

Bachelor-Arbeit

Inselgrößenverteilungen von metallischen und legierten Inseln auf Ag(100) auf Terrassen verschiedener Breite

Agnes Beichert

28. Mai 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimenteller Aufbau	2
2.1	UHV-Apparatur	2
2.2	STM-Messeinheit	4
2.3	Metallverdampfer	4
3	System: Cu auf Ag(100)	8
3.1	Silber und Kupfer	8
3.2	Präparation	8
3.3	Cu auf Ag(100)	9
4	Inseln und Einlegierungen auf Ag(100)	14
4.1	Terrassenbreitenklassifizierung	14
4.2	Auswertverfahren	16
4.2.1	Charakterisierung der Inseln	16
4.2.2	Bestimmung der Terrassenfläche	17
4.3	Fehlerbetrachtung	19
4.3.1	Fehler bei der Inselflächenbestimmung	19
4.3.2	Fehler bei der Längenmessung	19
4.3.3	Fehler bei der Terrassenflächenbestimmung	19
4.4	Ergebnisse	20
4.4.1	Inselgrößenverteilungen	20
4.4.2	Mittlere Inselfläche	21
4.4.3	Inseldichte und Terrassenbreite	21
4.4.4	Inselabstand zu den Stufenkanten	23
4.4.5	Dichte der Cu-Einlegierungen	24
4.5	Diskussion	25
4.5.1	Schmale Terrassen bis 19 nm Breite	25
4.5.2	Mittlere Inselfläche	26
4.5.3	Inseldichte und Terrassenbreite	27
4.5.4	Inselabstand zu den Stufenkanten	27
4.5.5	Dichte der Cu-Einlegierungen	29
5	Zusammenfassung und Ausblick	30
	Literatur	32
	Selbstständigkeitserklärung	34

1 Einleitung

Seit mehr als einem Jahrzehnt wurden Nukleation und Wachstum dünner Filme auf Metall (100)-homoepitaktischen Systemen untersucht, dabei wurden insbesondere die Systeme Cu und Ag auf großen Terrassen betrachtet [1–3].

Aufgrund des breiten Spektrums möglicher Anwendungen spielt das Verständnis des Wachstums dünner Metallfilme auf Metalloberflächen eine wichtige Rolle. So lassen sich sicherlich dünne Schichten oder Nanostrukturen in elektronischen Bauteilen einsetzen [4]. Die physikalischen Eigenschaften eines Systems können sich durch die Bildung von Nanostrukturen stark verändern und durch deren Diffusion und Zerfall beeinflusst werden. Auf diese Weise lässt sich die elektronische oder optische Beschaffenheit von Quantenpunkten [5] oder Nanopartikeln [6] anpassen. Somit ist die Kenntnis über das Verhalten des Systems in Abhängigkeit von der Systemgröße erforderlich, um brauchbare Baugruppen zu entwerfen. Nanostrukturierte Oberflächen bieten die Möglichkeit einer zur Katalyse notwendigen großen Oberfläche [7]. Kupferkatalysatoren sind in der chemischen Industrie wichtig, denn mit Erhöhung der Reaktivität und Ausbeute werden gleichzeitig die Ressourcen geschont und der Energieverbrauch gesenkt [8, 9]. Daneben können unter Einsatz von Katalysatoren sauberere Produkte erhalten werden, unter anderem werden solche Katalysatoren für die Feinreinigung von vielen Gasen benutzt [10].

Beim Übergang von homo- zu heteroepitaktischen Systemen führen verschiedene Prozesse wie zum Beispiel die Legierungsbildung zu starken Veränderungen der elektronischen Eigenschaften. Damit ergibt sich ein weites Feld, um gezielt Nanostrukturen für bestimmte Anwendungen zu optimieren.

Cu-Ag-Legierungen lassen sich als katalytische Materialien einsetzen. Dabei kann die katalytische Wirkung stark vom Mengenverhältnis der beiden Legierungsbestandteile Kupfer und Silber abhängen [11] und die Eigenschaften eines Mischkatalysators können sich erheblich von denen der einzelnen Komponenten unterscheiden [12]. Zum Beispiel kann bei Katalysatoren in der für die Zukunft wichtigen Brennstoffzellentechnik durch partielle Entlegierung die katalytische Aktivität gezielt gesteuert werden [7].

In den oben vorgestellten früheren Experimenten wurden homoepitaktische Systeme (Cu/Cu(100), Ag/Ag(100)) untersucht und dabei Inselstrukturen auf großen Terrassen betrachtet [1–3]. Die zugrundeliegenden atomaren Prozesse wurden unter anderem durch quantitative Analyse von Inseldichten und -größen in Abhängigkeit von Depositionsparametern bestimmt. Dazu eignet sich die Technik der Rastertunnelmikroskopie [13]. In dieser Arbeit sollen nun Inselgrößenverteilungen für das heteroepitaktische System Cu auf Ag(100) im Zusammenhang mit der Terrassenbreite ermittelt werden.

2 Experimenteller Aufbau

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop¹ [14, 15] durchgeführt. Zur Vermeidung von Verunreinigungen wird zudem im Ultrahochvakuum (UHV) bei Drücken in der Größenordnung von $p \approx 10^{-10}$ mbar gearbeitet.

Zunächst folgt in diesem Kapitel eine nähere Beschreibung der das STM beinhaltenden UHV-Anlage und die Grundlagen des Funktionsprinzips des Rastertunnelmikroskops werden erklärt. Daran schließt sich eine Darstellung zu der Vorbereitung des für die Präparation benötigten Metallverdampfers an.

2.1 UHV-Apparatur

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 1 skizziert. Der UHV-Bereich ist in mehrere Komponenten unterteilt. Er besteht aus Hauptkammer, Ladekammer und Moleküleinlass. Die einzelnen Kammern sind durch Plattenventile voneinander getrennt. Die Hauptkammer lässt sich ebenfalls mit einem Plattenventil in STM-Kammer und Präparationskammer aufteilen.

Ladekammer und Moleküleinlass werden mit Scrollpumpen und Turbomolekularpumpen evakuiert. An die Präparationskammer sind eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe angeschlossen, welche nach Evakuieren mit den Turbomolekularpumpen der Ladekammer oder des Moleküleinlasses in Betrieb genommen werden. Die Präparationskammer kann daher erst von den Nebenkammern abgetrennt werden, wenn der Druck hinreichend abgesenkt ist. Zur Druckmessung ist an Ladekammer und Moleküleinlass jeweils eine Kaltkathode angebaut, an STM-Kammer und Präparationskammer jeweils eine Heißkathode. Weiterhin kann zur Restgasanalyse ein Massenspektrometer in der Präparationskammer eingesetzt werden.

Die Präparationskammer dient der Probenpräparation. In ihr gibt es eine Probengarage, in der mehrere Proben im Vakuum aufbewahrt werden können. Mit einem Manipulator können Proben innerhalb des UHV-Bereichs transportiert werden. Dazu ist der Manipulator in die drei Raumrichtungen beweglich und um seine eigene Achse drehbar. Desweiteren ist eine Sputterkanone zur Reinigung von Metallproben angebaut. Dazu wird Argon ionisiert und mittels einer Hochspannung auf die Probe beschleunigt. Außerdem können Proben mit einem Miniaturofen geheizt oder über den mit flüssigem Helium durchflossenen Manipulator gekühlt werden. Durch Trennung der Kammerteile können mit einem Transferstab Proben ein- oder ausgeschleust werden ohne das Vakuum in der übrigen UHV-Apparatur unterbrechen zu müssen.

In der STM-Kammer befindet sich der Messkopf des Rastertunnelmikroskops. Sie wird mit einem Heliumbadkryostaten gekühlt, welcher aus einem inneren und einem äußeren Tank besteht. Der innere Tank wird mit flüssigem Helium gefüllt, sodass eine Temperatur von 4 K in der STM-Kammer erreicht werden kann. Zur Verbesserung der Isolierung gegenüber dem Labor wird der äußere Tank mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Gleichzeitig dienen die

¹Scanning Tunneling Microscope, kurz: STM

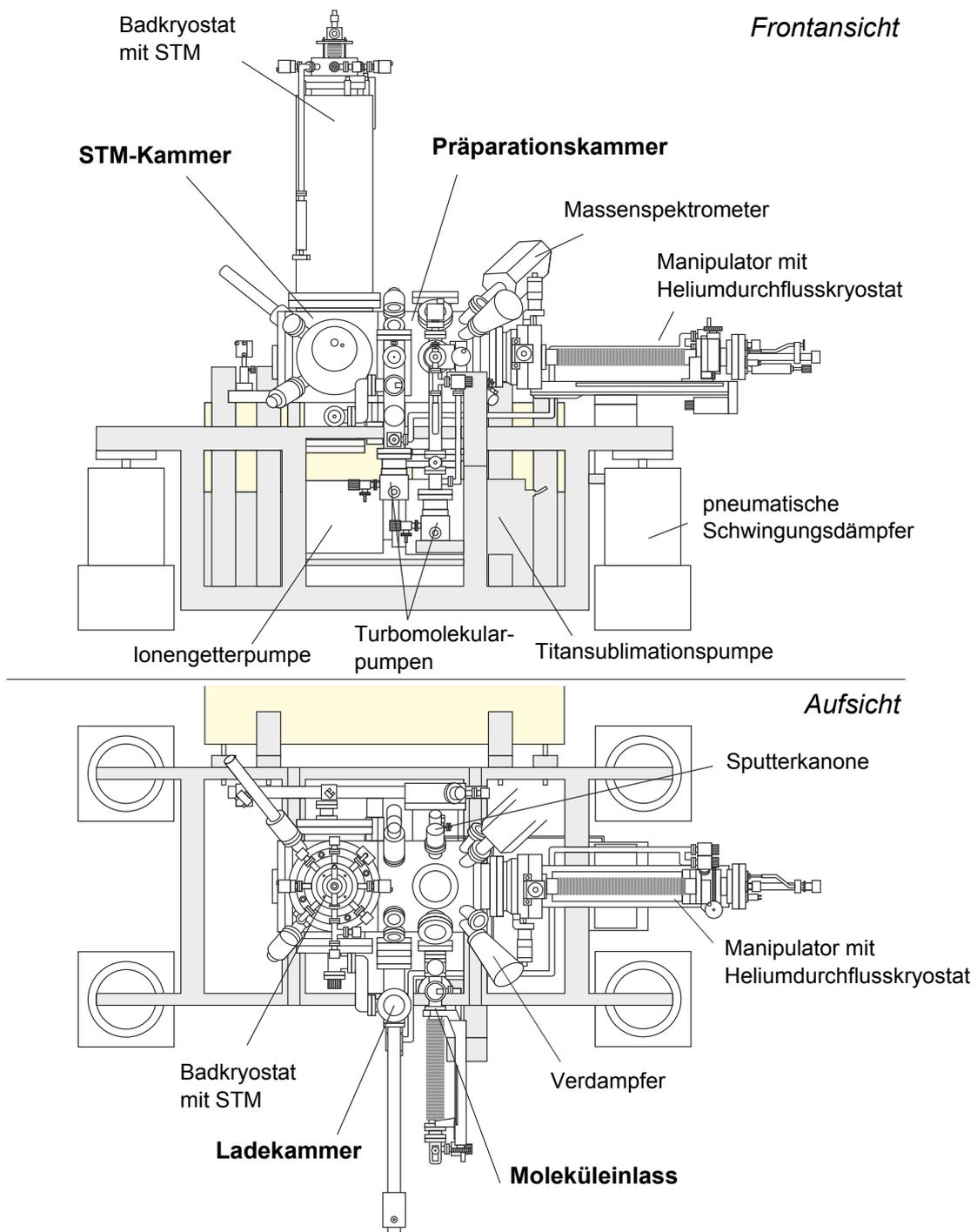


Abbildung 1: Zeichnung der UHV-Anlage in der Frontansicht (oben) und Aufsicht (unten) [14]

Kaltschilde des Badkryostaten als Kryopumpe.

Der Messkopf ist zur Schwingungsdämpfung an Federn aufgehängt. Zusätzlich ist die gesamte Apparatur auf pneumatischen Schwingungsdämpfern gelagert. Die Spitze ist an einer Halterplatte befestigt, die mittels drei Röhrenpiezos in die drei Raumrichtungen bewegt werden kann. Durch Anlegen einer Spannung ändern sich die räumlichen Dimensionen eines piezoelektrischen Elements, da sich die räumlich getrennten Ladungen in einer Piezokeramik asymmetrisch ausrichten und den Kristall verzerren.

2.2 STM-Messeinheit

In diesem Abschnitt soll das Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops [16] beschrieben werden. Bei der Methode der Rastertunnelmikroskopie wird der quantenmechanische Tunneleffekt unter anderem zur Untersuchung elektronischer Strukturen von leitenden Oberflächen ausgenutzt.

Das STM besteht aus zwei leitenden Elektroden, welche durch einen sehr kleinen Abstand ($\leq 0,1 \text{ nm}$) voneinander getrennt sind. Die eine Elektrode ist eine extrem scharfe Spitze aus Wolfram, die andere die zu untersuchende Probe. Durch Anlegen einer Spannung V_T zwischen Spitze und Probenoberfläche wird das Fermienergielevel der einen Elektrode gegenüber der anderen herabgesetzt. Elektronen der Zustände mit Energie zwischen E_F^P und $E_F^P + eV_T$ können aufgrund des Tunneleffekts die Potentialbarriere überwinden und freie Zustände der anderen Elektrode besetzen (Beispiel: Elektronen tunneln von der Spitze in die Probe, siehe Abbildung 2) und generieren einen Tunnelstrom I_T .

