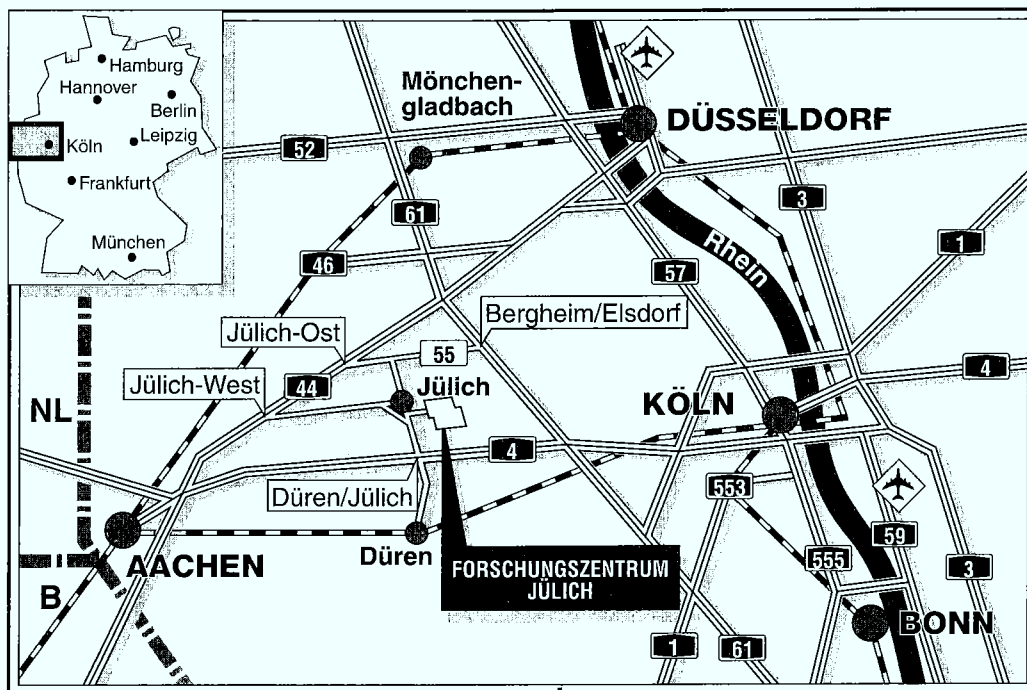


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Modifikationen der Wachstums-
morphologie in der Homoepitaxie
auf Pt(111)**

Stefanie Esch



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3256

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3256

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Modifikationen der Wachstums- morphologie in der Homoepitaxie auf Pt(111)

Stefanie Esch

Abstract

The growth morphology after conventional vapor phase deposition in homoepitaxy on Pt(111) and possibilities of its modification - by temperature variation, by simultaneous ion bombardment and by the use of adsorbates - have been investigated by means of temperature variable scanning tunneling microscopy (STM). In order to quantitatively study the growth a new criterion has been introduced - the growth number. It characterizes the actual state of a considered system after growth which has taken place between the limits of the two extremes, i.e. the ideal layer-by-layer growth and the ideal three-dimensional growth. The growth number is applied and compared to the output of the normalized interface width criterion for the temperature and coverage dependence of the growth morphology.

For conventional vapor phase deposition of Pt on Pt(111) the growth is known to proceed nearly layerwise at low and at high temperatures and three-dimensional in the medium temperature range. Application of the growth number uncovers that the system is in intermediate states for most of the deposition temperatures. A binary classification of growth morphologies in layer-by-layer or three-dimensional is therefore insufficient to describe the state a growth system is in. The growth number reveals that only around 430K the system is very close to an ideally three-dimensional growth. An almost ideal layer-by-layer growth is only found around 640K. It is shown that this growth is caused by the Pt(111)-reconstruction which significantly decreases the island size without changing the diffusion of adatoms on top of the islands. Thereby an improved interlayer mass transport is induced.

An often used way to modify a growth morphology is to continuously bombard the surface with ions during vapor phase deposition (ion beam assisted deposition - IBAD). The investigation of the influence of this method on the growth of Pt on Pt(111) shows that above 200K the simultaneous ion bombardment leads to a drastical increase of the island number density compared to conventional deposition: adatom clusters are created with high efficiency as a result of the ion impacts and adatoms from the vapor phase attach to these clusters. In contrast, at temperatures where thermal adatom diffusion is no longer possible the island number density in the presence of ion bombardment is reduced due to bombardment-induced adatom mobility. Thin films produced with IBAD at 400K are smoother than those obtained by conventional vapor phase deposition. The bombardment causes an increased interlayer mass transport due to the different nucleation behavior and to effects related to the decreased structure size. At 50K where vapor deposited films are highly disturbed in regard to epitaxy, the ion

bombardment leads to an improved growth again as a consequence of bombardment-induced adatom mobility.

A variant of IBAD is to alternately briefly bombard the surface so that an increased island number density is produced and to subsequently fill the monolayer by conventional vapor phase deposition. Proceeding like this a smooth morphology can be forced to grow on Pt(111) at 400K which by the growth number is identified to be close to an ideal layer-by-layer growth.

Another way to manipulate growth is to adsorb additives on the surface prior to vapor phase deposition. The morphology of thin films conventionally deposited on the clean surface at 300K is in an intermediate state closer to three-dimensional than to layerwise growth. In the presence of an adlayer of carbon monoxide, however, the system grows almost ideally three-dimensional, although the Pt-nucleation is enhanced. Carbon monoxide appears to increase the barrier for interlayer mass transport and can therefore be called an antisurfactant. Oxygen, on the contrary, induces an almost ideal layer-by-layer growth at that temperature and also at 400K. It is an easy removable surfactant in the considered system that - as is demonstrated - significantly reduces the barrier for interlayer mass transport.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Apparatur und Experiment	3
3	Grundlagen: Homoepitaktisches Wachstum	7
3.1	Inselbildung	7
3.2	Barriere für den Interlagenmassentransport und Wachstumsmorphologie	9
3.3	Manipulation der Wachstumsmorphologie	13
3.4	Quantitative Charakterisierung der Wachstumsmorphologie: Grenzflächenrauigkeit und Wachstumszahl	16
4	Die Wachstumsmorphologie des homoepitaktischen Systems Pt/Pt(111)	22
4.1	Quantitative Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsmorphologie	22
4.2	Schicht-für-Schicht-Wachstum durch intrinsische Strukturverkleinerung: Die aufdampfinduzierte Pt(111)-Rekonstruktion	30
5	Die Wachstumsmorphologie beim ionenstrahlgestützten Wachstum	39
5.1	Schäden beim Ionenbeschuß	40
5.2	Beeinflussung der Nukleation	44
5.3	Veränderung der Inselgrößenverteilung und der Inselform	54
5.4	Beeinflussung der Morphologie	58
5.5	Schicht-für-Schicht-Wachstum durch künstliche Strukturverkleinerung: Gepulstes ionenstrahlgestütztes Wachstum	67
6	Die Wachstumsmorphologie bei Präadsorption von Additiven	69
6.1	Quantitative Charakterisierung der Bedeckungsabhängigkeit der Wachstumsmorphologie: Der Einfluß von Kohlenmonoxid und Sauerstoff . . .	70
6.2	Schicht-für-Schicht-Wachstum durch Absenkung der Barriere für den Interlagenmassentransport: Der Surfactant Sauerstoff	75
7	Zusammenfassung	82
A	Grenzflächenrauigkeit bei Poissonverteilung	85
B	Korrekturverfahren zur Flächenbestimmung	86

Abbildungsverzeichnis

1	Die STM-Apparatur	3
2	Die Inselbildung	8
3	Modell des Potentialverlaufs an einer Stufe	9
4	Stufenbarriere und Interlagenmassentransport	10
5	Der kritische Inselradius	12
6	Zur Abschätzung des kritischen Inselradius im Experiment	13
7	Der Inselgrößeneffekt	14
8	Größen zur Charakterisierung der Wachstumsmorphologie	20
9	Temperaturabhängigkeit der Wachstumsmorphologie	23
10	Modell zu Sprungprozessen an Stufen	24
11	Verzeichnung der STM-Spitze	26
12	Temperaturabhängigkeit der Rauigkeit der Wachstumsmorphologie . .	27
13	Das Hochtemperatur-Schicht-für-Schicht-Wachstum	31
14	Eine rekonstruierte und eine unrekonstruierte Terrasse	32
15	Die Rekonstruktion und das Schicht-für-Schicht-Wachstum	33
16	Einfluß der Rekonstruktion auf die Inseldichte	35
17	Invasion einer Terrasse durch die Rekonstruktion	36
18	Ausbreitung der Rekonstruktion	37
19	Schadensbild einzelner Ioneneinschüsse	40
20	Modell des Beschußschadens eines Ions	42
21	Einfluß des Ionenbeschusses auf die Inseldichte bei $T = 400\text{K}$	45
22	Vergleich der Inseldichten bei $T = 400\text{K}$	46
23	Einfluß der Leerstellen auf die Inseldichte	48
24	Einfluß des Ionenbeschusses auf die Inseldichte bei $T = 70\text{K}$	49
25	Vergleich der Inseldichten im gesamten Temperaturbereich	51
26	Berechnete Inseldichten	54
27	Einfluß des Ionenbeschusses auf die Inselgrößenverteilung	55
28	Einfluß des Ionenbeschusses auf die Inselform	57
29	Einfluß des Ionenbeschusses auf die Wachstumsmorphologie bei $T = 400\text{K}$	59
30	Modell zum veränderten Interlagenmassentransport	62
31	Barrierenabhängigkeit der Wachstumsmorphologie bei IBAD	63
32	Einfluß des Ionenbeschusses auf das Tieftemperaturwachstum	65
33	LEED-Messungen an den Tieftemperaturfilmen	66
34	Wachstumsmorphologie nach gepulstem IBAD	68
35	Einfluß von Adsorbaten auf die Wachstumsmorphologie	71
36	Einfluß der Adsorbate auf die Inselgrößenverteilung	72
37	Bedeckungsabhängigkeit der Rauigkeit der Wachstumsmorphologie . .	74
38	Sauerstoff segregiert	76
39	Schicht-für-Schicht-Wachstum durch Sauerstoff	77
40	Sauerstoff senkt die Stufenbarriere	79
41	Korrekturverfahren zur Verzeichnung der STM-Spitze	86
42	Randlänge der Strukturen	87

1 Einleitung

Die Herstellungsprozesse zur Realisation gewünschter Filmeigenschaften orientieren sich an den unterschiedlichen Anforderungen, die an technologisch relevante Dünnschichtsysteme gestellt werden. Bei Sandwichsystemen für magnetooptische Speichermedien oder in der Halbleiterepitaxie beispielsweise, bei denen atomar glatte Grenzflächen erforderlich sind, ist das Temperaturbehandeln von Filmen zu deren Glättung wenig angebracht, wenn dadurch Interdiffusion von unterschiedlichen Filmmaterialien an Grenzflächen verursacht wird. In Laborexperimenten werden stattdessen bei der Herstellung glatter Halbleiterfilme gegenwärtig erfolgreich Additive, sogenannte Surfactants, in der Molekularstrahlepitaxie eingesetzt [1]. Neben der Notwendigkeit glatter Morphologien und Grenzflächen sind häufig auch durchmischte Grenzflächen erforderlich, zum Beispiel zur Verbesserung der Haftung von Beschichtungen. Die Durchmischung kann durch den Beschuß von Flächen mit höherenergetischen Ionen erreicht werden, wodurch unter anderem eine Umverteilung der Materialien an Substrat-Film-Grenzflächen bewirkt wird [2, 3].

Die besten Wachstumsparameter bei den verschiedenen Herstellungsprozessen werden dabei häufig nur durch systematisches und empirisches Verändern der Wachstumsbedingungen herausgefunden, ohne daß die physikalischen Ursachen der erreichten Veränderungen bekannt sind. Gerade deren Kenntnis aber würde einen bedeutenden Schritt in Richtung der kontrollierten Herstellung dünner Filme mit vorgegebenen Charakteristika darstellen. In den vergangenen Jahrzehnten haben sich deshalb zahlreiche Studien zum epitaktischen Wachstum dünner kristalliner Filme zum Ziel gemacht, die dem Wachstum zugrundeliegenden Prozesse zu entdecken [4, 5, 6].

In der vorliegenden Arbeit sollen unterschiedliche Methoden zur Erzeugung dünner Schichten in dem Modellsystem der Homoepitaxie auf Pt(111) untersucht werden. Dabei stehen die quantitative Charakterisierung der entstandenen Morphologien, die mittels temperaturvariabler Rastertunnelmikroskopie untersucht worden sind, und die Analyse der Ursachen der Morphologieveränderungen im Vordergrund.

Nach dieser Einleitung werden in Kap. 2 die Apparaturen und die Durchführung der Experimente mit konventioneller Gasphasendeposition, mit ionenstrahlgestützter Gasphasendeposition und mit Gasphasendeposition in Anwesenheit von Adsorbaten vorgestellt.

Im Anschluß daran werden in Kap. 3 die Grundlagen für das Verständnis des homoepitaktischen Wachstums bereitgestellt. Es werden die Inselbildung und die Abhängigkeit der Wachstumsmorphologie von der Barriere für den Massentransport zwischen den

Lagen beschrieben. Daneben werden Möglichkeiten zur Manipulation von Wachstumsmorphologien, zum einen durch eine Verkleinerung der mittleren Inselgröße und zum anderen durch Veränderung der Barriere für den Interlagenmassentransport, aufgezeigt. Schließlich werden zwei Größen eingeführt, die eine quantitative Charakterisierung der Wachstumsmorphologien homoepitaktischer Systeme erlauben.

Die Wachstumsmorphologie des Systems Pt/Pt(111) bei konventioneller Gasphasendeposition ist stark temperaturabhängig. Dieses Verhalten wird in Kap. 4 mittels der Wachstumsgrößen quantitativ analysiert. Dort wird auch die Ursache des für homoepitaktische fcc-(111)-Metallsysteme ungewöhnlichen Hochtemperatur-Schicht-für-Schicht-Wachstums aufgedeckt.

Im Anschluß an eine kurze Einführung zum Ionenbeschuß auf Kristalloberflächen wird in Kap. 5 zunächst die Nukleation beim kontinuierlichen Ionenbeschuß während der Gasphasendeposition diskutiert. Danach wird der Einfluß des gleichzeitigen Ionenbeschusses auf die sich ausbildende Wachstumsmorphologie untersucht und eine Möglichkeit zur Erzwingung eines glatten Wachstums durch alternierende Ionenbeschußpulsierung und Gasphasendeposition getestet.

Die Bedeckungsabhängigkeit der Morphologien bei Präadsorption von Kohlenmonoxid und von Sauerstoff wird in Kap. 6 anhand der in Kap. 3 eingeführten Größen quantitativ charakterisiert und mit dem reinen homoepitaktischen System verglichen. Es wird erklärt, wie der durch die Beigabe der Additive veränderte Interlagenmassentransport zustande kommt.

Die Ergebnisse der Arbeit werden in Kap. 7 zusammengefaßt.

2 Apparatur und Experiment

Die Messungen für diese Arbeit wurden an zwei temperaturvariablen Ultrahochvakuum-Rastertunnelmikroskopapparaturen durchgeführt, von denen eine exemplarisch in Abb. 1 a dargestellt ist. Der wesentliche Unterschied zwischen den Apparaturen besteht in der Probenkühlung. Während in der einen Kammer mit Stickstoff als Kühl-

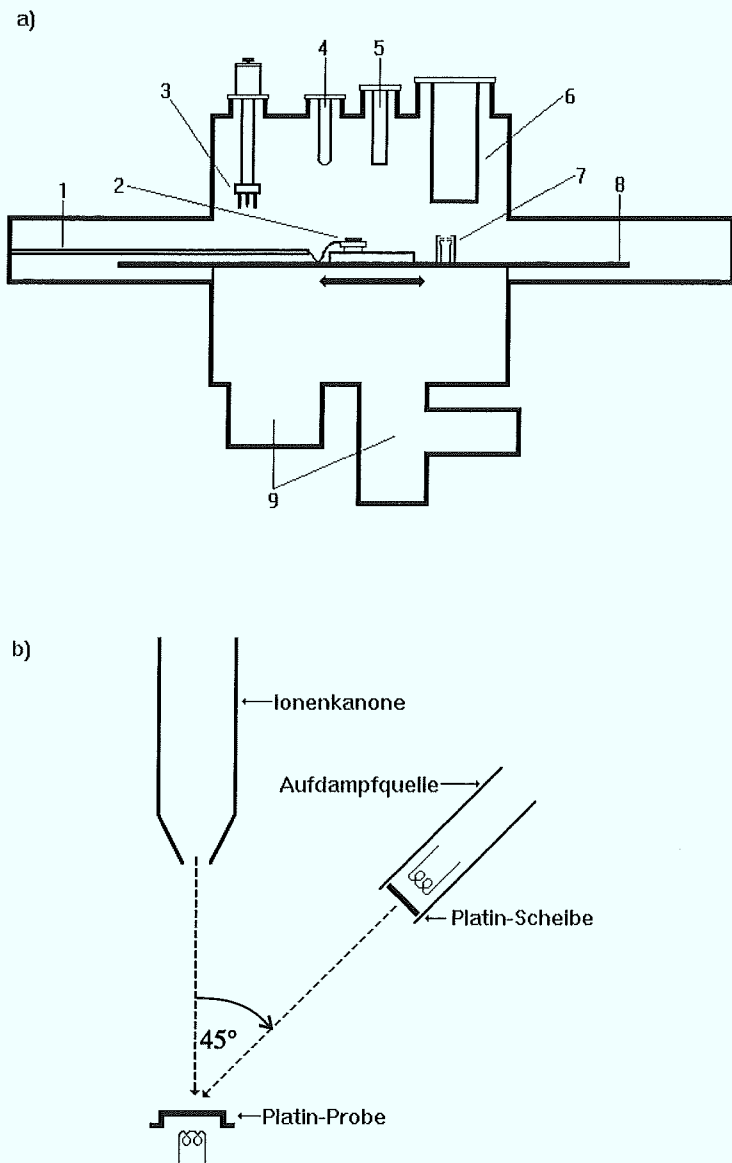


Abbildung 1: Die STM-Apparatur

a) Schemazeichnung einer temperaturvariablen STM-Apparatur: 1 Kryostat, 2 Probe, 3 STM, 4 Ionenkanone, 5 Meßröhre, 6 LEED-AES, 7 Faraday-Becher, 8 Manipulator, 9 Pumpen.

b) Querschnitt durch 4: Anordnung der Ionenkanone und der Aufdampfquelle für das ionenstrahlgestützte Wachstum.

mittel Probertemperaturen bis zu $T = 130\text{K}$ erreicht werden können [7], erlaubt das Kühlen mit Helium in der anderen Kammer eine Erniedrigung der Probertemperatur bis auf $T = 20\text{K}$ [8, 9]. Die Apparaturen sind jeweils mit einem modifizierten Beetle-Typ Rastertunnelmikroskop (STM) [10], einem Massenspektrometer, einem Gerät für niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) und Augerelektronenspektroskopie (AES) und einem Gaseinlaßsystem ausgestattet. Die Aufdampfquelle besteht aus einer Platinscheibe, die durch Elektronenstoß geheizt wird. Die differentiell gepumpte Ionenkanone erzeugt einen Strahl von Edelgasionen, der in senkrechtem Einfall auf das Substrat, eine Pt(111)-Probe mit einer mittleren Terrassenweite von $\approx 1000\text{\AA}$, trifft. Der Ionenfluß wird in einem Faraday-Becher gemessen, der mit dem Manipulator auf die Beschußposition der Probe bewegt werden kann. Die Rasterweite des Strahls wird auf $\approx 8\text{mm}$ Halbwertsbreite eingestellt, so daß die Platin-Probe, die einen Durchmesser von 8mm hat, weitestgehend gleichmäßig beschossen wird. Die Anordnung von Aufdampfquelle und Ionenkanone auf einer Achse (Abb. 1 b) erlaubt ein Zerstäuben der Probe während der Deposition (ionenstrahlgestütztes Wachstum). Die Probe wird mit Elektronenstoß oder durch Kühlen mit Gegenheizen auf die für die Durchführung des Experiments erforderliche Temperatur gebracht.

In den im folgenden beschriebenen Experimenten wurde Platin entweder durch konventionelle Gasphasendeposition auf die reine oder die mit Kohlenmonoxid oder Sauerstoff vorbelegte Platin-Fläche aufgewachsen, oder Platin wurde ionenstrahlgestützt auf die reine Platin-Fläche deponiert.

Vor Beginn eines jeden Experimentes wird die Platin-Probe gereinigt. Zunächst wird die Probe auf $T = 1270\text{K}$ erhitzt. Verunreinigungen aus dem Volumen der Probe sammeln sich dabei nahe der Oberfläche an, und Adsorbate auf der Probe und der erwärmten Umgebung werden desorbiert. Bei $T = 820\text{K}$ werden die verunreinigten oberflächennahen Schichten anschließend durch Beschuß mit $\text{Ar}^+(800\text{eV})$ -Ionen abgetragen. Da die Oberfläche bei diesem Prozeß kinetisch aufrauht, wird die Probe bei einem weiteren Erhitzen auf $T = 1270\text{K}$ geglättet. Der schlecht zu zerstäubende Kohlenstoff, der nach dem Ionenbeschuß eventuell noch auf der Probe zurückgeblieben ist, wird durch Sauerstoff bei $T = 720\text{K}$ abreagiert. Zum Entfernen des überschüssigen Sauerstoffs wird die Probe noch einmal auf $T = 1270\text{K}$ erhitzt. Das auf diese Art präparierte Substrat ist sowohl nach Begutachtung mit AES als auch mit dem STM sauber.

Die Platin-Scheibe der Aufdampfquelle wird während des Sauerstoffglühens der Probe bei einer Temperatur $T = 720\text{K}$ mitgeglüht. Anschließend wird die Platin-Scheibe kurz auf $T = 1850\text{K}$ erhitzt.

Um die kohlenmonoxidbedeckte Oberfläche zu erhalten, wird die saubere Probe nach dem letzten Erhitzen bei $T = 300\text{K}$ 20 Sekunden lang einem Kohlenmonoxid-
druck von $p_{\text{CO}} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{mbar}$ ausgesetzt. Bei diesem Vorgehen bildet Kohlenmonoxid eine geordnete $c(4 \times 2)$ -Überstruktur [11, 12], deren Anwesenheit mit Hilfe des LEED überprüft wird.

Um die sauerstoffbedeckte Oberfläche zu erhalten, wird die saubere Probe während der Abkühlphase nach dem letzten Erhitzen von $T = 500\text{K}$ an fünf Minuten lang einem Sauerstoffdruck von $p_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{mbar}$ ausgesetzt. Bei diesem Vorgehen adsorbiert der Sauerstoff atomar und bildet die geordnete $p(2 \times 2)$ -Überstruktur [13], deren Anwesenheit ebenfalls mit Hilfe des LEED überprüft wird. Da Kohlenstoff eine Hauptverunreinigung von Wolfram-Filamenten (Aufdampfquelle, Probenheizung und Meßröhre) ist und mit Sauerstoff leicht reagiert ($\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} \uparrow$), werden die Filamente während der Sauerstoffzufuhr abgestellt. Das bei den hohen Filamentbetriebstemperaturen desorbierende Kohlenmonoxid könnte ansonsten auf der Platin-Probe adsorbieren und würde, weil sein Haftkoeffizient auf $\text{Pt}(111)$ höher ist als der von Sauerstoff, die Sauerstoffadsorption behindern oder sogar verhindern. Adsorbierter Sauerstoff geht mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid schnell flüchtige Verbindungen ein ($\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \uparrow$ beziehungsweise $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$). Der Partialdruck dieser beiden Gase steigt im Laufe der Gasphasendeposition durch Aufwärmen der Umgebung der Aufdampfquelle an, so daß ein Teil des Sauerstoffs auf der Platin-Fläche durch den Restgasdruck "verloren" geht. Aus diesem Grund muß Sauerstoff auf der Fläche bei Wachstums-
experimenten nach Deposition von zwei bis drei Monolagen (ML) von Platin partiell ersetzt werden (siehe Kap. 6.1).

Die Depositions- oder Auftreffrate R des Platins auf die Probe beträgt in den meisten hier vorgestellten Experimenten $R \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ML/s}$. Falls die Auftreffrate von dieser Rate abweicht, wird sie explizit angegeben. Während der Gasphasendeposition wird das Substrat auf einer konstanten Temperatur gehalten. Beim ionenstrahlgestützten Wachstum wird die Probe gleichzeitig zur Gasphasendeposition mit Ionen beschossen. Die verwendeten Ionen sind $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ - und $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen. Die gewählten Ion/Atom-Ankunftsverhältnisse (die angeben, wieviele Ionen pro deponiertes Atom auf die Fläche treffen) $\frac{I}{A} = 0,01$ und $0,1$ entsprechen Ionenflüssen von $\approx 7,5 \cdot 10^{14} \text{Ionen/m}^2\text{s}$ beziehungsweise $\approx 7,5 \cdot 10^{15} \text{Ionen/m}^2\text{s}$. Am Ende eines Experimentes wird die Probe sofort auf Raumtemperatur abgekühlt, wenn das Experiment bei $T \geq 300\text{K}$ durchgeführt worden ist, oder auf $T = 20\text{K}$ (bei Heliumkühlung) beziehungsweise 130K (bei Stickstoffkühlung), wenn das Experiment bei $T < 300\text{K}$ durchgeführt worden ist. Dadurch

wird verhindert, daß sich die erzeugte Morphologie durch Diffusionsprozesse nach der Deposition oder während der Beobachtung mit dem STM bedeutend verändert.

Die in der Arbeit gezeigten STM-Aufnahmen sind entweder Grauwertbilder oder differenzierte Bilder (bei denen scheinbar Licht von der linken Seite her einfällt).

3 Grundlagen: Homoepitaktisches Wachstum

3.1 Inselbildung

Beim Wachstum durch konventionelle Gasphasendeposition werden Atome mit einer bestimmten Auftretrate R und thermischer Geschwindigkeit auf die Substratoberfläche gebracht, wo sie in einer Zufallsbewegung durch Sprünge von einem zum nächsten Adsorptionsplatz diffundieren [14]. Die Sprunghäufigkeit ν hängt von der Versuchsfrequenz ν_0 für einen Sprung, der Aktivierungsenergie E_D für einen Sprung und der Substrattemperatur T ab:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (1)$$

k_B : Boltzmann-Konstante.

Als Maß für die Adatombeweglichkeit dient der Diffusionskoeffizient D , der beschrieben wird durch:

$$D = \frac{1}{4} \cdot a^2 \cdot \nu \quad (2)$$

a : Gitterkonstante.

Mit der Diffusionskonstanten $D_0 = \frac{1}{4} \cdot a^2 \cdot \nu_0$ ergibt sich demnach:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{k_B T}}. \quad (3)$$

Für die Diffusion von Pt-Adatomen auf der Pt(111)-Fläche wurden in Feldionenmikroskop (FIM)-Messungen Werte ermittelt [15], die mit den kürzlich in STM-Messungen bestimmten $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12 \pm 0,5} \text{ Hz}$ und $E_D = (0,26 \pm 0,01) \text{ eV}$ [16] innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Zunächst ist die Adatomdichte ρ auf der Oberfläche gering, so daß etwaige gebildete Adatomaggregate meistens wieder zerfallen bevor sich andere Adatome an die Aggregate anlagern können (Abb. 2 a und b). Im Laufe der Deposition wächst die Adatomdichte ρ auf der Oberfläche schnell an (Abb. 2 b), bis die Adatomdichte den kritischen Wert ρ_k erreicht hat (Abb. 2 c). Diese Adatomdichte zeichnet sich dadurch aus, daß mit nennenswerter Wahrscheinlichkeit überkritische (stabile) Keime gebildet werden. Diese Keime haben eine kritische Keimgröße k überstiegen, ab der es wahrscheinlicher ist, daß sich Adatome an die Aggregate anlagern, als von ihnen abzukondensieren (Nukleationsphase) [17]. Da der Rand eines stabilen Aggregats (im allgemeinen: der

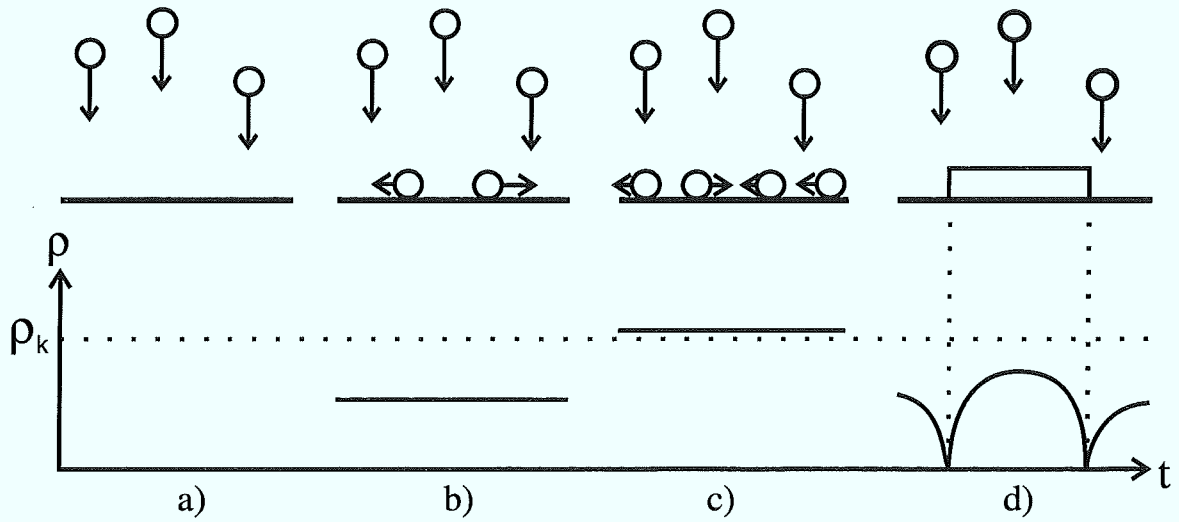


Abbildung 2: Die Inselbildung

a), b) Mit zunehmender Depositionsdauer t wächst die Adatomdichte ρ an. c) Wenn die Keimdichte den kritischen Wert ρ_k überschritten hat, kommt es zur Bildung von Inseln (d).

Stufenrand) eine Senke für Adatome auf der Fläche ist, werden sich die Adatome in der näheren Umgebung an der Insel anlagern; die Insel wächst. Um die Insel herum bildet sich eine Adatomverarmungszone aus, in der die Adatomdichte ρ den kritischen Wert ρ_k unterschreitet (Abb. 2 d). Neue Nukleation von Inseln in diesem Bereich ist unwahrscheinlich, weil die Adatomaggregate nicht auf die kritische Größe k anwachsen werden, sondern vorher zerfallen und die abgelösten Adatome sich an die bereits bestehende Insel anlagern werden. Die Größe der Verarmungszone hängt davon ab, wie weit (Diffusionskoeffizient D) und wie lange (Auftreffrate R der Atome aus der Gasphase) die Adatome ungestört auf der Oberfläche wandern können. Die Keimbildungsphase ist in der Homoepitaxie auf Pt(111) bei Raumtemperatur bereits nach Deposition von $\approx 0,05\text{ML}$ Pt abgeschlossen [16]. Danach ist die Adatomdichte zur Bildung neuer Keime nicht mehr ausreichend hoch, so daß weitere Deposition also zum Wachstum bereits bestehender Inseln führen wird [18]. Die sich ausbildende Inseldichte n bei einer kritischen Keimgröße k wird beschrieben durch die sich aus Ratengleichungen ergebenden Beziehung [19]:

$$n \propto \left(\frac{R}{D}\right)^{\frac{k}{k+2}} \cdot \left(e^{\frac{E_k}{k_B T}}\right)^{\frac{1}{k+2}} \quad (4)$$

E_k : Bindungsenergie des kritischen Keims der Größe k .

Da die Nukleation beim Erreichen der kritischen Adatomdichte ρ_k einsetzt und die Adatomdichte daraufhin abfällt und bald nicht mehr genügend hoch ist, um weiterhin signifikant viele Inseln zu bilden, ist die Nukleation der Inseln bei konventioneller Gasphasendeposition ein zeitlich korrelierter Vorgang. Sie ist aber auch räumlich korreliert,

da die Verarmungszone einer Insel die Nukleation in einem bestimmtem Bereich um die Insel herum erschwert. Die Inseln werden also einen ähnlichen Abstand voneinander haben (vergleiche dazu auch Kap. 5.3), so daß die Verteilung der Inselabstände um den Mittelwert

$$\bar{d} \approx n^{-\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

relativ schmal ist.

3.2 Barriere für den Interlagenmassentransport und Wachstumsmorphologie

Nachdem die Nukleationsphase abgeschlossen ist, hängt die bei weiterer Deposition entstehende Rauigkeit der Wachstumsmorphologie des homoepitaktischen Systems vom Maß des Massentransports zwischen den Lagen, dem Interlagenmassentransport, ab. Bei gegebener Auftreffrate R der Atome, gegebener Substrattemperatur T und gegebenem Diffusionskoeffizienten D der Adatome wird der Interlagenmassentransport durch die Potentialbarriere E_I am Inselrand für das Springen der Adatome auf die unterliegende Lage bestimmt. Erreicht ein Adatom den Inselrand, so muß es zum Verlassen der Insel also nicht nur die Barriere E_D für den einfachen Diffusionssprung, sondern zusätzlich noch die Barriere $\Delta E_I = E_I - E_D$ für den Interlagenmassentransport überwinden (siehe Modell des Potentialverlaufs an einer Stufe in Abb. 3). Die Existenz einer solchen Barriere wurde zum ersten Mal in den Sechziger Jahren aus FIM-Experimenten an

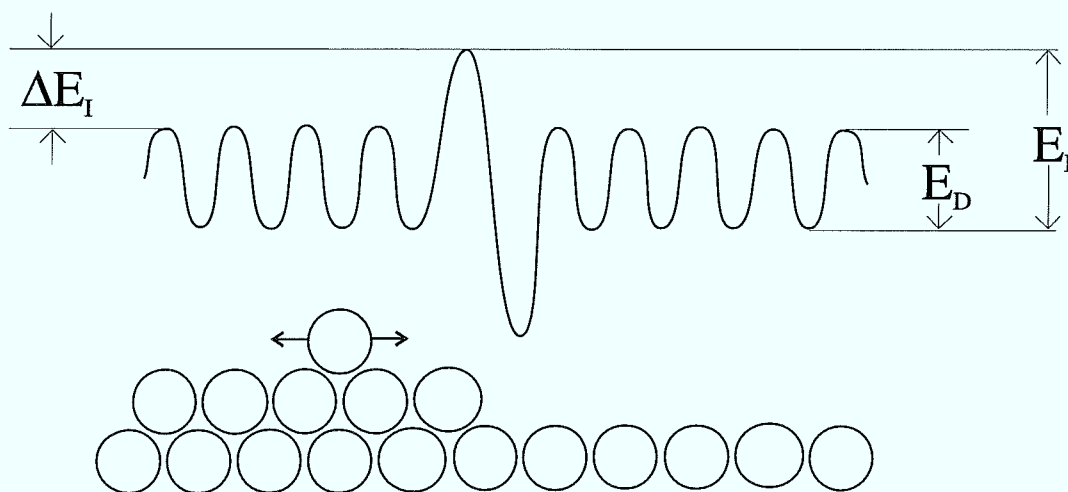


Abbildung 3: Modell des Potentialverlaufs an einer Stufe

Um von einer Terrasse herunterzuspringen, muß ein Adatom an der Stufe (unten im Querschnitt dargestellt) eine Stufenbarriere E_I überwinden, die die Barriere für die Adatomdiffusion auf der Terrasse E_D um ΔE_I übersteigt.

einer $W(110)$ -, einer $W(211)$ - und einer $W(321)$ -Fläche geschlossen [20, 21]. Um Aussagen über die Wachstumsmorphologie zu machen, können zunächst zwei Extremfälle unterschieden werden (Abb. 4):

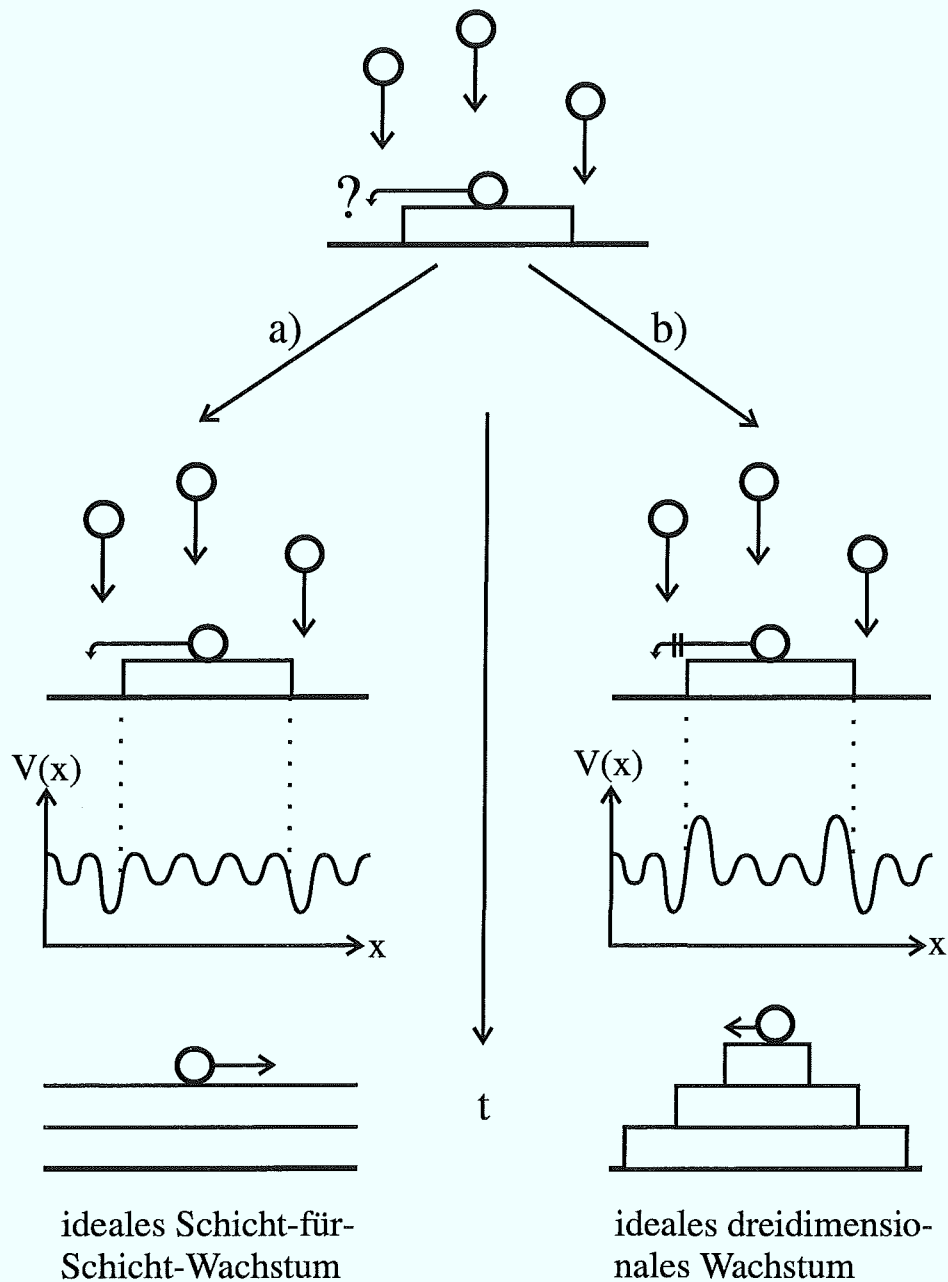


Abbildung 4: Stufenbarriere und Interlagenmassentransport

a) Im Fall einer verschwindenden zusätzlichen Barriere ΔE_I am Stufenrand kann ein Adatom die Insel bei Erreichen des Randes verlassen. Bei weiterer Deposition wird die unterliegende Schicht beinahe vollständig aufgefüllt; erst nach Koaleszenz kann Inselbildung auf der Insel stattfinden. Das System wächst ideal Schicht für Schicht. b) Im Fall einer unendlich hohen zusätzlichen Barriere ΔE_I kann ein Adatom die Insel nicht mehr verlassen. Bei weiterer Deposition kommt es zur Bildung von Inseln auf Inseln. Das System wächst ideal dreidimensional.

