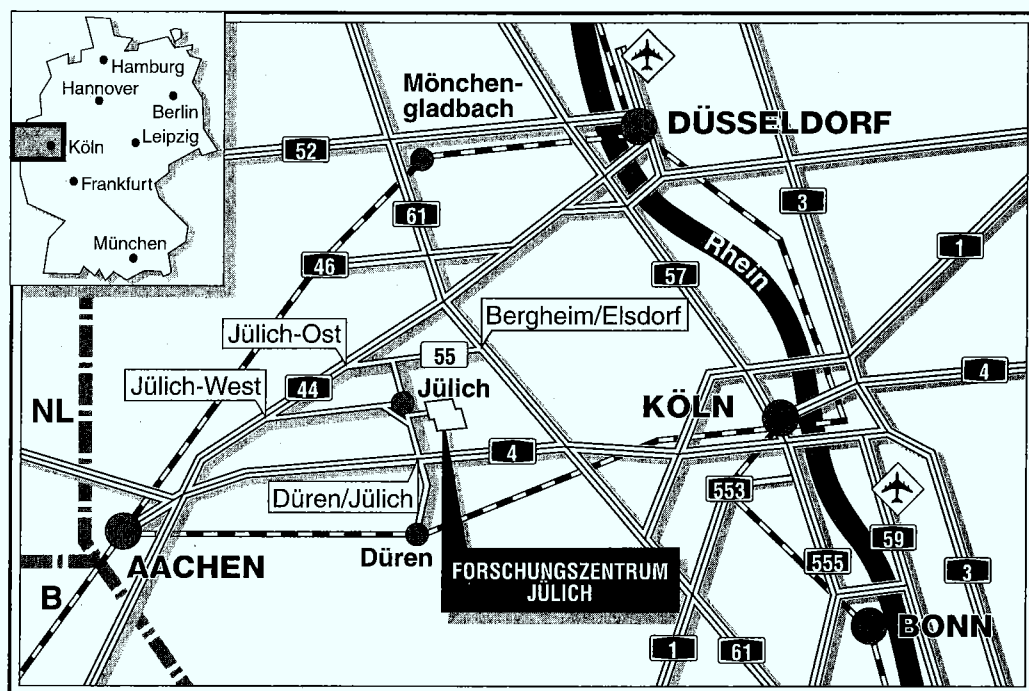


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

Atomare Mechanismen der Legierungs- bildung an Oberflächen

**Eine Untersuchung mit dem Rastertunnelmikroskop
am Beispiel des Systems Mn/Cu(100)**

Thomas Flores Pyttel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3295

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3295

D82 (Diss. RWTH Aachen)

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

Telefon : 02461/61-61 02 · Telefax : 02461/61-61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

Atomare Mechanismen der Legierungsbildung an Oberflächen

**Eine Untersuchung mit dem Rastertunnelmikroskop
am Beispiel des Systems Mn/Cu(100)**

Thomas Flores Pyttel

Abstract

Atomic processes important in surface alloy formation for Mn/Cu(100) have been studied using STM (Scanning Tunneling Microscopy). The investigations were performed for coverages between 0.005 and 1.0 monolayers (ML) deposited around and above 300 K.

Due to a pronounced corrugation incorporated Mn atoms are imaged as small protrusions allowing the distinction between Mn and Cu atoms in the STM images. The height of the protrusions was determined to approximately 0.3 Å. Mn is incorporated in the Cu(100) surface layer already at very low coverages (≈ 0.005 ML Mn). No critical coverage for the incorporation of Mn was found.

Below 0.25 ML Mn the incorporated Mn atoms are disordered. Around and above 0.25 ML Mn an ordering process into a $c(2\times 2)$ structure starts which is completed at 0.5 ML Mn. The STM images of the $c(2\times 2)$ surface alloy only show one type of atom. With regard to the strong corrugation of incorporated Mn at lower coverages presumably the Mn atoms are imaged.

For small coverages a diffusion coefficient of $D = 5,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ is determined from an evaluation of the Einstein relation. Different models for the diffusion of incorporated Mn are discussed. The experimental observations can be explained successfully by a diffusion mechanism that is based on diffusing surface vacancies. Lower and upper limits for the jump frequency of incorporated Mn atoms are derived from the STM images for several coverage regimes. This analysis shows that the mobility of incorporated Mn around 0.3 ML Mn is between one and two orders of magnitude higher than at low coverages.

On the surface a ripening of alloyed islands is observed. Large islands grow at the expense of small islands. The mass transport between the islands is mediated by a particle transfer. Such a late-stage growth is called Ostwald-ripening. The ripening is particularly pronounced in the coverage regime where the mobility of the incorporated Mn is enhanced. This indicates that vacancies also play a decisive role for Ostwald-ripening in this system.

The Mn atoms are preferentially incorporated in the vicinity of island edges and substrate steps. In the proximity of substrate steps, the rate of incorporation into the lower terrace increases with the kink density of the steps. This implies that the incorporation in the lower terrace is particularly effective near kinks. Different models responsible for the incorporation in the lower terrace are suggested. The experimental observations can be

understood by kink-induced atomic exchange processes or by recombination processes between atoms and vacancies.

The alloying of the upper terrace of substrate steps is driven by an attachment of Mn adatoms. This process is essentially independent of the step orientation. Therefore, the concentration of incorporated Mn in the vicinity of steps does not depend upon the step direction. Step fluctuations and vacancy mediated diffusion enable a transport of the attached Mn atoms into the upper terrace. The diffusion of the incorporated Mn atoms leads to a more homogeneous Mn distribution in the course of the time.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Die Rastertunnelmikroskopie	5
2.2 Oberflächenleerstellen	11
2.2.1 Die Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen	11
2.2.2 Die Erzeugung und Vernichtung von Leerstellen	13
2.3 Diffusionsprozesse auf Oberflächen	14
2.3.1 Die Diffusionsgleichung	14
2.3.2 Die Einstein-Relation	17
2.3.3 Die Sprungrate von Atomen	18
2.3.4 Diffusion auf der kfz(100)-Fläche	19
2.3.5 Korrelationseffekte	21
2.3.5.1 Die Adatomdiffusion	23
2.3.5.2 Die leerstelleninduzierte Diffusion	24
2.3.6 Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit dem RTM	25
2.4 Strukturelle Korrelationen bei mobilen Atomen	28
3 Experimentelles	31
3.1 Die Apparatur	31
3.2 Die Präparation des Kupfersubstrats	33
3.3 Die Deposition des Mangans	33
4 Struktur und Wachstum von Mangan auf Cu(100)	37
5 Untersuchungen zur Legierungsbildung des Systems Mn/Cu(100)	45
5.1 Der Einbau von Mangan	45
5.2 Die Ausbildung der c(2×2)-Ordnung	54
5.2.1 Der Bedeckungsbereich unterhalb von 0,25 ML Mn	54
5.2.2 Der Bedeckungsbereich zwischen 0,25 ML Mn und 0,40 ML Mn	57
5.2.3 Der Bedeckungsbereich oberhalb von 0,40 ML Mn	61
5.3 Die räumliche Verteilung eingebauten Mangans	66
5.3.1 Der Einbau von Mangan in der Nähe von Inselkanten	66
5.3.2 Der Einbau von Mangan in der Nähe von Stufenkanten	69

5.3.3 Der Einbau von Mangan im Grenzfall kleiner Bedeckungen	73
5.4 Die Mobilität eingebauter Manganatome.....	75
5.4.1 Die Abschätzung der Gesamtsprungrate.....	78
5.4.1.1 Der Bedeckungsbereich um 0,1 ML Mn.....	78
5.4.1.2 Der Bedeckungsbereich um 0,3 ML Mn.....	80
5.4.1.3 Der Bedeckungsbereich um 0,5 ML Mn.....	82
5.4.2 Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	85
5.4.3 Der Einfluß der Temperatur auf die Mobilität der Atome	89
5.5 Die Morphologie der Oberflächenlegierung	91
5.5.1 Untersuchungen der Inselgröße.....	91
5.5.2 Untersuchungen der Inselform.....	98
5.6 Die Legierungsbildung bei höheren Bedeckungen und Temperaturen.....	102
5.7 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.....	105
6 Diskussion der Ergebnisse.....	107
6.1 Die Beweglichkeit eingebauten Mangans.....	107
6.1.1 Der Bedeckungsbereich um und unterhalb von 0,1 ML Mn.....	107
6.1.2 Der Bedeckungsbereich um 0,3 ML Mn.....	117
6.1.3 Der Bedeckungsbereich um 0,5 ML Mn.....	121
6.2 Die Mechanismen der Legierungsbildung	123
6.2.1 Der zeitliche Ablauf der Legierungsbildung.....	123
6.2.2 Die atomaren Mechanismen der Legierungsbildung	128
6.3 Die Legierungsbildung bei höheren Bedeckungen	140
6.3.1 Die p2gg(4×2)-Oberflächenlegierung.....	141
6.3.2 Die atomaren Mechanismen bei höheren Bedeckungen	143
7 Zusammenfassung.....	147
8 Anhang.....	149
8.1 Abstandsverteilungen unabhängiger Teilchen	149
8.1.1 Das lineare Gitter	149
8.1.2 Das Quadratgitter	150
8.2 Abschätzung der Gesamtsprungrate.....	154
8.3 Abschätzung der Halbkristallagenkonzentration	157
9 Literaturverzeichnis.....	161

1 Einleitung

Legierungen, d.h. geordnete und ungeordnete Mischungen von metallischen Elementen, besitzen teilweise herausragende Eigenschaften, die häufig völlig andersartig sind als die der einzelnen Komponenten. Als Beispiel seien Konstantan genannt, eine Kupfer-Nickel Legierung mit einem weitgehend temperaturunabhängigen spezifischen Widerstand, oder Invar, eine Eisen-Nickel Legierung, die zwischen 270 K und 470 K praktisch keine Wärmeausdehnung zeigt. Legierungen kommen heutzutage in den verschiedensten Bereichen zum Einsatz, wie in der Elektrotechnik oder der Medizin.

Beschränkt sich die Legierung auf die Oberfläche oder den oberflächennahen Bereich, dann spricht man von einer Oberflächenlegierung. Die Eigenschaften einer Oberflächenlegierung können sich durchaus von denen der entsprechenden Volumenlegierung unterscheiden. Häufig lassen sich sogar auf der Oberfläche neuartige Phasen stabilisieren, die im Volumen nicht beobachtet werden. Eines der Ziele der Oberflächenphysik ist die Herstellung von Oberflächen mit speziellen mechanischen, chemischen, elektronischen oder magnetischen Eigenschaften. Hierfür sind Oberflächenlegierungen besonders interessant, da sich die Eigenschaften des legierten Bereichs leicht durch die Wahl der Komponenten und der Stöchiometrie manipulieren lassen.

Die gezielte Herstellung von Oberflächenlegierungen mit bestimmten Eigenschaften setzt eine genaue Kenntnis der Struktur legierter Filme voraus sowie ein Verständnis der Elementarprozesse, die während der Legierungsbildung auf der Oberfläche ablaufen. Einer der elementaren Prozesse des Wachstums ist die Diffusion von Atomen *innerhalb* und *auf* der Oberfläche. Die Diffusion von Adatomen ist bereits für verschiedene Systeme detailliert untersucht worden [1-5]. Dabei hat sich gezeigt, daß abhängig von dem jeweiligen System unterschiedliche Diffusionsmechanismen wirksam sein können. Beispielsweise diffundieren Palladiumadatome auf einer Pt(100)-Fläche, indem sie auf der Oberfläche von Gitterplatz zu Gitterplatz springen [2]. Die Selbstdiffusion auf Pt(100) hingegen ist mit Platztauschprozessen zwischen den Adatomen und den darunterliegenden Atomen verbunden [2,3]. Im Fall der Legierungsbildung kann zusätzlich zur Adatomdiffusion auch die Diffusion innerhalb der legierten Lage von Bedeutung sein.

Neben der Diffusion ist der Einbau ein weiterer Elementarprozeß der Legierungsbildung. Untersuchungen des Systems Au/Cu(100) haben ergeben, daß im Verlauf der Legierungsbildung Kupferatome der oberen Lage durch Goldatome ersetzt werden [6]. Der genaue atomare Mechanismus ist nicht bekannt. Durch den Einbau der Goldatome entstehen

in der oberen Lage Verspannungen, die durch die laterale Verschiebung von Atomreihen kompensiert werden. Die Ausbildung von Oberflächenlegierungen ist im Fall dieses Systems nicht überraschend, da auch Volumenlegierungen existieren. Es werden jedoch auch Oberflächenlegierungen für Systeme beobachtet, die keine Volumenlegierungen besitzen. Beispiele hierfür sind die binären Systeme Au/Ni(100) [7], Ag/Pt(111) [8], Na/Pt(111) und K/Pt(111) [9], Pb/Cu(111) [10] und Pb/Cu(100) [11] sowie das ternäre System Ag/Cu/Ru(0001) [12,13]. Für Mn/Cu(100) wird eine vergleichbare Beobachtung gemacht. Es bildet sich eine geordnete $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung aus, obwohl keine geordneten Volumenlegierungen existieren [14-17]. Die meisten der zitierten Arbeiten haben sich in erster Linie mit der Struktur der Oberflächenlegierung beschäftigt und weniger mit den atomaren Prozessen der Legierungsbildung. Bei der Deposition von Silber auf Pt(111) bilden sich für Temperaturen oberhalb von 620 K Oberflächenlegierungen aus [8]. Der Einbau findet an Stufenkanten statt, indem die Silberatome von der Seite in die obere Terrasse hinein transportiert werden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für die Deposition von Blei auf Cu(111) gemacht [10]. Die Bleiatome werden hauptsächlich in der Nähe von Stufenkanten gefunden. Wie im Fall des Systems Ag/Pt(111) ist der Hauptteil der Atome auf der oberen Terrasse lokalisiert. Auch für das System Pb/Cu(100) wird über einen Einbau in Stufennähe berichtet, wobei die Bleiatome bei diesem System sowohl auf der oberen als auch unteren Terrasse lokalisiert sind [11]. Untersuchungen von In/Ag(100) und In/Ag(111) zeigen, daß sich Adatome an die Stufenkanten anlagern und infolge diffundierender Leerstellen anschließend eine Durchmischung stattfindet [18].

Die Untersuchung atomarer Prozesse ist nur mit wenigen Techniken möglich, wie z.B. der Feldionenmikroskopie oder der Rastertunnelmikroskopie. Beide Methoden erlauben eine direkte Abbildung der atomaren Mechanismen. Häufig sind die Prozesse zu schnell als das eine Beobachtung mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) oder dem Feldionenmikroskop (FIM) möglich wäre. Allerdings kann die Prozeßrate durch die Temperatur beeinflusst werden, so daß im allgemeinen immer ein geeignetes Temperaturintervall gefunden werden kann, in dem die Experimente durchgeführt werden können. Beispielsweise haben FIM-Untersuchungen des Systems W/Ir(110) den ersten experimentellen Beweis für eine Oberflächendiffusion über Platztauschprozesse erbracht [1]. Ein Nachteil der Feldionenmikroskopie ist, daß die zu untersuchenden Materialien in Form scharfer Spitzen vorliegen müssen. Das ist nicht in allen Fällen möglich und schränkt deshalb die Untersuchungsmöglichkeiten ein. Darüber hinaus erlaubt die Methode nur eine Untersuchung auf einer relativ kleinen Längenskala. Im Gegensatz dazu können mit der Rastertunnelmikroskopie Bereiche in der Größenordnung zwischen einigen Ångström und einigen 1000 Å erfaßt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die atomaren Mechanismen, die bei der Deposition von Mangan auf Cu(100) zur Ausbildung von geordneten Oberflächenlegierungen führen, mit dem RTM untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt neben einer Analyse der Diffusionsprozesse auf einer Bestimmung der Einbaumechanismen. Das System Mn/Cu(100) wurde ausgewählt, da die Überstrukturen des Systems bereits ausführlich analysiert worden sind [15,19,20]. Unterhalb von 270 K findet ein Wachstum auf der Oberfläche statt. Es treten Überstrukturen mit quasihexagonaler Atomanordnung auf. Für Temperaturen oberhalb von 270 K wird die Ausbildung von Oberflächenlegierungen beobachtet.

Nach dieser Einleitung werden im zweiten Kapitel die theoretischen Grundlagen dargestellt, die für die Auswertung der Untersuchungen und die Diskussion der Ergebnisse benötigt werden. Das dritte Kapitel beinhaltet eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus. Im vierten Kapitel wird kurz auf die bisherigen Untersuchungen zum System Mn/Cu(100) eingegangen. Im fünften Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse präsentiert, die im sechsten Kapitel ausführlich diskutiert werden. Das siebte Kapitel beinhaltet eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

4 Atomare Mechanismen der Legierungsbildung an Oberflächen

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel beinhaltet die theoretischen Grundlagen, die für die Auswertung der Untersuchungen und die Diskussion der Ergebnisse benötigt werden.

In Kapitel 2.1 wird kurz die Theorie der Rastertunnelmikroskopie behandelt und die Funktionsweise eines RTM's beschrieben. In Abschnitt 2.2 wird auf die Erzeugung und die Gleichgewichtskonzentration von Oberflächenleerstellen eingegangen. Leerstellen spielen eine wichtige Rolle bei der Diffusion von Atomen. Kapitel 2.3 beinhaltet einen Überblick über zweidimensionale Diffusionsprozesse. Es werden die Diffusionsgleichung und die Einstein-Relation angesprochen und Korrelationseffekte bei Diffusionsvorgängen erörtert. Insbesondere die quantitative Auswertung der Mobilität mit dem RTM wird beschrieben. In Abschnitt 2.4 wird auf die Untersuchung der Ordnung mobiler Atome eingegangen.

2.1 Die Rastertunnelmikroskopie

Im folgenden Kapitel wird kurz die Funktionsweise eines RTM's erläutert sowie die Theorie der Rastertunnelmikroskopie umrissen. Die Methode, die 1981 von Binnig und Rohrer entwickelt wurde [21,22], ermöglicht die Untersuchung von Metall- und Halbleiteroberflächen mit atomarer Auflösung.

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie ist in Abb. 2.1 illustriert. Eine scharfe Metallspitze wird bis auf wenige Ångström an eine leitende Probe, z.B. eine Metalloberfläche, angelehnt (Abb. 2.1a). Zwischen der Probe und der Spitze wird eine Spannung U_t angelegt, wodurch aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts zwischen der Spitze und der Probe ein Strom I_t fließt, der exponentiell von dem Abstand d zwischen der Probe und der Spitze abhängt. Eine Verkleinerung des Abstands um 1 Å führt zu einer Erhöhung des Tunnelstroms um ungefähr eine Größenordnung. Die Tunnelspannungen U_t liegen in der Praxis im allgemeinen in einem Bereich zwischen einigen 10 mV und einigen 100 mV. Die Tunnelströme I_t betragen typischerweise einige Nanoampere.

Die Spitze ist isoliert an einem piezokeramischen Stellelement (Z-Piezo) befestigt, dessen Länge durch das Anlegen einer Spannung U_z variiert werden kann. Dadurch ist eine kontrollierte Änderung des Abstands d zwischen der Spitze und der Probe und damit des Tunnelstroms I_t möglich. Mit Hilfe eines Regelkreises kann der Abstand d zwischen der Spitze und der Probe konstant gehalten werden, indem der Tunnelstrom I_t als Regelgröße und die Spannung U_z als Stellgröße benutzt wird.

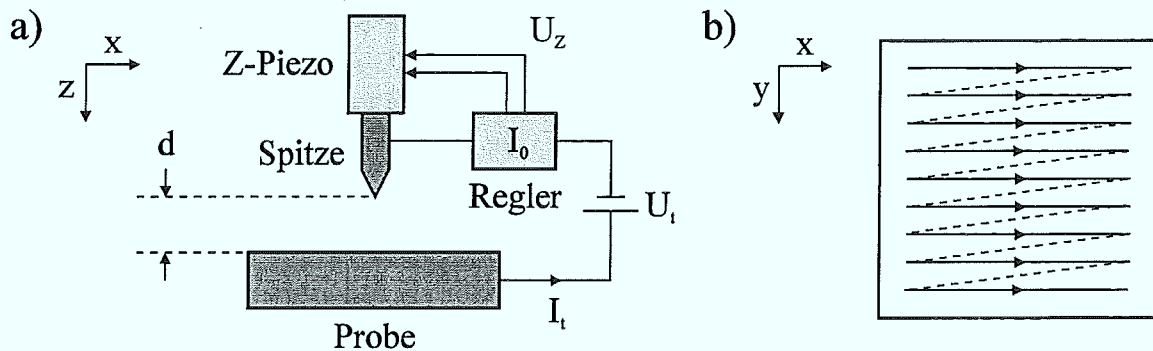


Abb. 2.1: Die Skizze illustriert die Funktionsweise des Tunnelmikroskops. In (a) ist die Anordnung für den Konstant-Strom-Modus dargestellt (Seitenansicht). Die Tunnelspitze befindet sich in einem Abstand d von der Probe. Durch Änderung der Spannung U_Z , die an dem Z-Piezo anliegt, kann der Abstand d variiert werden. Zwischen der Tunnelspitze und der Probe wird die Tunnelspannung U_t angelegt. Infolge des Tunneleffekts fließt zwischen der Spitze und der Probe der Tunnelstrom I_t , der exponentiell vom Abstand zwischen der Spitze und der Probe abhängt. Der Abstand d kann mit Hilfe eines Regelkreises konstant gehalten werden, indem der Tunnelstrom als Regelgröße benutzt wird und auf den Sollwert I_0 eingeregelt wird. In (b) ist das Abrastern eines Oberflächenausschnitts veranschaulicht (Aufsicht). Mit Hilfe piezokeramischer Stellelemente wird die Spitze horizontal über die Probe bewegt. Der auszumessende Bereich wird dabei zeilenweise, von links nach rechts abgerastert. Während der Bewegung variiert der Regler die Steuergröße U_Z an dem Z-Piezo, so daß der Tunnelstrom I_t und der Abstand zwischen der Spitze und der Probe konstant bleiben. Dadurch folgt die Spitze während des Abrasterns der Probentopographie.

Um einen Ausschnitt der Oberfläche zu untersuchen, muß die Spitze horizontal zur Probe, d.h. in die x - bzw. y -Richtung, bewegt werden können. Dies wird ebenfalls über piezokeramische Stellelemente realisiert (X/Y-Piezos). Dabei rastert die Spitze den auszumessenden Bereich zeilenweise, von links nach rechts ab (Abb. 2.1b). Während des Abrasterns hält der Regler den Tunnelstrom I_t innerhalb des Regelbereichs auf einem Sollwert I_0 konstant. Weicht der Tunnelstrom von diesem Sollwert ab, dann ändert der Regler die Spannung U_Z an dem Z-Piezo, was zu einer Höhenänderung der Spitze führt. Bei einer Abnahme des Tunnelstroms fährt der Regler die Spitze näher an die Probe heran, andernfalls weiter von der Probe weg. Auf diese Weise wirkt die Längenänderung des Z-Piezos der Stromänderung entgegen, so daß der Tunnelstrom und damit der Abstand zwischen der Probe und der Spitze während des Abrasterns konstant gehalten werden können. Da die Längenänderung des Z-Piezos bzw. die Höhenänderung der Spitze durch die Spannung U_Z gesteuert wird, liefert die Darstellung der Spannung U_Z als Funktion der Koordinaten x und y ein Bild der *Probentopographie*.

Die beschriebene Betriebsart wird als *Konstant-Strom-Modus* (engl.: constant current mode) bezeichnet, da der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Die in dieser Arbeit präsentier-

ten Bilder wurden ausschließlich im Konstant-Strom-Modus aufgenommen. Daneben gibt es noch den *Konstant-Höhen-Modus* (engl.: constant height mode) [23]. Hierbei wird die Probe bei ausgeschaltetem Regelkreis abgerastert und dabei der Tunnelstrom gemessen. Die Probentopographie ergibt sich in diesem Fall durch die ortsabhängige Darstellung des Tunnelstroms. Der Konstant-Höhen-Modus eignet sich zum schnellen Abrastern glatter Proben. Ein weiteres Anwendungsgebiet des RTM's ist die *Tunnelspektroskopie*. Hier wird an einem festen Ort $\mathbf{r}_0$ der Tunnelstrom I_t als Funktion der Tunnelspannung U_t gemessen [24-26].

Die wesentliche instrumentelle Anforderung bei der Tunnelmikroskopie besteht in der präzisen Bewegung der Tunnelspitze relativ zur Probe. So muß im Konstant-Strom-Modus der Abstand zwischen der Spitze und der Probe während des Abrasterns bis auf einige Hunderstel Ångström konstant gehalten werden. Ähnlich genau muß die horizontale Bewegung gesteuert werden können. Dazu sind vertikale und horizontale Positionsänderungen auf kleinster Skala nötig, die sich durch die piezokeramischen Stellelemente realisieren lassen. Von elektronischer Seite her benötigt man einen schnellen Proportional-Integral Regler mit entsprechend kleiner Regelabweichung. Die Tunnelstrecke muß vor äußeren Einflüssen, wie z.B. mechanischen Schwingungen, geschützt werden.

Ein anschauliches Darstellung des Tunnelprozesses gelingt über die eindimensionale Tunneltheorie. Dazu werden die Spitze und die metallische Probe, zwischen denen die Spannung U_t anliegt, durch zwei Potentialtöpfe beschrieben, die durch eine Potentialbarriere der mittleren Höhe Φ und der Breite d getrennt sind. Das ist in Abb. 2.2a illustriert. Das Fermi-Niveau der Spitze und der Probe sind infolge der angelegten Tunnelspannung um den Betrag $e \cdot U_t$ gegeneinander verschoben. Elektronen aus dem Leitungsband der Spitze können die klassisch unüberwindbare Potentialbarriere durchtunneln und so leere Zustände im Leitungsband der Probe besetzen. Für den Transmissionskoeffizienten bzw. den Tunnelstrom ergibt sich in diesem einfachen Modell unter der Voraussetzung $e \cdot U_t \ll \Phi$ [21,27,28]:

$$I_t \propto \exp(-A \cdot d) \quad (2.1)$$

wobei A eine Konstante ist. Gleichung 2.1 zeigt, daß der Tunnelstrom *exponentiell* von dem Abstand d zwischen der Probe und der Spitze abhängt.

Eine genauere Theorie basiert auf dem Transfer-Hamilton Formalismus von Bardeen [29] und wurde von Tersoff und Hamann entwickelt [30-34]. Hierbei wird im Rahmen der Störungstheorie die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronenübergang zwischen der Spitze und

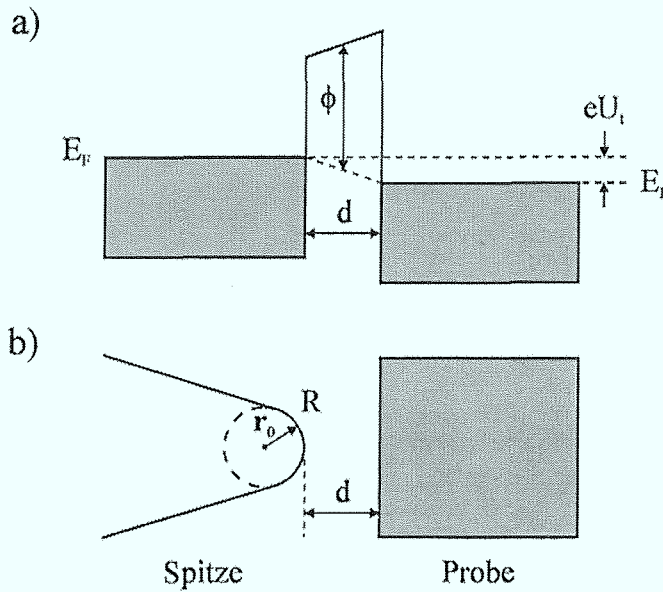


Abb. 2.2: Die Grafik (a) veranschaulicht den Tunnelprozeß im Potentialtopfmodell. Die Tunnelspitze und die metallische Probe werden als zwei Potentialtöpfe beschrieben, die durch eine Potentialbarriere mit einer effektiven Höhe Φ und einer Breite d voneinander getrennt sind. Infolge der zwischen der Spitze und der Probe angelegten Spannung U_t sind die Fermi-Niveaus E_F der Spitze und der Probe um $e \cdot U_t$ gegeneinander verschoben. In (b) ist die Realraumgeometrie dargestellt. Es ist eine sphärische Spitze mit Radius R gezeigt, deren Krümmungsmittelpunkt bei r_0 liegt. Die Spitze befindet sich im Abstand d von der Probe.

der Probe (oder umgekehrt) durch den Überlapp der ungestörten Wellenfunktionen der Spitze und der Probe beschrieben. Die Spitze wird in der Nähe der Probenoberfläche als sphärischer Potentialwall mit Radius R am Ort r_0 approximiert, wie es in Abb. 2.2b dargestellt ist. Unter der Voraussetzung kleiner Tunnelspannungen U_t ergibt sich für den Tunnelstrom in erster Ordnung:

$$I_t \propto U_t \cdot \exp(2 \cdot \kappa \cdot R) \cdot \rho(r_0, E_F) \quad (2.2)$$

Dabei ist $\kappa = \sqrt{2 \cdot m \cdot \Phi} / \hbar$ die reziproke Dämpfungslänge in das Vakuum, m die Elektronenmasse, Φ die effektive Barrierenhöhe und $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum. $\rho(r_0, E_F)$ beschreibt die lokale Zustandsdichte der Oberfläche am Fermi-Niveau E_F am Ort r_0 des Krümmungsmittelpunkts der Spitze. Gleichung 2.2 besagt, daß die Spitze im Konstant-Strom-Modus den Konturen einer Fläche *konstanter Elektronenzustandsdichte der Probe am Fermi-Niveau* folgt. Als laterale Auflösung geben Tersoff und Hamann an:

$$L \approx \sqrt{(2 \text{ \AA}) \cdot (R + d)} \quad (2.3)$$

Für eine Spitze mit einem Krümmungsradius von $R = 10 \text{ \AA}$ ergibt sich nach Gleichung 2.3 unter Benutzung des typischen Werts $d = 5 \text{ \AA}$ eine Auflösung von $L \approx 5 \text{ \AA}$. Die experimentell erreichten lateralen Auflösungen liegen zwischen $1,5 \text{ \AA}$ und $2,5 \text{ \AA}$.

Das zentrale Ergebnis der Beschreibung von Tersoff und Hamann besteht darin, daß die Spitze im Konstant-Strom-Modus den Konturen konstanter Zustandsdichte an der Oberfläche folgt. Dies bedeutet, daß im Fall metallischer Proben die RTM-Bilder topologisch interpretiert werden können. Die Autoren haben in ihrem Formalismus das idealisierte Bild einer sphärischen Spitze benutzt, da die wahre Struktur der Spitze nicht bekannt ist. Es stellt sich die Frage, wie die Geometrie realer Spitzen in die Abbildung der Proben topographie eingeht. Die endliche Ausdehnung der Spitze führt zu einer verbreiterten Abbildung von Oberflächenstrukturen, wie z.B. Atomen oder Inseln. Das ist in Abb. 2.3 illustriert. Ist die Verbreiterung nicht isotrop, so wird auch die Form der Strukturen verändert abgebildet. Der Einfluß der Spitze fällt besonders bei kleinen Strukturen ins Gewicht. Dies muß berücksichtigt werden, wenn man beispielsweise mit Hilfe des RTM's die laterale Ausdehnung von Oberflächenstrukturen oder nach einem Aufdampfexperiment die Bedeckung

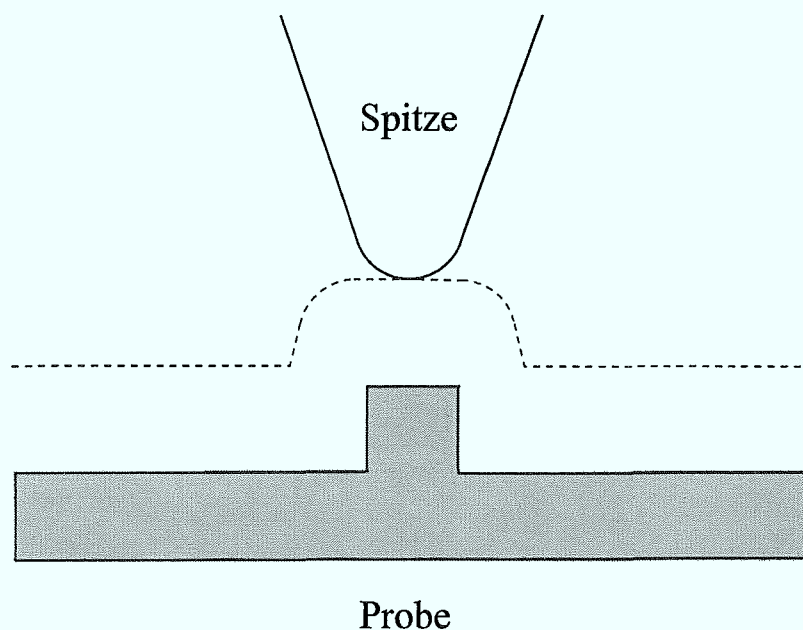


Abb. 2.3: Die Grafik beschreibt den Einfluß der endlichen Ausdehnung der Tunnelspitze auf die Abbildung der Oberfläche. Wird der kürzeste Abstand zwischen der Probe und der Spitze während des Abrasterns konstant gehalten, dann bewegt sich das äußerste Ende der Tunnelspitze längs des gestrichelt dargestellten Wegs. Dieser Weg entspricht der Abbildung der Oberfläche durch das RTM.

ermitteln will. Letzteres kann im Fall eines zweidimensionalen Wachstums einfach durch die Bestimmung der Gesamtinselgröße erfolgen. Das liefert im Hinblick auf den Einfluß der Tunnelspitze eine obere Grenze für die Bedeckung. Die Abweichung von der wahren Bedeckung steigt mit abnehmender Inselgröße.

Tunnelspitzen, die im Rahmen eines Ätzverfahrens hergestellt werden, haben Krümmungsradien in einer typischen Größenordnung von $100 \text{ \AA}$ [35]. Die Spitzen sind im allgemeinen unsymmetrisch und besitzen aufgesetzte Mikrospitzen mit Krümmungsradien, die kleiner als $10 \text{ \AA}$ sein können (Abb. 2.4) [36]. Diese Mikrospitzen tragen den Tunnelstrom. Infolge der starken Abstandsabhängigkeit ist der Strom dabei auf die Spitze lokalisiert, die der Probe am nächsten liegt. Spontane Änderungen der Spitzengeometrie, die sich mehr oder weniger häufig während eines RTM-Experiments ereignen, führen zu einer abrupten Änderung der Bildqualität, z.B. zum Verlust der atomaren Auflösung. Die Mikrostrukturierung der Spitze ist in der Praxis häufig mit Doppel- und Mehrfachspitzeneffekten verbunden, die immer dann auftreten, wenn zwei oder mehr Mikrospitzen einen annähernd gleichen Abstand von der Probe besitzen. In einem solchen Fall kann die Spitzengeometrie in situ modifiziert werden, indem an die Spitze eine höhere Spannung angelegt wird oder die Spitze kurzzeitig in die Probe „hineingestochen“ wird.

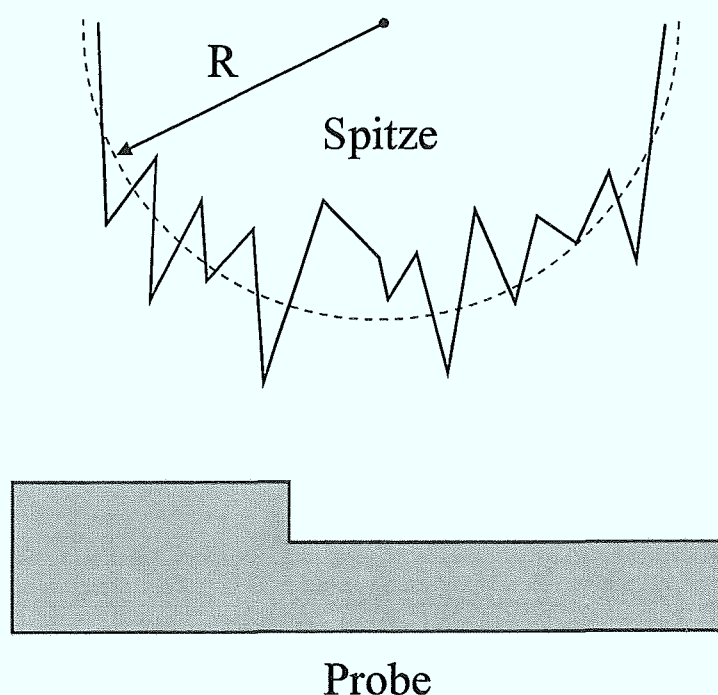


Abb. 2.4: Die Skizze zeigt eine Tunnelspitze mit einem Krümmungsradius R , die aus Mikrospitzen mit kleineren Krümmungsradien besteht. Die Mikrospitze, die der Probe am nächsten liegt, trägt den Tunnelstrom.

2.2 Oberflächenleerstellen

Einer der Elementarprozesse, die auf der Oberfläche stattfinden, ist die Diffusion. Diffusionsvorgänge im Volumen laufen häufig unter der Beteiligung von Leerstellen ab. So erfolgt die Selbstdiffusion in einatomigen Metallen normalerweise über Gitterleerstellen [37]. Dieser Mechanismus ist deshalb auch für die Oberflächendiffusion denkbar. Im Hinblick auf eine Diskussion der Diffusion wird im folgenden Kapitel auf die Gleichgewichtskonzentration und die Bildung von Oberflächenleerstellen eingegangen.

2.2.1 Die Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen

In diesem Abschnitt wird die Gleichgewichtskonzentration von Oberflächenleerstellen hergeleitet. Dazu wird eine Oberfläche betrachtet, die aus N Gitterplätzen besteht. Die Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen ergibt sich aus der Forderung, daß die *freie Enthalpie* G im thermodynamischen Gleichgewicht bei konstantem Druck und konstanter Temperatur minimal sein muß. Die freie Enthalpie ist gegeben durch:

$$G = H - T \cdot S \quad (2.4)$$

Hierbei ist H die Enthalpie, T die Temperatur und S die Entropie. Die *reale* Oberfläche besitze N_L Leerstellen. Es wird $N_L \ll N$ vorausgesetzt, so daß Wechselwirkungen zwischen den Leerstellen vernachlässigt werden können. Die Enthalpie der *idealen*, d.h. leerstellenfreien Oberfläche sei durch H_i gegeben. Wenn H_B die Bildungsenthalpie einer Leerstelle ist, folgt für die Enthalpie der realen Oberfläche:

$$H = H_i + N_L \cdot H_B \quad (2.5)$$

Für die Entropie gilt:

$$S = S_i + N_L \cdot S_B + S_M \quad (2.6)$$

wobei S_i die Entropie der idealen Oberfläche ist, S_B die Bildungsentropie einer Leerstelle und S_M die Mischentropie. Letztere ist gegeben durch:

$$S_M = k \cdot \ln P \quad (2.7)$$

Hierbei bedeutet k die Boltzmann-Konstante. P ist durch die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten einer Oberfläche mit N Gitterplätzen und N_L Leerstellen gegeben. Nach der klassischen Permutationsrechnung ist die Anzahl der Möglichkeiten, um N_L *unterscheidbare* Leerstellen auf N Plätze zu verteilen:

$$P = \frac{N!}{N_L! \cdot (N - N_L)!} \quad (2.8a)$$

Mit der *Stirlingschen Formel* $\ln N! \approx N \cdot \ln N - N$, die für große N gilt, folgt aus Gleichung 2.8a:

$$P \approx N \cdot \ln N - (N - N_L) \cdot \ln(N - N_L) - N_L \cdot \ln N_L \quad (2.8b)$$

Unter Benutzung der Minimumbedingung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_L} \right)_{p,T} = 0 \quad (2.9)$$

ergibt sich dann:

$$\frac{N_L}{N - N_L} = \exp\left(\frac{S_B}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_B}{k \cdot T}\right) \quad (2.10)$$

Typische Werte für S_B liegen um $(1 \pm 0,5) \cdot k$. Deshalb wird im weiteren $\exp(S_B/k) \approx 1$ gesetzt. Dann folgt wegen $N_L \ll N$ für die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen:

$$c_L^0 = \frac{N_L}{N} \approx \exp\left(-\frac{H_B}{k \cdot T}\right) \quad (2.11a)$$

Die Bildungsenthalpie einer Leerstelle ist durch $H_B = E_B + p \cdot V_B$ gegeben, wobei E_B die Bildungsenergie und V_B das „Volumen“ einer Leerstelle ist. p bezeichnet den Druck. Bei Atmosphärendruck beträgt $p \cdot V_B$ größenordnungsmäßig 10^{-5} eV. Die Bildungsenergie von Oberflächenleerstellen auf einer kfz(100)-Oberfläche liegt typischerweise in einem Bereich um 0,5 eV [38]. Deshalb gilt bei Atmosphärendruck oder kleinerem Druck $E_B \gg p \cdot V_B$, so daß sich mit $H_B \approx E_B$ ergibt:

$$c_L^0 \approx \exp\left(-\frac{E_B}{k \cdot T}\right) \quad (2.11b)$$

Setzt man für die Bildungsenergie einer Leerstelle $E_B \approx 0,5 \text{ eV}$ in Gleichung 2.11b ein, dann folgt für Raumtemperatur eine Gleichgewichtskonzentration der Oberflächenleerstellen in der Größenordnung von $c_L^0 \approx 10^{-9}$. Gleichung 2.11b gilt auch für Volumenleerstellen. Die Bildungsenergie von Volumenleerstellen liegt bei ungefähr $E_B \approx 1 \text{ eV}$ [37,39]. Dies entspricht einer Gleichgewichtskonzentration der Volumenleerstellen von größenordnungsmäßig $c_L^0 \approx 10^{-17}$.

2.2.2 Die Erzeugung und Vernichtung von Leerstellen

Damit sich auf der Oberfläche die Gleichgewichtskonzentration einstellen kann, müssen Leerstellen gebildet werden. Für die Generationsrate wird ein *Arrhenius-Ansatz* gemacht:

$$g = c_Q \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (2.12)$$

wobei c_Q die Konzentration der Quellen ist, an denen Leerstellen erzeugt werden können. ν bedeutet die Versuchsfrequenz, die durch die Debye-Frequenz approximiert werden kann. Letztere beträgt typischerweise $\nu = 10^{13 \pm 1} \text{ s}^{-1}$ [40]. E_A ist die Aktivierungsenergie für den Erzeugungsprozeß. Als Näherung für die Aktivierungsenergie wird benutzt [39]:

$$E_A \approx E_B^* + E_D \quad (2.13)$$

wobei E_D die Diffusionsenergie von Leerstellen ist und E_B^* die Bildungsenergie der Komponenten, die bei dem Prozeß der Leerstellenbildung entstehen (Abb. 2.5). Werden bei dem Generationsprozeß ausschließlich Leerstellen erzeugt, dann entspricht E_B^* der Leerstellenbildungsenergie E_B .

Leerstellen werden an der Oberfläche nicht nur erzeugt sondern auch vernichtet. Im allgemeinen sind die Quellen der Leerstellen identisch mit den Senken. Die Entstehung und die Annihilation von Leerstellen erlauben die Einstellung einer Gleichgewichtskonzentration der Oberflächenleerstellen.

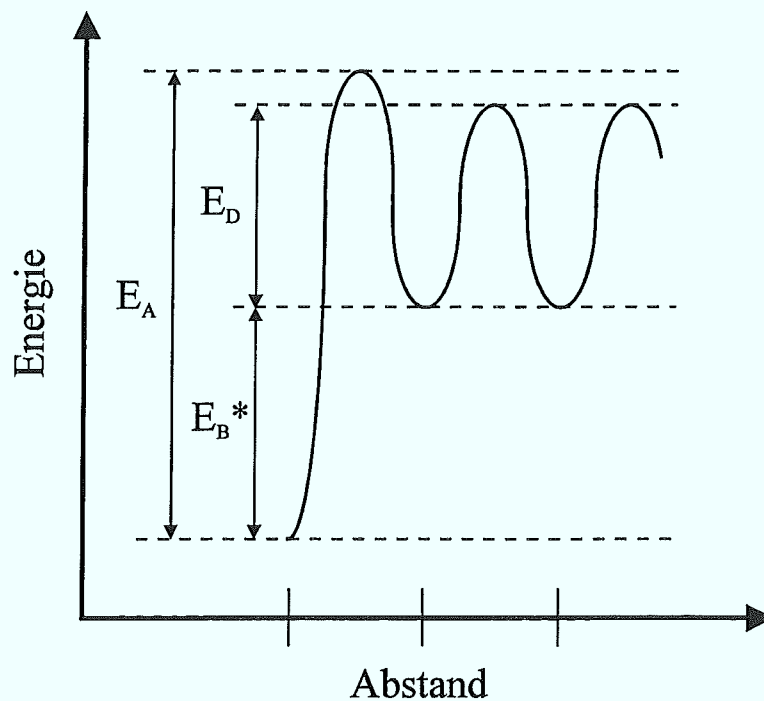


Abb. 2.5: Die Skizze illustriert die Näherung der Aktivierungsenergie E_A als Summe der Diffusionsenergie einer Leerstelle E_D und der Bildungsenergie E_B^* .

2.3 Diffusionsprozesse auf Oberflächen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für eine Diskussion von Diffusionsvorgängen auf Oberflächen bereitgestellt. Eine ausführliche Darstellung der Theorie ist beispielsweise in [41] zu finden. Im letzten Abschnitt wird auf die quantitative Analyse der Mobilität mit dem RTM eingegangen.

2.3.1 Die Diffusionsgleichung

Die *Diffusionsgleichung* ist eine Differentialgleichung, die Diffusionsvorgänge für verschiedene Rand- und Anfangsbedingungen beschreibt. Sie ergibt sich aus der Kombination des *ersten Fickschen Gesetzes* und der *Kontinuitätsgleichung*. Das erste Ficksche Gesetz ist gegeben durch:

$$\mathbf{J} = -\underline{\mathbf{D}} \cdot \nabla c \quad (2.14a)$$

Hierbei ist $\mathbf{J}$ der Stromdichtevektor [$\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$], $\underline{\mathbf{D}}$ der Diffusionstensor [m^2s^{-1}] und c die Teilchenkonzentration [m^{-2}]. Das erste Ficksche Gesetz besagt, daß sich der Teilchenstrom $\mathbf{J}$ aus Bereichen hoher Teilchenkonzentration in Bereiche niedriger Teilchenkonzentration bewegt. Der Diffusionstensor ist ein Tensor zweiter Stufe. Seine Diagonalelemente werden als *Diffusionskoeffizienten* für die planare Diffusion entlang der entsprechenden Achsen bezeichnet. Da der Diffusionstensor symmetrisch ist, läßt sich immer ein Hauptachsensystem finden, indem der Tensor Diagonalgestalt hat. In diesem System kann Gleichung 2.14a komponentenweise formuliert werden:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial c}{\partial x_i} \quad (2.14b)$$

mit $i=1,2$. Im folgenden wird der Einfachheit halber angenommen, daß die Diffusion isotrop ist, d.h. es gilt $\underline{\mathbf{D}} = D \cdot \underline{\mathbf{1}}$. Hierbei ist $\underline{\mathbf{1}}$ der Einheitstensor und der Skalar D bedeutet den richtungsunabhängigen Diffusionskoeffizienten. Dann folgt aus Gleichung 2.14a:

$$\mathbf{J} = -D \cdot \nabla c \quad (2.14c)$$

Die Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} \quad (2.15)$$

Die Kontinuitätsgleichung beschreibt die *Erhaltung der Teilchenanzahl*, wie es sich am einfachsten anhand der integrierten Form erkennen läßt. Die Integration von Gleichung 2.15 über eine Fläche F mit der Berandung ∂F ergibt:

$$\frac{d}{dt} \iint_F c \cdot df = - \iint_F \nabla \cdot \mathbf{J} \cdot df = - \oint_{\partial F} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{l} \Rightarrow \frac{d}{dt} N = -\Phi \quad (2.16)$$

Hierbei ist N die Teilchenanzahl im Bereich F und Φ der Teilchenstrom über die Berandung ∂F des Bereichs F . Gleichung 2.16 besagt, daß sich die Teilchenanzahl im Bereich F nur ändert, wenn Teilchen in den Bereich F hineindiffundieren oder aus dem Bereich F herausdiffundieren. Setzt man Gleichung 2.14c in Gleichung 2.15 ein dann ergibt sich:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D \cdot \nabla c) = D \cdot \Delta c \quad (2.17)$$

Dabei wurde im letzten Schritt angenommen, daß der Diffusionskoeffizient D ortsunabhängig ist. Gleichung 2.17 wird als *zweites Ficksches Gesetz* bezeichnet und entspricht der Diffusionsgleichung.

Die Lösung der Diffusionsgleichung hängt von den Rand- und Anfangsbedingungen ab. Als Beispiel wird ein Problem mit der Anfangsbedingung

$$c(x, y, t = 0) = \begin{cases} c_0 & \text{für } 0 \leq x \leq \eta, y \text{ beliebig} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.18a)$$

und der Randbedingung

$$\begin{aligned} J_x(x = 0, y, t) &= 0 \\ J_x(x = L, y, t) &= 0 \\ J_y(x, y \rightarrow \pm\infty, t) &= 0 \end{aligned} \quad (2.18b)$$

betrachtet. Hierbei ist J_x bzw. J_y die x - bzw. y -Komponente der Stromdichte. Das zweidimensionale Problem beschreibt die Ausbreitung von Teilchen, die zur Zeit $t = 0$ in einem Bereich lokalisiert sind, der in y -Richtung unendlich ausgedehnt ist und sich hinsichtlich der x -Richtung von $x = 0$ nach $x = \eta$ erstreckt. Bei $x = 0$, $x = L$ und $y \rightarrow \pm\infty$ befinden sich reflektierende Barrieren. Die Lösung des Problems ist gegeben durch [42]:

$$c(x, y, t) = c_0 \cdot \left(\frac{\eta}{L} + \frac{2}{\pi} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{1}{k} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot k \cdot \eta}{L}\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot k \cdot x}{L}\right) \cdot \exp\left(-\left[\frac{k \cdot \pi}{L}\right]^2 \cdot D \cdot t\right) \right] \right) \quad (2.19)$$

Für $t \rightarrow \infty$ ist das Gleichgewicht erreicht und es gilt:

$$c(x, y, t \rightarrow \infty) = c_0 \cdot \frac{\eta}{L} \quad (2.20)$$

Die Teilchen sind im Gleichgewicht innerhalb des definierten Bereichs *homogen* verteilt. Eine graphische Darstellung von Gleichung 2.19 ist in Abb. 6.14 gezeigt.

2.3.2 Die Einstein-Relation

Der Diffusionsprozeß eines Atoms auf einem Gitter besteht aus Sprüngen zwischen den Gitterplätzen. Falls die Sprünge auf symmetrieäquivalente Positionen gleich wahrscheinlich sind, dann führt das Atom eine „Zufallsbewegung“ (engl.: *random walk*) durch. Im folgenden wird die Zufallsbewegung eines Atoms auf einem Quadratgitter betrachtet. Die Verteilungsfunktion $W(x,y,t)$ eines solchen Diffusionsprozesses ist gegeben durch:

$$W(x, y, t) = W(x, t) \cdot W(y, t) \quad (2.21a)$$

wobei gilt:

$$W(\xi, t) = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{\xi^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (2.21b)$$

mit $\xi = x, y$. Hierbei beschreibt $W(x,y,t)dxdy$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Atom in der Zeit t in x -Richtung um eine Strecke zwischen x und $x + dx$ bewegt und in y -Richtung um eine Strecke zwischen y und $y + dy$. Die Verteilung ist normiert:

$$\iint W(x, y, t) dx dy = 1 \quad (2.22)$$

Für den Erwartungswert einer Größe A gilt:

$$\langle A \rangle = \iint [A \cdot W(x, y, t)] dx dy \quad (2.23)$$

Für die mittlere Verschiebung $\langle x \rangle$ bzw. $\langle y \rangle$ ergibt sich mit Gleichung 2.21 und Gleichung 2.23:

$$\langle x \rangle = 0, \langle y \rangle = 0 \quad (2.24)$$

und für das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ bzw. $\langle y^2 \rangle$:

$$\langle x^2 \rangle = 2 \cdot D \cdot t, \langle y^2 \rangle = 2 \cdot D \cdot t \quad (2.25a)$$

Dieser Zusammenhang wird als Einstein-Relation bezeichnet [43]. Alternativ zu Gleichung 2.25a kann auch mit $r^2 = x^2 + y^2$ formuliert werden:

$$\langle r^2 \rangle = 4 \cdot D \cdot t \quad (2.25b)$$

Die Einstein-Relation, die hier für den speziellen Fall der Verteilungsfunktion nach Gleichung 2.21 bestimmt wurde, läßt sich auch unter sehr allgemeinen Voraussetzungen ableiten. Die Verteilungsfunktion muß nicht explizit bekannt sein. Deshalb gilt die Einstein-Relation nicht nur für die Zufallsbewegung, die durch die Verteilungsfunktion nach Gleichung 2.21 beschrieben wird, sondern auch für Diffusionsprozesse, in denen *Korrelationseffekte* in Erscheinung treten. Hierauf wird später noch genauer eingegangen.

2.3.3 Die Sprungrate von Atomen

Ein Atom bewegt sich auf einem Gitter, indem es Sprünge zwischen den Gitterplätzen durchführt. Dabei sind verschiedene Sprungprozesse möglich, wie z.B. Nächste-Nachbar Sprünge oder Übernächste-Nachbar Sprünge, die auch parallel stattfinden können. Γ sei die *Sprungrate* für einen dieser Prozesse, z.B. für die Diffusion über Nächste-Nachbar Sprünge. Für die Sprungrate wird im allgemeinen ein Arrhenius-Ansatz gemacht:

$$\Gamma = p \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k \cdot T}\right) \quad (2.26)$$

Hierbei gibt p die Wahrscheinlichkeit an, daß das Sprungziel ein *unbesetzter* Platz ist. ν bedeutet die Versuchsfrequenz der Sprünge, die typischerweise in der Größenordnung $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ liegt. E_D entspricht der Aktivierungsenergie für einen Sprung auf einen freien Platz. k ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Der Term $\exp(-E_D/[k \cdot T])$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung auf einen freien Platz.

Im allgemeinen gibt es aufgrund der Gittersymmetrie mehr Sprungziele, die von einem Gitterplatz aus mit einer Sprungrate Γ erreicht werden können. Wenn z die Gesamtanzahl der symmetrieäquivalenten Sprungziele ist, dann ergibt sich für die *Gesamtsprungrate*:

$$\Gamma_{\text{tot}} = z \cdot \Gamma \quad (2.27a)$$

bzw. mit Gleichung 2.26:

$$\Gamma_{\text{tot}} = z \cdot p \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k \cdot T}\right) \quad (2.27b)$$

Im Fall der Diffusion über Nächste-Nachbar Sprünge entspricht z der Anzahl nächster Nachbarn.

Zwischen der Sprungrate und dem Diffusionskoeffizienten läßt sich ein Zusammenhang angeben. Dazu wird die Diffusion entlang einer festen Achse, im folgenden als x -Achse bezeichnet, betrachtet. Von einem beliebigen Gitterplatz P seien Sprünge auf Gitterplätze P_j möglich. Die Sprungrate dieser Prozesse sei durch Γ_j gegeben und die Projektion des Abstands zwischen P und P_j auf die x -Achse durch x_j . Die Anzahl der Gitterplätze P_j sei n . Dann gilt für eine Zufallsbewegung:

$$D = \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1}^n \Gamma_j \cdot x_j^2 \quad (2.28a)$$

Im Fall der Diffusion über Nächste-Nachbar Sprünge mit z nächsten Nachbarn und einer Sprungrate $\Gamma_j = \Gamma$ folgt hieraus:

$$D = \frac{1}{2} \cdot \Gamma \cdot \sum_{j=1}^z x_j^2 \quad (2.28b)$$

Die Gleichungen 2.28a und 2.28b gelten allgemein für unkorrelierte Diffusionsprozesse in kubischen Systemen. In nicht kubischen Systemen sind sie für die planare Diffusion entlang der Hauptachsen gültig. Treten Korrelationseffekte auf, dann muß der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Sprungrate modifiziert werden. Dies wird in Abschnitt 2.3.5 beschrieben.

2.3.4 Diffusion auf der kfz(100)-Fläche

Die kfz(100)-Oberfläche entspricht einem Quadratgitter und besitzt daher eine *kubische Symmetrie*. Die Symmetrieeigenschaften der Oberfläche spiegeln sich in dem Diffusionstensor wider. Im allgemeinen Fall sind die Komponenten des Diffusionstensors gegeben durch:

$$D_{\mu\nu} = \frac{\langle \mu \cdot \nu \rangle}{2 \cdot t} \quad (2.29)$$

Damit gilt $D_{\mu\nu} = D_{\nu\mu}$, d.h. der Tensor ist symmetrisch. Wie für jeden symmetrischen Tensor zweiter Stufe läßt sich für den Diffusionstensor durch entsprechende Wahl der Achsenrichtungen ein Hauptachsensystem finden, in dem der Tensor eine Diagonalgestalt besitzt. Für ein kubisches System kann man zeigen, daß *jedes* kartesische Koordinatensystem ein Hauptachsensystem ist. Ferner sind *alle* Diagonalelemente identisch, so daß sich der Diffusionstensor auf einen Skalar reduziert:

$$\underline{\mathbf{D}} = D \cdot \underline{\mathbf{1}} \quad (2.30)$$

wobei $\underline{\mathbf{1}}$ der Einheitstensor ist. Dies bedeutet, daß die Diffusion in einem kubischen System *isotrop* ist.

Nach Gleichung 2.28b läßt sich der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten für den Fall der Diffusion über Nächste-Nachbar Sprünge ableiten. Für das Quadratgitter ist die Anzahl nächster Nachbarn durch $z = 4$ gegeben. Die Projektionen x_j sind:

$$x_1 = a \cdot \cos \alpha, x_2 = -a \cdot \cos \alpha, x_3 = a \cdot \sin \alpha \text{ und } x_4 = -a \cdot \sin \alpha \quad (2.31)$$

wobei a dem Nächsten-Nachbar Abstand entspricht und α dem Winkel zwischen der x -Achse und der $[011]$ -Richtung. Dann folgt durch Einsetzen von Gleichung 2.31 in Gleichung 2.28b als Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Sprungrate für die Diffusion über Nächste-Nachbar Sprünge auf einem Quadratgitter:

$$D = \Gamma \cdot a^2 \quad (2.32a)$$

bzw. mit Gleichung 2.27a:

$$D = \frac{1}{z} \cdot \Gamma_{\text{tot}} \cdot a^2 \quad (2.32b)$$

Mit Gleichung 2.26 und Gleichung 2.32a folgt:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k \cdot T}\right) \quad (2.33)$$

mit $D_0 = p \cdot v \cdot a^2$. Während Korrelationseffekte die Einstein-Relation nicht beeinflussen, wird der Zusammenhang zwischen der Sprungrate und dem Diffusionskoeffizienten durch Korrelationen verändert. Dies wird im nächsten Abschnitt näher erläutert.

2.3.5 Korrelationseffekte

Die in Abschnitt 2.3.2 eingeführte Zufallsbewegung eines Atoms ist ein Prozeß, bei dem die Wahrscheinlichkeiten für Sprünge auf symmetrieäquivalente Positionen gleich groß sind. Dies setzt voraus, daß die Sprünge des Atoms *unabhängig voneinander* sind bzw. daß es keine Korrelation zwischen aufeinanderfolgenden Sprüngen gibt. Reale Diffusionsprozesse werden hingegen häufig von Korrelationseffekten begleitet, so daß die Atome im allgemeinen keine reine Zufallsbewegung (engl.: *random walk*), sondern eine korrelierte Bewegung (engl.: *correlated walk*) durchführen. Ein Beispiel hierfür ist die leerstelleninduzierte Diffusion von Atomen. Das ist in Abb. 2.6 illustriert. Ein Atom auf einem Gitter-

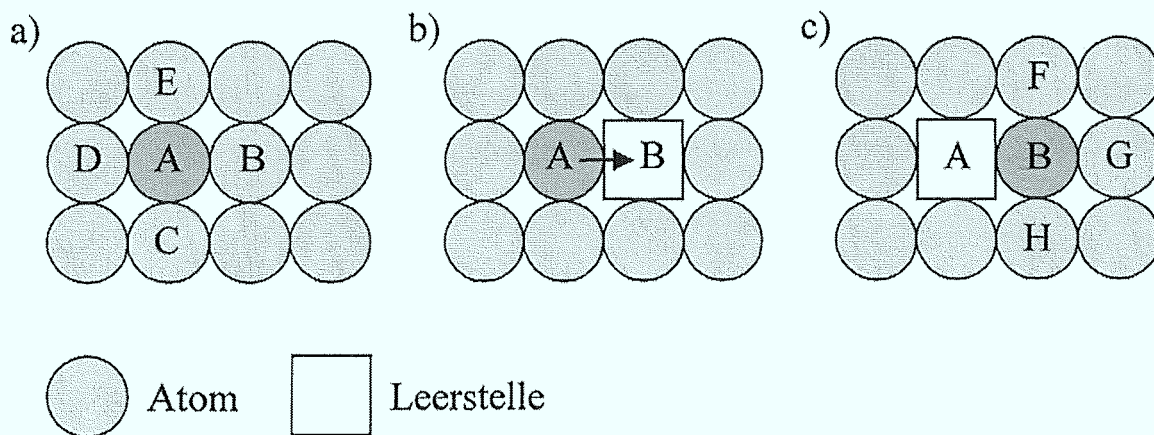


Abb. 2.6: Die Skizze veranschaulicht die Korrelation bei einem leerstelleninduzierten Diffusionsprozeß (Aufsicht). Das diffundierende Atom, das sich anfangs auf Gitterplatz A befindet, ist dunkel dargestellt (a). Das Atom kann nur von A wegspringen, falls sich auf einem der Nachbarplätze B, C, D oder E eine Leerstelle befindet. Da die Wahrscheinlichkeiten, eine Leerstelle auf einem dieser Plätze zu finden, gleich groß sind, springt das Atom in jede Richtung mit der gleichen Wahrscheinlichkeit. Wenn auf einen der Nachbarplätze, z.B. auf B, eine Leerstelle angekommen ist, dann kann das Atom mit der Leerstelle den Platz tauschen (b). Nach dem Platztausch befindet sich das Atom auf B und die Leerstelle auf A (c). Die Wahrscheinlichkeiten für einen Sprung des Atoms von B auf einen der Plätze A, F, G oder H sind nun nicht mehr gleich. Das Atom wird mit größerer Wahrscheinlichkeit nach A zurückspringen als einen Sprung nach F, G oder H machen, d.h. es existiert eine Korrelation zwischen den Richtungen aufeinanderfolgender Atomsprünge.

platz A kann nur einen Sprung auf einen der Nachbarplätze B, C, D oder E machen, wenn sich dort eine Leerstelle befindet. Da die Wahrscheinlichkeiten auf B, C, D oder E eine Leerstelle zu finden im allgemeinen gleich groß sind, sind die Wahrscheinlichkeiten für einen Sprung von A nach B, C, D oder E ebenfalls gleich groß. Wenn jedoch auf einem der Plätze eine Leerstelle eingetroffen ist, z.B. auf B, und das Atom auf A mit dieser Leerstelle den Platz getauscht hat, dann ist die Sprungwahrscheinlichkeit für das Atom auf B nicht mehr unabhängig von der Richtung. Die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung von B nach A ist höher als die für einen Sprung von B nach F, G oder H. Der zweite Sprung wird daher durch den vorhergehenden Sprung, bzw. präziser formuliert, durch die Richtung des vorhergehenden Sprungs beeinflusst. Dies bedeutet, daß aufeinanderfolgende Sprünge nicht unabhängig voneinander, sondern korreliert sind.

Korrelationseffekte lassen sich formal durch die Einführung eines sogenannten *Korrelationsfaktors* f erfassen. Dieser Faktor ist definiert durch:

$$D = f \cdot D_r \quad (2.34)$$

Hierbei bedeutet D den Diffusionskoeffizienten des *korrelierten* Prozesses. D_r beschreibt den Diffusionskoeffizienten eines *unkorrelierten* Prozesses, der die gleiche Sprungrate wie der korrelierte Prozeß besitzt.

Sind die Korrelationen zwischen aufeinanderfolgenden Sprüngen nur schwach ausgeprägt, dann gilt für den Korrelationsfaktor $f \approx 1$. Je stärker die Korrelationseffekte sind, desto größer ist die Abweichung des Korrelationsfaktors von $f = 1$. Korrelationen mit $f < 1$ führen im Vergleich mit einem unkorrelierten Diffusionsprozeß zu einer Reduzierung des Diffusionskoeffizienten. Im Grenzfall extremer Korrelationen mit $f = 0$ folgt unabhängig von der Sprungrate $D = 0$.

Der Diffusionskoeffizient D_r für die unkorrelierte Diffusion auf einem Quadratgitter ist durch Gleichung 2.32 gegeben. Damit ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der Sprungrate und dem Diffusionskoeffizienten für einen korrelierten Diffusionsvorgang auf einem Quadratgitter nach Gleichung 2.32a:

$$D = f \cdot a^2 \cdot \Gamma \quad (2.35a)$$

bzw. nach Gleichung 2.32b:

$$D = \frac{1}{z} \cdot f \cdot a^2 \cdot \Gamma_{\text{tot}} \quad (2.35b)$$

mit $z = 4$. Während die Korrelationseffekte den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Sprungrate beeinflussen, ändert sich die Einstein-Relation im Rahmen der Beschreibung nach Gleichung 2.34 nicht, d.h. auch für einen korrelierten Diffusionsprozeß gilt Gleichung 2.25. Dasselbe trifft auf die Verteilungsfunktion in Kapitel 2.3.2 zu.

Der Korrelationsfaktor hängt von dem Diffusionsprozeß und der Gittersymmetrie ab. Für ein Quadratgitter ergibt sich als Korrelationsfaktor für einen leerstelleninduzierten Diffusionsprozeß im Grenzfall kleiner Leerstellenkonzentrationen:

$$f = 0,46694 \quad (2.36)$$

Hierbei wird angenommen, daß es sich um ein einkomponentiges System handelt und nur Nächste-Nachbar Sprünge stattfinden [44]. Ein Korrelationsfaktor $f < 1$ ist im Fall der Leerstellendiffusion plausibel, da bei diesem Diffusionsmechanismus gesprungene Atome eher zurück- als in eine andere Richtung springen. Das führt im Vergleich mit einem unkorrelierten Diffusionsprozeß zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten, so daß $D < D_r$ gilt. Nach Gleichung 2.34 ergibt sich damit $f < 1$.

Im folgenden werden zwei Diffusionsmechanismen als Beispiel betrachtet. In beiden Fällen soll die Diffusion auf einem Quadratgitter stattfinden. Außerdem wird vorausgesetzt, daß nur Nächste-Nachbar Sprünge auftreten.

2.3.5.1 Die Adatomdiffusion

Im Fall der Adatomdiffusion ist die Wahrscheinlichkeit p für einen unbesetzten Nachbarplatz durch $p = 1 - c_{Ad}$ gegeben, wobei c_{Ad} die Adatomgaskonzentration ist. Betrachtet man einen Diffusionsprozeß bei Raumtemperatur auf einer equilibrierten Oberfläche, dann ist die Adatomkonzentration sehr niedrig. Beispielsweise liegt die Adatombildungsenergie auf einer kfz(100)-Fläche typischerweise bei 0,5 eV [38]. Deshalb beträgt die Gleichgewichtskonzentration der Adatome auf einer kfz(100)-Fläche bei Raumtemperatur größenordnungsmäßig $c_{Ad}^0 \approx 10^{-9}$, so daß in guter Näherung $p \approx 1$ gesetzt werden kann. Da es keine signifikanten Korrelationseffekte gibt, folgt für die Sprungrate nach Gleichung 2.26:

$$\Gamma = v \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k \cdot T}\right) \quad (2.37a)$$

bzw. für die Gesamtsprungrate nach Gleichung 2.27b:

$$\Gamma_{\text{tot}} = z \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k \cdot T}\right) \quad (2.37b)$$

wobei E_D die Aktivierungsenergie für die Diffusion der Adatome ist. Für den Diffusionskoeffizienten ergibt sich mit Gleichung 2.33:

$$D = a^2 \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k \cdot T}\right) \quad (2.38)$$

2.3.5.2 Die leerstelleninduzierte Diffusion

Im Fall der Leerstellendiffusion ist die Wahrscheinlichkeit, auf einem Nachbarplatz eine Leerstelle zu finden, durch $p = c_L$ gegeben, wobei c_L die Leerstellenkonzentration ist. Mit der Abkürzung $\Gamma_L = v \cdot \exp(-E_D/[k \cdot T])$ folgt für die Sprungrate eines Atoms nach Gleichung 2.26:

$$\Gamma = c_L \cdot \Gamma_L \quad (2.39a)$$

bzw. für die Gesamtsprungrate nach Gleichung 2.27b:

$$\Gamma_{\text{tot}} = z \cdot c_L \cdot \Gamma_L \quad (2.39b)$$

Hierbei entspricht Γ_L der Sprungrate der Leerstellen und E_D der Aktivierungsenergie für die Diffusion der Leerstellen. Betrachtet man wieder einen Diffusionsprozeß auf der equilibrierten Oberfläche, dann gilt nach Gleichung 2.11b für die Leerstellenkonzentration $c_L = c_L^0 = \exp(-E_B/[k \cdot T])$, wobei E_B die Leerstellenbildungsenergie ist. Nach Kapitel 2.2 beträgt die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen auf einer kfz(100)-Fläche bei Raumtemperatur größenordnungsmäßig $c_L^0 \approx 10^{-9} \ll 1$. Für die Sprungrate eines Atoms ergibt sich dann nach Gleichung 2.39a:

$$\Gamma = v \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (2.40a)$$

bzw. für die Gesamtsprungrate nach Gleichung 2.39b:

$$\Gamma_{\text{tot}} = z \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (2.40b)$$

wobei

$$E_A = E_B + E_D \quad (2.41)$$

die Aktivierungsenergie für die Diffusion der *eingebauten* Atome ist. Für den Diffusionskoeffizienten folgt unter Berücksichtigung der Korrelationseffekte nach Gleichung 2.35a:

$$D = f \cdot a^2 \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (2.42)$$

mit $f = 0,46694$.