Die Stärke des Tunnelstroms I_T nimmt exponentiell mit dem Abstand d zwischen Spitze und Probenoberfläche ab: $I_T \propto \exp(-d)$. Mithilfe von Piezoelementen wird die Oberfläche zeilenweise mit der Spitze abgetastet.

Im *Modus konstanter Höhe* wird die Höhenposition der Spitze während der Bewegung über die Oberfläche konstant gehalten. Aufgrund der Probenstruktur ändert sich dabei der Abstand zwischen Spitze und Probe und somit auch der Tunnelstrom. Aus der aufgenommenen Tunnelstromänderung kann ein Oberflächenbild gewonnen werden. Bei dieser Messmethode besteht eine erhöhte Gefahr einer Kollision von Spitze und Probe.

Deshalb wird gewöhnlich der *Modus konstanter Stroms* verwendet (s. Abb. 3). Hierbei wird die Messspitze mit Hilfe eines Regelkreises so nachgestellt, dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Die Steuerung der Spitzenposition gibt Aufschluss über das Höhenprofil der Oberfläche. Allerdings hängt der Tunnelstrom nicht nur von der geometrischen Oberflächentopografie ab, sondern wird auch von der elektronischen Struktur beeinflusst. Die aufgenommenen STM-Bilder zeigen eine Faltung von Topographie und lokaler Zustandsdichte, daher sind alle gemessenen Höhen immer scheinbare Höhen. Auf den STM-Bildern werden große scheinbare Höhen hell und kleinere dunkler dargestellt.

2.3 Metallverdampfer

In diesem Abschnitt wird der zur Probenpräparation notwendige Verdampfer vorgestellt, den ich für meine Messungen vorbereitet habe. Um eine sehr geringe Menge Metall auf

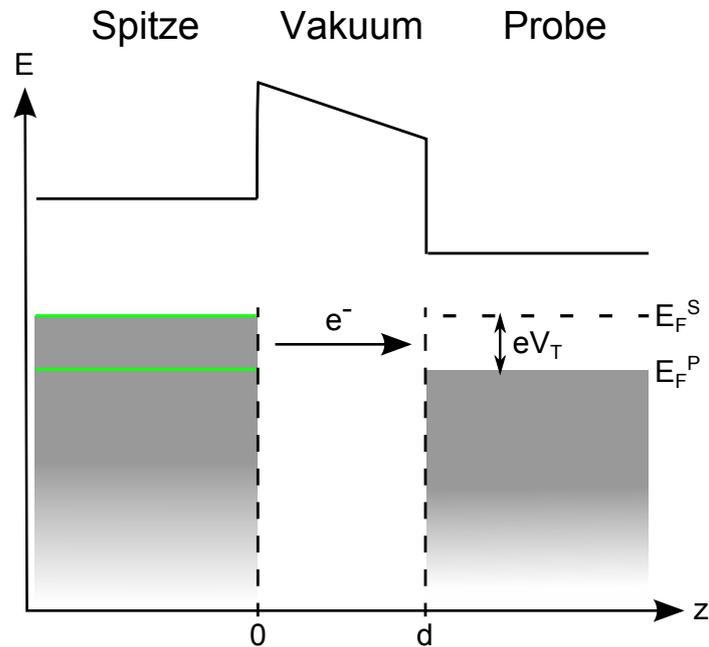


Abbildung 2: oben: Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe
 unten: Schematische Darstellung des elastischen Tunnelprozesses von der Spitze in die leitende Probe

die Probenoberfläche zu bringen, soll ein Verdampfer ähnlicher Bauart wie in Abbildung 4 [18] verwendet werden. Der Verdampfer hat drei Verdampferquellen. Jede dieser Quellen besteht aus einer Wolframglühwendel, welche das zu verdampfende Metall umgibt, und einer Keramikabschirmung (s. Abb. 4).

Für das Filament wird Wolframdraht verwendet, sodass es aufgrund des hohen Schmelzpunkts von Wolfram erhitzt werden kann ohne auszugasen oder zu schmelzen. Die Keramik hält ebenfalls hohen Temperaturen stand. Allerdings muss das Keramikrohr vor dem Einbau in die Apparatur durch Erhitzen in einer Brennerflamme ausgeglüht werden, sodass bei der späteren Probenpräparation keine Verunreinigungen mehr ausgasen.

In die Filamentwindungen wird ein Stück von hochreinem Metallstabmaterial gesteckt. Das Metallstück soll angeschmolzen werden und sich mit der Wolframglühwendel verbinden. Dazu wird im Vakuum eine Spannung an das Filament gelegt und durch Stromfluss erwärmt. Dann wird der Strom erhöht bis das Filament glüht und der Metallstab anfängt zu schmelzen. Wenn das Filament benetzt ist, wird der Strom sofort ausgeschaltet, damit das Material nicht wegtropft oder verdampft.

Zur Probenpräparation wird der Verdampfer am Moleküleinlass installiert (s. Abb. 1). Dabei wird das Metall ähnlich wie beim Anschmelzen durch Stromfluss durch das Filament



Abbildung 3: Schema des Modus konstanten Stroms (aus [17])

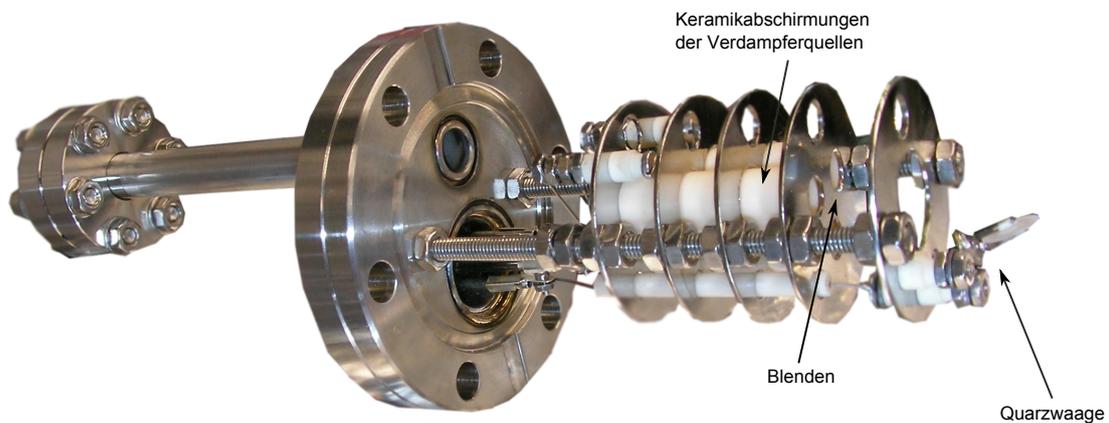


Abbildung 4: Metallverdampfer zur Probenpräparation [18]

aufgeheizt. Dafür werden aber geringere Stromstärken benötigt, da das Metall nun mit dem Filament einen besseren Kontakt hat und nur wenig Material verdampft werden muss. Das sublimierte Metall breitet sich aufgrund der Keramikabschirmung gerichtet aus. Desweiteren wird der Strahl aus Metallatomen durch Blenden (s. Abb. 4) geformt. Die Probe wird so vor dem Metallverdampfer platziert, dass der Metallatomstrahl auf die Probe gerichtet ist.

Die Aufdampftrate kann über die Heizung des Metalls, also den Stromfluss durch das Filament, beeinflusst werden. Ein Maß für die verdampfte Metallmenge kann über eine Quarzwaage wie in Abbildung 4 erhalten werden. Ein zwischen Verdampferquellen und Probe angebrachter Schwingquarz wird mittels eines Sägezahnsignals zum Schwingen angeregt. Wenn sich verdampfte Metallatome auf dem Schwingquarz anlagern, verändert sich seine Masse und somit seine Eigenfrequenz. Diese Frequenzänderung ist proportional zur Aufdampftrate.

Aus technischen Gründen kommt der hier beschriebene Metallverdampfer mit Widerstands-

heizung bei der Präparation nicht zum Einsatz, stattdessen findet ein kommerzieller Verdampfer mit Elektronenstrahlheizung Verwendung.

3 System: Cu auf Ag(100)

In diesem Kapitel wird das untersuchte System Cu auf Ag(100) vorgestellt. Zunächst gibt es eine Beschreibung der Kristallstruktur von Silber und Kupfer. Nach Angabe der Präparation folgt eine nähere Betrachtung der Dynamik des Systems.

3.1 Silber und Kupfer

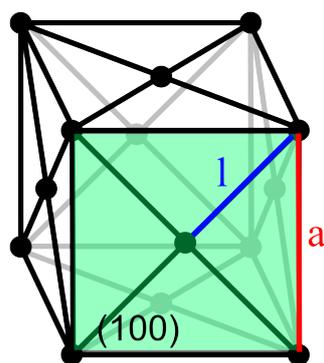


Abbildung 5: Schematische Skizze einer fcc-Einheitszelle

Gitterkonstante a , Oberflächengitterkonstante l , grün: (100)-Oberfläche

aus: Daniel Mayer, DrBob, Wikimedia Commons, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic-face-centered.svg>,
GNU-Lizenz für freie Dokumentation

Silber und Kupfer kristallisieren beide in einem kubisch-flächenzentrierten (face centred cubic, kurz: fcc) Kristallgitter. In Abbildung 5 ist eine schematische Darstellung einer fcc-Einheitszelle² zu sehen. Die Gitterkonstante von Silber beträgt $a_{\text{Ag}} = 407,6 \text{ pm}$ und die von Kupfer $a_{\text{Cu}} = 361,5 \text{ pm}$. Daraus ergibt sich bei der Deposition von Cu auf Ag eine Gitterfehlانpassung von 13%, welche eine hohe Spannung an der Grenzfläche von Silber und Kupfer verursacht.

Die bei dieser Arbeit verwendete Silberprobe ist so geschnitten, dass sie eine Ag(100)-Oberfläche (blaue Markierung in Abbildung 5) besitzt. Diese Oberfläche hat eine quadratische Symmetrie und die Oberflächengitterkonstante gibt den Abstand zu den nächsten Nachbarn an: $l_{\text{Ag}} = \frac{1}{\sqrt{2}}a_{\text{Ag}} = 288,2 \text{ pm}$.

3.2 Präparation

Die Ag(100)-Probe wird durch Zyklen von Ionenstrahlätzen und Heizen gereinigt wie in Tabelle 1 beschrieben. Dazu werden Argonionen auf die Oberfläche geschossen, sodass die obersten Kristalllagen und Verunreinigungen abgetragen werden. Durch Ausheizen werden

²Die fcc-Einheitszelle hat die Form eines Würfels, auf welchem auf den Ecken und mittig auf den Würfelflächen die Atome angeordnet sind.

dabei entstehende Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche geglättet.

Es wird Kupfer bei 25 °C mit einer Aufdampftrate von 0,012 ML/min auf die Ag(100)-

Präparation	Dauer (min)
Ar ⁺ @1,3 keV	60
Heizen 630 °C	6
Ar ⁺ @1,3 keV	3
Heizen 530 °C	1,5

Tabelle 1: Präparationen zur Reinigung der Ag(100)-Oberfläche

Probe aufgebracht und letztendlich eine Bedeckung von 0,018 ML erreicht. Anschließend wird die Probe noch zehn Minuten bei 25 °C gehalten und dann auf 5 K eingekühlt.

3.3 Cu auf Ag(100)

Nach einer kurzen Beschreibung von STM-Bildern der angegebenen Präparation folgt eine Darstellung der grundlegenden Diffusionsmechanismen auf der Terrasse beim System Cu auf Ag(100). Schließlich wird die Inseldynamik vorgestellt.

Wie auf Abbildung 6 zu sehen, wechseln sich schmale Stufen mit breiteren Terrassen unterschiedlicher Größe ab. Die Stufenkanten verlaufen meistens nicht parallel. Auf der Oberfläche befinden sich Inseln quadratischer Form und monoatomarer Höhe. In Abbildung 7 sind Inseln in verschiedenen Größen zu sehen. Bei einigen Inseln ist eine interne Struktur erkennbar, es gibt also innerhalb der Inseln Bereiche mit unterschiedlichen scheinbaren Höhen. Auf den Ag(100)-Terrassen sind Vertiefungen monoatomarer Größe wie in Abbildung 8 zu erkennen. Dabei handelt es sich um einlegierte Kupferatome [19].

Für die Legierungsbildung sind Diffusionsprozesse verantwortlich. Diese werden im Folgenden erläutert. Adatome können über den sogenannten Hoppingmechanismus diffundieren, aber auch Austauschprozesse sind möglich.

Bei der Diffusion eines Adatoms über Hopping [20–22] diffundiert ein Adatom über die Oberfläche von einem zum nächsten Gleichgewichtszustand. Energetisch günstig ist die Adsorption auf den vierfach koordinierten Muldenplätzen. Ein auf der Ag(100)-Oberfläche in einem vierfach koordinierten Muldenplatz adsorbiertes Atom bewegt sich über einen zweifach koordinierten Brückenplatz zu einem benachbarten Muldenplatz. Dabei muss das Adatom die Potentialbarriere zwischen den Bindungsstellen überwinden. Hoppingbewegungen finden entlang der [110]-artigen Richtungen statt.

