

Anton M. Steltenpohl

## **Wachstum von Palladium auf Palladium(111)**

Growth of Palladium on Palladium(111)

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK  
Boltzmannstraße 2, D-85748 Garching bei München

## **Wachstum von Palladium auf Palladium(111)**

Growth of Palladium on Palladium(111)

**Anton M. Steltenpohl**

Dieser IPP-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt. Die Arbeit entstand im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen dem IPP und EURATOM auf dem Gebiet der Plasmaphysik. Alle Rechte vorbehalten.

This IPP-Report has been printed as author's manuscript elaborated under the collaboration between the IPP and EURATOM on the field of plasma physics. All rights reserved.

August 1999

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das homoepitaktische Wachstum von Palladium auf der reinen und der sauerstoffvorbelegten Pd(111)-Oberfläche untersucht. Als Messmethode diente in erster Linie die Rastertunnelmikroskopie. Ergänzend wurden Ionenstreuungsmessungen durchgeführt.

Zunächst wurde die Sauerstoffbedeckung charakterisiert. Dabei konnte der Bindungsplatz der Sauerstoffatome in der  $(2 \times 2)$ -Überstruktur bei Sättigungsbedeckung identifiziert werden: dreifach koordiniert, hcp-ähnlich.

Die Nukleation von Palladiuminseln auf der reinen sowie der sauerstoffbedeckten Oberfläche wird unterhalb von 375 K durch die Bewegung einzelner Pd-Atome dominiert, wie die Inselgrößenverteilungen zeigen. Aus der Abhängigkeit der Inseldichte von der Aufdampftemperatur wurden die Energiebarrieren und die Vorfaktoren für die Diffusion der Adatome bestimmt. Der dabei gefundene, beachtenswert hohe Vorfaktor wird plausibel durch das Meyer-Nedelsche Kompensationsgesetz. Sauerstoff erhöht die Diffusionsbarriere – und damit bei sonst gleichen Bedingungen auch die Inseldichte – beträchtlich.

Für die Änderung der Inselnform als Funktion der Temperatur konnten qualitative Erklärungen gefunden werden. Die Gleichgewichtsform der Inseln ist ein fast perfektes Hexagon, womit das Verhältnis der freien Energien der beiden dicht gepackten Stufenkanten nahezu eins ist. Die Filme sind bis 520 K stabil und zerfallen bei höheren Temperaturen durch Ostwaldreifung.

Dickere Filme (5 ML) wachsen zwischen 250 K und 400 K stets rau auf, auch wenn Filme mit Sauerstoffbedeckung deutlich glatter sind als ohne. In Bereichen, in denen viele schmale Terrassen aufeinandertreffen (Stufenfluß) zeigen die Filme eine Morphologie, die auf Selbstorganisation beruht.

Zum Verständnis der Filmrauhigkeit wurden die Vorfaktoren und die Zusatzbarrieren für Sprünge über den Inselrand bestimmt. Die Zusatzbarriere auf der reinen Oberfläche ist leicht negativ, was aber durch einen um vier Größenordnungen reduzierten Vorfaktor mehr als kompensiert wird, womit der insgesamt geringe Materialtransport über die Stufen erklärt werden kann. Durch Sauerstoffvorbelegung wird die Zusatzbarriere positiv. Trotzdem ist der Materialtransport über die Stufen ab 300 K größer als auf der unbedeckten Probe. Ursache ist der um zwei Größenordnungen höhere Vorfaktor.

Die Messungen zeigen somit deutlich, daß die häufig gemachte Annahme eines einheitlichen Vorfaktors für alle Diffusionsprozesse bei dem hier untersuchten System nicht gültig ist.

---

\* : Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Juni 1999 bei der Universität Bayreuth eingereicht wurde.

August 1999

**Abstract**

This work investigates the homoepitaxial growth of palladium on a clean and oxygen-precovered Pd(111) surface. The measurements were mainly done with a scanning tunneling microscope and supplemented with ion scattering spectroscopy.

At first the oxygen adsorption was characterized. Thereby the adsorption site of oxygen atoms arranged in the  $(2 \times 2)$ -superstructure at saturation coverage could be identified: three-fold, equivalent to an hcp-site.

The nucleation of palladium islands on the clean and oxygen-precovered surface was found to be dominated by the mobility of single Pd-adatoms for temperatures below 375 K by looking at the island size distributions. Evaluating the island densities as a function of growth temperature, the energy barriers and the preexponential factors for adatom diffusion were determined. The remarkable high preexponential factor can be made plausible by the Meyer-Nedel compensation law. Oxygen increases substantially the diffusion barrier and therefore, with otherwise equivalent conditions, also the island density.

Qualitative explanations for the change of the island shape with deposition temperature are discussed. The equilibrium shape of the islands is an almost perfect hexagon. This implies, that the ratio of the free energies of the two inequivalent closed packed edges is close to one. The films are stable up to 520 K and decay at higher temperatures via Ostwald ripening.

Growth of thicker films (5 ML) between 250 K and 300 K always produces rough morphologies, although films with oxygen-precoverage are significantly smoother than without oxygen. In areas where numerous small terraces come close to each others (step flow growth) the films show a morphology governed by self-assembly.

For a better understanding of the film roughness the preexponential factors and the additional barriers at the step edges were determined. The additional barrier on the clean surface is slightly negative, but this is counterbalanced by a decrease of the preexponential factor by four orders of magnitude. This explains the small interlayer mass transport. Upon covering the surface with oxygen the additional step edge barrier gets positive. Nevertheless, the interlayer mass transport for temperatures above 300 K is higher than on the clean surface because of the by two orders of magnitude higher preexponential factor.

Therefore the measurements show, that the frequently made assumption of constant preexponential factors for all diffusion processes is not valid in the system investigated here.

---

\* : This report is identical with a thesis under the same title which was submitted to the Universität Bayreuth in June 1999.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Apparatur</b>	<b>3</b>
2.1	Tunnelmikroskop . . . . .	3
2.2	Ionenstreuung . . . . .	6
2.3	Manipulator . . . . .	7
2.4	Sonstiges . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Probenpräparation und Charakterisierung</b>	<b>12</b>
3.1	Probenreinigung . . . . .	12
3.2	Kristallorientierung . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Sauerstoffadsorption</b>	<b>17</b>
4.1	Präparation . . . . .	17
4.2	Position des Sauerstoffs . . . . .	20
<b>5</b>	<b>Anfangsstadium des Wachstums</b>	<b>22</b>
5.1	Nukleationstheorie . . . . .	22
5.2	Variation der Bedeckung . . . . .	25
5.3	Ratenvariation . . . . .	26
5.4	Inselgrößenverteilung . . . . .	28
5.5	Temperaturvariation . . . . .	31
5.6	Kinetisch bedingte Inselform . . . . .	34
5.7	Gleichgewichtsform der Inseln . . . . .	40
<b>6</b>	<b>Anfangsstadium des Wachstums mit Sauerstoffbedeckung</b>	<b>43</b>
6.1	Inselgrößenverteilung und Temperaturvariation . . . . .	43
6.2	Inselform bei 400 K . . . . .	46
<b>7</b>	<b>Wachstum mehrerer Monolagen</b>	<b>50</b>
7.1	Wachstumszahl . . . . .	50
7.2	Wirkung von Sauerstoff . . . . .	53
7.3	Stufenfluß . . . . .	56
<b>8</b>	<b>Diffusion über den Inselrand</b>	<b>58</b>
8.1	Modell zum Interlagentransport . . . . .	59
8.2	Saubere Oberfläche . . . . .	61
8.3	Oberfläche mit Sauerstoff . . . . .	65
8.4	Hüpfaten und Filmrauigkeit: Diskussion . . . . .	67
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>72</b>

## Abbildungsverzeichnis

1	Versuchsapparatur . . . . .	3
2	Kühlbares Tunnelmikroskop . . . . .	4
3	Eichgitter: REM-Abbildung . . . . .	5
4	Eichgitter: RTM-Abbildung . . . . .	5
5	Kritischer Winkel bei Ionenstreuung . . . . .	6
6	ICISS-Kurve: Pd . . . . .	8
7	Manipulator . . . . .	8
8	Test der Sauberkeit: TDS . . . . .	13
9	Test der Sauberkeit: RTM . . . . .	14
10	Variation des Azimutwinkels . . . . .	15
11	Atomare Auflösung . . . . .	15
12	LEED Bilder . . . . .	17
13	LEED: Adsorption von Sauerstoff . . . . .	18
14	ISS: Stabilität der Sauerstoffbelegung . . . . .	19
15	ICISS: Position des Sauerstoffs . . . . .	21
16	Schema: Submonolage . . . . .	22
17	Bedeckungsvariation . . . . .	25
18	Bedeckungsvariation: RTM-Bilder . . . . .	25
19	Ratenvariation . . . . .	27
20	Ratenvariation: RTM-Bilder . . . . .	27
21	Inselgrößenverteilung . . . . .	29
22	Inselgrößenverteilung: Beispiele in der Literatur . . . . .	29
23	Temperaturvariation bei unbedeckter Oberfläche . . . . .	31
24	Präexponentielle Faktoren in der Literatur . . . . .	32
25	Temperaturvariation: RTM-Bilder . . . . .	35
26	Diffusion entlang Inseln . . . . .	36
27	Schema: Stufenarten im Kugelmodell . . . . .	38
28	Schema: Diffusionskonstanten am Inselrand . . . . .	39
29	Anlaßexperimente . . . . .	40
30	Inselform und Kantenenergien . . . . .	41
31	Inselgrößenverteilung mit Sauerstoff . . . . .	43
32	Temperaturvariation mit Sauerstoff . . . . .	44
33	Temperaturvariation mit Sauerstoff: RTM-Bilder . . . . .	45
34	Schichtfolge des Pd-Films . . . . .	47
35	Inselform ohne/mit Sauerstoffvorbelegung . . . . .	49
36	Multilagenfilm . . . . .	51
37	Wachstumszahl: Schema . . . . .	52
38	Wachstumszahl . . . . .	52
39	Multilagenfilm mit Sauerstoff . . . . .	54
40	Aufschwimmen von Sauerstoff . . . . .	55
41	Multilagenfilm: Hohe Stufendichte . . . . .	56
42	Schema: Diffusionsbarriere am Inselrand . . . . .	58

43	Diffusionsbarriere am Inselrand: RTM-Bilder . . . . .	62
44	Bestimmung von $f_{exp}$ . . . . .	63
45	Bestimmung von $\Delta E_S$ . . . . .	64
46	Bestimmung von $f_{exp}$ mit Sauerstoff . . . . .	66
47	Rauhigkeitskriterium . . . . .	67
48	Ratengleichungen: berechnete Wachstumszahlen . . . . .	68

**Tabellenverzeichnis**

1	Diffusionsbarrieren . . . . .	33
2	Diffusion entlang Kanten . . . . .	37
3	Oberflächenenergie und Oberflächenverspannung . . . . .	42
4	Diffusionsbarrieren über den Inselrand . . . . .	69

## 1 Einleitung

Die Untersuchung des Wachstums ultradünner metallischer Filme findet zur Zeit großes Interesse in der Oberflächenphysik. Unter ultradünn versteht man dabei Dicken von wenigen Atomlagen. Diese Nanostrukturen, die in der freien Natur so nicht existieren, besitzen neuartige Eigenschaften, die außer vom Material auch von Dicke und Aussehen (Morphologie) der Filme abhängen.

Das erwünschte Aussehen der aufgetragenen Filme hängt von der Anwendung ab: Eine rauhe Morphologie, d.h. Schichten mit großer, aber definierter Rauigkeit, werden z.B. in der Katalysatorforschung untersucht, da die katalytischen Reaktionen häufig an Stufen stattfinden (Ertl und Freund, 1999). Möglichst glatte Filme hingegen sind z.B. bei magnetischen Schichtsystemen erwünscht, um Effekte wie den „giant magneto resistance (GMR)“ beobachten und ausnützen zu können (Ross, 1997; Unguris et al., 1991).

Im Gleichgewicht wird das Aussehen der Schichten von den thermodynamischen Eigenschaften der verwendeten Materialien bestimmt, d.h. es wird sich die Schichtmorphologie einstellen, die die geringste freie Energie hat. Dies erfordert allerdings, daß die Beweglichkeit der aufgetragenen Teilchen groß genug ist, um viele verschiedene Film-morphologien „ausprobieren“ zu können. Ist dies nicht der Fall, dann wächst der Film in einem Nicht-Gleichgewicht auf und seine Morphologie wird von der Beweglichkeit der Teilchen bestimmt. Einerseits kompliziert dies das Verständnis des Wachstums der Filme, andererseits eröffnet die Nichtgleichgewichtssituation auch die Möglichkeit, die entstehenden Strukturen durch Wahl der Aufdampfparameter zu beeinflussen und den Erfordernissen anzupassen.

Will man die Auswirkungen der Beweglichkeit untersuchen, bietet es sich zur Vereinfachung an, als Träger dasselbe Material wie für den Film zu benutzen<sup>1</sup>. Dadurch werden die Auswirkungen unterschiedlicher Materialeigenschaften unterdrückt, wie z.B. Gitterkonstante, Oberflächenenergie oder Grenzschichtenergie. Man spricht dann von „Homo-epitaxie“.

Die Rauigkeit dünner Filme kann beeinflusst werden über die Wachstumstemperatur, die Wachstumsrate oder durch eine Vorbelegung des Trägers mit einem anderem Material, das während des Wachstums an der Oberfläche aufschwimmt und zum Schluß entfernt wird. Ideal sind dafür Gase, da sie am Ende des Wachstums durch Erhitzen der Probe leicht entfernt werden können. Beispiele sind Kohlenmonoxid und Sauerstoff: Kohlenmonoxid macht Platin-Filme auf Pt(111) rauher, Sauerstoff erzeugt glatte Filme (Michely, 1996). Materialien, die während des Wachstums aufschwimmen und dabei die Filme glätten, werden (engl.) Surfactants genannt. Die Ursache der Surfactantwirkung ist allerdings bis heute noch nicht genau verstanden.

Um die Mechanismen, die die Filmmorphologie bestimmen, genauer zu erkunden, wird in der vorliegenden Arbeit das Wachstum von Palladium auf einer Pd(111)-Oberfläche und der mit Sauerstoff vorbelegten O/Pd(111)-Oberfläche untersucht. Gründe für die Wahl des Materials sind:

---

<sup>1</sup>Anzumerken ist, daß eine vergleichbare Situation immer beim Wachstum dicker Schichten entsteht, sobald der Film dick genug ist, um den Einfluß des Trägers zu überdecken.

- Palladium steht im Periodensystem in derselben Spalte und eine Zeile über Platin, das bereits ausführlich untersucht worden ist. Ein Vergleich ermöglicht vielleicht die Extraktion von allgemein gültigen Eigenschaften und von Trends, die dann mit theoretischen Rechnungen verglichen werden können.
- Ein von *Memmel und Bertel (1995)* veröffentlichtes Modell bringt die Filmrauigkeit mit der Besetzung von frei-elektronenartigen Zuständen der fcc(111)-Oberfläche in Verbindung. Auf Platin – wie auf den meisten anderen fcc-Übergangs- und Edelmetallen – ist dieser Zustand teilweise besetzt. Durch Sauerstoff wird er entvölkert und dies soll nach dem Modell mitverantwortlich für die Surfactantwirkung von Sauerstoff auf Platin sein. Palladium zeichnet sich dadurch aus, daß dieser Zustand immer vollständig unbesetzt ist. Ein Vergleich von Pd und Pt in Hinsicht auf Filmrauigkeit und Wirkung von Sauerstoff könnte also einen Hinweis auf die Richtigkeit des Modells geben.
- Das Wachstum von Palladium und die Diffusion von Palladium auf Palladium-Oberflächen ist bis jetzt noch nicht untersucht worden.
- Dünne Palladiumschichten werden, neben Nickel und Platin, als Katalysator für die Hydrogenierung von organischen Verbindungen benutzt. Da Palladium, wie Platin und Gold, an Luft an der Oberfläche nicht oxidiert, werden gerne elektrische Kontakte damit beschichtet, z.B. in Telefonsteckern oder Computern (*Ertl et al., 1997; Encyclopædia Britannica, 1959*).

Zunächst wird der Aufbau der Vakuumapparatur (Kap. 2) und die Präparation des Palladium-Einkristalls (Kap. 3) beschrieben. In Kapitel 4 wird die Adsorption von Sauerstoff untersucht. Die Prozesse in der Anfangsphase des Wachstum werden in Kapitel 5 für die unbedeckte Oberfläche und in Kapitel 6 für die mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche bestimmt. Die sich bei höherer Bedeckung aufbauenden Filme werden in Kapitel 7 beschrieben. Anschließend werden in Kapitel 8 die Ursachen für die in Kapitel 7 beobachteten Filmrauigkeiten und die Wirkung von Sauerstoff diskutiert.

Kapitel 9 gibt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

Dann bleibt an dieser Stelle nur noch übrig, viel Spaß beim Lesen dieser Arbeit zu wünschen und zu hoffen, daß der Leser am Ende manches Neue dazugelernt hat.

## 2 Apparatur

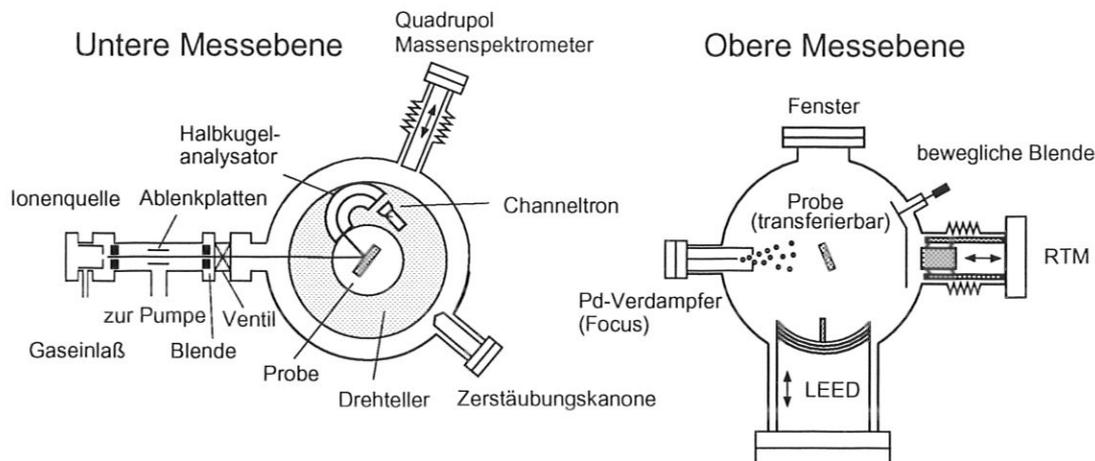


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung. Querschnitt durch die beiden Experimentierebenen.

Um Verunreinigungen vorzubeugen und damit einen definierten Probenzustand zu erhalten, werden die Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Der Basisdruck bei der verwendeten Apparatur ist kleiner als  $8 \cdot 10^{-11}$  mbar. Gepumpt wird mit einer Turbomolekularpumpe (Saugvermögen 190 l/s), einer Titanverdampferpumpe und einer Ionengetterpumpe (Saugvermögen 240 l/s). Abbildung 1 zeigt einen Querschnitt durch die beiden Meßebenen der verwendeten Apparatur.

### 2.1 Tunnelmikroskop

Wird eine sehr scharfe Spitze (bei uns: mechanisch geschärftes Platin-Iridium) nahe an die Probe gebracht (ca. 5 Å) und eine kleine Spannung angelegt, tunneln Elektronen durch den schmalen Spalt zwischen Probe und Spitze. Der resultierende Tunnelstrom ist extrem abhängig von der Breite dieses Spalts. Das Rastertunnelmikroskop nützt diese starke Abhängigkeit zur Abbildung der Oberfläche: Während die Spitze über die Oberfläche gerastert wird, hält eine Rückkopplungsschleife den Tunnelstrom konstant („constant current mode“), indem die Höhe der Spitze über der Probe ständig nachgestellt wird. Die Aufzeichnung dieser Höhenvariationen liefert damit – zumindest in einfachster Näherung – eine Abbildung der Oberflächentopographie. Genauer gesagt wird die Fläche gleicher Tunnelwahrscheinlichkeit aufgezeichnet. Zur genauen Theorie des abbildenden Vorgangs verweise ich auf die Lehrbücher von *Henzler et al. (1994)*, *Wiesendanger (1994)*, *Wiesendanger und Guentherodt (1992a,b, 1993)* oder *Bonnell (1993)*. In dieser Arbeit werden die Daten als Graustufenbilder in Aufsicht dargestellt, es wird also die „Höhe“ der Probe in Abhängigkeit von der Position auf der Oberfläche gezeigt, wobei weiß der höchste Punkt und schwarz der tiefste Punkt ist. Bewegt wird die Spitze dabei durch piezoelektrische Elemente, die eine Positionierung auf

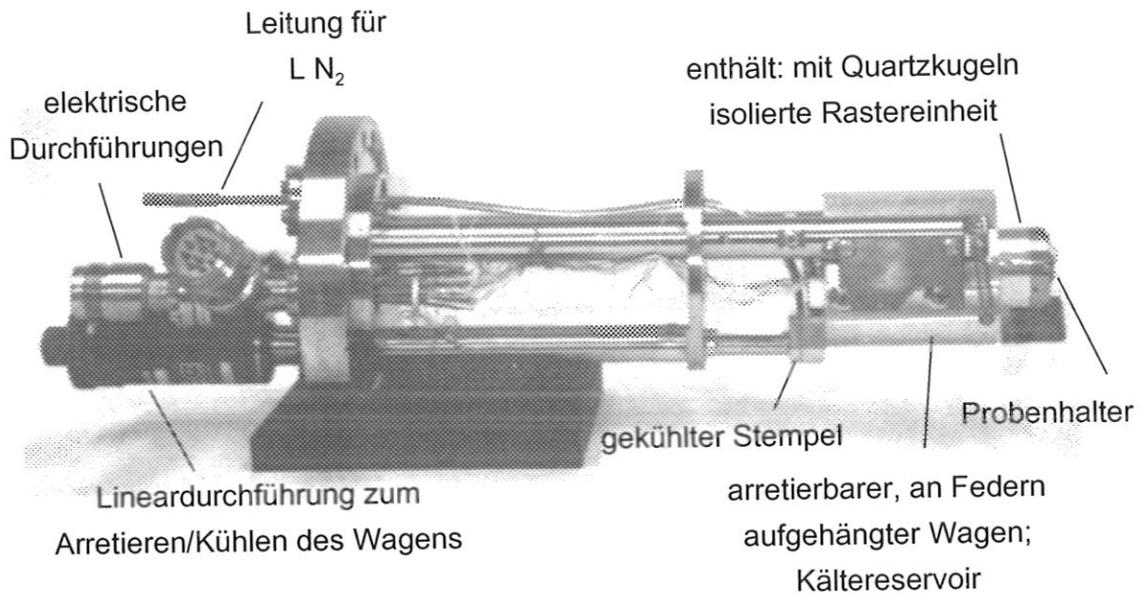


Abbildung 2: Foto des kühlbaren Tunnelmikroskops.

einer sub-Ångstrom-Skala erlauben. Typische Tunnelparameter für die reine bzw. sauerstoffbedeckte Pd(111)-Oberfläche sind: Tunnelspannung  $U = -1,5$  V, Tunnelstrom  $I = -0,5$  nA<sup>2</sup>,  $\text{gain}^3 = 0,1$  und Rastergeschwindigkeiten von 2000 nm/s bis 10000 nm/s bzw.  $U = 0,13$  V, Tunnelstrom  $I = 0,4$  nA,  $\text{gain} = 0,17$  und Rastergeschwindigkeiten von 2000 nm/s bis 10000 nm/s. Weichen die Parameter bei einem gezeigten Bild stark von diesen Werten ab, so werden sie extra angegeben.

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde zunächst ein kommerzielles, bei Raumtemperatur arbeitendes Rastertunnelmikroskop (RTM) der Firma Danish Micro Engineering (DME) installiert, das jedoch bald durch ein auch bei niedrigeren Temperaturen arbeitenden Prototypen der gleichen Firma ersetzt wurde.

Zur Messung wurde die Probe vom Manipulator an das RTM übergeben, wo sie mit harten Federn festgeklemmt wird. Während des Messens wird der Wagen, auf dem sich die Probe und die Rastereinheit befinden, aus seiner Arretierung gelöst. Er hängt dann nur noch an drei weichen Federn, um die Einkopplung externer Schwingungen zu reduzieren. Um auch bei tiefen Temperaturen messen zu können, wird zunächst im arretierten Zustand durch Anpressen eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten Stempels der Wagen vorgekühlt (Abkühlzeit auf 170 K ca. 2 h). Nach Lösen der Arretierung dient der Wagen dann als Kältereservoir („Trägheitskühlung“). Die große Wärmekapazität des Wagens aus Aluminium sorgt dafür, daß auch bei Temperaturen von 170 K die Temperatur der Probe während der Messung um weniger als 10 K pro Stunde ansteigt.

<sup>2</sup>Ein negativer Strom bedeutet hier, daß die Elektronen von der Probe zur Spitze tunneln.

<sup>3</sup>Eine für dieses Tunnelmikroskop spezifische Größe, die beschreibt, wie stark sich Änderungen im Tunnelstrom auf die Spitzenposition auswirken.

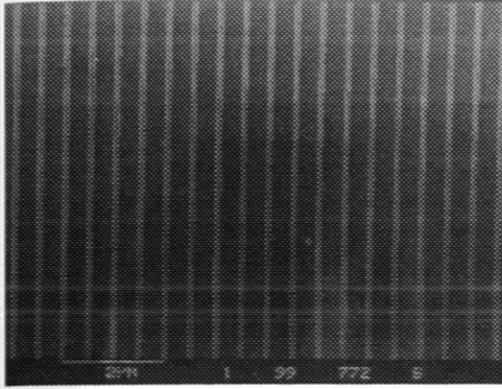


Abbildung 3:  
Si-Eichgitter im Rasterelektronenmikroskop. Bildgröße:  $96800\text{\AA} \times 69600\text{\AA}$ .

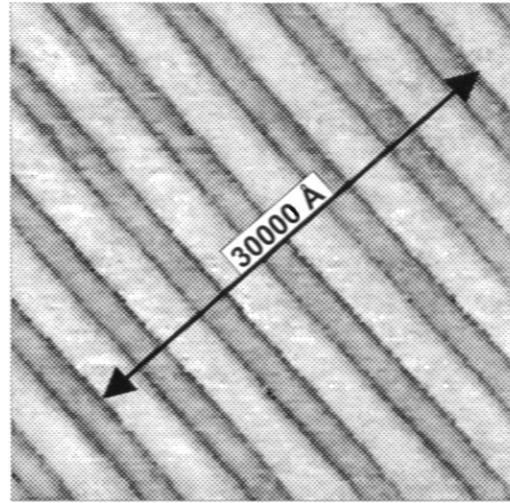


Abbildung 4:  
Si-Eichgitter im Rastertunnelmikroskop. Bildgröße:  $30000\text{\AA} \times 30000\text{\AA}$   
Tunnelparameter:  $U = 3\text{ V}$ ;  $I = 0,59\text{ nA}$ ,  
 $v = 3000\text{ nm/s}$ ,  $\text{gain} = 0,5$ .

Die eigentliche Rastereinheit ist mit drei Quarzglaskugeln elektrisch und thermisch von Probe und Wagen isoliert. Da sich trotz dieser thermischen Isolierung die Rastereinheit um ca. 15 K/Stunde abkühlt, kann deren Temperatur mittels einer Leistungszenerdiode auf Raumtemperatur gehalten werden. Auf diese Weise konnten Meßtemperaturen zwischen 170 K und 300 K realisiert werden. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Meßtemperatur immer deutlich ( $\geq 20\text{ K}$ ) unter der jeweiligen Präparationstemperatur der zu untersuchenden Filme lag.

Zur lateralen Längeneichung des Mikroskops standen drei Eichstandards in unterschiedlichen Bildgrößen zur Verfügung:

- Holographisches Siliziumgitter mit einer Periode von  $5000\text{\AA}$ . Mit ihm konnte, an Luft, die Größeneichung bei Bildgrößen von  $8000\text{\AA} \times 8000\text{\AA}$  bis  $30000\text{\AA} \times 30000\text{\AA}$  überprüft werden (Abb. 4). Zur Sicherheit wurde die Periodizität des Gitters auch mit einem Rasterelektronenmikroskop überprüft (Abb. 3).
- Hoch orientierter pyrolytischer Graphit (HOPG). Mit ihm wurde an Luft die Eichung auf atomarer Skala überprüft.
- Der Pd(111)-Einkristall. Hier konnte mit atomarer Auflösung die Eichung auch im UHV überprüft werden (Abb. 11).
- Dazwischenliegende Größenskalen konnten überprüft werden, indem die Abstände charakteristischer Gebilde auf der Oberfläche bei verschiedenen Bildgrößen verglichen wurden.

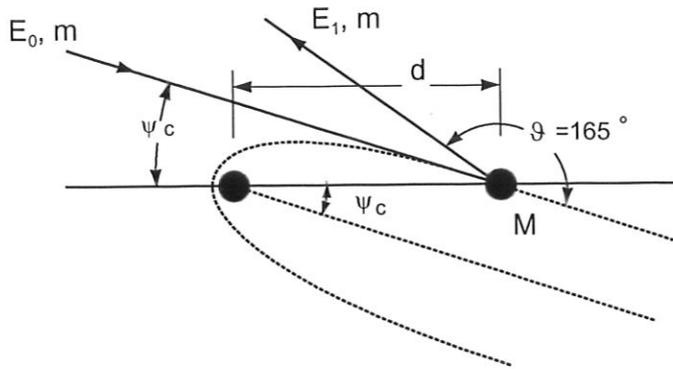


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Streuprozesses, des Schattenkegels und des kritischen Winkels.

Durch den sogenannten „creep“ und die Hysterese der Piezoelemente, die die Spitze bewegen, sind Längenmessungen jedoch mit einem Fehler von etwa 5 % behaftet.

## 2.2 Ionenstreuung

Ionenstreuung ist eine weitere wichtige Messmethode in dieser Arbeit<sup>4</sup>. Dabei werden Helium- oder Neonionen mit Energie  $E_0$  (1-5 keV) unter einem Winkel  $\psi$  relativ zur Probenfläche auf die Probe geschossen (Abb. 5). Die um einen Winkel  $\vartheta$  gestreuten Ionen werden dann mit einem elektrostatischen, hemisphärischen Analysator nach ihrer Energie  $E_1$  analysiert und in einem Channeltron nachgewiesen.  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $\psi$ ,  $\vartheta$  sowie die kristallographische Richtung längs der der Ionenstrahl einfällt – charakterisiert durch den Azimut  $\varphi$  – sind in der Apparatur frei wählbar. Üblicherweise ändert man nur eine dieser Größen und beobachtet die damit verbundene Variation der Zählrate im Channeltron, z.B. die Zählrate bei fester Rückstreuenergie  $E_1$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\psi$  in Abbildung 6. Wichtig bei der Interpretation der Messungen sind folgende Effekte:

- Hohe Neutralisation: Durch die hohe Nettoneutralisation der Edelgasionen bei der Wechselwirkung mit dem Kristall ist die Eindringtiefe von Teilchen, die den Kristall als Ionen wieder verlassen, sehr gering. Sie beträgt in der Regel nur ein bis zwei Atomlagen.
- Zweierstoß: Wegen der hohen Nettoneutralisation kann für die energetische Betrachtung die Wechselwirkung durch einen einzigen Stoß des Edelgasions mit einem Kristallatom genähert werden. Aus Energie- und Impulserhaltung läßt sich dann, bei gegebener Einfallenergie  $E_0$ , die Energie  $E_1$  des gestreuten Ions als Funktion des Streuwinkels  $\vartheta$  und der Massen  $m$  des Edelgasions und  $M$  des streuenden Atoms berechnen:

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{\left( \cos \vartheta \pm \sqrt{\left(\frac{M}{m}\right)^2 - \sin^2 \vartheta} \right)^2}{\left(1 + \frac{M}{m}\right)^2} \quad (1)$$

<sup>4</sup>Der experimentelle Aufbau der Ionenstreuereinheit ist ausführlich beschrieben in Metzner (1985).

Falls  $M > m$ , wie bei uns immer der Fall, ist nur das Plus-Zeichen möglich. Das bedeutet, daß durch Auswahl einer geeigneten Nachweisenergie  $E_1$  nur Ionen gezählt werden, die einen einfachen Stoß mit einem Kristallatom einer ganz bestimmten Masse  $M$  ausgeführt haben. Ionenstreuung ist damit elementspezifisch, anhand der Rückstreuenergie kann entschieden werden, wer der Streupartner war, und die Intensität ist ein Maß für die Anzahl der vorhandenen Streupartner auf der Oberfläche.

- Schattenkegel: Dadurch, daß ein Projektil beim Vorbeiflug an einem Kristallatom gestreut wird, findet man hinter dem Kristallatom einen kegelförmigen Bereich, in den kein einfallendes Projektil geraten kann. Diesen Bereich nennt man *Schattenkegel*. Er ist in Abbildung 5 schematisch eingezeichnet. Die aus dem Schattenkegel herausgedrängten Trajektorien verlaufen vor allem am Rand des Schattenkegels und führen dort zu einer Flußüberhöhung.

Ionenstreuung wird dadurch empfindlich auf die räumliche Anordnung der Atome auf der Oberfläche. An Abbildung 5 ist zu sehen, daß man erst Streuung an einem Oberflächenatom ( $M$ ) in Richtung des Detektors erhält, wenn der Winkel zwischen der Verbindungslinie vom Oberflächenatom zum nächsten Nachbarn und der Richtung der einfallenden Ionen einen bestimmten Winkel,  $\psi_c$ , übersteigt. Genau bei  $\psi_c$  findet man durch die Konzentration des Flusses am Schattenkegelrand eine Überhöhung des Rückstreusignals.  $\psi_c$  hängt vom Streuverhalten des „linken“ Atoms ab, also von dessen Atomsorte, und vom Abstand  $d$  der beiden Atome.