2.3.6 Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit dem RTM

Der Diffusionskoeffizient kann experimentell ermittelt werden, indem das mittlere Verschiebungsquadrat der diffundierenden Atome in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt wird. Hieraus läßt sich dann der Diffusionskoeffizient über die Einstein-Relation nach Gleichung 2.25 ableiten.

Für eine quantitative Analyse der Mobilität mit dem RTM wird eine Sequenz von RTM-Bildern aufgenommen, die ein Ensemble von Atomen an ein und derselben Stelle zu verschiedenen Zeiten zeigen. Die mittlere Verschiebung ΔR_i des Atoms i in der Zeit τ kann anhand zweier RTM-Bilder der aufgenommenen Sequenz ermittelt werden, die das Atom i in einem zeitlichen Abstand τ zeigen. Das mittlere Verschiebungsquadrat in der Zeit τ ist gegeben durch:

$$\langle (\Delta R)^2 \rangle_\tau = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (\Delta R_i)^2 \quad (2.43a)$$

Hierbei muß für die Mittelung eine ausreichend große Anzahl n an Atomen berücksichtigt werden.

Die Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrats mit dem RTM setzt voraus, daß einzelne Atome auf ihrem Weg von Bild zu Bild verfolgt werden können. Dazu muß die Mobilität der Atome in einem geeigneten Bereich liegen. Dies läßt sich durch die Wahl einer entsprechenden Substrattemperatur erreichen. Die Auswertung des mittleren Verschiebungsquadrats wird durch die thermische Drift erschwert, die immer mehr oder weniger stark ausgeprägt ist. Deshalb ist es sinnvoller anstelle der Verschiebung $\Delta \mathbf{R}_i$ die Änderung $\Delta \mathbf{r}_{ij}$ des Abstands zwischen zwei Atomen i und j in der Zeit τ zu ermitteln. Im Gegensatz zur Verschiebung $\Delta \mathbf{R}_i$ wird die Abstandsänderung $\Delta \mathbf{r}_{ij}$ durch Drifteffekte nicht beeinflußt. Morgenstern *et al.* haben auf diese Weise die Mobilität von Leerstelleninseln auf einer Ag(111)-Oberfläche quantitativ ausgewertet [45]. Das mittlere Quadrat der Abstandsänderung ist analog zu Gleichung 2.43a gegeben durch:

$$\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_\tau = \frac{1}{n} \cdot \sum_{ij} (\Delta \mathbf{r}_{ij})^2 \quad (2.43b)$$

wobei über die Abstände summiert wird. n entspricht der Anzahl der berücksichtigten Abstände.

Um durch die Auswertung von $\Delta \mathbf{r}_{ij}$ den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, muß der Zusammenhang zwischen den beiden Größen bekannt sein. Dieser wird im folgenden für einen Diffusionsprozeß hergeleitet, für den die Einstein-Relation nach Gleichung 2.25 gelten soll. Dazu wird die Abstandsänderung zwischen zwei Atomen i und j betrachtet (Abb. 2.7). Das Atom i möge sich zur Zeit t_{1i} bei $\mathbf{R}_{1i}$ befinden und zur Zeit t_{2i} bei $\mathbf{R}_{2i}$. Ein weiteres Atom j soll zur Zeit t_{1j} bei $\mathbf{R}_{1j}$ lokalisiert sein und zur Zeit t_{2j} bei $\mathbf{R}_{2j}$. Damit ist die Verschiebung des Atoms i in der Zeit $\tau_i = t_{2i} - t_{1i}$ durch $\Delta \mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{2i} - \mathbf{R}_{1i}$ gegeben. Analog verändert sich die Position von Atom j in der Zeit $\tau_j = t_{2j} - t_{1j}$ um $\Delta \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_{2j} - \mathbf{R}_{1j}$.

In der Praxis wird die Abstandsänderung $\Delta \mathbf{r}_{ij}$ bestimmt, indem zwei RTM-Bilder der Sequenz ausgewertet werden, die in einem zeitlichen Abstand τ aufgenommen worden sind und sowohl das Atom i als auch das Atom j zeigen. Infolge der Mobilität der Atome sind die Zeiten τ , τ_i und τ_j verschieden, d.h. es gilt $\tau_i = \tau + \tilde{\tau}_i$ bzw. $\tau_j = \tau + \tilde{\tau}_j$. Falls die Mobilität der Atome ausreichend niedrig und die Rasterweite der RTM-Bilder genügend groß ist, dann ist $\tilde{\tau}_i \approx \tilde{\tau}_j \approx 0$ erfüllt, so daß $\tau_i \approx \tau_j \approx \tau$ folgt. Die Abstandsänderung in der Zeit τ ist gegeben durch:

$$\Delta \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_{1ij} - \mathbf{r}_{2ij} \quad (2.44)$$

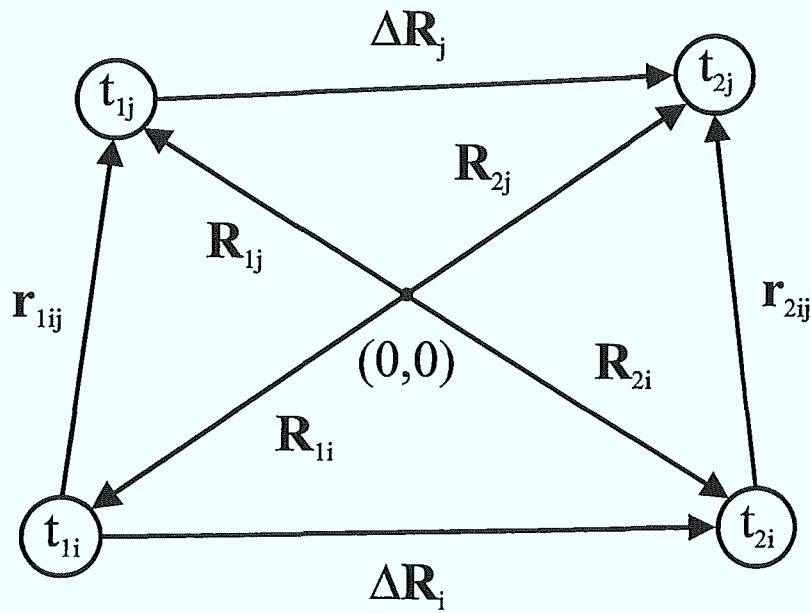


Abb. 2.7: Die Skizze zeigt schematisch die Lage der zwei Atome i und j zu verschiedenen Zeitpunkten. Das Atom i befindet sich zur Zeit t_{1i} am Ort $\mathbf{R}_{1i}$ und zur Zeit t_{2i} am Ort $\mathbf{R}_{2i}$. Das Atom j ist zur Zeit t_{1j} am Ort $\mathbf{R}_{1j}$ lokalisiert und zur Zeit t_{2j} am Ort $\mathbf{R}_{2j}$. $\Delta\mathbf{R}_i$ und $\Delta\mathbf{R}_j$ sind die Verschiebungen der Atome i und j . r_{1ij} bzw. r_{2ij} bedeuten die Abstände zwischen den Atomen i und j vor bzw. nach ihrer Verschiebung. $(0,0)$ bezeichnet den willkürlich gelegten Ursprung.

wobei $r_{1ij} = \mathbf{R}_{1j} - \mathbf{R}_{1i}$ bzw. $r_{2ij} = \mathbf{R}_{2j} - \mathbf{R}_{2i}$ der Abstand zwischen den Atomen i und j im ersten und im zweiten RTM-Bild ist. Aus Abbildung 2.7 kann die folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$\mathbf{r}_{1ij} - \mathbf{r}_{2ij} = \Delta\mathbf{R}_i - \Delta\mathbf{R}_j \quad (2.45)$$

Dann ergibt sich mit Gleichung 2.44:

$$\Delta\mathbf{r}_{ij} = \Delta\mathbf{R}_i - \Delta\mathbf{R}_j \quad (2.46)$$

Quadrieren von Gleichung 2.46 und anschließende Mittelwertbildung führt wegen $\tau_i \approx \tau_j \approx \tau$ auf:

$$\langle (\Delta\mathbf{r})^2 \rangle_\tau = 2 \cdot \langle (\Delta\mathbf{R})^2 \rangle_\tau - 2 \cdot \langle \Delta\mathbf{R}_i \cdot \Delta\mathbf{R}_j \rangle_\tau \quad (2.47)$$

Unter der Annahme, daß es keine Wechselwirkung zwischen den Atomen gibt, gilt $\langle \Delta \mathbf{R}_i \cdot \Delta \mathbf{R}_j \rangle_\tau = \langle \Delta \mathbf{R}_i \rangle_\tau \cdot \langle \Delta \mathbf{R}_j \rangle_\tau$. Ohne äußere Kräfte ist ferner nach Gleichung 2.24 $\langle \Delta \mathbf{R}_i \rangle_\tau = \langle \Delta \mathbf{R}_j \rangle_\tau = 0$, so daß $\langle \Delta \mathbf{R}_i \cdot \Delta \mathbf{R}_j \rangle_\tau = 0$ folgt. Zusammen mit der Einstein-Relation nach Gleichung 2.25b $\langle (\Delta \mathbf{R})^2 \rangle_\tau = 4 \cdot D \cdot \tau$ ergibt sich dann aus Gleichung 2.47:

$$\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_\tau = 8 \cdot D \cdot \tau \quad (2.48a)$$

bzw. komponentenweise:

$$\langle (\Delta X)^2 \rangle_\tau = 4 \cdot D \cdot \tau, \quad \langle (\Delta Y)^2 \rangle_\tau = 4 \cdot D \cdot \tau \quad (2.48b)$$

wobei ΔX_{ij} und ΔY_{ij} die Komponenten des Vektors $\Delta \mathbf{r}_{ij}$ der Abstandsänderung sind. Die Gleichungen 2.48a und 2.48b lassen sich formal aus der Einstein-Relation ableiten, indem das Verschiebungsquadrat durch das Quadrat der Abstandsänderung und D durch $2 \cdot D$ ersetzt wird. Analog ergibt sich für die Verteilung der Abstandsänderungen:

$$W(\xi, \tau) = \frac{1}{\sqrt{8 \cdot \pi \cdot D \cdot \tau}} \cdot \exp\left(-\frac{\xi^2}{8 \cdot D \cdot \tau}\right) \quad (2.49)$$

mit $\xi = \Delta X_{ij}, \Delta Y_{ij}$.

2.4 Strukturelle Korrelationen bei mobilen Atomen

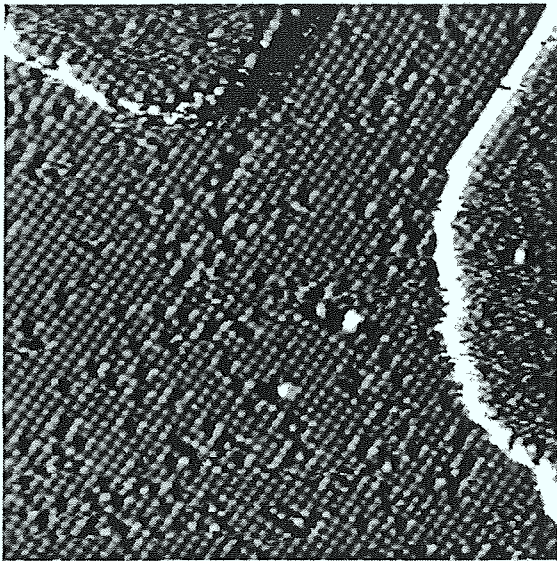
Überstrukturen sind nicht ausschließlich auf unbewegliche Atome beschränkt. Auch *mobile* Atome wie z.B. Adatome können untereinander lokal geordnet sein. Beispielsweise besitzen Schwefeladatome, die auf einer Re(0001)-Oberfläche diffundieren, lokal eine $p(2 \times 2)$ -Struktur [46]. Die Ordnung mobiler Atome wird jedoch im Gegensatz zu der unbeweglicher Atome nicht immer *direkt* durch das RTM abgebildet. Ob die RTM-Bilder eine Überstruktur zeigen oder nicht, hängt von der Mobilität der Atome relativ zur Rastergeschwindigkeit des RTM's ab. Infolge der endlichen Rastergeschwindigkeit benötigt das RTM die Zeit Δt_v , um ein Atom *vertikal* abzurastern. Ist die Verweildauer τ der Atome, d.h. die mittlere Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Sprüngen eines Atoms, sehr groß gegenüber der Rasterzeit Δt_v , dann werden die Atome im wesentlichen vollständig abgebil-

det. Bei einer Verweildauer τ , die in der Größenordnung der Rasterzeit Δt_V liegt, wird der größte Teil der Atome bereits unvollständig abgebildet. Ist die Verweildauer noch kleiner, dann werden die Atome nur noch streifenförmig dargestellt. Diese Bilder machen dann einen „verrauschten“ Eindruck. Obwohl die Aufnahmen noch immer die Information über die lokale Ordnung enthalten, ist letztere nicht mehr unmittelbar zu erkennen. Um anhand solcher Bilder Aussagen über die atomare Ordnung abzuleiten, haben Dunphy *et al.* die Korrelationsfunktion $K(\mathbf{r}, t)$ benutzt [46], die definiert ist durch:

$$K(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{\mathbf{r}_0, t_0} [U(\mathbf{r}_0, t_0) \cdot U(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}, t_0 + t)] \quad (2.50)$$

Hierbei ist $U(\mathbf{r}_0, t_0)$ der zur Zeit t_0 gemessene Grauwert des Pixels am Ort $\mathbf{r}_0$. Im Konstant-Strom-Modus entspricht $U(\mathbf{r}_0, t_0)$ bei undifferenziert aufgenommenen Bildern (bis auf einen Normierungsfaktor) der Regelspannung des Z-Piezos am Ort $\mathbf{r}_0$ zur Zeit t_0 . Die Summe in Gleichung 2.50 läuft über alle Paare von Pixel, die einen räumlichen Abstand $\mathbf{r}$ und einen zeitlichen Abstand t voneinander besitzen. N ist die Anzahl der berücksichtigten Paare. Bei einem RTM-Bild sind $\mathbf{r}$ und t nicht unabhängig voneinander. $t = t(\mathbf{r})$ ist die Zeit, die das

a)



b)

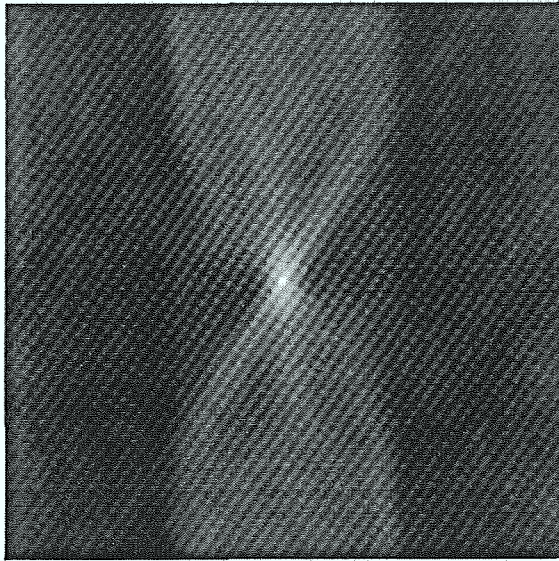


Abb. 2.8: In (a) ist ein RTM-Bild dargestellt, das eine atomar aufgelöste Oberfläche zeigt. Vereinzelt sind Punktdefekte zu erkennen. Die hellen Bereiche sind Inselkanten. In (b) ist das zugehörige Korrelationsbild zu sehen. Der Ursprung liegt in der Bildmitte. In dem Korrelationsbild spiegelt sich die regelmäßige Gitterstruktur wider. Die einzelnen Punktdefekte sind nicht mehr zu erkennen. Die langreichweitigen Helligkeitsschwankungen sind auf die Inselkanten zurückzuführen.

RTM benötigt, um den Bereich des RTM-Bilds abzurastern, der zwischen dem Anfangs- und Endpunkt von $\mathbf{r}$ liegt.

Die Korrelationsfunktion $K(\mathbf{r}, t)$ macht eine Aussage über die Korrelation von Pixel, die einen räumlichen Abstand $\mathbf{r}$ voneinander besitzen. Zeigt das RTM-Bild eine wohlgeordnete Struktur, dann sind die Pixel, die durch einen Gittervektor $\mathbf{r}_G$ getrennt sind, ebenfalls korreliert. In einer graphischen Grauwertdarstellung der Korrelationsfunktion, im weiteren als *Korrelationsbild* bezeichnet, treten deshalb Maxima an den Positionen $\mathbf{r}_G$ auf, d.h. in den Korrelationsbildern spiegelt sich die atomare Ordnung wider. Die Maxima bei $\mathbf{r}_G$ sind proportional zur *Wahrscheinlichkeit* den räumlichen Abstand $\mathbf{r}_G$ und den zeitlichen Abstand $t(\mathbf{r}_G)$ zwischen zwei Atomen zu finden.

In Abb. 2.8 ist ein RTM-Bild und das entsprechende Korrelationsbild dargestellt. Das RTM-Bild zeigt eine atomar aufgelöste Oberfläche mit einigen Punktdefekten. Die hellen Bereichen entsprechen Inselkanten. Die atomare Struktur, die das RTM-Bild zeigt, findet sich auch in dem Korrelationsbild wieder. Die langreichweitige Schwankung der Grauwerte in dem Korrelationsbild ist im wesentlichen auf die hellen Bereiche in dem RTM-Bild, d.h. auf die Inselkanten, zurückzuführen.

3 Experimentelles

3.1 Die Apparatur

Die Apparatur, an der die Untersuchungen durchgeführt wurden, ist von J.F. Wolf im Rahmen seiner Dissertation aufgebaut worden [47]. Der Edelstahlrezipient ist zur Abschirmung gegen Gebäudeschwingungen und Trittschall mit Stahlfedern an der Labordecke aufgehängt. Das Ultrahochvakuum wird mit einer Drehschieberpumpe, einer Turbomolekularpumpe und einer Ionengetterpumpe erzeugt. Optional können darüber hinaus eine Sublimationsgetterpumpe und eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kaltwand in Betrieb genommen werden. Ein Ventil ermöglicht die Abtrennung der Drehschieber- und Turbomolekularpumpe vom Rezipienten. Nach 36-stündigem Ausheizen bei ca. 450 K wird ein Basisdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ Pa erreicht. Die Messung des Drucks erfolgt mit einer Ionisationsdruckmeßröhre. Die Restgasanalyse wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer durchgeführt.

In Abb. 3.1 ist schematisch eine Aufsicht auf den zylinderförmigen Rezipienten dargestellt. Die Arbeitsebene ist mit einem Augerelektronenspektrometer (AES) mit Zylinderspiegel-

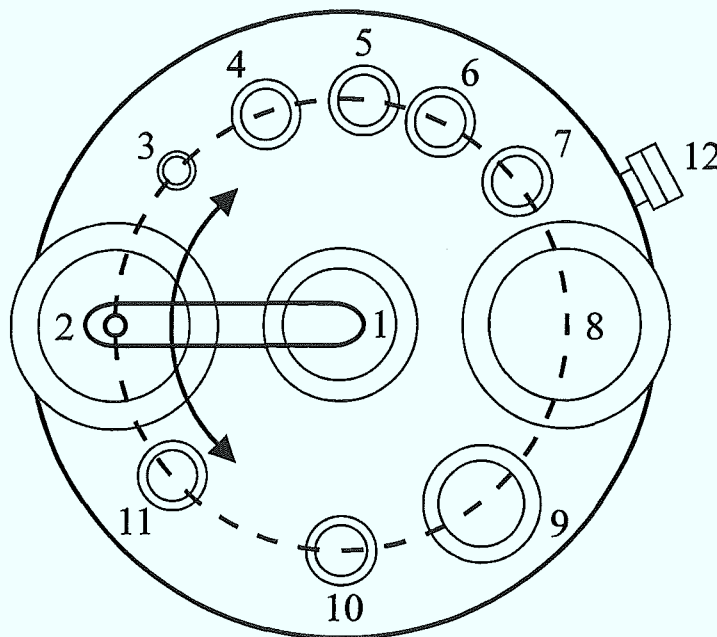


Abb. 3.1: Die Grafik zeigt schematisch eine Aufsicht auf den Rezipienten. An den nummerierten Positionen befinden sich kreisförmig um den Mittelpunkt angeordnet: (1) differentiell gepumpte Drehdurchführung, (2) Sicht-LEED, (3) frei, (4) Ionenkanone mit Gaseinlaß, (5) bis (7) frei, (8) Augerelektronenspektrometer, (9) Rastertunnelmikroskop, (10) frei, (11) Aufdampfofen, (12) Quadrupolmassenspektrometer. Die Probe, die am Ende des L-förmigen Manipulators befestigt ist, bewegt sich während der Drehung längs des gestrichelten Kreises und kann unter die einzelnen Komponenten gedreht werden.

analysator (CMA) ausgerüstet, einer Vorrichtung zur Beugung langsamer Elektronen (LEED), einer Ionenkanone zur Probenreinigung, einem Aufdampfofen und dem Rastertunnelmikroskop. Die verschiedenen Komponenten sind, nach unten gerichtet, auf einem Kreis um den Mittelpunkt der oberen Abdeckung des Rezipienten angebracht. In der Mitte ist an einer differentiell gepumpten Drehdurchführung ein L-förmiger Arm montiert, der in der Arbeitsebene um 360° gedreht werden kann. An dem Manipulatorarm ist ein Kryostat befestigt, an dessen Ende die Probe mit der zu untersuchenden Fläche nach oben montiert ist. Die Probe durchläuft bei einer Drehung den Kreis, auf dem die Analysegeräte, die Ionenkanone und der Aufdampfofen angeordnet sind, so daß sie unter jede der Komponenten gedreht werden kann. In allen Positionen ist es möglich, die Probe mit flüssigem Helium bis auf Temperaturen um 30 K einzukühlen. Wegen der direkten Kopplung zwischen dem Kryostat und der Probe ist das System anfällig gegenüber Schwingungen. Insbesondere das während der Kühlung strömende Heliumgas verursacht Störungen, so daß die Substratoberfläche bei eingekühlter Probe nicht mehr atomar aufgelöst werden kann. Eine Elektronenstoßheizung erlaubt es die Probe bis auf Temperaturen oberhalb von 1300 K zu heizen. Die Probentemperatur wird mit einem NiCr-Ni Thermoelement gemessen.

Die Apparatur ist mit einem RTM vom Besocke-Typ ausgestattet [48], das in einem Temperaturbereich zwischen 30 K und 450 K arbeitet. Die minimale Rasterzeit, die zur Aufnahme eines RTM-Bilds benötigt wird, liegt bei ungefähr 90 s. Die kleinste Rasterweite des RTM's beträgt ca. 10 Å und die größte etwa 5500 Å. Es wurden Tunnelströme im Bereich zwischen 1 nA und 5 nA sowie negative und positive Tunnelspannungen zwischen 0,05 V und 1,0 V benutzt. Die Probe war bei den Messungen geerdet. Bei Raumtemperatur wurde mit dem RTM regelmäßig eine atomare Auflösung der Oberfläche erreicht. Die RTM-Experimente wurden ausschließlich im Konstant-Strom-Modus durchgeführt. Zwischen der Deposition und dem Beginn der RTM-Untersuchungen lag ein Zeitraum von typischerweise 1 h bis 2 h.

Die Bildverarbeitung erlaubt eine Aufnahme der 512×512 Pixel großen RTM-Bilder in drei verschiedenen Modi. Ein „undifferenziert“ aufgenommenes Bild entspricht einer Grauwertdarstellung der Regelspannung U_z des Z-Piezos als Funktion der x- und y-Koordinate. In einem solchen Bild werden Bereiche gleicher Höhe durch denselben Grauwert repräsentiert. Dieser Aufnahmemodus ist nötig, wenn man in den RTM-Bildern die Höhen von Objekten, z.B. die Höhen von Inseln und Stufen, vergleichen will. Neben dem undifferenzierten Modus gibt es die „differenzierte“ Aufnahme, die einer Grauwertdarstellung der Ableitung $\partial U_z / \partial x$ als Funktion der x- und y-Koordinate entspricht. Da die Rasterbewegung von links nach rechts verläuft, werden in einem solchen Bild Bereiche, die von links nach rechts ansteigen, hell dargestellt und Bereiche, die von links nach rechts abfallen, dunkel. Die Bilder scheinen von der linken Seite her beleuchtet zu werden. Der Vorteil differenziert aufgenommener Bilder liegt darin, daß sie besonders kontraststark sind. Der Nachteil ist, daß die Höheninformation bei dieser Aufnahmeart verloren geht. Der dritte

Aufnahmemodus stellt eine Mischform zwischen den beiden anderen Modi dar und wird im weiteren als „schwach differenziert“ bezeichnet.

3.2 Die Präparation des Kupfersubstrats

Als Substrat diente ein Cu(100)-Einkristall, der einen Durchmesser von 9 mm und eine Dicke von 3 mm besaß. Der Kristall wurde mit Röntgen-Rückstreuung auf $0,1^\circ$ genau in die [011]-Richtung orientiert. Dieser Fehlorientierung entspricht eine mittleren Terrassenbreite von etwa 1000 Å.

Vor dem Einbau wurde der Kupferkristall in einem Gasstrom aus 96 % Argon und 4 % Wasserstoff bei ca. 1000 K mehrere Stunden geglüht, um die Schwefelkonzentration zu reduzieren. Nach dem Einbau ist der Kristall im Ultrahochvakuum durch zyklisches Ionenätzen und Heizen gereinigt worden. Der Ionenbeschuß der Probe erfolgte mit Ne^+ -Ionen der Energie 1,6 kV bei einem Probenstrom zwischen 1,5 µA und 3,5 µA und einem Druck von $2,0 \cdot 10^{-4}$ Pa. Die durch das Ionenätzen entstandenen Defekte wurden durch das Anlassen des Kristalls auf 1020 K ausgeheilt. Die Sauberkeit der Probenoberfläche ist in einem ersten Schritt mit Augerelektronenspektroskopie untersucht worden. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt elementabhängig zwischen 0,2 % und 2 % einer Monolage. Die Rastertunnelmikroskopie erfordert im allgemeinen reinere Oberflächen, so daß nach Erreichen der Nachweisgrenze der Augerelektronenspektroskopie das RTM für die weitere Kontrolle der Sauberkeit eingesetzt wurde. Verunreinigungen lagern sich bevorzugt an den Stufenkanten an. Infolgedessen beobachtet man Knicke und scharfe Spitzen im Stufenverlauf. Ein Kriterium für eine saubere Oberfläche ist deshalb ein weitgehend ungestörter Stufenverlauf. Die Reinigungsprozedur wurde solange fortgesetzt, bis die Verunreinigungen auf ein für die Untersuchungen akzeptables Maß reduziert worden waren. Vor jedem Tunnelexperiment wurden routinemäßig zwischen fünf und zehn Reinigungszyklen durchgeführt.

3.3 Die Deposition des Mangans

Die Deposition des Mangans erfolgte mit einer wassergekühlten Knudsen-Zelle, die für einen senkrechten Einbau entsprechend modifiziert worden war. Als Aufdampfgut wurde hochreines Mangan mit einem Reinheitsgrad von 99,99 % verwendet. Das Mangan wurde aus einem Graphittiegel aufgedampft, dessen Temperatur mit einem Thermoelement kon-

trolliert und auf ± 2 K konstant gehalten wurde. Um eine Verunreinigung aus dem Aufdampfofen zu verhindern, ist der Ofen 12 h bei 1250 K ausgegast worden. Während der Deposition war der Druck kleiner als $2 \cdot 10^{-8}$ Pa. Die Depositionsraten lagen zwischen 0,1 und 0,5 Monolagen/min.

Die Menge des aufgedampften Mangans wurde mit LEED und dem RTM bestimmt. Im weiteren wird die Anzahl der pro Oberflächengitterplatz deponierten Manganatome als *Bedeckung* bezeichnet. Eine Bedeckung von einer Monolage (ML) entspricht der Atomdichte der Cu(100)-Fläche ($1,53 \cdot 10^{15}$ Atome/cm²). Aus früheren Experimenten ist bekannt [15], daß sich bei der Deposition von Mangan auf Cu(100) bei Raumtemperatur eine c(2×2)-Oberflächenlegierung ausbildet. Die Überstruktureflecke sind erst bei Bedeckungen oberhalb von 0,3 ML Mn zu beobachten und sind bei 0,5 ML Mn am intensivsten ausgeprägt. Mit Hilfe dieser Bedeckungsabhängigkeit des Beugungsbilds konnte die Bedeckung mit LEED ermittelt werden, so daß es möglich war, die Verhältnisse des Mn(40 eV)- und Cu(60 eV)-Augerübergangs sowie des Mn(589 eV)- und Cu(920 eV)-Augerübergangs als Funktion der Bedeckung zu bestimmen. Hiermit ist dann die Bedeckung bei einem RTM-Experiment ermittelt worden, indem im Anschluß an die Untersuchung ein Augerelektronenspektrum aufgenommen wurde und die entsprechenden Augerübergangsverhältnisse ausgewertet wurden.

Unabhängig davon ist die Bedeckung auch mit dem RTM bestimmt worden. Die Experimente haben gezeigt, daß in dem untersuchten Temperaturbereich ein zweidimensionales Wachstum stattfindet und daß die Bedeckung mit der *Inselbedeckung* übereinstimmt (vgl. Kapitel 5.2.3). Letztere ist definiert als das Verhältnis F/A , wobei F die Gesamtinselfläche in einem Bereich der Fläche A ist. Daher konnte die Bedeckung im Submonolagenbereich durch Auswertung der Inselbedeckung bestimmt werden. Die Methode liefert eine *obere Grenze* für die Bedeckung, da das RTM Strukturen auf der Oberfläche im allgemeinen zu groß abbildet. Der damit verbundene Fehler nimmt mit fallender Inselgröße und deshalb mit fallender Bedeckung zu. Die Untersuchungen haben weiter ergeben, daß das RTM eingebaute Manganatome und Kupferatome unterschiedlich darstellt, d.h. Manganatome können in den RTM-Bildern von Kupferatomen unterschieden werden (vgl. Kapitel 5.1). Deshalb ist eine Abzählung eingebauter Manganatome möglich, so daß eine direkte Bestimmung der mittleren Anzahl der Manganatome pro Substratgitterplatz und damit der Bedeckung durchgeführt werden kann. Allerdings ist diese Auswertung auf einen Bereich $\Theta \leq 0,1$ ML Mn beschränkt, da nur hier die Dichte der eingebauten Manganatome für eine Abzählung ausreichend niedrig ist. Da Atome während des Zählens, insbesondere bei höheren Dichten, leicht übersehen werden können, liefert die Methode eine *untere Grenze* für die Bedeckung. Für $\Theta \leq 0,1$ ML Mn kann daher eine obere und untere Grenze für die Bedeckung abgeleitet werden, indem einerseits die Inselbedeckung ermittelt wird und ande-

rerseits das eingebaute Mangan gezählt wird. In diesem Bereich wurde die Bedeckung als Mittelwert zwischen der oberen und unteren Grenze bestimmt.

Die Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 300 K und 425 K durchgeführt. Die Bedeckungen lagen zwischen 0 und 1 ML Mn.

4 Struktur und Wachstum von Mangan auf Cu(100)

Im folgenden Kapitel werden die bisherigen Untersuchungen und Ergebnisse zum System Mn/Cu(100) vorgestellt. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Oberflächenlegierungen gelegt, die sich bei dem System ausbilden. Zunächst sollen kurz die Eigenschaften des Volumensystems Mangan-Kupfer und seiner Komponenten umrissen werden.

Mangan kristallisiert temperaturabhängig in vier kubischen Modifikationen. Die α -Phase ist bis zu einer Temperatur von 983 K stabil. Die komplexe Einheitszelle besitzt eine Gitterkonstante von 8,89 Å und enthält 58 Atome. Der Nächste-Nachbar Abstand variiert zwischen 2,24 Å und 3,00 Å, die Koordinationszahl liegt zwischen 12 und 16. Die β -Phase existiert in einem Temperaturbereich zwischen 983 K und 1352 K und enthält 20 Atome pro Einheitszelle. Der Nächste-Nachbar Abstand liegt zwischen 2,36 Å und 2,67 Å. Die γ - und die δ -Phase bezeichnen die kubisch-flächenzentrierte (kfz) und die kubisch-raumzentrierte (krz) Struktur. Die kfz-Phase besitzt einen Nächsten-Nachbar Abstand von 2,73 Å und ist bei Temperaturen zwischen 1352 K und 1416 K stabil. Die krz-Phase existiert in einem Temperaturbereich von 1416 K bis zum Schmelzpunkt bei 1519 K. Der Nächste-Nachbar Abstand beträgt 2,67 Å [49].

Kupfer kristallisiert in der kfz-Struktur mit einem Nächsten-Nachbar Abstand von 2,56 Å. Die Gitterfehlpassungen zwischen Kupfer und kfz-Mangan bzw. krz-Mangan liegen bei 6,2 % bzw. 4,1 %.

Das Volumenphasendiagramm des Systems Mangan-Kupfer zeigt, daß Mangan und Kupfer für alle Stöchiometrien mischbar sind. Geordnete Legierungen treten im Volumen nicht auf (Abb. 4.1).

Die Deposition von Mangan auf Cu(100) führt zur Ausbildung verschiedener Überstrukturen, abhängig von der Depositionstemperatur und Bedeckung (Abb. 4.2) [15]. Oberhalb von 270 K bilden sich Oberflächenlegierungen aus. Das Mangan wird dabei in einen oberflächennahen Bereich des Kupfersubstrats eingebaut, der auf ein bis wenige Lagen begrenzt ist. Im Gegensatz zu den Mangan-Kupfer Volumenlegierungen sind die Oberflächenlegierungen geordnet. Für Bedeckungen, die größer als 0,3 ML Mn sind, wird eine $c(2 \times 2)$ -Struktur beobachtet. Bedeckungen oberhalb von etwa 1 ML Mn und Depositionstemperaturen größer als 300 K führen zur Ausbildung einer $p2gg(4 \times 2)$ -Struktur. Entsprechend der C_{4v} -Symmetrie des Substrats existiert diese Struktur in zwei zueinander senk-

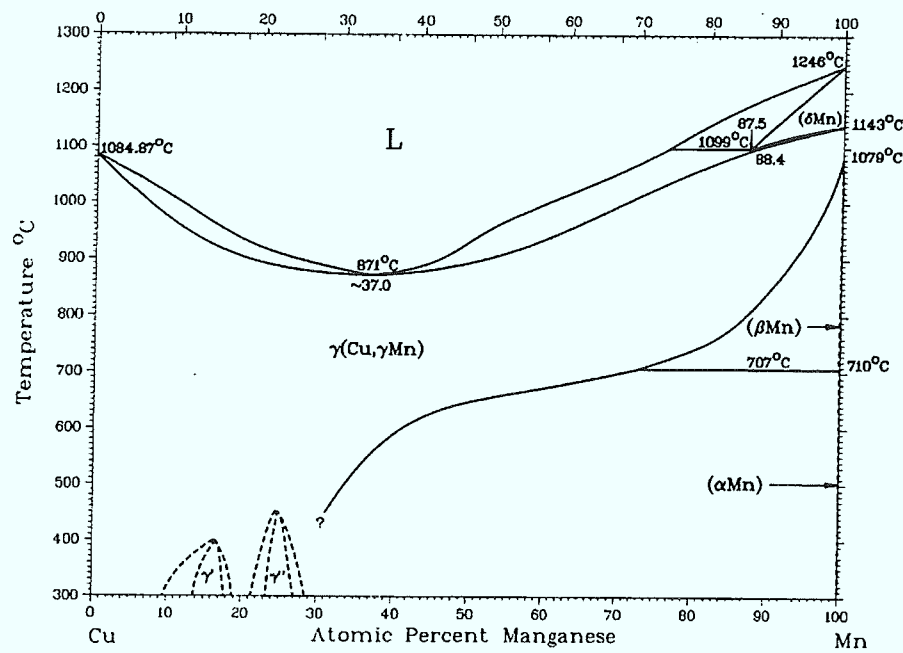


Abb. 4.1: Volumenphasendiagramm des Systems Mangan-Kupfer. Aus [50].

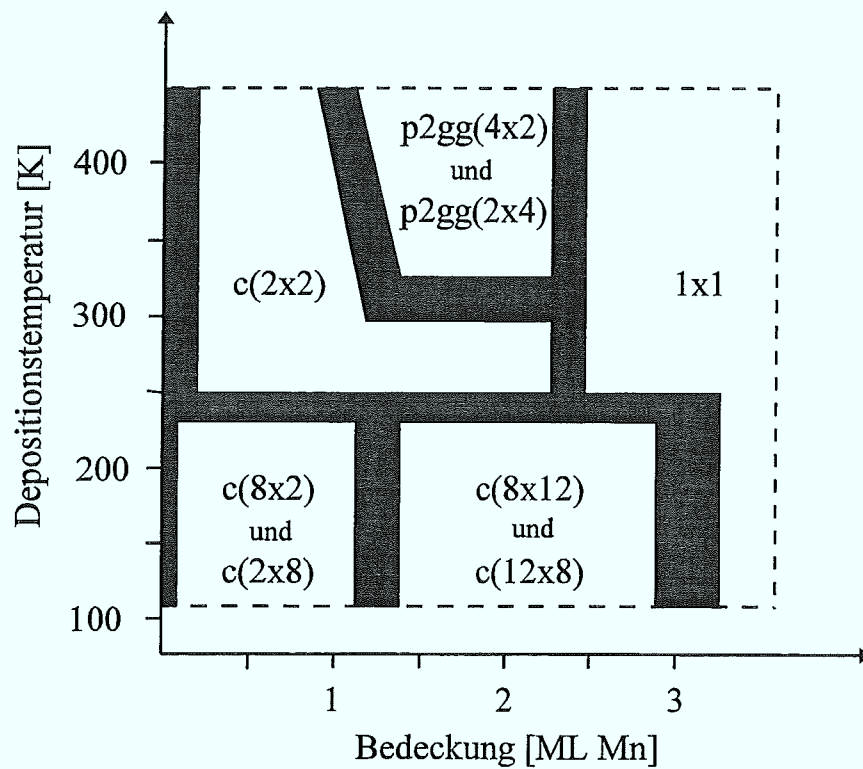


Abb. 4.2: Überstrukturen des Systems Mn/Cu(100) in Abhängigkeit von der Depositionstempertur und Bedeckung.

rechten Domänenorientierungen. Bei einer Substrattemperatur von 450 K setzt die Diffusion des Mangans in das Volumen ein. Die Deposition bei Temperaturen unterhalb von 270 K führt zu einem Wachstum des Mangans auf dem Kupfersubstrat, Einbau bzw. Legierungsbildung wird nicht beobachtet. Für Bedeckungen zwischen 0,2 ML Mn und 1,6 ML Mn bildet sich eine $c(8 \times 2)$ -Struktur aus, in der die Manganatome quasi-hexagonal auf dem Kupfersubstrat angeordnet sind [20]. Das Wachstum ist im Submonolagenbereich zweidimensional. Infolge von Verspannungen im Manganfilm entstehen bei höheren Bedeckungen Versetzungen, die ein lagenweises Wachstum verhindern und strukturell zur Ausbildung einer $c(12 \times 8)$ -Filmphase im Bereich zwischen 1,5 ML Mn und 2,8 ML Mn führen. Sowohl die $c(8 \times 2)$ - als auch die $c(12 \times 8)$ -Struktur treten in zwei senkrecht zueinander stehenden Domänenorientierungen auf. Die niedrigste Depositionstemperatur, bei der die beiden Überstrukturen noch erzeugt werden können, liegt bei 110 K. Im Gegensatz zu den Oberflächenlegierungen sind die Filmphasen metastabil, sie gehen bei einem Anlassen des Substrats auf Temperaturen oberhalb von 300 K irreversibel in die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung über.

Die $c(2 \times 2)$ -Struktur wurde erstmals von Binns und Norris beobachtet, die das System Mn/Cu(100) mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) und Augerelektronenspektroskopie bei Raumtemperatur untersucht haben [14]. Zur Erklärung der Struktur wurden zwei Modelle vorgeschlagen, wonach die Manganatome in einer $c(2 \times 2)$ -Anordnung entweder in vierfach koordinierten Muldenplätzen auf der Substratoberfläche lokalisiert sind, oder in die oberste Lage eingebaut sind. Jüngere Untersuchungen mit LEED und Augerelektronenspektroskopie haben gezeigt, daß die $c(2 \times 2)$ -Struktur eine Oberflächenlegierung ist [15]. Wuttig *et al.* haben die Struktur der $c(2 \times 2)$ im Rahmen einer LEED I/V-Untersuchung detailliert bestimmt [19]. Diese Methode erlaubt eine sehr präzise Strukturanalyse, mit der atomare Positionen bis auf etwa $1/100 \text{ \AA}$ genau ermittelt werden können. Im Zuge einer solchen Untersuchung werden die Intensitäten von LEED-Reflexen als Funktion der Elektronenenergie gemessen und mit den Spektren verglichen, die innerhalb einer volldynamischen Theorie für ein Strukturmodell berechnet worden sind. Das Modell wird solange modifiziert, bis die optimale Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Spektren gefunden worden ist. Die Analyse der $c(2 \times 2)$ -Struktur hat ergeben, daß die Legierung auf die oberste Lage begrenzt ist und zu gleichen Anteilen aus Mangan und Kupfer besteht, d.h. zur Erzeugung einer optimalen $c(2 \times 2)$ -Struktur sind 0,5 ML Mn nötig (Abb. 4.3). In der legierten Lage ist jedes Manganatom von vier Kupferatomen umgeben und umgekehrt. Die $c(2 \times 2)$ -Struktur besitzt eine ausgeprägte Korrugation der obersten Lage, die Manganatome sind um $(0,30 \pm 0,02) \text{ \AA}$ gegenüber den Kupferatomen nach außen verschoben. Tiefere Lagen weisen keine signifikante Korrugation auf. Der Kupfer-Kupfer

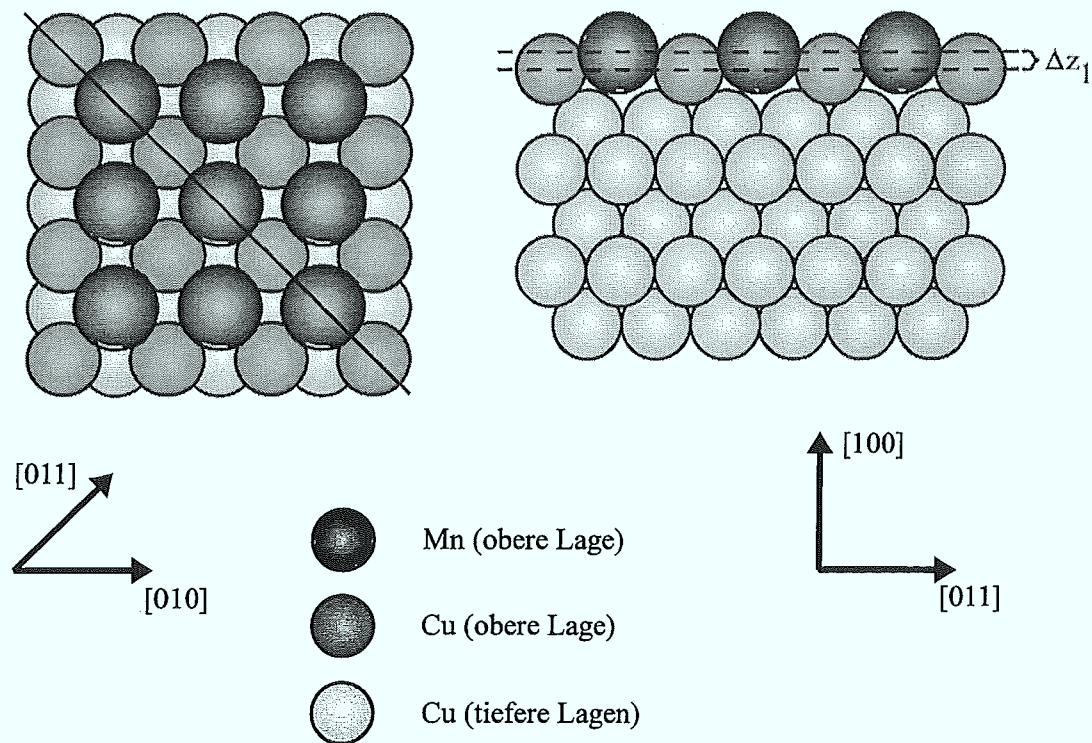


Abb. 4.3: Strukturmodell der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung. Links: Aufsicht, rechts: Seitenansicht eines Schnitts längs der $[011]$ -Richtung. Die Korrugation der obersten Lage beträgt $\Delta z_1 = (0,30 \pm 0,02) \text{ \AA}$.

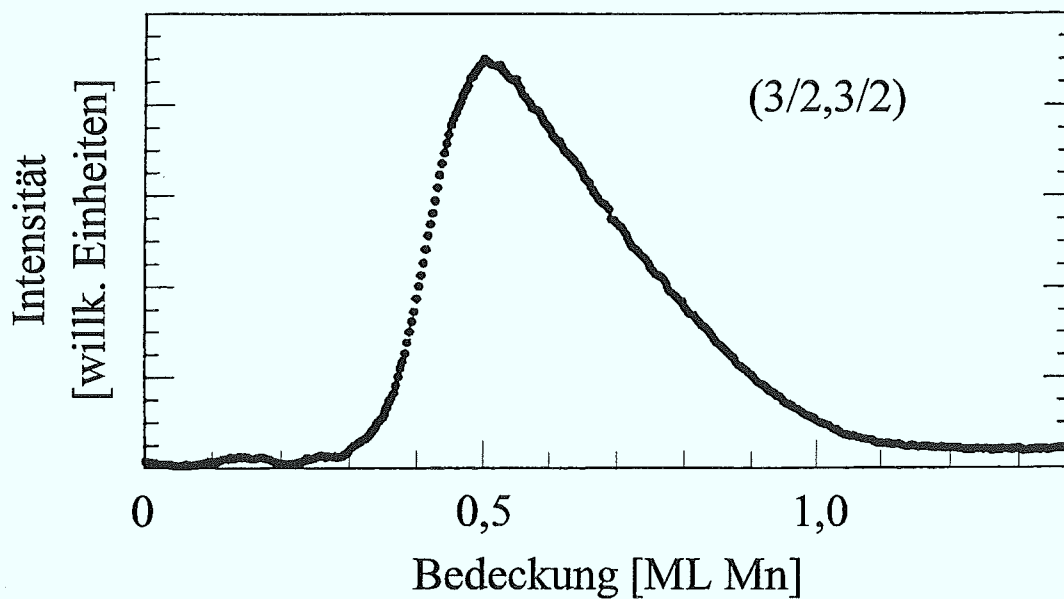


Abb. 4.4: LEED-Intensität des $(3/2, 3/2)$ -Reflexes als Funktion der Bedeckung für eine Depositionstemperatur von 300 K. Die Probe wurde von dem Elektronenstrahl unter einem Winkel von 45° getroffen, die Elektronenenergie betrug 100 eV.

Interlagenabstand entspricht im wesentlichen dem Volumenwert des Kupfers (1,81 Å). Gesamtenergieberechnungen ergaben, daß die Manganatome hohe magnetische Momente besitzen, die einerseits die Korrugation in der legierten Lage verursachen und andererseits die Oberflächenlegierung stabilisieren [51]. Experimentell wurde die Existenz des hohen magnetischen Moments von O'Brian und Tonner durch röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen nachgewiesen [52].

Die $p2gg(4\times 2)$ -Oberflächenlegierung ist im Gegensatz zu der $c(2\times 2)$ -Oberflächenlegierung noch nicht innerhalb einer LEED I/V-Analyse untersucht worden. Aufgrund der Bedeckung, bei der sich diese Struktur ausbildet, müssen mindestens zwei Lagen legiert sein. Die Entwicklung eines Strukturmodells wird durch den Umstand erschwert, daß die Zusammensetzung der legierten Schichten nicht genau bekannt ist. Van der Kraan und van Kempen haben die $p2gg(4\times 2)$ -Struktur auf der Grundlage einer RTM-Untersuchung diskutiert [17].

LEED-Experimente, bei denen die Intensitäten von $c(2\times 2)$ -Reflexen als Funktion der Bedeckung gemessen wurden, haben gezeigt, daß die Überstruktureflexe erst für Bedeckungen oberhalb von 0,3 ML Mn auftreten (Abb. 4.4) [15]. Demzufolge findet die Ausbildung der $c(2\times 2)$ -Oberflächenlegierung frühestens ab 0,3 ML Mn statt. Diese Beobachtung wurde als Hinweis auf eine mögliche Bedeckungsabhängigkeit des Manganeinbaus interpretiert. Für eine weitergehende Untersuchung der Thematik wurden von Jandeleit die LEED-Intensitäten an $c(2\times 2)$ -Reflexpositionen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für verschiedene Bedeckungen zwischen 0,1 ML Mn und 0,5 ML Mn gemessen (Abb. 4.5) [53]. Für Bedeckungen oberhalb von 0,3 ML Mn entspricht das Experiment einer konventionellen LEED I/V-Messung, da eine langreichweitige Ordnung existiert und somit auch Überstruktureflexe auftreten. Bei Bedeckungen unterhalb von 0,3 ML Mn, bei denen keine Überstruktureflexe zu beobachten sind, wurden die diffusen Intensitäten an den $c(2\times 2)$ -Reflexpositionen aufgenommen. Sowohl die Intensitäten der Überstruktureflexe als auch die diffusen Intensitäten enthalten Information über die Konfiguration der Atome. Spektren, die für verschiedene Bedeckungen an denselben Positionen des reziproken Raums aufgenommen wurden, sind im wesentlichen identisch, sofern die lokale Anordnung der Atome dieselbe ist. Falls also die Manganatome für Bedeckungen unterhalb von 0,3 ML Mn auf der Oberfläche des Substrats adsorbiert sind, so würde man für diesen Bedeckungsbereich einen anderen Verlauf der gemessenen Intensitäten erwarten, als für eine Bedeckung von 0,5 ML Mn, bei der die Manganatome nachweislich eingebaut sind und deshalb anders als adsorbierte Atome angeordnet sind. Ein qualitativer Vergleich der Spektren zeigt, daß die Kurvenverläufe für Bedeckungen oberhalb von 0,2 ML Mn gut übereinstimmen. Für 0,1 ML Mn läßt sich anhand des Kurvenverlaufs keine eindeutige Aussage ma-

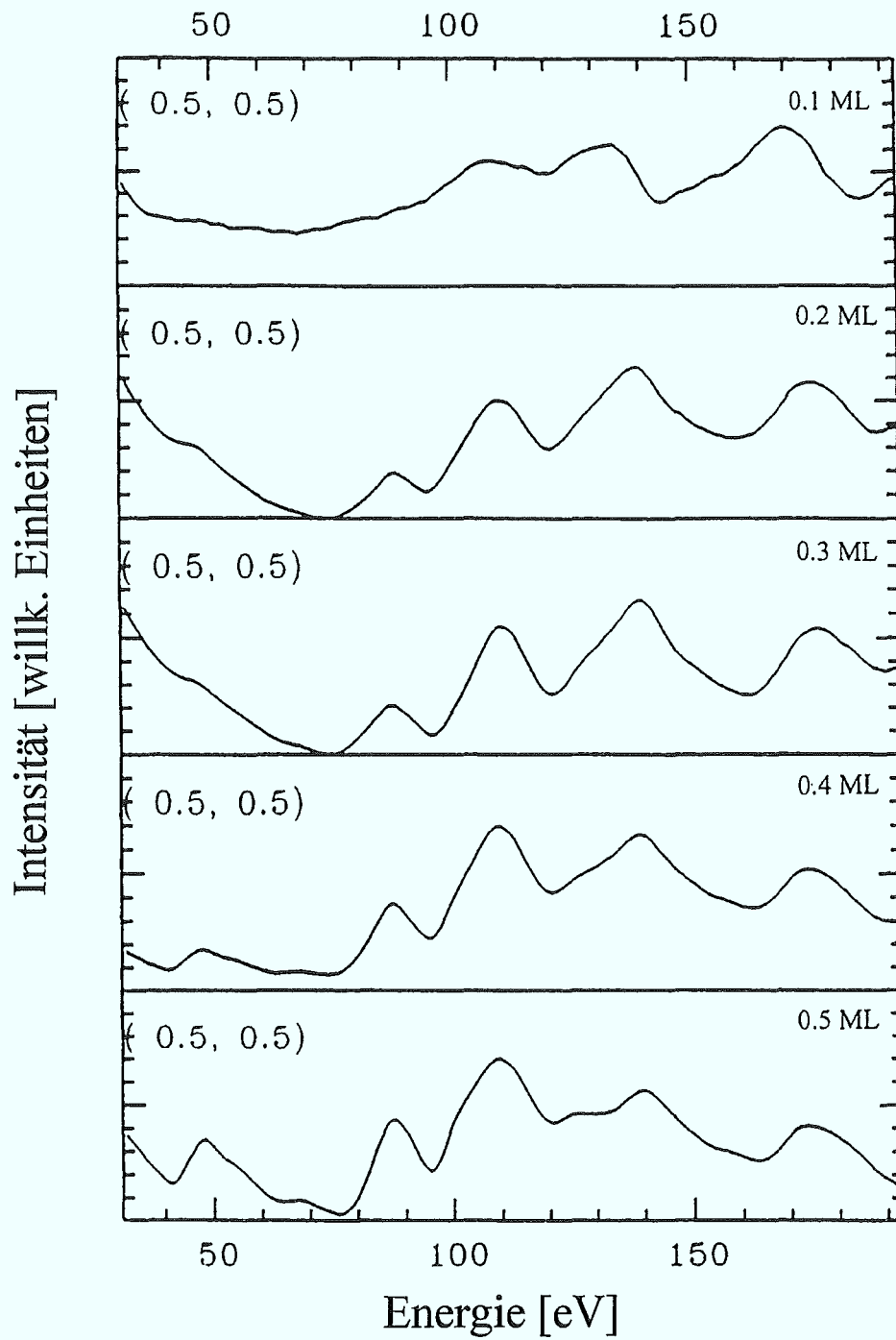


Abb. 4.5: Normierte LEED-Intensitäten an den Positionen der $(1/2, 1/2)$ -Reflexe als Funktion der Elektronenenergie für verschiedene Bedeckungen zwischen 0,1 ML Mn und 0,5 ML Mn. Die Depositionstemperatur betrug 300 K. Aus [53].

chen. Aus diesen Beobachtungen wurde gefolgert, daß das Mangan spätestens bei Bedeckungen um 0,2 ML Mn eingebaut sein muß. Da im Beugungsbild unterhalb von 0,3 ML Mn keine Überstruktureflexe auftreten, erfolgt der Einbau unkorreliert, so daß in diesem Bedeckungsbereich keine langreichweitige Ordnung existiert. Oberhalb von 0,3 ML Mn ordnen sich die eingebauten Manganatome und es bildet sich die $c(2 \times 2)$ -Struktur aus.

Die Struktur und Morphologie dünner Manganfilme auf Kupfer wurde mit dem RTM erstmalig von Poensgen untersucht [54]. Er deponierte bei verschiedenen Substrattemperaturen Mangan auf Cu(1,1,141), einer (100)-Oberfläche mit einer mittleren Terrassenbreite von etwa 180 Å. Dabei bilden sich auf den Terrassen Inseln aus. Eine Analyse der Inselgrößenverteilung nach der Deposition von 0,5 ML Mn bei 300 K ergab, daß die empirische Verteilung gut durch eine Log-Normalverteilung beschrieben wird, d.h. der Logarithmus des Inseldurchmessers ist normalverteilt. Dieses Ergebnis wurde als Folge einer dynamischen Koaleszenz gedeutet: Die Inseln wandern als Ganzes über die Oberfläche und wachsen beim Aufeinandertreffen zusammen. Ein solches Szenario führt zu einer Log-Normalverteilung der Inselgröße.

Noh *et al.* haben das System Mn/Cu(100) mit dem RTM bei Raumtemperatur für verschiedene Bedeckungen untersucht [16]. Sie berichten über die Adsorption von Mangan auf der Oberfläche bei kleinen Bedeckungen und einen Einbau des Mangans ab frühestens 0,1 ML Mn. Die durch die LEED I/V-Analyse von Wuttig *et al.* bestimmte hohe Korrugation von 0,30 Å wird von ihnen nicht bestätigt [19]. Sie leiten aus ihren Messungen für Mn/Cu(100) Hinweise für eine ähnliche Korrugation ab, wie sie im Fall der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung des Systems Pd/Cu(100) gefunden worden ist [55], und die um etwa eine Größenordnung kleiner ist als die von Wuttig *et al.* gefundene Korrugation.

Van der Kraan und van Kempen haben das System Mn/Cu(100) für verschiedene Bedeckungen und Depositionstemperaturen oberhalb von 270 K mit dem RTM, LEED und Augerelektronenspektroskopie untersucht [17]. Sie schlagen als Elementarprozeß der Legierungsbildung einen Platztauschmechanismus vor, bei dem ein Kupferatom der Substratoberfläche mit einem Manganatom den Platz tauscht. Ihre Messungen zeigen, daß die Korrugation der obersten Lage zwischen 0,2 Å und 0,4 Å liegt. Damit bestätigen sie im Gegensatz zu Noh *et al.* das von Wuttig *et al.* gefundene Ergebnis.

Neben Cu(100) dienten auch Cu(100)-Vizinalflächen als Substrate, um den Einfluß von Stufen auf die Legierungsbildung zu untersuchen. Niebuhr deponierte Mangan auf Cu(1,1,17), einer Oberfläche mit (100)-orientierten Terrassen und mit einem mittleren Stufenabstand von etwa 22 Å. Für dieses System bilden sich mit Ausnahme der $c(12 \times 8)$ -Struktur dieselben Überstrukturen aus, die auch für Mn/Cu(100) beobachtet werden [56]. Das Fehlen der $c(12 \times 8)$ -Struktur ist eine Folge der kleinen mittleren Terrassenbreite. Nie-

buhr findet für das System Mn/Cu(1,1,17) ein deutlich früheres Einsetzen der Legierungsbildung als für Mn/Cu(100). Der Einbau von Mangan setzt bereits bei Temperaturen oberhalb von etwa 170 K, d.h. Stufen begünstigen die Ausbildung der Oberflächenlegierungen.

5 Untersuchungen zur Legierungsbildung des Systems Mn/Cu(100)

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der RTM-Experimente vorgestellt, die zur Untersuchung der Legierungsbildung des Systems Mn/Cu(100) durchgeführt worden sind. In Kapitel 5.1 wird die Bedeckungsabhängigkeit des Manganeinbaus beschrieben. Die Kapitel 5.2 und 5.3 haben die Ordnung und die räumlichen Verteilung der eingebauten Manganatome zum Inhalt. In Kapitel 5.4 wird auf die Mobilität der Atome eingegangen. Die Morphologie der legierten Oberfläche wird in Kapitel 5.5 beschrieben. In Kapitel 5.6 werden die Untersuchungen zur Legierungsbildung bei hohen Bedeckungen und Temperaturen behandelt. Kapitel 5.7 beinhaltet eine Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

5.1 Der Einbau von Mangan

Die RTM-Bilder in den Abbildungen 5.1a bzw. 5.1b zeigen die Cu(100)-Oberfläche nach der Deposition von $(0,12 \pm 0,01)$ ML Mn bzw. $(0,38 \pm 0,04)$ ML Mn. Das Substrat wurde bei Raumtemperatur bedampft. Auf der Oberfläche sind Inseln zu erkennen, die vor der Deposition nicht existiert haben. Die mittlere Inselgröße ist im Fall der höheren Bedeckung größer. Die Inseln sind homogen über die Oberfläche verteilt. Lediglich in der Nähe der Stufenkanten treten auf der oberen und unteren Terrasse Verarmungszonen auf, d.h. Bereiche, in denen die Inseldichte reduziert ist. In Abb. 5.1c sind die Höhenprofile längs der beiden in Abb. 5.1b gestrichelten Geraden dargestellt, die eine Insel sowie eine Monostufe (Gerade I) bzw. eine Doppelstufe (Gerade II) schneiden. Ein Vergleich der Insel- und Stufenhöhen zeigt, daß die Inseln monoatomar hoch sind. Das zweidimensionale Wachstum belegt, daß für Temperaturen oberhalb von 300 K ein *Interlagenmassentransport* möglich ist, d.h. Atome die während der Deposition auf die Inseln aufgedampft werden, können die untere Terrasse erreichen, so daß auf den Inseln keine weitere Nukleation stattfindet. Dieser Wachstumsmodus wurde für alle untersuchten Bedeckungen, also für Bedeckungen von etwa 0,005 ML Mn bis 1,0 ML Mn, und für alle Depositionstemperaturen oberhalb von 300 K gefunden. Das Ergebnis ist im Einklang mit den Experimenten von van der Kraan und van Kempen [17], steht jedoch im Widerspruch zu den Untersuchungen von Noh *et al.* [16], die die Ausbildung von Inseln erst oberhalb von 0,1 ML Mn beobachteten.

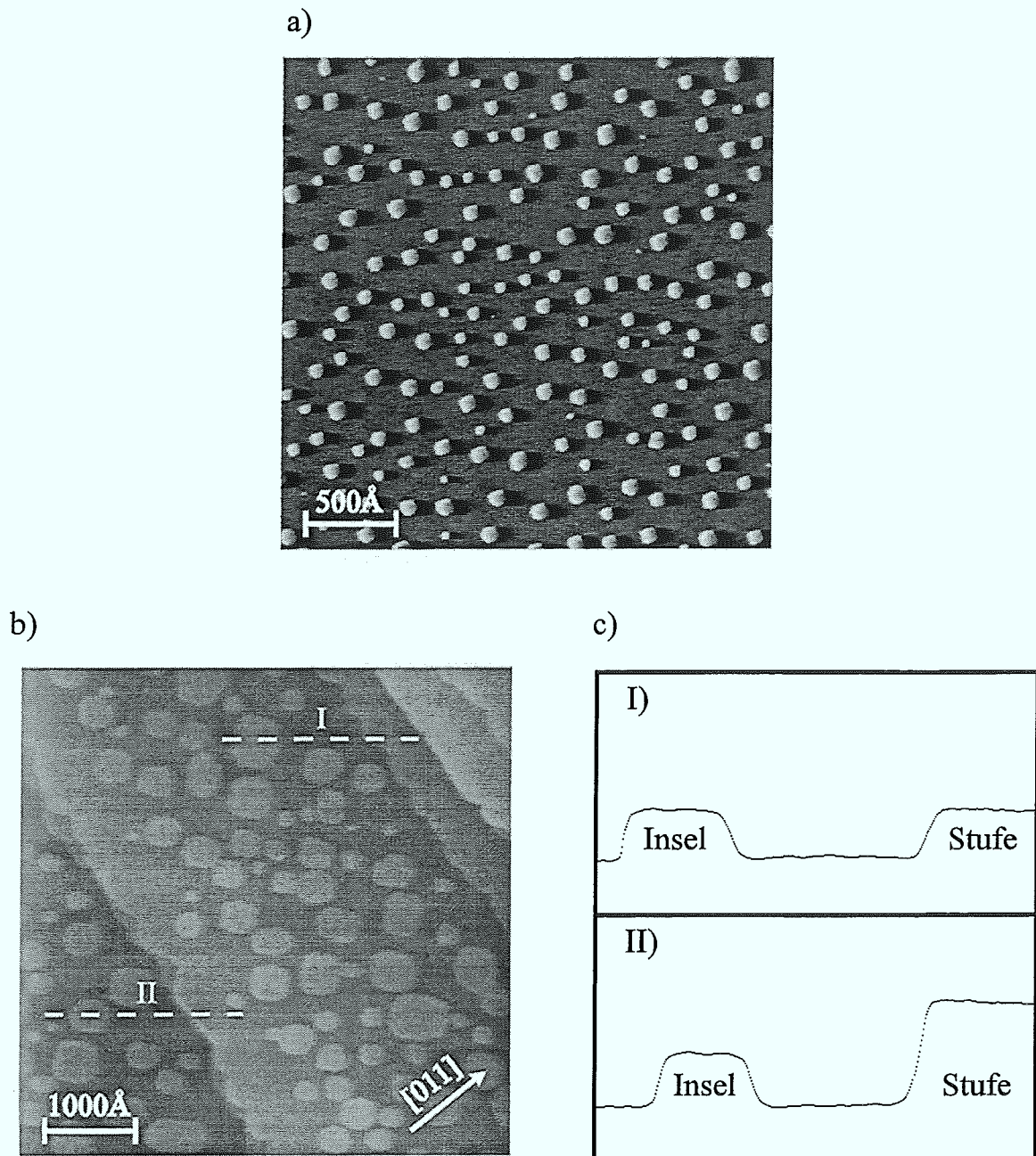


Abb. 5.1: (a) Rasterweite: $2750 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,30 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,12 \pm 0,01) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 (b) Rasterweite: $5500 \text{ \AA}$, Modus: undifferenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,25 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,38 \pm 0,04) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 Entlang der beiden gestrichelten Geraden wurden die in (c) abgebildeten Höhenprofile bestimmt.
 (c) Höhenprofile längs der beiden in (b) gestrichelt eingezeichneten Geraden. Gerade I schneidet eine Insel und eine Monostufe, Gerade II schneidet eine Insel und eine Doppelstufe.

RTM-Bilder mit kleineren Rasterweiten zeigen, daß es neben den Inseln andere Strukturen gibt, die lateral in etwa die Größe von Atomen besitzen und die sich wie kleine Erhöhungen abbilden. Diese Erhöhungen waren vor der Deposition nicht vorhanden. Sie kommen in hoher Dichte vor, sind völlig ungeordnet verteilt und sind sowohl auf der Terrasse als auch auf den Inseln lokalisiert (Abbildungen 5.2a und b). Auffällig ist, daß sie innerhalb eines RTM-Bilds alle dieselbe laterale Ausdehnung und Form besitzen. Beides ist im wesentlichen unabhängig von den Tunnelparametern: Für Tunnelströme zwischen 1 nA und 20 nA sowie Tunnelspannungen zwischen $\pm 0,05$ V und $\pm 1,0$ V ändert sich die Darstellung der Erhöhungen durch das RTM praktisch nicht. Hingegen beobachtet man eine deutliche Abhängigkeit von der Geometrie der Tunnelspitze. Sie beeinflusst sowohl die laterale Größe als auch die Form, wie die RTM-Bilder in Abb. 5.3 zeigen. Während in Abb. 5.3a die Erhöhungen als rund abgebildet werden und in etwa über vier Gitterplätze ausgedehnt sind, besitzen sie in Abb. 5.3b bei annähernd gleicher lateraler Größe eine eher elliptische Form. Dabei ist die längere Seite, in eine nicht ausgezeichnete Richtung orientiert. Die schärfsten Spitzen ermöglichen eine Darstellung, in der die Erhöhungen in etwa über einen Gitterplatz ausgedehnt sind, wie z.B. in Abb. 5.3c. Deshalb werden sie als *einzelne, ungeordnete Atome* identifiziert. Diese Deutung ist konsistent mit der uniformen Größe der Er-

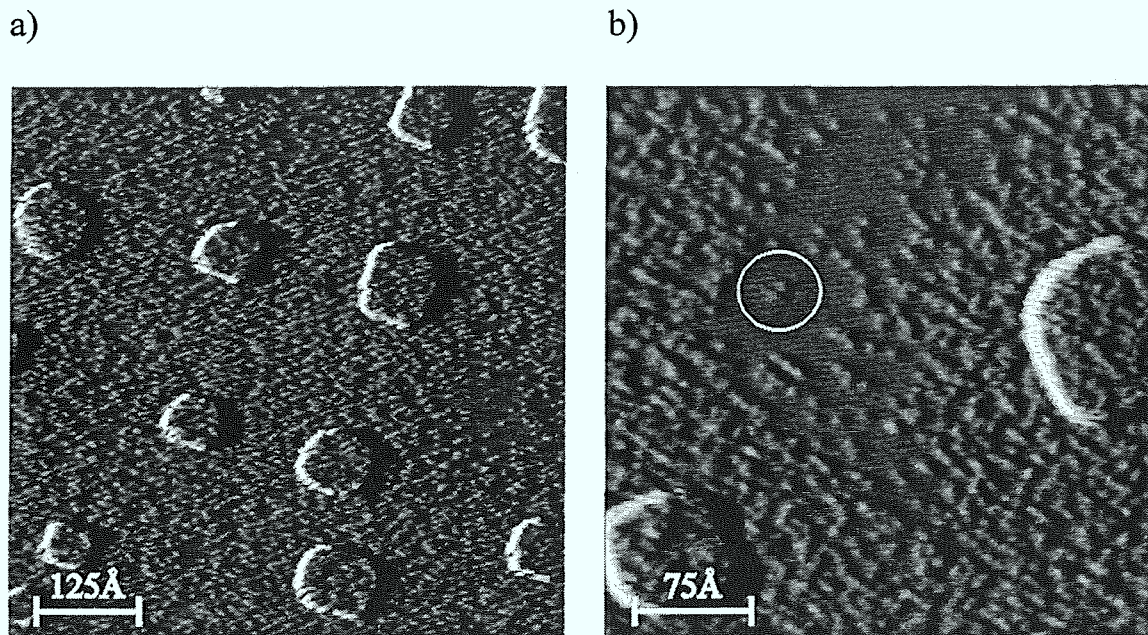


Abb. 5.2: (a) Rasterweite: 700 Å, Modus: differenziert, $I_T = 1,0$ nA, $U_T = -0,30$ V; Bedeckung: $(0,09 \pm 0,01)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.
 (b) Rasterweite: 350 Å, Modus: differenziert, $I_T = 2,0$ nA, $U_T = -0,30$ V; Bedeckung: $(0,12 \pm 0,01)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.
 Die RTM-Bilder zeigen Inseln und kleine Erhöhungen. Letztere befinden sich auf der Terrasse sowie auf den Inseln. In (b) liegen zwei dieser Erhöhungen innerhalb des weiß umrandeten Kreises.

