Dynamik von Nanostrukturen auf Ag(111) – eine rastertunnelmikroskopische Untersuchung mit hoher Zeitauflösung

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Karina Morgenstern

Angefertigt am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

des Forschungszentrums Jülich

Referent: Prof. Dr. George Comsa

Korreferent: Prof. Dr. Karl Maier

Bonn/Jülich 1996

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**
- 1.1 Meßmethode . . . 4
  - 1.1.1 Rastersondenmikroskope . . . 5
- 1.2 Untersuchungen . . . 7
  - 1.2.1 Ergebnisse . . . 7

2 Experimenteller Rahmen **9**
- 2.1 Pumpbereich . . . 9
- 2.2 Probenpräparation . . . 9
- 2.3 RTM hoher Zeitauflösung . . . 10
  - 2.3.1 Beetle-RTM . . . 10
  - 2.3.2 Temperaturvariationen . . . 15
- 2.4 Energieberechnungen . . . 16

3 Bewegung von Inseln **17**
- 3.1 Theorie . . . 17
  - 3.1.1 Brownsche Bewegung . . . 17
  - 3.1.2 Ursache der Inselbewegung . . . 19
  - 3.1.3 Temperaturabhängigkeit der Inselbewegung . . . 21
- 3.2 Leerstelleninseln . . . 21
  - 3.2.1 Zufälligkeit der Bewegung . . . 23
  - 3.2.2 Zugrundeliegender Prozeß . . . 24
  - 3.2.3 Einfluß des Meßprozesses auf die Ergebnisse . . . 27
- 3.3 Adatominseln . . . 29
  - 3.3.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie . . . 31
  - 3.3.2 Zugrundeliegender Prozeß . . . 32

4 Zerfall von Inseln **35**
- 4.1 Kontinuumstheorie zum Inselzerfall . . . 35
  - 4.1.1 Adatominseln in Leerstelleninseln . . . 37
  - 4.1.2 Leerstelleninseln in Leerstelleninseln . . . 39
  - 4.1.3 Temperaturabhängigkeit des Inselzerfalls . . . 41
  - 4.1.4 Ostwald-Reifung . . . 41
- 4.2 Adatominseln . . . 43

4.2.1 Isolierte Adatominsel auf einer Terrasse 44
4.2.2 Adatominsel in Leerstelleninsel 46
4.2.3 Ostwald-Reifung 47
4.3 Leerstelleninseln 51
4.3.1 Stufenbarriere 51
4.3.2 Existenz der Stufenbarriere 53
4.3.3 Bestimmung der Stufenbarriere 53

A Homoepitaxie **61**
A.1 Einführung 61
A.2 Natürliches Wachstum 62
A.3 Ionenbeschußinduziertes 2D-Wachstum 63

Kapitel 1

Einleitung

Die Bedeutung von Veränderungen der Oberflächenmorphologie in einer Vielzahl physikalischer Prozesse ist seit langem bekannt. Insbesondere das Ausheilen rauher Oberflächen wird seit mehr als 30 Jahren diskutiert [1]. Die erste direkte Beobachtung der Bildung von Atomgruppen auf einer Oberfläche und der Bewegung der resultierenden Adatominseln wird meist Bassett zugeschrieben, obwohl die von ihm im Transmissionselektronenmikroskop beobachtete Bewegung später auf eine Oberflächenkontamination zurückgeführt wurde [2, 3]. Seit Bassets Untersuchungen wurden zahlreiche Studien an Atomgruppen durchgeführt [4–18]. Experimentell angewandte Techniken sind Feldionenmikroskopie [19–21], Rasterelektronenmikroskopie [22] und Rastertunnelmikroskopie [23–25]. In unterschiedlichen Themengebieten wie Sintern, Bruchstabilität, Korrosion, Elektrodenkinetik, Katalyse, Wachstum an Korngrenzen, Wachstum dünner Schichten und Wachstum von Kristallen wurden die Wechselwirkungen zwischen Adatomen und der Adatome mit dem Substrat, sowie die Diffusion, das Wachstum und der Zerfall von Adatominseln untersucht [26–37]. Um die Experimente analytisch erklären zu können, wurden einfache Oberflächenmorphologien und deren Zerfall studiert.

In der vorliegenden Arbeit werden mit einem Rastertunnelmikroskop Veränderungen von Nanostrukturen auf Ag(111) mit hoher Zeitauflösung untersucht. Die Atomgruppen, deren laterale Ausdehnung im Nanometerbereich liegt, besitzen eine Höhe bzw. Tiefe von ein oder zwei Atomlagen. Als Oberbegriff dieser Strukturen wird im folgenden der Begriff 'Inseln' verwendet. Untersucht werden sowohl Inseln, die aus Adatomen bestehen, als auch Inseln, die aus Leerstellen bestehen. Insbesondere werden die Diffusion, d.h. die zufällige Bewegung, von Inseln, der Zerfall und die Ostwald-Reifung von Adatominseln sowie der Zerfall von Leerstelleninseln in größeren Leerstelleninseln beschrieben und interpretiert.

Die in dieser Arbeit untersuchten Veränderungen der Oberflächenmorphologie wurden in Untersuchungen der letzten Jahre auf unterschiedlichen Oberflächen beobachtet: Die Bewegung von Leerstelleninseln in einer elektrochemischen Zelle auf der Au(111)-Fläche [38] und auf der Co-bedeckten Cu(111)-Fläche [39], die Bewegung von Adatominseln auf Ag(110) [40]; der Zerfall von Au-Adatominseln unter atmosphärischen Bedingungen auf Au(111) [41,42], eine Ostwald-Reifung zwischen Ag-Inseln auf Ag(100)

[43], zwischen Si-Inseln auf Si(100) [44]; die Füllung mehrlagiger Krater auf Au(111) [45]. Nur ein Teil dieser Arbeiten erlaubte ein über eine Beobachtung hinausgehendes Verständnis, insbesondere, da die Untersuchungsbedingungen nicht immer gut definiert waren.

Die vorliegende Arbeit gibt eine systematische und umfassende Untersuchung der Phänomene, die das Ausheilens fast glatter Oberflächen bestimmen. Die Untersuchungen werden an *einer* Oberfläche unter gut definierten Bedingungen durchgeführt.

Diese Untersuchungen sind außer für das Verständnis des Ausheilens von Oberflächen auch für das Verständnis des epitaktischen Wachstums von Bedeutung. Der Zusammenhang der Untersuchung von Inseldynamiken zur Epitaxie besteht einerseits darin, daß die untersuchten Strukturen in der Früh- bzw. in der Endphase des Wachstums einer Monolage auftreten, andererseits gibt die Analyse der Daten in einer Kontinuumstheorie die Möglichkeit, das Wachstum beeinflussende Konstanten, z.B. die Stufenbarriere, zu bestimmen.

1.1 Meßmethode

Zur Analyse lokaler nichtperiodischer Strukturen eignen sich prinzipiell alle nichtmittelnden Realraummethoden der Oberflächenphysik. Zu den direkt bildgebenden Methoden gehören Feld-Emissions-Mikroskopie (FEM) und Feld-Ionen-Mikroskopie (FIM) [19], die schon seit langem hohe, im FIM-Fall sogar atomare, Auflösung bieten. FIM- und FEM-Untersuchungen sind jedoch auf wenige Metalle beschränkt, da als Proben feine Spitzen aus besonders stabilen Metallen[1] verwendet werden, um den benötigten hohen Feldstärken standzuhalten. Beide Methoden sind bereits zur Untersuchung von Diffusionsprozessen an Oberflächen eingesetzt worden. In FEM-Untersuchungen wurde die Probe einem auf der kalten Spitze kondensierenden Metalldampfstrom ausgesetzt, der einen Konzentrationsgradient erzeugte und das Studium der Oberflächendiffusion ermöglichte. In FIM-Experimenten wurden Diffusionsraten und -mechanismen kleiner Inseln aus bis zu 60 Atomen untersucht [46–52]. Die FIM-Untersuchungen zur Adatominseldiffusion sind von Bassett [14] sowie von Ehrlich und Stolt [53] zusammengefaßt worden. Da die Größe der Kristallfläche an der Emitterspitze auf ca. 6 nm begrenzt ist, sind die Untersuchungen auf Inseln weniger Atome beschränkt.

Größere in einer Kontinuumstheorie beschreibbare Inseln sind mit XEM (= X-Elektronen-Mikroskopie) untersucht worden. Dieses Akronym umfaßt SEM (= Sekundär-Elektronen-Mikroskopie), REM (= Reflektions-Elektronen-Mikroskopie), TEM (= Transmissions-Elektronen-Mikroskopie), RTEM (= Raster-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) und LEEM (= 'Low Energy Electron Microscopy' = Mikroskopie niederenergetischer Elektronen) [22,54–58]. Die mikroskopische Charakterisierung einzelner Inseln ist mit REM, TEM und RTEM möglich. Mit jeder dieser Techniken, mit Ausnahme von RTEM, wurden dreidimensionale Strukturen untersucht. Eine kontinuierliche Untersuchung ist jedoch nicht durchführbar, da die Probe vor der Analyse

[1] Übergangsmetalle, hauptsächlich Wolfram, Iridium und Platin

der Inselverteilungen gespalten werden muß. Die Fähigkeit, dynamische Prozesse mit TEM oder RTEM in-situ zu untersuchen, wurde zwar demonstriert [59–62], ist aber noch nicht auf Inselwachstum oder -zerfall angewendet worden. Die Längenskala der mit XEM charakterisierbaren Strukturen ist durch den Elektronenstrahl auf mehr als 15 nm begrenzt.

Mit Rastersondenmikroskopen [63,64] ist es möglich, sowohl Inseln aus wenigen als auch Inseln aus tausenden Atomen zu beobachten und damit die Lücke zwischen FIM- und XEM-Messungen zu schließen.

1.1.1 Rastersondenmikroskope

Rastersondenmikroskope gehören zu den Nahfeldmikroskopen. Als bildgebende Information dient die abstandsabhängige Wechselwirkung einer Sonde mit der Probenoberfläche. Das rasterartige Abtasten der Oberfläche mit der Sonde ergibt ein Bild der Oberfläche unter dem Gesichtspunkt der benutzten Wechselwirkung. Um solche Untersuchungen auf atomarer Skala durchführen zu können, benötigt man eine Sonde, deren Wechselwirkungszone mit der Probe gut lokalisiert werden kann. Als erster versuchte Young, diese Idee im Stylus-Profilometer zu verwirklichen [65,66]. Heutzutage sind die bekanntesten auf dieser Idee basierenden Mikroskope das Raster-Tunnel-Mikroskop (RTM) [67] und das Raster-Kraft-Mikroskop (RKM) [68,69]. Durch die Verwendung einer atomar scharfen Prüfspitze und piezoelektrischer Elemente zur Einstellung eines Arbeitsabstandes im Nanometerbereich kann im Idealfall eine atomare Auflösung erreicht werden. Das RTM bietet als bisher einziges Mikroskop eine subatomare vertikale Auflösung. Die Auflösung von Bruchteilen von Nanometern erlaubt die Beobachtung atomarer Strukturen, z.B. von Stufen und einzelnen Adatomen. Da das RTM als bildgebende Meßgröße den Tunnelstrom zwischen Sonde und Probe nutzt, ist es nur zur Untersuchung leitfähiger Proben geeignet. Das RKM ist dagegen auch auf nichtleitenden Oberflächen einsetzbar, da es als Wechselwirkung Kräfte zwischen Sonde und Probe (z.B. van der Waals- oder Reibungskräfte) nutzt. Eine Übersicht über weitere Rastersondenmikroskope geben Pohl und Rohrer [63,64].

Im RTM wird als Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche der Überlapp der Elektronenwellenfunktionen bei kleinen Distanzen genutzt. Dazu wird eine feine Metallspitze (die 'Tunnelspitze') mit Hilfe piezoelektrischer Elemente bis auf wenige Nanometer an die leitfähige Probenoberfläche angenähert. Dies führt zu einer endlichen Tunnelwahrscheinlichkeit der Leitungselektronen zwischen Spitze und Probe. Durch Anlegen einer Spannung U_t kann diese symmetrische Tunnelwahrscheinlichkeit berührungslos in einen Tunnelstrom I_t umgewandelt werden. Da der Überlapp der Wellenfunktionen mit zunehmender Entfernung zwischen Probe und Spitze exponentiell abnimmt, ist I_t ein empfindliches Maß dieser Entfernung.

Theoretische Berechnungen zeigen, daß der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte an der Fermikante E_F an der Position der Spitze ist [70]. Bei einer gut gesäuberten Metalloberfläche aus nur einer Atomsorte zeichnet diese Zustandsdichte die Topographie (Stufen, Inseln...) der Oberfläche nach. In diesem Sinne werden die

RTM-Bilder dieser Arbeit als Topographiebilder interpretiert[2].

Eine ausführliche Übersicht über Theorie und Praxis des RTM bietet ein Übersichtsartikel von Ogletree und Salmeron [71].

'on-site on-time'-RTM

Änderungen der Oberflächenmorphologie können mit einem RTM mit der aus FIM-Studien bekannten Technik beobachtet werden. Bei einer FIM-Untersuchung werden die Bildaufnahmen bei einer Temperatur durchgeführt, bei der die Oberfläche statisch ist, und zwischen aufeinanderfolgenden Bildaufnahmen wird ein Heizzyklus durchfahren. Diese beim RTM 'quench and look' genannte Methode erlaubt es, den Zustand eines Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt zu untersuchen. 2atz zu FIM-Untersuchungen, bei denen die Probenoberfläche klein ist, ist es mit einem RTM aber schwieriger, nach einem solchen Heizzyklus eine Struktur wiederzufinden. Um die zeitliche Entwicklung einer bestimmten Struktur zu beobachten, ist es deshalb sinnvoller, den ablaufenden Prozeß zeitgleich abzubilden. Mit einem steigenden Interesse an Nanostrukturen und ihrer Entwicklung in der Zeit, gewinnt der in dieser Arbeit weiterentwickelte 'on-site on-time'-Ansatz an Bedeutung, in dem kontinuierlich dieselbe Stelle der Oberfläche abgebildet wird. Mit einem 'on-site on-time'-RTM können die Struktur und die Dynamik von Inseln auf der Nanometerskala in hoher zeitlicher Auflösung verfolgt werden. Dieser Ansatz stellt jedoch neue experimentelle Herausforderungen, die in Kap. 2.3 diskutiert werden.

Eine konkurrenzfähige Alternative für die dynamischen Untersuchungen einzelner Inseln ist LEEM [57], die im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie ein größeres Sichtfeld und eine schnelle parallele Bildaufnahme erlaubt. Die Möglichkeit, Inseln und deren Dynamik zu verfolgen, haben Bauer et al. [72] demonstriert. Wegen der im LEEM auf 15 nm begrenzten Auflösung [57] ist für die spezielle Untersuchung dieser Arbeit die Rastertunnelmikroskopie jedoch besser geeignet.

[2]Das Ausschmieren der Elektronenwellenfuktion an einer Stufe ist bei den betrachteten Auflösungen bedeutungslos.

1.2 Untersuchungen

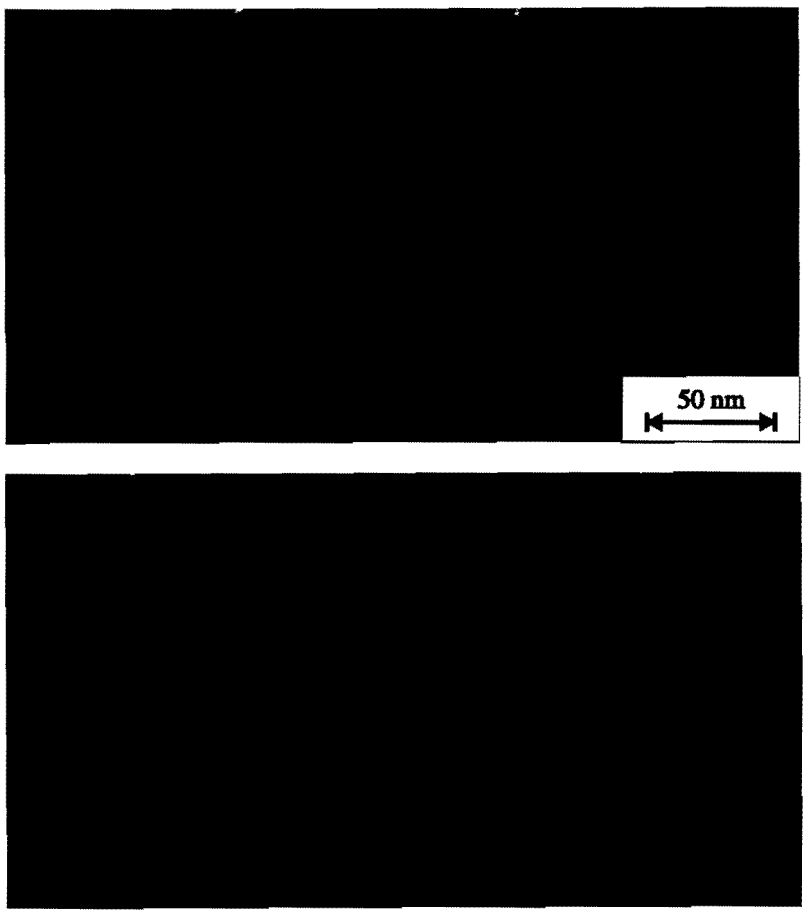


Abbildung 1.1: Oberflächenveränderung: RTM-Bilder einer Ag(111)-Oberfläche aufgenommen mit einer Zeitdifferenz von 45 min; $I_t = 5$ nA, $U_t = -0,8$ V, RT.

Abb. 1.1 zeigt zwei RTM-Aufnahmen derselben Stelle einer durch einlagige Inseln aufgerauhten Ag(111)-Oberfläche zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten. In den 45 min zwischen den beiden Aufnahmen sind zwei Adatominseln zerfallen; eine weitere Adatominsel zeigt neben einer Größenänderung eine Positionsveränderung. Auch die Position der Leerstelleninseln hat sich verändert. Diese Prozesse des Zerfalls sowie der Positionsveränderung von Inseln werden in der vorliegenden Arbeit systematisch untersucht. Hierbei erfolgt eine thematische Zweiteilung: In Kap. 3 wird die Bewegung von Inseln untersucht, in Kap. 4 der Zerfall von Inseln, wobei in jedem Themengebiet Leerstelleninseln (Kap. 3.2 und Kap. 4.3) und Adatominseln (Kap. 3.3 und Kap. 4.2) getrennt behandelt werden. Das zum Verständnis der experimentellen Befunde nötige mathematische Handwerkszeug ist den jeweiligen Themenkomplexen vorangestellt (Kap. 3.1 und Kap. 4.1).

In einer mathematischen Beschreibung des Zerfalls von Inseln ist es eine erhebliche Vereinfachung, eine Oberfläche zu betrachten, die aus kreisförmigen Inseln besteht. Auf der Ag(111)-Oberfläche ist dies im untersuchten Temperaturbereich eine sehr gute Approximation der realen Geometrie (vgl. Abb. 1.1).

1.2.1 Ergebnisse

Die Verschiebung des Massenschwerpunktes der Leerstelleninseln auf Ag(111) wird bei Raumtemperatur (Kap. 3.2) und die der Adatominseln wird zwischen 235 K und 290 K beschrieben (Kap. 3.3). Die Bewegung der Inseln entspricht in beiden Fällen einer

zweidimensionalen Brownschen Bewegung (Kap. 3.2.1 und Kap. 3.3). Auf der atomaren Skala resultiert die Bewegung aus der Diffusion einzelner Silberatome von einem Teil des Leerstelleninselrandes zu einem anderen. In dieser Arbeit wird ein mathematisches Modell entwickelt (Kap. 3.1.2), das ermöglicht, Aussagen über den Diffusionsweg der Atome zu treffen und zwar durch Messung der Diffusionskonstanten für verschiedene Inselgrößen. Die beobachtete Skalierung entspricht einer Schwerpunktverschiebung, die durch Adatome dominiert wird, die sich vom Rand der Insel ablösen, über die Terrasse diffundieren und sich wieder an den Inselrand anlagern (Kap. 3.2.2 und Kap. 3.3).

Der Zerfall von Ag-Adatominseln auf Ag(111) wird bei Raumtemperatur (Kap. 4.2), der Zerfall von Leerstelleninseln wird bei 300 K bis 365 K (Kap. 4.3) beschrieben. Außer dem Zerfall isolierter Adatominseln auf Terrassen (Kap. 4.2.1) wird der Zerfall von Adatominseln in Leerstelleninseln (Kap. 4.2.2) und die Ostwald-Reifung in einer Ansammlung von Adatominseln verschiedener Größe (Kap. 4.2.3) untersucht. Der Ansatz der klassischen Theorie der Ostwald-Reifung wird in Kap. 4.1 verwendet, um den Inselzerfall in einer Kontinuumstheorie zu beschreiben. Der Ansatz dieser klassischen Theorie ist in seiner allgemeinen Form gut geeignet, den Adatominselzerfall zu beschreiben. Die in der Ostwald-Reifungstheorie üblicherweise verwendeten Näherungen sind jedoch nicht anwendbar (Kap. 4.2.1). Mit der für den Zerfall einzelner Adatominseln entwickelten Kontinuumstheorie läßt sich unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Inseln das Reifungsverhalten einzelner Inseln beschreiben (Kap. 4.2.3). Der Zerfall einer Leerstelleninsel in einer größeren Leerstelleninsel läßt sich ebenfalls in einer Erweiterung der entwickelten Kontinuumstheorie beschrieben (Kap. 4.1.2). Die abgeleitete Formel beschreibt die zeitliche Entwicklung des Auffüllens der inneren Leerstelleninsel und erlaubt, die zusätzliche Stufenbarriere quantitativ zu bestimmen (Kap. 4.3.3).

Zur Erzeugung der untersuchten Strukturen wird im Fall der Adatominseln ein ionenpulsgestütztes Wachstum verwendet. Dieses Wachstum ist zur kontrollierten Veränderung von Wachstumsmoden entwickelt worden [73]. Im Anhang werden die Ergebnisse aus der He-Streuung mit RTM bestätigt.

Kapitel 2

Experimenteller Rahmen

Das Grundgerüst der verwendeten UHV-Kammer ist im Rahmen einer Diplomarbeit aufgebaut worden [74]. Darüberhinausgehend wurden der Probenhalter und die Probenheizung umkonzipiert und für die Aufdampfexperimente ein kommerzieller Verdampfer mit einem Silberstab als Verdampfergut und eine Quarzwaage hinzugefügt. Das RTM wurde für die speziellen Anforderungen der Untersuchungen weiterentwickelt.

Die Kammer besteht nun aus drei Bereichen: Einem Pumpbereich (Kap. 2.1), einem Bereich zur Probenpräparation (Kap. 2.2) und einem Meßbereich, der aus einem schnellen RTM besteht (Kap. 2.3).

2.1 Pumpbereich

Ionengetterpumpe und Turbomolekularpumpe mit Drehschiebervorpumpe erzeugen einen Basisdruck der Apparatur von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Während des Meßprozesses kann, um Erschütterungen zu vermeiden, die Turbomolekularpumpe von der Kammer isoliert und abgeschaltet werden.

2.2 Probenpräparation

Die Ag(111)-Probe wird durch Ionenätzen (Ar^+, 1 keV, ca. $2 \cdot 10^{16}$ Ionen/m^2) und Anlassen (ca. 900 K) präpariert. Die Anlaßtemperatur wird dabei durch ein Pyrometer kontrolliert. Nach vielen Ionenbeschuß- und Anlaßzyklen ist die Oberfläche gereinigt, und die Terrassenbreiten übertreffen in der Regel die maximale Rasterweite des RTM ($= 1\ \mu m$). Je nach experimentellem Ziel wird die Probe, bevor sie zum RTM transferiert wird, durch Ionenbeschuß und/oder Ag-Aufdampfen weiter präpariert. Eine detaillierte Datenangabe der Parameter dieses letzten Präparationsschrittes ist der Beschreibung der jeweiligen Experimente vorangestellt.

2.3 RTM hoher Zeitauflösung

Das RTM und die damit verbundene Datenaufnahmeelektronik ist mit dem Ziel, dynamische Untersuchungen in hoher Zeitauflösung durchzuführen, modifiziert worden. Im folgenden werden die spezifischen Eigenschaften des 'schnellen' RTM im Kontext des allgemeinen Aufbaus und Betriebs beschrieben.

2.3.1 Beetle-RTM

Das verwendete RTM ist vom Beetle-Typ [75], der aus vier piezoelektrischen Hohlzylindern (genannt Piezos) auf einer Basisplatte besteht. Hohlzylinder zeichnen sich durch eine gute mechanische Steifigkeit beim Rastern aus [76] und haben außerdem nur eine geringe Hysterese [77]. Beim Beetle-Typ wird der Probenhalter auf die drei äußeren Piezos aufgelegt; die Tunnelspitze ist am mittleren Piezo befestigt (Abb. 2.1). Zur Grobannäherung von Spitze und Probe wird der Probenhalter rotiert und aufgrund der Rampen des Laufrings der Abstand zwischen Probe und Spitze reduziert (für technische Details eines solchen RTMs siehe z.B. [78]). Ist auf diese Weise ein Tunnelkontakt hergestellt, so dienen im klassischen, dem im Beetle-Konzept normalerweise vorgesehenen, Betrieb die äußeren Piezos dazu, die Probe in einer Ebene parallel zu ihrer Oberfläche über die Spitze zu rastern, während mit dem mittleren Piezo der Abstand zwischen Probenoberfläche und Spitze durch Variation der angelegten Spannung derart verändert wird, daß ein konstanter Tunnelstrom zwischen Spitze und Oberfläche fließt. In diesem Operationsmodus (Konstantstrommodus) zeichnet die z-Position der Spitze eine Karte der Oberflächentopographie. Wegen des unvermeidbaren Winkels zwischen Probenoberfläche und Rasterebene und der Unfähigkeit des verwendeten Aufnahmeprogramms, mehr als 8 bit Grauwertauflösung zu speichern, ist der überwiegende Teil der Bilder dieser Arbeit im 'differenzierten' Modus aufgenommen, bei dem Änderungen der z-Position anstelle ihres Absolutwertes dargestellt werden. Die differenzierten Bilder scheinen dann, wenn von links nach rechts gerastert wird, von links

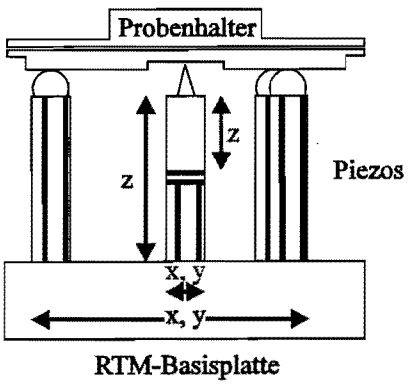


Abbildung 2.1: Beetle-RTM: Prinzipieller Aufbau; schwarz: Auslenkungen im klassischen Betrieb; grau: im modifizierten Betrieb.

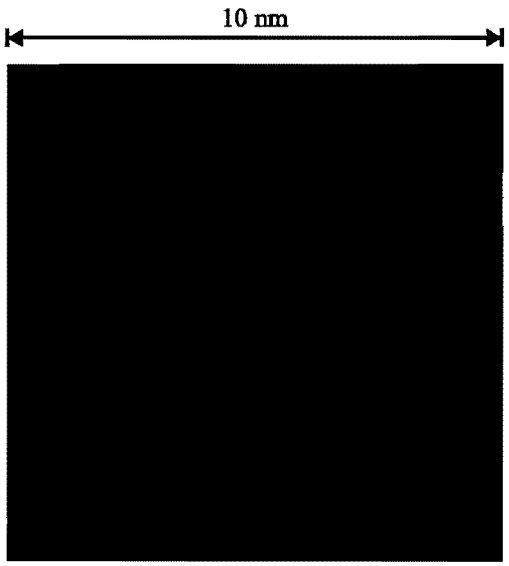


Abbildung 2.2: Ag(111)-Fläche in atomarer Auflösung; $I_t = 5$ nA, $U_t = -0,5$ V, RT.

beleuchtet zu sein. Ist einmal die Stufenhöhe geeicht, so führt die Differentiation der Daten bei den in dieser Arbeit untersuchten Strukturen zu keinem Informationsverlust. Die vertikale Eichung des RTMs wurde an der bekannterweise monoatomaren Au(111)-Stufe durchgeführt; die experimentell bestimmte Stufenhöhe auf der Ag(111)-Fläche von 0,24 nm zeigt eine gute Übereinstimmung zum theoretisch erwarteten Wert von 0,236 nm. Lateral wurde das RTM an der atomaren Auflösung der Ag(111)-Fläche geeicht (siehe Abb. 2.2). Der interatomare Abstand auf Ag(111) beträgt a = 0,289 nm.

Zeitauflösung

Die Erfindung des RTM [67] hat ermöglicht, Strukturen im Nanometerbereich zu beobachten. Diese Strukturen sind nicht notwendigerweise statisch. Bei Ag(111) ist die Mobilität bereits bei Raumtemperatur so groß, daß sich Inseln auf einer Zeitskala von Minuten oder sogar Sekunden bewegen bzw. zerfallen. Während die meisten RTM eine laterale Auflösung von 0,1 nm haben, ist ihre zeitliche Auflösung oft gering. Typische Aufnahmezeiten für ein Tunnelbild mit dem Beetle-RTM sind 3 bis 4 Minuten. Die Antwortzeit des Tunnelspaltes liegt in der Größenordnung von Femtosekunden [79,80], so daß die fehlende zeitliche Auflösung technologisch und nicht fundamental ist. Eine technisch schwer überwindbare Grenze ist z.B. die Bandweite der verwendeten Stromverstärker mit einer Auflösung von ca. einer Mikrosekunde für Einzel-Punkt-Messungen [81]. Rasterraten (Zeilen/Zeit) sind im verwendeten Design zudem durch die Resonanzfrequenzen der Piezos auf den Millisekundenbereich begrenzt. Eine Aufnahme eines Tunnelbildes im Sekundenbereich sollte aber erreichbar sein.