Die Diffusion von Adatomen mittels eines Austauschmechanismus auf fcc(100)-Oberflächen wird im Folgenden erklärt [20]. Ein Adatom, welches sich in einem vierfach koordinierten Muldenplatz befindet, bewegt sich nach unten in Richtung eines Oberflächenatoms. Gleichzeitig bewegt sich dieses Oberflächenatom nach oben aus seinem Gitterplatz heraus. Am

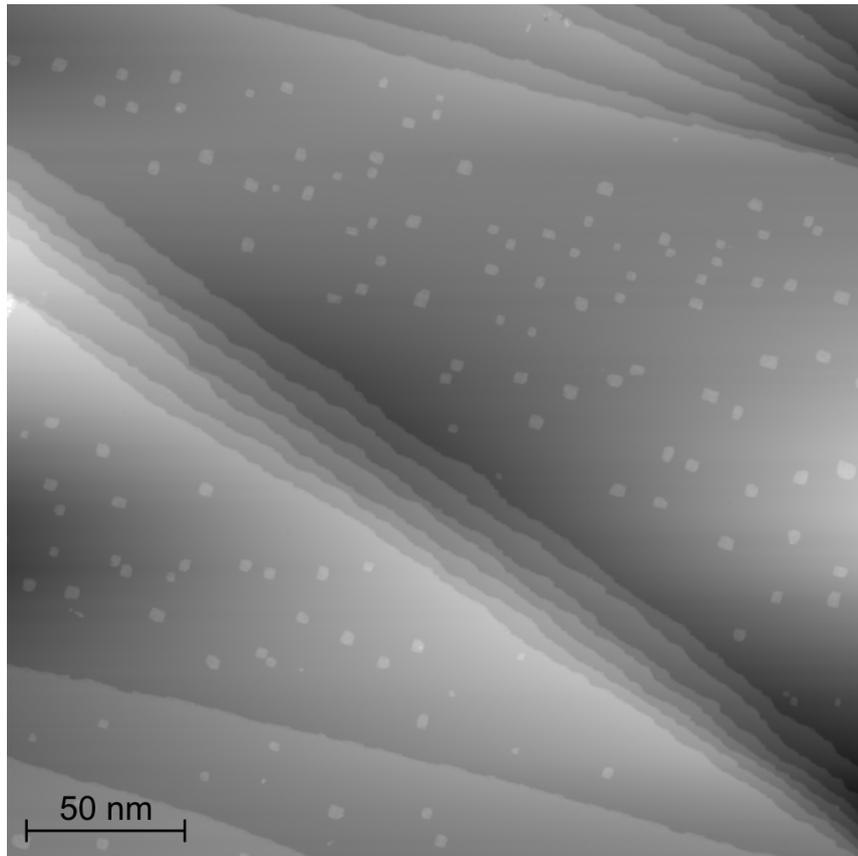


Abbildung 6: Übersichtsbild der Ag(100)-Oberfläche nach Cu-Deposition (0,018 ML) (0,05 V 0,11 nA)

Sattelpunkt dieses Übergangs befinden sich sowohl das Adatom als auch das Substratatom über der obersten Kristalllage, darunter ist eine Leerstelle. Die beiden Atome haben eine identische Bindungskonfiguration. Die Verschiebung ist beendet, wenn das ursprüngliche Adatom die durch das Substratatom geschaffene Lücke ausfüllt und das Substratatom ein Adatom im gegenüberliegenden Muldenplatz wird. Solche Verschiebungen geschehen entlang [100]-artiger Richtungen.

Mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden Diffusionsbarrieren auf Ag(100)-Terrassen für Kupferadatom berechnet [22]. Daraus geht hervor, dass für Kupfer auf der Terrasse die Austauschdiffusion bevorzugt ist.

Mit schneller Rastertunnelmikroskopie und Dichtefunktionaltheorie wurden Diffusion und Zerfall von Cu- und legierten Cu/Ag-Inseln untersucht, dabei werden die folgenden Ergebnisse deutlich [19]:

Über einer Größe von 7 nm^2 sind die Inseln aus einer Cu/Ag-Legierung zusammengesetzt, Kupfer und Silber sind etwa im Verhältnis 1:1 enthalten (Inseltyp I). Unter einer Inselgröße von 4 nm^2 bestehen die Inseln nur aus Cu-Atomen (Inseltyp II). Im Übergangsbereich zwi-

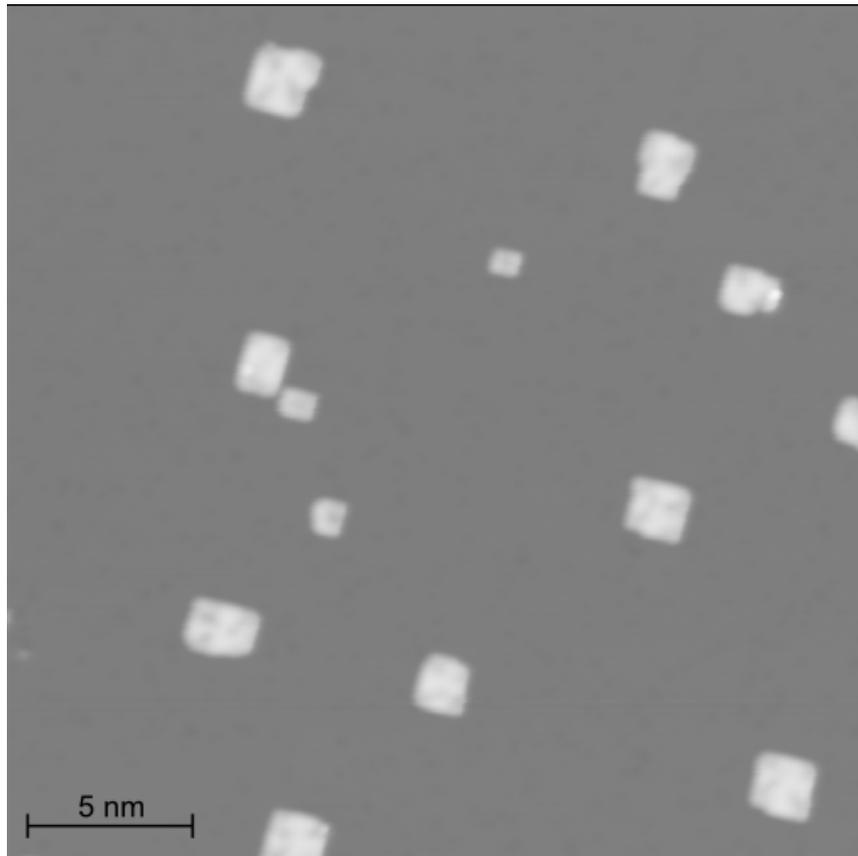


Abbildung 7: Quadratische Inseln auf Ag(100)
(0,05 V 0,11 nA)

schen 4 nm^2 und 7 nm^2 findet eine größenabhängige Entlegierung der Inseln statt, sodass in größeren Inseln ein höherer Silberanteil enthalten ist.

Die Inselarten unterscheiden sich in ihrer inneren Struktur. Bei Inseln des Typ II ist keine innere Struktur sichtbar wie in Abbildung 9 unten [19] zu erkennen. Hingegen haben Inseln des Typ I Bereiche mit unterschiedlichen scheinbaren Höhen.

In Abbildung 9 oben [19] ist die maximale (graue Kreise) und minimale (schwarze Quadrate) Inselhöhe h gegen die Inselfläche A aufgetragen. Inseln des Typ II besitzen eine verhältnismäßig einheitliche Höhe zwischen 130 pm und 140 pm. Im Übergangsbereich steigen die Inselhöhen an, dabei nimmt die maximale Inselhöhe stärker zu. Beim Inseltyp I ist der Unterschied zwischen den Inselhöhen größer. Die maximale Inselhöhe liegt bei etwa 200 pm, dies entspricht in etwa der Höhe einer Silberstufenkante. Die minimale Höhe ist 150 pm ähnlich wie beim Inseltyp II (reine Kupferinseln).

Damit lässt sich auf die Zusammensetzung der Inseln rückschließen. Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) legen nahe, dass die Legierung der Inseln aus dem Austauschdiffusionsmechanismus von Cu-Atomen auf Ag(100) resultiert [22].

Die Inseltypen unterscheiden sich auch in ihrem Diffusions- und Zerfallsverhalten. Anwen-

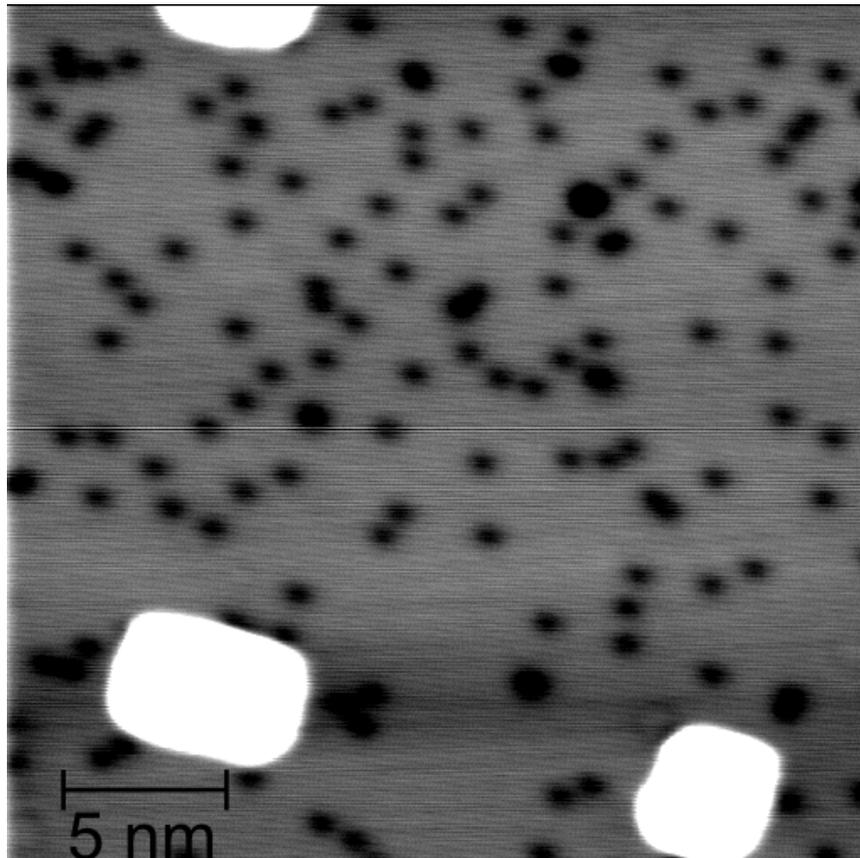


Abbildung 8: In die Ag(100)-Oberfläche einlegierte Cu-Atome
(0,05 V 0,11 nA)

dung der Standardtheorie (Mean-Field-Theorie, Klassische Theorie der Clusterreifung) auf die experimentellen Ergebnisse deutet darauf hin, dass die Inseldynamik von Inseln des Typ I auf der unabhängigen Bewegung einzelner Atome beruht. Die zugrunde liegenden Mechanismen der Diffusion sind eine Kombination von Kantendiffusion und Terrassendiffusion. Im Gegensatz dazu ist die Diffusion reiner Kupferinseln schneller und der Zerfall langsamer als nach Standardtheorie vorhergesagt.

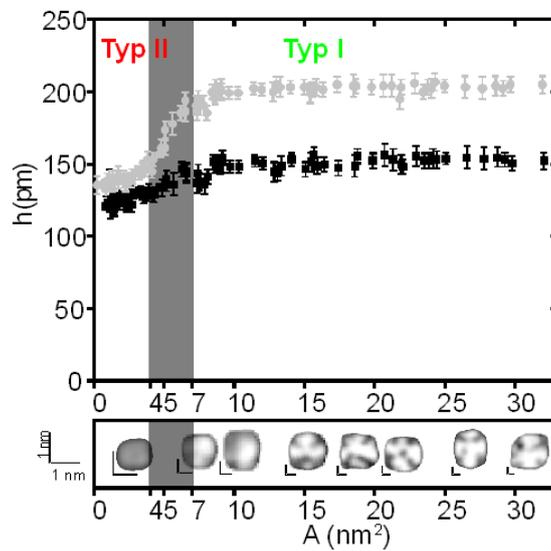


Abbildung 9: oben: Maximale (graue Kreise) und minimale (schwarze Quadrate) Inselhöhe h gegen die Inselfläche A
 unten: Charakteristische STM-Bilder für verschiedene Inselflächen (alle Bilder: 40 pA, 250 mV, 5 K) [19]

4 Inseln und Einlegierungen auf Ag(100)

Dieses Kapitel stellt die Inselgrößenverteilung für verschiedene Terrassenbreitenklassen vor. Beobachtete Besonderheiten werden in weiteren detaillierten Graphen veranschaulicht. Danach folgen mögliche physikalische Schlussfolgerungen und deren Diskussion anhand der Messdaten sowie der vorhandenen wissenschaftlichen Literatur.

