kupferflächen mit den Indizes (11n) in der Tat der Massentransport entlang der Stufen erfolgt.

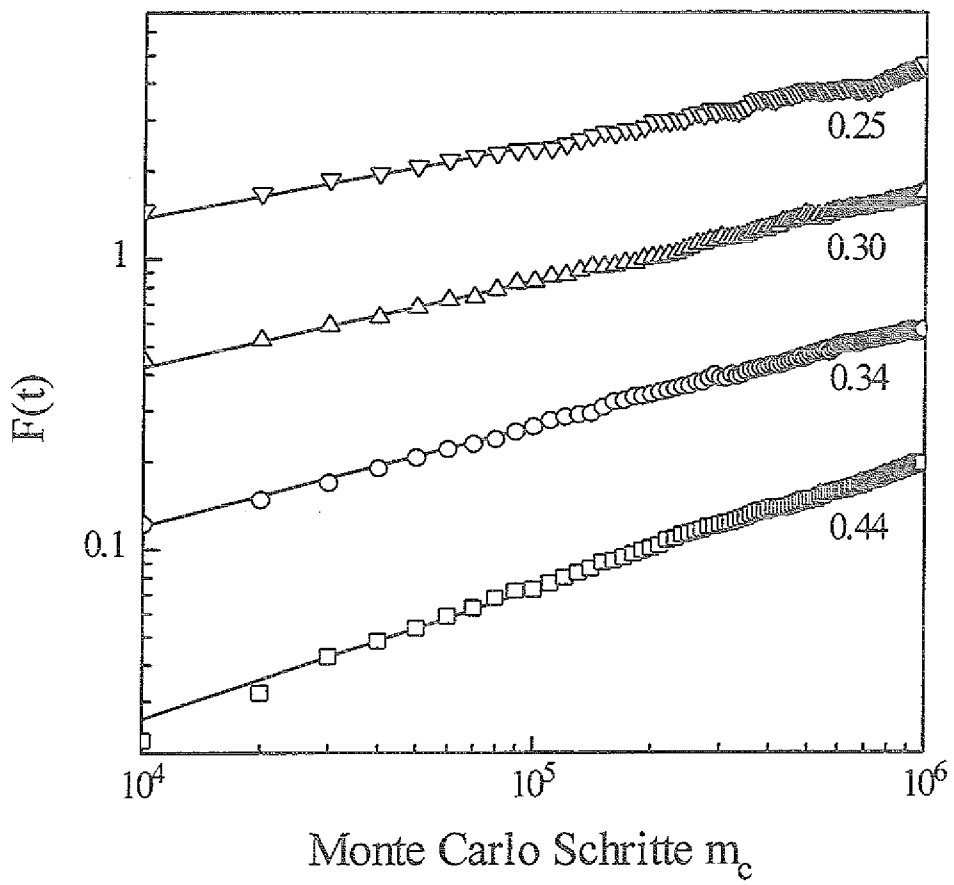


Abb. 5.9(b):
Monte-Carlo Simulation der Zeitkorrelationsfunktion für verschiedene Temperaturen: T = 606 K, 714 K, 870 K, 1110 K; E_a = 6100 K, E_d = 5200 K, ε = 1500 K.

5.4 Die Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Adatomen entlang der Stufenkante

Aus dem gemessenen Temperaturverhalten von F(t), bestimmen wir nun die Aktivierungsenergie E_{Diff} für die Diffusion von Adatomen entlang der Stufenkante. Nach Gl. (2.32) ist das Zeitgesetz der Stufenfluktuationen für den Fall, daß die Bewegung der Atome entlang der Stufenkante erfolgt:

$$F(t) \approx 0.464 \left(b^2\right)^{3/4} (c_d D)^{1/4}\, t^{1/4} \tag{5.28}$$

Für die Diffusität b^2 und die Konzentration von Adatomen an der Stufenkante gilt unter der Annahme Nächster-Nachbar-Wechselwirkung näherungsweise

$$b^2 = \frac{2}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} - 2} \quad \text{und} \quad c_d = e^{-2\beta\varepsilon}\,\frac{1-e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \tag{5.29}$$

Für den Fall $\varepsilon >> \beta^{-1}$ gilt für die Diffusität b^2 und für die Bildungsenergie von Adatomen an der Stufenkante

$$b^2 \approx P_k = 2e^{-\beta\varepsilon} \quad \text{und} \quad c_d \approx \left(\frac{P_k}{2}\right)^2 = e^{-\beta(2\varepsilon)} \tag{5.30}$$

Im Experiment wurde F(t) bis zu einer Probentemperatur von 600 K gemessen. Dort sind die Näherungen in Gl. (5.30) nicht zulässig. In Tabelle 5.4 sind einige Werte für b^2, P_k, $P_k^2/4$ und c_d als Funktion der Temperatur im experimentell relevanten Temperaturbereich für $\varepsilon = 1486$ K angegeben.

In Abb. 5.10 sind die mit Hilfe von Gl. (5.29) berechneten Werte für b^2 und c_d jeweils im Vergleich zu P_k bzw. P_k^2 zwischen T = 290 K und T = 600 K aufgetragen. Während die Größen P_k und P_k^2 in der Arrhenius-Auftragung einen linearen Verlauf aufweisen, weichen b^2 und c_d von dem linearen Verlauf durch eine nahezu unmerkliche Krümmung nach oben bzw. unten ab. Dies führt bei Anpassung der Werte für die Diffusität und die Konzentration von Adatomen durch eine Gerade zu einer geringfügig erhöhten bzw. erniedrigten effektiven Aktivierungsenergie im Temperaturbereich zwischen 290 und 600 K. Für die effektiven Aktivierungsenergien ergeben sich die Werte $\varepsilon_{b^2} = 1570$ K und $\varepsilon_{c_d} = 2890$ K.