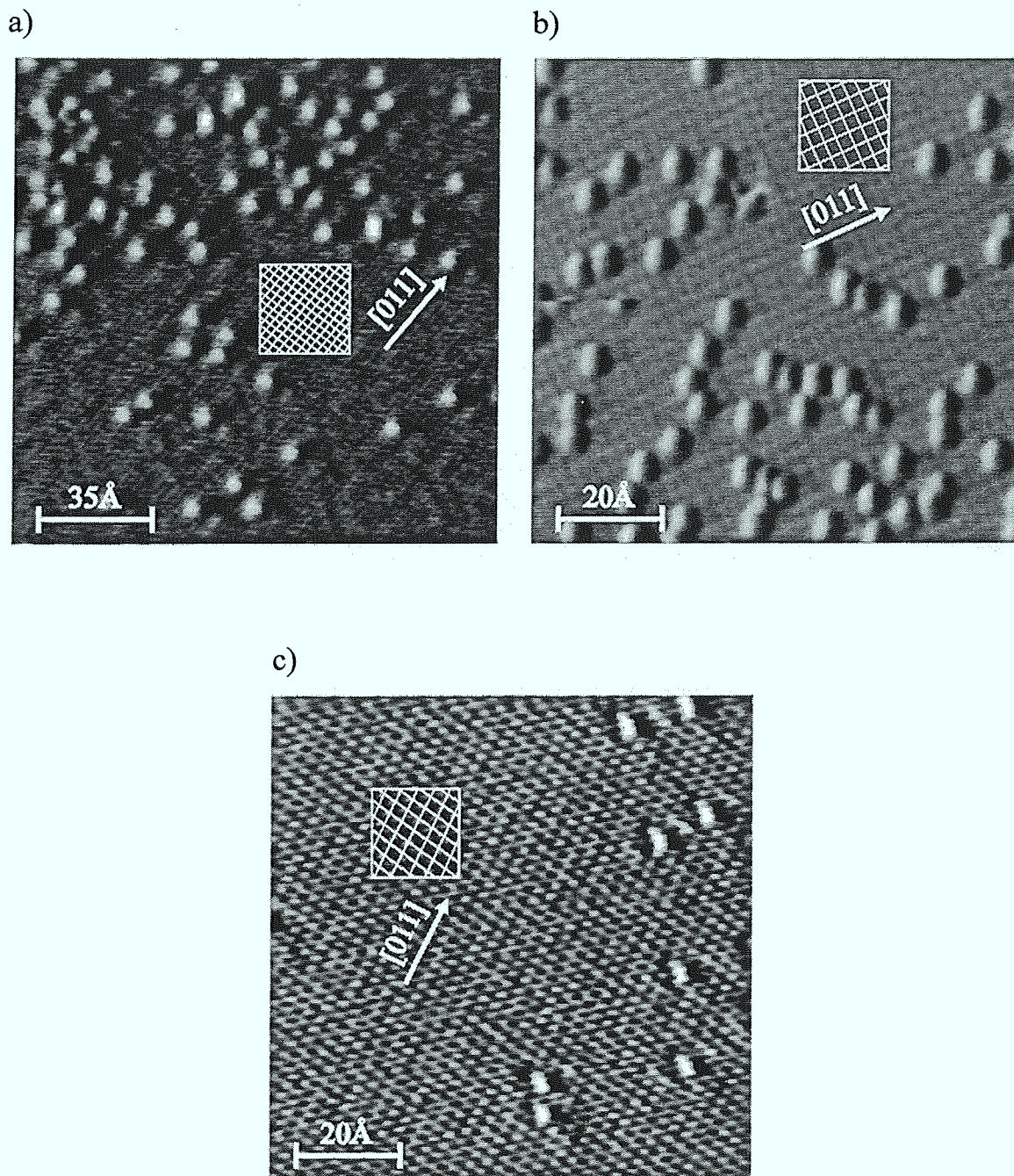


Abb. 5.3: (a) Rasterweite: 180 Å , Modus: differenziert, $I_T = 15,0\text{ nA}$, $U_T = -0,31\text{ V}$; Bedeckung: $(0,027 \pm 0,003)\text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 (b) Rasterweite: 90 Å , Modus: differenziert, $I_T = 1,0\text{ nA}$, $U_T = -0,30\text{ V}$; Bedeckung: $(0,051 \pm 0,005)\text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 (c) Rasterweite: 90 Å , Modus: differenziert, $I_T = 30,0\text{ nA}$, $U_T = -0,31\text{ V}$; Bedeckung: $(0,027 \pm 0,003)\text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 Die Bilder zeigen, wie die Erhöhungen für verschiedene Spitzengeometrien von dem RTM dargestellt werden. Ein Teil des Substratgitters ist markiert.

höhungen.

Der Nachweis, daß die Erhöhungen einzelne Atome sind, läßt offen, ob sie auf der Oberfläche adsorbiert, oder im Hinblick auf die Legierungsbildung in die Oberfläche eingebaut sind. Auch ist nicht bekannt, ob es sich um Kupfer- oder Manganatome handelt. Falls die Erhöhungen eingebaute Atome sind, ist eine Interpretation als eingebaute Manganatome naheliegend, da die Erhöhungen vor der Deposition nicht existiert haben. Stellen die Erhöhungen hingegen adsorbierte Atome dar, dann können es entweder deponierte Manganadatome sein oder Kupferadatome, die infolge eines Mn/Cu-Platztauschprozesses an die Oberfläche gelangt sind. Die Klärung der Frage, ob die Erhöhungen adsorbierte oder eingebaute Atome sind, trägt daher auch zu der Bestimmung ihrer chemischen Identität bei. Ein Kriterium zur Unterscheidung zwischen Einbau und Adsorption ist die Mobilität der Atome. Die experimentell beobachtete Mobilität der Erhöhungen ist so gering, daß eine Abbildung mit dem RTM möglich ist. Für eingebaute Atome ist eine derart niedrige Mobilität durchaus plausibel. Anders verhält es sich für die Adatomdiffusion. Aus der Beobachtung, daß die $c(8 \times 2)$ -Filmphase für Depositionstemperaturen oberhalb von 110 K erzeugt werden kann, läßt sich ableiten, daß die Adatomdiffusion von Mangan auf Cu(100) spätestens bei 110 K merklich einsetzt. Breeman und Boerma haben die Einsatztemperatur der Selbstdiffusion auf Cu(100) zu 140 K bestimmt [57]. Aufgrund dieser niedrigen Einsatztemperaturen kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei den Erhöhungen um Adatome handelt. Die Mobilität von Mangan- und Kupferadatomen wäre bei Raumtemperatur so hoch, daß ihre Darstellung mit dem RTM unmöglich wäre. Daraus muß geschlossen werden, daß die Erhöhungen nicht auf der Oberfläche adsorbierte, sondern in die Oberfläche *eingebaute Atome* sind. Um diese Schlußfolgerung zu überprüfen, bietet es sich an, die Position der Erhöhungen relativ zum Substratgitter zu bestimmen, da Adatome und eingebaute Atome i.a. an unterschiedlichen Orten lokalisiert sein werden. Während die wahrscheinlichsten Plätze für adsorbierte Atome die vierfach koordinierten Muldenplätze sind, sind es für eingebaute Atome die regulären Gitterplätze. Das RTM-Bild in Abb. 5.4a zeigt die atomar aufgelöste Cu(100)-Oberfläche. Sowohl die Substratatomatome als auch die Erhöhungen sind zu erkennen. In Abb. 5.4b ist dasselbe RTM-Bild schematisch dargestellt. Das Substratgitter wird durch das Raster beschrieben und die Erhöhungen werden durch Kreise symbolisiert, deren Mitten durch Kreuze gekennzeichnet sind. Die schematische Grafik zeigt deutlich, daß die Erhöhungen den regulären Gitterplätzen zugeordnet werden können und nicht den Muldenplätzen. Da die Spitzegeometrie die laterale Größe und die Form der Erhöhungen beeinflußt, läßt sich einwenden, daß das Ergebnis zufällig sein könnte. Deswegen wurde die Position der Erhöhungen zusätzlich im Rahmen einer statistischen Auswertung ermittelt, die auf den RTM-Bildern verschiedener Versuchstage basiert. Dadurch ist gewährleistet, daß unterschiedliche Spitzegeometrien berücksichtigt werden. In Abb.

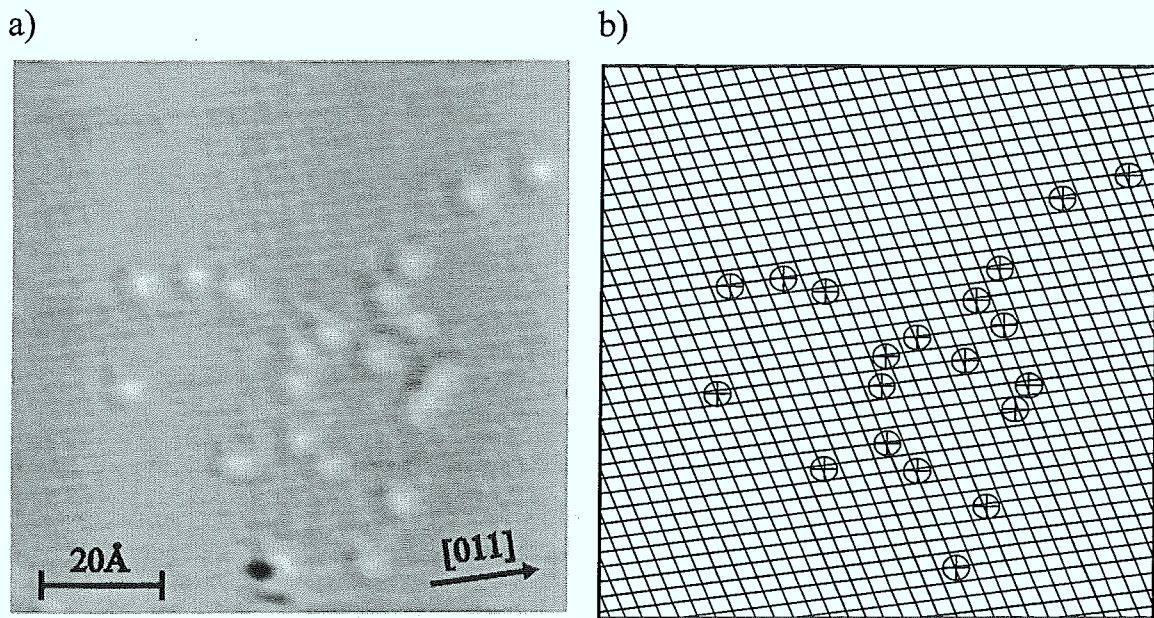


Abb. 5.4: (a) Rasterweite: 90 Å, Modus: undifferenziert, $I_T = 5,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,10 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,040 \pm 0,004) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K. (b) Schematische Darstellung der in (a) abgebildeten RTM-Aufnahme. Das Raster beschreibt das Substratgitter. Die Erhöhungen sind als Kreise dargestellt, deren Mitten durch Kreuze gekennzeichnet sind.

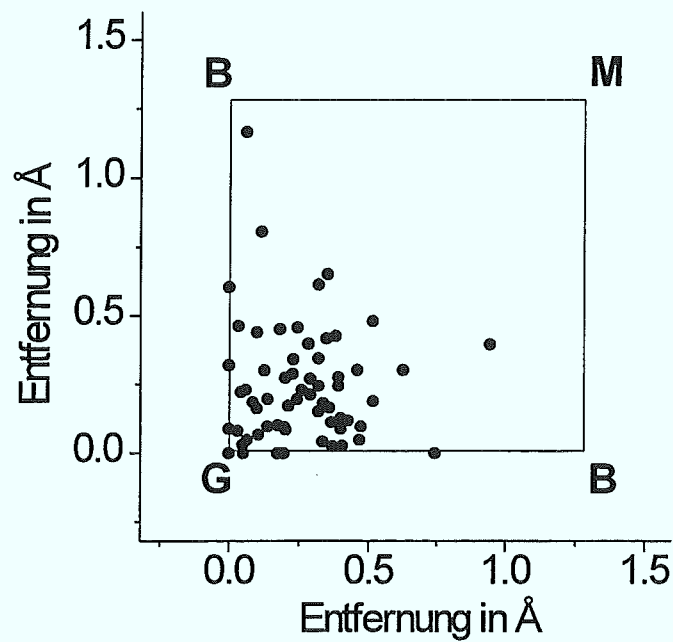


Abb. 5.5: Statistische Auswertung der Positionen, an denen sich die Erhöhungen befinden. Ausgewertet wurden 62 Ereignisse. G bezeichnet den regulären Gitterplatz, B den Brückenplatz und M den Muldenplatz.

5.5 ist dargestellt, an welchen Gitterpositionen die Erhöhungen in den ausgewerteten RTM-Bildern gefunden worden sind. Das Quadrat symbolisiert einen Ausschnitt der Cu(100)-Oberfläche, dessen Eckpunkte durch einen regulären Gitterplatz (G), einen Muldenplatz (M) und zwei Brückenplätze (B) gegeben sind. Die eingetragenen Punkte markieren die Positionen, an denen die Erhöhungen lokalisiert waren. Obwohl die Meßpunkte weit streuen, ist deutlich zu erkennen, daß sie um den regulären Gitterplatz und nicht um den Muldenplatz oder die Brückenplätze zentriert sind. Die statistische Auswertung bestätigt also das Ergebnis der qualitativen Untersuchung in Abb. 5.4. Interpretiert man vor diesem Hintergrund die Erhöhungen als adsorbierte Atome, dann müßten sich die Adatome auf den unwahrscheinlichen „on top“ Plätzen befinden. Die Feststellung, daß sich die Erhöhungen auf den regulären Gitterplätzen befinden, läßt daher nur den einen plausiblen Schluß zu: Die Erhöhungen stellen Atome dar, die in die Cu(100)-Oberfläche eingebaut sind. Dieser Einbau kann auch durch einen Vergleich zwischen der Höhe einer Monostufe und der vertikalen Ausdehnung der Erhöhungen nachgewiesen werden. In Abb. 5.6a ist eine RTM-Bild gezeigt, auf dem Erhöhungen in der Nähe einer Monostufe zu erkennen sind. Längs der gestrichelt eingezeichneten Linie, die zwei der Erhöhungen und die Monostufe schneidet, wurde das Höhenprofil bestimmt, das in Abb. 5.6b dargestellt ist. Die

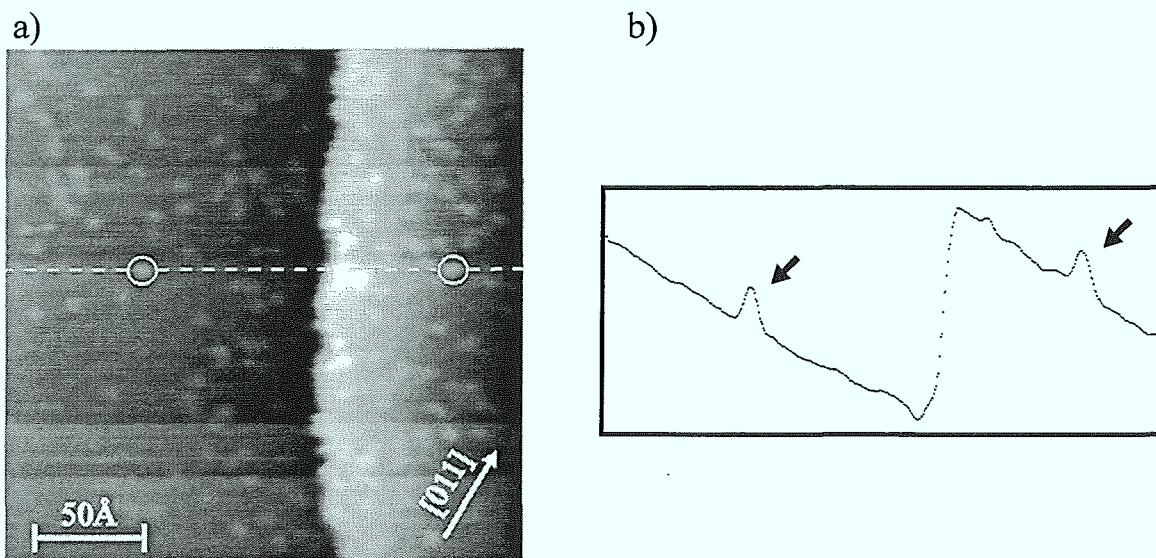


Abb. 5.6: (a) Rasterweite: 235 Å, Modus: undifferenziert, $I_T = 10,0$ nA, $U_T = -0,31$ V; Bedeckung: $(0,027 \pm 0,003)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K. Längs der gestrichelten Linie wurde das Höhenprofil in (b) bestimmt. Die Linie schneidet zwei Erhöhungen, die sich innerhalb der weißen Kreise befinden, sowie eine Monostufe.

(b) Höhenprofil entlang der gestrichelt eingezeichneten Geraden in (a). Die Gerade schneidet zwei Erhöhungen, die durch Pfeile markiert sind, und eine Monostufe. Der von links nach rechts abfallende Verlauf des Höhenprofils wird durch eine leichte Neigung des Substrats verursacht.

Analyse solcher Profile hat ergeben, daß die vertikale Ausdehnung der Erhöhungen praktisch unabhängig von den Tunnelparametern ist. Dieselbe Beobachtung wurde auch für die laterale Ausdehnung der Erhöhungen gemacht. Während letztere jedoch stark durch die Spitzegeometrie beeinflußt wird, ist die vertikale Ausdehnung der Erhöhungen im wesentlichen unempfindlich gegenüber einer Änderung der Spitzegeometrie. Das Profil in Abb. 5.6b zeigt, daß die Höhe der Monostufe deutlich größer ist als die der Erhöhungen. Da die Höhe von Monostufen bekannt ist ($1,81 \text{ \AA}$), kann die vertikale Ausdehnung der Erhöhungen bestimmt werden. Die Auswertung von 31 Erhöhungen ergab eine mittlere Höhe von $(0,28 \pm 0,05) \text{ \AA}$, die somit rund 6,5 mal kleiner ist als die Höhe einer Monostufe. Für Adatome ist ein so großer Unterschied nicht zu erwarten. Deshalb folgt auch aus diesem Ergebnis, daß die Erhöhungen nur als eingebaute Atome schlüssig interpretiert werden können.

Die Identifizierung der Erhöhungen als eingebaute Atome, erleichtert die Bestimmung der Atomsorte. RTM-Untersuchungen der Cu(100)-Oberfläche haben gezeigt, daß die Erhöhungen auf dem reinen Kupfersubstrat nicht vorhanden sind, d.h. sie treten erst nach der Deposition von Mangan auf. Daher kann es sich nur um *eingebaute Manganatome* handeln. Das ist in Einklang mit der Beobachtung, daß die Anzahl der Erhöhungen stetig mit der Menge deponierten Materials steigt, wie sich für Bedeckungen unterhalb von etwa 0,1 ML Mn auch quantitativ nachweisen läßt. In diesem Bedeckungsbereich ist der mittlere Abstand zwischen den Erhöhungen hinreichend groß, so daß ihre Dichte bestimmt werden kann. Dabei zeigt sich, daß die mittlere Anzahl der Erhöhungen pro Substratgitterplatz gut mit der Bedeckung übereinstimmt, die sich aus der mittels LEED durchgeführten Eichung ergibt.

Die RTM-Bilder in Abb. 5.2 belegen, daß das eingebaute Mangan sowohl auf der Terrasse als auch den Inseln lokalisiert ist, d.h. die Legierungsbildung findet auf der *gesamten Oberfläche* statt. Die kleinste Bedeckung, die untersucht worden ist, lag bei $(0,0033 \pm 0,0005) \text{ ML Mn}$. Bereits bei dieser Bedeckung wird der Einbau von Mangan beobachtet, wie das RTM-Bild in Abb. 5.7 veranschaulicht. Das veranlaßt zur Vermutung, daß der Einbau bei jeder noch so kleinen Bedeckung stattfindet, d.h. letztlich *bedeckungsunabhängig* ist.

Die experimentell bestimmte Höhe des eingebauten Mangans von $(0,28 \pm 0,05) \text{ \AA}$ stimmt gut mit dem von Wuttig *et al.* gefundenen Wert von $(0,30 \pm 0,02) \text{ \AA}$ für die Korrugation der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung überein [19]. Hinweise für eine kleinere Einbauhöhe, wie sie von Noh *et al.* vermutet wurde, sind nicht gefunden worden [16]. Das Ergebnis von Jandeleit, wonach der Einbau von Mangan unterhalb von 0,3 ML Mn einsetzt, kann bestätigt werden [53]. Die Identifizierung der Erhöhungen als eingebaute Manganatome steht im

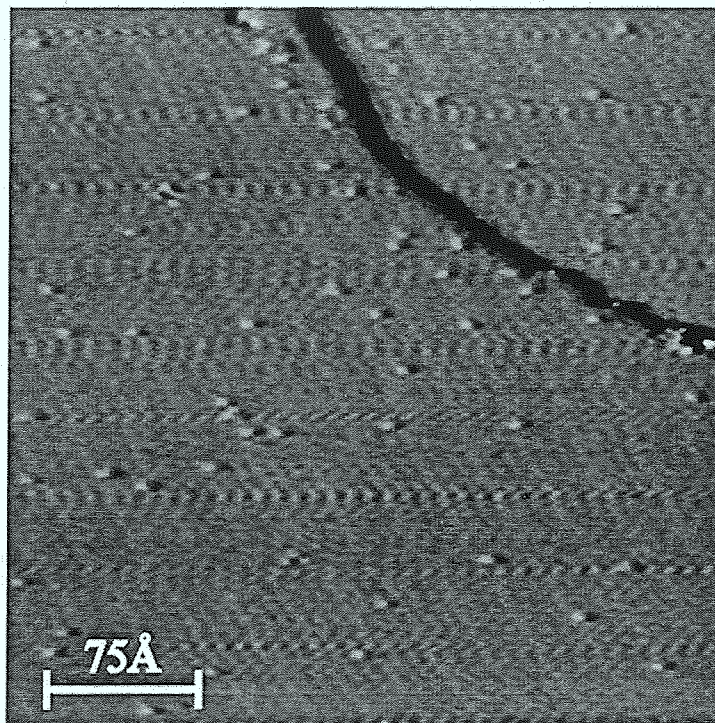


Abb. 5.7: Rasterweite: $350 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,24 \text{ V}$;
Bedeckung: $(0,0033 \pm 0,0005) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .

Widerspruch zu der Interpretation von [16], die die Erhöhungen als adsorbierte Atome bzw. Adatomgruppen gedeutet haben und deshalb auf einen bedeckungsabhängigen Einbau schließen, der frühestens oberhalb von $0,1 \text{ ML Mn}$ einsetzt.

Zum Abschluß dieses Kapitels kann festgehalten werden, daß das RTM zwischen eingebauten Kupfer- und Manganatomen unterscheiden kann. Dies ermöglicht eine Reihe interessanter Auswertungen, wie in späteren Kapiteln noch genauer ausgeführt wird, und ist eine notwendige Voraussetzung für die Untersuchung der Mechanismen der Legierungsbildung mit dem RTM. Die eingebauten Manganatome werden von dem RTM als kleine Erhebungen dargestellt. Sowohl die Terrasse als auch die nach der Deposition vorhandenen Inseln sind legiert. Der Einbau von Mangan findet bereits bei kleinen Bedeckungen statt (spätestens bei etwa $0,005 \text{ ML Mn}$) [58].

Bisher wurde nicht näher auf die Ordnung eingebauter Manganatome eingegangen. Das ist der Inhalt des folgenden Kapitels, in dem die Untersuchungen und Ergebnisse zu dieser Thematik ausführlich beschrieben werden.

5.2 Die Ausbildung der $c(2 \times 2)$ -Ordnung

Beugungsexperimente haben gezeigt, daß sich die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung erst oberhalb von etwa 0,3 ML Mn ausbildet. Unterhalb dieser Bedeckung werden keine Überstruktureflexe beobachtet, d.h. es gibt keine langreichweitige Ordnung [15]. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der RTM-Experimente beschrieben, die zur Untersuchung der Ordnung in den verschiedenen Bedeckungsbereichen durchgeführt worden sind.

5.2.1 Der Bedeckungsbereich unterhalb von 0,25 ML Mn

Die RTM-Bilder in Abb. 5.2 sind repräsentativ für Bedeckungen unterhalb von etwa 0,25 ML Mn. Sie weisen auf eine völlig ungeordnete Verteilung der eingebauten Manganatome hin. Da das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung in diesem Bedeckungsbereich Korrelationen zwischen den Manganatomen über kleinere Abstände nicht ausschließt, ist für eine quantitative Analyse mit dem RTM die Verteilung der Abstände zwischen den eingebauten Manganatomen untersucht worden. Genauer gesagt, wurde die empirische Verteilung $W(r)$ bestimmt, die der Wahrscheinlichkeit äquivalent ist, ein Manganatom zu finden, das im Abstand r mindestens ein Manganatom als *nächstgelegenen* Nachbarn besitzt. $W(r)$ ist eine diskrete Verteilung, da die möglichen Abstände r den Gitterabständen der Cu(100)-Oberfläche entsprechen und diese durch $r = a \cdot \sqrt{n^2 + m^2}$ ($n, m = 0, 1, 2, \dots$; $a = 2,56 \text{ \AA}$) gegeben sind. Hierbei ist die Änderung von einem Gitterabstand zum nächstgrößeren nicht konstant. Die Abstandsverteilung ist von der Ordnung der eingebauten Manganatome abhängig. Im Fall einer $c(2 \times 2)$ -Ordnung tritt nur ein einziger Abstand in der Verteilung auf, nämlich der Übernächste-Nachbar Abstand der Cu(100)-Oberfläche ($3,61 \text{ \AA}$). Dabei ist es unerheblich, ob sich die $c(2 \times 2)$ -Ordnung über die gesamte Oberfläche erstreckt, oder nur lokal auf einige kleine Bereiche begrenzt ist. Ist die Anordnung der eingebauten Manganatome hingegen unabhängig voneinander, d.h. gibt es keine Wechselwirkung zwischen den Atomen, dann ergibt sich eine charakteristische Verteilung $W_U(r)$, die mit größer werden den Abständen fällt (wobei allerdings abhängig von der Bedeckung lokale Maxima auftreten können) und deren Breite mit fallender Bedeckung zunimmt. Eine ausführliche Herleitung der Verteilungsfunktion $W_U(r)$ ist im Anhang, Kapitel 8.1, beschrieben.

Abb. 5.8a zeigt das Histogramm der Abstandsverteilung $W(r)$ für eine Bedeckung von 0,025 ML Mn. Da im Hinblick auf eine möglichst hohe Anzahl von Abständen die Raster-

weite der ausgewerteten RTM-Bilder nicht zu klein gewählt werden durfte, konnten die experimentell bestimmten Abstände infolge des Meßfehlers nicht den diskreten, zum Teil dicht zusammenliegenden Abständen der Cu(100)-Oberfläche zugeordnet werden. Aus diesem Grund wurde in Abb. 5.8a eine Darstellung mit äquidistanten Stützstellen gewählt. In Abb. 5.8b ist die theoretische Verteilung $W_U(r)$ dargestellt, wie sie für eine Bedeckung von 0,025 ML Mn im Fall einer unabhängigen Besetzung der Gitterplätze zu erwarten ist. Ein Vergleich beider Verteilungen bestätigt im wesentlichen die Vermutung einer *unabhängigen Anordnung* der eingebauten Manganatome. Lediglich im Bereich kleiner Abstände gibt es Abweichungen. Im experimentellen Fall ist die Anzahl kleiner Abstände gegenüber dem theoretischen Fall reduziert.

In Abb. 5.9 sind die analogen Verteilungen für eine Bedeckung von 0,12 ML Mn gezeigt. Hier erlaubten die Rasterweiten der ausgewerteten Bilder, daß die experimentell bestimmten Abstände den diskreten Abständen der Cu(100)-Oberfläche zugeordnet werden konnten. $c(2 \times 2)$ -Abstände sind durch grau dargestellte Säulen gekennzeichnet. Wie auch für kleinere Bedeckungen ähneln sich die experimentelle und theoretische Verteilung. In beiden Fällen kommen dieselben Abstände vor. Bei der theoretischen Verteilung nimmt die Besetzungswahrscheinlichkeit mit steigendem Abstand ab. Das gleiche trifft auch auf die empirische Verteilung zu, wenn man von dem kleinsten Abstand absieht. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Verteilungen besteht darin, daß im experimentellen Fall der Nächste-Nachbar Abstand der Cu(100)-Oberfläche ($2,56 \text{ \AA}$) praktisch nicht auftritt. Bei einer unabhängigen Verteilung von Atomen kommt gerade dieser Abstand am häufigsten vor. Vermutlich sind sogar die wenigen im Rahmen dieser Auswertung gezählten Nächsten-Nachbar Abstände auf den statistischen Fehler zurückzuführen, denn bei einer gezielten Suche bei sehr kleinen Rasterweiten wurde nie das Auftreten eines Nächsten-Nachbar Abstands registriert. Diese Beobachtung weist auf eine *repulsive Wechselwirkung* zwischen den Manganatomen auf Nächsten-Nachbar Plätzen hin. Im Hinblick auf die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung bei 0,5 ML Mn ist eine solche repulsive Wechselwirkung nicht unwahrscheinlich. Ein Vergleich beider Verteilungen in Abb. 5.9 zeigt außerdem, daß im experimentellen Fall die $c(2 \times 2)$ -Abstände erhöht auftreten. Dies gilt insbesondere für den Übernächsten-Nachbar Abstand ($3,61 \text{ \AA}$). Auf der anderen Seite ist die empirische Verteilung noch immer weit von der einer $c(2 \times 2)$ -Ordnung entfernt, für die ausschließlich der Übernächste-Nachbar Abstand vorkommen würde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für Bedeckungen unterhalb von 0,25 ML Mn die Manganatome im wesentlichen unabhängig voneinander verteilt sind. Allerdings beobachtet man bereits Korrelationen zwischen den Manganatomen, wie sie charakteristisch für

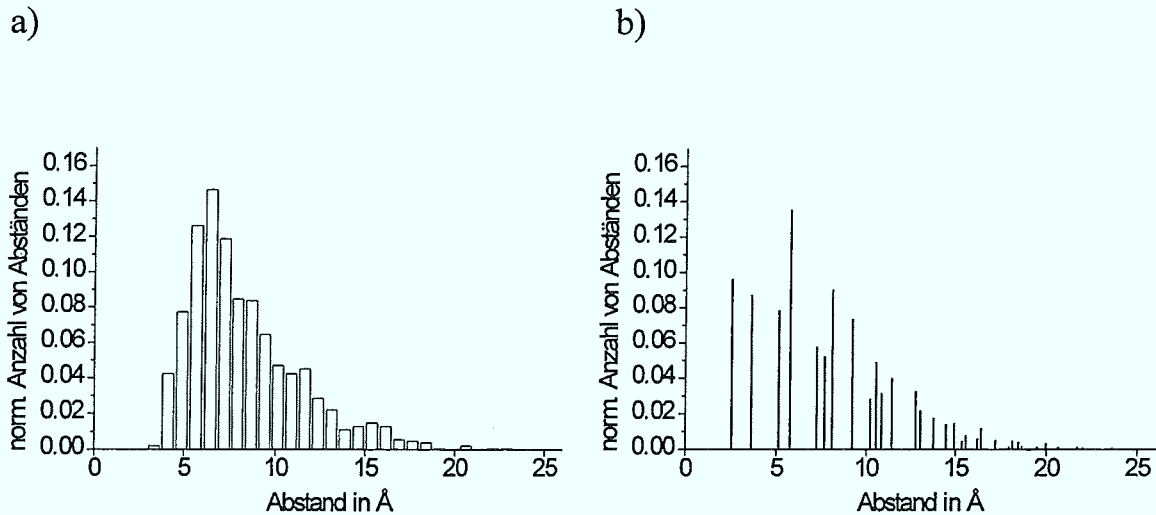


Abb. 5.8: Die Diagramme zeigen die empirische Verteilungsfunktion $W(r)$ (a) und die theoretische Verteilungsfunktion $W_U(r)$ (b) für eine Bedeckung von 0,025 ML Mn. Hinsichtlich der experimentell bestimmten Verteilung wurde eine einheitliche Intervallbreite gewählt. Die Verteilungen sind normiert. Zur Bestimmung von $W(r)$ wurden 656 Abstände gezählt.

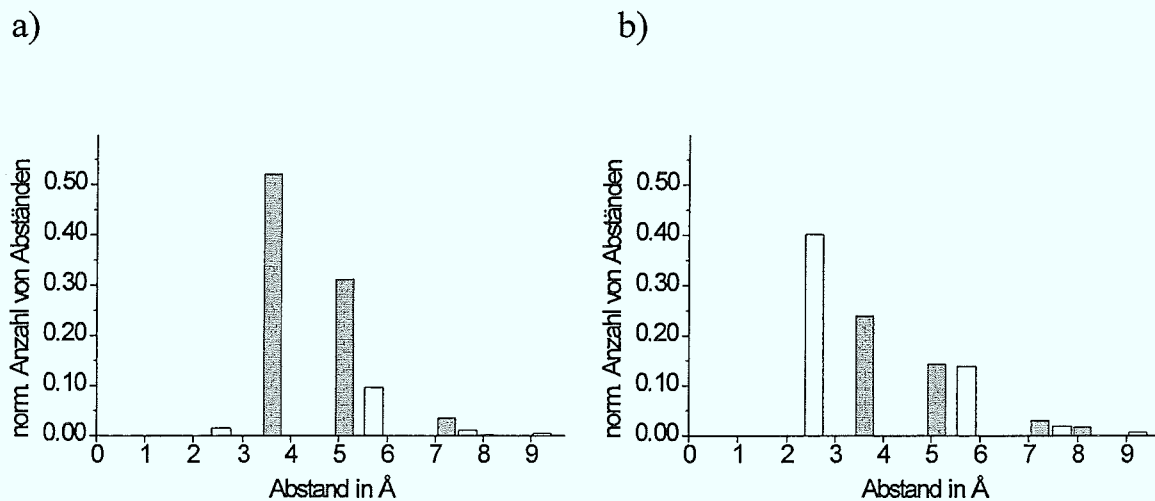


Abb. 5.9: Dargestellt sind die Diagramme der empirischen Verteilungsfunktion $W(r)$ (a) und der theoretischen Verteilungsfunktion $W_U(r)$ (b) für eine Bedeckung von 0,12 ML Mn. Abstände, die zwischen Teilchen mit $c(2 \times 2)$ -Ordnung vorkommen, sind durch graue Balken gekennzeichnet. Für (a) wurden die experimentell bestimmten Abstände den möglichen Abständen der Cu(100)-Oberfläche zugeordnet. Die Verteilungen sind normiert. Zur Ermittlung von $W(r)$ wurden 1087 Ereignisse berücksichtigt.

eine $c(2 \times 2)$ -Ordnung sind. Ein Beispiel hierfür ist das Fehlen des Nächsten-Nachbar Abstands zwischen den Manganatomen.

5.2.2 Der Bedeckungsbereich zwischen 0,25 ML Mn und 0,40 ML Mn

Die RTM-Bilder in den Abbildungen 5.10a und b mit Rasterweiten von $90 \text{ \AA}$ und $45 \text{ \AA}$ wurden aufgenommen, nachdem bei Raumtemperatur $(0,35 \pm 0,04) \text{ ML Mn}$ deponiert worden sind. Aus früheren Beugungsexperimenten ist bekannt, daß sich in diesem Bedeckungsbereich die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung ausbildet. Eine LEED-Untersuchung, die im Anschluß an das RTM-Experiment durchgeführt worden ist, bestätigte die $c(2 \times 2)$ -Ordnung der Atome. Die RTM-Bilder in Abb. 5.10 zeigen einen Ausschnitt der Oberfläche, in dem ein Teil einer Insel zu erkennen ist. Die helleren Bereichen in den Bildern stellen die Inselkante dar. Beide RTM-Bilder machen einen stark „verrauschten“ Eindruck: Es treten horizontale, unterschiedlich lange Streifen auf, die entlang der Rasterrichtung orientiert sind. Die Länge der meisten Streifen entspricht in etwa einem Atomdurchmesser,

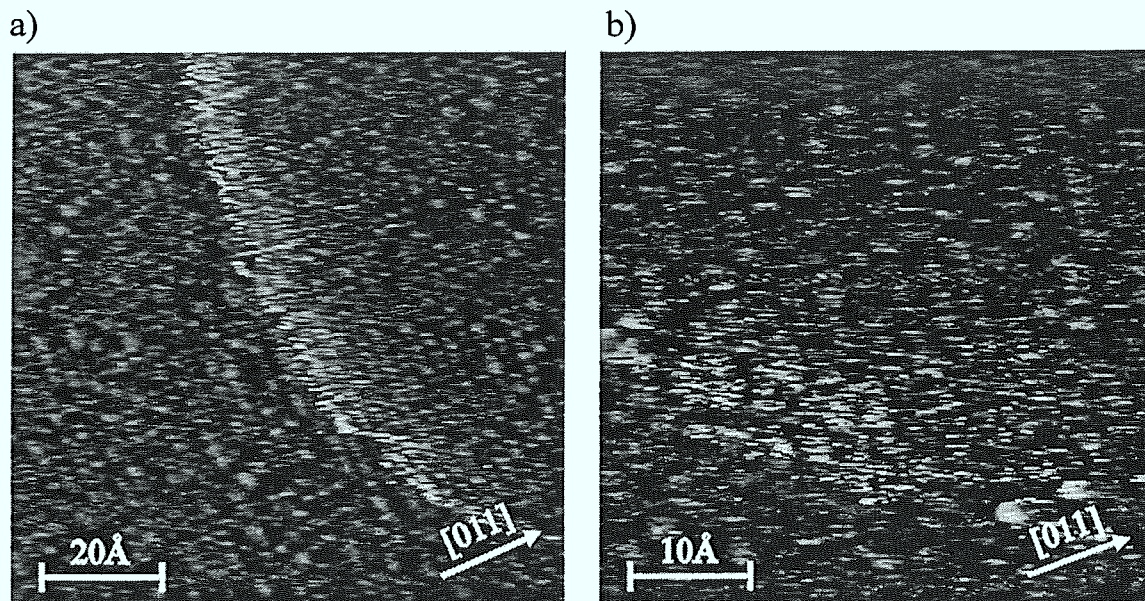


Abb. 5.10: (a) Rasterweite: $90 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 5,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,31 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,35 \pm 0,04) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 (b) Rasterweite: $45 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 5,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,31 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,35 \pm 0,04) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 Die Bilder sind repräsentativ für Bedeckungen zwischen $0,25 \text{ ML Mn}$ und $0,40 \text{ ML Mn}$. Das „Rauschen“ ist ein charakteristisches Merkmal für alle RTM-Bilder in diesem Bedeckungsbereich.

während die Ausdehnung in die vertikale Richtung deutlich kleiner ist. Vergleichbare Bilder wurden auch für andere Bereiche der Oberfläche beobachtet. Das „Rauschen“ war reproduzierbar und wurde auch für Spitzen mit stabilem Regelverhalten und bester Abbildungsqualität beobachtet. Untersuchungen bei verschiedenen Bedeckungen haben gezeigt, daß es charakteristisch für den gesamten Bereich zwischen etwa 0,25 ML Mn und 0,40 ML Mn ist.

Qualitativ ähnliche Bilder wurden von Dunphy *et al.* aufgenommen, die das System Schwefel auf Re(0001) mit dem RTM untersucht haben [46]. Sie führten ihre Beobachtung auf die Oberflächendiffusion von Schwefel Adatomen zurück. Die Adatome werden infolge ihrer Mobilität von dem RTM nur unvollständig abgebildet und treten deshalb als Streifen in den Bildern in Erscheinung. Damit sich die Diffusion im RTM so darstellt, muß die mittlere Verweildauer der Adatome auf den Gitterplätzen größenordnungsmäßig der Zeit entsprechen, die das RTM zum Abrastern einer Zeile benötigt. Im Fall des Systems Mn/Cu(100) ist es unwahrscheinlich, daß das „Rauschen“ in den RTM-Bildern seine Ursache in der Diffusion von Adatomen hat, da die Beweglichkeit der Adatome bei Raumtemperatur so hoch ist, daß sie nicht mit dem RTM in der beobachteten Weise abgebildet werden würden. Dies gilt sowohl für Kupfer- als auch Manganadatome. Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß die beobachtete Diffusion überhaupt nicht auf der Oberfläche stattfindet, sondern *innerhalb der legierten Lage*, und daß die „verrauschten“ RTM-Bilder ihre Ursache in der Mobilität *eingebauter Atome* haben. Im Vergleich zu Adatomen ist für eingebaute Atome eine niedrigere Beweglichkeit, wie sie Voraussetzung für eine Beobachtung mit dem RTM ist, durchaus plausibel. Damit bewegliche Atome durch das RTM streifenförmig abgebildet werden, muß die mittlere Verweildauer der Atome größenordnungsmäßig der Zeit entsprechen, die zum Abrastern einer Zeile nötig ist. Im Fall des bei den Untersuchungen verwendeten RTM's beträgt diese Zeit etwa $2 \cdot 10^{-1}$ s. In Kapitel 5.4 wird die Mobilität eingebauter Atome detailliert für die verschiedenen Bedeckungsbereiche diskutiert.

Um die Ordnung in dem Bedeckungsbereich um 0,35 ML Mn zu untersuchen, wurden für eine Reihe von RTM-Bildern die zugehörigen Korrelationsbilder ermittelt. Zwei repräsentative Beispiele sind in Abb. 5.11 gezeigt. Sie wurden für die in Abb. 5.10 dargestellten RTM-Bilder bestimmt. Die Korrelationsbilder basieren auf der Berechnung der Korrelationsfunktion $K(\mathbf{r}, t)$ nach Gleichung 2.50. Die Theorie dazu ist in Kapitel 2.4 ausgeführt. Hier sollen nur kurz die wichtigsten Punkte wiederholt werden. $K(\mathbf{r}, t)$ beschreibt die Korrelation zwischen Atomen für einen räumlichen Abstand $\mathbf{r}$ und einen zeitlichen Abstand t . Für ein RTM-Bild ist t nicht unabhängig von $\mathbf{r}$, sondern entspricht dem Zeitraum, den das RTM benötigt, um den Bereich zwischen dem Anfangs- und Endpunkt von $\mathbf{r}$ abzurastern.

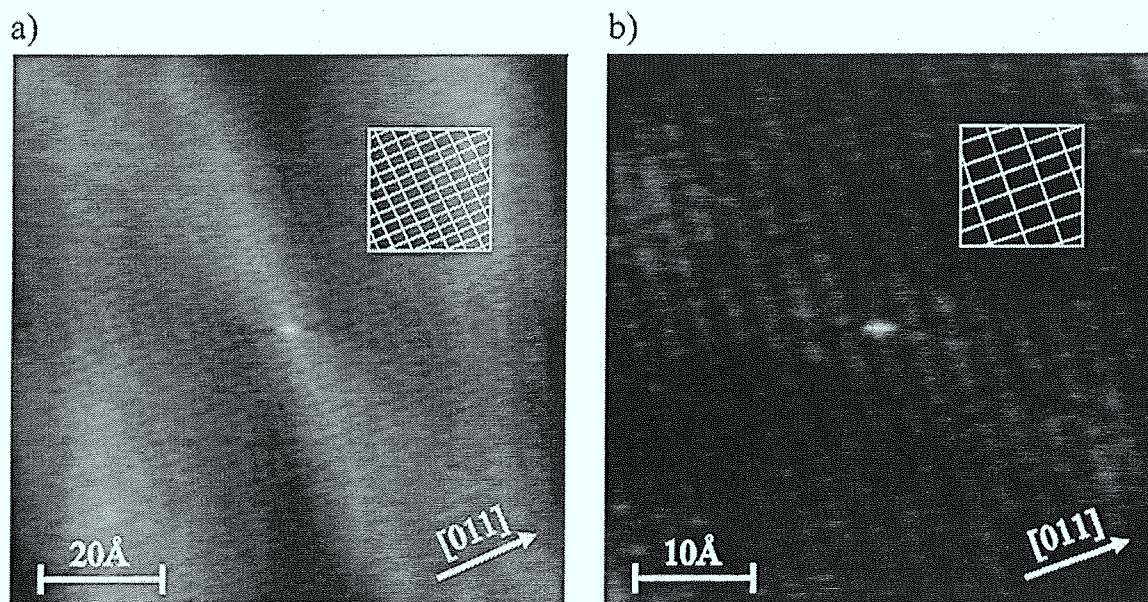


Abb. 5.11: (a) Korrelationsbild der in Abb. 5.10a dargestellten RTM-Aufnahme.
 (b) Korrelationsbild der in Abb. 5.10b dargestellten RTM-Aufnahme.
 Für beide Korrelationsbilder liegt der Koordinatenursprung in der Bildmitte. Die Bilder zeigen ein (1x1)-Struktur. Ein Teil des Gitters ist markiert.

Ein Korrelationsbild ist eine graphische Darstellung der Wahrscheinlichkeit, zwei Atome (dieselben oder verschiedene) in einem räumlichen Abstand r (der gleich einem Gittervektor ist) und einem zeitlichen Abstand t zu finden. Existiert eine räumliche und zeitliche Korrelation zwischen den Atomen, beispielsweise in Form einer $c(2 \times 2)$ -Anordnung der Atome, dann spiegelt sich diese Struktur auch in den Korrelationsbildern wider. Dunphy *et al.* haben auf diese Weise nachgewiesen, daß Schwefel Adatome bei ihrer Diffusion auf einer Re(0001)-Oberfläche lokal eine $p(2 \times 2)$ -Anordnung beibehalten [46].

Die Korrelationsbilder in Abb. 5.11 zeigen in beiden Fällen ein regelmäßiges Gitter und bestätigen damit die Vermutung, daß das „Rauschen“ in den Bildern nicht durch zufällig auftretende Störungen, sondern durch die Bewegung von Atomen verursacht wird. Zufällige Störungen würden nicht zu regelmäßigen Strukturen in einem Korrelationsbild führen. Wie man leicht durch Abmessen der Atomabstände feststellen kann, stellen die Korrelationsbilder eine (1×1) -Anordnung der Atome dar. Dies ist insofern überraschend, als daß die im Anschluß an das RTM-Experiment durchgeführte LEED-Untersuchung die Existenz einer $c(2 \times 2)$ -Struktur belegt. Bereits früher durchgeführte Beugungsexperimente haben gezeigt, daß sich die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung in dem Bedeckungsbereich oberhalb von 0,3 ML Mn ausbildet. Man würde also erwarten, daß sich diese Struktur auch in den Korre-

lationsbildern widerspiegelt, was jedoch offensichtlich nicht der Fall ist. Da die Beugungsexperimente die *räumliche Korrelation* zwischen den Atomen beweisen, müssen die unterschiedlichen Ergebnisse der LEED- und RTM-Untersuchungen mit der *zeitlichen Korrelation* zusammenhängen.

Die untere Grenze des Zeitraums, über den Korrelationen bestehen müssen, damit sie mit dem RTM bzw. mit LEED nachgewiesen werden können, ist für beide Techniken sehr unterschiedlich. Im Fall der Elektronenbeugung entsteht das Beugungsbild durch die kohärente Interferenz von Elektronenwellen, die von den verschiedenen Streuzentren, d.h. den Atomen reflektiert werden. Für eine typische Elektronenenergie von 100 eV brauchen die Elektronenwellen eine Zeit von ca. $5 \cdot 10^{-17}$ s, um die Distanz zwischen zwei $c(2 \times 2)$ -Streuzentren (3,61 Å) zurückzulegen. Dieser Wert kann als untere Grenze für einen mittleren Zeitraum angesehen werden, über den lokal ein und dasselbe $c(2 \times 2)$ -Untergitter ganz oder teilweise besetzt sein muß, damit eine $c(2 \times 2)$ -Struktur mit dem LEED detektiert werden kann. Rastergeschwindigkeiten von Tunnelmikroskopen sind um etliche Größenordnungen kleiner als die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Elektronenwellen. Die Zeit, die ein RTM benötigt, um einen Abstand zwischen zwei Punkten abzurastern, hängt von der Orientierung der Verbindungslinie zwischen den beiden Punkten relativ zur Rasterrichtung ab. Die Rasterzeit ist minimal für eine parallele und maximal für eine senkrechte Orientierung. Das im Rahmen dieser Untersuchung verwendete RTM benötigt im Fall der größtmöglichen Rasterweite, die noch eine atomare Auflösung der Oberfläche erlaubt, zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ s (horizontale Orientierung) und 1 s (vertikale Orientierung), um die Distanz zwischen zwei benachbarten $c(2 \times 2)$ -Plätzen abzurastern. Damit im Korrelationsbild eine $c(2 \times 2)$ -Struktur auftritt, müßten die Korrelationen mindestens über einen mittleren Zeitraum zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ s und 1 s existieren. Für LEED beträgt der entsprechende Zeitraum ungefähr $5 \cdot 10^{-17}$ s. Mit der Elektronenbeugung lassen sich folglich noch Korrelationen nachweisen, die mit dem RTM überhaupt nicht mehr erfaßt werden könnten. Da die Korrelationsbilder in Abb. 5.11 im Gegensatz zu den LEED-Untersuchungen keine $c(2 \times 2)$ -Anordnung der Atome zeigen, existiert die Korrelation der Atome offensichtlich nur über so *kurze Zeiträume*, daß sie im LEED beobachtet werden kann, während das mit dem RTM bereits nicht mehr möglich ist.

Die (1×1) -Struktur in den Korrelationsbildern beweist, daß sich die Atome innerhalb der Zeit bewegt haben müssen, die das RTM für das Abrastern des Bereichs zwischen zwei benachbarten $c(2 \times 2)$ -Plätzen benötigt. Ansonsten müßten die Korrelationsbilder genau wie die LEED-Messungen eine $c(2 \times 2)$ -Struktur zeigen. Damit ergibt sich als obere Grenze für die mittlere Verweildauer der Atome ein Wert zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ s und 1 s. Dies ist konsistent mit der Schätzung der Mobilität anhand der RTM-Bilder in Abb. 5.10, wonach die mittlere Verweildauer größenordnungsmäßig $2 \cdot 10^{-1}$ s beträgt.

5.2.3 Der Bedeckungsbereich oberhalb von 0,40 ML Mn

In den Abbildungen 5.12a und b sind zwei RTM-Bilder dargestellt, die die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung nach der Deposition von $(0,45 \pm 0,02)$ ML Mn zeigen. Es wurde bei Raumtemperatur aufgedampft. In den Bildern sind eine große Terrasse und Teile von Inseln zu erkennen. Sowohl die Terrasse als auch die Inseln sind atomar aufgelöst. Trotz einiger Punktdefekte, ist eine gut ausgeprägte, langreichweitige Ordnung zu sehen. In keinem der Bilder sind Antiphasendomängengrenzen zu beobachten. Für eine Bestimmung des Atomabstands sind in den Abbildungen 5.12c und d zwei RTM-Bilder gleicher Rasterweite zum Vergleich einander gegenübergestellt. Das RTM-Bild in Abb. 5.12c zeigt die atomar aufgelöste $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung. Die Atomreihen verlaufen in die $[001]$ - bzw. $[010]$ -Richtung. Das RTM-Bild in Abb. 5.12d stellt die reine Cu(100)-Oberfläche in atomarer Auflösung dar. Die Atomreihen sind entlang der $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung orientiert. Da der Nächste-Nachbar Abstand der Cu(100)-Oberfläche bekannt ist ($2,56 \text{ \AA}$), läßt sich mit Hilfe von Abb. 5.12d der Atomabstand in dem RTM-Bild in Abb. 5.12c bestimmen. Als Ergebnis ergibt sich $L = (3,53 \pm 0,17) \text{ \AA}$, was dem Übernächsten-Nachbar Abstand der Cu(100)-Oberfläche entspricht ($3,61 \text{ \AA}$). Dies bedeutet, daß das RTM nur jedes zweite Atom der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung abbildet, bzw. präziser, nur *eine Atomsorte*. Das erklärt auch, weshalb die Atomreihen in den Abbildungen 5.12a-c entlang der $[001]$ - bzw. $[010]$ -Richtung verlaufen. Die RTM-Bilder zeigen, daß manche Bereiche der Inseln „verrauscht“ sind. Diese Gebiete liegen meistens in der Nähe von Inselkanten. Auf der unteren Terrasse treten hingegen vergleichbare Störungen nicht auf. Da das „Rauschen“ nicht an zufälligen Stellen der Oberfläche auftritt, ist wie im Fall mittlerer Bedeckungen zu vermuten, daß eine erhöhte Mobilität der Atome in Bereichen nahe der Inselkanten die Ursache ist. Die Darstellung der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung durch das RTM ist weitgehend unempfindlich gegen eine Änderung der Tunnelparameter. Um dies zu überprüfen, wurden die Tunnelspannung und der Tunnelstrom wie im Fall kleiner Bedeckungen über weite Bereiche variiert. Unabhängig von den Tunnelparametern wird immer nur ein und dieselbe Atomsorte abgebildet.

Da die RTM-Experimente bei kleinen Bedeckungen gezeigt haben, daß die eingebauten Manganatome im Vergleich zu den Substratatomten als Erhebungen in Erscheinung treten, liegt die Vermutung nah, daß dies auch für höhere Bedeckungen der Fall ist. Demnach wären in den RTM-Bildern die Manganatome und nicht die Kupferatome zu sehen. Das ist konsistent mit dem Ergebnis der LEED I/V-Analyse von Wuttig *et al.*, wonach die Manganatome gegenüber den Kupferatomen um $0,30 \text{ \AA}$ nach außen verschoben sind [19]. Hierzu muß jedoch bemerkt werden, daß die Elektronenbeugung und das RTM verschiedene

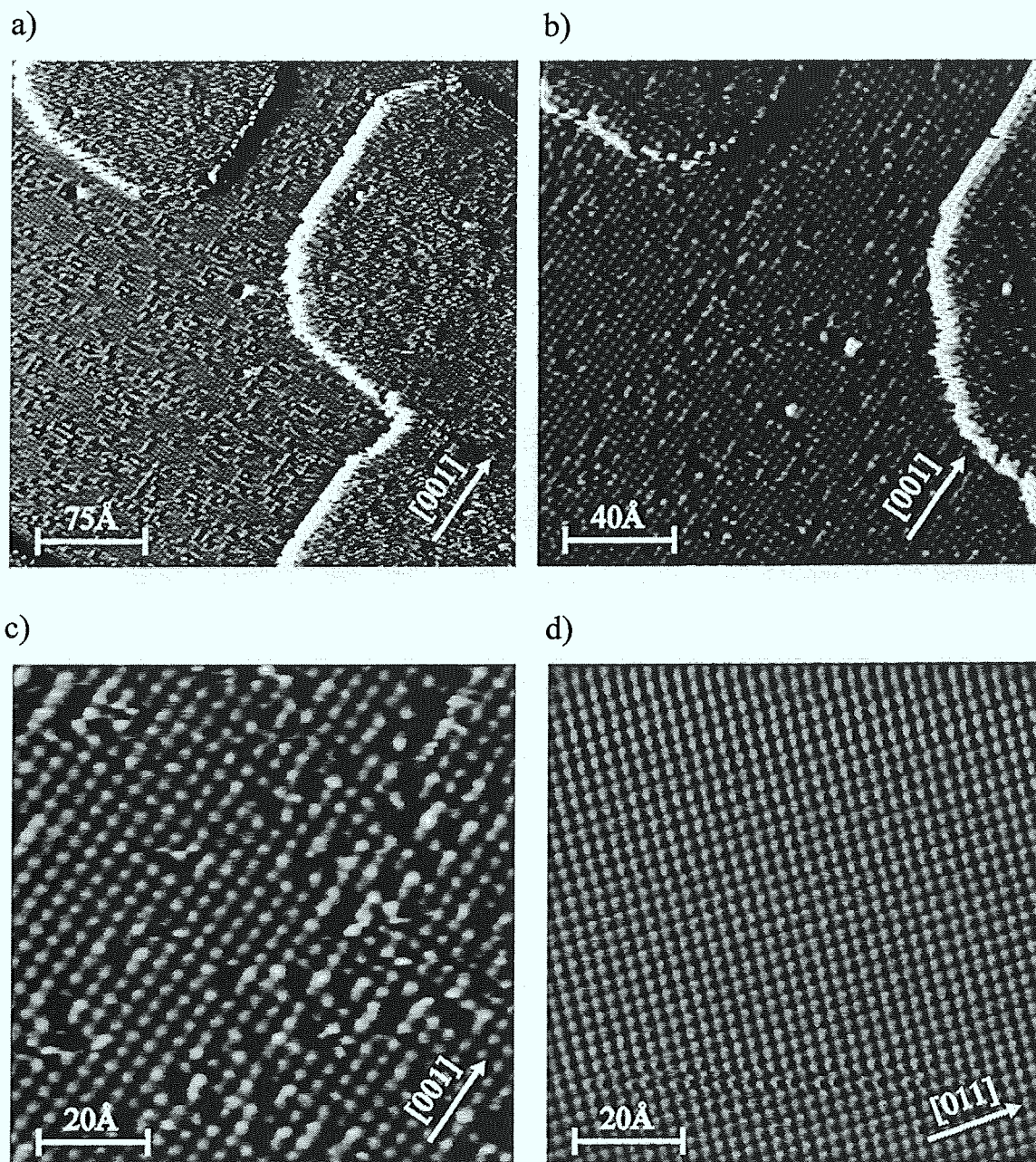


Abb. 5.12: (a) Rasterweite: 350 Å, Modus: differenziert, $I_T = 7,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,81 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,45 \pm 0,02) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K.
(b) Rasterweite: 180 Å, Modus: differenziert, $I_T = 7,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,81 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,45 \pm 0,02) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K.
(c) Rasterweite: 90 Å, Modus: differenziert, $I_T = 7,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,81 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,45 \pm 0,02) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K.
(d) Rasterweite: 90 Å, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,05 \text{ V}$; Bedeckung: 0 ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.

Die RTM-Bilder (a) - (c) zeigen die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung in atomarer Auflösung. Die Atomreihen verlaufen in die $[100]$ - bzw. $[010]$ -Richtung, der Atomabstand entspricht dem Übernächsten-Nachbar Abstand der $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche ($3,61 \text{ Å}$). Das RTM-Bild (d) zeigt die atomar aufgelöste $\text{Cu}(100)$ -Oberfläche. Die Atomreihen sind entlang der $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung orientiert, der Atomabstand beträgt $2,56 \text{ Å}$.

Korrugationen erfassen. Das RTM folgt im Konstant-Strom-Modus den Konturlinien konstanter lokaler Zustandsdichte an der Oberfläche, so daß die RTM-Bilder eine „elektronische“ Korrugation darstellen, in die auch die Geometrie der Tunnelspitze mit eingeht. Im Gegensatz dazu wird mit der LEED I/V-Analyse eine „atomare“ Korrugation bestimmt, die die vertikale Verschiebung der Schwerpunkte von Atomen einer Lage beschreibt. Beide Korrugationen sind i.a. verschieden [30,31,59]. Natürlich wird auch die „elektronische“ Korrugation durch geometrische Faktoren beeinflusst. So sollte beispielsweise eine ausgeprägte „atomare“ Korrugation zur Folge haben, daß die „elektronische“ Korrugation im wesentlichen durch die nach außen verschobenen Atome bestimmt wird. Insofern kann die Beobachtung, daß das RTM unabhängig von den Tunnelparametern immer ein und dieselbe Atomsorte abbildet, als starkes Indiz für eine „atomare“ Korrugation gewertet werden. Im Hinblick auf das Ergebnis der LEED I/V-Analyse ist es deshalb sehr wahrscheinlich, daß von dem RTM die *Manganatome* abgebildet werden.

Die atomare Auflösung der RTM-Bilder in den Abbildungen 5.12a-c ermöglicht die Bestimmung der Bedeckung Θ , die als die Anzahl deponierter Manganatome pro Substratgitterplatz definiert ist. Da im Fall der $c(2 \times 2)$ -Struktur nur die oberste Lage legiert ist, kann Θ leicht durch Abzählen eingebauter Manganatome in genügend großen Bereichen ermittelt werden. Auf diese Weise ergibt sich $\Theta \approx 0,45$ ML Mn. Neben der Bedeckung läßt sich auch die Inselbedeckung Θ_I bestimmen. Diese Größe entspricht der auf die Oberfläche normierten Gesamtinselfläche, d.h. dem Bruchteil der Oberfläche, der von Inseln bedeckt ist. Zur Ermittlung von Θ_I werden RTM-Bilder mit ausreichend großer Rasterweite benutzt, die im Hinblick auf eine gute Statistik möglichst viele Inseln zeigen. Die Inselbedeckung bestimmt sich zu $\Theta_I \approx 0,46$ ML Mn und ist damit praktisch identisch mit der Bedeckung $\Theta \approx 0,45$ ML Mn. Da die Bedeckung auch auf der Grundlage der mit dem LEED durchgeführten Bedeckungseichung ermittelt werden kann, ist man nicht auf atomar aufgelöste RTM-Bilder angewiesen. Deshalb läßt sich der Zusammenhang zwischen der Bedeckung und der Inselbedeckung für beliebige Bedeckungsbereiche untersuchen. Dabei bestätigen alle Messungen, daß die Bedeckung und die Inselbedeckung äquivalent sind. Dieses Ergebnis impliziert, daß während der Legierungsbildung ein Mechanismus wirksam ist, bei dem der *Einbau eines Manganatoms* mit dem *Ausbau eines Kupferatoms* korreliert ist. Damit eröffnet sich der einfache Weg, beliebige Bedeckungen $\Theta \leq 0,5$ ML Mn über die Inselbedeckung Θ_I mit dem RTM zu bestimmen. In Bedeckungsbereichen unterhalb von etwa 0,1 ML Mn, wo wie im Fall der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung ebenfalls einzelne, eingebaute Manganatome aufgelöst werden können, wurde die Bedeckung zusätzlich durch das Abzählen eingebauter Manganatome bestimmt.

Die RTM-Bilder der atomar aufgelösten $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung in den Abbildungen 5.12a-c zeigen eine große Anzahl von Punktdefekten, deren Konzentration zu etwa 0,05 ML bestimmt werden kann. Sie sind homogen verteilt und treten sowohl auf der Terrasse als auch den Inseln auf. Die Punktdefekte können entweder Leerstellen oder Kupferatome sein, die sich an den Positionen von Manganatomen befinden. Beides ist möglich, da die Kupferatome der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung von dem RTM nicht abgebildet werden, so daß sie nicht von Leerstellen unterschieden werden können. Leerstellen besitzen bei Raumtemperatur i.a. eine nur sehr geringe Gleichgewichtskonzentration und sind außerdem sehr mobil. Beispielsweise beträgt der Diffusionskoeffizient für Leerstellen auf Cu(100) bei Raumtemperatur $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [38]. Damit ist die Beweglichkeit von Leerstellen vergleichbar mit der von Kupferatomen auf Cu(100) und so hoch, daß eine Beobachtung mit dem RTM nicht möglich ist. Die Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen auf Cu(100) ist für Raumtemperatur mit $c_L^0 \approx 10^{-8}$ um einige Größenordnungen kleiner als die Konzentration der Punktdefekte [38]. Aus diesen Gründen sprechen die geringe Beweglichkeit und die hohe Konzentration der Punktdefekte eher gegen eine Interpretation als Leerstellen. Das schließt die Leerstellen als mögliche Erklärung der Punktdefekte jedoch nicht endgültig aus, da die Diffusions- und Bildungsenergien für die legierte Oberfläche und die Cu(100)-Fläche durchaus verschieden sein können. Ein anderes Unterscheidungskriterium besteht in einem Vergleich der Inselbedeckung Θ_I und der Bedeckung Θ . Bei Abwesenheit von Leerstellen gilt die Bilanzgleichung $\Theta_I = \Theta$. Dieser Zusammenhang wird i.a. nicht zutreffen, falls auf der Oberfläche Leerstellen vorhanden sind. Im Rahmen der Leerstellengeneration entstehen auch Atome. Die Wahrscheinlichkeit, daß diese Atome in das Volumen diffundieren, ist im Hinblick auf die hohen Volumendiffusionsenergien gering. Deshalb müssen die Atome zu den Inseln wandern bzw. selbst Inseln bilden, was beides zu einer Erhöhung der Inselbedeckung führt. Da die Konzentration der zusätzlichen Atome gleich der Leerstellenkonzentration c_L ist, lautet die Bilanzgleichung für den Fall, daß die Punktdefekte Leerstellen sind: $\Theta_I = \Theta + c_L$. Aus der Konzentration der Punktdefekte (0,05 ML) kann die Leerstellenkonzentration $c_L \geq 0,05 \text{ ML}$ abgeleitet werden. Das Ungleichheitszeichen tritt auf, da nur die Leerstellen auf den Plätzen des Manganatom-Untergitters berücksichtigt werden können. Leerstellen auf dem Kupferatom-Untergitter können nicht erkannt werden. Da c_L einerseits relativ groß ist und andererseits Θ_I und Θ sehr genau bestimmt werden können, ist eine Unterscheidung zwischen beiden Bilanzgleichungen möglich. Mit $c_L \geq 0,05 \text{ ML}$, $\Theta_I \approx 0,46 \text{ ML Mn}$ und $\Theta \approx 0,45 \text{ ML Mn}$ folgt, daß es sich bei den Punktdefekten mit großer Wahrscheinlichkeit nicht um Leerstellen, sondern um *Kupferatome* handelt, die sich auf Plätzen des Manganatom-Untergitters befinden.

Noh *et al.* haben ähnliche Bilder wie in Abb. 5.10 benutzt, um die „atomare“ Korrugation der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung abzuschätzen [16]. Dazu haben sie die Höhenprofile der $c(2 \times 2)$ -Strukturen von Mn/Cu(100) und Pd/Cu(100) miteinander verglichen. Bei der $c(2 \times 2)$ -Struktur des Systems Pd/Cu(100) handelt es sich ebenfalls um eine Oberflächenlegierung, die jedoch nur eine sehr geringe „atomare“ Korrugation von 0,02 Å besitzt [55,60]. Aus der Beobachtung, daß die Höhenprofile beider Überstrukturen ähnlich sind, haben Noh *et al.* abgeleitet, daß das gleiche auch für die „atomaren“ Korrugationen zutrifft. Dies stünde im Widerspruch zu dem Ergebnis der LEED I/V-Analyse von Wuttig *et al.* [19], wonach die Korrugation der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung von Mn/Cu(100) mit 0,30 Å um mehr als eine Größenordnung höher ist als die der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung des Systems Pd/Cu(100). Die Schlußfolgerung von Noh *et al.* ist jedoch keineswegs zulässig, da das RTM eine „elektronische“ Korrugation erfaßt und diese sich i.a. von der „atomaren“ Korrugation unterscheidet. Deshalb kann a priori das kombinierte Auftreten einer großen „atomaren“ Korrugation und einer kleinen „elektronischen“ Korrugation nicht ausgeschlossen werden. Beispielsweise ist es nicht überraschend, wenn für die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung von Mn/Cu(100), die eine ausgeprägte „atomare“ Korrugation besitzt, eine geringe „elektronische“ Korrugation beobachtet wird. Die Manganatome liegen bei einer Bedeckung von 0,5 ML Mn so dicht beisammen, daß die Konturlinien konstanter lokaler Zustandsdichte eine nur geringe Welligkeit besitzen, die „elektronische“ Korrugation also klein ist [30,31,61]. Eine geringe „elektronische“ Korrugation muß somit nicht zwingend mit einer geringen „atomaren“ Korrugation einhergehen. Darüber hinaus ist die Richtung, die von Noh *et al.* für die Höhenprofile gewählt wurde, für eine Bestimmung der Korrugation ungeeignet. Die Höhenprofile verlaufen in die [001]-Richtung. In dieser Richtung liegen jedoch nur die Atome einer Sorte. Für eine Bestimmung der Korrugation ist die [011]-Richtung geeigneter, da sie die Atome beider Untergitter schneidet. Aber auch für diese Richtung macht das RTM nur eine Aussage über die „elektronische“ und nicht die „atomare“ Korrugation. Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Argumente von Noh *et al.* nicht das Ergebnis einer hohen Korrugation für die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung des Systems Mn/Cu(100) widerlegen können [58].