4.1 Terrassenbreitenklassifizierung

Bevor die Inselgrößenverteilung für verschiedene Terrassenbreitenklassen analysiert werden kann, müssen einige Vorarbeiten erfolgen. Eine Größenverteilung ist nur dann aussagekräftig, wenn sie einer Normierung unterliegt. Daher muss zunächst in einer Testauswertung eine Klassifizierung gefunden werden, die die Terrassenbreiten in interessanten Bereichen klein genug wählt, um Besonderheiten in der Inselgrößenverteilung nach Terrassenbreiten differenzieren zu können. Jedoch sollte sie groß genug sein, um genügend Messwerte in einem hinreichend großen Vertrauensniveau einzuschließen. Allerdings sind die Stufenkanten meistens nicht parallel, sodass die Terrassenbreite variiert. Vorwiegend verlaufen die Stufenkanten kontinuierlich von einer größeren Breite zu einer kleineren zusammen (s. Abb. 10). Dabei laufen verschiedene Terrassen unterschiedlich stark zusammen.

Zur Einteilung von Terrassenbreitenklassen wird zunächst eine Testauswertung der aufgenommenen STM-Bilder durchgeführt. Auf Abbildung 10 ist eine schematische Skizze dieser Testauswertung zu sehen. Dazu werden die Inselfläche (rote Quadrate) und die dazugehörige Terrassenbreite (blaue Klammer) am Ort der Insel ausgemessen. Dabei werden etwas mehr als 250 Inseln auf Terrassen unterschiedlicher Breitenbereiche vermessen, so dass das gesamte Terrassenbreitenspektrum weitestgehend abgedeckt wird.

Die Terrassenbreiten werden mithilfe der Höhenanalyse-Funktion des STMAFM 3.0-Programms der Firma Createc bestimmt. Die Höhenanalysefunktion (als grüne Linie markiert) wird so angewendet, dass das Höhenprofil mittig durch die Insel verläuft und dass der Abstand zwischen den Stufenkanten mit der Insel auf der Verbindungsgeraden minimal ist. In dem Höhenprofil wird die Terrassenbreite jeweils zwischen den halben Höhen der beiden Anstiege gemessen.

Die Inselflächen werden mit der Inselflächenfunktion des STMAFM-Analyseprogramms bestimmt. Da Inselflächen, die kleiner als etwa 1 nm^2 sind, nicht mit dieser Inselflächenfunktion erfasst werden können, werden solche Inselflächen unter Annahme einer Kreisfläche und Messung des Durchmessers (dazu Höhenanalyse als rote Linie markiert) bestimmt. Eine Kreisfläche wird angenommen, da die quadratische Inselform aufgrund der Auflösung der Übersichtsbilder bei solch kleinen Flächen nicht zu erkennen ist. Der Inseldurchmesser wird parallel zur Terrassenbreitenmessung mit einem Höhenprofil bestimmt, indem die volle Halbwertsbreite im Höhenprofil gemessen wird.

Vorläufig werden die Terrassenbreitenbereiche nach ähnlichen Inselanzahlen eingeteilt und die Inselflächen in Histogrammen dargestellt (s. Abb. 11). Es ist jeweils die Inselanzahl gegen die Inselfläche aufgetragen. Zum Vergleich der Inselflächenverteilungen werden gleiche

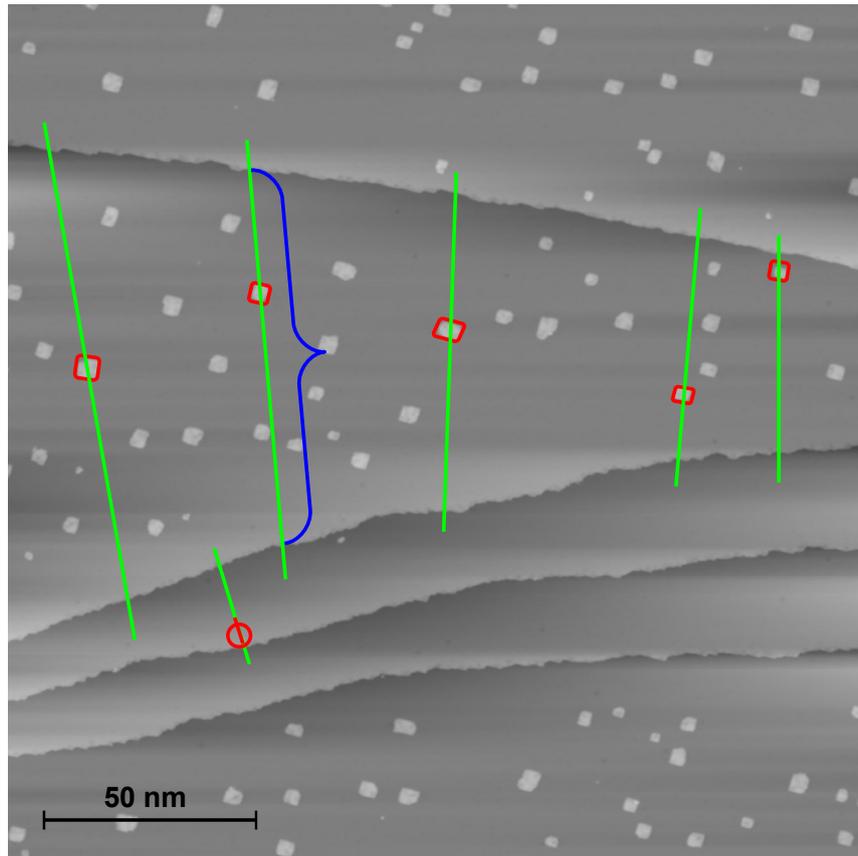


Abbildung 10: *Schematische Skizze der Testauswertung*

Rote Quadrate: Inseln, rote Linie: für Inseldurchmesser, grüne Linien mit blauer Klammer: zur Terrassenbreitenbestimmung (0,05 V 0,11 nA)

Skalen und äquidistante Balken verwendet.

Deutlich sichtbar ist eine Veränderung der Häufigkeitsfunktion zwischen den ersten beiden Terrassenklassen. Je kleiner die Inselnfläche, desto größer ist deren Häufigkeit auf Terrassenbreiten zwischen 7,5 nm und 35 nm wie in Abbildung 11a zu sehen. Diese Verteilung entwickelt sich hin zu einem Maximum, welches sich bei fortschreitender Terrassenbreite etwa zwischen 8 nm^2 und 12 nm^2 einpendelt (siehe Abbildungen 11b-e). Im Folgenden soll die Terrassenbreitengrenze, bei welcher sich die Verteilungsstruktur ändert, genauer herausgefunden werden. Dazu werden die Messdaten in kleinere Mengen, also feinere Terrassenbreitenklassen unterteilt. Dadurch verschieben sich die Grenzen der Terrassenbreitenklassen. Es wird dann wieder untersucht, in welchem Terrassenbreitenbereich sich die Verteilungsstruktur ändert. Dieser Bereich kann dann ebenso feiner unterteilt werden. So nähert man sich iterativ an den Grenzwert an. Es ergibt sich, dass sich die Struktur der Verteilung bei einer Terrassenbreite zwischen 30 nm und 35 nm ändert. Als Terrassenbreitengrenze wird 33 nm gewählt.

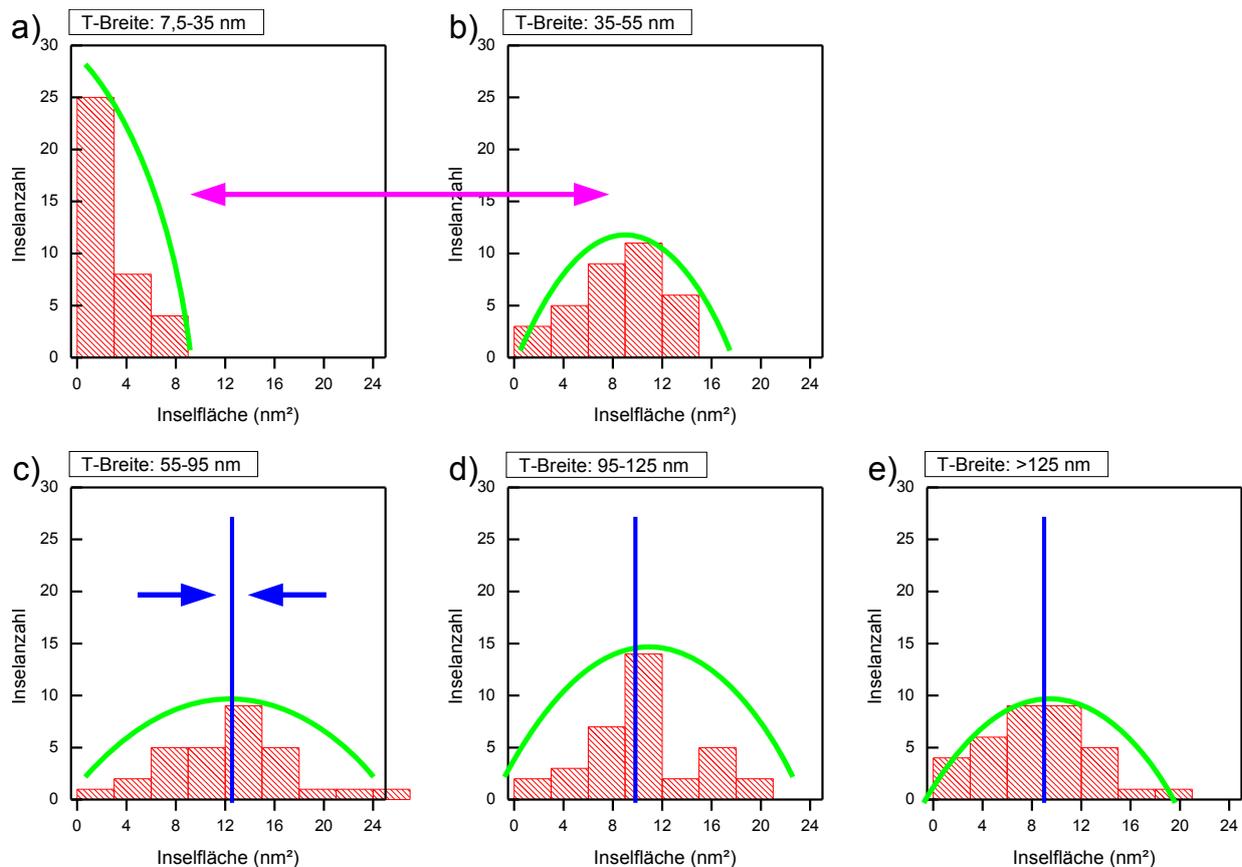


Abbildung 11: Histogramme der Inseln für verschiedene Terrassenbreitenbereiche bei der Testauswertung

Im Terrassenbreitenbereich über 55 nm ändert sich, wie in den Abbildungen 11c-e zu sehen, die Verteilungsstruktur der Inseln prinzipiell nicht. Möglicherweise verschiebt sich aber das Maximum bei einer Inselnfläche um 10 nm^2 zu einer kleineren oder größeren Inselnfläche mit der Terrassenbreite.

4.2 Auswertverfahren

Nach der Einteilung der Terrassenbreitenklassen werden 784 Inseln ausgewertet. In Tabelle 2 sind die endgültige Einteilung der Terrassenbreitenklassen und die zu jeder Klasse ausgewertete Inselanzahl aufgelistet. Überdies zeigt Abbildung 12 eine schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Auswertung der Inseln.

4.2.1 Charakterisierung der Inseln

Es wird die Inselnfläche (rote Quadrate) mit der Inselnflächenfunktion des Analyseprogramms von Craetec ermittelt. Inseln werden nur als Inseln gezählt, wenn sie nicht direkt an die

Terrassenbreitenklassen (nm)	Inselanzahl
12-33	22
33-50	96
50-65	150
65-80	87
80-100	147
100-120	76
120-160	80
160-190	62
>190	64

Tabelle 2: Endgültige Terrassenbreitenklassen und die zugehörige gesamte Inselanzahl

Kanten angelagert sind. Die Auflösungsgrenze der STM-Bilder liegt bei 0,26 nm pro Pixel. Eine Insel sollte mindestens aus etwa zehn Atomen bestehen, sonst ist eher von einem Cluster die Rede. Die Fläche von zehn Kupferatomen aus der Kupfergitterkonstante berechnet entspricht $4,4 \times 4,4$ Pixeln. Deshalb wird als Mindestinselgröße 5×5 Pixel gewählt. Das entspricht einer Inselfläche von $1,71 \text{ nm}^2$, die aufgelöst werden kann.

Außerdem werden die zu einer Insel gehörige Terrassenbreite (blaue Klammer) und der Inselabstand (hellblaue Klammer) zu den Kanten mithilfe einer Höhenanalyse (grüne Linien) bestimmt. Wie schon in Kapitel 4.1 beschrieben wird dazu die Höhenanalysefunktion so mittig durch die Insel gelegt, dass der Abstand zwischen den Stufenkanten mit der Insel auf der Verbindungsgeraden minimal wird. Die Terrassenbreite wird in diesem Höhenprofil mittig vom einen zum anderen Höhenübergang ausgemessen. Der Inselabstand zur Kante wird von der Mitte des Höhenübergangs zur Inselmitte gemessen.

4.2.2 Bestimmung der Terrassenfläche

Desweiteren wird die Terrassenfläche ermittelt. Aufgrund der nicht parallelen Stufenkanten wird bei der Terrassenflächenbestimmung von einem Trapez ausgegangen. Die Fläche eines Trapezes berechnet sich nach der Formel $A_{\text{Trapez}} = \frac{a+c}{2} \cdot h$. Wie in Abbildung 12 zu sehen, wird die Trapezfläche begrenzt durch die beiden Stufenkanten (orange) und zwei Terrassenbreiten (violett). Dabei werden die Stufenkanten als Gerade angenommen.