Abb. 2.3 zeigt die Notwendigkeit, bei einer dynamischen Beobachtung schneller als in der klassischen Aufnahmetechnik zu rastern. Die Leerstelleninsel '1' in der Abbildung scheint eine Form zu haben, die erheblich von der erwarteten Gleichgewichtsform auf Ag(111) bei der Raumtemperatur (gleichseitiges Sechseck mit abgerundeten Ecken) abweicht; die größere Insel '3' hat eine größere Ähnlichkeit mit der erwarteten Form. Die Ursache für die unerwartete Form der Insel '1' liegt darin, daß sich die Insel während des Rasterns bewegt hat. Da die größere Insel sich weniger bewegt (siehe 3.2.2), wird ihre Form weniger verfälscht. Das Problem wird durch die Punkte '2' weiter demonstriert. Diese zeigen eine einzelne, sehr kleinen Insel, die sich, verglichen mit der Rastergeschwindigkeit, sehr schnell hin und her bewegt, und so auf einem Bild mehrfach abgebildet wird. Die Ver-

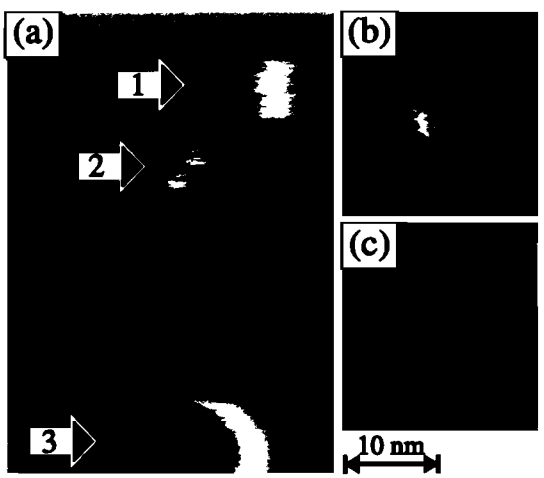


Abbildung 2.3: Aufnahmemoden: (a) klassischer Modus, Aufnahmezeit t_i = 2,4 min; U_t = −0,5 V, I_t = 10 nA, RT; (b) klassischer Modus, t_i = 160 s, U_t = −0,5 V, I_t = 5 nA, RT; (c) modifizierter Modus, t_i = 16 s, U_t = −0,5 V, I_t = 5 nA, RT.

besserung der Abbildung durch Reduktion der Rasterzeit um eine Größenordnung zeigt Abb. 2.3 (b und c). Ein schnelles RTM ist also zur korrekten Formabbildung sich bewegender Strukturen erforderlich. Die korrekte Formabbildung ist eine Voraussetzung dafür, die Position, d.h. den Massenschwerpunkt, einer Struktur zu bestimmen.

Prinzipiell könnte dasselbe Ziel auch durch eine Verlangsamung der abgebildeten Prozesse durch Verringerung der Temperatur erreicht werden. Es müssen jedoch für eine verläßliche statistische Behandlung bis zu 600 Bilder hintereinander aufgenommen werden. Eine Verlangsamung des Prozesses würde die Aufnahmezeit auf unrealistische Experimentierzeiten verlängern. Die thermische Verschiebung (siehe 2.3.1) während der Aufnahmen würde eine Beobachtung einzelner Strukturen verhindern, und die Oberflächenkontamination, auf welche die Diffusion sehr empfindlich reagiert, würde die Resultate verfälschen.

Modifikationen

Ziel der Veränderungen am RTM-Aufbau war es, eine Bildaufnahme im Sekundenbereich zu erzielen, um Oberflächenprozesse in hoher Zeitauflösung abzubilden.

Zuerst wurde die maximal mögliche Rastergeschwindigkeit der Tunnelelektronik durch Veränderung des entsprechenden RC-Gliedes erhöht, so daß prinzipiell 128 Zeilen in weniger als 0,8 s gerastert werden können. Eine weitere Erhöhung ist nicht sinnvoll, da die entsprechende Schnittstellenkarte zum Computer und das damit verbundene Aufnahmeprogramm größere Datenmengen nicht verarbeiten können. Bei dieser Rastergeschwindigkeit wird im klassischen Betrieb die Probe in Schwingungen versetzt, deren Aufzeichnung die Oberflächenstrukturen überstrahlt. Mit einer speziellen Elektrodenkonfiguration (siehe Abb. 2.1) erlaubt jedoch ein einziger Piezo die Bewegung in drei Freiheitsgraden [76]. Die äußere Elektrode des zentralen Piezos ist nun sechsfach segmentiert (siehe Abb. 2.1) und die Rasterspannungen werden statt auf die äußeren Piezos auf dieses Piezo umgeleitet.

Im klassischen Betrieb sind diese sechs Segmente kurzgeschlossen und werden gemeinsam für den z-Hub verwendet. Im modifizierten Modus trennt ein geerdetes Segment die für das Rastern verwendeten vier Segmente von dem für den z-Hub verwendeten Rundsegment. So kann der gesamte Raster- und Nachführprozeß vom zentralen Piezo übernommen werden. Die nötige Änderung der Elektroden-Signal-Zuordnung gegenüber der in der Elektronik vorgesehenen wird durch eine zusätzliche Schaltung erreicht. Da nun nicht mehr die Probe, sondern nur noch das zentrale Piezo bewegt wird, ist ein wesentlich schnelleres Rastern möglich.

Eine Aufnahme differenzierter Bilder ist für Aufnahmen mit mehr als 128 Zeilen/3 s jedoch nicht mehr möglich, da der entsprechende elektronische Schaltkreis zu langsam ist, so daß für schnellere Aufnahmen der undifferenzierte sog. 'Grauwert'modus verwendet werden muß, bei dem jeder Grauwert einer direkten Höheninformation entspricht. Im Grauwertmodus sind Rastergeschwindigkeiten von 128 Zeilen/0,8 s und schneller möglich.

Die Bildaufnahme wird im klassischen Betrieb manuell (durch Betätigung eines

Druckschalters) gestartet. Die Aufnahme von RTM-Filmen aus in regelmäßigen Zeitintervallen aufgenommenen Bildern ist bei manuellem Aufnahmestart jedoch problematisch: Bei kleinen Zeitintervallen wirkt sich die Ungenauigkeit des Starts mit zunehmender Erschöpfung der Experimentatorin (die Filme bestehen aus bis zu 650 Bildern) stärker aus; bei großen Zeitintervallen wird viel kostbare Zeit mit einer stupiden Tätigkeit vergeudet. Deshalb ist neben dem Schalter für den manuellen Start ein Transistor in die Tunnelelektronik eingebaut worden, zu dessen Ansteuerung eine elektronische Schaltung Pulse eines Pulsgenerators verbreitert und so eine Pulsfrequenz zwischen 1/1 s und 1/150 min ermöglicht.

Zusammenfassend erlaubt diese Versuchsanordnung die automatisierte Aufnahme von RTM-Filmen mit Bildfrequenzen zwischen 1 Hz und 1/9000 Hz; im Bereich 1 Hz bis 1/3 Hz als Grauwertaufnahmen. Mit dem entwickelten schnellen RTM ist es nun möglich, die Bewegung und den Zerfall zweidimensionaler Inseln quasi-kontinuierlich zu untersuchen.

Einige andere Gruppen waren in den letzten Jahren bei der Messung von Oberflächenprozessen in hoher Zeitauflösung erfolgreich und haben Aufnahmefrequenzen von mehreren Bildern pro Minute [82,83] oder pro Sekunde [84,85] erreicht.

Bei der Verwendung schneller RTM zur kontinuierlichen Beobachtung von Nanostrukturdynamiken entstehen jedoch über den normalen RTM-Betrieb hinausgehende experimentelle Probleme. Diese Probleme werden im folgenden anhand der Leerstelleninselbewegung, die Thema in Kap. 3.2 sein wird, exemplarisch erläutert.

Endliche Rastergeschwindigkeit

Wenn sich eine Insel bewegt, unterscheidet sich das Zeitintervall Δt_I zwischen der wiederholten Aufnahme der Insel von dem Zeitintervall Δt zwischen dem Start aufeinanderfolgender Bilder. Abb. 2.4 illustriert dieses Problem. Der Effekt ist am größten bei einer Verschiebung entlang der langsamen Rasterrichtung (y-Richtung). Für die Bewegungsanalyse sollte eine Rastergeschwindigkeit gewählt werden, bei der der dadurch verursachte Fehler gegenüber anderen Fehlern vernachlässigbar ist und deshalb für die Datenanalyse $\Delta t \approx \Delta t_I$ angenommen werden kann. Die in dieser Arbeit untersuchten Brownschen Bewegungen sind mit einem statistischen Fehler behaftet, der ebenfalls eine Abweichung der gemessenen Verschiebungsverteilung von einer Gaußverteilung verursacht. Ein durch die unterschiedlichen Zeitintervalle verursachter Fehler, der kleiner als 10% dieses statistischen Fehlers ist, kann vernachlässigt werden. Unter der Annahme, daß eine durch ihre Diffusionskonstante D charakterisierte Insel sich ausschließlich in y-Richtung bewegt, muß dann $\frac{D}{s^2 \Delta t} < 0,01$ erfüllt sein, mit der Rastergeschwindigkeit in y-Richtung s. Mit dem entwickelten RTM kann bei den hier betrachteten Inselbewegungen diese Ungleichung durch eine geeignete Wahl der Rastergeschwindigkeit erfüllt werden. Im folgenden werden nur Daten diskutiert, für welche die durch die Zeitdifferenz verursachte Abweichung von der Gaußverteilung im Vergleich zu der vom statistischen Fehler verursachten vernachlässigt werden kann.

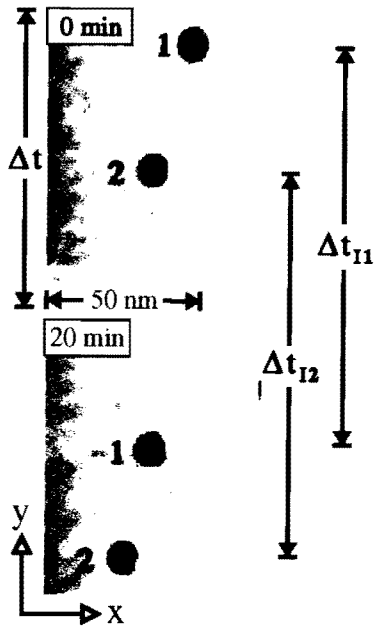


Abbildung 2.4: Unterschied zwischen dem Zeitintervall Δt zwischen den Bildaufnahmestarts und Δt_I zwischen den Inselabbildungen; $I_t = 9,5$ nA, $U_t = -0,49$ V, RT.

Thermische Verschiebung

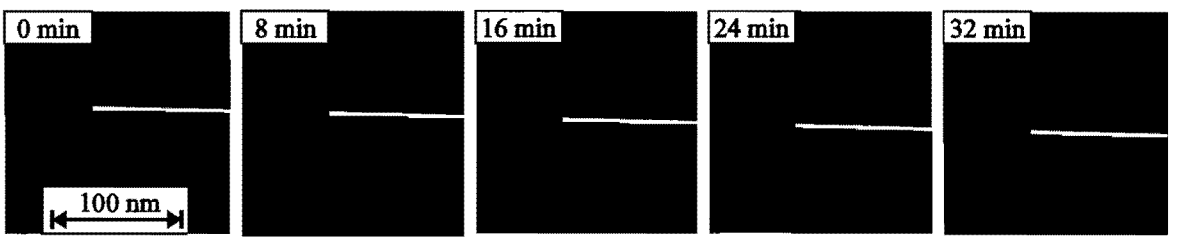


Abbildung 2.5: Thermische Verschiebung: Die Linie markiert den Massenschwerpunkt der größten Leerstelleninsel; der schwarze Teil hat dieselbe Länge auf allen Bildern; $U_t = -0,5$ V, $I_t = 5$ nA, RT.

Abb. 2.5 skizziert ein Problem, das bei der Aufnahme von RTM-Filmen im Gegensatz zur Einzelbildaufnahme entsteht. Obwohl bei aufeinanderfolgenden Bildern versucht wird, genau denselben Bereich auf der Probe abzubilden, ist eine geringfügige, ther-

misch bedingte Verschiebung des gerasterten Bereiches nie völlig auszuschließen[1]. In Abb. 2.5 markiert die schwarz-weiße Linie den Weg einer großen Leerstelleninsel mit einem Durchmesser von ca. 60 Atomen, die aufgrund ihrer geringen Eigenbewegung (siehe 3.2.2) zur Demonstration der thermischen Verschiebung zur rechten unteren Ecke in der Abbildung verwendet werden kann. Die thermische Verschiebung kann zudem auch noch in Richtung und Geschwindigkeit variieren. Zur Separation der zu beobachtenden Bewegung von der thermisch bedingten Bewegung des Mikroskops wird in der vorliegenden Arbeit nicht die Bewegung einzelner Inseln, sondern die Relativbewegung zweier Inseln analysiert.

Nun muß jedoch so schnell gerastert werden, daß die *Änderung* in der thermischen Verschiebung im Zeitintervall $\Delta t^{(1,2)} = t_1 - t_2$ zwischen der Abbildung zweier Inseln, deren Relativbewegung analysiert wird, vernachlässigbar ist. Die größte im Zeitraum dieser Arbeit beobachtete Änderung ist von 0,4 nm/min zu -0,3 nm/min innerhalb von 100 min. Mit einer Aufnahmefrequenz von mehr als einem Bild pro Minute ist die Veränderung im Zeitintervall $\Delta t^{(1,2)} < 1$ min kleiner als 0,007 nm/Bild. Dies ist um Größenordnungen kleiner als die typischen Bewegungsweiten der untersuchten Inseln. Durch die Analyse der relativen Bewegung wird also der Fehler, der durch die thermische Verschiebung verursacht wird, auf einen Fehler reduziert, der durch die Veränderung der thermischen Verschiebung verursacht wird, und ist somit vernachlässigbar.

2.3.2 Temperaturvariationen

Die Betriebstemperatur des Beetle-RTM ist auf die Raumtemperatur (RT) beschränkt. Die Messungen bei anderen Temperaturen sind in Århus, Dänemark, mit einem RTM vom 'Rasterscope'-Typ durchgeführt worden (für eine detaillierte Beschreibung siehe [82]). Die Kühlung und die Heizung des Rasterscope erfolgen über ein Reservoir, das durch Stickstoff gekühlt bzw. mit Leistungsdioden erwärmt wird. Kühlfinger bzw. Stromzufuhr müssen während der Bildaufnahme vom Reservoir getrennt werden, so daß sich die Temperatur während der Messung verändert. In dem Temperaturbereich von 235 K bis 365 K, den die Experimente dieser Arbeit umfassen, ist die maximale Temperaturänderung 0,2 K/min bzw. -0,27 K/min und wird um so geringer, je näher die Meßtemperatur der Raumtemperatur von 300 K ist. Diese Temperaturänderung wird bei der Datenanalyse berücksichtigt.

Das Rasterscope erlaubt im 'on-site on-time'-Betrieb Grauwertbilder von 200 nm x 200 nm bei einer Auflösung von 128 Punkten x 128 Punkten mit Aufnahmeraten von 1 Bild/10 s aufzunehmen. Bei der Aufnahme von RTM-Filmen ist die Rasterweite des Rasterscope auf 200 nm begrenzt.

[1] Der inverse piezoelektrische und der inverse piezothermische Effekt führen beide zu Längenänderungen im Nanometerbereich.

2.4 Energieberechnungen

Die für die untersuchten Prozesse wichtigen Energiebarrieren wurden durch EMT (= effective medium theory) - Berechnungen abgeschätzt. Für das Verständnis atomarer Prozesse auf fcc-Metalloberflächen haben sich diese näherungsweisen Berechnungen als hilfreich erwiesen [86]. In der Regel sind alle für ein Metall berechneten Energien um einen für dieses Metall charakteristischen Faktor verschoben.

Die Berechnungen werden für einen Kristall von 10x10x10 Atomen mit periodischen Randbedingungen an der Oberfläche durchgeführt. Dieser Kristall wird mit einem Defekt, z.B. einem Adatom, versehen. Die Gleichgewichtsstruktur einer solchen Anordnung wird mit der Methode des 'Simulierten Abkühlens' (simulated annealing) bestimmt. Dynamische Veränderungen dieser Gleichgewichtsstrukturen, z.B. die Bewegung des Adatoms über die Oberfläche, werden mit der Methode der molekularen Dynamik berechnet, wobei der Kristall an ein Wärmereservoir gekoppelt ist. Die in Abb. 2.6 angegebenen Energiebarrieren entsprechen dem maximalen Energieunterschied während des simulierten Prozesses. Die Details der Methode, da Programm ARTWORK2 und die verwendeten Parameter sind in [87,88] beschrieben.

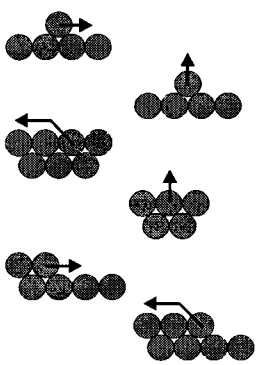
		100	111
Adatomdiffusion	**0,066**		
Leerstellendiffusion	**0,534**		
		0,222	0,299
		0,519	0,599
		0,588	0,648
		0,757	0,768
		0,387	0,561
		0,481	0,490
Diffusion um Ecke		0,458	0,389
einer Leerstelleninsel			
Stufenbarriere		0,264	0,253

Abbildung 2.6: EMT-Energien für Ag(111).

Abb. 2.6 zeigt die für die Ag(111)-Fläche bestimmten Energien. Auf fcc(111)-Oberflächen gibt es zwei Stufentypen, die sich in der Mikrofacette, die sie mit den Atomen der Unterlage bilden, unterscheiden. Die Energiebarrieren unterscheiden sich für die verschiedenen Stufentypen geringfügig. Abb. 2.6 zeigt die Energien sowohl für die (100)-, als auch für die (111)-Stufe. Auf Abb. 2.6 wird bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse in den folgenden Kapiteln zurückgegriffen.

Kapitel 3

Bewegung von Inseln

In diesem Kapitel wird die Bewegung von Inseln auf der Ag(111)-Oberfläche untersucht. Nach einem Theorieteil, der das mathematische Handwerkszeug zur Datenanalyse bereitstellt (Kap. 3.1), werden Experimente und deren Analyse zur Leerstelleninselbewegung (Kap. 3.2) und zur Adatominselbewegung (Kap. 3.3) behandelt.

3.1 Theorie

Zuerst wird die mathematische Beschreibung der eindimensionalen Brownschen Bewegung eines Teilchens auf die zweidimensionale Relativbewegung zweier Teilchen erweitert (Kap. 3.1.1). Dann wird abgeleitet, wie aus experimentell zugänglichen Daten der atomare Prozeß, der einer Brownschen Bewegung von Inseln zugrundeliegt, bestimmt werden kann (Kap. 3.1.2). Schließlich wird eine Möglichkeit, die Aktivierungsenergie des ratenbestimmenden Prozesses zu bestimmen, erläutert (Kap. 3.1.3).

3.1.1 Brownsche Bewegung

Mit 'Brownscher Bewegung' wird die zufällige Bewegung von Teilchen bezeichnet ('random walk') [89,90]. Die Theorie, die diese Bewegung unabhängig von Teilchengröße und Bewegungsursache beschreibt, wurde von Einstein [91,92] und Smoluchowski [93,94] eingeführt. Sie wurde u.a. dazu verwendet, die Existenz von Molekülen zu beweisen. Für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen, charakterisiert durch seine Diffusionskonstante D, sich zum Zeitpunkt t_0 an der Stelle x_0 und zu $t > t_0$ an x befindet, ergibt Einsteins Herleitung [91]:

$$W_{1D,1T}(x - x_0, t - t_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t - t_0)}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t-t_0)}} \tag{3.1}$$

Gl. 3.1 beschreibt die zufällige, eindimensionale Bewegung eines Teilchens und ist eine Gaußverteilung, deren Breite einerseits proportional zur Diffusionskonstanten D des Teilchens und andererseits zum Zeitintervall $\Delta t := t - t_0$ ist. Diese Proportionalität

drückt auch die 'Einstein-Relation' aus, die man durch Mittelwertbildung der Verschiebung $\Delta x := x - x_0$ erhält:

$$\begin{aligned}\langle(\Delta x)^2\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta x) W_{1D,1T}(\Delta x, \Delta t)(\Delta x)^2 \\ &= \frac{2}{\sqrt{4\pi D\Delta t}} \int_0^{\infty} d(\Delta x) e^{-\frac{(\Delta x)^2}{4D\Delta t}} (\Delta x)^2 \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi D\Delta t}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} (4D\Delta t)^{3/2} \end{aligned} \tag{3.2}$$

und die also für die eindimensionale Bewegung eines Teilchen lautet:

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = 2D\Delta t \ . \tag{3.3}$$

Dieser ursprünglich für Teilchen im Mikrometerbereich entwickelte Formalismus ist unabhängig von der Teilchengröße und darum auch auf atomarer Skala anwendbar.

Gl. 3.1 kann auf eine isotrope Bewegung eines Teilchens in zwei unabhängigen Richtungen durch Multiplikation der Wahrscheinlichkeiten in diesen Richtungen erweitert werden. Für ein Teilchen, das sich in Δt um $\Delta\vec{r} := \vec{r} - \vec{r}_0 := (x, y) - (x_0, y_0)$, also um $\Delta x := x - x_0$ in einer und $\Delta y := y - y_0$ in einer senkrechten Richtung bewegt, gilt so:

$$\begin{aligned} W_{2D,1T}(\Delta\vec{r}, \Delta t) &= W_{1D,1T}(\Delta x, \Delta t) \cdot W_{1D,1T}(\Delta y, \Delta t) \\ &= \frac{1}{4\pi D\Delta t} e^{-\frac{(\Delta\vec{r})^2}{4D\Delta t}} \ . \end{aligned} \tag{3.4}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich der Abstand $\vec{R}_0$ zweier zufällig und unabhängig auf einer Fläche mit den Diffusionskonstanten D_i und den Einzelbewegungen $\Delta\vec{r}_i := \vec{r}_i - \vec{r}_i^{(0)} = (x_i - x_i^{(0)}, y_i - y_i^{(0)})$ (i=1,2) bewegender Teilchen in Δt um $\Delta\vec{R}$ ändert, berechnet sich daraus durch Integration. Falls sich eines der Teilchen in Δt um einen beliebigen Vektor bewegt, muß sich das andere Teilchen um die Differenz zwischen der Relativbewegung $\Delta\vec{R}$ und der Bewegung des ersten Teilchens bewegen. Mit $\Delta\vec{R} = \vec{R} - \vec{R}_0 = \Delta\vec{r}_1 - \Delta\vec{r}_2$ folgt also:

$$\begin{aligned} W_{2D,2T}(\Delta\vec{R}, \Delta t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\vec{r}_1) W_{2D,1T}(\Delta\vec{r}_1, \Delta t) \cdot W_{2D,1T}(\Delta\vec{r}_2, \Delta t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\vec{r}_1) W_{2D,1T}(\Delta\vec{r}_1, \Delta t) \cdot W_{2D,1T}(\Delta\vec{R} - \Delta\vec{r}_1, \Delta t) \\ &= \frac{1}{4\pi D_1\Delta t} \frac{1}{4\pi D_2\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\vec{r}_1) e^{-\frac{(\Delta\vec{r}_1)^2}{4D_1\Delta t}} e^{-\frac{(\Delta\vec{R}-\Delta\vec{r}_1)^2}{4D_2\Delta t}} \ . \end{aligned} \tag{3.5}$$

Quadratische Ergänzung ergibt:

$$W_{2D,2T}(\Delta\vec{R}, \Delta t) = \frac{1}{4\pi^2(D_1 + D_2)\Delta t} e^{-\frac{(\Delta\vec{R})^2}{4(D_1+D_2)\Delta t}} \int_{-\infty}^{\infty} d(\vec{R}_h) e^{-R_h^2} \tag{3.6}$$

mit $\vec{R}_h := \frac{D_1+D_2}{4D_1D_2\Delta t}(\Delta\vec{r}_1 - \frac{D_2}{D_1+D_2}\Delta\vec{R})$. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Abstand zweier sich auf einer Fläche bewegender Teilchen sich in Δt um $\Delta\vec{R}$ ändert, ist also:

$$W_{2D,2T}(\Delta\vec{R},\Delta t) = \frac{1}{4\pi(D_1+D_2)\Delta t} e^{-\frac{(\Delta\vec{R})^2}{4(D_1+D_2)\Delta t}} . \tag{3.7}$$

Gl. 3.7 beschreibt die relative Bewegung zweier unabhängig und zufällig auf einer Fläche diffundierender Teilchen und ist eine Gaußverteilung deren Breite einerseits proportional zu der Summe der Diffusionskonstanten der beiden Teilchen $D_1 + D_2$ und andererseits zum Zeitintervall Δt ist. Durch Vergleich von Gl. 3.7 mit experimentellen Verschiebungsverteilungen kann entschieden werden, ob eine Bewegung eine Brownsche Bewegung ist.

In der Datenanalyse ist die Betrachtung zweier eindimensionaler Gaußverteilungen gegenüber einer zweidimensionalen handlicher. Die Projektion von Gl. 3.7 auf zwei unabhängige, x und y benannte Beobachtungsachsen ergibt:

$$\begin{aligned} W(\Delta x,\Delta t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta y W(\Delta\vec{R},\Delta t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi(D_1+D_2)\Delta t}} e^{-\frac{(\Delta x)^2}{4(D_1+D_2)\Delta t}} \end{aligned} \tag{3.8}$$

für x und eine symmetrische Gleichung für y. Die aus Gl. 3.8 durch Mittelwertbildung erhaltene Einstein-Relation lautet:

$$\langle\Delta x^2\rangle = 2(D_1+D_2)\Delta t . \tag{3.9}$$

Gln. 3.8 und 3.9 unterscheiden sich formal von der bekannten Wahrscheinlichkeitsverteilung (Gl. 3.1) und zugehöriger Einstein-Relation (Gl. 3.3) für die eindimensionale Bewegung eines einzelnen sich bewegenden Teilchens [91] lediglich durch die Ersetzung seiner Diffusionskonstante durch die Summe der Diffusionskonstanten $D_1 + D_2$.

3.1.2 Ursache der Inselbewegung

Abb. 3.1 zeigt die Verschiebung einer Leerstelleninsel mit Durchmesser d um δx in der Zeit δt. Um eine solche Bewegung zu verursachen, müssen die Atome, die sich vor der Bewegung im hellgrauen Bereich befanden, in den dunkelgrauen Bereich gelangen. Zwei mögliche Transportmechanismen scheinen plausibel und sind eingezeichnet: (a) Atome wandern entlang des Leerstelleninselrandes oder (b) Atome lösen sich vom Stufenrand, wandern über die Leerstelleninselterrasse und lagern sich an einem anderen Teil des Stufenrandes an. Der denkbare Fall der Leerstellendiffusion als Bewegungsursache wird im experimentellen Teil für

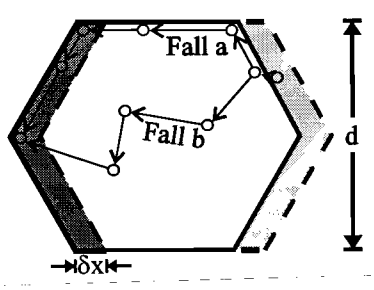


Abbildung 3.1: Inselbewegung: Skizze einer Leerstelleninsel des Durchmessers d, die sich in δt um δx nach rechts bewegt, und möglicherweise zugrundeliegende Adatombewegungen.

Ag(111) ausgeschlossen und deshalb hier nicht weiter betrachtet. Ziel folgender Herleitung ist, diese Fälle aufgrund experimentell zugänglicher Daten zu unterscheiden.

Unter der Annahme, daß die individuellen atomaren Ereignisse, die die Positionsveränderungen verursachen, unabhängig sind, kann in Analogie zur theoretischen Betrachtung von Pimpinelli et al.[1] die Nettozahl der Atome, die bewegt werden müssen $d \cdot \delta x \cdot n_s$ (n_s atomare Dichte in der Oberfläche), in Beziehung zu den Atomen $N(\delta t)$ gesetzt werden, die in der Zeit δt zwischen verschiedenen Teilen der Stufe gewandert sind [95]:

$$d \cdot \delta x \cdot n_s = \sqrt{N(\delta t)} \; . \tag{3.10}$$

$N(\delta t) = N_0 \cdot \delta t / \tau$ beschreibt dabei die Zahl der sich in δt bewegenden Teilchen, wobei τ die mittlere Zeit ist, die ein Teilchen für seinen Weg von einem Teil des Randes zu einem anderen Teil braucht; N_0 ist die Zahl der Teilchen, die zu einem bestimmten Zeitpunkt auf diesem Weg sind. Im folgenden werden die zwei Fälle (a) und (b) des Massentransportes getrennt betrachtet. Aufgrund der verschiedenen Dimensionalitäten des Diffusionsweges (vgl. Abb. 3.1) ist N_0 durch

$$N_0 \propto \rho_{St} d \quad \text{(Fall a)} \qquad\qquad N_0 \propto \rho_S d^2 \quad \text{(Fall b)} \tag{3.11}$$

beschrieben, wobei ρ_{St} die Gleichgewichtsdichte für Stufenadatome und ρ_S die für Oberflächenadatome ist. Nach der Einstein-Relation (vgl. Gl. 3.9) gilt für die zufällige Bewegung atomarer Teilchen:

$$\tau \propto d^2 / D_{St} \quad \text{(Fall a)} \qquad\qquad \tau \propto d^2 / D_S \quad \text{(Fall b)} \tag{3.12}$$

mit den Diffusionskonstanten D_{St} für Teilchendiffusion entlang der Stufe und D_S für Diffusion über die Terrasse. Gln. 3.10 bis 3.12 ergeben:

$$\delta x^2 \propto \tfrac{D_{St}\rho_{St}}{d^3} t \quad \text{(Fall a)} \qquad\qquad \delta x^2 \propto \tfrac{D_S \rho_S}{d^2} t \quad \text{(Fall b)} \; . \tag{3.13}$$

Der Vergleich dieser Gleichungen mit Gl. ?? zeigt, daß sie die zufällige Bewegung von Teilchen mit einer Diffusionskonstanten

$$D_a = D_{St}\rho_{St}/d^3 \quad \text{(Fall a)} \qquad\qquad D_b = D_S \rho_S / d^2 \quad \text{(Fall b)} \tag{3.14}$$

beschreiben. Die Diffusionskonstante skaliert also im Fall (a) wie $1/d^3$ und im Fall (b) wie $1/d^2$. Die Bestimmung der Skalierung der Diffusionskonstante mit der Inselgröße erlaubt so, den der Inselbewegung zugrundeliegenden Prozeß auf atomarer Ebene zu bestimmen. Khare et al. [96] haben in einer einheitlichen Behandlung von Adatom- und Leerstelleninselbewegung gezeigt, daß dieselbe Skalierung in beiden Fällen für den gleichen Massentransportmechanismus steht.

[1] Pimpinelli et al. haben die zeitliche Entwicklung einer Stufenausbuchtung mathematisch beschrieben.