Rückschlüsse von der „elektronischen“ auf die „atomare“ Korrugation lassen sich eher aus Untersuchungen bei kleinen Bedeckungen ziehen, bei denen die einzelnen Manganatome einen großen mittleren Abstand voneinander haben und außerdem neben den Manganatomen auch die Kupferatome abgebildet werden. Unter diesen Bedingungen sollte sich eine ausgeprägte, nach außen gerichtete Verschiebung eines eingebauten Manganatoms auch elektronisch als „Ausbuchtung“ bemerkbar machen. In Kapitel 5.1 wurde für Bedeckungen unterhalb von etwa 0,1 ML Mn die Höhe eingebauter Manganatome mit dem RTM zu

0,28 Å bestimmt. Dieses Ergebnis geht konform mit der von Wuttig *et al.* gefundenen hohen Korrugation der $c(2\times 2)$ -Oberflächenlegierung.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die eingebauten Manganatome für Bedeckungen unterhalb von etwa 0,25 ML Mn im wesentlichen unabhängig voneinander verteilt sind. In Übereinstimmung mit den Beugungsexperimenten existiert in diesem Bereich keine langreichweitige $c(2\times 2)$ -Ordnung. Zwischen Manganatomen auf Nächsten-Nachbar Plätzen gibt es eine repulsive Wechselwirkung. Für Bedeckungen um und oberhalb von etwa 0,25 ML Mn beginnen sich die eingebauten Manganatome zu ordnen. Dabei bestehen die Korrelationen zwischen den Atomen zunächst über so kleine Zeiträume, daß sie sich einer Beobachtung mit dem RTM entziehen, mit LEED aber registriert werden können. Erst für Bedeckungen um etwa 0,45 ML Mn zeigt sich im RTM eine $c(2\times 2)$ -Ordnung der Atome. Dabei werden nur die Manganatome abgebildet. Die RTM Untersuchungen bestätigen die von Wuttig *et al.* gefundene hohe Korrugation der $c(2\times 2)$ -Oberflächenlegierung.

5.3 Die räumliche Verteilung eingebauten Mangans

In den vorhergehenden Kapiteln sind der Einbau von Mangan und die Ordnung der eingebauten Manganatome beschrieben worden. Dabei wurde mit dem RTM in Übereinstimmung mit den Beugungsexperimenten für Bedeckungen um 0,5 ML Mn die Terminierung des Kupfersubstrats durch eine geschlossene, legierte Lage mit einer $c(2\times 2)$ -Struktur beobachtet. Das Mangan ist in diesem Bereich homogen über die Oberfläche verteilt. Um der Frage nachzugehen, ob die eingebauten Manganatome auch bei kleineren Bedeckungen homogen verteilt sind, wurde die räumliche Verteilung des Mangans für Bedeckungen $\Theta \leq 0,1$ ML Mn untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente sind der Inhalt der folgenden Kapitel.

5.3.1 Der Einbau von Mangan in der Nähe von Inselkanten

Das RTM-Bild in Abb. 5.13a zeigt die Substratoberfläche, nachdem bei Raumtemperatur eine Bedeckung von $(0,09 \pm 0,01)$ ML Mn deponiert worden ist. In dem Bild sind mehrere Inseln und eingebaute Manganatome zu erkennen. Wie bereits in dem vorhergehenden Kapitel festgestellt worden ist, sind sowohl die Inseln als auch die untere Terrasse legiert.

Allerdings ist das eingebaute Mangan im Gegensatz zu höheren Bedeckungen *nicht homogen* über die Oberfläche verteilt. In Bereichen, die weit von den Inseln entfernt sind, ist die Konzentration der Manganatome niedriger. Eine solche „Verarmungszone“ ist in Abb. 5.13a ungefähr in der Bildmitte zu erkennen. Der beobachtete Effekt ist bei kleineren Bedeckungen noch ausgeprägter. Abb. 5.13b zeigt ein RTM-Bild des Substrats nach der Deposition von $(0,032 \pm 0,04)$ ML Mn bei Raumtemperatur. Wie in Abb. 5.13a sind einzelne, legierte Inseln und eingebaute Manganatome zu sehen. Letztere sind jedoch im Unterschied zu der höheren Bedeckung auf einen nahen Bereich um die Inselkanten beschränkt. Um jede Insel ist ein „Halo“ eingebauter Manganatome vorhanden. In den übrigen Bereichen des Kupfersubstrats treten nur ganz vereinzelt Manganatome auf. Das Diagramm in Abb. 5.14 stellt quantitativ den Einbau von Mangan in die untere Terrasse nahe der Inselkanten dar. Für die Auswertung wurde die Umgebung einer Insel in äquidistante, aneinandergrenzende Intervalle eingeteilt, die konzentrisch um die Insel angeordnet waren. Die Intervallbreite betrug $\Delta r = 10 \text{ \AA}$. Die Intervallmitte besaß einen Abstand $r = \Delta r \cdot (n + \frac{1}{2})$ von der Inselkante ($n = 0, 1, 2, \dots$). Für jedes Intervall wurde lokal die Bedeckung ermittelt, indem in dem jeweiligen Intervall die Anzahl eingebauter Manganatome pro Substratgitterplatz bestimmt worden ist. Dies wurde für mehrere Inseln durchgeführt, so daß jedem Abstand r eine mittlere lokale Bedeckung Θ_{lok} zugeordnet werden konnte. In Abb. 5.14 ist Θ_{lok} als Funktion von r aufgetragen. Man erkennt, daß die Konzentration eingebauten Mangans über einen Bereich von ungefähr $120 \text{ \AA}$ von anfänglich etwa $0,065 \text{ ML Mn}$ auf Null abfällt. Die gestrichelte Linie markiert die mittlere Bedeckung ($0,032 \text{ ML Mn}$).

Die Verteilung des eingebauten Mangans bei kleinen Bedeckungen ermöglicht es, einer Insel die Anzahl N_{U}^{Mn} der Manganatome zuzuordnen, die in die untere Terrasse um die Insel herum eingebaut sind. N_{U}^{Mn} kann dann mit der Anzahl N_{I}^{Cu} der Kupferatome in der Insel verglichen werden. Dazu wird der Quotient $Q = N_{\text{I}}^{\text{Cu}} / N_{\text{U}}^{\text{Mn}}$ definiert. Für ein Szenario, bei dem ebensoviel Manganatome eingebaut wie Kupferatome ausgebaut werden und letztere zusammen mit den restlichen Manganatomen auf der Oberfläche legierte Inseln bilden, ist ein Verhältnis von $Q = 1$ zu erwarten. Um N_{I}^{Cu} zu bestimmen, muß die Anzahl N_{I}^{Mn} der Manganatome sowie die Gesamtanzahl N_{I} aller Atome in der Insel bekannt sein. N_{I} läßt sich leicht über die Inselfläche ermitteln. N_{I}^{Mn} kann durch Zählen der Manganatome bestimmt werden, die in die Insel eingebaut sind. Damit ergibt sich die Anzahl der Kupferatome in den Inseln zu $N_{\text{I}}^{\text{Cu}} = N_{\text{I}} - N_{\text{I}}^{\text{Mn}}$. Die Anzahl der Manganatome, die in der Nähe der Inselkante in die untere Terrasse eingebaut sind, setzt sich aus den zwei Anteilen $N_{\text{U1}}^{\text{Mn}}$ und $N_{\text{U2}}^{\text{Mn}}$ zusammen. $N_{\text{U1}}^{\text{Mn}}$ beschreibt die Anzahl der eingebauten Manganatome in unmittelbarer Umgebung der Inselkante, wo wegen der Übersteuerung keine Atome erkennbar sind.

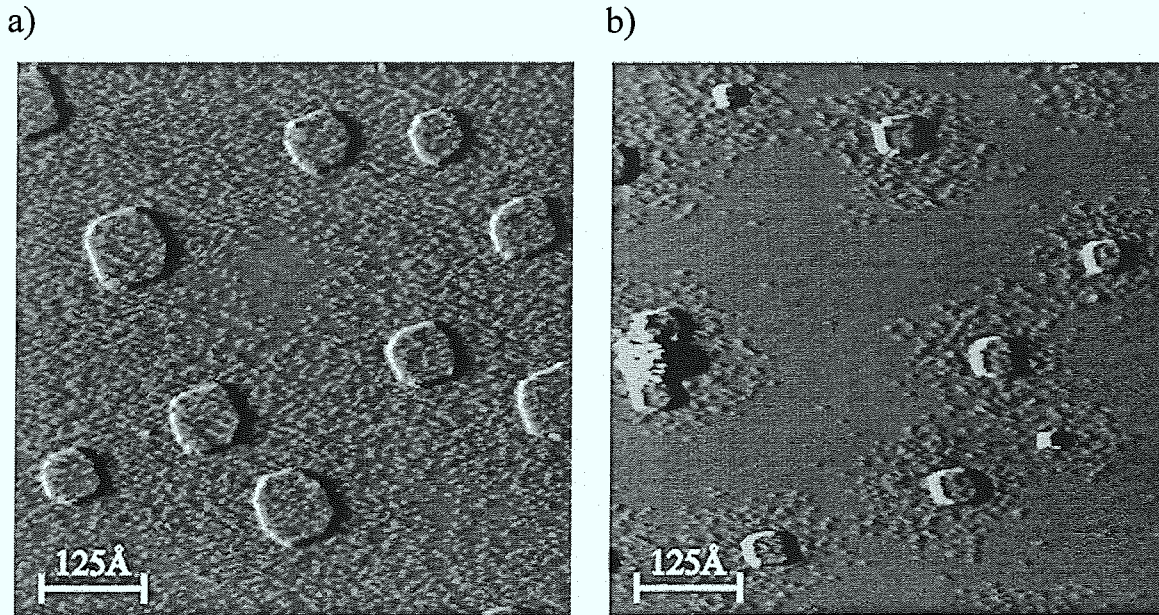


Abb. 5.13: (a) Rasterweite: 700 Å, Modus: differenziert, $I_T = 1,0$ nA, $U_T = -0,30$ V; Bedeckung: $(0,09 \pm 0,01)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.
 (b) Rasterweite: 700 Å, Modus: differenziert, $I_T = 1,0$ nA, $U_T = -0,10$ V; Bedeckung: $(0,032 \pm 0,004)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.
 Die Bilder zeigen die inhomogene Verteilung der eingebauten Manganatome über eine mit Inseln bedeckte Terrasse. Weit von den Inselkanten entfernt, ist die Mangankonzentration niedrig. In der Nähe der Inselkanten ist die Konzentration des eingebauten Mangans erhöht.

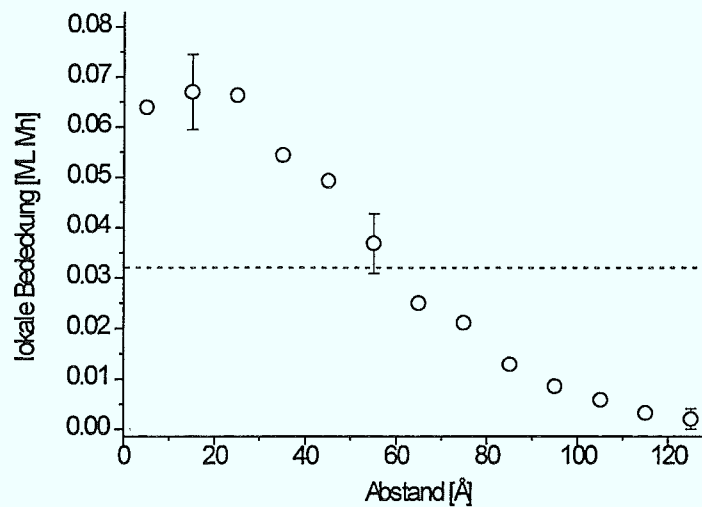


Abb. 5.14: Das Diagramm zeigt die mittlere lokale Bedeckung Θ_{lok} für die untere Terrasse als Funktion des Abstands r von der Inselkante. Die Intervallbreite beträgt $\Delta r = 10$ Å, die Intervallmitten liegen bei $r = \Delta r \cdot (n + \frac{1}{2})$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$. Die gestrichelte Linie markiert die mittlere Bedeckung $\Theta = (0,032 \pm 0,004)$ ML Mn. Die Konzentration des eingebauten Mangans fällt über einen Bereich von 120 Å von anfangs 0,065 ML Mn auf Null ab.

Die Übersteuerung ist eine Folge des differenzierten Aufnahmeprozesses, der für eine möglichst kontrastreiche Abbildung des eingebauten Mangans notwendig ist. N_{UI}^{Mn} kann deshalb nur geschätzt werden. Dazu muß zunächst die Gesamtanzahl N_{UI} der Atome in dem übersteuerten Bereich bekannt sein. N_{UI} läßt sich über die Fläche des übersteuerten Bereichs bestimmen. Benutzt man als Näherung für die Dichte der eingebauten Manganatome in dem übersteuerten Bereich die mittlere Dichte Θ_U des Mangans in dem „Halo“, dann ergibt sich $N_{UI}^{Mn} = \Theta_U \cdot N_{UI}$. N_{U2}^{Mn} entspricht der Anzahl eingebauter Manganatome, die außerhalb des übersteuerten Bereichs lokalisiert sind, so daß sie gezählt werden können. Die Gesamtanzahl der Manganatome, die um die Insel herum eingebaut sind, ist dann durch $N_U^{Mn} = N_{UI}^{Mn} + N_{U2}^{Mn} = \Theta_U \cdot N_{UI} + N_{U2}^{Mn}$ gegeben. Damit läßt sich das gesuchte Verhältnis $Q = N_I^{Cu} / N_U^{Mn}$ ermitteln. Für die Auswertung wurden mehrere Inseln berücksichtigt. Als Ergebnis ergab sich der Mittelwert $Q = N_I^{Cu} / N_U^{Mn} = 1,3 \pm 0,3$. Dies liegt ein wenig oberhalb von $Q = 1$, was allerdings die Folge *systematischer Fehler* sein dürfte. Letztere haben zwei Ursachen: Zum einen bildet das RTM Inseln i.a. zu groß ab. Dabei nimmt der Fehler mit kleiner werdenden Inseln bzw. Bedeckungen zu. Das führt zu einer Überschätzung von N_I^{Cu} . Zum anderen wird N_U^{Mn} infolge der hohen Dichte der eingebauten Manganatome in Inselnähe unterschätzt, da die Atome bei einer Zählung leicht übersehen werden können. Beide Fehler wirken in die gleiche Richtung und führen zu einer Vergrößerung von Q .

5.3.2 Der Einbau von Mangan in der Nähe von Stufenkanten

Die RTM-Bilder in Abb. 5.14 lassen erkennen, daß die Inselkanten einen deutlichen Einfluß auf den Einbau von Mangan haben. Deshalb ist es naheliegend, auch den Einfluß von Stufenkanten zu untersuchen. Die RTM-Bilder in Abb. 5.15 zeigen den Einbau von Mangan in der Nähe von Stufenkanten. Die Bedeckung betrug $(0,020 \pm 0,004)$ ML Mn bzw. $(0,032 \pm 0,004)$ ML Mn für das RTM-Bild in Abb. 5.15a bzw. 5.15b. Die Deposition wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. In beiden Bildern sind sowohl Inseln als auch Stufen zu sehen. Wie auch schon in den RTM-Bildern in Abb. 14 zu erkennen ist, befindet sich um jede Insel ein „Halo“ eingebauter Manganatome. Darüber hinaus zeigen die Bilder in Abb. 5.15 eine starke Erhöhung der Mangankonzentration in der Nähe der Stufenkanten. Dies gilt sowohl für die obere als auch die untere Terrasse. Auffällig ist, daß in die obere Terrasse deutlich mehr Mangan eingebaut ist als in die untere Terrasse.

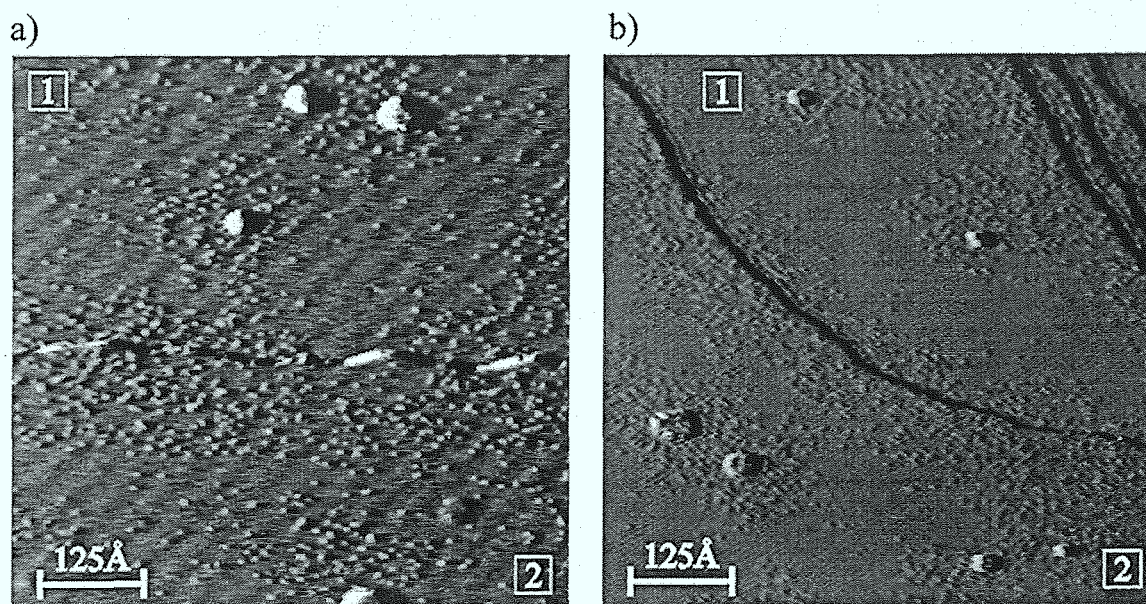


Abb. 5.15: (a) Rasterweite: $700 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 10,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,31 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,020 \pm 0,004) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 (b) Rasterweite: $700 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,10 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,032 \pm 0,004) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 Die Bilder zeigen die inhomogene Verteilung der eingebauten Manganatome über eine gestufte, mit Inseln bedeckte Oberfläche. Weit von den Insel- bzw. Stufenkanten entfernt, ist die Mangankonzentration niedrig. In der Nähe der Kanten ist die Konzentration des eingebauten Mangans erhöht. Im Fall der Stufenkanten wird in die untere Terrasse (1) weniger Mangan eingebaut als in die obere Terrasse (2).

Die Untersuchungen beweisen, daß der Einbau von Mangan an den Insel- und Stufenkanten stattfindet. Es stellt sich die Frage, ob die *Orientierung* der Kanten eine Rolle spielt. Dazu wurde der Manganeinbau in der Nähe von Stufen untersucht, die verschiedene Orientierungen besitzen. In Abb. 5.16 sind zwei repräsentative RTM-Bilder dargestellt, auf denen Stufen mit verschiedenen Orientierungen zu sehen sind. Beide Bilder wurden aufgenommen, nachdem bei Raumtemperatur eine Bedeckung von $(0,028 \pm 0,007) \text{ ML Mn}$ deponiert worden ist. Das RTM-Bild in Abb. 5.16a zeigt eine Stufe, die entlang der $[011]$ -Richtung verläuft (im folgenden kurz $[011]$ -Stufe genannt). Es ist deutlich zu erkennen, daß in die untere Terrasse in Stufennähe relativ wenig Mangan eingebaut ist, während in der oberen Terrasse eine sehr hohe Mangankonzentration existiert. Das RTM-Bild in Abb. 5.16b stellt eine Stufe dar, die annähernd in $[010]$ -Richtung orientiert ist (im folgenden kurz als $[010]$ -Stufe bezeichnet). Im Vergleich zu Abb. 5.15a gibt es signifikante Unterschiede in der Verteilung des eingebauten Mangans. Zwar ist im Fall der $[010]$ -Stufe immer noch mehr Mangan in die obere Terrasse als in die untere Terrasse eingebaut, jedoch ist der Unterschied zwischen der oberen und der unteren Terrasse deutlich geringer. Um die Aussagen zu quantifizieren, wurde für beide Orientierungen die mittlere lokale Bedeckung Θ_{lok} der unteren und oberen Terrasse als Funktion des Abstands r von der Stufenkante be-

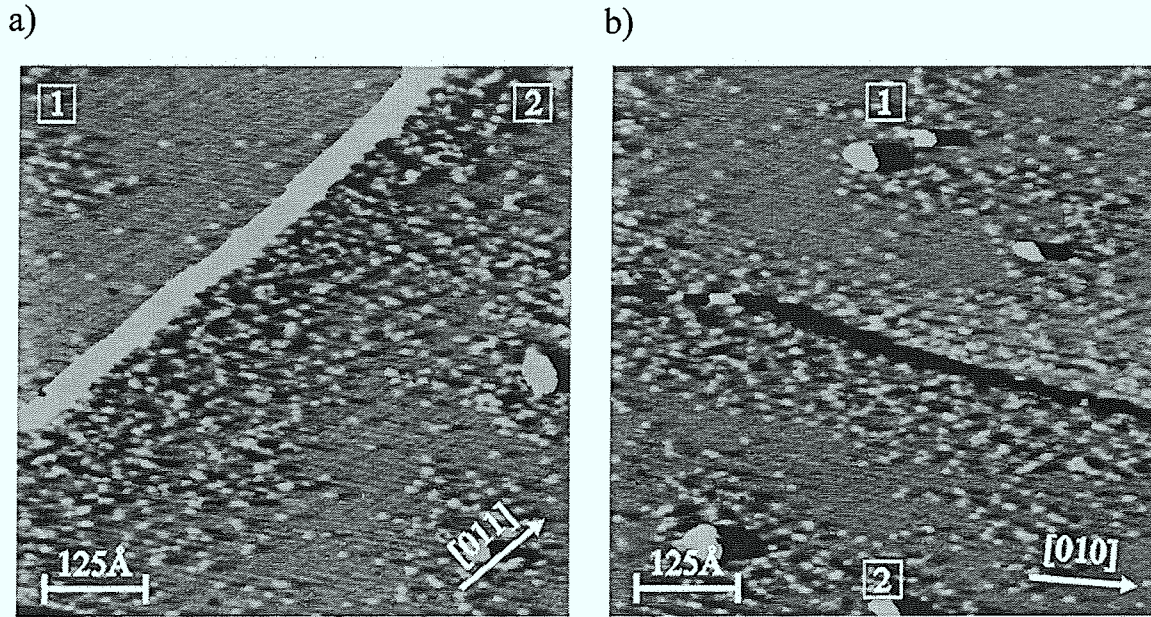


Abb. 5.16: (a) Rasterweite: 700 Å, Modus: differenziert, $I_T = 2,0$ nA, $U_T = -0,10$ V; Bedeckung: $(0,028 \pm 0,007)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K. Die Stufe in dem RTM-Bild ist in die [011]-Richtung orientiert.
 (b) Rasterweite: 700 Å, Modus: differenziert, $I_T = 2,0$ nA, $U_T = -0,10$ V; Bedeckung: $(0,028 \pm 0,007)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K. Die abgebildete Stufe verläuft in eine Richtung, die mit der [010]-Richtung einen Winkel von annähernd $12,5^\circ$ einschließt.
 Die Bilder zeigen den Einbau von Mangan in die untere Terrasse (1) und obere Terrasse (2) in der Nähe von Stufen verschiedener Orientierung.

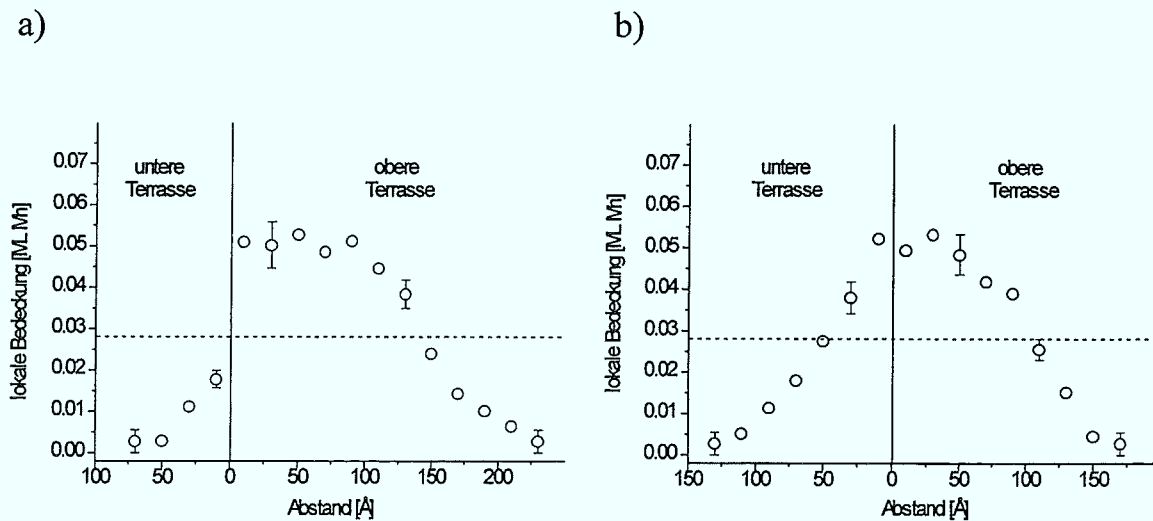


Abb. 5.17: Die Diagramme zeigen die mittlere lokale Bedeckung Θ_{lok} für die untere und obere Terrasse als Funktion des Abstands von der Stufenkante r für eine Stufe mit [011]-Orientierung (a) und [010]-Orientierung (b). Die Intervallbreite beträgt $\Delta r = 20$ Å. Die Intervallmitten liegen bei $r = \Delta r \cdot (n + \frac{1}{2})$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$. Die gestrichelte Linie markiert die mittlere Bedeckung $\Theta = (0,028 \pm 0,007)$ ML Mn.

stimmt. Dabei wurde Θ_{lok} auf die gleiche Weise ermittelt wie im Zusammenhang mit den Inseln. In den Abbildungen 5.17a und b sind die Diagramme gezeigt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt beschreiben: In die untere Terrasse ist vor einer [010]-Stufe viel mehr Mangan eingebaut als vor einer [011]-Stufe, für die fast keine Manganatome beobachtet werden. In der oberen Terrasse verhält es sich umgekehrt. Hier ist vor einer [011]-Stufe mehr Mangan eingebaut als vor einer [010]-Stufe, jedoch ist die Asymmetrie im Vergleich zu der unteren Terrasse bei weitem nicht so groß. Für beide Stufenorientierungen gilt, daß in der oberen Terrasse mehr eingebautes Mangan gefunden wird als in der unteren Terrasse. Dieser Unterschied ist am ausgeprägtesten für eine [011]-Stufe. Die gesamte Menge an eingebautem Mangan pro Stufenlänge ist für beide Orientierungen ungefähr gleich.

Die Abhängigkeit des Manganeinbaus von der Stufenrichtung zeigt sich auch für Stufen mit ortsabhängiger Orientierung. In Abb. 5.18 sind zwei RTM-Bilder dargestellt, auf denen gekrümmte Stufen zu sehen sind. Teilstücke dieser Stufen verlaufen in die [011]-Richtung. Hier ist in der unteren Terrasse eine niedrigere Mangankonzentration vor der Stufe zu finden als für die Stufensegmente mit anderer Orientierung.

Der Einfluß der Stufenorientierung auf den Einbau von Mangan beweist, daß *Halbkri-*

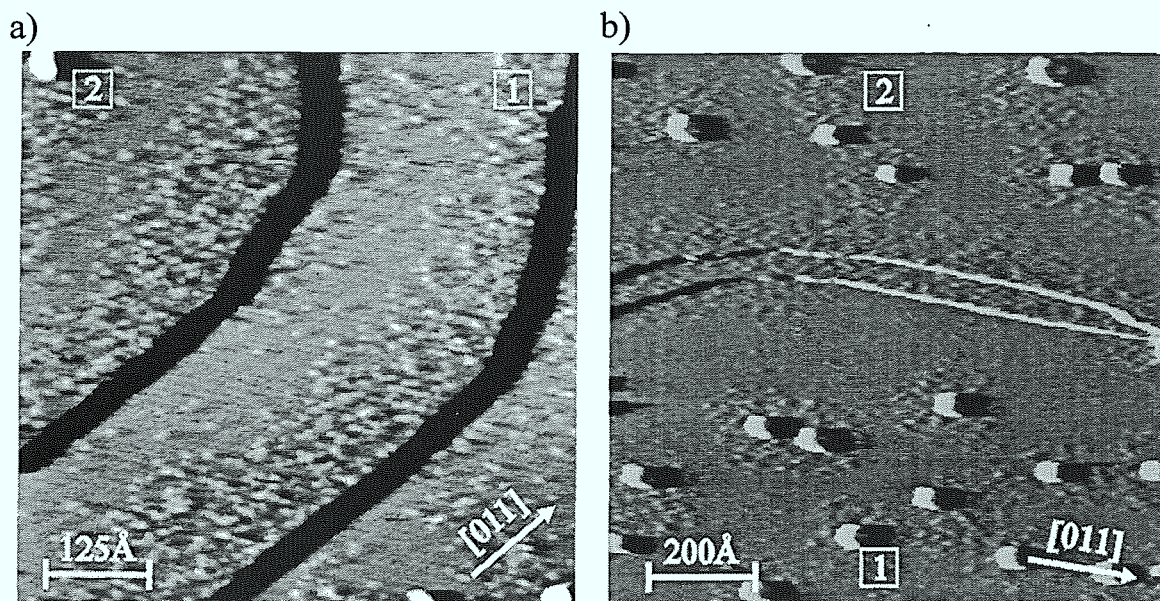


Abb. 5.18: (a) Rasterweite: 700 Å, Modus: differenziert, $I_T = 2,0$ nA, $U_T = -0,10$ V; Bedeckung: $(0,028 \pm 0,007)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K;
 (b) Rasterweite: 1000 Å, Modus: differenziert, $I_T = 1,0$ nA, $U_T = -0,10$ V; Bedeckung: $(0,032 \pm 0,004)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.
 Die Bilder zeigen den Einbau von Mangan in die untere Terrasse (1) und obere Terrasse (2) in der Nähe von gekrümmten Stufen.

stallagen für die Legierungsbildung eine wichtige Rolle spielen. Im Fall der unteren Terrasse findet man die höchste Mangankonzentration vor der [010]-Stufe. Viel weniger Mangan ist vor der [011]-Stufe eingebaut. Dies ist auch die Stufe mit der geringsten Halbkristalllagenkonzentration. Letztere ist definiert als $c_{\text{HKL}} = 1/m$, wobei $m \cdot a$ der mittlere Abstand zwischen den Halbkristalllagen der Stufe ist und a der Nächste-Nachbar Abstand. Die Halbkristalllagenkonzentration einer [011]-Stufe auf Cu(100) beträgt bei Raumtemperatur ungefähr $c_{\text{HKL}}^{[011]} = 2 \%$ [62]. Für Stufen anderer Orientierungen ist c_{HKL} infolge erzwungener Halbkristalllagen erhöht. Die höchste Konzentration besitzt (wenn man von einer möglichen Facettierung der Stufe absieht) die [010]-Stufe mit $c_{\text{HKL}}^{[010]} = 1/\sqrt{2} = 71 \%$. Für die [010]-Stufe findet man auch den stärksten Manganeinbau. Dies impliziert, daß es für die untere Terrasse einen direkten Zusammenhang zwischen dem Einbau von Mangan und der Halbkristalllagenkonzentration gibt. Auch für die obere Terrasse wird der Einbau durch die Halbkristalllagen beeinflusst. Allerdings ist hier eine hohe Halbkristalllagenkonzentration mit einer niedrigen Mangankonzentration korreliert. Deshalb ist zu vermuten, daß für den Einbau in die obere Terrasse auch noch andere Faktoren eine Rolle spielen.

Die in diesem Kapitel dargestellten RTM-Bilder sind repräsentativ für Zeiträume zwischen ungefähr 1 h und 8 h nach der Deposition, in denen die RTM-Untersuchungen durchgeführt worden sind. Es stellt sich die Frage, ob die inhomogene Verteilung des eingebauten Mangans eine Gleichgewichtsverteilung ist, oder kinetisch bedingt ist. Falls letzteres zutrifft, dann müssen die Aktivierungsenergien der Prozesse, die für die Equilibrierung notwendig sind, so hoch sein, daß sich bei Raumtemperatur über typische Beobachtungszeiträume keine Gleichgewichtsverteilung einstellen kann. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 5.4 weiter eingegangen.

5.3.3 Der Einbau von Mangan im Grenzfall kleiner Bedeckungen

Für extrem kleine Bedeckungen beobachtet man eine weitere charakteristische Veränderung der räumlichen Verteilung von Mangan. In Abb. 5.19 ist ein RTM-Bild nach der Deposition von $(0,0033 \pm 0,0005)$ ML Mn bei Raumtemperatur gezeigt. In dem Bild ist eine gekrümmte Stufe zu erkennen. Im Vergleich zu höheren Bedeckungen ist das Mangan sowohl in der unteren Terrasse als auch in der oberen Terrasse praktisch *homogen* verteilt. Dies bestätigt sich auch bei einer Auftragung der mittleren lokalen Bedeckung als Funktion des Kantenabstands (Abb. 5.20). Bei der Auswertung wurde nicht mehr zwischen der unteren und oberen Terrasse unterschieden. Die Verteilung ist innerhalb des Fehlers homogen.

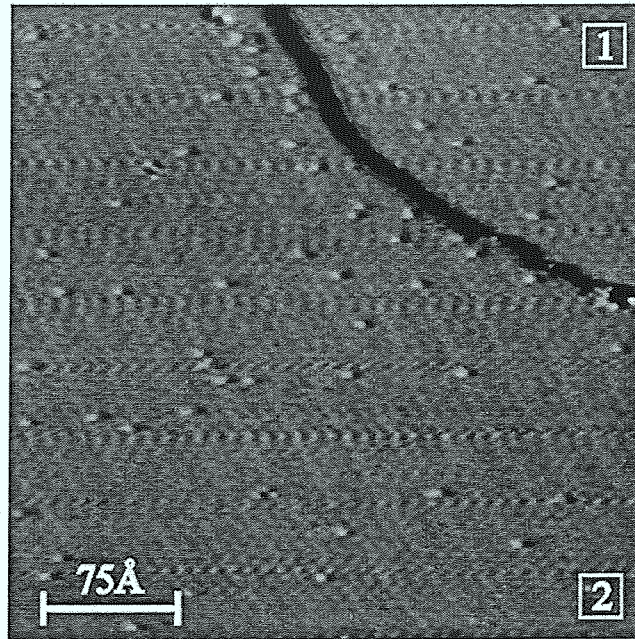


Abb. 5.19: Rasterweite: $350 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,24 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,0033 \pm 0,0005) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K . Bei extrem kleinen Bedeckungen ist das eingebaute Mangan in der unteren Terrasse (1) und oberen Terrasse (2) nahezu homogen verteilt.

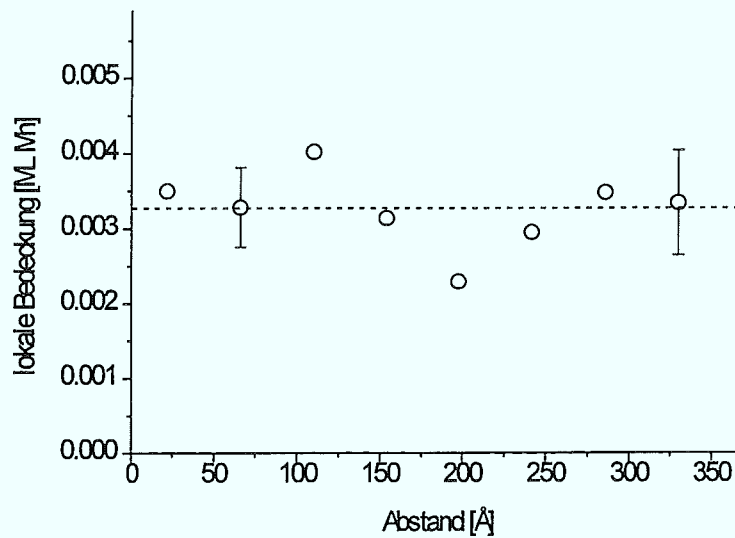


Abb. 5.20: Das Diagramm zeigt die mittlere lokale Bedeckung Θ_{lok} als Funktion des Abstands r von der Stufenkante für eine gekrümmte Stufe. Die Intervallbreite beträgt $\Delta r = 44 \text{ \AA}$. Die Intervallmitten liegen bei $r = \Delta r \cdot (n + \frac{1}{2})$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$. Die gestrichelte Linie markiert die mittlere Bedeckung $\Theta = (0,0033 \pm 0,0005) \text{ ML Mn}$. Innerhalb des Fehlers zeigt sich eine homogene Verteilung des eingebauten Mangans.

Für extrem kleine Bedeckungen beobachtet man also wieder eine Homogenisierung der Verteilung eingebauten Mangans.

Die Experimente haben gezeigt, daß das Mangan in der Nähe der Insel- und Stufenkanten eingebaut wird. Für Bedeckungen $\Theta \leq 0,05$ ML Mn macht sich dies in einer stark inhomogenen Verteilung eingebauter Manganatome bemerkbar. Die Mangankonzentration ist in der Nähe von Insel- und Stufenkanten deutlich erhöht. Damit sich bei höheren Bedeckungen $\Theta \geq 0,1$ ML Mn eine homogene Verteilung einstellen kann, muß das Mangan aus den Bereichen nahe der Kanten auf die offene Terrasse transportiert werden. Das bedeutet, daß die eingebauten Manganatome beweglich sein müssen. Die Mobilität des Mangans wird in dem folgenden Kapitel behandelt.

5.4 Die Mobilität eingebauter Manganatome

Um die Mobilität von Atomen zu quantifizieren, wird i.a. der Diffusionskoeffizient D benutzt. Der Diffusionskoeffizient kann mit Hilfe der Einstein-Relation $\langle(\Delta r)^2\rangle = 4 \cdot D \cdot \Delta t$ ermittelt werden (vgl. Gleichung 2.25b), indem das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle(\Delta r)^2\rangle$ als Funktion der Zeit Δt gemessen wird. Da der Diffusionskoeffizient temperaturabhängig ist, muß die Untersuchung bei einer konstanten Temperatur durchgeführt werden. Dehnt man diese Messung auf verschiedene Temperaturen T aus, dann kann zusätzlich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten analysiert werden. Häufig findet man dabei über einen weiten Temperaturbereich einen exponentiellen Zusammenhang der Form $D = D_0 \cdot \exp(-E/kT)$, wobei E die Aktivierungsenergie der Diffusion und D_0 der präexponentielle Faktor ist (vgl. Gleichung 2.33). Ist der Diffusionskoeffizient als Funktion der Temperatur bekannt, dann können die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor bestimmt werden. Die Mobilität der Atome bzw. der Diffusionskoeffizient nimmt mit steigender Temperatur zu.

Die beschriebene Methode zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten basiert auf der Auswertung der Einstein-Relation bzw. auf der Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrats $\langle(\Delta r)^2\rangle$ als Funktion der Zeit Δt . Dies setzt voraus, daß die Atome auf ihrem Weg verfolgt werden können. Dazu muß die Mobilität so niedrig sein, daß sich die Atome in der Zeit Δt , die zwischen zwei Beobachtungen liegt, höchstens über eine mittlere Distanz bewegen, die deutlich kleiner als der mittlere Abstand zwischen den Atomen ist. Andernfalls

kann ein Atom, das zu einem beliebigen Zeitpunkt t registriert worden ist, zur Zeit $t + \Delta t$ im allgemeinen nicht mehr identifiziert werden. Um das zu vermeiden, müssen die Experimente in einem Temperaturintervall durchgeführt werden, in dem die Mobilität der Atome hinreichend niedrig ist.

Für eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit dem RTM werden Bilder aufgenommen, die ein Ensemble von Atomen in ein und demselben Bereich der Oberfläche in zeitlichen Abständen Δt zeigen. Unter der Voraussetzung, daß die Mobilität der Atome ausreichend niedrig ist, kann mit Hilfe dieser Bilder das mittlere Verschiebungsquadrat als Funktion von der Zeit bestimmt werden.

Die RTM-Bilder in den Abbildungen 5.21a und 5.21b wurden aufgenommen, nachdem bei Raumtemperatur ($0,020 \pm 0,004$) ML Mn aufgedampft worden sind. Beide Aufnahmen zeigen in etwa den gleichen Ausschnitt der Cu(100)-Oberfläche, wobei das RTM-Bild in Abb. 5.21b 121 s nach der Aufnahme in Abb. 5.21a entstand. Es sind eine Stufe, eine Insel und eingebaute Manganatome zu erkennen. Vergleicht man die Positionen der Manganatome, dann stellt man fest, daß sich die Atome bewegt haben. Dies ist in Abb. 5.21c besser veranschaulicht, in der eine schematische Darstellung des *zuerst* aufgenommenen Bilds (Abb. 5.21a) auf die *zuletzt* entstandene Aufnahme (Abb. 5.21b) projiziert wurde. Die Stufe, die Insel, die Manganatome und der Bildrand des *zuerst* aufgenommenen Bilds (Abb. 5.21a) sind weiß markiert. Infolge der thermischen Drift sind die Ausschnitte, die die beiden Bildern zeigen, leicht gegeneinander verschoben. Ein Vergleich der Manganatompositionen zu den zwei verschiedenen Zeitpunkten ergibt, daß die meisten Atome in den 121 s eine Strecke zwischen einem Gitterplatz und mehreren Gitterplätzen zurückgelegt haben. Damit liegt die Mobilität der Atome in einer Größenordnung, die es nicht mehr erlaubt, den Weg der meisten Manganatome zu verfolgen. Darüber hinaus kann aus den RTM-Aufnahmen in Abb. 5.21 abgeleitet werden, daß ein Diffusionsmechanismus wirksam sein muß, bei dem die Weite der Elementarsprünge in der Größenordnung des Nächsten-Nachbar Abstands liegt.

Die Beweglichkeit der Atome ist ortsabhängig. Die Mobilität ist um so größer, je dichter die Atome zusammenliegen, d.h. die beweglichsten Atome werden in der Nähe von Insel- und Stufenkanten beobachtet. Dies läßt vermuten, daß die Mobilität der Atome auch von der Bedeckung abhängt, da die Dichte der Atome mit steigender Bedeckung zunimmt. Deshalb wurde die Beweglichkeit als Funktion der Bedeckung untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente sind der Inhalt dieses Kapitels.

Die qualitative Untersuchung der Mobilität bei 0,02 ML Mn hat gezeigt, daß die Beweglichkeit bei Raumtemperatur bereits zu groß ist, um den Weg einzelner Atome auf den

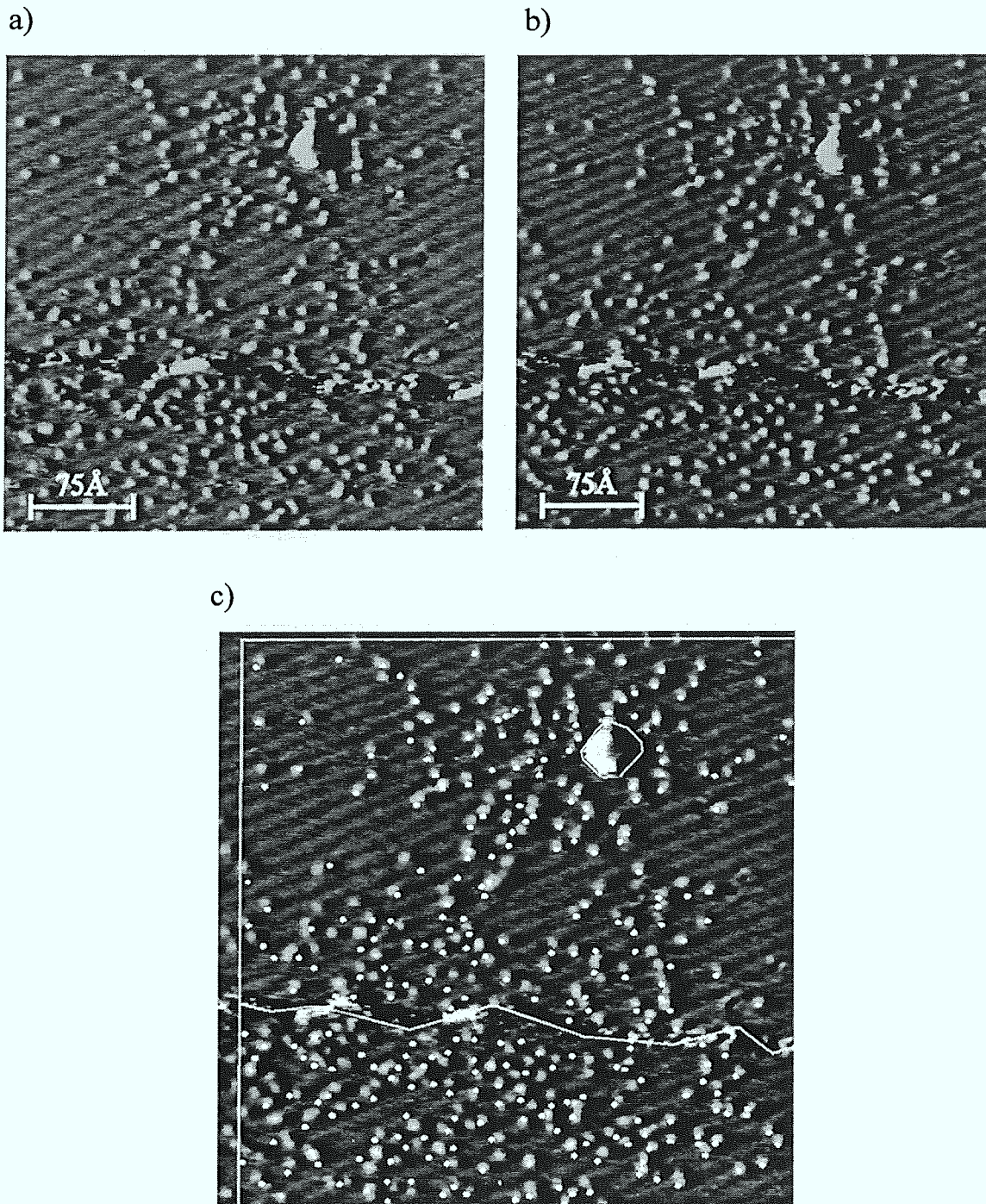


Abb. 5.21: (a) Rasterweite: 350 Å, Modus: differenziert, $I_T = 20,0$ nA, $U_T = -0,31$ V; Bedeckung: $(0,020 \pm 0,004)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.
 (b) Rasterweite: 350 Å, Modus: differenziert, $I_T = 20,0$ nA, $U_T = -0,31$ V; Bedeckung: $(0,020 \pm 0,004)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.
 Beide RTM-Bilder zeigen in etwa denselben Bereich der Oberfläche. Es sind eine Stufe, eine Insel und eingebaute Manganatome zu erkennen. Die RTM-Aufnahme (b) wurde 121 s nach dem Bild (a) aufgenommen. (c) stellt beide Aufnahmen zusammen dar: Es ist das in (b) gezeigte Bild zu sehen, in das die Insel, die Stufe, die eingebauten Manganatome und der Bildrand des in (a) aufgenommene Bilds weiß markiert übertragen worden sind. Die Ränder beider Bilder fallen infolge der thermischen Drift nicht exakt zusammen. Die Aufnahmen illustrieren die Beweglichkeit des eingebauten Mangans.

RTM-Bildern zu verfolgen. Selbst Aufnahmen, die unmittelbar nacheinander entstanden sind ($\Delta t \approx 90$ s), erlauben dies nicht. Das gleiche gilt für alle Bedeckungen oberhalb von etwa 0,01 ML Mn, so daß eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Einstein-Relation bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Unterhalb von 0,01 ML Mn ist eine solche Auswertung jedoch durchführbar und auch vorgenommen worden. Um den Diffusionskoeffizienten für Bedeckungen oberhalb von 0,01 ML Mn über die Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrats zu ermitteln, muß die Mobilität der Atome bzw. die Substrattemperatur reduziert werden. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben worden ist, führte ein Einkühlen der Probe zu einem Verlust der atomaren Auflösung des RTM's. Aus diesem Grund konnte eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten anhand der Einstein-Relation für Bedeckungen oberhalb von 0,01 ML Mn nicht durchgeführt werden. Deshalb wurde die Beweglichkeit der Atome auf eine andere Weise bestimmt. Die RTM-Bilder zeigen, daß die Mobilität des eingebauten Mangans für alle untersuchten Bedeckungen in einer Größenordnung liegt, die eine Abbildung der Atome mit dem RTM erlaubt. Dies ermöglicht eine Abschätzung der Beweglichkeit, indem die *Rastergeschwindigkeit* des RTM's als *Vergleichsgröße* benutzt wird. Dabei kann für die Beschreibung der Mobilität entweder der Diffusionskoeffizient D oder die Gesamtsprungrate Γ_{tot} benutzt werden. Die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten wird dadurch erschwert, daß es häufig nicht möglich ist, anhand der RTM-Bilder eine Aussage über die Sprungweite der Atome zu machen. Im Gegensatz zu dem Diffusionskoeffizienten ist die Gesamtsprungrate unabhängig von der Sprungweite. Aus diesem Grund wurde letztere für die Charakterisierung der Mobilität benutzt. Da die Gesamtsprungrate und der Diffusionskoeffizient miteinander verknüpft sind (vgl. Gleichung 2.28a), kann der Diffusionskoeffizient unter bestimmten Annahmen aus der Gesamtsprungrate abgeleitet werden.

Im folgenden Abschnitt wird die Abschätzung der Gesamtsprungrate für die verschiedenen Bedeckungen beschrieben. Im nächsten Teil dieses Kapitels wird der Diffusionskoeffizient für den Grenzfall sehr kleiner Bedeckungen anhand der Einstein-Relation bestimmt. Der letzte Abschnitt beinhaltet die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Mobilität der eingebauten Manganatome.

5.4.1 Die Abschätzung der Gesamtsprungrate

5.4.1.1 Der Bedeckungsbereich um 0,1 ML Mn

In Abb. 5.22 sind zwei RTM-Bilder dargestellt, die in etwa dieselbe Stelle der Oberfläche nach der Deposition von $(0,09 \pm 0,01)$ ML Mn bei Raumtemperatur zeigen. Beide Bilder

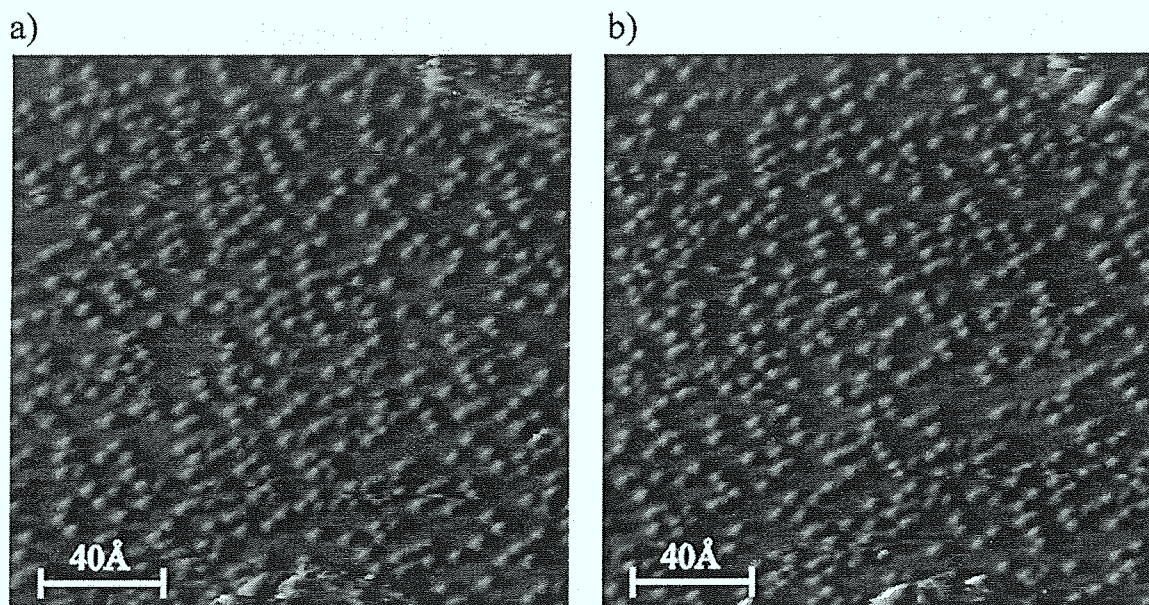


Abb. 5.22: (a) Rasterweite: $180 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,30 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,09 \pm 0,01) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 (b) Rasterweite: $180 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,30 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,09 \pm 0,01) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 Die RTM-Bilder zeigen in etwa denselben Bereich der Oberfläche. Es sind eingebaute Manganatome zu erkennen. Die Aufnahme (b) wurde 90 s nach dem Bild (a) aufgenommen. Die meisten Atome werden vollständig abgebildet und haben sich innerhalb der 90 s bewegt.

wurden unmittelbar nacheinander, d.h. in einem zeitlichen Abstand von $\Delta t_{\text{Bild}} = 90 \text{ s}$ aufgenommen. Auf den Bildern sind eingebaute Manganatome zu erkennen. Ein Vergleich beider Aufnahmen zeigt, daß sich die Positionen der Atome innerhalb der 90 s verändert haben. Die meisten Atome haben sich in der Zeit Δt_{Bild} um mehrere Gitterplätze bewegt. Unter der Annahme Nächster-Nachbar Sprünge kann hieraus abgeleitet werden, daß sich die Atome innerhalb der 90 s im Mittel um mindestens einen Gitterplatz bewegt haben müssen. Deshalb läßt sich als untere Grenze für die Gesamtsprungrate abschätzen $\Gamma_{\text{tot}} \geq 1/\Delta t_{\text{Bild}} \approx 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Auf der anderen Seite wird die überwiegende Mehrzahl der Atome durch das RTM *vollständig* abgebildet, d.h. die Atome bewegen sich innerhalb der Zeit $\Delta t_{\text{Atom}} \approx 2,6 \text{ s}$, in der sie von dem RTM abgerastert werden, im Mittel um weniger als einen Gitterplatz. Deswegen kann als obere Grenze abgeschätzt werden $\Gamma_{\text{tot}} \leq 1/\Delta t_{\text{Atom}} \approx 3,9 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die Abschätzung der oberen Grenze anhand der Bilder in Abb. 5.22 ist nicht ganz unkritisch, da die Ausdehnung d der Manganatome relativ klein gegenüber der Rasterweite r der RTM-Bilder ist. Je kleiner die Ausdehnung der Atome im Vergleich zur Rasterweite ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß das RTM ein Atom abrastert und dabei Sprünge dieses Atoms nicht registriert. Das kann im ungünstigsten Fall zu einer Fehlab-schätzung

der oberen Grenze führen. Letzteres ist jedoch unwahrscheinlich, da das Problem auf Sprünge beschränkt ist, die lokal die Anordnung der Atome unverändert lassen. Das trifft nur auf zwei Arten von Sprüngen zu: Zum einen sind das Sprünge, bei denen ein Atom seinen Gitterplatz verläßt, andere Plätze besetzt und schließlich wieder auf den ursprünglichen Gitterplatz zurückkehrt. Dabei ändert sich die Atomanordnung nicht. Zum anderen gilt das für Sprünge, bei denen ein Atom seinen Gitterplatz verläßt und dieser Gitterplatz von einem anderen Atom besetzt wird. Auch dabei ändert sich die Atomanordnung in der Nähe des betreffenden Gitterplatzes nicht. Die Ursache dafür, daß solche Sprünge unerkennbar für das RTM stattfinden können, liegt in der Funktionsweise des Mikroskops. Das RTM nimmt sein Bild zeilenweise, von links nach rechts rasternd auf, wobei es die Zeit Δt_{Zeile} benötigt, um eine Rasterzeile aufzunehmen. In der Zeit $\Delta t_{n,n+1} \leq \Delta t_{\text{Zeile}}$, in der sich das RTM von dem rechten Rand des Atoms in der n -ten Zeile zum linken Rand des Atoms in der $(n+1)$ -ten Zeile bewegt, können Sprünge stattfinden, ohne daß sie von dem RTM *direkt* abgebildet werden. Diese Sprünge können nur *indirekt*, d.h. durch eine Änderung der Atomanordnung registriert werden. Führen die Sprünge nicht zu einer Änderung der atomaren Konfiguration, dann bleiben sie unerkannt. Um solche Sprünge mit dem RTM ebenfalls zu erfassen, muß $\Delta t_{n,n+1} \approx 0$ erreicht werden bzw. müssen Bilder mit kleinen Rasterweiten $r \leq d$ benutzt werden. Diese Bedingungen lassen sich realisieren, da die Manganatome i.a. groß abgebildet werden, so daß für die kleinsten Rasterweiten gerade $r \approx d$ erfüllt ist. Die Auswertung von Bildern mit hinreichend kleinen Rasterweiten zeigt, daß Sprünge, die in der Zeit zwischen t und $t + \Delta t_z$ stattfinden und die Atomanordnung unverändert lassen, vernachlässigt werden können. Die Abschätzung der oberen Grenze für Γ_{tot} anhand der Bilder in Abb. 5.22 ist deshalb gerechtfertigt.

Insgesamt gilt damit für die Gesamtsprungrate $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \leq \Gamma_{\text{tot}} \leq 3,9 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ in einem Bedeckungsbereich um 0,1 ML Mn.

5.4.1.2 Der Bedeckungsbereich um 0,3 ML Mn

In den Abbildungen 5.23a und 5.23b sind RTM-Bilder zu sehen, die nach der Deposition von $(0,35 \pm 0,04)$ ML Mn bei Raumtemperatur aufgenommen worden sind. Die Bilder machen einen „verrauschten“ Eindruck. Es sind horizontale Streifen zu beobachten, die entlang der Rasterrichtung orientiert sind. Wie bereits in Kapitel 5.2 ausgeführt wurde, ist das „Rauschen“ charakteristisch für Bedeckungen um 0,35 ML Mn und auf eine erhöhte Mobilität eingebauter Atome zurückzuführen. Da sowohl bei kleinen Bedeckungen (um 0,1 ML Mn) als auch bei größeren Bedeckungen (um 0,5 ML Mn) die Manganatome höher als die Kupferatome abgebildet werden, ist die Annahme vernünftig, daß dies auch bei mittleren Bedeckungen der Fall ist. D.h. das „Rauschen“ in den Abbildungen 5.23a und 5.23b ist

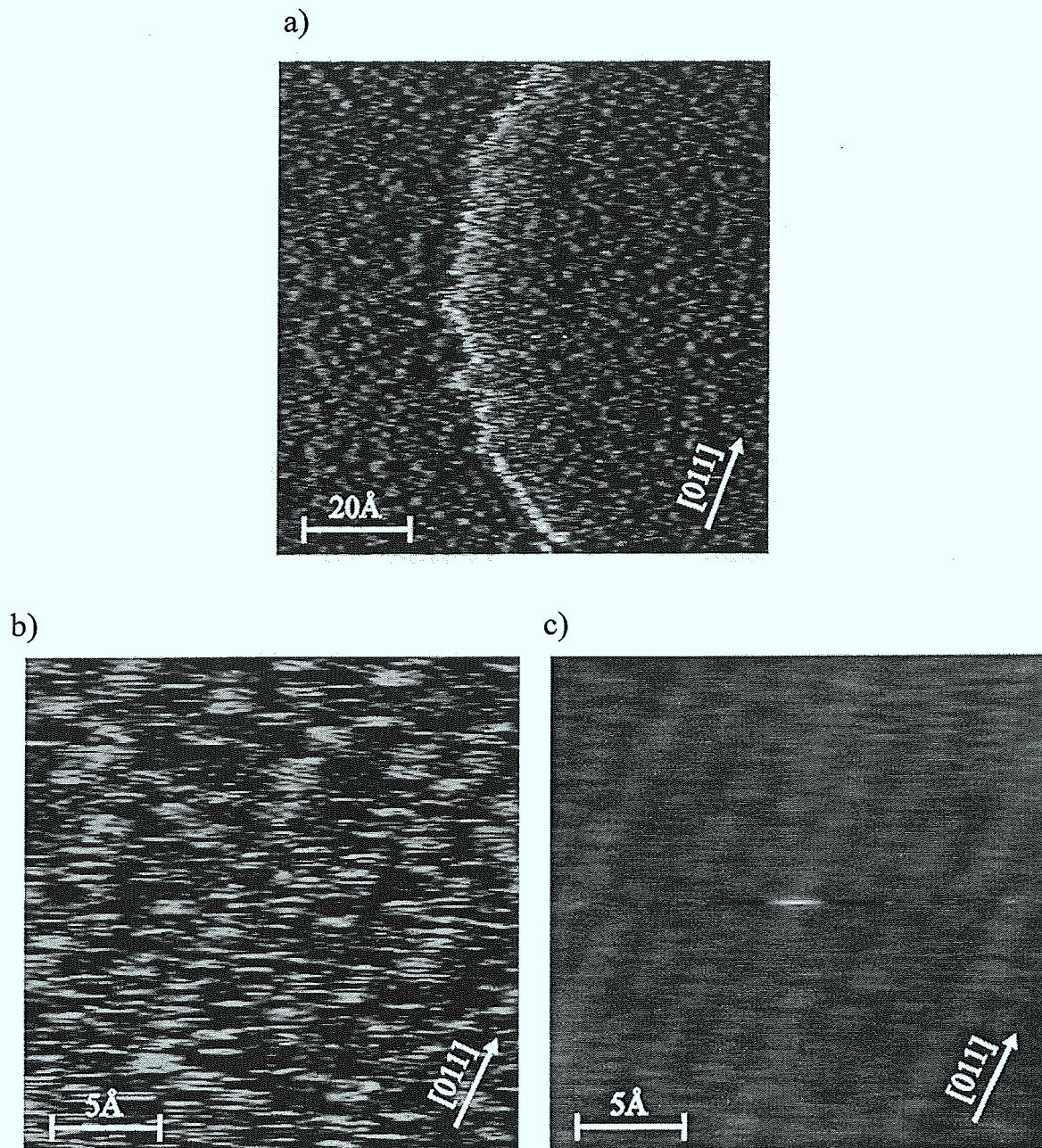


Abb. 5.23: (a) Rasterweite: 90 Å, Modus: differenziert, $I_T = 5,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,31 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,35 \pm 0,04) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K.
 (b) Rasterweite: 23 Å, Modus: differenziert, $I_T = 5,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,31 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,35 \pm 0,04) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K.
 (c) Korrelationsbild der RTM-Aufnahme in (b).

Die RTM-Bilder in (a) und (b) sind charakteristisch für Bedeckungen um 0,3 ML Mn. Sie weisen auf eine hohe Mobilität der Atome in der legierten Lage hin, die zu einer unvollständigen Abbildung der Atome führt. In den RTM-Bildern treten deswegen längliche Streifen auf, so daß die Bilder „verrauscht“ wirken.

auf die Mobilität eingebauter *Manganatome* zurückzuführen. Damit die Beweglichkeit der Atome von dem RTM in der beobachteten Weise dargestellt wird, muß die mittlere Verweildauer der Atome größenordnungsmäßig der Zeit entsprechen, die das RTM für das Abrastern einer Zeile benötigt. In diesem Fall wird der größte Teil der Atome *horizontal* vollständig abgebildet, aber *vertikal* nur teilweise. Infolgedessen treten die Atome in den RTM-Bildern als längliche Streifen in Erscheinung. Bilder wie in Abb. 5.23 können benutzt werden, um die Gesamtsprungrate abzuschätzen. Die meisten Atome werden in Abb. 5.23b *horizontal* vollständig abgebildet, d.h. sie führen in der Zeit $\Delta t_H \approx 10^{-2}$ s, in der sie *horizontal* gerastert werden, im Mittel weniger als einen Sprung durch. Deshalb ergibt sich als obere Grenze für die Gesamtsprungrate $\Gamma_{\text{tot}} \leq 1/\Delta t_H \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$. In der *vertikalen* Richtung werden die Atome nur unvollständig abgebildet, d.h. sie führen in der Zeit Δt_V , in der sie *vertikal* gerastert werden, im Mittel mindestens einen Sprung durch, so daß $\Gamma_{\text{tot}} \geq 1/\Delta t_V$ folgt. Benutzt man für die Abschätzung das RTM-Bild in Abb. 5.23a, dann folgt mit $\Delta t_V \approx 2,6 \text{ s}$ für die untere Grenze $\Gamma_{\text{tot}} \geq 1/\Delta t_V \approx 3,9 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Eine weitere Möglichkeit, um die Gesamtsprungrate abzuschätzen, besteht in einer quantitativen Auswertung der Korrelationsbilder. In Abb. 5.23c ist das Korrelationsbild des RTM-Bilds in Abb. 5.23b gezeigt. Die teilweise abgebildeten Atome, d.h. die Streifen in dem RTM-Bild spiegeln sich in dem Korrelationsbild als streifenförmiges Hauptmaximum wider. Letzteres kann benutzt werden, um eine Wahrscheinlichkeit $1 - W_1$ abzuschätzen, daß ein Manganatom mindestens einen Sprung in der Zeit t_B macht. Dies ist ausführlich in Anhang 8.2 erklärt. Damit läßt sich eine untere Grenze für die Gesamtsprungrate ableiten: $\Gamma_{\text{tot}} \geq (1 - W_1)/t_B \approx 2,2 \text{ s}^{-1}$, die um etwa eine Größenordnung höher liegt als die direkt aus den RTM-Bildern abgeleitete untere Grenze. Noh *et al.* geben für vergleichbare Bedeckungen einen Diffusionskoeffizienten von $D \geq 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ an [16], der einer Gesamtsprungrate von $\Gamma_{\text{tot}} \geq 2,0 \text{ s}^{-1}$ entspricht, in guter Übereinstimmung mit der aus den Korrelationsbildern ermittelten unteren Grenze für Γ_{tot} .

Für Bedeckungen um 0,3 ML Mn ergibt sich also insgesamt für die Gesamtsprungrate die Abschätzung $2,2 \text{ s}^{-1} \leq \Gamma_{\text{tot}} \leq 10^2 \text{ s}^{-1}$.

5.4.1.3 Der Bedeckungsbereich um 0,5 ML Mn

In Abb. 5.24 sind RTM-Bilder dargestellt, die nach der Deposition von $(0,45 \pm 0,02)$ ML Mn bei Raumtemperatur aufgenommen worden sind. Die Bilder zeigen die atomar aufgelöste $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung. Es sind eine große Terrasse und Teile von Inseln zu erkennen. Wie in Kapitel 5.2 bereits ausgeführt wurde, werden nur die Manganatome abgebildet. Neben den Manganatomen sind homogen verteilte Punktdefekte zu beobachten, bei denen es sich um Kupferatome handelt, die auf Mangan-Untergitterplätzen lokalisiert

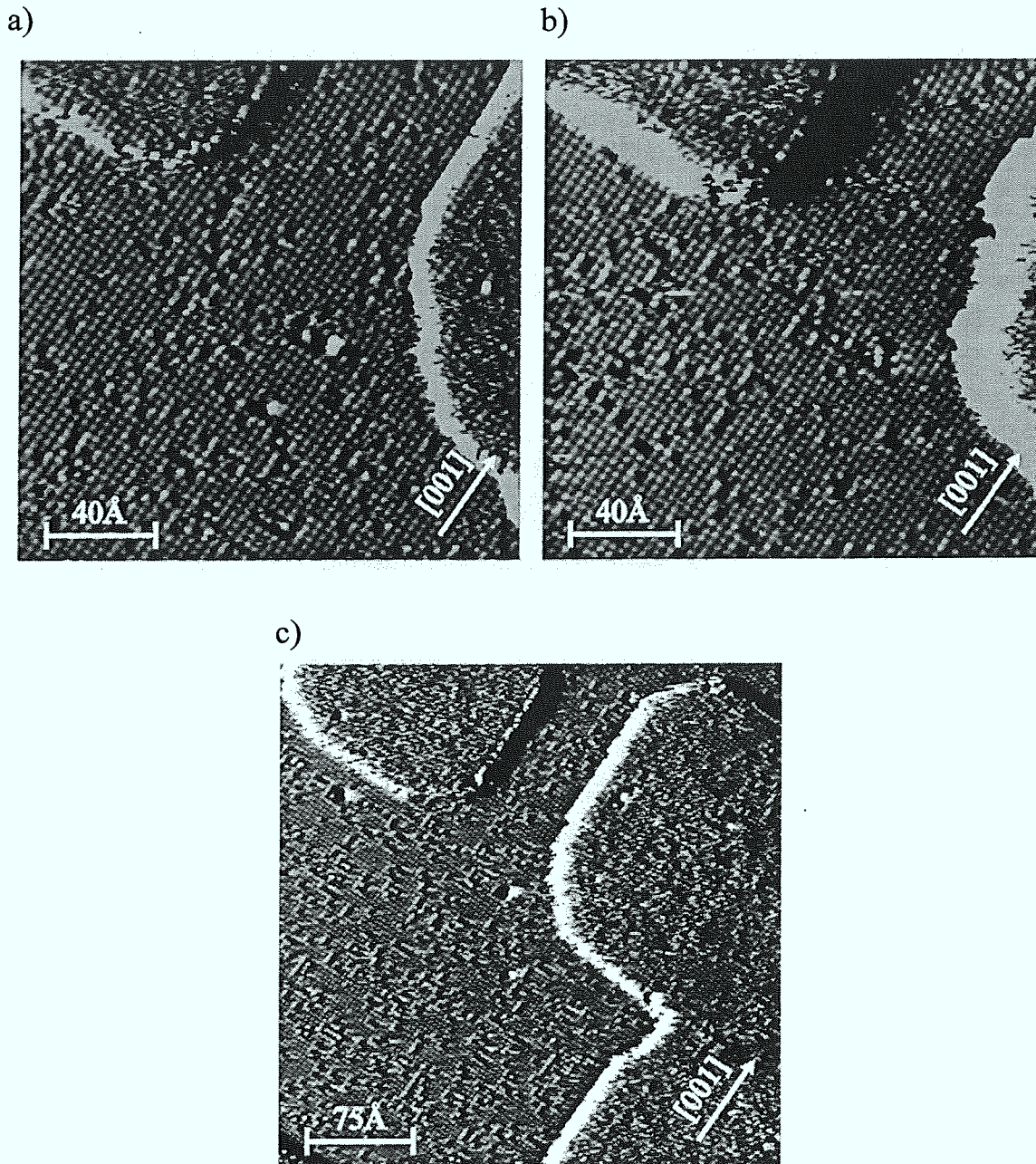


Abb. 5.24: (a) Rasterweite: 180 Å, Modus: differenziert, $I_T = 7,0$ nA, $U_T = -0,81$ V; Bedeckung: $(0,45 \pm 0,02)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.
 (b) Rasterweite: 180 Å, Modus: differenziert, $I_T = 7,0$ nA, $U_T = -0,81$ V; Bedeckung: $(0,45 \pm 0,02)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.
 (c) Rasterweite: 350 Å, Modus: differenziert, $I_T = 7,0$ nA, $U_T = -0,81$ V; Bedeckung: $(0,45 \pm 0,02)$ ML Mn, Depositionstemperatur: 300 K.