1. $\Delta E_I = 0$ (Abb. 4 a) [22]: Ein auf einer Insel gelandetes Atom kann beim Erreichen des Randes die Insel ohne eine zusätzliche Barriere ΔE_I mit einem einfachen Diffusionssprung verlassen. Die Adatomdichte ρ auf der Insel wird den kritischen Wert ρ_k zur Nukleation deshalb nicht erreichen. Die Inseln werden stattdessen wachsen und koaleszieren. Erst nach Koaleszenz, also kurz vor der vollständigen Füllung der Lage, kann die Adatomdichte auf der zweiten Lage auf ρ_k ansteigen und es zur Nukleation auf der koaleszierten Lage kommen. Damit bildet sich ein fast ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum aus, bei dem maximal drei Lagen gleichzeitig aufgedeckt sind. Die Morphologie wird nach Deposition einer weiteren Monolage unverändert bleiben. Das ideale Schicht-für-Schicht-Wachstum in dem strengen Sinne, daß maximal zwei Lagen aufgedeckt sind, wird nicht beobachtet [23].
2. $\Delta E_I = \infty$ (Abb. 4 b): Ein auf einer Insel gelandetes Atom wird die Insel nicht mehr verlassen können, da die Barriere am Stufenrand unüberwindbar ist. Die Adatomdichte ρ wird schnell den kritischen Wert ρ_k übersteigen, so daß sich quasi sofort Inseln auf Inseln bilden. Das System wächst ideal dreidimensional. Mit fortlaufender Deposition nimmt die Zahl der gewachsenen Lagen stets zu. Der sichtbare Flächenanteil N in jeder Lage i wird durch die Poissonverteilung beschrieben [24]:

$$N(i) = \frac{\theta^i}{i!} \cdot e^{-\theta} \quad (6)$$

θ : Bedeckung [ML].

Auch der Zustand des idealen dreidimensionalen Wachstums kann durch Effekte wie “funneling” [25] oder “transient mobility” [26], die direkt mit dem Depositionsprozeß der Atome zusammenhängen, abgeschwächt werden. Trotz unendlich hoher Barriere ist also gegebenenfalls Interlagenmassentransport, wenn auch in sehr geringem Maße, möglich.

Bei einem System, dessen zusätzliche Barriere ΔE_I für den Interlagenmassentransport einen Wert zwischen diesen Extremfällen hat, kann das Wachstum in einem Modell in Abhängigkeit von einem kritischen Inselradius r_k beschrieben werden, der angibt, wann die kritische Adatomdichte ρ_k zur Keimbildung auf der Insel erreicht ist (Abb. 5) [27]. Solange der Radius einer (als kreisförmig angenommenen) Insel $r < r_k$ ist, werden genügend Adatome, die auf einer Insel gelandet sind, den Inselrand erreichen und die Stufenbarriere zum Hinunterspringen überwinden. Die Adatomdichte ρ bleibt folglich unterhalb des kritischen Wertes ρ_k und Nukleation auf der Insel ist nicht möglich

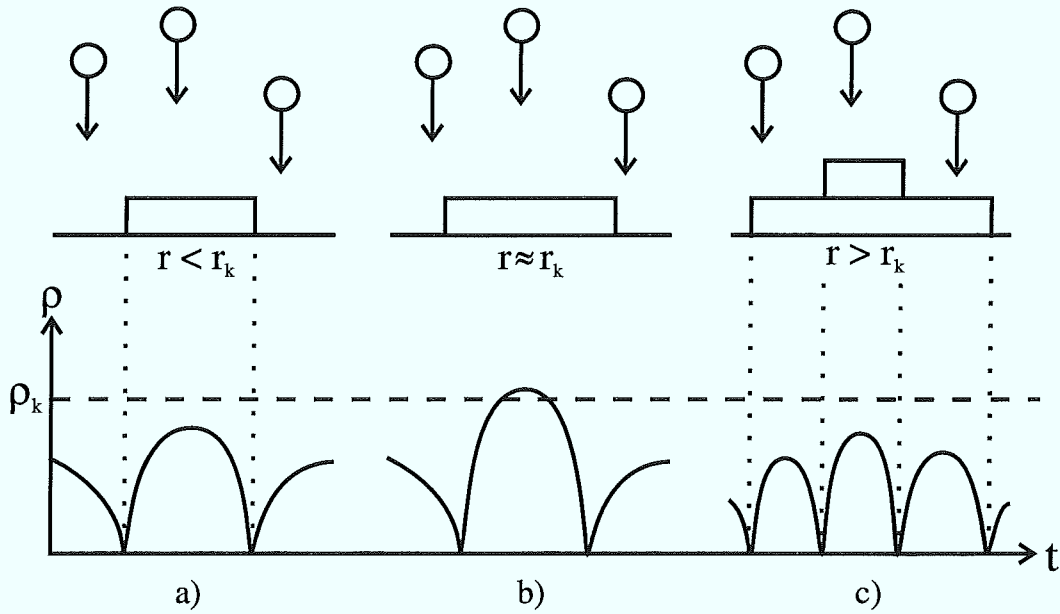


Abbildung 5: Der kritische Inselradius

In einem System mit endlicher zusätzlicher Barriere ΔE_I hängt die Nukleation von dem Inselradius r ab. Wenn der Inselradius $r < r_k$, dann ist die Adatomdichte ρ auf der Insel noch nicht ausreichend hoch zur Bildung einer Insel (a). Die Adatome können die Insel verlassen und führen zum Wachstum der Insel. Wenn $r = r_k$, dann ist die kritische Adatomdichte ρ_k auf der Insel erreicht (b) und es kommt zur Inselbildung auf der Insel (c).

(Abb. 5 a). Erst wenn der Inselradius $r = r_k$ ist, erreicht die Adatomdichte den kritischen Wert ρ_k (Abb. 5 b). Dann setzt Nukleation von Inseln auf Inseln ein (Abb. 5 c), wobei die Adatomdichte durch die Senke des neu entstandenen Inselrandes auf der unteren Insel und anfänglich auch auf der gerade nukleierten Insel wieder unter ρ_k liegt.

Die Größe der zusätzlichen Barriere ΔE_I kann unter Verwendung von Ratengleichungen, die auf dem eben beschriebenen Modell der Nukleation von Inseln auf Inseln bei Erreichen eines kritischen Inselradius r_k beruhen, abgeschätzt werden [27, 28, 29]. Die für die Ratengleichungen notwendigen Eingabeparameter können in STM-Bildern wie dem in Abb. 6 gezeigten bestimmt werden, bei dem $\approx 0,27\text{ML Pt}$ bei $T = 400\text{K}$ auf die reine $\text{Pt}(111)$ -Fläche gebracht wurden. In diesem Experiment hat sich eine Inseldichte $n = 4 \cdot 10^{-6} \text{ Inseln}/\text{\AA}^2$ ausgebildet. Es gibt nur auf einigen Inseln bereits Nukleation in der zweiten Lage, so daß der mittlere Inselradius r_m (unter der Annahme von kreisförmigen statt dreieckigen Inseln) nahe dem kritischen Radius r_k sein muß. Man erhält für die zusätzliche Barriere für den Interlagenmassentransport $0,17\text{eV} < \Delta E_I < 0,29\text{eV}$; in dieser Größenordnung liegen auch die mit Effective Medium-Theorie (EMT) berechneten Werte [30].

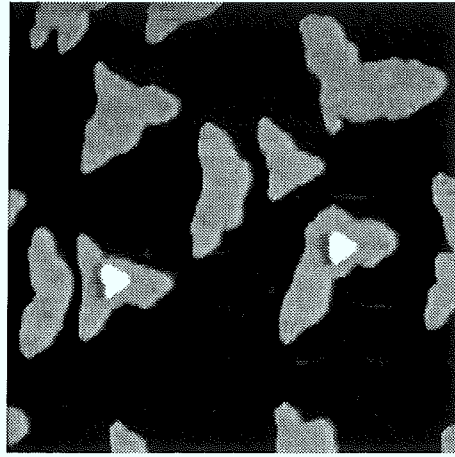


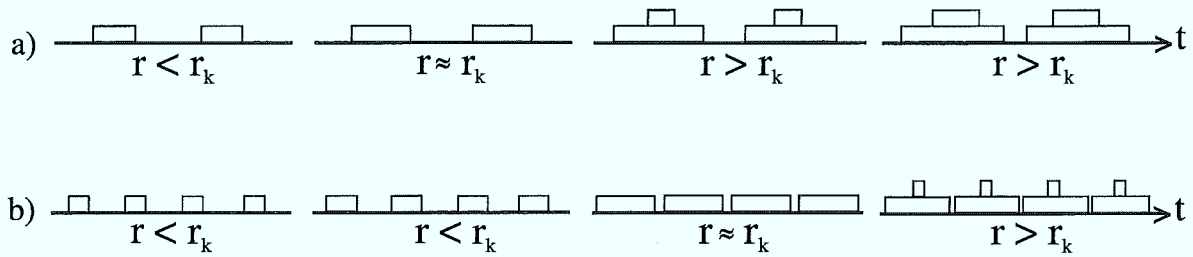
Abbildung 6: Zur Abschätzung des kritischen Inselradius im Experiment
 Nach Deposition von $\approx 0,27\text{ML Pt}$ bei $T = 400\text{K}$ gibt es nur auf wenigen entstandenen Inseln bereits Nukleation in der zweiten Lage. Der mittlere Radius r_m der Inseln muß gerade den kritischen Wert r_k erreicht haben.
 ($1600\text{\AA} \times 1600\text{\AA}$).

3.3 Manipulation der Wachstumsmorphologie

Basierend auf den in Kap. 3.2 gewonnenen Kenntnissen, daß die Morphologie eines Systems bei gegebener Substrattemperatur T und Auftreffrate R durch den Diffusionskoeffizienten D der Adatome und die Barriere E_I für den Interlagenmassentransport bestimmt wird, sollen hier kurz zwei Möglichkeiten zur gezielten Manipulation beschrieben werden.

Veränderung der Inselgröße

Mit der Streuung thermischer Heliumatome (TEAS) wurde gezeigt, daß eine Verkleinerung der Inselgröße, also eine Vergrößerung der Inseldichte n , ohne gleichzeitig die Barriere E_I und den Diffusionskoeffizienten D der Adatome auf den Inseln zu beeinflussen, zu einem verbesserten Interlagenmassentransport führt [31]. In Abb. 7 ist schematisch dargestellt, wie die Verkleinerung der mittleren Inselgröße Einfluß auf den Massentransport zwischen den Lagen nehmen kann. Dazu wird der zeitliche Verlauf der Nukleation in der zweiten Lage in Abhängigkeit von der Anfangsinseldichte bei sonst gleichbleibender Barriere E_I und gleichbleibendem Diffusionskoeffizienten D auf den Inseln gezeigt. Im Fall der erhöhten Inseldichte (b) hält der Interlagenmassentransport länger an als bei "normaler" Inseldichte (a), da der kritische Radius r_k erst zu einem späteren Zeitpunkt (das heißt bei einer höheren Bedeckung) erreicht wird. Zum einen werden die Adatome auf einer kleineren Insel wesentlich häufiger den Inselrand erreichen und versuchen, die zusätzliche Barriere am Stufenrand zu überwinden [31].



Abbildungung 7: Der Inselgrößeneffekt

Der zeitliche Verlauf der Nukleation in der zweiten Lage in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Inselgröße ist schematisch dargestellt. Im Fall der erhöhten Inseldichte (bei sonst gleichen äußeren Bedingungen, b) hält der Interlagenmassentransport länger an als bei "normaler" Inseldichte (a), da der kritische Radius r_k für die Keimbildung auf der Insel erst zu einem späteren Zeitpunkt (also bei einer höheren Bedeckung) erreicht wird.

Zum anderen landen auf einer kleineren Insel wie im Fall b) pro Zeiteinheit weniger Atome. Ein Adatom hat also eine längere Versuchsdauer, die Insel zu verlassen, bevor es eventuell mit (einem) anderen Adatom(en) einen Keim bildet, was zu einem vermehrten Interlagenmassentransport führt. Gelingt es, den mittleren Inselradius r_m bis zur Koaleszenz unterhalb des kritischen Radius r_k zu halten, dann wird es erst nach Koaleszenz der Inseln wie beim fast idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum zur Bildung von Keimen in der zweiten Lage kommen.

Eine Erhöhung der Inseldichte zur Erzwingung dieses "Inselgrößeneffekts" vor dem eigentlichen Wachstumsexperiment kann auf verschiedene Weisen bewerkstelligt werden:

- Man kann sich die Abhängigkeit der Inseldichte n von dem Diffusionskoeffizienten D (also der Substrattemperatur T) und der Auftretrate R gemäß der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Relation (Gleichung 4 in Kap. 3.1) zunutze machen. Werden also zu Beginn des Experiments, das bei einer Substrattemperatur T und mit einer Auftretrate R durchgeführt wird, einige Prozent einer Monolage des zu wachsenden Materials mit einer höheren Auftretrate R^* (bei gleichem T) oder bei einer niedrigeren Temperatur T^* (mit gleichem R) aufgebracht, so erzeugt man ein Ansteigen der Inseldichte. Wenn anschließend mittels Deposition bei T mit der Auftretrate R die Monolage komplettiert wird, dann wächst die Schicht glatt auf [23, 31, 32, 33, 34]. Auch in Referenz [35] wurde beobachtet, daß eine solche Pulsierung der Auftretrate oder Variation der Temperatur ein glatteres Wachstum nach sich zieht.
- Weiterhin kann man durch Beigabe von Additiven bei gleichbleibender Temperatur T und Auftretrate R den effektiven Diffusionskoeffizienten der Adatome her-

absetzen und damit eine erhöhte Inseldichte erzeugen. Diese Beobachtung wurde in vielen Systemen bei Anwesenheit von Adsorbaten vor Beginn der Deposition gemacht [36, 37, 38] und wird auch in Kap. 6.1 angesprochen. Um den Inselgrößeneffekt in diesem Fall anwenden zu können, ist es allerdings erforderlich, daß die Additive während der Keimbildung und des Wachstums der Inseln zunächst nicht segregieren, so daß die Diffusion der Adatome auf den Inseln wie gefordert nicht eingeschränkt wird. Erst während der Koaleszenz dürfen die Additive in die zweite Lage gelangen, um dort im folgenden wieder eine Erhöhung der Inseldichte hervorzurufen.

- In Kap. 4.2 wird gezeigt, wie eine intrinsische Inseldichtenerhöhung durch eine Oberflächenrekonstruktion einen vermehrten Massentransport zwischen den Lagen bewirkt.
- Schließlich kann man, wie in Kap. 5.2 genauer beschrieben wird, durch Ionenbeschuß vor Beginn der Deposition eine stark erhöhte Inseldichte durch beschußinduzierte Adatominseln erzeugen [23, 31, 32, 33, 34, 39, 40, 41].

Während sich die Strukturverkleinerung durch Additive, sofern sie im Laufe der Deposition nicht eingebaut werden, und durch die angesprochene Oberflächenrekonstruktion nach einer Lage automatisch wiederholt, muß man die vorgestellten Prozesse zur künstlichen Erzeugung einer erhöhten Inseldichte durch Raten- oder Temperaturvariation oder durch Ionenbeschuß jeweils zu Beginn einer zu wachsenden Monolage wiederholen und die Lage durch nachfolgende Deposition mit "normalen" Parametern komplettieren, um ein Schicht-für-Schicht-Wachstum zu erzwingen.

Veränderung der Barriere für den Interlagenmassentransport

Durch ein Absenken (Erhöhen) der Barriere für den Interlagenmassentransport E_I kann man, wie in Kap. 3.2 ausgeführt, den Massentransport zwischen den Lagen verbessern (verschlechtern).

Zur Veränderung von E_I ist eine Änderung der elektronischen Struktur an der Oberfläche erforderlich, die zum Beispiel durch eine drastische Verkleinerung der Inselgröße [42, 43] oder durch Beigabe von Adsorbaten [43, 44] realisiert werden kann.

In Kap. 6.1 wird gezeigt, daß in dem System Pt/Pt(111) die Zugabe von Kohlenmonoxid vor Beginn der Gasphasendeposition sowohl E_D als auch ΔE_I und damit E_I erhöht. In Kap. 6.2 wird gezeigt, daß die Zugabe von Sauerstoff vor Beginn der Gasphasendeposition E_D erhöht und E_I absenkt [38].

3.4 Quantitative Charakterisierung der Wachstumsmorphologie: Grenzflächenrauhigkeit und Wachstumszahl

Die sich bei fortschreitender Deposition ausbildenden Wachstumsmorphologien können mit diversen Oberflächenanalysemethoden charakterisiert werden. Je nach Methode werden unterschiedliche Kriterien zur Einteilung der Morphologien in dreidimensional- oder Schicht-für-Schicht-wachsende angewendet. Bei den Beugungsmethoden wie der Beugung schneller Elektronen (RHEED), der Reflexanalyse gebeugter langsamer Elektronen (SPA-LEED) und der Streuung thermischer Helium-Atome (TEAS) beispielsweise ist das Klassifizierungskriterium das Fehlen oder die Anwesenheit von Oszillationen im Signal des gebeugten Strahls in Abhängigkeit von der Bedeckung. Bei den Realraummethoden wie der Rastertunnelmikroskopie kann die Zahl der aufgedeckten Lagen Aufschluß über den Zustand des Systems geben.

Es ist erstrebenswert, die Wachstumsmorphologie unabhängig von der Untersuchungsmethode quantitativ charakterisieren zu können. Die dazu in Frage kommenden Größen sollen zwei Bedingungen erfüllen:

1. Es ist sinnvoll, den Wertebereich der Größe so zu beschränken, daß die Grenzen des Bereichs die beiden extremen Wachstumsmorphologien, das ideale Schicht-für-Schicht-Wachstum und das ideale dreidimensionale Wachstum, widerspiegeln.
2. Die Charakterisierung des Wachstums sollte soweit möglich unabhängig von der Bedeckung des Systems sein, in jedem Fall aber mit fortschreitender Deposition einen konstanten Wert annehmen.

Im folgenden werden zwei solcher Größen zur quantitativen Charakterisierung des Wachstums vorgestellt. Die eine Größe zur Beschreibung der Rauigkeit eines Systems mit der Gesamtbedeckung θ ist die Grenzflächenrauhigkeit g (auch bekannt als "interface width"). Die Grenzflächenrauhigkeit ist die Standardabweichung des Flächenanteils der Lagen vom idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum [25]:

$$g \equiv \sqrt{\sum_{i=0}^{\infty} (i - \theta)^2 \cdot N(i)}$$

$N(i)$: aufgedeckter Anteil in Lage i ,
 θ in ML.

Durch die im ersten Faktor des Summanden vorgenommene Wichtung der Abweichung der Flächenanteile verschiedener Lagen vom idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum, machen auch geringe Abweichungen in höheren oder tieferen Lagen (ausgehend von der obersten geschlossenen Lage beim idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum) noch einen erheblichen Anteil an der Rauigkeit aus.

Die Grenzflächenrauigkeit liefert für

- ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum ($\Delta E_I = 0$):

$$\begin{aligned} \text{Mit } N(i) &= 1-q \text{ für } i = p, & p: \text{ ganzzahliger Anteil von } \theta, \\ & & q: \text{ nichtganzzahliger Anteil von } \theta, \\ &= q \quad \text{für } i = p+1, \\ &= 0 \quad \text{sonst, folgt} \end{aligned}$$

$$g = \sqrt{q - q^2}.$$

Demzufolge ist die Grenzflächenrauigkeit g bei verschwindender zusätzlicher Barriere ΔE_I nur dann 0, wenn die Bedeckung θ ganzzahlig ist, wenn also $q = 0$. Mit zunehmender Bedeckung θ wird g mit einer Periode von 1ML zwischen 0 (für $q = 0$) und 0,5 (für $q = 0,5$) oszillieren.

- ideales dreidimensionales Wachstum ($\Delta E_I = \infty$):

Mit einem poissonverteilten sichtbaren Anteil $N(i) = \frac{\theta^i}{i!} \cdot e^{-\theta}$ in Lage i (Gleichung 6 in Kap. 3.2) folgt

$$g = \sqrt{\theta} \quad (\text{Herleitung siehe Anhang A}).$$

Der Wertebereich der Grenzflächenrauigkeit erstreckt sich also für alle $0 < \Delta E_I < \infty$ von $0 < g < \sqrt{\theta}$. Damit ist die Möglichkeit einer Normierung gegeben; die normierte Grenzflächenrauigkeit g_n wird erklärt durch:

$$g_n \equiv \frac{g}{\sqrt{\theta}}.$$

Ihr Wertebereich erstreckt sich von $0 < g_n < 1$. Sie liefert für

- ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum ($\Delta E_I = 0$):

$$g_n = \frac{\sqrt{q - q^2}}{\sqrt{\theta}},$$

- ideales dreidimensionales Wachstum ($\Delta E_I = \infty$):

$$g_n = 1.$$

Die normierte Grenzflächenrauigkeit ist demnach für $\Delta E_I = 0$ nur dann 0, wenn die Bedeckung einen ganzzahligen Wert annimmt, das heißt bei jeder vollen Lage. g_n oszilliert also im Fall des idealen Schicht-für-Schicht-Wachstums bei zunehmender Bedeckung ähnlich wie die Grenzflächenrauigkeit g mit einer Periode von 1ML zwischen 0 (für $q = 0$) und $\frac{0,5}{\sqrt{\theta}}$ (für $q = 0,5$), allerdings mit durch $\frac{1}{\sqrt{\theta}}$ gedämpfter Amplitude. Dies ist insofern nicht im Sinne der vorhin gestellten Anforderungen, als daß diese Größe nicht in jedem Fall den Extremfall der verschwindenden zusätzlichen Barriere ΔE_I sofort an einem bestimmten Wert ($g_n = 0$) erkennbar macht. Desweiteren liegt die Größe bei kleinen Bedeckungen θ bedingt durch die Normierung mit $\frac{1}{\sqrt{\theta}}$ für jeden Wert von ΔE_I nahe dem Wert 1. Da zu Beginn der Deposition aber nur bei einer sehr hohen zusätzlichen Barriere ΔE_I schon Nukleation in der zweiten Lage einsetzt, bei kleineren ΔE_I zunächst jedoch noch nichts in der zweiten Lage aufgewachsen ist, sind diese hohen Anfangswerte von g_n nicht besonders anschaulich und geben meist nicht die tatsächliche anfängliche Wachstumssituation des Systems wieder.

Eine alternative Größe zur Beschreibung der Wachstumsmorphologie ist die Wachstumszahl w , die hier neu eingeführt wird [45]. Sie soll direkt und anschaulich eine reale Wachstumssituation zu den Extremfällen des Wachstums, deren Identifizierung sie eindeutig erlaubt, in Beziehung setzen. Die folgende Definition genügt dieser Anforderung:

$$w \equiv \frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} |e_i - s_i|}{\sum_{i=1}^{\infty} |d_i - s_i|}$$

- i_{max} : höchste im Experiment gewachsene Lage,
- e_i : Flächenanteil in Lage i , Experiment,
- s_i : Flächenanteil in Lage i , ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum,
- d_i : Flächenanteil in Lage i , ideales dreidimensionales Wachstum.

Die Wachstumszahl gibt also den Quotienten aus der Summe der Abweichungen der Lagenverteilung des Experiments und des idealen dreidimensionalen Wachstums vom idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum an.

Die Wachstumszahl liefert für

- ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum ($\Delta E_I = 0$):

$$w = 0,$$

- ideales dreidimensionales Wachstum ($\Delta E_I = \infty$):

$$w = 1,$$

und erfüllt somit das Kriterium, daß die beiden Extremfälle unabhängig von der Bedeckung an einem bestimmten Wert erkannt werden können. Jeder Rauhezustand des homoepitaktischen Systems wird beschrieben durch einen Wert $0 < w < 1$, der angibt, inwieweit die Wachstumsmorphologie des Systems einer der idealen Wachstumsmorphologien nahe ist. Aber auch Werte $w > 1$ (wie auch Werte $g_n > 1$) entsprechen realistischen Wachstumssituationen: In diesem Fall ist die experimentelle Lagenverteilung noch "schlechter" als die Poissonverteilung; es findet nicht nur kein Massentransport auf unterliegenden Lagen statt, sondern es gibt sogar einen Massentransport auf höherliegende Lagen, so wie es im Anfangsstadium der Silizium-Homoepitaxie beobachtet wird [46, 47].

Die Wachstumszahl zeigt jedoch für Werte von ΔE_I zwischen 0 und ∞ eine gewisse Abhängigkeit von der Bedeckung. Der Nenner oszilliert mit der Periode 1ML: Beim idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum ist die Rauzigkeit bei halbzahlgiger Bedeckung am größten ($q = 0,5$) und bei ganzzahlgiger Bedeckung am geringsten ($q = 0$). Beim idealen dreidimensionalen Wachstum hingegen, wird stets die für eine Bedeckung größtmögliche Rauzigkeit (unter der Annahme, daß kein Massentransport auf höherliegende Lagen stattfindet) beschrieben. Die Differenz der Flächenanteile des idealen dreidimensionalen Wachstums und des idealen Schicht-für-Schicht-Wachstums ist also jeweils bei ganzzahlgiger Bedeckung ($q = 0$) am größten und bei halbzahlgiger Bedeckung ($q = 0,5$) am kleinsten. Das Verhalten des Zählers ist ähnlich zu dem des Nenners. Da die Morphologie des Experiments zwischen dem immer rauher werdenden idealen dreidimensionalen Wachstum und dem sich oszillatorisch verändernden idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum liegt, wird der Zähler ebenfalls ein oszillatorisches Verhalten zeigen, allerdings werden die Minima im allgemeinen nicht bei $q = 0,5$ liegen.

In Abb. 8 ist das Verhalten der Grenzflächenrauigkeit g , der normierten Grenzflächenrauigkeit g_n und der Wachstumszahl w in Abhängigkeit von der Bedeckung für eine Morphologie dargestellt, die bei einer Substrattemperatur $T = 400\text{K}$ und einer zusätzlichen Barriere für den Interlagenmassentransport $\Delta E_I = 0.2\text{eV}$ mittels kinetischer Monte Carlo-Simulation auf einer (100)-Fläche erzeugt wurde [48]. Während die Grenzflächenrauigkeit wie erwartet mit fortschreitender Depositionsdauer von $g = 0$ aus kontinuierlich ansteigt und divergiert, sinkt die normierte Grenzflächenrauigkeit von $g_n = 1$ aus und fällt auch nach Deposition von mehreren ML weiter leicht

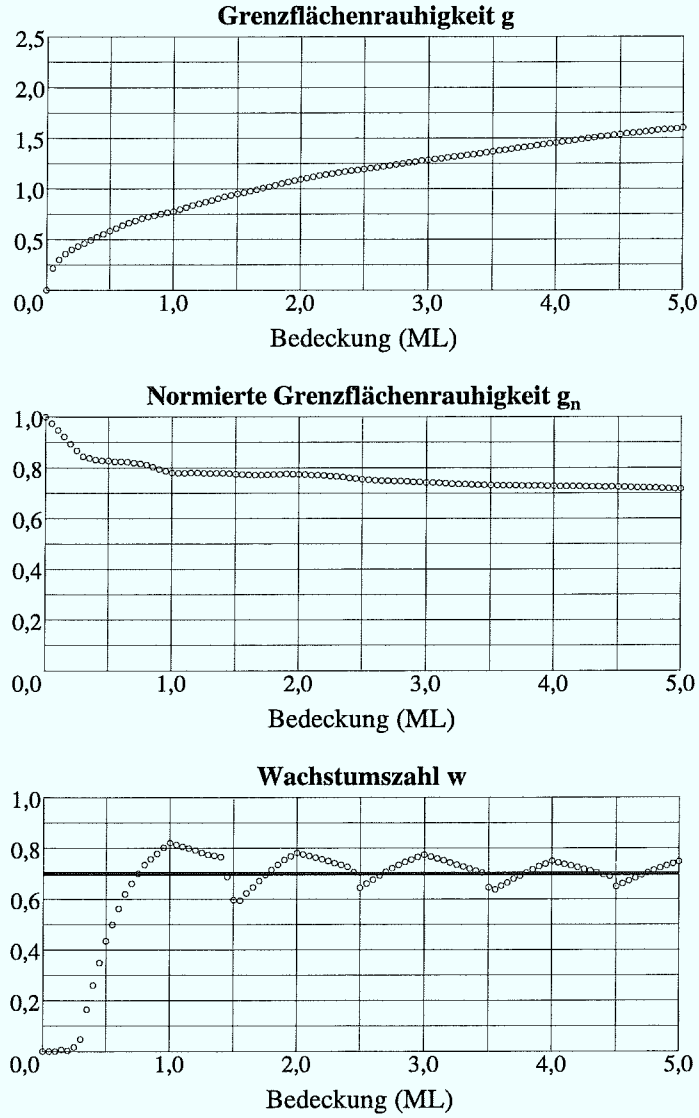


Abbildung 8: Größen zur Charakterisierung der Wachstumsmorphologie

Die Grenzflächenrauigkeit g , die normierte Grenzflächenrauigkeit g_n und die Wachstumszahl w sind in Abhängigkeit von der Bedeckung für eine Morphologie dargestellt, die mittels kinetischer Monte Carlo-Simulation auf einer (100)-Fläche bei $T = 400K$ und mit einer zusätzlichen Barriere $\Delta E_I = 0,2eV$ erzeugt wurde.

ab. Mit zunehmender Bedeckung wird sich g_n jedoch immer weniger verändern [49]. Die Wachstumszahl w des simulierten Experiments oszilliert mit einer Periode von 1 ML. Das Maximum wird jeweils bei Erreichen der vollen Monolage ($q = 0$) angenommen. Auffallend ist das sprunghafte Verhalten von w kurz vor Erreichen des Minimums. Dieser Sprung ist darauf zurückzuführen, daß, während der Betrag des Nenners das Minimum (bei $q = 0,5$) schon erreicht hat und wieder anwächst, der Betrag des Zählers immer noch sinkt (siehe vorher). Die Höhe der Oszillationen nimmt mit zunehmender Bedeckung ab. Der Mittelwert zwischen Minimum und Maximum verändert sich bei

diesen niedrigen Bedeckungen weniger als die normierte Grenzflächenrauigkeit g_n , er ist oberhalb von 1ML beinahe konstant bei 0,7 (in Abb. 8 c als durchgezogene Linie eingezeichnet).

Gemessen an den oben gestellten Anforderungen haben beide Größen gewisse Defizite. Sowohl die normierte Grenzflächenrauigkeit g_n als auch die Wachstumszahl w zeigen eine Bedeckungsabhängigkeit bei kleinen Depositionsmengen. Mit Ausnahme der beiden extremen Wachstumssituationen, in denen w konstant den Wert 0 oder 1 liefert, oszilliert w für alle Zwischenzustände des Wachstums. Die Amplituden der Oszillationen werden mit zunehmender Bedeckung jedoch immer kleiner und der Mittelwert der Oszillationen zeigt schneller eine Tendenz zur Konstanz als der Verlauf von g_n . Außerdem ist bei g_n der Zustand des idealen Schicht-für-Schicht-Wachstums nur bei Erreichen von ganzzahligen Bedeckungen eindeutig am Wert 0 zu identifizieren.

In Kap. 4.1 und Kap. 6.1 werden die Unterschiede und Gemeinsamkeiten dieser zur quantitativen Charakterisierung von Wachstumsmorphologien eingeführten Größen g_n und w an zwei Beispielen aufgezeigt: Einmal in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei gleicher Bedeckung und ein anderes Mal in Abhängigkeit von der Bedeckung bei gleicher Substrattemperatur und unter Einfluß von Adsorbaten.

4 Die Wachstumsmorphologie des homoepitaktischen Systems Pt/Pt(111)

Obwohl das System Pt/Pt(111) ebenso wie andere homoepitaktische Metallwachstumssysteme auf fcc-(111)-Flächen eine signifikante zusätzliche Barriere ΔE_I für den Interlagenmassentransport aufweist (siehe Kap. 3.2), nimmt das Temperaturverhalten der Wachstumsmorphologien dieses Systems eine Sonderstellung ein. Während die Systeme Ag/Ag(111) und Cu/Cu(111) wie erwartet aufgrund der hohen zusätzlichen Barriere ΔE_I dreidimensional wachsen und nur durch die bei hohen Temperaturen einsetzende Stufenwanderung eine glatte Morphologie bilden können [32, 33, 36, 50], ist in dem System Pt/Pt(111) ein breites Spektrum an Wachstumsmorphologien durch Temperaturveränderung realisierbar [51, 52, 53].

In Kap. 4.1 wird die Temperaturabhängigkeit der Morphologie zuerst phänomenologisch im Hinblick auf Form und Größe beschrieben. Dann wird die Veränderung der Rauigkeit quantitativ charakterisiert. Die Klassifizierung der Wachstumsmorphologien gemäß den Ergebnissen von TEAS-Messungen [54] wird mit der Anzahl der in dem jeweiligen Experiment aufgedeckten Lagen und den Größen normierte Grenzflächenrauigkeit g_n und Wachstumszahl w verglichen. In Kap. 4.2 wird die Ursache des für die fcc-(111)-Homoepitaxie ungewöhnlichen Hochtemperatur-Schicht-für-Schicht-Wachstums erläutert.

4.1 Quantitative Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsmorphologie

In den STM-Bildern in Abb. 9 sind die Morphologien der Oberfläche nach Deposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt bei $T = 200\text{K}$ (a), 300K (b), 400K (c), 430K (d) (alle $1450\text{\AA} \times 2200\text{\AA}$), 470K (e), 500K (f) [55] und 640K (g) (alle $2900\text{\AA} \times 4400\text{\AA}$) dargestellt. Die jeweils eingefügten STM-Ausschnitte zeigen die Situation auf der Oberfläche nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML}$ Pt. Offensichtlich hat die Substrattemperatur sowohl einen Einfluß auf die Form als auch auf die Größe und Rauigkeit der ausgebildeten Morphologien.

Veränderung der Form der Morphologien

Die Form der Morphologien nach Deposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt verhält sich wie die im Submonolagenbereich beobachtete Form der Inseln, die in den Einsätzen für die jeweilige Temperatur gezeigt sind (Abb. 9). Daher wird zunächst kurz die Temperaturabhängigkeit der Inselnformen nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML}$ Pt beschrieben.

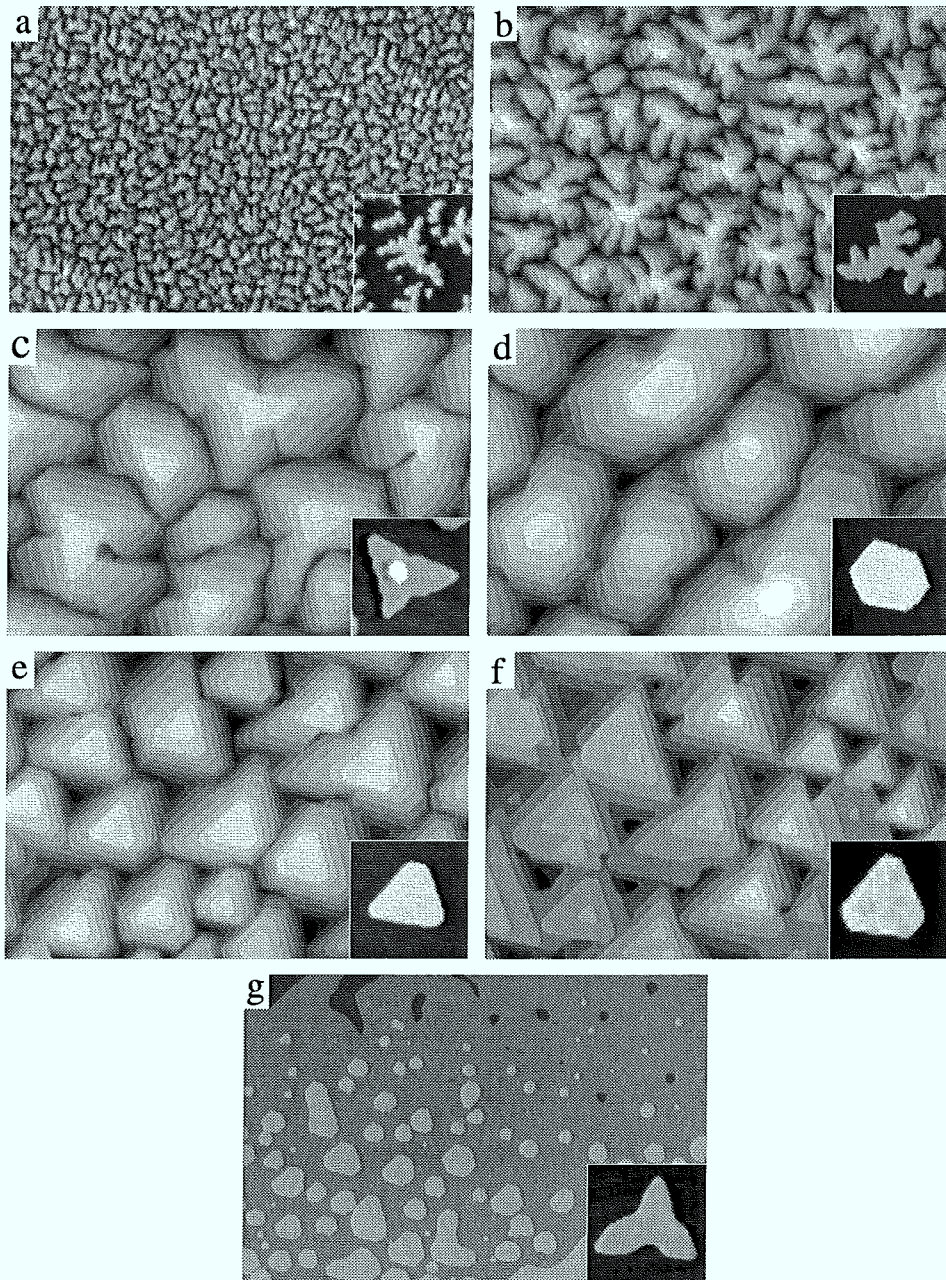


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsmorphologie

Nach Deposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt auf die Pt(111)-Fläche ergeben sich in Abhängigkeit von der Temperatur in Hinblick auf Form, Größe und Rauigkeit unterschiedliche Wachstumsmorphologien: a) $T = 200\text{K}$, b) $T = 300\text{K}$, c) $T = 400\text{K}$, d) $T = 430\text{K}$, e) $T = 470\text{K}$, f) $T = 500\text{K}$ und g) $T = 640\text{K}$.

(a) bis d): $1450\text{\AA} \times 2200\text{\AA}$, e) bis g): $2900\text{\AA} \times 4400\text{\AA}$.

Die eingefügten Ausschnitte zeigen jeweils die nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML}$ Pt entstandenen Inseln bei der entsprechenden Temperatur (die dreieckige Insel im Ausschnitt von g ist nur auf unrekonstruierten Gebieten zu beobachten, auf rekonstruierten Gebieten sind die Inseln hexagonal, siehe Text).

(Ausschnitte: a) $180\text{\AA} \times 180\text{\AA}$, b) $200\text{\AA} \times 200\text{\AA}$, c) $490\text{\AA} \times 490\text{\AA}$, d) $650\text{\AA} \times 650\text{\AA}$, e) $780\text{\AA} \times 780\text{\AA}$, f) $900\text{\AA} \times 900\text{\AA}$, g) $1230\text{\AA} \times 1230\text{\AA}$).