T (K)	290	360	440	500	600
b^2	0.012	0.033	0.073	0.114	0.200
P_k	0.012	0.032	0.068	0.102	0.168
$P_k^2/4$ (10^{-4})	0.35	2.60	11.66	26.22	70.60
c_d (10^{-4})	0.34	2.52	10.89	23.66	59.65

Tabelle 5.4:
In der Nähe von Raumtemperatur lassen sich die Diffusität b^2 und die Konzentration von Adatomen c_d durch die Konzentration von Kinken P_k bzw. durch $P_k^2/4$ sehr gut annähern. Im Experiment wurden die Fluktuationen bis zu einer Temperatur von 600 K gemessen. Zu höheren Temperaturen hin sind die Näherungen für die Diffusität und die Adatomkonzentration nicht mehr zulässig.

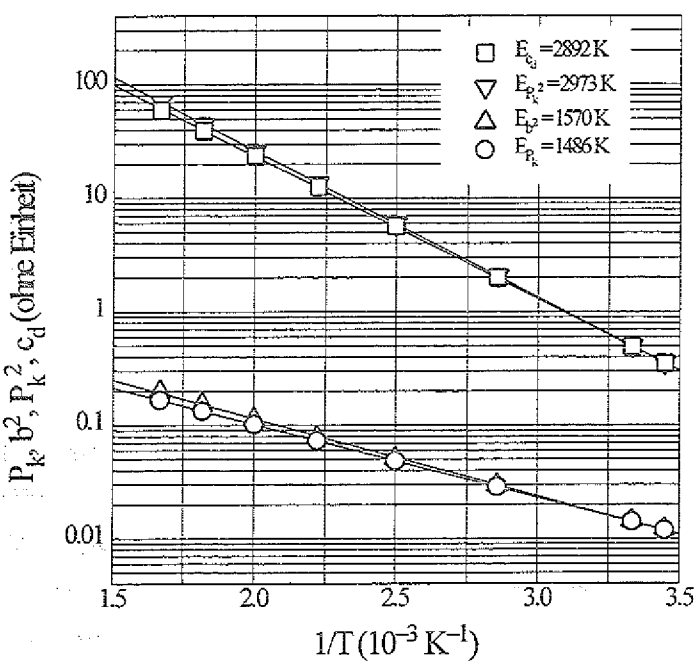


Abb. 5.10:
Arrhenius-Auftragung der Diffusität b^2, der Konzentration von Kinken P_k, $P_k^2/4$ und der Konzentration der Adatome an der Stufenkante c_d jeweils im Temperaturbereich von 290 bis 600 K. Die Näherungen aus Gl. (5.30) gelten nur für kleine Temperaturen.

Gl. (5.30) schreiben wir mit Hilfe von ε_{b^2} und ε_{c_d} nun in folgender Form

$$b^2 \approx 2e^{-\beta\varepsilon_{b^2}} \quad \text{und} \quad c_d \approx e^{-\beta\varepsilon_{c_d}} \tag{5.31}$$

Und damit folgt aus Gl. (5.28)

$$F(t) \approx 0.464 \left(2e^{-\beta\varepsilon_{b^2}}\right)^{3/4} \left(e^{-\beta\varepsilon_{c_d}}\right)^{1/4} D^{1/4}\, t^{1/4} \tag{5.32}$$

Die Diffusionskonstante D läßt sich schreiben als

$$D = D_0\, e^{-\beta E_{Diff}} \tag{5.33}$$

Also gilt für F(t)

$$F(t) \approx 0.464 \left(2e^{-\beta\varepsilon_{b^2}}\right)^{3/4} \left(e^{-\beta\varepsilon_{c_d}}\right)^{1/4} D_0^{1/4}\, e^{-\beta\frac{E_{Diff}}{4}}\, t^{1/4} \tag{5.34}$$

Unter Verwendung von Gl (5.13) folgt dann mit der Näherung $0.464 \cdot 2^{3/4} \sim 1$:

$$c_0 \exp(-\beta E_t) \approx D_0^{1/4} \exp\left(-\beta \frac{3\varepsilon_{b^2} + \varepsilon_{c_d} + E_{Diff}}{4}\right) \tag{5.35}$$

Ein Koeffizientenvergleich in Gl (5.35) ergibt für den präexponentiellen Faktor D_0

$$D_0 \approx c_0^4 = 10^{18.0\pm0.5}\ s^{-1} \tag{5.36}$$

und für die Diffusionsenergie E_{Diff}

$$E_{Diff} \approx 4E_t - 3\varepsilon_{b^2} - \varepsilon_{c_d}$$
$$E_{Diff} \approx 7440 \pm 400\,K \tag{5.37}$$

Der Wert für D_0 ist überraschend hoch. Wir können diesen Wert mit den im vorangegangenen Kapitel bestimmten präexponentiellen Faktoren ν_a^0 und ν_d^0 vergleichen. Ihre Werte liegen in der Größenordnung von 10^9 - 10^{10}, und sind damit erheblich geringer. Der Fehler von E_{Diff} ergibt sich durch die Fehlerfortpflanzung der statistischen Fehler der effektiven Aktivierungsenergien ε_{b^2} und ε_{c_d} und der Aktivierungsenergie der Fluktuationen E_t.