In Abbildung 6 wird das demonstriert mit einer ICISS-Messung (Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy): Links ist das Meßsignal, rechts sind die zum Verständnis der Messung wichtigen Trajektorien schematisch gezeichnet. Die Nachweisenergie  $E_1$  ist auf 2130 eV – das entspricht Rückstreuung an Palladium – fixiert und der Einfallswinkel wird variiert. Bei sehr flachen Winkeln befindet sich jedes Atom innerhalb des Schattenkegels seines nächsten Nachbarn. Nur Oberflächendefekte (Stufen, Adatome) führen zur Rückstreuung und das Meßsignal ist für eine gut geordnete Oberfläche gering. Bei a) tritt das Oberflächenatom aus dem Schattenkegel seines nächsten Nachbarn heraus, das Rückstreusignal zeigt den damit verbundenen Anstieg samt Überhöhung durch die erhöhte Flußdichte am Schattenkegelrand. Zwischen a) und b) erhält man hauptsächlich Intensität durch Rückstreuung an Atomen in der ersten Lage. Bei b) treten dann auch die in der zweiten Lage gelegenen Atome aus dem Schattenkegel der Atome erster Lage heraus und ein zweiter Intensitätsanstieg mit Fokussierungsüberhöhung wird gemessen.

Eine ausführliche Darstellung der Meßmethode findet sich bei *Niehus et al. (1993)*, *Taglauer (1991)* oder *Fauster (1988)*.

### 2.3 Manipulator

Der Palladiumeinkristall mit (111) orientierter, polierter Oberfläche ist an einem bereits von *Dürr (1990)* beschriebenen Manipulator befestigt. Er erlaubt es, die Probe in al-

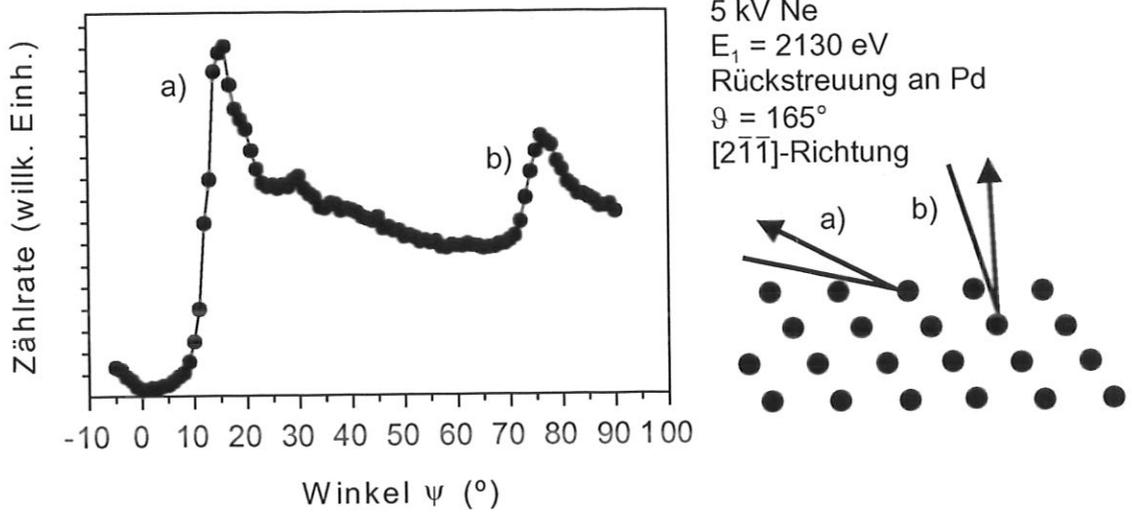


Abbildung 6: Beispiel eines ICISS-Spektrums der sauberen Pd-Oberfläche.  $E_1$  ist auf die Energie der an Palladium gestreuten Neon-Ionen eingestellt. Rechts schematisch die für die Überhöhungen relevanten Trajektorien.

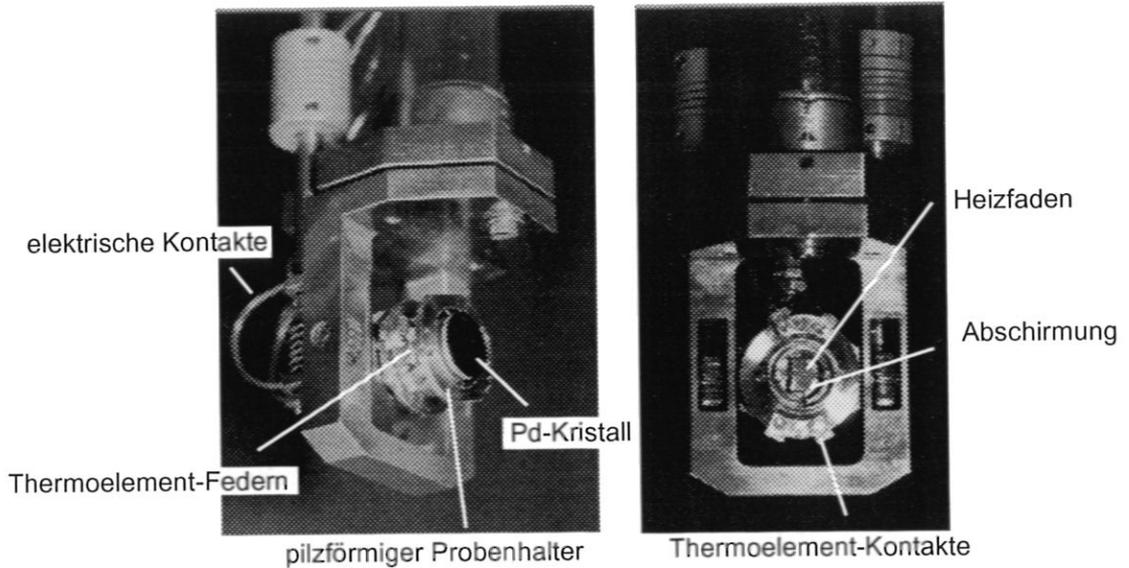


Abbildung 7: Manipulatorkopf mit abziehbaren Probenhalter.

le drei Raumrichtungen zu drehen und zu verschieben und mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Der Einbau des RTMs in die bestehende Apparatur erforderte es, den Manipulator so zu modifizieren, daß die Probe abgenommen und an das RTM übergeben werden konnte.

Der Kristall besitzt eine umlaufende Nut, in die zwei Hälften eines Tantalringes gesteckt werden. Dieser Ring wird auf einem pilzförmigen Probenhalter aus Tantal festgepunktet, wodurch der Kristall zwischen Ring und Probenhalter festgeklemmt wird. Der pilzförmige Probenhalter wird mittels zweier Federn an den Manipulatorkopf geklemmt, und kann an das RTM übergeben werden. Die Federn sind, elektrisch isoliert, an Keramiken befestigt und aus Chromel bzw. Alumel Thermoelementmaterial gefertigt. Sie dienen gleichzeitig als Kontakte für das an der Probe festgepunktete Chromel/Alumel Thermoelementpaar. Hinter dem Palladiumkristall ist im Probenhalter eine Aussparung, durch die der Kristall mit einem am Manipulatorkopf befestigten, auf bis zu  $-1,2$  kV hochlegbaren Heizfaden mittels Elektronenstoß geheizt werden kann. Das linke Bild von Abbildung 7 zeigt den Manipulatorkopf mit aufgestecktem Probenhalter, das rechte Bild zeigt ihn ohne Probenhalter.

Zusammen mit einem Eurotherm-Temperaturregler, der sowohl Heizfadenstrom als auch die Spannung zum Hochlegen kontrolliert, ist es möglich Temperaturen von 170 K bis 1200 K definiert einzustellen. Die Abkühlzeit von 1200 K auf 170 K beträgt dabei etwa 90 min. Wegen der langen Abkühlzeiten wurden alle Experimente oberhalb von 200 K durchgeführt.

## 2.4 Sonstiges

**Thermisch kontrollierte Desorption:** In der unteren Messebene wurde ein Quadrex Q100 Quadrupol Massenspektrometer der Firma Inficon auf einem Lineartransfer installiert, so daß die Eintrittsöffnung bis auf ca. 10 mm an den Kristall herangefahren werden kann. Sowohl das Massenspektrometer als auch der Eurotherm Temperaturregler sind mit einem Messrechner verbunden. Mit diesem Aufbau konnte nun thermisch kontrollierte Desorptionsspektroskopie (TDS) durchgeführt werden: Bei niedrigen Temperaturen wird eine definierte Menge eines Testgases, z.B. Sauerstoff angeboten. Anschließend wird mit der Probe eine lineare Temperaturrampe gefahren, typischerweise 300 K/min, und mit dem Massenspektrometer der Partialdruck vor der Probe von bis zu sechs ausgewählten Massen in Abhängigkeit von der Proben temperatur aufgezeichnet. Beispiele sind in Abbildung 8 zu sehen. Wird dabei die Desorptionstemperatur einer bestimmten Gasart vom Palladiumkristall erreicht, nimmt der Partialdruck dieser Gasart stark zu, ein Maximum im aufgezeichneten Signal wird beobachtet. Die Temperatur dieses Maximums hängt in erster Linie von der Bindungsenthalpie der Gassorte, aber auch von der Rampengeschwindigkeit ab. Das Integral unter der Desorptionskurve ist ein Maß für die Menge des desorbierenden (vormals adsorbierten) Stoffes. Weiter in die Tiefe gehende Informationen finden sich in jedem Lehrbuch der Oberflächenphysik, z.B. *Henzler et al. (1994)*.

**LEED:** In der oberen Messebene ist eine Viergitteroptik zur Niederenergie-Elektronenbeugung (LEED) der Firma Omicron untergebracht. Auch diese Messmethode wird in *Henzler et al. (1994)* ausführlich beschrieben.

**Palladium-Verdampfer:** Zum Aufbringen der zu untersuchenden Palladium-Metallfilme befindet sich ein EFM3 Verdampfer der Firma Focus in der oberen Experimentierebene. Dabei wird mit Elektronenstoß ein aus drei Drähten, Durchmesser 1 mm, Reinheit 99,99+%, verdillter Stab erhitzt. Auf dem Weg zur Probe befindet sich ein Flussmonitor, mit dem die beim Verdampfen ebenfalls erzeugten Ionen nachgewiesen werden können, die ein Maß für die Verdampfungsrate sind. Eine bewegliche Blende ermöglicht es, den geheizten Stab von der Probe abzuschirmen und definierte Aufdampfzeiten einzustellen. Vor dem Beginn des Aufdampfens wird der Verdampfer ca. 4 min aufgewärmt, wobei durch Beobachtung von Flussmonitor, Filamentstrom und Emissionsstrom des Filaments bei vorgegebener Beschleunigungsspannung das Ende der Aufwärmzeit und das Erreichen eines stationären Zustands festgestellt werden konnte. Typische Werte bei einer Aufdampfrate von  $0,004 \text{ ML/s}^5$  sind: Filamentstrom 2,4 A, Emissionsstrom 15 mA, Beschleunigungsspannung 800 V und Flussmonitor 17 nA. Während des Aufdampfens wurde der Flussmonitor auf die Beschleunigungsspannung hochgelegt, um zu verhindern, daß energiereiche Ionen die Oberfläche treffen und das Wachstum beeinflussen, wie es von *Esch et al. (1996)* bereits beobachtet wurde. Bei kurzen Aufdampfzeiten ( $< 1 \text{ min}$ ) veränderten sich die oben genannten Werte um weniger als 10%, bei längerem Aufdampfen wurde durch Nachschieben des Palladiumstabes auf einen konstanten Wert des Emissionsstroms und damit eine konstante Verdampfungsrate geregelt.

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, den Verdampfer vor Beginn der Experimente gut auszugasen und den Palladiumstab zu konditionieren, so daß er möglichst gleichmäßige Aufdampfzeiten erzeugt.

Während des Verdampfungsprozesses stieg der Druck in der Kammer auf  $6 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  an. Dieser Druckanstieg war fast ausschließlich auf den Anstieg des Stickstoffpartialdrucks zurückzuführen. Da im Massenspektrometer kein Sauerstoff detektiert wurde und auch eine sorgfältige Lecksuche erfolglos blieb, wird der Stickstoffanstieg auf im Verdampfermaterial eingeschlossenen Stickstoff zurückgeführt. Leider war vom Hersteller des Palladium-Verdampfungsmaterials keine Auskunft über den Stickstoffanteil zu erhalten. Es ist jedoch bekannt, daß reines Palladium unter Stickstoffatmosphäre hergestellt wird (*Acres und Swars, 1986*). Da Stickstoff bereits bei 70 K von der Palladiumoberfläche desorbiert (*Bertolo und Jacobi, 1992*) und somit bei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen nicht auf der Oberfläche adsorbiert, hat der hohe Stickstoffpartialdruck keine Auswirkungen auf das Wachstumsverhalten der aufgetragenen Schichten. Der CO-Partialdruck lag stets unter  $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ .

---

<sup>5</sup> 1 ML = 1 Monolage =  $1,53 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ .

**Zerstäubungskanone:** In der unteren Ebene befindet sich eine Ionenkanone zur Zerstäubung der Probenoberfläche. Bei Betrieb wird die Vakuumkammer mit  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar Argon geflutet. Ionengetter- und Titanverdampferpumpe sind dabei abgeschaltet und die Turbopumpe wird mit einem Plattenventil abgetrennt. Typische Betriebsdaten sind: 800 V Beschleunigungsspannung, Probenstromdichte ca.  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  für ca. 10 min. Der Strahl fällt streifend unter einem Winkel von etwa  $70^\circ$  zur Probennormalen ein, um die Energie vorwiegend in den obersten Lagen zu deponieren und um möglichst wenig Material in tieferen Lagen zu implantieren. Während des Zerstäubens wird die Probe gedreht (Zalarrotation), so daß der Argon-Ionenstrahl längs unterschiedlichen Kristallrichtungen einfällt. Dies soll verhindern, daß Vorzugsrichtungen auf der Oberfläche produziert werden.

### 3 Probenpräparation und Charakterisierung

#### 3.1 Probenreinigung

Nach Einbau des neuen Palladiumkristalls mußten zunächst die durch das Polieren an der Oberfläche entstandenen Defekte und Verunreinigungen entfernt werden. Dazu wurde der Kristall ca. 160 h abwechselnd mit einem 800 eV, etwa  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  starken Argon Ionenstrahl 90 min lang zerstäubt, und dann auf 1200 K kurzzeitig erhitzt. Damit wird Material abgetragen, Verunreinigungen bekommen die Möglichkeit, an die Oberfläche zu segregieren, um dort entfernt zu werden, und Defekte an der Oberfläche können ausheilen. Danach konnte mit der eigentlichen Reinigung des Kristalls angefangen werden. Die Reinheit der Kristalloberfläche ist ein kritisches Thema, da Verunreinigungen häufig Kristallstufen fixieren und damit ein Ausheilen des Kristalls zu großen Terrassen verhindern. Nur auf großen Terrassen sind jedoch die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen möglich.

Die Hauptverunreinigungen von Palladiumkristallen im UHV sind nach *Musket et al. (1982)* Kohlenstoff und Schwefel. Während Schwefel durch Zerstäuben von der Oberfläche entfernt werden kann, muß Kohlenstoff mit Sauerstoff von der Oberfläche wegoxidiert werden: Hierzu bietet man bei niedrigen Temperaturen Sauerstoff an und heizt dann die Probe. Sauerstoff reagiert mit dem vorhandenen Kohlenstoff und desorbiert als CO oder CO<sub>2</sub> (bei  $T \approx 480 \text{ K}$  bzw.  $T \approx 400 \text{ K}$ ). Eventuell verbleibender Sauerstoff desorbiert dann bei ca. 800 K als O<sub>2</sub>. Durch das Heizen des Kristalls können jedoch auch wieder Verunreinigungen an die Oberfläche segregieren. Deshalb besteht die Präparation aus zwei Stufen. Zunächst wird eine Verarmungszone der Verunreinigungen geschaffen, dann wird in einem zweiten Schritt die Kristalloberfläche für das Aufdampfexperiment präpariert.

#### Grundreinigung (1. Reinigungsstufe)

- G1.** Schnelles Erhitzen des Kristalls auf 1200 K („Flash“) mit einer Heizrate von ca. 600 K/min. Nach etwa 10 s Beginn des Abkühlens mit maximal 240 K/min. Damit sollen adsorbierte Gase entfernt und Wasserstoff aus dem Kristall ausgetrieben werden. Schwefel und Kohlenstoff können an die Oberfläche segregieren.
- G2.** Zerstäuben des Kristalls wie in Abschnitt 2.4 beschrieben. Im Schritt **G1** an die Oberfläche segregierte Verunreinigungen, vor allem Schwefel, werden entfernt.
- G3.** „Flash“ des Kristalls auf 1120 K. Die durch das Zerstäuben entstandene Rauigkeit des Kristalls kann ausheilen.
- G4.** Heizen des Kristalls auf 970 K bei gleichzeitigem Angebot von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar Sauerstoff für 10 min. Kohlenstoff kann an die Oberfläche segregieren und wird mit Sauerstoff wegoxidiert, da die Desorptionstemperaturen von CO und CO<sub>2</sub> unter 600 K liegen.

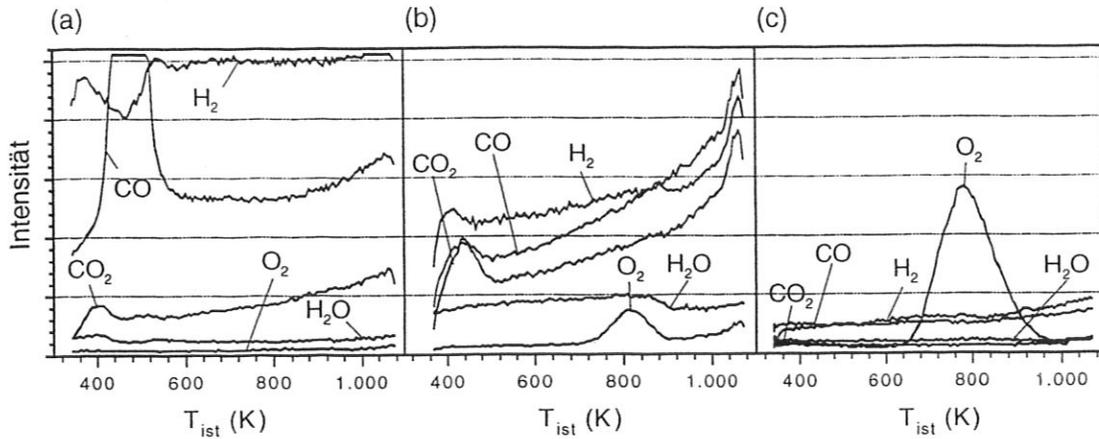


Abbildung 8: Thermodesorptionspektren nach Angebot von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar Sauerstoff für 60s bei 360 K (Channeltronspannung: 1,65 kV, Empfindlichkeit:  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar, Geschwindigkeit: slow, Rate: 300 K/s).

- a: Zu Beginn der Grundreinigung.  
 b: Halbwegs saubere Probe.  
 c: Reproduzierbar saubere Probe nach Grundreinigung.

**G5.** Beginn der Kühlung der Probe mit flüssigen Stickstoff.

**G6.** Bei 360 K für 60 s ein Angebot von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar Sauerstoff.

**G7.** TDS-Messung, mit Heizrate 300 K/s bis zu einer Temperatur von 1070 K. Halten der Temperatur für 10 s, Abkühlen mit 180 K/s.

**G8.** Wiederholung von **G6** und **G7**.

Beispiele für TDS-Messungen im Schritt **G7** sind in Abbildung 8 zu sehen. Teil a zeigt eine Messung zu Beginn der Reinigungszyklen. Es ist noch viel CO (die Intensität geht in dieser Empfindlichkeit sogar in Sättigung) und  $H_2$  zu sehen, ein Zeichen für eine starke Verunreinigung mit Kohlenstoff und ein hohes Wasserstoffinventar. Teil b zeigt eine Messung mit einer halbwegs sauberen Probe. Es ist noch immer  $CO_2$  und ein erhöhter  $H_2$ -Pegel sichtbar. Auffallend ist die Abwärtsstufe im  $H_2O$ -Signal bei 880 K, die mit dem Verschwinden des  $O_2$ -Signals zusammenfällt. Wahrscheinlich reagiert aus dem Volumen kommender Wasserstoff mit dem unter 800 K noch auf der Oberfläche befindlichen Sauerstoff zu Wasser und desorbiert, ab 880 K fehlt dann der Sauerstoff zu dieser Reaktion. Diese Grundreinigung wurde wiederholt bis die Desorptionmessungen im Schritt **G7** und **G8** gleiche Ergebnisse lieferten und sich auch bei aufeinanderfolgenden Grundreinigungen nicht mehr änderten. Eine solche Messung zeigt Abbildung 8c.

Da im Verlauf der Grundreinigung die Anlage stark mit Sauerstoff verunreinigt, und dieser einen starken Einfluß auf das Filmwachstum hat, wurden an Tagen mit Grundrei-

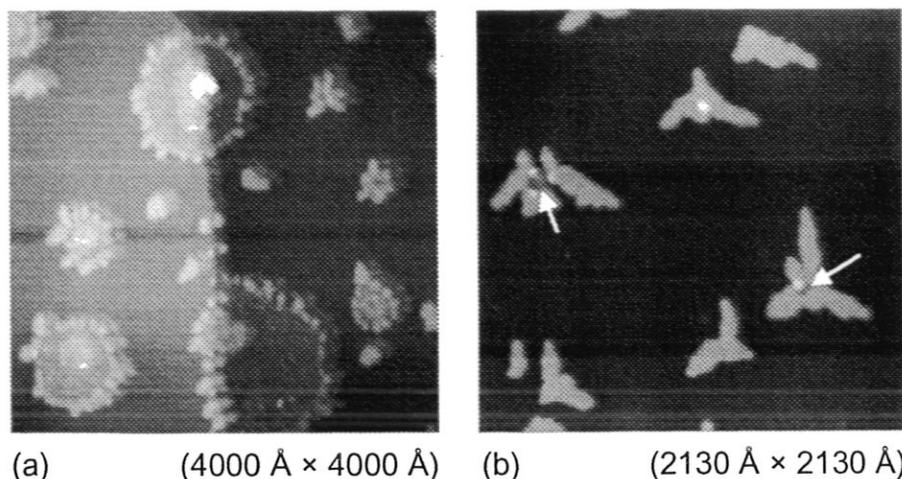


Abbildung 9: RTM-Bilder bei verunreinigter Probe. Jeweils 0.1 ML, deponiert bei 300K.

nigung keine Aufdampfexperimente gemacht. Deshalb mußte an Tagen mit Aufdampfexperimenten eine leicht modifizierte Reinigung vorgenommen werden:

### Endgültige Reinigung (2. Reinigungsstufe)

**E1.** „Flash“ und Zerstäuben (wie **G1** und **G2**).

**E2.** Beginn der Kühlung der Probe mit flüssigen Stickstoff.

**E3.** „Flash“ (**G3**).

**E4.** O<sub>2</sub>- Angebot und TDS-Messung (**G8**).

Das Aufdampfexperiment wurde durchgeführt, falls das O<sub>2</sub>-Signal im Schritt **E4** mindestens 2/3 des O<sub>2</sub>-Signals der Messung in **G7** (Abb. 8c) betrug.

### Überprüfung der Präparation

Als empfindlichste Methode zur Überprüfung der Sauberkeit der Präparation erwies sich das RTM. Nur bei sauberen Proben konnten die erforderlichen großen Terrassenbreiten von 1000 Å bis 8000 Å beobachtet werden. Dampft man kleine Mengen von Palladium auf, kann die Verunreinigungsmenge sogar quantifiziert werden: In Abbildung 9a ist eine Präparation mit vielen Verunreinigungen zu sehen. Sie werden von dem aufgedampften Palladium mit einem charakteristischen, zungenförmigen Rand umgeben. Abbildung 9b zeigt eine deutlich sauberere Präparation. Die mit Pfeilen markierten „Löcher“ in zwei der Pd-Inseln deuten jedoch auf Verunreinigungen hin. Nimmt man die Fläche der „Löcher“ als Maß für die Verunreinigungsmenge, so ergibt sich eine Verunreinigungskonzentration von etwa 0,1 %. Es wurden nur Präparationen ausgewertet, bei denen solche „löchrigen“ Inseln praktisch nicht (< 0,1 %) vorkamen.

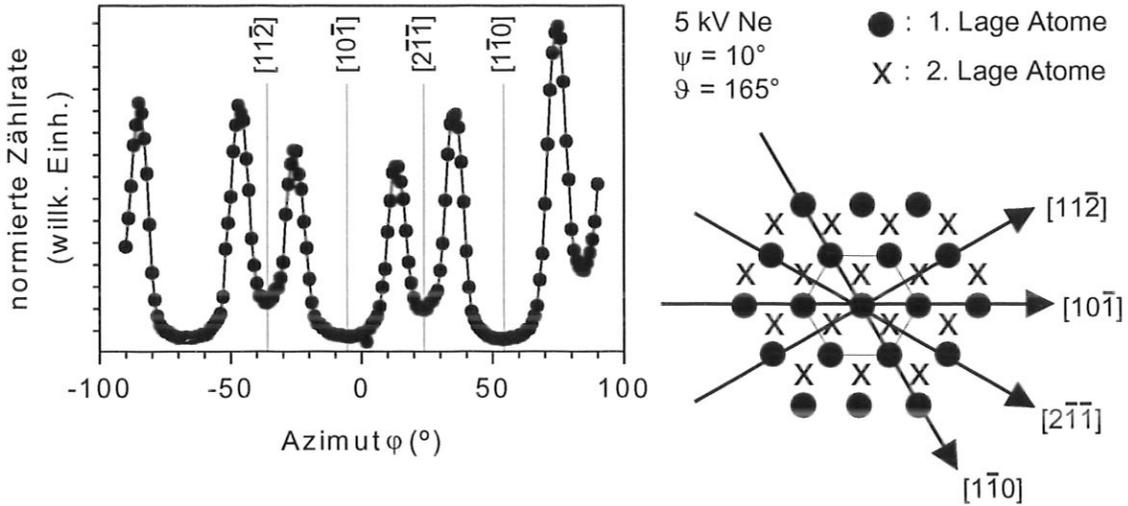


Abbildung 10: Auf den Probenstrom normierte Zählrate bei Variation des Azimutwinkels. Rechts schematisch die Trajektorien und die entsprechenden Kristallrichtungen bei den markierten Winkeln.

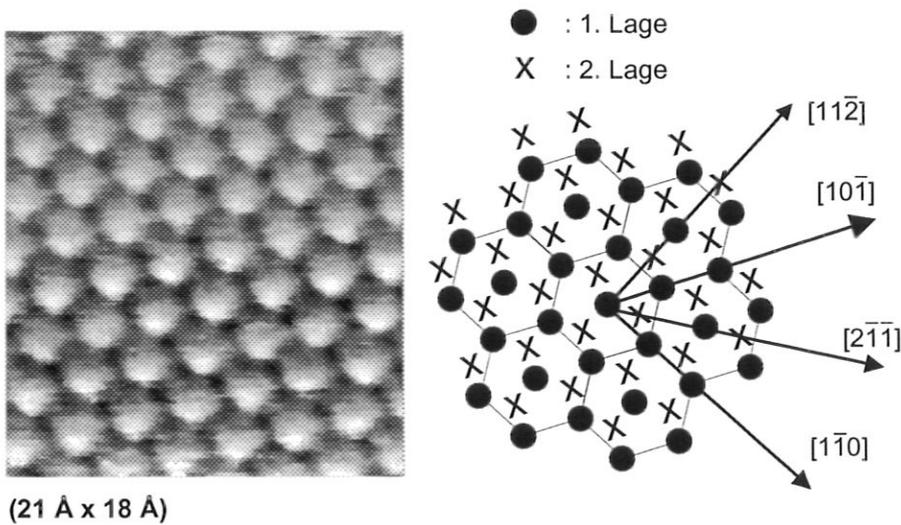


Abbildung 11: Atomare Auflösung der Pd(111)-Oberfläche, rechts die dazugehörige Kristallorientierung. Tunnelparameter:  $U = -0,06 \text{ V}$ ;  $I = -2,14 \text{ nA}$ ,  $v = 32 \text{ nm/s}$ ,  $\text{gain} = 0,019$ .

RTM-Bilder von ebenen Terrassen diese dreizählige Symmetrie, jedoch können die Richtungen nicht eindeutig zugeordnet werden<sup>6</sup>. Deshalb mußte zur eindeutigen Orientierung des Kristalls die Ionenstreuung verwendet werden.

Um in den RTM-Bildern die Vorzugsrichtungen des Kristalls identifizieren zu können, wurde zuerst mit Ionenstreuung die Orientierung des Kristalls am Manipulator bestimmt: Die Position des ersten Anstiegs (a) in Abbildung 6 wird bestimmt durch die Entfernung zum nächsten Nachbarn. Fixiert man daher den Einfallswinkel bei  $10^\circ$  und variiert nur die Richtung, längs der eingeschossen wird ( $\varphi$ ), so erzeugen die Richtungen mit minimalen Abstand zum nächsten Nachbarn ein Minimum im gemessenen Signal. Denn bei minimalen Abstand ist bei diesem Winkel die Abschattung durch das benachbarte Atom am stärksten. Damit wird im linken Teil von Abbildung 10 die Orientierung der ersten Lage bestimmt. Da Abbildung 6 in Richtung  $[2\bar{1}\bar{1}]$  aufgenommen wurde, ist damit auch die im rechten Teil miteingezeichnete Zuordnung der darunterliegenden Lage möglich.

Die Abtastrichtungen des RTMs auf der Probe konnten über die Beobachtung der Bewegung der Spitze mit einer Stereolupe bestimmt werden. In Abbildung 11 ist links ein atomar aufgelöstes Bild der Pd(111)-Oberfläche zu sehen und rechts ein schematisches Bild mit den vorher bestimmten Kristallrichtungen. In dieser Arbeit sind alle Bilder in dieser Weise orientiert.

---

<sup>6</sup>Außer man bildet Stufen atomar aufgelöst ab. Dies war jedoch experimentell nicht möglich.

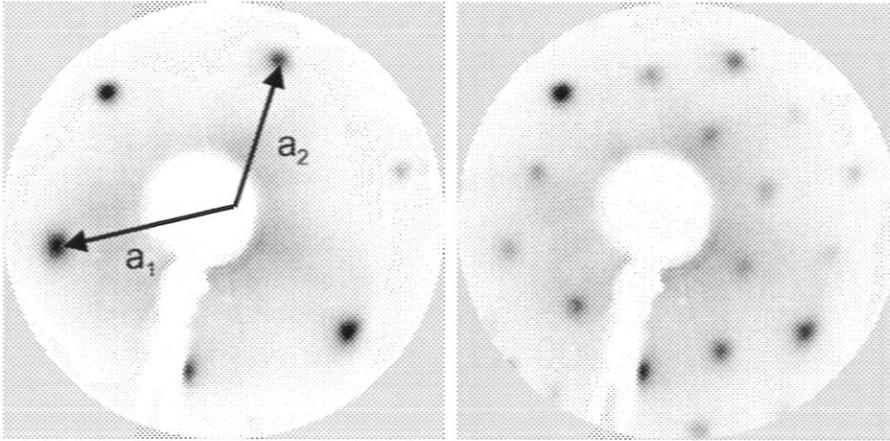


Abbildung 12: LEED-Bilder. Links die saubere, rechts die mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche nach einem Sauerstoffangebot von 4 L (Beschleunigungsspannung 88 V, Meßtemperatur 300 K).

## 4 Sauerstoffadsorption

### 4.1 Präparation

Zur Adsorption von Sauerstoff wurden je nach gewünschter Bedeckung etwa  $10^{-8}$  mbar bis  $10^{-7}$  mbar  $O_2$  für 30 s bis 120 s in die Anlage eingelassen. Bei einem Angebot von  $4 L^7$  bei einer Temperatur von 300 K wird im Elektronenbeugungsbild eine  $(2 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet (Abb. 12). Nach *Conrad et al. (1977)* rührt dieses Beugungsbild von einer  $p(2 \times 2)$  Sauerstoffüberstruktur mit einer Bedeckung von 0,25 ML her. Bei niedrigerer Adsorptionstemperatur wurden die Überstruktureflexe unscharf, ebenfalls im Einklang mit *Conrad et al. (1977)*. Dies bedeutet, daß dann die Beweglichkeit der Sauerstoffatome nicht mehr ausreicht, um eine gut geordnete Überstruktur auszubilden. Deshalb wurde bei unseren Experimenten der Sauerstoff stets bei Probertemperaturen zwischen 300 K und 400 K angeboten.

In Abbildung 13 ist die Intensität eines  $(\frac{1}{2}, 1)$  Überstrukturefflexes als Funktion der Zeit während des Sauerstoffangebots aufgetragen. Der Überstrukturefflex gewinnt sofort mit Einsetzen des  $O_2$ -Angebots an Intensität. Das bedeutet, daß von Anfang an lokale Bereiche mit einer  $(2 \times 2)$ -Überstruktur entstehen. Die Sauerstoffbedeckung wächst also in Form von Inseln, die sich langsam über den ganzen Kristall ausbreiten. Ab ca. 2 L verändert sich die Intensität des Reflexes nur noch wenig, die Sättigungsbdeckung ist nahezu erreicht. Dies wurde auch mit TDS überprüft. Zum Erreichen der Sättigungsbdeckung vor einem Aufdampfexperiment wurden jedoch sicherheitshalber 9 L Sauerstoff angeboten.