Bei $T = 200\text{K}$ (Abb. 9 a) sind die nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML}$ Pt entstandenen Inseln sehr verzweigt. Die Stufenränder sind rau, das heißt es gibt viele Halbkristalllagenplätze (in dem Modell in Abb. 10 mit H gekennzeichnet), und die Ärmchen der Inseln sind nur einige Å dick. Diese Form erklärt sich durch die sehr begrenzten Diffusionsmöglichkeiten bei den niedrigen Temperaturen. In Monte Carlo-Simulationen konnte durch einen Vergleich mit STM-Messungen [56, 57] gezeigt werden, daß neben der Adatomdiffusion als einzige Bewegung innerhalb der Lage nur noch das Umklappen einfach an Stufenränder koordinierter Adatome möglich ist (Prozeß 1 in Abb. 10). Bei $T = 300\text{K}$ (Abb. 9 b) sind die Inseln zwar noch verzweigt, ihre Ärmchendicke hat jedoch zugenommen. Neben der Bewegung einfach an Stufen koordinierter Atome ist jetzt auch die Bewegung zweifachkoordinierter Stufenadatome möglich, die Stufenadatombdiffusion (Prozeß 2 in Abb. 10), und wahrscheinlich der Austauschprozeß an

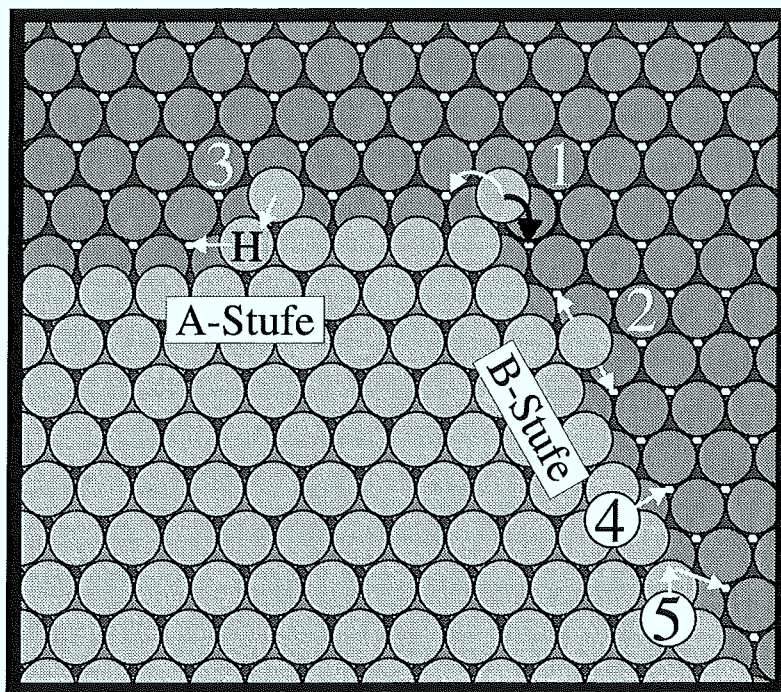


Abbildung 10: Modell zu Sprungprozessen an Stufen

Ein einfach an einer Stufe koordiniertes Adatom (1) kann über zwei unterschiedliche Diffusionspfade einen zweifachkoordinierten Stufenplatz erreichen [56, 57]. Ein zweifachkoordiniertes Adatom kann durch einfache Diffusion entlang des Stufenrands (2) oder durch einen Austauschprozeß (3), bei dem ein Halbkristalllagenplatzatom H einen Platz weiter geschoben wird, zur Glättung des Stufenrandes beitragen [56, 57]. Ein Adatom auf dem oberen Inselrand kann die Insel durch einen Überrollprozeß (4) oder durch einen Austauschprozeß (5), bei dem ein unterliegendes Atom aus dem Inselrand auf die Fläche geschoben wird, verlassen.

Die A- und B-Stufen sind $\langle 110 \rangle / \{ 100 \}$ - beziehungsweise $\langle 110 \rangle / \{ 111 \}$ -artig.

Halbkristallagenplätzen (Prozeß 3 in Abb. 10) [57]. Bei $T = 400\text{K}$ (Abb. 9 c) sind die Inseln dreieckig und von $\langle 110 \rangle / \{100\}$ -artigen Stufen (A-Stufen, Abb. 10) begrenzt. Mit zunehmender Temperatur drehen die Inseln ihre Orientierung um 180° über den Zwischenzustand der annähernd hexagonalen Inseln bei $T = 430\text{K}$ (Abb. 9 d), bei denen sich sowohl A- als auch B-Stufen ($\langle 110 \rangle / \{111\}$ -artige Stufen, Abb. 10) ausgebildet haben, zu dreieckigen Inseln bei $T = 470\text{K}$ (Abb. 9 e), die von B-Stufen begrenzt sind. Die Ausbildung der Dreiecksform und die Drehung von A-Stufen-begrenzten zu B-Stufen-begrenzten Inseln kann durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten der Stufenadatome an A- beziehungsweise B-Stufen erklärt werden [8, 58], der letztendlich wirksame Prozeß ist aber noch umstritten [59, 60]. Bei $T = 500\text{K}$ (Abb. 9 f) sind die dreieckigen Inseln von sehr glatten B-Stufen begrenzt. Bei $T = 640\text{K}$ (Abb. 9 g) sind die Inseln dreieckig und haben Einkerbungen jeweils in der Mitte der B-Seiten, die auf Wachstumsinstabilitäten zurückzuführen sind [8]. Oberhalb von $T = 700\text{K}$ (nicht gezeigt) wird die Gleichgewichtsform der Pt-Inseln angenommen: Die Inseln sind von längeren B- und kürzeren A-Stufen begrenzt. Aus dieser Form kann geschlossen werden, daß die B-Stufen die niedrigste freie Stufenenergie haben [7, 61].

Die Morphologien nach Deposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt zeigen im wesentlichen ein ähnliches Temperaturverhalten wie die Inseln im Submonolagenbereich. Bei $T = 200\text{K}$ (Abb. 9 a) sind die Strukturen sehr verästelt. Die Ärmchendicke hat allerdings zugenommen, was auf den stattfindenden Massentransport zwischen den Lagen zurückzuführen ist (siehe Abschnitt zur Veränderung der Größe und Rauigkeit der Morphologien). Bei $T = 300\text{K}$ (Abb. 9 b) findet ein pyramidenförmiges Wachstum statt. Die Strukturen sind verzweigt, aber die Stufenkanten sind schon etwas glatter als bei $T = 200\text{K}$. In geringem Maße kommt es sogar bereits zur Ausbildung bevorzugt $\langle 110 \rangle / \{100\}$ -artiger Stufenbereiche (A-Stufen, Abb. 10). Zwischen $T = 400\text{K}$ (Abb. 9 c) und $T = 470\text{K}$ (Abb. 9 e) findet auch bei den Pyramiden eine 180° -Drehung der dreieckigen Formen von A-Stufen-begrenzten zu B-Stufen-begrenzten Strukturen statt. Der Zwischenzustand der hexagonalen Pyramiden liegt bei $T = 430\text{K}$ (Abb. 9 d). Bei $T = 500\text{K}$ (Abb. 9 f) sind die Pyramiden insgesamt flacher. Die dreieckigen Strukturen sind wie im Submonolagenbereich von sehr glatten B-Stufen begrenzt. Bei $T = 640\text{K}$ (Abb. 9 g) hat sich auf den Terrassen die aufdampfinduzierte Pt(111)-Rekonstruktion [57, 62, 63] ausgebildet. Sie verursacht eine erhebliche Strukturverkleinerung und die Ausbildung hexagonaler anstatt dreieckiger Inseln. Die in dem Einsatz gezeigten dreieckigen Inseln findet man nur noch auf den wenigen unrekonstruierten Gebieten. Auf die Bedeutung der Rekonstruktion für das Wachstum wird in Kap. 4.2 eingegangen.

Veränderung der Größe und Rauhigkeit der Morphologien

Die von $T = 200\text{K}$ zu $T = 500\text{K}$ zunehmende Größe der Strukturen ist auf den steigenden Diffusionskoeffizienten D der Adatome und auf eine Erhöhung der kritischen Keimgröße zurückzuführen, mit denen eine Abnahme der Inseldichte verbunden ist (siehe Kap. 3.1).

Zur quantitativen Charakterisierung der Wachstumsmorphologie ist die Kenntnis der Flächenanteile e_i in den gewachsenen Lagen i des jeweiligen Experiments unerlässlich. Bei der Bestimmung dieser Bedeckungen mit dem STM ist allerdings zu berücksichtigen, daß aufgrund der endlichen Ausdehnung der STM-Spitze höherliegende Strukturen größer (und tieferliegende Strukturen entsprechend kleiner) dargestellt werden als sie tatsächlich sind (siehe Modell in Abb. 11). Der dadurch hervorgerufene Fehler bei der Bedeckungsauswertung wird größer, je kleiner und rauher die abzubildenden Strukturen sind. Um den Fehler zu reduzieren, wurden die Morphologien nach Beendigung der STM-Messungen auf $T = 700\text{K}$ ausgeheilt. Die so entstandenen Strukturen sind größer und glatter geworden als die Ausgangsmorphologien. Die Bedeckungen der letzteren wurden dann auf die in den Ausheilungsexperimenten bestimmten niedrigeren Bedeckungen (die nur noch mit einem sehr kleinen Fehler behaftet sind) korrigiert. Das Korrekturverfahren ist in Anhang B beschrieben.

In Abb. 12 ist die Rauhigkeit der Morphologie in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T anhand der Zahl der aufgedeckten (sichtbaren) Lagen (gefüllte Quadrate)

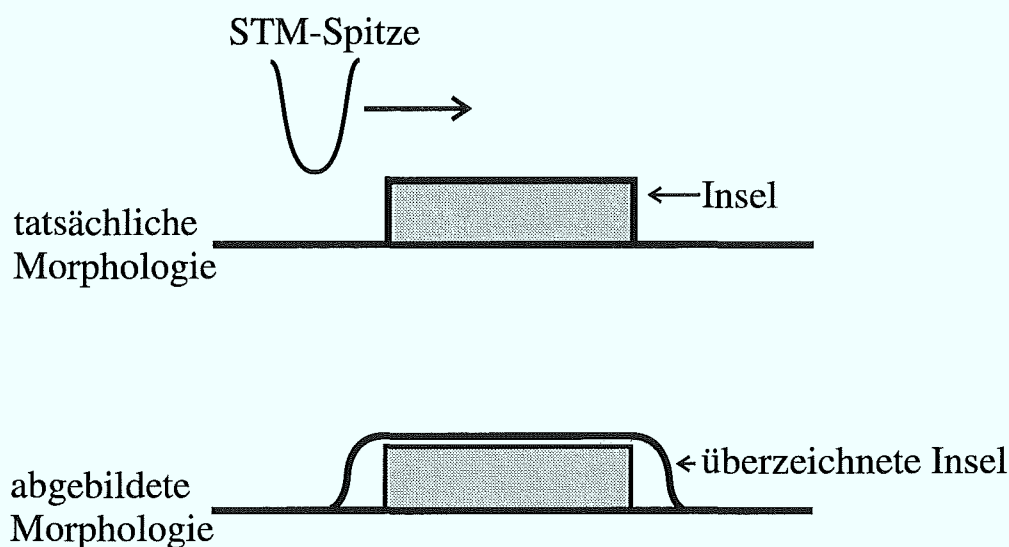


Abbildung 11: Verzeichnung der STM-Spitze

Mit der endlichen Ausdehnung der STM-Spitze ist eine Überzeichnung höherliegender Strukturen verbunden, so daß diese größer abgebildet werden als sie tatsächlich sind. Der Effekt führt bei der quantitativen Auswertung von STM-Bildern zu einem systematischen Fehler.

und der Größen normierte Grenzflächenrauigkeit g_n (offene Dreiecke) und Wachstumszahl w (offene Kreise) aufgetragen, die in einer Reihe von STM-Bildern wie den in Abb. 9 gezeigten bestimmt wurden. Der Verlauf der sichtbaren Lagen ist bei der gegebenen Bedeckung von $\approx 5\text{ML Pt}$ den Verläufen der das Wachstum charakterisierenden Größen g_n und w sehr ähnlich. Im mittleren Temperaturbereich zwischen $T = 400\text{K}$ und $T = 470\text{K}$ ist das Wachstum am rauhesten. Die Anzahl der sichtbaren Lagen ist mit bis zu zehn beziehungsweise elf Lagen am größten. Die Werte von g_n und w liegen oberhalb von 0,9, wobei die Wachstumszahl stets größer ist als die normierte Grenzflächenrauigkeit. Das System wächst bei diesen Temperaturen also nahezu ideal dreidimensional, der Interlagenmassentransport ist sehr gering. Mit TEAS wurde in Experimenten mit vergleichbarer Rate in diesem Temperaturbereich ein exponentieller Abfall des Antiphasensignals des spekularen Peaks mit zunehmender Depositionsdauer beobachtet [54]. Es kann gezeigt werden, daß dieses Signalverhalten einer Wachstums-situation entspricht, in der der Interlagenmassentransport weitestgehend unterdrückt

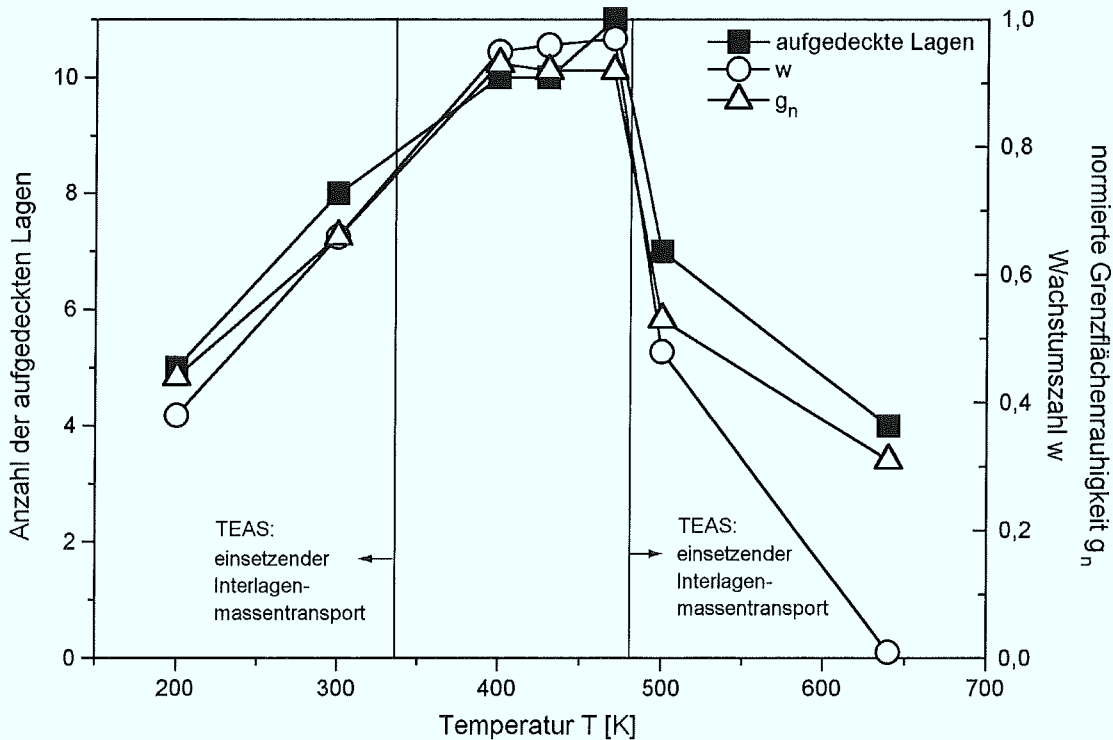


Abbildung 12: Temperaturabhängigkeit der Rauigkeit der Wachstumsmorphologie
Der Graph stellt die Rauigkeit der Wachstumsmorphologie in Abhängigkeit von der Temperatur T charakterisiert durch die Anzahl der aufgedeckten Lagen (gefüllte Quadrate), die normierte Grenzflächenrauigkeit g_n (offene Dreiecke) und die Wachstumszahl w (offene Kreise) dar. Zum Vergleich ist die mit TEAS vorgenommene Einteilung bezüglich des Auftretens von Oszillationen jeweils als senkrechte Linie markiert.

ist [24]. Wie in Kap. 3.2 besprochen, muß es in dem System Pt/Pt(111) also eine nennenswerte zusätzliche Barriere $\Delta E_I \gg k_B T$ am Stufenrand geben, die das Springen der Adatome auf die unterliegende Terrasse behindert.

Es ist deshalb erstaunlich, daß die Rauigkeit der Morphologie zu niedrigeren Temperaturen hin abnimmt: Die Zahl der aufgedeckten Lagen sinkt von acht bei $T = 300\text{K}$ auf fünf bei $T = 200\text{K}$, die Werte der normierten Grenzflächenrauigkeit und der Wachstumszahl sinken von $g_n = 0,66$ auf $g_n = 0,44$ und von $w = 0,66$ auf $w = 0,36$. Gemäß des Boltzmann-Terms wird die Wahrscheinlichkeit $p \propto e^{-\frac{E_I}{k_B T}}$, die Barriere E_I zu überwinden, mit abnehmender Temperatur immer geringer. Die kleinerwerdenden Werte für g_n und w , die sinkende Zahl der sichtbaren Lagen und das in Abb. 12 durch einen vertikalen Strich gekennzeichnete Auftreten von Oszillationen im TEAS-Signal [54] müssen also durch andere Effekte verursacht worden sein.

Ausschlaggebend für den vermehrten Interlagenmassentransport bei den tiefen Temperaturen sind wahrscheinlich die rauhen kleinen Strukturen [51, 52]. Auf einer verzweigten Insel wird ein Adatom durch das günstigere Rand/Fläche-Verhältnis häufiger den Stufenrand erreichen als auf einer kompakten Insel gleicher Fläche. Außerdem spielen die zahlreichen Halbkristallagenplätze an rauhen Stufen wahrscheinlich eine entscheidende Rolle bei der Erhöhung des Interlagenmassentransports. So wurde für Pt/Pt(111) mit EMT [60] und der Embedded Atom-Methode (EAM) [64] berechnet, daß der Austauschprozeß, bei dem ein Adatom auf dem oberen Inselrand das unterliegende Randatom auf die Terrasse schiebt, um selbst dessen Position im Inselrand einzunehmen (Prozeß 5 in Abb. 10), an Stufen vor allem in der Nähe oder an Halbkristallagenplätzen eine niedrigere Barriere hat als der normale Sprungprozeß über den Stufenrand (Überrollprozeß, Prozeß 4 in Abb. 10). Auch Rechnungen auf Cu(111) haben ergeben, daß bei sehr kleinen Inseln durch eine Veränderung der elektronischen Struktur an der Oberfläche [42] die Barriere für den Interlagenmassentransport abgesenkt wird [43]. Unterstützt werden die Überlegungen von FIM-Messungen, die an kleinen unregelmäßigen Wolfram-Inseln auf W(211) eine Absenkung der Stufenbarriere gefunden haben [65]. In anderen FIM-Messungen wurde direkt ein Austauschprozeß von Wolfram-Atomen auf Iridium-Inseln auf Ir(111) beobachtet [66]. Die gleichen Effekte führen eventuell auch bei den kleinen Pt-Inseln mit den sehr dünnen rauhen Ärmchen von nur einigen Å Breite [56, 57] zu dem beobachteten glatteren Wachstum bei tiefen Temperaturen.

Vom mittleren Temperaturbereich mit dem nahezu idealen dreidimensionalen Wachstum ausgehend nimmt die Rauigkeit der Morphologie auch zu höheren Temperaturen wieder ab. Die TEAS-Messungen finden schon ab $T = 480\text{K}$ Oszillationen im

Streusignal (siehe vertikalen Strich in Abb. 12) [54]. Bei $T = 500\text{K}$ liegt das System mit bis zu sieben sichtbaren Lagen, mit $g_n = 0,53$ und mit $w = 0,48$ genau zwischen den beiden Wachstumsextremen. Bei $T = 640\text{K}$ ist die Situation des fast idealen Schicht-für-Schicht-Wachstums erreicht: Es sind maximal vier Lagen aufgedeckt, von denen eine beinahe komplett zugewachsen ist. Erst bei dieser Temperatur sind die Oszillationen des Antiphasesignals bei TEAS fast ungedämpft [51, 52]. Die Wachstumszahl hat den Wert $w = 0.01$ und gibt die tatsächliche Situation gut wieder. Die normierte Grenzflächen-
 rauigkeit hat einen größeren Wert $g_n = 0,31$. Daran läßt sich nicht ohne weiteres erkennen, daß das System sehr nah am perfekten Schicht-für-Schicht-Wachstum ist; erst durch einen Vergleich mit dem Wert für das ideale Schicht-für-Schicht-Wachstum unter Kenntnis der Bedeckung kann man feststellen, wie nah das System am Idealfall ist. Bei der im Experiment bestimmten Bedeckung von $\approx 5,2\text{ML Pt}$ ist g_n nach dem in Kap. 3.4 Beschriebenen auch für das ideale Schicht-für-Schicht-Wachstum von Null verschieden, $g_n = 0,18$. Der höhere Wert $g_n = 0,31$ im Experiment erklärt sich dadurch, daß wegen der Wichtung der aufgedeckten Flächenanteile $N(i)$ in höheren und tieferen Lagen i (ausgehend von der obersten geschlossenen Lage beim idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum) auf Abweichungen vom idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum besonders stark reagiert wird. Verglichen mit dem gesamten Temperaturbereich spiegelt dieser Wert jedoch auch wieder, daß hier der am wenigsten raue Zustand erreicht ist.

Die anfängliche Abnahme der Rauigkeit mit zunehmender Temperatur von $T = 470\text{K}$ auf $T = 500\text{K}$ und die damit verbundene Erhöhung des Interlagenmassentransports kann auf ein Abschwächen der Wirksamkeit der Barriere E_I zurückgeführt werden kann, denn die Wahrscheinlichkeit die Barriere E_I zu überwinden wächst mit steigender Temperatur an. Das fast ideale Schicht-für-Schicht-Wachstum bei $T = 640\text{K}$ kann jedoch nur durch eine kinetische Eigenart des Systems $\text{Pt}/\text{Pt}(111)$, nämlich die Gegenwart der aufdampfinduzierten $\text{Pt}(111)$ -Rekonstruktion, erklärt werden [58]. Darauf wird im folgenden Kap. 4.2 ausführlich eingegangen.

Abschließend werden die mit dem STM und mit TEAS anwendbaren Kriterien zur Charakterisierung der Wachstumsmorphologie und deren Aussagekraft mit den Größen g_n und w verglichen. Mit dem STM kann man zur Beschreibung des Wachstums bei einer gegebenen Bedeckung die Zahl der sichtbaren Lagen bestimmen. Man erkennt sofort ein Abweichen vom idealem Schicht-für-Schicht-Wachstum. Mit TEAS erkennt man beim Vorhandensein von Oszillationen im Antiphasesignal sofort ein merkliches Abweichen des Wachstums vom idealen dreidimensionalen Wachstum. Die beiden Analysemethoden erlauben also eine Charakterisierung des Wachstums nach unterschiedlichen Gesichtspunkten. Trotzdem stimmen die Beschreibungen des Wachstums durch

sichtbare Lagenzahl und Antiphasesignalverlauf in den wesentlichen Aussagen überein. Zwischen $T = 400\text{K}$ und $T = 470\text{K}$ sind die meisten Lagen aufgedeckt und das Antiphasesignal fällt exponentiell ab. Bei $T = 300\text{K}$ und $T = 500\text{K}$ findet ein Glätten der Morphologie statt; die Zahl der aufgedeckten Lagen nimmt ab und das Antiphasesignal beginnt zu oszillieren. Die Oszillationen beschreiben noch kein Schicht-für-Schicht-Wachstum, sondern weisen lediglich auf das Vorhandensein eines merklichen Interlagenmassentransports hin. Das fast ideale Schicht-für-Schicht-Wachstum wird erst bei $T = 640\text{K}$ erreicht, wo mit dem STM nur noch maximal vier aufgedeckte Lagen und mit TEAS bis zu 150 Oszillationen beobachtet werden können [52].

Die Größen normierte Grenzflächenrauigkeit g_n und Wachstumszahl w bestätigen die mit STM und TEAS festgelegten extremen Morphologien: Zwischen $T = 400\text{K}$ und $T = 470\text{K}$ liegen ihre Werte oberhalb von 0,9, bei $T = 640\text{K}$ ist $w \approx 0$ und $g_n \approx 0,3$. Darüberhinaus können sie die Morphologien bei $T = 300\text{K}$ und $T = 500\text{K}$, bei denen sie Werte um 0,5 annehmen, treffend als Zwischenzustände beschreiben. Es sei noch einmal erwähnt, daß bei den hier betrachteten niedrigen Bedeckungen die beiden Größen eine nicht vernachlässigbare Bedeckungsabhängigkeit aufweisen. Da die Bedeckungen in den Experimenten bei den verschiedenen Temperaturen zwischen $\theta \approx 4,6\text{ML Pt}$ und $\theta \approx 5,2\text{ML Pt}$ betragen, liegen die w -Werte also nicht immer in den Maxima der Oszillationen, sondern etwas niedriger. Vor allem aber die Eigenschaft von g_n , im Falle des idealen Schicht-für-Schicht-Wachstums meistens Werte ungleich Null anzunehmen, erweist sich als nachteilig, wenn man auf Basis des g_n -Wertes eine absolute Aussage über den Wachstumszustand des Systems nahe dem idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum treffen möchte. Der hohe Wert von g_n bei $T = 640\text{K}$ läßt erst durch ein Berechnen des Wertes für ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum unter Einbeziehung der Bedeckung eine Aussage über die Einordnung der Wachstumsmorphologie zu.

4.2 Schicht-für-Schicht-Wachstum durch intrinsische Strukturverkleinerung: Die aufdampfinduzierte Pt(111)-Rekonstruktion

Im vorangegangenen Kap. 4.1 ist das ungewöhnliche Hochtemperaturverhalten des Systems Pt/Pt(111) beschrieben worden. Während das System im mittleren Temperaturbereich wegen der hohen zusätzlichen Stufenbarriere ΔE_f dreidimensional wächst, findet bei hohen Temperaturen ein bislang bei anderen homoepitaktischen fcc-(111)-Metallsystemen nicht beobachtetes Schicht-für-Schicht-Wachstum statt. Bei Ag/Ag(111) und Cu/Cu(111) tritt bei hohen Temperaturen stattdessen ein direkter

Übergang vom dreidimensionalen Wachstum zur Stufenwanderung auf. In Abb. 13 ist die Morphologie nach Deposition von $\approx 5,2\text{ML}$ Pt bei $T = 640\text{K}$ auf die Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Auf den beiden Terrassen sind im wesentlichen jeweils zwei Lagen aufgedeckt, eine fast vollständig koaleszierte Lage und darauf wachsende Inseln von großer Anzahl. Das Wachstum ist also beinahe ideal Schicht für Schicht. Auch nach Deposition von 20ML Pt bei der gleichen Temperatur hat sich die Morphologie nicht verändert. Im wesentlichen sind nur zwei Lagen aufgedeckt, das heißt die Morphologie ist, wie man es beim Schicht-für-Schicht-Wachstum erwartet, quasi stationär.

Die Ausschnittsvergrößerung in Abb. 13 zeigt, daß sich auf der Oberfläche ein Netzwerk von Doppellinien, die etwas heller als die Terrasse sind, ausgebildet hat, die auf dampfinduzierte Pt(111)-Rekonstruktion [57, 62, 63]. Man erkennt, daß die Rekonstruktion nur auf der Terrasse, nicht aber oben auf den Inseln zu finden ist. In Abb. 14, in der die Morphologie der Fläche nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML}$ Pt mit einer Auftreffrate $R = 1,3 \cdot 10^{-2}\text{ML/s}$ bei $T = 640\text{K}$ dargestellt ist, erkennt man weiter, daß die Anwesenheit der Rekonstruktion mit einer Verkleinerung der Strukturgrößen einhergeht (siehe auch vorangehender Abschnitt) [58]. Die im Bild links oben gelegene Terrasse ist nicht

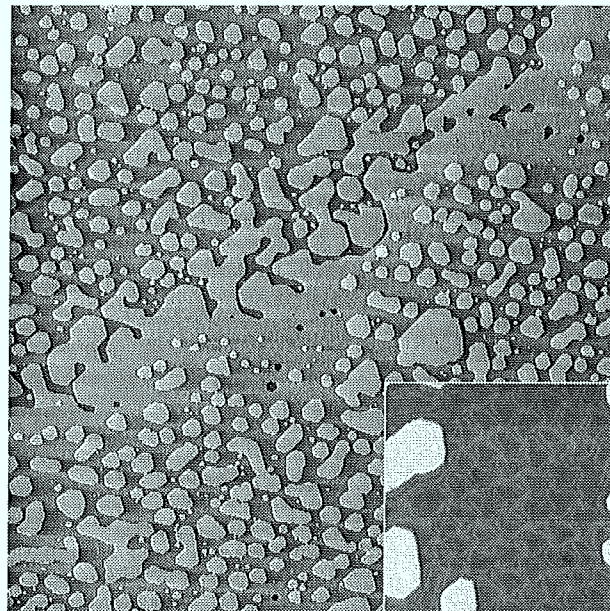


Abbildung 13: *Das Hochtemperatur-Schicht-für-Schicht-Wachstum*

Nach Deposition von $\approx 5,2\text{ML}$ Pt bei $T = 640\text{K}$ sind auf beiden Terrassen im wesentlichen jeweils nur zwei Lagen aufgedeckt, eine fast vollständig koaleszierte Lage und darauf wachsende Inseln von großer Anzahl. Trotz des Vorhandenseins einer signifikant hohen zusätzlichen Stufenbarriere ΔE_I ist das Wachstum beinahe perfekt Schicht für Schicht. In der Ausschnittsvergrößerung wird sichtbar, daß sich auf der ganzen Oberfläche die auf dampfinduzierte Pt(111)-Rekonstruktion ausgebildet hat. ($8300\text{\AA} \times 8300\text{\AA}$, Ausschnittsvergrößerung: $790\text{\AA} \times 790\text{\AA}$).

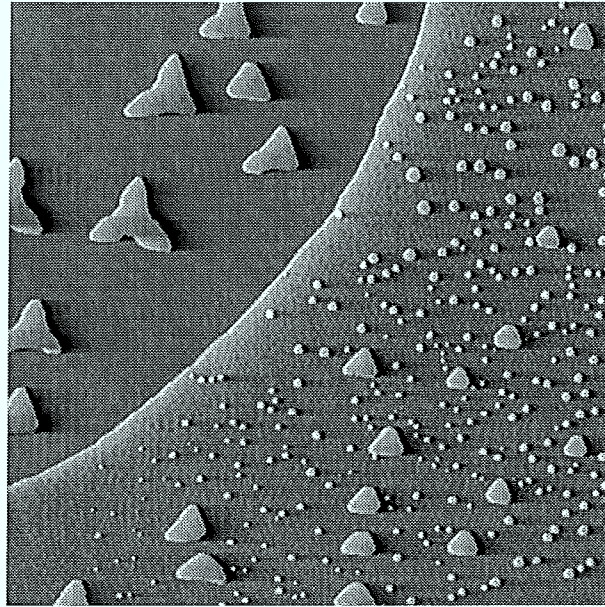


Abbildung 14: Eine rekonstruierte und eine unrekonstruierte Terrasse

Die Terrasse links oben im Bild ist nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ bei $T = 640\text{K}$ mit einer Auftreffrate $R = 1,3 \cdot 10^{-2}\text{ML/s}$ unrekonstruiert. Es sind dreieckige Inseln einer homogenen Größe gewachsen. Auf der anderen Terrasse hat sich das Rekonstruktionsnetzwerk ausgebildet. Die Verteilung der Inselgröße ist bimodal. Während die Inseldichte der dreieckigen Inseln der auf der unrekonstruierten Terrasse vergleichbar ist, ist die Dichte der kleinen hexagonalen Inseln um ungefähr einen Faktor 20 erhöht. ($7700\text{\AA} \times 7700\text{\AA}$).

rekonstruiert. Die Anzahl und die Größe der gewachsenen dreieckigen Inseln sind wie für das homoepitaktische Wachstum auf Pt(111) in Abwesenheit der Rekonstruktion bei dieser Temperatur erwartet. Auf der anderen Terrasse sieht man das honigwabentartige Netzwerk der Rekonstruktion. Die Verteilung der Inselgröße und der Inseldichte haben sich vollkommen verändert. Neben größeren dreieckigen Inseln, deren Anzahl vergleichbar der Inseldichte auf der unrekonstruierten Terrasse oben links ist, gibt es sehr viele kleine Inseln, deren Anzahl einer um ungefähr einen Faktor 20 erhöhten Inseldichte entspricht. Da die Rekonstruktion und die von ihr verursachte erhebliche Strukturverkleinerung nur bei Temperaturen um $T = 640\text{K}$ zu finden ist, liegt die Vermutung nahe, daß die Rekonstruktion die Ursache des Schicht-für-Schicht-Wachstums bei hohen Temperaturen in der Homoepitaxie auf Pt(111) ist. Die Wirksamkeit der Rekonstruktion läßt sich anhand der in Kap. 3.3 vorgestellten Möglichkeit zur Manipulation der Wachstumsmorphologie durch Veränderung der Inselgröße verstehen. Bei Anwesenheit der Rekonstruktion ist die mittlere Inselgröße stark reduziert, der mittlere Inselabstand ist gemäß $\bar{d} \approx n^{-\frac{1}{2}}$ (Gleichung 5 in Kap. 3.1) bei einer 20-fachen Erhöhung der Inseldichte um das vier- bis fünffache verringert. Auf den Inseln ist der Diffusionskoeffizient D der Adatome aber unverändert hoch, da dort die Rekonstruktion noch nicht

entstanden ist, das heißt der kritische Radius r_k zur Nukleation einer Insel auf einer Insel ist unbeeinflusst von der Rekonstruktion. Damit ist der Interlagenmassentransport von der Insel auf die unterliegende Terrasse erhöht.

Daß die Anwesenheit der Rekonstruktion notwendig für das hochwertige Schicht-für-Schicht-Wachstum ist, wird beim Betrachten der Abb. 15 offensichtlich. In der linken unteren Hälfte ist ein Teil der Oberfläche zu sehen, auf dem sich nach Deposition von $\approx 4,3\text{ML Pt}$ mit einer Auftreffrate $R = 1,4 \cdot 10^{-2}\text{ML/s}$ bei $T = 640\text{K}$ die Rekonstruktion noch nicht ausgebreitet hat. Solche Gebiete, die auf statistische Schwankungen bei der Nukleation und Ausbreitung der Rekonstruktion zurückzuführen sind, findet man selten. Es ist auffallend, daß die Strukturen in diesem Teil der Abbildung sehr viel größer als auf den rekonstruierten Terrassen rechts oben sind und daß bis zu fünf Lagen aufgedeckt sind. Das Wachstum ist hier also lange nicht so glatt wie auf den rekonstruierten Terrassen, sondern es gibt in Abwesenheit der Rekonstruktion eine Tendenz in Richtung dreidimensionales Wachstum. Das Schicht-für-Schicht-Wachstum um $T = 640\text{K}$ rührt also von der Anwesenheit der aufdampfinduzierten $\text{Pt}(111)$ -Rekonstruktion auf den Terrassen und ihrer Abwesenheit auf den Inseln her.

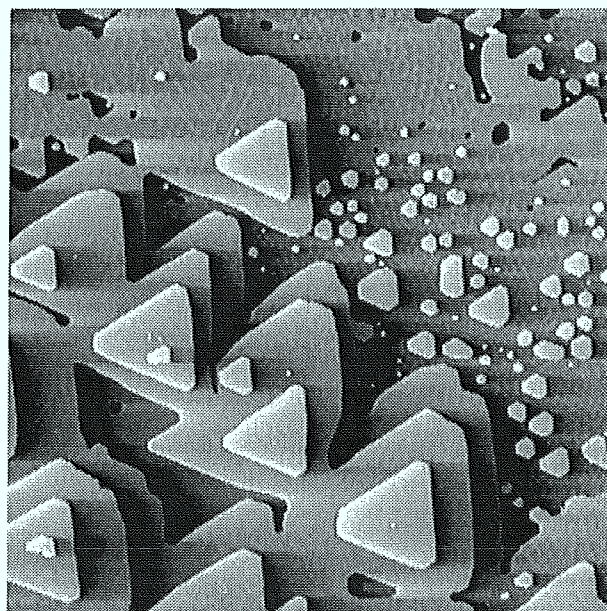


Abbildung 15: Die Rekonstruktion und das Schicht-für-Schicht-Wachstum

In der unteren linken Hälfte ist nach Deposition von $\approx 4,3\text{ML Pt}$ bei $T = 640\text{K}$ mit einer Auftreffrate $R = 1,4 \cdot 10^{-2}\text{ML/s}$ die Rekonstruktion nicht vorhanden. Die entstandenen Strukturen sind sehr groß, und das Wachstum neigt zur Dreidimensionalität: Im Gegensatz zu der rekonstruierten Terrasse rechts oben, auf der im wesentlichen zwei aufgedeckte Lagen und kleine Inseln einer hohen Dichte zu sehen sind, sind hier bis zu fünf Lagen sichtbar. ($5550\text{\AA} \times 5550\text{\AA}$).

Zum vollständigen Verständnis sind allerdings noch folgende Fragen zu klären:

- Wie entsteht die Pt(111)-Rekonstruktion?
- Warum bewirkt die Rekonstruktion eine Verkleinerung der mittleren Inselgröße?
- Warum gibt es die Rekonstruktion nur auf den Terrassen und nicht auf den Inseln?
- Wie breitet sich die Rekonstruktion über das gesamte Substrat aus?

Bei Platin ist, wie energetische Betrachtungen ergeben haben [67], der rekonstruierte Zustand der (111)-Fläche dem unrekonstruierten Zustand energetisch sehr nahe, das heißt, daß durch äußere Einflüsse wie hohe Substrattemperatur (über $T = 1300\text{K}$) [68] oder aufdampfinduzierte hohe Adatomübersättigung [57, 62, 63] eine Rekonstruktion der Fläche erzeugt werden kann. Bei der durch Übersättigung während des Aufdampfens hervorgerufenen Rekonstruktion werden Pt-Atome in die Oberfläche als Oberflächenzwischengitteratome eingebaut. Die Bildung der aufdampfinduzierten Rekonstruktion ist unterhalb von $T = 400\text{K}$ sehr unwahrscheinlich, mit zunehmender Temperatur wird sie wie experimentell beobachtet zunehmend wahrscheinlicher. Dieses Verhalten ist dem der Nukleation von Adatominseln, mit der die Bildung der Rekonstruktion konkurriert, völlig entgegengesetzt (dort nimmt die Inseldichte mit zunehmender Temperatur ab, Gleichung 4 in Kap. 3.2). Die aufdampfinduzierte Rekonstruktion ist in Abwesenheit der durch die Gasphasendeposition bedingten Übersättigung metastabil und wird oberhalb von $T = 710\text{K}$ unter Abgabe der eingebauten Atome aufgelöst.

Das Rekonstruktionsnetzwerk besteht aus miteinander verknüpften Doppellinien mit einer Korrugation von $\approx 0,25\text{\AA}$ (heller Kontrast in den STM-Bildern), die durch Atome auf irregulären Gitterplätzen verursacht wird [57]. Die Diffusion der Adatome über die Doppellinien hinweg ist erheblich erschwert [69], so daß die Adatome einzelne Maschen des Netzes weniger gut verlassen können. Die Aufenthaltsdauer der Adatome auf der Fläche bis zum Erreichen einer bestehenden Insel oder einer Stufe ist also erhöht und führt zu einer anwachsenden Adatomdichte ρ , wodurch es zu einer vermehrten Inselbildung auf rekonstruierten Gebieten kommt. In Abb. 16 sind die Inseldichten auf rekonstruierten und unrekonstruierten Gebieten in Abhängigkeit von der Temperatur T noch einmal zusammengestellt [70].