Wir haben bisher in diesem Kapitel gezeigt, daß auf Kupfervizinalflächen der Orientierung (11n) im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600 K das Zeitverhalten der Stufenfluktuationen einem Potenzgesetz mit dem Exponenten 1/4 folgt. Dieser Exponent besagt, daß die mit den Stufenfluktuationen verbundene Diffusion von Atomen überwiegend entlang der Stufen erfolgt. Über die Temperaturabhängigkeit der Fluktuationen haben wir eine Aktivierungsenergie von E_t = 3760 K für die Zeitkorrelationsfunktion bestimmt. Auf der Basis der makroskopischen Theorie konnten wir die Aktivierungsenergie E_{Diff} des Diffusionskoeffizienten ermitteln. Offen blieb die Frage, welche mikroskopische Bedeutung E_{Diff} besitzt: Mit anderen Worten, läßt sich E_{Diff} durch die Energien E_d, E_a, die wir aus der Intervallverteilung $P(\kappa,\tau)$ erhielten, und durch die Kinkenenergie ε in eindeutiger Weise ausdrücken? Im folgenden Abschnitt werden wir die Lücke zwischen dem makroskopischen und dem mikroskopischen Bild der Stufenfluktuationen schließen. Wir bestätigen damit gleichermaßen, daß unsere neue mikroskopische Theorie in Übereinstimmung mit der bekannten Theorie für die Zeitkorrelationsfunktion ist. Einer Arbeit von Natori und Godby folgend [44] werden wir eine Interpretation der simulierten als auch der experimentellen Daten darlegen.

5.5 Die Diffusionskonstante des Massentransportes E_{Diff}

Nachdem im Verlauf dieser Arbeit sichergestellt wurde, daß wir uns mit unseren experimentellen Resultaten auf den Kupferflächen im Bereich des Massentransportes entlang der Stufen befinden, können wir die Gl. (5.28) in Bezug auf die eingehenden Aktivierungsenergien näher analysieren. Aus den experimentellen Daten der Zeitkorrelationsfunktion F(t) haben wir aus Abb. 5.8 die Aktivierungsenergie E_t = 3760 ± 90 K bestimmt. Auf der rechten Seite der Gleichung sind drei Größen mit einer Aktivierungsenergie behaftet. Für die Diffusität b^2 und die Konzentration der Adatome

haben wir effektive Aktivierungsenergien ε_{b^2} und ε_{c_d}. Durch Einsetzen in Gl. (5.28) ergab sich die Aktivierungsenergie der Diffusionskonstante D zu $E_{Diff} = 7440 \pm 400$ K. Welche Bedeutung hat diese Energie?

Vergleichen wir E_{Diff} zunächst mit den im Stufenpotential auftretenden Energiebarrieren (Abb. 5.11). Die größte auftretende Energie ist $2\varepsilon + E_d$. Setzen wir für E_d den Wert 5200 K ein (Modell der Emission eines weiteren Atoms), so gilt $2\varepsilon + E_d = 8170 \pm 1000$ K. Dann liegt der Wert von E_{Diff} zwischen dieser Energie und der Diffusionsbarriere E_d. Dieses Resultat erscheint uns vernünftig. Verwenden wir $E_d = 4200$ K (Modell des Einfangs an einer benachbarten Kinke), so gilt $2\varepsilon + E_d = 7170 \pm 1000$ K. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen beide Werte mit E_{Diff} überein.

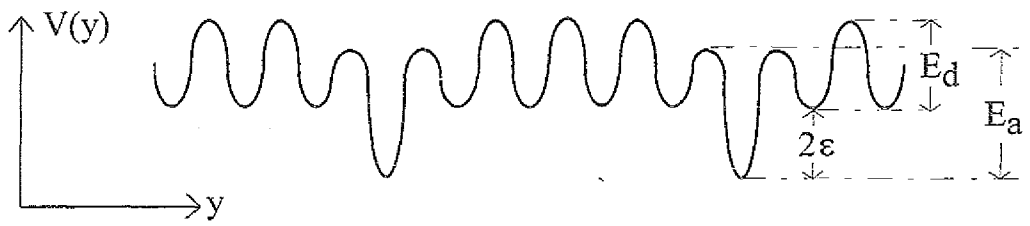


Abb. 5.11:
Experimentell bestimmter Verlauf des Potentials entlang der Stufen auf Cu (1 1 19). Aufgrund der reduzierten Barriere für die Emission eines Atoms von einer Kinke an die Stufenkante ist die größte auftretende Energiedifferenz $2\varepsilon + E_d$ größer als E_a.

Eine Arbeit von Natori und Godby liefert die Möglichkeit zu einer quantitativen Analyse. In dieser Arbeit wird der Diffusionskoeffizient D_{Tr} eines markierten Atoms (*"Tracer"*) auf einer gleichmäßig gestuften Oberfläche sowohl senkrecht als auch parallel zu den Stufenkanten ermittelt [44]. Die Tracerdiffusion senkrecht zu den Stufen im zweidimensionalen Problem reduziert sich im eindimensionalen Fall auf die Diffusion eines Atoms entlang einer Stufe mit gleichmäßig verteilten Kinken. Mit unserer Notation für die Aktivierungsenergien zeigt Abb. 5.12 eine Stufenkante mit einer Kinke und die auftretenden Sprungraten für die Diffusion. Γ_a und Γ_d sind die Sprungraten des Atoms aus einem Kinkenplatz auf einen benachbarten Stufenplatz bzw. von einem Stufenplatz auf einen benachbarten Stufenplatz. Der Schwoebelfaktor S berücksichtigt, daß für den Sprung über eine Kinke hinweg eine zusätzliche Barriere bestehen kann. Gilt $S > 1$, so handelt es sich um eine Erhöhung der Barriere, und ist $S < 1$, so ist die Barriere reduziert. In dem von Natori und Godby betrachteten Fall, ist ein möglicher Schwoebeleffekt asymmetrisch. Auf diesen Punkt werden wir später

eingehen. Unter der Annahme, daß die präexponentiellen Faktoren für alle Sprungraten gleich Γ_0 sind, gilt (siehe Abb. 5.12)

$$\Gamma_d = \Gamma_0 e^{-\beta E_d} \quad , \quad \Gamma_a = \Gamma_d e^{-2\beta\varepsilon} \quad \text{und} \quad S = \Gamma_0 \Gamma_a^{-1} e^{-\beta E_a} = e^{\beta(2\varepsilon + E_d - E_a)} \tag{5.38}$$