Hier ist eine Warnung angebracht: Die Sauerstoff-Bedeckung ist nicht stabil, Sauerstoff

<sup>7</sup>Die der Oberfläche angebotene Menge eines Gases wird über das Produkt von Druck vor der Probe und der Zeit des Angebots festgelegt. Als Einheit wird Langmuir (L) verwendet:

1 L =  $10^{-6}$  torr·s =  $1,33 \cdot 10^{-6}$  mbar·s.

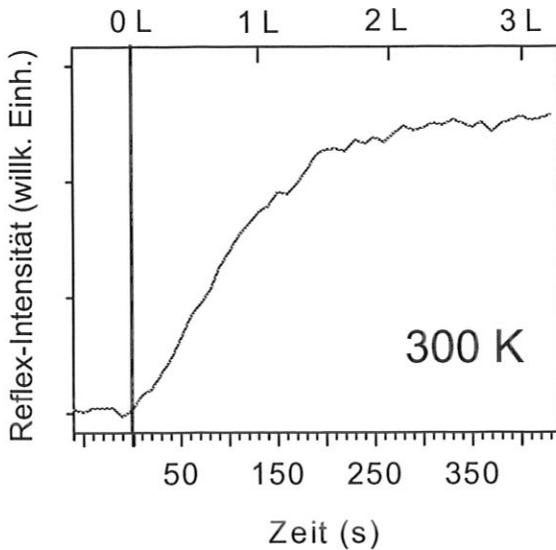


Abbildung 13: Intensität des  $(\frac{1}{2}, 1)$  Überstrukturreflexes der Sauerstoffüberstruktur während der Adsorption bei 300 K.

„verschwindet“ mit der Zeit von der Oberfläche. Dies zeigen die Ionenstreuemessungen in Abbildung 14: Das Verhältnis von Sauerstoff- zu Palladium-Signal nimmt linear mit der Zeit ab, bei 400 K schneller als bei 300 K. Außerdem ist die Geschwindigkeit des Signlrückgangs präparationsabhängig: durch Ausheizen des Kristalls bzw. häufig wiederholte Reinigungszyklen konnte die Verweilzeit des Sauerstoffs an der Oberfläche stark erhöht werden. Die unterschiedliche Verweilzeit des Sauerstoffs bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Präparationsbedingungen zeigt, daß das Verschwinden des Sauerstoffs nicht nur ein Ionenstrahleffekt sein kann. Diese Instabilität von Sauerstoff wird in der Literatur auch für  $O_2/Pd(110)$  erwähnt (Niehus und Achete, 1996; Yagi et al., 1993). Mögliche Gründe für das „Verschwinden“ von Sauerstoff sind:

- Diffusion des Sauerstoffs in die Oberfläche: Weissmann-Wenocur et al. (1983) konnten zeigen, daß bei Raumtemperatur der Sauerstoff im Wesentlichen auf der Oberfläche adsorbiert. Bei höherer Temperatur, höherer Defektdichte oder großem Angebot ( $\approx 100 L$ ) werden jedoch in zunehmenden Maße auch weitere Bindungsplätze in bzw. unter der Oberfläche besetzt. Ein Palladiumoxid wird jedoch bei Drücken unter  $10^{-5}$  mbar nicht gebildet. Heras et al. (1990) fand, daß auf einer defektreichen Oberfläche<sup>8</sup> der Sauerstoff bei Temperaturen über 400 K und Drücken von  $10^{-7}$  mbar bis  $10^{-8}$  mbar unterhalb der Oberfläche eingebaut wird. Voogt et al. (1997) gibt dafür bei Pd(111) eine untere Grenze von 470 K und Drücke größer als  $10^{-6}$  mbar an, außerdem ist bei ihm die Diffusion des Sauerstoffs auf die Oberflächenlagen beschränkt.

Diffusion in die Tiefe kann daher bei 400 K sehr wohl eine Rolle spielen, bei 300 K ist sie aber eher unwahrscheinlich. Die Verlängerung der Aufenthaltsdauer von  $O_2$  bei besserer Präparation wäre dann auf eine Verringerung der Defektkonzentration zurückzuführen und die Verlängerung bei niedrigerer Temperatur auf eine

<sup>8</sup>Ein dünner, polykristalliner Pd-Film mit starker (111)-Textur, Achse senkrecht zur Oberfläche.

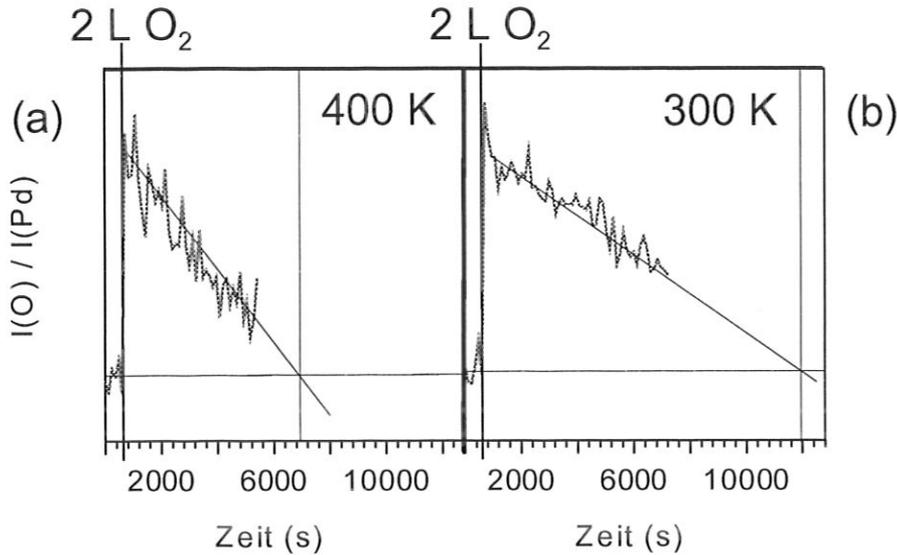


Abbildung 14: Stabilität der Sauerstoffbedeckung mit Ionenstreuung. He-Ionen mit  $1 \text{ keV}$ ,  $\vartheta=165^\circ$ ,  $\psi=90^\circ$ ,  $\phi=0^\circ$ .

$I(O)$ : Intensität bei  $350 \text{ eV}$  (Sauerstoff),  $I(Pd)$ : Intensität bei  $830 \text{ eV}$  (Palladium).

geringere Mobilität des Sauerstoffs.

- Reaktion mit  $\text{H}_2$ : Das Maximum der Desorption von  $\text{H}_2\text{O}$  wurde in TDS-Experimenten bei  $290 \text{ K}$  festgestellt. Daher könnte auf der Oberfläche adsorbierter Sauerstoff mit aus dem Vakuum eingefangenen oder aus dem Volumen herausdiffundiertem  $\text{H}_2$  reagieren und als Wasser desorbieren. Für diesen Mechanismus spricht auch folgende Beobachtung: Schaltet man den Titan-Verdampfer ein, so wird im Massenspektrometer eine starke Erhöhung des  $\text{H}_2$ -Partialdruckes beobachtet. Gleichzeitig verschwindet das Ionenstreusignal von auf der Probe adsorbiertem Sauerstoff völlig. Ein weiterer Hinweis geben die TDS-Messungen in Abbildung 8b: mit zunehmender Temperatur steigt der Partialdruck von  $\text{H}_2\text{O}$  vor der Probe an und nimmt dann, sobald der Sauerstoff desorbiert, wieder ab. Das könnte daher kommen, daß mit zunehmender Temperatur der Wasserstoff in der Probe mobiler wird, mehr an die Oberfläche gelangt und mit dem dort vorhandenen Sauerstoff zu Wasser reagiert und desorbiert.

Die bei höherer Temperatur höhere Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{H}_2$  aus dem Inneren des Palladiumkristalls an die Oberfläche würde auch die in Abbildung 14 beobachtete schnellere Abnahme des Sauerstoffsignals bei  $400 \text{ K}$  im Vergleich zu  $300 \text{ K}$  erklären. Durch langes Ausheizen der Probe wird deren Wasserstoffgehalt verringert, was die erhöhte Sauerstoffverweilzeit nach vielen Präparationszyklen erklärt.

Beim Aufdampfen von Pd-Submonolagenbedeckungen betrug die Zeit zwischen Sauerstoffangebot und Ende der Deposition ca.  $5 \text{ min}$ . Während dieser Zeit verschwin-

den schlimmstenfalls einige Prozent des Sauerstoffs, hier kann also dieser Effekt vernachlässigt werden. Bei den Filmen mit höherer Bedeckung (5 ML, Aufdampfzeit 20 min) wurde mit  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar Sauerstoff-Hintergrunddruck gearbeitet, um die Bedeckung in Sättigung zu halten.

## 4.2 Position des Sauerstoffs

Bei den palladiumähnlichen Metallen Platin (*Mortensen et al., 1989; Materer et al., 1995*) und Nickel (*Haase et al., 1992*) bildet Sauerstoff ebenfalls eine  $p(2 \times 2)$ -Struktur. Bei diesen Metallen wurde auch die genaue Lage der Sauerstoffatome bestimmt: Sauerstoff adsorbiert auf einem dreifach koordinierten fcc-Platz<sup>9</sup>. Bei Palladium ist die genaue Position bisher nicht bekannt (*de Meijere et al., 1993*). Als hochsymmetrische Adsorptionsplätze kommen nur vier Plätze in Frage (Abb. 15 II): ein einfach koordinierter terminaler („on-top“) Platz, der zweifach koordinierte Brückenplatz sowie die dreifach koordinierten fcc und hcp Muldenplätze. Zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes bietet sich die Ionenstreuung (ICISS) an.

In Abbildung 15 I sind ICISS-Diagramme der unbedeckten Oberfläche längs (a) der  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung und (b) der  $[11\bar{2}]$ -Richtung (entspricht der entgegengesetzten Richtung) gezeigt. (a') und (b') zeigen die entsprechenden Diagramme der mit 4,5 L Sauerstoff bei 300 K bedeckten Oberfläche. In allen Diagrammen ist die Intensität der an Palladium rückgestreuten Heliumionen aufgetragen. Während Diagramme (a) und (b) für Einfallswinkel, bei denen man nur auf die oberste Lage sensitiv ist (bis ca.  $50^\circ$ ), fast identisch sind, unterscheiden sich (a') und (b') deutlich. Das bedeutet, daß der Sauerstoff bei Einschub längs  $[2\bar{1}\bar{1}]$  relativ zu Palladium anders liegt, als bei Einschub längs  $[11\bar{2}]$ . Der terminale und der Brückenplatz können damit ausgeschlossen werden.

Für Einfallswinkel zwischen  $25^\circ$  und  $50^\circ$  liegt die Intensität von (b') deutlich niedriger als bei (a'). Dies bedeutet, daß Sauerstoff in diesem Winkelbereich die Palladiumatome der ersten Lage entlang  $[11\bar{2}]$  abschattet, während dies entlang  $[2\bar{1}\bar{1}]$  weniger der Fall ist. Dies wiederum heißt, daß die Sauerstoffatome entlang  $[11\bar{2}]$  näher am streuenden Palladiumatom sitzen als entlang  $[2\bar{1}\bar{1}]$ : Das Sauerstoffatom sitzt folglich auf einem hcp-ähnlichen dreifachen Muldenplatz. Aufgrund des Fehlens einer deutlichen Fokussierungsüberhöhung für die Abschattung der Palladiumatome der ersten Lage lassen sich allerdings die kritischen Winkel nicht genau bestimmen, so daß eine quantitative Vermessung der Atomabstände nicht möglich ist.

<sup>9</sup>Bei einem „fcc-Platz“ befindet sich ein Substratom der dritten Lage unter dem adsorbierten Sauerstoffatom. Im Gegensatz dazu befindet sich bei einem ebenfalls dreifach koordinierten „hcp-Platz“-Platz ein Substratom der zweiten Lage unter dem adsorbierten Atom.

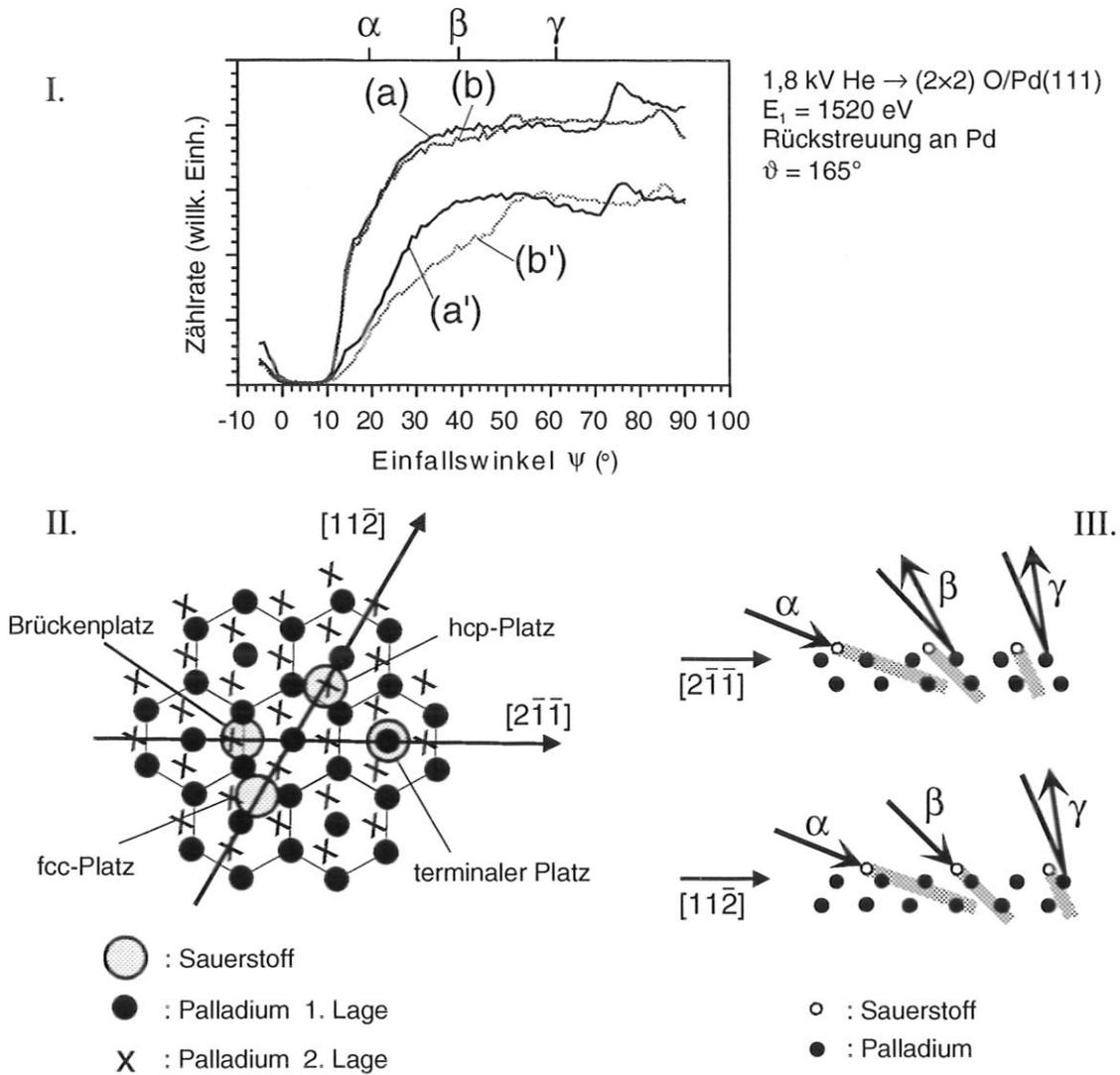


Abbildung 15:

I. ICISS-Spektrum von (2 x 2)O/Pd(111). Einfall der He-Ionen längs  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung bei (a) sauberer, (a') mit 4,5 L Sauerstoff bedeckter Oberfläche. Einfall der He-Ionen längs  $[11\bar{2}]$ -Richtung bei (b) sauberer, (b') mit 4,5 L Sauerstoff bedeckter Oberfläche. Sauerstoff wurde bei 300 K adsorbiert. Die Messung erfolgte bei  $T \leq 230$  K.

II. Mögliche hochsymmetrische Adsorptionsplätze des Sauerstoffs auf einer fcc-Oberfläche.

III. Situation bei verschiedenen Einfallswinkeln, falls Sauerstoff auf einem hcp-Platz sitzt. Der von den Sauerstoffatomen abgeschattete Bereich ist grau hinterlegt.

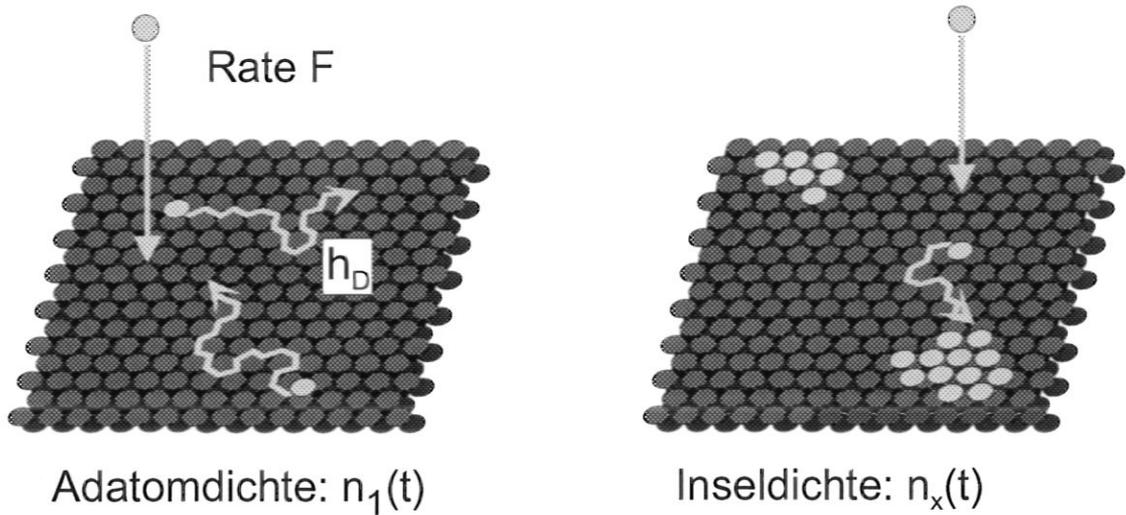


Abbildung 16: Schematisches Bild zur Situation beim Aufdampfen während einer Submonolagen-Bedeckung.

## 5 Anfangsstadium des Wachstums

### 5.1 Nukleationstheorie

In Abbildung 16 ist die Situation auf der Oberfläche zu Beginn des Wachstums schematisch gezeigt: Einzelne Adatome werden mit einer Rate  $F$  auf der Oberfläche deponiert, und hüpfen dort von einem Bindungsplatz zum nächsten mit einer Rate  $h_D$ . Ist  $h_D$  groß im Vergleich zu  $F$  ( $h_D/F > 10^5$ ), so ist die Adatomdichte gering ( $< 10^{-3}$  Atome/Platz). Die Bewegung der Adatome erfolgt dann praktisch unabhängig voneinander und kann durch einen „Random Walk“ beschrieben werden (Brune, 1998). Mit der Zeit  $t$  baut sich eine Adatomdichte  $n_1(t)$  auf, und die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Atome aufeinander treffen nimmt zu. Bei diesen Treffen entstehen stabile Inseln mit der Dichte  $n_x(t)$ . Allerdings können unter Umständen kleinere Inseln während des Aufdampfens wieder zerfallen. Die größten Inseln, die noch zerfallen können, haben die sogenannte *kritische Inselgröße*  $i$ , eine Insel mit  $i+1$  Atomen ist somit die kleinste stabile Insel und wird in  $n_x$  gezählt.

Die Inseldichte wächst, bis die Entfernung zwischen den Inseln so gering wird, daß die Wahrscheinlichkeit für ein Atom-Atom-Treffen im Vergleich zum Atom-Insel-Treffen verschwindend gering ist. Die Inseldichte geht in Sättigung. Da eine Insel als „Senke“ für die Adatome wirkt, nimmt um die Insel herum die Adatomdichte ab, es bildet sich eine *Verarmungszone*. Die Inseldichte geht also dann in Sättigung, wenn die Verarmungszone benachbarter Inseln sich überlappen.

Dieses Verhalten läßt sich auf verschiedene Arten mathematisch beschreiben, eine Übersicht gab vor kurzem Brune (1998). Tiefer gehende Informationen finden sich in den Büchern von Lewis und Anderson (1978) sowie Barabási und Stanley (1995) oder bei

Venables et al. (1984). Um das grundsätzliche Verhalten zu verstehen, möchte ich hier ein einfaches Modell mit Ratengleichungen vorstellen.

Die Hüpfate der Adatome von einem Bindungsplatz zum nächsten läßt sich schreiben als  $h_D = \nu_D \cdot e^{-\frac{E_D}{kT}}$ , wobei  $E_D$  die Potentialbarriere zwischen den Bindungsplätzen ist, und  $\nu_D$  als eine Versuchsfrequenz interpretiert werden kann. Wählt man die Gitterkonstante (Sprungweite) als Einheit der Länge, so ist die aus der Random-Walk Theorie abgeleitete Diffusionskonstante  $D$  im Falle einer Diffusion in zwei Dimensionen über  $D = \frac{1}{4}h_D$  mit der Hüpfate  $h_D$  verknüpft. Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall, daß nur einzelne Atome beweglich sind und bereits Inseln mit zwei Atomen (Dimere) auf der Zeitskala des Experiments nicht mehr zerfallen („ $i = 1$ “). Dann sind in den Ratengleichungen folgende Terme zu berücksichtigen:

**Rate neuer Adatome:** Aufdampftrate  $F$ .

**Rate für Atom-Atom-Treffen:** Proportional zur Anzahl der pro Zeiteinheit von allen Atomen abgesuchten Plätze ( $\propto D \cdot n_1$ ) und der Wahrscheinlichkeit, daß an einem bestimmten Platz ein Atom zu finden ist ( $n_1$ ). Der Proportionalitätsfaktor  $\sigma_1$  heißt *Einfangfaktor*.

**Rate für Atom-Insel-Treffen:** Proportional zur Anzahl der pro Zeiteinheit von allen Atomen abgesuchten Plätze ( $D \cdot n_1$ ) und der Wahrscheinlichkeit, daß an einem bestimmten Platz eine Insel zu finden ist ( $n_x$ ). Im Einfangfaktor  $\sigma_x$  versteckt sich die Änderung der Atomdichte in der Umgebung der Insel durch die Verarmungszone und die Anzahl der möglichen Bindungspositionen an der Insel. Der Einfangfaktor ist daher abhängig von der Inselgröße.

Bei einer exakteren Analyse treten zusätzlich logarithmische Terme auf, die jedoch für  $h_D/F \gg 1$  klein sind und deshalb weggelassen werden können. Wir setzen  $\sigma_1$  und  $\sigma_x$  als konstant an, d.h. die Inselgröße wird als vernachlässigbar klein und damit konstant angenommen. Daher werden auch Ereignisse, bei denen ein Atom direkt bei - oder auf - einer Insel auftritt, vernachlässigt. Berücksichtigt man noch, daß bei einem Treffen zweier Atome *eine* Insel entsteht, aber *zwei* Adatome verschwinden, erhält man:

$$\begin{aligned} \text{I. } \frac{dn_1}{dt} &= F - 2\sigma_1 D n_1^2 - \sigma_x D n_1 n_x \\ \text{II. } \frac{dn_x}{dt} &= \sigma_1 D n_1^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Bereits nach kurzer Zeit befindet sich die Oberfläche im dynamischen Gleichgewicht, d.h.  $n_1 = \text{konstant}$ ,  $\frac{dn_1}{dt} = 0$ .  $n_x$  wächst aber ständig, so daß sehr bald  $n_1 \ll n_x$  gilt und der zweite Term der rechten Seite in Gl. I gegenüber dem dritten Term vernachlässigt werden kann. Nullsetzen von Gl. I, auflösen nach  $n_1$ , einsetzen in Gl. II und Einführung der Bedeckung  $\Theta = F \cdot t$  liefert:

$$\frac{dn_x}{d\Theta} = \sigma_1 \frac{F}{D} \left( \frac{1}{\sigma_x n_x} \right)^2 \quad (3)$$

Mit der Anfangsbedingung  $n_x(\Theta = 0) = 0$  ergibt sich durch Integration:

$$\begin{aligned} n_x &= \left( \frac{3\Theta\sigma_1}{\sigma_x^2} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left( \frac{F}{D} \right)^{\frac{1}{3}} \\ &= \eta(\Theta) \cdot \left( \frac{F}{\frac{1}{4}\nu_D} \right)^\chi \cdot e^{\frac{\chi E}{kT}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{mit : } \chi = \frac{1}{3}, \quad E = E_D$$

Gleichung 4 gibt an, wie die Inseldichte  $n_x$  von den Aufdampfbedingungen (Rate  $F$ , Temperatur  $T$ ) und den Materialparametern (Vorfaktor  $\nu_D$ , Diffusionsbarriere  $E_D$ ) abhängt. Andererseits kann Gleichung 4 auch benützt werden, um durch Messung der Inseldichte  $n_x$  (z.B. mit einem RTM) als Funktion der Temperatur die Diffusionsbarriere  $E_D$  und – vorausgesetzt man kennt  $\eta$  – auch den Vorfaktor  $\nu_D$  zu bestimmen. Dieses Verfahren wird in Kapitel 5.5 angewendet werden.

*Brune (1998)* verglich Gl. 4 mit verschiedenen aufwendigeren Ratentheorien und mit Simulationen. Er kam zu dem Schluß, daß dieses, auf einfache Weise hergeleitete, Skalierungsgesetz sehr gut mit den aufwendigeren theoretischen Rechnungen übereinstimmt (Abweichung kleiner 5 %). Es stellt sich zudem heraus, daß zu Beginn des Wachstums  $\sigma_1 \approx 3$  ist und nur wenig von der momentanen Bedeckung abhängt.  $\sigma_x$  hängt im Wesentlichen nur von der momentanen Bedeckung ab. *Venables et al. (1984)* haben in ihrer Abbildung 6(c)  $\eta(\Theta)$  berechnet: für die von uns verwendete Bedeckung von 0,08 ML ergibt sich  $\eta \approx 0,25$ .

Erweitert man die Ratentheorie auf den Fall, daß Inseln zerfallen oder sich bewegen können, so gewinnt man wieder eine Skalierungsfunktion der Form

$$n_x \propto F^\chi \cdot e^{\frac{\chi E}{kT}} \quad (5)$$

jedoch mit anderen Skalierungsexponenten  $\chi$  und einer „effektiven“ Energie  $E$  (*Villain et al., 1992*). Tritt der Zerfall von Inseln bis zu einer Größe  $i$  auf, so gilt

$$\chi = \frac{i}{i+2}, \quad E = E_D + E_i/i$$

( $E_D$ : Diffusionsbarriere für Monomere,  $E_i$ : Bindungsenergie des kritischen Clusters). Ist dagegen Clusterdiffusion bis zu einer Größe von  $i^*$  Atomen von entscheidender Bedeutung, so folgt

$$\chi = \frac{i^*}{1+2i^*}, \quad E = \frac{1}{i^*} \left( E_D + \sum_{j^*=2}^{i^*} E_{j^*} \right)$$

( $E_{j^*}$ : Barriere für Diffusion von Clustern der Größe  $j^*$ ). Man erkennt, daß durch die Abhängigkeit der Inseldichte von der Aufdampfrate  $F$  der Skalierungsexponent  $\chi$  bestimmt und damit Auskunft über den Nukleationsmechanismus gewonnen werden kann.

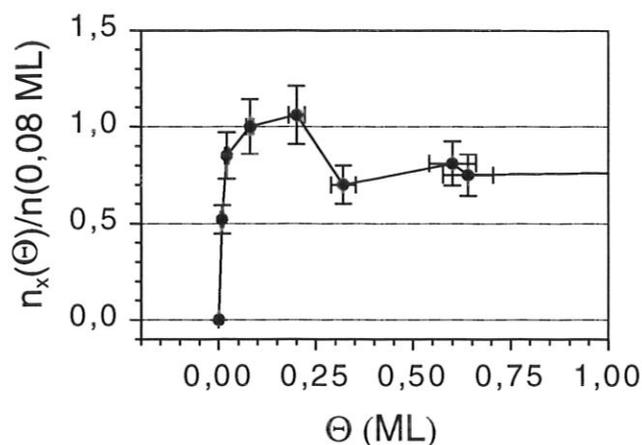


Abbildung 17: Änderung der Inseldichte mit der Bedeckung.  $T = 300 \text{ K}$ ,  $F = 0,004 \text{ ML/s}$ .

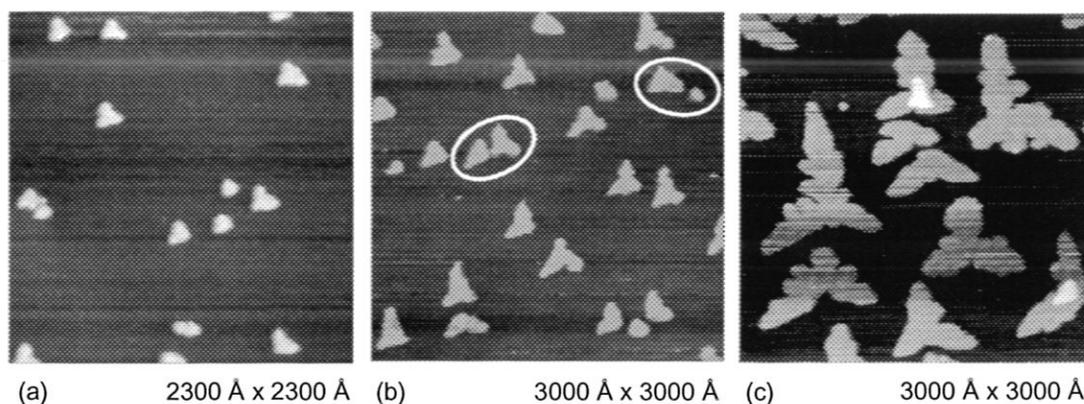


Abbildung 18: Änderung der Inseldichte mit der Bedeckung. (a) bei 0,02 ML, (b) bei 0,08 ML, (c) bei 0,3 ML, jeweils aufgedampft bei 300 K mit 0,004 ML/s.

## 5.2 Variation der Bedeckung

Experimentell ist die Messung der Inseldichte am einfachsten, wenn sie in Sättigung ist, da dann kleine Fehler in der Bedeckung nur geringe Auswirkungen auf die Inseldichte haben. Andererseits sollte die Bedeckung möglichst klein sein, um Effekte der endlichen Inselgröße (Zusammenwachsen von Inseln, direktes Auftreffen von Atomen aus der Gasphase auf bereits gebildete Inseln) zu minimieren. Abbildung 17 zeigt die Inseldichte als Funktion der Bedeckung  $\Theta$  bei einer Aufdampftemperatur von 300 K und einer Aufdampftrate von 0,004 ML/s. Zu Beginn erfolgt ein steiler Anstieg. Bei  $\Theta \approx 0,08 \text{ ML}$  ist die Sättigung erreicht, weshalb diese Bedeckung für die weiteren Experimente in den Kapiteln 5 und 6 gewählt wurde.

Bei Bedeckungen über 0,25 ML ist die Inseldichte gegenüber dem Maximalwert reduziert. Offensichtlich ist bereits bei dieser Bedeckung ein Teil der Inseln zusammengewachsen. Dieses Zusammenwachsen kündigt sich bereits bei kleineren Bedeckungen an: In Abbildung 18b ( $\Theta = 0,08 \text{ ML}$ ) stehen bereits einige Inseln (eingekreist) kurz vor der Koaleszenz.

Bei noch höheren Bedeckungen trifft ein Großteil der Atome direkt aus der Gasphase auf bereits gebildete Inseln. Da die Adatome die Inseln mit einer endlichen, mit der Größe der Insel abnehmenden Wahrscheinlichkeit verlassen (vgl. Kap. 8), entstehen dreidimensionale Inseln (Abb. 18c). Lateral wachsen die Inseln dann nur noch wenig und die Inseldichte bleibt nahezu konstant.

Anschließend noch einige Worte zur Bestimmung der Inseldichte und den dabei auftretenden Fehlern:

- Die Bestimmung der Fläche. Durch die Ungenauigkeit der Längenbestimmung durch das RTM (Drift, Creep) beträgt der Fehler 10 %.
- Anzahl der gezählten Inseln: Um den Fehler durch die Zählstatistik unter 10% zu halten, wurden bei jeder Präparation mehr als 100 Inseln gezählt.
- Endliche Terrassengröße: die Stufen am Terrassenrand fangen auftreffende Adatome ein und/oder reflektieren einen Teil davon. Auf alle Fälle ändern sie die Adatomkonzentration in ihrer Umgebung. Zählt man also Inseln auf einer Terrasse, stellt sich die Frage, was die zugehörige effektive Fläche ist und wie die Umgebung der Terrassenstufe zu behandeln ist. Bei hohen Inseldichten ist die Anzahl der Inseln pro Terrasse so hoch, daß man sich erlauben kann nur einen Ausschnitt auszuwerten, der von noch mindestens einer Inselreihe umgeben ist. Bei sehr kleinen Dichten wird folgendes Verfahren verwendet: Es wird eine minimale Fläche abgemessen, die alle Inseln auf der jeweiligen Terrasse enthält und eine maximale Fläche, die gerade noch ganz auf der Terrasse liegt. Der Mittelwert ist dann die verwendete Fläche und die Abweichung zu den Extremen liefert den Fehler. Das ergibt einen Fehler der Inseldichte, der ebenfalls bis zu 10% betragen kann.
- Inseln liegen nur teilweise im abgetasteten Bild. Solche Inseln werden mit einem Faktor  $\frac{1}{2}$  gewichtet.

Generell beträgt der Fehler also mindestens 10 %. Bei sehr geringe Dichten jedoch, wo der Fehler durch endliche Terrassengröße und geringe Inselzahl wichtig wird, kann er bis zu 20 % betragen.

In den Bildern 18a-c ist auch eine Abhängigkeit der Inselnform von der Bedeckung zu erkennen. Dies wird in Kapitel 5.6 näher diskutiert werden.

### 5.3 Ratenvariation

Gemäß Gleichung 4 bzw. 5 läßt sich aus der Abhängigkeit der Inseldichte  $n_x$  von der Aufdampftrate der Skalierungsexponent  $\chi$  bestimmen, der wiederum Auskunft über die bei der Inselnukleation dominierenden Prozesse (Adatomdiffusion, Clusterdiffusion, Clusterzerfall) gibt.