Auf den Inseln ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Rekonstruktionskeims mindestens so lange vernachlässigbar, bis das die Inseln den kritischen Radius r_k erreicht haben, denn wenn die Adatomdichte ρ auf den Inseln nicht einmal ausreicht,

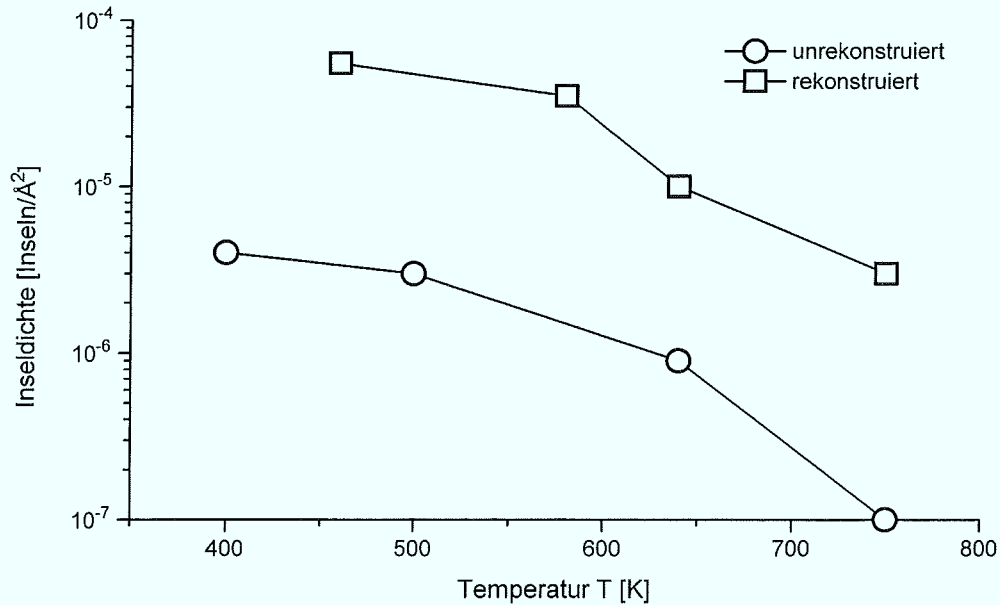


Abbildung 16: *Einfluß der Rekonstruktion auf die Inseldichte*

Nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ bei verschiedenen Temperaturen $T \geq 400\text{K}$ ist die Inseldichte auf rekonstruierten Gebieten immer wesentlich größer als auf unrekonstruierten Gebieten.

einen Nukleationskeim für eine Adatominsel zu bilden, ist auch die Bildung der Rekonstruktion unterbunden (von statistischen Schwankungen abgesehen). Auf sehr kleinen Inseln ist die Bildung eines Rekonstruktionskeims schon aufgrund der Abmessungen des Keims [57] nicht möglich, da der Keim mit seinen Ausmaßen nicht auf die Insel “paßt”. Außerdem können kleine Inseln möglicherweise gut auf der Unterlage relaxieren, so daß die Zugspannung der Inseln reduziert ist und damit die treibende Kraft für das Entstehen der Rekonstruktion fehlt [71].

Die Rekonstruktion breitet sich, wenn sie nukleiert ist, sehr schnell aus (bei $T = 640\text{K}$ und den hier betrachteten Auftreffraten mit einer radialen Geschwindigkeit von $\approx 2500\text{\AA}/0,1\text{ML}$). So können auch große Terrassen, auf denen nur ein Rekonstruktionskeim entstanden ist, oder Gebiete, auf denen die Nukleationswahrscheinlichkeit für die Rekonstruktion sehr niedrig ist (zum Beispiel schmale Terrassen) vollständig von der Rekonstruktion überflutet werden. Auf rekonstruierten Gebieten bilden sich bei weiterer Deposition viele neue Inseln. In seltenen Fällen kann eine einzelne Doppellinie eine Stufenkante kreuzen, wie in Abb. 17 gezeigt ist. Auf diese Weise können Inseln, obwohl sich auf ihnen kein Rekonstruktionskeim bilden kann, manchmal von der Rekonstruktion auf der Terrasse über die Stufenkanten hinweg befallen werden.

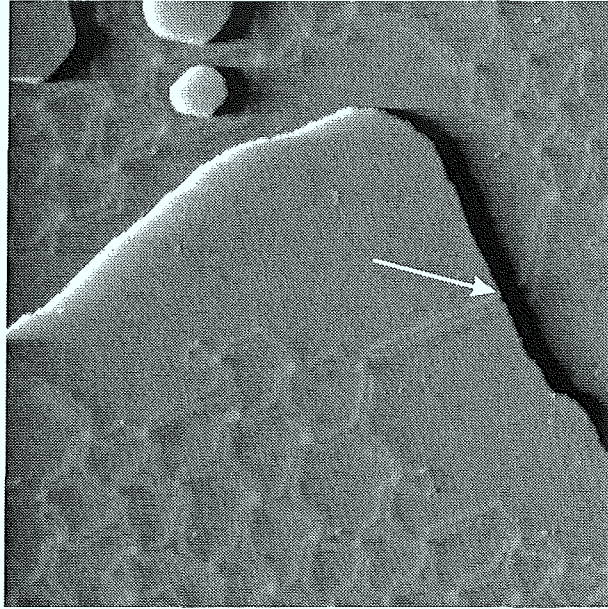


Abbildung 17: Invasion einer Terrasse durch die Rekonstruktion

In seltenen Fällen kann eine einzelne Doppellinie der Rekonstruktion Stufenkanten kreuzen, so daß die Rekonstruktion über eine Stufenkante hinweg ein unrekonstruiertes Gebiet "befallen" und sich dort ausbreiten kann.

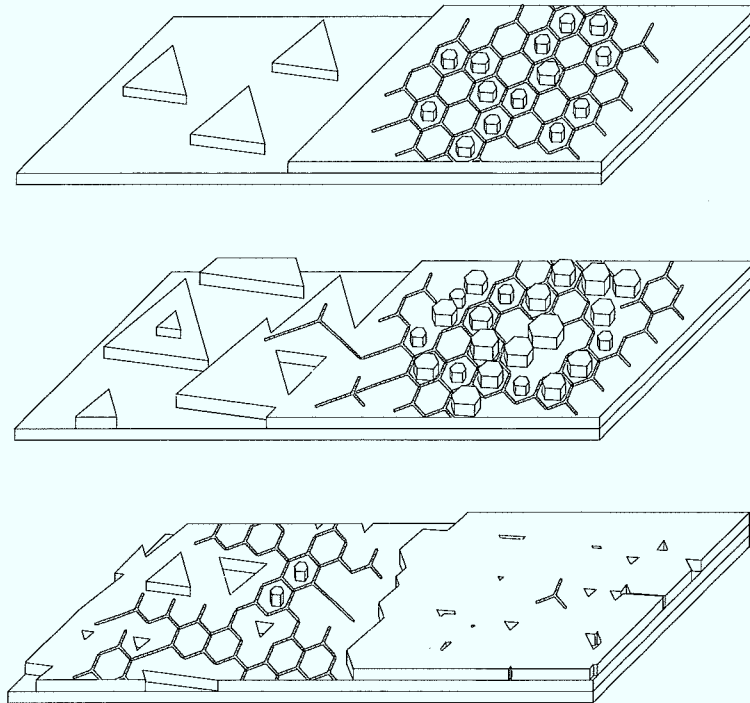
($1375\text{\AA} \times 1375\text{\AA}$, $\theta \approx 1,4\text{ML}$, $T = 640\text{K}$).

Üblicherweise hält sich die Rekonstruktion von den Stufen jedoch fern und zieht sich beim Wachsen der Inseln weg von den Stufen auf die Terrasse zurück, indem sie zusätzlich eingebaute Atome an die Stufenkante abgibt, da die Inselränder eine starke Adatomsenke darstellen. Eine erhöhte Rekonstruktionswahrscheinlichkeit auf den Inseln gibt es erst wieder, wenn die Inseln koaleszieren und große zusammenhängende Gebiete entstehen. Dann konkurrieren Insel- und Rekonstruktionsbildung aufs Neue. Wenn Inseln mit höherliegenden Terrassen zusammenwachsen, auf denen sich die Rekonstruktion bereits ausgebreitet hat, werden auch die Inseln von der Rekonstruktion überflutet (siehe Modell und STM-Bild in Abb. 18). Die Rekonstruktion breitet sich dann vollständig über die neue, durch Koaleszenz entstandene Terrasse aus und verstärkte Inselbildung setzt ein. Dieser Prozeß wiederholt sich regelmäßig, so daß schließlich nach Deposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt die meisten Terrassen rekonstruiert sind und das System Schicht für Schicht wächst.

Schließlich stellt sich noch die Frage:

- Warum setzt das Schicht-für-Schicht-Wachstum nicht bereits ab $T = 400\text{K}$ ein?

a)



b)

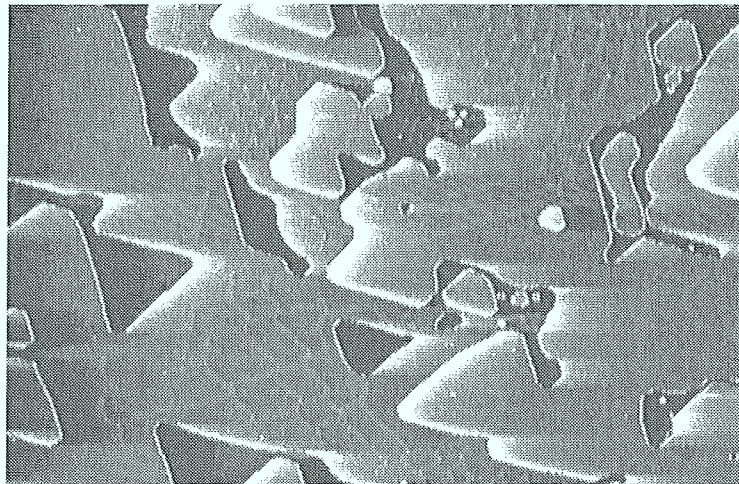


Abbildung 18: Ausbreitung der Rekonstruktion

a) Unrekonstruierte Terrassen und Inseln, die mit rekonstruierten Terrassen zusammenwachsen, können von der Rekonstruktion überflutet werden. So kann sich die Rekonstruktion im Laufe der fortschreitenden Deposition auf der ganzen Fläche ausbreiten. b) In dem STM-Bild nach Deposition von $\approx 1,9\text{ML Pt}$ bei $T = 600\text{K}$ erkennt man den in a) schematisch dargestellten Mechanismus der Überflutung unrekonstruierter Terrassen. ($2850\text{\AA} \times 4400\text{\AA}$).

Obwohl nach Deposition von 1 ML Pt das Wachstum in rekonstruierten Gebieten zwischen $T = 400\text{K}$ und $T = 550\text{K}$ noch relativ glatt ist, ist die Rekonstruktion nach Deposition von mehreren ML Pt nicht mehr auffindbar [70]. Offensichtlich wird die Nukleation der Rekonstruktion nach Vollendung der ersten Lage unwahrscheinlicher oder der Transfer der Rekonstruktion von einer Terrasse zu einer durch Koaleszenz entstandenen neuen Terrasse oder zu an die Terrasse gewachsenen Inseln schwieriger.

Bei tieferen Temperaturen findet nicht nur die Bildung der Rekonstruktion seltener statt, sondern die entstandenen Inseln und Pyramiden sind kleiner und die zusätzliche Barriere ΔE_f für den Interlagenmassentransport spielt eine größere Rolle. Ist einmal die Rekonstruktion auf einem Gebiet verschwunden, so wird sie dort nicht mehr entstehen, denn wegen der Wirksamkeit der Stufenbarriere findet dann ein eher dreidimensionales Wachstum statt (siehe Abb. 9 c, d und e). Die dabei gebildete große Stufenlänge stellt eine höhere Dichte von Adatomsenken dar, die mit der Rekonstruktion um Adatome konkurriert, so daß selbst der Versuch eines Überflutens von einer anderen Terrasse an der sich bereits ausgebildeten vermehrten Stufendichte scheitern wird. Schließlich wird die Rekonstruktion vollständig von der Oberfläche verdrängt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Pt(111)-Rekonstruktion bei Temperaturen um $T = 640\text{K}$ eine intrinsische Strukturverkleinerung verursacht, die zu einem stark erhöhten Interlagenmassentransport und zu dem beobachteten fast idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum führt.

5 Die Wachstumsmorphologie beim ionenstrahl-gestützten Wachstum

Ionenstrahlgestütztes Wachstum (ion beam assisted deposition - IBAD, oft auch ion assisted deposition - IAD) ist ein weitverbreitetes Verfahren zur Herstellung von Filmen einer bestimmten Zusammensetzung oder Mikrostruktur, die im Hinblick auf Härte, Festigkeit, Adhäsion, optische oder magnetische Eigenschaften verbessert werden sollen [72]. Obwohl es Modelle und Rezepte zur Verbesserung von Eigenschaften durch diese Form des kontrollierten Filmwachstums gibt, ist das Verständnis der durch den gleichzeitigen Ionenbeschuß während der Deposition verursachten Veränderungen was die atomaren Prozesse anbelangt noch unvollständig.

Im Hinblick des Einflusses der Ionen auf die Keimbildung wurde in vielen Studien von gegensätzlichen Beobachtungen berichtet. In einigen Systemen wurden erhöhte Inseldichten, in anderen Systemen erniedrigte Inseldichten gefunden. Zur Erklärung der Effekte sind eine Vielzahl von Prozessen vorgeschlagen worden. Ein Ansteigen der Inseldichte kann zurückzuführen sein auf:

- die Erzeugung von Oberflächenpunktdefekten, die als Nukleationszentren dienen [73],
- das Entfernen von Atomen aus einem Inselverband, wodurch eine erhöhte Adatomdichte auf der Fläche erzeugt wird [74],
- die Erzeugung von Adatominseln [31] und
- die Erzeugung von Oberflächenleerstellen [75].

Eine Abnahme der Inseldichte kann zurückzuführen sein auf:

- beschußinduzierte Mobilität [76],
- präferentielles Zerstäuben, das zu früherer Koaleszenz führt [77], und
- die Entfernung von Oberflächenverunreinigungen, die sonst dreidimensionales Wachstum verursachen würden [78].

Im folgenden wird der Einfluß des Beschusses der Pt(111)-Fläche mit Ar^+ -Ionen auf die Homoepitaxie untersucht. Dabei wird nach einer kurzen Einführung in die Thematik des Ionenbeschusses von Kristalloberflächen in Kap. 5.1 zunächst die Veränderung

der Nukleation in Kap. 5.2 analysiert. Es wird aufgedeckt, warum die Inseldichte bei Temperaturen oberhalb von $T = 200\text{K}$ erhöht und bei $T = 70\text{K}$ erniedrigt ist. Über die beobachtete Veränderung der Inselgrößenverteilung und der Inselform wird in Kap. 5.3 berichtet. In Kap. 5.4 wird die Beeinflussung der Wachstumsmorphologie durch den gleichzeitigen Ionenbeschuss während der konventionellen Gasphasendeposition bei $T = 400\text{K}$ und bei $T = 50\text{K}$ vorgestellt und interpretiert. In Kap. 5.5 wird abschließend noch gezeigt, wie man durch eine vom Ionenbeschuss hervorgerufene Verkleinerung der mittleren Inselgröße Schicht-für-Schicht-Wachstum erzwingen kann.

5.1 Schäden beim Ionenbeschuss

Als Grundlage zu den in diesem Kapitel vorgestellten Auswirkungen des gleichzeitigen Ionenbeschusses während der Gasphasendeposition auf die Wachstumsmorphologie werden nun die beim Beschuss einer Kristalloberfläche mit Edelgasionen auftretenden Schäden beschrieben. Wenn Ionen auf die Pt(111)-Oberfläche treffen, kann man mit dem STM typischerweise ein Schadensbild wie in Abb. 19 gezeigt sehen. Es sind Aggregate aus Oberflächenleerstellen (Krater), Adatominseln und Rekonstruktionskeime entstanden [40].

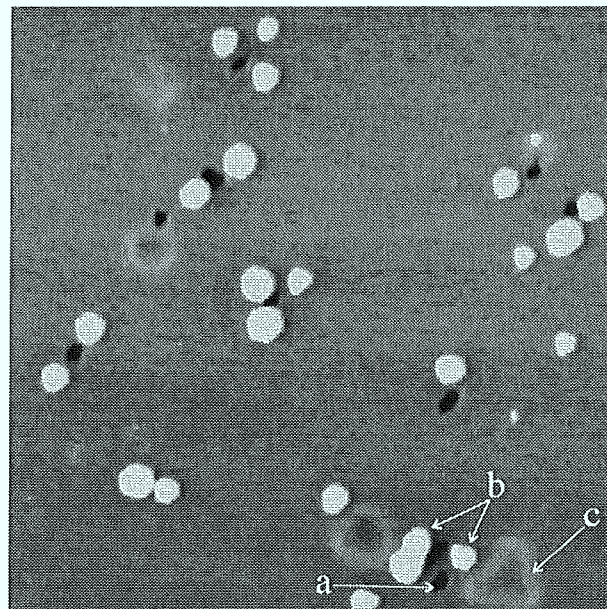


Abbildung 19: Schadensbild einzelner Ioneneinschüsse

Nach Beschuss der Pt(111)-Fläche mit Xe^+ (5keV)-Ionen einer Dosis von $4,1 \cdot 10^{15}$ Ionen/ m^2 bei $T = 300\text{K}$ ist die Oberfläche beschädigt worden. Ein typischer Beschusschaden eines einzelnen Ions an der Oberfläche besteht aus a) einer Leerstelle oder einem Leerstellenaggregat (Krater), b) ein oder mehreren Adatomaggregat(en) und c) einem Rekonstruktionskeim. ($450\text{\AA} \times 450\text{\AA}$).

Theoretische Ansätze zur Beschreibung und Erklärung der Vorgänge beim Ionenbeschuß, quantitative Größen, die den Beschuß charakterisieren, Art und Verteilung der beschußinduzierten Defekte und ähnliches erhält man aus

- statistischen Beschreibungen [79, 80, 81], in denen die Kristallstruktur des Festkörpers nicht berücksichtigt und nur binäre Teilchenstöße, also Stöße zwischen sich bewegenden und ruhenden Teilchen, betrachtet werden,
- TRIM-Simulationen [82], die auch auf den gerade genannten vereinfachenden Voraussetzungen beruhen,
- Untersuchungen des Beschußschadens in Festkörpern [83, 84] und
- molekulardynamischen (MD) Vielteilchensimulationen [85, 86, 87, 88], die eine gute theoretische Beschreibung des atomaren Beschußschadens an und unterhalb von Oberflächen eines kristallinen Festkörpers liefern, allerdings auf einem nur kleinen Gitterausschnitt.

Man kann die Ergebnisse zu der folgenden Vorstellung zusammenfassen: Das Ion mit Primärenergie E_P stößt mit einem Gitteratom zusammen und überträgt dabei maximal eine Energie von

$$T = \frac{4 \cdot M_I \cdot M_G}{(M_I + M_G)^2} \cdot E_P \quad (7)$$

M_I : Masse des einfallenden Ions,

M_G : Masse des Gitteratoms.

Je nach Stoßbedingungen kann es möglicherweise auf seinem Weg weitere primäre Rückstoßatome erzeugen. Jedes dieser direkt durch den Stoß mit dem Ion entstandenen Rückstoßatome kann seinerseits ein anderes Gitteratom anstoßen und es eventuell auch von seinem Gitterplatz entfernen. Es bildet sich eine Ersetzungsstoßfolge, die erst aufhört, wenn die Energie des letzten Stoßes nicht mehr ausreicht, ein Atom von seinem Gitterplatz zu versetzen. Am Ende der Ersetzungsstoßfolge ist dann ein Zwischengitteratom entstanden, das sich in einer gewissen Entfernung von einer Leerstelle befindet, die das primäre Rückstoßatom hinterlassen hat. Es hat sich ein sogenannter Frenkel-Defekt gebildet. Da sich der Prozeß der Defekterzeugung bei den im weiteren betrachteten Energien der Ar^+ -Ionen ($E_P = 400\text{eV}$ beziehungsweise 4keV), die auf die $\text{Pt}(111)$ -Fläche geschossen werden, direkt unter der Oberfläche abspielt (bis zu einer Tiefe von einigen $10\text{\AA}$ [89, 88]), kann ein Element des Frenkel-Defekts oder

sogar das ganze Frenkel-Paar an der Oberfläche gebildet werden. Es resultieren dann entweder eine Oberflächenleerstelle oder ein athermisch erzeugtes Adatom oder beides. Wenn einem angestoßenen Atom eine ausreichend große Impulskomponente normal zur Oberfläche übertragen wurde, um den Kristall zu verlassen, wird es zerstäubt. Es hinterläßt eine Oberflächenleerstelle. Ist seine kinetische Energie nicht groß genug, endet es als Adatom auf der Oberfläche [86, 90]. Die Beschußregion (hier: einige $10\text{\AA}$ Durchmesser [90]), die an einer Seite von der Oberfläche begrenzt ist, wird durch Verteilung der deponierten Energie an die Umgebung innerhalb von wenigen ps auf thermische Energien abkühlen [86, 88]. In dem Modell in Abb. 20 ist ein Ioneneinschuß mit den von ihm verursachten Defekten schematisch dargestellt.

Durch Diffusion der Defekte können Umordnungen und Ausheilungen der Defekte (zum Beispiel Rekombination von Frenkel-Paaren) stattfinden [83, 84]. Das Mobilwerden der vom Ion hinterlassenen Defekte findet bei unterschiedlichen Temperaturen statt, die hier für Platin und die Pt(111)-Fläche aufgeführt sind:

- Zwischengitteratome bei $T \approx 25\text{K}$ [91];
durch die thermische Diffusion der Zwischengitteratome entstehen an der Oberfläche sowohl Adatome als auch in die Oberfläche eingebaute Oberflächenzwei-

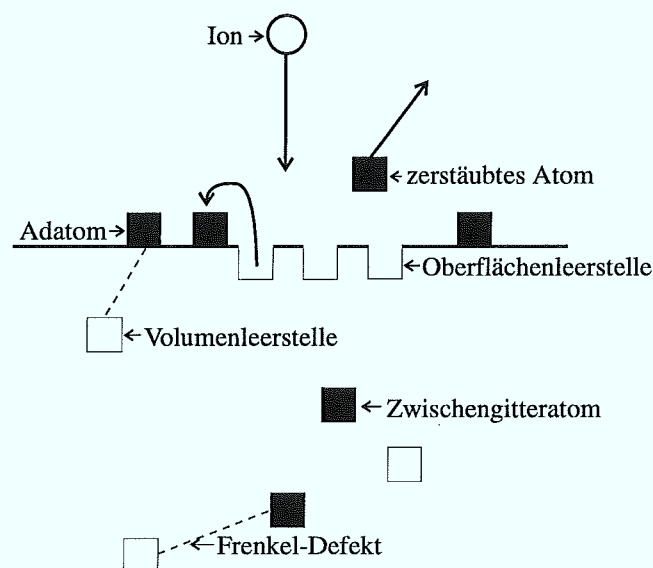


Abbildung 20: Modell des Beschusschadens eines Ions

Ein Ion trifft auf einen Festkörper und erzeugt unterhalb der Oberfläche eine Stoßkaskade. Dabei werden Frenkel-Defekte bestehend aus einer Volumenleerstelle und einem Zwischengitteratom, Oberflächenleerstellen und Adatome produziert. Einige Atome werden zerstäubt und verlassen den Festkörper.

schengitteratome, die zur Bildung eines wie in Abb. 19 gezeigten Rekonstruktionskeims beitragen können [40],

- Adatome bei $T \approx 100\text{K}$ [8, 16],
- Oberflächenleerstellen bei $T \approx 180\text{K}$ [92];
Adatome und Oberflächenleerstellen können bei $T > 400\text{K}$ annihilieren [90],
- einzelne Volumenleerstellen bei $T \approx 500\text{K}$ [90, 93];
Agglomerate von Volumenleerstellen, die bevorzugt bei hohen Ionenenergien entstehen, werden unter Umständen erst bei wesentlich höheren Temperaturen ausgeheilen, wenn die anderen Defekte bereits annihiliert sind.

Unter Ausnutzung dieses stark temperaturabhängigen Verhaltens der Defektmobilität konnten auf der Pt(111)-Fläche die zur Beschreibung des Beschußschadens wesentlichen Größen, die Zerstäubungsausbeute Y_Z

$$Y_Z = \frac{\text{mittlere Anzahl der zerstäubten Atome}}{\text{Ion}}$$

und die Adatomausbeute Y_A

$$Y_A = \frac{\text{mittlere Anzahl der erzeugten Adatome}}{\text{Ion}},$$

mit dem STM bestimmt werden [39]: Für die Ar^+ -Ionen bei senkrechtem Einfall auf die Pt(111)-Fläche ergeben sich Ausbeuten von $Y_Z \approx 1$ und $Y_A \approx 1$ für $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ und wesentlich höhere Ausbeuten $Y_Z \approx 7$ und $Y_A \approx 14$ für $\text{Ar}^+(4\text{keV})$. Die Anzahl Y_{OL} der an der Oberfläche bei einem Einschuß erzeugten Leerstellen ist gegeben durch $Y_{OL} = Y_Z + Y_A - Y_{VL}$, wobei VL für die Volumenleerstellen steht. Oberhalb von $T = 500\text{K}$ wird Y_{VL} aufgrund der einsetzenden Volumenleerstelldiffusion vernachlässigbar. Die Verteilung der Anzahl der Adatome pro Ioneneinschuß ist nicht sehr scharf. Einschußereignisse, bei denen dreimal so viele Adatome wie im Durchschnitt (gemessen an der Adatomausbeute Y_A) erzeugt werden, treten mit einer Wahrscheinlichkeit $> 10^{-2}$ auf [88, 91]. Während die Adatome bei niedrigen Energien jeweils einzeln erzeugt werden und sich erst durch Diffusion bei Temperaturen oberhalb von $T = 100\text{K}$ zu Dimeren, Trimeren oder größeren Adatomaggregaten zusammenlagern können, entstehen sie bei hochenergetischen Ereignissen häufig direkt als Aggregate von mehreren Adatomen [39, 91].

Im anschließenden Kapitel 5.2 wird untersucht, welchen Einfluß die durch den Ionenbeschuß an der Oberfläche erzeugten Defekte (die Oberflächenleerstellen und Oberflächenleerstellenaggregate, die Adatome und Adatomaggregate) auf die Inselbildung während des ionenstrahlgestützten Wachstums haben.

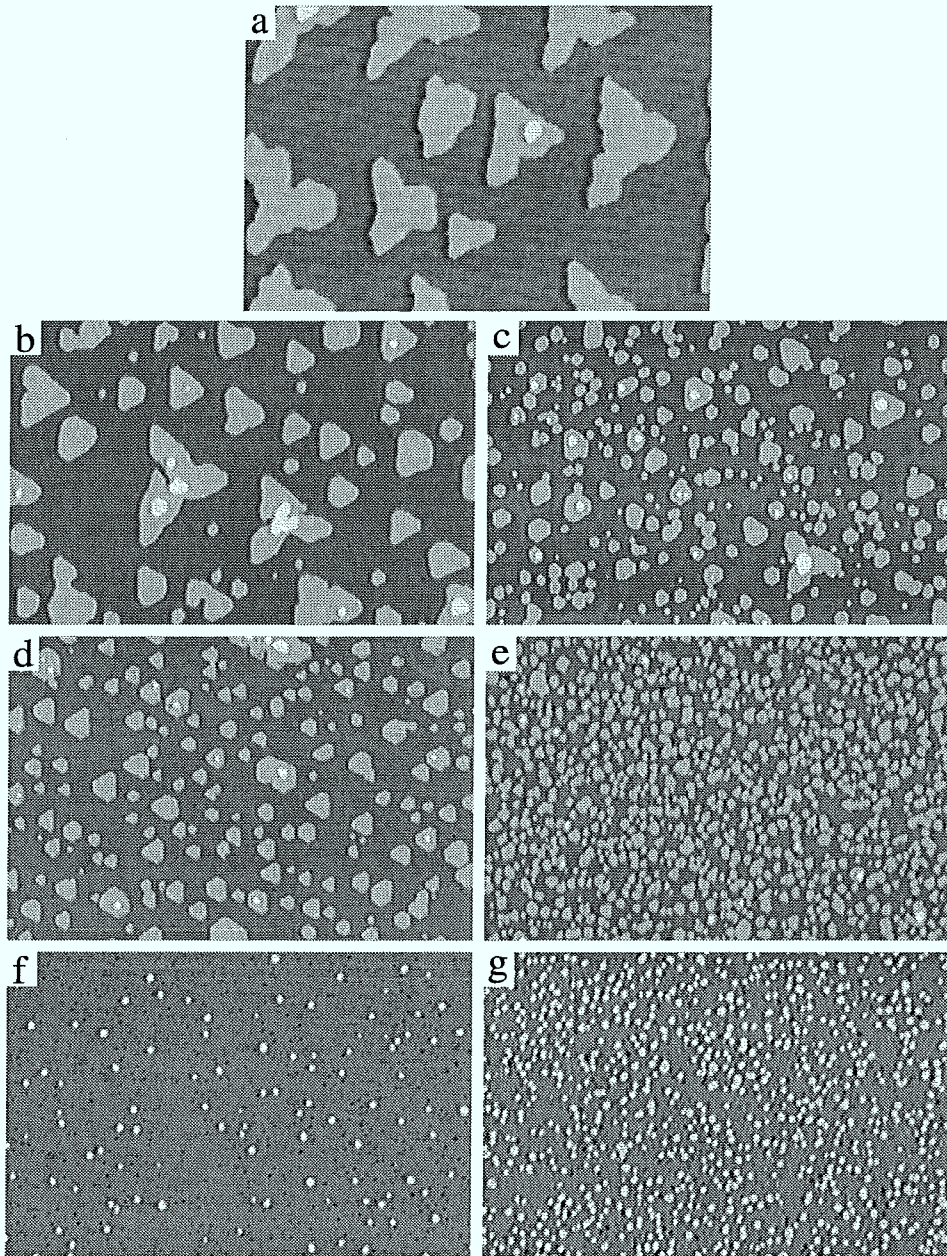
5.2 Beeinflussung der Nukleation

Zunächst wird die Inseldichteveränderung durch gleichzeitigen Ionenbeschuss während der konventionellen Gasphasendeposition bei $T = 400\text{K}$ angesprochen und das Nukleationsverhalten untersucht [34, 41]. Dann werden die Ergebnisse zum Einfluß des Ionenbeschusses auf die Inseldichte bei $T = 70\text{K}$ diskutiert [34]. Schließlich wird das Temperaturverhalten der Inseldichte beim ionenstrahlgestützten Wachstum über den gesamten Temperaturbereich von $T = 70\text{K}$ bis $T = 640\text{K}$ analysiert [34, 41].

Nukleation bei $T = 400\text{K}$

In Abb. 21 sind STM-Bilder der gleichen Größe ($1300\text{\AA} \times 2000\text{\AA}$) nach konventioneller Gasphasendeposition (a), nach ionenstrahlgestützter Deposition (b, c, d, und e) und nach alleinigem Ionenbeschuss (f und g) gezeigt. Die aus vielen solchen Bildern bestimmten Inseldichten n sind in Abb. 22 gegen das Ion/Atom-Ankunftsverhältnis $\frac{I}{A}$ aufgetragen. Nach konventioneller Gasphasendeposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ (Abb. 21 a und gefüllter Kreis in Abb. 22) ist die Inseldichte am niedrigsten [34, 41]. Gleichzeitiger Ionenbeschuss während der Deposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ verursacht ein erhebliches Anwachsen der Inseldichte. Das Anwachsen ist stärker, je höher das Ion/Atom-Ankunftsverhältnis $\frac{I}{A}$ bei gegebener Ionenenergie (für $\text{Ar}^+(400\text{eV})$: $\frac{I}{A} = 0,01$ in Abb. 21 b und $\frac{I}{A} = 0,1$ in Abb. 21 d, gefüllte Dreiecke in Abb. 22; für $\text{Ar}^+(4\text{keV})$: $\frac{I}{A} = 0,01$ in Abb. 21 c und $\frac{I}{A} = 0,1$ in Abb. 21 e, gefüllte Quadrate in Abb. 22). Außerdem wächst die Inseldichte mit zunehmender Ionenenergie.

Wie kann die erhöhte Inseldichte n in der Gegenwart des Ionenbeschusses bei der Gasphasendeposition verstanden werden? Daß die durchschnittliche Ionenenergie E_n , die pro auf die Oberfläche treffendes Pt-Atom deponiert wird (auch: normierte Energie), nicht ausschlaggebend für die Nukleation ist, wird beim Vergleich der Bilder in Abb. 21 c und d deutlich. Obwohl in beiden Experimenten E_n den gleichen Wert hat (sowohl für $\text{Ar}^+(400\text{eV})$, $\frac{I}{A} = 0,1$, als auch für $\text{Ar}^+(4\text{keV})$, $\frac{I}{A} = 0,01$, ist $E_n = 40\text{eV/Pt-Atom}$), liegen die Inseldichten um einen Faktor 2 auseinander (Abb. 22). Offensichtlich ist normierte Energie E_n keine geeignete Größe, um den Einfluß des Ionenbeschusses auf die Nukleation dünner Filme zu beschreiben. Zu der Schlußfolgerung gelangten auch andere Studien [94, 95]. Daß auch beim alleinigen Ionenbeschuss die insgesamt deponierte Energie nicht ausschlaggebend für das anschließend beobachtete Erscheinungsbild der Oberfläche ist, wurde in zwei weiteren Experimenten überprüft. Dazu wurde die Probe einmal nur mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen mit einer Dosis von $3 \cdot 10^{16}\text{Ionen/m}^2$ und ein anderes Mal nur mit $\text{He}^+(600\text{eV})$ -Ionen mit einer Dosis von $1,97 \cdot 10^{17}\text{Ionen/m}^2$ bei ähnlichem Ionenfluß beschossen, so daß die insgesamt durch den Ionenbeschuss deponierte Energie



Abbildungung 21: *Einfluß des Ionenbeschusses auf die Inseldichte*

Die STM-Bilder zeigen die Morphologien nach Deposition bei $T = 400\text{K}$ von a) $\approx 0,27\text{ML Pt}$ mit konventioneller Gasphasendeposition und von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ mit IBAD mit b) $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen und c) $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen, beide mit $\frac{I}{A} = 0,01$, und mit d) $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen und e) $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen, beide mit $\frac{I}{A} = 0,1$. Zum Vergleich sind die Morphologien nach alleinigen Ionenbeschuss mit jeweils gleichem Ionenfluß und gleicher Ionendosis wie bei den IBAD-Experimenten in d) und e) dargestellt für f) $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen und g) $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen. ($1300\text{\AA} \times 2000\text{\AA}$).

die gleiche war. Die Ergebnisse waren sehr unterschiedlich: Beim alleinigen Beschuss mit den Ar^+ -Ionen wurde eine Adatominseldichte von $9,2 \cdot 10^{-5} \text{Inseln}/\text{\AA}^2$ ermittelt, wohingegen beim alleinigen Beschuss mit den He^+ -Ionen weniger als ein Fünfzigstel dieser Inseldichte, nämlich $1,7 \cdot 10^{-6} \text{Inseln}/\text{\AA}^2$, beobachtet wurde.

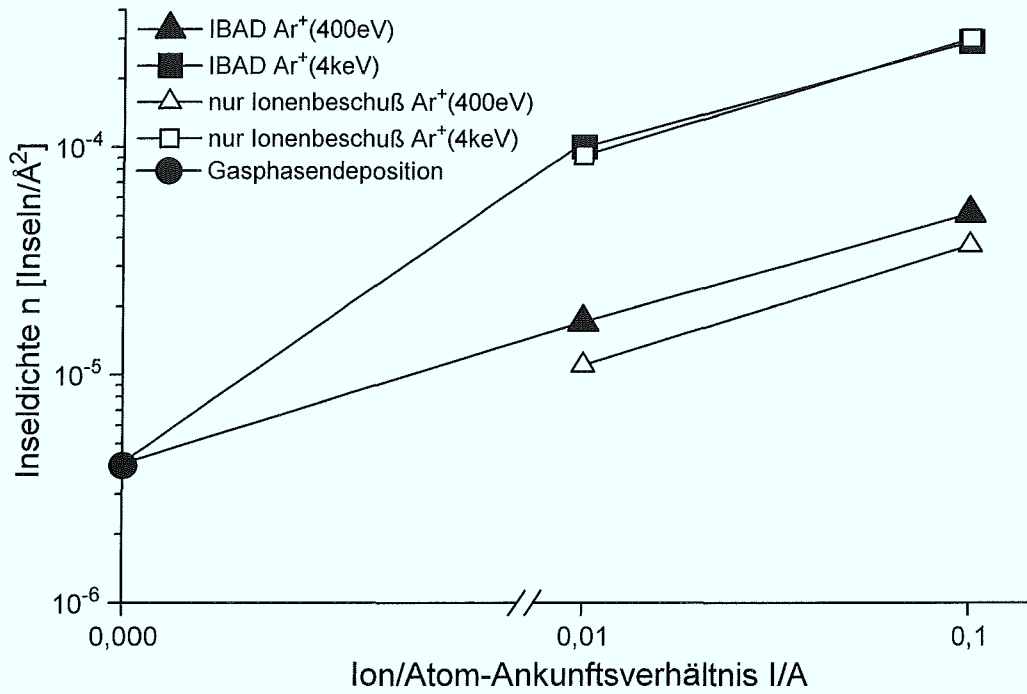


Abbildung 22: Vergleich der Inseldichten bei $T = 400K$

Die Inseldichten nach Deposition von $\approx 0,2ML$ Pt bei $T = 400K$ sind gegen das Ion/Atom-Ankunftsverhältnis $\frac{I}{A}$ aufgetragen für konventionelle Gasphasendeposition (gefüllter Kreis), für IBAD mit $Ar^+(400eV)$ -Ionen (gefüllte Dreiecke) und für IBAD mit $Ar^+(4keV)$ -Ionen (gefüllte Quadrate). Zum Vergleich sind die Inseldichten nach alleinigem Ionenbeschuss jeweils bei gleichem Ionenfluß und gleicher Ionendosis wie bei den entsprechenden IBAD-Experimenten dargestellt für $Ar^+(400eV)$ -Ionen (offene Dreiecke) und $Ar^+(4keV)$ -Ionen (offene Quadrate).

Im vorangegangenen Kap. 5.1 ist über die vom Ionenbeschuss resultierenden Oberflächendefekte berichtet worden. In Arbeiten zum gepulsten ionenstrahlgestützten Wachstum (siehe dazu Kap. 5.5) in der Homoepitaxie auf Ag(111) und Cu(111) [31, 32] wurde vorgeschlagen, daß die beschußinduzierten Adatome und Adatomaggregate auf der Oberfläche die beobachteten erhöhten Inseldichten erklären könnten. Um zu ermitteln, ob die Inseldichte beim ionenstrahlgestützten Wachstum auf der Pt(111)-Fläche quantitativ mit den beschußinduzierten Adatomen und Adatomaggregaten zusammenhängt, wurden zwei Experimente durchgeführt, bei denen die Fläche nur mit Ar^+ -Ionen beschossen wurde, also in Abwesenheit der Pt-Gasphasendeposition. Der Beschuss erfolgte mit $Ar^+(400eV)$ -Ionen (Abb. 21 f) und mit $Ar^+(4keV)$ -Ionen (Abb. 21 g) mit dem gleichen Ionenfluß und der gleichen Ionendosis wie beim ionenstrahlgestützten Wachstum mit $\frac{I}{A} = 0,1$ (Abb. 21 d und e). Die Inseldichten sind im Fall des Beschusses mit $Ar^+(4keV)$ -Ionen fast identisch (offenes Quadrat in Abb. 22) und mit $Ar^+(400eV)$ nur etwas niedriger (offenes Dreieck in Abb. 22) [96] als die Inseldichten der entsprechenden IBAD-Experimente (gefülltes Quadrat und gefülltes Dreieck in Abb. 22). Das

gleiche gilt für Ionendosen entsprechend einem Ion/Atom-Ankunftsverhältnis $\frac{I}{A} = 0,01$ (siehe Abb. 22). Dieses Ergebnis spricht sehr stark dafür, daß die Inselbildung beim ionenstrahlgestützten Wachstum in der Tat fast ausschließlich auf Anlagerung von gasphasendeponierten Pt-Atomen an ionenbeschußinduzierte Adatome und Adatomaggregate zurückzuführen ist.

Die Interpretation ist in Übereinstimmung mit einem weiteren Experiment, bei dem $\approx 0,2\text{ML}$ Pt bei $T = 400\text{K}$ mit $\text{He}^+(600\text{eV})$ -Ionen mit einem Ion/Atom-Ankunftsverhältnis $\frac{I}{A} = 0,01$ ionenstrahlgestützt deponiert wurden. Die Adatomausbeute Y_A der He^+ -Ionen liegt weit unter der der Ar^+ -Ionen gleicher Energie, es wird im Mittel nur ungefähr 0,1 Adatom pro Einschuß erzeugt [97]. Ein Einschußereignis, bei dem ein Adatom erzeugt wird, ist unwahrscheinlich. Die Erzeugung mehrerer Adatome bei einem Ioneneinschuß ist nahezu ausgeschlossen. Der gleichzeitige Ionenbeschuß hat deshalb auch keinen Einfluß auf die resultierende Inseldichte, die wie beobachtet die gleiche wie nach konventioneller Gasphasendeposition ist.