Zur Terrassenflächenbestimmung wird ein Hilfsgitter benutzt (s.Abb. 12). Das Gitter wird so über die Terrasse gelegt, dass die eine Begrenzung des Flächenstücks a dem minimalen Abstand zwischen den Stufenkanten entspricht. Die andere Grenze c ist dazu parallel. Diese Seitenlängen a und c des Trapezes werden auf den Gitterlinien mit der Höhenanalysefunktion ausgemessen (Länge zwischen den Mitten der Höhenübergänge). Die Höhe h des Trapezes ergibt sich über die Gitterkonstante des Hilfsgitters.

Terrassenbreiten innerhalb eines ausgemessenen Flächenstücks sollten in einer Terrassenbreitenklasse liegen. Sonst muss die Fläche aufgeteilt werden. Zur Vermessung unterschied-

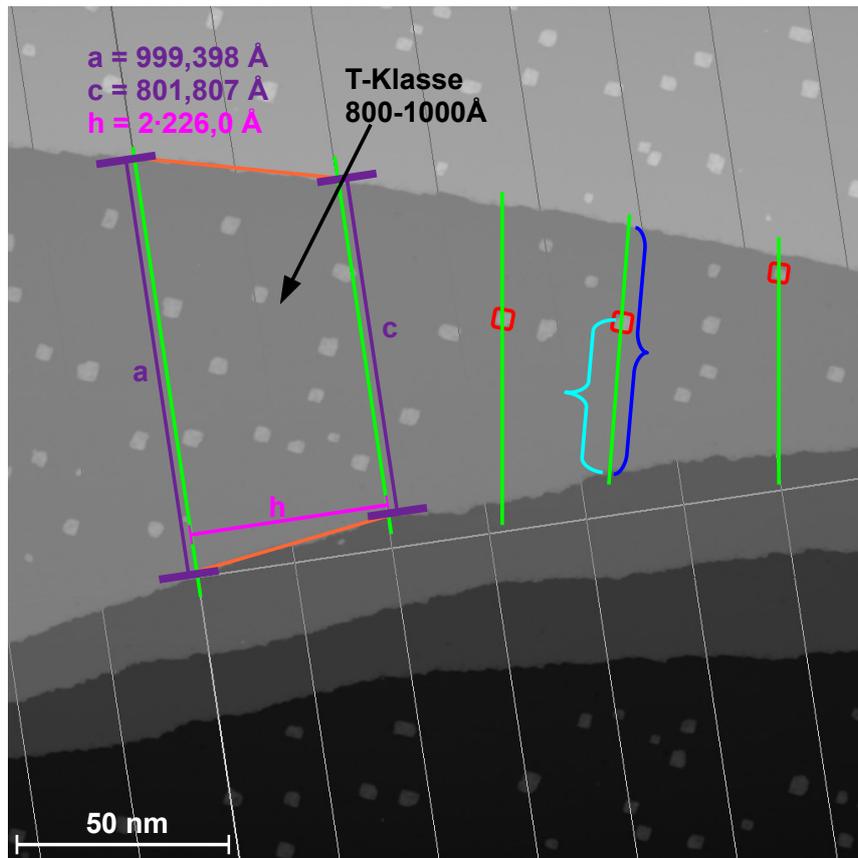


Abbildung 12: *Schematische Skizze des Auswertungsverfahrens*

Rote Quadrate: Inseln, grüne Linien: Anwendung eines Höhenprofils, blaue Klammer: Terrassenbreite, hellblaue Klammer: Abstand zur Kante, violett: parallele Seiten der Trapezfläche, pink: Höhe des Trapezes
(0,05 V 0,11 nA)

licher aufeinanderfolgender Terrassenbreitenklassen muss der Aufpunkt des Hilfsgitters auf den Schnittpunkt von der nächsten Terrassenbreitengrenze und der Stufenkante verschoben werden. Das Gitter kann dann so rotiert werden, dass die Terrassenbreite wieder minimal ist. Es wird so rotiert, dass keine Terrassenfläche doppelt gezählt wird, allerdings wird etwas Fläche weggelassen, darauf darf sich keine Insel befinden. Inseln, die auf der Grenze zwischen zwei Terrassenbreitenklassen liegen, werden zu der Klasse gezählt, auf der der überwiegende Teil der Insel liegt.

Bei unregelmäßigem Stufenverlauf werden gegebenenfalls mehrere Trapeze zur Terrassenflächenermittlung benutzt. Bei sehr schmalen Terrassen, bei denen die Stufenkanten annähernd parallel verlaufen, ist die Abweichung von einer Trapezfläche zu einer Rechteckfläche gering. In solchen Fällen ist es einfacher, die Terrassenfläche mit Rechtecken zu bestimmen. Dazu werden die Seitenlängen eines Rechtecks über die Gitterkonstanten des

Hilfsgitters ermittelt. Das Hilfsgitter wird so über der Terrasse ausgerichtet, dass die Gitterlinien etwa mittig zwischen maximaler und minimaler Breite auf den Stufenkanten liegen, sodass sich überstehende und fehlende Flächenanteile bezüglich des Rechtecks ungefähr ausgleichen.

4.3 Fehlerbetrachtung

4.3.1 Fehler bei der Inselflächenbestimmung

Die Inselflächenfunktion gibt bei identischer Ebenenkorrektur, gleichem Kontrastverhältnis und Zoom bei mehrmaliger Bestimmung der Inselfläche unterschiedliche Werte aus. Also wird der Fehler bei der Inselflächenbestimmung ermittelt, ohne diese drei Parameter zu verändern. Die Fläche einer Insel wird zehnmal mit der Inselflächenfunktion bestimmt. Aus diesen Messwerten werden der arithmische Mittelwert und die empirische Standardabweichung berechnet. Damit ergibt sich der relative Fehler. Dieses Verfahren wird stichprobenartig auf mehrere Inseln unterschiedlicher Größe angewendet. Der Fehler liegt bei 3 %.

4.3.2 Fehler bei der Längenmessung

Bei der Messung von Längen entlang eines Höhenprofils kann ein Fehler durch das Legen des selbigen auftreten. Zudem ist die Messgenauigkeit durch die Auflösung im Höhenprofil begrenzt. Zur Fehlerbestimmung wird zehnmal die Breite einer Terrasse an der Stelle einer Insel bestimmt, sodass Mittelwert und Standardabweichung gebildet werden können. Jedesmal wird die Höhenanalyse neu gelegt und vermessen, während Ebenenkorrektur, Zoom und Kontrastverhältnis beibehalten werden. Dieser Prozess wird für mehrere Terrassenbreiten durchgeführt. Es ergibt sich dabei ein Fehler von 0,6 % im Mittel.

4.3.3 Fehler bei der Terrassenflächenbestimmung

Die Terrassenflächenbestimmung kann durch einen variierenden Winkel des Hilfsgitters zur Stufenkante und das Ziehen und Ausmessen eines Höhenprofils beeinflusst werden. Desweiteren sind die Auflösung des Höhenprofils und die Genauigkeit der Gitterkonstante des Hilfsgitters begrenzt. Mehrmals wird die Terrassenfläche, welche zu einer ganzen Terrassenbreitenklasse gehört, komplett neu bestimmt. Dabei bleiben wie auch schon bei den anderen Fehlerbestimmungen die Ebenenkorrektur, der Zoom und das Kontrastverhältnis unverändert. Dies wird für verschiedene Terrassenbreitenklassen durchgeführt. Der Fehler beträgt im Mittel 2 %.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Inselgrößenverteilungen

Nach der im vorigen Kapitel erstellten Terrassenbreitenklassifizierung können nun die Inselgrößenverteilungen normiert auf die jeweils ausgewertete Terrassenfläche als dreidimensionales Histogramm dargestellt werden (siehe Abbildung 13). Auf der Hochachse ist die

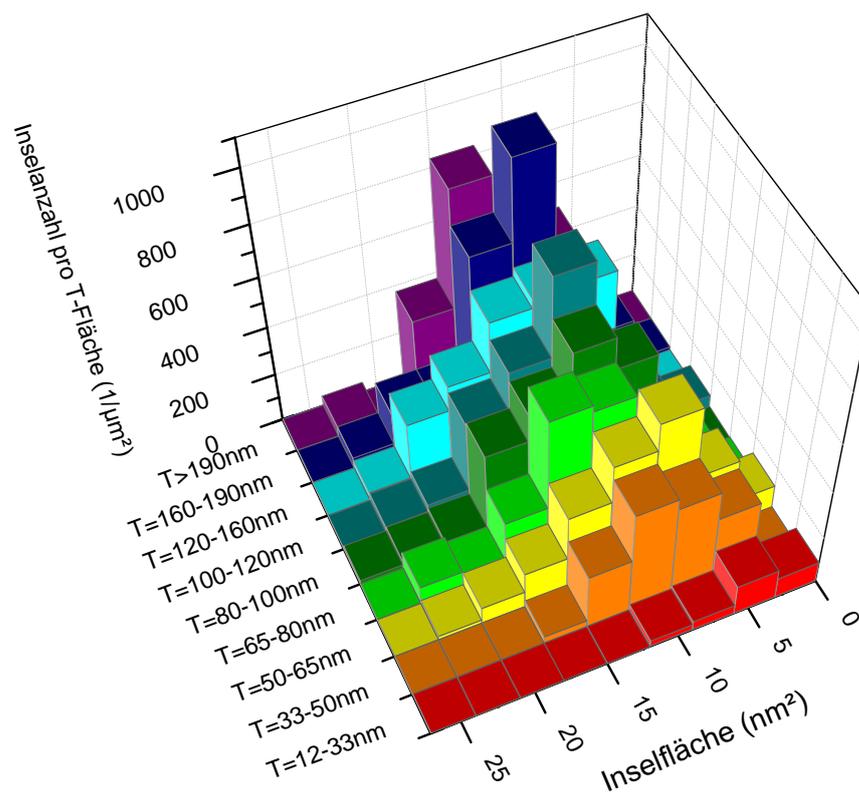


Abbildung 13: Inselflächenverteilungen für Terrassenbreitenklassen

Inselanzahl pro Terrassenfläche aufgetragen gegen die Inselfläche und die Terrassenbreitenklassen. Die Inselflächen werden in äquidistante Bereiche eingeteilt.

Für alle Terrassenbreitenklassen sind Inselflächenverteilungen mit einem Extremum zu sehen. Das Maximum der Inselflächenverteilungen verschiebt sich mit größerer Terrassenbreite tendenziell zu einer größeren Inselfläche und scheint sich etwa ab einer Terrassenbreite von 80 nm bei einer mit der Terrassenbreite konstant bleibenden Inselfläche einzupendeln. Dies soll im nächsten Abschnitt 4.4.2 verifiziert werden. Bei schmalen Terrassenbreiten ist die Inseldichte über die gesamte Inselverteilung einer Terrassenbreitenklasse hinweg eher gering. Zu breiteren Terrassen hin nimmt die Inseldichte der Verteilungsstrukturen vermutlich zu. Die Inseldichte wird in Abhängigkeit von der Inselfläche und der Terrassenbreite

noch genauer in Abschnitt 4.4.3 betrachtet.

Als untere Terrassenbreitengrenze, bei der noch Inseln auf der Terrasse vorhanden sind, lässt sich eine Terrassenbreite von etwa 6 nm durch Beobachtung der STM-Bilder feststellen. Allerdings sind die Fehler der Inselgrößenbestimmung durch die geringe Pixelzahl übermäßig groß, sodass diese Inseln bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Wegen der Auflösungsgrenze von 0,26 nm pro Pixel und der Forderung einer Mindestinselgröße von 5×5 Pixeln (entsprechend $1,71 \text{ nm}^2$) zur Messbarkeit, kann erst bei einer Terrassenbreite von ungefähr 16 nm eine Insel vermessen werden. Bei kleineren Terrassenbreiten wurden keine ausreichend großen Inseln gefunden. Zwischen 6 nm und 19 nm Terrassenbreite gibt es nur Inseln mit Flächen weniger als 4 nm^2 .

4.4.2 Mittlere Inselfläche

Wie schon oben erwähnt ist aus Abbildung 13 ersichtlich, dass sich bei allen Terrassenbreitenbereichen die Inselflächen um einen mittleren Inselflächenwert mit einer vergleichsweise hohen Inseldichte verteilen. Dieser Inselflächenwert ist nicht für alle Terrassenbreiten gleich. Es soll nun genauer untersucht werden, wie sich die mittlere Inselfläche der einzelnen Inselflächenverteilungen mit der Terrassenbreite verändert.

Für die verschiedenen Terrassenbreitenklassen werden aus allen Inselflächen einer Terrassenbreitenklasse jeweils der arithmetische Mittelwert und die Standardabweichung vom Mittelwert gebildet. Die so erhaltene mittlere Inselfläche ist in Abbildung 14 gegen die Terrassenbreite aufgetragen. Der Wert für die mittlere Inselfläche wird der Mitte der betrachteten Terrassenbreitenklasse zugeordnet.