Die RTM-Bilder zeigen die atomar aufgelöste $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung. Es sind nur die Manganatome zu sehen. Neben den Manganatomen können Punktdefekte beobachtet werden, bei denen es sich um Kupferatome handelt, die sich auf Plätzen des Mangan-Untergitters befinden. Die Aufnahme (b) wurde 90 s nach dem Bild (a) aufgenommen. Innerhalb der 90 s haben sich die meisten Punktdefekte bewegt. Die Aufnahme (c) zeigt, daß die meisten Punktdefekte vollständig abgebildet werden.

sind. Im folgenden wird die Mobilität der Punktdefekte abgeschätzt. Diese wird sich i.a. von der Beweglichkeit der Mangan- und Kupferatome unterscheiden. Deshalb wird auch weiterhin von *Punktdefekten* und nicht von *Kupferatomen* gesprochen. Die Bilder in Abb. 5.24a und 5.24b sind unmittelbar nacheinander aufgenommen worden. Man erkennt, daß sich die Positionen der Punktdefekte verändert haben, d.h. die Atome in der legierten Lage müssen mobil sein. Dabei ist die Beweglichkeit so hoch, daß einzelne Defekte nicht auf ihrem Weg verfolgt werden können. Dies bedeutet, daß ein Punktdefekt bezogen auf eine feste Richtung im Mittel mindestens eine Distanz von $b/2$ in der Zeit $\Delta t_{\text{Bild}} \approx 90$ s zwischen der Aufnahme beider Bilder zurückgelegt haben muß. Hierbei ist b die mittlere Anzahl von Gitterplätzen zwischen zwei Defekten. Unter der Annahme, daß die Punktdefekte Nächste-Nachbar Sprünge durchführen, kann als untere Grenze der Sprungrate $\Gamma \geq b/(2 \cdot \Delta t_{\text{Bild}})$ abgeschätzt werden. b läßt sich aus der Konzentration der Defekte Θ_p bestimmen: $b = 1/\sqrt{\Theta_p}$. Damit folgt als untere Grenze der Gesamtsprungrate $\Gamma_{\text{tot}} = z \cdot \Gamma \geq 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($z = 4$, vgl. Gleichung 2.27a).

Das RTM-Bild in Abb. 5.24c zeigt, daß der größte Teil der Punktdefekte vollständig abgebildet wird, d.h. die Atome führen in der Zeit, in der sie abgerastert werden, im Mittel weniger als einen Sprung durch. Diese Beobachtung ermöglicht die Abschätzung einer oberen Grenze für die Gesamtsprungrate der Defekte, wie es für den Fall kleiner Bedeckungen skizziert worden ist. Insgesamt ergibt sich für Bedeckungen um 0,5 ML Mn als Gesamtsprungrate für die Punktdefekte $9,9 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \leq \Gamma_{\text{tot}} \leq 1,3 \text{ s}^{-1}$.

In dem Diagramm in Abb. 5.25 sind die Abschätzungen der Gesamtsprungrate für die verschiedenen Bedeckungen zusammengestellt. Für 0,1 ML Mn bzw. 0,3 ML Mn wurde die

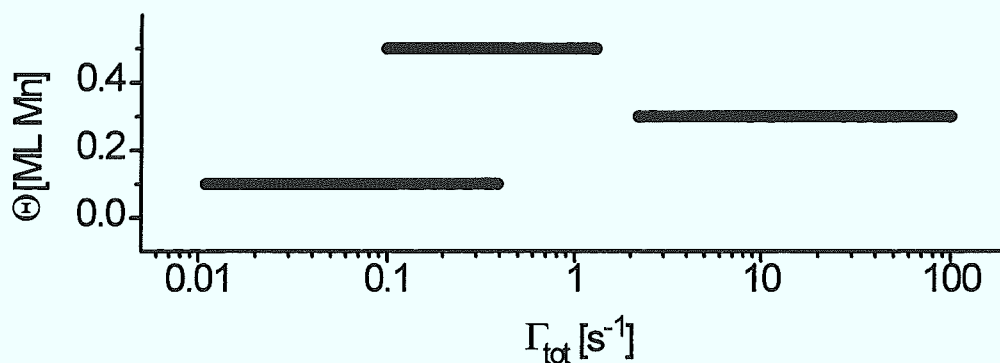


Abb. 5.25: Das Diagramm zeigt die Abschätzungen der Gesamtsprungrate für die verschiedenen Bedeckungen. Für 0,1 ML Mn und 0,3 ML Mn ist die Gesamtsprungrate der eingebauten Manganatome dargestellt, für 0,5 ML Mn die Gesamtsprungrate der Punktdefekte. Die Mobilität des Mangans ist bei mittleren Bedeckungen um ein bis zwei Größenordnungen höher als bei kleinen Bedeckungen.

Beweglichkeit *eingebauter Manganatome* analysiert. Die Mobilität des Mangan ist im mittleren Bedeckungsbereich (0,3 ML Mn) um ein bis zwei Größenordnungen höher als bei kleinen Bedeckungen (0,1 ML Mn). In *demselben* Bedeckungsbereich, in dem die Mobilität erhöht ist, findet auch der Ordnungsübergang in die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung statt. Für 0,5 ML Mn wurde die Beweglichkeit von *Kupferatomen* untersucht, die auf Plätzen des Mangan-Untergitters lokalisiert sind. Hieraus kann *nicht* auf die Mobilität der *eingebauten Manganatome* geschlossen werden, so daß ein Vergleich mit der Beweglichkeit bei kleinen Bedeckungen nicht möglich ist. Die Abschätzungen belegen jedoch quantitativ, daß die Atome auch in der geordnet legierten Lage mobil sind. Die Beweglichkeit der Punktdefekte liegt in der gleichen Größenordnung wie die Mobilität der eingebauten Manganatome bei Bedeckungen um 0,1 ML Mn.

5.4.2 Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Für den Fall sehr kleiner Bedeckungen, d.h. $\Theta \leq 0,005$ ML Mn ist es möglich, einzelne Manganatome auf ihrem Weg zu verfolgen, weil sowohl die Mobilität als auch die Dichte der Manganatome hierfür ausreichend niedrig ist. Damit sind die Voraussetzungen erfüllt, um den Diffusionskoeffizienten für das eingebaute Mangan mit Hilfe der Einstein-Relation zu bestimmen. Die Untersuchung wurde für eine Bedeckung von $(0,0033 \pm 0,0005)$ ML Mn durchgeführt. Es wurde eine Reihe von RTM-Bildern unmittelbar nacheinander aufgenommen, die in etwa den gleichen Ausschnitt der Oberfläche darstellen und eingebaute Manganatome zeigen. Anhand der Aufnahmen kann der Weg einzelner Manganatome von Bild zu Bild verfolgt werden, d.h. es kann die Position eines Manganatoms zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt werden. Damit läßt sich die Änderung der Atomposition in Abhängigkeit von der Zeit ermitteln.

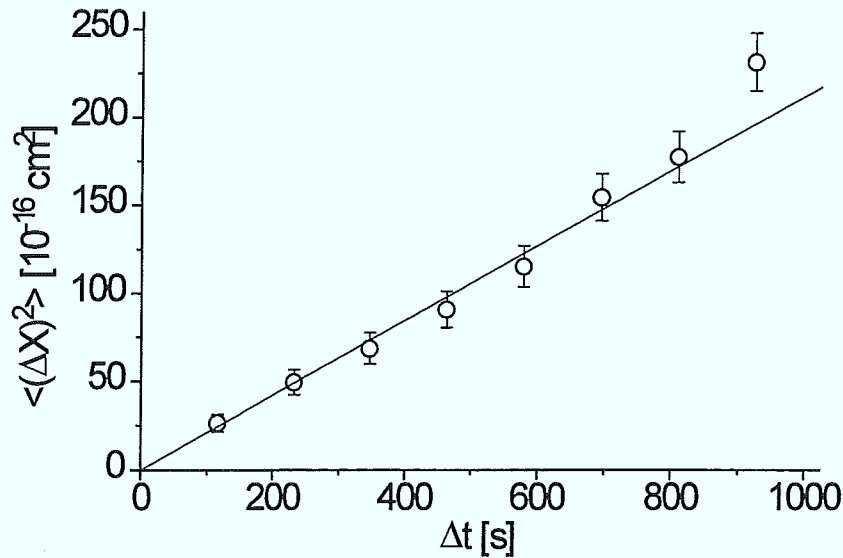
Für die Auswertung ist es zweckmäßig nicht die *Positionsänderung eines* Atoms zu analysieren, sondern die *Abstandsänderung* zwischen *zwei* Atomen. Das hat den Vorteil, daß bei der Positionsbestimmung eines Atoms Verzerrungseffekte und die thermische Drift nicht berücksichtigt werden müssen (vgl. Kapitel 2.3.6). Deshalb wurde für die experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten das mittlere Quadrat der Abstandsänderung $\langle(\Delta X)^2\rangle$ als Funktion der Zeit Δt ermittelt. Die möglichen Werte von Δt sind durch die zeitlichen Abstände der RTM-Bilder vorgegeben. Eine Sequenz von N *unmittelbar nacheinander* aufgenommenen RTM-Bildern, ermöglicht die Bestimmung von $\langle(\Delta X)^2\rangle$ für $N - 1$ *verschiedene* Werte von Δt . Da die zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten benutzten RTM-Bilder den gleichen Ausschnitt der Oberfläche darstellen, zeigen sie auch dieselben

Atome. Deshalb läßt sich anhand dieser Bilder die Abstandsänderung $\Delta \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{ij}(t)$ zwischen den Atomen i und j bestimmen. Hierbei ist $\mathbf{r}_{ij}(t)$ bzw. $\mathbf{r}_{ij}(t + \Delta t)$ der Abstandsvektor zwischen den Atomen i und j in einem RTM-Bild, das zur Zeit t bzw. $t + \Delta t$ aufgenommen worden ist. ΔX_{ij} ist die Projektion von $\Delta \mathbf{r}_{ij}$ auf eine beliebige, aber feste Achse (im folgenden als x -Achse bezeichnet). Die Lage der x -Achse ist beliebig, da die Diffusion auf einer $\text{kfz}(100)$ -Oberfläche isotrop ist. Für die Auswertung wurde die x -Achse der Einfachheit halber parallel zur Rasterrichtung gelegt. Das mittlere Quadrat der Abstandsänderung $\langle (\Delta X)^2 \rangle$ für die Zeit Δt ergibt sich als Mittelwert von $(\Delta X_{ij})^2$: $\langle (\Delta X)^2 \rangle = 1/n \cdot \sum (\Delta X_{ij})^2$. Hierbei entspricht n der Anzahl der gezählten Abstandsänderungen.

Um anhand der Messungen den Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können, muß der Zusammenhang zwischen dem mittleren Quadrat der Abstandsänderung $\langle (\Delta X)^2 \rangle$ und der Zeit Δt bekannt sein. Wie in Kapitel 2.3.6 beschrieben worden ist, kann die Beziehung zwischen $\langle (\Delta X)^2 \rangle$ und Δt aus der Einstein-Relation abgeleitet werden und ist durch $\langle (\Delta X)^2 \rangle = 4 \cdot D \cdot \Delta t$ gegeben (vgl. Gleichung 2.48b). Allerdings gilt diese Gleichung nur unter bestimmten Annahmen. Zum einen müssen die Atome unabhängig voneinander sein. Deshalb wurde bei der Auswertung darauf geachtet, daß nur Atome miteinbezogen werden, die in ihrer näheren Umgebung keine Nachbarn besitzen. Auch mit dieser Einschränkung können noch genügend Ereignisse gezählt werden, da der mittlere Abstand zwischen den Manganatomen bei einer Bedeckung $\Theta = 0,0033 \text{ ML Mn}$ mit $b = 1/\sqrt{\Theta} \approx 17$ Gitterplätze ausreichend groß ist. Die Untersuchungen haben keine Hinweise auf langreichweitige Wechselwirkungen zwischen den Manganatomen ergeben. Deshalb können die in der Auswertung berücksichtigten Atome in guter Näherung als unabhängig voneinander betrachtet werden. Die zweite Bedingung betrifft die Mobilität der Atome. Ein *mobiles* Atom i , das auf zwei in einem zeitlichen Abstand Δt aufgenommenen RTM-Bildern abgebildet ist, bewegt sich i.a. in der Zeit Δt_i , die zwischen dem ersten und zweiten Abrastern des Atoms i liegt. Deshalb sind die Zeiträume Δt_i und Δt voneinander verschieden. Die Abweichung ist um so größer, je mobiler die Atome sind und je kleiner die Rasterweite der RTM-Bilder ist. Gleichung 2.48b ist nur gültig unter der Voraussetzung, daß sich Δt und Δt_i nicht zu sehr unterscheiden. Diese Bedingung ist ebenfalls in guter Näherung erfüllt, da einerseits die Mobilität der Atome bei $0,0033 \text{ ML Mn}$ relativ gering ist und andererseits RTM-Bilder mit ausreichend großer Rasterweite für die Auswertung benutzt worden sind.

In Abb. 5.26a ist das mittlere Quadrat der Abstandsänderung $\langle (\Delta X)^2 \rangle$ als Funktion der Zeit Δt dargestellt. Die Anzahl berücksichtigter Ereignisse beträgt für den kleinsten Wert von Δt ungefähr 1000 und fällt mit zunehmendem Δt bis auf 100 für den größten Wert von Δt ab. Das Diagramm zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen $\langle (\Delta X)^2 \rangle$ sowie Δt und bestä-

a)



b)

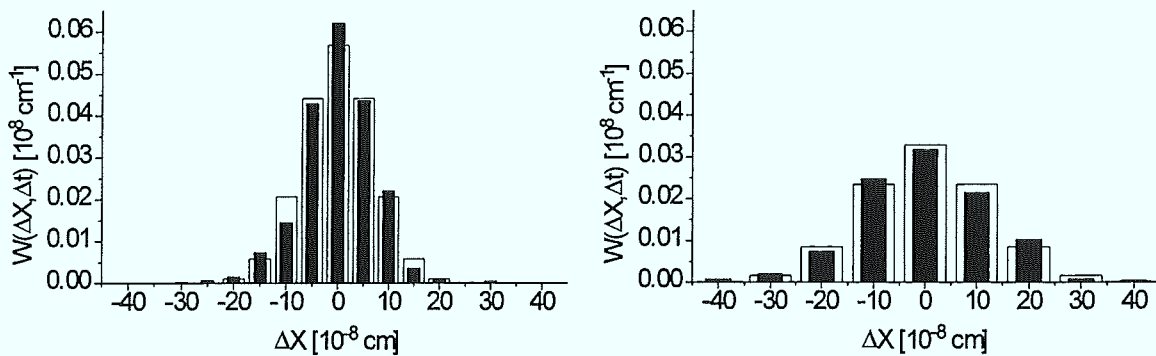


Abb. 5.26: Das Diagramm in (a) zeigt das mittlere Quadrat der Abstandsänderung ΔX zwischen zwei Teilchen als Funktion der Zeit Δt . Die Anzahl der gezählten Ereignisse fällt mit zunehmenden Δt ab. Für den kleinsten Zeitwert ($\Delta t = 116 \text{ s}$) wurden 994 Ereignisse gezählt, für den größten Zeitwert ($\Delta t = 926 \text{ s}$) 90 Ereignisse. Den Meßpunkten wurde eine Ursprungsgerade angepaßt, aus deren Steigung sich der Diffusionskoeffizient des eingebauten Mangans zu $D = (5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ergibt. In (b) sind die empirische (schwarze Balken) und theoretische Verteilung $W(\Delta X, \Delta t)$ (weiße Balken) der Abstandsänderung ΔX zwischen zwei Teilchen für die zwei Zeiten $\Delta t = 233 \text{ s}$ (linke Abbildung) und $\Delta t = 696 \text{ s}$ (rechte Abbildung) dargestellt. Für die Zeit $\Delta t = 233 \text{ s}$ wurden 788 Ereignisse gezählt, für die Zeit $\Delta t = 696 \text{ s}$ wurden 242 Abstandsänderungen berücksichtigt.

tigt damit die Gültigkeit der Einstein-Relation und der gemachten Annahmen für die Diffusion eingebauten Mangans bei kleinen Bedeckungen. Den Meßpunkten ist eine Ursprungsgerade angepaßt, aus deren Steigung sich nach Gleichung 2.48b der Diffusionskoeffizient zu $D = (5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ergibt.

In Abb. 5.26b wird die empirische Verteilung von ΔX für die zwei verschiedenen Zeiten $\Delta t = 233 \text{ s}$ (linke Abbildung) und $\Delta t = 696 \text{ s}$ (rechte Abbildung) mit der theoretischen Verteilungsfunktion $W(\Delta X, \Delta t) = (8 \cdot \pi \cdot D \cdot \Delta t)^{-1/2} \cdot \exp(-(\Delta X)^2 / (8 \cdot D \cdot \Delta t))$ nach Gleichung 2.49 für $D = (5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ verglichen. Die theoretische und die empirische Verteilung stimmen innerhalb des statistischen Fehlers gut überein.

Für höhere Bedeckungen läßt sich der Diffusionskoeffizient D aus der Abschätzung der Gesamtsprungrate Γ_{tot} ableiten. Allerdings müssen hierzu bestimmte Annahmen gemacht werden. Unter der Voraussetzung, daß Korrelationseffekte vernachlässigt werden können, ist der Zusammenhang zwischen D und Γ_{tot} im Fall von Nächsten-Nachbar Sprüngen durch Gleichung 2.32b gegeben: $D = a^2 \cdot \Gamma_{\text{tot}} / z$ ($z = 4$, $a = 2,56 \text{ \AA}$).

In Abb. 5.27 ist die Bedeckungsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zusammengefaßt. Der einzelne Datenpunkt repräsentiert den Diffusionskoeffizienten im Grenzfall sehr kleiner Manganbedeckungen, wie er anhand der Einstein-Relation *direkt* bestimmt worden ist. Die horizontalen Balken beschreiben die *indirekte* Abschätzungen des Diffusionskoeffizienten, die mit Gleichung 2.32b aus der Gesamtsprungrate abgeleitet worden sind.

Wie die Gesamtsprungrate ist auch der Diffusionskoeffizient bei mittleren Bedeckungen

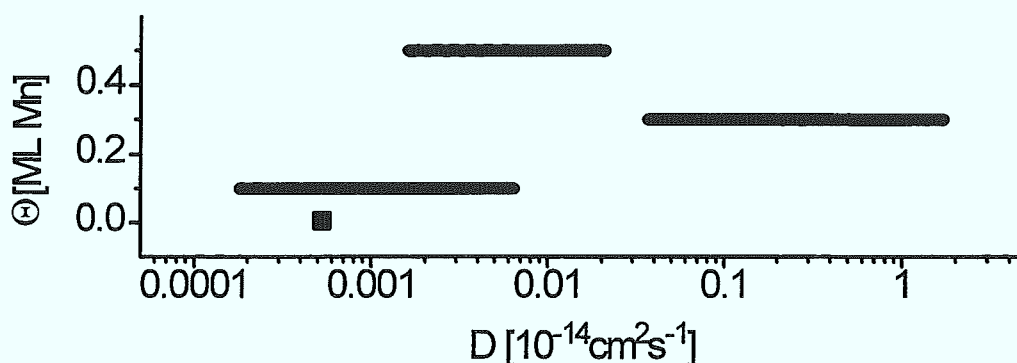


Abb. 5.27: Das Diagramm zeigt den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Bedeckung. Die horizontalen Balken beschreiben die Abschätzungen, die aus der Gesamtsprungrate unter der Annahme von Nächsten-Nachbar Sprüngen und bei Vernachlässigung von Korrelationseffekten abgeleitet worden sind. Für 0,1 ML Mn und 0,3 ML Mn bezieht sich der Diffusionskoeffizient auf das eingebaute Mangan, für 0,5 ML Mn auf die Punktdefekte. Der einzelne Punkt markiert den Diffusionskoeffizienten, der durch die Auswertung der Einstein-Relation im Grenzfall kleiner Bedeckungen ermittelt worden ist.

($\Theta \approx 0,3$ ML Mn) um ein bis zwei Größenordnungen höher als bei kleinen Bedeckungen ($\Theta \leq 0,1$ ML Mn). Für kleine Bedeckungen kann der *direkt* ermittelte Wert $D = (5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ mit der *indirekten* Abschätzung $1,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \leq D \leq 6,4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ verglichen werden. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß für Bedeckungen um 0,1 ML Mn die Annahmen über die Sprungweite und den Korrelationsfaktor *größenordnungsmäßig* richtig sein müssen. Für die höheren Bedeckungen können obige Annahmen nicht auf diese Weise kontrolliert werden, da die Beweglichkeit der Atome so hoch ist, daß eine *direkte* Bestimmung des Diffusionskoeffizienten über die Einstein-Relation zumindest bei Raumtemperatur nicht möglich ist.

5.4.3 Der Einfluß der Temperatur auf die Mobilität der Atome

Um den Einfluß der Temperatur auf die Mobilität des eingebauten Mangans zu untersuchen, wurde das Substrat nach der Deposition bei Raumtemperatur auf höhere Temperaturen angelassen. Die RTM-Bilder in den Abbildungen 5.28a und 5.28b zeigen die Oberfläche, nachdem bei Raumtemperatur ($0,032 \pm 0,004$) ML Mn aufgedampft worden sind. Wie bereits in Kapitel 5.3 festgestellt wurde, ist das eingebaute Mangan völlig inhomogen verteilt. Die meisten Manganatome sind in der Nähe von Insel- und Stufenkanten eingebaut. Die RTM-Aufnahmen in den Abbildungen 5.28c und 5.28d sind aufgenommen worden, nachdem die bedampfte Oberfläche zusätzlich für 10 min bei 340 K getempert wurde. Man erkennt eine nach dem Anlassen vollkommen homogene Verteilung des eingebauten Mangans, d.h. weit von den Kanten entfernt, ist ebensoviel Mangan vorhanden wie in Kantennähe. Eine Bestimmung der Menge des eingebauten Mangans *vor* und *nach* dem Tempern beweist, daß sich die Bedeckung *nicht* verändert hat.

Der Einfluß des Anlassens auf die räumliche Verteilung des eingebauten Mangans zeigt, daß die inhomogene Verteilung kinetischen Ursprungs ist und daß die Gleichgewichtsverteilung homogen ist. Bei Raumtemperatur ist die Mobilität des eingebauten Mangans offensichtlich so gering, daß das System auch noch Stunden nach der Deposition nicht in den Gleichgewichtszustand relaxiert ist. Die Temperaturerhöhung auf 340 K vergrößert die Mobilität der Atome, so daß das Gleichgewicht innerhalb weniger Minuten erreicht wird. Die Abstandsverteilungen, die in Kapitel 5.2 präsentiert wurden, sind für die equilibrierte Oberfläche bestimmt worden.

Neben der räumlichen Verteilung des Mangans beeinflusst das Tempern auch die Oberflächenmorphologie. Inseln, die vor dem Anlassen auf der Oberfläche existierten, werden nach dem Tempern nicht mehr beobachtet.

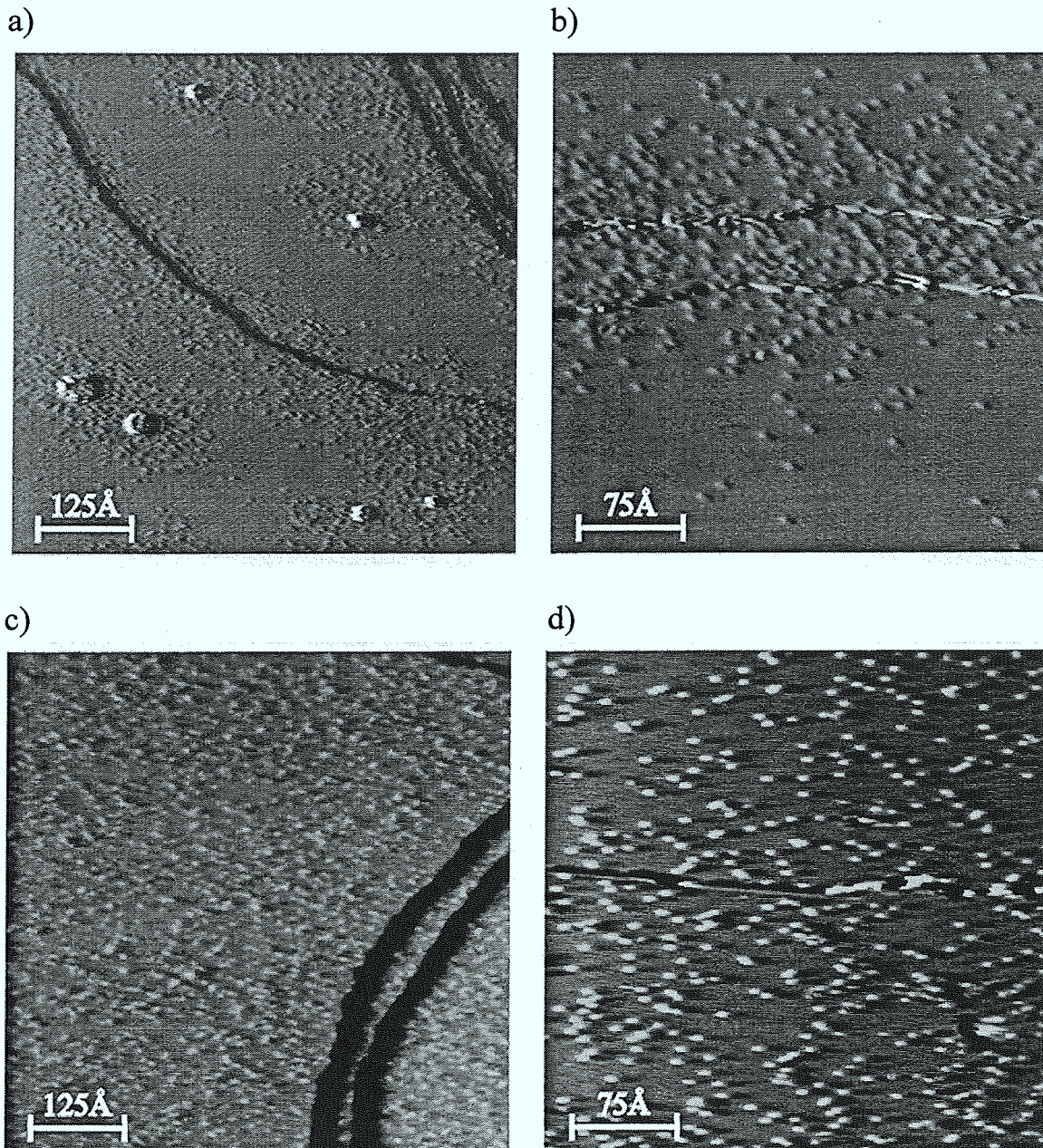


Abb. 5.28: (a) Rasterweite: $700 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,10 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,032 \pm 0,004) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 (b) Rasterweite: $350 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,10 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,032 \pm 0,004) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 (c) Rasterweite: $700 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,30 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,032 \pm 0,004) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K . Nach zehnminütigem Tempern bei 340 K .
 (d) Rasterweite: $350 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,30 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,032 \pm 0,04) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K . Nach zehnminütigem Tempern bei 340 K .

Die RTM-Bilder zeigen den Einfluß einer Temperaturerhöhung auf die räumliche Verteilung des eingebauten Mangans. Vor dem Tempern ist das Mangan inhomogen verteilt und hauptsächlich in Kantennähe eingebaut (a), (b). Nach dem Tempern ist das Mangan über die gesamte Oberfläche homogen verteilt (c), (d).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Mobilität der eingebauten Manganatome bedeckungsabhängig ist. In dem Bereich um 0,3 ML Mn ist die Beweglichkeit um ein bis zwei Größenordnungen höher als für Bedeckungen um 0,1 ML Mn. Im Gleichgewicht ist das Mangan homogen verteilt. Die inhomogene Verteilung des eingebauten Mangans bei kleinen Bedeckungen ist kinetisch bedingt. In diesem Bereich ist die Mobilität so gering, daß sich die inhomogene Anfangsverteilung über typische Beobachtungszeiträume qualitativ nicht wesentlich verändert.

5.5 Die Morphologie der Oberflächenlegierung

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Untersuchungen von atomaren Prozessen beschrieben, die eine elementare Rolle für die Legierungsbildung spielen. Dazu gehören im einzelnen der Einbau, die Verteilung, die Mobilität und die Ordnung der Atome. Ein Verständnis dieser Prozesse ist eine notwendige Voraussetzung, um ein Modell für die Legierungsbildung zu entwerfen. Zu den Elementarprozessen, die auf der Oberfläche während der Legierungsbildung ablaufen, gehören auch die Nukleation und das Wachsen von Inseln. Das folgende Kapitel beschäftigt sich deshalb mit der Morphologie der Oberfläche nach der Deposition von Mangan. Die RTM-Bilder zeigen, daß sich während des Aufdampfens legierte Inseln ausbilden. Für eine Charakterisierung der Inseln wurde die Form und die Größe untersucht. Die Ergebnisse werden im folgenden präsentiert.

5.5.1 Untersuchungen der Inselgröße

Die RTM-Bilder in Abb. 5.29 wurden aufgenommen, nachdem bei Raumtemperatur ($0,12 \pm 0,01$) ML Mn deponiert worden sind. Die Bilder entstanden im Rahmen einer Sequenz, die ein und dieselbe Stelle der Oberfläche über einen Zeitraum von mehreren Stunden hinweg zeigt. Es sind zwei Stufen und eine Vielzahl von Inseln zu erkennen. Verfolgt man die Entwicklung der Inseln über einen längeren Zeitraum, d.h. von Bild zu Bild der aufgenommenen Sequenz, dann zeigt sich, daß *kleine* Inseln im Laufe der Zeit immer kleiner werden und schließlich verschwinden. Da keine neuen Inseln entstehen, führt dies zu einer Abnahme der Inseldichte. Im Gegensatz zu den kleinen Inseln wachsen die *großen* Inseln weiter. Letzteres folgt auch indirekt aus der Beobachtung, daß die Inselbedeckungen am

a)

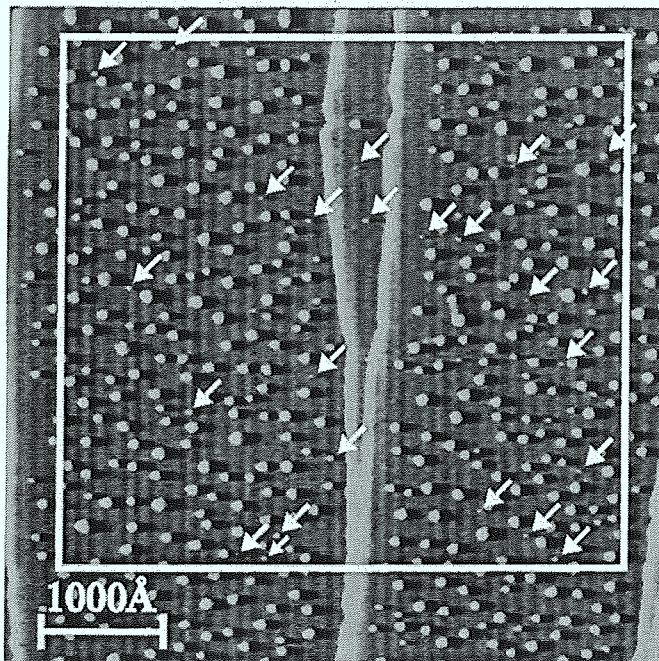
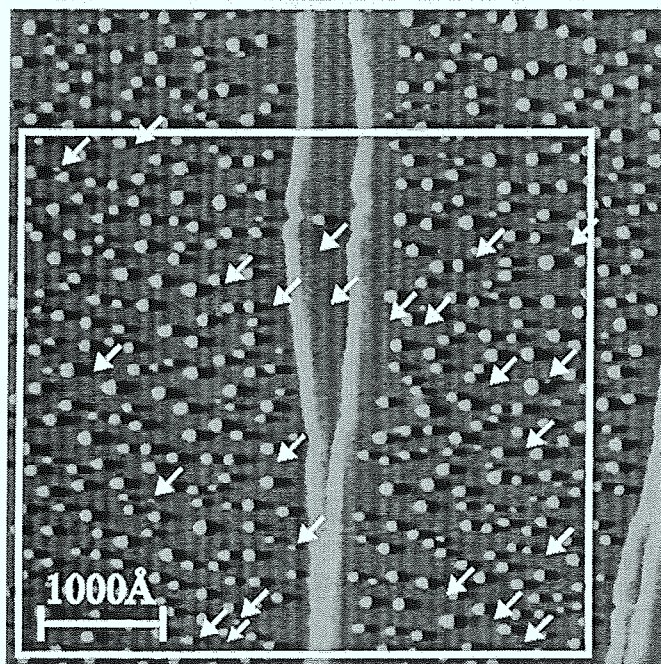


Abb. 5.29: Die beiden RTM-Bilder wurden in einem zeitlichen Abstand von 2 h aufgenommen. Die Aufnahmen zeigen, daß nach Depositionsende ein Spät-Stadien Wachstum einsetzt, in dessen Verlauf kleine Inseln allmählich immer kleiner werden und schließlich verschwinden, während größere Inseln weiter wachsen. Das weiße Rechteck markiert in beiden Bildern in etwa denselben Bereich der Oberfläche. Aufgrund der thermischen Drift ist die Position des Rechtecks relativ zum Bildrand für beide Aufnahmen verschieden. Innerhalb des markierten Bereichs zeigen die weißen Pfeile auf Inseln, die innerhalb der 2 h entweder kleiner geworden oder verschwunden sind. Von den 24 gekennzeichneten Inseln sind 17 Inseln verschwunden und 7 kleiner geworden.

b)



- (a) Rasterweite: $5500 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,80 \text{ V}$;
 Bedeckung: $(0,12 \pm 0,01) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 Das Bild entstand 6 h nach der Deposition. Innerhalb des weißen Rechtecks befinden sich 360 Inseln.
- (b) Rasterweite: $5500 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,80 \text{ V}$;
 Bedeckung: $(0,12 \pm 0,01) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .
 Die Aufnahme wurde 8 h nach der Deposition gemacht. Innerhalb des weißen Rechtecks befinden sich 343 Inseln.

Anfang (ca. 2 h nach der Deposition) und Ende (ca. 8 h nach der Deposition) der RTM-Untersuchungen identisch sind. Außerdem zeigen die Aufnahmen, daß die Inseln *nicht mobil* sind. Die Bilder in Abb. 5.29 belegen die beschriebenen Beobachtungen. Die Aufnahme in Abb. 5.29a wurde ca. 6 h nach der Deposition gemacht und das Bild in Abb. 5.29b wurde ca. 8 h nach der Deposition aufgenommen, d.h. zwischen der Aufnahme beider Bilder liegt ein Zeitraum von 2 h. Das weiße Rechteck markiert in beiden Bildern denselben Bereich der Oberfläche. Die für beide Aufnahmen unterschiedliche Position des Rechtecks relativ zum Bildrand ist eine Folge der thermischen Drift. Ein Vergleich beider Bilder zeigt, daß innerhalb der 2 h Inseln kleiner geworden oder verschwunden sind. Die weißen Pfeile markieren solche Ereignisse. Andererseits sind keine neuen Inseln entstanden. Die Position der Inseln hat sich nicht verändert, d.h. die Inseln sind nicht mobil.

Da keine neuen Inseln entstanden und die Inselbedeckung konstant geblieben ist, ist das Wachsen von großen Inseln und das Verschwinden von kleinen Inseln gleichbedeutend mit einem Wachsen der großen *auf Kosten* der kleinen Inseln. Das bedeutet, daß die Gesamtlänge der Inselkanten im Laufe der Zeit abnimmt. Die Voraussetzung für einen solchen Prozeß ist ein *Massentransport* auf der Oberfläche. Ein mögliches Szenario besteht darin, daß die Inseln als Ganzes über die Oberfläche wandern, auf andere Inseln treffen und koaleszieren. Diese *dynamische Koaleszenz* kann in dem vorliegenden Fall ausgeschlossen werden, da die Inseln nicht mobil sind. Deshalb bleibt als einzige Möglichkeit für einen Massentransport ein *Teilchenaustausch* zwischen den Inseln übrig, d.h. Atome lösen sich von den Inseln ab, diffundieren zu anderen Inseln und lagern sich dort an. Werden im Mittel mehr Teilchen von einer Insel wegtransportiert als ankommen, dann wird die Insel kleiner, andernfalls wächst sie. In einem solchen Szenario wachsen und verschwinden die Inseln *allmählich*, wie das experimentell auch tatsächlich beobachtet wird.

Ein solches Spät-Stadien Wachstum, in dessen Verlauf kleine Inseln auf Kosten von großen Inseln wachsen und bei dem ein Teilchenaustausch für den Massentransport zwischen den Inseln verantwortlich ist, wird üblicherweise als *Ostwald-Reifung* bezeichnet [63-68].

Um den Einfluß der Bedeckung auf das Spät-Stadien Wachstum zu untersuchen, wurde die Inseldichte in Abhängigkeit von der Bedeckung für verschiedene Zeiten bestimmt. Dies ist in dem Diagramm in Abb. 5.30 dargestellt. Aufgetragen ist die Inseldichte als Funktion der Bedeckung. Für jede Bedeckung wurde die Inseldichte zu verschiedenen Zeiten bestimmt. Gleiche Symbole markieren Inseldichten, die in demselben Zeitraum nach der Deposition gemessen worden sind. Die Inseldichte ist maximal für Bedeckungen um 0,1 ML Mn. Die Ostwald-Reifung spiegelt sich darin wider, daß die Inseldichte für eine feste Bedeckung im Laufe der Zeit abnimmt. Infolge der Zeitabhängigkeit der Inseldichte kann aus dem Diagramm nicht auf die Anfangsverteilung der Inseldichte geschlossen werden, da die ersten

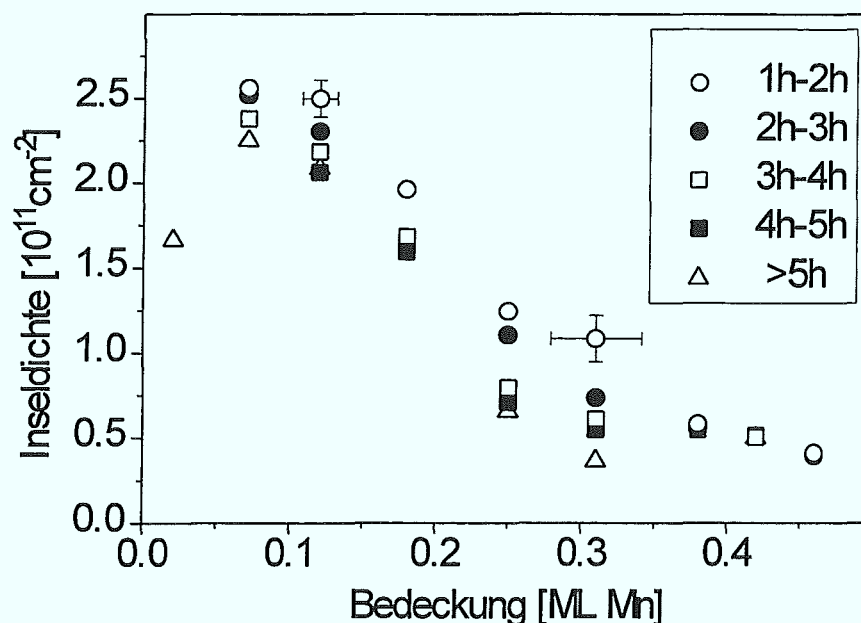


Abb. 5.30: Das Diagramm zeigt die Inseldichte in Abhängigkeit von der Bedeckung. Dabei ist für jede Bedeckung die Inseldichte für verschiedene Zeiten (gekennzeichnet durch verschiedene Symbole) nach der Deposition dargestellt. Für eine feste Bedeckung nimmt die Inseldichte im Laufe der Zeit infolge der Ostwald-Reifung ab. Der Effekt ist am deutlichsten für Bedeckungen um 0,3 ML Mn ausgebildet.

RTM-Bilder ca. 1 h bis 2 h nach der Deposition entstanden sind. Die zeitliche Änderung ist am stärksten für Bedeckungen um ca. 0,3 ML Mn ausgebildet. Hier verringert sich die Inseldichte auf ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Werts. Für kleinere und größere Bedeckungen ist die zeitliche Änderung der Inseldichte deutlich schwächer ausgebildet. Die pro Zeiteinheit transportierte Masse ist für mittlere Bedeckungen am größten und um ungefähr eine Größenordnung höher als für Bedeckungen um 0,1 ML Mn.

Der erhöhte Massentransport für Bedeckungen um 0,3 ML Mn führt zu einer ausgeprägten zeitlichen Veränderung der Inselgrößenverteilung. In Abb. 5.31 sind RTM-Aufnahmen dargestellt, nachdem bei Raumtemperatur ($0,25 \pm 0,03$) ML Mn deponiert worden sind. Es sind Inseln und Stufen zu erkennen. Das Bild in Abb. 5.31a wurde 1,5 h nach der Deposition aufgenommen, das Bild in Abb. 5.31b entstand 5 h nach der Deposition, d.h. zwischen beiden Aufnahmen liegt ein Zeitraum von ca. 3,5 h. Bei einem Vergleich beider Bilder ist deutlich zu erkennen, daß die Inseldichte innerhalb dieser Zeit abgenommen hat, während die Inselgröße zugenommen hat. Um dies zu quantifizieren, wurden anhand beider Bilder die Inseldichten 1,5 h nach der Deposition, $I_D(1,5 \text{ h})$, und 5 h nach der Deposition, $I_D(5 \text{ h})$, bestimmt. Dabei ergibt sich eine Abnahme der Inseldichte um einen Faktor

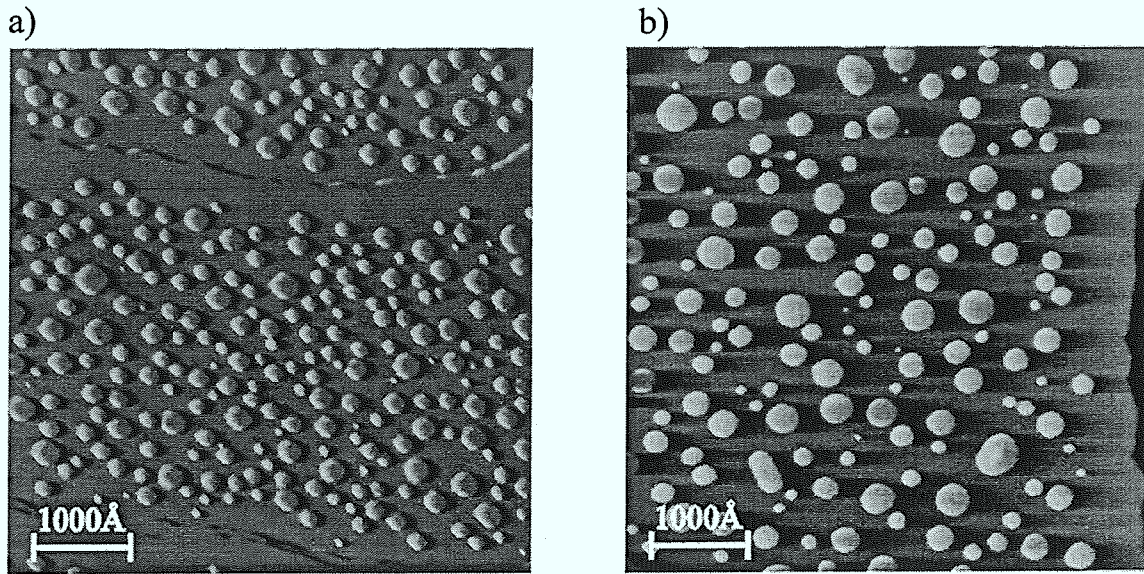


Abb. 5.31: (a) Rasterweite: 5500 Å, Modus: differenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,30 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,25 \pm 0,03) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K. Das Bild entstand 1,5 h nach der Deposition.
 (b) Rasterweite: 5500 Å, Modus: schwach differenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,80 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,25 \pm 0,03) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K. Die Aufnahme wurde 5 h nach der Deposition gemacht.
 Die beiden RTM-Bilder wurden in einem zeitlichen Abstand von 3,5 h aufgenommen. Die Aufnahmen zeigen eine massive Änderung der Inseldichte und Inselgröße innerhalb der 3,5 h. Die Inseldichte nimmt um einen Faktor $f_I = 0,51$ ab, während die mittlere Inselgröße um einen Faktor $f_G = 1,96$ zunimmt. Die Bedeckung bleibt dabei erhalten ($f_I \cdot f_G \approx 1$).

$f_I = I_D(5 \text{ h})/I_D(1,5 \text{ h}) = 0,51$. Im Gegensatz dazu nimmt die mittlere Inselgröße in den 3,5 h um einen Faktor $f_G = I_G(5 \text{ h})/I_G(1,5 \text{ h}) = 1,96$ zu. Hierbei ist $I_G(1,5 \text{ h})$ bzw. $I_G(5 \text{ h})$ die mittlere Inselgröße 1,5 h bzw. 5 h nach der Deposition. Die Bedeckung ändert sich dabei nicht ($f_I \cdot f_G \approx 1$).

Der erhöhte Massentransport bei mittleren Bedeckungen folgt auch aus einer Untersuchung der Inselgrößenverteilungen in Abhängigkeit von der Zeit. In Abb. 5.32 sind die Inselgrößenverteilungen für eine Bedeckung von $(0,31 \pm 0,03) \text{ ML Mn}$ für verschiedene zeitliche Abstände von der Deposition dargestellt. Ein Vergleich der Diagramme zeigt, daß sich die Inselgrößenverteilung im Laufe der Zeit von kleinen nach großen Werten verlagert. Dabei ändert sich die *mittlere* Inselgröße von anfänglich $3,0 \cdot 10^4 \text{ Å}^2$ auf $8,7 \cdot 10^4 \text{ Å}^2$, d.h. die mittlere Inselgröße steigt auf fast das dreifache des ursprünglichen Werts an.

Es stellt sich die Frage, ob das beobachtete Spät-Stadien Wachstum im Rahmen der klassischen Theorie der Ostwald-Reifung beschrieben werden kann. Die klassische Theorie der Ostwald-Reifung wurde von Lifshitz, Sloyozov und Wagner entwickelt [64,65] und von Chakraverty, Wynblatt und Gjostein auf Oberflächen übertragen [66,67]. Jüngere LEEM (Low Energy Electron Microscopy) und RTM-Arbeiten zeigen, daß selbst für einkompo-

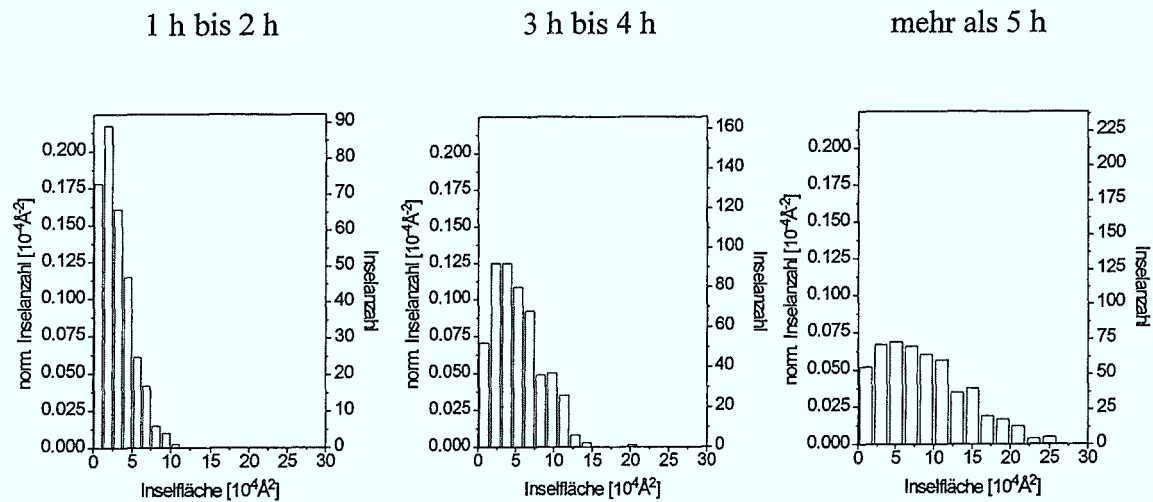
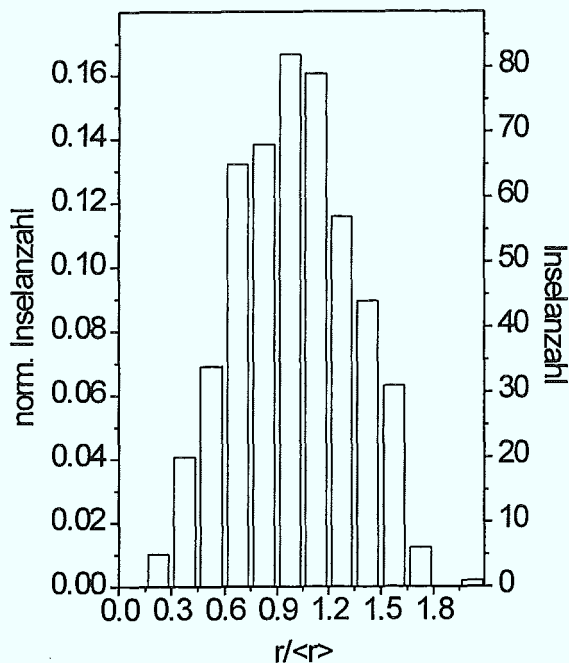


Abb. 5.32: Die Diagramme zeigen die Verteilungen der Inselfläche für eine Bedeckung von $(0,31 \pm 0,03)$ ML Mn 1 h bis 2 h (Δt_a), 3 h bis 4 h (Δt_b) und mehr als 5 h (Δt_c) nach der Deposition. Im Laufe der Zeit verlagert sich die Inselgrößenverteilung von kleinen nach großen Werten. Die mittlere Inselgröße verändert sich von $3,0 \cdot 10^4 \text{ Å}^2$ für Δt_a über $5,2 \cdot 10^4 \text{ Å}^2$ für Δt_b nach $8,7 \cdot 10^4 \text{ Å}^2$ für Δt_c . Es wurden insgesamt 328 Ereignisse für Δt_a , 492 Ereignisse für Δt_b und 531 Ereignisse für Δt_c gezählt.

a)



b)

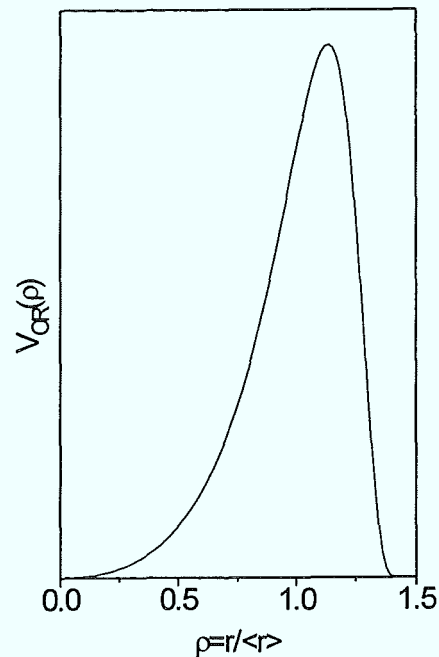


Abb. 5.33: Das Diagramm (a) zeigt die empirische Verteilung V_{emp} des normierten Inselradius $r/\langle r \rangle$ für eine Bedeckung von $(0,31 \pm 0,03)$ ML Mn für eine Zeit $\Delta t = (3,5 \pm 0,5)$ h nach der Deposition. $\langle r \rangle = 212,5 \text{ Å}$ ist der mittlere Inselradius. In (b) ist die theoretische Verteilung V_{OR} gezeigt, wie sie sich im Rahmen der klassischen Theorie ergibt; aus [68].

nentige Systeme die einfachen Näherungen der klassischen Theorien nicht immer gerechtfertigt sind [69,70]. Deshalb ist die adäquate Beschreibung eines komplexeren Systems, wie z.B. des zweikomponentigen Legierungssystems Mn/Cu(100), nicht unbedingt zu erwarten. Die klassische Theorie sagt voraus, daß die Ostwald-Reifung zu einer charakteristischen Inselgrößenverteilung V_{OR} führt, die sich unabhängig von der nach der Deposition vorliegenden Ausgangsverteilung V_A nach hinreichend langer Zeit τ einstellt [68]. In Abb. 5.33 wird die theoretische Verteilung V_{OR} , wie sie sich im Rahmen der klassischen Theorie ergibt, mit der empirischen Verteilung V_{emp} verglichen. Letztere wurde für eine Bedeckung von $(0,31 \pm 0,03)$ ML Mn für eine Zeit von $\Delta t = (3,5 \pm 0,5)$ h nach der Deposition bestimmt. Ein Vergleich beider Verteilungen zeigt, daß die experimentelle Verteilung V_{emp} deutlich symmetrischer und breiter als die theoretische Verteilung V_{OR} ist. A priori kann nicht ausgeschlossen werden, daß die empirische Verteilung V_{emp} eine Übergangsform zwischen der Anfangsverteilung V_A und der Endverteilung V_{OR} ist, bzw. daß gilt $\tau \geq \Delta t$. Dies ist allerdings unwahrscheinlich im Hinblick auf den hohen Massentransport bei 0,3 ML Mn und den zeitlichen Abstand $\Delta t = (3,5 \pm 0,5)$ h von der Deposition. Die Gründe für den Unterschied zwischen der empirischen und der theoretischen Verteilung liegen vermutlich in den Näherungen, die im Rahmen der klassischen Theorie gemacht werden. Beispielsweise gehorchen die Inselgrößen nur im Grenzfall verschwindender Bedeckungen der Verteilung V_{OR} . Korrekturen für endliche Bedeckungen führen zu einer Verbreiterung und Symmetrisierung der theoretischen Inselgrößenverteilung [68]. Deshalb dürfte der Unterschied zwischen der empirischen und theoretischen Verteilung z.T. darauf zurückzuführen sein, daß die empirische Verteilung für eine Bedeckung von 0,3 ML Mn bestimmt worden ist. Da die klassische Theorie die Legierungsbildung nicht berücksichtigt, kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, daß die Theorie für eine adäquate Beschreibung des binären Legierungssystems Mn/Cu(100) unzureichend ist.

Poensgen hat die Inselgrößenverteilung für eine Bedeckung von 0,5 ML Mn untersucht und eine Log-Normalverteilung angepaßt [54]. Diese Verteilung unterscheidet sich deutlich von der theoretischen Verteilung V_{OR} der Ostwald-Reifung. Die Log-Normalverteilung steigt bei kleinen Inselradien schnell an, erreicht ein Maximum und fällt bei großen Inselradien langsam ab, d.h. die Log-Normalverteilung zeigt genau den umgekehrten Verlauf von V_{OR} . Auch Poensgen findet damit eine deutliche Abweichung der empirischen Verteilung von der theoretischen Verteilung V_{OR} der klassischen Theorie, interpretiert dies allerdings als Hinweis auf eine dynamische Koaleszenz. Letzteres kann jedoch aufgrund der Beobachtung, daß die Inseln nicht mobil sind, ausgeschlossen werden.

5.5.2 Untersuchungen der Inselform

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Bedeckung auf die Inselform beschrieben. Die RTM-Bilder in den Abbildungen 5.34b-d zeigen die Oberfläche für verschiedene Bedeckungen Θ . Die Deposition wurde in allen Fällen bei Raumtemperatur durchgeführt. Um auch eine Aussage über die Form *reiner* Kupferinseln machen zu können, d.h. über die Inselform bei $\Theta = 0$, ist zusätzlich ein Zerstäubungsexperiment durchgeführt worden. Das RTM-Bild in Abb. 5.34a wurde aufgenommen, nachdem die Oberfläche mit 1600 eV Ne^+ -Ionen bei Raumtemperatur zerstäubt worden ist. Es sind kleine Kupferinseln und Leerstelleninseln zu erkennen, die durch den Ionenbeschuß entstanden sind. Die Inseln besitzen eine quadratische Form mit abgerundeten Ecken. Die Inselkanten sind parallel zur $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung orientiert. Das RTM-Bild in Abb. 5.34b wurde nach der Deposition von $(0,09 \pm 0,01)$ ML Mn aufgenommen. Es sind legierte Inseln zu beobachten, die eine ähnliche Form wie die Kupferinseln in Abb. 5.34a besitzen. Die Inseln sind quadratisch und besitzen abgerundete Ecken. Die Kanten verlaufen entlang der $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung. Das Bild in Abb. 5.34c zeigt die Oberfläche nach der Deposition von $(0,18 \pm 0,02)$ ML Mn. Im Gegensatz zu den kleineren Bedeckungen besitzen die Inseln bei dieser Bedeckung eine eher runde Form. Die Aufnahme in Abb. 5.34d entstand nach der Deposition von $(0,42 \pm 0,04)$ ML Mn. Die Inseln besitzen wie bei kleinen Bedeckungen eine quadratische Form mit abgerundeten Ecken. Die Richtung der Inselkanten hat sich allerdings verändert, die Kanten verlaufen nun im Unterschied zu den kleineren Bedeckungen entlang der $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung.

Der qualitative Vergleich der RTM-Bilder in Abb. 5.34 zeigt, daß die Inselform von der Bedeckung abhängig ist. Untersuchungen von Girard *et al.* beweisen, daß die Leerstelleninseln und die reinen Kupferinseln, die durch das Zerstäuben bei Raumtemperatur erzeugt werden, in ihrer Gleichgewichtsform vorliegen [71]. Dasselbe gilt auch für die Inseln, die nach der Deposition von Mangan beobachtet werden. Experimentell zeigt sich das darin, daß die Form der Inseln unverändert bleibt, wenn die Probe auf höhere Temperaturen angelassen und dann wieder auf 300 K abgekühlt wird. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf das stattfindende Spät-Stadien Wachstum nicht überraschend. Der Reifungsprozeß belegt, daß Temperaturen um 300 K ausreichend sind, damit sich Atome von den Inseln ablösen können. Da die Aktivierungsenergie für die Atomdiffusion entlang von Stufenkanten i.a. kleiner ist als die Energie, die für das Ablösen eines Atoms von einer Kante benötigt wird, sollte die Mobilität der Atome bei 300 K ausreichend hoch sein, damit sich die Gleichgewichtsform der Inseln einstellen kann.

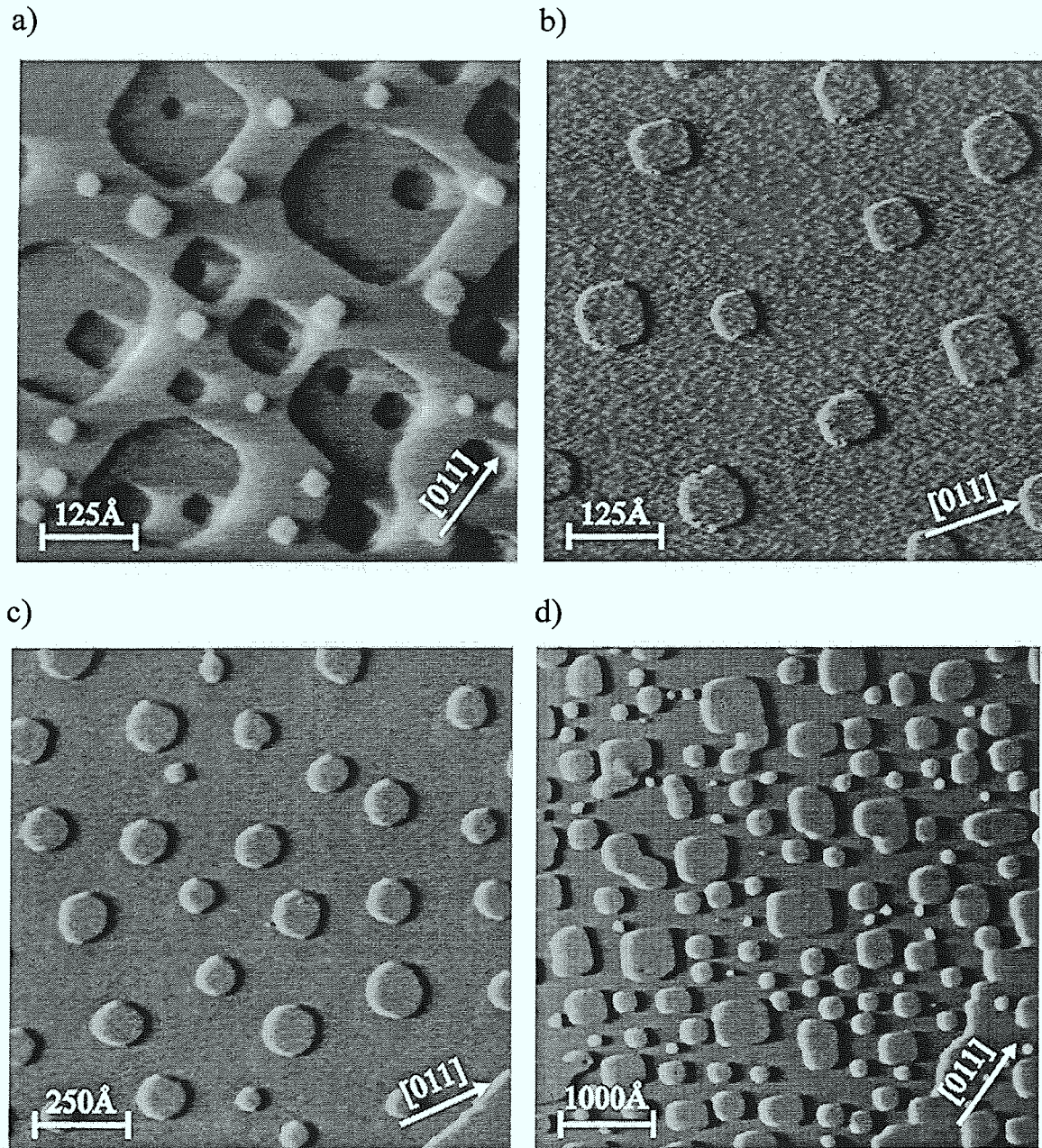


Abb. 5.34: (a) Rasterweite: $700 \text{ \AA}$, Modus: schwach differenziert, $I_T = 3,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,87 \text{ V}$. Das Bild wurde aufgenommen, nachdem die Oberfläche bei Raumtemperatur mit 1600 eV Ne^+ -Ionen zerstäubt worden ist. Auf dem Bild sind Kupferinseln und Leerstelleninseln zu sehen.

(b) Rasterweite: $700 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,30 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,09 \pm 0,01) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .

(c) Rasterweite: $1375 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 1,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,30 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,18 \pm 0,02) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .

(d) Rasterweite: $5500 \text{ \AA}$, Modus: differenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,50 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,42 \pm 0,04) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 300 K .

Die RTM-Bilder zeigen, wie sich die Inselnform mit zunehmender Bedeckung verändert. Für Bedeckungen um $0,1 \text{ ML Mn}$ besitzen die Inseln eine quadratische Form mit abgerundeten Ecken. Die Inselkanten verlaufen in die $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung. Im Bereich um $0,3 \text{ ML Mn}$ haben die Inseln annähernd eine runde Form. Für Bedeckungen um $0,5 \text{ ML Mn}$ sind die Inseln wieder quadratisch mit abgerundeten Ecken. Im Unterschied zu den kleinen Bedeckungen verlaufen die Inselkanten parallel zur $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung.

Um die Beobachtungen zu quantifizieren, wurde das mittlere Verhältnis $Q = b/a$ als Funktion der Bedeckung bestimmt. Hierbei ist b der Inselradius in die $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung und a der Inselradius in die $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung. Die obere Grenze von Q ist durch $Q_o = \sqrt{2}$ gegeben und entspricht dem Fall quadratischer Inseln mit Kanten, die entlang der $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung orientiert sind. Für quadratische Inseln, deren Kanten in die $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung orientiert sind, ergibt sich als untere Grenze $Q_u = 1/\sqrt{2}$. Das Diagramm in Abb. 5.35 zeigt das Verhältnis Q in Abhängigkeit von der Bedeckung Θ . Dabei ändert sich Q von anfänglich $Q \approx 1,2$ für den Fall reiner Kupferinseln, d.h. für eine Bedeckung von $\Theta = 0$, auf $Q \approx 0,9$ für eine Bedeckung von $\Theta = 0,45$ ML Mn. Diese Abnahme von Q entspricht einer Änderung der Inselkantenorientierung von der $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung in die $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung. Bei einer Bedeckung von $\Theta = 0,2$ ML Mn gilt $Q \approx 1$. In diesem Bereich sind die Facetten, die in die $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung orientiert sind, in etwa ebenso lang wie die Facetten mit einer $[010]$ - bzw. $[001]$ -Orientierung. Die Inseln besitzen eine achteckige Form mit abgerundeten Ecken und werden deshalb von dem RTM als annähernd runde Inseln abgebildet (vgl. Abb. 5.34c).

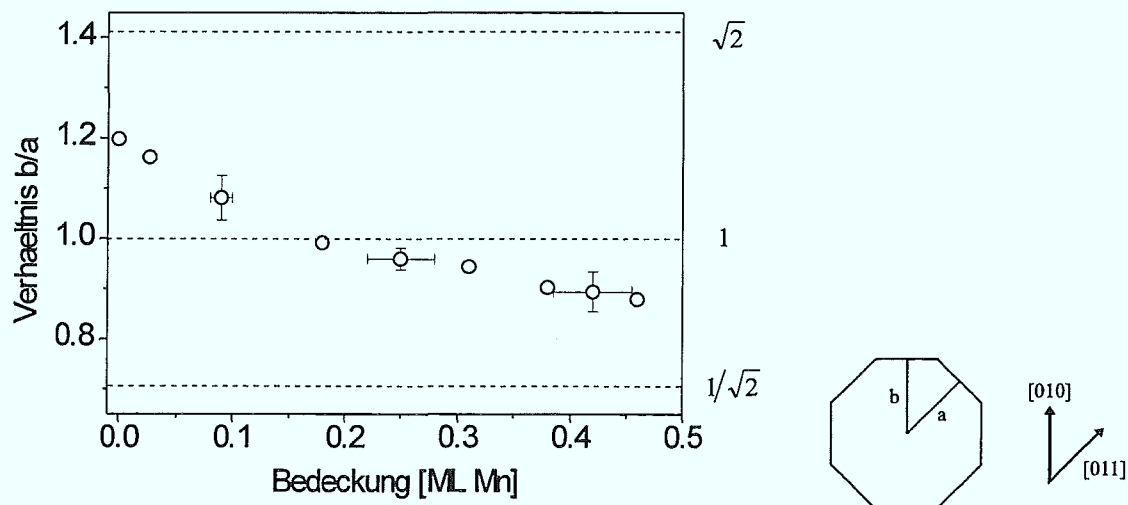


Abb. 5.35: Das Diagramm zeigt das Verhältnis $Q = b/a$ als Funktion der Bedeckung. Hierbei ist a der Inselradius parallel zur $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung und b der Radius parallel zur $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung. Mit zunehmender Bedeckung nimmt Q ab. Dieser Abnahme entspricht eine Änderung der Inselkantenorientierung von der $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung bei kleinen Bedeckungen in die $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung bei höheren Bedeckungen.

Die Nukleation und das Wachstum von Inseln führt zu einer massiven Zunahme der Halbkristallagenkonzentration. Wie in Kapitel 5.3 ausgeführt worden ist, spielen Halbkristallagen eine zentrale Rolle für den Einbau von Mangan. Deswegen wird im letzten Teil dieses Kapitels die Änderung der Halbkristallagenkonzentration abgeschätzt, die mit der Inselbildung verbunden ist.

Zunächst soll die Halbkristallagenkonzentration der reinen Cu(100)-Oberfläche bestimmt werden. Die Konzentration hängt einerseits von der Stufendichte und andererseits von der Stufenorientierung ab. Als mittlere Terrassenbreite läßt sich aus den RTM-Bildern des reinen Kupfersubstrats $l \approx 1000 \text{ \AA}$ abschätzen. Um eine untere Grenze für die Konzentration der Halbkristallagen abzuleiten, wird angenommen, daß auf der Cu(100)-Oberfläche nur [011]-Stufen vorkommen. Diese Annahme liefert eine untere Grenze für die Konzentration, da die [011]-Stufe die niedrigste Halbkristallagenkonzentration aufweist. Alle anderen Orientierungen besitzen aufgrund von erzwungenen Halbkristallagen eine höhere Konzentration. Die Halbkristallagenkonzentration einer [011]-Stufe auf Cu(100) beträgt bei Raumtemperatur $c_{\text{HKL}}^{[011]} = 2 \%$ [62]. Hierbei entspricht $c_{\text{HKL}}^{[011]}$ der Anzahl der Halbkristallagen *pro Stufengitterplatz*. Im folgenden wird die Halbkristallagenkonzentration ζ eingeführt, die als Anzahl der Halbkristallagen *pro Substratgitterplatz* definiert ist. Für eine mittlere Terrassenbreite von $l \approx 1000 \text{ \AA}$ ergibt sich unter der Annahme, daß nur [011]-Stufen auf der Oberfläche existieren, als untere Grenze für die Halbkristallagenkonzentration $\zeta = c_{\text{HKL}}^{[011]} \cdot a/l \approx 5,1 \cdot 10^{-5}$ ($a = 2,56 \text{ \AA}$).