Auch die beschußinduzierten Oberflächenleerstellen und -aggregate könnten einen Einfluß auf die Nukleation bei IBAD haben. Sie würden beispielsweise die Inseldichte erhöhen, wenn sie direkt als Nukleationszentren für diffundierende Pt-Adatome dienten oder wenn sie indirekt den Diffusionskoeffizienten D der Pt-Adatome reduzierten. Da die Anzahl der beschußinduzierten Oberflächenleerstellen und -aggregate vergleichbar der Anzahl der beschußinduzierten Adatome und Adatomaggregate ist (siehe Kap. 5.1), könnte ihr Einfluß auf die Inselbildung erheblich sein. So wurde in der Homoepitaxie auf $\text{Ag}(111)$ von einer leicht erhöhten Inseldichte bei Ag-Deposition auf die mit Leerstelleninseln bedeckte Oberfläche berichtet [75]. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit zur Erklärung der erhöhten Inseldichte beim gleichzeitigen Ionenbeschuß während der Gasphasendeposition auf der $\text{Pt}(111)$ -Fläche wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, die in Abb. 23 dargestellt sind. Zunächst wurde die Oberfläche mit $\text{Ar}^+(600\text{eV})$ -Ionen bei $T = 580\text{K}$ beschossen. Wegen der thermischen Dissoziation von kleinen Adatomaggregaten (siehe weiter unten) und der Rekombination von Adatomen mit Oberflächenleerstellen oberhalb von $T = 400\text{K}$ (siehe Kap. 5.1) sind keine Adatominselfen, sondern nur Leerstelleninseln auf der Oberfläche zu finden (Abb. 23 a), die den zerstäubten Atomen entsprechen. Auf die so präparierte Fläche wurden in einem anschließenden Schritt $0,2\text{ML}$ Pt bei $T = 350\text{K}$ gasphasendeponiert. Dadurch sind die meisten Leerstellen an der Oberfläche aufgefüllt worden und Adatominselfen entstanden (Abb. 23 b). Diese Inseldichte ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit der Inseldichte, die man nach Gasphasendeposition von $\approx 0,1\text{ML}$ Pt bei $T = 350\text{K}$ auf die glatte

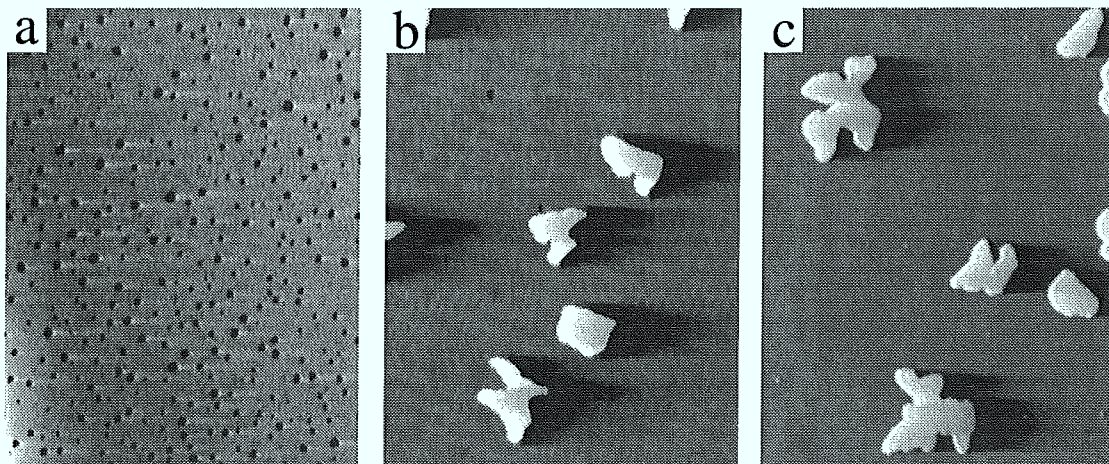


Abbildung 23: *Einfluß der Leerstellen auf die Inseldichte*

Um den Einfluß der Leerstellen auf die Inselbildung zu testen, wurde die Fläche zunächst a) mit Ar^+ (600eV)-Ionen bei $T = 580\text{K}$ beschossen. b) Danach wurden $\approx 0,2\text{ML Pt}$ bei $T = 350\text{K}$ auf die beschossene Fläche gasphasendeposiert. c) Zum Vergleich wurden $\approx 0,1\text{ML Pt}$ bei $T = 350\text{K}$ auf die glatte Fläche gasphasendeposiert. ($1100\text{\AA} \times 870\text{\AA}$).

Pt(111)-Fläche erhält (Abb. 23 c). Sie ist offensichtlich nicht korreliert mit der anfänglichen Dichte der Oberflächenleerstelleninseln nach Ionenbeschuß der Fläche (Abb. 23 a). Demnach kann eine Einflußnahme der Oberflächenleerstellen und -aggregate auf die Inselbildung beim ionenstrahlgestützten Wachstum von Pt auf Pt(111) ausgeschlossen werden.

Es ist also nachgewiesen worden, daß die erhöhte Inseldichte beim ionenstrahlgestützten Wachstum von Pt auf Pt(111) auf die Anlagerung von Pt-Atomen aus der Gasphase an beschußinduzierte Adatome und Adatomcluster zurückzuführen ist.

Nukleation bei $T = 70\text{K}$

Nachdem festgestellt worden ist, daß bei $T = 400\text{K}$ die beobachtete Inseldichtenerhöhung bei gleichzeitigem Ionenbeschuß während der Pt-Gasphasendeposition durch die Anlagerung von Pt-Adatomen an die beschußinduzierten Adatome und Adatomaggregate verursacht wird, soll nun der Einfluß des Ionenstrahls auf die Nukleation bei einer Temperatur, wo die thermische Adatomdiffusion eingefroren ist, betrachtet werden.

In Abb. 24 sind drei STM-Bilder ($235\text{\AA} \times 235\text{\AA}$) gezeigt, die nach Gasphasendeposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ (Abb. 24 a), nach ionenstrahlgestützter Deposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ mit Ar^+ (400eV) (Abb. 24 b) und nach ionenstrahlgestützter Deposition von $\approx 0,1\text{ML}$

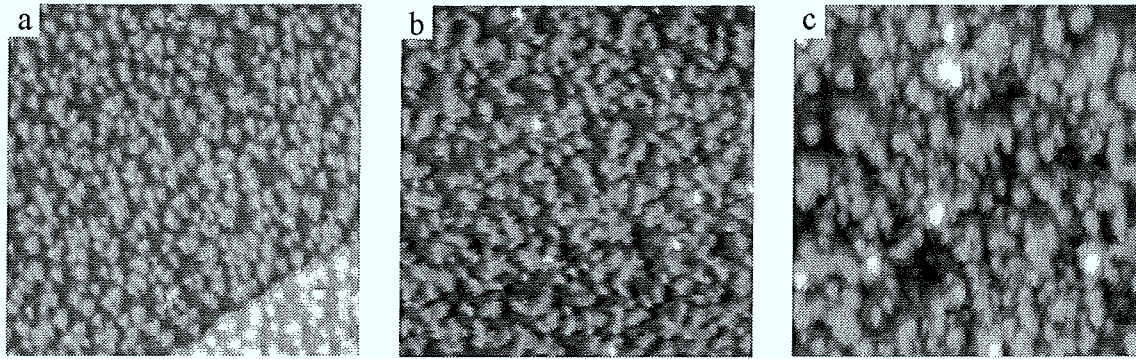


Abbildung 24: *Einfluß des Ionenbeschusses auf die Inseldichte bei $T = 70K$*

Bei $T = 70K$ wurden $\approx 0,2ML$ Pt a) mit konventioneller Gasphasendeposition und b) mit IBAD mit $Ar^+(400eV)$ -Ionen, $\frac{I}{A} = 0,1$, und $\approx 0,1ML$ Pt c) mit IBAD mit $Ar^+(4keV)$ -Ionen, $\frac{I}{A} = 0,1$, deponiert. ($235\text{\AA} \times 235\text{\AA}$).

Pt mit $Ar^+(4keV)$ (Abb. 24 c) [98] aufgenommen wurden. Im Gegensatz zur Beobachtung bei $T = 400K$ ist jetzt die Inseldichte mit zunehmender Ionenenergie leicht abgesenkt. Sie fällt von $n = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ Inseln}/\text{\AA}^2$ [99] für konventionelle Gasphasendeposition über $n = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ Inseln}/\text{\AA}^2$ für IBAD mit $Ar^+(400eV)$ auf $n = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ Inseln}/\text{\AA}^2$ für IBAD mit $Ar^+(4keV)$. Der Effekt, obwohl diesmal in die umgekehrte Richtung gehend, ist wieder bei der höheren Ionenenergie stärker ausgeprägt. Die Reduzierung der Inseldichte durch den gleichzeitigen Ionenbeschuß ist erst einmal erstaunlich, bedenkt man, daß die Experimente bei einer Temperatur durchgeführt wurden, wo es keine thermische Adatomdiffusion auf der Fläche gibt, und daß durch den Ionenbeschuß zusätzliche Adatome produziert werden. Demnach sollte man bei IBAD eine höhere Inseldichte als bei konventioneller Gasphasendeposition erwarten.

Die beobachtete Absenkung der Inseldichte wird einer athermischen Adatommobilität zugeschrieben, die durch den Ionenstrahl induziert wird. Die Energie eines Ar^+ -Ioneneinschusses wird, wie in Kap. 5.1 diskutiert, innerhalb von einigen ps in einem kleinen Volumen direkt unterhalb der Oberfläche deponiert. Während dieser Zeit können Adatome, die sich auf dem durch den einzelnen Ioneneinschuß beeinträchtigten Gebiet befinden, mobil werden und sich aneinander oder an beschußinduzierte Adatome, die aus der Kaskade des Ions stammen, anlagern und Adatomaggregate bilden. Das Oberflächengebiet, das durch den Ioneneinschuß "aufgeheizt" wird, bestimmt also die Längenskala, auf der man einen Einfluß der beschußinduzierten Adatommobilität auf die Inseldichte erwarten kann: Wenn der mittlere Inselabstand $\bar{d}$ bei der konventionellen Gasphasendeposition kleiner wird als der mittlere Durchmesser dieses vom Ioneneinschuß betroffenen Gebietes, sollte bei gleichzeitigem Ionenbeschuß während der

Gasphasendeposition eine Abnahme der Inseldichte induziert werden können. Da dieser Durchmesser bei höherer Energie der auftreffenden Ar^+ -Ionen größer wird, sollte die Abnahme der Inseldichte wie beobachtet bei $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen größer sein als bei $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen.

Einen zusätzlichen Hinweis für die Gültigkeit des oben Geschriebenen liefern Ionenbeschußexperimente auf der $\text{Pt}(111)$ -Fläche mit $\text{Ne}^+(4,5\text{keV})$ -Ionen ($Y_A \approx 3,7$ [39]) bei $T = 50\text{K}$ [34]. Nachdem die Fläche mit einer sehr niedrigen Dosis von $7,5 \cdot 10^{14}$ Ionen/ m^2 beschossen wurde, hat man den Oberflächenschaden einzelner Einschüsse beobachten können: Eine Oberflächenleerstelle oder ein Oberflächenleerstellenaggregat umgeben von einzelnen Adatomen. Nach Beschuß der Fläche mit der hundertfachen Dosis hat man nicht mehr einzelne Adatome gesehen, sondern Adatomaggregate von erheblicher Größe, die durch adatomfreie Gebiete voneinander getrennt sind, welche - eine statistische Verteilung der Ioneneinschüsse vorausgesetzt - viel größer als erwartet sind. Solche großen Adatominseln, die einhergehen mit großen Gebieten, in denen keine Adatome zu finden sind, können nur durch eine beschußinduzierte Adatommobilität erklärt werden.

Die beim gleichzeitigen Ionenbeschuß während der Gasphasendeposition entstehende Verringerung der Inseldichte bei einer Temperatur, wo die thermische Adatommobilität unterbunden ist, spiegelt eine Situation vor, wie sie ohne Ionenbeschuß durch eine leicht erhöhte Temperatur des System erklärt werden kann. Das Phänomen, daß ein zusätzlicher Ionenstrahl zu einem Ansteigen der effektiven Temperatur eines Systems führt, ist bereits in anderen Systemen beobachtet worden, bei denen durch den Ionenbeschuß die zur Epitaxie erforderliche Temperatur abgesenkt wurde [100].

Nukleation im Temperaturbereich von $T = 70\text{K}$ bis $T = 640\text{K}$

In Abb. 25 sind die Inseldichten als Funktion der Temperatur zwischen $T = 70\text{K}$ und $T = 640\text{K}$ dargestellt, die mit unterschiedlichen Verfahren erzeugt wurden: mit konventioneller Gasphasendeposition (gefüllte Kreise), mit IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ (gefüllte Dreiecke) und mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ (gefüllte Quadrate), beide für ein Ion/Atom-Ankunftsverhältnis $\frac{I}{A} = 0,1$, und mit alleinigem Ionenbeschuß mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ (offene Dreiecke) und mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ (offene Quadrate) bei gleichem Ionenfluß und gleicher Ionendosis wie bei IBAD. Sie wurden anhand einer systematischen Analyse von STM-Bildern wie den in Abb. 21 bei $T = 400\text{K}$ und in Abb. 24 bei $T = 70\text{K}$ gezeigten ermittelt. Der Graph faßt die oben besprochenen Ergebnisse für $T = 70\text{K}$ und $T = 400\text{K}$ bei $\frac{I}{A} = 0,1$ zusammen und enthält darüberhinaus Ergebnisse der Messungen bei $T = 200\text{K}$, $T = 500\text{K}$ und $T = 640\text{K}$.

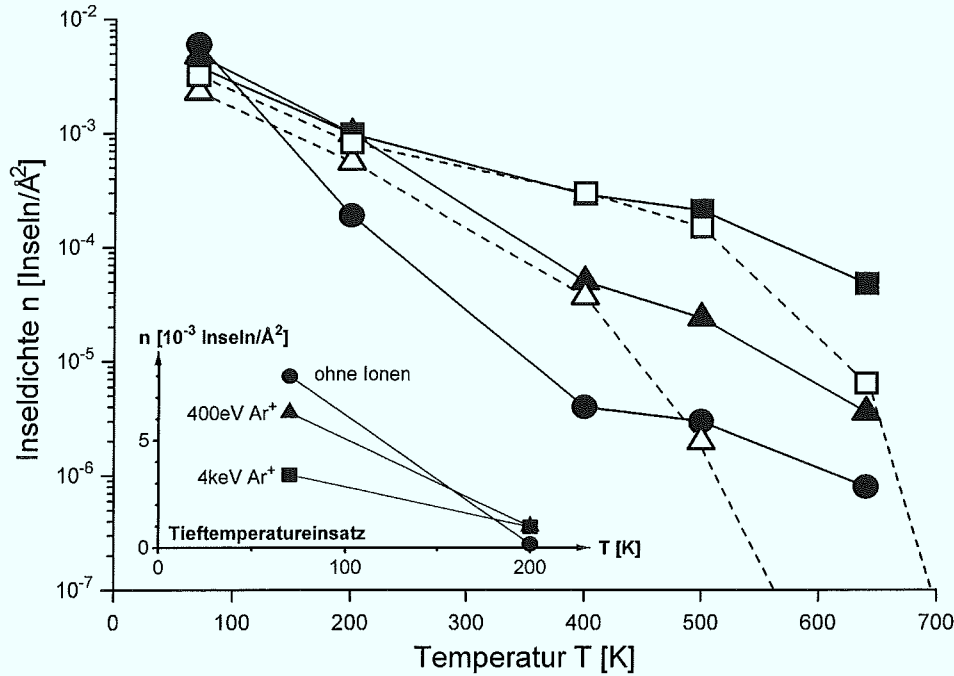


Abbildung 25: Vergleich der Inseldichten im gesamten Temperaturbereich

Die Inseldichten nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ sind gegen die Temperatur T aufgetragen für konventionelle Gasphasendeposition (gefüllte Kreise) und für IBAD mit $\frac{I}{A} = 0,1$ mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen (gefüllte Dreiecke) und mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen (gefüllte Quadrate). Zum Vergleich sind die Inseldichten nach alleinigem Ionenbeschuß unter den gleichen Bedingungen wie bei IBAD eingetragen für $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ (offene Dreiecke) und für $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ (offene Quadrate). Die Ionendosen betrugen jeweils $3 \cdot 10^{17}$ Ionen/ m^2 .

Der Tieftemperatureinsatz zeigt die Inseldichten auf einer linearen Skala, um die durch den Ionenbeschuß bewirkte Absenkung der Inseldichte zu verdeutlichen. Trägt man die Inseldichten in einem Arrhenius-Plot auf, dann schneiden die IBAD-Kurven die Kurve für konventionelle Gasphasendeposition bei $T \approx 120\text{K}$ für $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ beziehungsweise bei $T \approx 130\text{K}$ für $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ [101]. Die entsprechenden mittleren Inselabstände bei diesen Temperaturen sind $\bar{d} \approx 14\text{\AA}$ beziehungsweise $21\text{\AA}$ - in qualitativer Übereinstimmung mit dem Durchmesser der Einschußgebiete von $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ und $\text{Ar}^+(4\text{keV})$. Dieses Ergebnis unterstützt die vorhin geäußerte Vermutung über das Einsetzen des Effekts der Absenkung der Inseldichte bei IBAD.

Dem Hauptgraph ist zu entnehmen, daß die Inseldichte für Gasphasendeposition oberhalb von $T = 200\text{K}$ um mindestens einen Faktor 5 kleiner als bei IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen und um mindestens einen Faktor 60 kleiner als bei IBAD mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen ist. Der gleichzeitige Ionenbeschuß bewirkt also im gesamten Temperaturbereich $T > 200\text{K}$ eine Erhöhung der Inseldichte. Die Inseldichtekurven für alleinigen Ionenbeschuß verhalten sich wie die entsprechenden IBAD-Kurven, bis daß

sie bei $T > 400\text{K}$ ($\text{Ar}^+(400\text{eV})$) beziehungsweise bei $T > 500\text{K}$ ($\text{Ar}^+(4\text{keV})$) plötzlich abknicken. Zum Verständnis dieses drastischen Abfalls der Inseldichte beim alleinigen Ionenbeschuß ist eine Betrachtung der thermischen Stabilität der beschußinduzierten Adatomaggregate notwendig.

Wie in Kap. 3.1 erklärt, hängt die Stabilität von Adatomaggregaten bei gegebenen äußeren Bedingungen von ihrer Größe ab. Ein Ablösen von Atomen von einem Aggregat ist ein wahrscheinlicherer Prozeß als das Anlagern, wenn die Aggregatgröße kleiner als oder gleich der kritischen Keimgröße k ist, wobei k wiederum mit zunehmender Temperatur wächst. Auf einer glatten Fläche führt ein Ablösen von Atomen von einem Aggregat zur Anlagerung der Atome an andere Aggregate (unter der Annahme, daß die Terrasse ausreichend groß ist, um Randeffekte durch nahe Aufwärtsstufen ausschließen zu können). Durch den Atomaustausch wird das Wachstum größerer Aggregate auf Kosten kleinerer Inseln verursacht (Reifungsprozeß). Im Gegensatz dazu werden Atome, die sich von Aggregaten auf einer beschußgeschädigten Oberfläche lösen, mit großer Wahrscheinlichkeit oberhalb von $T = 400\text{K}$ in Oberflächenleerstellen und Oberflächenleerstelleninseln verloren gehen. Da dadurch die Adatomquelle geschwächt ist oder sogar wegfällt muß ein starker Abfall in der Inseldichte beobachtet werden sobald die Temperatur ausreichend hoch ist, daß sogar die größten beim Ionenbeschuß erzeugten Adatomaggregate beginnen, sich im Laufe der Experimentdauer thermisch zu zersetzen. Die größten Adatomaggregate, die in signifikanter Anzahl beim Beschuß mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen erzeugt werden, sind Trimere (siehe Kap. 5.1), die aus lateral zweifach koordinierten Atomen bestehen. Bei Beschuß mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen werden auch wesentlich größere Aggregate produziert (siehe Kap. 5.1), deren Randatome lateral mindestens dreifach koordiniert sind. Diese großen Aggregate sind wesentlich stabiler, so daß das frühere Abknicken der Inseldichtekurve (bei einer niedrigeren Temperatur) für den alleinigen Beschuß mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen plausibel ist.

Da die Inseldichten beim ionenstrahlgestützten Wachstum bei $T > 200\text{K}$ direkt durch die beim Ionenbeschuß entstehenden Adatome und Adatomaggregate bestimmt werden, stellt sich die Frage, warum nicht auch die IBAD-Kurven das gleiche Verhalten wie die Beschußkurven zeigen und abknicken. Durch das gleichzeitige Deponieren von Atomen aus der Gasphase beim ionenstrahlgestützten Wachstum wird dem Zerfall der Aggregate und dem damit verbundenen Verlust der Atome durch Rekombination mit Oberflächenleerstellenaggregaten entgegengewirkt: Es wird eine zusätzliche Anlagerungsrate von Adatomen an die ionenbeschußinduzierten Adatomaggregate zur Verfügung gestellt und die in Form der Oberflächenleerstellen auftretenden Adatomsenken werden teilweise aufgefüllt. Das Schrumpfen der Adatomaggregate wird damit aufgehalten und die meisten Adatominseln werden wachsen.

Diese Ergebnisse ermöglichen es, eine Kontroverse über den Effekt eines Ionenstrahlpulses vor und während der Homoepitaxie auf Ag(111) bei $T = 300\text{K}$ noch einmal in einem anderen Licht zu überdenken. TEAS-Messungen haben ein starkes Ansteigen der Inseldichte gefunden, wenn die Oberfläche vor oder zu Beginn der Ag-Gasphasendeposition mit Edelgasionen beschossen wurde [31]. Es wurde angenommen, daß die erhöhte Inseldichte von beschußinduzierten Adatomaggregaten bewirkt wird. In einer STM-Studie [75] konnten nach dem Ionenpuls jedoch keine Adatominseln gefunden werden. Um dieses Verhalten zu erklären, wurde gemutmaß, daß die Adatominseln in der Zeit nach dem Experiment und vor der Abbildung mit dem STM “weggereift” waren [102]. Tatsächlich konnten durch Verkürzung eben dieser Zeitspanne einige Adatominseln nach dem Ionenbeschuß abgebildet werden, wodurch gezeigt wurde, daß wie bei Pt(111) auch bei Ag(111) beschußinduzierte Adatomaggregate bei $T = 300\text{K}$ existieren [32]. Aber selbst wenn diese Experimente zum Nachweis von den durch den Ionenbeschuß erzeugten Adteilchen gescheitert wären, hätte das nicht die Vermutung, daß die beschußinduzierten Adatome und Adatomaggregate die Ursache der erhöhten Inseldichte bei IBAD sind, widerlegt. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen vielmehr, daß es nicht notwendig ist, eine erhöhte Adatomaggregatdichte während und nach dem Ionenbeschuß als Voraussetzung für eine angestiegene Inseldichte zu haben. Auch wenn die Adatomaggregate während des alleinigen Ionenbeschusses durch Zerfall (fast) vollständig verschwinden, führt die zusätzliche Versorgung von Atomen aus der Gasphase während des ionenstrahlgestützten Wachstums zu einer Stabilisierung der sonst schnell zerfallenden Adatomaggregate und bewirkt ihr weiteres Wachstum.

Die qualitativen Erklärungen der vorgestellten Ergebnisse zur Reduzierung der Inseldichte bei $T = 70\text{K}$ und dem Abknicken der Inseldichten für alleinigen Ionenbeschuß im Vergleich zum ionenstrahlgestützten Wachstum wurden anhand von Ratengleichungen überprüft [34]. In Abb. 26 sind die Inseldichten, die zwischen $T = 70\text{K}$ und $T = 500\text{K}$ für konventionelle Gasphasendeposition (gefüllte Kreise), für IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen, $\frac{I}{A} = 0,1$ (gefüllte Dreiecke) und für alleinigen Ionenbeschuß mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen (offene Dreiecke) berechnet wurden, dargestellt. Die Auftreffrate, die gasphasendeponierte Menge, das Ion/Atom-Ankunftsverhältnis $\frac{I}{A}$, der Ionenfluß und die Ionendosis wurden wie in den entsprechenden Experimenten gewählt. Die Liste der Prozesse, die berücksichtigt wurden, und der Annahmen, die gemacht wurden, um die Anzahl der freien Parameter zu reduzieren, sind in Referenz [34] zusammengefaßt. Die experimentellen Inseldichten werden sehr gut durch die Ratengleichungen beschrieben. Insbesondere das plötzliche Abknicken oberhalb von $T = 400\text{K}$ ist gut reproduziert worden. Bei $T = 70\text{K}$ ist die berechnete Inseldichte anders als im Experiment für IBAD

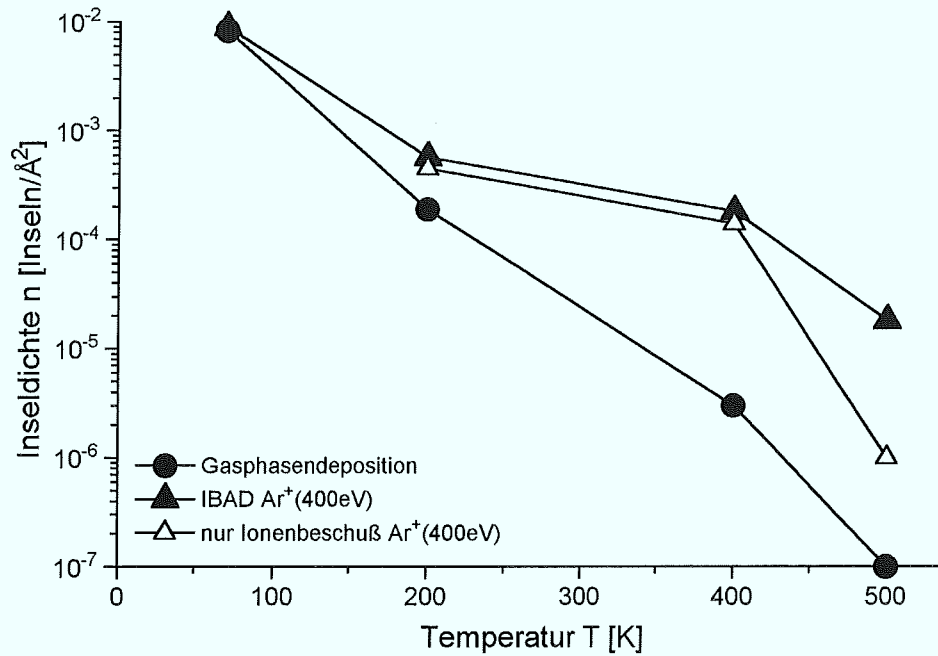


Abbildung 26: Berechnete Inseldichten

Die sich aus Ratengleichungen ergebenden Inseldichten sind gegen die Temperatur T aufgetragen für konventionelle Gasphasendeposition (gefüllte Kreise), für IBAD mit $Ar^+(400eV)$ -Ionen, $\frac{I}{A} = 0,1$ (gefüllte Dreiecke) und für alleinigen Ionenbeschuss mit $Ar^+(400eV)$ -Ionen bei gleichem Ionenfluß und gleicher Ionendosis wie bei IBAD (offene Dreiecke).

größer als die für die Gasphasendeposition, da der Effekt der beschußinduzierten Adatommobilität nicht in den Ratengleichungen implementiert worden ist. Diese Ergebnisse der Ratengleichungen bekräftigen also die oben gegebenen qualitativen Argumente zur Erklärung des Verlaufs der im Experiment beobachteten Inseldichten oberhalb von $T = 200K$.

5.3 Veränderung der Inselgrößenverteilung und der Inselform

Inselgrößenverteilung bei $T = 400K$

Nachdem im vorangegangenen Kap. 5.2 gezeigt worden ist, daß die erhöhte Inseldichte bei $T > 200K$ durch Anlagerung an beschußinduzierte Adatome und Adatomaggregate bestimmt ist, wird jetzt kurz die Inselgrößenverteilung bei $T = 400K$ für den Fall der konventionellen Gasphasendeposition mit der bei IBAD mit $Ar^+(400eV)$ -Ionen und mit $Ar^+(4keV)$ -Ionen, in beiden Fällen $\frac{I}{A} = 0,1$, verglichen (Abb. 27) [34].

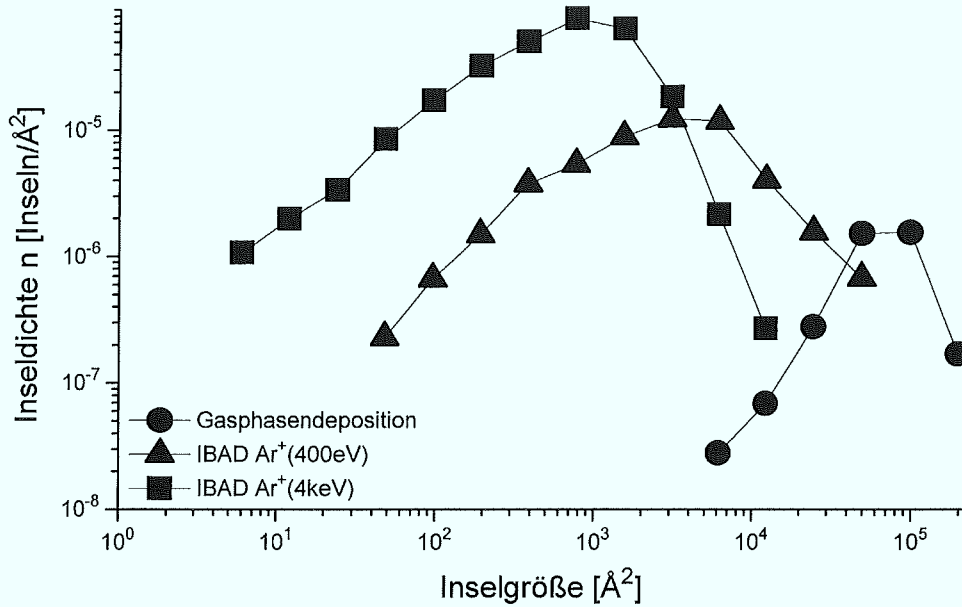


Abbildung 27: Einfluß des Ionenbeschusses auf die Inselgrößenverteilung

Die Inselgrößenverteilung ist nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ bei $T = 400\text{K}$ für konventionelle Gasphasendeposition (gefüllte Kreise), für IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen (gefüllte Dreiecke) und für IBAD mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen (gefüllte Quadrate), beide mit $\frac{I}{A} = 0,1$, dargestellt.

Die Inselgrößenverteilung nach konventioneller Gasphasendeposition ist sehr schmal (gefüllte Kreise in Abb. 27). Die Inselgrößenverteilungen nach ionenstrahlgestützter Deposition weichen dagegen drastisch von der nach konventioneller Deposition ab (gefüllte Dreiecke für $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ und gefüllte Quadrate für $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ in Abb. 27). Sie sind beide breit und fallen nur langsam in Richtung kleiner Inselgrößen ab. Die Unterschiede in den Inselgrößenverteilungen lassen sich auf das unterschiedliche Nukleationsverhalten zurückführen.

Bei konventioneller Gasphasendeposition ist die Nukleation der Adatominseln in Raum und Zeit korreliert (siehe Kap. 3.1): Wenn die Adatomdichte ρ auf der Fläche den kritischen Wert ρ_k überschritten hat, findet Nukleation statt. Die Adatomdichte sinkt dann schnell unter den kritischen Wert und die Nukleationsphase ist im wesentlichen abgeschlossen. Das hat eine schmale Größenverteilung zur Folge, da die Inseln ungefähr zur gleichen Zeit nukleiert sind und aufgrund ihrer recht einheitlichen Abstandsverteilung zu ungefähr gleicher Größe wachsen.

Bei ionenstrahlgestützter Deposition ist die Nukleation der Adatominseln nicht in Raum und Zeit korreliert: Eine plötzliche lokale Erhöhung der Adatomdichte durch

ein Einschußereignis kann zur Bildung eines stabilen Keims führen, selbst wenn die Adatomdichte ρ in der Umgebung bei konventioneller Gasphasendeposition nicht dazu ausreichen würde [103]. Die Nukleationsphase ist damit nicht auf einen kurzen Zeitraum beschränkt, sondern Nukleation kann während des gesamten ionenstrahlgestützten Wachstums auftreten. Folglich wird sich die Inselgrößenverteilung in Richtung kleiner Inselgrößen ausdehnen. Auch die Abstandsverteilung der Inseln wird zu wesentlich kleineren Abständen als bei konventioneller Gasphasendeposition reichen, denn neue Keime können ganz in der Nähe von bereits bestehenden Inseln gebildet werden (die Verarmungszone hat ihre Wirkung verloren, siehe Kap. 3.1). So kann es zum Zusammenwachsen von Inseln bei Bedeckungen, wo bei konventioneller Gasphasendeposition noch lange keine Koaleszenz stattfinden kann, kommen.

Inselnform bei $T = 400K$

Neben der Erhöhung der Inseldichte und der Veränderung der Inselgrößenverteilung führt der gleichzeitige Ionenbeschuß während des Wachstums auch zu einer Veränderung der Inselnformen.

In Abb. 28 sind die Inselnformen nach konventioneller Gasphasendeposition (a), nach ionenstrahlgestützter Deposition mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ und mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$, beide $\frac{I}{A} = 0,01$ (b und c), und nach ionenstrahlgestützter Deposition mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ und mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$, beide $\frac{I}{A} = 0,1$ (d und e) gezeigt. Wie bereits in Kap. 4.1 angesprochen haben die Inseln, die durch konventionelle Gasphasendeposition entstanden sind, dreieckige Form und sind von A-Stufen begrenzt. Bei einer Temperaturerhöhung verändert sich die Inselnform bei konventioneller Gasphasendeposition über nahezu sechseckige Inseln zu Inseln, die von B-Stufen umrandet sind. Offensichtlich bewirkt bei IBAD das Erhöhen des Ion/Atom-Ankunftsverhältnisses $\frac{I}{A}$ von 0,01 (Abb. 28 b und d) auf 0,1 (Abb. 28 d und e) eine Formänderung der Inseln wie sie bei konventioneller Gasphasendeposition durch die Temperaturerhöhung erzielt wird: Bei IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ wechselt die vorherrschende Orientierung der Inseln von einer A-Stufen-Begrenzung bei $\frac{I}{A} = 0,01$ (Abb. 28 b) zu einer B-Stufen-Begrenzung bei $\frac{I}{A} = 0,1$ (Abb. 28 d). Der gleiche Effekt, allerdings weniger gut ausgeprägt, ist auch bei IBAD mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ zu beobachten: Bei $\frac{I}{A} = 0,01$ sind zumindest die größeren Inseln hauptsächlich von A-Stufen begrenzt (Abb. 28 c), während bei $\frac{I}{A} = 0,1$ eine Neigung zur B-Stufen-Begrenzung sichtbar ist (Abb. 28 e).

Da die normierte Energie E_n auch zur Beschreibung des Formübergangs nicht der geeignete Parameter ist, wird beim Betrachten der Abb. 28 c und d offensichtlich:

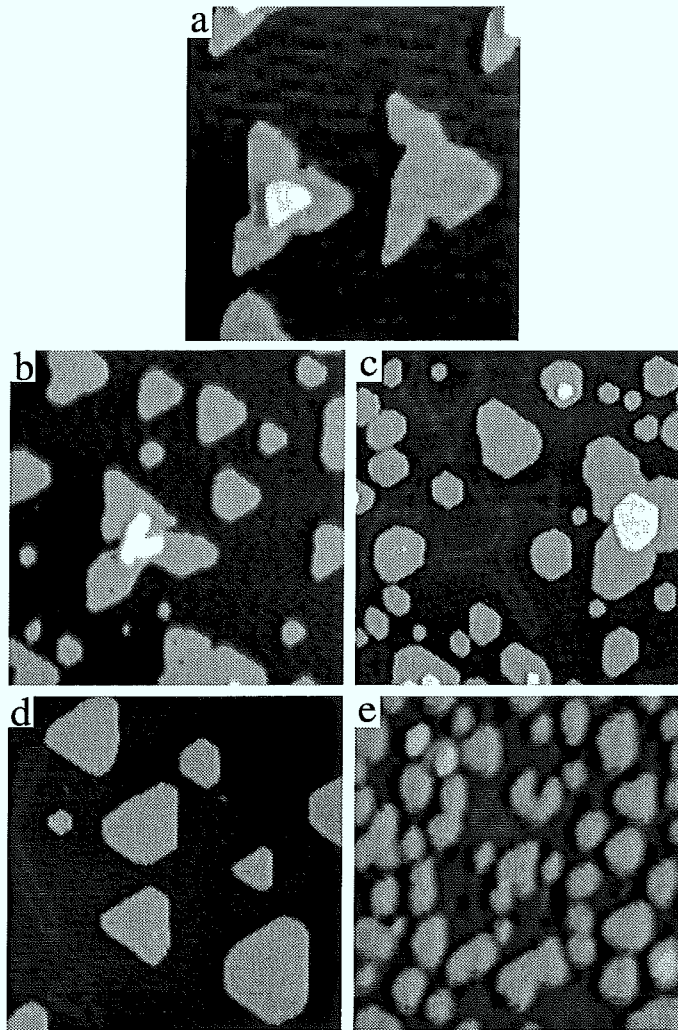


Abbildung 28: Einfluß des Ionenbeschusses auf die Inselform

Die Inselform ist nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML}$ Pt bei $T = 400\text{K}$ a) mit konventioneller Gasphasendeposition und mit IBA mit b) Ar^+ (400eV)-Ionen und c) Ar^+ (4keV)-Ionen, beide mit $\frac{I}{A} = 0,01$, und mit d) Ar^+ (400eV)-Ionen und e) Ar^+ (4keV)-Ionen, beide mit $\frac{I}{A} = 0,1$, dargestellt.

(a) $950\text{\AA} \times 950\text{\AA}$, b) $890\text{\AA} \times 890\text{\AA}$, c) $550\text{\AA} \times 550\text{\AA}$, d) $480\text{\AA} \times 480\text{\AA}$ und e) $340\text{\AA} \times 340\text{\AA}$).

Beide Male ist $E_n = 40\text{eV}/\text{Atom}$, aber die Orientierung der dreieckigen Inseln ist entgegengesetzt.

Stattdessen ist anzunehmen, daß die Zahl der pro Zeiteinheit am oder in der Nähe des Inselrandes ankommenden Ionen (und damit das Ion/Atom-Ankunftsverhältnis) ausschlaggebend für die Inselform ist. In Kap. 5.1 und Kap. 5.2 ist erklärt worden, daß der Oberflächenschaden (Adatome und Adatomaggregate, Leerstellen und Leerstellenaggregate), den ein einzelner Ioneneinschuß verursacht, in einem Gebiet von einigen $10\text{\AA}$ Durchmesser bei den hier betrachteten Ionenenergien liegt. Ein Einschuß in der Nähe einer Stufe oder eines Inselrandes wird deshalb sicher auch die Positionen der Rand-

atome beeinflussen. Es können möglicherweise athermisch Prozesse induziert werden, die bei der konventionellen Gasphasendeposition bei $T = 400\text{K}$ eher unwahrscheinlich sind:

- das Entfernen von Atomen von der Stufenkante,
- das Erzeugen von Adatomen und Leerstellen an ehemals glatten Stufenkanten; diese Stufenadatome und -leerstellen sind bei $T = 400\text{K}$ mobil und ermöglichen einen Massentransport entlang des Inselrandes zu energetisch günstigeren Plätzen, und
- das Zerstören von kleinen Stufenadatomaggregaten, die sich an einer glatten Stufe gebildet haben.

Da über die Ursache des Formübergangs im Fall der konventionellen Gasphasendeposition zwischen $T = 400\text{K}$ und $T = 500\text{K}$ jedoch keine Einigkeit herrscht (siehe Kap. 4.1), bleibt auch der Versuch einer Deutung der durch den zusätzlichen Ionenbeschuß bei $T = 400\text{K}$ hervorgerufenen Formänderung unvollständig.