In Abbildung 19 sind in doppelt logarithmischer Darstellung die experimentell ermittelten Inseldichte als Funktion der Aufdampftrate aufgetragen und mit den theoretischen Kurven für  $\chi = \frac{1}{3}$  (Adatomdiffusion dominierend),  $\chi = \frac{2}{5}$  (Dimerdiffusion dominierend)

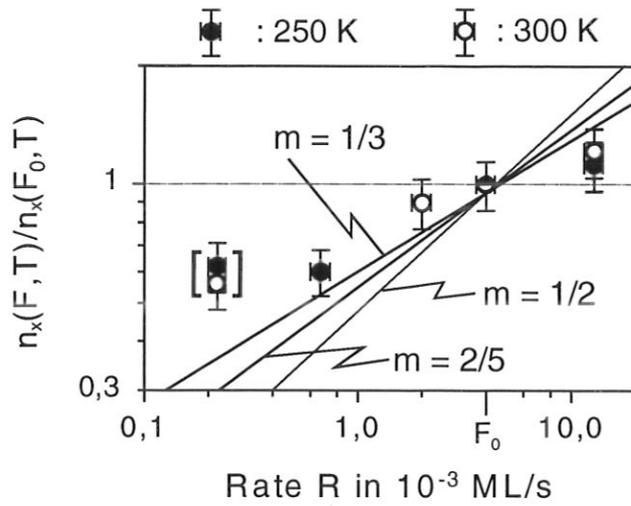


Abbildung 19: Änderung der Inseldichte mit der Aufdampfrate  $F$  bei  $T = 250$  K bzw  $T = 300$  K.

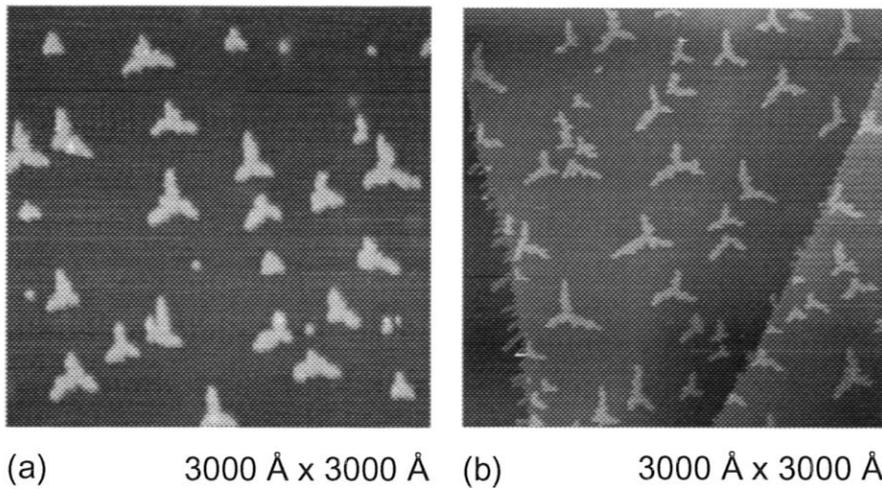


Abbildung 20: Änderung der Inseldichte mit der Aufdampfrate. (a) bei  $0,2 \cdot 10^{-3}$  ML/s, (b) bei  $13 \cdot 10^{-3}$  ML/s, jeweils 0,08 ML aufgedampft bei 250 K.

und  $\chi = \frac{1}{2}$  (Dimerzerfall dominierend) verglichen. Innerhalb der Fehlerbalken der Meßpunkte verläuft nur  $\chi = \frac{1}{3}$ , d.h. das Wachstum wird von der Mobilität der Monomere dominiert. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist jedoch nicht sehr gut. Daher wird im nächsten Abschnitt noch ein zweiter Weg zur Bestimmung des Nukleationsmechanismus besprochen.

Abb. 20 zeigt zwei RTM-Bilder bei gleicher Temperatur und unterschiedlicher Rate. Bei Bild (a), mit niedriger Rate, fällt auf, daß viele sehr kleine Inseln zu sehen sind, während in Bild (b), mit hoher Rate, die Inselgröße eher einheitlich ist. Dies führt zum zweiten Weg, den dominierenden Mechanismus beim Wachstum zu identifizieren: die Ermittlung der Inselgrößenverteilung. Diese Analyse wird im nächsten Kapitel zeigen, daß Bild 20a ein Sonderfall ist, weswegen der zu dieser Rate gehörende Punkt in Abbildung 19 eingeklammert ist.

#### 5.4 Inselgrößenverteilung

Die Inselgrößenverteilung  $n_s$  ist definiert als die Zahl der Inseln mit  $s$  Atomen pro Flächeneinheit. Die gesamte Inseldichte und die Bedeckung  $\Theta$  berechnen sich aus der Inselgrößenverteilung als:

$$n_x = \sum_s n_s \quad \text{und} \quad \Theta = \sum_s s \cdot n_s \quad (6)$$

Die mittlere Inselgröße  $\langle s \rangle$

$$\langle s \rangle = \frac{\sum_s s \cdot n_s}{\sum_s n_s} = \frac{\Theta}{n_x} \quad (7)$$

ist der einzige absolute Größenmaßstab. Daraus folgt, daß – vorausgesetzt der Nukleationsmechanismus bleibt unverändert – die Inselgrößenverteilung für verschiedene Präparationsbedingungen (Temperatur, Aufdampftrate) bzw. verschiedene System (Materialien, Oberflächensymmetrie) durch Normierung der Inselgrößen  $s$  auf die mittlere Inselgröße  $\langle s \rangle$  einer universellen Verteilungsfunktion folgen sollen (Amar et al., 1994):

$$n_s = A \cdot g\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right) \quad (8)$$

Mit Gleichung 6 gilt dann:

$$n_x = \sum_s n_s = A \cdot \langle s \rangle \int_0^\infty g(u) du \quad (9)$$

Normiert man das Integral über die universelle Verteilungsfunktion auf eins, erhält man durch Vergleich mit Gleichung 7 und 9 ein  $A = n_x / \langle s \rangle = \Theta / \langle s \rangle^2$  und:

$$g\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right) = \langle s \rangle \cdot \frac{n_s}{n_x} \quad (10)$$

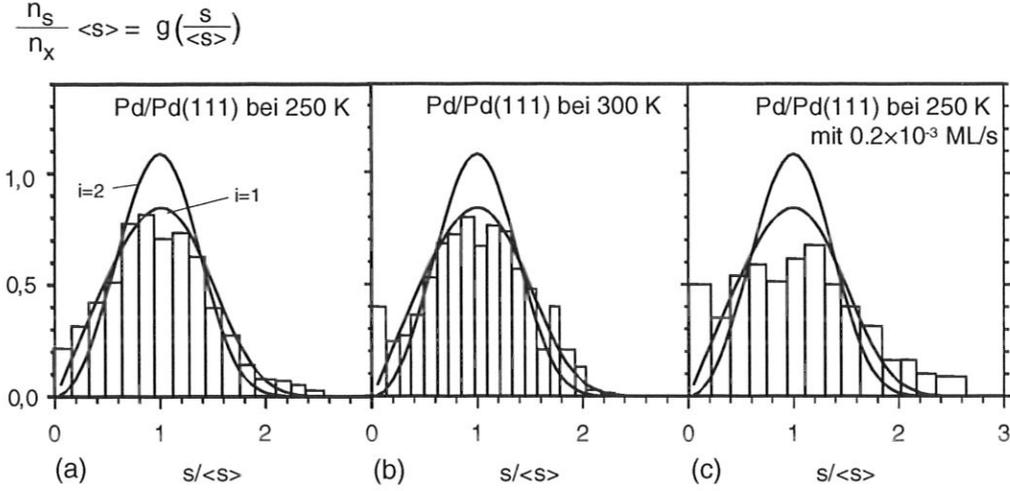


Abbildung 21: Normierte Inselgrößenverteilungen für Pd/Pd(111) (a) bei 250 K,  $F = 0,004 \text{ ML/s}$ , (b) 300 K,  $F = 0,004 \text{ ML/s}$  und (c) bei 300 K mit  $F = 0,0002 \text{ ML/s}$ .

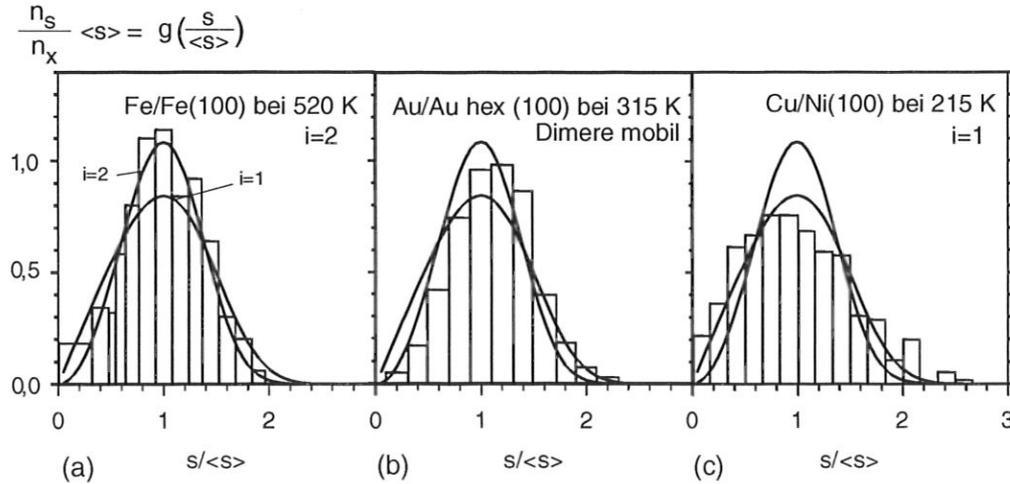


Abbildung 22: Normierte Inselgrößenverteilungen von in der Literatur beschriebenen Experimenten.

- (a): Gemessen von *Stroscio und Pierce (1994)*, zitiert nach *Amar und Family (1995)*.
- (b): Gemessen von *Günther et al. (1994)*, zitiert nach *Bartelt et al. (1996)*.
- (c): Gemessen von *Müller et al. (1996)*, zitiert nach *Brune (1998)*.

Wie bereits erwähnt, ist die Funktion  $g$  unabhängig von Diffusionskonstante, Kristallsymmetrie, Aufdampftrate oder Temperatur, aber sehr wohl abhängig vom Nukleationsmechanismus. *Amar und Family (1995)* haben diese Funktion über Monte-Carlo-Simulationen mit verschiedenen Bedeckungen und Aufdampfraten bestimmt und fanden eine empirische Formel für die Skalierungsfunktion  $g$  bei kritischer Inselgröße  $i$ :

$$g_i(u) = C_i u^i e^{-ia_i u^{1/a_i}} \quad (11)$$

mit:

$$\frac{\Gamma[(i+2)a_i]}{\Gamma[(i+1)a_i]} = (ia_i)^{a_i} \quad \text{und} \quad C_i = \frac{(ia_i)^{(i+1)a_i}}{a_i \Gamma[(i+1)a_i]} \quad (12)$$

Das ergibt:

$$\begin{aligned} i = 1 & : a_1 = 0,2714998, \quad C_1 = 1,109098 \\ i = 2 & : a_2 = 0,2975845, \quad C_2 = 1,967770 \end{aligned} \quad (13)$$

Diese Kurven sind in den Abbildungen 21 und 22 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Als Histogramme sind die gemessenen Inselgrößenverteilungen eingezeichnet. Die Messungen für Palladium in Abb. 21a und b stimmen sehr gut mit den erwarteten Verteilungen für eine kritische Inselgröße  $i = 1$  überein.

Weitere Beispiele aus der Literatur sind in Abbildung 22 aufgeführt. Sie zeigen, wie sich die Skalierungsfunktion mit dem dominierendem Nukleationsmechanismus ändert. Die Fälle  $i = 1$  bzw. 2 (Abb. 22a,c) werden dabei von Gl. 11 gut beschrieben. Spielt Dimerbeweglichkeit eine Rolle, verändert sich ebenfalls die Skalierungsfunktion: im Vergleich zu  $i = 1$  wird sie schmaler, das Maximum wird höher und verschiebt sich etwas nach rechts. Dieser Effekt wurde bereits von *Zinsmeister (1969)* durch die Analyse von Ratengleichungen bemerkt. Allerdings liefern Ratengleichungen keine der Realität entsprechende Inselgrößenverteilungen. *Bartelt et al. (1996)* analysierten mit Monte-Carlo-Simulationen den Nukleationsprozeß unter Berücksichtigung von Dimermobilität. Sie fanden ebenfalls ein Aufsteilen und eine Verschiebung des Maximums der Skalierungsfunktion mit Zunahme der Dimerbeweglichkeit. Ihre Simulationen verwenden jedoch Punktinseln und berücksichtigen deshalb die endliche Inselgröße nicht. Sie liefern daher ebenfalls keine realistische Skalierungsfunktionen, bestätigen aber den Trend.

Zusammenfassend kann also aus Abbildung 21a und b gefolgert werden, daß für Pd/Pd(111) und  $T \leq 300$  K Dimere (und größere Cluster) während des Aufdampfens stabil und unbeweglich sind. Gleichung 4 kann angewendet werden und aus der Abhängigkeit der Inseldichte von der Temperatur kann die Diffusionsbarriere  $E_D$  bestimmt werden.

Abbildung 21c zeigt die Skalierungsfunktion bei der in Abbildung 19 eingeklammerten Aufdampftrate. Die Verteilung ist deutlich flacher. Die in Abbildung 20a festgestellte große Anzahl kleiner Inseln spiegelt sich auch in der Inselgrößenverteilung wieder. Dies bedeutet, daß sich der Nukleationsmechanismus geändert hat. Offensichtlich sind auch noch gegen Ende der Aufdampfzeit neue Inseln entstanden, die dann nur noch wenig Zeit hatten, lateral zu wachsen. Eine mögliche Erklärung für die „späte“ Nukleation ist

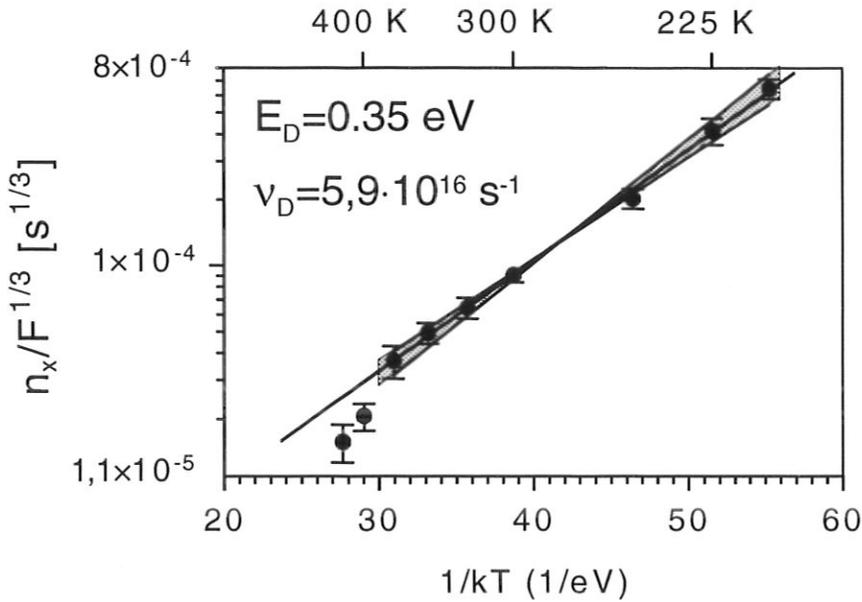


Abbildung 23: Änderung der Inseldichte mit der Depositionstemperatur bei unbedeckter Oberfläche. Beste Anpassung für  $E_D = 0,35 \pm 0,04 \text{ eV}$ ,  $\nu_D = 6 \cdot 10^{16 \pm 0,6} \text{ s}^{-1}$ .

die um einen Faktor 20 längere Aufdampfzeit. Dadurch kommen mehr Verunreinigungen auf die Oberfläche, die dann zu Nukleationszentren von neuen Inseln werden. Eine andere Erklärungsmöglichkeit sind Fluktuationen der Verdampferate. Der im Verdampfer integrierte Flußmonitor zeigt gelegentliche, kurzzeitige Schwankungen der Aufdampfrate. Während bei hohen Verdampfungsraten diese Schwankungen vernachlässigt werden können, sind sie bei niedrigen Verdampfungsraten vergleichbar mit der „Sollaufdampfrate“. Eine plötzliche Erhöhung der Aufdampfrate führt aber zu einer Erhöhung der Adatomdichte und damit der Nukleationswahrscheinlichkeit von neuen Inseln. Die Analyse der Inselgrößenverteilung führt letztlich zu der Ausklammerung der Experimente mit diesen niedrigen Raten in Abbildung 19.

## 5.5 Temperaturvariation

In den beiden vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß für Temperaturen von 300 K (und darunter) bereits Dimere örtlich und zeitlich stabil sind. Die Annahmen für die Herleitung von Gleichung 4 sind also erfüllt, so daß diese Gleichung verwendet werden kann, um aus der Temperaturabhängigkeit der Inseldichte die Diffusionsparameter für Pd/Pd(111) zu bestimmen.

In Abbildung 23 ist halblogarithmisch die (auf den Aufdampffluß normierte) Inseldichte  $n_x$  gegen  $1/kT$  aufgetragen. Im Temperaturbereich von 210 K bis 375 K ergibt sich der erwartete lineare Zusammenhang, bei höheren Temperaturen knickt die Kurve nach unten ab. Das ist ein Hinweis darauf, daß bei diesen Temperaturen die Annahme „Dimere

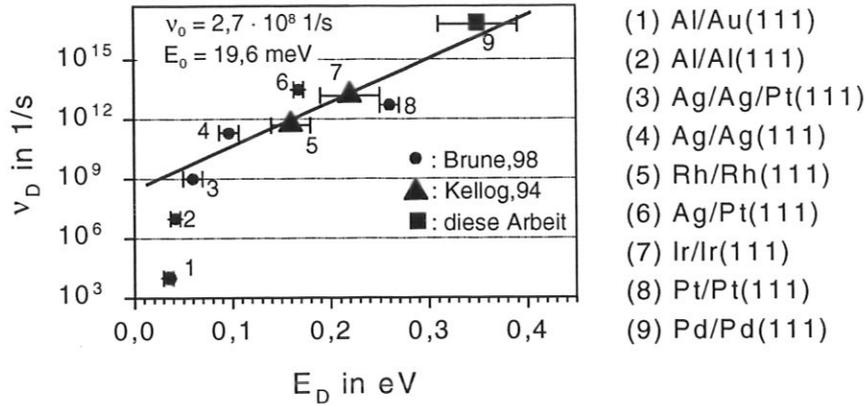


Abbildung 24: Zusammenhang zwischen Präexponentiellen Faktoren  $\nu_D$  und Energiebarrieren  $E_D$  für die Diffusion auf (111)-Oberflächen, gemessen mit RTM (Brune, 1998) bzw. mit FIM (Kellog, 1994).

stabil und unbeweglich“ nicht mehr erfüllt ist. Vermutlich wird die Dimermobilität zum bestimmenden Faktor in den Ratengleichungen (Kyuno *et al.*, 1998). Bei Temperaturen über 420 K wurde der Inselabstand vergleichbar mit der Terrassenbreite, so daß eine Bestimmung der Inseldichte nicht mehr möglich war.

Zur Bestimmung von  $E_D$  wurde eine Gerade an die Messpunkte im Bereich von 210 K bis 375 K angepaßt. Die Steigung liefert eine Diffusionsbarriere  $E_D = 0,35 \pm 0,04 \text{ eV}$ , der y-Achsenabschnitt liefert mit  $\eta = 0,25$  einen Vorfaktor von  $\nu_D = 6 \cdot 10^{16 \pm 0,6} \text{ s}^{-1}$ .

Der Wert für der Vorfaktor erscheint zunächst überraschend hoch. Üblicherweise erwartet man einen Vorfaktor in der Größenordnung von typischen Phononenfrequenzen,  $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Wie sich experimentell zeigt, sind jedoch starke Abweichungen vom „kanonischen Wert“ von  $5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  zu finden, die einem allgemeinen Trend folgen: bei niedrigen Diffusionsbarrieren sind die Vorfaktoren kleiner, bei hohen Diffusionsbarrieren größer. Dies zeigt Abbildung 24, wo die Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors  $\nu_D$  von der Diffusionsbarriere  $E_D$  für Adatomdiffusion auf verschiedenen fcc(111)-Oberflächen dargestellt ist. Das beobachtete Verhalten ist unter dem Stichwort „Kompensationsgesetz“ bekannt und wird in vielen Bereichen der Physik, Chemie und Biologie gefunden (Zitate in Boisvert *et al.* (1995), Yelon *et al.* (1992) oder Yelon und Movaghar (1997)). Ein empirisches Gesetz wurde bereits von Meyer und Neldel (1937) veröffentlicht:  $\nu = \nu_0 \exp(E/E_0)$ . Es verbindet den Vorfaktor  $\nu$  und die Energiebarriere  $E$  eines thermisch aktivierten Prozesses. In der Auftragung von Abbildung 24 ergäbe dieses Gesetz eine Gerade. Dies ist dort für größere Energien auch annähernd der Fall, mit  $E_0 = 19,6 \text{ meV}$ . Dies liegt im Bereich der für chemische Reaktionen typischen Werte von 10 – 160 meV (Yelon *et al.*, 1992).

Eine Begründung für die Abweichung bei niedriger Energie liefern Yelon und Movaghar (1990): Ein Kompensationsgesetz tritt nach ihren Rechnungen dann auf, wenn die mit thermischer Aktivierung zu überwindende Barriere viel größer ist als die maximale Ener-

	Schmelztemperatur <sup>1</sup>	Bindungsenthalpie <sup>1</sup>	Diffusionsbarriere	Theorie <sup>2</sup>	Theorie <sup>3</sup>	Theorie <sup>4</sup>
Ni	1726 K	4,44 eV/kT	0,33 eV <sup>5</sup>	0,036 eV	0,068 eV	
Pd	1825 K	3,89 eV/kT	0,35 eV	0,034 eV	0,104 eV	
Pt	2045 K	5,84 eV/kT	0,26 eV <sup>5</sup>	0,048 eV	0,159 eV	0,29 - 0,33 eV

Tabelle 1: Vergleich der experimentell bestimmten Diffusionsbarrieren mit Theorie und charakteristischen Stoffgrößen.

<sup>1</sup>: aus *Henzler et al. (1994)*

<sup>2</sup>: „effective medium theory“ von *Li und DePristo (1996)*

<sup>3</sup>: „effective medium theory“ von *Stoltze (1994)*

<sup>4</sup>: „ab initio“ von *Feibelmann (1998)* und *Boisvert et al. (1998)*

<sup>5</sup>: aus *Kellog (1994)*, *Michely (1996)*

25 meV. Das erklärt, daß die Meßwerte bei niedrigen Energien vom linearen Zusammenhang abweichen.

Palladium steht im Periodensystem unter Nickel und oberhalb von Platin. Für (111)-Oberflächen beider Metalle wurden mit FIM-Messungen die Selbstdiffusion untersucht (*Kellog, 1994*):  $E_D(\text{Ni}) \approx 0,33$  eV und  $E_D(\text{Pt}) = 0,25$  eV. Der Wert für Nickel wurde dabei nur ungefähr über die Einsatztemperatur der Diffusion abgeschätzt. Für Pt(111) gibt es zusätzlich RTM-Messungen, ähnlich den hier gezeigten, von der Einsatztemperatur der Diffusion bei 110 K bis 265 K (*Michely, 1996*). Sie bestätigen den Wert für die Diffusionsbarriere von  $E_D = 0,26 \pm 0,02$  eV.

Im Allgemeinen nimmt man an, daß sich in einfachster Näherung die Diffusionsbarrieren wie die Schmelztemperaturen bzw. die Bindungsenthalpien verhalten sollen. Wie Tabelle 1 zeigt, wird ein solches Skalierungsverhalten jedoch nicht beobachtet. Platin, das die höchste Schmelztemperatur und die höchste Bindungsenthalpie besitzt, zeigt die niedrigste Diffusionsbarriere, während Palladium die geringste Bindungsenthalpie aber die höchste Diffusionsbarriere hat. In den Spalten 5 und 6 von Tabelle 1 sind mit „effective medium theory“ berechnete Diffusionsbarrieren zitiert. Die Werte von *Li und DePristo (1996)* folgen dabei dem Trend der Bindungsenthalpie, die Werte von *Stoltze (1994)* dem Trend der Schmelztemperaturen. Sowohl die absoluten Werte als auch die Trends in beiden Arbeiten sind jedoch im klaren Widerspruch zu den Experimenten. Im Gegensatz dazu ergeben ab-initio Rechnungen für Pt/Pt(111) realistische Werte der Diffusionsbarriere (0,29 - 0,33 eV). Leider existieren jedoch keine vergleichbaren Rechnungen für Nickel und Palladium.

Zum Schluß dieses Abschnitts noch ein Vergleich mit dem in der Einleitung genannten Modell von *Memmel und Bertel (1995)*. Es besagt, daß bei zwei ansonsten identischen Systemen, das mit dem teilweise besetzten Oberflächenzustand eine geringere Diffusionsbarriere haben soll, als das System mit dem vollständig unbesetzten Oberflächenzustand. Tatsächlich hat Platin (teilweise besetzter Zustand) eine deutlich geringere Barriere als Palladium (unbesetzter Zustand). *Memmel und Bertel (1995)* haben auch die Größe des Effekts abgeschätzt: so sollte sich für Cu(111) die Diffusionsbarriere durch den Oberflächenzustand um ca. 10 % ändern. Der hier gefundene Unterschied zwischen

den Diffusionsbarrieren auf Pd(111) und Pt(111) ist mit 25 % deutlich größer, was jedoch durch die stärkere Besetzung des Pt(111)-Oberflächenzustands im Vergleich zum Cu(111)-Oberflächenzustand erklärt werden kann. Die Messungen stehen somit im Einklang mit dem Modell, einen eindeutigen Beweis für die Richtigkeit liefern sie jedoch nicht.

## 5.6 Kinetisch bedingte Inselform

In Abbildung 25 sind RTM-Bilder für Filmpräparationen bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt (jeweils 0,08 ML bei 0,004 ML/s). Bei niedrigen ( $\leq 350$  K) und hohen Temperaturen ( $\geq 400$  K) sind die Inseln  $\lambda$ -förmig bzw. nahezu dreieckig (mit leichter Y-Form), während sie im dazwischenliegenden Temperaturbereich ungefähr hexagonal sind. Die Inselform ist also abhängig von den Präparationsbedingungen und damit kinetisch bedingt. Die Vorgänge sind dabei ähnlich wie bei der Nukleation und dem Wachstum von Inseln auf der Terrasse, nur sind die Vorgänge um eine Dimension erniedrigt: Die Atome treffen lateral auf die Inseln und bewegen sich entlang des Randes eindimensional um die Insel herum. Trotz der niedrigeren Dimensionalität ist die Situation aber komplizierter als bei der Nukleation auf der Terrasse.

- Die Kanten der Inseln laufen entlang unterschiedlicher Richtungen, man hat Ecken und Kinken. Es gibt also, mikroskopisch gesehen, viele unterschiedliche Bindungsplätze (z.B. 1 bis 5-fach koordiniert) mit unterschiedlichen Bindungsenergien (*Jacobsen et al., 1995; Zhang et al., 1994*). Dies führt zu vielen verschiedenen Diffusionsbarrieren.
- Die Auftreffrate pro Platz ist nicht für alle Plätze gleich. An Spitzen treffen viel mehr Adatome auf als an geraden Kanten („Spitzeneffekt“, *Mullins und Sekerka (1963)* oder *Michely (1996)*).

Die weitere Behandlung der Inselform bleibt daher weitgehend qualitativ.

Falls keine Kantendiffusion möglich ist (niedrige Temperatur) findet man, durch die wegen dem Spitzeneffekts bevorzugte Anlagerung an herausstehenden Atomen, verzweigte, fraktale Inseln mit monoatomar breiten Armen (*Witten und Sander, 1983*). Bei Erhöhung der Temperatur setzt die Diffusion entlang des Inselrandes ein und dies bewirkt einen „glättenden“ Effekt. Die Diffusion entlang des Randes enthält mikroskopisch verschiedene Prozesse, und – je nach Temperatur – ist nur ein Teil davon möglich. Dies führt zu den Details der Inselformen. Ist die Diffusion entlang des Randes schnell im Vergleich zur Anlagerungsrate bilden sich kompakte, nicht verzweigte Inselformen. Allerdings nur bis zu einer gewissen Inselgröße: Wird eine Inselkante zu lang, kann der bevorzugte Anlagerungsfluß an Spitzen und Ecken nicht mehr durch Diffusion abtransportiert werden („Spitzeneffekt“). Daher wachsen diese Spitzen dann bevorzugt und die Inselform wird instabil. Experimentell sieht man das daran, daß kleine Inseln dreieckig und große Inseln  $\lambda$ -förmig sind. Doch auch gerade Kanten können instabil werden. Wenn sich an solchen geraden Kanten durch ein zufälliges Zusammentreffen mehrerer beweglicher Randatome eine genügend große Minispitze bildet, wird sie durch den Spitzeneffekt

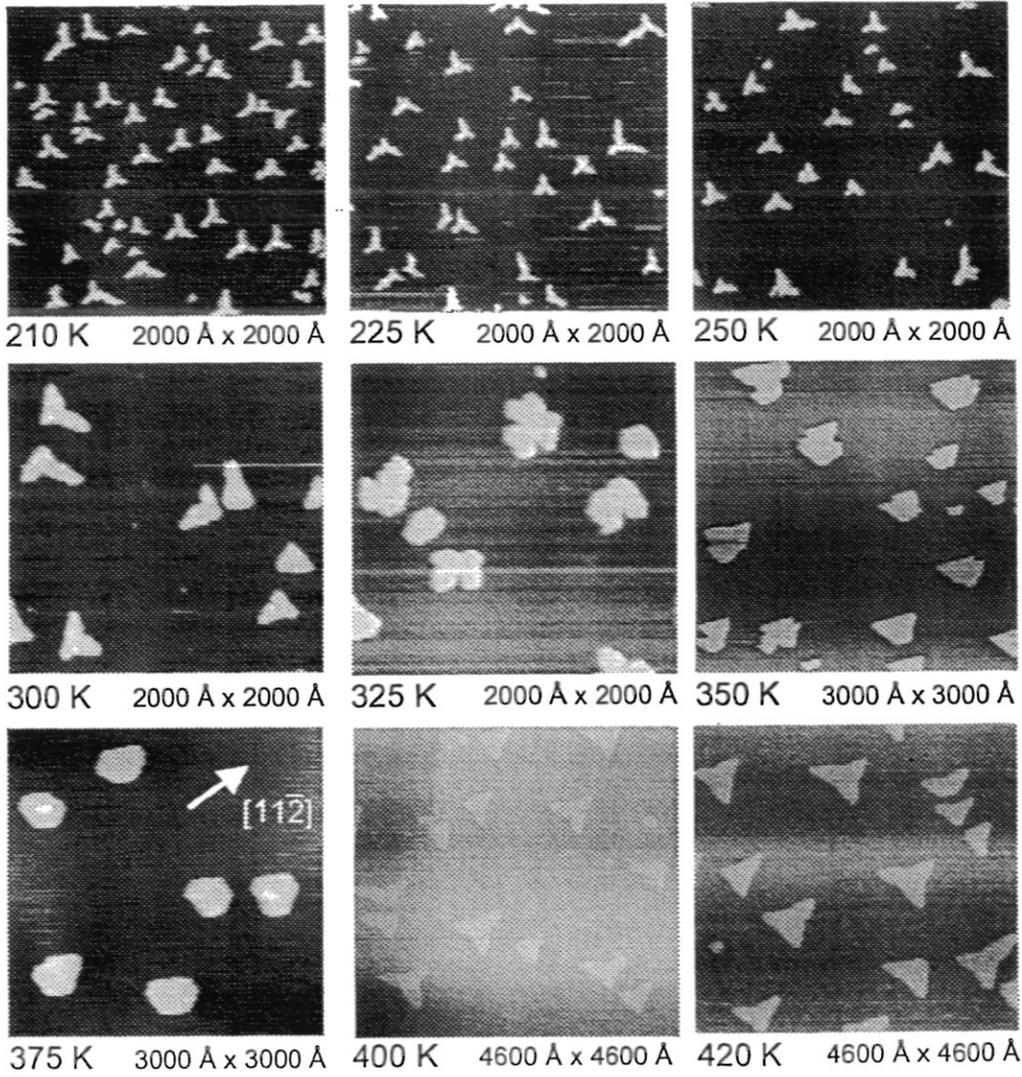


Abbildung 25: Änderung der Inselfichte mit der Depositionstemperatur. Jeweils 0,08 ML aufgedampft mit 0,004 ML/s.

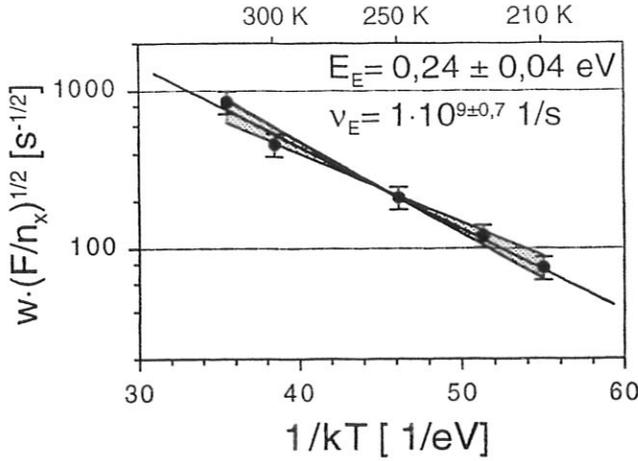


Abbildung 26: Bestimmung der Energiebarriere bei Diffusion entlang des Inselrandes.

sich an solchen geraden Kanten durch ein zufälliges Zusammentreffen mehrerer beweglicher Randatome eine genügend große Minispitze bildet, wird sie durch den Spitzeneffekt ebenfalls instabil. Dies führt dann zu zungenförmigen Auswüchsen, wie sie z.B. in Abbildung 20b an der Stufen am linken Bildrand zu sehen sind. Derselbe Effekt tritt auch bei isolierten Inseln auf, falls z.B. die Arme der  $\lambda$ -förmigen Inseln zu lang werden. Es bilden sich dann neue Verzweigungen, wie z.B. in Abbildung 18c zu sehen ist.