Um eine eventuelle Verwirrung des Lesers zu vermeiden, weisen wir an dieser Stelle darauf hin, daß die bisher in dieser Arbeit verwendete Emissionsfrequenz von einer Kinke ν_a mit einer Aktivierungsenergie E_a bei Natori und Godby dem Faktor $\Gamma_a S$ entspricht (vgl. Gl. (5.38)). Ist n der Abstand zwischen den Kinken, so ergibt sich der Diffusionskoeffizient des Tracers D_{Tr} zu [44]

$$D_{Tr} = \frac{n^2 \Gamma_d}{\left(n - 1 + \frac{1}{S}\right)\left(n - 1 + \frac{\Gamma_d}{\Gamma_a}\right)} \tag{5.39}$$

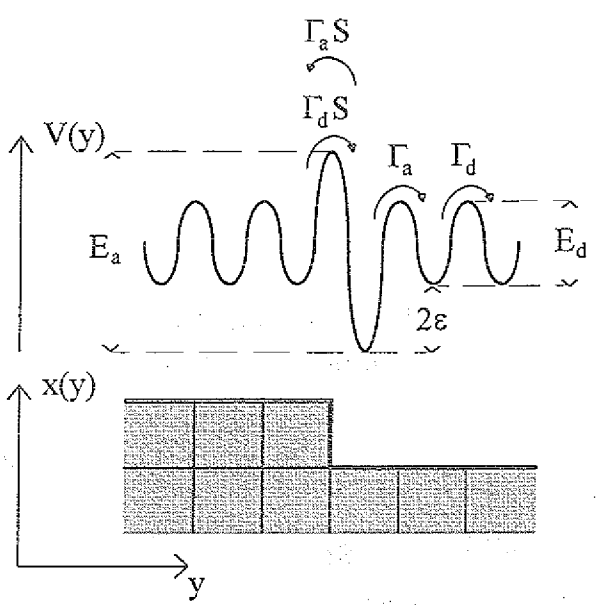


Abb. 5.12:
Potential und Sprungraten für die Diffusion auf einer gleichmäßig gestuften Oberfläche nach Natori und Godby [44] reduziert auf das eindimensionale Problem der Diffusion eines Atoms entlang einer Stufe mit gleichverteilten Kinken. Für den Sprung über eine Kinke hinweg existiert einseitig eine zusätzliche Barriere, die sowohl zu einer Erhöhung als auch zu einer Reduzierung der Potentialbarriere führen kann. Eingezeichnet ist nur der Fall einer Erhöhung. Die eingetragenen Energien folgen unserer eigenen Notation.

Die Energien ε, E_a und E_d betragen für die Diffusion entlang der Kupferstufen $\varepsilon \approx 1500$ K, $E_a \sim 6100$ K und $E_d \sim 5200$ K. Der Wert des Schwoebelfaktors beträgt nach Gl. (5.38) im Temperaturbereich von 300 bis 600 K zwischen $S \sim 1100$ und $S \sim 33$ und ist sehr viel größer als eins. Wir können demnach den Term $\frac{1}{S}$ in Gl. (5.39) vernachlässigen. Desweiteren ist es für die weitere Analyse von keiner Bedeutung, daß im Ansatz von Natori und Godby der Schwoebeleffekt nur einseitig vorliegt, während er im Experiment durchaus beiderseitig zu einer Reduzierung der Barriere führen kann. Der Abstand n ist von der Größenordnung der inversen Konzentration von Kinken, also $n \sim 10^2$. Der Term $\frac{\Gamma_d}{\Gamma_a}$ hat die Größenordnung P_k^{-2}, also $\sim 10^4$ (vgl. Gl. (5.38)). In Gl. (5.39) vernachlässigen wir deshalb im Nenner die Zahl 1 gegenüber n und n gegenüber $\frac{\Gamma_d}{\Gamma_a}$. Damit folgt

$$D_{Tr} \approx n\Gamma_a \tag{5.40}$$

Ersetzen wir den Abstand n der Kinken durch den mittleren Abstand $\langle n \rangle$ mit

$$\langle n \rangle = \frac{1}{P_k} \approx \frac{1}{2} e^{\beta\varepsilon} \qquad \text{für } \beta\varepsilon >> 1 \tag{5.41}$$

so folgt für den Diffusionskoeffizienten

$$D_{Tr} = \Gamma_a \langle n \rangle = \frac{1}{2}\Gamma_0 e^{-\beta(E_d+\varepsilon)} \tag{5.42}$$

Es ist sinnvoll, die Diffusionskonstante D aus der Zeitkorrelationsfunktion (Gl. (5.38)) mit dem Tracerdiffusionskoeffizienten entlang einer Stufen mit Kinken zu identifizieren. Solange die Konzentration von Adatomen an den Stufen klein ist, so ist der chemische Diffusionskoeffizient aus den makroskopischen Transportgleichungen (Gl. (3.22) bis (3.28)) gleich dem Tracerdiffusionskoeffizienten und E_{Diff} identisch mit der Aktivierungsenergie von D_{Tr}:

$$E_{Diff} = E_d + \varepsilon \tag{5.43}$$

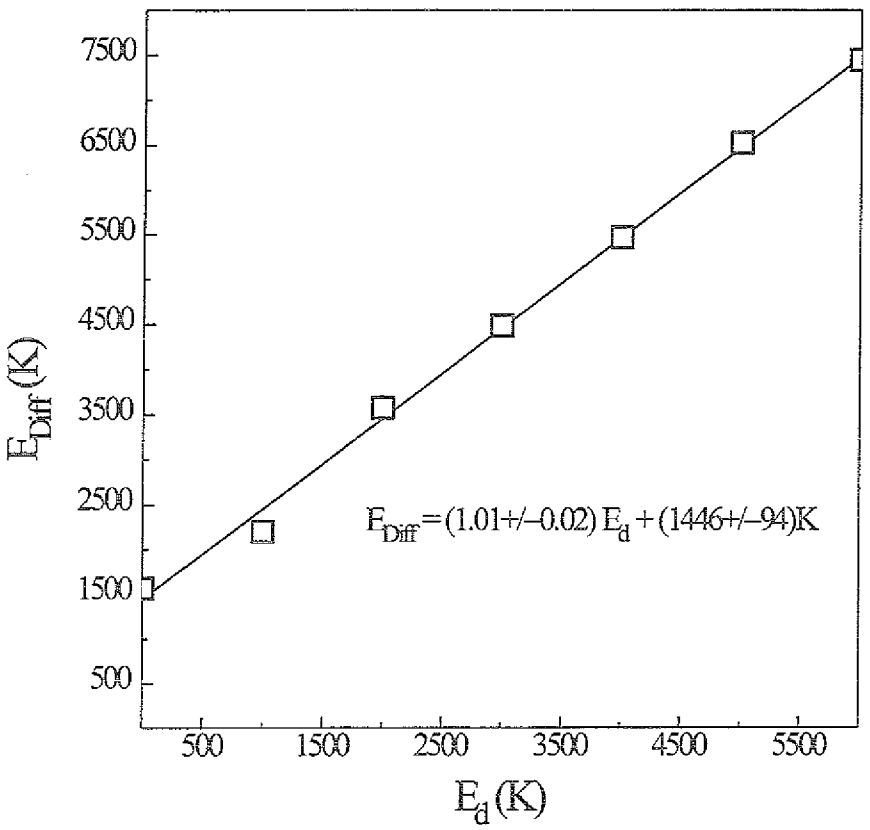


Abb. 5.13:
Simulierte Aktivierungsenergie des Tracerdiffusionskoeffizienten eines Atoms an einer Stufe als Funktion der Diffusionsbarriere E_d entlang der Stufenkante. Die Energie für die Emission von einer Kinke war zu $E_a = E_d + 2\varepsilon$ gesetzt. E_{Diff} wurde jeweils für einen Wert von E_d in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 625 K bestimmt.

Wir haben Gl. (5.43) mittels einer speziellen Monte-Carlo Simualtionen überprüft. Es wurde eine Stufe mit einer der Gleichgewichtskonzentration gemäßen Zahl von Kinken und einem einzelnen Adatom an der Stufenkante zunächst thermisch equilibriert. Anschließend wurde die quadratische Verschiebung des Adatoms entlang der Stufe als Funktion der Zeit bestimmt. Wir haben den Tracerdiffusionskoeffizienten eines markierten Atoms an einer Stufenkante in Abhängigkeit von E_d in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 625 K bestimmt. Dabei wurde stets $E_a = E_d + 2\varepsilon$ gesetzt. Nach unserer Definition bezeichnet y die Richtung parallel zur Stufenkante. Im Fall der eindimensionalen Diffusion eines Atoms entlang der Stufenkante ist der Tracerdiffusionskoeffizient definiert als:

$$D_{Tr} = 2t\left\langle\left(y_{Ad}(t) - y_{Ad}(0)\right)^2\right\rangle \tag{5.44}$$

Im Gegensatz zur Oberflächendiffusion auf einem quadratischen Gitter, mit jeweils vier nächsten Nachbarplätzen pro Gitterplatz, stehen bei der Diffusion entlang einer Stufe stets nur zwei nächste Nachbarplätze zur Verfügung. Aus diesem Grund tritt in Gl. (5.44) nur ein Faktor 2 anstatt 4 auf [45]. Abb. 5.13 zeigt E_{Diff} als Funktion der Diffusionsbarriere E_d. Die Datenpunkte liegen auf einer Geraden der Form

$$E_{Diff} = (1.006 \pm 0.026)E_d + (1446 \pm 94)K \tag{5.45}$$

Gl. (5.43) ist in den Simulationen demnach gut erfüllt, denn die Steigung der Geraden ist nahezu gleich eins und der Achsenabschnitt ist im Rahmen des Fehlers gleich der Bildungsenergie von Kinken ε. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit der Simulation können wir nun Gl. (5.43) ebenfalls auf das experimentelle Resultat anwenden. Setzen wir die experimentellen Werte für E_{Diff}, E_d und ε ein, so ergibt sich

$$(7440 \pm 400)K \overset{!}{=} (5200 \pm 1000)K + (1486 \pm 40)K \approx (6690 \pm 1000)K \quad \text{(Emission)}$$

bzw. (5.46)

$$(7440 \pm 400)K \overset{!}{=} (4200 \pm 1000)K + (1486 \pm 40)K \approx (5690 \pm 1000)K \quad \text{(Einfang)}$$

Gl. (5.46) ist für E_d = 5200 K innerhalb der Fehlergrenzen von 1000 K gut erfüllt. Für E_d = 4200 K gibt es auch unter Berücksichtigung des Fehlers keine Übereinstimmung.

Wir haben in diesem Kapitel gezeigt, daß die Aktivierungsenergie E_{Diff} der Diffusionskonstanten D gleich der Aktivierungsenergie des Tracerdiffusionskoeffizienten für die Bewegung eines Atoms entlang der Stufenkanten ist. E_{Diff} ist gleich der Summe aus der Energiebarriere zwischen benachbarten Stufenplätzen E_d und der Bildungsenergie von Kinken ε. Das theoretische Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn wir bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie E_d für die Langzeit-Ereignisse das Modell der Emission eines weiteren Atoms zugrunde legen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben mit dieser Arbeit erstmalig ein vollständiges Verständnis der plötzlichen Sprünge in der Position fluktuierender, monoatomarer Stufen auf Kupferoberflächen in Tunnelbildern erzielt. Es wurde gezeigt, daß diese Sprünge nicht durch sogenannte schnelle Ereignisse, wie z. B. die Diffusion von Adatomen entlang der Stufenkante, hervorgerufen wird, sondern ausschließlich durch das Hüpfen von Kinken. Das Hüpfen der Kinken ist eine Folge zweier unterschiedlicher atomarer Basisprozesse an der Stufenkante, Rückkehr-Ereignisse und Langzeit-Ereignisse. Im ersten Prozeß wird ein Atom von einer Kinke emittiert und kehrt nach einigen zufälligen Diffusionsschritten entlang der Stufe zur ursprünglichen Kinke zurück. Langzeit-Ereignisse entstehen durch die Nicht-Rückkehr emittierter Atome. Wir konnten zeigen, daß die Nicht-Rückkehr der Atome überwiegend durch die Emission eines weiteren Atoms derselben Kinke hervorgerufen wird, bevor das erste Atom wieder an der Kinke angekommen ist und nicht durch den Einfang des emittierten Atoms an einer benachbarten Kinke.