Abschließend sei noch erwähnt, daß der Effekt der Vorspiegelung einer höheren Temperatur bei der Veränderung der Inselformen durch Erhöhung des Ion/Atom-Ankunftsverhältnis bei $T = 400\text{K}$ dem bei derselben Temperatur beobachteten Anstieg der Inseldichte mit zunehmendem $\frac{I}{A}$ insofern entgegengesetzt ist, als daß die Beobachtung der erhöhten Inseldichte einer - auf die konventionelle Gasphasendeposition bezogen - Absenkung der Temperatur entspricht.

5.4 Beeinflussung der Morphologie

Um den Einfluß des gleichzeitigen Ionenbeschusses während der Gasphasendeposition auf die Morphologie dünner Schichten zu untersuchen, wurden Experimente bei $T = 400\text{K}$ und bei $T = 50\text{K}$, wo thermische Adatommobilität nicht möglich ist, durchgeführt.

Veränderter Interlagenmassentransport bei $T = 400\text{K}$

Ähnlich wie bei der konventionellen Gasphasendeposition (Kap. 4.1) haben die Inseldichte und die Inselform beim ionenstrahlgestützten Wachstum bei $T > 200\text{K}$ Auswirkungen auf die Morphologie von dünnen Filmen. In Abb. 29 werden die Morphologien nach Deposition von $\approx 4,6\text{ML Pt}$ mit konventioneller Gasphasendeposition (a), nach IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ (b) und nach IBAD mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ (c), beide mit einem Ion/Atom-Ankunftsverhältnis $\frac{I}{A} = 0,1$, miteinander verglichen.

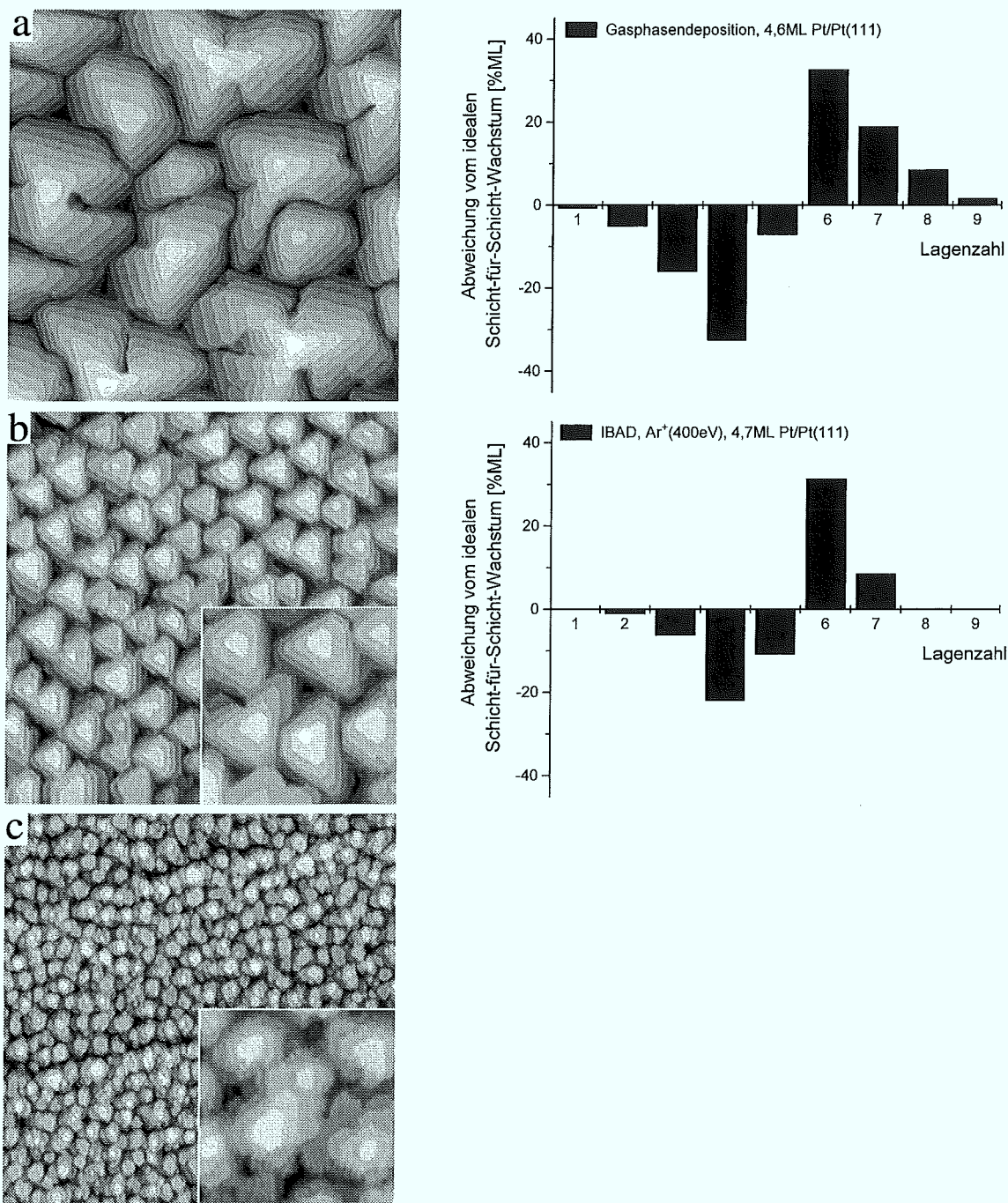


Abbildung 29: Einfluß des Ionenbeschusses auf die Wachstumsmorphologie bei $T = 400\text{K}$. Die STM-Bilder zeigen die Wachstumsmorphologien nach Deposition von $\approx 4,6\text{ML}$ Pt bei $T = 400\text{K}$ mit a) konventioneller Gasphasendeposition und mit IBAD mit b) $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen und c) $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen, beide mit $\frac{I}{A} = 0,1$. In a) und b) sind jeweils neben den STM-Bildern die Abweichungen der Flächenanteile in den einzelnen aufgewachsenen Lagen des Experiments von denen für ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum bei gleicher Bedeckung dargestellt. ($2200\text{\AA} \times 2200\text{\AA}$, Ausschnittsvergrößerungen in b): $550\text{\AA} \times 550\text{\AA}$, in c) $275\text{\AA} \times 275\text{\AA}$).

In allen drei Fällen erkennt man die Form der Inseln nach Deposition im Submonolagenbereich in der Struktur der Filme wieder. Wie vorher schon gesehen, sind bei der konventionellen Gasphasendeposition Dreiecke, die von A-Seiten begrenzt sind, zu pyramidenartigen Strukturen aufeinandergestapelt, die durch tiefe Gräben voneinander getrennt sind. Die Pyramidendichte ist annähernd so groß wie die Inseldichte nach Deposition von $\approx 0,27\text{ML Pt}$. Nach IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen sind von B-Seiten begrenzte Dreiecke zu Pyramiden aufgestapelt. Die Pyramiden sind nicht so gut voneinander getrennt wie bei der konventionellen Gasphasendeposition, sondern sind in den unteren Lagen aneinandergewachsen (siehe dazu den vergrößerten Einsatz in Abb. 29 b). Auch hier ist die Pyramidendichte ähnlich hoch wie die Inseldichte im Submonolagenbereich. Nach IBAD mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen können die entstandenen kleinen kompakten Strukturen nicht mehr pyramidenartig genannt werden. Sogar die höheren Lagen sind teilweise schon zusammengewachsen (siehe dazu den vergrößerten Einsatz in Abb. 29 c). Aber auch jetzt ist die Dichte der kleinen Strukturen ungefähr so groß wie die Inseldichte im Anfangsstadium des Wachstums. Die Nukleation bestimmt also im wesentlichen die Größe der Strukturen der dünnen Filme.

Es ist nicht nur die Strukturgröße durch den gleichzeitigen Ionenbeschuss während der Deposition verändert worden, auch auf die Rauigkeit der Morphologie hat der Ionenbeschuss Einfluß genommen. Gemessen an der Zahl der in den Experimenten maximal aufgedeckten Lagen nimmt die Rauigkeit mit zunehmender Ionenenergie ab: Man sieht bis zu zehn aufgedeckte Lagen nach der konventionellen Gasphasendeposition, bis zu acht nach IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ und bis zu sechs nach IBAD mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$. Bevor die Rauigkeit quantitativ analysiert wird, soll zunächst noch erörtert werden, welche Netto-Pt-Menge beim ionenstrahlgestützten Wachstum auf der Fläche deponiert worden ist: Für die Netto-Depositionsmenge ist bei einer nominellen Depositionsmenge von $\approx 5\text{ML Pt}$ durch die Gasphase noch die Zerstäubungsausbeute Y_Z durch die gleichzeitig auftreffenden Ionen abzuziehen. Damit ergibt sich im Fall von IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ mit einer Zerstäubungsausbeute von $Y_Z \approx 1$ eine Nettomenge von $\approx 4,5\text{ML Pt}$. Durch die quantitative Auswertung mehrerer STM-Bilder wie dem in Abb. 29 b gezeigten ist eine Pt-Menge von $\approx 3,7\text{ML}$ in den aufgedeckten Lagen bestimmt worden. Da die Netto-Depositionsmenge nicht geringer als $4,5\text{ML}$ sein kann, muß aus diesem Ergebnis geschlossen werden, daß die tiefste aufgewachsene Lage bereits vollständig aufgefüllt ist. Damit erhält man eine Gesamtbedeckung von $4,7\text{ML Pt}$. Dieser Wert liegt leicht über dem erwarteten Wert von $4,5\text{ML}$, aber innerhalb der Fehlerbalken der Auswertung. Der Unterschied könnte jedoch auch auf Volumenleerstellen, die während des Beschusses entstanden sind und noch nicht an die Oberfläche diffundiert sind, erklärt werden. Mit der bei konventioneller Gasphasendeposition deponierten Menge von $\approx$

4,6ML Pt ist die Netto-Bedeckung gut vergleichbar. Im Fall von IBAD mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ ist die Netto-Depositionsmenge bei einer nominellen Depositionsmenge von $\approx 5\text{ML Pt}$ wegen der hohen Zerstäubungsausbeute von $Y_Z \approx 7$ nur $\approx 1,5\text{ML Pt}$. Ein quantitativer Vergleich dieser Morphologie (Abb. 29 c) mit den Morphologien in den anderen beiden Fällen ist deshalb wenig aussagekräftig und wird im weiteren auch nicht durchgeführt.

Die Bestimmung der normierten Grenzflächenrauigkeit und der Wachstumszahl für die bei konventioneller Gasphasendeposition entstandene Morphologie (Abb. 29 a) ergeben Werte nahe 1 (siehe Kap. 4.1). Im Fall des ionenstrahlgestützten Wachstums mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen sind die Werte kleiner, sie liegen um 0,6. Bei IBAD hat also ein verstärkter Interlagenmassentransport stattgefunden. Diesen Effekt kann man weiter veranschaulichen, wenn man die Abweichungen der Flächenanteile in den einzelnen aufgewachsenen Lagen des Experiments von den theoretischen Bedeckungen für den Fall des idealen Schicht-für-Schicht-Wachstums bei gleicher Bedeckung betrachtet, die in Abb. 29 a) und b) jeweils neben den STM-Bildern aufgetragen sind. Während nach konventioneller Gasphasendeposition $\approx 60\%\text{ML}$ der Pt-Atome in "falschen" Lagen sind (also den Lagen 6 bis 9), sind nach ionenstrahlgestütztem Wachstum nur $\approx 40\%\text{ML}$ der Pt-Atome in falschen Lagen, die Abweichungen im letzteren Fall sind also kleiner als nach konventioneller Gasphasendeposition.

Als Ursache des schlechten Interlagenmassentransports bei der konventionellen Gasphasendeposition ist in Kap. 3.2 bereits die hohe zusätzliche Barriere ΔE_I für den Interlagenmassentransport genannt worden. In Kap. 4.2 ist gezeigt worden, wie der Interlagenmassentransport trotz dieser hohen Barriere durch eine intrinsische Strukturverkleinerung des Systems in Anwesenheit der Pt(111)-Rekonstruktion erhöht wird. Auch beim ionenstrahlgestützten Wachstum mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen gibt es eine Strukturverkleinerung aufgrund der um einen Faktor 13 erhöhten Inseldichte (siehe Kap. 5.2). Man könnte annehmen, daß der Inselgrößeneffekt, der auf eine erhöhte Versuchsdauer zum Überwinden der Stufenbarriere beruht (siehe Kap. 3.3), bei IBAD ebenfalls zu einem vermehrten Materialtransport zwischen den Lagen führt. Wegen des oben diskutierten unterschiedlichen Nukleationsmechanismus (siehe Kap. 5.3) ist bei IBAD jedoch nicht die gleiche Situation wie bei der konventionellen Gasphasendeposition gegeben. In der Gegenwart des Ionenbeschusses ist es nicht mehr notwendig, eine ausreichend hohe Adatomdichte zu erreichen, um eine Insel zu bilden. Ein einzelner Ioneneinschuß kann ausreichen, um einen Keim auf einer Insel zu erzeugen, auf der die durchschnittliche Adatomkonzentration weit unter dem kritischen Wert ρ_k liegt. Eine erhöhte Inseldichte impliziert bei IBAD also nicht notwendigerweise einen verbesserten Interlagenmassentransport.

Die Folgen des unterschiedlichen Nukleationsverhaltens auf den Massentransport zwischen den Lagen im Fall der konventionellen Gasphasendeposition und im Fall von IBAD in Abhängigkeit von der zusätzlichen Barriere für den Interlagenmassentransport ΔE_I können anhand der folgenden Szenarien veranschaulicht werden:

1. $\Delta E_I = 0$: Im Fall der konventionellen Gasphasendeposition wächst das System nahezu ideal Schicht für Schicht. Vor Koaleszenz der Inseln gibt es in der nächsten Lage noch keine Inselbildung (siehe Kap. 3.2). Bei IBAD wird hingegen immer dann ein Keim auf einer Insel produziert, wenn ein Einschuß lokal eine ausreichend hohe Anzahl von Adatomen oder direkt ein ausreichend großes Adatomaggregat erzeugt. Der Interlagenmassentransport ist also im Vergleich zur Gasphasendeposition ohne gleichzeitigen Ionenbeschuß eingeschränkt. Schicht-für-Schicht-Wachstum wird möglicherweise unterdrückt.
2. $\Delta E_I \gg k_B T$: Bei der konventionellen Gasphasendeposition gibt es solange Massentransport zwischen den Lagen, bis das die Inseln einen kritischen Radius r_k überschritten haben und es zur Inselbildung in der zweiten Lage gekommen ist (Modell a in Abb. 30, siehe auch Kap. 3.2). Im Fall des ionenstrahlgestützten Wachstums kann der Interlagenmassentransport trotz der erhöhten Inseldichte anfänglich kleiner sein, da sich aufgrund der statistischen Natur des Einschußprozesses auf einigen kleinen Inseln bereits Inseln gebildet haben können (Modell b in Abb. 30). Der Massentransport zwischen den Lagen wird allerdings auch länger anhalten, da es immer Inseln geben wird, auf denen noch kein Keim entstanden

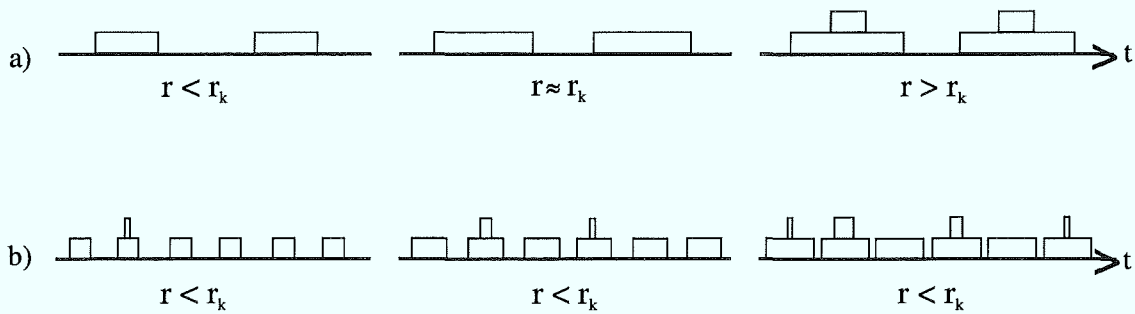


Abbildung 30: Modell zum veränderten Interlagenmassentransport

a) Bei der konventionellen Gasphasendeposition gibt es im Fall einer zusätzlichen Barriere $\Delta E_I > 0$ so lange Interlagenmassentransport, bis die Inseln der Unterlage den kritischen Radius r_k für Nukleation in der zweiten Lage überschritten haben. b) In Anwesenheit einer erhöhten Inseldichte beim ionenstrahlgestützten Wachstum kann es durch den Beschuß zwar schon vor Erreichen von r_k zur Inselbildung in der zweiten Lage kommen, der Interlagenmassentransport hält jedoch länger an als im Fall a), da es noch Inseln gibt, die kleiner als r_k sind, auf denen noch keine Insel durch den Beschuß entstanden ist.

ist. Vielleicht werden die Inseln sogar koaleszieren bevor sie den kritischen Radius r_k für Nukleation in der zweiten Lage erreicht haben. Als Folge wird der Interlagenmassentransport im Vergleich zur konventionellen Gasphasendeposition verbessert sein.

Diese qualitativen Überlegungen werden durch MC-Simulationen, die wieder auf einer (100)-Fläche bei $T = 400\text{K}$ durchgeführt worden sind, bestätigt [48]. In Abb. 31 a ist die Wachstumszahl in Abhängigkeit von der Bedeckung bei verschwindender zusätzlicher Barriere ΔE_I für die konventionelle Gasphasendeposition (offene Kreise) und für ionenstrahlgestütztes Wachstum (gefüllte Kreise) unter sonst gleichen Bedingungen wie in den oben präsentierten Experimenten aufgetragen. Während die Wachstumszahl für die Gasphasendeposition wie erwartet bei ≈ 0 liegt, oszilliert w für IBAD. In Abb. 31 b ist die Wachstumszahl für die beiden Wachstumsmethoden bei $\Delta E_I = 0,2\text{eV}$ aufgetragen. Während die Wachstumszahl für IBAD zunächst bei leicht höheren Werten als bei der konventionellen Gasphasendeposition liegt, was vermutlich auf die Wirksamkeit

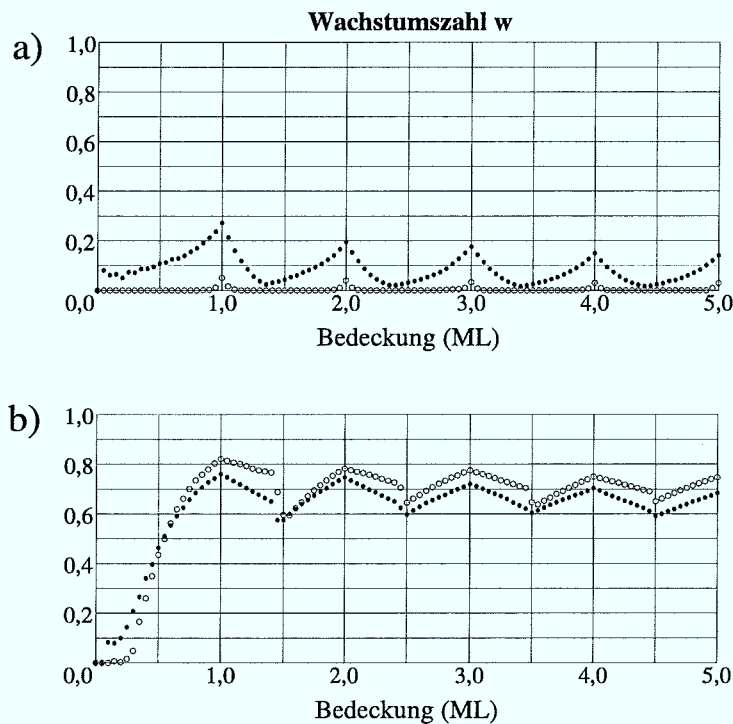


Abbildung 31: Barrierenabhängigkeit der Wachstumsmorphologie bei IBAD

Die Wachstumszahl w ist in Abhängigkeit von der Bedeckung für Morphologien dargestellt, die mittels kinetischer Monte Carlo-Simulation auf einer (100)-Fläche bei $T = 400\text{K}$ und einer zusätzlichen Barriere a) $\Delta E_I = 0$ und b) $\Delta E_I = 0,2\text{eV}$ mit konventioneller Gasphasendeposition (offene Kreise) und mit ionenstrahlgestütztem Wachstum (gefüllte Kreise) erzeugt wurden.

des in Punkt 2 angesprochenen Effekts der statistischen Erzeugung von Inseln auf noch sehr kleinen Inseln zurückzuführen ist, liegen die w -Werte im Laufe der weiteren Deposition um $\approx 0,05$ unterhalb der Werte für die Gasphasendeposition. Der absolute Abstand ist allerdings viel geringer als im Experiment, wo sich für die Gasphasendeposition $w = 0,95$ und für IBAD mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen $w = 0,57$ ergeben. Man kann also vermuten, daß neben dem Nukleationseffekt noch andere Mechanismen, die nicht in der Simulation implementiert waren, wirksam sind.

Solche Effekte, die zu dem verbesserten Interlagenmassentransport beitragen können, werden mit der Strukturverkleinerung beim gleichzeitigen Ionenbeschuß in einem engen Zusammenhang stehen:

- Durch die vom Ionenbeschuß hervorgerufene Strukturverkleinerung und dem damit verbundenen vergrößerten Verhältnis Randlänge/Fläche ist es wahrscheinlicher, daß ein Atom am Inselrand auftritt. Auch die Wahrscheinlichkeit für einen “funneling”-Prozeß [25] ist deshalb größer.
- Wenn ein Ion die Oberfläche in Stufennähe trifft, werden die beschußinduzierten Adatome möglicherweise sowohl auf der höherliegenden Terrasse beziehungsweise auf der Insel als auch auf der unterliegenden Terrasse verteilt auftreten. Die Wahrscheinlichkeit, bei einem einzelnen Einschuß einen stabilen Keim zu erzeugen, ist damit herabgesetzt.
- Wie in Kap. 5.2 bei der beobachteten Formveränderung der Inseln besprochen, wird durch einen Ioneneinschuß in der Nähe von Stufen kurzzeitig eine erhöhte athermische Mobilität erzeugt, die zu einem Aufrauen der Stufenkanten führen kann. An oder in der Nähe der so entstandenen Halbkristallagenplätze ist der Interlagenmassentransport wahrscheinlich erleichtert (siehe Kap. 4.1).

In welchem Maße die einzelnen Prozesse den Massentransport zwischen den Lagen beim ionenstrahlgestützten Wachstum begünstigen, läßt sich hier nicht abschätzen.

Verbesserte Epitaxie bei $T = 50\text{K}$

Bei $T = 400\text{K}$ bewirkt der gleichzeitige Ionenbeschuß während der Gasphasendeposition einen verbesserten Massentransport zwischen den Lagen. Nun soll der Einfluß des Ionenstrahls auf das Wachstum von $\approx 5\text{ML Pt}$ bei $T = 50\text{K}$ untersucht werden, wo es keine thermische Adatommobilität gibt. Im Fall der konventionellen Gasphasendeposition ergibt sich eine wie in Abb. 32 a gezeigte Morphologie. Der dünne Film

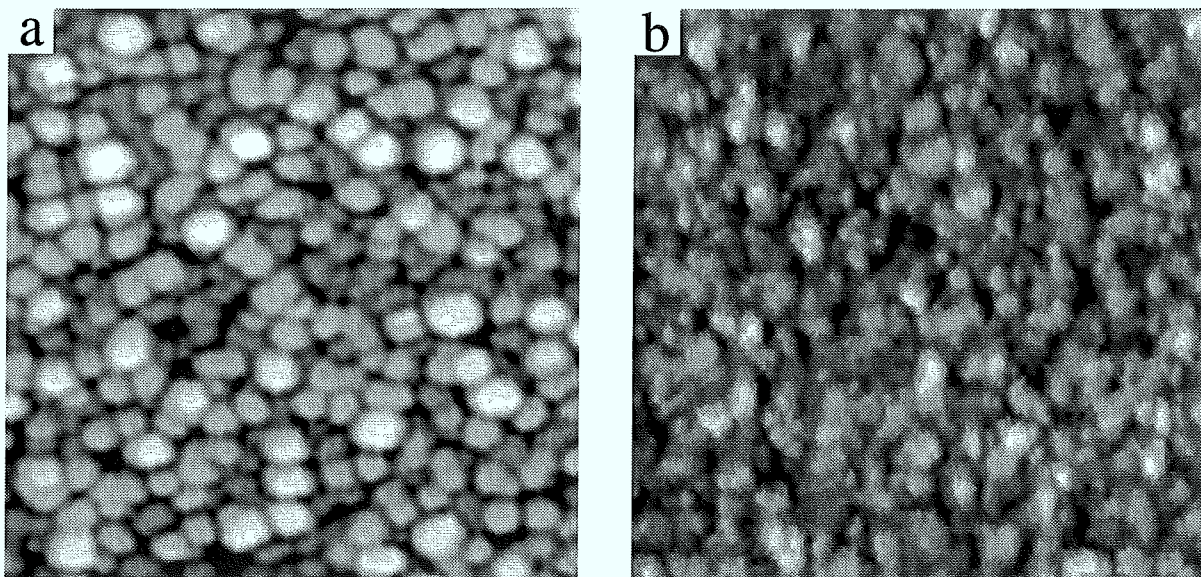


Abbildung 32: Einfluß des Ionenbeschusses auf das Tieftemperaturwachstum

Nach Deposition von $\approx 5\text{ML Pt}$ bei $T = 50\text{K}$ hat der gasphasendepониerte Film eine auffallend granulare Struktur bestehend aus kleinen Hügeln einer relativ homogenen Größenverteilung. Beim ionenstrahlgestützt gewachsenen Film ($\text{Ar}^+(400\text{eV})$, $\frac{I}{A} = 0,1$) ist die Größenverteilung der Strukturen inhomogener, aber man kann einzelne Lagen unterscheiden. ($375\text{\AA} \times 375$).

hat eine granulare Struktur, die aus kleinen beinahe runden Hügeln mit Durchmessern zwischen $\approx 15\text{\AA}$ und $75\text{\AA}$ besteht. Sie ist der hügelartigen Struktur, die man bei amorphen Si-Filmen auf Si(100) beobachtet [104], sehr ähnlich. Bei dem mit gleichzeitigem $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionenbeschuß aufgewachsenen Film (Abb. 32 b) können einzeln Lagen unterschieden werden. Die unterste aufgedeckte Lage ist beinahe vollständig gefüllt, die Größenverteilung der Inseln in der obersten Lage ist recht inhomogen.

Um Informationen über die Güte der Epitaxie der Tieftemperaturfilme zu erhalten, sind LEED-Messungen durchgeführt worden, die in Abb. 33 zusammengefaßt sind. Auf der sauberen Fläche sind die Reflexe scharf und es gibt nur wenig Hintergrundintensität bei den verwendeten Elektronenenergien (60eV bis 360eV, Abb. 33 a). Im Gegensatz dazu gibt es im LEED-Bild des konventionell gewachsenen Films (Abb. 33 b) bei einer Elektronenenergie von 360eV sehr viel Intensität im Hintergrund, dementsprechend hat die Intensität in den jetzt diffusen Reflexen abgenommen. Reflexe der zweiten Ordnung können kaum vom Hintergrund unterschieden werden. Verkleinert man die Elektronenenergie, das heißt verkleinert man die Elektroneneindringtiefe, können nur noch die sechs Reflexe der ersten Ordnung erkannt werden, die nach und nach schwächer werden und unterhalb von 130eV verschwinden. Das LEED-Bild des ionenstrahlgestützt gewachsenen Films ist (Abb. 33 c) im Hinblick auf die Epitaxie et-

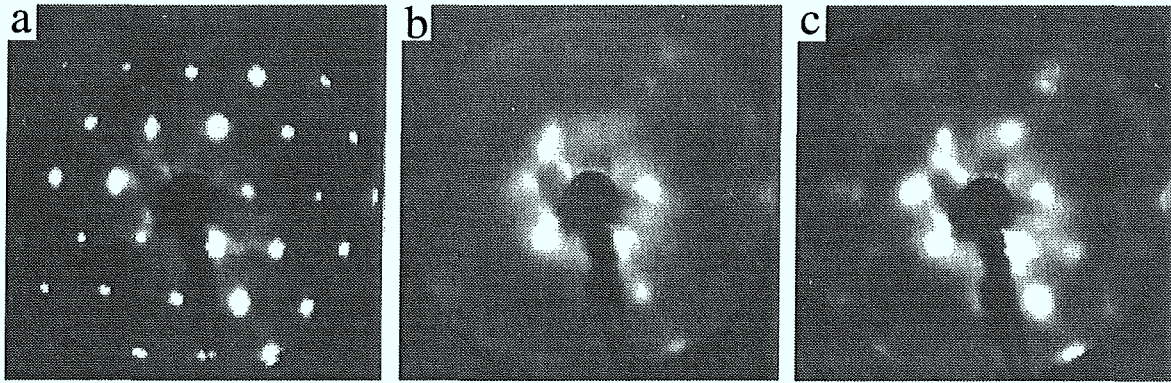


Abbildung 33: *LEED-Messungen an den Tieftemperaturfilmen*

LEED-Messungen bei einer Elektronenenergie von 360eV auf a) der reinen Pt(111)-Fläche, b) dem nach Gasphasendeposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt bei $T = 50\text{K}$ entstandenen Film und c) dem nach ionenstrahlgestützter Deposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt bei $T = 50\text{K}$ entstandenen Film.

was besser im Vergleich zu dem ohne Ionenstrahlstützung gewachsenen Film. Bei einer Elektronenenergie von 360eV ist die Hintergrundintensität geringer und die Reflexe zweiter Ordnung können deutlich bis runter zu Elektronenenergien von 130eV gesehen werden. Das LEED-Bild verschwindet erst bei Elektronenenergien um 60eV.

Die Meßergebnisse zeigen, daß bei $T = 50\text{K}$ konventionell gewachsene Filme eine hohe Defektdichte haben. Der Ionenbeschuß scheint diese Defektdichte etwas herabzusetzen. In der Tat wird erwartet, daß unterhalb einer kritischen Temperatur, bei der Adatome immobil auf der Oberfläche sind, amorphe Filme aufwachsen [105]. Wie kann man sich eine verschlechterte Epitaxie bei tiefen Temperaturen erklären? In FIM-Studien zur Kondensation von Ir-Atomen auf eine Ir(111)-Fläche bei einer Temperatur, wo die Adatomdiffusion thermisch nicht möglich ist, ist gefunden worden, daß sich die Ir-Atome zufällig auf hcp- und fcc-Plätze verteilen [106, 107]. Bei etwas höheren Temperaturen, wenn die thermische Adatomdiffusion möglich wird, besetzen die Ir-Adatome präferentiell hcp-Plätze, weil die Bindungsenergie der Adatome auf diesen Plätzen etwas stärker als auf den fcc-Plätzen ist. Erst wenn die Aggregatgröße zunimmt, bevorzugen die Atome ein Anlagern auf fcc-Plätzen. In den hier vorgestellten Experimenten sind die Pt-Adatome unbeweglich und besetzen deshalb vielleicht auch hcp- und fcc-Plätze gleichermaßen. Mit zunehmender Bedeckung können sich hcp- und fcc-Domänen ausbilden, die durch Stapelfehlergrenzen voneinander getrennt sind. Auch wenn die hcp-Domänen schließlich energetisch ungünstiger werden, ist ein kollektiver Sprung der Aggregate auf fcc-Plätze doch eher unwahrscheinlich, da es sich hierbei um einen aktivierten Prozeß handelt, der bei $T = 50\text{K}$ unmöglich sein sollte. Die Stapelfehlergrenzen stellen Defekte in der ersten Lage dar, die bei fortschreitender Deposition die Bildung weiterer Defekte begünstigen. Zum Beispiel können Atome auf den Stapel-

fehlergrenzen landen und sich dort anlagern, wodurch die Epitaxie zunehmend gestört wird. Die Verbesserung der Epitaxie in Gegenwart des gleichzeitigen Ionenbeschusses kann auf die in Kap. 5.2 bereits diskutierte lokale "Erwärmung" des durch den Ionenbeschuss beeinflussten Gebiets zurückzuführen sein. In diesem Gebiet können sich die energetisch etwas ungünstigeren Konstellationen eventuell umlagern, so daß die Defektdichte reduziert wird.

5.5 Schicht-für-Schicht-Wachstum durch künstliche Strukturverkleinerung: Gepulstes ionenstrahlgestütztes Wachstum

Mit der in Kap. 5.2 beobachteten starken Erhöhung der Inseldichte beim Beschuss der Fläche bei Temperaturen $T > 200\text{K}$ ist, basierend auf dem in Kap. 3.3 vorgestellten Inselgrößeneffekt, eine Möglichkeit zur Erzeugung einer glatten Morphologie gegeben. In Arbeiten zum homoepitaktischen Wachstum auf Ag(111) und Cu(111) wurde vorgeschlagen und mit TEAS gezeigt, daß ein kurzer Ionenpuls während der Gasphasendeposition jeweils zu Beginn einer neuen Monolage ein gutes Schicht-für-Schicht-Wachstum (mit bis zu 50 gedämpften Oszillationen für Cu/Cu(111)) erzeugt (gepulstes ionenstrahlgestütztes Wachstum, PIBAD) [31, 32, 33].

Um zu testen, ob diese Methode der künstlichen Strukturverkleinerung durch den Ionenbeschuss auch in der Homoepitaxie auf Pt(111) effektiv ist, wurde ein Experiment bei $T = 400\text{K}$ durchgeführt, bei dem jeweils zu Beginn einer Monolage ein kurzer $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionenpuls mit einer Dosis von $2 \cdot 10^{16}$ Ionen/ m^2 auf die Fläche gegeben und anschließend eine knappe ML Pt mit Gasphasendeposition aufgebracht wurde. Auf diese Weise wurden $\approx 4,7\text{ML}$ Pt gasphasendeponiert. Die entstandene Morphologie ist in Abb. 34 zu sehen. Im Vergleich zu der Morphologie, die durch konventionelle Gasphasendeposition bei dieser Temperatur entstanden ist (siehe Abb. 29 a), und auch zu der durch ionenstrahlgestütztes Wachstum erzeugten Morphologie (siehe Abb. 29 c) ist die jetzt entstandene Morphologie sehr glatt. Die normierte Grenzflächenrauigkeit beträgt $g_n = 0,36$, die Wachstumszahl $w = 0,2$. Ein Vergleich der Flächenanteile in den einzelnen aufgewachsenen Lagen des Experiments (schwarze Balken in Abb. 34) mit den theoretischen Bedeckungen für den Fall des idealen Schicht-für-Schicht-Wachstums ergeben, daß nur $\approx 15\%\text{ML}$ der Pt-Atome noch in den falschen Lagen sind. Die Abweichung von dem noch besseren durch die Pt(111)-Rekonstruktion hervorgerufenen Schicht-für-Schicht-Wachstum (siehe Abb. 9 g in Kap. 4.1) ist auf einige Gräben zurückzuführen, die im Laufe der weiteren Deposition nur schwer zu füllen sind, weil sie fast

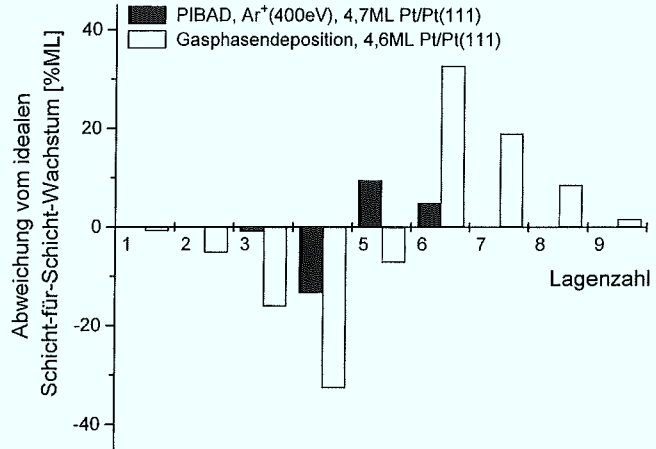
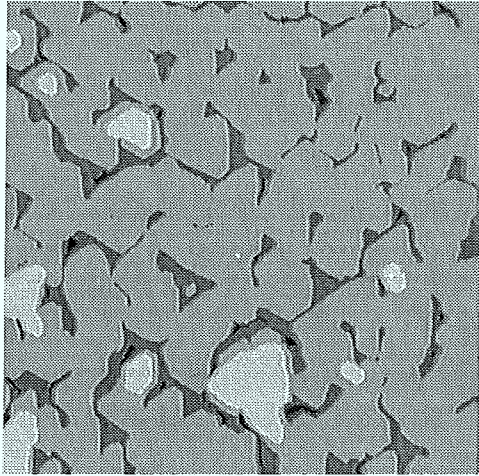


Abbildung 34: Wachstumsmorphologie nach gepulstem IBAD

Das STM-Bild zeigt die Morphologie nach gepulstem ionenstrahlgestützten Wachstum bei $T = 400\text{K}$, bei dem abwechselnd die Fläche mit Ar^+ (4keV)-Ionen einer Dosis $2 \cdot 10^{16} \text{ Ionen/m}^2$ beschossen und auf die Fläche $\approx 1\text{ML Pt}$ aus der Gasphase deponiert wurde. Daneben sind die Abweichungen der Flächenanteile in den einzelnen aufgewachsenen Lagen des PIBAD-Experiments (schwarze Balken) von denen für ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum bei gleicher Bedeckung aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die Abweichungen der wesentlich rauheren Morphologie nach konventioneller Gasphasendeposition bei $T = 400\text{K}$ (weiße Balken) gezeigt. ($2200\text{\AA} \times 2200\text{\AA}$).

nur durch direkt in die Gräben deponierte Atome geschlossen werden können. Der Anteil, der von den fast geschlossenen höherliegenden Lagen in die schmalen Gräben fällt, ist vernachlässigbar, da sich die Adatome eher an die Ränder der bereits bestehenden aufwärtsgehenden Stufen anlagern werden und außerdem die zusätzliche Barriere $\Delta E_I \gg k_B T$ wirksam ist.

Bei jedem Ionenpuls ist nur $\approx 1\% \text{ML Pt}$ zerstäubt worden, aber es ist eine um ungefähr einen Faktor 20 erhöhte Inseldichte im Vergleich zur konventionellen Gasphasendeposition entstanden. Durch diese erhebliche künstlich erzeugte Strukturverkleinerung konnte offensichtlich Nukleation auf den Inseln vor Koaleszenz verhindert werden. Die Lage wird also fast vollständig gefüllt, bevor der nächste Ionenpuls wieder eine erhöhte Inseldichte auf der neuen Lage verursacht.