Die Skalierung der Diffusionskonstanten wurde sowohl von Khare et al. [96] in einer Langevin-Analyse von Gleichgewichtsstufenfluktuationen als auch von van Siclen [97] in einem Einzelsprungbild bestätigt. Beide erhalten für die Diffusionskonstante der Leerstelleninseln:

$$D = \frac{D_{St}\rho_{St}}{n_S^2 \pi r^3} \quad \text{(Fall a)} \qquad D = \frac{D_S \rho_S}{n_S^2 \pi r^2} \quad \text{(Fall b)} \; . \tag{3.15}$$

Das ist äquivalent zu:

$$\rho_{St} D_{St} = n_S^2 \pi D r^3 \quad \text{(Fall a)} \qquad \rho_S D_S = n_S^2 \pi D r^2 \quad \text{(Fall b)} \; . \tag{3.16}$$

Die Bestimmung der Leerstelleninseldiffusionskonstante erlaubt also zudem, die Konstante $\rho_i D_i$ abzuschätzen, das Produkt aus Adatomdichte und atomarer Diffusionskonstante.

3.1.3 Temperaturabhängigkeit der Inselbewegung

Die Konstante $\rho_i D_i$ beschreibt eine Bewegung von Adatomen und kann in eine temperatur- und energieabhängige Wahrscheinlichkeit $e^{E_{D\rho}/kT}$ und eine Ratenkonstante $\Gamma_{D\rho}$ aufgeteilt werden, so daß in einer einheitlichen Beschreibung von Fall (a) ($\beta = -2$) und Fall (b) ($\beta = -3$) für die Diffusionskonstante einer Insel gilt:

$$D = \frac{\Gamma_{D\rho} e^{-E_{D\rho}/kT} d^\beta}{n_S^2 \pi} \tag{3.17}$$

mit der Boltzmannkonstanten k, der absoluten Temperatur T und der Aktivierungsenergie $E_{D\rho}$. Durch Messung der Diffusionskonstanten von Inseln einer Größe bei verschiedenen Temperaturen ist es daher möglich, in einer Arrhenius-Darstellung ($\ln D$ über $1/kT$) die Energie des Prozesses, der die Inselbewegung auf atomarer Ebene dominiert, zu bestimmen. Durch Definition von $\alpha_\beta(T) = \Gamma_{D\rho} e^{-E_{D\rho}/kT}/n_S^2\pi$ erhält man:

$$D = \alpha_\beta(T) \cdot d^\beta \; . \tag{3.18}$$

Die Messung der Diffusionskonstanten D für unterschiedliche Inselgrößen bei einer Temperatur erlaubt β, die Messung der Diffusionskonstanten D für eine Inselgröße bei verschiedenen Temperaturen erlaubt $\alpha_\beta(T)$ zu bestimmen.

3.2 Leerstelleninseln

Monoatomar tiefe Leerstelleninseln entstehen, wenn man Atome aus der obersten Substratschicht entfernt. Experimentell kann dies durch einen Kontakt der Spitze mit der Probe oder kontrollierter durch Ionenbeschuß erreicht werden. In dieser Arbeit werden Ar^+-Ionen mit einer Energie von 1000 eV und Beschußzeiten zwischen 1 s und 5 s

verwendet. Beim Ionenbeschuß werden Leerstellen und Adatome erzeugt. Die Leerstellen bilden Leerstelleninseln; die Adatome rekombinieren mit diesen Leerstelleninseln und einzelnen Leerstellen oder bilden Adatominseln. Bei Ionenbeschuß erzeugte Adatominseln verschwinden schnell (siehe Kap. 4.2), so daß die Leerstelleninseln verbleiben. Durch Variation der Beschußdauer können so Leerstelleninseln unterschiedlicher mittlerer Größe erzeugt werden.

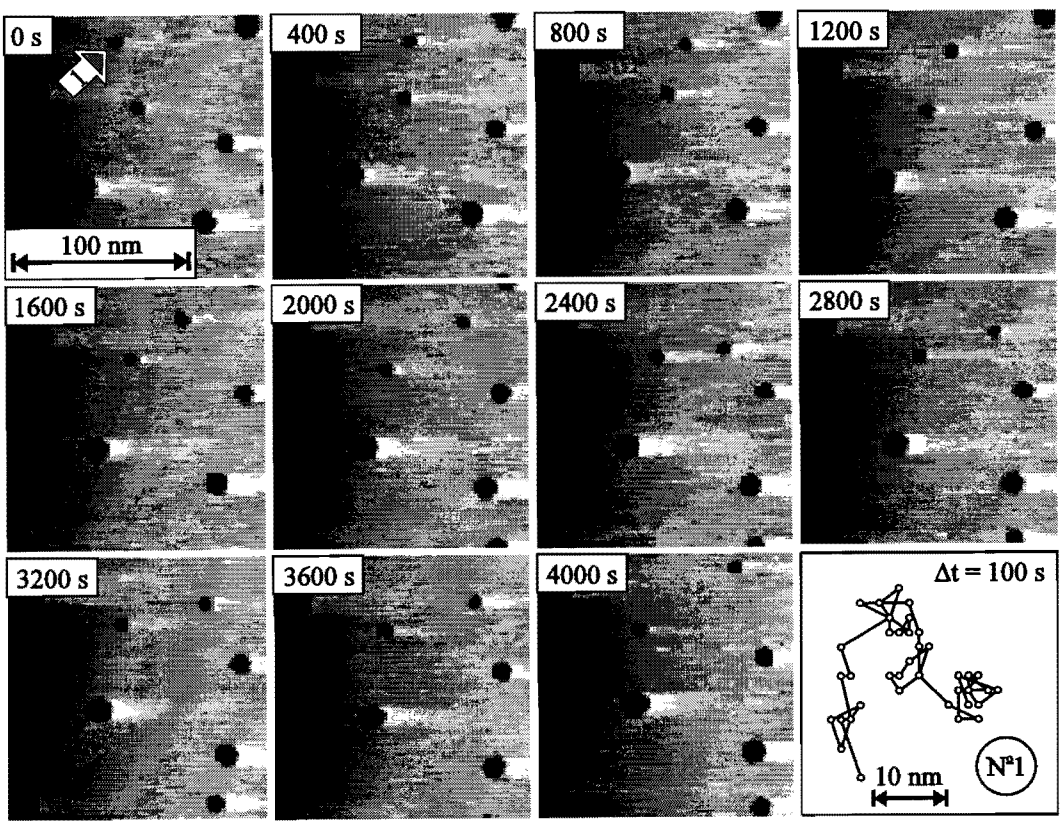


Abbildung 3.2: Leerstelleninselbewegung: Folge von RTM-Bildern; $I_t = 4,9$ nA, $U_t = -2,9$ V, RT; und Positionen, die die Leerstelleninsel Nr. (1) auf allen 48 Bildern hatte, vergrößert um einen Faktor 3, $\Delta t = 10$ s.

Abb. 3.2 zeigt eine derart behandelte Oberfläche. Bildet man nun dieselbe Stelle der Probe zu einem späteren Zeitpunkt erneut ab, so zeigen die Leerstelleninseln, die man anhand ihrer Größe identifizieren kann, eine Positionsveränderung. Die zeitliche Entwicklung dieser Positionsveränderung kann durch wiederholtes Abbilden der gleichen Stelle der Oberfläche verfolgt werden; ein RTM-Film wird aufgenommen. Die Bildfolge in Abb. 3.2 zeigt Ausschnitte eines Filmes aus 48 Bildern und alle Positionen, die die mit (1) bezeichnete Leerstelleninsel auf diesen Bildern hatte. Die Bewegung scheint ganz zufällig: Ihre Richtung ändert sich häufig, manchmal ist die Bewegung kaum sichtbar, manchmal ist sie sehr weit. Dies ist das typische Verhalten einer Brownschen Bewegung, wie sie von Smoluchowski 1906 beschrieb [93]: *'Die Teilchen beschreiben unregelmäßige Zickzackbewegungen ... und trotz ihrer fieberhaften Bewegung rücken sie nur langsam von der Stelle.'*

Abbildung 3.3: Leerstelleninselbewegung: Relative Bewegung zweier Leerstelleninseln gleicher Größe; $U_t = -0,49$ V, $I_t = 9,5$ nA, RT; (b) relative Verschiebung für alle 56 Bilder des Films, vergrößert um einen Faktor 3, $\Delta t = 30$ s.

Durch die Beobachtung der Relativbewegung kann die Inselbewegung von der thermischen Verschiebung des Mikroskops getrennt werden (Kap. 2.3.1). Der eine zufällige Bewegung beschreibende Formalismus kann leicht geändert werden, um die relative Bewegung eines Leerstelleninselpaares zu beschreiben (siehe Kap. 3.1.1). Die Relativbewegung sollte zufällig sein, falls die einzelnen Leerstelleninseln sich zufällig und voneinander unabhängig bewegen. Die Bildfolge in Abb. 3.3 zeigt eine thermische Verschiebung zur linken unteren Ecke der Bilder. Die relative Bewegung der zwei Leerstelleninseln ist jedoch offensichtlich qualitativ äquivalent zur Bewegung einer einzelnen Leerstelleninsel (vgl. zu Abb. 3.2b).

3.2.1 Zufälligkeit der Bewegung

Durch einen Vergleich der experimentellen Verschiebungsverteilung mit der theoretisch nach Gl. 3.8 erwarteten Gaußverteilung kann überprüft werden, ob die Leerstelleninselbewegung eine Brownsche Bewegung ist. Abb. 3.4a zeigt ein Histogramm der Abstandsveränderung zweier Leerstelleninseln. Diese Inseln sind 597mal im Abstand von $\Delta t = 1$ s abgebildet worden (gefüllte Balken). Die offenen Balken zeigen eine nach Gl. 3.8 für die mittlere quadratische Abweichung $\langle(\Delta x)^2\rangle$, Balkenbreite und Meßwertanzahl n_{ges} der experimentellen Verteilung berechnete Gaußverteilung. Innerhalb des statistischen Fehlers von $\sqrt{n}$ (n: Anzahl der Werte in einem Balken des Histogramms) stimmen die experimentelle und die theoretisch erwartete Verteilung überein. Hält man nun alle Parameter bis auf den zeitlichen Abstand konstant, so sollte sich nach der Einstein-Relation (Gl. 3.9) die Gaußverteilung verbreitern. Abb. 3.4b zeigt im

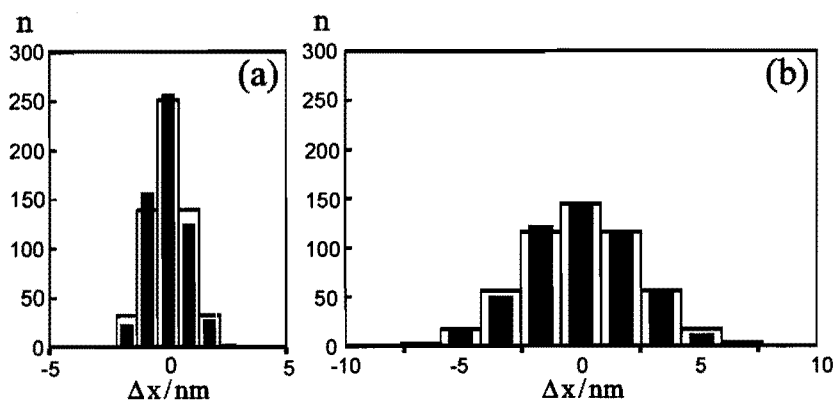


Abbildung 3.4: Gaußverteilung: Relative Verschiebung zweier Leerstelleninseln der Durchmesser d_1 und d_2 im Zeitintervall Δt; Gefüllte Balken: experimentelle Werte; offene Balken: erwartete Gaußverteilung (a) $d_1 = 21$ Atome, $d_2 = 24$ Atome, $\Delta t = 1$ s (b) $d_1 = d_2 = 21$ Atome, $\Delta t = 10$ s.

gleichen Maßstab wie Abb. 3.4a ein Histogramm der Verschiebungsverteilung für Inseln ähnlicher Größe. Die 598 Bilder dieses Films wurden jedoch im Abstand $\Delta t = 10$ s aufgenommen. Die Verschiebungsverteilung zeigt die erwartete Verbreiterung. Auch hier stimmen die experimentelle und die theoretisch erwartete Verteilung innerhalb des statistischen Fehlers überein. Dies bestätigt, daß die beobachtete Leerstelleninselbewegung tatsächlich durch den Formalismus einer Brownschen Bewegung beschrieben werden kann und somit eine zufällige und unabhängige Diffusion ist.

3.2.2 Zugrundeliegender Prozeß

In Analogie zur Analyse der ursprünglichen Brownschen Bewegung von Pollen in Flüssigkeiten [89, 90], interessiert nun der Prozeß, der der Bewegung der Leerstelleninseln zugrunde liegt. Die Ursache für die Bewegung von Pollen in einer Flüssigkeit sind die Moleküle der Flüssigkeit, die die Pollen anstoßen, d.h. die beobachtete Bewegung macht eine Bewegung kleinerer Teilchen sichtbar. Übertragen auf die RTM-Skala erwartet man, daß die Leerstelleninselbewegung durch die Bewegung einzelner Atome verursacht wird.

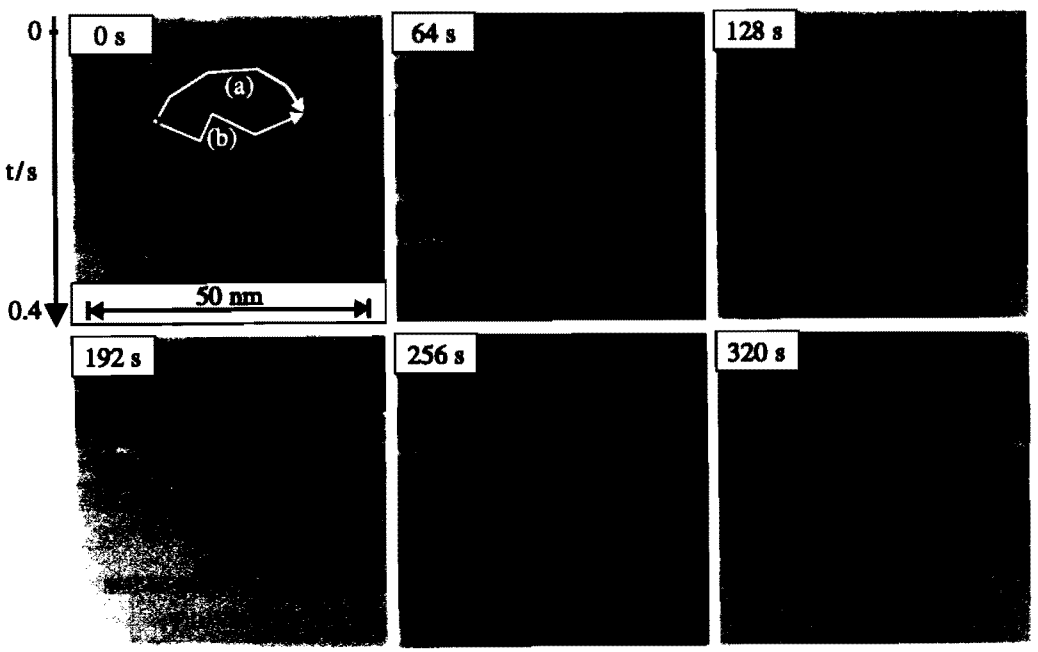


Abbildung 3.5: Randfluktuation einer Leerstelleninsel; denkbare atomare Mechanismen des Massentransportes sind eingezeichnet; $I_t = 10$ nA, $U_t = -0,5$ V, RT.

Bei der Aufnahme einer Leerstelleninsel in hoher Auflösung kann man eine Veränderung der Inselform und eine daraus resultierende Schwerpunktsverschiebung sehen (Abb. 3.5). Die Änderung am Inselrand ist mit thermischen Stufenfluktuationen vergleichbar, die durch eine Adatombewegung erklärt wurden [98–100]. So ist naheliegend, daß auch die Schwerpunktsverschiebung der Leerstelleninsel ihre Ursache in Atome hat, die sich zwischen verschiedenen Teilen des Inselrandes bewegen. In das letzte Bild sind erneut die beiden in Kap. 3.1.2 diskutierten Transportmechanismen eingezeichnet: Der Mas-

sentransport findet durch eine Adatomdiffusion (a) entlang des Leerstelleninselrandes oder (b) über die Leerstelleninselterrasse statt.

Eine dritte denkbare Ursache der Inselbewegung ist ein Massentransport zwischen den Leerstelleninseln durch eine Evaporation, Diffusion und Rekondensation einzelner Leerstellen. Leerstellen sind auf (111)-Terrassen jedoch wesentlich weniger beweglich als Adatome, da einerseits Leerstellen durch einen kollektiven Prozeß mehrerer Atome migrieren (EMT-Energie = 0,534 eV), andererseits ist die Diffusionsenergie für Adatome aufgrund der geringen Korrugation der Oberfläche sehr klein (EMT-Energie = 0,066 eV). Wegen der wesentlich höheren Diffusionsenergie von Leerstellen gegenüber Adatomen auf Ag(111) ist dieser Prozeß also sehr unwahrscheinlich. Würde die Bewegung der Leerstelleninseln dennoch durch Leerstellendiffusion verursacht, so müßte eine Ostwald-Reifung zwischen den Leerstelleninseln stattfinden. Auf der hier untersuchten Zeitskala und bei der gezeigten Leerstelleninseldichte ändert sich die Größe der Leerstelleninseln jedoch nur durch Koaleszenz (vgl. Abb. 3.2). Der Transport durch eine Leerstellendiffusion wird deshalb außer Acht gelassen.

Bestimmung der Diffusionskonstanten

Um den zugrundeliegenden Transportmechanismus zu bestimmen, muß nach Gl. 3.13 die Frage nach der Skalierung der Diffusionskonstante mit der Leerstelleninselgröße quantitativ beantwortet werden. In Abb. 3.2 ist erkennbar, daß die Bewegung der Leerstelleninseln von ihrer Größe abhängt. Je kleiner die Insel, desto größer ist ihre Verschiebung.

Für eine quantitative Auswertung der Daten wird die Einstein-Relation (Gl. 3.9) verwendet, d.h. falls eine lineare Abhängigkeit der mittleren quadratischen Abweichung der Abstandsänderung $\langle(\Delta x)^2\rangle$ von der Zeit Δt gegeben ist, liefert die Proportionalität die Diffusionskonstanten. Wie Abb. 3.6 exemplarisch für den Fall $d_1 = 13$ Atome, $d_2 = 18$ Atome und $n_{ges} = 201$ zeigt, ist die Linearität erfüllt. Außer für die ursprüngliche Zeitdifferenz des Filmes von $\Delta t = 3$ s wurde $\langle(\Delta x)^2\rangle$ für jedes zweite, jedes dritte usw. Bild ausgewertet. Die Größe der Fehlerbalken nimmt dabei aufgrund der geringer werdenden Meßwertanzahl bei größeren Werten zu. Mit linearer Regression wurde die gezeigte Gerade $\langle(\Delta x)^2\rangle/nm^2 = (1,38 \pm 0,09) \cdot \Delta t/\text{ s} - (0,004 \pm 0,501)$ nm berechnet, die durch Null geht. Die Steigung der Geraden liefert die Summe der Diffusionskonstanten $D_1 + D_2 = (1,38 \pm 0,09)$ nm^2/s.

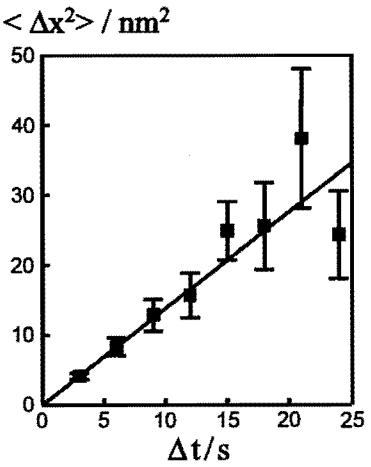


Abbildung 3.6: Bestimmung der Diffusionskonstanten: Mittlere quadratische Abweichung des Leerstelleninselabstands als Funktion der Zeit mit berechneter Geraden; $d_1 = 13$ Atome, $d_2 = 18$ Atome.

Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Leerstelleninseln bestimmter Größe wird

die relative Bewegung zweier Inseln ungefähr gleicher Größe zueinander betrachtet, so daß $D_1 + D_2$ durch 2D ersetzt werden kann.

Abb. 3.7 zeigt die mit Hilfe der Einstein-Relation für Leerstelleninseln mit Durchmessern zwischen 3 nm und 22 nm bestimmten Diffusionskonstanten. Die Abbildung enthält sowohl Konstanten aus der Verschiebung in x-Richtung, als auch aus der unabhängigen Verschiebung in y-Richtung bestimmte Konstanten. Die doppeltlogarithmische Darstellung zeigt eine d^{β}-Abhängigkeit. Die nach Gl. 3.13 zu beantwortende Frage ist, ob $\beta = -3$ (Fall a) oder $\beta = -2$ (Fall b) ist. Die durch lineare Regression berechnete Kurvensteigung von $\beta = -1,97 \pm 0,39$ zeigt, daß in dem untersuchten Größenbereich der Massentransport im wesentlichen durch Diffusion der Adatome über die Leerstelleninselterrasse (Fall b) und nicht entlang des Leerstelleninselrandes (Fall a) erfolgt.

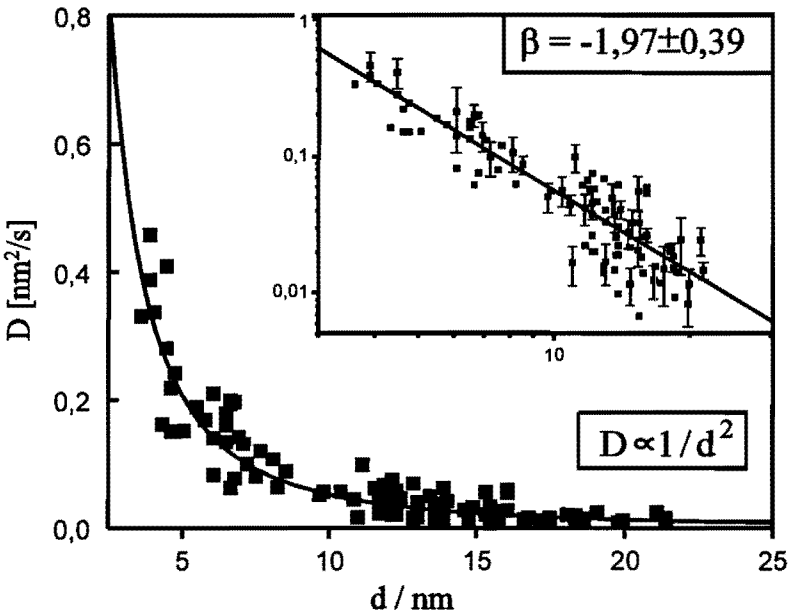


Abbildung 3.7: Leerstelleninseldiffusionskonstante als Funktion der Leerstelleninselgröße; Einschub: doppeltlogarithmische Darstellung; d^{-2}-Kurven sind eingezeichnet.

Abschließende Diskussion

- Dieses Ergebnis bedeutet nicht, daß sich keine Atome entlang des Leerstelleninselrandes bewegen. Dies ist sogar sehr wahrscheinlich. Insbesondere trägt die Diffusion der Stufenadatome (EMT-Energie = 0,222 eV) zur Glättung der Stufe bei. Das Ergebnis zeigt, daß diese Bewegung aber nicht Hauptursache für die Verschiebung des Inselschwerpunktes ist. Eine Bewegung des Inselschwerpunktes über mehrere Atomabstände durch eine Adatomdiffusion entlang des Inselrandes ist unter anderem deswegen unvorteilhaft, weil die Diffusion durch die Ecken des Hexagons (EMT-Energie = 0,458 eV bzw. 0,389 eV) und durch Halbkristallagen (EMT-Energie = 0,458 eV bzw. 0,481 eV) behindert wird. Das Ergebnis widerspricht so den Ergebnissen von Poensgen et al. [99] nicht, in denen die Evaporation von Atomen auf die Terrasse als möglichen Grund für die ausgefranst dargestellten Stufenkanten auf Ag(111) ausgeschlossen wurde. Die Studien von Poensgen et al. betrafen zudem kurze Zeitskalen, um Stufenfluktuationen zu beobachten (vgl. zu Abb. 3.5). Die Experimente dieser Arbeit sind auf größeren Zeitskalen durchgeführt worden, bei denen absichtlich über die ausgefransten

Tabelle 3.1: Einfluß des Meßprozesses: Variationsbereich der Tunnelparameter

	I_t	U_t	t_t	ϕ_t	n_t
min	3 nA	-1 V	11 s	0°	1
max	10 nA	1 V	55 s	350°	16

Stufen gemittelt wird.

- Der Formalismus, der verwendet wird, um den atomaren Transportprozeß zu bestimmen, setzt eine Unabhängigkeit der Einzelatombewegungen voraus. Für Terrassendiffusion ist diese Annahme gerechtfertigt, da bei Raumtemperatur die Zeit für ein Adatom, zwischen Stufenkanten zu wandern, im Vergleich zur mittleren Zeit zur Ablösung eines Stufenatoms aufgrund der sehr geringen Diffusionsenergie auf Ag(111) kurz [101–103] und so die Adatomdichte ρ_S in einer Leerstelleninsel sehr klein ist:

  Legt man die EMT-Energien zugrunde, so liegen zwischen der mittleren Zeit, in der ein Adatom bei Terrassendiffusion Nanometerentfernungen zurücklegt, und der mittleren Zeit für die Ablösung eines Stufenatoms zwei Größenordnungen. Man kann also davon ausgehen, daß sich selten mehr als ein Atom gleichzeitig in der Leerstelleninsel befindet.

- Aus den Daten kann $D \cdot d^2 = (5 \pm 1)$ nm$^4/s$ bestimmt werden und nach Gl. 3.16 damit $D_S \rho_S = (750 \pm 150)$/s, eine Konstante, die in Kap. 4.3 wichtig wird.

3.2.3 Einfluß des Meßprozesses auf die Ergebnisse

Mit dem RTM ist eine Nanostrukturierung von Oberflächen möglich [104]. Auch dynamische Prozesse können induziert werden. Beispielsweise wurde eine Bewegung von Phosphorleerstellen auf GaP(110) durch den Tunnelprozeß induziert [105]. Das RTM ist somit ein Meßinstrument, dessen Wechselwirkung mit dem gemessenen Objekt nicht außer Acht gelassen werden darf. Es muß deshalb geklärt werden, ob die beobachteten Phänomene durch den Tunnelvorgang beeinflußt oder gar induziert werden oder ob es sich um eine thermische und damit intrinsische Fluktuation auf der Oberfläche handelt. In der 'quench and look'-Methode (vgl. Kap. 1.1), bei der die Bewegung vor der Beobachtung eingefroren wird, ist dies trivial. In der hier verwendeten 'on-site on-time'-Methode müssen zu diesem Zweck separate Experimente durchgeführt werden. Um zu zeigen, daß die hier beobachtete Bewegung nicht vom Tunnelprozeß verursacht oder beeinflußt ist, sind die Tunnelparameter variiert und die experimentellen Ergebnisse verglichen worden. Tunnelstrom (I_t), Tunnelspannung (U_t), Aufnahmezeit (t_t), Rasterrichtung (ϕ_t) und die Zahl der Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe (n_t) sind variiert worden. Tab. 3.1 zeigt die Variationsbreite. Innerhalb des statistischen Fehlers verändern sich die experimentellen Ergebnisse in keinem der Fälle. Die Unabhängigkeit

der Bewegung vom Rastern wird anhand zweier Beispiele demonstriert.

Die Zahl der Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe ist durch Rastern der Probe zwischen den analysierten Bildern erhöht worden. Für $\Delta t = 240$ s und eine Rastergeschwindigkeit von 12 s/Bild ist ein Bild alle 240 s aufgenommen worden. Dann ist alle 15 s gerastert, aber nur jedes sechzehnte Bild analysiert worden. Hätte der Rasterprozeß die Bewegung beeinflußt, müßten sich die zwei Verteilungen unterscheiden. Innerhalb des statistischen Fehlers ist dies aber nicht der Fall (siehe Abb. Abb. 3.8). Hätte das Rastern die Bewegung sogar induziert, so hätten sich die Verteilungen so deutlich unterscheiden müssen, wie es die Verteilungen für $\Delta t = 240$ s und $\Delta t = 15$ s tun. Das ist weit jenseits des statistischen Fehlers (vgl. zu Abb. 3.4).

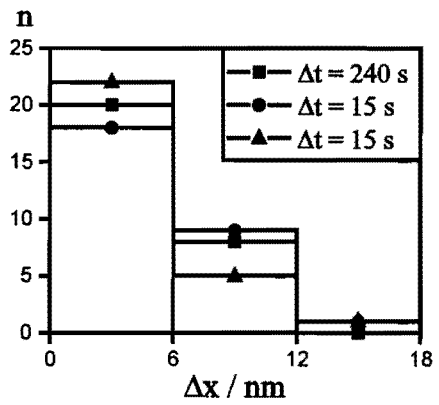


Abbildung 3.8: Einfluß des Meßprozesses: Positive Hälfte der Verschiebungsverteilung zweier Leerstelleninseln mit d = 11 nm, $\Delta t = 240$ s; Aufnahmezeit: 12 s/Bild.

Bei gleicher Aufnahmefrequenz ist die Aufnahmedauer für ein Bild durch Änderung der Rastergeschwindigkeit variiert worden. Für eine Aufnahmefrequenz von 1 Bild/min ist die Oberfläche mit drei verschiedenen Rastergeschwindigkeiten abgebildet worden. Auch hier zeigen die Gaußverteilungen keine über den statistischen Fehler hinausgehenden Unterschiede.

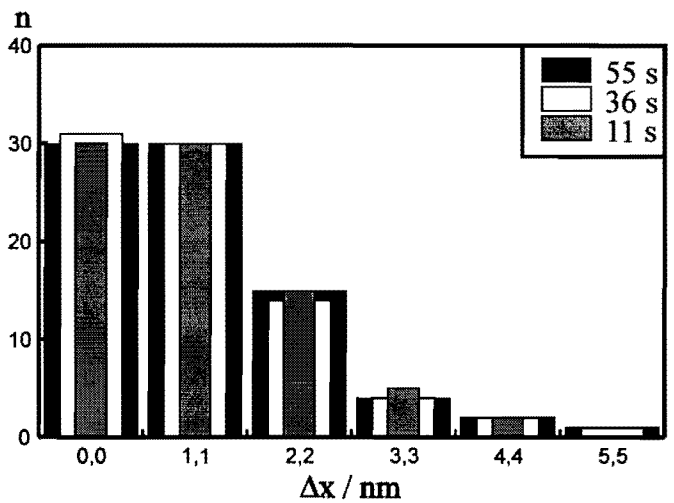


Abbildung 3.9: Einfluß des Meßprozesses: Positive Hälfte der Verschiebungsverteilung zweier Leerstelleninseln mit d = 14 nm bei verschiedenen Rastergeschwindigkeiten, $\Delta t = 60$ s.