Für die Länge einer stabilen Kante kann ein einfaches Skalierungsgesetz hergeleitet werden: Im Mittel treffen Atome im Zeitabstand  $\tau_I = 1/I$  auf eine Kante.  $I$  ist dabei die Rate, mit der Adatome an einer Insel ankommen. Sie wird einerseits bestimmt durch die Aufdampfrate  $F$ , mit der Atome auf der Oberfläche ankommen, andererseits durch den Einzugsbereich  $A$  einer Insel.  $A$  ist die Fläche, aus der die dort aufgetroffenen Adatome von einer Insel „eingesammelt“ werden. Sie entspricht dem Kehrwert der Inseldichte,  $A = 1/n_x$ . Damit gilt:

$$I = F \cdot A = F/n_x \quad (14)$$

Eine Kante der Länge  $L_c$  ist gerade dann noch stabil (d.h. nicht verzweigt), wenn ein Atom an der Kante in der Zeit  $\tau_I$  gerade noch über die gesamte Länge der Kante wandern kann,

$$L_c^2 = D_E \cdot \tau_I = \frac{D_E}{I} \quad \text{oder:} \quad L_c = \sqrt{\frac{D_E}{I}} \quad (15)$$

Die eindimensionale Diffusionskonstante  $D_E$  und die Hüpfrate  $h_E$  entlang der Kante sind dabei gegeben zu:

$$D_E = \frac{1}{2} \cdot h_E = \frac{1}{2} \cdot \nu_E \cdot e^{-\frac{E_E}{kT}} \quad (16)$$

Bartelt und Evans (1994) zeigten mit Monte-Carlo-Simulationen, daß auch die Armbreiten  $w$  von den durch diese kritische Länge  $L_c$  erzeugten  $\lambda$ -förmigen Inseln einem ähnlichen Skalierungsgesetz gehorchen:

$$w \approx 1.7 \cdot \left( \frac{h_E}{I} \right)^{1/2} \quad (17)$$

	$E_D$ in eV	$\nu_D$ in $s^{-1}$	$E_E$ in eV	$\nu_E$ in $s^{-1}$
Ag/Pt(111)	$0,168 \pm 0,005$ †	$3 \cdot 10^{13 \pm 0,75}$ †	$0,125 \pm 0,01$ ‡	$1 \cdot 10^{8 \pm 1}$ ‡
Ag/Ag(111)	$0,097 \pm 0,01$ †	$2 \cdot 10^{11 \pm 0,5}$ †	$0,065 \pm 0,01$ ‡	$1 \cdot 10^{6 \pm 1}$ ‡
Pd/Pd(111)	$0,35 \pm 0,04$	$6 \cdot 10^{16 \pm 0,6}$	$0,24 \pm 0,04$	$1 \cdot 10^{9 \pm 0,7}$

Tabelle 2: Vergleich der Diffusionsbarrieren und der Vorfaktoren bei Diffusion entlang der Kante.

† : Brune (1998)

‡ : Röder et al. (1995)

Gleichung 17 kann nun benutzt werden, um aus der temperaturabhängigen Messung der mittleren Armbreite  $w$  und des Anlagerungsflusses  $I = F/n_x$  die Barriere  $E_E$  und den Vorfaktor  $\nu_E$  für die Diffusion entlang der Inselkanten zu ermitteln. Die mittleren Armbreiten wurden bestimmt, indem die von der Insel bedeckte Fläche durch die Gesamtlänge der Arme dividiert wurde. In Abbildung 26 sind die experimentellen Daten für Temperaturen zwischen 210 K und 325 K gemäß Gleichung 17 in einem Arrheniusdiagramm dargestellt. Es ergibt sich daraus eine Diffusionsbarriere  $E_E = 0,24 \pm 0,04$  eV und ein Vorfaktor  $\nu_E = 1 \cdot 10^{9 \pm 0,7} s^{-1}$ . Diese Barriere ist geringer als die Diffusionsbarriere auf der Terrasse. Die Instabilitäten, die zu dendritischem Wachstum führen, können aber bei niedrigen Temperaturen trotzdem auftreten, da durch den wesentlich geringeren Vorfaktor  $\nu_E$  die Diffusionskonstante  $D_E$  entlang des Inselrandes trotzdem kleiner als die Diffusionskonstante  $D_D$  auf der Terrasse wird. Ähnliche Verhältnisse wurden auch von Röder et al. (1995) für Ag/Pt(111) und Ag/Ag(111) gefunden (Tab. 2).

Mit diesem Verfahren sind allerdings nur gemittelte, effektive Größen bestimmt worden: Der gesamte, formbestimmende Prozeß wird hier auf eine einzelne Barriere zurückgeführt. In der Realität wirken jedoch viele Barrieren mit, neben der Barriere zur Diffusion entlang einer Kante auch die Barrieren bei Sprüngen zwischen verschiedenen Kanten und um Ecken herum.

Eine genauere Betrachtung von Abbildung 25 zeigt, daß sich mit wachsender Temperatur die Inselformen drehen: bis 300 K sind sie  $\lambda$ -förmig, ab 400 K sind sie Y-förmig. Was ist die Ursache? Abbildung 27 zeigt, daß es auf einer fcc(111)-Oberfläche zwei Arten von dicht gepackten Kanten gibt: A-Kanten mit  $\{100\}$ -Mikrofacetten („Viereck“) und B-Kanten mit  $\{111\}$ -Mikrofacetten („Dreieck“). Bei niedrigen Temperaturen bilden sich also zuerst Dreiecke mit B-Kanten (die dann instabil werden), bei hohen Temperaturen bilden sich zuerst Dreiecke mit A-Kanten. Verschiedene Ursachen dafür sind möglich:

**Anisotrope Diffusionsgeschwindigkeit entlang A- und B-Kanten:** Auch bei Platin wurde eine Drehung der bevorzugten Wachstumsrichtung beobachtet. Michely et al. (1993) schlägt als Ursache dafür eine unterschiedliche Transportgeschwindigkeit längs A- und B-Stufen vor. Angewandt auf unsere Situation bedeutet dies, daß für Temperaturen kleiner als 350 K die Transportgeschwindigkeit längs B-Kanten (Diffusionskonstante  $D_B$ ) höher ist als die längs A-Kanten (Diffusionskonstante  $D_A$ ). Das führt zu einem schnellen Abtransport der beweglichen

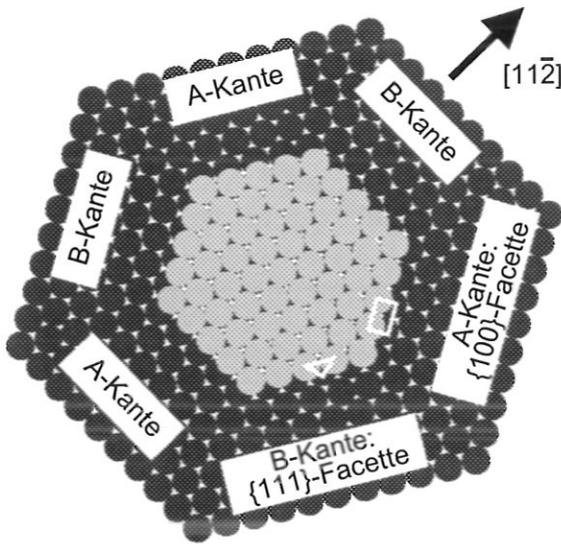


Abbildung 27: Schematisches Bild der dichtest gepackten Stufenrichtungen im Hartkugelmodell. Die Orientierung der Stufen ist dieselbe wie in den RTM-Bildern.

Kantenatome von den B-Kanten zu den A-Kanten. Auf den A-Kanten findet man dann, ähnlich wie beim Stau an einer Verengung einer Autobahn, eine erhöhte Dichte von Kantenatomen und damit ein schnelleres Wachstum der A-Kante im Vergleich zur B-Kante. Es bilden sich Dreiecke mit B-Kante. Die Diffusionskonstanten  $D_A$  bzw.  $D_B$  werden dabei beschrieben durch:

$$D_A = D_{0,A} \cdot e^{-\frac{E_{E,A}}{kT}}, \quad D_B = D_{0,B} \cdot e^{-\frac{E_{E,B}}{kT}} \quad (18)$$

Hat man jetzt den Fall, daß  $D_{0,B} < D_{0,A}$  und  $E_{E,B} < E_{E,A}$  ist (wie es das Meyer-Nedelsche Kompensationsgesetz nahelegt), dann ist für kleine Temperaturen  $D_B > D_A$  und für hohe Temperaturen  $D_B < D_A$ , wie in Abbildung 28 schematisch dargestellt. Das bedeutet, daß sich für hohe Temperaturen die Verhältnisse umdrehen und das Modell für niedrige Temperaturen Wachstum mit B-Kanten bzw. für hohe Temperaturen Wachstum mit A-Kanten bevorzugt, wie beobachtet.

**Anisotrope Sprungwahrscheinlichkeit zwischen A- und B-Kanten:** Ein ähnlicher Effekt wie gerade beschrieben, nur daß diesmal direkt die Sprünge um die Ecken zwischen den Kanten betrachtet werden. Bei niedrigen Temperaturen ist die Hüpftrate von einer B- zu einer A-Kante schneller als umgekehrt. Der Teilchen-transport geht also bevorzugt weg von B-Kanten, diese sind somit am stabilsten und Dreiecke mit B-Kanten bauen sich auf. Bei hohen Temperaturen drehen die Verhältnisse sich wieder um, die Sprungrate von A- nach B-Kanten ist dann schneller und es bilden sich Dreiecke mit A-Kanten.

**Änderung des 1-D Nukleationsmechanismus:** *Jacobsen et al. (1996)* schlagen eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der Änderung der Inselform vor. Angewandt auf die Verhältnisse von Abbildung 25 behaupten sie, daß die Diffusionskonstante an der B-Kante höher ist als die Diffusionskonstante an der A-Kante d.h. für niedrige Temperaturen ist Transport weg von den B-Kanten der schnellste

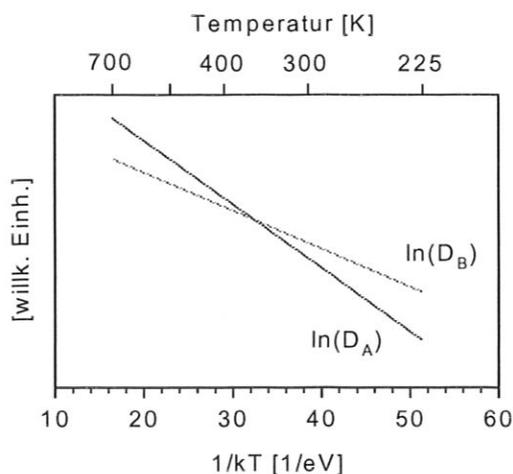
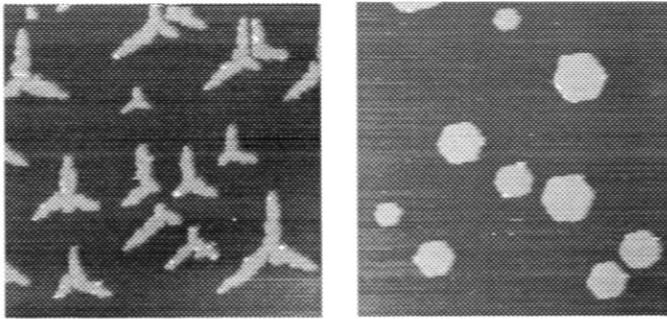


Abbildung 28: Vorschlag zur Erklärung der Änderung der Inselform bei 350 K. Schematische Abhängigkeit der Diffusionskonstanten entlang Stufenkante A und B von der Temperatur.

Prozeß. Ab etwa 350 K würden aber auf der A-Kante Dimere zerfallen können, während sie auf der B-Kante noch stabil sind. Um eine neue Atomreihe an der A-Kante zu bilden, müssen sich dann zufällig drei Kantenatome treffen, was trotz der höheren Kantenatomdichte unwahrscheinlicher ist als daß sich zwei Kantenatome an der B-Kante treffen. Das Wachstum erfolgt dann also präferenziell an B-Kanten und es bilden sich bei hohen Temperaturen bevorzugt A-Kanten, wie beobachtet.

**Auftreffen von Dimeren:** Ändert sich bei Erhöhung der Temperatur der die Insel-dichte dominierende Mechanismus von Monomerdiffusion zu Dimerdiffusion, ist die Anzahl der Dimere, die zu einer Insel hindiffundieren, plötzlich nicht mehr vernachlässigbar. Abhängig von Zerfallsrate und Diffusionsgeschwindigkeit der Dimere an der A- bzw. B-Kante können sich auch dadurch die eindimensionalen Nukleationsmechanismen und damit das präferenzielle Wachstum einzelner Kanten ändern.

**Desorption von Verunreinigungen an Stufen:** *Kalff et al. (1998)* konnten zeigen, daß bereits geringste Verunreinigungen der Oberfläche mit CO die Inselform von Pt/Pt(111) entscheidend beeinträchtigt. Denn bei über 300 K ist CO auf den Terrassen mobil. Es wandert an die Stufen und wird dort gebunden. An den Stufen kann es dann die Diffusionsgeschwindigkeit von Randatomen entlang der Stufenränder beeinflussen. Ausreichend dafür sind bereits Bedeckungen von 0,2 CO-Moleküle/Stufenatom. Bei Wachstum auf sauberen Oberflächen bilden sich bei 400 K Dreiecke mit A-Kanten, während sich bei mit CO belegter Oberflächen Dreiecke mit B-Kanten bilden. Ab etwa 455 K beginnt CO von den Stufen in die Gasphase zu desorbieren. Damit nimmt auch der Einfluß auf die Diffusion entlang der Inselränder ab und Filme, die über 455 K deponiert werden, zeigen stets bevorzugt A-Kanten. Die Änderung der bevorzugten Stufenrichtung bei 455 K, wie sie in früheren Arbeiten zu Pt/Pt(111) berichtet wurden (*Michely, 1996; Michely et al., 1993*), wird also durch die Desorption von CO von den Stufen verursacht.



(a) (2000 Å x 2000 Å) (b) (2000 Å x 2000 Å)

Abbildung 29: Änderung der Inselform und Inseldichte durch Anlassen der Probe für 20 min auf 560 K. (a) vor Anlassen, (b) nach Anlassen,  $\langle \frac{A}{B} \rangle = 0,96 \pm 0,02$

Der Formwechsel bei 350 K von Pd/Pd(111) kann jedoch nicht durch geringe Mengen von CO-Verunreinigungen bewirkt werden: In den TDS-Experimenten desorbiert CO erst bei etwa 480 K. Dieses Signal stammt aber überwiegend von auf den Terrassen gebundenen CO. Nimmt man nun an, daß CO an den Stufen stärker gebunden ist als auf der Terrasse (wie bei den meisten Metallen), so sollte bei 350 K die Desorption von CO keine Rolle spielen. Außerdem war der CO-Partialdruck während des Aufdampfens etwa einen Faktor fünf besser als in den früheren Arbeiten an Pt(111).

Bei einer genauen Betrachtung der Präparationen in Abbildung 25 zeigen sich weitere, bisher noch nicht erwähnte Effekte:

**Abhängigkeit der Inselform von der Umgebung:** Die Auftreffrate  $I$  auf jeder einzelnen Insel ist abhängig von der Größe der Terrassenfläche aus der die Adatome von der Insel aufgesammelt werden, d.h. die Auftreffrate  $I$  ist abhängig von der Umgebung der Insel. Befindet sich eine zweite Insel in unmittelbarer Nachbarschaft, so können aus dieser Richtung nur Adatome von einer kleinen Fläche aufgesammelt werden,  $I$  ist kleiner als bei anderen vergleichbaren Inseln und das führt zu einer unterschiedlichen Inselform. In Abbildung 25 bei 300 K verhindert dies z.B. bei den Inseln in der Mitte des Bildes, daß die  $\lambda$ -Form vollständig ausgebildet wird.

**Zusammenwachsen von Inseln:** Die Abhängigkeit von  $I$  von der Umgebung der Inseln bewirkt auch, daß Kanten in Spalten zwischen benachbarten Inseln nur einen geringen Antransport von Adatomen erfahren und langsamer wachsen als Kanten die zur offenen Terrasse hinzeigen. Dies verhindert das Zusammenwachsen von Inseln und führt dann bei dickeren Filmen zu Gräben.

## 5.7 Gleichgewichtsform der Inseln

Die Gleichgewichtsform der Inseln wird dann eingenommen, wenn die Atome beweglich genug sind, um alle Möglichkeiten der Inselform „auszuprobieren“. Die Inselform mit

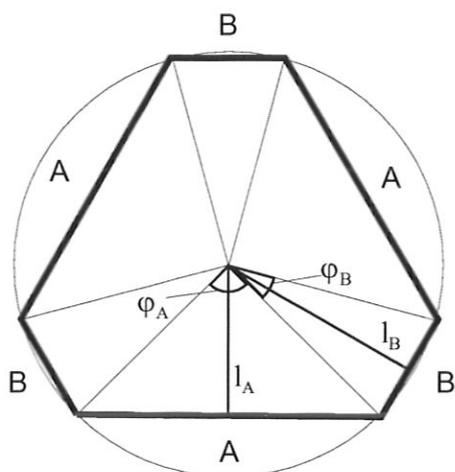


Abbildung 30: Schemazeichnung zur Berechnung des Verhältnisses der Oberflächenenergien der A,B-Kanten aus der Länge der A,B-Kanten in der hexagonalen Gleichgewichtsform.

der kleinsten freien Energie ist dabei am stabilsten und wird überleben. Im Prinzip läßt sich diese Situation durch Aufdampfen bei hohen Temperaturen erreichen. In der Praxis scheitert dies an der endlichen Terrassenbreite der Oberfläche: Alle aufgebrachten Atome lagern sich an bereits existierende Stufen an („Stufenfluß“) und es findet keine Nukleation von Inseln auf den Terrassen statt. Deshalb wurde ein alternativer Weg gewählt. Die Inseln wurden bei niedriger Temperatur ( $\approx 300$  K) aufgedampft und anschließend zum „Ausheilen“ der Inseln für 20 min<sup>10</sup> auf verschiedene Temperaturen angelassen. Bei Anlasstemperaturen bis 520 K wurde keine Änderung der Inseln beobachtet. Bei einer Anlasstemperatur von 540 K werden die Inseln geändert, aber jede Insel hat eine unterschiedliche, abgerundete Form. Die Temperatur ist also nicht hoch genug, um eine vollständige Relaxation zu erlauben.

Läßt man den Film auf 560 K an (Abb. 29), dann haben alle Inseln dieselbe Inselnform. Sie sind fast perfekt gleichseitige Hexagone, unabhängig von der lokalen Umgebung (z.B. die beiden nahe zusammenliegenden Inseln rechts unten in Bild 29b). Die Inseldichte nach dem Anlassen ist deutlich niedriger als vorher, das bedeutet, daß ein Teil der Inseln zerfallen ist und die zugehörigen Atome sich an andere Inseln angelagert haben („Ostwaldreifung“). Die Tatsache, daß Inseln zerfallen, zeigt, daß Atome sich sogar von Inseln abspalten können, so daß durch Wiederanlagerung an geeigneter Stelle das Einstellen einer Gleichgewichtsform (für die überlebenden Inseln) zu erwarten ist. Aus den Inselnformen kann nun das mittlere Verhältnis der Längen der A- und B-Kanten ermittelt werden (Abb. 29). Daraus ergibt sich ein Wert von  $\frac{l_B}{l_A} = 0,99 \pm 0,01$  für das Verhältnis der Abstände der A und B-Kanten vom Mittelpunkt der hexagonalen Inseln (Abb. 30). Nach der *Wulffschen Konstruktion* (Michely, 1996; Burton et al., 1951; Wulff, 1901) ist dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis  $\frac{\delta_B}{\delta_A}$  der Stufenkantenenergien  $\delta_A$  und  $\delta_B$  der A bzw. B-Kanten bei 560 K.

Gleich große Kantenenergien der A- und B-Kanten wurden experimentell auch für Silber (Morgenstern et al., 1996) und Iridium (Fu et al., 1996) gefunden. Bei Platin dagegen

<sup>10</sup> Als Anlasszeit wurde 20 min gewählt, um die Zeit zum Aufheizen und wieder Abkühlen auf Raumtemperatur (wenige Minuten) vernachlässigen zu können.

Metall	$\gamma_{111}^a$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$g_{111}^a$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$\Rightarrow g/\gamma$	$\gamma_{111}^b$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$g_{111}^b$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$\Rightarrow g/\gamma$
Cu	0,063	0,069	1,10			
Ag	0,044	0,065	1,48			
Au	0,040	0,107	2,68	0,078	0,173	2,22
Ni	0,082	0,051	0,62			
Pd	0,070	0,123	1,76			
Pt	0,074	0,172	2,32	0,137	0,350	2,55
Ir				0,204	0,331	1,62

Tabelle 3: Berechnete Oberflächenenergien  $\gamma$ , Oberflächenverspannungen  $g$  und daraus berechnete Verhältnisse  $g/\gamma$  von (111)-Oberflächen.

<sup>a</sup>: Knap und Sieradzki (1999) mit der „embedded atom“- Methode (EAM).

<sup>b</sup>: Payne et al. (1989) mit der „total energy pseudopotential“-Methode.

sind die Werte mit  $\frac{\delta_B}{\delta_A} = 0,87 \pm 0,02^{11}$  auffallend unterschiedlich (Michely und Comsa, 1991). Während Rechnungen mit der „equivalent crystal theory“ (Khare und Einstein, 1994) für Silber wie auch für Platin nahezu gleiche Kantenenergien für A und B-Kanten ergeben (Ag:  $\frac{\delta_B}{\delta_A} = 0,95$ , Pt:  $\frac{\delta_B}{\delta_A} = 0,97$ ), finden Boisvert et al. (1998) mit ab-initio Rechnungen in „local density approximation“ für Platin einen Wert von  $\frac{\delta_B}{\delta_A} = 0,88 \pm 0,07$ , der sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Als Ursache für die deutliche Abweichung vom Wert 1 sieht er die, im Vergleich zur Oberflächenenergie, hohe Verspannung der Platinoberfläche ( $g/\gamma = 2,32 \dots 2,55$  in Tab. 3). An der B-Kante können die Atome diese hohe Verspannung besser abbauen als an der A-Kante, wodurch die deutliche Abweichung von  $\frac{\delta_B}{\delta_A}$  von 1 zustande kommt.

Bei Iridium, Silber und Palladium stehen die Oberflächen nur unter vergleichsweise geringer Verspannung ( $g/\gamma = 1,48 \dots 1,76$  in Tab. 3), was die nahezu gleichen Kantenenergien der A- und B-Kanten erklärt.

<sup>11</sup>Anlasstemperatur: zwischen 700 K und 900 K.

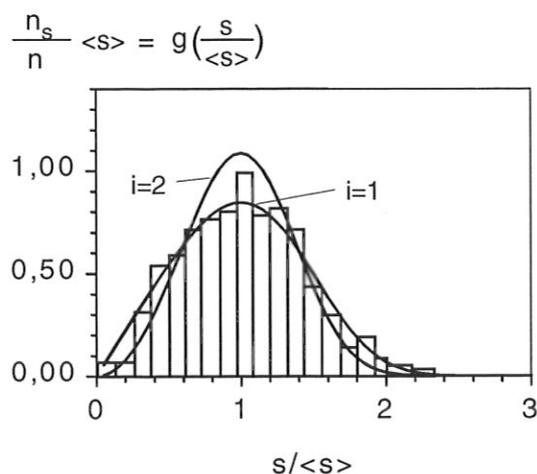


Abbildung 31:  
 Normierte Inselgrößenverteilungen  
 für Pd/O/Pd(111) bei  $T=350$  K,  
 $F=0,004$  ML/s.

## 6 Anfangsstadium des Wachstums mit Sauerstoffbedeckung

Ist die Pd(111)-Oberfläche zu Beginn des Wachstums mit Sauerstoff in Sättigung bedeckt<sup>12</sup>, ändert sich die Filmstruktur (Abb. 33) im Vergleich zum unbedeckten Fall (Abb. 25): Die Inseldichte steigt drastisch an und die Inselform ändert sich.

### 6.1 Inselgrößenverteilung und Temperaturvariation

Die Änderung der Inseldichte deutet auf eine Änderung der Diffusionskonstanten hin. Bevor jedoch mit Hilfe von Gleichung 4 aus der Temperaturabhängigkeit der Inseldichte die Diffusionsbarriere  $E_{D,O}$  und der Vorfaktor  $\nu_{D,O}$  bestimmt werden kann, ist zunächst zu überprüfen, ob die Voraussetzung für diese Gleichung (nur Monomere mobil) erfüllt ist. Dies geschieht wie in Kapitel 5.4 über die Bestimmung der Inselgrößenverteilung. Abbildung 31 zeigt die experimentell ermittelte (normierte) Inselgrößenverteilung bei 350 K sowie die theoretischen Kurven für  $i=1$  (nur Monomere mobil) und  $i=2$  (auch Dimerzerfall möglich). Der Vergleich von Experiment und Theorie zeigt, daß bei einer Temperatur von 350 K (und logischerweise auch darunter) Monomerdiffusion der für die Inseldichte bestimmende Prozeß ist und Gleichung 4 daher – analog zu Kapitel 5.5 – angewandt werden kann.

In Abbildung 32 ist die Abhängigkeit der Inseldichte von der Temperatur, sowohl für den unbedeckten Fall als auch für den mit Sauerstoff bedeckten Fall, aufgetragen. Demnach erhöht Sauerstoff die Diffusionsbarriere auf der Terrasse um 0,15 eV auf  $E_{D,O} = 0,50$  eV und verringert den Vorfaktor um einen Faktor 20 auf  $\nu_{D,O} = 3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

Der Meßpunkt bei 400 K liegt dabei weit ab von der durch die anderen Punkte beschriebenen Gerade. Das deutet darauf hin, daß hier bereits Clusterdiffusion oder Clusterzerfall eingesetzt hat. Dieser Meßpunkt wurde daher aus der Analyse ausgeschlossen.

<sup>12</sup>In dieser Arbeit wurden dazu 9 L Sauerstoff angeboten, siehe Kap. 4.1

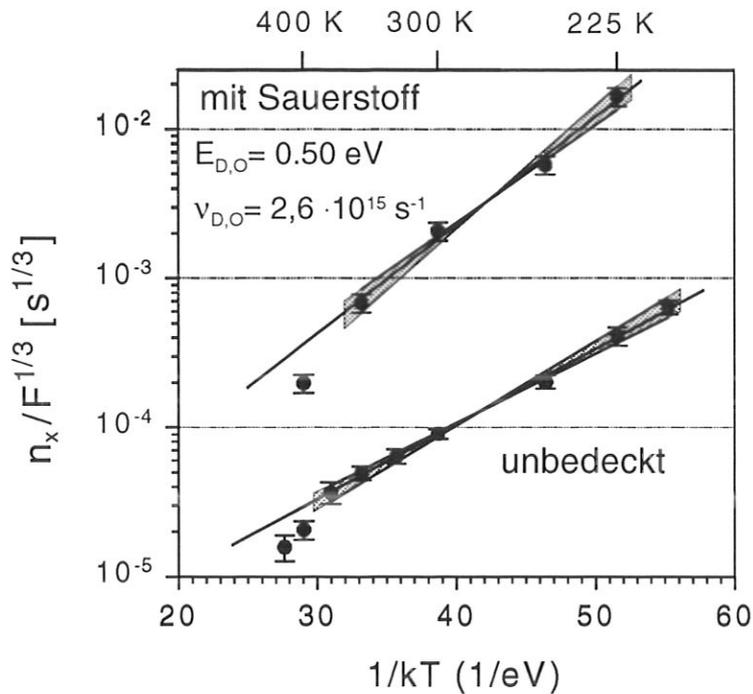


Abbildung 32: Änderung der Inseldichte mit der Depositionstemperatur bei unbedeckter und mit Sauerstoff bedeckter Oberfläche.

Unbedeckt:  $E_D = 0,35 \pm 0,04$  eV,  $\nu_D = 5,9 \cdot 10^{16 \pm 0,6}$  s $^{-1}$ .

Mit Sauerstoff:  $E_{D,O} = 0,50 \pm 0,06$  eV,  $\nu_{D,O} = 2,6 \cdot 10^{15 \pm 1,1}$  s $^{-1}$ .

Zu Beginn von Kapitel 5.1 wurde ein Kriterium genannt, das gelten muß, damit das Wachstum durch einen Random Walk von unabhängigen Teilchen beschrieben werden kann:  $h_D/F > 10^5$ . Mit den experimentell bestimmten Werte ergibt sich bei der niedrigsten Temperatur von 225 K für den sauberen Fall  $h_D/F = 6,7 \cdot 10^{10}$ , für den mit Sauerstoff vorbedeckten Fall  $h_D/F = 5,5 \cdot 10^6$ . Da  $F$  temperaturunabhängig ist und die Hüpftrate mit der Temperatur steigt, ist das Kriterium für den ganzen untersuchten Temperaturbereich erfüllt.

Die Erhöhung von  $E_D$  bzw. Erniedrigung von  $\nu_D$  durch den Einfluß von präadsorbierten Sauerstoff kann zumindest qualitativ verstanden werden: Um von einem fcc-Bindungsplatz auf den nächsten zu gelangen, muß das Adatom einen hcp-Platz überqueren. Auf einigen dieser Plätze sitzt jedoch ein Sauerstoffatom, das entweder umgangen oder weggeschoben werden muß. Damit ist aber ein zusätzlicher Energieaufwand verbunden, der sich in einer Erhöhung der Diffusionsbarriere niederschlägt. Vermutlich erfolgt dabei eine korrelierte Bewegung von Adatom und Sauerstoff. Mit einer solchen korrelierten Bewegung ist in der Regel ein niedrigerer Vorfaktor verbunden – genau wie im Experiment beobachtet.

Die Erniedrigung des Vorfaktors für die korrelierte Palladium-Sauerstoffbewegung kann

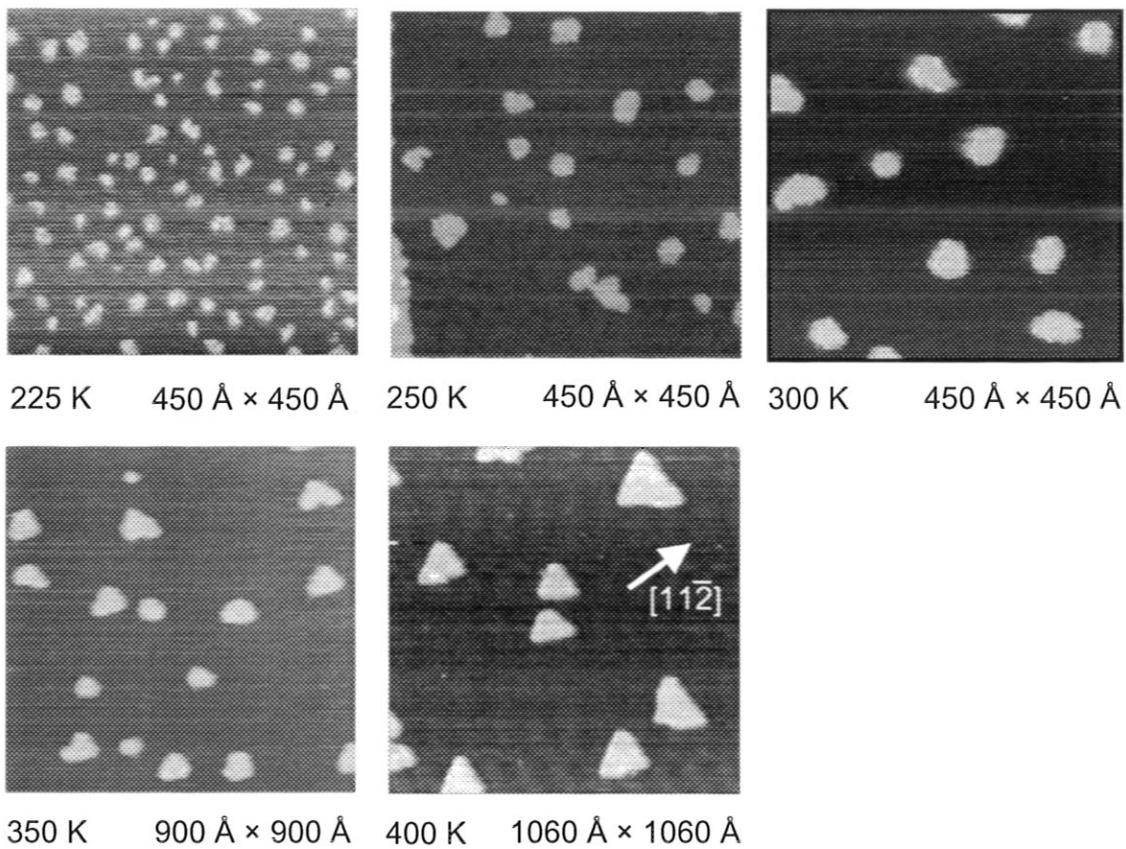


Abbildung 33: Änderung der Inseldichte mit der Depositionstemperatur mit Sauerstoffbedeckung. Jeweils 0,08 ML aufgedampft mit 0,004 ML/s.

Die Erniedrigung des Vorfaktors für die korrelierte Palladium-Sauerstoffbewegung kann mit Hilfe der „Transition State Theory“ (King, 1980; Glasstone et al., 1941) verstanden werden: Nach dieser Theorie ist der präexponentielle Faktor  $\nu$  gemäß

$$\nu = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{k}}$$

mit der Entropiedifferenz  $\Delta S$  zwischen dem sogenannten Zwischenzustand (= Zustand höchster Energie den das Atom auf dem Weg von einem Bindungsplatz zum nächsten „überwinden“ muß) und dem Ausgangszustand verbunden. Ein korrelierter Vorgang, wie die gleichzeitige Bewegung von zwei Atomen (hier Sauerstoff und Palladium) bedeutet starke Ordnung und damit eine niedrige Entropie des Zwischenzustands. Damit wird  $\Delta S$ , und so auch der Vorfaktor  $\nu_{D,O}$  für die Diffusion auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche, klein.