Als nächstes wird die Halbkristallagenkonzentration ζ bei Anwesenheit von Inseln abgeschätzt. Die Konzentration hängt in diesem Fall von der Inseldichte, der Inselgröße und der Inselform ab. Für die Inseldichte und Inselgröße werden die Daten benutzt, die aus den ersten nach der Deposition aufgenommenen RTM-Bildern (1 h bis 2 h nach der Deposition) ermittelt worden sind. Das liefert eine untere Grenze für die Halbkristallagenkonzentration zur Zeit der Deposition, da die Gesamtlänge der Inselkanten und damit auch die Anzahl der Halbkristallagen in der Zeit zwischen der Deposition und der Aufnahme der ersten RTM-Bilder infolge der Ostwald-Reifung abgenommen hat. Die Inselform wird als rund angenommen. Dies ist für eine einfache Abschätzung gerechtfertigt, da die Auswertung der Inselform ein Inselradienverhältnis $Q \approx 1$ für alle Bedeckungen zwischen ungefähr 0,1 ML Mn und 0,5 ML Mn ergeben hat. In Anhang 8.3 ist eine Abschätzung von ζ hergeleitet, in die die mittlere Inselgröße, die Inseldichte und die Bedeckung eingehen. Für eine Bedeckung von 0,1 ML Mn und 0,5 ML Mn ergibt sich unter Verwendung von Gleichung 8.18 mit den Werten für die Inseldichte aus dem Diagramm in Abb. 5.30 eine Halbkristallagenkonzentration von $\zeta = 5,4 \cdot 10^{-3}$. Die Konzentration hat im Vergleich zu der reinen Oberfläche um zwei Größenordnungen zugenommen. Zwischen 0,1 ML Mn und 0,5

ML Mn ändert sich die Halbkristallagenkonzentration trotz zunehmender Inselgröße nicht mehr wesentlich, da die Inseldichte simultan abnimmt und die Zunahme der Inselgröße kompensiert.

Bisher wurde die Bedeckungsabhängigkeit der Inselform in der Abschätzung der Halbkristallagenkonzentration nicht berücksichtigt. Auch die Inselform beeinflusst neben der Inselgröße und Inseldichte die Halbkristallagenkonzentration, weil letztere von der Inselkantenorientierung abhängt. Kanten mit einer $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Orientierung besitzen die niedrigste Halbkristallagenkonzentration, während Kanten mit einer $[010]$ - bzw. $[001]$ -Orientierung aufgrund von erzwungenen Halbkristallagen die höchste Konzentration aufweisen. Da sich die Orientierung der Inselkanten mit steigender Bedeckung von der $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung in die $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung ändert, nimmt auch die mittlere Anzahl der Halbkristallagen pro Stufenlänge mit steigender Bedeckung zu. Obige Abschätzung der Halbkristallagenkonzentration sollte größenordnungsmäßig trotzdem gültig sein, da die Inselform bei einer Änderung der Bedeckung nicht sehr stark variiert und für Bedeckungen zwischen 0,1 ML Mn und 0,5 ML Mn annähernd rund ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß auf der legierten Oberfläche ein Spät-Stadien Wachstum stattfindet, das für mittlere Bedeckungen besonders ausgeprägt ist. Dabei fällt auf, daß gerade dieser Bedeckungsbereich auch durch eine erhöhte Mobilität der Atome in der legierten Lage ausgezeichnet ist. Das weist darauf hin, daß der Massentransport nicht nur *auf* sondern auch *innerhalb* der legierten Lage stattfindet.

Die Inselform ändert sich mit zunehmender Bedeckung. Für Bedeckungen um 0,1 ML Mn und 0,5 ML Mn besitzen die Inseln eine quadratische Gleichgewichtsform mit abgerundeten Ecken. Bei kleinen Bedeckungen verlaufen die Kanten parallel zur $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung, bei größeren Bedeckungen parallel zur $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung. Für Bedeckungen um 0,3 ML Mn besitzen die Inseln eine annähernd runde Form. Mit der Inselbildung ist eine dramatische Zunahme der Halbkristallagenkonzentration verbunden.

5.6 Die Legierungsbildung bei höheren Bedeckungen und Temperaturen

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Ergebnisse zur Legierungsbildung bei Raumtemperatur und für Bedeckungen $\Theta \leq 0,5$ ML Mn präsentiert. Dabei hat sich gezeigt, daß

das Mangan unterhalb von 0,3 ML Mn ungeordnet eingebaut wird. Im Bereich oberhalb von 0,3 ML Mn setzt ein Ordnungsvorgang ein, der zur Ausbildung einer $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung bei 0,5 ML Mn führt. In dem folgenden Kapitel werden die Untersuchungen zur Legierungsbildung bei höheren Bedeckungen vorgestellt.

Für Temperaturen oberhalb von 300 K und für Bedeckungen oberhalb von 0,5 ML Mn beobachtet man eine weitere Oberflächenlegierung, die infolge der C_{4v} -Symmetrie des Substrats in zwei senkrecht zueinander stehenden Domänenorientierungen auftritt. In Abb. 5.36a ist das Beugungsbild der Überstruktur gezeigt. Beugungsreflexe treten für die eine Domäne an den Positionen $\frac{n}{4}$ und $\frac{m}{2}$ auf, und für die andere Domäne bei $\frac{n}{2}$ und $\frac{m}{4}$ (n, m ganzzahlig), d.h. es handelt sich um eine (4×2) - bzw. (2×4) - Struktur. Die intensivsten Überstrukturreflexe sind die Substrat- und $c(2 \times 2)$ -Reflexe. In Abb. 5.36b ist das Beugungsbild einer Domäne schematisch dargestellt.

Auffällig ist, daß ein Teil der Überstrukturreflexe verschwindet, wenn der Elektronenstrahl senkrecht auf die Probe auftrifft. Dies ist charakteristisch für die Existenz von *Gleitspiegelebenen*. Die Pfeile in Abb. 5.36b markieren diejenigen Reflexe *einer* Domäne, die bei senkrechtem Einfall nicht mehr beobachtet werden. Diese Reflexe liegen in der Abbildung

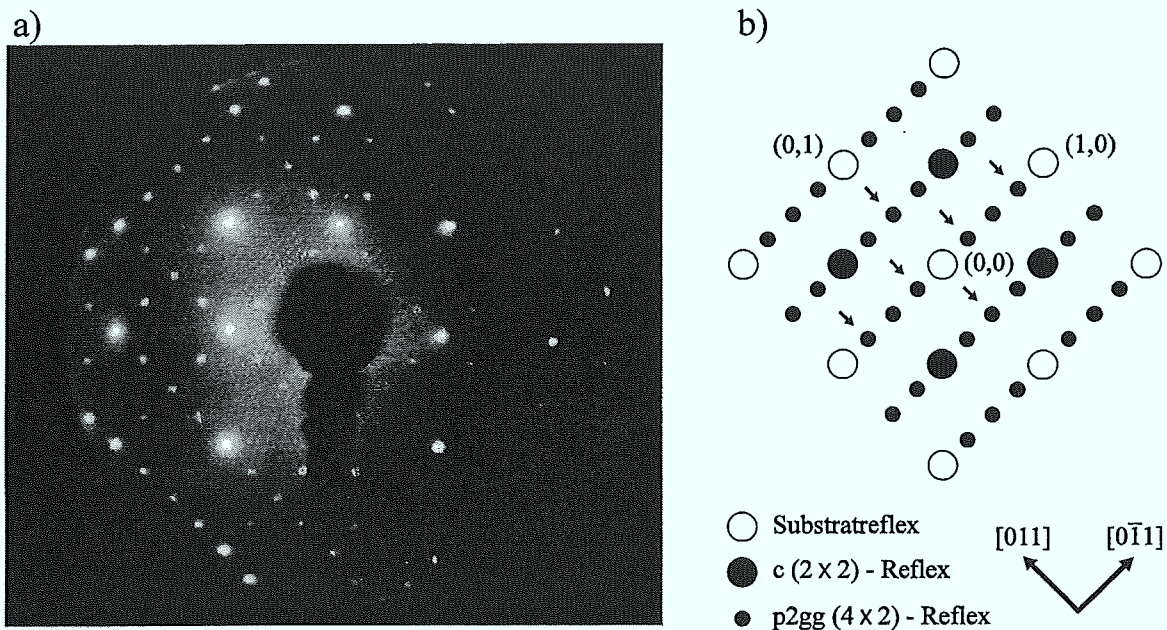


Abb. 5.36: In (a) ist das Beugungsbild der $p2gg(4 \times 2)$ -Oberflächenlegierung gezeigt. Es sind die Reflexe beider Domänenorientierungen zu erkennen. Das Bild wurde aufgenommen, nachdem bei 425 K eine Bedeckung von 1,4 ML Mn deponiert worden ist. Die Elektronenenergie beträgt 104 eV. Der Elektronenstrahl trifft die Probe senkrecht. In (b) ist das Beugungsbild einer Domänenorientierung schematisch dargestellt. Die Pfeile kennzeichnen die Reflexe, die bei einem senkrechten Einfall des Elektronenstrahls verschwinden.

an den Positionen $(\frac{n}{4}, 0)$ und $(0, \frac{m}{2})$ (n, m ungeradzahlig). Dabei ist das Verschwinden der $(\frac{n}{4}, 0)$ -Reflexe bzw. der $(0, \frac{m}{2})$ -Reflexe mit einer Gleitspiegelebene verbunden, deren Oberflächennormale in die Richtung der längeren bzw. kürzeren Seite der Überstrukturelementarzelle im reziproken Raum zeigt. Da an der Position $(0, \frac{m}{2})$ *zusätzlich* noch Reflexe der zweiten Domäne liegen, die auch bei senkrechtem Einfall noch vorhanden sind, kann das Verschwinden der $(0, \frac{m}{2})$ -Reflexe bei gleichzeitigem Auftreten beider Domänen nicht erkannt werden. Aus diesem Grund wurde jeder Domänenorientierung zunächst nur die Gleitspiegelebene zugeordnet, die zum Verschwinden der $(\frac{n}{4}, 0)$ -Reflexe bzw. der $(0, \frac{n}{4})$ -Reflexe führt, und die Oberflächenlegierung als *p2mg(4×2)-Struktur* bezeichnet [15]. Erst die Untersuchung von Mn/Cu(1,1,17), einem System, bei dem sich infolge der kleinen mittleren Terrassenbreite nur eine Domäne der Überstruktur ausbildet, hat gezeigt, daß mit jeder Domäne zwei zueinander senkrecht stehende Gleitspiegelebenen assoziiert sind [56]. Bei der beobachteten Oberflächenlegierung handelt es sich daher um eine *p2gg(4×2)-Struktur*.

Aus früheren Beugungsexperimenten ist bekannt, daß die *p2gg(4×2)*-Oberflächenlegierung am besten für Bedeckungen oberhalb von 1 ML Mn sowie für Temperaturen oberhalb von 400 K ausgebildet ist und mindestens aus zwei legierten Lagen besteht [15]. Im Hinblick auf die intensiven *c(2×2)*-Reflexe ist es plausibel, daß wenigstens eine der beteiligten Lagen eine *c(2×2)*-ähnliche Struktur besitzt. Die hohe Aktivierungsenergie, die mit der Legierung der tieferen Lagen verbunden ist, dürfte der Grund dafür sein, daß die *p2gg(4×2)*-Oberflächenlegierung nur in höheren Temperaturbereichen auftritt.

Die RTM-Aufnahmen in Abb. 5.37 zeigen die Morphologie der Oberfläche nach der Deposition von Mangan bei Temperaturen oberhalb von 400 K. Das Bild in Abb. 5.37a wurde aufgenommen, nachdem bei 425 K eine Bedeckung von $(0,63 \pm 0,06)$ ML Mn aufgedampft worden ist. Die Inselkanten verlaufen entlang der [010]- bzw. der [001]-Richtung. Auffällig ist, daß die Inseln im Gegensatz zu den kleineren Bedeckungen deutlich eckiger sind. Die meisten Inseln sind bereits koalesziert. Das Wachstum ist zweidimensional. Beugungsexperimente, die im Anschluß an die RTM-Untersuchung durchgeführt wurden, zeigen schwache *p2gg(4×2)*-Reflexe. Das RTM-Bild in Abb. 5.37b wurde nach der Deposition von 0,83 ML Mn aufgenommen. Infolge des zweidimensionalen Wachstums ist die oberste Lage bei dieser Bedeckung fast vollständig komplettiert. Im LEED ist bei dieser Bedeckung bereits eine gut ausgeprägte *p2gg(4×2)*-Struktur zu beobachten.

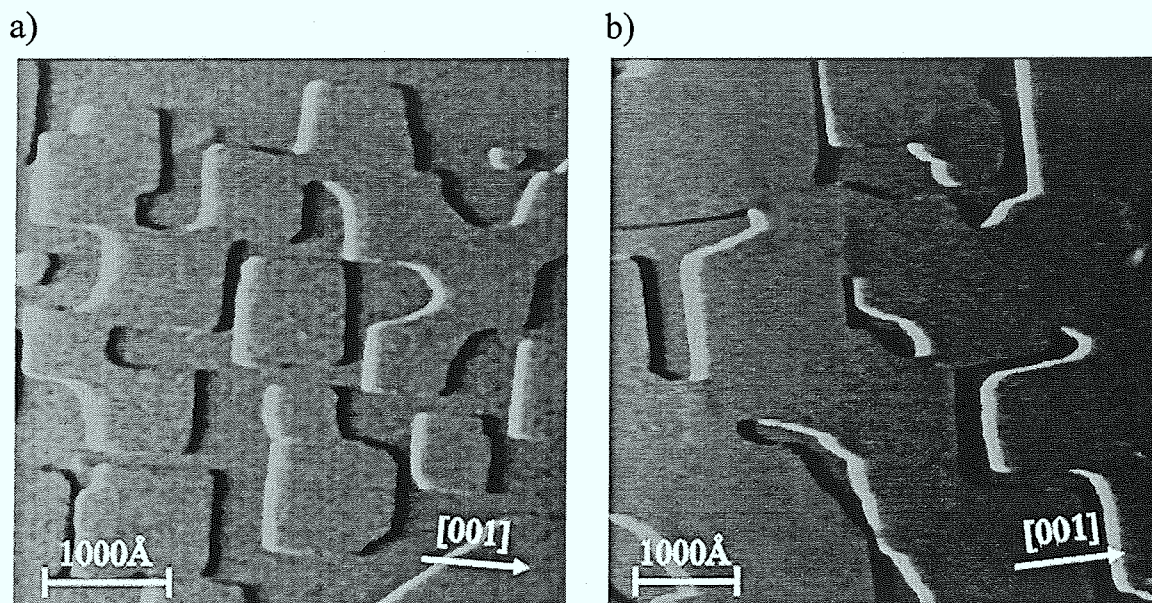


Abb. 5.37: (a) Rasterweite: 5500 Å, Modus: differenziert, $I_T = 2,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,10 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,63 \pm 0,06) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 425 K.
 (b) Rasterweite: 5500 Å, Modus: differenziert, $I_T = 10,0 \text{ nA}$, $U_T = -0,31 \text{ V}$; Bedeckung: $(0,83 \pm 0,03) \text{ ML Mn}$, Depositionstemperatur: 400 K.
 Die beiden RTM-Bilder zeigen die Morphologie der Oberfläche für Bedeckungen oberhalb von 0,5 ML Mn und Temperaturen oberhalb von 400 K. Das Wachstum ist zweidimensional.

5.7 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Zum Abschluß dieses Kapitels sollen die Ergebnisse der RTM-Untersuchungen im Hinblick auf die nachfolgende Diskussion in Kapitel 6 zusammengefaßt werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß mit dem RTM zwischen eingebauten Manganatomen und Kupferatomen unterschieden werden kann. Dies ermöglicht die bedeckungsabhängige Analyse der Ordnung, der räumlichen Verteilung und der Mobilität der eingebauten Manganatome.

Für alle Bedeckungen innerhalb des untersuchten Bereichs, d.h. zwischen ungefähr 0,003 ML Mn und 1 ML Mn, wird das Mangan eingebaut. Eine kritische Bedeckung, unterhalb der das Mangan nicht eingebaut ist, wurde nicht gefunden. Für Bedeckungen kleiner als etwa 0,25 ML Mn sind die Manganatome ungeordnet verteilt. Oberhalb von 0,25 ML Mn setzt ein Ordnungsvorgang in der legierten Lage ein, der zur Ausbildung einer $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung bei 0,5 ML Mn führt.

Das eingebaute Mangan ist für kleine Bedeckungen ($\Theta \leq 0,1$ ML Mn) inhomogen verteilt. Die meisten Manganatome sind in einem nahen Bereich um die Insel- und Stufenkanten lokalisiert, d.h. der Einbau von Mangan findet in der Nähe der Kanten auf der unteren und oberen Terrasse statt. Dabei beeinflusst die Kantenorientierung das Ausmaß des Einbaus. Dies zeigt, daß die Halbkristallagen eine zentrale Rolle für die Legierungsbildung spielen. Auf der unteren Terrasse nimmt die Menge des in Kantennähe eingebauten Mangans mit der Konzentration der Halbkristallagen zu. Auf der oberen Terrasse verhält es sich umgekehrt, jedoch ist der Einfluß der Halbkristallagenkonzentration auf den Einbau nicht so stark wie im Fall der unteren Terrasse. Für sehr kleine Bedeckungen ($\Theta \leq 0,005$ ML Mn) und höhere Bedeckungen ($\Theta \geq 0,45$ ML Mn) beobachtet man eine homogene Verteilung des eingebauten Mangans.

Die Experimente beweisen, daß das eingebaute Mangan bei Raumtemperatur mobil ist. Die Beweglichkeit der Atome liegt für alle untersuchten Bedeckungen in einer Größenordnung, die eine Abschätzung der Mobilität mit dem RTM erlaubt. Die Atome sind am beweglichsten für Bedeckungen um 0,3 ML Mn. In diesem Bereich setzt auch der Ordnungsübergang in die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung ein. Bei einer Bedeckung um 0,1 ML Mn ist die Mobilität um ein bis zwei Größenordnungen niedriger.

Auf der Oberfläche wird ein Spät-Stadien Wachstum beobachtet. Dabei entwickeln sich die Inseln gemäß einer Ostwald-Reifung, d.h. große Inseln wachsen auf Kosten kleiner Inseln. Der dazu notwendige Massentransport ist auf einen Teilchenaustausch zwischen den Inseln zurückzuführen. Der Reifungsprozeß ist besonders ausgeprägt für Bedeckungen um 0,3 ML Mn. In demselben Bedeckungsbereich ist die Mobilität der eingebauten Atome stark erhöht und findet der Übergang in die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung statt.

Die Untersuchungen zeigen, daß sich die Inselform in Abhängigkeit von der Bedeckung ändert. Für Bedeckungen um 0,1 ML Mn verlaufen die Inselkanten in die $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung und für Bedeckungen um 0,5 ML Mn in die $[010]$ - bzw. $[001]$ -Richtung. Das Inselwachstum und die Änderung der Inselform sind mit einer starken Zunahme der Halbkristallagenkonzentration verbunden.

6 Diskussion der Ergebnisse

In dem vorhergehenden Kapitel wurden die Ergebnisse der RTM-Untersuchungen präsentiert. Diese Ergebnisse werden nun in den folgenden Abschnitten diskutiert. Im ersten Teil wird die Mobilität der Atome behandelt. Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit den Mechanismen der Legierungsbildung. Im dritten Abschnitt wird die Legierungsbildung bei höheren Bedeckungen $\Theta \geq 0,5$ ML Mn erörtert.

6.1 Die Beweglichkeit eingebauten Mangans

Der häufigste Diffusionsmechanismus für *Adatome* ist die „Brückenplatzdiffusion“. Hierbei bewegt sich das Adatom auf der Oberfläche zwischen benachbarten Muldenplätzen, indem es über die dazwischenliegenden Brückenplätze springt. Da die Gleichgewichtskonzentration der Adatome bei Raumtemperatur im allgemeinen sehr klein ist, steht den Atomen genügend Platz für einen Diffusionsprozeß zur Verfügung. Anders verhält es sich im Fall *eingebauter Atome*. Ihre Beweglichkeit wird dadurch reduziert, daß benachbarte Plätze mit großer Wahrscheinlichkeit durch andere Atome besetzt sind und somit nicht als Sprungziele zur Verfügung stehen.

In diesem Kapitel wird der Diffusionsmechanismus der eingebauten Manganatome diskutiert. Es werden verschiedene Szenarien für die Beweglichkeit der Atome erörtert. Der nächste Abschnitt behandelt die Mobilität des eingebauten Mangans für Bedeckungen um und unterhalb von 0,1 ML Mn. Im Anschluß daran wird die Mobilität des eingebauten Mangans für höhere Bedeckungen besprochen.

6.1.1 Der Bedeckungsbereich um und unterhalb von 0,1 ML Mn

In Abb. 6.1 sind zwei mögliche Mechanismen für die Diffusion des eingebauten Mangans dargestellt. Der einfachste Prozeß ist ein *Platztausch* zwischen einem Mangan- und einem Kupferatom, der *horizontal* zur Oberfläche stattfindet (Abb. 6.1a). Ein alternativer Prozeß ist der *Ringmechanismus*, bei dem drei oder auch mehr ringförmig angeordnete Atome *innerhalb* der legierten Lage um einen gemeinsamen Mittelpunkt rotieren (Abb. 6.1b). Beide Prozesse sind in einer dicht gepackten Atomanordnung unwahrscheinlich, da zu ihrer Realisierung eine beträchtliche Kompression der Atome oder eine starke Verzerrung des Git-

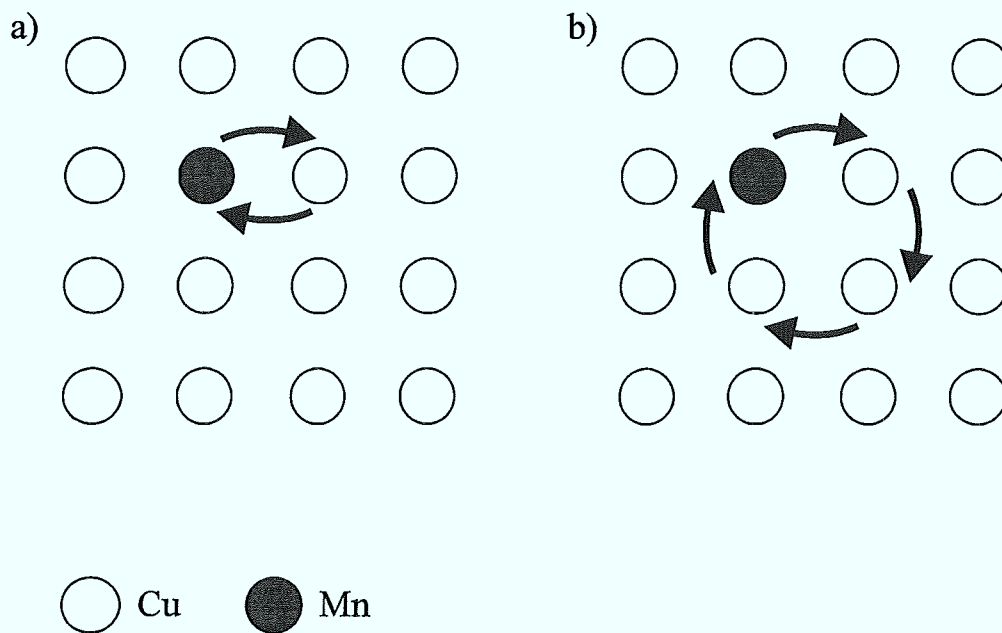


Abb. 6.1: In (a) ist ein Platztauschprozeß zwischen einem Manganatom und einem Kupferatom illustriert, der innerhalb der legierten Lage abläuft (Aufsicht). In (b) ist der Ringmechanismus am Beispiel von vier ringförmig angeordneten Atomen veranschaulicht, die horizontal zur Oberfläche um einen gemeinsamen Mittelpunkt rotieren (Aufsicht).

ters notwendig ist [41]. Dies führt zu einer hohen Aktivierungsenergie, so daß die beschriebenen Prozesse erst bei höheren Temperaturen eine Rolle spielen und deshalb die bei Raumtemperatur beobachtete Mobilität der Manganatome nicht schlüssig erklären können. Eine andere Möglichkeit ist die Diffusion des eingebauten Mangans über Zwischengitterplätze. Ein solcher Prozeß ist wahrscheinlich, wenn das diffundierende Atom hinreichend klein ist, so daß bei der Besetzung der Zwischengitterplätze das Gitter nicht allzustark deformiert werden muß [41]. Dieser Mechanismus liegt beispielsweise bei der Volumendiffusion von Kohlenstoff in Eisen zugrunde [72]. Da Mangan und Kupfer von ähnlicher Größe sind, kann eine Diffusion über Zwischengitterplätze ausgeschlossen werden.

Bisher wurden nur Diffusionsprozesse betrachtet, die *vollständig* innerhalb der legierten Lage ablaufen. Es sind aber auch Prozesse denkbar, in deren Verlauf die diffundierenden Atome die legierte Lage *zeitweise* verlassen. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 6.2 dargestellt. In einem ersten Schritt tauscht ein eingebautes Manganatom mit einem Kupferatom den Platz. Dabei wird das Manganatom ausgebaut und das Kupferatom eingebaut (Abb. 6.2a). In einem zweiten Schritt wird das Manganatom wieder eingebaut, indem es mit einem anderen Kupferatom den Platz wechselt (Abb. 6.2b,c). Diese „Platztauscdiffusion“

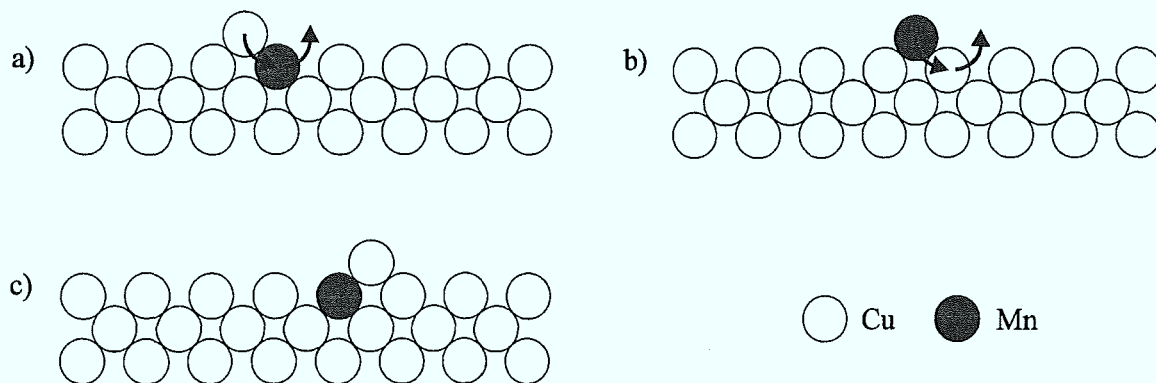


Abb. 6.2: In der Abbildung ist die Platztauschdiffusion dargestellt (Seitenansicht): Ein Manganatom der legierten Lage wechselt den Platz mit einem Kupferatom (a). Anschließend führt das ausgebaute Manganatom einen weiteren Platztausch mit einem Kupferatom der legierten Lage durch (b) und wird dabei wieder in die legierte Lage eingebaut (c).

wurde erstmals von Wrigley und Ehrlich für das System W/Ir(110) beobachtet [1] und später auch für andere heteroepitaktische Systeme [2]. Der Mechanismus spielt ebenfalls eine Rolle für die Selbstdiffusion einiger Metalle, wie z.B. für die Diffusion von Platinatomen auf Pt(100) [2,3], und wird neben der Brückenplatzdiffusion für die Selbstdiffusion auf Cu(100) diskutiert [5,73-75].

Alternativ zu dem in Abb. 6.2 illustrierten Prozeß ist es auch möglich, daß zwischen dem Aus- und dem Einbau des Manganatoms eine Brückenplatzdiffusion stattfindet. Dies ist in Abb. 6.3 gezeigt. Zunächst tauscht ein eingebautes Manganatom mit einem Kupferatom den Platz (Abb. 6.3a). Das ausgebaute Manganatom diffundiert dann auf der Oberfläche (Abb. 6.3b) bis es schließlich nach einem Platztausch mit einem anderen Kupferatom wieder eingebaut wird (Abb. 6.3c,d). Der beschriebene Prozeß kann als Kombination aus einer Platztauschdiffusion und einer Brückenplatzdiffusion aufgefaßt werden und wird deshalb im weiteren kurz als „Kombinationsdiffusion“ bezeichnet.

Falls einer der beiden Prozesse verantwortlich für die Diffusion des eingebauten Mangans ist, dann muß er mit *allen* experimentellen Beobachtungen konsistent sein. Dies wird im folgenden überprüft. Dazu wird als erstes die Energetik beleuchtet. Sowohl die Platztauschdiffusion als auch die Kombinationsdiffusion führen in einem ersten Schritt zum

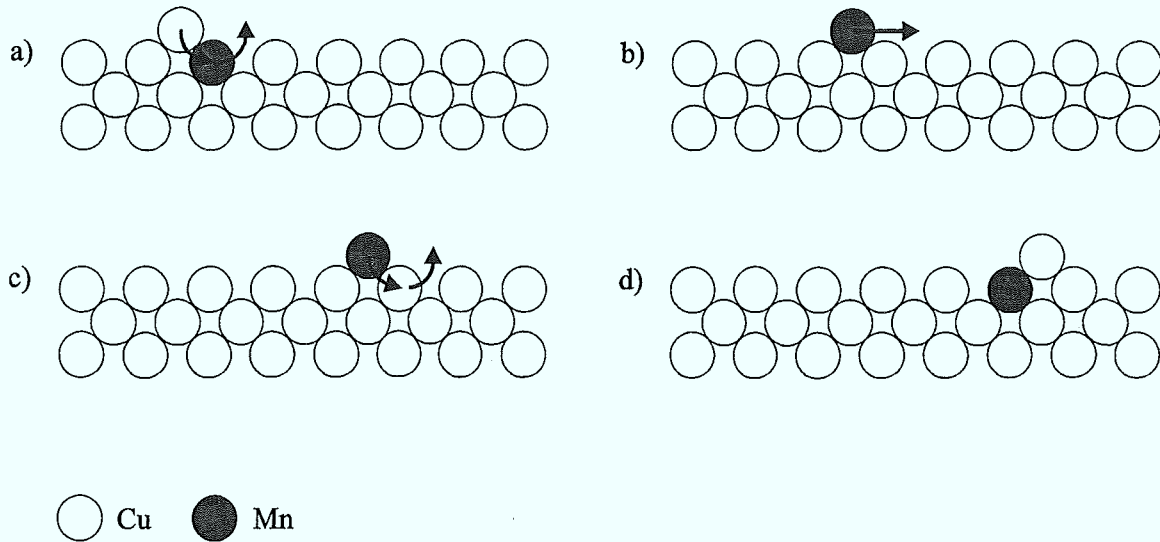


Abb. 6.3: Die Skizze illustriert die Kombinationsdiffusion (Seitenansicht): Ein Manganatom der legierten Lage führt einen Platztausch mit einem Kupferatom durch (a). Anschließend diffundiert das ausgebaute Manganatom zunächst auf der Oberfläche (b), bis es schließlich wieder mit einem Kupferatom der legierten Lage den Platz wechselt (c) und dabei eingebaut wird (d).

Ausbau eines Manganatoms, d.h. zur Generation eines Manganadatoms. Ob dieses Adatom bei ausreichend hoher Temperatur zunächst über die Oberfläche diffundiert, oder aber umgehend wieder eingebaut wird, hängt von dem Verhältnis zwischen der Aktivierungsenergie für den Einbau eines Manganatoms E_{Ein} und der Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Manganadatoms E_{D}^{Ad} ab. Für $E_{\text{Ein}} \gg E_{\text{D}}^{\text{Ad}}$ wird das ausgebaute Manganatom erst über größere Entfernungen auf der Oberfläche diffundieren, bevor es eingebaut wird, und für $E_{\text{Ein}} \ll E_{\text{D}}^{\text{Ad}}$ wird es nach dem Ausbau praktisch umgehend wieder eingebaut. Beide Energien können anhand der Experimente abgeschätzt werden. Dazu wird im weiteren angenommen, daß es nur einen Einbauprozess gibt. Zur Bestimmung von E_{Ein} wird ein Arrhenius Ansatz für die Einbaurrate gemacht:

$$I(T) = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Ein}}}{k \cdot T}\right) \quad (6.1)$$

Hierbei ist ν die Versuchsfrequenz, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die mittlere Lebenszeit eines Manganadatoms, d.h. die mittlere Zeit zwischen dem Aus- und dem Einbau eines Manganadatoms, ergibt sich dann zu:

$$\tau(T) = I(T)^{-1} \quad (6.2)$$

Aus den Experimenten ist bekannt, daß der Einbau von Mangan bei einer Einsatztemperatur von $T_{\text{Ein}} \approx 260 \text{ K}$ beginnt [15], d.h. bei dieser Temperatur wird innerhalb einer typischen Depositionszeit von $t_{\text{Dep}} \approx 60 \text{ s}$ das gesamte deponierte Mangan eingebaut. Mit $\tau(T_{\text{Ein}}) = t_{\text{Dep}}$, $T = T_{\text{Ein}}$ und einer Versuchsfrequenz von $\nu = 10^{13} \text{ Hz}$ ergibt sich aus den Gleichungen 6.1 und 6.2 eine Aktivierungsenergie für den Einbau von $E_{\text{Ein}} \approx 0,76 \text{ eV}$. Damit folgt für die mittlere Lebenszeit eines Manganadatoms bei *Raumtemperatur* $\tau(300 \text{ K}) \approx 1 \text{ s}$.

Die Aktivierungsenergie für die Brückenplatzdiffusion von Mangan auf Cu(100) kann aus Beugungsexperimenten abgeleitet werden, wonach die niedrigste Temperatur, die zur Erzeugung der $c(8 \times 2)$ -Filmphase notwendig ist, bei 110 K liegt [15]. Das impliziert, daß die Manganadatome bei dieser Temperatur noch immer mobil genug sind, um die $c(8 \times 2)$ -Filmphase zu bilden. Da es nicht ausgeschlossen ist, daß für Temperaturen unterhalb von 110 K nur die langreichweitige Ordnung, nicht aber die Mobilität der Manganadatome verlorenght, ist die Temperatur $T_D^{\text{Ad}} \approx 110 \text{ K}$ als obere Grenze der Einsatztemperatur für die Brückenplatzdiffusion zu verstehen. Für eine Abschätzung der Aktivierungsenergie der Manganadatome wird angenommen, daß die Mobilität bei $T_D^{\text{Ad}} \approx 110 \text{ K}$ noch so groß ist, daß die mittlere Verschiebung der Manganadatome innerhalb einer typischen Depositionszeit von $t_{\text{Dep}} \approx 60 \text{ s}$ mindestens einen Gitterplatz beträgt: $\Delta r \geq a$ ($a = 2,56 \text{ \AA}$). Unter Verwendung der Einstein-Relation $(\Delta r)^2 = 4 \cdot D(T) \cdot \Delta t$ (vgl. Gleichung 2.25b) und der Beziehung $D(T) = a^2 \cdot \nu \cdot \exp[-E_D^{\text{Ad}}/(k \cdot T)]$ (vgl. Gleichung 2.38) folgt mit $\Delta t = t_{\text{Dep}}$ und $T = T_D^{\text{Ad}}$ als obere Grenze für die Diffusionsenergie:

$$\begin{aligned} E_D^{\text{Ad}} &= -k \cdot T_D^{\text{Ad}} \cdot \ln\left(\frac{D(T)}{a^2 \cdot \nu}\right) = -k \cdot T_D^{\text{Ad}} \cdot \ln\left(\frac{(\Delta r)^2}{4 \cdot t_{\text{Dep}} \cdot a^2 \cdot \nu}\right) \\ &\leq k \cdot T_D^{\text{Ad}} \cdot \ln(4 \cdot t_{\text{Dep}} \cdot \nu) \approx 0,34 \text{ eV} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Damit ergibt sich als Diffusionskoeffizient für ein Manganadatom bei *Raumtemperatur* $D(300 \text{ K}) \geq 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ein Vergleich von $E_{\text{Ein}} \approx 0,76 \text{ eV}$ und $E_D^{\text{Ad}} \leq 0,34 \text{ eV}$ zeigt, daß ein ausgebautes Manganatom zunächst auf der Oberfläche diffundiert, bevor es wieder eingebaut wird. Das bedeutet, daß die Platztauschdiffusion als Mechanismus für die Diffusion

des eingebauten Mangans nicht in Frage kommt, da sie mit den experimentell bestimmten Energien E_{Ein} und E_{D}^{Ad} nicht in Einklang steht.

Neben der Energetik ist aus den Experimenten auch die mittlere Verschiebung der eingebauten Manganatome bekannt. Andererseits kann mit Hilfe der Einstein-Relation die mittlere Distanz abgeschätzt werden, die das Manganatom bei Raumtemperatur zwischen dem Aus- und dem Einbau im Fall der Kombinationsdiffusion zurücklegt:

$$\Delta r = \sqrt{4 \cdot D(300 \text{ K}) \cdot \tau(300 \text{ K})} \geq 2 \cdot 10^4 \text{ \AA} \quad (6.4)$$

Dieses Ergebnis besagt, daß ein ausgebautes Manganatom über eine mittlere Distanz von einigen Tausend Ångström diffundiert, bevor es wieder eingebaut wird. Experimentell beobachtet man jedoch bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von größenordnungsmäßig 100 s eine mittlere Verschiebung von nur einigen wenigen Gitterplätzen, d.h. der theoretische Wert nach Abschätzung 6.4 liegt um mehrere Größenordnungen über dem experimentell bestimmten Wert. Aus diesem Grund muß auch die Kombinationsdiffusion als möglicher Diffusionsmechanismus für die eingebauten Manganatome ausgeschlossen werden. Platztauschprozesse können die Diffusion des eingebauten Mangans nicht erklären.

Die experimentellen Befunde können erfolgreich verstanden werden, wenn die Beweglichkeit des eingebauten Mangans auf diffundierende Leerstellen zurückgeführt wird. Dieser Mechanismus ist in Abb. 6.4 illustriert. Im Fall der Leerstellendiffusion ist die Gesamtsprungrate der eingebauten Manganatome nach Gleichung 2.39b durch $\Gamma_{\text{tot}} = z \cdot c_{\text{L}} \cdot \Gamma_{\text{L}}$ gegeben. Hierbei ist c_{L} die Leerstellenkonzentration und Γ_{L} die Leerstellensprungrate. Unter der Annahme, daß die Leerstellen ausschließlich Nächste-Nachbar Sprünge durchführen, entspricht z der Anzahl nächster Nachbarn auf einer kfz(100)-Oberfläche, d.h. $z = 4$. Für eine Abschätzung der Gesamtsprungrate der eingebauten Manganatome wird der Unterschied zwischen Mangan und Kupfer vernachlässigt, so daß für die Abschätzung die Diffusions- und die Bildungsenergie von Leerstellen auf einer Cu(100)-Oberfläche benutzt werden können. Außerdem wird für die Konzentration der Leerstellen die Gleichgewichtskonzentration benutzt, d.h. es wird vorausgesetzt, daß die Generationsrate und Annihilationsrate der Leerstellen gleich sind. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die RTM-Untersuchungen frühestens 1 h bis 2 h nach der Deposition durchgeführt worden sind, so daß die Leerstellenkonzentration equilibriert sein sollte. Die Gleichgewichtskonzentration ist nach Gleichung 2.11b durch $c_{\text{L}}^0 = \exp\left[-E_{\text{B}}^{\text{L}}/(k \cdot T)\right]$ gegeben, wobei E_{B}^{L} die Bildungsenergie einer Leerstelle ist. Diese Energie kann als die Differenz zwischen der Bildungsenergie eines Leerstellen-Adatom Paares $E_{\text{B}}^{\text{L,Ad}}$ und eines Adatoms E_{B}^{Ad} abgeschätzt wer-

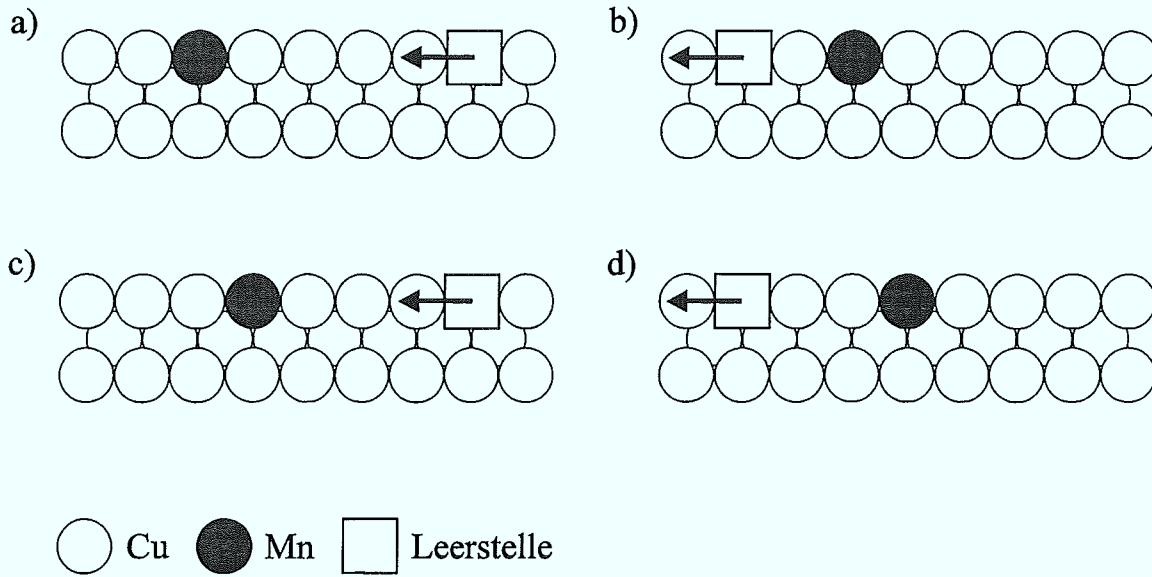


Abb. 6.4: Die Grafik stellt schematisch die leerstelleninduzierte Diffusion des eingebauten Mangans dar (Seitenansicht): Die Leerstellen bewegen sich in der Skizze von rechts nach links und verursachen eine Diffusion des Mangans in die entgegengesetzte Richtung.

den: $E_B^L \approx E_B^{L,Ad} - E_B^{Ad}$. Benutzt man die Werte $E_B^{L,Ad} = 0,98$ eV und $E_B^{Ad} = 0,51$ eV, wie sie von Stoltze für eine Cu(100)-Oberfläche berechnet worden sind [38], dann ergibt sich als Leerstellenbildungsenergie $E_B^L \approx 0,47$ eV. Damit folgt nach Gleichung 2.11b für die Leerstellengleichgewichtskonzentration auf Cu(100) bei Raumtemperatur $c_L^0 \approx 10^{-8}$. Dies zeigt, daß die Gleichgewichtskonzentrationen bei Raumtemperatur im allgemeinen sehr klein sind. Die Leerstellensprungrate ist durch $\Gamma_L = \nu \cdot \exp[-E_D^L/(k \cdot T)]$ gegeben, wobei ν die Versuchsfrequenz und E_D^L die Leerstellenwanderungsenergie ist. Stoltze hat die Leerstellenwanderungsenergie auf Cu(100) zu 0,44 eV berechnet [38]. Ein ähnlicher Wert wurde mit 0,42 eV von Treglia *et al.* bestimmt [76]. Unter Benutzung einer typischen Versuchsfrequenz von $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ und einer Leerstellenwanderungsenergie von $E_D^L = 0,44$ eV ergibt sich für Raumtemperatur eine Leerstellensprungrate von $\Gamma_L \approx 4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Nach Gleichung 2.39b folgt dann für das eingebaute Mangan bei Raumtemperatur eine Gesamtsprungrate von $\Gamma_{\text{tot}} \approx 10^{-2 \pm 1} \text{ s}^{-1}$. Dies stimmt gut mit der für 0,1 ML Mn experimentell ermittelten Gesamtsprungrate überein, die zwischen 10^{-2} s^{-1} und $5 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt (vgl. Kapitel 5.4.1). Die Aktivierungsenergie für die Diffusion des eingebauten Mangans läßt sich zu $E_D^{Mn} = E_B^L + E_D^L = 0,91$ eV (vgl. Gleichung 2.41) berechnen.

Wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben worden ist, wurde für eine Bedeckung von $(0,0033 \pm 0,0005)$ ML Mn mit Hilfe der Einstein-Relation auch der Diffusionskoeffizient des eingebauten Mangans bestimmt. Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Gesamtsprungrate ist nach Gleichung 2.35b durch $\Gamma_{\text{tot}} = (z \cdot D)/(f \cdot a^2)$ gegeben. Hierbei ist $a = 2,56 \text{ \AA}$ der Nächste-Nachbar Abstand auf der Cu(100)-Oberfläche und $f = 0,4669$ der Korrelationsfaktor für die Leerstellendiffusion auf einer kfz(100)-Fläche im Grenzfall kleiner Leerstellenkonzentrationen [41]. Damit ergibt sich aus dem über die Einstein-Relation direkt bestimmten Diffusionskoeffizienten eine Gesamtsprungrate von $(6,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt ebenfalls gut mit obiger Abschätzung der Gesamtsprungrate für den Fall der leerstelleninduzierten Diffusion des eingebauten Mangans überein.

Mir der Annahme, daß Leerstellen für die Diffusion der eingebauten Manganatome verantwortlich sind, kann auch die Temperaturabhängigkeit der Mobilität verstanden werden. In Kapitel 5.4.3 wurde beschrieben, daß ein zehnminütiges Anlassen der Probe auf 340 K zu einer homogenen Verteilung des Mangans führt. Eine Abschätzung des Diffusionskoeffizienten zeigt, daß im Fall der leerstelleninduzierten Diffusion eine Temperaturerhöhung von 300 K auf 340 K mit einer Zunahme des Diffusionskoeffizienten um etwa zwei Größenordnungen verbunden ist. Dadurch erreicht die mittlere Verschiebung der eingebauten Manganatome innerhalb weniger Minuten einen Wert, der dem mittleren Inselabstand entspricht. Dies führt in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen zu einer homogenen Verteilung des Mangans.

Berücksichtigt man die Existenz von Leerstellen, dann ist auch der in Abb. 6.5 dargestellte Prozeß möglich. Hierbei wird zunächst ein eingebautes Manganatom ausgebaut (z.B. in Verbindung mit einem Mn/Cu-Platztausch) (Abb. 6.5a). Danach diffundiert das Manganatom auf der Oberfläche (Abb. 6.5b) bis es eine Leerstelle trifft (Abb. 6.5c) und wieder eingebaut wird (Abb. 6.5d). Für einen solchen Prozeß hängt die mittlere Entfernung, um die sich das Manganatom zwischen dem Aus- und dem Einbau auf der Oberfläche bewegt, von der Leerstellenkonzentration ab. Benutzt man die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen auf Cu(100) bei Raumtemperatur ($c_L^0 \approx 10^{-8}$), dann beträgt der mittlere Abstand zwischen den Leerstellen ungefähr $10^4 \text{ \AA}$. Das führt zu einer mittleren Entfernung zwischen dem Aus- und dem Einbauort des Manganatoms, die einige Größenordnungen über dem experimentell beobachteten Wert liegt. Deshalb kann dieses ebenfalls Szenario ausgeschlossen werden.

Die Diskussion der verschiedenen Modelle hat gezeigt, daß nur die Leerstellendiffusion die Mobilität des eingebauten Mangans in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen erklären kann. Für einkomponentige Metalle ist die Leerstellendiffusion der

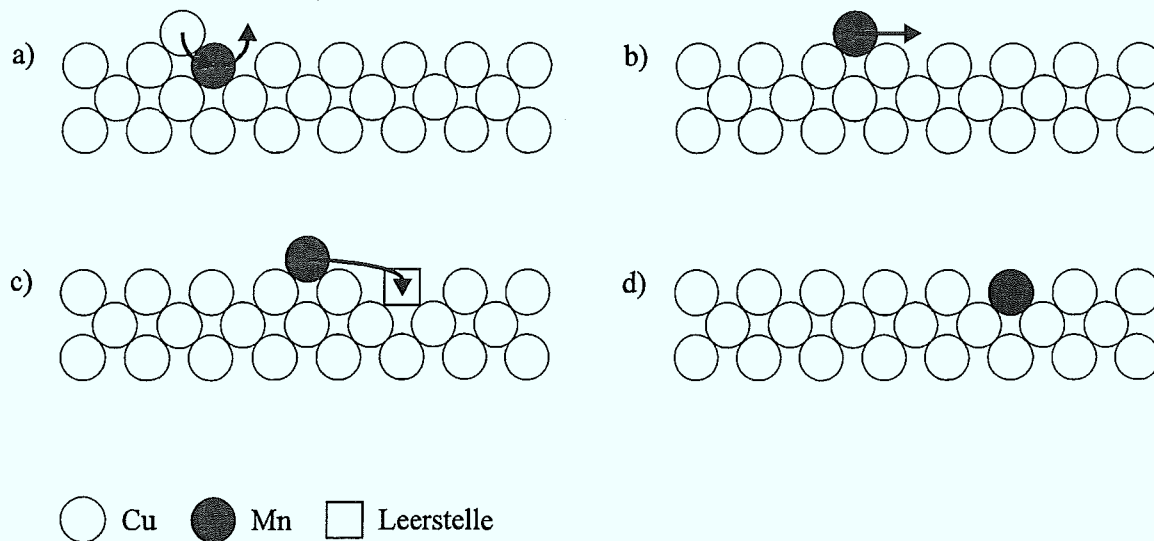


Abb. 6.5: Die Skizze illustriert einen Diffusionsmechanismus (Seitenansicht), in dessen Verlauf ein Manganatom in Folge eines Platztauschprozesses zuerst ausgebaut wird (a) und anschließend solange auf der Oberfläche diffundiert (b), bis es auf eine Leerstelle trifft (c) und eingebaut wird (d) (Seitenansicht).

häufigste Mechanismus für die Selbstdiffusion im Volumen [37]. Beispielsweise wird die Diffusion von Kupferatomen in Kupfer auf die Diffusion von Einzel- und Doppelleerstellen zurückgeführt [77]. Die Leerstellendiffusion spielt auch eine Rolle für die Systeme In/Ag(100) und In/Ag(111) [18]. Die Autoren erklären den Einbau von Indium durch die Anlagerung diffundierender Indiumadatom an die Stufenkanten und eine nachfolgende leerstelleninduzierte Diffusion, die die angelagerten Indiumadatom in die obere Terrasse hinein transportiert.

Für die theoretische Abschätzung der Gesamtsprungrate nach Gleichung 2.39b wurde der Unterschied zwischen Mangan und Kupfer vernachlässigt. Das ist gleichbedeutend mit den folgenden Annahmen:

- (1) Die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen ändert sich durch den Einbau von Mangan nicht.
- (2) Die Sprungrate der Leerstellen wird durch das eingebaute Mangan nicht beeinflusst.

Im letzten Teil dieses Kapitels soll diskutiert werden, inwieweit diese Annahmen gerechtfertigt sind und experimentell überprüft werden können. Annahme (1) ermöglicht es, die

Bildungsenergie von Leerstellen in der legierten Lage, $E_B^{L,Mn/Cu}$, durch die Bildungsenergie von Leerstellen in der reinen Cu(100), $E_B^{L,Cu}$, abzuschätzen:

$$E_B^{L,Mn/Cu} \approx E_B^{L,Cu} \quad (6.5a)$$

Annahme (2) erlaubt es, die Diffusionsenergie von Leerstellen in der reinen Cu(100)-Lage, $E_D^{L,Cu}$, als Näherung für die Diffusionsenergie von Leerstellen in der legierten Lage, $E_D^{L,Mn/Cu}$, zu benutzen:

$$E_D^{L,Mn/Cu} \approx E_D^{L,Cu} \quad (6.5b)$$

Die Gesamtsprungrate des eingebauten Mangans hängt nach Gleichung 2.39b sowohl von der Sprungrate als auch der Konzentration der Leerstellen ab. Dies führt zu einem exponentiellen Zusammenhang zwischen der Gesamtsprungrate und der *Summe* der Bildungs- und Diffusionsenergie. Daher bedeutet die gute Übereinstimmung zwischen der experimentell und theoretisch bestimmten Gesamtsprungrate, daß die Summe beider Energien für die Diffusion in der legierten Lage und in der reinen Cu(100)-Lage ähnlich sein müssen:

$$E_B^{L,Mn/Cu} + E_D^{L,Mn/Cu} \approx E_B^{L,Cu} + E_D^{L,Cu} \quad (6.6)$$

Eine zu Gleichung 6.6 analoge Aussage ist für die *einzelnen* Energiebeiträge auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen nicht möglich, weil die Diffusionsenergie und die Bildungsenergie der Leerstellen experimentell *nicht unabhängig voneinander* bestimmt werden konnten. Deshalb ist eine *direkte* Überprüfung der Gültigkeit der Näherungen 6.5a und 6.5b und damit der Annahme (1) und (2) nicht möglich.

Eine alternative, *indirekte* Möglichkeit, um die gemachten Annahmen zu überprüfen, besteht in der experimentellen Bestimmung des Korrelationsfaktors f_{Mn} für die Diffusion des eingebauten Mangans. Für ein einkomponentiges System ist der Korrelationsfaktor im Fall der Leerstellendiffusion *alleine* durch die Gittersymmetrie bestimmt und im Grenzfall kleiner Leerstellenkonzentrationen für eine kfz(100)-Fläche durch $f = 0,4669$ gegeben [41]. Für eine AB-Legierung werden die Korrelationsfaktoren für die Diffusion der A- bzw. B-Atome, f_A bzw. f_B , *zusätzlich* durch andere Größen bestimmt, wie z.B. den Atomkonzentrationen c_A und c_B sowie den Sprungraten Γ_A bzw. Γ_B , mit denen eine Leerstelle mit einem A- bzw. B-Atom den Platz tauscht. Im allgemeinen gilt $f \neq f_A \neq f_B$. Nur falls die diffusionsrelevanten Unterschiede zwischen den A- und B-Atomen vernachlässigbar sind,

ergibt sich $f = f_A = f_B$ [41]. Die Bestimmung des Korrelationsfaktors f_{Mn} läßt deshalb Rückschlüsse auf die Gültigkeit der Annahmen (1) und (2) zu.

Der Korrelationsfaktor f_{Mn} für die Diffusion des eingebauten Mangans kann experimentell ermittelt werden, indem der Diffusionskoeffizient D und die Gesamtsprungrate Γ_{tot} des eingebauten Mangans *unabhängig voneinander* gemessen werden. Sind beide Größen bekannt, dann kann der Korrelationsfaktor f_{Mn} nach Gleichung 2.35b bestimmt werden. Für eine Bedeckung von $(0,0033 \pm 0,0005)$ ML Mn wurde der Diffusionskoeffizient des eingebauten Mangans durch die Auswertung der Einstein-Relation bestimmt. Zusammen mit der Abschätzung der Gesamtsprungrate für kleine Bedeckungen läßt sich ein Bereich für den Korrelationsfaktor f_{Mn} zwischen 0,08 und 2,94 ableiten. Diese Abschätzung ist zu grob, um eine zuverlässige Aussage darüber machen zu können, ob die Annahmen (1) und (2) erfüllt sind. Für eine präzisere Bestimmung des Korrelationsfaktors müßte zunächst die Gesamtsprungrate genauer bestimmt werden. Das erfordert Messungen in der Nähe der Einsatztemperatur der Diffusion. Für das System Mn/Cu(100) bedeutet dies, daß die Probe eingekühlt werden muß. Wie in Kapitel 3.1 ausgeführt worden ist, war das aus technischen Gründen nicht möglich, so daß eine exakte Bestimmung des Korrelationsfaktor f_{Mn} nicht möglich war. Nichtsdestoweniger ist die genaue Ermittlung des Diffusionskoeffizienten und der Gesamtsprungrate ein effizienter Weg zur Überprüfung der gemachten Annahmen und, ganz allgemein, zur präzisen Bestimmung von Korrelationsfaktoren, die zumindest für Legierungen theoretisch nur schwer zu berechnen sind.

6.1.2 Der Bedeckungsbereich um 0,3 ML Mn

Für höhere Bedeckungen wird die Diskussion des Diffusionsmechanismus schwieriger. Dies ist vor allem auf die erhöhte Mobilität zurückzuführen, die eine genaue Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nicht erlaubt. Die Annahme, daß diffundierende Leerstellen die Mobilität des eingebauten Mangans auch bei höheren Bedeckungen verursachen, wird durch die Tatsache unterstützt, daß sich mit diesem Mechanismus zusätzlich plausibel erklären läßt, wie sich bei höheren Bedeckungen die $c(2 \times 2)$ -Ordnung einstellt. Das ist in Abb. 6.6 illustriert.

Besonders auffällig ist die starke Erhöhung der Mobilität in der legierten Lage für Bedeckungen um 0,3 ML Mn. In Abschnitt 5.4.1.2 wurde für diesen Bedeckungsbereich die Gesamtsprungrate Γ_{tot} abgeschätzt. Daraus läßt sich mit $D = f \cdot a^2 \cdot \Gamma_{tot} / z$ (vgl. Gleichung 2.35b) eine untere Grenze für den Diffusionskoeffizienten D bestimmen: $D \geq 1,7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Noh *et al.* geben für eine vergleichbare Bedeckung mit

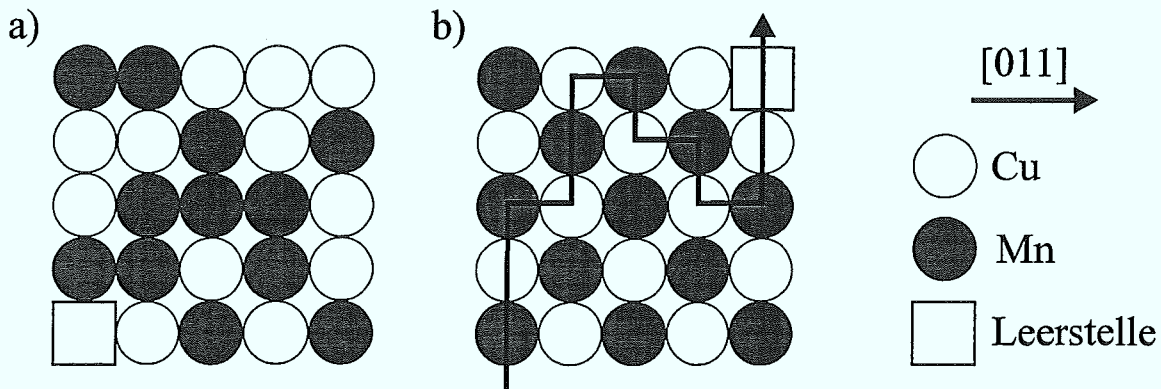


Abb. 6.6: Die Abbildung veranschaulicht einen leerstelleninduzierten Ordnungsvorgang (Aufsicht): Ein anfangs ungeordneter Bereich (a) wird von einer Leerstelle durchquert. Dabei stellt sich eine $c(2 \times 2)$ -Ordnung ein (b). Der Weg der Leerstelle ist durch die schwarze Linie markiert.

$D \geq 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ eine ähnliche Abschätzung an [16]. Die Erhöhung der Mobilität kann auf der Grundlage des Leerstellenmodells *formal* entweder durch eine größere Leerstellensprungrate, d.h. durch eine Abnahme der Leerstellenwanderungsenergie E_D^L erklärt werden, oder durch eine höhere Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen, was einer Abnahme der Leerstellenbildungsenergie E_B^L entspricht. Eine Zunahme der Gesamtsprungrate um zwei Größenordnungen, wie sie für eine Änderung von kleinen nach großen Bedeckung beobachtet wird, korrespondiert zu einer Abnahme der Summe $E_B^L + E_D^L$ um 0,12 eV. Solch eine Abnahme ist im Rahmen einer Bedeckungsabhängigkeit von E_D^L und/oder E_B^L durchaus plausibel.

Untersuchungen der Leerstellenkonzentration in Legierungen bestätigen eine deutlich ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Leerstellenbildungsenergie E_B^L für viele intermetallische Phasen. In Legierungen kann die Leerstellenkonzentration bis um einige Größenordnungen höher sein als in reinen Metallen. Dies ist z.B. für Ni_3Sb der Fall und wird auch für Fe_3Si vermutet. Beides sind geordnete Systeme mit DO_3 -Struktur. Andererseits zeigen Untersuchungen der Volumendiffusion, daß gerade in dieser Legierungsklasse ein schneller Diffusionsmechanismus wirksam ist. Es wird angenommen, daß die hohe Leerstellen-

konzentration für die schnelle Diffusion verantwortlich ist [78,79]. Ein solches Szenario könnte auch die erhöhte Mobilität des eingebauten Mangans erklären, die für höhere Bedeckungen beobachtet wird.

Interessanterweise ist Mn/Cu(100) nicht das einzige Legierungssystem, für das eine Bedeckungsabhängigkeit der Mobilität in der legierten Lage gefunden wird. Qualitativ dieselben Beobachtungen werden gemacht, wenn Blei auf Cu(100) deponiert wird. Auch dieses System bildet ungeordnete und geordnete Legierungen aus [10,80]. Bei kleinen Bedeckungen ist das Blei zunächst ungeordnet eingebaut. Eine Erhöhung der Bedeckung führt zur Ausbildung einer $c(4 \times 4)$ -Oberflächenlegierung bei 0,375 ML Pb und weiterer Überstrukturen bei größeren Bedeckungen. Unterhalb von etwa 0,35 ML Pb und bei 0,375 ML Pb wird eine relativ niedrige Mobilität beobachtet. Dazwischen, d.h. für Bedeckungen um 0,35 ML Pb ist die Beweglichkeit jedoch stark erhöht [10,81,82]. Es ist auffällig, daß sowohl für Pb/Cu(100) als auch für Mn/Cu(100) die Zunahme der Mobilität eindeutig mit einem Ordnungsprozeß korreliert ist. Bei kleinen Bedeckungen treten ungeordnete Oberflächenlegierungen auf. Hier ist die Mobilität relativ gering. In dem mittleren Bedeckungsbereich, in dem der Ordnungsprozeß stattfindet, ist die Beweglichkeit stark erhöht. Bei hohen Bedeckungen, bei denen die $c(2 \times 2)$ - bzw. $c(4 \times 4)$ -Oberflächenlegierung für Mn/Cu(100) bzw. Pb/Cu(100) beobachtet wird, ist die Mobilität wieder relativ niedrig. Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die Bedeckungsabhängigkeit der Mobilität auf die Wechselwirkungen zwischen den eingebauten Atomen zurückzuführen sind. Im Hinblick auf die beiden Überstrukturen ist zu vermuten, daß die Wechselwirkungen zwischen eingebauten Atomen auf Nächsten-Nachbar Plätzen repulsiv sind. Zumindest für Mangan wird diese Annahme dadurch unterstützt, daß unabhängig von der Bedeckung keine Nächsten-Nachbar Abstände beobachtet werden. Bei kleinen Bedeckungen ist der mittlere Abstand der Manganatome hinreichend groß, so daß eine im wesentlichen ungestörte Diffusion der Atome möglich ist. Mit zunehmender Bedeckung wird der mittlere Abstand zwischen den Manganatomen kleiner und die Wechselwirkungen zwischen den Atomen gewinnen immer mehr Einfluß. Dadurch nimmt die Anzahl von „erzwungenen“ Sprüngen, d.h. Sprüngen, die infolge der repulsiven Wechselwirkungen durch benachbarte Atome induziert werden, zu. Dies führt zu einer Erhöhung der Mobilität. Für Bedeckungen, bei denen die geordneten Strukturen beobachtet werden, ist die Beweglichkeit wieder kleiner, da die Atome den für die jeweilige Bedeckung maximal möglichen Abstand voneinander haben.

Der Bedeckungsbereich um 0,3 ML Mn ist neben der erhöhten Mobilität auch durch ein besonders ausgeprägtes Spät-Stadien Wachstum ausgezeichnet (vgl. Kapitel 5.5.1). In der klassischen Theorie der Ostwald-Reifung sind die wichtigsten Energien für die Beschreibung des Teilchenaustausches zwischen den Inseln die Diffusionsenergie und die Bildungsenergie der Adatome [67,68]. Wie in Kapitel 5.5.1 ausgeführt wurde, ist es fraglich,

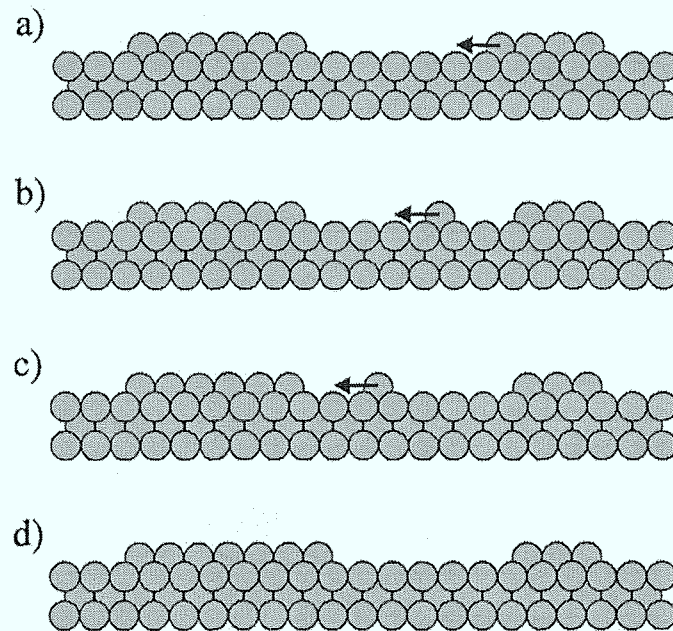


Abb. 6.7: Die Skizze illustriert einen Massentransport zwischen Inseln, der durch Adatome verursacht wird (Seitenansicht): Zunächst entsteht ein Adatom an einer Inselkante (a). Dieses Adatom diffundiert über die Oberfläche (b,c), bis es sich an einer anderen Inselkante anlagert (d).

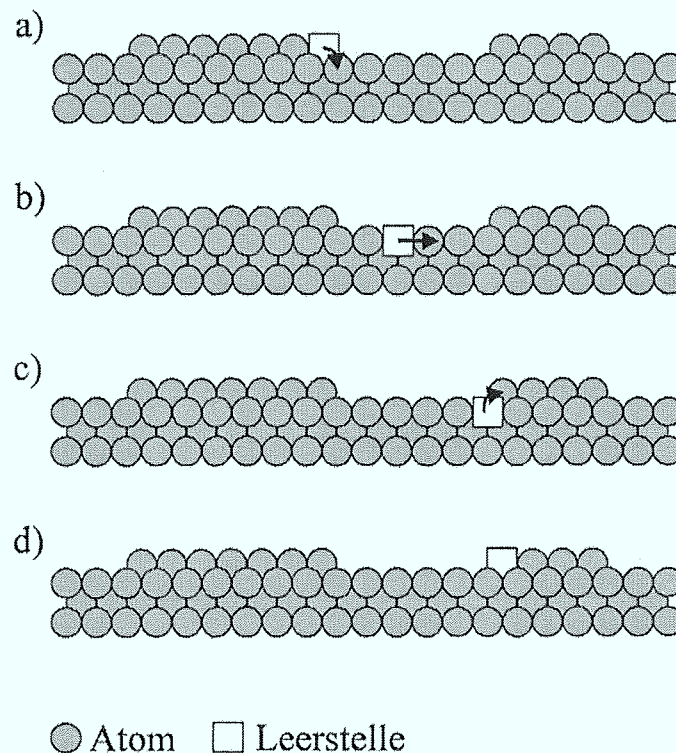


Abb. 6.8: Die Grafik zeigt einen Massentransport zwischen Inseln, der durch Leerstellen entsteht (Seitenansicht): In einem ersten Schritt wird eine Leerstelle an einer Inselkante erzeugt (a). Diese Leerstelle diffundiert dann über die Oberfläche (b), bis sie an einer anderen Inselkante annihiliert (c,d).

ob das binäre Legierungssystem Mn/Cu(100) auf der Grundlage der klassischen Theorie adäquat beschrieben werden kann. Dennoch sollten auch in eine erweiterte Theorie dieselben Energien eingehen. Argumentiert man mit den Werten, wie sie für die Cu(100)-Fläche bekannt sind, dann sind die relevanten Energien für Leerstellen vergleichbar mit denen für Adatome, oder sogar günstiger [38]. Deshalb ist es denkbar, daß Leerstellen in beträchtlichem Maße an dem Massentransport zwischen den Inseln beteiligt sind. Diese Annahme wird stark durch die Beobachtung unterstützt, daß gerade in dem Bedeckungsbereich, in dem der Massentransport am stärksten ist, auch die *leerstelleninduzierte* Mobilität des Mangans ihr Maximum hat. In den Abbildungen 6.7 und 6.8 ist der Massentransport zwischen den Inseln für einen Teilchenaustausch über diffundierende Adatome und über diffundierende Leerstellen schematisch dargestellt.