Dies zeigt, daß die Oberflächenabbildung mit den hier verwendeten Tunnelparametern auf die dynamischen Prozesse an der Oberfläche, insbesondere die Adatomerzeugung an der Inselkante, zu einem geringeren Fehler als dem statistischen führt. Dies ist wichtig, um sicherzustellen, daß die experimentellen Resultate zur Inselbewegung, aber auch zum in den folgenden Kapiteln behandelten Inselzerfall unbeeinflußt vom Meßprozeß sind.

Abschließende Diskussion

- Auf einer RTM-Probenoberfläche entsteht ein elektrischer Feldgradient durch die räumliche Abhängigkeit des Potentials in der Nähe der angenäherten Spitze. Bei

$U_t = 1$ V und einem Abstand von 1 nm zwischen Spitze und Oberfläche ist die Feldstärke mit $\approx 10^9$ V/m direkt unter der Spitze sehr hoch, fällt aber radial innerhalb ungefähr eines Spitzenradius mehrere Größenordnungen ab [106]. Da das Feld an der Oberfläche mit zunehmendem Abstand von der Spitze abnimmt, spüren Adatome einen Potentialtopf unter der Spitze, dessen Tiefe von der Größe der zwischen Spitze und Probe angelegten Spannung und dem Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt. Der Energiegradient an den Seiten des Potentialtopfes sollte eine gerichtete Adatomdiffusion in Richtung des Zentrums erzeugen [106]. In FIM-Studien zur Adatomdiffusion [107–110] entsteht ein verwandtes Phänomen. Auf einer FIM-Oberfläche variiert das elektrische Feld entlang jeder Kristallfläche und ist an den Flächenrändern erhöht, so daß eine Diffusion adsorbierter Atome induziert werden kann. Für Alkalimetall-Adatome auf W(110)-FIM-Spitzen kann die Richtung der feldinduzierten Diffusion durch Umpolung der Feldrichtung umgedreht werden [107, 108]. Im Gegensatz dazu wurde in den RTM-Experimenten von Whitman et al. [106] keine Diffusion von Cs-Atomen auf GaAs(110) beobachtet. Bei ähnlichen Tunnelbedingungen wie in den Experimenten von Whitman et al. ist es auch hier plausibel, daß der Tunnelvorgang die beobachteten Diffusionsvorgänge nicht beeinflußt.

- Li et al. [111] beobachteten jedoch auf der Ag(110)-Fläche eine erhebliche Beeinflussung von Stufenfluktuationen durch den Meßprozeß. Bei einem Tunnelwiderstand von $R_t \approx U/I = 0{,}37$ V$/0{,}1$ nA $= 3{,}7$ MΩ wurden keine induzierten Prozesse beobachtet; Bei $R_t \approx 0{,}37$ V$/10$ nA $= 37$ kΩ war eine induzierte Bewegung der Stufen über Nanometerentfernungen klar erkennbar. Einerseits liegen die hier verwendeten Widerstände mit $R_t > 0{,}5$ V$/10$ nA $= 50$ kΩ zwischen den beiden Werten mit bzw. ohne Beeinflussung, wobei der Grenzwiderstand vom Dipolmoment der Spitze und damit von der aktuellen Spitzenform abhängen sollte. Andererseits ist durch die erheblich schnelleren Rastergeschwindigkeiten die Wechselwirkungszeit pro Bildaufnahme an einer bestimmten Stelle der Probe deutlich kleiner. Schließlich haben Li et al. eine Abhängigkeit der Beeinflussung vom Rasterlinienabstand festgestellt, nach der bei den hier verwendeten Abständen von mehr als 2 nm auch bei kleineren Tunnelwiderständen keine Beeinflussung der Diffusion zu erwarten ist.

3.3 Adatominseln

Adatominseln entstehen ebenfalls beim Ionenätzen oder können homoepitaktisch aufgewachsen werden. Beide Methoden sind zur Untersuchung der Adatominselbewegung mit dem RTM, bei der die relative Bewegung zweier Inseln betrachtet werden sollte, ungeeignet. Beim homoepitaktischen Wachstum auf Ag(111) erzeugte Inselabstände (siehe Anhang) sind aufgrund der geringen Energiebarriere für Adatomdiffusion größer als die maximale Rasterweite des Rasterscope. Wird ausschließlich durch Ionenätzen eine Adatominseldichte erzeugt, bei der der mittlere Inselabstand kleiner als die Raster-

weite des RTM ist, so wird die Diffusion der Adatominseln durch die weit zahlreicher entstehenden Leerstellen beeinflußt. Im Anhang wird eine Änderung des natürlichen, dreidimensionalen Wachstums zu zweidimensionalem durch Ionenbeschuß in der Anfangsphase des Wachstums geschildert und gezeigt, daß die Änderung des Wachstumsmodus ihre Ursache in einer erhöhten Inseldichte hat.

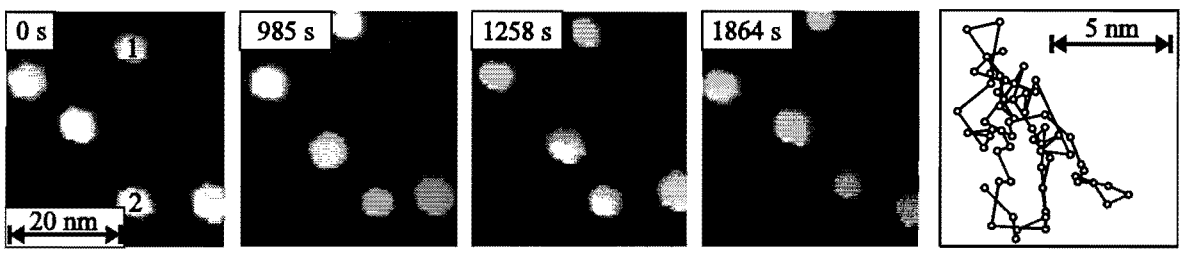


Abbildung 3.10: Bewegung von Adatominseln: $U_t = -2,09$ V, $I_t = 0,09$ nA, 263 K bis 266 K; und relative Bewegung der Inseln '1' und '2'.

Das ionenbeschußunterstütze Wachstum erlaubt, durch eine Kombination eines kurzen Ionenätzpulses und folgendem Aufdampfen, Inseln höherer Dichte bei nur geringer Verletzung der Substratschicht zu erzeugen.

Wie die Leerstelleninseln führen Adatominseln eine Bewegung aus, deren Diffusionskonstante mit abnehmender Inselgröße zunimmt. Wie in der Analyse der Leerstelleninselbewegung auf Ag(111) könnte die Skalierung der Diffusionskonstanten mit der Inselgröße dazu verwendet werden, den atomaren Massentransportmechanismus, der die Inselbewegung verursacht, zu bestimmen. Die Datenanalyse für die Adatominselbewegung bei der Raumtemperatur ist jedoch schwierig, da die Größe der Adatominseln sich während einer Messung erheblich verändert (siehe Kap. 4.2). Unterhalb der Raumtemperatur ist diese Zerfallsgeschwindigkeit reduziert. Die Messungen zur Adatominselbewegung sind deshalb bei 235 K bis 300 K durchgeführt worden.

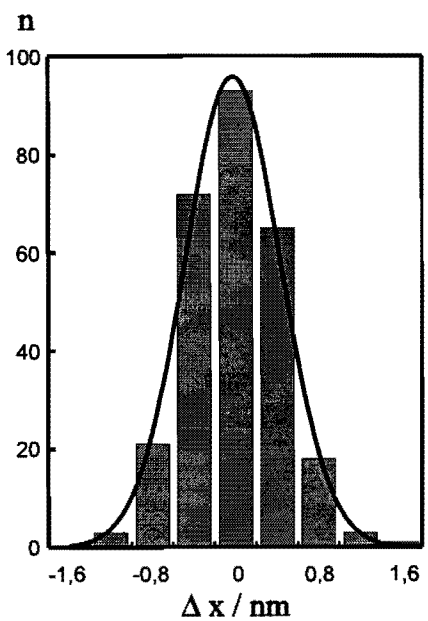


Abbildung 3.11: Gaußverteilung: Histogramm der relativen Verschiebung zweier Adatominseln der Durchmesser $d_1 = 10,0$ nm und $d_2 = 10,6$ nm, $\Delta t = 60$ s; Gefüllte Balken: experimentelle Werte; Kurve: erwartete Gaußverteilung.

Abb. 3.10 zeigt eine Oberfläche nach 2 s Ne^+-Ionenätzen bei 221 K und folgendem 10 s Silberaufdampfen bei 233 K bis 243 K (0,08 ML). Die Oberfläche zeigt neben fünf Adatominseln auch eine Leerstelleninsel, die sich aber in den folgenden Bildaufnahmen den Adatominseln nicht nähert und so deren Bewegung nicht beeinflußt. Die relative Bewegung eines Adatominselpaares ähnelt der eines Leerstelleninselpaares (vgl. zu Abb. 3.11 zu Abb. 3.3). Auch hier ist das Histogramm der Abstandsänderung zweier Inseln eine Gaußverteilung (Abb. 3.11), d.h. auch die Adatominseln führen eine

d_{min}/nm	$d$max/nm	$E_{D\rho}$ / eV	$\Delta E_{D\rho}$ / eV
5,0	5,9	0,559	0,099
6,2	7,0	0,544	0,076
8,7	9,4	0,599	0,079
10,1	11,8	0,580	0,147

Tabelle 3.2: Bestimmung der Aktivierungsenergie: Energie für verschiedene Größenklassen

unabhängige Brownsche Bewegung auf der Oberfläche aus. In Analogie zur Leerstelleninselbewegung können also aus der mittleren quadratischen Verschiebungsverteilung zweier Adatominseln gleicher Größe mit Hilfe der Einstein-Relation (Gl. 3.9) Diffusionskonstanten bestimmt werden.

3.3.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Nach Gl. 3.17 sollte die Diffusionskonstante einer Inseln sowohl von ihrer Größe als auch von der Temperatur abhängen. Zur Bestimmung der Energie $E_{D\rho}$ aus der Temperaturabhängigkeit von D werden die Inseln in Größenklassen eingeteilt und für jede Größenklasse in einer Arrhenius-Darstellung die Diffusionskonstanten über der Temperatur aufgetragen. Abb. 3.12 zeigt ein Beispiel für Inseln, deren Durchmesser 6,2 nm bis 7,0 nm beträgt. Die Fehlerbalken von 1/kT spiegeln die Temperaturänderung während einer Messung wider. Der Steigung der mit linearer Regression bestimmten Geraden von $m = -0,544 \pm 0,076$ entspricht eine Energie von $E_{D\rho} = (0,544 \pm 0,076)$ eV. Tab. 3.2 zeigt die auf diese Weise bestimmten Energien für die verschiedenen Größenklassen. Da die Werte innerhalb der Fehlerbalken übereinstimmen und keine systematische Abhängigkeit von der Inselgröße erkennbar ist, wird im folgenden der Mittelwert von $E_{D\rho} = (0,569 \pm 0,046)$ eV verwendet. Diese Energie ist die Aktivierungsenergie für die Bewegung eines Atoms von einer Stelle des Adatominselrandes zu einer anderen.

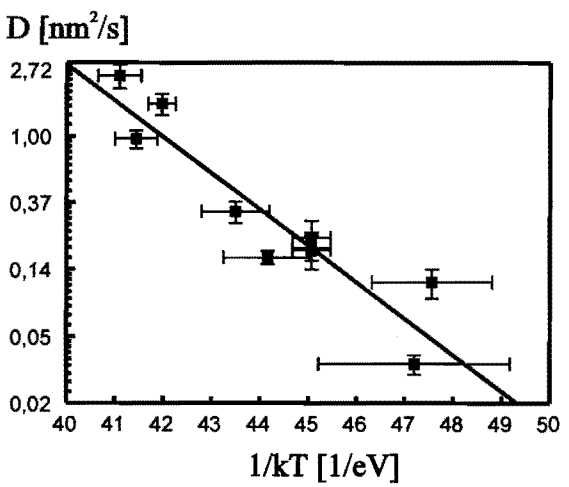


Abbildung 3.12: Adatominselbewegung: Arrhenius-Darstellung der Adatominseldiffusionskonstante über der Temperatur für Inseln mit Durchmessern zwischen 6,2 nm und 7,0 nm.

3.3.2 Zugrundeliegender Prozeß

Zur Bestimmung der Größenabhängigkeit der Diffusionskonstante und damit zur Bestimmung des zugrundeliegenden Diffusionsweges der Adatome wird nun durch eine Multiplikation der gemessenen Diffusionskonstanten mit $E_{D\rho}$ ein temperaturunabhängiger Wert bestimmt. Abb. 3.13 zeigt $D \cdot e^{E_{D\rho}/kT}$ als Funktion des Adatominseldurchmesser. Die doppeltlogarithmische Darstellung zeigt eine d^{β}-Abhängigkeit. Der mit linearer Regeression bestimmte Exponent von $\beta = -2,08 \pm 0,23$ zeigt, daß auch die Adatominselbewegung durch Adatome verursacht wird, die vom Rand der Insel abdampfen, über die Probenoberfläche diffundieren und sich an einer anderen Stelle der Insel anlagern.

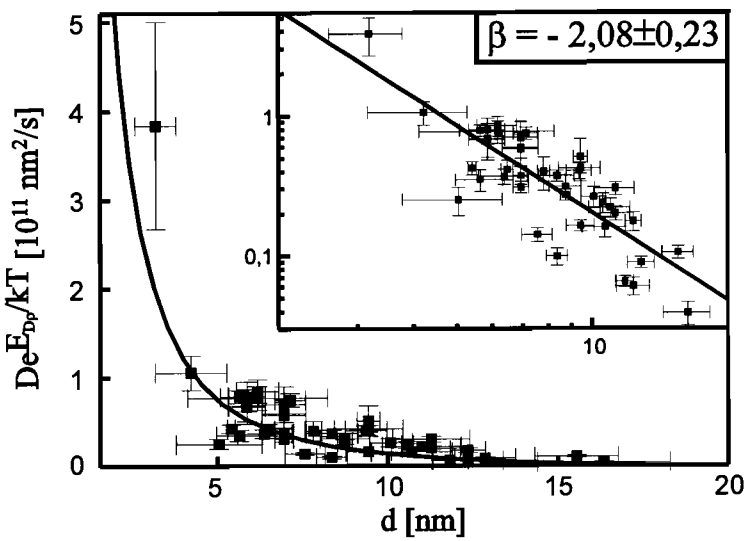


Abbildung 3.13: Adatominselbewegung: Diffusionskonstante als Funktion des Inseldurchmessers und doppeltlogarithmische Darstellung mit berechneter Geraden.

Prinzipiell ist eine Entkopplung der Temperatur- von der Größenabhängigkeit der Diffusionskonstanten der Adatominseln auch in umgekehrter Reihenfolge möglich, d.h. für verschiedene Temperaturklassen wird ein Exponent β bestimmt, die Diffusionskonstante wird mit $d^{-\beta}$ multipliziert und in einer Arrhenius-Darstellung über der Temperatur aufgetragen.

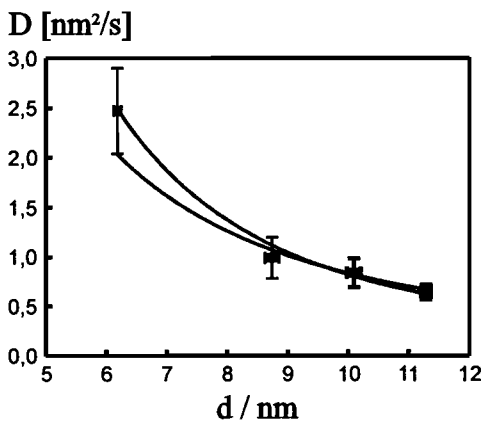


Abbildung 3.14: Adatominselbewegung: Diffusionskonstante als Funktion des Inseldurchmessers für den Temperaturbereich 279 K bis 286 K.

Zur Demonstration der Selbstkonsistenz des verwendeten Analyseverfahrens wird nun $\beta = -2,08 \pm 0,23$ vorausgesetzt und der Vorfaktor α_β in Gl. 3.18 für verschiedene Temperaturklassen bestimmt. Abb. 3.14 zeigt ein Beispiel für den Temperaturbereich von 279 K bis 286 K. Die zwei eingezeichneten Kurven entsprechen den Grenzwerten $\beta = -2,31$ und $\beta = -1,85$. Die Temperaturabhängigkeit von α_β in einer Arrhenius-Darstellung (Abb. 3.15) erlaubt, die Energie $E_{D\rho} = (0,598 \pm 0,061)$ eV zu bestimmen. Dies ist mit der vorherigen Abschätzung konsistent.

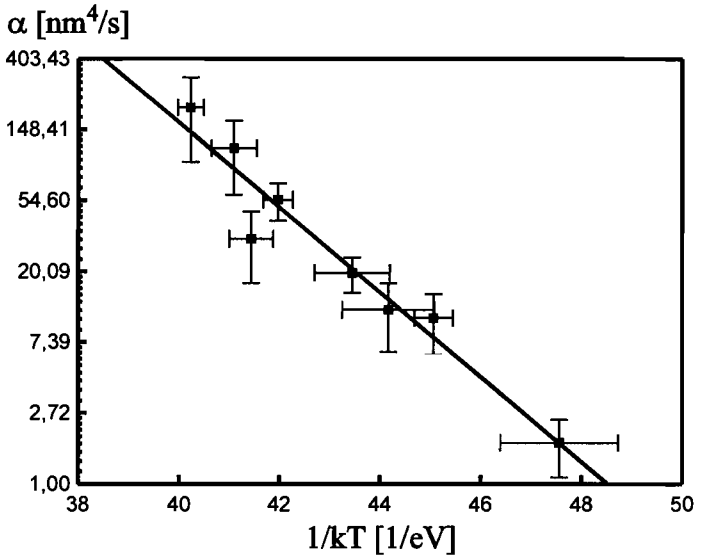


Abbildung 3.15: Adatominselbewegung: Arrhenius-Auftragung des Vorfaktor $\alpha_\beta(T)$ über der Temperatur und berechnete Gerade.

Zusammenfassend erlaubt die temperatur- und größenabhängige Bestimmung der Diffusionskonstanten von Adatominseln, den der Adatominselbewegung zugrundeliegenden atomaren Transportmechanismus und eine Energiebarriere für diesen Mechanismus zu bestimmen.

Abschließende Diskussion

- Der Vergleich von $E_{D\rho} = 0,584 \pm 0,054$ mit den berechneten EMT-Energien (Abb. 2.6) deutet darauf hin, daß sich Atome aus Halbkristallagenpositionen und nicht aus gschlossenen Stufen vom Inselrand lösen.

- Anders als im Leerstelleninselfall, sind die abdampfenden Adatome nicht darauf beschränkt, sich an den Rand derselben Insel anzulagern. Bei einer Entfernung der Insel von mehreren Inselradien, ist die Rückkehrwahrscheinlichkeit zur selben Insel jedoch groß. Für die Inselbewegung ist der Ursprung der rekondensierenden Adatome zudem unerheblich. Die zwischen Inseln diffundierenden Adatome verursachen jedoch eine Ostwald-Reifung zwischen den Inseln, die in Kap. 4.2.3 behandelt wird. In der Analyse der Daten hier sind nur Inseln berücksichtigt worden, die keine wesentliche Flächenänderung zeigen.

Kapitel 4

Zerfall von Inseln

Dieses Kapitel beschreibt den Zerfall von Inseln auf der Ag(111)-Oberfläche. Nach der mathematischen Beschreibung zerfallender Inseln in einer Kontinuumstheorie (Kap. 4.1) werden die experimentellen Ergebnisse zum Zerfall von Adatominseln (Kap. 4.2) und zum Zerfall von Leerstelleninseln (Kap. 4.3) erläutert. Die mathematische Betrachtung ist allgemein für isotrope Metalloberflächen gültig und wird deshalb vom experimentellen Teil, in dem die Ag(111)-Fläche behandelt wird, getrennt.

4.1 Kontinuumstheorie zum Inselzerfall

Die klassische Theorie der Ostwald-Reifung, die von Lifshitz, Slyozov und Wagner entwickelt [112,113] (genannt LSW-Theorie) wurde, beschreibt die Reifung dreidimensionaler Teilchen in einer Lösung. Diese Theorie ist von Chakraverty, Wynblatt und Gjostein auf die Reifung dreidimensionaler Teilchen auf Oberflächen angewendet worden [114,115]. Der wesentliche Unterschied zwischen der Reifung von Teilchen in einer Lösung und der auf einer Oberfläche ist die Dimensionalität des Diffusionsweges. In beiden Fällen wird die Diffusion zwischen konzentrischen Kreisen kontinuumstheoretisch durch die Lösung stationärer Diffusionsgleichungen beschrieben. Dieser Ansatz ist bei der vorliegenden Betrachtung Ausgangspunkt zur Beschreibung des Zerfalls zweidimensionaler Inseln auf Metalloberflächen. In Tradition der LSW-Theorie werden eine Adatominsel (a) und eine Leerstelleninsel (b) in einer Leerstelleninsel beschrieben (Abb. 4.1). Der Massentransport soll in diesen Systemen über Diffusion von Adatomen stattfinden, die von einer kreisförmigen Stufe emittiert werden, dann über die Terrasse diffundieren, bis sie auf eine andere kreisförmige Stufe treffen.

Der Einfachheit halber wird, wie in der LSW-Theorie, eine konzentrische Geometrie verwendet, in der die kleinere Insel des Radius r sich in der Mitte der größeren Insel des Radius R befindet (Abb. 4.1c). Im Gleichgewicht kann der Zerfall der inneren, d.h. der kleineren Insel, nun durch drei Flüsse beschrieben werden, die in Abb. 4.1 eingezeichnet sind. Die Inselkanten geben Atome ab, erhalten gleichzeitig Atome, und die Atome diffundieren zwischen den Inselkanten. Je nach der Zahl der abdampfenden und sich anlagernden Atome ergibt sich so an einer der Inselkanten ein Anlagerungsfluß, an der anderen Inselkante ein Evaporationsfluß und zwischen den Inselkanten ein Diffusionsfluß. Alle im folgenden berechneten Flüsse sind Nettoflüsse und werden positiv definiert, wenn sie vom inneren zum äußeren Rand zeigen. Anlagerungs- und Evaporationsfluß sind situationsspezifisch und werden in den folgenden Kapiteln berechnet.

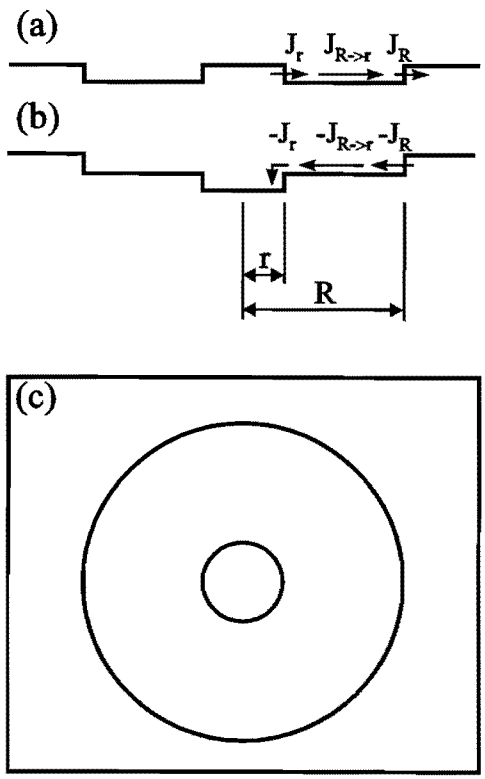


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung mehrlagiger Systeme (a) Adatominsel in Leerstelleninsel (b) Leerstelleninsel in Leerstelleninsel (c) Aufsicht (identisch für (a) und (b)); und Flüsse, die den Zerfall der inneren Insel in einer Kontinuumstheorie beschreiben.

Der Diffusionsfluß kann jedoch für beide Fällen gemeinsam abgeleitet werden. Die Adatomkonzentrationen an den Rändern seien $\rho(R)$ und $\rho(r)$.
Mit diesen Randbedingungen erhält man aus der Lösung der radialen Diffusionsgleichung im stationären Zustand[1]: $\Delta_{\hat{r}}\rho(\hat{r}) = 0$ die Adatomkonzentration an $\hat{r}$ mit $r < \hat{r} < R$:

$$\rho(\hat{r}) = \frac{\rho(r)ln(R/\hat{r}) + \rho(R)ln(\hat{r}/r)}{ln(R/r)} \; . \tag{4.1}$$

Die Mobilität von Teilchen ist durch die Diffusionskonstante D_S beschrieben, die im ersten Fickschen Gesetz [116] den Fluß J empirisch mit dem Konzentrationsgradienten $\partial\rho/\partial x$ auf der Oberfläche in Beziehung setzt:

$$J = -D_S \frac{\partial\rho(x)}{\partial x} \; . \tag{4.2}$$

Im zweidimensionalen, radialsymmetrischen Fall erhält man so für den Diffusionsfluß:

$$J_{r\to R} = -2\pi\hat{r}D_S\frac{d\rho(\hat{r})}{d\hat{r}} = \frac{2\pi D_S}{ln(R/r)}(\rho(r) - \rho(R)) \; . \tag{4.3}$$

[1] Die allgemeine Lösung dieser Gleichung in einem rotationssymmetrischen, zweidimensionalen System ist $\rho(\hat{r}) = A + B\ln\hat{r}$.

Der Diffusionsfluß durch jeden Kreis vom Radius $\hat{r}$ mit $r < \hat{r} < R$ ist also unabhängig von $\hat{r}$.

Gibbs-Thomson-Beziehung

Zur weiteren Beschreibung wird noch die zweidimensionale Gibbs-Thomson-Beziehung benötigt, die die Gleichgewichtskonzentration von Adatomen vor einer Insel vom Radius $\hat{r}$ beschreibt:

$$\rho_{eq}(\hat{r}) = \rho_\infty e^{\frac{\gamma}{kTn_s\hat{r}}} \tag{4.4}$$

mit der Boltzmann-Konstanten k, der absoluten Temperatur T, der Gleichgewichtskonzentration ρ_∞ vor einer geraden Stufe (von unendlichem Krümmungsradius) und der Stufenspannung γ. Die Gibbs-Thomson-Beziehung nimmt γ isotrop an. Diese Annahme ist für die betrachteten zweidimensionalen Inseln auf einer niedrigindizierten Kristallfläche, die teilweise von geraden Stufen begrenzt sind, nicht korrekt. Die Gibbs-Thomson-Beziehung ist aber auch für Inseln mit geraden Stufen gültig, falls für γ/r das Verhältnis der Spannung einer bestimmten Facette zu dem Abstand der Facette vom Zentrum verwendet wird [117, 118]. Bei leicht gekrümmten Stufen muß zu γ die zweite Ableitung von γ nach dem Winkel addiert werden. Anisotropieeffekte und die nichtkreisförmige Form der Inseln werden in der folgenden Betrachtung durch die Verwendung effektiver Parameter unter Erhaltung der äußeren Form der Gibbs-Thomson-Beziehung berücksichtigt [112].

4.1.1 Adatominseln in Leerstelleninseln

Befindet sich eine Adatominsel innerhalb einer Leerstelleninsel (Abb. 4.1a), so können sich bei ausreichend hoher Temperatur Adatome von den Stufenrändern lösen. Wegen der größeren Krümmung der inneren Insel (vgl. Gl. 4.4) gibt es vor deren Kante eine höhere Adatomkonzentration als vor der Kante, die die Leerstelleninsel begrenzt, so daß ein Konzentrationsgradient entsteht und die Adatominsel zerfällt.

Im Gleichgewicht muß der Fluß der Atome, die den Rand der Insel verlassen, identisch zu dem Fluß der Atome sein, die auf den Inselrand treffen: $\beta\rho_{St}(r) = (D_S/a^2)\rho_{eq}(r)$, wobei β die Ratenkonstante für Adatomevaporation vom Inselrand, ρ_{St} die Konzentration der evaporationsfähigen Atome am Inselrand und D die Adatomdiffusionskonstante ist. So erhält man für den Evaporationsfluß J_r vom Rand der inneren Insel auf die Terrasse:

$$J_r = 2\pi r a(\beta\rho_{St}(r) - \nu_D\rho(r)) = \frac{2\pi D_S r}{a}(\rho_{eq}(r) - \rho(r)) \; . \tag{4.5}$$

Für die Leerstelleninsel, die eine aufsteigende Stufe vom Radius R bildet, gilt für den Anlagerungsfluß J_R an der äußeren Stufenkante in Analogie zu Gl. 4.5:

$$J_R = -\frac{2\pi D_S R}{a}(\rho_{eq}(R) - \rho(R)) \; . \tag{4.6}$$

Die unbekannten Konzentrationen $\rho(r)$ und $\rho(R)$ können durch die Annahme eines quasi-stationären Zustands, d.h. daß sich der Konzentrationsgradient bei Änderung des Inselradius sehr schnell den Veränderungen der Randbedingungen anpaßt, eliminiert werden. In einem stationären Zustand sind alle das System beschreibende Flüsse (Gln. 4.3, 4.5 und 4.6) gleich: $J = J_{r\to R} = J_r = J_R$, woraus folgt:

$$J = \kappa \cdot \Delta\rho \; . \tag{4.7}$$

Dabei ist $\Delta\rho = \rho_{eq}(r) - \rho_{eq}(R)$ der Konzentrationsunterschied zwischen innerer und äußerer Stufenkante, die 'treibende Kraft' des Zerfalls; κ ist eine Ratenkonstante mit

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_D} + \frac{1}{\kappa_r} + \frac{1}{\kappa_R} = \frac{ln(R/r)}{2\pi D_S} + \frac{a}{2\pi D_S r} + \frac{a}{2\pi D_S R} \; . \tag{4.8}$$

Für große R ist $\kappa_R \gg \kappa_r$ und für $R/r > 2,72$ ist $r > \frac{a}{ln(R/r)}$, also $\kappa_r \gg \kappa_D$, so daß $\kappa \approx \kappa_D$. Dieser Fall wird in der Literatur als 'diffusionsbestimmt' bezeichnet [113], da die Diffusion zwischen den Inselkanten die Zerfallsrate bestimmt.