6 Die Wachstumsmorphologie bei Präadsorption von Additiven

Schon in den Siebziger Jahren wurde festgestellt, daß der Zustand der Oberfläche vor der Deposition (das heißt saubere oder adsorbatbedeckte Oberfläche) die sich ausbildende Morphologie mitbestimmt [108]. Ende der Achtziger Jahre wurde systematisch der Einfluß von präadsorbierten Additiven auf das Wachstum metallischer Systeme untersucht [109]. In einigen Fällen hatten die Adsorbate ein ursprünglich dreidimensionales hin zu einem glatten Wachstum verändert. Es wurde vermutet, daß die Adsorbate einen starken Einfluß auf die das Wachstum bestimmende Energiebilanz zwischen den freien Oberflächenenergien des Substrats σ_S und des Films σ_F und der freien Grenzflächenenergie σ_G nehmen können. Das Wachstum eines Systems nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht ist dreidimensional, wenn ein Benetzen des Substrats durch den Film energetisch ungünstig ist:

$$\sigma_S < \sigma_F + \sigma_G \quad (\text{Volmer} - \text{Weber} - \text{Wachstum}) \quad [110].$$

Die Anwesenheit von Additiven kann möglicherweise ein Umkehren dieser Relation in ein vollständiges Benetzen des Substrats durch den Film

$$\sigma_S > \sigma_F + \sigma_G \quad (\text{Frank} - \text{van der Merwe} - \text{Wachstum}) \quad [110]$$

erzwingen. Es wurde beobachtet, daß die Adsorbate häufig die Tendenz zum Segregieren haben, also nach Deposition des Metalls immer noch an der Oberfläche des Films zu finden sind. Diese adsorbatinduzierten Effekte, so wurde vorgeschlagen, könnten als ein Werkzeug zur Manipulation epitaktischer Wachstumssysteme genutzt werden [109]. Kurz darauf wurde der Begriff “Surfactant” ($\equiv$ “surface active agent” oder oberflächenaktive Substanz) für ein Additiv, das das Schicht-für-Schicht-Wachstum bei einem sonst dreidimensional wachsenden System bewirkt, in die (Halbleiter-)Epitaxie eingeführt [111]. Surfactant ist ein Lehnwort aus der chemischen Physik und bezeichnet dort einen Stoff, der die freie Oberflächenenergie eines Systems verändert [112]. Analog wurde als Anforderungen an einen Surfactant in der Epitaxie vorgeschlagen, daß er eine Veränderung der Energetik des Systems im streng definitorischen Sinne bewirkt und daß er ausreichend mobil ist, um nicht eingebaut zu werden, sondern zu segregieren [111]. Zum ersten Mal Untersuchungsgegenstand einer Studie in der Metallhomoepitaxie war der Surfactant Antimon im System Ag/Ag(111), das ohne Additive bis zum Beginn der Stufenwanderung aufgrund einer signifikant hohen Barriere E_I für den Interlagenmassentransport nur dreidimensional wächst [36]. In Gegenwart von Sb wurde neben einer erhöhten Inseldichte ein Glätten der Morphologie beobachtet. Im Gegensatz zu den Systemen, deren Wachstum von der Thermodynamik

bestimmt wird, dominiert in der Metallhomoepitaxie unter Wachstumsbedingungen fern vom thermodynamischen Gleichgewicht die Kinetik. Dementsprechend wurde als Surfactant von nun an ein Stoff bezeichnet, der das Wachstum verbessert (das heißt in Richtung Schicht-für-Schicht-Wachstum verschiebt) und der segregiert, um so jeweils erneut das Wachstum zu verändern (und um möglichst nicht in den wachsenden Film eingebaut zu werden). In weiteren Studien wurden die Auswirkungen von Adsorbaten auf Wachstumsmorphologien untersucht und versucht, Aufschluß über die das Wachstum verändernden Mechanismen zu erlangen. Dabei wurde den Adsorbaten sowohl eine Beeinflussung der Thermodynamik als auch der Kinetik der Systeme zugeschrieben [27, 29, 31, 36, 38, 113, 114, 115, 116, 117, 118].

Neben der Ursachensuche nach der Wirksamkeit der Surfactants in unterschiedlichen Wachstumssystemen stellt sich immer die Frage, wie der Surfactant nach Vollendung seiner Aufgabe wieder von dem System entfernt werden kann. Wenn der Surfactant zum Teil in den wachsenden Film eingebaut wird, kann er zu unerwünschten Veränderungen von Materialeigenschaften führen. Aber selbst wenn er vollständig segregiert, kann beim Versuch ihn zu entfernen eine Beeinträchtigung der Filmqualität die Folge sein. Bei thermischer Desorption kann beispielsweise Interdiffusion die Grenzfläche Substrat-Film vermischen. Elektronenstimulierte Desorption, niederenergetischer Ionenbeschuß der Filmoberfläche oder Abreagieren des Surfactants mit einer anderen Spezies sind weitere Alternativen, die allerdings nicht immer erfolgreich sind [109].

In Kap. 6.1 wird der Einfluß von Additiven auf das Wachstum des Systems Pt/Pt(111) vorgestellt. Dabei wird die Bedeckungsabhängigkeit der Morphologie des reinen Systems unter Zuhilfenahme der normierten Grenzflächenrauhigkeit g_n und der Wachstumszahl w quantitativ mit den sich nach Präadsorption von einer Lage Kohlenmonoxid beziehungsweise einer Lage Sauerstoff ergebenden Morphologien verglichen [45]. Es wird erklärt, warum in Anwesenheit von Kohlenmonoxid das System stärker dreidimensional wächst. Die Ursache des vom Sauerstoff induzierten Schicht-für-Schicht-Wachstums wird im darauffolgenden Kap. 6.2 genau analysiert [38].

6.1 Quantitative Charakterisierung der Bedeckungsabhängigkeit der Wachstumsmorphologie: Der Einfluß von Kohlenmonoxid und Sauerstoff

Um die Auswirkungen der Anwesenheit von Additiven auf das Wachstum von Pt auf Pt(111) zu überprüfen, wurden jeweils $\approx 0,2\text{ML Pt}$, $\approx 1\text{ML Pt}$ und $\approx 5\text{ML Pt}$ auf

die reine Pt(111)-Fläche, die kohlenmonoxidbedeckte Pt(111)-Fläche und die sauerstoffbedeckte Pt(111)-Fläche (Präparation siehe Kap. 2) bei $T = 300\text{K}$ deponiert. Die resultierenden Morphologien sind in Abb. 35 zusammengestellt; die erste Spalte gibt die Morphologie auf der reinen Pt(111)-Fläche (a, d und g), die zweite Spalte die auf der $c(4 \times 2)\text{CO-Pt(111)}$ -Fläche (b, e und h) und die dritte Spalte die auf der $p(2 \times 2)\text{O-Pt(111)}$ -Fläche (c, f und i) mit von oben nach unten zunehmender Bedeckung wieder (alle STM-Bilder sind $1100\text{\AA} \times 1100\text{\AA}$ groß).

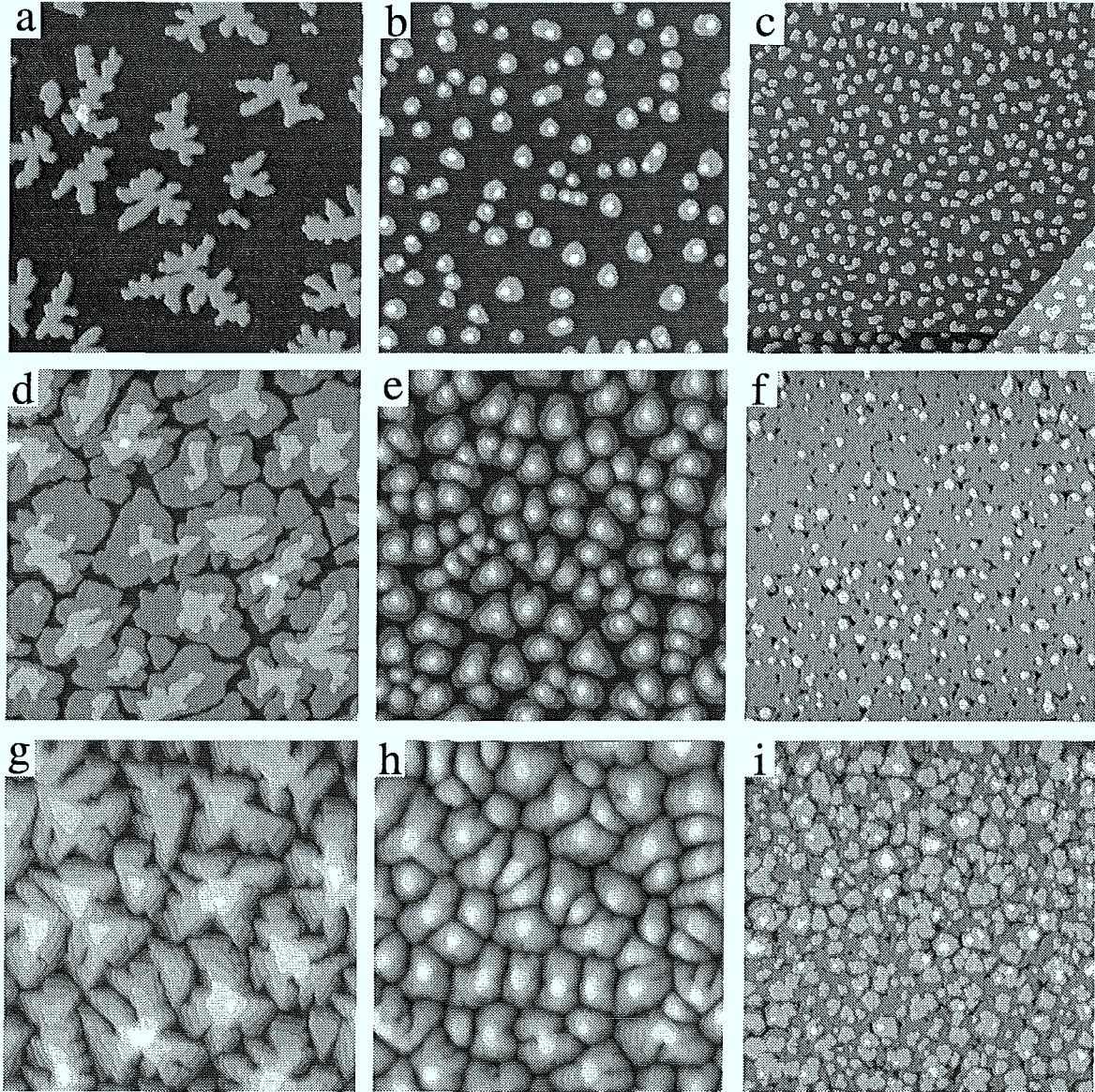


Abbildung 35: *Einfluß von Adsorbaten auf die Wachstumsmorphologie*

Die STM-Bilder zeigen die Wachstumsmorphologien nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ (a) bis c), $\approx 1\text{ML Pt}$ (d) bis f)) und $\approx 5\text{ML Pt}$ (g) bis i)) bei $T = 300\text{K}$ auf die reine Pt(111)-Fläche (linke Spalte), die $c(4 \times 2)\text{CO-Pt(111)}$ -Fläche (mittlere Spalte) und die $p(2 \times 2)\text{O-Pt(111)}$ -Fläche (rechte Spalte). ($1100\text{\AA} \times 1100\text{\AA}$).

Wie in anderen Metallsystemen führt auch hier die Prädsorption zu einem Ansteigen der Inseldichten im Submonolagenbereich (Abb. 35 a, b und c) [36, 37]. Im Fall der CO-Vorbelegung steigt die Inseldichte um einen Faktor 5, im Fall der O-Vorbelegung um einen Faktor 23. Unter der Annahme, daß in Anwesenheit der Adsorbate die Versuchsfrequenz ν_0 , die kritische Keimgröße k und die Bindungsenergie des kritischen Keims E_k unverändert bleiben, kann man nach der in Kap. 3.1 angeführten Gleichung 4 eine Zunahme von $E_D(\text{CO})$ um 0,08eV und von $E_D(\text{O})$ um 0,16eV abschätzen. Dieser Inseldichteneffekt kann zum Beispiel von einer Wechselwirkung der Adsorbate mit den Pt-Adatomen oder von einer Blockierung möglicher Diffusionspfade der Pt-Adatome durch die Adsorbateilchen verursacht werden (siehe dazu auch Kap. 6.2).

In Abb. 36 sind die Inselgrößenverteilungen für die reine (offene Kreise), die CO- (offene Quadrate) und die O-bedeckte Pt(111)-Fläche (offene Dreiecke) aufgetragen. Die Verteilungen für konventionelle Gasphasendeposition bei Präadsorption von Kohlenmonoxid und Sauerstoff sind ähnlich schmal wie die für konventionelle Gasphasendeposition auf die reine Pt(111)-Fläche. Sie erstrecken sich über eine bis maximal eineinhalb Größenordnungen. Im Vergleich dazu erstrecken sich die Verteilungen für die ionenstrahlgestützte Deposition (siehe Abb. 27 in Kap. 5.3, gefüllte Dreiecke und

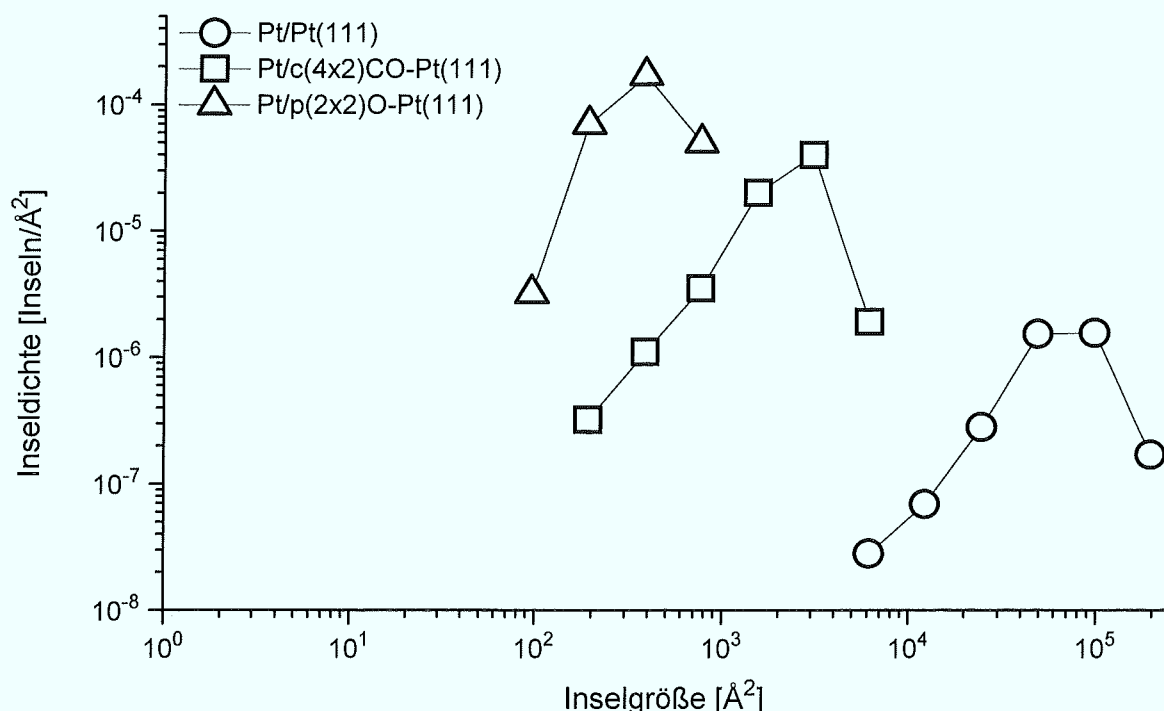


Abbildung 36: Einfluß der Adsorbate auf die Inselgrößenverteilung

Die Inselgrößenverteilung ist nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML}$ Pt auf die reine Pt(111)-Fläche (offene Kreise), auf die kohlenmonoxidbedeckte Pt(111)-Fläche (offene Quadrate) und auf die sauerstoffbedeckte Pt(111)-Fläche dargestellt (offene Dreiecke).

gefüllte Quadrate) über zweieinhalb bis drei Größenordnungen. Man kann also annehmen, daß die Nukleation in Anwesenheit der Adsorbate nach wie vor ein in Raum und Zeit korrelierter Prozeß ist, wohingegen beim ionenstrahlgestützten Wachstum eine statistische Nukleation vorliegt.

Durch die Vorbelegung der Pt(111)-Fläche mit den Adsorbaten hat sich nicht nur der effektive Diffusionskoeffizient der Pt-Adatome verändert. Zumindest im Fall der CO-Vorbelegung ist auch der kritische Radius r_k für Nukleation in der zweiten Lage beeinflusst worden: Während auf der reinen Fläche nur hin und wieder eine Insel in der zweiten Lage gewachsen ist (Abb. 35 a), hat auf der $c(4 \times 2)\text{CO-Pt}(111)$ -Fläche trotz wesentlich kleinerer mittlerer Inselgröße bereits auf jeder Insel Nukleation stattgefunden. Die Präadsorption von CO bewirkt also offensichtlich eine Reduktion von r_k . Auf den Inseln im O-System ist es noch nicht zur Inselbildung in der zweiten Lage gekommen, das heißt der kritische Inselradius r_k ist noch nicht erreicht worden.

Zum besseren quantitativen Vergleich der Morphologien nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML Pt}$, zu dem wieder die Verzeichnung der Spitze bei der Bestimmung der Lagenverteilung berücksichtigt wurde (siehe Kap. 4.1), sind in Abb. 37 die normierte Grenzflächenrauhigkeit g_n (a) und die Wachstumszahl w (b) in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt. Bei $\theta = 0,2\text{ML}$ liegt g_n für alle drei Systeme sehr nahe bei 1. Während für das CO-System $g_n = 0,97$ (Quadrat) ist, zeigen die Werte für das reine System ($g_n = 0,94$; Kreis) und für das O-System ($g_n = 0,89$; Dreieck) eine leichte Abnahme. Wegen der durchgeführten Normierung mit $\frac{1}{\sqrt{\theta}}$ ist die normierte Grenzflächenrauhigkeit bei Bedeckungen $\theta < 1\text{ML}$ nicht besonders aussagekräftig. Die Wachstumszahl w zeigt dagegen beeindruckend, daß im CO-System quasi instantan ein sehr schlechter Interlagenmassentransport stattfindet ($w = 0,6$), während bei dieser niedrigen Bedeckung im reinen ($w = 0,04$) und im O-System ($w = 0$) der Interlagenmassentransport noch fast ungestört ist.

Nach Deposition von 1ML Pt ist das sich im Submonolagenbereich schon abzeichnende Verhalten in den drei Systemen stärker ausgeprägt, es verändert sich nach Deposition von weiteren 4ML Pt nur noch unwesentlich. Die Tendenz, daß das Wachstum in der Gegenwart von CO stärker dreidimensional wird als auf der reinen Fläche, bestätigt sich. Die Anzahl der aufgedeckten Lagen wächst kontinuierlich von fünf bei 1ML Pt (Abb. 35 e) bis zu maximal neun bei 5ML Pt (Abb. 35 h). Die normierte Grenzflächenrauhigkeit bleibt beständig bei einem Wert nahe oder gleich 1, wo sich auch die Wachstumszahl eingependelt hat. Das Wachstum in Anwesenheit von CO ist also nahezu perfekt dreidimensional; Interlagenmassentransport ist vernachlässigbar. Im reinen System wächst die Rauigkeit langsam von maximal vier aufgedeckten

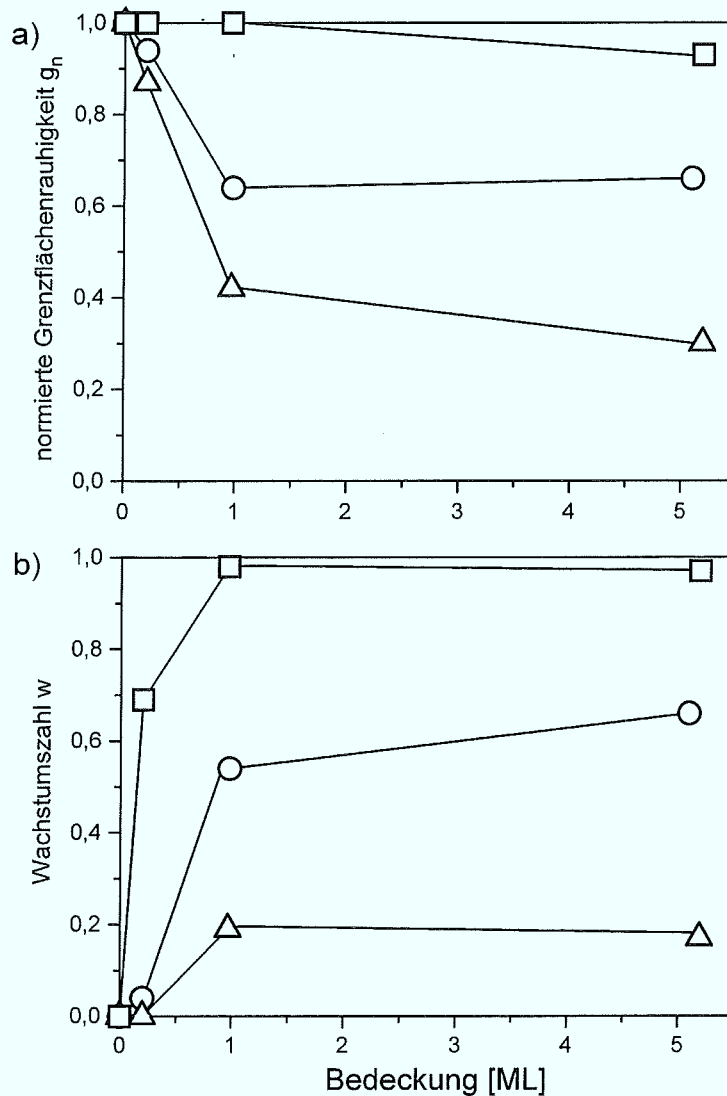


Abbildung 37: Bedeckungsabhängigkeit der Rauigkeit der Wachstumsmorphologie
Die Graphen stellen die Rauigkeit der Wachstumsmorphologie in Abhängigkeit von der Bedeckung charakterisiert durch a) die normierte Grenzflächenrauigkeit g_n und b) die Wachstumszahl w nach Deposition auf die reine Pt(111)-Fläche (Kreise), die $c(4 \times 2)$ CO-Pt(111)-Fläche (Quadrate) und die $p(2 \times 2)$ O-Pt(111)-Fläche (Dreiecke) bei $T = 300\text{K}$ dar.

Lagen (Abb. 35 d) bis zu maximal acht aufgedeckten Lagen (Abb. 35 g). Sowohl g_n als auch w haben Werte um 0,6; das Wachstum ist bei dieser Temperatur also in einem Zwischenzustand (siehe auch Kap. 4.1). Im O-System steigt die Anzahl der aufgedeckten Lagen geringfügig von drei bei 1ML Pt (Abb. 35 f) auf vier bei 5ML Pt (Abb. 35 i). Die normierte Grenzflächenrauigkeit, die wie bereits angesprochen (Kap. 3.4 und Kap. 4.1) sehr empfindlich auf ein Abweichen vom idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum reagiert, sinkt von $g_n = 0,42$ auf $g_n = 0,3$. Die Wachstumszahl zeigt mit einem Wert $w = 0,19$ schon nach 1ML deutlich, daß der Sauerstoff ein fast ideales

Schicht-für-Schicht-Wachstum bewirkt [119].

Das System Pt/Pt(111), das sich bei $T = 300\text{K}$ in einem Zustand genau zwischen den beiden Wachstumsextrema befindet, kann durch Präadsorption von einer Lage Kohlenmonoxid zum annähernd perfekten dreidimensionalen Wachstum und durch Präadsorption von einer Lage Sauerstoff zum fast perfekten Schicht-für-Schicht-Wachstum gezwungen werden. Im Fall von Kohlenmonoxid kann die Ursache der beobachteten Veränderung der Wachstumsmorphologie nur eine Barrierenveränderung sein: Da in dem System Pt/c(4x2)CO-Pt(111) trotz erhöhter Inseldichte, die wie vorher bereits erläutert unter bestimmten Annahmen zu einem verbesserten Interlagenmassentransport führt (Inselgrößeneffekt, siehe Kap. 3.3), das Wachstum nicht glatter sondern rauher wird, muß das Kohlenmonoxid sowohl die absolute Barriere E_I für den Interlagenmassentransport als auch die zusätzliche Barriere ΔE_I erhöhen, denn die Adatomdiffusionsbarriere E_D ist ebenfalls angewachsen. Dazu muß CO segregieren können, um auch in den höheren Lagen den Massentransport nach unten zu reduzieren. Aufgrund der morphologischen Veränderungen, die die Gegenwart des Kohlenmonoxids hervorruft, kann man dieses Additiv als einen "Antisurfactant" bezeichnen. Seine Wirksamkeit beruht eventuell darauf, mögliche Kanäle für den Interlagenmassentransport durch Adsorption an Stufenkanten und den dortigen Halbkristallagenplätzen [120, 121], die bei den sich ausbildenden rundlichen Strukturen zahlreich sind und eigentlich günstige Wege für das Verlassen der Inseln darstellen (siehe Kap. 4.1), zu blockieren.

Für das System Pt/p(2x2)O-Pt(111) könnte man analog vermuten, daß der entgegengesetzte Effekt, ein Herabsetzen von E_I durch den Sauerstoff, als Erklärung für das beobachtete Schicht-für-Schicht-Wachstum herangezogen werden kann. Daß in der Tat eine Stufenbarrierenabsenkung durch den Sauerstoff stattfindet [38], wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

6.2 Schicht-für-Schicht-Wachstum durch Absenkung der Barriere für den Interlagenmassentransport: Der Surfactant Sauerstoff

Im vorangegangenen Abschnitt ist geklärt worden, daß der unterdrückte Interlagenmassentransport beim Wachstum von Pt auf der c(4x2)CO-Pt(111)-Fläche auf eine Erhöhung der zusätzlichen Barriere ΔE_I zurückzuführen ist. Nun soll das Schicht-für-Schicht-Wachstum von Pt auf der p(2x2)O-Pt(111)-Fläche analysiert werden.

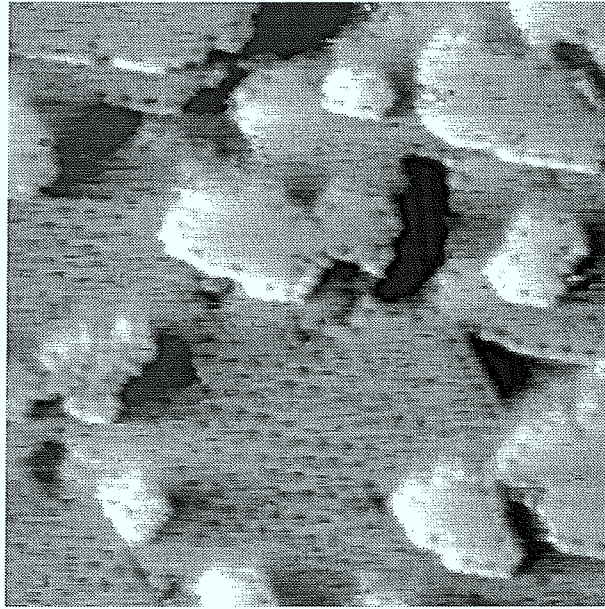


Abbildung 38: Sauerstoff segregiert

Nach Deposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt bei $T = 300\text{K}$ auf die $p(2\times 2)\text{O-Pt}(111)$ -Fläche sind neben Gebieten, in denen der Sauerstoff an die Gasphase verloren gegangen ist, immer noch Gebiete der $p(2\times 2)\text{O}$ -Struktur (dunkle Punkte in hexagonaler Anordnung) und Sauerstoffatome an den oberen Inselrändern (Ketten von dunklen Punkten) zu erkennen. ($140\text{\AA}\times 140\text{\AA}$).

In Abb. 38 ist eine Ausschnittsvergrößerung der in Abb. 35 i gezeigten Morphologie nach Deposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt auf die sauerstoffbedeckte $\text{Pt}(111)$ -Fläche bei $T = 300\text{K}$ dargestellt ($140\text{\AA}\times 140\text{\AA}$). Neben Gebieten, die nicht von Sauerstoff belegt sind, gibt es Bereiche mit der $p(2\times 2)\text{O}$ -Überstruktur, wobei die Sauerstoffatome als dunkle Punkte in hexagonaler Anordnung zu erkennen sind, und Sauerstoffatome an den oberen Inselrändern [122], zu erkennen als Ketten von dunklen Punkten. Der Sauerstoff schwimmt also nach Deposition von mehreren ML Pt an der Oberfläche des gewachsenen Films. Tatsächlich wird der Sauerstoff nicht in den Film eingebaut: Nach Beendigung eines Depositionsexperiments wurde der Sauerstoff bei $T = 300\text{K}$ durch Anbieten von Wasserstoff von der Oberfläche abreagiert. Mit AES konnte anschließend kein Sauerstoffsignal detektiert werden. Sauerstoff segregiert also praktisch vollständig an die Oberfläche und geht nur durch Desorption oder durch Reaktion mit Bestandteilen des Restgasdrucks zu einem flüchtigen Gas (siehe Kap. 2) von der Oberfläche verloren (Gebiete mit der reinen $\text{Pt}(111)$ -Fläche in Abb. 38). Damit ist der Sauerstoff in dem hier betrachteten System ein sehr guter Surfactant.

Seine Wirkung ist nach Deposition von $\approx 5\text{ML}$ Pt bei einer Depositionstemperatur von $T = 400\text{K}$ noch ausgeprägter als bei $T = 300\text{K}$, wie der Abb. 39 zu entnehmen ist [38]. Während beim reinen System die Größen $g_n = 0,93$ und $w = 0,95$, der In-

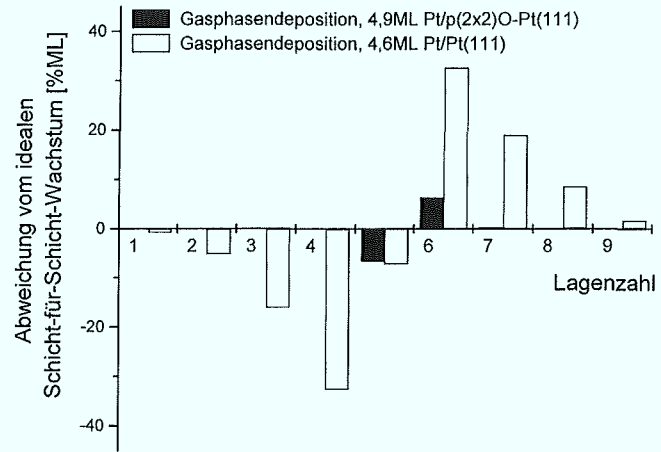
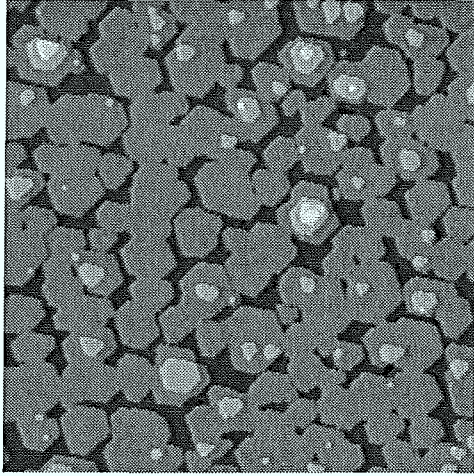


Abbildung 39: Schicht-für-Schicht-Wachstum durch Sauerstoff

Das STM-Bild zeigt die Morphologie nach Deposition von ≈ 5 ML Pt bei $T = 400$ K auf die $p(2 \times 2)O$ -Pt(111)-Fläche. Daneben sind die Abweichungen der Flächenanteile in den einzelnen aufgewachsenen Lagen des Experiments (schwarze Balken) von denen für ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die Abweichungen der wesentlich rauheren Morphologie nach konventioneller Gasphasendeposition bei $T = 400$ K (weiße Balken) gezeigt. ($2200 \text{ \AA} \times 2200 \text{ \AA}$).

terlagenmassentransport also nur noch gering ist (siehe Kap. 4.1), liegen sie für das Sauerstoffsystem bei $g_n = 0,21$ und $w = 0,07$, der Interlagenmassentransport ist beinahe ungestört. Ein Vergleich der Verteilung der Flächenanteile in den einzelnen aufgewachsenen Lagen des Experiments (schwarze Balken in Abb. 39) mit der theoretischen Verteilung für ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum bei gleicher Bedeckung ergibt, daß nur noch $\approx 7\%$ ML der Pt-Atome in falschen Lagen sind, während im reinen Fall $\approx 60\%$ ML der Pt-Atome falsch liegen (weiße Balken).

Bei der Suche nach der Ursache der Sauerstoffeinflußnahme auf das Wachstum fällt zunächst auf, daß der Sauerstoff einen drastischen Anstieg der Inseldichte bewirkt; bei $T = 300$ K ist n um einen Faktor 23, bei $T = 400$ K um einen Faktor 17 erhöht. Ein Anwachsen der Inseldichte bei sonst unveränderten Parametern Temperatur T , Auftreffrate R und kritische Keimgröße k muß durch ein effektives Herabsetzen des Diffusionskoeffizienten D verursacht werden. Die in den Referenzen [43] und [44] vorgestellten Ergebnisse können beim Verständnis der verschlechterten Adatomdiffusion in Gegenwart von Sauerstoff möglicherweise weiterhelfen: Bei Cu(111) existiert - wie bei fast allen fcc-(111)-Flächen der Übergangs- und Edelmetalle - eine sp-Bandlücke, die unter das Fermi-Niveau reicht, mit einem Oberflächenzustand, der ein quasi freies Elektrogas bildet [43]. Dadurch wird Ladung gleichmäßig über die Oberfläche verteilt und die effektive Korrugation, die ein diffundierendes Adatom "sieht", abgeschwächt. EMT-

Rechnungen auf Cu(111) ergaben, daß eine Entvölkerung des Oberflächenzustands zu einer Erhöhung von E_D , also zu einer schlechteren Adatomdiffusion führt [43]. Tatsächlich konnte mittels winkelaufgelöster Ultravioletspektroskopie (ARUPS) die Existenz eines Oberflächenzustands auf Pt(111) bei -0,4eV gezeigt und eine Entvölkerung desselben durch Adsorption einer vollständigen p(2x2)O-Lage auf der Fläche beobachtet werden [44]. Es ist anzunehmen, daß diese Entvölkerung die Ursache der erhöhten Inseldichte bei Präadsorption von Sauerstoff ist.

Die Erhöhung der Inseldichte ist eine der Voraussetzungen für die mögliche Wirksamkeit des in Kap. 3.3 diskutierten Inselgrößeneffekts, der ein glattes Wachstum in Gegenwart einer künstlich erhöhten Inseldichte erklären kann. Als weitere Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Mechanismus muß die Diffusion der Pt-Atome auf den Inseln unverändert gut sein; mit anderen Worten darf sich kein Sauerstoff auf den Inseln befinden und Sauerstoff erst bei Koaleszenz auf die nächste Lage diffundieren. STM-Bilder zeigen jedoch, daß der Sauerstoff bereits nach Deposition von $\approx 0,2\text{ML}$ Pt auf den Inseln zu finden ist. Ob der Sauerstoff sofort nach oben schwimmt, sobald ein O-Atom von einem Pt-Keim eingebaut wird, läßt sich anhand der Messungen nicht sagen. Aber die Tatsache, daß der Sauerstoff auch schon bei niedrigen Bedeckungen segregiert und nicht erst bei Koaleszenz der Inseln in der ersten Lage, weist darauf hin, daß der Einfluß des Inselgrößeneffekts auf den Interlagenmassentransport - wenn es überhaupt einen Einfluß gibt - nur gering ist.

Um den Effekt der Inselgröße auf den Interlagenmassentransport vollends auszu-schließen und allein Zugang zu dem möglichen Beitrag eines Absenkens der Stufenbarriere E_I durch den Sauerstoff zur Morphologieveränderung zu erhalten, wurde eine Serie von Experimenten durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 40 dargestellt ist [38]. Ziel der Messungen war es, direkt den Anteil der Pt-Atome, die auf bestehenden Inseln geblieben sind von denen, die insgesamt auf den Inseln gelandet sind, für einen reinen und einen Sauerstoff-Durchgang zu bestimmen. Die Experimentreihe bestand jeweils aus einem Präparationsschritt und einem darauffolgenden Wachstumsschritt. Im Präparationsschritt wurde eine Pt-Menge X bei $T = 400\text{K}$ mit einer Auftreffrate $R = 3,3 \cdot 10^{-3}\text{ML/s}$ auf die reine Pt(111)-Fläche deponiert. Ein 60s-Ausheilen der dabei entstandenen Inseln bei $T = 620\text{K}$ führt zu Inseln hexagonaler Form und homogener Größe. Auf diesen Inseln sind noch keine Inseln in der zweiten Lage nukleiert (siehe Abb. 40 a und b). Im anschließenden Wachstumsschritt wurde in zwei Durchgängen eine fixe Pt-Menge Y bei einer Rate $= 3,4 \cdot 10^{-4}\text{ML/s}$ und $T = 350\text{K}$ auf die Fläche mit den gerade präparierten Inseln deponiert: (1) Im reinen Durchgang wurde direkt auf die

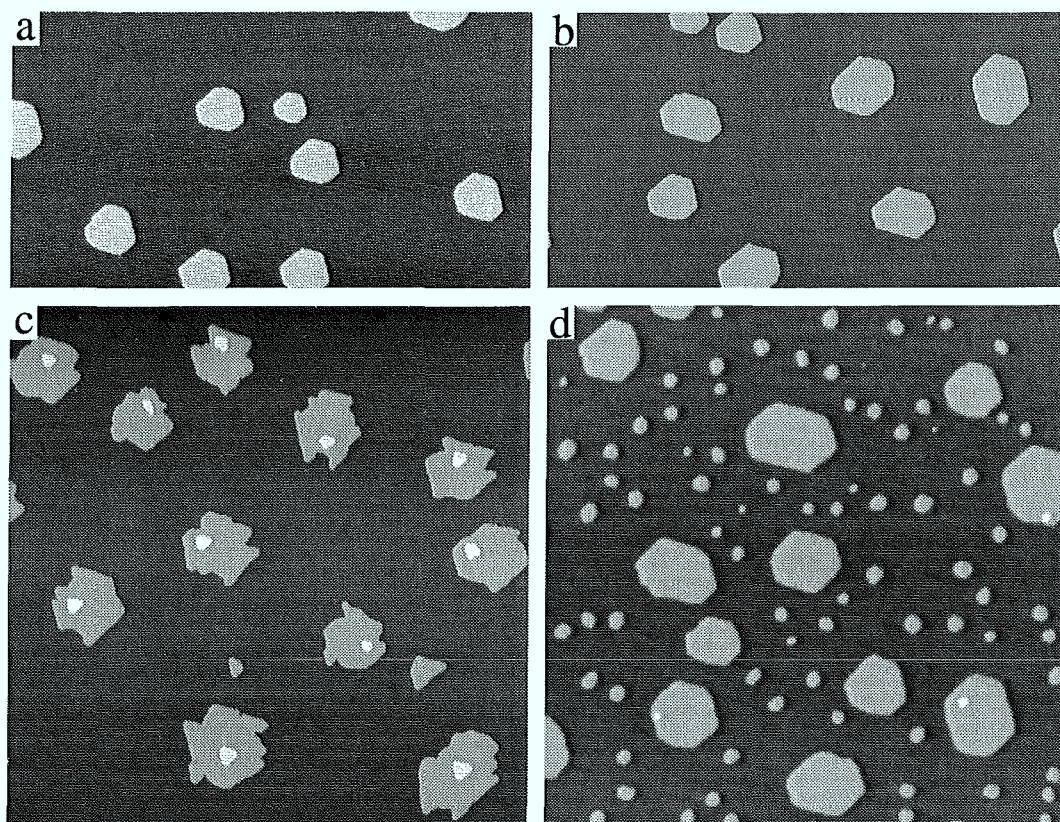


Abbildung 40: Sauerstoff senkt die Stufenbarriere

Die STM-Bilder a) und b) zeigen die Fläche nach dem Präparationsschritt, bei dem zunächst $\approx 0,078\text{ML Pt}$ beziehungsweise $0,117\text{ML Pt}$ bei $T = 400\text{K}$ deponiert wurden und anschließend die Morphologien für 60s bei $T = 620\text{K}$ ausgeheilt wurden. Die STM-Bilder c) und d) zeigen die Fläche nach dem Wachstumsschritt, bei dem $\approx 0,065\text{ML Pt}$ bei $T = 350\text{K}$ auf die in a) dargestellte Morphologie beziehungsweise auf die in b) dargestellte aber sauerstoffbedeckte Morphologie deponiert wurden (siehe Text).

(a) und b): $1160\text{\AA} \times 2200\text{\AA}$, c) und d): $2200\text{\AA} \times 2200\text{\AA}$.

saubere Fläche mit den präexistenten Inseln deponiert (Abb. 40 c). (2) Im Sauerstoff-Durchgang wurde ebenfalls auf die Fläche mit den präexistenten Inseln deponiert, jedoch nachdem zunächst auf den Präparationsschritt folgend die Fläche mitsamt Inseln mit einer gesättigten $\text{p}(2 \times 2)\text{O}$ -Überstruktur belegt worden war (Abb. 40 d). In einer vorhergehenden Überprüfung der Depositionsrate wurde festgestellt, daß die Menge $Y = 0,065\text{ML Pt}$, die in beiden Durchgängen aufgebracht wurde, innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0,004\text{ML Pt}$ übereinstimmt. Man findet nach dem Wachstumsschritt, daß im reinen Durchgang neben den präexistenten Inseln (die für den reinen Fall im folgenden als R-Inseln bezeichnet werden) nur wenige neue Inseln gebildet worden sind (Abb. 40 c). Im Sauerstoff-Durchgang dagegen ist eine bimodale Inselgrößenverteilung entstanden. Die großen Inseln sind die präexistenten (die für den Sauerstoff-Fall im folgenden S-Inseln genannt werden), die kleinen Inseln mit der hohen Dichte sind durch

den herabgesetzten Diffusionskoeffizienten der Pt-Adatome auf der sauerstoffbedeckten Fläche entstanden.