6.1.3 Der Bedeckungsbereich um 0,5 ML Mn

Bisher wurde die Diffusion der eingebauten Manganatome für Bedeckungen unterhalb von 0,5 ML Mn diskutiert. In diesem Bereich sind die Atome *ungeordnet* verteilt. Die RTM-Untersuchungen zeigen, daß die Atome auch für Bedeckungen um 0,5 ML Mn mobil sind. In diesem Bereich beobachtet man im Gegensatz zu den kleinen Bedeckungen eine *geordnete* Oberflächenlegierung. Das bedeutet, daß der Diffusionsmechanismus die bestehende $c(2 \times 2)$ -Ordnung offensichtlich nicht wesentlich beeinflußt.

Da die Mobilität der eingebauten Atome bei kleinen Bedeckungen durch diffundierende Leerstellen verursacht wird, ist die Annahme naheliegend, daß dies auch im Fall der geordneten Oberflächenlegierung zutrifft. Es stellt sich die Frage, inwieweit die Leerstellendiffusion die Ordnung beeinflußt. Betrachtet man eine *einzelne* Leerstelle, die einen Bereich mit einer $c(2 \times 2)$ -Struktur durchquert und *Nächste-Nachbar Sprünge* durchführt, dann stellt man in der Tat eine Störung der Ordnung fest (Abb. 6.9a und 6.9b). Aus diesem Grund würde eine *unkorrelierte* Leerstellendiffusion im Laufe der Zeit zu einer Zerstörung der $c(2 \times 2)$ -Ordnung führen. Es sind jedoch *korrelierte* Prozesse möglich, die die Ordnung ungestört lassen oder nur kurzzeitig und lokal stören. Diese Mechanismen werden im folgenden diskutiert.

In Abb. 6.9 ist ein Szenario dargestellt, bei dem *Leerstellenpaare* die geordneten Bereiche durchqueren. Dabei wird die Störung, die durch die erste Leerstelle verursacht wird (Abb. 6.9a,b), durch die nachfolgende Leerstelle wieder korrigiert (Abb. 6.9c,d). Alternativ zu diesem Prozeß ist auch die Diffusion von *Doppelleerstellen* denkbar. Dies ist in Abb. 6.10 gezeigt. Doppelleerstellen spielen beispielsweise neben Einzelleerstellen eine Rolle bei der

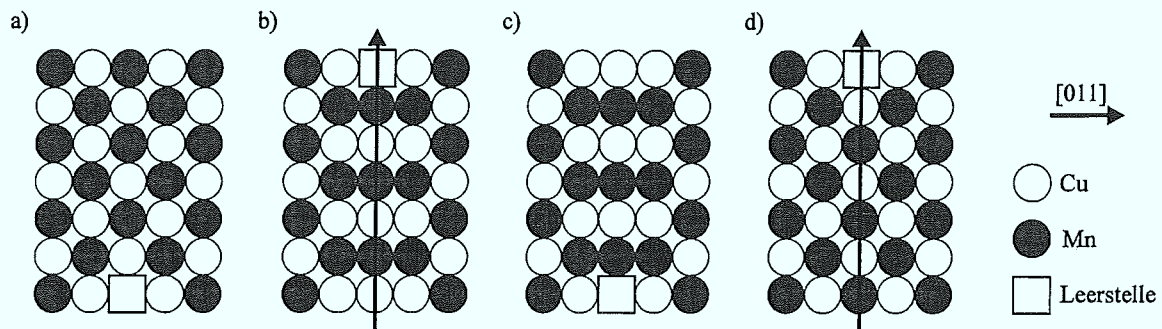


Abb. 6.9: Die Grafik illustriert den Einfluß eines diffundierenden Leerstellenpaares auf eine $c(2 \times 2)$ -Ordnung (Aufsicht): Zwei Leerstellen bewegen sich längs desselben Wegs durch einen Bereich mit einer $c(2 \times 2)$ -Ordnung. Dabei stört die erste Leerstelle die $c(2 \times 2)$ -Ordnung (a,b). Die zweite Leerstelle stellt die Ordnung wieder her (c,d). Der Weg des Leerstellenpaares ist durch die schwarze Linie markiert.

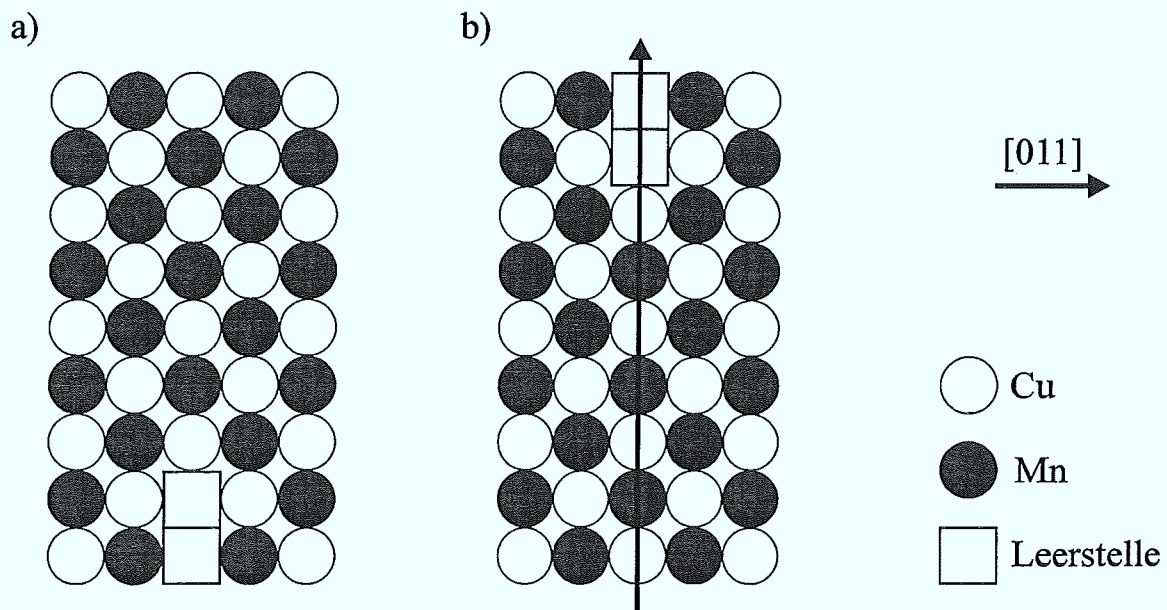


Abb. 6.10: Die Skizze veranschaulicht die Diffusion einer Doppelleerstelle durch einen Bereich mit einer $c(2 \times 2)$ -Ordnung (Aufsicht). Die Ordnung wird durch die diffundierende Doppelleerstelle nicht beeinflusst. Die schwarze Linie markiert den Weg der Doppelleerstelle.

Volumenselbstdiffusion in Kupfer [77]. Während in einkomponentigen Systemen Einzel-leerstellen für die Selbstdiffusion im allgemeinen wichtiger sind als Doppelleerstellen, kann dies im Fall der $c(2\times 2)$ -Oberflächenlegierung durchaus anders sein, denn die mit der Diffusion der Einzelleerstelle verbundene Störung der Ordnung dürfte die Diffusionsenergie der Einzelleerstelle deutlich erhöhen. Eine vergleichbare Zunahme der Diffusionsenergie einer Doppelleerstelle ist hingegen nicht zu erwarten, da die Diffusion der Doppelleerstelle nicht zu einer Störung der Ordnung führt.

Bisher wurde angenommen, daß die Diffusion der Leerstellen über Nächste-Nachbar Plätze erfolgt. Bewegen sich die Leerstellen hingegen, indem sie Übernächste-Nachbar Sprünge durchführen, dann hat der Diffusionsprozeß keinen Einfluß auf die Ordnung. Dabei können die Übernächsten-Nachbar Sprünge *direkt* erfolgen (Abb. 6.11), oder *indirekt* durch korrelierte Nächste-Nachbar Sprünge (Abb. 6.12).

6.2 Die Mechanismen der Legierungsbildung

Nachdem im letzten Kapitel die Mobilität des eingebauten Mangans besprochen worden ist, beinhaltet das folgende Kapitel die Diskussion der Legierungsbildung. Die Entstehung der Oberflächenlegierung ist eine Folge von mehreren Prozessen, die auf der Oberfläche ablaufen. Im nächsten Abschnitt wird das Zusammenspiel dieser Prozesse erörtert. Danach werden die atomaren Mechanismen für den Einbau von Mangan im Detail behandelt.

6.2.1 Der zeitliche Ablauf der Legierungsbildung

In diesem Abschnitt wird ein Szenario für die Legierungsbildung entwickelt, das die experimentell beobachtete Verteilung des eingebauten Mangans erklärt. Dafür müssen zunächst die Prozesse bestimmt werden, die die Verteilung des eingebauten Mangans beeinflussen. Im wesentlichen sind drei Prozesse zu unterscheiden. Dies sind die Diffusion von Manganadatomen auf der Cu(100)-Oberfläche, der Einbau von Mangan in die Cu(100)-Oberfläche und der anschließend folgende Diffusionsprozeß des eingebauten Mangans.

Um das Zusammenspiel der drei Prozesse für die Legierungsbildung zu verstehen, ist es wichtig zu wissen, wie schnell die einzelnen Prozesse relativ zueinander ablaufen. Im letzten Kapitel ist gezeigt worden, daß die Mobilität der *eingebauten Manganatome* auf die Diffusion von Leerstellen zurückgeführt werden kann. Für kleine Bedeckungen wurde für

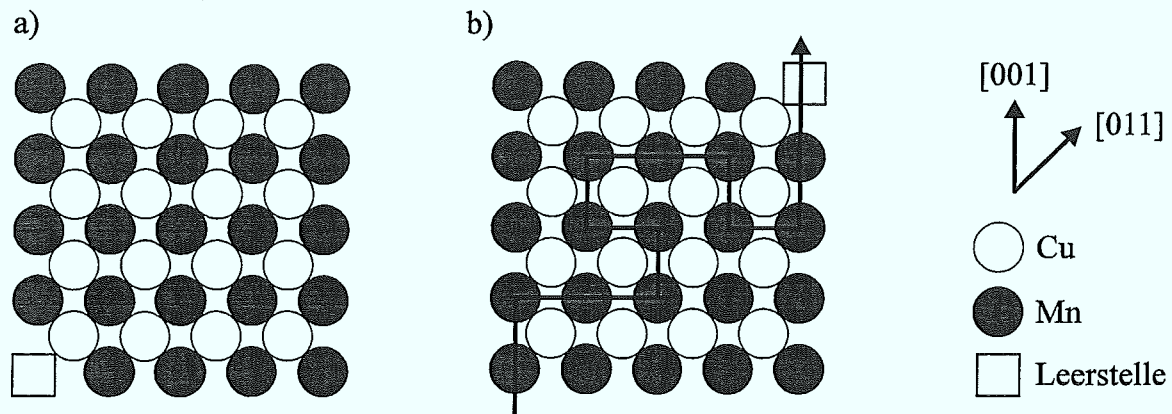


Abb. 6.11: Dargestellt ist eine Leerstelle, die ein Gebiet mit einer $c(2 \times 2)$ -Ordnung durchquert und dabei Übernächste-Nachbar Sprünge durchführt (Aufsicht). Die $c(2 \times 2)$ -Ordnung wird durch den Diffusionsprozeß nicht gestört. Die schwarze Linie markiert den Weg der Leerstelle.

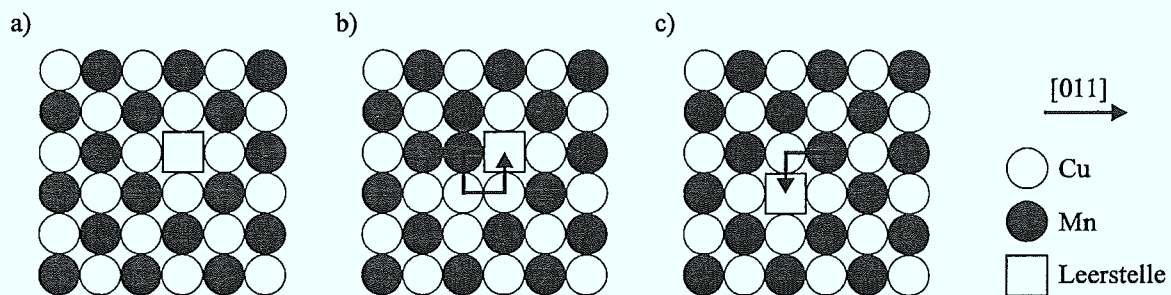


Abb. 6.12: Die Skizze veranschaulicht einen Übernächsten-Nachbar Sprung einer Leerstelle, der durch sechs korrelierte Nächste-Nachbar Sprünge entsteht (Aufsicht). Der Weg der Leerstelle ist markiert: Zwischen (a) und (b) führt die Leerstelle vier Sprünge durch und zwischen (b) und (c) zwei Sprünge. Die Leerstelle bewegt sich im gezeigten Beispiel im Gegenuhrzeigersinn.

die Diffusion eine Gesamtsprungrate von $\Gamma_{\text{tot}} = (6,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{D}}^{\text{Mn}} \approx 0,91 \text{ eV}$ abgeleitet. Im Gegensatz dazu ist die Diffusion der *Manganadatome* ein schneller Prozeß. Aus Beugungsexperimenten kann als obere Grenze für die Einsatztemperatur der Adatomdiffusion ein Wert von $T_{\text{D}}^{\text{Ad}} \approx 110 \text{ K}$ abgeschätzt werden. Damit ergibt sich eine Diffusionsenergie von $E_{\text{D}}^{\text{Ad}} \leq 0,34 \text{ eV}$. Diese ist deutlich kleiner als die Aktivierungsenergie für die Diffusion der eingebauten Manganatome $E_{\text{D}}^{\text{Mn}} \approx 0,91 \text{ eV}$. Die Aktivierungsenergie für den Einbau von Mangan läßt sich aus der Beobachtung ableiten, daß die Legierungsbildung auf Cu(100) erst für Temperaturen oberhalb von $T_{\text{Ein}} \approx 260 \text{ K}$ beginnt. Damit kann eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{Ein}} \approx 0,76 \text{ eV}$ abgeschätzt werden, d.h. verglichen mit der Adatomdiffusion ist der Einbau ebenso wie die Diffusion des eingebauten Mangans ein eher langsamer Prozeß.

Die Kombination aller drei Prozesse führt auf ein Szenario, das die beobachtete Verteilung des eingebauten Mangans erklärt. Dies ist in Abb. 6.13 veranschaulicht. Nach der Adsorption von Mangan setzt die Diffusion der Adatome auf der Cu(100)-Oberfläche ein. Das Mangan wird entweder an die Stufenkanten wandern und sich dort anlagern oder Inseln bilden (Phase I). Die Entstehung der Inseln findet in Bereichen statt, die genügend weit von

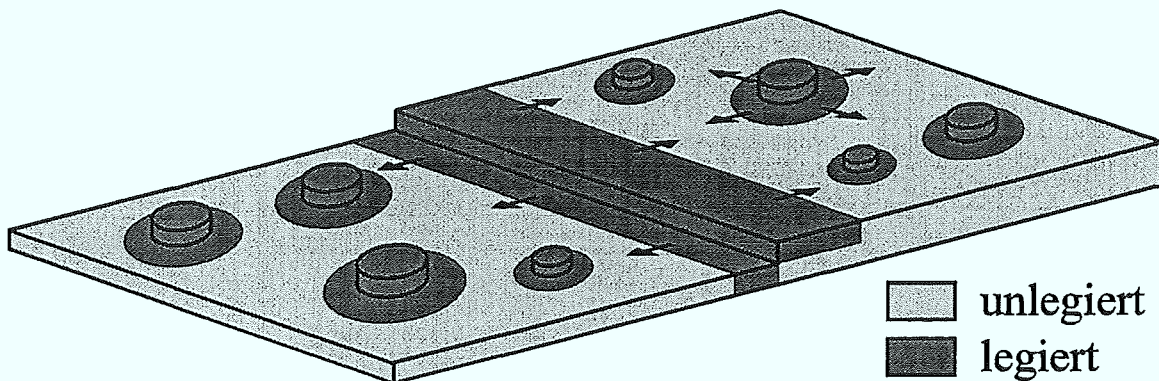


Abb. 6.13: Die Skizze illustriert die Legierungsbildung für Mn/Cu(100). Nach der Deposition diffundieren die Manganadatome zunächst auf der Cu(100)-Oberfläche und lagern sich anschließend entweder an die Stufenkanten an oder bilden Manganinseln. An den Insel- und Stufenkanten findet der Einbau des Mangans in die untere Terrasse statt. Die Anlagerung und der Einbau führen zu einer inhomogenen Verteilung des Mangans. Im Laufe der Zeit stellt sich durch die nachfolgende Diffusion des Mangans eine homogene Verteilung ein. In der Skizze sind die unlegierten bzw. legierten Bereiche der Terrasse hellgrau bzw. dunkelgrau dargestellt. Die Pfeile markieren die Ausbreitungsrichtung des Mangans.

den Stufenkanten entfernt sind, so daß sich eine für die Nukleation ausreichend hohe Ad-atomkonzentration aufbauen kann. In einem zweiten, vergleichsweise langsamen Schritt wird das Mangan eingebaut (Phase II). Der Einbau findet in der Nähe der Insel- und Stufenkanten statt. Im nächsten Kapitel wird dieser Prozeß ausführlich erörtert. Nach dem Einbau wird die Diffusion des eingebauten Mangans beginnen (Phase III). Für eine Interpretation der RTM-Bilder ist zu berücksichtigen, daß die ersten Aufnahmen frühestens 1 h bis 2 h nach der Deposition entstanden sind. Zu diesem Zeitpunkt ist der Einbauprozess bereits abgeschlossen, d.h. die RTM-Bilder zeigen die Legierungsbildung in einem relativ späten Stadium, nämlich in Phase III. Aus diesem Grund wird nicht die Anfangsverteilung des eingebauten Mangans beobachtet, sondern eine infolge der Mobilität homogenere Verteilung. Da die Mobilität bei Raumtemperatur allerdings relativ gering ist, sind die Manganatome selbst Stunden nach der Deposition immer noch deutlich inhomogen verteilt. Ein Anlassen der Probe auf 340 K führt zu einer starken Zunahme der Gesamtsprungrate, wodurch sich nach wenigen Minuten eine homogene Verteilung des eingebauten Mangans einstellt. Dies beweist, daß die inhomogene Verteilung des Mangans kinetisch bedingt ist, d.h. eine Folge des bei Raumtemperatur langsamen Diffusionsprozesses ist, und keine energetischen Ursachen wie z.B. eine höhere Bindungsenergie in Kanten-nähe hat.

Die Einteilung der Legierungsbildung in drei *nacheinander* ablaufende Phasen ist ein wenig idealisiert, da die beschriebenen Prozesse zum Teil auch *parallel* zueinander stattfinden werden. Beispielsweise wird die Legierungsbildung bei einer niedrigen Einbaurate im wesentlichen erst im Anschluß an die Inselbildung und nach der Anlagerung des Mangans an die Stufenkanten ablaufen. Im Fall einer hohen Einbaurate hingegen werden sich die Prozesse eher parallel zueinander ereignen.

Das beschriebene Szenario erklärt die inhomogene Verteilung des eingebauten Mangans, d.h. die erhöhte Konzentration in der Nähe der Stufen- und Inselkanten. Darüber hinaus können auch die Beobachtungen verstanden werden, die bei den Untersuchungen von Mangan auf vizinalen Kupferoberflächen gemacht worden sind. Auf Cu(1,1,141), einer Oberfläche mit (100)-Terrassen und einer mittleren Terrassenbreite von etwa 180 Å, bilden sich nach der Deposition von Mangan bei 200 K monoatomar hohe Inseln aus. Zusätzlich tritt ein Saum an den Stufenkanten auf, der aus Manganatomen besteht, die sich an die Stufenkanten angelagert haben [54]. Beide Beobachtungen sind charakteristisch für die Oberflächenmorphologie zu Beginn der Phase II. Infolge der niedrigen Substrattemperatur von nur 200 K ist die Einbaurate so klein, daß die Legierungsbildung nur langsam abläuft. Das wird bestätigt durch Beugungsexperimente, die nach der Deposition von Mangan auf Cu(1,1,141) bei 200 K die Koexistenz der $c(8 \times 2)$ -Filmphase und der $c(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung zeigen. Diese Beobachtung impliziert, daß das Mangan selbst Stun-

den nach der Deposition nur zum Teil *in* die Oberfläche eingebaut ist und ein Großteil noch immer *auf* der Oberfläche adsorbiert ist.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß das eingebaute Mangan in der Nähe von den Insel- und Stufenkanten lokalisiert ist und daß der Einbau durch die Kantenorientierung beeinflußt wird. Dies bedeutet, daß die Halbkristallagen eine wichtige Rolle für die Legierungsbildung spielen. Für eine Diskussion des Einbaumechanismus ist es wichtig zu wissen, ob der Einbau in *unmittelbarer* Nähe der Kanten stattfindet, oder auch in größeren Abständen, d.h. einige Gitterplätze von den Kanten entfernt, möglich ist. Die Frage läßt sich durch eine Analyse der Verteilung des eingebauten Mangans beantworten, die unmittelbar nach der Deposition vorliegt. Wie bereits weiter oben ausgeführt wurde, ist diese *Anfangsverteilung* nicht identisch mit der Verteilung, die anhand der RTM-Aufnahmen bestimmt worden ist. Das ist darauf zurückzuführen, daß die RTM-Bilder frühestens 1 h bis 2 h nach der Deposition aufgenommen worden sind. In der Zeit zwischen der Deposition und der Aufnahme der ersten Bilder hat sich die Verteilung infolge der Mobilität verändert. Deshalb kann man nur auf *indirektem* Weg auf die Anfangsverteilung schließen, z.B. durch eine Simulation des Diffusionsprozesses.

Abb. 6.14 zeigt die theoretischen Verteilungen des eingebauten Mangans vor einer Stufenkante für verschiedene Zeiten nach der Deposition. Die Berechnungen basieren auf der Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung nach Gleichung 2.19. Es wurde angenommen, daß die Stufenkante bei $x = 0$ für das diffundierende Mangan eine reflektierende Barriere darstellt und daß das Mangan zum Zeitpunkt $\Delta t = 0$ in unmittelbarer Nähe der Stufenkante lokalisiert ist. Für die Berechnung wurde der für kleine Bedeckungen experimentell bestimmte Diffusionskoeffizient $D = 5,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zugrunde gelegt. Dargestellt ist die Verteilung des Mangans 1 h, 7 h und 24 h nach der Deposition. Außerdem ist in dem Diagramm die experimentelle Verteilung des eingebauten Mangans eingetragen, wie sie 7 h nach der Deposition vor einer [010]-Stufe für eine mittlere Bedeckung von $\Theta = (0,028 \pm 0,007) \text{ ML Mn}$ beobachtet worden ist. Im Hinblick auf einen Vergleich zwischen der theoretischen und der empirischen Verteilung wurde die *theoretische Anfangsverteilung*, d.h. die theoretische Verteilung zur Zeit $\Delta t = 0$, auf die empirische Verteilung normiert. Abb. 6.14 zeigt, daß die theoretische und die empirische Verteilung für $\Delta t = 7 \text{ h}$ gut übereinstimmen. Die Simulation ist also in Einklang mit einem Szenario, wonach das Mangan in unmittelbarer Nähe der Kanten eingebaut wird.

Bei sehr kleinen Bedeckungen, d.h. bei $\Theta \leq 0,005 \text{ ML Mn}$, beobachtet man für vergleichbare Zeiten nach der Deposition eine homogene Verteilung des eingebauten Mangans. Da die Beweglichkeit der Manganatome mit fallender Bedeckung abnimmt, kann diese Verteilung nicht durch einen Diffusionsprozeß verursacht worden sein, d.h. der Einbau selbst

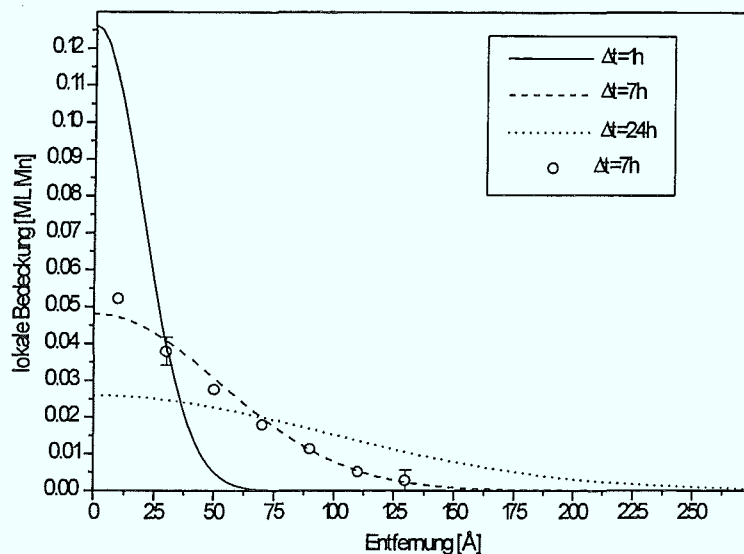


Abb. 6.14: Das Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung der Verteilung des eingebauten Mangans vor einer Stufenkante. Für die Berechnungen ist die Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung nach Gleichung 2.19 benutzt worden. Als Diffusionskoeffizient wurde der für kleine Bedeckungen experimentell bestimmte Wert $D = 5,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zugrunde gelegt. Die Stufe bei $x=0$ wurde als reflektierende Barriere berücksichtigt. Als Anfangsbedingung ist angenommen worden, daß sich das Mangan zur Zeit $\Delta t = 0$ in unmittelbarer Nähe der Stufenkante befindet. Dargestellt sind die Verteilungen für $\Delta t = 1 \text{ h}$ (durchgezogene Linie), $\Delta t = 7 \text{ h}$ (gestrichelte Linie) und $\Delta t = 24 \text{ h}$ (gepunktete Linie). Zusätzlich ist die empirische Verteilung des eingebauten Mangans eingetragen, die 7 h nach der Deposition von $(0,028 \pm 0,004) \text{ ML Mn}$ auf der unteren Terrasse vor einer $[010]$ -Stufe beobachtet wird (offene Kreise). Die theoretische Anfangsverteilung, d.h. die theoretische Verteilung für $\Delta t = 0$, ist auf die empirische Verteilung normiert.

muß relativ homogen erfolgen. Das bedeutet, daß der Einbau nicht *notwendigerweise* in der Nähe der Insel- und Stufenkanten ablaufen muß, oder daß bei kleineren Bedeckungen ein anderer Mechanismus wirksam ist als bei höheren Bedeckungen.

6.2.2 Die atomaren Mechanismen der Legierungsbildung

In diesem Kapitel werden die atomaren Mechanismen diskutiert, die für den Einbau von Mangan in der Nähe der Insel- und Stufenkanten verantwortlich sind. Dazu wird mit einer Betrachtung der Prozesse begonnen, die an den Stufenkanten stattfinden. Nach der Adsorption diffundieren die Manganadatome auf der Oberfläche. Ein Teil der Adatome wird die Stufenkanten erreichen und sich anlagern. Dieser Anlagerungsprozeß sollte unabhängig von der Orientierung der Stufen sein. In Einklang damit zeigen die RTM-Untersuchungen, daß die Gesamtmenge des in der Stufennähe lokalisierten Mangans nicht von der Stu-

fenorientierung abhängt. Wie von Ibach *et al.* vorgeschlagen worden ist, beginnt unmittelbar nach der Anlagerung eine Durchmischung von Mangan und Kupfer infolge von *Stufenfluktuationen* [83]. Eine ausführliche Untersuchung von Stufenfluktuationen auf Cu(100) wurde von Giesen *et al.* durchgeführt [62]. Stufenfluktuationen entstehen z.B. durch Adatome, die an Halbkristallagen erzeugt werden, danach an der Stufenkante entlang diffundieren und schließlich an einer anderen Halbkristallage annihilieren. Dies ist in Abb. 6.15 illustriert. Ein solcher Prozeß ändert die Form einer Stufenkante. Ein analoger Mechanismus ist im Prinzip auch für Leerstellen denkbar, wie es in Abb. 6.16 gezeigt ist. Da die Aktivierungsenergie für die Adatom- und die Leerstellengeneration identisch ist (vgl. Abb. 6.15 und Abb. 6.16), entscheidet die Aktivierungsenergie der Stufendiffusion, ob der Leerstellenmechanismus von Bedeutung ist oder nicht. Diese Energie ist für Leerstellen nicht bekannt. Orientiert man sich an den Aktivierungsenergien für die Diffusion auf der offenen Terrasse, die auf Cu(100) für Adatome bzw. Leerstellen durch $E_D^{\text{Ad}} = 0,43 \text{ eV}$ bzw. $E_D^{\text{L}} = 0,44 \text{ eV}$ gegeben sind [38], dann scheint es durchaus möglich, daß auch Leerstellen eine wichtige Rolle für die Stufenfluktuationen spielen können.

Stufenfluktuationen sind ein möglicher Mechanismus der Legierungsbildung. Das Ausmaß der Fluktuationen ist durch das mittlere Quadrat $\langle (x(t) - x(t_0))^2 \rangle = c(T) \cdot (t - t_0)^{1/4}$ quantifiziert, wobei für eine [011]-Stufe auf einer Cu(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur $c(T) \approx 0,2 \text{ s}^{-1/4}$ gilt [62]. $x(t_0)$ bzw. $x(t)$ ist die Position der Stufenkante zur Zeit t_0 bzw. t . Im Hinblick auf die in den RTM-Experimenten verwendeten Depositionsraten, die typischerweise zwischen 1 ML/60 s und 1 ML/300 s lagen, und die hohe Beweglichkeit der Manganadatome ist $c(T)$ zu klein für eine schnelle Durchmischung, d.h. die ankommenden Manganatome werden nicht so schnell in die obere Terrasse hinein transportiert, wie sie die Stufenkante erreichen. Als Folge bildet sich an der Stufenkante ein Saum aus, der im wesentlichen aus Manganatomen besteht. Dies ist konsistent mit den Untersuchungen von Poensgen, der bei der Deposition von Mangan auf Cu(1,1,141) bei 200 K einen Mangansaum an den Stufenkanten beobachtet hat [54]. Eine Durchmischung von Mangan und Kupfer ist deshalb nur in einem *schmalen* Bereich um die Mn/Cu-Grenzlinie zu erwarten. Stufenfluktuationen könnten eine größere Rolle für die Legierungsbildung auf Cu(100) spielen, falls sie in einem stärkeren Umfang ablaufen würden, d.h. falls $c(T)$ höher wäre. Da der Wert $c(T) \approx 0,2 \text{ s}^{-1/4}$ nur für den Fall einer *reinen* Kupferstufe gilt, ist es möglich, daß die Dekoration der Stufe mit Mangan infolge der Wechselwirkungen zwischen den Atomen zu einer Zunahme der Stufenfluktuationen bzw. zu einer Erhöhung von $c(T)$ führt. Eine ähnliche Beobachtung wird für die Mobilität der Atome in der legierten Lage gemacht. Mit steigender Mangankonzentration nimmt die Beweglichkeit der Atome zu.

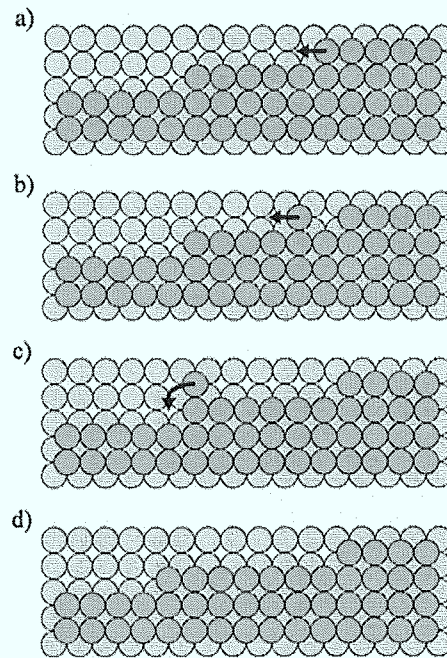


Abb. 6.15: Die Skizze illustriert eine Stufenfluktuation infolge eines Adatoms, das entlang der Stufe diffundiert (Aufsicht): Ein Adatom dampft von einer Halbkristallage ab (a), bewegt sich entlang der Stufenkante (b,c) und lagert sich an einer anderen Halbkristallage an (d). Der Prozeß ändert die Form der Stufe.

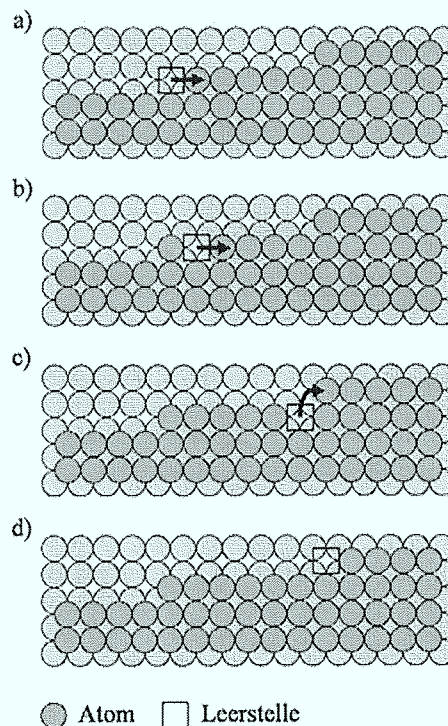


Abb. 6.16: In der Grafik ist eine Stufenfluktuation dargestellt, die durch eine entlang der Stufe wandernde Leerstelle verursacht wird (Aufsicht): Eine Leerstelle wird an einer Halbkristallage erzeugt (a), diffundiert entlang der Stufenkante (b,c) und annihiliert schließlich an einer anderen Halbkristallage (d). Der Prozeß ändert die Stufenform.

Die Ausbildung eines Mangansaums wird jedoch selbst bei erhöhten Stufenfluktuationen kaum ausbleiben, da die Anzahl der pro Zeiteinheit die Stufenkante erreichenden Manganadatomse sehr groß ist. Die Breite des Saums wird von der Menge des deponierten Materials und von der mittleren Terrassenbreite abhängen. Für kleine Terrassenbreiten, d.h. für Oberflächen mit hoher Stufendichte, wird sich bei niedrigen Bedeckungen ein eher schmaler Saum ausbilden. In diesem Fall werden Stufenfluktuationen eine größere Rolle spielen, weil nur wenig Mangan in eine Terrasse von geringer Breite hinein transportiert werden muß. Für Oberflächen mit einer großen mittleren Terrassenbreite, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, ist jedoch ein im wesentlichen reiner Mangansaum von erheblicher Breite zu erwarten. Die Durchmischung, d.h. der Transport des angelagerten Mangans in die Terrasse hinein, sollte dann hauptsächlich durch die Diffusion von Leerstellen realisiert werden.

Sowohl die Stufenfluktuationen als auch die Leerstellendiffusion erlauben nur einen *Intralagenmassentransport*, d.h. einen Massentransport, der in ein und derselben Lage stattfindet. Das bedeutet, daß diese Mechanismen nicht den Einbau von Mangan in die untere Terrasse vor einer Stufenkante erklären können. Der Einbau in die untere Terrasse kann nur auf einen *Interlagenmassentransport* zurückgeführt werden, d.h. auf einen Massentransport zwischen verschiedenen Lagen. Ein solcher Interlagenmassentransport muß auch für den Einbau von Mangan in der Nähe der Inselkanten verantwortlich sein. Da ein Interlagenmassentransport auf verschiedene Weisen realisiert werden kann, steht es von vornherein nicht fest, ob der Einbau in der Nähe der Inselkanten durch den gleichen Prozeß verursacht wird, wie der Einbau in der Nähe der Stufenkanten. Ein Interlagenmassentransport wird nicht nur Mangan aus der oberen in die untere Terrasse befördern, sondern auch Kupfer aus der unteren in die obere Terrasse, d.h. der Prozeß unterstützt sowohl die Legierungsbildung auf der unteren Terrasse als auch auf der oberen Terrasse.

Dies führt sofort auf die Frage, ob die Kupferatome in den legierten Inseln durch einen Inter- oder Intralagenmassentransport an ihren Platz befördert worden sind. Stufen und insbesondere Halbkristallagen sind eine effiziente Quelle für die Bildung von Adatomen, da die Aktivierungsenergie für das Abdampfen eines Atoms von einer Halbkristallage relativ niedrig ist. Deshalb wäre es denkbar, daß Kupferadatomse während der Legierungsbildung an den Halbkristallagen erzeugt werden, über die Terrasse diffundieren und sich an die Inseln anlagern. Ein solcher Mechanismus spielt eine wichtige Rolle für die sauerstoffinduzierten Rekonstruktionen auf Ag(110), Cu(110) und Ni(110) [84-86]. Für Mn/Cu(100) ist der Intralagenmassentransport aber aus mehreren Gründen sehr unwahrscheinlich. Wie bereits von Ibach *et al.* ausgeführt wurde, wäre im Fall eines solchen Prozesses eine erhöhte Inseldichte in Stufennähe zu erwarten [83]. Experimentell wird jedoch gerade das Ge-

genteil beobachtet, nämlich eine in der Nähe der Stufenkanten *reduzierte* Inseldichte. Ein weiteres Argument gegen einen Intralagenmassentransport der Kupferatome ist der sich an den Stufen ausbildende Mangansaum, der die Generation von Kupferadatomten unterbinden oder zumindest deutlich behindern sollte. Darüber hinaus findet man experimentell ein Verhältnis zwischen der Anzahl der Kupferatome in den Inseln und der Anzahl der um die Inseln herum eingebauten Manganatome von $Q \approx 1$ (vgl. Kapitel 5.3.1). Das impliziert, daß ein Mechanismus wirksam ist, bei dem jedes Manganatom einer Insel, das in die untere Terrasse eingebaut wird, durch ein Kupferatom ersetzt wird. Dies läßt sich leicht auf der Grundlage eines Interlagenmassentransports verstehen, bei dem für jedes eingebaute Manganatom ein Kupferatom ausgebaut und in die obere Terrasse befördert wird. Der experimentelle Befund $Q \approx 1$ kann also im Rahmen eines Interlagenmassentransports verstanden werden.

Wie in dem vorhergehenden Kapitel beschrieben worden ist, bestehen die Inseln vermutlich im frühesten Stadium der Legierungsbildung (Phase I) hauptsächlich aus Manganatomen. Daher führt ein Interlagenmassentransport, in dessen Verlauf Manganatome der Inseln durch Kupferatome der unteren Terrasse ersetzt werden, zu einer stetigen Abnahme der Mangankonzentration in den Inseln. Ein solcher Prozeß wird durch die repulsive Mn-Mn Wechselwirkung gefördert, durch die eine Vergrößerung des Abstands zwischen den Manganatomen angestrebt wird, was zu einer Abnahme der Mangankonzentration in Bereichen mit einer lokal erhöhten Bedeckung führt. Auf diese Weise kann sich im Laufe der Zeit in den Inseln und in der unteren Terrasse die gleiche Zusammensetzung einstellen.

In den folgenden Abschnitten werden verschiedene Szenarien für einen Interlagenmassentransport diskutiert, der in der Nähe von Insel- und Stufenkanten stattfindet. Die Mechanismen können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Für die eine Klasse ist der *Platztausch* der Elementarprozeß des Einbaus. Die andere Gruppe erklärt den Einbau von Mangan über Rekombinationsprozesse mit *Leerstellen*.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die *Anlagerung* von Mangan an die Stufenkanten unabhängig von der Stufenorientierung ist. Im Gegensatz dazu wird eine deutliche Abhängigkeit des *Einbaus* von der Stufenrichtung beobachtet. Letzteres deutet darauf hin, daß die Halbkristallagen für den Interlagenmassentransport eine notwendige Voraussetzung sind. In Abb. 6.17 sind mögliche Einbaumechanismen gezeigt, die auf der Grundlage von Platztauschprozessen stattfinden. Im Laufe eines solchen Prozesses tauscht ein Manganatom im Saum (Abb. 6.17b) oder alternativ, wie es von Ibach *et al.* vorgeschlagen worden ist [83], ein Manganatom in Stufennähe (Abb. 6.17c) den Platz mit einem Kupferatom. Das ausgebaute Kupferatom lagert sich dabei an eine Halbkristallage an. Beide Prozesse sollten im Vergleich zu einem Platztausch auf der offenen Terrasse (Abb. 6.17a) energetisch günsti-

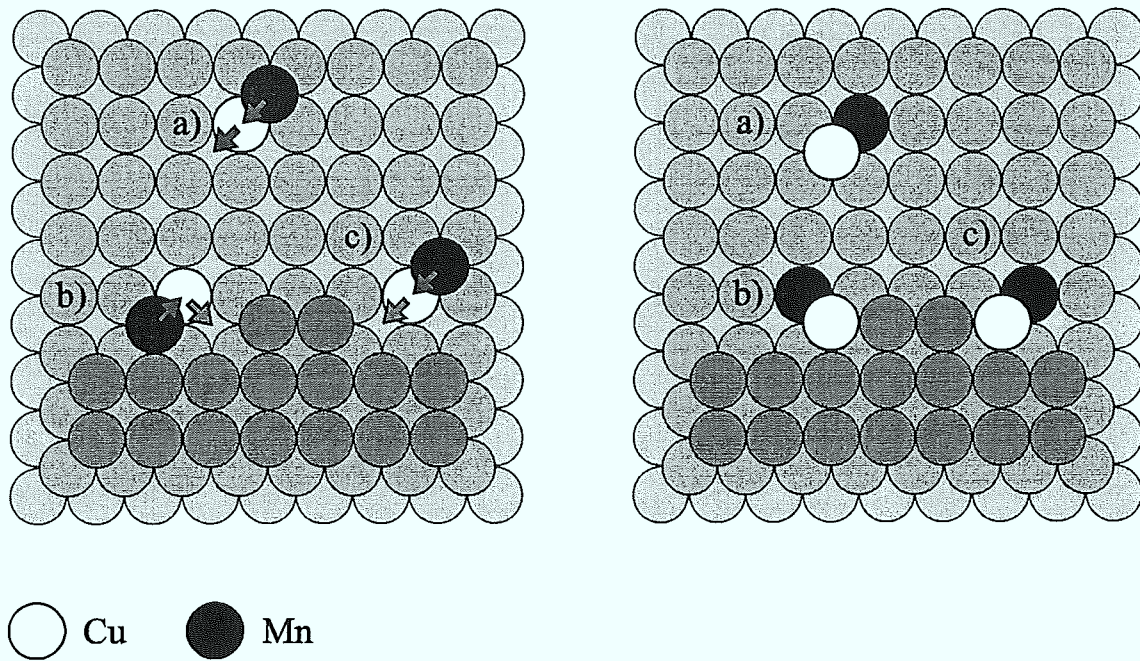


Abb. 6.17: Die Skizze illustriert einen Interlagenmassentransport, der durch Mn/Cu Platztauschprozesse realisiert wird (Aufsicht). Die Ausgangskonfiguration ist links dargestellt. Die Endkonfiguration ist in der rechten Skizze gezeigt. Die Pfeile markieren die Richtung, in die sich die Atome bewegen: In (a) ist ein Platztausch auf der offenen Terrasse illustriert, bei dem ein Manganatom eingebaut und ein Kupferatom ausgebaut wird. Der Prozeß führt zur Bildung eines Kupferatoms. In (b) ist ein Platztausch in der Nähe einer Stufe dargestellt, bei dem ein Atom des Mangansaums eingebaut und ein Kupferatom ausgebaut wird. Das Kupferatom wird an einer Halbkristallage angelagert. In (c) ist ein Platztausch in der Nähe einer Stufe skizziert, bei dem ein Manganatom eingebaut und ein Kupferatom ausgebaut wird. Das Kupferatom wird an einer Halbkristallage angelagert.

ger sein, da die Anzahl der Bindungen bei einem Platztausch in Stufennähe im Gegensatz zu einem Platztausch auf der offenen Terrasse zunimmt [83]. Aus diesem Grund könnte der Platztausch bevorzugt in Kantennähe stattfinden, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen zu einer inhomogenen Verteilung des eingebauten Mangans führen würde. Allerdings sind die Aktivierungsenergien für die in Abb. 6.17 gezeigten Prozesse nicht bekannt, so daß es a priori nicht klar ist, ob die Aktivierungsenergie für den Platztausch an einer Stufenkante so stark reduziert ist, daß die experimentell beobachtete inhomogene Verteilung des eingebauten Mangans zufriedenstellend erklärt werden kann.

Ein zweites Szenario für einen halbkristallageninduzierten Einbau von Mangan in die untere Terrasse ist die Rekombination von Manganatomen mit Leerstellen. Die Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen auf Cu(100) ist bei Raumtemperatur mit $c_L^0 \approx 10^{-8}$ relativ niedrig. Deshalb ist ein solcher Mechanismus nur plausibel, falls die Leerstellengenerationsrate nicht zu klein ist. Die Leerstellenerzeugung kann an verschiedenen Stellen der Oberfläche stattfinden. Dies ist in Abb. 6.18 illustriert. Die Generationsrate von Leer-

stellen ist nach Gleichung 2.12 durch $g(T) = c_Q \cdot v \cdot \exp\left[-E_A^L / (k \cdot T)\right]$ gegeben. Hierbei ist c_Q die Konzentration der Quellen, bei denen Leerstellen entstehen können, v die Versuchsfrequenz, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. E_A^L ist die *Aktivierungsenergie* für die Erzeugung einer Leerstelle. Als eine Näherung der Aktivierungsenergie wird nach Gleichung 2.13 $E_A^L \approx E_B^* + E_D^L$ benutzt, wobei E_D^L die *Diffusionsenergie* einer Leerstelle ist, und E_B^* die *Bildungsenergie*, die zur Bildung der an dem Prozeß beteiligten Komponenten aufgebracht werden muß. Für eine Abschätzung der Generationsrate wird die Diffusionsenergie einer Leerstelle auf Cu(100) benutzt $E_D^L = 0,44$ eV [38]. Die Quellenkonzentration und die Bildungsenergie sind für die in Abb. 6.18 dargestellten Prozesse verschieden. Für die Leerstellenerzeugung auf der offenen Terrasse (Abb. 6.18a) ist praktisch jeder Gitterplatz eine Quelle für Leerstellen, d.h. es gilt $c_Q \approx 1$. In diesem Fall ist die Bildung einer Leerstelle mit der Bildung eines Adatoms verbunden, so daß die Bildungsenergie E_B^* durch die Bildungsenergie eines Adatom-Leerstellen-Paars $E_B^{L,Ad}$ gegeben ist: $E_B^* = E_B^{L,Ad}$. Die Bildungsenergie eines Adatom-Leerstellen-Paars ist von Stoltze zu $E_B^{L,Ad} = 0,98$ eV berechnet worden [38]. Die Erzeugung einer Leerstelle auf der offenen Terrasse ist deshalb mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden. Weniger Energie ist für die Generation einer Leerstelle nahe einer Stufenkante erforderlich (Abb. 6.18b). Am günstigsten ist die Erzeugung einer Leerstelle in der Nähe einer Halbkristallage (Abb. 6.18c). In diesem Fall lagert sich das Adatom an einer Halbkristallage an und trägt nichts zur Bildungsenergie E_B^* bei, so daß die Bildungsenergie E_B^* alleine durch die Bildungsenergie einer Leerstelle E_B^L gegeben ist: $E_B^* = E_B^L$. Die Bildungsenergie einer Leerstelle kann mit $E_B^L \approx E_B^{L,Ad} - E_B^{Ad}$ abgeschätzt werden, wobei $E_B^{L,Ad}$ bzw. E_B^{Ad} die Bildungsenergie eines Adatom-Leerstellen-Paars bzw. eines Adatoms ist. Benutzt man die Werte, die von Stoltze für die Cu(100)-Fläche ermittelt worden sind, dann folgt $E_B^L \approx 0,47$ eV [38]. Treglia *et al.* haben die Aktivierungsenergien bestimmt, die für die Leerstellenerzeugung an verschiedenen Orten der Cu(100)-Oberfläche notwendig sind [76]. Diese Berechnungen stimmen mit den obigen Abschätzungen gut überein. Um die Generationsrate an Halbkristallagen zu ermitteln, benötigt man neben der Aktivierungsenergie auch noch die Halbkristallagenkonzentration. Letztere wurde in Kapitel 5.5.2 zu $\zeta = 5 \cdot 10^{-5}$ abgeschätzt. Dies ist eine untere Grenze für die Halbkristallagenkonzentration, da zum einen angenommen wurde, daß auf der Oberfläche ausschließlich [011]- bzw. $[0\bar{1}1]$ -Stufen vorkommen, und zum anderen die Inselbildung nicht berücksichtigt worden ist. Damit ist die Konzentration der Quellen im Fall der Leerstellenerzeugung an Halbkristallagen durch $c_Q \approx 5 \cdot 10^{-5}$ gegeben. Nach Gleichung 2.12 ergibt sich dann bei Raumtemperatur für das Verhältnis zwi-

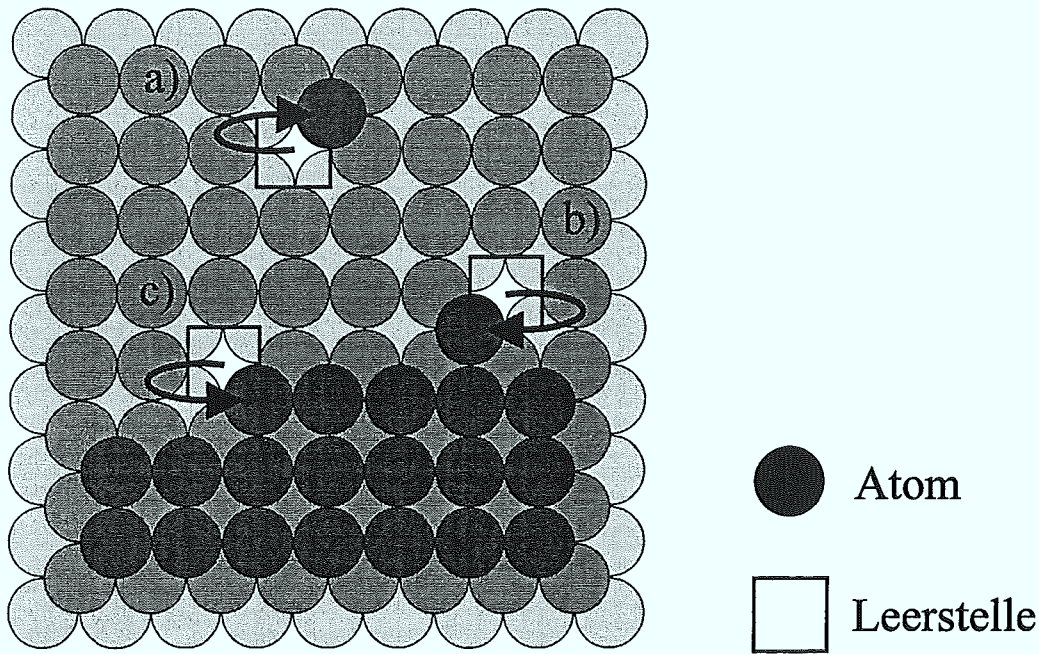


Abb. 6.18: Die Skizze veranschaulicht die Generation von Leerstellen an verschiedenen Stellen der Oberfläche (Aufsicht): In (a) ist die Leerstellenerzeugung auf der offenen Terrasse gezeigt. Dabei entsteht neben der Leerstelle auch ein Adatom. In (b) ist die Bildung einer Leerstelle in der Nähe einer Stufe dargestellt. Das Adatom wird an die Stufe angelagert. In (c) ist die Entstehung einer Leerstelle in der Nähe einer Halbkristallage illustriert. Das Adatom wird an die Halbkristallage angelagert.

schen den Generationsraten von Leerstellen an Halbkristallagenplätzen $g_K(300\text{ K})$ und Terrassenplätzen $g_T(300\text{ K})$ ein Wert von $g_K(300\text{ K})/g_T(300\text{ K}) \approx 10^4$. Dies zeigt, daß viel mehr Leerstellen an Halbkristallagen erzeugt werden als auf der offenen Terrasse. Monte-Carlo Simulationen von Ibach *et al.* bestätigen die Bedeutung der Halbkristallagen für die Leerstellengeneration [83]. Bei Raumtemperatur sind die Halbkristallagen die einzig relevanten Quellen für die Leerstellenerzeugung. Das kann sofort erklären, weshalb auf der unteren Terrasse die Menge des eingebauten Mangans mit der Halbkristallagenkonzentration der Stufenorientierung steigt, d.h. weshalb das meiste Mangan in der Nähe einer $[010]$ - bzw. $[001]$ -Stufe gefunden wird und das wenigste Mangan in der Nähe einer $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Stufe. Im weiteren wird deshalb nur noch die Leerstellengeneration berücksichtigt, die an den Halbkristallagen stattfindet.

Um zu überprüfen, ob der Einbau von Mangan als Folge von Rekombinationsprozessen zwischen Leerstellen und Manganatomen erklärt werden kann, wird die Generationsrate der Leerstellen bei Raumtemperatur abgeschätzt. Benutzt man eine typische Versuchsfrequenz von $\nu = 10^{13\pm1}\text{ s}^{-1}$, dann folgt nach Gleichung 2.12 $g_K(300\text{ K}) = c_Q \cdot 3 \cdot 10^{-3\pm1}\text{ s}^{-1}$. Mit der Halbkristallagenkonzentration $c_Q \approx 5 \cdot 10^{-5}$ ergibt sich hieraus eine eher niedrige Gene-

rationsrate. Allerdings repräsentiert der Wert $c_Q \approx 5 \cdot 10^{-5}$ lediglich eine *untere* Grenze für die Halbkristallagenkonzentration, da bei der Abschätzung angenommen wurde, daß auf der Oberfläche ausschließlich $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Stufen vorkommen. Andere Stufenorientierungen besitzen infolge erzwungener Halbkristallagen eine höhere Halbkristallagenkonzentration, so daß die wirkliche Quellenkonzentration größer sein dürfte. Zusätzlich trägt auch die Inselbildung zu einer massiven Erhöhung der Halbkristallagenkonzentration bei. Diese Zunahme wurde in Kapitel 5.5.2 abgeschätzt. Bei einer Bedeckung von 0,1 ML Mn läßt sich aus der Inseldichte und der Inselgröße eine im Vergleich zur reinen Cu(100)-Oberfläche um mindestens zwei Größenordnungen höhere Halbkristallagenkonzentration abschätzen. Aus diesen Gründen ist die Anzahl der Leerstellen $g_K(300\text{ K}) \cdot \Delta t$, die in einem typischen Zeitraum von $\Delta t \approx 2\text{ h}$ zwischen der Deposition und der Aufnahme der ersten RTM-Bilder erzeugt werden, ausreichend groß, um den Einbau der Manganatome zu erklären. Die beschriebene Erhöhung der Leerstellengenerationsrate ist *morphologisch* bedingt, d.h. die Generationsrate steigt während der Deposition an, da sich die Halbkristallagenkonzentration infolge der Inselbildung ändert. Daneben gibt es Hinweise darauf, daß die Generationsrate auch aus *energetischen* Gründen mit steigender Bedeckung zunimmt. Die RTM-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Gesamtsprungrate des eingebauten Mangans in dem Bereich zwischen 0,1 ML Mn und 0,3 ML Mn um ein bis zwei Größenordnungen zunimmt. Da die Leerstellengenerationsrate und die Gesamtsprungrate des Mangans über *dieselben* Energien abgeschätzt werden, impliziert die starke Erhöhung der Gesamtsprungrate eine ähnliche Zunahme der Leerstellengenerationsrate zwischen 0,1 ML Mn und 0,3 ML Mn. Für die obige Abschätzung der Generationsrate wurden die Energien benutzt, die für die *reine* Cu(100)-Fläche bestimmt worden sind. Es ist möglich, daß Manganatome, die sich an die Stufen und die Halbkristallagen anlagern, die Aktivierungsenergie der Leerstellenerzeugung reduzieren. Allerdings sollte die Hierarchie der Energien durch die Manganatome nicht beeinflusst werden, d.h. die Leerstellengeneration dürfte auch für die legierte Oberfläche in der Nähe einer Halbkristallage immer noch günstiger sein als auf der offenen Terrasse. Jüngere Untersuchungen des Systems Mn/Cu(1,1,13) von Hannon und Ibach zeigen, daß der Einbau von Mangan auf einer Cu(1,1,13)-Fläche bereits bei 140 K einsetzt [87]. Das beweist, daß die Einsatztemperatur der Legierungsbildung mit zunehmender Stufendichte fällt. Das gleiche Ergebnis läßt sich aus früheren Beobachtungen ableiten. Poensgen hat das System Mn/Cu(1,1,141) untersucht und berichtet über einen Einbau für Temperaturen oberhalb von 200 K [54]. Niebuhr *et al.* fanden, daß der Einbau von Mangan in die Cu(1,1,17)-Fläche, die eine noch höhere Stufendichte als die Cu(1,1,141)-Fläche besitzt, bereits bei 170 K einsetzt [56,88]. EMT-Rechnungen (Effective Medium Theory) von [87] für Palladium auf Cu(100) zeigen, daß die Aktivie-

rungsenergie für die Leerstellenbildung an Stufenkanten mit angelagertem Palladium deutlich niedriger ist als an reinen Kupferstufen. Hannon und Ibach postulieren für das System Mn/Cu(1,1,13), daß die Anlagerung von Manganatomen an die Stufenkanten zu einer Erhöhung der Halbkristallagenkonzentration und dadurch zu einer signifikanten Zunahme der Leerstellengenerationsrate führt [87].

Der Einbau von Mangan durch Rekombinationsprozesse zwischen Manganatomen und Leerstellen ist auf verschiedene Arten möglich. Das am Prozeß beteiligte Atom kann entweder ein Manganatom sein oder aus dem Mangansaum stammen. Der zuletzt genannte Fall ist in Abb. 6.19a illustriert. Die Erzeugung einer Leerstelle an einer Halbkristallage geht mit dem Transport eines Kupferatoms von der unteren in die obere Terrasse einher. In analoger Weise erlaubt die Annihilation einer Leerstelle an einer Halbkristallage den Transport eines Manganatoms von der oberen in die untere Terrasse. Diese Prozesse sind auf die unmittelbare Umgebung der Insel- und Stufenkanten beschränkt. In Abb. 6.19b ist der Einbau eines Manganatoms dargestellt. Zunächst entsteht eine Leerstelle an einer Halbkristallage und diffundiert dann auf die Terrasse. Dort erfolgt dann die Annihilation

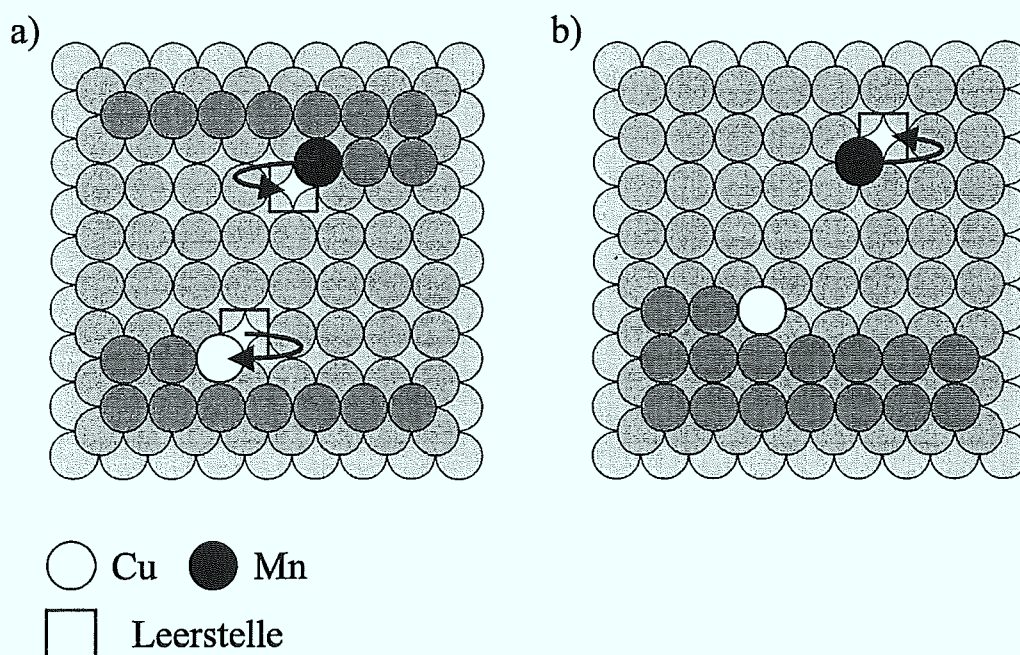


Abb. 6.19: Die Skizze illustriert einen Interlagenmassentransport durch Rekombinationsprozesse zwischen Manganatomen und Leerstellen (Aufsicht): In (a) ist die Entstehung einer Leerstelle an einer Halbkristallage veranschaulicht. Dabei wird ein Kupferatom aus der unteren in die obere Terrasse transportiert (unterer Teil von (a)). Die Annihilation einer Leerstelle an einer Halbkristallage transportiert ein Manganatom von der oberen in die untere Terrasse (oberer Teil von (a)). Beide Prozesse führen zu einer Durchmischung des Systems, da sich in der oberen Terrasse im wesentlichen Mangan befindet und in der unteren Terrasse hauptsächlich Kupfer. In (b) ist der Einbau eines Manganatoms auf der offenen Terrasse dargestellt. Der Einbau erfolgt durch die Rekombination mit einer Leerstelle, die an einer Halbkristallage entstanden und anschließend auf die Terrasse diffundiert ist.

durch den Einbau eines Manganadatoms. Die mittlere Lebenszeit und damit die mittlere Diffusionslänge der Leerstellen hängen von der Adatomgaskonzentration ab und werden mit fallender Konzentration größer. Für eine grobe Abschätzung beider Größen wird angenommen, daß die Manganadatome und die Leerstellen unabhängig voneinander sind und die gleiche Mobilität besitzen. Letzteres ist im Hinblick auf die ähnlichen Diffusionsenergien gerechtfertigt. Unter der Voraussetzung, daß die Leerstellen nur durch Rekombinationsprozesse mit Manganadatomen annihilieren, folgt für die Rekombinationsrate:

$$R = 2 \cdot c_{Ad} \cdot c_L \cdot \Gamma \quad (6.7)$$

Hierbei ist c_{Ad} die Adatomkonzentration, c_L die Leerstellenkonzentration und Γ die Sprungrate der Leerstellen bzw. Adatome. Für die mittlere Lebenszeit der Leerstelle gilt:

$$\tau = \frac{c_L}{R} \quad (6.8)$$

Die mittlere Verschiebung Δx der Leerstelle in der Zeit Δt ist unter Vernachlässigung des Stufeneinflusses durch die Einstein-Relation $\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2 \cdot D \cdot \Delta t$ gegeben (vgl. Gleichung 2.25a), wobei $D = a^2 \cdot \Gamma$ der Diffusionskoeffizient ist ($a = 2,56 \text{ \AA}$; vgl. Gleichung 2.32a). Damit ergibt sich für die mittlere Weglänge, die die Leerstellen innerhalb ihrer Lebenszeit zurücklegen:

$$L = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} = \sqrt{2 \cdot D \cdot \tau} = \frac{a}{\sqrt{c_{Ad}}} \quad (6.9)$$

Setzt man als Abschätzung für die Adatomgaskonzentration die Bedeckung ein, dann folgt mit $\Theta = 0,01 \text{ ML Mn}$ eine mittlere Strecke von $L = 10 \cdot a$. Das bedeutet, daß die mittlere Lebenszeit der Leerstellen selbst bei einer so niedrigen Bedeckung wie $0,01 \text{ ML Mn}$ so klein ist, daß der Einbau immer noch in einer relativ nahen Umgebung der Insel- und Stufenkanten stattfindet. Genauere Rechnungen von Treglia *et al.* bestätigen dieses Ergebnis [76]. Deshalb führt auch der Einbau aus einem Adatomgas heraus im allgemeinen auf eine inhomogene Verteilung des eingebauten Mangans. Nur für sehr kleinen Bedeckungen darf eine homogenere Verteilung erwartet werden.

Die beschriebenen Szenarien erklären den inhomogenen Einbau von Mangan in die untere Terrasse, der für Bedeckungen oberhalb von etwa $0,01 \text{ ML Mn}$ beobachtet wird. Bei kleineren Bedeckungen, d.h. bei $\Theta = (0,0033 \pm 0,0005) \text{ ML Mn}$, zeigen die RTM-

Untersuchungen eine Homogenisierung der Verteilung des eingebauten Mangans. Es kann ausgeschlossen werden, daß dies die Folge eines Diffusionsprozesses ist, da der Diffusionskoeffizient des eingebauten Mangans mit fallender Bedeckung abnimmt. Vielmehr muß bei sehr kleinen Bedeckungen ein Mechanismus wirksam sein, der ohne den *direkten* Einfluß von Insel- und Stufenkanten abläuft. Ein solcher Prozeß ist das Leerstellenmodell in Abb. 6.19b, wonach Manganadatome mit Leerstellen rekombinieren. Mit fallender Adatomgaskonzentration steigt die mittlere Lebenszeit der an den Halbkristallagen erzeugten Leerstellen, so daß die Leerstellen vor ihrer Annihilation auf die offene Terrasse diffundieren können. Dadurch entsteht eine homogenere Verteilung der eingebauten Manganatome. Obwohl dieses Szenario in *qualitativer* Übereinstimmung mit den RTM-Untersuchungen ist, steht es gegenwärtig nicht fest, ob die bei kleinen Bedeckungen beobachtete Verteilung des eingebauten Mangans auch *quantitativ* durch den Einbau von Manganadatomen in Leerstellen erklärt werden kann. Für eine zuverlässige Aussage darüber, ob das Modell zutrifft, sind genauere Analysen erforderlich als die grobe Abschätzung nach Gleichung 6.9. Unglücklicherweise liefert die Verteilung des eingebauten Mangans im Grenzfall kleiner Bedeckungen das einzige Kriterium, um auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen zwischen einem Einbau von Manganadatomen in Leerstellen und den drei übrigen Prozessen zu unterscheiden. Aus diesem Grund kann anhand der bisherigen Experimente nicht *eindeutig* der Mechanismus bestimmt werden, der für den Interlagenmassentransport bei der Legierungsbildung des Systems Mn/Cu(100) verantwortlich ist. Dafür sind weitere Untersuchungen nötig, z.B. eine ausführliche Analyse der Anfangsverteilung des eingebauten Mangans im Grenzfall kleiner Bedeckungen.

Im folgenden sollen die experimentellen und theoretischen Probleme erörtert werden, die mit einer Identifizierung des Einbauprozesses verbunden sind. Experimentell besteht die Schwierigkeit darin, daß man nur *indirekt* auf die Elementarprozesse der Legierungsbildung schließen kann. Eine *direkte* Abbildung der Mechanismen, die die Identifizierung erleichtern würde, scheitert im allgemeinen an der hohen Geschwindigkeit, mit der diese Prozesse ablaufen. Eine Möglichkeit um den Einbau für Mn/Cu(100) zu analysieren, besteht in einer Untersuchung der *Anfangsverteilung* des eingebauten Mangans, d.h. der Verteilung, die unmittelbar nach der Deposition vorliegt. Das ist auf verschiedene Arten durchführbar. Da die Mobilität der eingebauten Manganatome relativ klein ist, genügt für eine Bestimmung der Anfangsverteilung vermutlich bereits eine Verkürzung des Zeitraums, der zwischen der Deposition und dem Beginn der Untersuchungen liegt. Eine andere Möglichkeit besteht in einem Einkühlen der Probe unmittelbar nach der Deposition. Dadurch wird die Anfangsverteilung „eingefroren“. Falls der Interlagenmassentransport über Rekombinationsprozesse zwischen Manganadatomen und Leerstellen zustande kommt,

dann sollte das eingebaute Mangan bei kleinen Bedeckungen in der *nahen*, aber nicht unbedingt *unmittelbaren* Umgebung der Halbkristallagen lokalisiert sein. Ein anderer Weg für eine Identifizierung des Einbauprozesses besteht in einer Berechnung der Aktivierungsenergien der verschiedenen Mechanismen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist dies jedoch nicht möglich. Das liegt vor allem daran, daß für Mangan nur wenig Daten existieren, beispielsweise sind keine EMT-Potentiale oder EAM-Potentiale (Embedded Atom Method) bekannt [87,89]. Eine weiterer Ansatzpunkt ist die Bestimmung der relevanten Aktivierungsenergien für ein anderes, aber ähnliches System, für das die zur Berechnung notwendigen Potentiale bekannt sind. Auf diese Weise läßt sich die *Plausibilität* der verschiedenen Szenarien prüfen. Hannon und Ibach haben beispielsweise ihre EELS-Untersuchungen (Electron Energy Loss Spectroscopy) zur Legierungsbildung von Mn/Cu(1,1,13) bei tiefen Temperaturen durch EMT-Rechnungen für Pd/Cu(100) ergänzt [87], einem System, bei dem sich auch Oberflächenlegierungen ausbilden. Für eine Bedeckung von 0,5 ML wird wie für Mn/Cu(100) eine c(2×2)-Oberflächenlegierung beobachtet [55,60].

Zum Abschluß des Kapitels soll ein Vergleich mit anderen Systemen durchgeführt werden. Eine erhöhte Konzentration von eingebauten Atomen in der Nähe von Stufenkanten wurde auch für eine Reihe anderer Systeme beobachtet, wie z.B. Silber auf Pt(111), Blei auf Cu(111) bzw. Cu(100) und In auf Ag(111) bzw. Ag(100) [8,11,10,18]. Fink *et al.* haben den Einbau von Indiumatomen in die obere Terrasse darauf zurückgeführt, daß sich Indiumatome an die Stufenkante anlagern und infolge eines leerstelleninduzierten Diffusionsprozesses in die Terrasse hinein transportiert werden [18]. Dasselbe Szenario spielt auch für die Legierungsbildung des Systems Mn/Cu(100) eine wichtige Rolle. Daneben sind auch Stufenfluktuationen, die durch die Diffusion von Adatomen und Leerstellen entlang von Stufen verursacht werden, für die Durchmischung von Bedeutung [83]. Diese Fluktuationen sind vor allem für Oberflächen mit hoher Stufendichte wichtig. Über einen Einbau in die untere Terrasse wird nur für das System Pb/Cu(100) berichtet [10]. Wie für Mn/Cu(100) kann dies nur durch einen Interlagenmassentransport realisiert werden und sollte durch einen der in diesem Kapitel diskutierten Prozesse erklärt werden können.