Für sehr große Leerstelleninseln ist zudem die Krümmung der äußeren Stufe gering, so daß für diese die Gleichgewichtsadatomkonzentration mit $\rho_{eq}(R) \approx \rho_\infty$ approximiert wird. Unter Berücksichtigung der Gibbs-Thomson-Beziehung für $\rho_{eq}(r)$ (Gl. 4.4) wird der Zerfall einer Adatominsel in einer ausreichend großen Leerstelleninsel folglich durch

$$J = -\pi n_s \frac{dr^2}{dt} = -\frac{2\pi D_S \rho_\infty}{ln(R/r)} (e^{\frac{\gamma}{kTn_S r}} - 1) \tag{4.9}$$

beschrieben; eine analytisch nicht integrierbare Differentialgleichung. Um den Einfluß der Inselgröße auf die Zerfallsrate zu diskutieren, werden $\tilde{\gamma} := \gamma/kTn_S$ und der größenabhängige Faktor $g(R,r) := 2D_S\rho_\infty/n_S ln(R/r)$ definiert, so daß der Adatominselzerfall durch

$$\frac{dr^2}{dt} = -g(R,r)(e^{\frac{\tilde{\gamma}}{r}} - 1) \tag{4.10}$$

beschrieben wird. Nach Gl. 4.10 hängt die Zerfallsrate auf zwei Arten von der Inselgröße ab; einerseits über die Exponentialfunktion, andererseits durch die Größenabhängigkeit des Vorfaktors g(R,r). Für große R ist die Größenabhängigkeit von g(R,r) von r jedoch erheblich schwächer als diejenige im exponentiellen Term. Bei der Datenanalyse in Kap. 4.2 wird deshalb für eine jede Geometrie g(R,r)=g(R)=konst angenommen. Dies führt zu einer schlechteren Beschreibung der Daten beim Zerfall sehr kleiner Inseln. Für die Beschreibung sehr kleiner Inseln ist die Verwendung einer Kontinuumstheorie jedoch ohnehin nicht geeignet. Die physikalische Größenabhängigkeit des Zerfallsverhaltens im Anwendbarkeitsbereich der Kontinuumstheorie ist durch den exponentiellen Term ausreichend beschrieben. Die Näherung ist insbesondere deshalb gerechtfertigt, da die spezifische funktionale Form von g(R,r) die spezielle Geometrie der Adatomsenke reflektiert, d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß Adatome, die von der inneren Grenze

an r abdampfen, die äußere Grenze an R erreichen. Dies entspricht einer Situation, in der die zerfallende Insel von einer kreisförmigen aufsteigenden Stufe umgeben ist. Da die experimentelle Geometrie in der Regel davon abweicht, sollte dies auch für die funktionale Form von g(R,r) zutreffen.

Näherungen

Die LSW-Theorie verwendet für die Gibbs-Thomson-Beziehung (Gl. 4.4) lediglich den führenden Term in der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion $e^{\frac{\tilde{\gamma}}{r}} \approx 1 + \frac{\tilde{\gamma}}{r}$ und vernachlässigt die Größenabhängigkeit von g(R,r) durch die Definition einer konstanten Abschirmlänge[2] $l_C \approx R/r$ für alle Kombinationen von R und r. Diese Näherungen erlauben die Integration von Gl. 4.10. Die Integration ergibt $r^3 = r_0^3 - \alpha t$ mit der Anfangsgröße der Insel r_0 und einem Proportionalitätsfaktor α. Diese Beziehung kann durch die Definition einer Zerfallszeit $\tau := r_0^3/\alpha - t$ einer Insel mit Radius r_0 in ein Potenzgesetz umgeformt werden:

$$r \propto \tau^{1/3} \,. \tag{4.11}$$

4.1.2 Leerstelleninseln in Leerstelleninseln

Damit sich eine Leerstelleninsel, die sich innerhalb einer größeren Leerstelleninsel befindet (siehe Abb. 4.1b), füllt, muß die äußere Stufenkante als Quelle und die innere als Senke fungieren. Der Diffusionsstrom (Gl. 4.3) ist also in der verwendeten Konvention negativ: $-J_{r\to R}$. Oberhalb einer bestimmten Temperatur lösen sich Atome vom äußeren Leerstelleninselrand. Der Evaporationsfluß von der äußeren Stufenkante ist in Analogie zu Gl. 4.5:

$$J_R = \frac{2\pi D_S R}{a}(\rho_{eq}(R) - \rho(R)) \,. \tag{4.12}$$

Die Atome diffundieren über die Terrasse, einige erreichen den Rand der inneren Leerstelleninsel und nur einige davon sind erfolgreich bei der Überwindung der zusätzlichen Stufenbarriere E_S, die die Abwärtsdiffusion über Stufenkanten erschwert. Die Atome überwinden die Stufenbarriere mit einer Wahrscheinlichkeit von $s = e^{-\frac{E_S}{kT}}$. Daraus ergibt sich für den Anlagerungsfluß am Rand der inneren Leerstelleninsel:

$$J'_r = -\frac{2\pi D_S r s}{a}(\rho_{eq}(r) - \rho(r)) \,. \tag{4.13}$$

Auch hier müssen im quasi-stationären Zustand alle Ströme gleich sein: $J' = -J_{r\to R} = J_R = J'_r$. Aus den Gln. 4.3, 4.12 und 4.13 folgt also:

$$J' = -\kappa' \cdot \Delta\rho \tag{4.14}$$

[2]Die Präsenz einer Abschirmlänge ist in der Modellierung der zweidimensionalen Ostwald-Reifung notwendig, um die Divergenz der Lösung der radialen Diffusionsgleichung im Unendlichen zu verhindern [119–121]. Diese Divergenz wird hier durch die Präsenz einer aufsteigenden Stufenkante an R (Rand der Leerstelleninsel) von vornherein verhindert.

mit

$$\frac{1}{\kappa'} = \frac{1}{\kappa_D} + \frac{1}{\kappa'_r} + \frac{1}{\kappa_R} = \frac{ln(R/r)}{2\pi D_S} + \frac{a}{2\pi D_S rs} + \frac{a}{2\pi D_S R} \,. \tag{4.15}$$

Hier gilt in Analogie zu Gl. 4.8 $\kappa_R \gg \kappa_D$. Bei der im experimentellen Teil betrachteten Geometrie und bei der hohen Stufenbarriere auf Ag(111) gilt zudem $\kappa_D > \kappa'_r$, so daß $\kappa' \approx \kappa'_r$. Dieser Fall wird in der Literatur als 'reaktionsbestimmt' bezeichnet [113], da die ursprünglich mathematisch behandelte Alterung von Niederschlägen durch Umlösen eine chemische Reaktion am Inselrand erforderte [122]. Diese Reaktion bestimmte die Rate des Umlösens. Im folgenden wird jedoch der Term 'übergangsbestimmt' verwendet, da das Ablösen der Adatome vom Stufenrand keine chemische Reaktion beinhaltet. Dieser Grenzfall wird auf Metalloberflächen nur bei einer zusätzlichen Barriere an der Grenzfläche erwartet. Ohne eine zusätzliche Barriere wird der in Kap. 4.1.1 besprochene, diffusionsbestimmte Adatominselzerfall erwartet.

Unter Verwendung der Gibbs-Thomson-Beziehung (Gl. 4.4) folgt aus Gl. 4.14[3]:

$$J := n_S \pi \frac{dr^2}{dt} = \frac{2\pi D_S rs\rho_\infty}{a} (e^{-\frac{\gamma}{kTn_S r}} - e^{-\frac{\gamma}{kTn_S R}}) \,, \tag{4.16}$$

woraus man unter Verwendung von $g_S := 2D_S\rho_\infty s/n_S a$ und $\tilde{\gamma} = \gamma/kTn_S$

$$\frac{dr^2}{dt} = g_S r(e^{-\frac{\tilde{\gamma}}{r}} - e^{-\frac{\tilde{\gamma}}{R}}) \tag{4.17}$$

erhält. Auch diese Gleichung ist analytisch nicht integrierbar, kann aber bei Variation der Parameter $\tilde{\gamma}$, der die Stufenspannung γ enthält und g_S, der die Stufenbarriere E_S enthält, numerisch integriert werden. Ist $D_S\rho_\infty$bekannt, z.B. aus der Messung der Leerstelleninseldiffusion, so kann auf diese Weise die zusätzliche Stufenbarriere E_S bestimmt werden.

Näherungen

Verwendet man in Analogie zur LSW-Theorie in Gl. 4.17 lediglich den führenden Term in der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion $e^{-\frac{\tilde{\gamma}}{r}} \approx 1 - \frac{\tilde{\gamma}}{r}$ und für den zweiten Exponenten ($R \gg r$) lediglich $e^{-\frac{\tilde{\gamma}}{R}} \approx 1$, so ist Gl. 4.17 analytisch integrierbar. Integration ergibt $r^2 = r_0^2 - \alpha' t$ mit der Anfangsgröße der Insel r_0 und einem Proportionalitätsfaktor α'. Dies kann durch die Definition einer Zerfallszeit $\tau' := r_0^2/\alpha' - t$ einer Insel mit Radius r_0 in der Form eines Potenzgesetzes geschrieben werden:

$$r \propto \tau'^{1/2} \,. \tag{4.18}$$

[3]Aufgrund der negativen Krümmung des Leerstelleninselrandes muß in der Gibbs-Thomson-Beziehung der Exponent negativ sein.

4.1.3 Temperaturabhängigkeit des Inselzerfalls

Bei geeigneter Wahl der Radien R und r können die Näherungen der LSW-Theorie verwendet werden. Gl. 4.18 kann in eine Form verändert werden, die die Temperaturabhängigkeit der Konstanten $D_S\rho_\infty \propto e^{-E_{D\rho}/kT}$ und $s = e^{-E_s/kT}$ verdeutlicht, und man erhält die temperaturabhängige Darstellung von Gl. 4.18:

$$r^2 \propto e^{-\frac{E_{D\rho}+E_s}{kT}}\tau = \delta(T)\tau \; . \tag{4.19}$$

Diese Proportionalität gilt unter der Annahme gleicher Versuchsfrequenzen für die Diffusion von Adatomen über die Terrasse und über den Stufenrand. Die Bestimmung von $\delta(T)$ aus dem Zerfall einer Leerstelleninsel für verschiedene Temperaturen erlaubt, die Energiebarriere $E_{D\rho} + E_s$ zu bestimmen. Wenn $E_{D\rho}$, z.B. aus Messungen von Inselbewegungen, bekannt ist, kann auf diese Weise ebenfalls die Stufenbarriere E_s bestimmt werden.

4.1.4 Ostwald-Reifung

Der in Kap. 4.1.1 abgeleitete Formalismus zum Zerfall einer einzelnen Adatominsel kann auch zur Beschreibung der Ostwald-Reifung zweidimensionaler Inseln auf Oberflächen verwendet werden.

Der Term Ostwald-Reifung beschreibt den Zerfall kleiner Inseln in der Nähe größerer Inseln. Die treibende Kraft für die Reifung zweidimensionaler Inseln ist die Tendenz des Systems, die Gesamtstufenlänge und somit seine Gesamtenergie zu verringern. Die klassische Beschreibung (LSW-Theorie) berechnet die Wachstums- oder Zerfallsrate einer einzelnen Insel, indem sie jede Insel unabhängig betrachtet und ihren Zerfall bzw. ihr Wachstum in einem Medium von Adatomen beschreibt, die von den umgebenden Inseln geliefert werden. Es wird angenommen, daß das Insel-Ensemble auf der gesamten Fläche in einem ausreichenden Abstand von den Inseln zu einer einheitlichen Adatomkonzentration ρ_c führt. Zur Beschreibung des Zerfallsverhaltens wird anstelle einer aufsteigenden Stufenkante an R (wie in Kap. 4.1.1) das Erreichen dieser Adatomkonzentration angenommen. In Analogie zu Gl. 4.10 erhält man

$$\frac{dr^2}{dt} = -g(R,r)(e^{\frac{\tilde{\gamma}}{r}} - \frac{\rho_c}{\rho_\infty}) \tag{4.20}$$

und mit den in Kap. 4.1.1 verwendeten Näherungen wiederum $r \propto \tau^{1/3}$ für eine zerfallende Insel. Die Wechselwirkungen der Inseln untereinander erfolgt also allein über die Adatomdichte ρ_c, die einen kritischen Radius $r_c(\rho_c) = \tilde{\gamma}/ln(\rho_c/\rho_\infty)$ definiert, bei dem eine Insel im Gleichgewicht mit der Umgebung ist ($dr/dt = 0$). Inseln mit Radien $r > r_c$ wachsen, während sie für $r < r_c$ zerfallen. Mit fortschreitender Reifung ändern sich ρ_c und damit r_c, wobei der kritische Radius etwa dem mittleren Radius aller Inseln entspricht.

Wechselwirkungen zwischen Inseln

Die LSW-Theorie gilt nur im Grenzfall des verschwindend kleinen Volumenanteils ϕ_V, bei dem die Inseln weit voneinander entfernt sind. Experimentell manifestierte sich diese Beschränkung in Inselgrößenverteilungen, die breiter waren, als von der LSW-Theorie vorhergesagt, und die sich mit zunehmendem Volumenanteil verbreiterten [123]. Zu einer korrekten Beschreibung von Inselverteilungen müssen die Erweiterungen der LSW-Theorie verwendet werden [119, 120, 124, 125]. Diese Erweiterungen berücksichtigen direkte Wechselwirkungen zwischen den Inseln und eine 'Mediumspolarisation', in der die Größenänderung einer Insel eine Funktion der Inseln innerhalb einer Umgebung der Größe $\xi(\phi_V)$ ist. Die erweiterten Theorien reproduzieren die Verbreiterung der experimentellen Verteilungen. Alle Theorien stimmen darin überein, daß die Zerfallszeit einer Insel in erster Näherung eine Funktion von $\sqrt{\phi_V}$ ist. Die Potenzen der Zeitgesetze hängen dabei nicht von $\sqrt{\phi_V}$ abhängen, wohl aber deren Vorfaktoren [126].

Für den zweidimensionalen Fall [120, 121] ist anstelle von $\sqrt{\phi_V}$ der Korrekturterm erster Ordnung $1/K_0(r/\xi(\phi_F)$ mit dem Flächenanteil ϕ_F (=Inselfläche/Gesamtfläche)[4]. Die Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Inseln haben auch hier keinen Einfluß auf das Skalierungsverhalten, verändern aber wie im dreidimensionalen Fall den Wachstumskoeffizienten.

Solange nicht Inselverteilungen, sondern weiterhin individuelle Entwicklungen einzelner Inseln untersucht werden, ist ein direktes Wechselwirkungsmodell geeigneter, wie es Zheng et al. [127] für die lokale Diffusion zwischen Inseln für den hier betrachteten diffusionsbestimmten Fall entwickelt haben. Für jedes Inselpaar (i,j) wird der Fluß $J_{ij} = -J_{ji}$ in einer Paarnäherung berechnet:

$$J_{ij} = \frac{2\pi D_S}{\ln\sqrt{\frac{d_{ij}^2}{r_i r_j}}}(\rho_j - \rho_i) = -J_{ji} \ , \tag{4.21}$$

wobei zwei Inseln der Radien r_i und r_j mit radienabhängigen Adatomkonzentrationen ρ_i und ρ_j einen Abstand von d_{ij} haben. Die Gültigkeit von Gl. 4.21 ist auf Verteilungen beschränkt, für die der Inselradius wesentlich kleiner als der Inselabstand ist ($d_{ij} >> r_{ij}$). Der Gesamtfluß von oder zu einer Insel i kann dann durch die Summe über alle Flußbeiträge J_{ij} der Inseln in der Umgebung der Insel i approximiert werden:

$$J_i = \sum_{j=1}^{N} J_{ij} \tag{4.22}$$

also

$$\frac{dr_i^2}{dt} = g\sum_{j=1}^{N} \frac{e^{\frac{\tilde{\gamma}}{r_j}} - e^{\frac{\tilde{\gamma}}{r_i}}}{\ln\sqrt{\frac{d_{ij}^2}{r_i r_j}}} \tag{4.23}$$

[4] K_0 ist die modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung ($1/K_0(x) \approx -1/\ln(x)$ für $x << 1$).

mit $g = \frac{2D_S\rho_\infty}{n_S}$ und $\tilde{\gamma} = \gamma/kTn_S$. Diese Differentialgleichung kann durch numerische Integration bei Variation der Parameter $\tilde{\gamma}$ und g gelöst werden.

4.2 Adatominseln

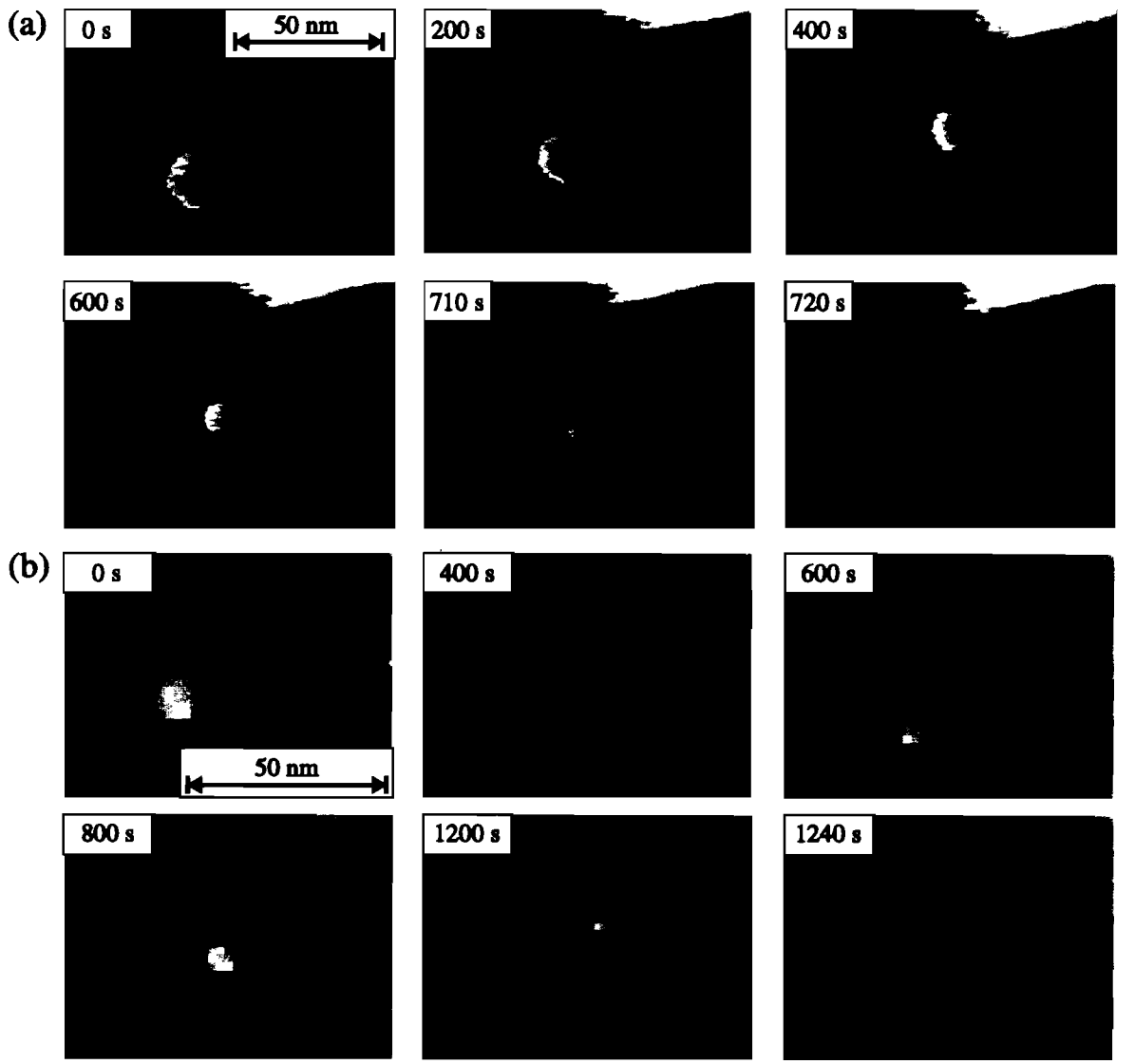


Abbildung 4.2: Adatominselzerfall: Monoatomar hohe Ag-Inseln; (a) Zerfallszeit $\tau = 720$ s; $I_t = 5$ nA; $U_t = 0,5$ V, RT; (b) $\tau = 1240$ s; $I_t = 5$ nA; $U_t = 0,49$ V, RT.

In Kap. 3 wurde gezeigt, daß Adatome auf Ag(111) bei Raumtemperatur Inselränder verlassen und frei über die Terrasse diffundieren können. Dampfen Adatome von einem Leerstelleninselrand ab, so sind sie in der Leerstelleninsel gefangen und müssen sich notwendigerweise wieder an den Rand derselben Leerstelleninsel anlagern. Ist die Insel jedoch eine Adatominsel, so können die abgedampften Adatome durch Anlagerung an andere Stufenkanten verlorengehen. Im Gegensatz zu Leerstelleninseln zeigen

Adatominseln auf Ag(111) bei Raumtemperatur eine Größenänderung.

4.2.1 Isolierte Adatominsel auf einer Terrasse

Dieses Kapitel betrachtet den vollständigen Zerfall einer einzelnen Adatominsel auf einer großen Terrasse. Adatominseln entstehen bei dem zur Erzeugung von Leerstelleninseln verwendeten Ar^+-Ionenbeschuß (siehe Kap. 3.2). Abb. 4.2 zeigt RTM-Bilder des Zerfalls solcher auf Terrassen isolierter Adatominseln. Abb. 4.2a zeigt eine Adatominsel auf einer Terrasse, die in einer Distanz von ca. 30 nm durch ein absteigendes Stufenbündel begrenzt ist. Die Adatominsel mit $d = 10$ nm zerfällt innerhalb von 12 min. Abb. 4.2b zeigt eine andere Adatominsel, die in 20 min zerfällt, ohne daß die abdampfenden Atome die nahe benachbarte Leerstelleninsel füllen. Die Atome lagern sich also bevorzugt an *aufsteigende* Stufenkanten an, die sich bei den Inseln in Abb. 4.2 jenseits des abgebildeten Bereichs befinden.

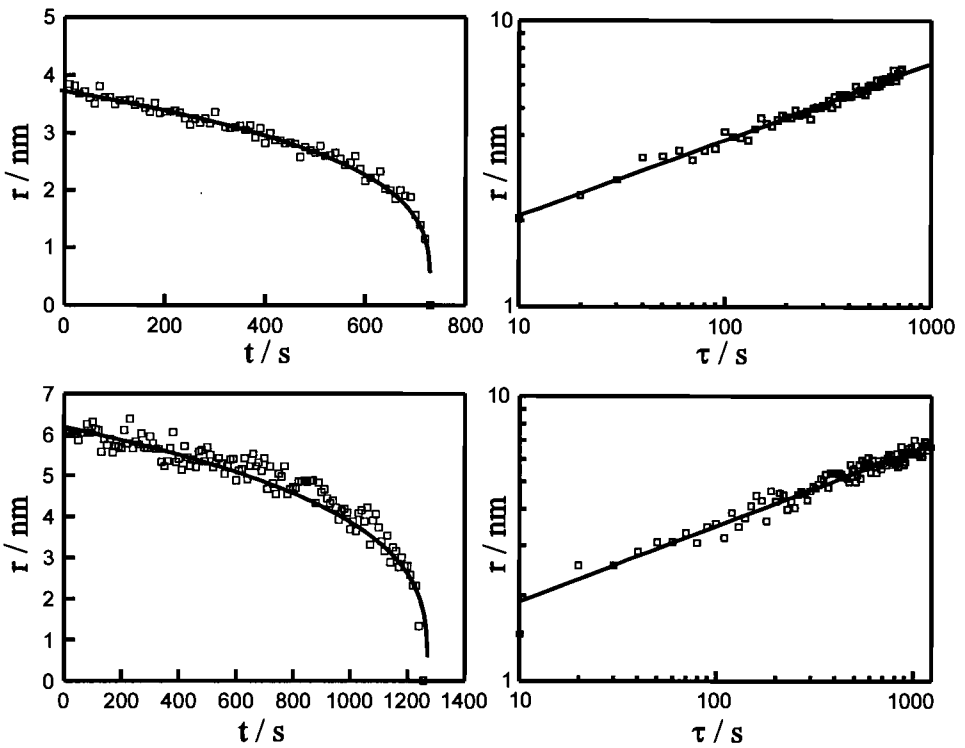


Abbildung 4.3: Adatominselzerfall: Radius als Funktion der Zeit und doppeltlogarithmische Darstellung; offene Quadrate: experimentelle Daten; Linien: berechnete Kurven.

Unter der Annahme, daß weit entfernt von der Inselkante die Adatomkonzentration vor einer geraden Stufe ρ_∞ herrscht und daß ρ_∞ in einem radialen Abstand R vom Inselzentrum erreicht wird (siehe Abb. 4.1), kann die Insel durch die Theorie aus Kap. 4.1.1 vereinfachend als eine Adatominsel beschrieben werden, die in einer großen Entfernung von einer aufsteigenden Stufe umgeben ist. In der klassischen, diffusionsbestimmten Näherung wird dann erwartet, daß Radius r und Zerfallszeit τ dem $r \propto \tau^{1/3}$-Gesetz folgen (Gl. 4.11).

Die Zeitentwicklung des Radius der Inseln aus Abb. 4.2 ist in Abb. 4.3 gezeigt. Aus der doppeltlogarithmischen Auftragung von r gegen die Zerfallszeit τ erhält man

jedoch Exponenten von 0,27 für (a) bzw. 0,26 für (b). Aus Messungen von 13 Inseln aus verschiedenen Filmen ergibt sich ein Exponent von $0,27 \pm 0,06$. Einerseits bestätigt dieser Exponent die in der mathematischen Beschreibung verwendete diffusionsbestimmte Näherung, da in einem übergangsbestimmten Fall ein Exponent von $1/2$ erwartet wird (siehe Kap. 4.1.2). Andererseits ist dieser Exponent deutlich kleiner als der in der Näherung der LSW-Theorie für den diffusionsbestimmten Fall erwartete Exponent von $1/3$. Dies bedeutet jedoch nicht, daß der Ansatz der Ostwald-Reifung nicht anwendbar ist, sondern lediglich, daß die verwendeten Näherungen, die zu den einfachen Potenzgesetzen führen, für die typischen Inselgrößen, die in diesen Experimenten untersucht werden, nicht gerechtfertigt sind. Unter Verwendung von $\gamma = 0,7$ eV/nm (siehe unten) und der Annahme, daß eine Linearisierung der Exponentialfunktion für $\tilde{\gamma}/r < 1/3$ gerechtfertigt ist, gilt diese Näherung für Inseln mit $r > 6$ nm. Die hier behandelten Inseln sind von gleicher Größe oder kleiner. Für die Datenanalyse muß deshalb die allgemeine Form von Gl. 4.10 verwendet werden.

Die experimentellen Daten (Abb. 4.3) können durch eine numerische Integration von Gl. 4.10 bei Variation der unbekannten Parameter g(R) und $\tilde{\gamma}$ beschrieben werden. Der Vorfaktor g(R) wird als ein freier Parameter behandelt, der für verschiedene Umgebungen unterschiedliche Werte annimmt, während der Beobachtung einer bestimmten Insel in ihrer Umgebung aber konstant ist. Die so berechneten Kurven sind in Abb. 4.3 eingezeichnet: eine gute Beschreibung der Daten erhält man für $\gamma = 0,69$ eV/nm und $g_a = 0,016$ nm^2/s für (a) und $g_b = 0,055$ nm^2/s für (b). Wie erwartet ändert sich der Wert von g von Fall zu Fall, während γ für alle beobachteten Inseln etwa gleich bleibt.

Zusammenfassend ist die in Kap. 4.1.1 entwickelte Kontinuumstheorie in ihrer allgemeinen Form gut geeignet, den Zerfall isolierter Silberadatominseln auf einer Ag(111)-Terrasse zu beschreiben; die in der LSW-Theorie verwendeten Näherungen sind jedoch nicht uneingeschränkt anwendbar.

Abschließende Diskussion

- Falls die atomare Mobilität ausreichend hoch ist, kann man die Stufenspannung und die freie Stufenenergien gleichsetzen [118]. Der Wert der hier bestimmten effektiven Stufenspannung von $\gamma = (0,69 \pm 0,02)$ eV/nm ist mit dem Wert der freien Stufenenergie gerader Stufen auf Ag(111), wie sie von Nelson et al. [128] mit 0,66 eV/nm und Stoltze [129] mit 0,55 eV/nm berechnet worden sind, vergleichbar.

  Der Wert für die in dieser Art bestimmte Stufenspannung ist jedoch eine obere Grenze für ihren wahren Wert. Falls die Adatomkonzentration in der Inselumgebung höher als die Gleichgewichtskonzentration vor einer geraden Stufe ist (z.B. aufgrund nicht abgebildeter anderer Inseln auf derselben Terrasse), so führt die Verwendung von Gl. 4.10 zu einer Überschätzung von γ.

4.2.2 Adatominsel in Leerstelleninsel

Für eine quantitative Bestimmung von γ aus dem Zerfall von Adatominseln müßte die theoretisch modellierte Geometrie einer Adatominsel in einer Leerstelleninsel beobachtet werden. Diese Morphologie kann folgendermaßen erzeugt werden: Durch Ionenbeschuß oberhalb der Raumtemperatur wird etwa 0,5 ML entfernt und die Probe ausgeheilt, bis einlagige Leerstelleninseln verbleiben. Unterhalb der Raumtemperatur werden dann Inseln mit erheblich kleineren Durchmessern aufgedampft. Die Probentemperatur liegt beim Aufdampfen aufgrund experimenteller Beschränkungen oberhalb von 200 K. Da bei diesen Temperaturen die mittlere Diffusionslänge der Adatome größer als der Leerstelleninseldurchmesser ist, wird wiederum das ionenbeschußgestützte Wachstum (siehe Anhang) verwendet. Ein Ionenbeschußpuls erzeugt Nukleationszentren, auch in den Leerstelleninseln, an denen beim Aufdampfen Inseln wachsen. Nach dieser Präparation ist die theoretisch modellierte Topographie auffindbar.