Da die Sauerstoffbedeckung in der  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur nur  $\frac{1}{4}$  beträgt, werden jedoch nicht alle Sprünge eines Palladium-Adatoms in gleicher Weise durch Sauerstoff behindert, so daß die ermittelten Diffusionsparameter als gemittelte, effektive Parameter angesehen werden müssen.

Neben dieser lokalen Betrachtungsweise gibt es noch den kollektiven Effekt der Sauerstoffbedeckung. Durch den Sauerstoff wird die elektronische Struktur der gesamten Oberfläche und damit auch die Elektronendichte verändert. Die „effective medium“ Theorie sagt aber einen Zusammenhang zwischen der Bindungsstärke eines Adatoms und der lokalen Elektronendichte voraus. Memmel und Bertel (1995) vermuten einen solchen Effekt bei Platin: Durch den Sauerstoff wird ein überwiegend an der Oberfläche lokalisierter elektronischer Zustand entvölkert und dies bewirkt in Folge eine Erhöhung der Diffusionsbarrieren an allen Bindungsplätzen, unabhängig von der genauen Position relativ zu einem Sauerstoffatom. Bei Palladium ist der entsprechende Zustand von Haus aus nicht besetzt und dieser spezielle Mechanismus daher nicht vorhanden. Es wird daher bei Palladium ein geringerer Einfluß von Sauerstoff auf die Diffusion erwartet als für Platin. Leider sind die Daten von Platin für einen Vergleich nicht ausreichend: Zwar wird dort ähnlich wie für Palladium durch Sauerstoff die Inseldichte bei 300 K um etwa einen Faktor 20 erhöht (Michely, 1996). Da jedoch keine temperaturabhängigen Messungen durchgeführt wurden, läßt sich nicht entscheiden, ob dies primär durch eine Erhöhung der Energiebarriere oder durch einen niedrigeren Vorfaktor bewirkt wird.

## 6.2 Inselform bei 400 K

Vergleicht man die Inselform bei der reinen (Abb. 25) und sauerstoffvorbelegten Oberfläche (Abb. 33) bei 400 K, so fällt auf, daß in beiden Fällen zwar alle Inseln nahezu dreieckig sind, jedoch um  $60^\circ$  (bzw.  $180^\circ$ ) gegeneinander verdreht.

Zur Erklärung dieser Beobachtung bieten sich mehrere Möglichkeiten an:

- a) Sauerstoff induziert einen Stapelfehler (und damit eine Drehung um  $60^\circ$ ) der aufgebrachten Inseln relativ zum Substrat.
- b) Durch die drastisch erhöhte Inseldichte  $n_x$  ist der Anlagerungsfluß  $I = \frac{F}{n_x}$  pro Insel stark verringert. Dadurch ändert sich die kinetisch bedingte Inselform.

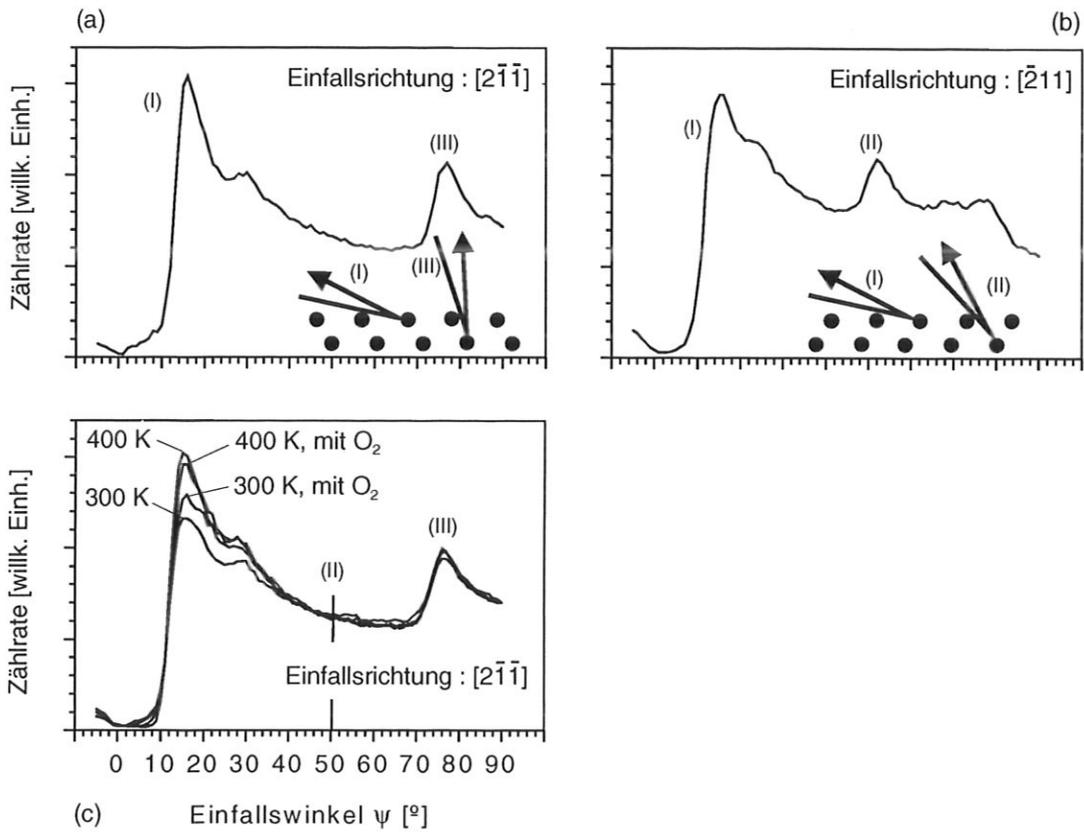


Abbildung 34: Überprüfung der Schichtfolge mittels ICISS.

(a):  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung, saubere Oberfläche, im Inset die strukturgebenden Trajektorien.

(b):  $[\bar{2}11]$ -Richtung, saubere Oberfläche (entspricht  $180^\circ$  gedreht), im Inset die strukturgebenden Trajektorien.

(c):  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung, bei 0,5 ML Bedeckung mit/ohne  $O_2$ -Vorbelegung bei 300 K/400 K.

- c) Sauerstoff der an den Inselkanten adsorbiert ist, verändert die Diffusion entlang des Inselrandes und damit die Inselform.

zu a) Auf der hexagonalen fcc(111)-Oberfläche gibt es zwei bezüglich der ersten Lage äquivalente Bindungsplätze, den hcp-Platz und den fcc-Platz (vergleiche Abb. 15 II.). Falls die aufgedampften Atome auf fcc-Plätzen sitzen, entspricht die in Abbildung 33 bei 400 K beobachtete Kante einer {111}-Mikrofacette, im Falle von hcp-Plätzen (d.h. falls ein Stapelfehler eingebaut wird) entspricht dieser Kante eine {100}-Mikrofacette. Dies wäre dieselbe Kante, die auch im sauberen Fall beobachtet wird. Um die Stapelfolge des aufgedampften Films zu bestimmen wurden Ionenstrommessungen (ICISS) entlang der  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung durchgeführt. Sitzen die Atome der obersten Lage relativ zur darunterliegenden Lage in fcc-Positionen, ergibt sich eine ICISS-Messung wie in Abbildung 34a (saubere Probe). Säßen die Atome der obersten Lage alle in hcp-Positionen ergäbe sich eine Messung wie in Abbildung 34b (saubere Probe, aber  $[\bar{2}11]$ -Richtung<sup>13</sup>). Ein charakteristisches Merkmal dieser Schichtfolge ist die Fokussierungsüberhöhung durch Rückstreuung an der zweiten Lage bei ca.  $50^\circ$  (markiert mit (II)). Abbildung 34c zeigt nun ICISS-Messungen von ca. 0,5 ML Pd/Pd(111) bei 300 K und 400 K auf der reinen bzw. der sauerstoffvorbelegten Probe. Keines der ICISS-Messungen zeigt die Fokussierungsüberhöhung (II) bei ca.  $50^\circ$ , weshalb das Auftreten eines Stapelfehlers sowohl auf der reinen wie auch auf der sauerstoffvorbelegten Probe ausgeschlossen werden kann: Die Filme wachsen stets mit einer fcc Stapelfolge.

zu b) In Kapitel 5.6 wurde gezeigt, daß die Inselform zum einen von der Diffusivität entlang des Inselrandes abhängt, zum anderen aber von der Auftreffrate von Adatomen an einer Insel,  $I = \frac{F}{n_x}$ . Bei einer Vorbelegung mit Sauerstoff erhöht sich aber  $n_x$  drastisch,  $I$  wird stark verringert. Dies führt zum Beispiel dazu, daß bei keiner Temperatur in Abbildung 33 ähnlich dendritische Inselformen wie in Abbildung 25 zu sehen sind. Dies bedeutet, daß bei den Präparationen mit Sauerstoff durch die niedrige Auftreffrate  $I$  die kritischen Kantenlängen  $L_c$  (Kap. 5.6) größer sind als die Inselumfänge.

Um zu überprüfen, ob die sauerstoffinduzierte Verringerung des Anlagerungsflusses (etwa eine Größenordnung) für die Drehung der Inselform bei 400 K verantwortlich ist, wurde zunächst durch Aufbringen einer kleinen Menge (0,02 ML) unter geeigneten Bedingungen (240 K, 0,004 ML/s) eine Inseldichte hergestellt, wie sie in etwa im sauerstoffbedeckten Fall bei 400 K gemessen wird. Anschließend wurden bei 400 K weitere 0,08 ML aufgedampft, einmal bei sauberer Probe (Abb. 35a) und einmal bei mit Sauerstoff bedeckter Probe (Abb. 35b). In beiden Fällen ist die Inseldichte und damit auch der Anlagerungsfluß  $I$  der gleiche. Falls nur der veränderte Anlagerungsfluß für die Inselformänderung verantwortlich ist, sollten in beiden Fällen dreieckige Inseln entstehen. Das Experiment (Abb. 35) zeigt aber, daß nur mit Sauerstoff die Inseln wieder dreieckig sind, während

<sup>13</sup>Wie man sieht, entspricht die hcp-Position der Atome in  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung derselben Anordnung, die man bei fcc-Position der Atome unter Einschub längs der entgegengesetzten  $[\bar{2}11]$ -Richtung finden würde. Eine ICISS-Messung in dieser Richtung wird daher als Modell für eine Messung bei hcp-Stapelfolge genommen.

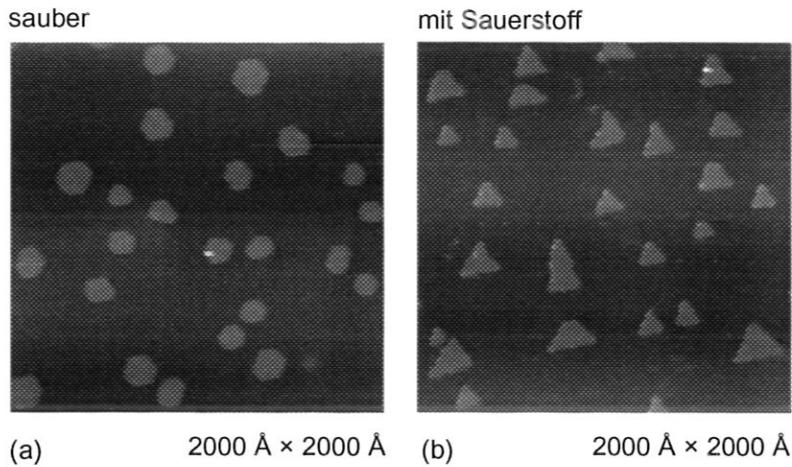


Abbildung 35: RTM-Bilder. Inseldichte bei 240 K mit 0.02 ML Bedeckung vorgegeben, danach auf (a) sauberer Oberfläche und (b) mit  $O_2$  bedeckter Oberfläche 0.08 ML Pd aufgedampft, bei 400 K und  $F=0,004$  ML/s.

sie bei sauberer Probe eine hexagonale Form annehmen.

Der verringerte Anlagerungsfluß  $I$  ist also nicht alleinige Ursache der gedrehten Inselnform. Dies wiederum bedeutet, daß für das Auftreten der gedrehten Dreiecksform die sauerstoffinduzierte Änderung der Bindungs- bzw. Diffusionsverhältnisse an den Inselrändern von wesentlicher Bedeutung sind (Möglichkeit c)). Als logische Folgerung ergibt sich daraus, daß Sauerstoff auch direkt an den Inselrändern adsorbiert.

## 7 Wachstum mehrerer Monolagen

In diesem Kapitel wird das Wachstum von ca. 5 ML dicken Filmen mit und ohne Sauerstoffvorbedeckung beschrieben. Von Interesse (insbesondere auch für mögliche technische Anwendungen) ist dabei die Frage, ob die Filme glatt („Lage-für-Lage-Wachstum“) oder rau aufwachsen. Der hier untersuchte Fall eines homoepitaktischen Systems (d.h. Film und Substrat sind aus dem gleichen Material) ist auch für heteroepitaktische Systeme von Bedeutung, nämlich dann, wenn der Film so dick ist, daß der Einfluß des Substrats keine Rolle mehr spielt.

### 7.1 Wachstumszahl

Abbildung 36 zeigt Filme bei einer nominellen Bedeckung von 5 ML ohne Sauerstoffvorbedeckung bei verschiedenen Wachstumstemperaturen. Alle Filme sind rau, es sind stets mehrere Lagen hohe Strukturen zu sehen. Das bedeutet, daß der Transport von Adatomen von höhergelegenen Lagen in tiefer gelegene Lagen nur eingeschränkt möglich ist. In der Form dieser Strukturen spiegelt sich das Verhalten der Submonolagenfilme wieder: Bei 250 K haben diese Strukturen eine dendritische,  $\lambda$ -förmige Grundform, wobei die Arme senkrecht auf den A-Kanten stehen. Die in Kapitel Kap. 5.6 erwähnte Instabilität gerader Kanten sorgt zusätzlich dafür, daß die Arme verästelt sind. Bei Erhöhung der Temperatur werden die Strukturen kompakter, und enden bei 400 K in Strukturen mit einer annähernd dreieckigen Grundform mit A-Kanten. Gleichzeitig nimmt die Dichte der Strukturen, vergleichbar zur Inseldichte, ab.

Zur Charakterisierung der Filmrauhigkeit wird die von *Michely (1996)* eingeführte Wachstumszahl  $w$  verwendet:

$$w = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} |L(j)_{\text{exp}} - L(j)_{2\text{D}}|}{\sum_{j=1}^{\infty} |L(j)_{3\text{D}} - L(j)_{2\text{D}}|} \quad (19)$$

$L(j)$  ist dabei der Anteil der von der  $j$ -ten Lage bedeckten Fläche (vgl. Abb. 37). Die experimentelle Lagenfüllung  $L(j)_{\text{exp}}$  kann aus den sichtbaren Anteilen  $N(i)$  der Lagen  $i$  unter Kenntnis der Gesamtbedeckung bestimmt werden:

$$L(j)_{\text{exp}} = 1 - \sum_{i=0}^{j-1} N(i) \quad , \quad \sum_{j=1}^{\infty} L(j)_{\text{exp}} = \Theta \quad (20)$$

Die experimentell beobachteten Lagenfüllungen werden in der Wachstumszahl  $w$  verglichen mit den Lagenfüllungen für ideales Lage-für-Lage-Wachstum  $L(j)_{2\text{D}}$  und dem „ideal rauhen“ Wachstum  $L(j)_{3\text{D}}$ . Beim idealen Lage-für-Lage-Wachstum  $L(j)_{2\text{D}}$  (Frank-van der Merwe Wachstum) wird zuerst eine Lage komplett gefüllt bevor die Nächste begonnen wird. Dies entspricht einem maximalen Transport von Adatomen einer Lage in die darunter liegende Lage.

$$L(j)_{2\text{D}} = \begin{cases} 1 & : j < \Theta \\ \Theta - (j - 1) & : j - 1 < \Theta < j \\ 0 & : \Theta < j - 1 \end{cases} \quad (21)$$

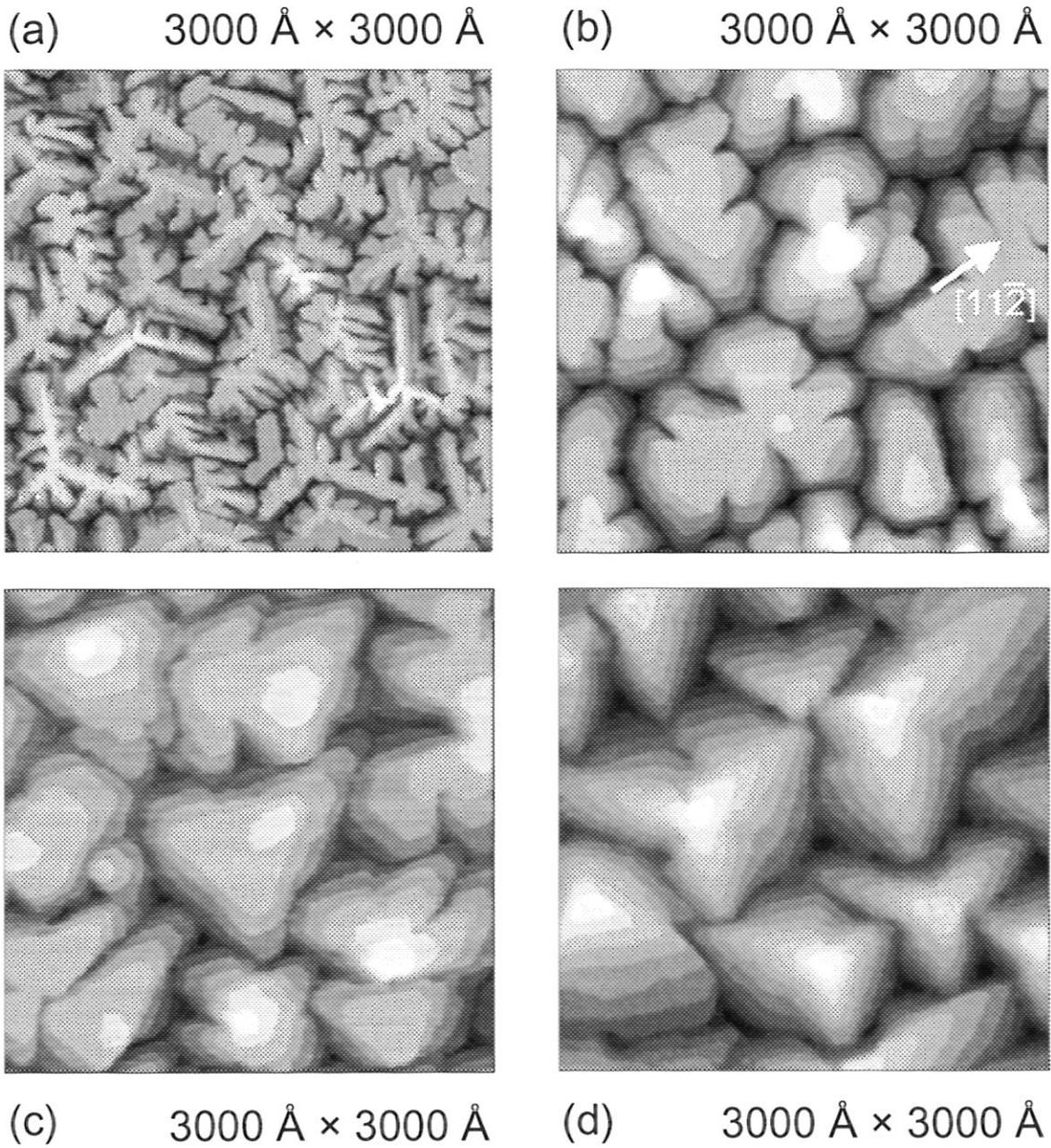


Abbildung 36: 5 ML dicke Filme bei Änderung der Temperatur.  $F=0,004 \text{ ML/s}$ .  
(a) 250 K, (b) 300 K, (c) 350 K, (d) 400 K.

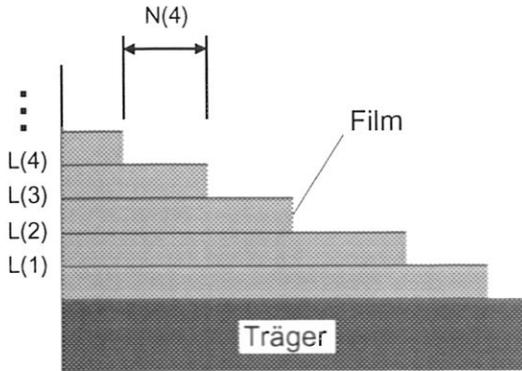


Abbildung 37: Zur Erklärung der Wachstumszahl.

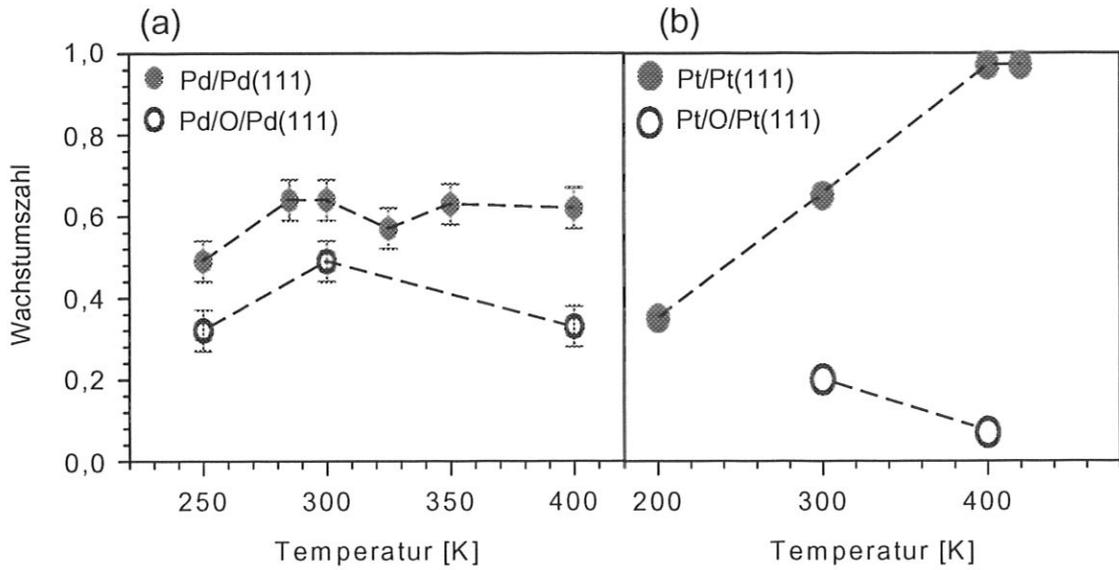


Abbildung 38: Wachstumszahl als Funktion der Temperatur. Jeweils 5 ML aufgedampft mit 0,004 ML/s. (a) Pd/Pd(111), (b) Pt/Pt(111) (Michely, 1996).

Im Falle des „ideal rauhen“ Wachstums – auch „Simultanes Multilagenwachstum“ genannt (Argile und Rhead, 1989) – findet keinerlei Transport zwischen den Lagen statt und die Lagenfüllung  $L(j)_{3D}$  folgt einer Poissonverteilung:

$$L(j)_{3D} = 1 - \left( \sum_{i=0}^{j-1} \frac{\Theta^i}{i!} \right) \cdot e^{-\Theta} \quad (22)$$

Als Extremfälle der Wachstumszahl  $w$  ergeben sich bei einem glatten Film (Lage-für-Lage-Wachstum)  $w = 0$  und bei einem maximal rauhen Film (Simultanes Multilagenwachstum)  $w = 1$ . Im allgemeinen Fall liegt die Wachstumszahl also zwischen 0 und 1. Wie Michely (1996) gezeigt hat, ermöglicht die Wachstumszahl  $w$  eine nahezu bedeckungsunabhängige Charakterisierung der Rauigkeit, sofern die Bedeckung nur über einer Monolage liegt.

In Abbildung 38a sind die experimentell ermittelten Wachstumszahlen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der eingetragene Fehler,  $\pm 0,05$ , entspricht dabei der Änderung der Wachstumszahl in verschiedenen RTM-Bildern derselben Präparation. Abbildung 38b zeigt zum Vergleich die von Michely (1996) angegebenen Wachstumszahlen für Pt/Pt(111).

Bei Palladiumdeposition auf der reinen Pd(111)-Oberfläche bewegt sich die Wachstumszahl über den gesamten gemessenen Temperaturbereich um  $w = 0,6$ . Anders als bei Platin zeigt sich in diesem Temperaturbereich *keine* starke Abnahme der Schichtrauhigkeit bei niedrigen Temperaturen („reentrant layer-by-layer-growth“), im Gegensatz zu der Vorhersage von Li und DePristo (1996). Mögliche Gründe dafür werden in Kapitel 8 diskutiert. Palladium verhält sich damit ähnlich wie die benachbarten Elemente Silber (van der Vegt et al., 1992) und Kupfer (Wulfhekel et al., 1996), die zwischen 175 K und 575 K (Ag) bzw. 100 K und 450 K (Cu) ebenfalls kein wiederkehrendes Lagenwachstum zeigen. Trotzdem ist für Temperaturen über 300 K Palladium deutlich glatter als Platin.

## 7.2 Wirkung von Sauerstoff

In Abbildung 39 ist das Aussehen von 5 ML-Filmen mit Sauerstoffvorbelegung gezeigt. Um dem in Kapitel 4.1 gezeigten Verschwinden des Sauerstoffs durch Abreaktion mit von aus dem Inneren des Kristalls kommenden Wasserstoff Rechnung zu tragen und einen eventuellen Verlust von Sauerstoff durch Einbau in den aufwachsenden Film zu kompensieren, erfolgt der Aufdampfprozeß bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Analog zu den Submonolagenfilmen zeigen sich bei 250 K und 300 K abgerundete Strukturen und bei 400 K Dreiecke mit B-Kanten. Die Strukturdichte nimmt auch hier mit zunehmender Temperatur ab. In Abbildung 38a sind mit offenen Kreisen die zugehörigen Wachstumszahlen  $w$  eingezeichnet. Man erkennt, daß Sauerstoff die Filme glättet, wenn auch der Effekt nicht so stark ist wie bei Platin (Abb. 38b): Die Wachstumszahlen sind größer als bei Platin (d.h. die Palladiumfilme sind rauher) und auch die relativen Unterschiede zum Wachstum auf der reinen Oberfläche sind kleiner. Um zu überprüfen, ob der Sauerstoff in den Film eingebaut wird oder aber auf der Oberfläche aufschwimmt, wurden auch Filme ( $\Theta = 4$  ML) mit Sauerstoffvor-

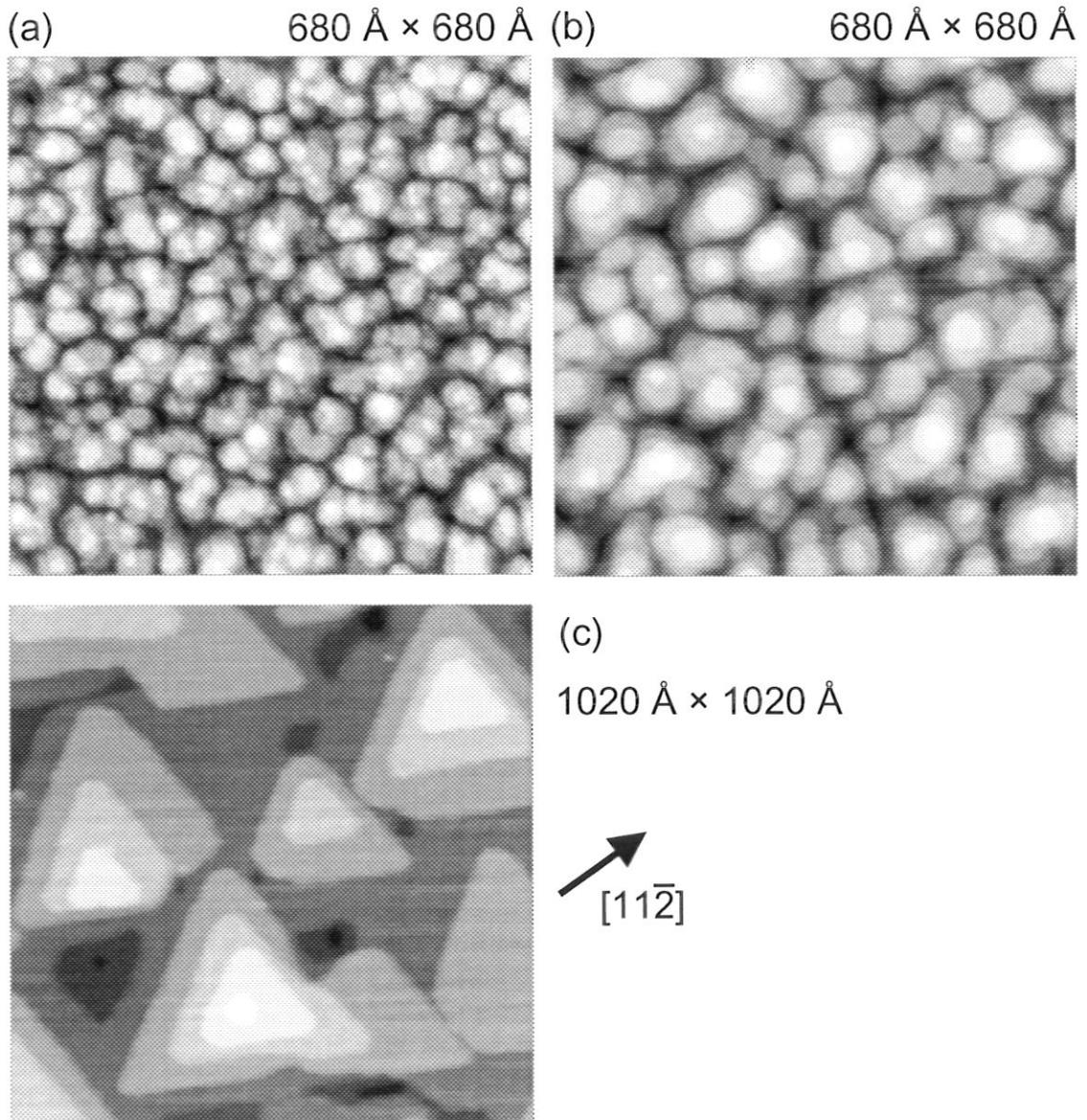


Abbildung 39: 5 ML dicke Film bei Änderung der Temperatur mit Sauerstoffvorbelegung ( $\Theta_O = 0,25 \text{ ML}$ ) und einem Sauerstoffhintergrunddruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar.  $F=0,004 \text{ ML/s}$ . (a) 250 K, (b) 300 K, (c) 400 K.

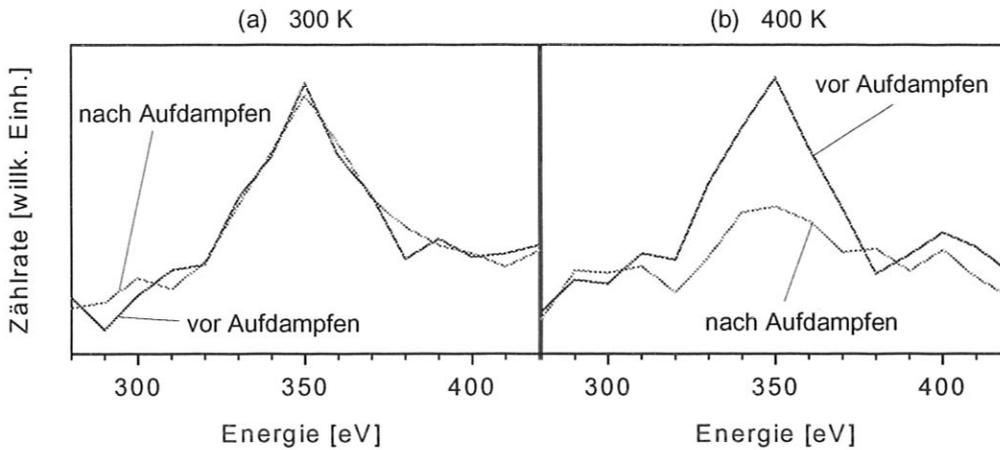


Abbildung 40: Aufschwimmen von Sauerstoff. ISS-Spektren mit  $E_0=1$  kV Heliumionen,  $\psi = 90^\circ$ . Intensität der an Sauerstoff rückgestreuten Ionen vor und nach dem Aufdampfen von 4 ML Palladium. (a) bei 300 K, (b) bei 400 K.

belegung aber ohne Sauerstoffhintergrunddruck aufgebracht. In Abbildung 40 sind Ionenstreuspektren im Bereich des Rückstreupeaks durch Sauerstoff vor und nach dem Aufdampfen miteinander verglichen. Bei 300 K (Abb. 40a) sind beide Spektren nahezu identisch, der Sauerstoff ist also tatsächlich aufgeschwommen. Anders bei 400 K (Abb. 40b), hier ist mehr als die Hälfte des gesamten Sauerstoffs verschwunden. Die Abreaktion des Sauerstoffs mit Wasserstoff (vgl. Abb. 14) bei 400 K kann diese starke Änderung nicht erklären: danach sollten noch mehr als 80 % der Sauerstoffbedeckung vorhanden sein. Folglich wird Sauerstoff bei 400 K teilweise in den aufwachsenden Film eingebaut. Aus Untersuchungen der Sauerstoffadsorption bei erhöhter Temperatur ist bekannt, daß Sauerstoff bei Temperaturen über ca. 450 - 500 K die Tendenz zeigt, unter die Oberfläche zu adsorbieren (vgl. Diskussion in Kap. 4.1). Die Diffusion unter die Oberfläche findet dabei bevorzugt an Defekten statt. Da der wachsende Film eine hohe Defektdichte (Stufen !) besitzt, könnte dies erklären, warum hier der Sauerstofffeinbau bereits bei 400 K beobachtbar ist. Außerdem ist im Falle des aufwachsenden Palladiumfilms ja gar keine aktive Diffusion der Sauerstoffatome unter die Oberfläche nötig, so daß eine eventuelle Aktivierungsbarriere für die Diffusion unter die Oberfläche „umgangen“ werden kann.