6.3 Die Legierungsbildung bei höheren Bedeckungen

Nachdem in den letzten Kapiteln die Legierungsbildung für Bedeckungen um und unterhalb von 0,5 ML Mn diskutiert worden ist, wird nun der Bereich oberhalb von 0,5 ML Mn

behandelt. Dazu wird zunächst ein Strukturmodell für die $p2gg(4 \times 2)$ -Oberflächenlegierung entwickelt. Anschließend wird die Legierungsbildung erörtert.

6.3.1 Die $p2gg(4 \times 2)$ -Oberflächenlegierung

Für Temperaturen oberhalb von 300 K und Bedeckungen oberhalb von 0,5 ML Mn beobachtet man eine $p2gg(4 \times 2)$ -Oberflächenlegierung. Die Struktur tritt in zwei zueinander senkrechten Domänenorientierungen auf. Das Beugungsbild zeigt die schärfsten und intensivsten Reflexe für Bedeckungen um und oberhalb von 1 ML Mn und für Temperaturen oberhalb von 400 K. Die Untersuchungen weisen darauf hin, daß die $p2gg(4 \times 2)$ -Struktur aus mindestens zwei legierten Lagen besteht, deren Zusammensetzung allerdings nicht bekannt ist. Neben den Substratreflexen sind die $c(2 \times 2)$ -Reflexe die intensivsten Reflexe im Beugungsbild der $p2gg(4 \times 2)$ -Struktur. Deshalb kann man davon ausgehen, daß zumindest eine der Lagen eine $c(2 \times 2)$ -ähnliche Struktur besitzt. Die Elementarzelle der $p2gg(4 \times 2)$ -Struktur hat zwei Gleitspiegelebenen, deren Oberflächennormalen in die $[011]$ - und die $[0\bar{1}1]$ -Richtung orientiert sind. Für ein Strukturmodell werden deswegen die folgenden Annahmen gemacht:

- Die optimale Bedeckung der Struktur beträgt 1 ML Mn;
- als untere Lage wird eine $c(2 \times 2)$ -Struktur angenommen und als obere Lage eine $c(2 \times 2)$ -ähnliche Struktur; das Verhältnis zwischen Mangan- und Kupferatomen beträgt damit in beiden Lagen 1:1;
- die Elementarzelle besitzt entsprechend der $p2gg$ -Symmetrie zwei Gleitspiegelebenen mit Oberflächennormalen, die parallel zur $[011]$ - und die $[0\bar{1}1]$ -Richtung orientiert sind.

In Abb. 6.20 ist die obere Lage des Modells gezeigt. Die Elementarzelle enthält jeweils vier Mangan- und Kupferatome. Die Struktur kann beschrieben werden als eine $c(2 \times 2)$ -ähnliche Struktur, bei der jeweils vier ringförmig angeordnete Atome (zwei Mangan- und zwei Kupferatome) um einen gemeinsamen Mittelpunkt gedreht sind. Nebeneinander liegende Ringe sind dabei in die gleiche Richtung verdreht, untereinander liegende Ringe in verschiedene Richtungen. Die Gleitspiegelebenen verlaufen senkrecht zu der legierten Lage und sind in der Skizze durch gepunktete Linien angedeutet. Eine Verschiebung des Gitters parallel zur $[0\bar{1}1]$ - bzw. $[011]$ -Richtung um a bzw. $2 \cdot a$ und eine anschließende Spiegelung an der Gleitspiegelebene, deren Normale in die $[011]$ - bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung zeigt,

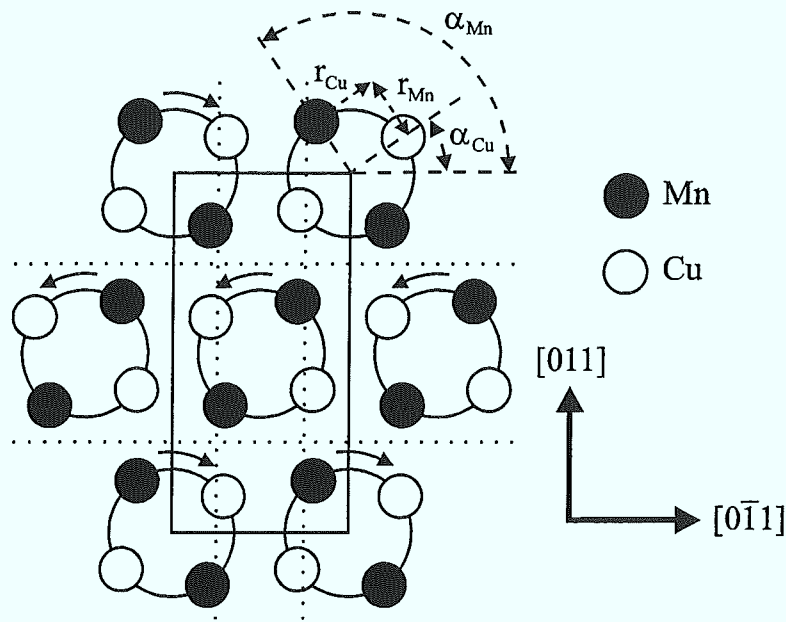


Abb. 6.20: Strukturmodell für die $p2gg(4 \times 2)$ -Oberflächenlegierung (Aufsicht): Gezeigt ist die oberste Lage des zweilagigen Strukturmodells. Die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die gepunkteten Linien markieren die Gleitspiegelebenen. In der $c(2 \times 2)$ -ähnlichen Struktur sind jeweils vier ringförmig angeordnete Atome (zwei Mangan- und zwei Kupferatome) um einen gemeinsamen Mittelpunkt gedreht. Die Pfeile geben die Drehrichtung an. Die Position der Atome in der Elementarzelle ist durch die Parameter r_{Mn} , r_{Cu} , α_{Mn} und α_{Cu} charakterisiert.

überführt das Gitter in sich selbst ($a = 2,56 \text{ \AA}$). Wählt man als Ursprung die linke untere Ecke der Elementarzelle und legt die x-Achse entlang der $[0 \bar{1} 1]$ -Richtung, dann liegen die vier Manganatome bei $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ mit ($i = 1, 2, 3, 4$):

$$x_1 = r_{Mn} \cdot \cos \alpha_{Mn}; y_1 = r_{Mn} \cdot \sin \alpha_{Mn} \quad (6.10a)$$

$$x_2 = -r_{Mn} \cdot \cos \alpha_{Mn}; y_2 = -r_{Mn} \cdot \sin \alpha_{Mn} \quad (6.10b)$$

$$x_3 = a + r_{Mn} \cdot \cos \alpha_{Mn}; y_3 = 2 \cdot a - r_{Mn} \cdot \sin \alpha_{Mn} \quad (6.10c)$$

$$x_4 = a - r_{Mn} \cdot \cos \alpha_{Mn}; y_4 = 2 \cdot a + r_{Mn} \cdot \sin \alpha_{Mn} \quad (6.10d)$$

Hierbei ist $a = 2,56 \text{ \AA}$ der Nächste-Nachbar Abstand der Cu(100)-Fläche. Analoge Gleichungen mit r_{Cu} und α_{Cu} gelten für die Positionen der Kupferatome. Im allgemeinen Fall, in dem immer noch die $p2gg$ -Symmetrie vorhanden ist, sind r_{Cu} und r_{Mn} bzw. α_{Cu} und α_{Mn} unabhängig voneinander. Ein ähnliches Modell wurde im Fall der $p4g(2 \times 2)$ -Struktur des Systems C/Ni(100) gefunden [90,91]. Für $r_{Cu} = r_{Mn} = a/\sqrt{2}$, $\alpha_{Cu} = 45^\circ$ und $\alpha_{Mn} = 135^\circ$ beschreibt das Modell eine $c(2 \times 2)$ -Struktur.

Geht man von einer $c(2 \times 2)$ -Struktur in der unteren Lage aus, dann muß bezogen auf dasselbe Koordinatensystem für die Atome der unteren Lage $r_{\text{Cu}} = r_{\text{Mn}} = a/\sqrt{2}$, $\alpha_{\text{Cu}} = 45^\circ$ und $\alpha_{\text{Mn}} = 135^\circ$ bzw. $\alpha_{\text{Mn}} = 45^\circ$ und $\alpha_{\text{Cu}} = 135^\circ$ gelten, d.h. die Atome oberen Lage müssen „on top“ auf den Atomen der unteren Lage angeordnet sein, damit die $p2gg$ -Symmetrie erhalten bleibt. Diese Konfiguration ist ungewöhnlich. Im allgemeinen würde man eher erwarten, daß die Atome der oberen Lage die vierfach koordinierten Muldenplätze besetzen. Eine mögliche Erklärung für die „on top“ Anordnung ist die repulsive Mn-Mn Wechselwirkung, da bei einer „on top“ Anordnung weniger Nächste-Nachbar Bindungen zwischen Manganatomen eingegangen werden als bei einer Besetzung der Muldenplätzen. Die Verdrehung der Atome in der oberen Lage könnte dann ein Kompromiß zwischen einer Anordnung in Muldenplätzen und einer „on top“ Anordnung sein, der aus energetischen Gründen eingegangen wird. Die Besetzung der „on top“-Positionen ist keine notwendige Bedingung für eine $p2gg$ -Symmetrie, wenn in der unteren Lage eine ungeordnete Legierung vorliegt. Das Modell in Abb. 6.20 kann als Ausgangspunkt für eine LEED-I/V Analyse angesehen werden, die eine präzise Bestimmung der Parameter r_{Mn} , r_{Cu} , α_{Mn} und α_{Cu} sowie der Interlagenabstände erlaubt. Darüber hinaus läßt sich auch die Frage beantworten, ob die Atome auf „on top“ Plätzen oder in Muldenplätzen lokalisiert sind.

Van der Kraan und van Kempen haben die $p2gg(4 \times 2)$ -Oberflächenlegierung auf der Grundlage einer RTM-Untersuchung diskutiert [17]. Sie ziehen zwei Modelle in die engere Auswahl, wobei sie das in Abb. 6.20 dargestellte Modell favorisieren. Die RTM-Bilder der $p2gg(4 \times 2)$ -Struktur zeigen nur eine Atomsorte (Abb. 6.21). Dabei handelt es sich vermutlich im Hinblick auf die RTM-Untersuchungen bei kleinen Bedeckungen um die Manganatome. [17] geben anhand ihrer Bilder $r_{\text{Mn}} = (1,8 \pm 0,1) \text{ \AA}$ und $\alpha_{\text{Mn}} = (125 \pm 5)^\circ$ an. Da die Kupferatome nicht abgebildet werden, ist eine Aussage über r_{Cu} und α_{Cu} nicht möglich.

6.3.2 Die atomaren Mechanismen bei höheren Bedeckungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die $p2gg(4 \times 2)$ -Struktur über mindestens zwei Lagen erstreckt, d.h. die Legierungsbildung findet nicht mehr nur in der oberen Lage statt, sondern auch in der darunter liegenden Lage bzw. in den darunter liegenden Lagen. Für die Ausbildung einer zweilagigen Oberflächenlegierung muß Kupfer von der unteren in die obere Lage transportiert werden und/oder Mangan von der oberen in die untere Lage. Um die Aktivierungsenergie für diesen Interlagenprozeß abzuschätzen, wird für die Sprungrate eines Atoms ein Arrhenius Ansatz gemacht:

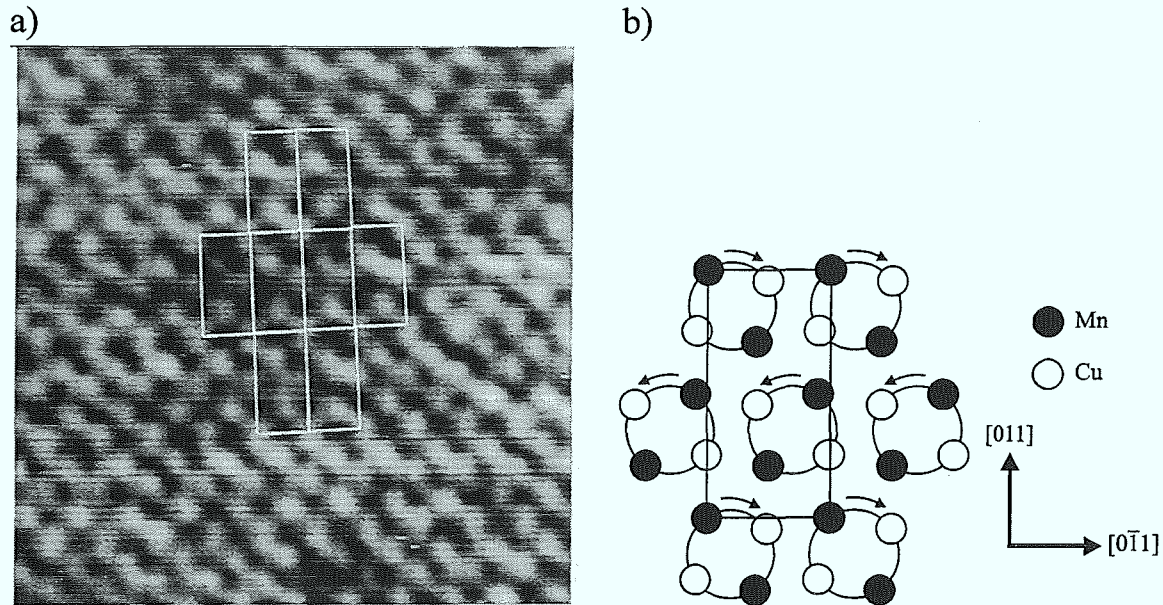


Abb. 6.21: In (a) ist ein RTM-Bild der atomar aufgelösten $p2gg(4 \times 2)$ -Struktur dargestellt. Es ist nur eine Atomsorte zu erkennen. Die Rasterweite betrug $60 \text{ \AA}$, die Tunnelspannung 7 mV und der Tunnelstrom $1,2 \text{ nA}$. Einige Elementarzellen sind markiert [92]. In (b) ist schematisch die Lage der Atome in der Elementarzelle illustriert.

$$\Gamma = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (6.11)$$

Hierbei ist E_A die Aktivierungsenergie für den Prozeß, ν die Versuchsfrequenz, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die $p2gg(4 \times 2)$ -Struktur ist am besten für Bedeckungen oberhalb von 400 K geordnet. Geht man davon aus, daß bei dieser Temperatur innerhalb einer typischen Depositionszeit von 300 s im Hinblick auf eine Durchmischung ein Atom im Mittel einen Sprung von der unteren in die obere Lage (oder umgekehrt) macht, d.h. $\Gamma = 1/300 \text{ s}$, dann ergibt sich nach Gleichung 6.11 mit $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für die Aktivierungsenergie des Prozesses $E_A = 1,28 \text{ eV}$.

Wegen der dichten Packung in Metallen ist eine Diffusion der Atome über Platztauschprozesse oder Zwischengitterplätze sehr unwahrscheinlich. Deshalb liegt es nahe, auch die Legierungsbildung bei höheren Bedeckungen auf die Leerstellendiffusion zurückzuführen. In einem solchen Szenario erfolgt die Ausbildung einer zweilagigen Oberflächenlegierung durch Leerstellen, die sich innerhalb und zwischen den beteiligten Lagen bewegen. Die Selbstdiffusion in Metallen läuft normalerweise über Leerstellen ab [37]. Deshalb ist dieser

Prozeß auch für binäre Legierungen wahrscheinlich, bei denen die Komponenten ähnliche Atomradien besitzen, wie das für Mangan und Kupfer der Fall ist.

In Abb. 6.22 ist die Diffusion einer Oberflächenleerstelle in die untere Lage skizziert. Diesem Prozeß entspricht die Diffusion eines Atoms aus der unteren in die obere Lage. Dadurch kann Kupfer in die obere Lage transportiert werden. Ein analoger Prozeß, bei dem eine Leerstelle von der unteren in die obere Lage diffundiert, erlaubt den Transport von Mangan in die untere Lage. Im folgenden soll die Aktivierungsenergie für den Prozeß in Abb. 6.22 abgeschätzt werden. Dazu wird der Einfachheit halber der Unterschied zwischen Mangan und Kupfer vernachlässigt. Die Sprungrate des Atoms ist gegeben durch:

$$\Gamma = c_L \cdot \Gamma_L \quad (6.12)$$

Hierbei ist c_L die Konzentration der Oberflächenleerstellen und Γ_L die Leerstellensprungrate. Letztere ist durch $\Gamma_L = \nu \cdot \exp[-E_A^{L,V}/(k \cdot T)]$ gegeben, wobei $E_A^{L,V}$ die Aktivierungsenergie für den Sprung der Leerstelle von der oberen in die darunterliegende Lage ist. Benutzt man für c_L die Gleichgewichtskonzentration der Oberflächenleerstellen

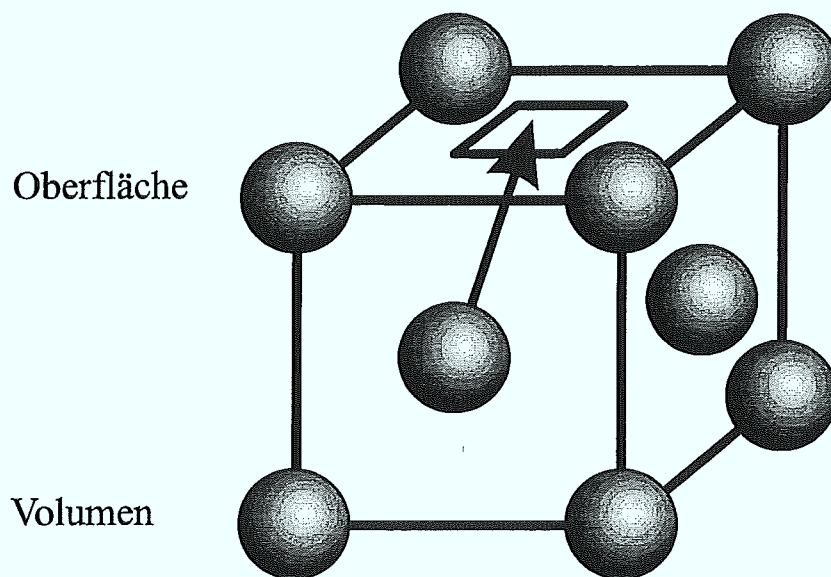


Abb. 6.22: Die Grafik veranschaulicht die Diffusion einer Oberflächenleerstelle in das Volumen. Diesem Prozeß entspricht die Diffusion eines Atoms aus der zweiten in die obere Lage. Der Pfeil gibt die Sprungrichtung des Atoms an.

$c_L = c_L^0 = \exp\left[-E_B^L/(k \cdot T)\right]$ (vgl. Gleichung 2.11b), dann folgt:

$$\Gamma = v \cdot \exp\left(-\frac{E_B^L + E_A^{L,V}}{k \cdot T}\right) \quad (6.13)$$

Ein Vergleich der Gleichungen 6.11 und 6.13 ergibt:

$$E_A = E_B^L + E_A^{L,V} \quad (6.14)$$

Für eine Abschätzung der Aktivierungsenergie E_A werden im folgenden die Energien benutzt, wie sie für *reines* Kupfer bzw. für die *reine* Cu(100)-Fläche bekannt sind. Die Bildungsenergie für Oberflächenleerstellen auf Cu(100) beträgt nach Stoltze $E_B^L \approx 0,47$ eV [38]. Als Näherung wird für die Aktivierungsenergie $E_A^{L,V}$ benutzt:

$$E_A^{L,V} \approx (E_B^{L,V} - E_B^L) + E_D^{L,V} \quad (6.15)$$

Hierbei sind $E_B^{L,V} = 1,28$ eV und $E_D^{L,V} = 0,70$ eV die Bildungs- und die Diffusionsenergie einer Leerstelle im Volumen [93]. Bei dem in Abb. 6.22 dargestellten Prozeß entsteht aus einer Oberflächenleerstelle eine Volumenleerstelle. Der Term $(E_B^{L,V} - E_B^L)$ in der Näherung 6.15 beschreibt die Bildungsenergie, die dazu aufgebracht werden muß. Damit ergibt sich für die Aktivierungsenergien $E_A^{L,V} = 1,51$ eV und $E_A = 1,98$ eV. Der experimentell abgeschätzt Wert für die Aktivierungsenergie E_A ist deutlich kleiner als der theoretisch bestimmte Wert, für den allerdings auch der Einfluß der Manganatome nicht berücksichtigt wurde. Legt man dennoch das plausible Szenario der Leerstellendiffusion zugrunde, dann muß aus dem Unterschied zwischen der experimentellen und theoretischen Abschätzung abgeleitet werden, daß die Aktivierungsenergie für den Interlagenprozeß durch die Manganatome deutlich reduziert wird. Das ist durchaus vorstellbar, da die Durchmischung einer zweiten Lage die Anzahl der Mn-Cu Bindungen erhöht, die im Hinblick auf die Legierungsbildung energetisch besonders günstig sind.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die atomaren Prozesse, die zur Ausbildung der Oberflächenlegierungen des Systems Mn/Cu(100) führen, mit dem RTM untersucht. Dazu sind bei Raumtemperatur Bedeckungen zwischen 0,005 ML Mn und 1,0 ML Mn deponiert worden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß eingebaute Manganatome von dem RTM als subatomar hohe Erhebungen dargestellt werden und deshalb von den Kupferatomen unterschieden werden können. Der Höhenunterschied zwischen den Manganatomen und den Kupferatomen wurde zu 0,28 Å bestimmt. Innerhalb des untersuchten Bereichs ist der Einbau des Mangans bedeckungsunabhängig. Unterhalb von 0,25 ML Mn sind die eingebauten Atome ungeordnet verteilt. Für Bedeckungen um und oberhalb von 0,25 ML Mn setzt ein Ordnungsprozeß der Manganatome ein. Für Bedeckungen um 0,5 ML Mn beobachtet man eine $c(2\times 2)$ -Oberflächenlegierung. Dabei bildet das RTM nur eine Atomsorte ab, bei der es sich vermutlich um die Manganatome handelt.

Die Auswertung der Einstein-Relation ergab im Grenzfall kleiner Bedeckungen einen Diffusionskoeffizienten von $D = 5,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die eingebauten Manganatome. Diese relativ niedrige Mobilität kann nur auf der Grundlage eines leerstelleninduzierten Diffusionsprozesses verstanden werden. Darüber hinaus wurden untere und obere Grenzen für die Gesamtsprungrate der eingebauten Atome bei verschiedenen Bedeckungen abgeschätzt. Dabei zeigte sich, daß die Mobilität des eingebauten Mangans bei einer Bedeckung von etwa 0,3 ML Mn um ein bis zwei Größenordnungen höher ist als bei kleinen Bedeckungen. Die Zunahme der Beweglichkeit ist korreliert mit dem Einsetzen der Ordnung in die $c(2\times 2)$ -Struktur. Auf der Oberfläche wird ein Reifungsprozeß der legierten Inseln beobachtet. Es wachsen große Inseln auf Kosten kleiner Inseln, wobei der Massentransport auf einen Teilchenaustausch zwischen den Inseln zurückzuführen ist. Dieses Spät-Stadien Wachstum wird als Ostwald-Reifung bezeichnet. Für Bedeckungen um 0,3 ML Mn, d.h. in dem gleichen Bereich, in dem die Mobilität der eingebauten Manganatome erhöht ist, findet ein besonders ausgeprägter Reifungsprozeß statt. Das weist darauf hin, daß Leerstellen in den Massentransport involviert sind.

Der Einbau der Manganatome findet bevorzugt in der Nähe von Insel- und Stufenkanten statt. Dabei ist die Konzentration der Manganatome, die in die untere Terrasse vor einer Stufenkante eingebaut sind, um so größer, je höher die Halbkristallagenkonzentration der Stufe ist. Das bedeutet, daß der Interlagenmassentransport, der für den Einbau des Mangans in die untere Terrasse verantwortlich ist, besonders wirksam in der Nähe von Halbkristallagen ist. Der Einfluß von Halbkristallagen auf den Einbau kann sowohl durch Platztauschprozesse als auch Rekombinationsprozesse zwischen Atomen und Leerstellen

erklärt werden. Für letzteres spricht die Beobachtung, daß das eingebaute Mangan bei sehr kleinen Bedeckungen annähernd homogen verteilt ist. Allerdings sind für eine definitive Aussage hinsichtlich des Einbauprozesses weitere Untersuchungen nötig. Die Legierung der oberen Terrasse wird durch Atome verursacht, die sich an die Stufenkanten anlagern. Dieser Prozeß ist im wesentlichen unabhängig von der Stufenorientierung. Die leerstelleninduzierte Diffusion der eingebauten Manganatome führt dazu, daß sich das anfangs in der Nähe der Insel- und Stufenkanten lokalisierte Mangan im Laufe der Zeit homogen verteilt.

8 Anhang

8.1 Abstandsverteilungen unabhängiger Teilchen

In diesem Kapitel wird die theoretische Verteilung der Abstände zwischen Teilchen bestimmt, die auf einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind. Jeder Gitterplatz soll mit derselben Wahrscheinlichkeit p besetzt werden. Hierzu muß vorausgesetzt werden, daß die Teilchen *unabhängig voneinander* sind, d.h. nicht miteinander wechselwirken. p entspricht der Bedeckung. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Gitterplatz unbesetzt ist, ist durch $q = 1 - p$ gegeben. Da gemäß der Voraussetzung die Besetzung der Gitterplätze unabhängig voneinander ist, sind die Wahrscheinlichkeiten für N besetzte bzw. N unbesetzte Plätze $W_b(N) = p^N$ bzw. $W_u(N) = q^N$. In dem folgenden Abschnitt wird zunächst die Verteilungsfunktion für das lineare Gitter hergeleitet. Anschließend wird der Fall des Quadratgitters diskutiert.

8.1.1 Das lineare Gitter

Als Einführung soll das eindimensionale Problem, d.h. das lineare Gitter behandelt werden (Abb. 8.1). Der Nächste-Nachbar Abstand des Gitters sei a . Dieser wird im folgenden der Einfachheit halber $a = 1$ gesetzt. Ein Teilchen A befinde sich an einer beliebigen Gitter-

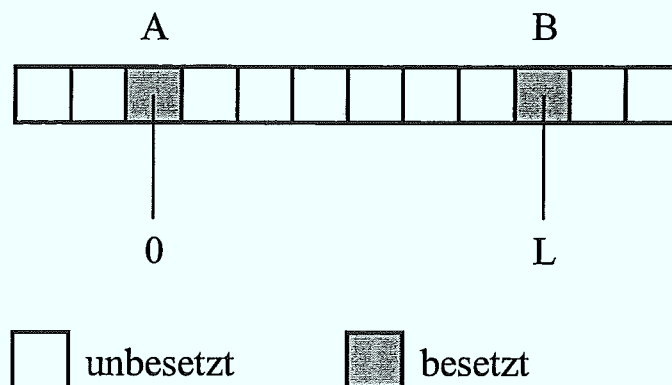


Abb. 8.1: Die Grafik stellt für den Fall des linearen Gitters zwei Teilchen A und B im Abstand L dar. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Abstand ist durch $W(L) = p \cdot (1 - p)^{L-1}$ gegeben. p ist die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines beliebigen Gitterplatzes.

position. Dorthin wird der Nullpunkt eines Koordinatensystems gelegt. Ein Abstand L ($L=1,2,\dots$) tritt auf, wenn sich bei L ein Teilchen B befindet und darüber hinaus alle $L-1$ Plätze zwischen den Teilchen A und B unbesetzt sind. Die Wahrscheinlichkeit für $L-1$ unbesetzte Plätze ist durch $W_u(L-1) = q^{L-1} = (1-p)^{L-1}$ gegeben und für einen besetzten Platz durch $W_b(1) = p$. Damit folgt für einen Abstand L die Wahrscheinlichkeit:

$$W(L) = W_b(1) \cdot W_u(L-1) = p \cdot (1-p)^{L-1} \quad (8.1)$$

Die Verteilung ist normiert, d.h. $\sum_{L=1}^{\infty} W(L) = 1$.

8.1.2 Das Quadratgitter

Die eindimensionale Verteilungsfunktion $W(L)$ kann als Wahrscheinlichkeit beschrieben werden, mit der ein Teilchen gefunden wird, das im Abstand L ein anderes Teilchen als Nachbarn hat. Analog wird für den zweidimensionalen Fall eine Verteilungsfunktion $W_U(r)$ definiert, die der Wahrscheinlichkeit entspricht, ein Teilchen zu finden, das im Abstand r einen *nächstgelegenen* oder mehrere *nächstgelegene* Nachbarn besitzt (Abb. 8.2). Der Einfachheit halber wird der Nächste-Nachbar Abstand des Gitters wieder $a = 1$ gesetzt.

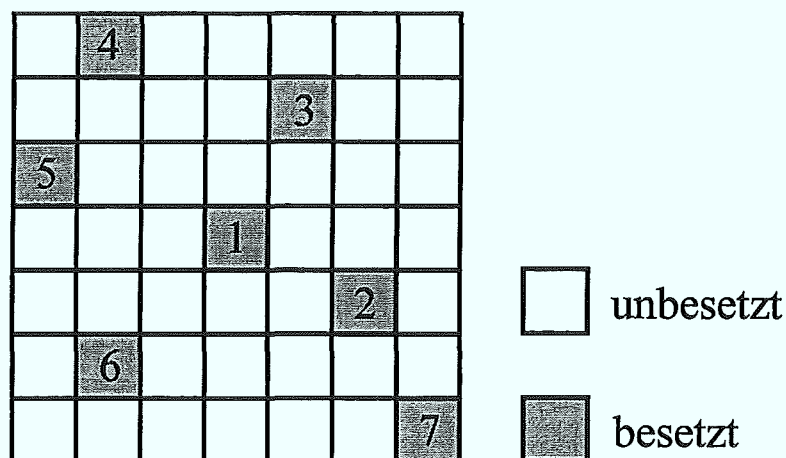


Abb. 8.2: Die Grafik zeigt ein Quadratgitter, dessen Plätze teilweise besetzt sind. Teilchen 1 besitzt als nächstgelegene Nachbarn die Teilchen 2 und 3, die von Teilchen 1 den Abstand $r = \sqrt{5}$ (in Einheiten des Gitterabstands) besitzen. Dies ist nur eine der möglichen Konfigurationen, bei denen ein Teilchen einen nächstgelegenen oder mehrere nächstgelegene Nachbarn mit dem Abstand $r = \sqrt{5}$ besitzt. $W_U(\sqrt{5})$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, eine beliebige dieser Konfigurationen zu finden.

Die Herleitung der Verteilungsfunktion ist im zweidimensionalen Fall komplexer als für das oben betrachtete lineare Gitter. Zunächst wird auch hier ein Koordinatensystem festgelegt. Ein Teilchen A soll sich an einer beliebigen Position eines Quadratgitters befinden. An diese Stelle wird der Ursprung des Koordinatensystems gelegt, d.h. das Teilchen A befindet sich bei $(0,0)$. Die Gitterpositionen (n,m) , $(-n,m)$, $(n,-m)$, $(-n,-m)$, (m,n) , $(-m,n)$, $(m,-n)$ und $(-m,-n)$ haben von dem Teilchen A alle den Abstand $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ ($n, m = 0, 1, 2, \dots$). Entsprechend der Gittersymmetrie gibt es im allgemeinen Fall, also für $(n \neq m, n \neq 0, m \neq 0)$, insgesamt $\alpha = 8$ Positionen (Abb. 8.3). Für $n = m \neq 0$, $(n = 0, m \neq 0)$ oder $(n \neq 0, m = 0)$ reduziert sich die Anzahl der Positionen auf $\alpha = 4$. Im folgenden wird vorausgesetzt, daß das Teilchen A keine Nachbarn besitzt, die einen kleineren Abstand als $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ von A haben, und daß die symmetrieäquivalenten Gitterpositionen bei $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ ganz oder teilweise besetzt sind. Jede Teilchenanordnung auf diesen Positionen wird durch die Anzahl der Teilchen sowie deren Verteilung beschrieben. Für die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit $W_U(r)$ müssen sämtliche Konfigurationen berücksichtigt werden.

Es wird nun eine Anordnung betrachtet, bei der das Teilchen A im Abstand $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ von k nächstgelegenen Nachbarn umgeben ist, d.h. für die k der α möglichen Plätze besetzt sind. $w_k(r)$ sei die Wahrscheinlichkeit für diese bestimmte Konfiguration. Insgesamt gibt es $\binom{\alpha}{k}$ Möglichkeiten k Teilchen auf α Plätze zu verteilen, so daß es auch ebensoviel äquivalente Konfigurationen gibt, die alle die gleiche Wahrscheinlichkeit $w_k(r)$ besitzen. Damit

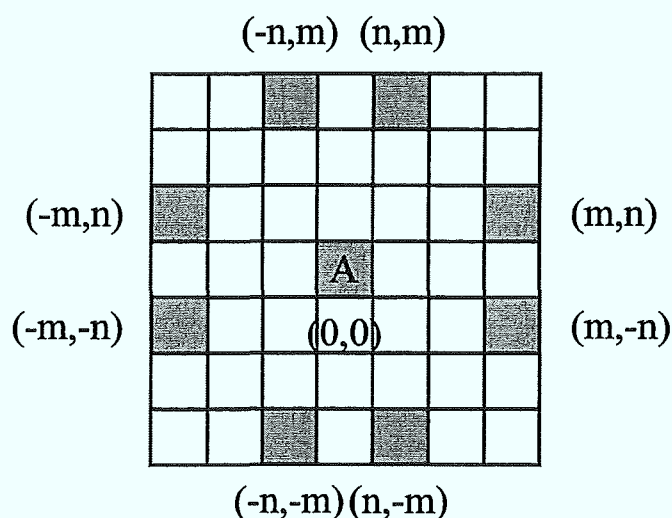


Abb. 8.3: Für ein Teilchen A auf einem Quadratgitter gibt es i.a. acht verschiedene Gitterpositionen, die alle denselben Abstand von A haben. In der Skizze befindet sich das Teilchen A in der Mitte des Gitterausschnitts im Koordinatenursprung. Die acht Gitterpositionen sind grau markiert und bezeichnet.

ist die Wahrscheinlichkeit für eine beliebige Konfiguration, bei der k der α möglichen Plätze besetzt sind, gegeben durch (Abb. 8.4):

$$w_{\alpha k}(r) = \binom{\alpha}{k} \cdot w_k(r) \quad (8.2)$$

Um die Wahrscheinlichkeit $W_U(r)$ für ein Teilchen zu bestimmen, das im Abstand $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ einen nächstgelegenen oder mehrere nächstgelegene Nachbarn besitzt, müssen die Wahrscheinlichkeiten $w_{\alpha k}(r)$ für alle möglichen Werte von k aufsummiert werden:

$$W_U(r) = \sum_{k=1}^{\alpha} w_{\alpha k}(r) \quad (8.3)$$

Damit $W_U(r)$ explizit angegeben werden kann, muß die Wahrscheinlichkeit $w_k(r)$ bekannt sein. Diese ist durch $w_k(r) = p^k \cdot (1-p)^{h(k)}$ gegeben. Die Beziehung kann analog zum ein-dimensionalen Fall interpretiert werden. Zur Realisierung einer Konfiguration, bei der k Teilchen einen Abstand $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ von dem Teilchen A besitzen und A keine näher

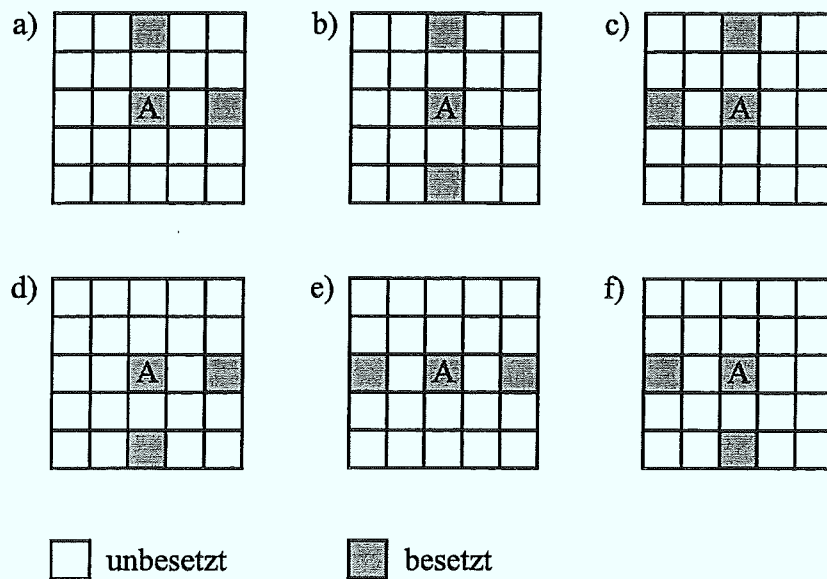


Abb. 8.4: Die Grafik zeigt die möglichen Konfigurationen, bei denen ein Teilchen A im Abstand $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ insgesamt k nächstgelegene Nachbarn besitzt, für $k=2$ und $\alpha=4$ am Beispiel $n=2$ und $m=0$ bzw. $r = \sqrt{n^2 + m^2} = 2$. Insgesamt gibt es $\binom{4}{2}=6$ Möglichkeiten, 2 Teilchen auf 4 Plätze zu verteilen, so daß auch entsprechend viele Konfigurationen existieren. Jede der dargestellten Konfigurationen kommt mit derselben Wahrscheinlichkeit vor. Die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte der abgebildeten Konfigurationen ist $w_2(2)$. Die Wahrscheinlichkeit, eine beliebige der dargestellten Konfigurationen zu finden, ist $\binom{4}{2} \cdot w_2(2)$.

gelegenen Nachbarn hat, müssen k Plätze besetzt und $h(k) = h(1) + 1 - k$ Plätze unbesetzt sein. Dies ist für den Fall $k = 1$ in Abb. 8.5 illustriert. Die unbesetzten Plätze $h(1) = j_1 + j_2$ liegen einerseits innerhalb des schwarz markierten Quadrats (j_1) und andererseits auf dessen Rand (j_2). Mit den Definitionen $\xi = \text{Min}(n, m)$ und $\eta = \text{Max}(n, m)$ folgt $j_1 = 4\eta \cdot (\eta - 1)$. Hinsichtlich j_2 müssen zwei Fälle unterschieden werden. Für $n \neq m$ ergibt sich $j_2 = 4 \cdot (2\xi + 1) - 1$ und für $n = m$ folgt $j_2 = 8\xi - 1$. Damit ist $W_U(r)$ bestimmt. Die Verteilungsfunktion läßt sich unter Verwendung des *polynomischen Satzes* weiter vereinfachen. Es ergeben sich drei Fälle:

$$\begin{aligned}
 W_U(r) &= A \cdot (1-p)^{4\eta(\eta-1)} && \text{für } \alpha = 4 \text{ und } (n = 0, m \neq 0), \\
 &&& \text{oder } \alpha = 4 \text{ und } (n \neq 0, m = 0); \\
 W_U(r) &= A \cdot (1-p)^{4\eta(\eta+1)-4} && \text{für } \alpha = 4 \text{ und } n = m \neq 0; \\
 W_U(r) &= A \cdot [1 + (1-p)^4] \cdot (1-p)^{4\eta(\eta-1)+4(2\xi-1)} && \text{für } \alpha = 8
 \end{aligned} \tag{8.4}$$

Mit $A = 1 - (1-p)^4$ ist die Verteilung normiert, d.h. $\sum_r W_U(r) = 1$. In der folgenden Tabelle

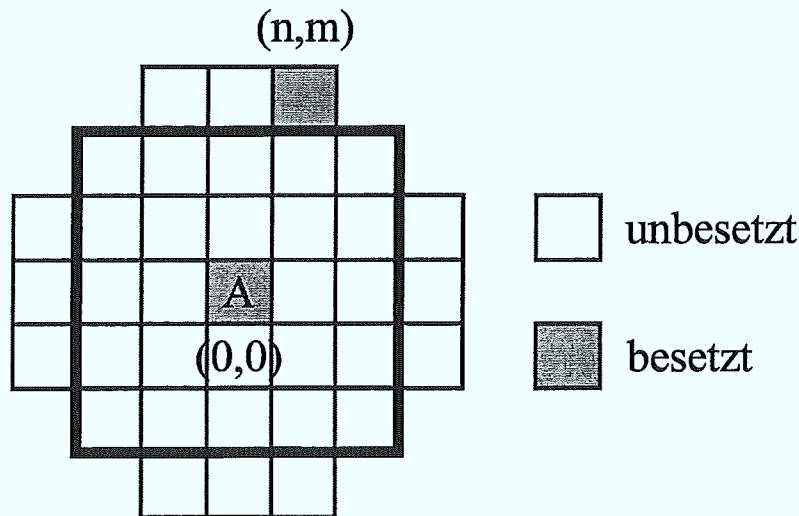


Abb. 8.5: Die Grafik veranschaulicht, welche Plätze für die Realisierung des Abstands $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ zwischen einem Teilchen A und dessen k nächstgelegenen Nachbarn besetzt sind und welche nicht, für $k = 1$ und $\alpha = 8$ am Beispiel $n = 1$ und $m = 3$ bzw. $r = \sqrt{n^2 + m^2} = \sqrt{10}$. Besetzte Plätze sind grau markiert, unbesetzte weiß. Die Anzahl der besetzten Plätze ist durch k gegeben (das Teilchen A wird nicht mitgezählt). Die Anzahl der unbesetzten Plätze ist $h(k) = h(1) + 1 - k$ mit $h(1) = j_1 + j_2$. Dabei liegen die unbesetzten Plätze j_1 innerhalb des schwarz umrandeten Quadrats, und die unbesetzten Plätze j_2 am Außenrand des Quadrats. Für das vorliegende Beispiel gilt $j_1 = 24$ und $j_2 = 11$.

ist $W_U(r)$ für einige Abstände $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ angegeben:

$\sqrt{n^2 + m^2}$	(n,m)	$W_U(r)$
1	(1,0)	A
$\sqrt{2}$	(1,1)	$A \cdot (1-p)^4$
$\sqrt{4} = 2$	(2,0)	$A \cdot (1-p)^8$
$\sqrt{5}$	(2,1)	$A \cdot [(1-p)^{12} + (1-p)^{16}]$
$\sqrt{8}$	(2,2)	$A \cdot (1-p)^{20}$
$\sqrt{9} = 3$	(3,0)	$A \cdot (1-p)^{24}$
$\sqrt{10}$	(3,1)	$A \cdot [(1-p)^{28} + (1-p)^{32}]$
$\sqrt{13}$	(3,2)	$A \cdot [(1-p)^{36} + (1-p)^{40}]$
$\sqrt{18}$	(3,3)	$A \cdot (1-p)^{44}$

Tab. 8.1: In der Tabelle sind für einige Abstände $r = \sqrt{n^2 + m^2}$ die zugehörigen Wahrscheinlichkeiten $W_U(r)$ aufgeführt. (n,m) steht stellvertretend für alle Konfigurationen mit gleichem Abstand $r = \sqrt{n^2 + m^2}$.

8.2 Abschätzung der Gesamtsprungrate

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie anhand von Korrelationsbildern (vgl. Kapitel 2.4) die Gesamtsprungrate Γ_{tot} abgeschätzt werden kann. In Kapitel 2.4 wurde die Korrelationsfunktion $K(\mathbf{r}, t)$ definiert:

$$K(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}_0, t_0} U(\mathbf{r}_0, t_0) \cdot U(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}, t_0 + t) \quad (2.50)$$

Zur Bestimmung von $K(\mathbf{r}, t)$ wird über alle Paare von Pixel in einem RTM-Bild summiert, die einen räumlichen Abstand $\mathbf{r}$ und einen zeitlichen Abstand t voneinander besitzen. N bezeichnet die Anzahl der Summanden. $U(\mathbf{r}_0, t_0)$ ist der Grauwert des Pixels bei $\mathbf{r}_0$ in dem RTM-Bild und gleicht bei undifferenziert aufgenommenen Bildern (bis auf einen Normierungsfaktor) der Regelspannung, wenn sich die Tunnelspitze am Ort $\mathbf{r}_0$ zur Zeit t_0 befindet.

Für ein RTM-Bild sind $\mathbf{r}$ und t nicht unabhängig voneinander. t entspricht der Zeit, die das RTM benötigt, um den Bereich zwischen dem Anfangs- und dem Endpunkt von $\mathbf{r}$ abzurastern: $t = t(\mathbf{r})$. Sind die Atome räumlich und zeitlich über Gittervektoren $\mathbf{r}_G$ korreliert, dann besitzt $K(\mathbf{r}, t(\mathbf{r}))$ an den Orten $\mathbf{r} = \mathbf{r}_G$ Maxima. $K(\mathbf{r}_G, t(\mathbf{r}_G))$ entspricht der Wahrscheinlichkeit zwei Atome in einem räumlichen Abstand $\mathbf{r}_G$ und einem zeitlichen Abstand $t(\mathbf{r}_G)$ zu finden. Die Atome können verschieden oder identisch sein. Die graphische Darstellung der Korrelationsfunktion wird als Korrelationsbild bezeichnet. Da die Maxima von $K(\mathbf{r}, t(\mathbf{r}))$ bei $\mathbf{r} = \mathbf{r}_G$ liegen, spiegelt sich eine regelmäßige Atomanordnung in den Korrelationsbildern wider. Dunphy *et al.* haben durch die Bestimmung von Korrelationsbildern gezeigt, daß diffundierende Schwefeladatome auf Re(0001) lokal eine $p(2 \times 2)$ -Anordnung beibehalten [46].

Die Gesamtsprungrate kann über das Hauptmaximum ($\mathbf{r} = 0$) abgeschätzt werden. In einem Korrelationsbild sind die Maxima im Sinne einer Wahrscheinlichkeit interpretierbar. Das gleiche gilt in guter Näherung auch für einen nahen Bereich um die Maxima. M sei die Anzahl der Pixel P_i , die auf einen solchen Bereich um das Hauptmaximum entfallen ($i = 1, 2, \dots, M$). Im folgenden wird angenommen, daß M ausreichend groß ist. Dies läßt sich durch die Wahl einer genügend kleinen Rasterweite des RTM-Bilds erreichen. $\mathbf{r}_i$ sei der Ortsvektor, der in dem Korrelationsbild auf den Pixel P_i zeigt. Der Grauwert von P_i , d.h. $K(\mathbf{r}_i, t(\mathbf{r}_i))$ ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit, dasselbe Atom oder verschiedene Atome an ein und derselben Stelle zu den Zeiten t und $t + t(\mathbf{r}_i)$ zu finden.

Die Form des Hauptmaximums wird von der Mobilität der Atome beeinflusst. Unbewegliche Atome führen zu einer runden Form des Hauptmaximums, sofern die Tunnelspitze die Atome auch rund abbildet. Letzteres wird für die weitere Diskussion vorausgesetzt. Mit zunehmender Mobilität der Atome reduziert sich die Breite des Hauptmaximums senkrecht zur Rasterrichtung. Ist die Beweglichkeit der Atome so hoch, daß die mittlere Verweildauer größenordnungsmäßig der Zeit entspricht, die das RTM für das Abrastern einer Zeile benötigt, dann besitzt das Hauptmaximum die Form eines horizontalen Streifens. Die Ursache hierfür liegt darin, daß das RTM sein Bild zeilenweise aufnimmt. Deshalb ist die horizontale Rastergeschwindigkeit deutlich größer als die vertikale. Dies führt dazu, daß die Atome horizontal zwar vollständig, vertikal jedoch nur teilweise abgebildet werden. In den RTM-Bildern treten die Atome deswegen als längliche Streifen in Erscheinung, die in den Korrelationsbildern ein streifenförmiges Hauptmaximum hervorrufen.

Für eine Abschätzung der Gesamtsprungrate werden die Werte der Korrelationsfunktion von zwei verschiedenen Pixel P_i des Hauptmaximums benötigt. Mit P_A wird der Pixel im

Zentrum des Hauptmaximums bezeichnet und mit P_B der unmittelbar darunterliegende Pixel, d.h. P_A liegt bei $\mathbf{r}_A = 0$, $t(\mathbf{r}_A) = 0$ und P_B bei $\mathbf{r}_B$, $t_B = t(\mathbf{r}_B)$. Es gilt die Beziehung:

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{K_A}{K_B} \quad (8.5)$$

Hierbei sind $K_A = K(\mathbf{r}_A, t(\mathbf{r}_A))$ bzw. $K_B = K(\mathbf{r}_B, t(\mathbf{r}_B))$ die Werte der Korrelationsfunktion an den Positionen der Pixel P_A bzw. P_B . W_B beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dasselbe Atom oder verschiedene Atome auf ein und denselben Gitterplatz zu einem beliebigen Zeitpunkt t und zu einem späteren Zeitpunkt $t + t_B$ zu finden. W_A entspricht der Wahrscheinlichkeit ein Atom zu einer beliebigen Zeit auf einem beliebigen Gitterplatz zu finden, d.h. W_A gleicht der Bedeckung: $W_A = \Theta$. Damit ergibt sich aus Gleichung 8.5:

$$W_B = \Theta \cdot \frac{K_B}{K_A} \quad (8.6)$$

Im folgenden werden drei Wahrscheinlichkeiten definiert. W_1 beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in der Zeit zwischen t und $t + t_B$ auf einem Gitterplatz verweilt und keinen Sprung macht. Die Summe $W_2 + W_3$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in der Zeit zwischen t und $t + t_B$ einen Sprung oder auch mehrere Sprünge ausführt. Dabei ist W_3 der Wahrscheinlichkeit äquivalent, daß das RTM auf ein und denselben Gitterplatz ein Atom zur Zeit t und kein Atom zur Zeit $t + t_B$ findet (oder umgekehrt). W_3 beschreibt deshalb die Wahrscheinlichkeit für Sprünge, die von dem RTM erfaßt werden. Die Wahrscheinlichkeit W_2 setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der eine Beitrag entspricht der Wahrscheinlichkeit, daß das RTM auf ein und denselben Gitterplatz ein Atom zur Zeit t und ein anderes Atom zur Zeit $t + t_B$ antrifft. Der zweite Anteil gleicht der Wahrscheinlichkeit, daß das RTM an ein und derselben Gitterposition ein Atom zur Zeit t und dasselbe Atom zur Zeit $t + t_B$ findet, wobei das betreffende Atom den Gitterplatz in der Zeit zwischen t und $t + t_B$ mindestens einmal verlassen haben muß. W_2 beschreibt somit die Wahrscheinlichkeit für Sprünge, die von dem RTM nicht registriert werden. Es gilt die Normierung:

$$W_1 + W_2 + W_3 = 1 \quad (8.7)$$

Die Wahrscheinlichkeit W_B ist durch $W_B = W_P \cdot W_S$ gegeben. Hierbei ist W_P die Wahrscheinlichkeit ein Atom zu einer beliebigen Zeit t auf einem beliebigen Platz P zu finden, d.h. W_P entspricht der Bedeckung: $W_P = \Theta$. W_S beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein

Atom bei P in der Zeit zwischen t und $t+t_B$ entweder nicht (W_1) oder unbemerkt (W_2) springt, d.h. W_S setzt sich aus den zwei Anteilen W_1 und W_2 zusammen: $W_S = W_1 + W_2$. Damit folgt $W_B = \Theta \cdot (W_1 + W_2)$. Dies ermöglicht die Abschätzung:

$$W_B \geq \Theta \cdot W_1 \quad (8.8)$$

Für die Gesamtsprungrate müssen alle Sprünge berücksichtigt werden, unabhängig davon ob sie von dem RTM registriert werden (W_3) oder nicht (W_2):

$$\Gamma_{\text{tot}} \geq \frac{(W_2 + W_3)}{t_B} \quad (8.9)$$

Das Ungleichheitszeichen tritt auf, weil die Atome, die in der Zeit zwischen t und $t+t_B$ ihren Gitterplatz verlassen, mehr als einen Sprung in der Zeit zwischen t und $t+t_B$ durchführen können. Aus Gleichung 8.9 folgt mit Gleichung 8.7 und Gleichung 8.8:

$$\Gamma_{\text{tot}} \geq \frac{(W_2 + W_3)}{t_B} = \frac{(1 - W_1)}{t_B} \geq \frac{(1 - W_B/\Theta)}{t_B} \quad (8.10)$$

Aus Gleichung 8.10 ergibt sich schließlich mit Gleichung 8.6:

$$\Gamma_{\text{tot}} \geq \frac{(1 - W_B/\Theta)}{t_B} = \frac{(1 - K_B/K_A)}{t_B} \quad (8.11)$$

8.3 Abschätzung der Halbkristallagenkonzentration

Im folgenden Abschnitt wird die Konzentration der Halbkristallagen für eine Bedeckung Θ bestimmt. Dazu wird angenommen, daß die Inseln zweidimensional und rund sind. Die mittlere Inseldichte wird mit $I(\Theta)$ bezeichnet. Die mittlere Anzahl der Halbkristallagen in einem Gebiet mit der Fläche F ist gegeben durch:

$$N_{\text{HKL}}(F) = M(F) \cdot N_{\text{HKL}}^{\text{Insel}} \quad (8.12)$$

wobei $M(F)$ die mittlere Anzahl der Inseln in F ist und $N_{\text{HKL}}^{\text{Insel}}$ die mittlere Anzahl von Halbkristallagen pro Insel. Wenn $S(F)$ die Anzahl der Gitterplätze in F ist, dann folgt mit $M(F) = I(\Theta) \cdot F$ für die Halbkristallagenkonzentration:

$$\zeta(\Theta) = \frac{N_{\text{HKL}}(F)}{S(F)} = \frac{F}{S(F)} \cdot I(\Theta) \cdot N_{\text{HKL}}^{\text{Insel}} = a^2 \cdot I(\Theta) \cdot N_{\text{HKL}}^{\text{Insel}} \quad (8.13)$$

Hierbei ist $a = 2,56 \text{ \AA}$ der Nächste-Nachbar Abstand der Cu(100)-Oberfläche. Zur Bestimmung von $N_{\text{HKL}}^{\text{Insel}}$ wird eine runde Insel mit Radius $r \gg a$ betrachtet. In Abb. 8.6 ist ein Teil der Insel dargestellt. Der Skizze kann entnommen werden, daß die Anzahl der Halbkristallagen für einen 45° -Sektor der Insel gegeben ist durch:

$$N_s \approx \frac{r_s}{a} = \frac{r \cdot (1 - \cos \alpha)}{a} \quad (8.14)$$

mit $\alpha = 45^\circ$. Damit folgt:

$$N_{\text{HKL}}^{\text{Insel}} = 8 \cdot \langle N_s \rangle = \frac{8 \cdot \langle r \rangle \cdot (1 - \cos \alpha)}{a} = \frac{8 \cdot \langle r \rangle}{a} \cdot \frac{\sqrt{2} - 1}{\sqrt{2}} \quad (8.15)$$

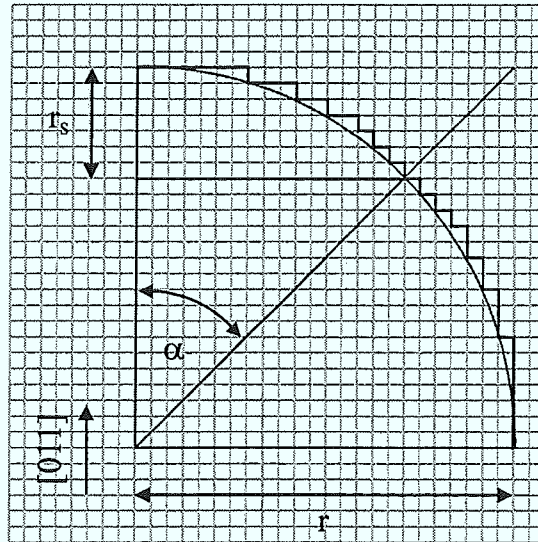


Abb. 8.6: Die Skizze illustriert die Bestimmung der Halbkristallagenkonzentration einer runden Insel mit Radius r . Der abgebildete 90° -Kreisausschnitt stellt einen Teil einer Insel dar. Die Halbkristallagen sind eingezeichnet. Das Quadratgitter beschreibt das Substratgitter mit einem Nächsten-Nachbar Abstand a . Der abgebildete Ausschnitt der Insel ist in zwei 45° -Sektoren unterteilt ($\alpha = 45^\circ$). Die Anzahl der Halbkristallagen in einem der Sektoren ist durch $N_s \approx r_s/a$ mit $r_s = r \cdot (1 - \cos \alpha)$ und $\alpha = 45^\circ$ gegeben. Da eine Insel aus acht 45° -Sektoren besteht, ist die Gesamtanzahl der Halbkristallagen einer Insel mit Radius r aufgrund der Gittersymmetrie durch $8 \cdot N_s$ gegeben.

Hierbei ist $\langle r \rangle$ der mittlere Inselradius. Der Faktor 8 tritt auf, da jede Insel aus acht 45°-Sektoren besteht. Gleichung 8.13 und Gleichung 8.15 ergeben schließlich:

$$\zeta(\Theta) = 8 \cdot I(\Theta) \cdot a \cdot \langle r \rangle \cdot \frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}} \quad (8.16)$$

Benutzt man die Beziehung $G(\Theta) = \pi \cdot \langle r^2 \rangle \approx \pi \cdot \langle r \rangle^2$, wobei $G(\Theta)$ die mittlere Inselfläche ist, dann ergibt sich zusammen mit $I(\Theta) \cdot G(\Theta) = \Theta$ der Zusammenhang:

$$\langle r \rangle \approx \sqrt{\frac{G(\Theta)}{\pi}} = \sqrt{\frac{\Theta}{\pi \cdot I(\Theta)}} \quad (8.17)$$

Damit folgt alternativ zu Gleichung 8.16:

$$\zeta(\Theta) = \sqrt{\frac{32 \cdot I(\Theta) \cdot \Theta}{\pi}} \cdot (\sqrt{2}-1) \cdot a \quad (8.18)$$

In Tab. 8.2 ist $\zeta(\Theta)$ für verschiedene Bedeckungen Θ nach Gleichung 8.18 bestimmt worden. Die Werte für $I(\Theta)$ wurden aus dem Diagramm in Abb. 5.30 in Kapitel 5.5 entnommen und entsprechen den Inseldichten 1 h bis 2 h nach der Deposition.

Θ [ML Mn]	$I(\Theta)$ [$10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$]	$\zeta(\Theta)$ [10^{-3}]
0,1	2,5	5,4
0,3	1	5,9
0,5	0,5	5,4

Tab. 8.2: In der Tabelle sind für die Bedeckungen 0,1 ML Mn, 0,3 ML Mn und 0,5 ML Mn nach Gleichung 8.18 die Halbkristallagenkonzentrationen bestimmt worden. Die Werte für $I(\Theta)$ sind dem Diagramm in Abb. 5.30 aus Kapitel 5.5 entnommen und entsprechen den Inseldichten 1 h bis 2 h nach der Deposition.

9 Literaturverzeichnis

- [1] J.D. Wrigley und G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 661
- [2] G.L. Kellogg, A.F. Wright und M.S. Daw, J. Vac. Sci. Technol. A9 (1991) 1757
- [3] G.L. Kellogg und P.J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 3143
- [4] D.E. Sanders und A.E. DePristo, Surf. Sci. 260 (1992) 116
- [5] L.S. Perkins und A.E. DePristo, Surf. Sci. 294 (1993) 67
- [6] D.D. Chambliss und S. Chiang, Surf. Sci. Lett. 264 (1992) L187
- [7] L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, C. Engdahl, P. Stoltze, K.W. Jacobsen und J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 754
- [8] H. Röder, R. Schuster, H. Brune und K. Kern, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2086
- [9] J. Neugebauer und M. Scheffler, Phys. Rev. B46 (1992) 16067
- [10] C. Nagl, O. Haller, E. Platzgummer, M. Schmid und P. Varga, Surf. Sci. 321 (1994) 237
- [11] C. Nagl, E. Platzgummer, O. Haller, M. Schmid und P. Varga, Surf. Sci. 331-333 (1995) 831
- [12] M. Schick, G. Ceballos, Th. Pelzer, J. Schäfer, G. Rangelov, J. Stober und K. Wandelt, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 1795
- [13] J.L. Stevens und R.Q. Hwang, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2078
- [14] C. Binns und C. Norris, Surf. Sci. 116 (1982) 338
- [15] T. Flores, M. Hansen und M. Wuttig, Surf. Sci. 279 (1992) 251
- [16] H.P. Noh, T. Hashizume, D. Jeon, Y. Kuk, H.W. Pickering und T. Sakurai, Phys. Rev. B50 (1994) 2735
- [17] R.G.P. van der Kraan und H. van Kempen, Surf. Sci. 338 (1995) 19
- [18] R. Fink, R. Wesche, T. Klas, G. Krausch, R. Platzner, J. Voigt, U. Wöhrmann und G. Schatz, Surf. Sci. 225 (1990) 331
- [19] M. Wuttig, C.C. Knight, T. Flores und Y. Gauthier, Surf. Sci. 292 (1993) 189
- [20] Y. Gauthier, M. Poensgen und M. Wuttig, Surf. Sci. 303 (1994) 36
- [21] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibl, Appl. Phys. Lett. 40 (1981) 178
- [22] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibl, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57
- [23] A. Bryant, D.P.E. Smith und C.F. Quate, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 832
- [24] R.S. Becker, J.A. Golovchenko und B.S. Schwartzentruber, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 987
- [25] G.Binnig, K.H. Frank, H. Fuchs, N. García, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan und A.R. Williams, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 991

- [26] R.M. Feenstra, Surf. Sci. 299/300 (1994) 965
- [27] A. Messiah, Quantenmechanik, Band 1 (de Gruyter, Berlin, 1981)
- [28] J.G. Simmons, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1793
- [29] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 6 (1961) 57
- [30] J. Tersoff und D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1998
- [31] J. Tersoff und D.R. Hamann, Phys. Rev. B31 (1985) 805
- [32] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 440
- [33] J. Tersoff, Phys. Rev. B39 (1989) 1052
- [34] J. Tersoff, Phys. Rev. B41 (1990) 1235
- [35] T. Michely, Diplomarbeit (Universität Bonn, 1988)
- [36] T. Michely, Dissertation (Universität Bonn, 1991)
- [37] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik (R. Oldenbourg Verlag, München, 1988)
- [38] P. Stoltze, J. Phys. Condens. Matter 6 (1994) 9495
- [39] Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band IV, Teil 1, Hrsg.: H. Gobrecht (Walter de Gruyter, Berlin, 1981)
- [40] H. Ibach und H. Lüth, Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen (Springer-Verlag, Berlin, 1990)
- [41] J.R. Manning, Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals (D. van Nostrand Company, Princeton, NJ, 1968)
- [42] Bronstein-Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, Hrsg.: G. Grosche, V. Ziegler und D. Ziegler (Verlag Harri Deutsch, Thun 1985)
- [43] A. Einstein, Ann. Physik 17 (1905) 549
- [44] K. Compaan und Y. Haven, Trans. Faraday Soc. 54 (1958) 1498
- [45] K. Morgenstern, G. Rosenfeld, B. Poelsema und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2058
- [46] J.C. Dunphy, P. Sautet, D.F. Ogletree, O. Dabbousi und M.B. Salmeron, Phys. Rev. B47 (1993) 2320
- [47] J.F. Wolf, Dissertation (RWTH Aachen, 1990)
- [48] K. Besocke, Surf. Sci. 181 (1987) 145
- [49] Landolt-Börnstein, Strukturdaten der Elemente und intermetallischen Phasen, Neue Serie III/6 (Springer-Verlag, New York, 1971)
- [50] Binary Alloy Phase Diagrams (American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1986)
- [51] M. Wuttig, Y. Gauthier und S. Blügel, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3619
- [52] W.L. O'Brian und B.P. Tonner, Phys. Rev. B51 (1995) 617
- [53] J. Jandeleit, Diplomarbeit (RWTH Aachen, 1993)

- [54] M. Poensgen, Dissertation (RWTH Aachen, 1993)
- [55] S.C. Wu, S.H. Lu, Z.Q. Wang, C.K.C. Lok, J. Quinn, Y.S. Li, D. Tian und F. Jona, Phys. Rev. B38 (1988) 5363
- [56] R. Niebuhr, Diplomarbeit (RWTH Aachen, 1993)
- [57] M. Breeman und D.O. Boerma, Phys. Rev. B46 (1992) 1703
- [58] M. Wuttig, S. Junghans und T. Flores, Phys. Rev. B53 (1996) 7551
- [59] P.K. Hansma und J. Tersoff, J. Appl. Phys. 61 (1987) R1
- [60] T.D. Pope, G.W. Anderson, K. Griffiths, P.R. Norton und G.W. Graham, Phys. Rev. B44 (1991) 11518
- [61] R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60 (1940) 661
- [62] M. Giesen-Seibert und H. Ibach, Surf. Sci. 316 (1994) 205
- [63] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 34 (1900) 495
- [64] L.M. Lifshitz und V.V. Sloyozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35
- [65] C. Wagner, Z. Elektrochem. 65 (1961) 581
- [66] B.K. Chakraverty, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 2401
- [67] P. Wynblatt und N.A. Gjostein, Progress in Solid State Chemistry 9, Hrsg.: J.O. McCaldin und G. Somoraj (Pergamon, Oxford, 1975) 21
- [68] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman und M.H. Grabow, Surf. Sci. Rep. 16 (1992)
- [69] K. Morgenstern, G. Rosenfeld und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2113
- [70] W. Theis, N.C. Bartelt und R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3328
- [71] J.C. Girard, Y. Samson, S. Gauthier, S. Rousset und J. Klein, Surf. Sci. 302 (1994) 73
- [72] A.J. Bosman, P.E. Brommer und G.W. Rathman, J. Physique Radium 20 (1959) 241
- [73] L. Hansen, P. Stoltze, K.W. Jacobsen und J.K. Nørskov, Phys. Rev. B44 (1991) 6523
- [74] C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams und A.F. Voter, Surf. Sci. 253 (1991) 334
- [75] C. Lee, G.T. Barkema, M. Breeman, A. Pasquarello und R. Car, Surf. Sci. Lett. 306 (1994) L575
- [76] G. Trégia, B. Legrand, A. Sául, T. Flores und M. Wuttig, Surf. Sci., in Druck
- [77] Landolt-Börnstein, Diffusion in Solid Metals and Alloys, New Series III/26, Hrsg.: H. Ullmaier (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1991)
- [78] G. Vogl und W. Petry, Physikalische Blätter 10 (1994) 925
- [79] T. Heumann, H. Meiners und H. Stüer, Z. Naturforsch. 25a (1970) 1883
- [80] Y. Gauthier, W. Moritz und W. Hösler, Surf. Sci. 345 (1996) 53
- [81] Y. Girard, C. Cohen, J. Moulin und D. Schmaus, Nucl. Instrum. Methods B64 (1992) 73
- [82] C. Cohen, Y. Girard, P. Leroux-Hugon, A. L'Hoir, J. Moulin und D. Schmaus, Europhys. Lett. 24 (1993) 767

- [83] H. Ibach, M. Giesen, T. Flores, M. Wuttig und G. Tréglia, Surf. Sci., in Druck
- [84] W.W. Pai, N.C. Bartelt, M.R. Peng und J.E. Reutt-Robey, Surf. Sci. Lett. 330 (1995) L679
- [85] Y. Kuk, R.M. Chua, P.J. Silver und J.A. Meyer, Phys. Rev. B41 (1990) 12393
- [86] L. Eierdal, F. Besenbacher, E. Laegsgaard und I. Stensgaard, Surf. Sci. 312 (1994) 31
- [87] J.B. Hannon und H. Ibach, wird veröffentlicht
- [88] R. Niebuhr, J. Jandeleit, T. Flores und M. Wuttig, wird veröffentlicht
- [89] M. Wuttig, private Mitteilung
- [90] C. Klink, L. Olesen, F. Besenbacher, I. Stensgaard und E. Laegsgaard, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 4350
- [91] M.A. Rocca, Dissertation (RWTH Aachen, 1985)
- [92] Dieses RTM-Bild wurde freundlicherweise von R. van der Kraan zur Verfügung gestellt.
- [93] Landolt-Börnstein, Atomic Defects in Metals, New Series III/25, Hrsg.: H. Ullmaier (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1991)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Ibach danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit im IGV des Forschungszentrums Jülich und für seine Anregungen bei der Diskussion der Resultate.

Bei Herrn Dr. M. Wuttig bedanke ich mich für die Betreuung. Seine Diskussionsbereitschaft und Ratschläge haben viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Frau Dr. C. Knight danke ich für die Betreuung und die Einweisung in die Technik der Rastertunnelmikroskopie. Herrn Dr. M. Poensgen sei für seine Unterstützung bei apparativen Problemen gedankt.

Herrn S. Junghans und Herrn C. Roß bin ich für die gute Zusammenarbeit dankbar.

Bei Herrn J. Larscheid bedanke ich mich für seine stete Unterstützung bei technischen Problemen. Herrn W. Hürttlen sei für seine Hilfe in Fragen der Elektronik und Software gedankt. Bei Herrn U. Linke bedanke ich mich für die Präparation der Kristalle. Weiter danke ich den Mitarbeitern der Elektronischen und Mechanischen Werkstatt.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppen von Herrn Dr. M. Wuttig und Frau Dr. M. Giesen bedanke ich mich für das gute Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung.

Jül-3295
November 1996
ISSN 0944-2952