Die Identifizierung der atomaren Basisprozesse an der Stufenkante ist aufgrund der neuartigen Analysemethode der Intervallverteilung von Stufensprüngen fluktuierender Stufen in Tunnelbildern möglich, die im Rahmen dieser Dissertation entwickelt wurde. Wir haben auf Kupfervizinalflächen (11n) die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\kappa,\tau)$ bestimmt, κ Rasterzeilen zwischen aufeinanderfolgenden Stufensprüngen zu finden. Die Intervallverteilungen weisen unabhängig von der Temperatur und von der Rastergeschwindigkeit zwei charakteristische Bereiche auf. Im Bereich langer Intervalle hat die Verteilung einen exponentiellen Verlauf. Für kurze Intervalle folgt die Verteilung einem universalen $\kappa^{-3/2}$-Gesetz. Monte-Carlo Simulationen fluktuierender Stufen weisen unabhängig von der Wahl der Energieparameter dieselben Bereiche auf. Wir haben ein mikroskopisches theoretisches Modell entwickelt, das die beiden Bereiche reproduziert und die absoluten Werte für die Häufigkeit, mit der die Intervalle auftreten in den Simulationen sehr gut wiedergibt. Anhand dieses Modells konnten wir nachweisen, daß lange und kurze Intervalle durch die oben erwähnten Langzeit- bzw. Rückkehr-Ereignisse hervorgerufen werden. Durch die Analyse des Temperaturverhaltens von Langzeit- und Rückkehr-Ereignisse haben wir erstmalig die Aktivierungsenergien für die Emission eines Atoms von einer Kinke an die Stufenkante und für die Diffusion eines Atoms entlang der Stufe zu $E_a = 6100$ K bzw. $E_d = 5200$ K bestimmt.

Unser mikroskopisches theoretisches Modell ist in Übereinstimmung mit der bekannten makroskopischen Theorie für Stufenfluktuationen [18]. Mittels dieser Theorie kann aus dem Zeitverhalten der Zeitkorrelationsfunktion $F(t)$ auf die Art des Massentransportes und den mittleren Massentransportkoeffizienten geschlossen werden, die mit den

Fluktuationen verknüpft sind. Wir haben auf den Kupfervizinalflächen erstmalig die Zeitkorrelationsfunktion für Probentemperaturen zwischen Raumtemperatur und 600 K gemessen. In diesem Temperaturbereich folgt F(t) einem $t^{1/4}$-Gesetz. Damit haben wir nachgewiesen, daß die Stufenfluktuationen auf den Kupferflächen bis 600 K durch einen Massentransport entlang der Stufen hervorgerufen werden. Das Temperaturverhalten von F(t) ist das eines aktivierten Prozesses. Durch Interpretation der Temperaturabhängigkeit von F(t) im Rahmen der makroskopischen Theorie schließen wir auf eine Aktivierungsenergie für den mittleren Massentransportkoeffizienten von $E_{Diff} = 7440$ K.

Die makroskopische Theorie läßt sich im Rahmen unseres theoretischen Modells erstmalig auch mikroskopisch interpretieren. Unter Zuhilfenahme einer Arbeit von Natori und Godby [44], waren wir in der Lage, den mittleren Massentransportkoeffizienten als Funktion der mikroskopischen Aktivierungsenergien und der Kinkenbildungsenergie ε auszudrücken, die wir aus Tunnelbildern bei Raumtemperaturen zu 1490 K bestimmt haben. Es gilt $E_{Diff} = E_d + \varepsilon$.

Die Entwicklung der Analyse der Intervalle zwischen Stufensprüngen zeigt, daß eine Zeitauflösung schneller Diffusionsprozesse mittels des Tunnelmikroskops (schnell auf der Zeitskala der Rastergeschwindigkeit) und deren mikroskopische Interpretation möglich ist. Unsere neue Auswertemethode stellt einen großen Fortschritt für die Untersuchung und für das Verständnis dynamischer Prozesse auf Festkörperoberflächen dar, denn eine Anwendung der Methode ist bei vielfältigen Systemen denkbar. Es ist z. B. sinnvoll, die Stufenfluktuationen auf anderen Metall- oder auch auf Halbleiteroberflächen zu untersuchen. Bei einer Anwendung auf anderen Substraten als Kupfer werden modifizierte mikroskopische Basisprozesse eine Rolle spielen, und somit muß die mikroskopische Theorie angepaßt werden. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Fluktuationen einem anderen Zeitgesetz folgen und ihnen damit ein anderer Massentransport zugrunde liegt. Ein anderes Zeitgesetz ist für rekonstruierte Oberflächen gemessen worden, wie z. B. Au (110) [15] und Si (111) [17]. Auf rekonstruierten Flächen können die diffundierenden Einheiten nicht nur aus einzelnen Atomen, sondern auch aus Clustern mehrerer Atome bestehen [15,46]. Über die Auswertung der Intervallverteilung ließen sich solche diffundierenden Einheiten eindeutig identifizieren. Diese könnten auch im Zusammenhang mit der Wachstumkinetik von dünnen Filmen auf metallischen Substraten eine wichtige Rolle spielen. Das Wachstum eines Films wird zum einen durch die Diffusionsrate der aufgedampften Atome auf der Substratoberfläche bzw. auf der Filmschicht und zum anderen auch durch die Art des Massentransportes bestimmt. Unterschiedliche Diffusionsraten führen zu unterschiedlichen Wachstumsmodi. Der Massentransport kann durch Anlagerung von Atomen an Insel- bzw. Stufenkanten oder auch durch das

Wandern ganzer Inseln erfolgen. Durch die Analyse der Stufensprünge an Insel- und an Stufenkanten läßt sich das Diffusionsverhalten entlang der Inselkanten bzw. entlang der Stufen in Abhängigkeit von der darunter liegenden Schicht bestimmen.