Die mittlere Inselfläche steigt mit zunehmender Terrassenbreite zunächst an. Ab einer Terrassenbreite von größer als 65 nm ist die mittlere Inselfläche in etwa konstant und kann mit einer Geraden approximiert werden. Somit ergibt sich für diesen Terrassenbreitenbereich eine mittlere Inselfläche von $(11,12 \pm 0,53) \text{ nm}^2$.

4.4.3 Inseldichte und Terrassenbreite

Um die Entwicklung der Inselflächenverteilung mit der Terrassenbreite genauer zu untersuchen, werden die Inseldichten verschiedener Inselflächenbereiche in Abhängigkeit von der Terrassenbreite betrachtet.

Auf großen Terrassen liegt der Übergangsbereich zwischen den beiden Inseltypen (Cu und Cu/Ag) bei $4 - 7 \text{ nm}^2$ [19]. Dieser Übergangsbereich könnte sich bei kleinerer Terrassenbreite verschieben. Deshalb werden exemplarisch maximale und minimale scheinbare Inselhöhen von Inselflächen zwischen 2 nm^2 und 9 nm^2 gemessen, die sich auf Terrassen unterschiedlicher Breite befinden. Von den scheinbaren Höhen kann auf die Zusammensetzung der Inseln geschlossen werden. Die Stichproben deuten nicht daraufhin, dass sich die Inselflächengrenzen der Inseltypen auf großen und schmalen Terrassen unterscheiden. Also werden die Grenzen $< 4 \text{ nm}^2$ für reine Cu-Inseln und $> 7 \text{ nm}^2$ für die etwa im Verhältnis 1:1 Cu/Ag-legierten Inseln für alle Terrassen übernommen.

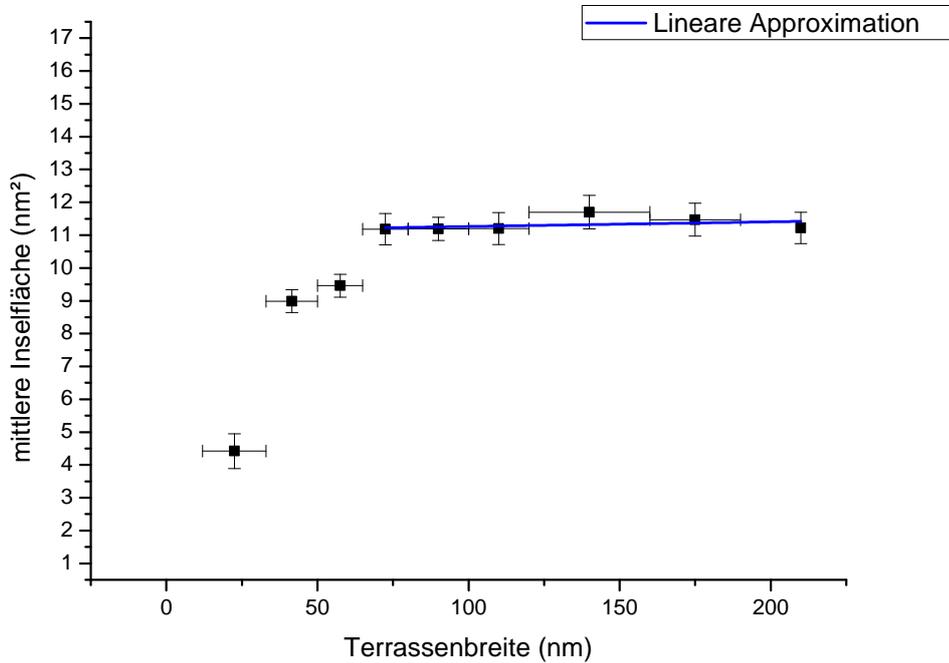


Abbildung 14: Mittlere Inselgröße gegen Terrassenbreite

Es wird für alle Terrassenbreitenklassen die Inselanzahl pro Terrassenfläche für Inseln kleiner als 4 nm^2 , Inseln mit der Fläche von $4 - 7 \text{ nm}^2$ und Inselgrößen über 7 nm^2 bestimmt. In Abbildung 15 ist die Inselanzahl pro Terrassenfläche gegen die Terrassenbreite aufgetragen.

Bei Inseln mit einer Fläche kleiner als 4 nm^2 bleibt die Inselanzahl pro Terrassenfläche weitestgehend konstant mit zunehmender Terrassenbreite. Für die $4 - 7 \text{ nm}^2$ großen Inseln ist die Inseldichte ebenfalls in etwa konstant mit der Terrassenbreite. Allerdings ist die Inseldichte geringfügig höher als bei den reinen Kupferinseln.

Bei den Inseln größer als 7 nm^2 steigt die Inselanzahl pro Terrassenfläche mit der Terrassenbreite an und sättigt für sehr große Terrassenbreiten. Bei der kleinsten Terrassenklasse von $12 - 33 \text{ nm}$ liegt die Inseldichte der Inseln größer als 7 nm^2 in etwa im Bereich der anderen beiden Inseltypen unter 7 nm^2 . Für Terrassenbreiten über ungefähr 120 nm ist die Inseldichte der Cu/Ag-Inseln etwa eine halbe Größenordnung größer als für die Inseln kleiner als 7 nm^2 .

Die Inseldichte der über 7 nm^2 großen Inseln wird mit einer Boltzmann-Verteilung angenähert. Für eine gegen unendlich gehende Terrassenbreite geht die Inselanzahl pro Terrassenfläche für die legierten Inseln hiermit gegen $(2375 \pm 61) \frac{1}{\mu\text{m}^2}$.

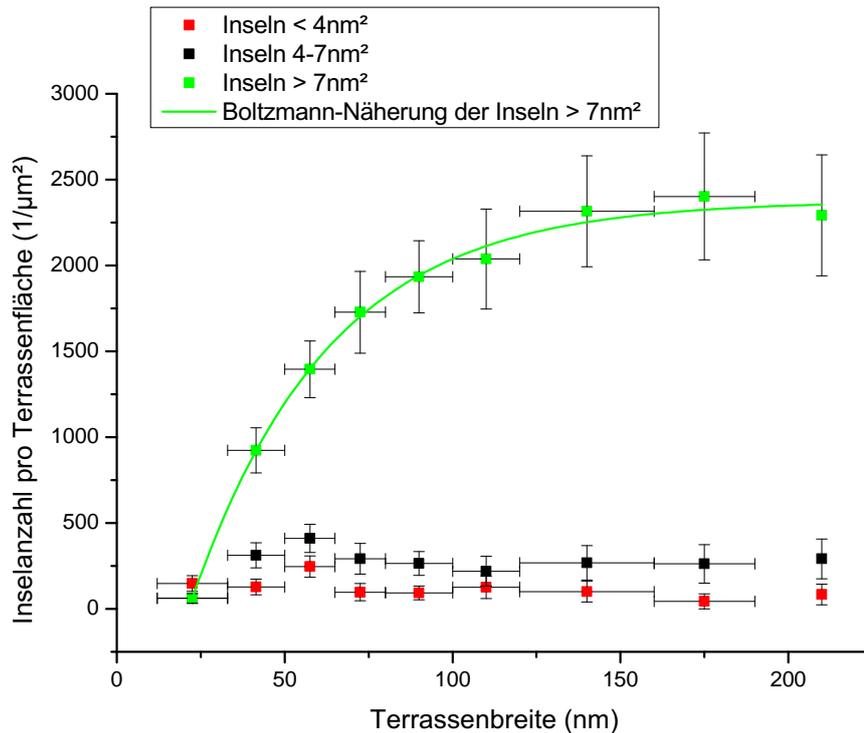


Abbildung 15: Inseldichte von Inseln kleiner 4 nm^2 (rot), $4 - 7 \text{ nm}^2$ (schwarz) und größer 7 nm^2 (grün) gegen die Terrassenbreite

4.4.4 Inselabstand zu den Stufenkanten

Durch Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie und der Pseudopotentialmethode wurde herausgefunden, dass sich die Diffusion von Adatomen auf der Terrasse und an den Stufenkanten unterscheidet [22]. Aus diesem Grund wird die Inseldichte der beiden Inseltypen und des Übergangsbereichs in Abhängigkeit vom Abstand zur Kante untersucht.

In Abbildung 16 ist in allen Diagrammen die Inselanzahl pro Terrassenfläche gegen den Inselabstand zur Kante aufgetragen. Es wird zwischen dem Abstand zur aufsteigenden Kante (oben) und dem Abstand zur abfallenden Kante (unten) unterschieden. Die Inselanzahl pro Terrassenfläche und der Kantenabstand werden für Inseln kleiner als 4 nm^2 , von $4 - 7 \text{ nm}^2$ und größer als 7 nm^2 (von links nach rechts) separat betrachtet. Die Kantenabstände der Inseln werden in allen Diagrammen in gleich große Bereiche eingeteilt, für diese Bereiche kann dann eine Inseldichte erhalten werden.

Für Inseln unter 4 nm^2 ist die Inselanzahl pro Terrassenfläche konstant in Abhängigkeit vom Abstand sowohl zur aufsteigenden Kante als auch zur absteigenden Kante. Die Inseldichte ist vergleichsweise gering. Bei den Inseln mit einer Fläche zwischen 4 nm^2 und 7 nm^2 wird zumindest bei der abfallenden Kante die Inseldichte mit größerem Abstand zur Kante tendenziell etwas größer. Bei der aufsteigenden Kante scheint die Inseldichte eher konstant mit dem Abstand zu sein. Die Inseldichte ist leicht erhöht im Vergleich mit den

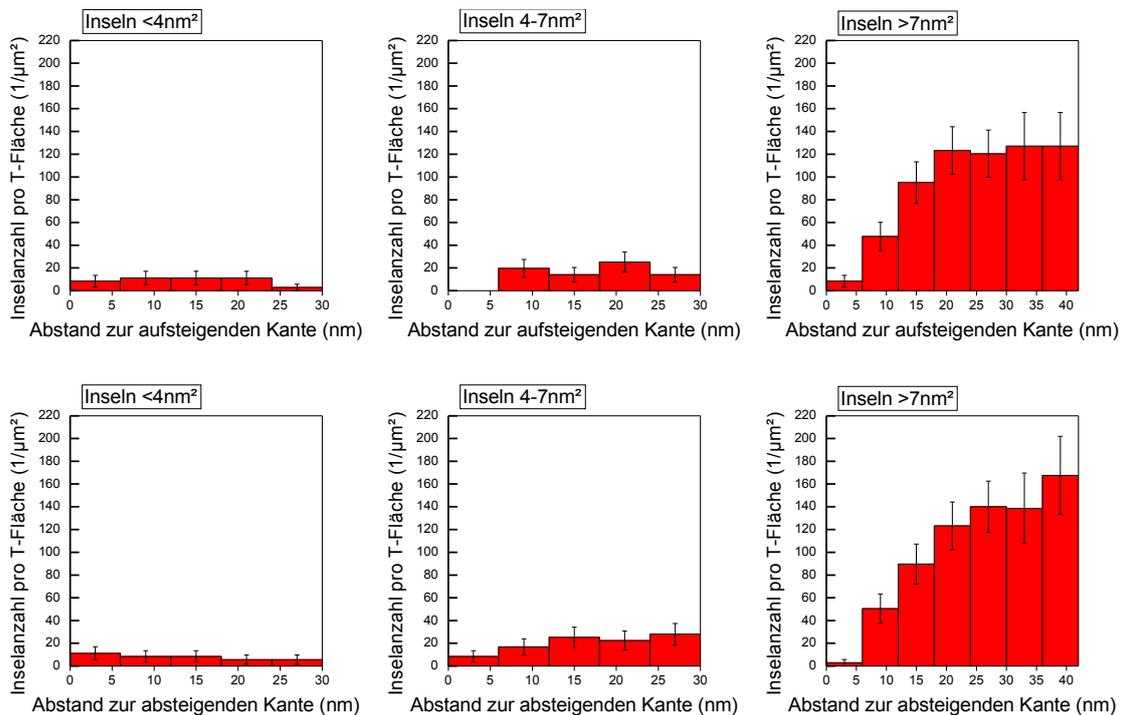


Abbildung 16: Inseldichte gegen Kantenabstand für Inseln kleiner 4 nm^2 , $4 - 7 \text{ nm}^2$ und größer 7 nm^2 (von links nach rechts)
 oben: Abstand zur aufsteigenden Kante
 unten: Abstand zur absteigenden Kante

reinen Cu-Inseln.

Bei den größer als 7 nm^2 großen Inseln nimmt die Inselanzahl pro Terrassenfläche zunächst deutlich zu mit größer werdendem Abstand zur aufsteigenden Kante. Ab etwa 20 nm Abstand zur aufsteigenden Kante bleibt die Inselanzahl pro Terrassenfläche konstant bei etwa $120 \frac{1}{\mu\text{m}^2}$. Die Inseldichte erhöht sich in den 20 nm um etwa eine Größenordnung. Im Unterschied dazu erreicht die Inseldichte dieses Inseltyps bei einem Kantenabstand von 20 nm zur absteigenden Kante keine Sättigung, sondern steigt weiter an mit größer werdendem Kantenabstand.

An der aufsteigenden Kante sind bis zu einem Kantenabstand von circa $4,5 \text{ nm}$ keine Inseln vorhanden, die größer als 7 nm^2 sind. Vor der abfallenden Kante ist dieser Inseltyp bis zu einem Kantenabstand von etwa $2,5 \text{ nm}$ nicht zu beobachten.