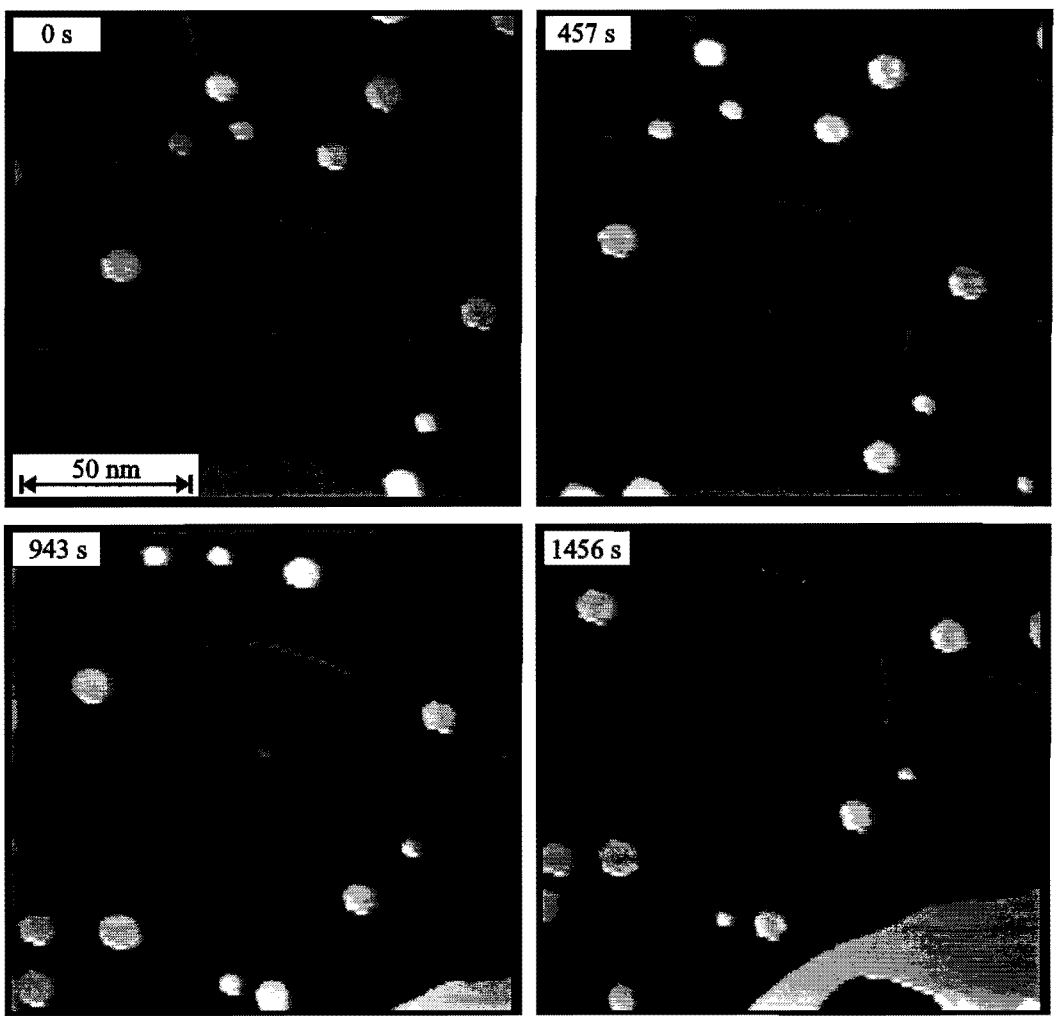


Abbildung 4.4: Adatominselzerfall in Leerstelleninsel: $I_t = 0,03$ nA $U_t = -2$ V; T= 275 K bis T=278 K.

Abb. 4.4 zeigt eine Oberfläche nach einem solchen Präparationszyklus. Durch 30 s Ne^+-

Ätzen bei 373 K sind ca. 0,42 ML entfernt worden. Nach einem langsamen Abkühlen mit 0,5 K/min auf 328 K besteht die Oberfläche aus einlagige Leerstelleninseln mit Durchmessern zwischen 40 nm und 300 nm. Danach ist die Probe schnell auf 228 K abgekühlt worden. Bei 228 K sind durch weitere 2 s Ne^+-Ätzen und durch 10 s Aufdampfen (0,06 ML) Inseln mit einer Dichte von ca. $1/(45\ \mathrm{nm})^2$ und Durchmessern kleiner als 10 nm erzeugt worden. Einige dieser Inseln befinden sich in der Mitte von Leerstelleninseln. Im untersuchten Temperaturbereich von 250 K bis 290 K zerfallen die Adatominseln.
Die Erwärmung des Rasterscope während des Zerfalls stellt in diesem Experiment ein Problem dar, da sie die Zerfallsrate in nicht trivialer Weise verändert. Die prinzipiell mögliche Bestimmung der Stufenspannung γ aus dem Inselzerfall in dieser Geometrie müßte also mit einem RTM, das Messungen über einen längeren Zeitraum bei konstanter Temperatur ermöglicht, durchgeführt werden.

4.2.3 Ostwald-Reifung

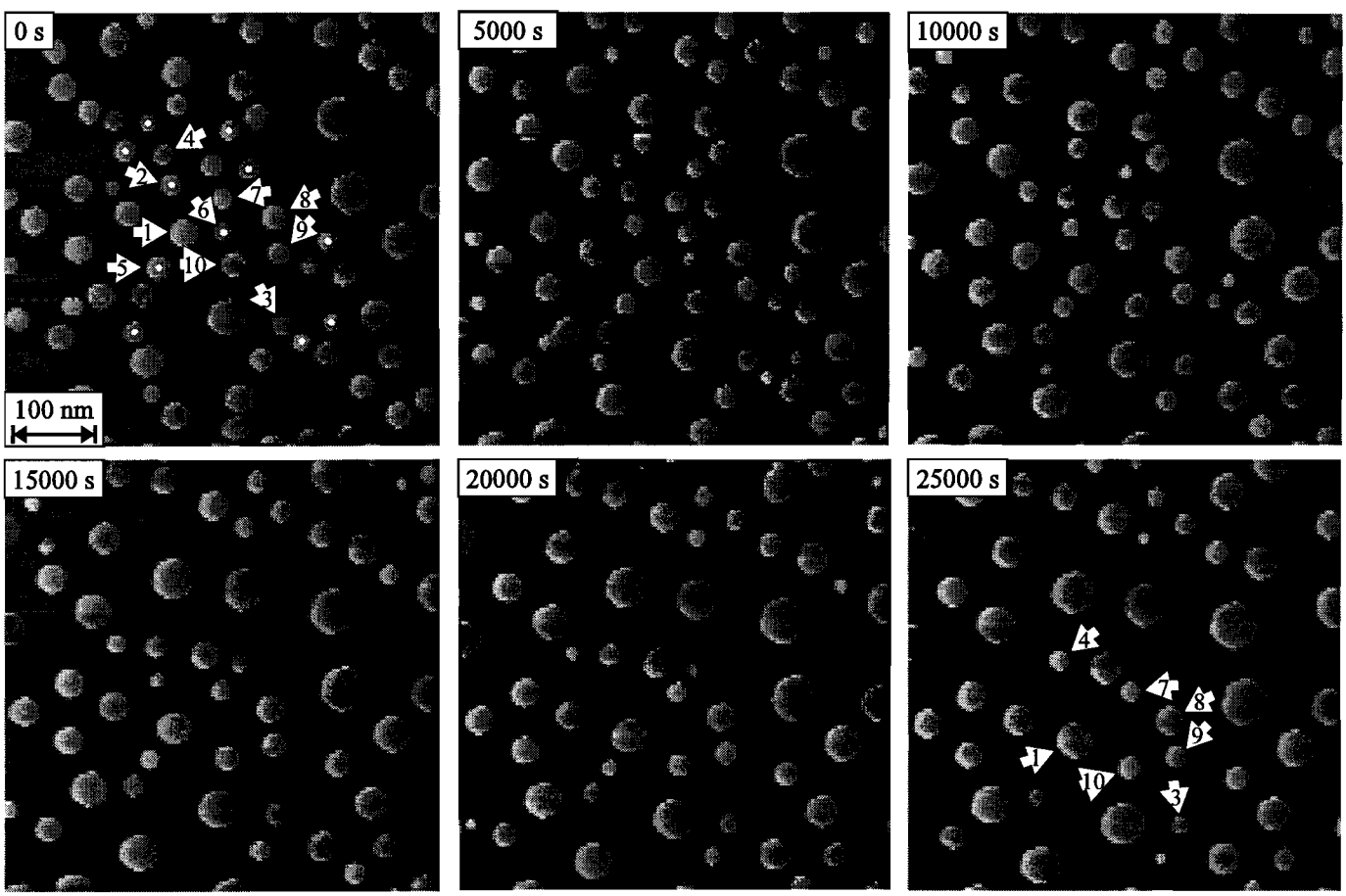


Abbildung 4.5: Ostwald-Reifung: $\phi = 0,21$, $I_t = 3$ nA, $U_t = -0,5$ V, RT.

Befinden sich auf einer Terrasse Adatominseln verschiedener Größe, zerfallen die kleineren Inseln (Ostwald-Reifung). Auf Ag(111) kann bei der Raumtemperatur eine

Ostwald-Reifung zwischen Adatominseln beobachtet werden. Für die im natürlichen Wachstum erlangten Inseldichten von $1/(400\ \mathrm{nm})^2$ ist die Beobachtung mit dem RTM einerseits wegen des begrenzten Sichtfeldes von 1000 nm x 1000 nm (weniger als 7 Inseln/Bild) problematisch, andererseits ist die Änderung in den durch Oberflächenkontamination auf unter 20 h begrenzten Experimentierzeiten an diesen Inseln gering. Im Anhang wird eine Wachstumsmodenänderung diskutiert, die ihre Ursache in einer erhöhten Inseldichte hat. Diese ionenbeschußinduzierte Inseldichte liegt in einer Größenordnung, die für die gewünschte Beobachtung erforderlich ist.

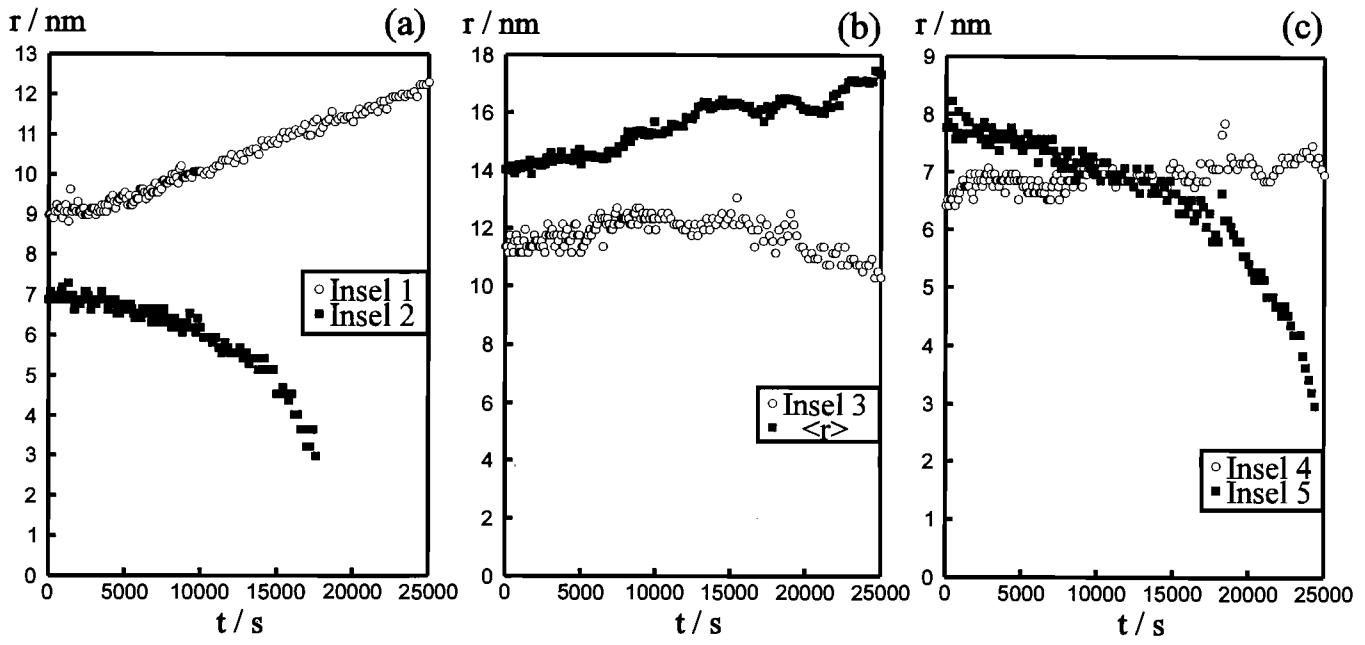


Abbildung 4.6: Ostwald-Reifung: Inselradien und mittlerer Radius als Funktion der Zeit.

Abb. 4.5 zeigt eine Oberfläche 38 min nach einem ionenpulsgestützten (2 s, Ar^+, mit 600 eV) Aufdampfen (Flächenanteil $\phi = 0,21$). Diese Oberfläche ist in den folgenden 7 h alle 100 s abgebildet worden. Abb. 4.5 zeigt eine Auswahl dieser Bilder[5], Abb. 4.6 den Radienverlauf einer Auswahl der Inseln. Einige Inseln wachsen (z.B. '1'), andere zerfallen (z.B. '2'). Nach der LSW-Theorie sollten alle Inseln größer als der kritische Radius, der ungefähr dem mittleren Radius entspricht, wachsen und die anderen zerfallen. Der mittlere Radius wächst mit der Zeit (siehe Abb. 4.6b). Der Einfluß auf die Zerfallskinetik kann direkt an Insel '3' beobachtet werden, die zunächst wächst und später schrumpft.

Die LSW-Theorie setzt voraus, daß der Zerfall jeder Insel unabhängig von ihrer direkten Umgebung und nur abhängig von der Adatomdichte sei. Es gibt jedoch lokale Schwankungen der Adatomkonzentration, was zu lokalen Veränderung der Zerfallskinetik führt (vgl. Insel '4' mit Insel '5' in Abb. 4.6). Während Insel '4' stets eine kleinere, zerfallende Insel in ihrer unmittelbaren Umgebung hat, ist Insel '5' von zwei (zunächst geringfügig) größeren Inseln umgeben. Die Adatomkonzentration in der Umgebung von

[5]Eine Meßreihe beginnt bei $t = 0$ s.

Tabelle 4.1: Ostwald-Reifung: Inseln, die den Zerfall der Insel '6' beeinflussen; Inselgrößen und Inselabstand

	$R^{(i)}$ / nm	$R^{(f)}$ / nm	$R^{(m)}$ / nm	$d_{6,i}$ / nm
1	15,9	17,3	16,6	43,0
7	12,2	12,9	12,5	37,1
8	14,7	15,5	15,1	60,4
9	12,9	13,1	13,0	70,0
10	14,4	14,2	14,3	35,4

Insel '4' ist also größer als in der Umgebung von Insel '5'. Dies führt dazu, daß die größere der beiden Inseln ('5') zerfällt, während die kleinere ('4') geringfügig wächst. Die Annahme der LSW-Theorie, daß das Teilchenwachstum unabhängig von seiner Umgebung ist, d.h. ein Teilchen, das von größeren Teilchen umgeben ist, mit der gleichen Rate wächst, wie ein von kleineren Teilchen umgebenes, ist also nicht gerechtfertigt.

Die Erweiterung der LSW-Theorie um Wechselwirkungen zwischen den Inseln sollte das Zerfallsgesetz der Adatominseln, wenn sie zerfallen, jedoch nicht ändern, d.h. der Zerfall kann durch $r \propto \tau^{1/3}$ annähernd beschrieben werden. Die offensichtlichen Steigungen in der doppeltlogarithmischen Darstellung der Radien gegen die Zerfallszeit der in Abb. 4.5 mit einem weißen Punkt markierten Inseln haben im Zerfallsbereich Exponenten zwischen 0,24 und 0,30. Auch der mittlere Wert von $0,28 \pm 0,03$ ist durchaus dem Fall einer isolierten Adatominsel vergleichbar. Dies bestätigt, daß die Wechselwirkung zwischen den Inseln die Potenzgesetze auch bei großen Flächenanteilen nicht beeinflussen.

Für die quantitative Beschreibung des Zerfallverhaltens einer einzelnen Insel müssen die Erweiterungen der Theorie um direkte Inselwechselwirkungen berücksichtigt werden. Zur Illustration wird Insel '6' aus Abb. 4.5 mit Hilfe von Gl. 4.23 beschrieben. Die Insel ist unmittelbar nur von größeren Inseln umgeben und zerfällt erwartungsgemäß. Die beeinflussende Umgebung sind die Inseln '1','7','8','9' und '10', die während des Zerfalls von Insel '6' wachsen. Die Radien dieser Inseln verändern sich nur geringfügig, so daß in der weiteren Betrachtung konstante Mittelwerte $R^{(m)} = (R^{(i)} + R^{(f)})/2$ verwendet werden. Diese und die Abstände Inseln zu Insel '6' sind in Tab. 4.2.3 aufgelistet. Durch Integration von Gl. 4.23 kann die Kurve an die Daten angepaßt werden (Abb. 4.7). Die

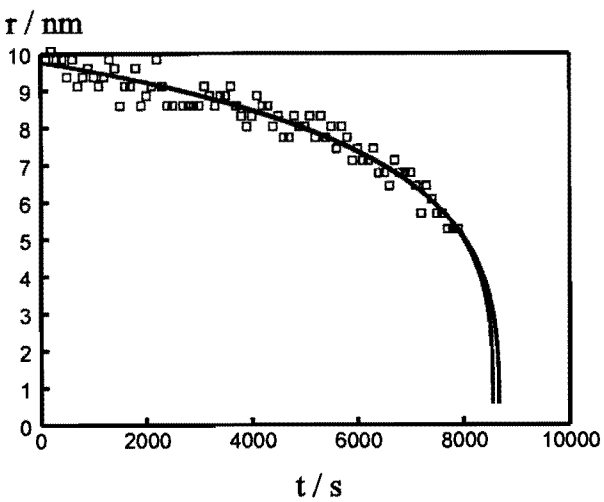


Abbildung 4.7: Ostwald-Reifung: Radius als Funktion der Zeit von Insel '6' und integrierte Kurven.

hier betrachteten Inseln sind jedoch so groß, daß g und γ nicht unabhängig voneinander variiert werden, sondern das Produkt $g \cdot \gamma$ variiert wird. Abb. 4.7 zeigt die berechnete Kurve für dieses $g \cdot \gamma$ und zwei verschiedene Kombinationen von g und γ.

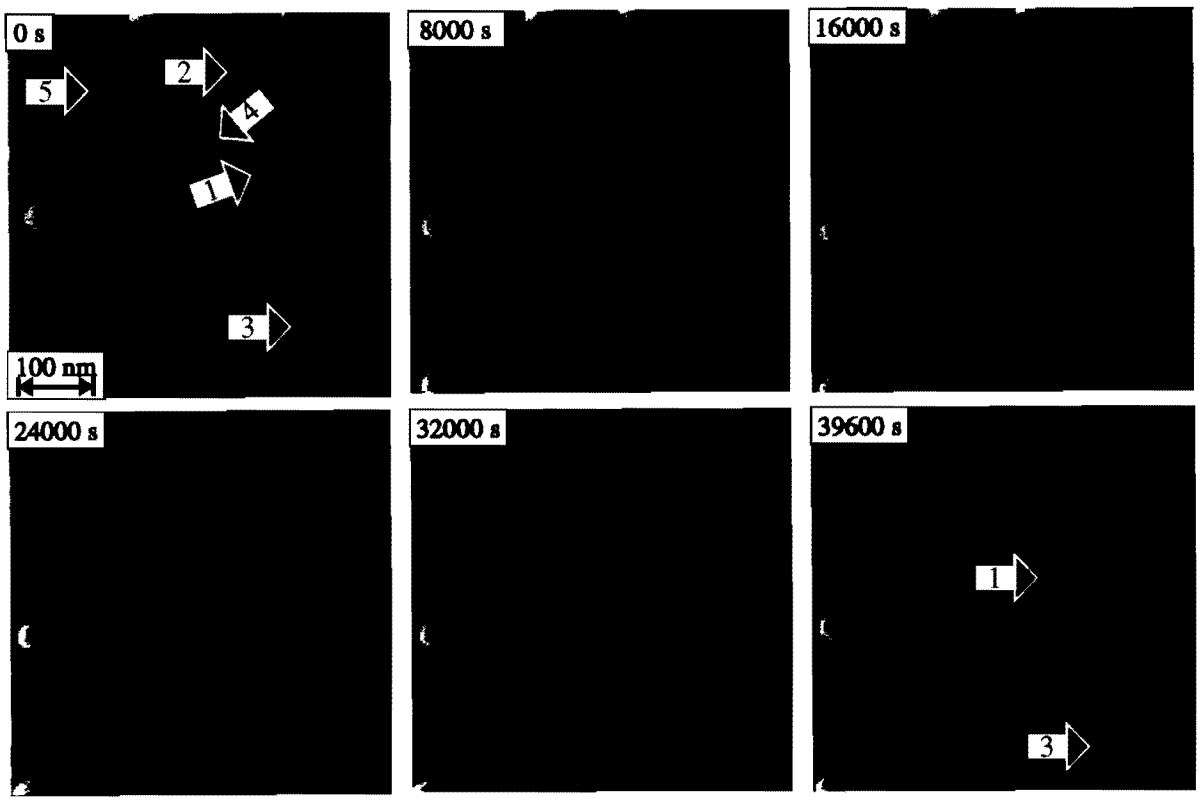


Abbildung 4.8: Ostwald-Reifung: $\phi = 0,08$; $I_t = 3$ nA, $U_t = -0,5$ V.

Die Abbn. 4.8 und 4.9 zeigen die den Abbn. 4.5 und 4.6 entsprechenden Bilder für einen kleineren Flächenanteil. Nach einem 1,5 s Ionenpuls sind 0,08 ML mit einer Aufdampfrate von 0,005 ML/s aufgedampft worden. Abb. 4.8 zeigt die Oberfläche 7 h 7 min nach dieser Präparation. In den folgenden 11 h ist die Oberfläche alle 200 s abgebildet worden. Auch diese Verteilung zeigt eine Ostwald-Reifung mit wachsenden ('1') und zerfallenden ('2') Inseln, einem wachsenden mittleren Radius (Abb. 4.9b) und einem Einfluß dieses Wachstums auf das Zerfallsverhalten der Inseln ('3'). Bereits bei diesem geringen Flächenanteil sind die Grenzen der Gültigkeit der LSW-Theorie überschritten. Inseln ungefähr gleicher Größe zerfallen mit unterschiedlichen Zerfallskonstanten (vgl. '4' zu '5'). Der Grund ist auch hier offensichtlich die diffusionale Wechselwirkung der Inseln mit ihren nächsten Nachbarn. Insel '5' hat größere Inseln in ihrer nächsten Umgebung und verliert Atome an diese, während Insel '4' einen nächsten Nachbarn hat, der kleiner ist, und von dem sie Material 'gewinnt'.
Die Theorie der Ostwald-Reifung ermöglicht also das Verständnis des Verhaltens einer Ansammlung zweidimensionaler Silberinseln auf Ag(111). Die Grenze der Gültigkeit der LSW-Theorie liegt unterhalb von $\phi = 0,08$, so daß zu einer quantitativen Beschreibung des Inselzerfalls die Erweiterung der LSW-Theorie um Interaktionseffekte

verwendet werden muß.

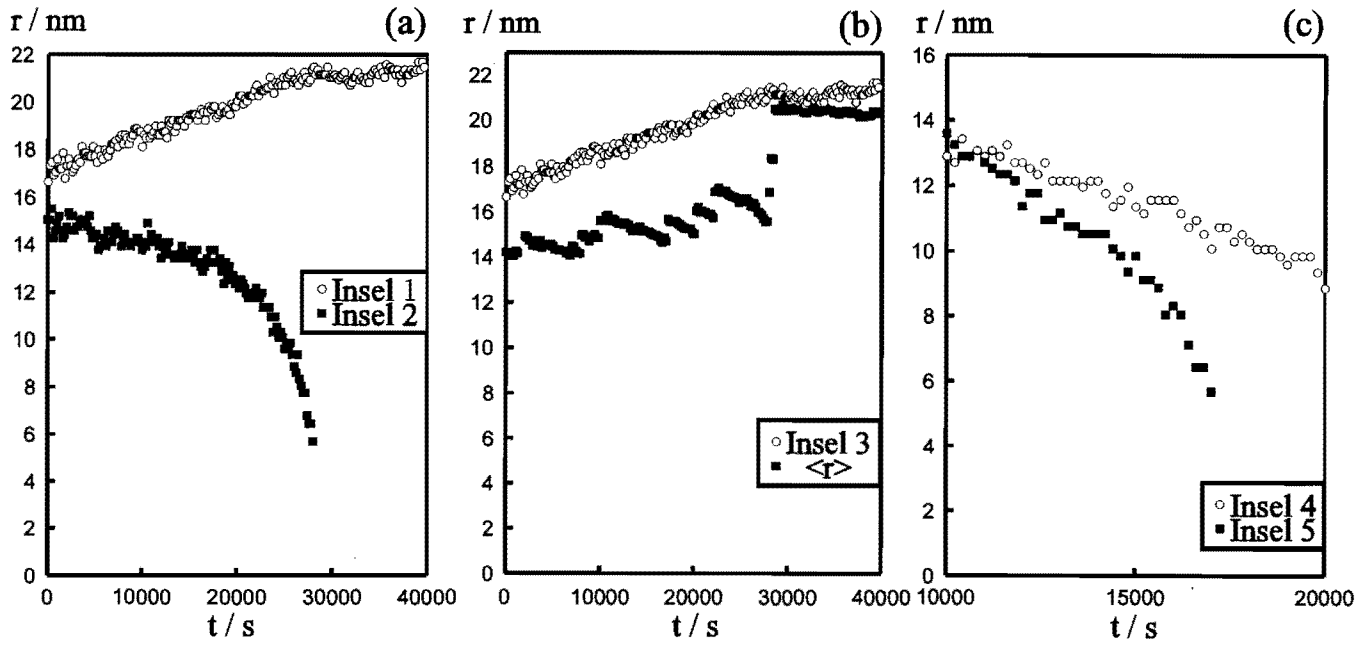


Abbildung 4.9: Ostwald-Reifung: Inselradien und mittlerer Radius als Funktion der Zeit.

Die um direkte Inselwechselwirkungen erweiterte Theorie kann den Zerfall einer Insel in der Nähe anderer Insel beschreiben; zur Bestimmung der Parameter sind die geschilderten Resultate hingegen nicht geeignet.

4.3 Leerstelleninseln

Die mathematische Behandlung eines Leerstelleninselpaares hat gezeigt, daß aus dem Füllen der inneren Leerstelleninsel, die zusätzliche Barriere am Stufenrand quantitativ bestimmt werden kann (Kap. 4.1.2). In diesem Kapitel wird zunächst eine Einführung in die Stufenbarriere gegeben (Kap. 4.3.1). Dann wird die Existenz der Stufenbarriere auf Ag(111) demonstriert (Kap. 4.3.2) und schließlich erfolgt eine quantitative Bestimmung der Barriere (Kap. 4.3.3).

4.3.1 Stufenbarriere

Ehrlich und Hudda beobachteten als erste, daß für Metallatome die Barriere für die Diffusion über den Stufenrand größer als für die Diffusion über die Terrasse ist. Die Zahl der auf relativ kleinen W(110)-, W(211)- und W(321)-Flächen (< 10 nm im Durchmesser) deponierten Wolframatome änderte sich auch nach wiederholtem Besuch der absteigenden Stufenkante nicht signifikant: *'The edges therefore act as reflecting barriers, though the reflection efficiency may be less then 100%... On approaching the step edge, the diffusing atom is confronted by an additional potential barrier over which*

it can not pass' [46]. Die Existenz solcher Barrieren war bereits in Berechnungen von Drechsler [130] offensichtlich und wurde theoretisch von Schwoebel und Shipsey [131] diskutiert.

Die Größe der Barriere hängt von der detaillierten Geometrie der Stufe ab. So ergeben die EMT-Berechnungen für Ag(111) eine Barriere von 0,264 eV für die (100)-Stufe und von 0,253 eV für die (111)-Stufe. Auch die Barriere für Diffusion über eine Halbkristallagenposition an der Stufe unterscheidet sich von der für die Diffusion über eine glatte Stufe. Eine experimentell bestimmte Stufenbarriere ist ein effektiver über die verschiedenen Geometrien gemittelter Wert und kann sich für verschiedene experimentelle Geometrien unterscheiden.

Die zusätzliche Barriere am Stufenrand hat einen entscheidenden Einfluß auf das Wachstumsverhalten in der Homoepitaxie (siehe Anhang). Da die Stufenbarriere im homoepitaktischen Wachstum die Entleerung der zweiten Lage verhindert, kann aus der Filmmorphologie in der Homoepitaxie die Stufenbarriere bestimmt werden [132]. Falls der mittlere Abstand der Inseln $2L$, der kritische Radius R_C und die kritische Bedeckung θ_c, bei denen auf den Inseln die Keimbildung beginnt, bekannt sind, kann aus diesen Werten die Stufenbarriere abgeschätzt werden [133, 134]. Für eine mit dem RTM abgebildete Ansammlung von Inseln nichtidealer Form mit einer Größenverteilung in den Inselabständen führen die Unsicherheiten, welches die kritischen Werten des Radius, des Inselabstands und der Bedeckung sind, jedoch zu unterschiedlichen Stufenbarrieren. Smilauer und Harris [132] bestimmten für Ag(111) aus Daten von Vrijmoeth et al. [135] $\theta_c = 0,55$, $R_c = 451$ nm und $L = 608$ nm und daraus $E_S = (0,20 \pm 0,02)$ eV. Die homoepitaktischen Experimente hier (siehe Anhang) liefern jedoch $\theta_c = 0,42$, $R_c = 348$ nm und $L = 400$ nm und mit denselben Formeln somit $E_S = (0,22 \pm 0,03)$ eV. Aus den experimentellen Daten von Vrijmoeth et al. wurde in einer anderen mathematischen Betrachtung von Meyer et al. [136] ein wesentlich kleinerer Wert $E_S = (0,15 \pm 0,04)$ eV bestimmt.

Bromann et al. [137] erhielten als Stufenbarriere für kleine Inseln mit vielen Halbkristallagen $E_S = (0,120 \pm 0,015)$ eV. Dieser wesentlich niedrigere Wert ist auf die rauhere Geometrie der Stufen in den Experimenten von Bromann et al. zurückzuführen.

Aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Barriere aus der Filmmorphologie und der Diskrepanzen der erlangten Barrierehöhen wird in Kap. 4.3.3 ein Weg aufgezeigt, auf dem die Stufenbarriere unabhängig von der Nukleationstheorie bestimmt werden kann.

4.3.2 Existenz der Stufenbarriere

Die Betrachtung von Filmmorphologien zeigt –anders als die FIM-Experimente– den Effekt der Stufenbarriere nach ihrem Wirken. Mit dem RTM ist die Existenz der Barriere jedoch auch direkt beobachtbar. In Abb. 4.10 befinden sich zwei Adatominseln '1' und '2' ungefähr gleicher Größe in der Nähe größerer Adatominseln '3' und '4'. Diese größeren Inseln sind ebenfalls ungefähr gleichgroß und sind Adatomsenken für die von den kleineren Inseln abdampfenden Atome. Während von Insel '1' abdampfende Adatome jedoch ungehindert den Rand der Insel '3' erreichen können, müssen die von der Insel '2' abdampfenden Atome die absteigende Stufe am Inselrand der Insel '4' überwinden. Die Insel '1' zerfällt in 40 min. In dieser Zeit ändert sich die Größe der Insel '3' kaum. Diese Beobachtung ist ein direkter Nachweis der Existenz der Stufenbarriere, die die Abwärtsdiffusion von Adatomen über eine Stufenkante erschwert.