Die Mengen X_R und X_S , die in den Präparationsschritten des reinen beziehungsweise des Sauerstoff-Durchgangs deponiert worden sind, wurden so gewählt, daß die S-Inseln während des gesamten Wachstumsschritts größer sind als die R-Inseln. Da die S-Inseln bei gleichen Depositionsbedingungen während des Wachstumsschritts langsamer als die R-Inseln wachsen (ungefähr die Hälfte der im Wachstumsschritt aufgetragenen Pt-Atome wurden bei der Bildung der neuen kleinen Inseln verbraucht), wurden $X_S = 0,117 \text{ ML Pt} > X_R = 0,078 \text{ ML Pt}$ deponiert. Der Inselgrößeneffekt sollte also unter diesen Umständen höchstens eine Verbesserung des Massentransports herunter von den kleineren R-Inseln im Vergleich zu den S-Inseln hervorrufen. Ein Vergleich der Abb. 40 c und d zeigt allerdings überzeugend, daß das Gegenteil der Fall ist: Während im reinen Durchgang auf jeder R-Insel eine Insel gebildet worden und zu beachtlicher Größe gewachsen ist, hat im Sauerstoff-Durchgang nur auf einigen S-Inseln Nukleation von Inseln stattgefunden, die noch sehr klein sind.

Aus Bildern wie denen in Abb. 40 c und d kann man unter der Annahme, daß die Fläche der präexistenten Inseln im Verlauf des Wachstumsschritts linear zugenommen hat, den Anteil der Pt-Atome, die während des Wachstumsschritts auf diesen Inseln gelandet sind, quantitativ bestimmen. Weiterhin kann man aus den Bildern den Anteil der Pt-Atome, die nach Ende des Wachstumsschritts noch auf den präexistenten Inseln sind, ermitteln. Man erhält, daß im reinen Durchgang nur $(22,4 \pm 4,4)\%$ der Atome, die auf den R-Inseln gelandet sind, die Inseln verlassen haben, wohingegen im Sauerstoff-Durchgang $(90,0 \pm 1,3)\%$ der Atome von den S-Inseln hinunterspringen konnten.

Dieses Ergebnis zeigt klar, daß der Interlagenmassentransport auch dann erheblich verbessert ist, wenn der Inselgrößeneffekt keine Rolle spielen kann. Vielmehr muß die Stufenbarriere E_I durch den Sauerstoff reduziert worden sein. Den weiter oben vorgestellten EMT-Rechnungen auf Cu(111) zufolge [43], bewirkt eine Entvölkerung des Oberflächenzustands auf Cu(111) nicht nur eine Erhöhung von E_D , sondern auch eine Absenkung von E_I . Es kann also vermutet werden, daß die durch den Sauerstoff hervorgerufene Entvölkerung des Oberflächenzustands auf Pt(111) [44] ebenfalls zu einer Reduzierung der Stufenbarriere E_I führt.

In diesem Abschnitt ist gezeigt worden, daß Sauerstoff in dem System Pt/Pt(111) ein sehr guter Surfactant ist, der bei $T = 300\text{K}$ und $T = 400\text{K}$ ein nahezu ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum verursacht. Er wird nicht eingebaut und kann leicht ohne die entstandene Morphologie zu beeinflussen von der Oberfläche entfernt werden. Der

verbesserte Interlagenmassentransport ist auf eine Reduzierung der Stufenbarriere E_I durch den Sauerstoff zurückzuführen; der Inselgrößeneffekt kann nur einen geringen Einfluß auf den Massentransport zwischen den Lagen haben.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie die durch konventionelle Gasphasendeposition entstehende Wachstumsmorphologie in der Homoepitaxie auf Pt(111) und Möglichkeiten ihrer Modifikation - durch Temperaturveränderung, durch gleichzeitigen Ionenbeschuß und durch Einsatz von Adsorbaten - untersucht.

Zur quantitativen Charakterisierung der Wachstumsmorphologie wurden die normierte Grenzflächenrauigkeit, abgeleitet aus der bekannten "interface width", und als neue Größe die Wachstumszahl eingeführt. Die Werte dieser Größen lassen erkennen, inwieweit sich die Morphologie eines Systems in der Nähe einer der beiden Extremfälle des Wachstums (unter Ausschluß der Möglichkeit des Massentransports von tieferen in höhere Lagen), dem idealen Schicht-für-Schicht-Wachstum bei verschwindender zusätzlicher Barriere am Stufenrand für den Interlagenmassentransport und dem idealen dreidimensionalen Wachstum bei unendlich hoher zusätzlicher Barriere, befindet.

Obwohl in dem System Pt/Pt(111) eine hohe Barriere am Stufenrand existiert, findet bei konventioneller Gasphasendeposition nur im mittleren Temperaturbereich um 430K ein nahezu ideales dreidimensionales Wachstum statt. Zu niedrigeren Temperaturen hin nimmt der Interlagenmassentransport aufgrund der rauhen und kleinen Strukturen zu. Nur bei Temperaturen um 640K wächst das System nahezu ideal Schicht für Schicht. Es konnte gezeigt werden, daß dieses Wachstum durch eine intrinsische Strukturverkleinerung in Gegenwart der sich über die Probe bei fortschreitender Deposition ausbreitenden aufdampfinduzierten Pt(111)-Rekonstruktion verursacht wird. Die quantitative Analyse der Wachstumsmorphologien ergab, daß sich das System über weite Temperaturbereiche in Übergangs- oder Zwischenzuständen befindet, so daß durch eine binäre Einteilung der Morphologien in Schicht-für-Schicht- oder dreidimensionalwachsende die Vielfalt der sich tatsächlich ausbildenden Morphologien nur ungenügend beschrieben wird.

Wenn die Probe gleichzeitig zur Gasphasendeposition oberhalb von 200K mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ - und $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen beschossen wurde (IBAD), erhöhte sich die resultierende Inseldichte sehr stark. Durch einen Vergleich mit der nach alleinigem Ionenbeschuß resultierenden Inseldichte konnte dieses Anwachsen auf Anlagerung der deponierten Pt-Atome an beschußinduzierte Adatome und Adatomaggregate zurückgeführt werden. Ein Einfluß der beim Beschuß erzeugten Oberflächenleerstellen und -aggregate auf die Nukleation konnte ausgeschlossen werden. Das Ansteigen der Inseldichte wurde auch bei höheren Temperaturen beobachtet, wenn nach alleinigem Ionenbeschuß keine

Adatominseln mehr vorhanden waren, denn die zusätzliche Versorgung mit gasphasen-deponierten Atomen bei IBAD führt zu einer Stabilisierung der ansonsten möglicherweise schnell zerfallenden beschußinduzierten Adatomaggregate. Die Interpretationen der Ergebnisse wurden qualitativ durch Ratengleichungen bestätigt. Im Gegensatz zur konventionellen Gasphasendeposition, bei der die Nukleation ein in Raum und Zeit korrelierter Prozeß ist, ist die Nukleation beim ionenstrahlgestützten Wachstum ein statistischer Prozeß, so daß die Keimbildungsphase dauernd anhält, was an der verbreiterten Inselgrößenverteilung nachvollzogen werden konnte.

Bei 400K bewirkte der gleichzeitige Ionenbeschuß während der Gasphasendeposition einen verbesserten Massentransport zwischen den Lagen, der einerseits mit dem unterschiedlichen Nukleationsverhalten und andererseits mit Effekten, die mit der Strukturverkleinerung verbunden sind, begründet werden konnte. Monte Carlo-Simulationen unterstützten die Vorstellung, daß ionenstrahlgestütztes Wachstum bei einer hohen zusätzlichen Barriere am Stufenrand wie beobachtet zu einer Verbesserung des Massentransports zwischen den Lagen führt, bei einer verschwindend kleinen zusätzlichen Barriere am Stufenrand den Interlagenmassentransport im Vergleich zur konventionellen Gasphasendeposition jedoch verschlechtert.

Bei Temperaturen, wo thermische Adatomdiffusion auf der Fläche nicht mehr möglich ist, wurde beim ionenstrahlgestützten Wachstum die Inseldichte abgesenkt und die Epitaxie von dünnen Filmen leicht verbessert. Diese Tieftemperatureffekte wurden auf beschußinduzierte Adatommobilität zurückgeführt.

Durch ein Abwechseln von Ionenbeschuß, bei dem künstlich eine Strukturverkleinerung erzeugt wurde, und konventioneller Gasphasendeposition, durch die jeweils eine Monolage aufgefüllt wurde, konnte bei 400K eine Veränderung der Wachstumsmorphologie von nahezu ideal dreidimensional zu fast ideal Schicht für Schicht erzwungen werden.

Sowohl durch die Präadsorption von Kohlenmonoxid als auch durch die Präadsorption von Sauerstoff vor der konventionellen Gasphasendeposition bei 300K wurde die Inseldichte erhöht. Bei dieser Temperatur wurde in Gegenwart von Kohlenmonoxid auch eine Reduzierung des Interlagenmassentransports im Vergleich zur Deposition auf der reinen Pt(111)-Fläche beobachtet, die durch eine Erhöhung der zusätzlichen Barriere am Stufenrand verursacht worden sein muß. Kohlenmonoxid ist in dem hier betrachteten System also ein "Antisurfactant". Ein erheblich verbesserter Massentransport fand dagegen in Gegenwart von Sauerstoff statt; bei 300K und 400K wurde ein nahezu ideales Schicht-für-Schicht-Wachstum beobachtet. Sauerstoff ist in der Homoepitaxie auf

Pt(111) also ein sehr guter Surfactant, der zudem leicht von der Oberfläche entfernt werden kann. In einem Modellexperiment konnte demonstriert werden, daß Sauerstoff die Barriere für den Interlagenmassentransport absenkt. Dieses Experiment könnte in ähnlicher Weise auch in anderen Systemen zur Überprüfung eines möglichen Einflusses eines Adsorbats auf die Stufenbarriere angewendet werden.

A Grenzflächenrauhigkeit bei Poissonverteilung

Die Grenzflächenrauhigkeit

$$g \equiv \sqrt{\sum_{i=0}^{\infty} (i - \theta)^2 \cdot N(i)}$$

nimmt, wie unten gezeigt wird, im Fall einer unendlich hohen zusätzlichen Barriere für den Interlagenmassentransport $\Delta E_I = \infty$ bei einer Bedeckung θ den Wert $g = \sqrt{\theta}$ an.

In diesem Fall ist die Verteilung der aufgedeckten Flächenanteile $N(i)$ in den gewachsenen Lagen i durch die Poissonverteilung (Gleichung 6 in Kap. 3.2) gegeben:

$$N(i) = \frac{\theta^i}{i!} \cdot e^{-\theta}$$

Für die Summe $\sum (i - \theta)^2 \cdot N(i)$ ergibt sich daher:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} (i - \theta)^2 \cdot N(i) &= \sum_{i=0}^{\infty} (i^2 - 2i\theta + \theta^2) \frac{\theta^i}{i!} \cdot e^{-\theta} \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{i^2 \theta^i}{i!} - \frac{2i\theta \theta^i}{i!} + \frac{\theta^2 \theta^i}{i!} \right) \cdot e^{-\theta} \\ &\stackrel{*}{=} \sum_{i=0}^{\infty} \left(\theta \frac{\theta^{i-1}}{(i-1)!} i - 2\theta^2 \frac{\theta^{i-1}}{(i-1)!} + \theta^2 \frac{\theta^i}{i!} \right) \cdot e^{-\theta} \\ &= \left(\theta \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\theta^{i-1}}{(i-1)!} (i-1+1) - \theta^2 \cdot e^{\theta} \right) \cdot e^{-\theta} \\ &= \theta \left(\theta \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\theta^{i-2}}{(i-2)!} + e^{\theta} \right) \cdot e^{-\theta} - \theta^2 \\ &= \theta^2 + \theta - \theta^2 \\ &= \theta. \end{aligned}$$

Daraus folgt, daß $g = \sqrt{\theta}$.

(*: Die Umformung gilt, da die Fakultät einer negativen ganzzahligen Zahl $\pm \infty$ ist [123].)

B Korrekturverfahren zur Flächenbestimmung

Die endliche Ausdehnung der STM-Spitze verursacht eine vergrößerte Abbildung höherliegender (und entsprechend eine verkleinerte Abbildung tieferliegender) Strukturen. Diese Verzeichnung führt bei einer quantitativen Analyse der in einem Experiment aufgetragenen Bedeckung zu einem Fehler, der größer wird, je kleiner und rauher die entstandenen Strukturen sind. Zur Reduzierung des Fehlers werden die Morphologien nach Beendigung der eigentlichen STM-Messung auf $T = 700\text{K}$ ausgeheilt. Dadurch werden größere und glattere Morphologien erzeugt. Die im Ausgangsexperiment bestimmten Bedeckungen in den einzelnen Lagen werden anhand des im folgenden beschriebenen Korrekturverfahrens auf die nach der Ausheilung bestimmten niedrigeren Bedeckungen korrigiert.

Unter der Annahme, daß die Inseln in den einzelnen Lagen kreisförmig sind, kann die Bedeckung $e_{i,exp}$ in der Lage i in einen Radius $r_{i,exp}$ umgerechnet werden (siehe Abb. 41):

$$e_{i,exp} = \pi \cdot r_{i,exp}^2$$

Aus diesem Radius $r_{i,exp}$ wird dann durch Subtraktion eines Korrekturwertes, der in allen aufgedeckten Lagen des Experiments als konstant angenommenen Verzeichnung δ der STM-Spitze, der korrigierte Radius $r_{i,kor}$ bestimmt:

$$r_{i,kor} = r_{i,exp} - \delta,$$

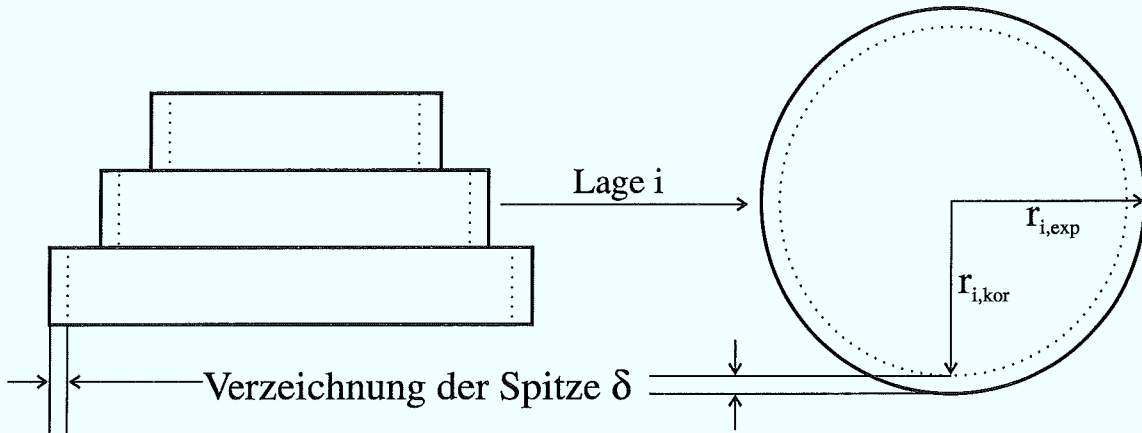


Abbildung 41: Korrekturverfahren zur Verzeichnung der STM-Spitze

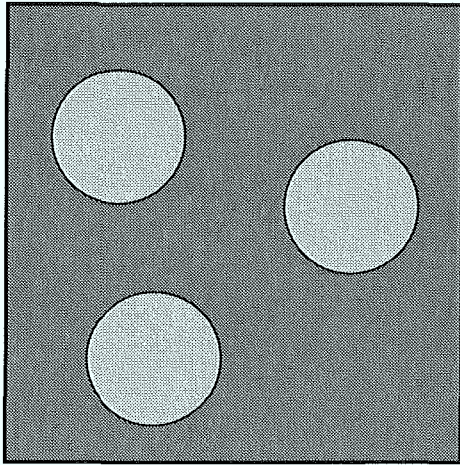
Die im Experiment entstandenen Strukturen werden als kreisförmig angenommen (links: Querschnitt durch aufgewachsene Lagen, rechts: Aufsicht auf eine Lage i). Aus dem für die i -te Lage des Experiments bestimmten Radius $r_{i,exp}$ wird dann durch Verzeichnung δ der Spitze der korrigierte Radius $r_{i,kor}$ berechnet, so daß die korrigierte Gesamtbedeckung mit der nach dem Ausheilen bestimmten niedrigeren Bedeckung übereinstimmt (siehe Text).

so daß die korrigierte Gesamtbedeckung θ_{kor} mit der nach dem Ausheilen bestimmten Bedeckung θ_{aush} übereinstimmt:

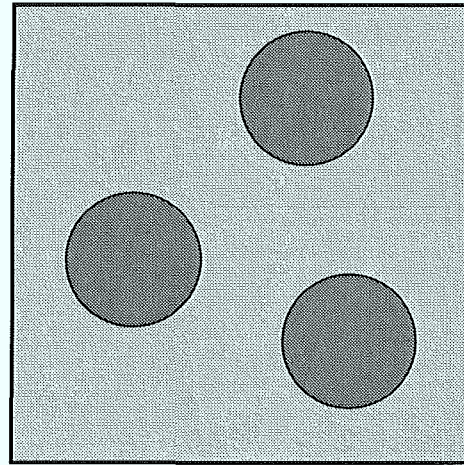
$$\theta_{kor} = \sum_{i=1}^{i_{max}} e_{i,kor} = \sum_{i=1}^{i_{max}} \pi \cdot r_{i,kor}^2 = \sum_{i=1}^{i_{max}} \pi \cdot (r_{i,exp} - \delta)^2 = \theta_{aush}.$$

Bei dieser Korrektur wird davon ausgegangen, daß die Randlänge der Strukturen in einer Lage i proportional zu $\sqrt{e_i}$ ist (siehe Abb. 42 a). Tatsächlich wächst die Randlänge aber nur solange proportional zu $\sqrt{e_i}$ an, bis in der betrachteten Lage i Koaleszenz der Strukturen auftritt. Dann nimmt die Randlänge ab und wird mit weiterer Bedeckung kleiner. Die tatsächliche Randlänge bei koaleszierten Strukturen würde bei Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens überschätzt und eine zu große Korrektur gemacht werden. Da im Fall der koaleszierten Lage die Randlänge jedoch proportional zu $\sqrt{1 - e_i} = \sqrt{e_i^*}$ ist (siehe Abb. 42 b), wobei $e_i^* = \pi \cdot r_{i,exp}^2$, erhält man mit $r_{i,exp}^* = r_{i,kor} - \delta$ nach oben angegeben Rezept: $e_{i,kor}^* = \pi \cdot r_{i,kor}^2$ und somit

$$e_{i,kor} = 1 - e_{i,kor}^*.$$



Randlänge $\propto \sqrt{e_i}$



Randlänge $\propto \sqrt{1 - e_i}$

Abbildung 42: Randlänge der Strukturen

Die Randlänge von nicht koaleszierten Strukturen in der Lage i (hellgraue Kreise) ist proportional zu $\sqrt{e_i}$. Dagegen ist die Randlänge von koaleszierten Strukturen in der Lage i (hellgraue Fläche) proportional zu $\sqrt{1 - e_i}$ (siehe Text).

Literatur

- [1] Eine Übersicht zu Arbeiten auf diesem Gebiet wird zum Beispiel gegeben in: M. Horn-von Hoegen, Appl. Phys. A 59 (1994) 503.
- [2] J. E. E. Baglin, A. G. Schrott, R. D. Thompson, K. N. Tu und A. Segmüller, Nucl. Instrum. Meth. B 19/20 (1987) 782.
- [3] S. M. Rossnagel und J. J. Cuomo, Vacuum 38 (1988) 73.
- [4] E. Bauer, Appl. Surf. Sci. 11/12 (1982) 479.
- [5] B. Poelsema, R. Kunkel, N. Nagel, A. F. Becker, G. Rosenfeld, L. K. Verheij und G. Comsa, Appl. Phys. A 53 (1991) 369.
- [6] S.-L. Chang und P. A. Thiel, Crit. Rev. Surf. Chem. 3 (1994) 239.
- [7] T. Michely, Doktorarbeit (Universität Bonn 1991), Jül-Bericht Nr. 2569.
- [8] M. Bott, Doktorarbeit (Universität Bonn 1995), Jül-Bericht Nr. 3133.
- [9] M. Bott, T. Michely und G. Comsa, Rev. Sci. Instr. 66 (1995) 4135.
- [10] K. Besocke, Surf. Sci. 181 (1987) 145.
- [11] B. E. Hayden und M. A. Bradshaw, Surf. Sci. 125 (1983) 787.
- [12] D. F. Ogletree, M. A. Van Hove und G. A. Somorjai, Surf. Sci. 173 (1986) 351.
- [13] K. Mortensen, C. Klink, F. Jensen, F. Besenbacher und I. Stensgard, Surf. Sci. 220 (1989) L701.
- [14] Neben der Bewegung von Adatomen durch Sprünge von einem zum nächsten Adsorptionsplatz ist auch eine kollektive Bewegung der Atome auf und in der Oberfläche möglich. Solche Prozesse, bei denen ein Adatom ein Atom in der Substratschicht von seinem Platz verdrängt, um selbst in der Substratschicht eingebaut zu bleiben, sind zuerst auf der Pt(110)- und der Ir(110)-Fläche, aber auch auf der Pt(100)-, der Ir(100)-Fläche und anderen Flächen beobachtet worden. Eine Übersicht dazu wird gegeben in: G. Ehrlich, Surf. Sci. 246 (1991) 1.
- [15] P. J. Feibelman, J. S. Nelson und G. L. Kellogg, Phys. Rev. B 49 (1994) 10548.
- [16] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, T. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1304.

- [17] Ist die Diffusivität der Adatome ausreichend, um präexistente Stufen auf dem Substrat zu erreichen, bevor sie mit anderen Adatomen Keime bilden können, so wird der Vorgang der Nukleation größtenteils unterdrückt. In diesem Fall befindet sich das System im Zustand der Stufenwanderung. Vergleiche dazu: W. K. Burton, N. Cabrera und F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 243 (1951) 299.
- [18] Dieses Bild ist eine Näherung. Tatsächlich gibt es bereits vor Erreichen von ρ_k Nukleation, und die Nukleation hält auch noch in geringem Maße an, wenn ρ bei weiterer Deposition unter ρ_k gesunken ist.
- [19] J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984) 399.
- [20] G. Ehrlich und F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1039. Allgemein postuliert wurde die Existenz der Barriere für den Interlagenmassentransport von R. L. Schwoebel und E. J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 3682, die auch die mögliche Beeinflussung der Barriere und ihre morphologischen Auswirkungen diskutierten. In die Homoepitaxie wurde diese Idee viele Jahre später eingeführt von R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij und G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 733.
- [21] Neben dem direkten Sprungprozeß über den Stufenrand ("Überrollprozeß", Prozeß 4 in Abb. 10 in Kap. 4.1) kann auch ein anderer Prozeß für den Massentransport zwischen den Lagen sorgen: Beim "Austauschprozeß" verdrängt das Adatom in einer kollektiven Bewegung ein in den Stufenrand eingebautes Atom und drückt es auf die Fläche (Stufenadatom), um selbst in die Stufe eingebaut zu werden (Prozeß 5 in Abb. 10 in Kap. 4.1). Dieser Prozeß wurde erstmals mittels FIM bei Wolfram-Atomen auf kleinen Iridium-Inseln auf Ir(111) beobachtet, vergleiche dazu Referenz 65.
- [22] Es ist natürlich auch denkbar, daß $\Delta E_I < 0$, daß also der Transport zwischen den Lagen einfacher ist als der Intralagenmassentransport. Für diesen Fall gilt aber die analoge Überlegung.
- [23] G. Rosenfeld, Doktorarbeit (Universität Bonn 1994), Jül-Bericht Nr. 2914.
- [24] Eine Herleitung dieses Zusammenhangs wird gegeben in: B. Poelsema und G. Comsa, "Scattering of Thermal Energy Atoms" (Springer, Berlin, New York, Heidelberg 1989).
- [25] J. W. Evans, D. E. Sanders, P. A. Thiel und A. E. DePristo, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 5410.

- [26] W. F. Egelhoff, Jr., und I. Jacob, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 921.
- [27] J. Tersoff, A. W. Dierman van der Gon und R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 266.
- [28] P. Šmilauer und S. Harris, Phys. Rev. B 51 (1995) 1.
- [29] J. A. Meyer, J. Vrijmoeth, H. A. van der Vegt, E. Vlieg und R. J. Behm, Phys. Rev. B. 51 (1995) 14790.
- [30] Y. Li und A. E. DePristo, Surf. Sci. 319 (1994) 141.
- [31] G. Rosenfeld, R. Servaty, C. Teichert, B. Poelsema und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 895.
- [32] G. Rosenfeld, N. N. Lipkin, W. Wulfhekel, J. Kliewer, K. Morgenstern, B. Poelsema und G. Comsa, Appl. Phys. A 61 (1995) 455.
- [33] W. Wulfhekel, N. N. Lipkin, J. Kliewer, G. Rosenfeld, L. C. Jorritsma, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 348 (1996) 227.
- [34] S. Esch, M. Breeman, M. Morgenstern, T. Michely und G. Comsa, Surf. Sci., akzeptiert (1996).
- [35] V. A. Markov, O. P. Pchelzakov, L. V. Sokolov, S. I. Stenin und S. Stoyanov, Surf. Sci. 250 (1991) 229.
- [36] H. A. van der Vegt, H. M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg und J. M. C. Thornton, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3335.
- [37] R. Q. Hwang, C. Günther, J. Schröder, S. Günther, E. Kopatzki und R. J. Behm, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 1970.
- [38] S. Esch, M. Hohage, T. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 518.
- [39] T. Michely und C. Teichert, Phys. Rev. B 50 (1994) 11156.
- [40] C. Teichert, M. Hohage, T. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 1682.
- [41] S. Esch, M. Bott, T. Michely und G. Comsa, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3209.
- [42] R. Fischer, T. Fauster und W. Steinmann, Phys. Rev. B 48 (1993) 15496.
- [43] N. Memmel und E. Bertel, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 485.

- [44] P. Roos, E. Bertel und K. D. Rendulic, Chem. Phys. Lett. 232 (1995) 537.
- [45] S. Esch, T. Michely und G. Comsa, Surf. Sci., in Vorbereitung.
- [46] U. Köhler, J. E. Demuth und R. J. Hamers, J. Vac. Sci. Techn. A 7 (1989) 2860.
- [47] B. Voigtländer und T. Weber, Phys. Rev. B, eingereicht.
- [48] M. Breeman stellte die Simulationsergebnisse freundlicherweise zur Verfügung.
- [49] M. Breeman, private Mitteilung.
- [50] M. Henzler, Prog. in Surf. Sci. 42 (1993) 297.
- [51] R. Kunkel, Doktorarbeit (Universität Bonn 1991), Jül-Bericht Nr. 2526.
- [52] R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 733.
- [53] M. Bott, T. Michely und G. Comsa, Surf. Sci. 272 (1992) 161.
- [54] R. Kunkel, B. Poelsema, A. F. Becker, L. K. Verheij und G. Comsa, private Mitteilung.
- [55] M. Hohage stellte diese Messung freundlicherweise zur Verfügung.
- [56] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, T. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2366.
- [57] M. Hohage, Doktorarbeit (Universität Bonn 1996).
- [58] T. Michely, M. Hohage, M. Bott und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3943.
- [59] S. Liu, Z. Zhang, G. Comsa und H. Metiu, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2295.
- [60] J. Jacobsen, K. W. Jacobsen, P. Stoltze und J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2295.
- [61] T. Michely und G. Comsa, Surf. Sci. 256 (1991) 217.
- [62] M. Bott, M. Hohage, T. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1489.
- [63] M. Hohage, T. Michely und G. Comsa, Surf. Sci. 337 (1995) 249.
- [64] M. Villarba und Hannes Jónnson, Phys. Rev. B 49 (1994) 2208.
- [65] H. W. Fink und G. Ehrlich, Surf. Sci. 143 (1984) 125.

- [66] S. C. Wang und G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 2509.
- [67] R. J. Needs und M. Mansfield, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) 7555; M. Mansfield und R. J. Needs, *J. Condens. Matter* 2 (1990) 2361; R. J. Needs, M. J. Godfrey und M. Mansfield, *Surf. Sci.* 242 (1991) 215.
- [68] K. G. Huang, D. Gibbs, D. M. Zehner, A. R. Sandy und S. G. J. Mochrie, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 3313; A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, G. Grübel, K. G. Huang und D. Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 2192.
- [69] J. Jacobsen, K. W. Jacobsen und P. Stoltze, *Surf. Sci.* 317 (1994) 8.
- [70] T. Michely, M. Hohage, S. Esch und G. Comsa, *Surf. Sci. Lett.* 349 (1996) L89.
- [71] A. Grossmann, Doktorarbeit (Universität Aachen 1996).
- [72] F. A. Smidt, *Int. Mat. Rev.* 35 (1990) 61; F. A. Smidt und G. K. Hubler, *Nucl. Instr. Meth. B* 880/81 (1993) 207.
- [73] G. E. Lane und J. C. Anderson, *Thin Solid Films* 26 (1975) 5.
- [74] E. Chason, P. Bedrossian, K. M. Horn, J. Y. Tsao und S. T. Picraux, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1703; C. H. Choi, R. Ai und S. A. Barnett, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 2826; S. Nikzad und H. A. Atwater, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 223 (1991) 53.
- [75] J. A. Meyer und R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 364.
- [76] M. Marinov, *Thin Solid Films* 46 (1977) 267.
- [77] L. Pranevicius und S. Talumevichus, *Nucl. Instrum. Meth. B* 209/210 (1983) 179.
- [78] M. V. R. Murty, H. A. Atwater, A. J. Kellock und J. E. E. Baglin, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2566.
- [79] M. W. Thompson, *Phil. Mag.* 18 (1968) 377.
- [80] P. Sigmund, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383.
- [81] P. Sigmund in "Sputtering by Particle Bombardment I", Hrsg. R. Behrisch (Springer, Berlin, New York, Heidelberg 1981).
- [82] J. P. Biersack und L. G. Haggmark, *Nucl. Instrum. Meth.* 174 (1980) 257.
- [83] W. Schilling, *Hyperfine Interactions* 4 (1978) 636.

- [84] W. Jäger, J. Microsc. Spectrosc. Electron. 6 (1981) 437.
- [85] D. E. Harrison, Jr., Rad. Eff. 99 (1983) 133.
- [86] R. P. Webb und D. E. Harrison, Jr., Rad. Eff. Lett. 86 (1983) 15.
- [87] R. P. Webb und D. E. Harrison, Jr., Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1478.
- [88] H. Gades und H. M. Urbassek, Phys. Rev. B 50 (1994) 11167.
- [89] TRIM-code gemäß TRIM94.
- [90] T. Michely und G. Comsa, Phys. Rev. B 44 (1991) 8411.
- [91] M. Morgenstern, T. Michely und G. Comsa, in Vorbereitung.
- [92] B. Poelsema, K. Lenz, R. S. Brown, L. K. Verheij und G. Comsa, Surf. Sci. 162 (1985) 1011.
- [93] K. Sonnenberg, W. Schilling, K. Mikka und K. Dettmann, Rad. Eff. 16 (1972) 65.
- [94] R. A. Roy, J. J. Cuomo und D. S. Yee, J. Vac. Sci. Techn. A 6 (1988) 1621.
- [95] I. Petrov, F. Adibi, J. E. Greene, L. Hultman und J.-E. Sundgren, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 36.
- [96] In einer Reihe von STM-Bildern wie dem in Abb. 21 gezeigten wurden die Anzahl der Inseln, die nach dem Ionenbeschuß mit $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ -Ionen bei $T = 400\text{K}$ auf der Fläche waren, gezählt. Ein Vergleich mit der Anzahl der tatsächlich auf die Fläche geschossenen Ionen hat ergeben, daß ungefähr jeder 80. Einschuß zur Bildung einer Adatominsel geführt hat. Dies ist in Übereinstimmung mit der in Kap. 5.1 gemachten Feststellung, daß Einschußereignisse, die die dreifache Adatomausbeute Y_A (bei $\text{Ar}^+(400\text{eV})$ sind das ≈ 3 Atome) erzeugen, mit einer Wahrscheinlichkeit $> 10^{-2}$ vorkommen, denn bei $T = 400\text{K}$ ist der Trimer der stabile Keim.
- [97] T. Michely und G. Comsa, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 862.
- [98] Die gasphasendeponierte Menge bei IBAD mit $\text{Ar}^+(4\text{keV})$ -Ionen war mit $\approx 0,1\text{ML Pt}$ geringer als bei den anderen Experimenten, weil sich mit der hohen Adatomausbeute dann eine effektive Bedeckung von $\approx 0,24\text{ML Pt}$ ergibt, die wiederum mit den gasphasendeponierten Bedeckungen von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ in

den anderen beiden Experimenten vergleichbar ist. Für eine gasphasendepониerte Menge von $\approx 0,2\text{ML Pt}$ war der Inseldichtenwert allerdings sehr ähnlich: $n(\text{IBAD}, \text{Ar}^+(4\text{keV}), 70\text{K}) = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{Inseln}/\text{\AA}^2$.

- [99] Wenn Atome in einer Simulation zufällig auf eine fcc-(111)-Fläche deponiert werden, wo sie mit gleicher Wahrscheinlichkeit fcc- und hcp-Plätze besetzen können, ohne das irgendeine Form der Adatombeweglichkeit erlaubt ist, erhält man eine Inseldichte $n = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{Inseln}/\text{\AA}^2$. Berücksichtigt man in der Simulation das Überzeichnen kleiner Strukturen durch die endliche Größe der STM-Spitze mit der Annahme, daß ein Adatom so groß wie zweimal die Gitterkonstante a abgebildet wird, erhält man in der eine Inseldichte $n = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{Inseln}/\text{\AA}^2$. Dieser Wert stimmt mit dem aus den STM-Bildern ermittelten Wert gut überein. Folglich gibt es bei der Bestimmung der Inseldichten bei $T = 70\text{K}$ einen systematischen Fehler der Unterschätzung der Inseldichte. Er fällt allerdings nicht ins Gewicht, da bei der Darstellung des Einflusses des Ionenbeschusses auf die Inseldichte nur relative Unterschiede von Interesse sind.
- [100] M. V. Ramana Murty, H. A. Atwater, A. J. Kellock und J. E. E. Baglin, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2566; B. Strickland und C. Roland, Phys. Rev. B 51 (1995) 5061; siehe auch Referenzen in [72].
- [101] Diese Schnittpunkte ergeben sich unter der Annahme, daß die Inseldichten für beide Methoden zwischen $T = 70\text{K}$ und dem Einsetzen der Adatomdiffusion konstant sind.
- [102] G. Rosenfeld, B. Poelsema und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 365.
- [103] Nukleation durch Überschreiten der kritischen Adatomdichte ρ_k verursacht durch die konventionelle Gasphasendeposition spielt wenn überhaupt dann nur in der Anfangsphase des ionenstrahlgestützten Wachstums eine Rolle.
- [104] K. Uesugi, T. Komura, M. Zoshimura und T. Zao, Appl. Surf. Sci. 82/83 (1994) 367.
- [105] J. A. Venables in "Epitaxial Growth, Part B", Hrsg. J. W. Matthews (Academic, New York 1975) 389.
- [106] S. C. Wang und G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 94 (1990) 4071.
- [107] Auf einer fcc-(111)-Fläche sind zwei benachbarte Dreifachmuldenplätze nicht äquivalent, sondern es gibt abwechselnd hcp-Plätze (ABAB-Stapelfolge) und fcc-Plätze (ABCABC-Stapelfolge).

- [108] E. Bauer, Thin Solid Films 12 (1972) 167.
- [109] W. F. Egelhoff und D. A. Steigerwald, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 2167.
- [110] E. Bauer, Z. Kristallogr. 110 (1958) 372.
- [111] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras und R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 632.
- [112] Vergleiche dazu zum Beispiel: P. W. Atkins, "Physikalische Chemie" (VCH, Weinheim 1996).
- [113] B. Voigtländer und A. Zinner, Surf. Sci. Lett. 292 (1993) L775.
- [114] S. Oppo, V. Fiorentini und M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2437.
- [115] Z. Zhang und M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 693.
- [116] B. D. Yu und A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3190.
- [117] J. Vrijmoeth, H. A. van der Vegt, J. A. Meyer, E. Vlieg und R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3843.
- [118] H. A. van der Vegt, M. Breeman, S. Ferrer, V. H. Etgens, Z. Torrelles, P. Fajardo und E. Vlieg, Phys. Rev. B 51 (1995) 14806.
- [119] Anzeichen für einen durch Sauerstoff verbesserten Interlagenmassentransport in dem System Pt/Pt(111) wurde vor einigen Jahren schon mit TEAS von B. Poelsema und Mitarbeitern gefunden (Referenz [5]). Bei gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr während der Pt-Deposition wurden schwache Oszillationen des Antiphasesignals beobachtet.
- [120] M. R. McClellan, J. L. Gland und F. R. McFeeley, Surf. Sci. 112 (1981) 63.
- [121] M. A. Henderson, A. Szabo und J. T. Yates, Jr., J. Chem. Phys. 91 (1989) 7245.
- [122] P. J. Feibelman, S. Esch und T. Michely, Phys. Rev. Lett., eingereicht.
- [123] Vergleiche dazu zum Beispiel: I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew, "Taschenbuch der Mathematik" (Verlag Harri Deutsch, Zürich, Frankfurt/M., 1971).

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. George Comsa, unter dessen Leitung ich meine Promotion am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik durchführen konnte. Sein stets offenes Ohr bei fachlichen Anliegen und sein Interesse an meiner Arbeit haben sehr zu ihrem Gelingen beigetragen.

Bei meinem Betreuer Herrn Dr. Thomas Michely bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Seine fachliche Erfahrung, sein technisches Know-How und seine Kritikfähigkeit haben viel beim Fortgang der Arbeit geholfen.

Der ganzen Arbeitsgruppe, namentlich den Herren Dr. Michael Bott, Dr. Michael Hohage, Markus Morgenstern, Matthias Kalff und Marcel Rost, danke ich für die zahlreichen Diskussionen und die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. Marinus Breeman danke ich sehr für die Rechnungen und Monte Carlo-Simulationen, die einige Ergebnisse der Arbeit unterstützen konnten.

Bei den wissenschaftlichen Mitarbeitern und den Diplomanden und Doktoranden am Institut bedanke ich mich für die ständige Diskussionsbereitschaft und so manchen guten Tip.

Herrn Dieter Strobl und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt danke ich für die Ausarbeitung einiger Konstruktionen. Ihnen, Herrn Rainer Rausch und den Mitarbeitern der elektronischen Werkstatt danke ich für die schnelle Durchführung von plötzlich anfallenden Reparaturen. Für seine Hilfsbereitschaft bedanke ich mich auch bei Herrn Josef Ziemons.

Herrn Udo Linke danke ich für die Präparation der Platinkristalle.

Für das Korrekturlesen des Manuskripts danke ich Herrn Thomas Brockhoff und Herrn Dr. Michael Hohage.

Bei Michael bedanke ich mich besonders für die vielen fachlichen Gespräche, das Teilen seines Computerwissens und das freundschaftliche Miteinander während des ganzen Studiums.

Ein ganz herzlicher Dank gilt nicht zuletzt meinen Eltern Alwine und Franz, meinem Bruder Franz-Rudolf und seiner Frau Dany, meinem Bruder Thorsten und meinem Freund Thomas für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und für die Geduld, die sie mitunter mit mir haben mußten.

Danke!

Jül-3256
August 1996
ISSN 0944-2952