4.4.5 Dichte der Cu-Einlegierungen

Um mehr über die Abhängigkeit der Diffusionsmechanismen von der Terrassenbreite herauszufinden, soll die Dichte der einlegierten Kupferatome auf unterschiedlich breiten Terrassen untersucht werden.

Auf mehreren Terrassen verschiedener Breitenklassen werden die im STM-Bild dunkel er-

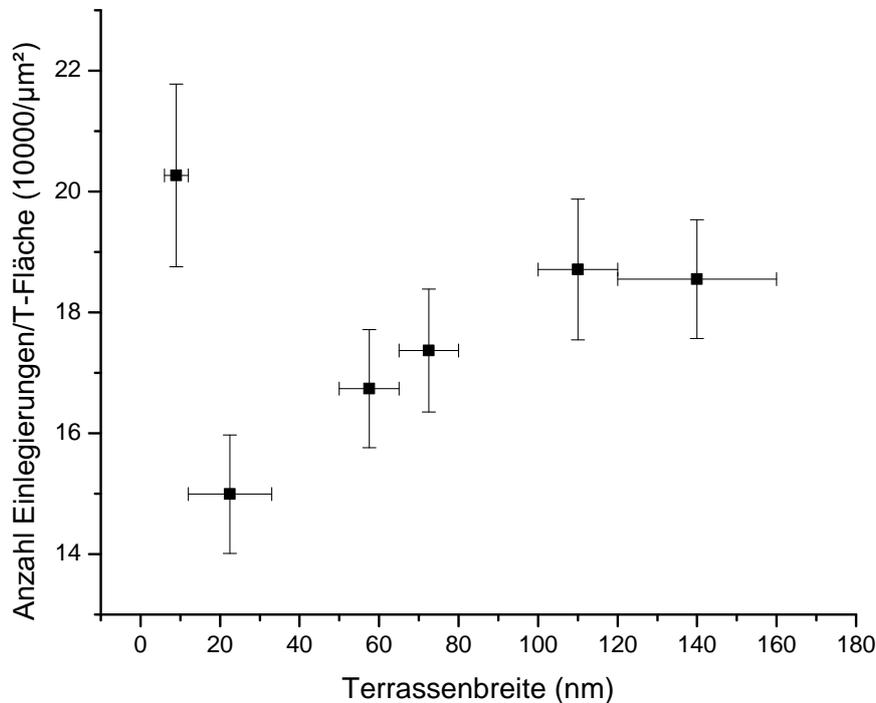


Abbildung 17: Dichte der einlegierten Kupferatome gegen die Terrassenbreite

scheinenden Vertiefungen atomarer Größe (einlegierte Kupferatome) gezählt und die Terrassenfläche gemessen, auf denen sie sich befinden. In Abbildung 17 ist die Anzahl der einlegierten Kupferatome pro Terrassenfläche gegen die Terrassenbreite aufgetragen. Auf sehr schmalen Terrassen mit einer Breite von 6 – 12 nm ist die Anzahl der Einlegierungen pro Terrassenfläche stark erhöht im Vergleich zur nächst größeren Terrassenbreitenklasse (12 – 33 nm). Ab diesem Terrassenbreitenbereich nimmt die Dichte der einlegierten Kupferatome mit größer werdender Terrassenbreite zu bis bei einer Terrassenbreite von etwa 100 nm die Legierungsdichte konstant bleibt.

4.5 Diskussion

Nachdem nun alle Ergebnisse dargestellt wurden, sollen diese nun diskutiert und mögliche physikalische Folgerungen vorgestellt werden.

4.5.1 Schmale Terrassen bis 19 nm Breite

Zunächst werden die Besonderheiten der Inselgrößenverteilungen auf schmalen Terrassen bis zu einer Breite von 19 nm erörtert.

Es gibt eine untere Terrassenbreitengrenze, ab der Inseln auf einer Terrasse vorhanden sind. Diese Grenze liegt zwischen 6 nm und 16 nm (siehe Abschnitt 4.4.1). Auf 6 nm beziehungsweise 16 nm bis 19 nm breiten Terrassen befinden sich nur Inseln, die kleiner als 4 nm^2 sind, also nur reine Kupferinseln [19].

Bei der Deposition treffen zunächst Kupferatome aus dem Verdampfer auf die Ag(100)-Oberfläche auf. Dort bilden sie ein statistisch verteiltes Adatomgas. Wenn lokal die kritische Dichte zur Nukleation überschritten wird, bildet sich ein Nukleationskeim.

Auf eher schmalen Terrassen befinden sich viele Adatome in der Nähe der Stufenkanten. Somit kann es eine Konkurrenz zwischen der Nukleation an Inseln oder an Stufenkanten geben. Bei Terrassen, die schmaler als die untere Terrassenbreitengrenze sind, findet die Nukleation wahrscheinlich an den Kanten statt. Möglicherweise kann auch Materialtransport zu tieferen Terrassen erfolgen [22], dies wird noch genauer diskutiert werden.

Da ausschließlich reine Kupferinseln auf schmalen Terrassen von 6 – 16 nm Breite vorzufinden sind, lässt sich folgern, dass die kritische Dichte für die Nukleation von reinen Kupferinseln kleiner ist als für die Nukleation von Legierungsinseln. Aufgrund der Nähe zu den Stufenkanten ist die Adatomdichte auf der Terrasse begrenzt. Wenn darum keine Cu/Ag-Inseln nukleieren und wachsen, diffundieren die Silberadatomatome über die Terrasse, bis sie sich an die Stufenkanten anlagern oder zu tieferen Terrassen diffundieren.

Reine Kupferinseln über 4 nm^2 wären nicht stabil aufgrund der hohen Spannung, welche aus der großen Gitterfehlanpassung von 13 % resultiert [19]. Außerdem ist die Inselgröße geometrisch durch die schmale Terrassenbreite begrenzt.

4.5.2 Mittlere Inselfläche

In diesem Abschnitt wird das Verhalten der mittleren Inselfläche in Abhängigkeit von der Terrassenbreite diskutiert. Die mittlere Inselfläche steigt erst mit zunehmender Terrassenbreite an bis sie ab einer Terrassenbreite von 65 nm ungefähr konstant bleibt (siehe Abbildung 14).

Aus Abbildung 15 folgt ebenfalls, dass die mittlere Inselfläche mit der Terrassenbreite zunehmen sollte, da die Dichte kleinerer Inseln unter 7 nm^2 mit größerer Terrassenbreite ungefähr konstant bleibt, während die Dichte von Inseln über 7 nm^2 deutlich ansteigt.

Ein Grund für die mit der Terrassenbreite zunehmende mittlere Inselfläche könnte sein, dass die Austauschdiffusion auf Terrassen bei gesteigerter Terrassenbreite zunimmt bis auf sehr großen Terrassen ein konstantes Niveau erreicht wird. Wenn auf schmalen Terrassen weniger Austauschdiffusion stattfindet, sind weniger Silberadatomatome vorhanden, die zur Bildung von Legierungsinseln benötigt werden. Dann müssten auch weniger Kupferatome in die Silberoberfläche einlegiert sein.

Diese Vermutung bestätigt Abbildung 17. Ab der berücksichtigten Terrassenbreite von 12 nm in den Abbildungen 14 und 15 nimmt die Einlegierungsdichte der Kupferatome mit der Terrassenbreite zu und sättigt für große Terrassen bei etwa 100 nm Breite.

4.5.3 Inseldichte und Terrassenbreite

Aus dem Verhalten der mittleren Inselfläche mit der Terrassenbreite wurde gefolgert, dass die Austauschdiffusion von der Terrassenbreite abhängt. Die Austauschdiffusion steigert sich, wie schon oben beschrieben, mit zunehmender Terrassenbreite und erreicht auf großen Terrassen ein konstantes Niveau.

Deshalb ist zu erwarten, dass die Dichte von Cu/Ag-legierten Inseln mit größerer Terrassenbreite anwächst und dann auf sehr breiten Terrassen konstant ist. Möglicherweise nimmt die Dichte von Kupferinseln mit der Terrassenbreite ab. Auf sehr breiten Terrassen ist ebenfalls mit einer konstanten Dichte zu rechnen.

Die Abbildung 15 zeigt tatsächlich, dass die Inselanzahl pro Terrassenfläche der größer als 7 nm^2 großen Legierunginseln mit der Terrassenbreite ansteigt und für sehr große Terrassen sättigt. Ein ähnlicher Anstieg und eine Sättigung sind auch bei der mittleren Inselfläche und der Dichte der einlegierten Kupferatome jeweils in Abhängigkeit von größer werdender Terrassenbreite (größer als 12 nm) zu erkennen (s. Abb. 14, 17).

Für die Legierunginseln größer als 7 nm^2 nimmt die Inseldichte generell mit dem Abstand zur Kante zu und sättigt bei genügend großem Kantenabstand. Zwar unterscheiden sich die Inseldichten bei den beiden Kantenarten, aber trotzdem lässt sich damit folgern, dass die Inselanzahl pro Terrassenfläche mit der Terrassenbreite ansteigen und bei großer Terrassenbreite sättigen sollte. Diese Tatsache deckt sich ebenfalls mit Abbildung 15.

Im Gegensatz zu den größer als 7 nm^2 großen Inseln bleibt die Inseldichte der Inseln im Übergangsbereich von $4 - 7 \text{ nm}^2$ und der Kupferinseln annähernd konstant mit wachsender Terrassenbreite. Eine Abnahme der Austauschdiffusion mit geringerer Terrassenbreite scheint kaum einen Einfluss auf die Bildung des Kupferinseltyps zu haben. Die Dichte der Kupferatome reicht bei allen Terrassenbreiten über der unteren Grenze aus, dass Kupferinseln nukleieren können.

Wie in Abbildung 16 zu sehen, ist die Inselanzahl pro Terrassenfläche der reinen Kupferinseln in Abhängigkeit vom Abstand zu beiden Kanten konstant. Daraus ergibt sich, dass sich die Kupferinseldichte mit ansteigender Terrassenbreite nicht ändern sollte, was in Abbildung 15 bestätigt wird.

Allerdings unterscheiden sich die Inseldichten der Legierunginseln an der abfallenden und der aufsteigenden Kante, wie in Abbildung 16 zu sehen ist. Dies bedarf weiterer Diskussion, die im nächsten Unterkapitel folgt.

4.5.4 Inselabstand zu den Stufenkanten

Beim Betrachten von Abbildung 16 fällt auf, dass die Inseldichte der reinen Kupferinseln mit dem Abstand zu beiden Kantenarten konstant ist. Im Gegensatz dazu nimmt die Inseldichte der Cu/Ag-Inseln größer als 7 nm^2 mit dem Kantenabstand grundsätzlich zu. Daraus lässt sich schließen, dass bei der Inselbildung der beiden Inseltypen unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen.

Die kritische Dichte für die Nukleation von Kupferinseln ist wie vorher diskutiert scheinbar kleiner als für die Legierungsinseln. In der Nähe der Kanten ist die Adatomdichte nicht ausreichend für die Nukleation von Cu/Ag-Inseln, da sich die Adatome größtenteils an die Kanten anlagern. Daher ist die Inseldichte in der Nähe der Stufenkanten sehr klein. Bei den Inseln im Übergangsbereich von $4 - 7 \text{ nm}^2$ steigt die Inseldichte nur mit größerem Abstand zur absteigenden Kante leicht an. Der Anstieg der Inseldichte ist aber nicht so deutlich wie bei dem legierten Inseltyp. Dies lässt sich auf den im Vergleich niedrigeren Anteil an Silberatomen und der damit niedrigeren kritischen Dichte für die Nukleation zurückführen.

Auf Abbildung 16 ist zu sehen, dass die Inseldichte der größer als 7 nm^2 großen Legierungsinseln zunächst deutlich mit Vergrößerung des Abstands zur Kante bei beiden Kantenarten ansteigt. Dann bleibt die Inseldichte ab etwa 20 nm Abstand zur aufsteigenden Kante konstant. Im Unterschied dazu erreicht die Inseldichte dieser legierten Inseln bei einem Kantenabstand von 20 nm zur abfallenden Kante keine Sättigung, sondern steigt noch weiter an mit größerem Kantenabstand.

Auf Abbildung 18 ist die hohe Dichte einlegierter Kupferatome insbesondere an der absteigenden Kante gut zu erkennen. Eine hohe Dichte einlegierter Kupferatome an den Kanten passt mit der hohen Einlegierungsdichte auf sehr schmalen Terrassen von $6 - 12 \text{ nm}$ zusammen (s.Abb. 17).