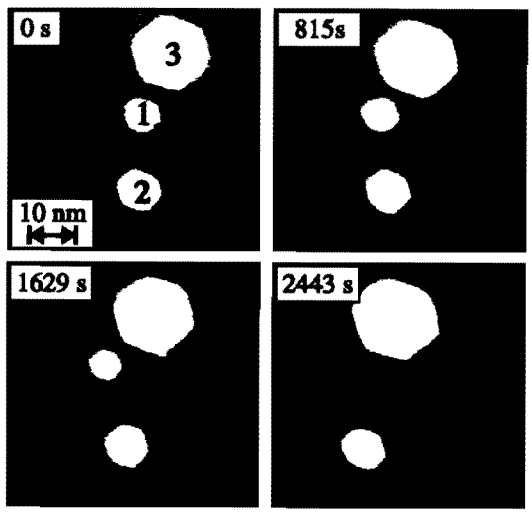


Abbildung 4.10: Stufenbarriere: Die Insel '1' mit aufsteigender Stufenkante '3' als Adatomsenke; Insel '2' mit absteigender Stufenkante '4' als Adatomsenke; $U_t = -0,79V$, $I_t = 0,29$ nA, T=277 K bis 279 K.

4.3.3 Bestimmung der Stufenbarriere

Positioniert man eine kleinere Leerstelleninsel in eine größere, so wird die kleinere Insel, obwohl die Atome am Inselrand die Stufenbarriere überwinden müssen, bereits bei Raumtemperatur durch die in der größeren Insel diffundierenden Adatome gefüllt. Die Höhe der Stufenbarriere bestimmt die Rate, mit der die Leerstelleninsel aufgefüllt wird, so daß aus dieser Rate die Stufenbarriere bestimmt werden kann.
Der Zerfall von Leerstelleninseln ist mit dem Beetle-RTM bei Raumtemperatur und mit dem Rasterscope bei 307 K bis 360 K untersucht worden. Die Bestimmung der Stufenbarriere am Leerstelleninselrand wird nun auf zwei Wegen durchgeführt.

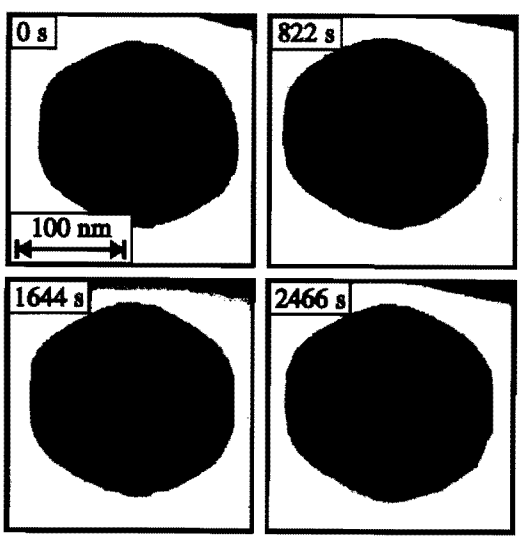


Abbildung 4.11: Zweilagige Leerstelleninsel: erzeugt durch zweimaligen Ne^+-Ionenbeschuß, 30 s bei 370 K und 5 s bei 300 K, und Zerfall der inneren Leerstelleninsel bei 350 K, $I_t = 1$ nA, $U_t = 2$ V.

Für die Raumtemperaturmessungen wird Gl. 4.17 unter Verwendung des in Kap. 3.2 aus der Leerstelleninselbewegung bestimmten Vorfaktors $D_S\rho_\infty$ numerisch bei Variation von γ und E_S integriert.

Für die Messungen oberhalb der Raumtemperatur wird der Zerfall für Inselgrößen, in denen die Näherungen der LSW-Theorie anwendbar sind, mit Gl. 4.19 beschrieben und die Geradensteigung in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Unter Verwendung der aus der Beobachtung der Adatominselbewegung bestimmten Aktivierungsenergie von $E_{D\rho}$ (Kap. 3.3) wird daraus die Stufenbarriere bestimmt.

Experimentell können zweilagige Leerstelleninseln durch zweifachen Ionenbeschuß erzeugt werden. Um den Größenunterschied zwischen äußerer und innerer Leerstelleninsel zu maximieren, werden erst ca. 0,5 ML durch Ionenbeschuß bei 370 K entfernt und danach die Oberfläche ausgeheilt, bis nur einlagige Leerstelleninseln verbleiben. Durch einen zweiten kurzen Ionenbeschuß bei Raumtemperatur werden kleine Leerstelleninseln erzeugt, von denen sich einige in der gewünschten Position befinden. Durch den zweiten Ionenbeschuß werden zwar auch Adatominseln erzeugt, diese zerfallen aber innerhalb weniger Minuten. Abb. 4.11 zeigt ein derart erzeugtes Leerstelleninselpaar. Während die innere Leerstelleninsel zerfällt, ändert sich der Durchmesser der äußeren Leerstelleninseln von 180 nm kaum.

Leerstelleninselzerfall bei Raumtemperatur

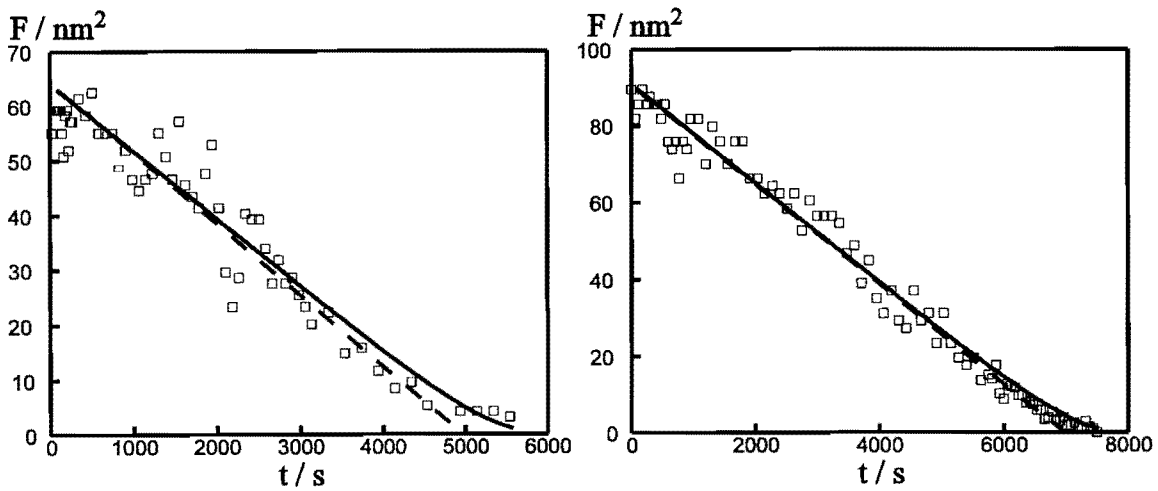


Abbildung 4.12: Leerstelleninselzerfall: Radius als Funktion der Zeit.

Die zeitliche Flächenentwicklung der inneren Leerstelleninsel zweier bei der Raumtemperatur untersuchter Inseln zeigt Abb. 4.12. Die innere Leerstelleninsel in Abb. 4.12a befindet sich in einer Leerstelleninsel mit R=11,8 nm; die Leerstelleninsel in Abb. 4.12b befindet sich in einer Leerstelleninsel mit R=16,7 nm.

Die offensichtliche Linearität der Flächenentwicklung (gestrichelte Linie in Abb. 4.12) bestätigt, daß der in der theoretischen Betrachtung in Kap. 4.1.2 angenommene, übergangslimitierte Fall in der Tat den Zerfall bestimmt. Die Abweichungen von diesem Zerfallsgesetz bei kleinen Inseln zeigen jedoch, daß die in der klassischen Theorie verwendeten Näherungen erwartungsgemäß bei kleinen Inseln nicht anwendbar sind. Es

Tabelle 4.2: Bestimmung der Stufenbarriere: Parameter der Integration für die beste Anpassung

γ [eV/nm]	g_S[nm/s]	E_S[eV]
0,69	0,010	0,26
0,69	0,014	0,25
0,72	0,010	0,26
0,70	0,012	0,26
0,68	0,068	0,22
0,69	0,016	0,25
0,69	0,039	0,23
0,68	0,057	0,22
0,69	0,020	0,25

muß also zu einer korrekten Beschreibung des Zerfalls die Gl. 4.16 ohne Näherungen numerisch integriert werden. Die numerische Integration bei Variation der Parameter g_S und $\tilde{\gamma}$ erlaubt es, die eingezeichneten Kurven zu berechnen. Die Werte der besten Anpassung der Kurve an die Daten für verschiedene Leerstelleninselpaare zeigt Tab. 4.3.3. Eine Änderung von E_S um 0,01 eV ändert die Qualität der Anpassung (χ^2) um ca. 10%. Unter Verwendung des in Kap. 3.2.2 abgeleiteten Wertes für $D_S\rho_S = (750 \pm 150)/s$ kann aus $g_S = 2D_S\rho_S e^{E_S/kT}/n_S a$ die Stufenbarriere $E_S = (0,24 \pm 0,04)$ eV bestimmt werden (siehe Tab. 4.3.3).

Leerstelleninselzerfall oberhalb von Raumtemperatur

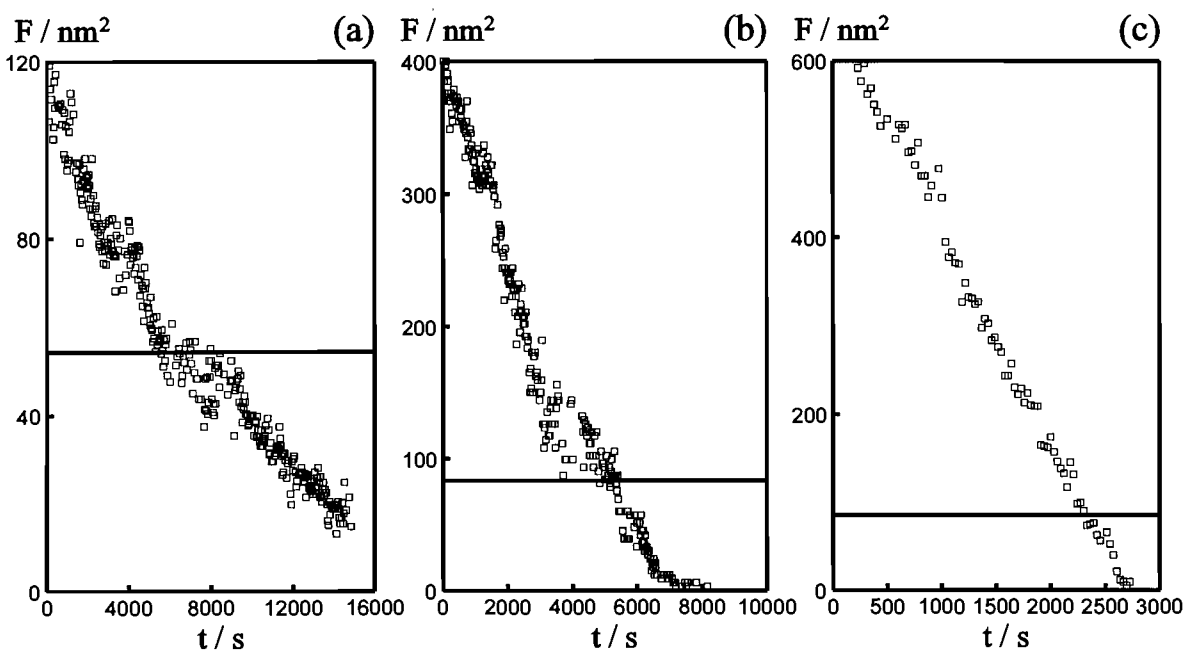


Abbildung 4.13: Leerstelleninselzerfall: Fläche als Funktion der Zeit: (a) 320 K bis 308 K (b) 339 K bis 329 K (c) 358 K bis 351 K; Querlinie markiert die Grenze der Gültigkeit der Näherungen der LSW-Theorie.

Abb. 4.13 zeigt die Flächenentwicklung der inneren Leerstelleninsel bei drei verschiedenen Temperaturen. Die äußere Leerstelleninseln mit Durchmessern um 130 nm ändern ihre Größe im Laufe der Messung kaum.

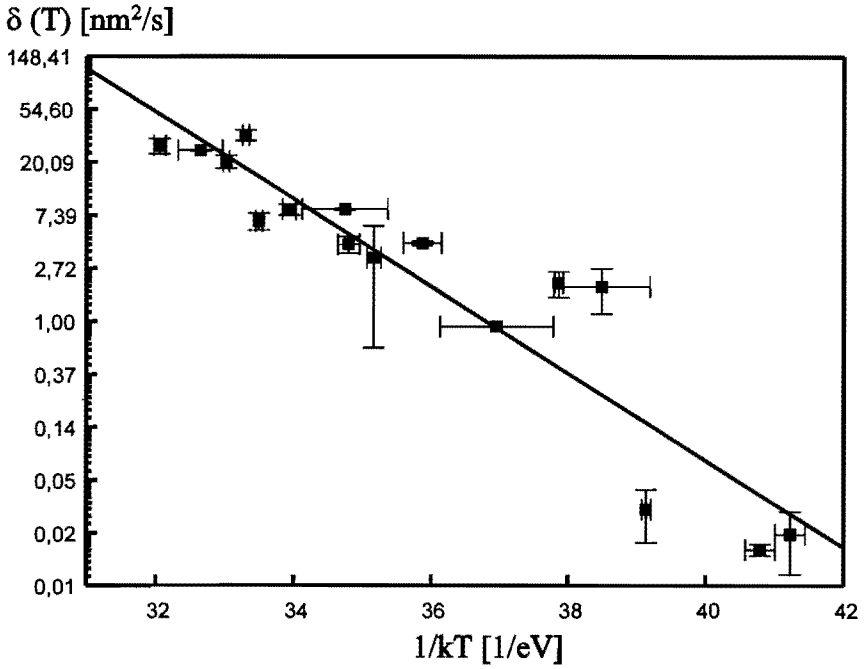


Abbildung 4.14: Leerstelleninselzerfall: Arrhenius-Darstellung von $\delta(T)$.

Die Näherungen der LSW-Theorie gelten in Abhängigkeit von Temperatur und Größe der äußeren Leerstelleninsel für nicht zu kleine Inseln. Die Grenzen der Gültigkeit sind in Abb. 4.13 markiert. Die Inselfläche nimmt im Gültigkeitsbereich der Näherungen linear in der Zeit ab. Die Steigung liefert $\delta(T)$.

Abb. 4.14 zeigt $\delta(T)$ in einer Arrhenius-Darstellung über der Temperatur. Die Steigung der Arrhenius-Darstellung von $m = -0,823 \pm 0,085$ liefert $E_{D\rho} + E_s = (0,823 \pm 0,085)$ eV. Unter Verwendung von $E_{D\rho} = (0,584 \pm 0,054)$ eV aus Kap. 3.3 erhält man so für die Stufenenergie $E_s = (0,24 \pm 0,10)$ eV. Durch die Differenzbildung der beiden fehlerbehafteten Energien, hat dieser Wert einen sehr großen Fehler. Vergleich mit dem bei Raumtemperatur bestimmten Wert zeigt jedoch eine Übereinstimmung der Mittelwerte.

Die entwickelte Kontinuumstheorie erlaubt es also, aus dem Zerfall einer geschickt plazierten Leerstelleninsel die zusätzliche Stufenbarriere zu bestimmen und auf Ag(111) zu $E_S = 0,24$ eV abzuschätzen.

Abschließende Diskussion

- Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die bestimmten Stufenbarrieren mit der aus dem homoepitaktischen Wachstum überein. Dies zeigt, daß die Annahme gleicher Versuchsfrequenzen für Diffusion über die Terrasse und Diffusion über den Stufenrand möglich ist.

  Die aus dem Füllen der Leerstelleninseln bestimmten Barrieren sind jedoch tendenziell größer als die aus dem Wachstum bestimmten. Die aus dem homoepitaktischen Wachstum bestimmten Stufenbarrieren könnten kleiner sein, da einige

Atome, die nahe der Inselkanten deponiert werden, direkt nach ihrem Auftreffen auf die Oberfläche zur niedrigeren Lage hinabsteigen können [129,138–142].

- Der bei der numerischen Integration für γ bestimmte Mittelwert von $\gamma = 0,69 \pm 0,01$ ist konsistent mit dem in Kap. 4.2 Wert der effektiven Stufenspannung.

- Das beobachtete Auffüllen von Leerstelleninseln ist auch im homoepitaktischen Wachstum interessant. Dort wird normalerweise angenommen, daß kurz vor Vollendung einer Lage die in der Schicht verbliebenden Löcher nur noch durch Atome gefüllt werden können, die direkt in den Löchern deponiert werden. Den Beitrag, den diffundierende und die Stufenbarriere überwindende Adatome beim Füllen dieser Leerstelleninseln spielen, kann aus den Experimenten, die in diesem Kapitel geschildert werden, abggeschätzt werden. Unter Bedingungen, wie sie in den Wachtumsexperimenten dieser Arbeit (siehe Anhang) verwendet werden, ist der Beitrag aufgrund der hohen Stufenbarriere jedoch vernachlässigbar.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert eine umfassende Untersuchung von Öberflächenveranderungen auf der fast glatten Ag(111)-Oberfläche. Die beobachteten Phänomene sind durch Erweiterung existierender Theorien beschrieben und ihre Ursachen verstanden worden. Dieses Verständnis hat es erlaubt, fundamentale Wachstumsparameter zu bestimmen.

Für Leerstelleninseln bei Raumtemperatur mit Durchmessern zwischen 10 nm und 30 nm wurde eine Brownsche Bewegung beobachtet, deren Diffusionskonstante mit $1/d^2$ skaliert. Daraus wurde abgeleitet, daß die Inselbewegung durch Adatomdiffusion über die Terrasse verursacht wurde. Für Adatominseln zwischen 235 K und 300 K mit Durchmesser zwischen 4 nm und 15 nm wurde ebenfalls eine Brownsche Bewegung beobachtet, die mit $1/d^2$ skaliert. Aus diesen Messungen wurde eine Aktivierungsenergie von 0,58 eV für die Bewegung eines Adatoms von einem Teil des Inselrandes zu einem anderen durch Terrassendiffusion bestimmt.

Der Zerfall zweidimensionaler Silberinseln wurde bei Raumtemperatur untersucht. Die Zeitentwicklung der Inselgröße konnte in der, im Kontext der Ostwald-Reifung entwickelten, Kontinuumstheorie beschrieben werden. Der Zerfall folgte dabei nicht den Potenzgesetzen, die als Grenzausdrücke der klassischen Theorie verwendet werden, sondern zeigte Abweichungen von dem einfachen Verhalten, die auch theoretisch für die untersuchten Inselgrößen (< 5000 Atome) erwartet werden. Diese Beobachtung erlaubte die Stufenspannung für Ag(111) zu $\gamma \approx 0,69$ eV/nm abzuschätzen. Die entwickelte Theorie ist auch anhand der zweidimensionalen Ostwald-Reifung zwischen Adatominseln auf Ag(111) überprüft worden.

Die Existenz einer zusätzlichen Stufenbarriere an absteigenden Stufenkanten auf Ag(111) konnte verifiziert werden. Durch Beobachtung des Auffüllens einer Leerstelleninsel unter der entwickelten Kontinuumstheorie wurde diese Stufenbarriere zu $E_S \approx 0,24$ eV bestimmt.

Die verwendeten Methoden sollten ermöglichen, energetische Parameter wie die Stufenbarrieren anderer Metalloberflächen durch Messungen der Inselbewegung, des Inselzerfalls oder der Ostwald-Reifung unter gut definierten Bedingungen zu bestimmen. Die entwickelte Kontinuumstheorie kann erweitert werden, um den Zerfall mehrlagiger Adatom- oder Leerstelleninseln zu beschreiben und so das Verständnis des Ausheilens aufgerauhter Oberflächen zu erweitern.

Anhang A

Homoepitaxie

In diesem Anhang werden RTM-Experimente zu unbeeinflußtem und manipuliertem Wachstum von Silber auf Ag(111) bei Raumtemperatur geschildert. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Verständnis der Wachstumsmanipulation durch Ionenbeschuß zu Beginn des Monolagenwachstum, da die beim ionenbeschußinduzierten Wachstum entstehende Inselverteilungen Ausgangspunkt für die Beobachtung der Adatominselbewegung (Kap. 3.3) und der Ostwald-Reifung (Kap. 4.2.3) sind.

A.1 Einführung

In der Homoepitaxie werden Atome auf eine Metalloberfläche gleicher chemischer Identität deponiert. Zunächst bildet sich auf der Oberfläche ein zweidimensionales Adatomgas. Überschreitet die Dichte dieses Gases eine kritische Dichte, so bilden sich Keime, die durch Anlagerung weiterer Adatome zu stabilen Inseln wachsen[1]. Der kleinste Abstand zwischen den Inseln kann als mittlere freie Weglänge der Adatome betrachtet werden. Dieser Abstand, und damit die Inseldichte, hängt von der temperaturabhängigen Mobilität der Adatome und von der Depositionsrate ab[2].

Auf die gebildeten Adatominseln werden ebenfalls Atome deponiert. Das Wachstum in der zweiten Lage auf den Inseln der ersten Lage beginnt, wenn auch dort die kritische Adatomdichte überschritten wird. Sind in der zweiten Lage Inseln gewachsen, setzt sich auf diesen das Wachstum auf gleiche Weise fort.

Ein Wachstum in der zweiten und höheren Lagen wird verhindert, falls die deponierten Adatome die Lage vor Erreichen dieser Dichte verlassen. Die Filmmorphologie wird durch die Wahrscheinlichkeit des Massentransport von höhere in tiefere Lagen bestimmt. Bevor Inseln koaleszieren hängt die Wahrscheinlichkeit eines Adatoms, eine Insel zu verlassen, nicht von seiner Fähigkeit ab, den Inselrand zu erreichen, bevor

[1] Zusätzlich zu dieser homogenen Keimbildung gibt es noch die heterogene Keimbildung an Oberflächendefekten.

[2] Stufenkanten sind Adatomsenken und führen zu einer geringeren Adatomdichte parallel zu den Stufen. Für gestufte Oberflächen mit Terrassenweiten kleiner als die mittlere freie Weglänge der Adatome tritt deshalb Wachstum ohne Keimbildung über Stufenwanderung auf.

andere Atome auf die Insel deponiert werden, da der Inseldurchmesser kleiner als seine mittlere freie Weglänge ist. Im Durchschnitt hat jedes auf einer Insel landende Atom genügend Zeit, die Inselkante zu erreichen, bevor es von anderen Adatomen eingefangen wird. Die Wahrscheinlichkeit für das Verlassen der Insel wird jedoch durch eine repulsive Barriere an der Stufenkante reduziert. Eine Stufenbarriere unterdrückt den Massentransport zwischen Schichten. Bei einer hohen Stufenbarriere dominiert dreidimensionales Wachstum. Ohne Stufenbarriere, d.h. für praktisch ungehinderten Massentransport zwischen verschiedenen Lagen, wird zweidimensionales Wachstum erwartet.

A.2 Natürliches Wachstum

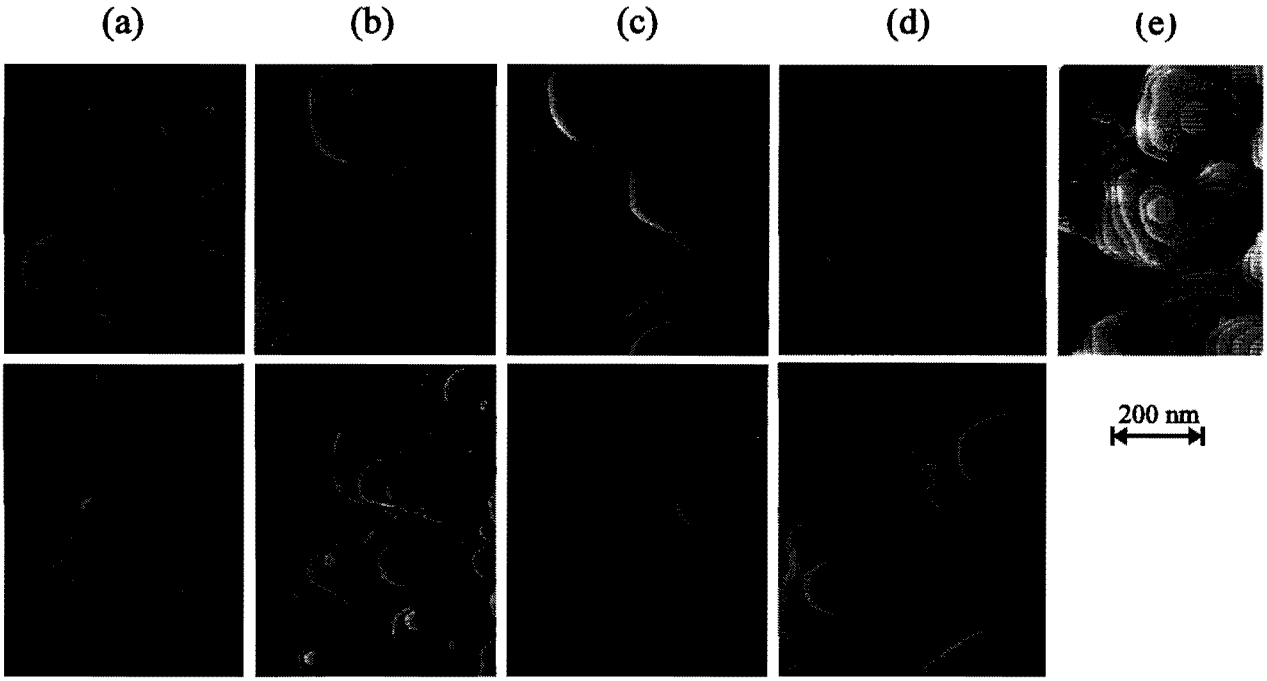


Abbildung A.1: Dreidimensionales Wachstum: Depositionsrate; Bedeckung; I_t; U_t: (a) 0,32 ML/min; 0,42 ML; 3 nA, -0,6 V; 7,2 nA, -0,6 V (b) 0,80 ML/min; 1,5 ML; 2 nA, -1 V; 5 nA, -1 V (c) 0,53 ML/min; 2,1 ML; 3 nA, -1 V; 2 nA, -1V (d) 0,40 ML/min; 3,8 ML; 2 nA, -0,6 V; 3 nA , -0,6 V (e) 0,35 ML/min; 6,6 ML, 0,3 nA; -1 V.

Auf Ag(111) existiert eine hohe zusätzliche Stufenbarriere (siehe Kap. 4.3), so daß dreidimensionales Wachstum erwartet wird. Abb. A.1a zeigt, daß sich bereits nach Deposition von 0,42 ML Inseln in der zweiten Lage gebildet haben. Die Aufnahmen bei höheren Bedeckungen (Abbn. A.1b-d) zeigen spätere Stadien des dreidimensionalen Wachstums. Experimente mit verschiedenen Beugungsmethoden haben gezeigt, daß in allen Temperaturbereichen unterhalb der Stufenwanderung dreidimensionales Wachstum der natürliche Wachstumsmodus in der Ag(111)-Homoepitaxie ist [143–146].

Das Histogramm in Abb. A.2 zeigt die Verteilung des Materials in den exponierten Lagen bei verschiedenen Bedeckungen. Wenn alle Atome auf der Lage, auf der sie deponiert werden, verblieben, sollten die sichtbaren Flächen eine Poisson-Verteilung zeigen. Das einer solchen Verteilung entsprechende Histogramm für eine Bedeckung von 6,56 ML ist ebenfalls in Abb. A.2 gezeigt. Offensichtlich findet ein, wenn auch stark gehemmter, Interlagentransport statt.

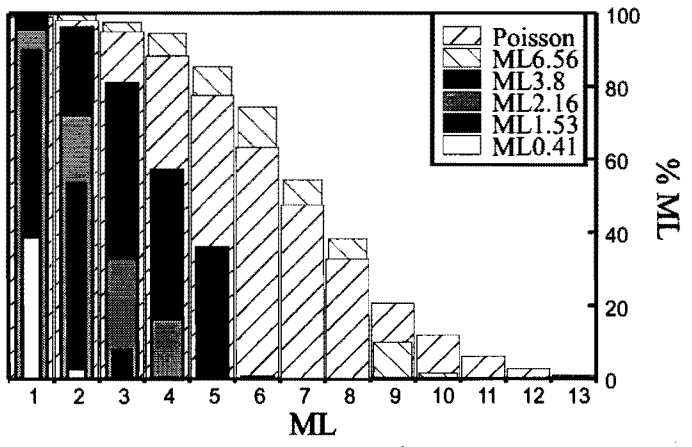


Abbildung A.2: Dreidimensionales Wachstum: Füllung als Funktion der Lage für verschiedene Bedeckungen.

Bei unbeeinflußtem Wachstum ist die Inseldichte bei einer Aufdampfrate von 0,32 ML/min nach Abschluß der Keimbildungsphase $1/(400\ \mathrm{nm})^2$ (Abb. A.1a). Diese Inseldichte entspricht der Inseldichte in Experimenten von Meinel et al. [143,147].

A.3 Ionenbeschußinduziertes 2D-Wachstum

Zweidimensionales Wachstum sollte möglich sein, wenn ein Adatom durch häufigen Besuch der Inselkante die endliche Stufenbarriere überwindet, bevor ein zweites Atom auf der Insel landet [146]. Die Besuchsfrequenz an der Inselkante kann durch Verkleinerung der Inselgröße erhöht werden. Bei einer gegebenen Bedeckung entspricht dies einer Erhöhung der Inseldichte. Möglichkeiten, die Inseldichte zu erhöhen, sind in [73] zusammengefaßt. Eine erhöhte Inseldichte kann durch Ionenbeschuß direkt vor oder zu Beginn des Monolagenwachstums erreicht werden. He-Streudaten zeigen eine auf diese Weise 80fach erhöhte Inseldichte gegenüber der des natürlichen Wachstums. Der Vorteil dieser Technik gegenüber den anderen, die unter Umständen glattere Filme liefern, ist ihre einfache Durchführbarkeit. In He-Streuexperimenten konnten über 50 ML mit dieser Technik Schicht-für-Schicht aufgedampft werden [73].

Die erhöhte Inseldichte hat ihren Grund in Adatomen, die während des Ionenbeschuß auf der Oberfläche entstehen. Die Adatomdichte kann lokal, in der Umgebung eines Ioneneinschuß die kritische Dichte überschreiten, so daß bei gleicher Substrattemperatur Adatominseln mit einer höheren Dichte als beim konventionellen Aufdampfen Keime bilden [146].