Wie bei Cu/Cu(111) (Wulfhekel et al., 1996) und Pt/Pt(111) (Esch et al., 1994) wirkt Sauerstoff auch bei Pd/Pd(111) als sogenanntes Surfactant: Sauerstoff verursacht einen stärkeren Transport der Adatome zwischen den einzelnen Atomlagen und damit das Wachstum glatterer Filme. Außerdem schwimmt Sauerstoff (zumindest bei 300 K) auf der Oberfläche auf und kann so selbst bei sehr dicken Filmen noch seine „glättende“ Wirkung entfalten.

Die Ursache des erhöhten Adatomtransports zwischen den Lagen wird in Kapitel 8 näher untersucht werden.

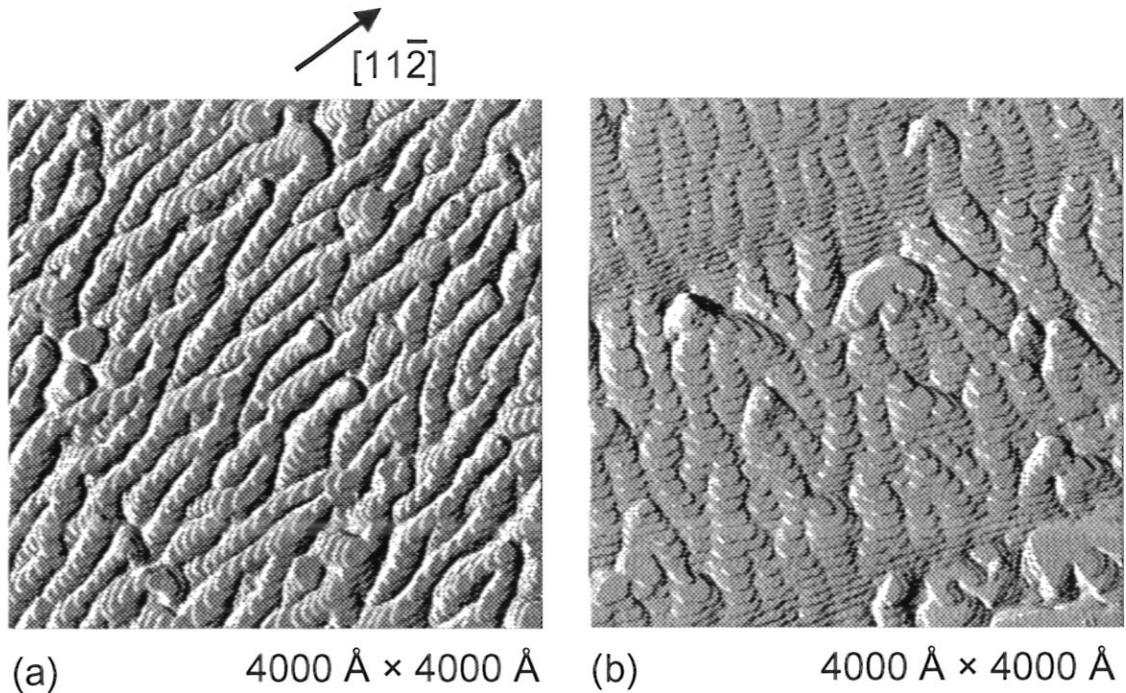


Abbildung 41: Wachstum dicker Filme bei hoher Stufendichte, Stufenflußwachstum. Jeweils 5 ML bei 300 K mit 0,004 ML/s. Da wegen den großen Höhenvariationen der Filme in einem einfachen Graustufenbild nur schwer Konturen zu erkennen sind, wurden die Bilder längs Rasterrichtung numerisch differenziert. Dies wirkt wie eine 3D-Darstellung mit Beleuchtung von links. (a) A-nahe Stufen, (b) B-nahe Stufen.

### 7.3 Stufenfluß

Bis jetzt wurden nur Regionen auf der Pd-Oberfläche besprochen, die aus großen Terrassen mit geringer Stufendichte bestehen. Aber es gibt auch Bereiche, in denen die Terrassenstufen zu nahe beieinander liegen, um eine Nukleation von Inseln auf den Terrassen zu erlauben. Hier werden alle auftreffenden Adatome von den Substratstufen eingefangen. Beispiele für das Wachstum bei 300 K sind in Abbildung 41 zu sehen. Teilbild a zeigt das Wachstum auf Terrassen, die ursprünglich durch A-Stufen voneinander getrennt sind, Teilbild b den analogen Fall mit B-Stufen. Diese Wachstumsart nennt man „Stufenflußwachstum“. Sie stellt sich bei begrenzter Terrassenbreite stets bei hoher Temperatur ein.

Ähnlich wie die Inselnform bei Submonolagenbedeckung, wird auch hier die sich herausbildende Inselnform durch die Anlagerungsrate  $I_S$  an die Stufe und die Diffusionsgeschwindigkeit  $D_E$  längs der Stufe bestimmt. Im Falle eines großen Verhältnisses zwischen Anlagerungsrate und Stufenkantendiffusion kommt es – analog zur Entstehung verzweigter Inselnformen (Kap. 5.6) – zu fingerförmigen Auswachsungen („Spitzen“) der ursprünglich geraden Stufenkanten. Sind diese Auswachsungen groß genug (in der Größenordnung der Terrassenbreiten), so beeinflussen sie auch das Wachstum

und die Gestalt der dahinterliegenden Stufe: Die Auswachsung vergrößert lokal den Einzugsbereich und damit die Anlagerungsrate  $I_S$  an der darüber liegenden Stufe im Bereich hinter der Spitze<sup>14</sup>. Dies verstärkt die Instabilität an diesem Ort und führt damit zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit, daß sich genau hinter einer Spitze wieder eine Spitze an der nächsten Stufe bildet. Das ergibt die sich senkrecht zu den ursprünglichen Terrassenstufen ausbreitenden „Würmer“, wie sie in Abbildung 41a besonders gut zu sehen sind. Das Ganze ist ein statistischer, sich selbst organisierender Prozeß. Die „Würmer“ können sich daher auch zufällig verzweigen, neu entstehen oder enden.

Da das Auftreten der Instabilitäten wesentlich von der Terrassenbreite abhängt (die Anlagerungsrate  $I_S$  steigt proportional mit der Terrassenbreite), kommt es dazu, daß bei schmalen Terrassen kaum oder keine Spitzen entstehen, wie z.B. im unteren oder oberen Teil von Bild 41b zu sehen ist.

Die Tendenz zur Bildung dieser „Würmer“ ist sowohl bei A- als auch bei B-Terrassen zu beobachten. In beiden Fällen haben die Spitzen an den Stufen das Bestreben, von B-Kanten begrenzt zu werden, was – analog zu den Submonolageninseln – durch einen bevorzugten Transport von Kantenatomen von B- nach A-Kanten erklärt werden kann. Die Spitzen bei B-Stufen (Abb. 41b) sind daher *stumpf*, bei A-Stufen (Abb. 41a) dagegen *scharf*. Damit jedoch ist die Tendenz, überhaupt Spitzen zu bilden, bei B-Stufen geringer. Die „Würmer“ an B-Kanten sind daher schwächer ausgeprägt.

Verringert man die Temperatur führt das, analog zur Inselform in Kapitel 5.6, zur Verstärkung der Instabilitäten und die Strukturen werden kleiner und dichter. Entsprechend werden die Strukturen bei Erhöhung der Temperatur größer und die bevorzugte Kante wechselt von B zu A.

Bei Filmen mit Sauerstoffvorbelegung werden bis 300 K, ähnlich wie bei der Inselform, keine Instabilitäten gefunden. Erst bei 400 K ändert sich die Stufenform beim Wachstum. Ebenfalls analog zur Inselform werden dann B-Kanten bevorzugt, d.h. Substratterrassen mit B-Kanten wachsen mit glatten Kanten und an Terrassen mit A-Kanten bilden sich Spitzen, die durch B-Kanten begrenzt werden.

---

<sup>14</sup>Ein wesentlicher Punkt dabei ist, daß der Transport von Adatomen über die Stufe gehemmt ist, die Adatome also mit großer Wahrscheinlichkeit an der abwärtsgehenden Stufe reflektiert werden und zur darüberliegenden Stufe wandern.

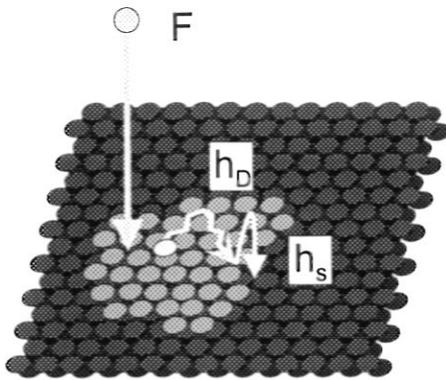


Abbildung 42: Schemazeichnung zur Diffusionsbarriere am Inselrand.

## 8 Diffusion über den Inselrand

Ob ein aufgedampfter Film rau oder glatt wird, ist eine Frage der Transportgeschwindigkeit der Adatome zwischen den Lagen. Die grundlegende Situation ist in Abbildung 42 schematisch dargestellt. Adatome werden auf bereits vorhandenen Inseln deponiert. Sie diffundieren dort mit einer Hüpfhöhe  $h_D$ . Nach einer gewissen Zeit, abhängig von Inselgröße und Hüpfhöhe, erreichen sie den Inselrand und können dort mit einer Hüpfhöhe  $h_S$  in die darunterliegende Lage springen. Diese Hüpfhöhe

$$h_S = \nu_S \cdot e^{-\frac{E_S}{kT}} = \nu_S \cdot e^{-\frac{E_D + \Delta E_S}{kT}} \quad (23)$$

wird charakterisiert durch den Vorfaktor  $\nu_S$  und die Zusatzbarriere  $\Delta E_S$  am Inselrand (Ehrlich-Schwöbel-Barriere). Atome, die über den Inselrand gesprungen sind, sind dann an die Stufenkante gebunden, können aber unter Umständen entlang der Stufe diffundieren, um sich schließlich entweder an heraustretenden Ecken im Stufenverlauf („Kinks“) anzulagern oder mit einem weiteren, an der Stufe entlang diffundierenden Atom einen neuen stabilen Keim (mit zwei neuen Kinks) zu bilden (vgl. Kap. 5.6).

Alternativ können Adatome am Inselrand zurück auf die Insel „reflektiert“ werden und auf der Insel weiterdiffundieren. Entscheidend für die Häufigkeit dieser Reflektion ist das Verhältnis von Hüpfhöhe  $h_D$  auf der Insel zur Hüpfhöhe  $h_S$  über den Inselrand. Hält sich ein Adatom lange genug auf einer Insel auf, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß ein weiteres Adatom auf dieser Insel deponiert wird. Die beiden Atome können dann aufeinander treffen und einen stabilen Keim bilden. Dann beginnt diese Insel in die Höhe zu wachsen und der Film wird rau.

Entscheidend für die Diffusion über den Inselrand („Interlagentransport“) sind also

1. Hüpfhöhe auf der Terrasse  $h_D$ .
2. Hüpfhöhe über den Inselrand  $h_S$ .
3. Aufdampfrate  $F$ .
4. Inselgröße.

Streng genommen ist die Inselgröße kein unabhängiger Parameter, da die Inselgrößenverteilung durch die Inseldichte  $n_x$  und damit letztlich durch  $h_D$  und  $F$  festgelegt ist (vgl. Kap. 5.1 und 5.4). Dies gilt jedoch nur bei „normalen“ Wachstum, wenn Substrattemperatur und Aufdampftrate konstant bleiben. Bei „modifizierten“ Wachstum dagegen, wo die Keimdichte durch geschickte Manipulation von außen vorgegeben wird (z.B. durch „Anspüttern“ der Oberfläche und/oder Variation der Aufdampfparameter – vgl. Kap. 8.2) kann die Inselgröße als weiterer unabhängiger Parameter angesehen werden.

Um die Auswirkungen der obigen Parameter auf die Filmrauhigkeit auch qualitativ zu verstehen, wird im Folgenden ein Modell zum Interlagentransport vorgestellt (Tersoff *et al.*, 1994).

### 8.1 Modell zum Interlagentransport

Als Ausgangssituation betrachtet man eine kreisförmige Insel mit Radius  $R$ . Damit auf dieser Insel eine weitere Lage nukleieren kann, müssen sich dort 2 Adatome treffen. Dies geschieht an einem beliebigen Ort  $\vec{r}$  mit einer Rate  $\omega(\vec{r}) = \sigma_1 \cdot D_D \cdot n_1^2(\vec{r})$ , wobei  $\sigma_1 \approx 3$  nach der Diskussion in Kapitel 5.1. Die Nukleationsrate  $\Omega$  auf der gesamten Insel erhält man dann durch Integration über die gesamte Insel<sup>15</sup>. Berücksichtigt man, daß das Problem rotationssymmetrisch ist und die Adatomdichte daher nur vom Betrag  $r$  von  $\vec{r}$  abhängt, kann man zu Kreiskoordinaten  $(r, \varphi)$  übergehen<sup>16</sup>.

$$\Omega = \int_0^R \omega(r) 2\pi r dr \quad (24)$$

Die Adatomdichte  $n_1(\vec{r})$  ergibt sich aus dem zweiten Fickschen Gesetz, das sich bei Anwesenheit eines Aufdampfstromes  $F$  schreibt als

$$\partial_t n_1(\vec{r}) = D_D \cdot \nabla^2 n_1(\vec{r}) + F = D_D \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n_1}{\partial r} \right) + F \quad (25)$$

$D_D = \frac{1}{4} h_D$  bezeichnet dabei die Diffusionskonstante auf der Insel (bzw. auf der ebenen Oberfläche). Mit den Randbedingungen

- i) Es stellt sich ein quasistationäres Gleichgewicht ein, d.h.  $\partial_t n_1(\vec{r}) = 0$ .
- ii)  $n_1$  ist maximal in der Inselmitte, d.h.  $\partial_r n_1(r=0) = 0$ .
- iii) Der Fluß von der Insel zum Rand hin muß dem Fluß über den Inselrand entsprechen:

$$-D_D \cdot \partial_r n_1|_R = h_S \cdot n_1(R) \quad (26)$$

<sup>15</sup>Die folgende Diskussion gilt also nur, falls zwei Atome bereits einen stabilen Keim bilden. Dies ist bei Pd/Pd(111) bis 375 K der Fall. Sind kleine Inseln mobil, gilt diese Argumentation weiterhin für den Fall, daß die Diffusionsbarriere über den Inselrand für kleine Inseln wesentlich höher ist, als für Adatome.

<sup>16</sup>Wie auch in Kapitel 5.1 sind hier alle Abstände in Einheiten der Sprungweite gerechnet.

ergibt sich folgende Lösung der Differentialgleichung 25:

$$n_1(r) = n_0 - \frac{F}{4 \cdot D_D} r^2 \quad (27)$$

$$\text{mit : } n_0 = \frac{F}{4D_D} \left( R^2 + R \frac{2}{\alpha} \right)$$

$$\alpha = \frac{h_S}{D_D} = 4 \frac{\nu_S}{\nu_D} \cdot e^{-\frac{\Delta E_S}{kT}}$$

Die Adatomdichte  $n_1(r)$  zeigt also einen parabolischen Verlauf mit der maximalen Adatomdichte  $n_0$  im Inselzentrum.

Nun kann mit Gleichung 24 die Nukleationsrate auf einer Insel mit Radius  $R$  berechnet werden:

$$\Omega = \sigma_1 \frac{\pi D_D}{3} \left( \frac{F}{4D_D} \right)^2 \left[ \left( R^2 + \frac{2R}{\alpha} \right)^3 - \left( \frac{2R}{\alpha} \right)^3 \right] \quad (28)$$

Experimentell besser zugänglich als die Nukleationsrate  $\Omega$  ist die Wahrscheinlichkeit  $f(t)$ , mit der zur Zeit  $t$  auf einer Insel bereits die nächste Lage nukleiert ist. Für die Wahrscheinlichkeit  $f(t)$  gilt (Tersoff et al., 1994):

$$\partial_t f = (1 - f) \cdot \Omega(R(t)) \quad (29)$$

Mit  $f(t=0) = 0$  folgt daraus:

$$f = 1 - \exp \left[ - \int_0^t \Omega(R(\tau)) d\tau \right] \quad (30)$$

wobei  $R(t)$  das Wachstum der Insel mit der Zeit beschreibt.

Für den Fall, daß zum Zeitpunkt  $t = 0$  bereits relativ große Inseln auf der Oberfläche vorhanden sind, ändert sich der Inselradius  $R$  durch einen nachfolgenden kurzen Aufdampfprozeß nur wenig.  $R(t)$  kann dann als konstant angesehen werden. Hat zudem zu Beginn des kurzen Aufdampfprozesses noch keine Nukleation in der zweiten Lage eingesetzt, vereinfacht sich Gleichung 30 zu:

$$f_{\text{theo}} = 1 - \exp(-\Omega(R) \cdot t) \quad (31)$$

Im nächsten Abschnitt wird diese Formel dazu verwendet werden, um die Zusatzbarriere am Inselrand und den zugehörigen Vorfaktor aus den experimentellen Daten zu bestimmen.

Zunächst jedoch soll Gleichung 28 verwendet werden, um die Auswirkung von Änderungen in den Hüpfraten  $h_D$  und  $h_S$ , der Temperatur  $T$  und der Aufdampftrate  $F$  auf die Filmrauigkeit zu beschreiben. Das Ziel ist, zwei Parametersätze  $PS_1 = (F_1, T_1, h_{S,1}, D_{D,1})$  und  $PS_2 = (F_2, T_1, h_{S,2}, D_{D,2})$  zu vergleichen und herauszufinden, welcher Satz den rauheren Film verursacht. Die Ursache für die Filmrauigkeit ist die Nukleationswahrscheinlichkeit  $\Omega$  auf den sich während des Wachstums einstellenden Strukturen. Ist sie hoch, werden die Filme rau sein, ist sie niedrig, werden Filme glatt

sein. Als charakteristische Strukturgröße wird die mittlere Inselgröße bei einer beliebigen, aber festen Bedeckung  $\Theta$  verwendet:

$$\langle s \rangle = \frac{\Theta}{n_x(PS)} = \pi R^2 \quad (32)$$

Die Inselform wird als kompakt und näherungsweise kreisförmig angenommen. Setzt man diesen typischen Radius  $R$  in Gleichung 28 ein und verwendet Gleichung 4 um  $n_x$  als Funktion des Parametersatzes darzustellen, erhält man:

$$\begin{aligned} \Omega(F, T, h_S, D_D) &= \sigma_1 \frac{\pi \lambda^4}{48} \left[ \lambda^2 F + 6 \lambda F^{7/6} \frac{D_D^{5/6}}{h_S} + 12 F^{4/3} \left( \frac{D_D^{5/6}}{h_S} \right)^2 \right] \\ &\text{mit : } \lambda = \sqrt{\frac{\Theta}{\pi \eta(\Theta)}} \\ &= \Omega \left( F, \frac{D_D^{5/6}(T)}{h_S(T)} \right) \end{aligned} \quad (33)$$

Das heißt, die Filmrauigkeit ist eine monoton wachsende Funktion von  $F$  und  $(D_D^{5/6}/h_S)$ . Sind bei den zu vergleichenden Filmen also  $(D_D^{5/6}/h_S)$  gleich (gleiches Material, gleiche Temperatur), wird der Film mit dem höheren  $F$  rauher sein. Sind die zu vergleichenden Filme mit derselben Rate  $F$  aufgedampft, wird der Film mit dem höheren  $(D_D^{5/6}/h_S)$ -Verhältnis rauher sein. Insbesondere gilt:

$$\frac{D_D^{5/6}}{h_S} = \frac{\left( \frac{1}{4} \nu_D \right)^{5/6}}{\nu_S} \cdot e^{\frac{\frac{1}{6} E_D + \Delta E_S}{kT}} \quad (34)$$

Ist der Zähler im Exponenten größer als null, d.h. ist  $\frac{1}{6} E_D + \Delta E_S > 0$ , wird der Film mit zunehmender Temperatur glatter, ist der Wert kleiner null,  $\frac{1}{6} E_D + \Delta E_S < 0$ , so wird der Film mit zunehmender Temperatur rauher. Nun kann auch die Frage beantwortet werden, wann die Vorbelegung der Oberfläche mit einem Fremdmaterial (z.B. Sauerstoff) zu einem glatteren Film führt (Surfactant-Effekt): genau dann, wenn  $D_D^{5/6}/h_S$  durch den Einfluß des Fremdmaterials verringert wird.

## 8.2 Saubere Oberfläche

Um mit Gleichung 31 die Hüpftrate  $h_S$  über den Inselrand bestimmen zu können, müssen zunächst möglichst kreisförmige Inseln präpariert werden, auf denen noch keine weitere, zweite Lage nukleiert sein darf. Außerdem ist eine hohe Inseldichte günstig, da die dann zahlreich vorhandenen Inseln das Auszählen erleichtern und die Statistik verbessern. Eine hohe Keimdichte kann durch Aufdampfen einer kleinen Bedeckung bei niedriger Temperatur angelegt werden (0,06 ML bei 280 K,  $F = 0,004$  ML/s). Die hauptsächliche Materialdeposition erfolgt anschließend bei hoher Temperatur (0,24 ML bei 500 K). Die Beweglichkeit der Adatome entlang des Inselrandes ist bei dieser Temperatur groß,

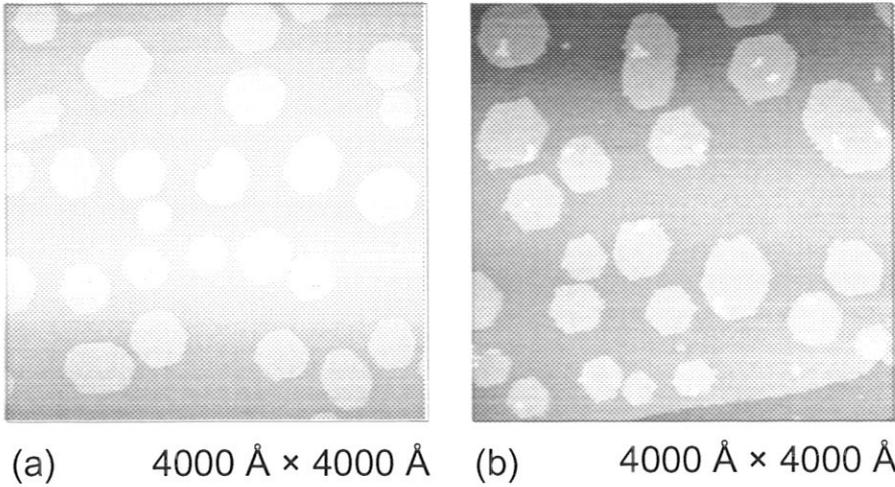


Abbildung 43: RTM-Bilder zur Diffusionsbarriere am Inselrand. (a) Präparation „runder“ Inseln, (b) nach zusätzlicher Deposition von 0,04 ML bei 270 K (anderer Probenort).

gleichzeitig ist die Wachstumsrate der Inseln durch die hohe Inseldichte klein. Dies führt zu hexagonalen Inseln nahe der Gleichgewichtsform (vgl. Kap 5.6 und 5.7). Die Inseln sind dabei deutlich kleiner als sie bei „normalen“ Wachstum bei einer Temperatur von 500 K wären. Deswegen findet man trotz der vergleichsweise hohen Bedeckung von 0,3 ML keine Nukleation in der zweiten Lage.

In einem dritten Schritt wird bei der Temperatur  $T_T$  eine „Testmenge“ von 0,04 ML aufgebracht. Das ist nur etwa ein Zehntel der Menge, die bereits auf der Oberfläche vorhanden ist. Der Radius der Inseln ändert sich daher bei diesem Schritt nur um etwa 5 % und kann als konstant angenommen werden, so daß Gleichung 31 anstelle von Gleichung 30 verwendet werden kann.

Als Beispiel zeigt Abbildung 43 Aufnahmen der Oberfläche vor (a) und nach (b) dem Aufbringen der Testmenge bei einer Temperatur von 270 K. Wie nach Gleichung 31 zu erwarten, sind kleine Inseln häufig unbesetzt, während auf den großen Inseln schon Nukleation der zweiten Lage beobachtet wird.

Der aus solchen Experimenten bestimmte Anteil  $f_{exp}$  der Inseln, auf denen bereits Nukleation der zweiten Lage stattgefunden hat, ist in Abbildung 44 als Funktion der Inselgröße (Radius  $R$ ) für verschiedene „Test“-Temperaturen  $T_T$  in Histogrammform aufgetragen. Wie zu erwarten, steigt der Anteil der „besetzten“ Inseln (= Inseln, auf der bereits Nukleation einer weiteren Lage stattgefunden hat) bei fester Temperatur mit steigender Inselgröße an, während er bei fester Inselgröße mit steigender Temperatur fällt.

An diese experimentellen Werte wird nun  $f_{theo}$  aus Gleichung 31 durch Anpassung von  $\Delta E_S$  und  $\nu_S$  angepaßt. Innerhalb eines Histogramms sind die Inselgrößen allerdings nicht gleichmäßig verteilt und die einzelnen Klassen enthalten auch unterschiedlich viele

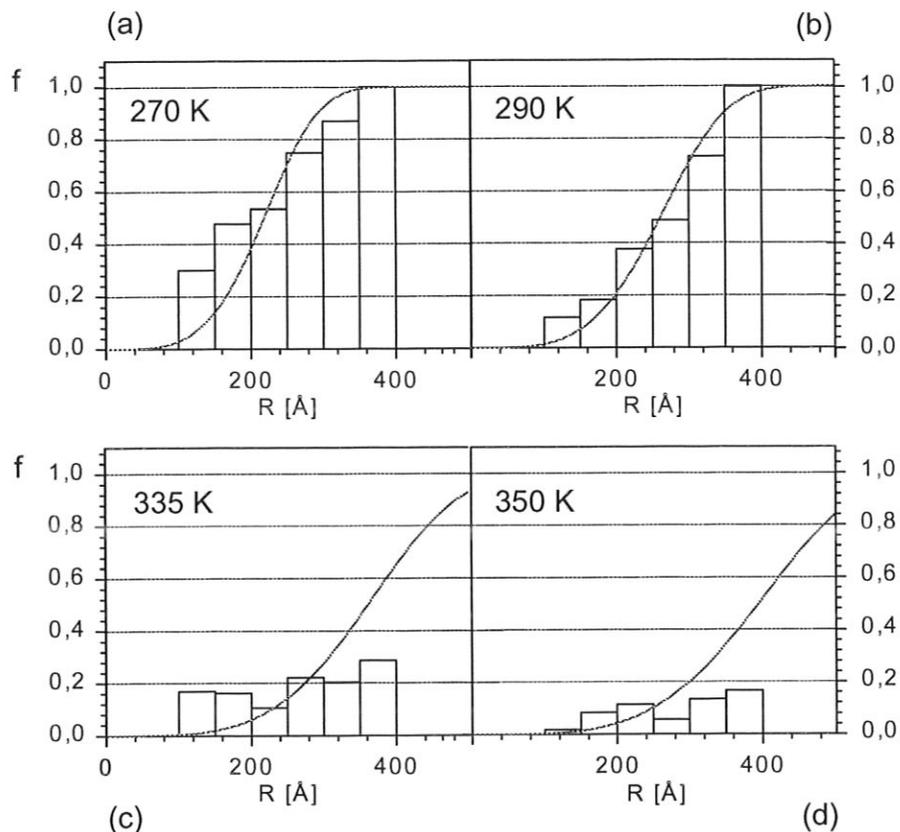


Abbildung 44: Anteil  $f_{\text{exp}}$  der mit einer zweiten Lage besetzten Inseln als Funktion des Inselradius  $R$ . Präparation wie bei 43a, danach 0,04 ML mit 0,004 ML/s aufgedampft bei (a) 270 K, (b) 290 K, (c) 335 K und (d) 350 K. Durchgezogen gezeichnet ist die beste Anpassung von  $f_{\text{theo}}$  (Gl. 31).

Inseln, wodurch ihre „Vertrauenswürdigkeit“ unterschiedlich ist<sup>17</sup>. Deshalb wird zum Anpassen folgende Vorgehensweise gewählt: Aus Gleichung 31 kann die Wahrscheinlichkeit  $p(i|PS)$  berechnet werden, daß die Insel  $i$  mit Radius  $R_i$  bei gegebenen Parametersatz  $PS = (\Delta E_S, \nu_S)$  mit einer Insel in der zweiten Lage wie gemessen besetzt bzw. unbesetzt ist:

$$p(i|PS) = \begin{cases} f_{\text{theo}}(R_i) & \text{falls Insel } i \text{ besetzt} \\ 1 - f_{\text{theo}}(R_i) & \text{falls Insel } i \text{ unbesetzt} \end{cases} \quad (35)$$

Damit hat man die Möglichkeit, die Wahrscheinlichkeit  $P(\text{Messung}|PS)$  der durchgeführten Messung zu berechnen:

$$P(\text{Messung}|PS) = \prod_i p(i|PS) \quad (36)$$

<sup>17</sup>In Abbildung 44a enthalten die Histogrammklassen z.B. von links nach rechts gesehen insgesamt 27, 100, 108, 83, 60, 44 Inseln.

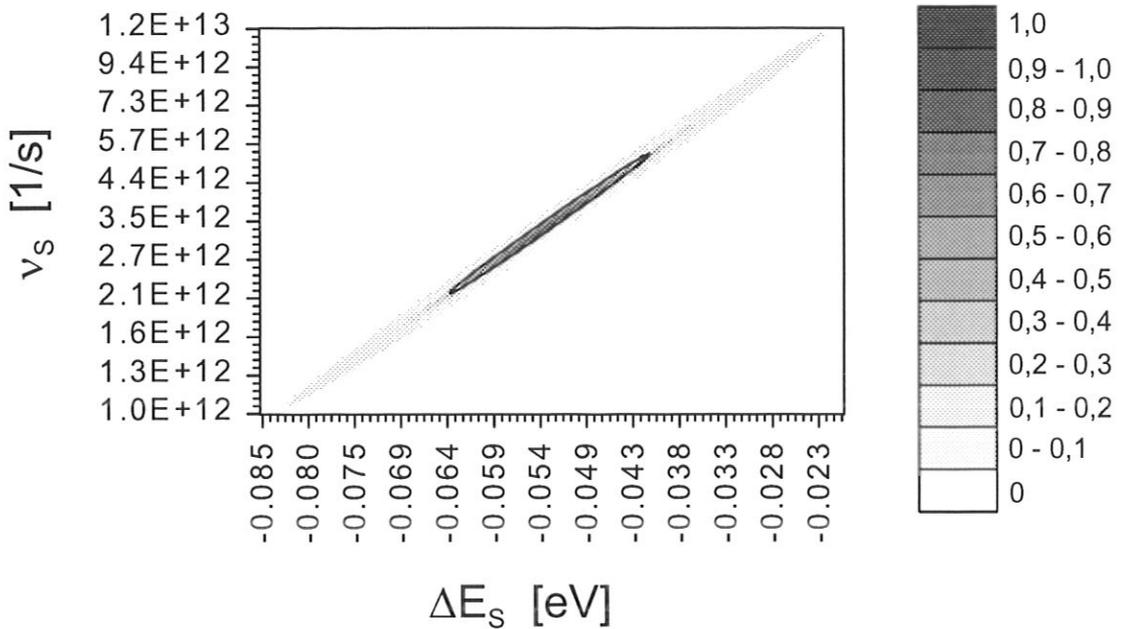


Abbildung 45: Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(PS|Messung)$  (Gl. 38) für  $E_D = 0,35$  eV,  $\nu_D = 5,9 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  und  $F = 0,004$  ML/s, normiert auf das Maximum der Verteilung. Mit einer durchgezogenen Linie umrandet: Die Fläche, in der 68 % der Gesamtwahrscheinlichkeit liegt. Daraus folgt:  $\Delta E_S = -0,053 \pm 0,010$  eV,  $\nu_S = 3,4 \cdot 10^{12 \pm 0,2} \text{ s}^{-1}$

Das Bayesche Theorem ermöglicht es, daraus die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Parametersatz zu berechnen:

$$P(PS|Messung) = \frac{P(\text{Messung}|PS) \cdot P(PS)}{P(\text{Messung})} \quad (37)$$

Über die Wahrscheinlichkeiten für den Parametersatz,  $P(PS)$ , und für die Messung,  $P(\text{Messung})$ , ist nichts weiter bekannt, d.h. sie werden konstant gesetzt. Damit erhält man:

$$P(PS|Messung) \propto \prod_i p(i|PS) \quad (38)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung ist in Abbildung 45 gezeigt, wobei die einzelnen Werte auf das Maximum der Verteilung normiert sind. Mit der Position des Maximums der Verteilung ergibt Gleichung 31 die mit durchgezogenen Linien in Abbildung 44 gezeichneten Kurven. In Abbildung 45 ist der Bereich, der 68% der über die gesamte Fläche summierten Wahrscheinlichkeit enthält, mit einer Linie umrandet. Das entspricht bei einer Gaußförmigen Wahrscheinlichkeitsverteilung dem  $1\sigma$ -Intervall. Man erhält daher  $\Delta E_S = -0,053 \pm 0,010$  eV und  $\nu_S = 3,4 \cdot 10^{12 \pm 0,2} \text{ s}^{-1}$ . Bei der Bestimmung der Fehler wurden die Werte für Vorfaktor  $\nu_D$  und Diffusionsbarriere  $E_D$  auf der glatten Oberfläche als fehlerfrei angenommen. Berücksichtigt man auch die Unsicherheit bei der

experimentellen Bestimmung dieser Größen, erhält man:

$$\begin{aligned}\Delta E_S &= -0,053 \pm 0,023 \text{ eV} \\ \nu_S &= 3,4 \cdot 10^{12 \pm 0,3} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Der negative Wert der Zusatzbarriere  $\Delta E_S$  erscheint zunächst überraschend. Intuitiv würde man für die Schwöbelbarriere einen Wert von  $\Delta E_S > 0$  erwarten: Bei einem Sprung über einen Brückenplatz am Inselrand sind weniger übernächste Nachbarn vorhanden, als bei einem Sprung über einen Brückenplatz auf der Terrasse. Das verringert die Bindungsenergie eines Adatoms auf diesem speziellen Brückenplatz. Der Unterschied der Bindungsenergien von Brückenplatz und Muldenplatz sollte damit am Inselrand größer sein als auf der Terrasse. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß Inselrandatome eine größere Bewegungsfreiheit haben als in der Ebene eingebaute Atome. Dies liefert die Möglichkeit, durch eine gemeinsame Bewegung von Inselrandatom und Adatom die Energiebarriere zu verringern, im Extremfall durch einen Austauschprozeß, in dem das Adatom das Inselrandatom ersetzt und vor die Stufe drängt.