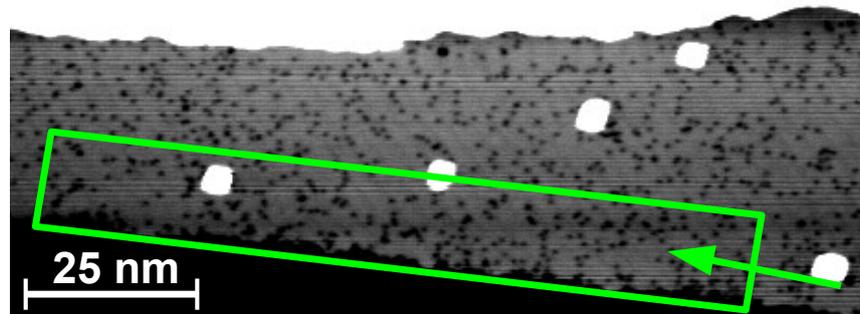


Abbildung 18: *Einlegierte Kupferatome*

Grüne Markierung: hohe Dichte der einlegierten Kupferatome an der abfallenden Kante
($0,05 \text{ V}$ $0,11 \text{ nA}$)

In der Literatur findet man Diffusionsbarrieren, welche mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf Ag(100)-Terrassen für Silber- und Kupferadatome berechnet wurden [22]. Dabei ergibt sich für die Diffusion im Hoppingmodus einzelner Atome eine Diffusionsbarriere von $0,45 \text{ eV}$ für Ag und von $0,60 \text{ eV}$ für Cu. Die Diffusionsbarriere für Austauschdiffusion ist $0,59 \text{ eV}$ für Ag und $0,50 \text{ eV}$ für Cu. Demnach ist für Kupfer auf der Terrasse die Austauschdiffusion bevorzugt. Silberadatome bewegen sich gewöhnlich über Hopping. Außerdem wurde mit DFT die Adatomdiffusion in der Nähe von Stufenkanten studiert [22].

Die Diffusionsbarrieren für das Absteigen über die abfallende Stufenkante wurden für Ag und Cu auf Ag(100) berechnet. Somit ergeben sich für das Absteigen im Hoppingmechanismus für Ag eine Diffusionsbarriere von 0,50 eV und für Cu 0,65 eV. Für Austauschdiffusion ist die Barriere bei Ag 0,47 eV und bei Cu 0,33 eV.

Also ist Austauschdiffusion für das Absteigen über die Kante energetisch begünstigt. Speziell an den Kanten ist die Einlegierung von Kupferatomen in die Ag(100)-Oberfläche wahrscheinlich. Somit unterscheidet sich die Diffusion an der Kante von der auf der Terrasse.

Aufgrund einer negativen Ehrlich-Schwoebel-Barriere für Cu auf Ag(100) ist ein hoher Massentransport über die Kante zu erwarten [22]. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Inselanzahl pro Terrassenfläche der über 7 nm² großen Inseln mit größer werdendem Abstand zur absteigenden Kante noch ansteigt, während bei gleichem Abstand zur aufsteigenden Kante eine konstante Inseldichte vorliegt.

4.5.5 Dichte der Cu-Einlegierungen

Ein weiteres stärkendes Argument für hohen Massentransport über absteigende Kanten liefert der Verlauf der Einlegierungsdichte im Bereich der Stufenkanten (s. Abb. 18) bzw. schmaler Terrassenbreiten von 6–12 nm (s. Abb. 17). Sie ist in Kantennähe deutlich erhöht. Die hohe Dichte der einlegierten Kupferatome auf 6–12 nm schmalen Terrassen kann man mit der unterschiedlichen Diffusivität von Kupfer an Stufenkanten und auf Terrassenflächen erklären. Die Austauschdiffusionsbarriere von Cu auf Ag(100) auf der Terrasse ist 0,17 eV größer als über die abfallende Kante [22].

Die Dichte der einlegierten Kupferatome nimmt mit der Terrassenbreite über 12 nm zu und scheint für große Terrassenbreiten über etwa 100 nm etwa gleich zu bleiben wie in Abbildung 17 zu sehen.

Die Zunahme der Einlegierungsdichte auf Terrassen breiter als 12 nm und die Absättigung für Terrassen breiter als etwa 100 nm lässt darauf schließen, dass die Austauschdiffusion von der Terrassenbreite abhängt. Der Unterschied zwischen den Diffusionsbarrieren durch Hopping und Austausch für Kupferatome auf Ag(100)-Terrassen ist gerade einmal 100 meV, was auf eine mögliche Konkurrenz zwischen den Mechanismen hindeutet [22].

Die Austauschdiffusion nimmt mit steigender Terrassenbreite über 12 nm zu wie schon gezeigt wurde. Die Einlegierungsdichte ist dafür eine weitere Bestätigung. Hingegen kann die Diffusion auch im Hoppingmechanismus stattfinden und dann mit größerer Terrassenbreite an Einfluss verlieren. Diese Vermutung bestätigen auch das Verhalten der mittleren Inselfläche und der Inseldichte der Legierungsinseln jeweils mit der Terrassenbreite wie oben schon diskutiert wurde.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Verteilung von Cu- sowie Cu/Ag-Inseln auf Ag(100) auf Terrassen verschiedener Breite analysiert.

Dabei konnte eine untere Terrassenbreitengrenze gefunden werden, ab der noch Inseln auf der Terrasse sind. Darüber gibt es einen Terrassenbreitenbereich, in welchem sich nur reine Kupferinseln auf der Terrasse befinden. Die mittlere Inselfläche steigt mit der Terrassenbreite an und sättigt für große Terrassenbreiten.

Es wurden die Inseldichten der beiden Inseltypen Cu und Cu/Ag sowie des Übergangsbereichs in Abhängigkeit von der Terrassenbreite und in Abhängigkeit vom Abstand zu den Stufenkanten untersucht. Die Dichte der reinen Cu-Inseln unter 4 nm^2 und der Inseln im Übergangsbereich von $4 - 7 \text{ nm}^2$ bleibt jeweils etwa mit der Terrassenbreite konstant. Die Inseldichte der über 7 nm^2 großen Cu/Ag-Inseln nimmt mit der Terrassenbreite zu und geht in eine Sättigung.

Desweiteren ist die Inseldichte der Kupferinseln mit dem Abstand zu beiden Kantenarten konstant. Bei den Inseln im Übergangsbereich steigt die Inseldichte nur mit größerem Abstand zur absteigenden Kante leicht an. Die Dichte der legierten Inseln nimmt mit größerem Abstand zur Kante zu, wobei die Inseldichte mit größer werdendem Abstand zur abfallenden Kante noch ansteigt, während bei gleichem Abstand zur aufsteigenden Kante eine konstante Inseldichte vorliegt.

Überdies wurde die Dichte einlegierter Kupferatome in Abhängigkeit von der Terrassenbreite bestimmt. Auf sehr schmalen Terrassen und in der Nähe von Stufenkanten lässt sich eine vergleichsweise hohe Einlegierungsdichte feststellen. Auf breiteren Terrassen ist die Einlegierungsdichte zunächst geringer, nimmt aber mit steigender Terrassenbreite zu und sättigt.

Aus dem Anstieg der mittleren Inselfläche, der Dichte der legierten Inseln und der einlegierten Kupferatome mit der Terrassenbreite konnte auf eine zunehmende Austauschdiffusion mit größerer Terrassenbreite geschlossen werden. Die kritische Dichte zur Nukleation von Kupferinseln ist kleiner als die kritische Dichte zur Nukleation des Legierungsinselextyps. Dies folgt aus der ansteigenden Dichte der Legierungsinselextyps mit größerem Abstand zur Kante und der Abwesenheit der Cu/Ag-Inseln auf schmalen Terrassen. Weiterhin lässt sich ein hoher Massentransport über die abfallende Kante ableiten, da die Dichte der Cu/Ag-Inseln mit größerem Abstand zur absteigenden Stufenkante noch ansteigt, während sie mit größerem Abstand zur aufsteigenden Kante einen konstanten Wert erreicht. Zudem ist die Einlegierungsdichte auf sehr schmalen Terrassen deutlich erhöht.

Um die Inselgrößenverteilungen detaillierter zu erforschen, könnte die Dichte der einlegierten Kupferatome in Abhängigkeit vom Abstand zu den Stufenkanten untersucht werden. Auf diese Weise ließe sich mehr über den Übergangsbereich von Kantendiffusion und Terrassendiffusion herausfinden. Die Bestimmung der Inselgrößenverteilung auf einer praktisch unendlich ausgedehnten Terrasse ermöglichte eine Referenz.

Interessant wäre auch die Präparationsparameter wie Aufdampftemperatur, Aufdampfrate oder Bedeckung zu variieren, um deren Einfluss auf die Nukleation der reinen Cu- sowie der legierten Cu/Ag-Inseln zu betrachten. So sind zum Beispiel bei einer Aufdampf-

temperatur von 150 K keine einlegierten Kupferatome zu beobachten, stattdessen ist die Ag(100)-Oberfläche mit einzelnen Kupferadatomten bedeckt [19]. Sicherlich wäre ebenfalls der Vergleich mit ähnlichen Systemen interessant, um zu erfahren, ob auch andere Metallatome in die Ag(100)-Oberfläche einlegiert werden.

Literatur

- [1] FRANK, S. ; WEDLER, H. ; BEHM, R. J. ; ROTTNER, J. ; MAASS, P. ; CASPERSEN, K. J. ; STOLDT, C. R. ; THIEL, P. A. ; EVANS, J. W.: Approaching the low-temperature limit in nucleation and two-dimensional growth of fcc (100) metal films Ag/Ag(100). In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), Oct, Nr. 15, S. 155435
- [2] STOLDT, C. R. ; CADILHE, A. M. ; BARTELT, M. C. ; JENKS, C. J. ; THIEL, P. A. ; EVANS, J. W.: Formation and relaxation of 2D island arrays in metal(100) homoepitaxy. In: *Progress in Surface Science* 59 (1998), Nr. 1-4, S. 67 – 77. – ISSN 0079–6816. – Proceedings of the 19th International Seminar on Surface Physics and the Meclowski Symposium
- [3] THIEL, P. A. ; EVANS, J. W.: Nucleation, Growth, and Relaxation of Thin Films: Metal(100) Homoepitaxial Systems. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 8, S. 1663–1676
- [4] VENABLES, John A.: Nucleation growth and pattern formation in heteroepitaxy. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 239 (1997), Nr. 1-3, S. 35 – 46. – ISSN 0378–4371
- [5] REIMANN, Stephanie M. ; MANNINEN, Matti: Electronic structure of quantum dots. In: *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002), Nov, Nr. 4, S. 1283–1342
- [6] PELTON, M. ; AIZPURUA, J. ; BRYANT, G.: Metal-nanoparticle plasmonics. In: *Laser & Photonics Reviews* 2 (2008), Nr. 3, S. 136–159. – ISSN 1863–8899
- [7] STRASSER, P.: Nanostrukturierte Kern-Schale-Katalysatoren für PEM-Brennstoffzellen - Hochaktive Materialien durch partielle Entlegierung. In: *Chemie Ingenieur Technik* 81 (2009), Nr. 5, S. 573–580. – ISSN 1522–2640
- [8] BERG, Jochen: *Kupfer als Katalysator für Partialoxidationen*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2009
- [9] RITZKOPF, Inga: *Kupfer-Katalysatoren für die Methanol-Dampfreformierung*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2005
- [10] SCHÜTZE, M.: Feinreinigung von Gasen mit einem hochaktiven Kupferkatalysator. In: *Angewandte Chemie* 70 (1958), Nr. 22-23, S. 697–699. – ISSN 1521–3757
- [11] RIENÄCKER, G. ; BOMMER, E. A.: Die katalytische Äthylenhydrierung an Kupfer-Silber-Legierungen [Katalytische Untersuchungen an Legierungen. IV.]. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 236 (1938), Nr. 1, S. 263–270. – ISSN 1521–3749
- [12] ERTL, G. ; KÜPPERS, J.: Adsorption an Einkristall-Oberflächen von Cu/Ni-legierungen. I. In: *Surface Science* 24 (1971), Nr. 1, S. 104 – 124. – ISSN 0039–6028

- [13] BRUNE, Harald: Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. In: *Surface Science Reports* 31 (1998), Nr. 4-6, S. 125 – 229. – ISSN 0167–5729
- [14] MEHLHORN, Michael: *Dynamik von CO und D2O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*, FU Berlin, Diss., 09 2005
- [15] GAWRONSKI, Heiko: *Lokale Untersuchung nicht-adiabatischer Prozesse auf fcc(111)-Edelmetalloberflächen*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2008
- [16] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), Jul, Nr. 1, S. 57–61
- [17] BOOM, Konrad: *Azobenzole auf Silber und dünnen NaCl-Schichten*. 10 2009 Bachelorarbeit
- [18] ZAUM, Christopher: *Schnelle Rastertunnelmikroskopie: Entwicklung einer Echtzeitsteuerung und Dynamik heteroepitaktischer Cu-Inseln auf Ag(100)*, Leibniz Universität Hannover, Diplomarbeit, 08 2007
- [19] ZAUM, Christopher ; RIEGER, Michael ; REUTER, Karsten ; MORGENSTERN, Karina: *Anomalous scaling in heteroepitaxial islands dynamics on Ag(100)*. 02 2011
- [20] KELLOGG, G.L.: Field ion microscope studies of single-atom surface diffusion and cluster nucleation on metal surfaces. In: *Surface Science Reports* 21 (1994), Nr. 1-2, S. 1 – 88. – ISSN 0167–5729
- [21] LEE, Changyol ; BARKEMA, G.T. ; BREEMAN, M. ; PASQUARELLO, Alfredo ; CAR, Roberto: Diffusion mechanism of Cu adatoms on a Cu(001) surface. In: *Surface Science* 306 (1994), Nr. 3, S. L575 – L578. – ISSN 0039–6028
- [22] YILDIRIM, Handan ; RAHMAN, Talat S.: Diffusion barriers for Ag and Cu adatoms on the terraces and step edges on Cu(100) and Ag(100): An ab initio study. In: *Phys. Rev. B* 80 (2009), Dec, Nr. 23, S. 235413

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Hannover, den 28. Mai 2011

Agnes Beichert