Von Meyer und Behm [148] ist diese Begründung der erhöhten Inseldichte, die Rosenfeld et al. [146] aus ihren He-Streudaten schlossen, jedoch in Frage gestellt worden, da sie auf einer mit Ar^+-Ionen beschossene Ag(111)-Fläche mit einem Raumtemperatur-RTM mehrere monolagentiefe Leerstelleninseln, aber keine Adatominseln beobachteten. Durch Deposition von 0,25 ML Ag auf diese Fläche wurden die Leerstelleninseln

gefüllt und Adatominseln mit einer 7fach erhöhten Dichte erzeugt. Die erhöhte Inseldichte wurde auf die Präsenz der Leerstelleninseln zurückgeführt, die als Keimbildungszentren dienen oder die Mobilität der Adatome während des weiteren Wachstums begrenzen. Es wurde bezweifelt, daß die Bildung von Adatominseln während des Ionenbeschuß, der dominierende Effekt für eine erhöhte Inseldichte ist. Die nun geschilderten Experimente zeigen den Grund für diesen Fehlschluß auf und bestätigen die aus den He-Streudaten gewonnenen Schlußfolgerungen.

Das Zeitintervall zwischen Ionenbeschuß und Aufnahme von RTM-Bildern ist in typischen Experimenten mindestens in der Größenordnung einiger Minuten. Die Ergebnisse aus Kap. 4.2 lassen vermuten, daß Adatominseln direkt nach dem Ionenbeschuß dagewesen und in diesem Zeitintervall zerfallen sein könnten. Um diese Vermutung zu untermauern, wurde bei den Bildern in Abb. A.3 darauf geachtet, die Zeit für den Transfer der Probe zum RTM und das Erreichen des Tunnelkontakts, kurz zu halten. Der Preis dafür sind Bilder einer schlechteren Qualität im Vergleich zu Bildern, bei denen Zeit investiert wurde, um optimale Tunnelbedingungen zu erlangen. Insbesondere die nicht-optimale Spitzenform führt zu einer lateralen Unterzeichnung der Leerstelleninseln und Überzeichnung der Adatominseln. Dafür sind Adatominseln sichtbar, wie ein Beispiel in Abb. A.3 zeigt. Das Bild ist vier Minuten nach dem Ar^+-Ionenpuls aufgenommen worden. Es zeigt neben den Leerstelleninseln, die als kleine dunkle Vertiefungen abgebildet werden, zwei helle Flecken, die als Adatominseln identifiziert werden können. Nach der Beschreibung des Adatominselzerfalls in Kap. 4.2 ist es vernünftig anzunehmen, daß die zwei in Abb. A.3 beobachteten Inseln nur Überbleibsel einer viel größeren Anzahl von Adatominseln sind. Die Präparation einer besseren Spitze dauerte in diesem Fall lediglich vier Minuten, aber acht Minuten nach dem Ionenätzen sind bereits alle Adatominseln zerfallen (Abb. A.3b).

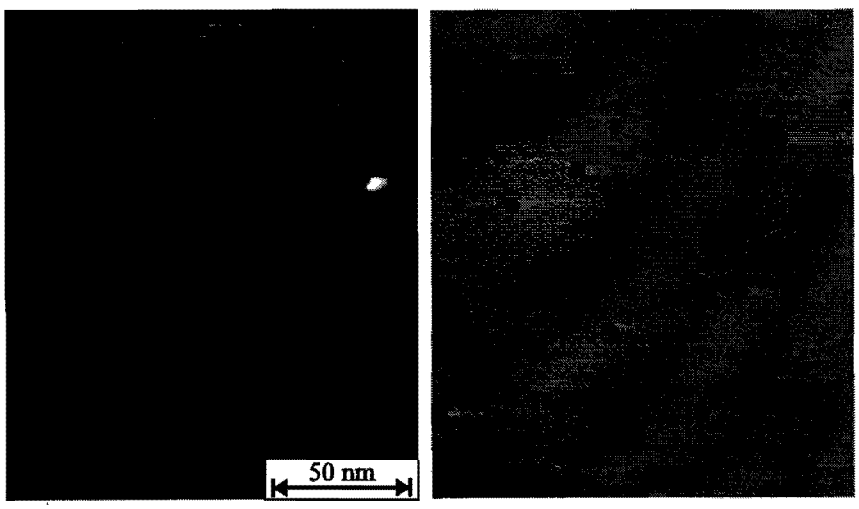


Abbildung A.3: Oberfläche nach Ionenbeschußpuls (600 eV, Ar^+), der ca. 0,05 ML aus der obersten Substratschicht entfernt hat; Aufnahmestart:(a) 4 min (b) 8 min nach Ionenbeschußpuls; (a) $I_t = 3$ nA; $U_t = -0,5$ V, RT; (b) $I_t = 4$ nA; $U_t = -0,5$ V, RT.

Einen indirekten Beweis für die Existenz von Adatominseln direkt nach dem Ionenbeschuß liefern Experimente, bei denen kurz nach dem Ionenbeschuß Silber im Submonolagenbereich aufgedampft wird und das Zeitintervall zwischen Ionenpuls und Beginn der Deposition variiert wird. So wird die Inseldichte auf der Oberfläche zu Beginn der Deposition konserviert: Die ionenbeschußinduzierten Inseln werden stabilisiert, weil sie

Tabelle A.1: Ionenbeschußinduzierte Inseldichte

Ionenätzen	Aufdampfen	Bedeckung	Inseldichte / $(400\ \mathrm{nm})^2$
2 s	60 s	0,30	48
2 s	60 s	0,21	47
2 s	15 s	0,08	74
5 s	30 s	0,19	88

durch Adatomanlagerung wachsen und dann lange genug stabil sind, um mit dem RTM gemessen zu werden.

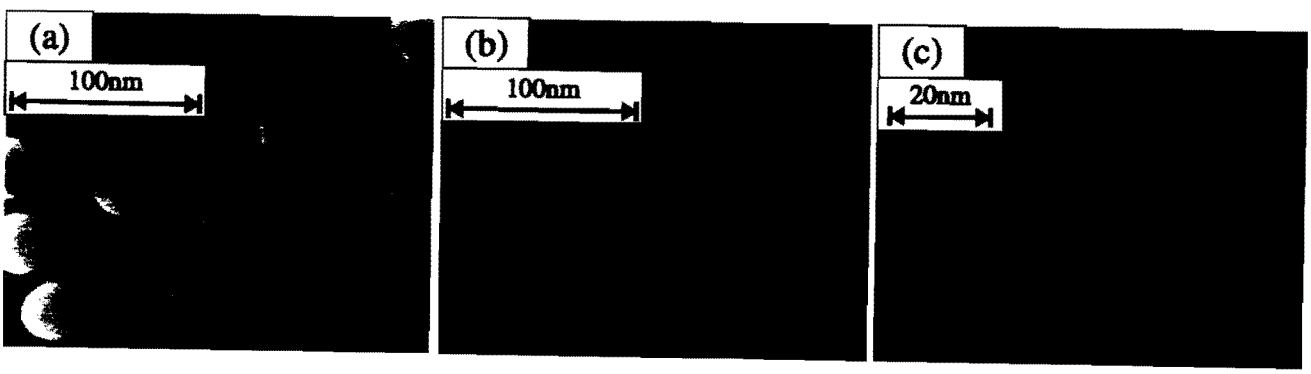


Abbildung A.4: Inseldichtenerhöhung: Deposition mit 0,01 ML/s; Depositionsstart t_D nach einem 600eV-Ar^+-Ionenbeschußpuls; (a) 0,26 ML, $t_D = 30$ s, $I_t = 3,5$ nA, $U_t = -0,5$ V, RT; (b) 0,21 ML, $t_D = 0$ s, $I_t = 3$ nA, $U_t = -0,5$ V, RT; (c) 0,08 ML, $t_D = 0$ s, $I_t = 3$ nA, $U_t = -0,5$ V, RT.

Für ein 30 s-Zeitintervall zeigen die Experimente bereits eine höhere Inseldichte als die von Meyer und Behm (Abb. A.4a). Eine Verkleinerung des Zeitintervalls erhöht die Inseldichte weiter (Abb. A.4b). Diese Experimente unterstützen also, daß die Inseldichtenerhöhung durch zusätzliche Adatominseln erzeugt wird.

Die erhöhte Inseldichte für verschiedene Ionenätz- und Aufdampfzeiten ohne Zeitintervall zwischen Ätzen und Aufdampfen ist in Tab. A.1 dargestellt. Bei höheren Bedeckungen ist die Inseldichte bereits durch Koaleszenz reduziert. Eine Änderung der Aufdampfrate ändert die Inseldichte dabei nicht signifikant. Eine Verlängerung der Ionenätzzeiten erhöht die Inseldichte. Eine weitere Verlängerung führt zwar zu einer leichten Inseldichtenerhöhung, aber wieder zu rauherem Monolagenwachstum, da die Substratschicht zu sehr verletzt wird. Es verbleiben Leerstelleninseln in der Substratschicht (Abb. A.4c).

Auch wenn ein kleines Zeitintervall zwischen Ionenpuls und Start der Deposition liegt, verbessert sich das homoepitaktische Wachstum auf Ag(111) signifikant. Abb. A.5 zeigt die Oberfläche nach Deposition von 0,92 ML eine Minute nach einem kurzen Ionenbeschußpuls. Die Morphologie des 0,92 ML-Films ist das erwartete zweidimensionale Wachstum in der Nähe der Vollendung einer Monolage: Einige wenige Löcher müssen noch gefüllt werden, während die Keimbildung in der nächsten Lage bereits begonnen hat. Die Bedeckung der ersten Lage ist 0,87 ML, die der zweiten Lage ist 0,05 ML.
Diese Ergebnisse bestätigen also die aus He-Streumessungen gezogenen Schlußfogerungen [146].

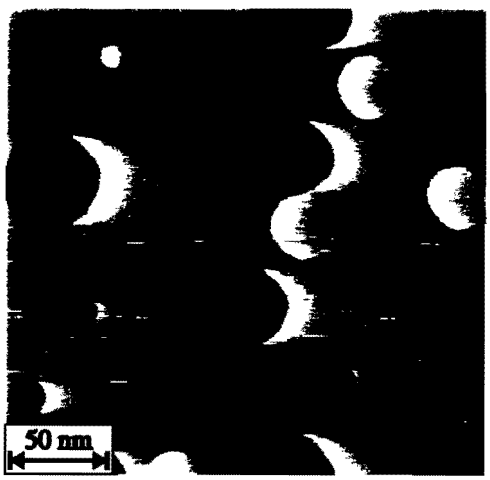


Abbildung A.5: Ionenpulsinduziertes Lagenwachstum: Deposition von 0,92 ML Ag; Depositionsrate: $1,2 \cdot 10^{-2}$ ML/s; Depositionsstart: 1 min nach Ionenbeschußpuls (600 eV, Ar^+); $I_t = 5,2$ nA, $U_t = -0,5$ V, RT.

Literaturverzeichnis

[1] W.W. Mullins. *J.Appl.Phys.*, 30:77, 1959.

[2] G.A. Bassett. In A.L. Howick und B.J. Spits, editors, *Proc.Eur.Regional Conf. on Electron Microscopy, Delft*, page 270. Nederlandse Vereinigung voor Electronmicroscopie, Delft, 1960.

[3] G.A. Bassett. In E. Rutner, P. Goldfinger und J.P. Hirth, editors, *Condensation and Evaporation of Solids*, page 599. Gordon and Breach, New York, 1964.

[4] J.G. Skofronik und W.B. Phillips. *J.Appl.Phys.*, 38:4791, 1967.

[5] W.B. Phillips, E.A. Desloge und G. Skofronick. *J.Appl.Phys.*, 39:3210, 1968.

[6] H. Reiss. *J.Appl.Phys.*, 39:5045, 1968.

[7] D.W. Bassett und M.J. Parsley. *Nature*, 221:1046, 1969.

[8] G. Honjo, K. Takayanagi, K. Kobayashi und K. Yagi. *Jpn.L.Appl.Phys., Suppl.2*, 1:537, 1974.

[9] K. Heinemann und H. Poppa. *Thin Solid Films*, 33:237, 1976.

[10] J.J. Metois, K. Heinemann und H. Poppa. *Appl.Phys.Lett.*, 29:134, 1976.

[11] J.J. Metois, K. Heinemann und H. Poppa. *Phil.Mag.*, 35:1413, 1977.

[12] D.W. Bassett. *Surf.Sci.*, 21:181, 1979.

[13] T.T. Tsong und R. Casanova. *Phys.Rev.B*, 31:4632, 1980.

[14] D.W. Bassett. In V.T.Binh, editor, *Surface Mobilities on Solid Materials*, page 83. New York/London: Plenum, 1983.

[15] G. Ehrlich. In J.L. de Segovia, editor, *Proc. 9th Int.Vac.Cong. and 5th Int.Vac.Conf. on Solid Surfaces, Invited Speakers' Volume*, page 3. ASEVA, Madrid, 1983.

[16] H.W. Fink und G. Ehrlich. *Surf.Sci.*, 150:419, 1985.

[17] A.F. Voter. *SPIE*, 821:214, 1987.

[18] S.C. Wang und G. Ehrlich. *Surf.Sci.*, 239:301, 1990.

[19] E.W. Mueller und T.T. Tsong. In *Field Ion Microscopy Principles and Applications.* Elesevier, New York, 1969.

[20] J.A. Panitz. *J.Phys.E*, 15:1281, 1982.

[21] N. Ernst und G. Ehrlich. In U. Gonser, editor, *Microscopic Methods in Metals, Topics in Current Physics Vol.40*, page 75. Springer, Berlin, 1986.

[22] A.V. Crewe und J. Wall. *J.Mol.Biol.*, 48:375, 1970.

[23] J.A. Golovchenko. *Science*, 232:48, 1986.

[24] R.J. Hamers. *Ann.Rev.Phys.Chem.*, 40:531, 1989.

[25] R.M. Tromp. *J.Phys.(Condensed Matter)*, 1:10211, 1989.

[26] L. Hamburger. *Kolloid Z.*, 23:177, 1918.

[27] M. Volmer und J. Esterman. *Z.Phys.*, 7:13, 1921.

[28] I. Langmuir und J.B. Taylor. *Phys.Rev.*, 40:463, 1932.

[29] R. Gomer. *Field Emission and Field Ionization.* Cambridge, Mass.: Harvard University Press, 1961.

[30] J.M. Blakely. *Prog.Mater.Sci.*, 10:395, 1963.

[31] N.A. Gjostein. *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics.* Cleveland, Ohio: ASM, 1963.

[32] N.A. Gjostein. Surfaces and interfaces. Syracuse, Ohio: Syracuse University Press, 1967.

[33] J.R. Wolfe und H.W. Weart. The structure and chemistry of solid surfaces. New York: Wiley, 1969.

[34] G. Neumann und G.M. Neumann. *Surface Self-Diffusion of Metals.* Solothurn: Diffusion Information Center, 1972.

[35] F. Delamere und G.E. Rhead. *Surf.Sci.*, 35:172, 1973.

[36] H.P. Bonzel. Structure and properties of metal surfaces. Tokio: Maruzen, 1973.

[37] G. Ehrlich. *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 4:205, 1974.

[38] D.J. Trevor und C.E.D. Chidsey. *J.Vac.Sci.Technol.B*, 9:964, 1991.

[39] J. de la Figuera, J.E. Pristo, O. Ocal und R. Miranda. *Sol.Stat.Commun.*, 89:815, 1994.

[40] J.-M. Wen, S.-L. Chang, J.W. Burnett, J.W. Evans und P.A. Thiel. *Phys.Rev.Lett.*, 73:2591, 1994.

[41] D.R. Peale und B.H. Cooper. *J.Vac.Sci.Technol.A*, 10:2210, 1992.

[42] B.H. Cooper, D.R. Peale, J.G. McLean, R. Phillips und E. Chason. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 280:37, 1993.

[43] J.-M. Wen, J.W. Evans, M.C. Bartelt, J.W. Burnett und P.A. Thiel. *Phys.Rev.Lett.*, 76:652, 1996.

[44] W. Theis, N.C. Bartelt und R.M. Tromp. *Phys.Rev.Lett.*, 75:3328, 1995.

[45] R.C. Jaklevic und L. Elie. *Phys.Rev.Lett.*, 60:120, 1988.

[46] G. Ehrlich und F.G. Hudda. *J.Chem.Phys.*, 44:1039, 1966.

[47] G. Ehrlich. *J.Chem.Phys.*, 44:1050, 1966.

[48] G.L. Kellog, T.T. Tsong und P. Cowan. *Surf.Sci.*, 70:485, 1978.

[49] T.T. Tsong. *Rep.Prog.Phys.*, 51:759, 1988.

[50] G.L. Kellog und P.J. Feibelman. *Phys.Rev.Lett.*, 64:3143, 1990.

[51] G.L. Kellog. *Phys.Rev.Lett.*, 67:216, 1991.

[52] T.T. Tsong. *C.Chem: Phys.Rev.B*, 43:2007, 1991.

[53] G. Ehrlich und K. Stolt. *Ann.Rev.Phys.Chem.*, 31:603, 1980.

[54] M. Hanbuecken, M. Futamoto und J.A. Venables. *Surf.Sci.*, 147:433, 1984.

[55] M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman und S. Nakahara. *Appl.Phys.Lett.*, 51:975, 1987.

[56] G.G. Hembree, P.A. Crozier, J.S. Drucker, M. Krishnamurthy, J.A. Venables, und J.M. Cowley. *Ultramicroscopy*, 31:111, 1989.

[57] W. Telieps und E. Bauer. *Ultramicroscopy*, 17:57, 1985.

[58] J.A. Venables, T. Doust, J.S. Drucker und M. Krishnamurthy. In *Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces*, page 437. Plenum, New York, 1990.

[59] R. Hull, J.C. Bean, D.J. Werder und R.E. Leibenguth. *Appl.Phys.Lett.*, 52:1605, 1988.

[60] R. Hull, J.C. Bean, D.J. Werder und R.E. Leibenguth. *Phys.Rev.B*, 40:1681, 1989.

[61] R. Hull und J.C. Bean. *Appl.Phys.Lett.*, 54:925, 1989.

[62] R. Hull und J.C. Bean. *Appl.Phys.Lett.*, 55:1900, 1989.

[63] D.W. Pohl. *Phys.Bl.*, 47:517, 1991.

[64] H. Rohrer. *Surf.Sci.*, 299/300:956, 1994.

[65] R.D. Young, J. Ward und F. Scire. *Phys.Rev.Lett.*, 27:922, 1971.

[66] R.D. Young, J. Ward und F. Scire. *Rev.Sci.Instr.*, 43:999, 1972.

[67] G. Binnig und H. Rohrer. *Surf.Sci.*, 152/153:17, 1985.

[68] G. Binnig, C.F. Quate und Ch. Gerber. *Phys.Rev.Lett.*, 56:930, 1986.

[69] C.F. Quate. *Surf.Sci.*, 299/300:980, 1994.

[70] J. Tersoff und D.R. Hamann. *Phys.Rev.B*, 31:805, 1985.

[71] F. Ogletree und M. Salmeron. *Prog.Solid St.Chem.*, 20:235, 1990.

[72] E. Bauer, M. Mundschau, W. Swiech und W. Telieps. *Ultramicroscopy*, 31:49, 1989.

[73] G. Rosenfeld, N.N. Lipkin, W. Wulfhekel, J. Kliewer, K. Morgenstern, B. Poelsema und G. Comsa. *Appl.Phys.A*, 61:455, 1995.

[74] Th. Schilling. PhD thesis, Univ. Bonn, 1993.

[75] K.H. Besocke. *Surf.Sci.*, 181:145, 1987.

[76] C. Hamann und M. Hietschold. *Raster-Tunnel-Mikroskopie.* Akademie Verlag, Berlin, 1991.

[77] R.W. Basedow und T.D. Cocks. *J.Phys.E*, 13:840, 1980.

[78] M. Voetz. PhD thesis, Univ. Bonn, 1994.

[79] M. Buttiker und R. Landauer. *IBM J.Res.Dev.*, 30:451, 1986.

[80] A.A. Lucas, P.H. Culter, T.E. Feuchtwang, T.T. Tsong, T.E. Sullivan, Y. Yuk, H. Nguyen und P.J. Silverman. *J.Vac.Sci.Technol.A*, 6:461, 1988.

[81] D. Botkin, S. Weiss, D.F. Ogletree, J. Beeman, M. Salmeron und D.S.Chemla. *Rev.Sci.Instru.*, 66:4130, 1995.

[82] L. Eierdal, F. Besenbacher, E. Laegsgaard und I. Stensgaard. *Surf.Sci.*, 312:31, 1994.

[83] L. Kuipers. PhD thesis, Universitet Amsterdam, 1994.

[84] H.J. Mamin, H. Birk, P. Wimmer und D. Rugar. *J.Appl.Phys.*, 75:161, 1994.

[85] G. Ertl J. Winterlin. wird veroeffentlicht. *Appl.Phys.Lett.*, 1996.

[86] J. Jacobsen, L.P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, T. Rasmussen, K.W. Jacobsen und J.K. Norskov. *Phys.Rev.Lett.*, 75:489, 1995.

[87] K.W. Jacobsen, J.K. Norskov und M.J. Puska. *Phys.Rev.B*, 35:742, 1987.

[88] P. Stoltze. *J.Phys.:Condens.Matter*, 6:9495, 1994.

[89] R. Brown. *Ann.Phys.Chem.*, 14:294, 1828.

[90] R. Brown. *Philos.Mag.*, 4:161, 1828.

[91] A. Einstein. *Ann.Phys.(Leipzig)*, 17:549, 1905.

[92] A. Einstein. *Ann.Phys.(Leipzig)*, 19:371, 1906.

[93] M. von Smoluchowski. *Ann.Phys.(Leipzig)*, 21:756, 1906.

[94] M. von Smoluchowski. *Phys.Z.*, 17:557, 1916.

[95] A. Pimpinelli, J. Villain, D.E. Wolf, J.J. Metois, J.C. Heyraud, I. Elkinani, und G. Uimin. *Surf.Sci.*, 295:143, 1993.

[96] S.V. Khare, N.C. Bartelt und T.L. Einstein. *Phys.Rev.Lett.*, 75:2148, 1995.

[97] C. DeW.Van Siclen. *Phys.Rev.Lett.*, 75:1574, 1995.

[98] M.B. Webb, F.K. Men, B.S. Swartzentruber, R. Kariotis und M.G. Lagally. *Surf.Sci.*, 242:23, 1991.

[99] M. Poensgen, J.F. Wolf, J. Frohn, M. Giesen und H. Ibach. *Surf.Sci.*, 274:430, 1992.

[100] L. Kuipers, M.S. Hoogeman und J.W.M. Frenken. *Phys.Rev.Lett.*, 71:3517, 1993.

[101] A. Claude und Roulet. *Surf.Sci.*, 36:295, 1973.

[102] P. Wynblatt und N.A. Gojstein. *Surf.Sci.*, 12:109, 1968.

[103] M.A. Dubson, M. Kalke und J. Hwang. *Phys.Rev.B*, 47:10044, 1993.

[104] P. Zeppenfeld, C.P. Lutz und D.M. Eigler. *Ultramicroscopy*, 42-44:128, 1992.

[105] Ph. Ebert, M.G. Lagally und K. Urban. *Phys.Rev.Lett.*, 70:1437, 1993.

[106] L.J. Whitman, J.A. Stroscio, R.A. Dragoset und R.J. Celotta. *Sience*, 251:1206, 1991.

[107] E.V. Klimenko und A.G. Naumovets. *Sov.Phys.Solid State*, 13:25, 1971.

[108] E.V. Klimenko und A.G. Naumovets. *Sov.Phys.Solid State*, 15:2181, 1974.

[109] T.T. Tsong und G. Kellog. *Phys.Rev.B*, 12:1343, 1975.

[110] S.C. Wang und T.T. Tsong. *Phys.Rev.B*, 26:6470, 1982.

[111] J. Li, R. Berndt und W.-D. Schneider. *Phys.Rev.Lett.*, 76:1888, 1996.

[112] L.M. Lifshitz und V.V. Slyozov. *J.Phys.Chem.Solids*, 19:35, 1961.

[113] C. Wagner. *Z.Electrochem.*, 65:581, 1961.

[114] B.K. Chakraverty. *J.Phys.Chem.Solids*, 28:2401, 1967.

[115] P. Wynblatt und N.A. Gjostein. In *Progress in Solid State Chemistry*, volume 9, page 21. Pergamon, Oxford, 1975.

[116] W. Jost. In *Diffusion in Solids, Liquids, Gases.* New York: Academic, 1973.

[117] C. Herring. In W.E. Kingston, editor, *The Physics of Powder Metallurgy.* McGraw Hill, 1951.

[118] J.M. Blakely. *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces.* Pergamon, Oxford, 1973.

[119] J.A. Marqusee und J. Ross. *J.Chem.Phys.*, 80:536, 1984.

[120] J.A. Marqusee. *J.Chem.Phys.*, 81:976, 1984.

[121] Q. Zheng und J.D. Gunton. *Phys.Rev.A*, 39:4848, 1989.

[122] W. Ostwald. *Z.Phys.Chem.(Leipzig)*, 34:495, 1900.

[123] M. Marder. *Phys.Rev.A*, 36:858, 1987.

[124] M. Tokuyama und K. Kawasaki. *Physica (Amsterdam)*, 123A:386, 1984.

[125] M. Marder. *Phys.Rev.Lett.*, 55:2953, 1985.

[126] P.W. Voorhes. *J.Stat.Phys.*, 38:231, 1985.

[127] X. Zheng und B. Bigot. *J.Phys.II, France*, 4:743, 1994.

[128] R.C. Nelson, T.L. Einstein, S.V. Khare und P.J. Rous. *Surf.Sci.*, 295:462, 1993.

[129] P. Stoltze und N. Norskov. *Phys.Rev.B*, 48:5607, 1993.

[130] M. Drechsler. *Z.Elektrochem.*, 58:340, 1954.

[131] R.L. Schwoebel und E.J. Shipsey. *J.Appl.Phys.*, 37:3682, 1966.

[132] P. Smilauer und S. Harris. *Phys.Rev.B, Rapid Communications*, 51:14798, 1995.

[133] Venables et al. *Rep.Progr.Phys.*, 47:399, 1984.

[134] J. Tersoff, A.W. Denier van der Gon und R.M. Tromp. *Phys.Rev.Lett.*, 72:266, 1994.

[135] J. Vrijmoeth, H.A von der Vegt, J.A. Meyer, E. Vlieg und R.J. Behm. *Phys.Rev.Lett.*, 72:3842, 1994.

[136] J.A. Meyer, J. Vrijmoeth, H.A. van der Vegt, E. Vlieg und R.J. Behm. *Phys.Rev.B*, 51:14790, 1995.

[137] K. Bromann, H. Brune, H. Roeder und K. Kern. *Phys.Rev.Lett.*, 75:677, 1995.

[138] M. Villarba und H. Jonsson. *Phys.Rev.B*, 49:2208, 1994.

[139] M. Villarba und H. Jonsson. *Surf.Sci.*, 317:15, 1994.

[140] J.W. Evans, D.E. Sanders, P.A. Thiel und A.E. DePristo. *Phys.Rev.B*, 41:5410, 1990.

[141] J.W. Evans. *Phys.Rev.B*, 43:3897, 1991.

[142] N.C. Bartelt und J.W. Evans. *Surf.Sci.Lett.*, 314:829, 1994.

[143] K. Meinel, M. Klaua und H. Bethge. *J.Cryst.Growth*, 89:477, 1988.

[144] Y. Suzuki, H. Kikuchi und N. Kushizuka. *J.Appl.Phys.Lett.*, 27:1175, 1988.

[145] H.A. van der Vegt, H.M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg und J.M.C. Thornton. *Phys.Rev.Lett.*, 68:3335, 1992.

[146] G. Rosenfeld, R. Servaty, C. Teichert, B. Poelsema und G. Comsa. *Phys.Rev.Lett.*, 71:895, 1993.

[147] K. Meinel, M. Klaua und H. Bethge. *phys.stat.sol.*, 110:189, 1988.

[148] J.A. Meyer und R.J. Behm. *Phys.Rev.Lett.*, 73:364, 1994.

Danksagung

Herrn Prof. George Comsa möchte ich dafür danken, daß er die Durchführung der vorliegenden Arbeit am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrums Jülich ermöglicht hat. Ihm und Prof. Flemming Besenbacher bin ich dfür dankbar, daß sie es mir ermöglicht haben, eine Teil der Experimente in Dänemark durchzuführen.

Herrn Dr. Georg Rosenfeld danke ich für die Betreuung der vorliegenden Arbeit. Den Mitgliedern und Gästen seiner Arbeitsgruppe: Dr. Nuphar N. Lipkin, Louis C. Joerritsma, Wulf Wulfhekel, Dietmar Schlößer, Jörg Kliever, Petra Hegeman, Ahmed Özdemir, Marcus Esser und Ingo Beckmann danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und insbesondere Wulf und Dietmar für ihre Unterstützung während meiner krankheitsbedingten Abwesenheit.

Von den Mitgliedern der dänischen Arbeitgruppe in Århus möchte ich namentlich Erik Lænsggaard, Lars Olesen, Lars Petersen und Trolle Lindstrøm dankend erwähnen.

Den Mitgliedern der elektrischen, der mechanischen und der RTM-Werkstatt danke ich für die immer zügige Erledigung notwendiger Reparaturen und Konstruktionen.

Herrn Udo Linke danke ich für die Präparation der Kristalle.

Herrn Dr. Matthias Voetz danke ich für seine stete gute Laune und Diskussionsbereitschaft als mein Büropartner während des ersten Hälfte der Arbeit.

Den Diplomanden und Doktoranden des Institutes bin ich dankbar, daß sie durch zahlreiche außerinstitutionäre Veranstaltungen das Leben in Jülich erträglich machten.

Auch allen, die mir bei der Korrektur dieser Arbeit halfen, möchte ich auf diesem Wege danken.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Karina Morgenstern
Geburtsdatum:	12. Februar 1968

Ausbildungsweg:

1974 - 1978	Grundschule Holzlar
1978 - 1987	staatl. Beethoven-Gymnasium Bonn
13.7.1987	Abitur

Studium der Physik und Informatik

WS1987 - SS1990	rh. Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn
WS1990 - SS1991	University of Tennessee, Knoxville, U.S.A.
seit WS1991	rh. Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn

Mai 92 - Januar 93	Diplomarbeit der Physik bei Prof. Comsa am IGV, KFA Jülich
Februar 93-Oktober 93	Diplomarbeit der Informatik bei der GMD, Sankt Augustin
seit Oktober 93	Doktorarbeit der Physik bei Prof. Comsa am IGV, KFA Jülich

3.10.1989	Vordiplom der Pysik
21.2.1990	Vordiplom der Informatik
29.1.1993	Diplom der Physik
14.4.1994	Diplom der Informatik