Neben den möglichen zukünftigen experimentellen Anwendungen gibt es eine wichtige zukünftige Arbeit in Bezug auf das theoretische Modell. Wir wollen eine theoretische Darstellung der Zeitkorrelationsfunktion F(t) als Funktion der Wahrscheinlichkeiten für Langzeit- und Rückkehr-Ereignisse finden. Ähnlich wie für die schnellen Ereignisse in Kapitel 5 berechnet, müssen wir dazu den Beitrag der langen und kurzen Ereignisse zu F(t) bestimmen. Ein Vergleich der theoretischen Voraussagen mit den experimentellen und simulierten Korrelationsfunktion wäre eine zusätzliche Überprüfung unseres Modells. Da die Zeitkorrelationsfunktionen mit geringerem Aufwand auszuwerten sind als die Intervallverteilungen, könnten unter Umständen dann, je nach der analytischen Form der Gleichungen, direktere Informationen über Diffusionsraten gewonnen werden.

Wir möchten schließen mit der Feststellung, daß RTM-Untersuchungen auf dem Gebiet der Stufenfluktuationen in den letzten Jahren einen beträchtlichen Fortschritt erzielt haben und das Verständnis der Thermodynamik von Kristalloberflächen entscheidend mitbestimmt haben. Diese Dissertation zeigt, daß viele neue Wege für einen Informationsgewinn aus Tunnelbildern zur Verfügung stehen und daß es dem Ideenreichtum der Physiker überlassen ist, diese Wege zu öffnen.

7. Literatur

[1] Eine Übersicht bietet: E. D. Williams, Surf. Sci. 299/ 300 (1994) 502

[2] S. Junghans. T. Flores, und M. Wuttig, wird veröffentlicht

[3] G. Binnig, H. Rohrer, und C. Gerber, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 178

[4] Y. Kuk, F. M. Chua, P. J. Silverman, und J. A. Meyer, Phys. Rev. B41 (1990) 12393

[5] J. Winterlin, R. Schuster, D. J. Coulman, G. Ertl, und R. J. Behm, J. Vac. Sci. Technol. B9 (1991) 902

[6] S. Rousset, S. Chiang, D. E. Fowler, und D. D. Chambliss, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 3200

[7] M. Giesen, J. Frohn, M. Poensgen, J. F. Wolf, und H. Ibach, J. Vac. Sci. Technol. A 10, (1991) 2597

[8] J. W. M. Frenken, R. J. Hamers, und J. E. Demuth, J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 293

[9] J. Villain, D. R. Grempel, und J. Lapojoulade, J. Phys. F15 (1985) 809

[10] J. F. Wolf, B. Vicenzi, und H. Ibach, Surf. Sci. 249 (1991) 233

[11] M. Poensgen, J. F. Wolf, J. Frohn, M. Giesen, und H. Ibach, Surf. Sci. 274, (1992) 430

[12] N. C. Bartelt, T. L. Einstein, und E. D. Williams, Surf. Sci. Lett. 240, (1990) L591

[13] N. Kitamura, M. G. Lagally, und M. B. Webb, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2082

[14] M. Giesen-Seibert, R. Jentjens, M. Poensgen, und H. Ibach, Phys. Rev. Lett. 71, (1993) 3521 und erratum, Phys. Rev. Lett. 73, (1994) E911

[15] L. Kuipers, M. S. Hoogeman, und J. W. M. Frenken, Phys. Rev. Lett. 71, (1993) 3517

[16] L. Masson, L. Barbier, J. Cousty, und B. Salanon, Surf. Sci. 317, (1994) L1115

[17] N. C. Bartelt, J. L. Goldberg, T. L. Einstein, E. D. Williams, J. C. Heyraud, und J. J. Métois, Phys. Rev. B48 (1993) 15453

[18] N. C. Bartelt, J. L. Goldberg, T. L. Einstein, und E. D. Williams, Surf. Sci. 273, (1992) 252

[19] A. Pimpinelli, J. Villain, D. E. Wolf, J. J. Métois, J. C. Heyraud, I. Elkinani, und G. Uimin, Surf. Sci. 295, (1993) 143

[20] M. Giesen-Seibert und H. Ibach, Surf. Sci. 316, (1994) 205

[21] C. Herring, in *Structure and Properties of Crystal Surfaces*, Eds. R. Gomer und C. S. Smith (University of Chicago Press, Chicago, 1953)

[22] W. W. Mullins, in *Metal Surfaces*, Eds. W. D. Robertson und N. A. Gjostein (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1962)

[23] W. K. Burton, N. Cabrera und F. C. Frank, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) 243A (1951) 299

[24] R. L. Schwoebel und E. J. Shipsey, J. Appl. Phys. 37 (1966) 3682

[25] J. M. Blakely, *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces* (Pergamon, New York, 1973)

[26] M. Henzler, Surf. Sci. 19 (1970) 159

[27] J. Lapujoulade, J. Perreau, und A. Kara, Surf. Sci. 129 (1983) 59

[28] H. P. Bonzel, in *Surface Physics of Materials*, Vol. 2 (Academic Press, New York, 1975)

[29] N. C. Bartelt, persönliche Mitteilung

[30] M. Giesen-Seibert, F. Schmitz, R. Jentjens, und H. Ibach, Surf. Sci., wird veröffentlicht

[31] N. C. Bartelt, T. L. Einstein, und E. D. Williams, Surf. Sci. 312, (1994) 411

[32] N. C. Bartelt, T. L. Einstein, und E. D. Williams, Surf. Sci. 276, (1992) 308

[33] P. Nozières, in *Solids far from Equilibrium*, Ed. C. Godrèche (Cambridge University Press, Cambridge, 1991)

[34] B. S. Swartzentruber, Y. W. Mo, R. Kariotis, M. G. Lagally, und M. B. Webb, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1913

[35] H. J. W. Zandvliet, H. B. Elswijk, E. J. van Loenen, und D. Dijkamp, Phys. Rev B45 (1992) 5965

[36] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications* (Wiley, New York, 1968)

[37] S.-K. Ma, *Statistical Mechanics* (World Scientific, Singapore, 1985)

[38] S. C. Wang und G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. 70, (1993) 41

[39] M. Methfessel, D. Hennig, und M. Scheffler, Appl. Phys. A55 (1992) 442

[40] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 7. Aufl. (Oldenbourg Verlag, München, 1988)

[41] P. Stoltze, J. Phys. Condens. Matter 6, (1994) 9495

[42] M. S. Daw und M. I. Baskes, Phys. Rev. B29 (1984) 6443

[43] Z.-J. Tian und T. S. Rahman, Phys. Rev. B 47, (1993) 9751

[44] A. Natori und R. W. Godby, Phys. Rev. B 47, (1993) 15816

[45] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Ed. 1
(Cambridge University Press, Cambridge, 1988)

[46] H. J. W. Zandvliet, H. B. Elswijk, und E. J. van Loenen,
Surf. Sci. 272 (1992) 264

Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Harald Ibach. Seinem Vertrauen und seinem Zuspruch verdanke ich, daß ich nach meinem Diplom das Studium der Physik überhaupt fortgesetzt habe. Ich bin dankbar für eine fruchtvolle Zusammenarbeit und für die vielen freundschaftlich wissenschaftlichen Streitgespräche, ohne die diese Dissertation nicht in dieser Form entstanden wäre. Gemeinsam haben wir im letzten Jahr die mikroskopische Theorie ins Leben gerufen. Viel Spaß haben mir dabei all die neuen "Wahrheiten" bereitet, die wir kaum erzeugt bereits wieder verwarfen. Meinem Dank und meiner Achtung für ihn als Kollege und Mensch möchte an dieser Stelle nochmals von Herzen Ausdruck geben.

Mein Dank gilt auch Frank Schmitz und Rainer Jentjens, die mir im Verlauf meiner Dissertation viel der experimentellen Arbeit abgenommen haben. Bei Frank Schmitz bedanke ich mich ebenfalls für manche Massenproduktion von Computerausdrücken, auch wenn wir die Ergebnisse meist nicht verstanden haben.

Ich möchte mich bei Dr. Mathias Poensgen bedanken, der mir während der gemeinsamen Zeit am IGV ein Freund war und sich sehr viel Mühe beim Korrekturlesen dieser Arbeit gemacht hat. Wir haben viel zusammen diskutiert, gelacht und manches persönliche Wort gewechselt.

Mir ist freundliche Unterstützung seitens vieler Mitarbeiter des Instituts während der letzten zweieinhalb Jahre zuteil geworden, die beim Lesen dieser Arbeit nicht so recht zur Geltung kommen kann. Sie bildete jedoch den notwendigen Rahmen zum Gelingen meiner Arbeit. Mein Dank gilt deshalb:

Udo Linke und Birgit Schumacher für die hervorragende Präparation der Kupferkristalle und dafür, daß sie Willy und die anderen, die meine Tunnelspitze mit Kratern verziert hat, schnell wieder in ihren jungfräulichen Zustand versetzt haben.

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, die schnell und sorgfältig kleinere und größere Aufträge ausgeführt haben und manchen konstruktiven Verbesserungsvorschlag gemacht haben.

Den Mitarbeitern der elektrischen Werkstatt, die mir vor allen Dingen im letzten halben Jahr bei manchem Rechnerproblem hilfreich zur Seite standen.

Josef Ziemons, der die Konstruktionszeichnungen in Ordnung brachte und oft im Labor tatkräftig mitgeholfen hat.

Dietlinde Krüger, die mich in den vergangenen Monaten kannenweise mit Tee versorgt hat und immer darauf achtete, daß ich auch alles austrank. Ohne diese Erste-Hilfe-Maßnahmen hätte ich es nicht durchgehalten.

Stellvertretend für diejenigen, die während der Promotionszeit auch international in Diskussionen Interesse an meiner Arbeit entgegengebracht, mich zu Konferenzen eingeladen oder unterstützt haben, möchte ich mich bei Ellen D. Williams, Ted L. Einstein, Max G. Lagally und Doug L. Mills bedanken.

Rückblickend möchte ich mich auch bei allen Lehrern der Liebfrauenschule Eschweiler bedanken, die mich bis zu meinem Abitur begleitet haben und den Grundstein für mein Studium der Physik und damit auch für diese Dissertation gelegt haben. Insbesondere möchte ich erwähnen: Meinen Klassen- und Beratungslehrer Rudolf Nobis, meinen Mathematiklehrer Johannes Thomas und meinen Chemielehrer Klaus Rechler, in dessen Kursunterlagen ich noch manches Mal gelesen habe.

Abschließend möchte ich mich für die persönliche Unterstützung in meiner gesamten Familie bedanken: Bei Sebastian, meinen Eltern, meinen Geschwistern und bei Männi, Mäusi und Muff.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-3051
April 1995
ISSN 0944-2952