Damit ist es durchaus auch vorstellbar, daß die Energiebarriere für den Sprung über den Stufenrand niedriger ist, als für die Diffusion auf der glatten Oberfläche, was einem negativen Wert der Zusatzbarriere entspricht. Wie auf Seite 46 bereits erläutert, ist für eine hochkorrelierte Bewegung wie dem beschriebenen Austauschprozeß eine Erniedrigung des Vorfaktors zu erwarten. Genau dieses Verhalten wird im Experiment beobachtet: Der Vorfaktor  $\nu_S$  für die Diffusion über den Inselrand ist um vier Größenordnungen geringer als für die Diffusion auf der glatten Oberfläche.

Experimentell beobachtet wurde ein solcher Platztausch bei der Diffusion über Stufen mit Feldionenmikroskopie (FIM) an Wolfram auf Iridium(111) (*Wang und Ehrlich, 1991*): An A-Kanten wurde ein Sprung der Wolframatomme über die Stufe beobachtet, an B-Stufen ein Platztausch mit den darunterliegenden Iridium-Kantenatomen.

Theoretische Unterstützung findet die Vorstellung des Platztausches bei Rechnungen von *Li und DePristo (1996)* oder *Feibermann (1998)*. Sie fanden für Platin und Palladium eine deutlich niedrigere Energiebarriere bei Platztausch als bei einem Sprung über die Kante. Die absoluten Werte der in den beiden Arbeiten berechneten Barrieren liegen allerdings weit auseinander und auch der Platz mit der niedrigsten Barriere ist unterschiedlich: bei *Li und DePristo (1996)* der Platztausch an der B-Kante, bei *Feibermann (1998)* der Platztausch an der A-Kante.

Diese Veröffentlichungen weisen auf eine weitere Komplikation hin: Die Hüpfraten sind abhängig von dem lokalen Aussehen der Kanten, also ob es eine A- oder B-Kante ist oder ob eine Ecke („Kink“) in der Nähe ist. Das heißt, die in diesem Kapitel bestimmten Werte von Zusatzbarriere  $\Delta E_S$  und Vorfaktor  $\nu_S$  müssen als „effektive“, d.h. in geeigneter Weise über den Inselrand gemittelte Größen interpretiert werden.

### 8.3 Oberfläche mit Sauerstoff

Eine analoge Analyse wurde auch für die mit Sauerstoff vorbelegte Probe vorgenommen. Die Präparation der Inseln verläuft wie zuvor, nur daß vor dem Aufdampfen der

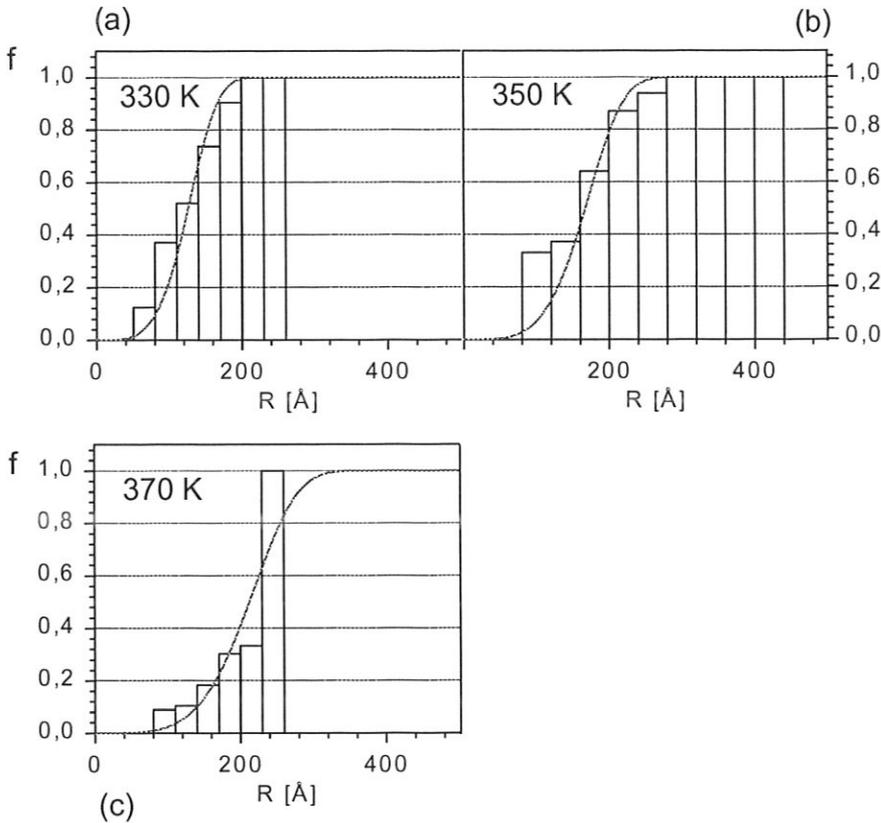


Abbildung 46: Anteil  $f_{\text{exp}}$  der mit einer zweiten Lage besetzten Inseln als Funktion des Inselradius  $R$  bei Sauerstoffvorbelegung. (a) 330 K, (b) 350 K und (c) 370 K. Durchgezogen gezeichnet ist die beste Anpassung von  $f_{\text{theo}}$  (Gl. 31).

Testmenge eine Sättigungsbedeckung Sauerstoff (9 L) angeboten wird. Außerdem wird bei zwei Experimenten die Bedeckung in der Präparationsphase (Schritt 1 und 2) auf 0,16 ML reduziert, um mehr kleine Inseln zu bekommen. Die experimentellen Verteilungen mit der optimalen Anpassung der theoretischen Kurve sind in Abbildung 46 zu sehen. Als optimale Parameter erhält man in diesem Fall

$$\begin{aligned}\Delta E_{S,O} &= 0,070 \pm 0,050 \text{ eV} \\ \nu_{S,O} &= 1,1 \cdot 10^{14 \pm 0,5} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Bei der Fehlerangabe wurde der Fehler in  $E_{D,O}$  bzw.  $\nu_{D,O}$  bereits berücksichtigt. Sauerstoffadsorption erhöht also die Ehrlich-Schwöbel-Barriere auf einen positiven Wert. Aus Untersuchungen von Stufenkantenfluktuationen an Kupfer ist bekannt, daß Sauerstoff eine stabilisierende Wirkung auf Stufen besitzt (Taglauer et al., 1996). Es ist gut vorstellbar, daß dadurch der Platztausch des diffundierenden Atoms mit einem Stufenkantenatom unterbunden wird und die Diffusion durch einen „regulären“ Sprung über die Stufenkante erfolgt, was mit einer höheren und positiven Zusatzbarriere verbunden

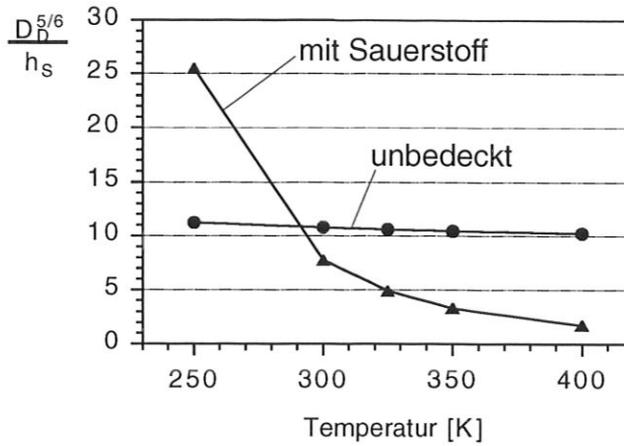


Abbildung 47: Kriterium nach Gleichung 33 als Funktion von Temperatur ohne und mit Sauerstoffbedeckung. Erklärung siehe Text.

ist. Der präexponentielle Faktor für die Diffusion über die Stufenkante unterscheidet sich (im Rahmen des Fehlers) nicht wesentlich vom präexponentiellen Faktor für die Diffusion auf der glatten, sauerstoffbedeckten Oberfläche. Auch dies legt die Vermutung nahe, daß die Diffusion über die Stufenkante *nicht* über eine stark korrelierte Bewegung (Austauschprozeß) mit einem Kantenatom erfolgt.

#### 8.4 Hüpferten und Filmrauhigkeit: Diskussion

In diesem Kapitel wird diskutiert, wie sich die experimentell ermittelten Hüpferten auf die Rauigkeit von Filmen auswirken und ob die in Kapitel 7 gemessenen Filmrauhigkeiten damit erklärt werden können. Eine erste Überprüfung ist mit dem Zusammenhang aus Gleichung 33 möglich. Dazu ist das Verhältnis  $(D_D^{5/6}/h_S)$  in Abbildung 47 als Funktion der Temperatur für die reine und die mit Sauerstoff vorbehandelte Oberfläche aufgetragen. Für die reine Pd(111)-Oberfläche ist  $(D_D^{5/6}/h_S)$  nahezu konstant. Dies ist eine Konsequenz der Tatsache, daß die negative Ehrlich-Schwöbel-Barriere  $\Delta E_S$  den Betrag  $\frac{1}{6}E_D$  der Diffusionsbarriere auf der glatten Oberfläche nahezu kompensiert:  $\frac{1}{6}E_D + \Delta E_S = 0,005$  eV. Dieser Wert ist klein im Vergleich zu den thermischen Energien  $kT \approx 0,026$  eV der untersuchten Temperaturen. Dies impliziert eine von der Temperatur unabhängige Filmrauhigkeit. Genau dies wurde im Experiment auch gefunden (Abb. 38 in Kap. 7.1 oder Abb. 48a).

Beim Vergleich mit der sauerstoffvorbelegten Oberfläche findet man, daß ab 290 K gilt:  $D_D^{5/6}/h_S(\text{rein}) > D_D^{5/6}/h_S(O_2)$ , d.h. die Sauerstoffvorbelegung sollte bei Temperaturen oberhalb von 290 K zu glatterem Wachstum führen. Auch diese Vorhersage ist im Einklang mit den experimentellen Befunden aus Kapitel 7. Allerdings sagt die Abschätzung für  $T < 290$  K deutlich rauhere Filme für den sauerstoffvorbedeckten Fall voraus, im Widerspruch zu den experimentellen Wachstumswerten (Abb. 38 in Kap. 7.1 oder Abb. 48).

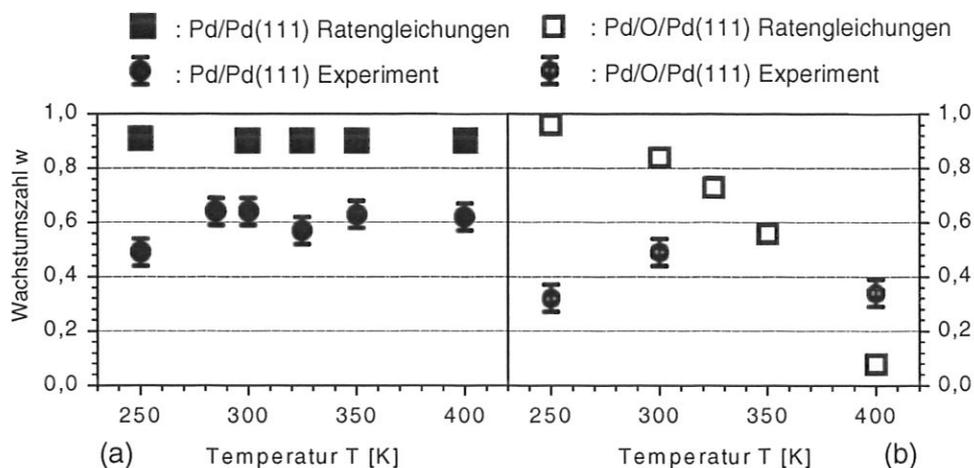


Abbildung 48: Aus den experimentell bestimmten Diffusionsparametern berechnete Wachstumszahlen im Vergleich zu experimentell bestimmten Wachstumszahlen. (a) unbedeckte Oberfläche, (b) mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche.

Zur absoluten Berechnung der Filmrauigkeit (charakterisiert durch die Wachstumszahl  $w$ ) aus den experimentell ermittelten Diffusionsparametern wird das von Meyer *et al.* (1995) beschriebene Verfahren benutzt. Diese Verfahren berechnet die Lagenfüllungen  $L(j)$  durch einen Satz von gekoppelten Ratengleichungen. Als Eingabeparameter werden die Aufdampfrate  $F$  und die Hüpfraten  $h_D$  und  $h_S$  auf der Oberfläche bzw. über Stufen benötigt. Vereinfachend wird hier angenommen, daß auf Inseln mit einem Radius unterhalb eines kritischen Radius  $R_C$  keine Nukleation in der zweiten Lage stattfindet, während für  $R > R_C$  die Nukleation auf allen Inseln einsetzt, d.h. die „Besetzungsfunktion“  $f(R)$  wird durch die Stufenfunktion  $f(R) = \Theta(R - R_C)$  approximiert<sup>18</sup>.

Die so berechneten Wachstumszahlen  $w$  als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 48 den experimentellen Werten gegenübergestellt. Die berechneten Werte entsprechen den mit Abbildung 47 vorhergesagten Trends. So ergibt sich für die Wachstumszahl auf der reinen Oberfläche ein praktisch temperaturunabhängiges Verhalten. Die berechneten Wachstumszahlen liegen höher ( $w_{calc} \approx 0,9$ ) als im Experiment ( $w_{exp} \approx 0,6$ ), d.h. die Rechnung liefert etwas zu rauhe Filme. Eine Erhöhung des Vorfaktors  $\nu_S$  für den Sprung über den Inselrand um einen Faktor 3 – ein Wert in der Größenordnung des Fehlers – reproduziert die experimentell gefundenen Werte. In Anbetracht, der Tatsache, daß  $\Delta E_S$  und  $\nu_S$  effektive Parameter sind, die für hexagonale Inseln bestimmt wurden, während hier verschiedene Inseln mit verschiedenen Rauigkeiten des Inselrandes vorliegen, ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Ergebnis der Ratengleichung erstaunlich gut.

<sup>18</sup>Der kritische Radius wird bei Meyer *et al.* (1995) als unabhängiger Parameter eingeführt, obwohl er eigentlich durch  $F$ ,  $h_D$  und  $h_S$  festgelegt ist. In der hier vorliegenden Arbeit wurde  $R_C$  mit Gleichung 30 und der Bedingung  $f(R = R_C) = 0,5$  bestimmt.

	$E_D$ in eV	$\nu_D$ in $s^{-1}$	$\Delta E_S$ in eV	$\nu_S$ in $s^{-1}$	$\nu_D/\nu_S$
Pd/Pd(111)	0,35±0,04	$5,9 \cdot 10^{16 \pm 0,6}$	-0,053±0,010	$3,4 \cdot 10^{12 \pm 0,2}$	$1,7 \cdot 10^4$
Pd/O/Pd(111)	0,50±0,06	$2,6 \cdot 10^{15 \pm 1,1}$	0,070±0,035	$1,1 \cdot 10^{14 \pm 0,5}$	$2,4 \cdot 10^1$
Ag/Ag(111) <sup>1</sup>	0,097±0,01	$2 \cdot 10^{11 \pm 0,5}$	0,120±0,015	$1 \cdot 10^{13 \pm 1}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Ag/Ag/Pt(111) <sup>1</sup>	0,060±0,01	$1 \cdot 10^{9 \pm 0,6}$	0,030±0,005	$1 \cdot 10^{9 \pm 1}$	$1,0 \cdot 10^0$
Pt/Pt(111) <sup>2</sup>	0,26±0,003	$5,0 \cdot 10^{12 \pm 0,14}$	0,06±0,01	$7,3 \cdot 10^{10 \pm 0,34}$	$7,0 \cdot 10^1$
Ir/Ir(111) <sup>3</sup>	0,21±0,03	$1,5 \cdot 10^{13}$	0,20±0,03	$1,6 \cdot 10^{13 \pm 1,1}$	$1,0 \cdot 10^0$

Tabelle 4: Gemessene Zusatzbarrieren am Inselrand.

<sup>1</sup>: mit RTM von Bromann et al. (1995)<sup>2</sup>: mit FIM von Kyuno und Ehrlich (1998)<sup>3</sup>: mit FIM von Fu et al. (1998)

die Zusatzbarriere  $\Delta E_S$  am Inselrand negativ ist. Ein Adatom muß zum Sprung über den Inselrand also eine geringere Barriere überwinden als bei einem Sprung auf der Terrasse. Der Transport über den Inselrand ist aber trotzdem eingeschränkt, da der Vorfaktor bei der Sprungrate  $h_S$  um 4 Größenordnungen kleiner ist als bei einem Sprung auf der Terrasse. Dies führt dann zu dem beobachteten rauhen Wachstum.

Die Änderung des Vorfaktors ist auch entscheidend für die glättende Wirkung des Sauerstoffs. Obwohl mit Sauerstoff die Zusatzbarriere am Inselrand deutlich höher ist als ohne Sauerstoff, werden die Filme glatter: Der Vorfaktor für die Diffusion über den Inselrand  $\nu_{S,O}$  ist gegenüber der reinen Oberfläche um fast zwei Größenordnungen erhöht. Zudem ist er annähernd so hoch wie der Vorfaktor  $\nu_{D,O}$  für die Diffusion auf der sauerstoffbedeckten Terrasse.

Bei der Temperatur von 250 K sagt die Rechnung für den sauerstoffbedeckten Fall einen nahezu ideal rauhen Film voraus, während experimentell ein relativ glatter Film ( $w \approx 0,3$ ) beobachtet wird. Offensichtlich sind bei den hier vorliegenden kleinen Strukturen (Inselradius  $\approx 15 \text{ \AA}$ , d.h. Kantenlängen von ca. 8 Atomen) die effektiven Parameter  $\Delta E_{S,O}$  und  $\nu_{S,O}$  nicht mehr gültig. Außerdem kann bei den beobachteten kleinen Strukturgrößen die endliche Größe der Tunnelspitze die Messung verfälschen: Die hochgelegenen Strukturen werden zu groß abgebildet und die von tiefliegenden, offenen Lagen erzeugten schmalen Kanäle werden nicht mehr abgebildet. Dies täuscht einen glatteren Film vor, als er tatsächlich vorliegt.

Unterschiedliche Vorfaktoren für die Diffusion über den Inselrand bzw. auf der Terrasse wurden auch in anderen Untersuchungen beobachtet: so liegt für Pt/Pt(111) der Vorfaktor für Diffusion über den Inselrand etwa einen Faktor 100 niedriger als für Diffusion auf der Terrasse, während für Ag/Ag(111) das umgekehrte Verhalten auftritt (vgl. Tab. 4). Die vielen Simulationsrechnungen zugrundeliegende Annahme, daß alle Vorfaktoren den „kanonischen“ Wert von  $\approx 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  besitzen, findet also keine allgemeine experimentelle Unterstützung.

Zum Schluß dieser Arbeit sollen die experimentellen Ergebnisse noch mit dem in der Einleitung erwähnten Modell von Memmel und Bertel (1995) verglichen werden. Nach diesem Modell liefern frei-elektronenartige Oberflächenzustände, wie sie auf fcc(111)-

Oberflächen auftreten, einen Beitrag sowohl zur Diffusionsbarriere  $E_D$  auf der Terrasse wie auch zur Ehrlich-Schwöbel-Barriere  $\Delta E_S$ . Ist dieser Oberflächenzustand besetzt, so sollte die Diffusionsbarriere  $E_D$  niedriger und die Zusatzbarriere  $\Delta E_S$  höher sein, als wenn er besetzt ist. Im Gegensatz zu den anderen fcc-Übergangs- und Edelmetallen besitzt Pd(111) keinen besetzten frei-elektronenartigen Oberflächenzustand (er liegt dort etwa 1,5 eV über der Fermi-Energie und ist also vollständig unbesetzt).

Die in dieser Arbeit gefundene Barriere  $E_D = 0,35$  eV für Diffusion auf der reinen Oberfläche ist die höchste für ein homoepitaktisches fcc(111) System gefundene Barriere. Diese Beobachtung steht also im Einklang mit den Aussagen des Modells (vgl. Seite 33).

Die für Pd(111) gefundene Ehrlich-Schwöbel-Barriere ist negativ, während für Ag(111), Pt(111) oder Ir(111) positive Zusatzbarrieren gefunden werden (Tab. 4). Auch diese Beobachtung steht im Einklang mit dem theoretischen Modell, das bei Abwesenheit eines besetzten Oberflächenzustandes (wie bei Pd(111)) eine geringere Zusatzbarriere erwartet.

Sauerstoffadsorption entvölkert den ursprünglich teilweise besetzten Oberflächenzustand der Pt(111)-Oberfläche. Gleichzeitig wird ein glatteres Filmverhalten beobachtet (Esch *et al.*, 1994). Gegenüber der sauberen Oberfläche ist bei 350 K das Verhältnis  $\frac{h_S}{h_D}$  der Hüpfraten über den Inselrand bzw. auf der Terrasse um einen Faktor 200 erhöht (Michely, 1996). Auf Pd(111) dagegen ist der Einfluß von Sauerstoff schwächer. Hier wird nur eine Erhöhung um einen Faktor 12 beobachtet. Da auf Pd(111) der Oberflächenzustand durch Sauerstoffadsorption nicht entvölkert werden kann (er ist bereits unbesetzt!), wird nach dem Modell von Memmel und Bertel auch ein schwächerer Einfluß von Sauerstoff erwartet. Leider liegen für Pt(111) keine temperaturabhängigen Messungen über den Einfluß von Sauerstoff vor, so daß nicht klar ist, ob der beobachtete Einfluß von Sauerstoff durch Änderung des Vorfaktors oder der Energiebarriere zustande kommt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die experimentellen Befunde mit dem Modell von Memmel und Bertel im Einklang stehen.

Allerdings ist beim Vergleich der ermittelten Diffusionsbarrieren Vorsicht angebracht: Wie bereits an früherer Stelle diskutiert, handelt es sich bei den gemessenen Ehrlich-Schwöbel-Barrieren um effektive Barrieren, die unter der Annahme, daß die Barriere an jedem Ort der Stufe die gleiche ist, aus den Daten gewonnenen wurden. Wie theoretische Rechnungen zeigen, ist die Ehrlich-Schwöbel-Barriere jedoch abhängig vom mikroskopischen Aussehen der Stufe: Sowohl die Stufenorientierung wie auch die Nähe von Ecken im Stufenverlauf beeinflussen die Barriere (Feibelman, 1998; Li und DePristo, 1996; Villarba und Jónsson, 1994). Ein Vergleich der Barrieren verschiedener Oberflächen ist daher streng genommen nur bei gleicher mikroskopischer Stufenstruktur der Inseln erlaubt.

Ein weiterer kritisch zu betrachtender Punkt ist die Gegenwart möglicher Verunreinigungen auf den untersuchten Oberflächen. Wie die an schon früherer Stelle erwähnte neuere Studie von Kalff *et al.* (1998) zeigt, können bereits Verunreinigungsmengen, die

unterhalb der Nachweisgrenze der üblichen Analysetechniken (ca. 1‰) liegen, das Diffusionsverhalten und insbesondere die Diffusion entlang des Inselrandes und über den Inselrand stark beeinflussen. So fanden Kalff et al., daß bereits ein Hintergrunddruck von einigen  $10^{-10}$  mbar Kohlenmonoxid (wie er z.B. durch manche Verdampfer während des Betriebs hervorgerufen wird) genügt, um für Pt auf Pt(111) nahezu jeden Transport über den Inselrand zu unterbinden und so rauhe Filme zu erzeugen. Bei einem um zwei Größenordnungen reduzierten CO-Partialdruck dagegen entstehen deutlich glattere Filme. Der starke Einfluß der CO-Verunreinigung kommt durch die bevorzugte CO-Adsorption an Stufenkanten zustande: Dadurch genügen auch bereits kleinste Verunreinigungsmengen ( $< 1$  ‰) um alle Stufenkantenatome mit Verunreinigungen zu dekorieren. Außerdem wurde in der oben erwähnten Studie auch gefunden, daß die glättende Wirkung von Sauerstoff auf die Rauigkeit der Platinfilme zu einem Großteil daher rührt, daß voradsorbierter Sauerstoff die Adsorption von Kohlenmonoxid während des Aufdampfprozesses verhindert.

In der hier vorliegenden Arbeit über Diffusion und Wachstum von Pd/Pd(111) lag der CO-Partialdruck während des Aufdampfens unter  $10^{-10}$  mbar. Er ist damit deutlich ( $\geq$  Faktor 5) niedriger als bei den analogen Untersuchungen am System Pt/Pt(111)<sup>19</sup>. Die Auswirkungen eventueller Verunreinigungen sollten daher im hier untersuchten Pd/Pd(111) System deutlich schwächer sein als bei Pt/Pt(111). Eine geringere CO-Verunreinigungskonzentration wäre auch eine mögliche Erklärung für die deutlich schwächere Wirkung von Sauerstoff auf den Interlagentransport von Pd/Pd(111) im Vergleich zu Pt/Pt(111). Jedoch können auch für das in dieser Arbeit studierte Pd/Pd(111)-System Einflüsse durch Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden. Letztlich kann nur eine Wiederholung der Messungen unter deutlich verbesserten Vakuumbedingungen (mind. Faktor 10) die Frage nach einem möglichen Einfluß von Verunreinigungen klären.

---

<sup>19</sup>Einzige Ausnahme ist die oben erwähnte Studie von Kalff et al. (1998)

## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das homoepitaktische Wachstum von Palladium auf der reinen und sauerstoffvorbelegten Pd(111)-Oberfläche untersucht. Als Messmethode diente in erster Linie die Rastertunnelmikroskopie. Ergänzend wurden Ionenstrommessungen durchgeführt.

Die Nukleation von Palladiuminseln auf der reinen Palladiumoberfläche wird bei Temperaturen unter 375 K durch die Bewegung einzelner Palladiumatome dominiert. Dies konnte durch Vermessung der Inselgrößenverteilung verifiziert werden. Aus der Abhängigkeit der Palladiuminseldichte von der Aufdampf-temperatur wurden die Barriere  $E_D$  für die Adatomdiffusion und der zugehörige Vorfaktor  $\nu_D$  zu  $E_D = 0,35$  eV und  $\nu_D = 6 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Der vergleichsweise hohe Vorfaktor kann mit dem Meyer-Nedelschen Kompensationsgesetz erklärt werden. Die beobachtete Variation der Inselnform mit der Temperatur und der Bedeckung wurde qualitativ erklärt. Die Gleichgewichtsform der Inseln ist ein nahezu perfektes Hexagon. Das Verhältnis der freien Stufenkantenenergien der beiden dicht gepackten Stufenkanten auf der Pd(111)-Oberfläche ist daher nahezu eins. Die Filme sind beim Erhitzen stabil bis 520 K und zerfallen bei höherer Temperatur durch Ostwaldreifung (Kap. 5).

Für die Sättigungsbelegung der Pd(111)-Oberfläche mit Sauerstoff bei Raumtemperatur wurde eine  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet, bei der die Sauerstoffatome in dreifach koordinierten hcp-Plätzen gebunden sind (Kap. 4).

Beim Submonolagenwachstum mit Sauerstoffvorbelegung (Kap. 6) zeigt die Inselgrößenverteilung ebenfalls die universelle Skalierungsfunktion für Monomerdiffusion. Diffusionsbarriere und Vorfaktor zur Diffusion auf der sauerstoffvorbelegten Oberfläche wurden zu  $E_{D,O} = 0,50$  eV bzw.  $\nu_{D,O} = 1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Die Diffusionsbarriere ist höher, der Vorfaktor jedoch niedriger als auf der reinen Oberfläche. Als Erklärung wurde vorgeschlagen, daß Palladium bei der Diffusion die Sauerstoffatome zur Seite schieben muß, ein Vorgang der einerseits die Energiebarriere erhöht, andererseits eine korrelierte Bewegung zweier Atome erfordert, was den Vorfaktor verringert. Die Stapelfolge der aufgedampften Filme ist, unabhängig von Temperatur und Sauerstoffbelegung, immer die des Volumenmaterials, also fcc.

Dickere Filme (5 ML) wachsen zwischen 250 K und 400 K stets rau auf (Kap. 7), auch wenn Filme mit Sauerstoffvorbelegung glatter sind als Filme ohne Sauerstoff. In Bereichen, in denen viele schmale Terrassen aufeinandertreffen (Stufenfluß) zeigen die Filme eine Morphologie, die auf Selbstorganisation beruht. Der zugrundeliegende Mechanismus konnte qualitativ erklärt werden.

Zum Verständnis der Filmrauhigkeit wurden Zusatzbarriere  $\Delta E_S$  und Vorfaktor  $\nu_S$  für die Diffusion über den Inselrand auf der reinen und der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche bestimmt (Kap. 8). Die Zusatzbarriere der reinen Oberfläche ist leicht negativ ( $\Delta E_S = -0,053$  eV), was aber durch einen um vier Größenordnungen reduzierten Vorfaktor ( $\nu_S = 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) im untersuchten Temperaturbereich mehr als kompensiert wird, so daß insgesamt nur ein geringer Materialtransport über die Stufen stattfindet und rauhe Filme entstehen.

Durch Vorbelegung mit Sauerstoff wird die Zusatzbarriere positiv ( $\Delta E_{S,O} = 0,070$  eV).

Trotzdem weisen die Filme im allgemeinen eine geringere Rauigkeit auf. Auch dieses Verhalten wird durch den Vorfaktor  $\nu_{S,O}$  bestimmt. Im Vergleich zur sauberen Probe ist er um nahezu zwei Größenordnungen erhöht ( $\nu_{S,O} = 1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ).

Als mikroskopische Ursache wird vorgeschlagen, daß an der Stufenkante adsorbierter Sauerstoff die Stufe stabilisiert und den auf der reinen Oberfläche stattfindenden Platztauschprozeß des diffundierenden Palladiumatoms mit einem Stufenkantenatom unterbindet.

Das als Ausgangspunkt genommene Modell von *Memmel und Bertel (1995)* zeigte sich mit allen Meßergebnissen kompatibel.

Die Messungen zeigen deutlich, daß die häufig gemachte Annahme eines einheitlichen Vorfaktors für alle Diffusionsprozesse für das hier untersuchte System nicht gültig ist. So wird z.B. die Rauigkeit der untersuchten Filme ganz wesentlich durch die unterschiedlichen Vorfaktoren, und damit durch die unterschiedliche Entropie der beteiligten Zustände bestimmt.

Als interessante theoretische Fragestellung bleibt, warum gerade bei Palladium die entropischen Effekte so stark ausgeprägt sind.

## Literatur

- Acres G.J.K., Swars K., Hg.  
*Platin, Technology of Platinum-Group Metals*, Band A1, System Nummer 65 von  
*Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*.  
Springer-Verlag, Berlin, (1986).
- Amar J.G., Family F.  
*Phys. Rev. Lett.*, **74**, 11 (1995) S. 2066.
- Amar J.G., Family F., Lam P.M.  
*Phys. Rev. B*, **50**, 12 (1994) S. 8781.
- Argile C., Rhead G.  
*Surf. Sci. Rep.*, **10** (1989) S. 277 .
- Barabási A.L., Stanley H.E.  
*Fractal Concepts in Surface Growth*.  
Cambridge University Press, Cambridge, 1. Auflage, (1995).
- Bartelt M., Evans J.  
*Surf. Sci.*, **314** (1994) S. L829.
- Bartelt M., Günter S., Kopatzki E., Behm R., Evans J.  
*Phys. Rev. B*, **53**, 7 (1996) S. 4099.
- Bertolo M., Jacobi K.  
*Surf. Sci.*, **265** (1992) S. 1.
- Boisvert G., Lewis L.J., Scheffler M.  
*Phys. Rev. B*, **57**, 3 (1998) S. 1881.
- Boisvert G., Lewis L.J., Yelon A.  
*Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3 (1995) S. 469.
- Bonnell D., Hg.  
*Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*.  
VCH Publishers, Inc., New York, (1993).
- Bromann K., Brune H., Röder H., Kern K.  
*Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4 (1995) S. 677.
- Brune H.  
*Surf. Sci. Rep.*, **31** (1998) S. 121.
- Burton W., Carbrera N., Frank F.C.  
*Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A243** (1951) S. 299.

- Conrad H., Ertl G., Küppers J., Latta E.  
*Surf. Sci.*, **65** (1977) S. 245.
- de Meijere A., Hirajama H., Hasselbrink E.  
*Phys. Rev. Lett.*, **70**, 8 (1993) S. 1147.
- Dürr H.  
*Geometrische Struktur der reinen und sauerstoffbedeckten Cu(110) Oberfläche.*  
Dissertation, Universität Bayreuth, (1990).
- Encyclopædia Britannica.  
*Stichwort: Palladium*, Band 17.  
Encyclopædia Britannica, LTD, London, (1959).
- Ertl G., Freund H.J.  
*Physics Today*, **1** (1999) S. 32.
- Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Hg.  
*Handbook of Heterogeneous Catalysis.*  
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1997).
- Esch S., Breeman M., Morgenstern M., Michely T., Comsa G.  
*Surf. Sci.*, **365** (1996) S. 187.
- Esch S., Hohage M., Michely T., Comsa G.  
*Phys. Rev. Lett.*, **72**, 4 (1994) S. 518.
- Fauster T.  
*Vacuum*, **38**, 2 (1988) S. 129 .
- Feibelmann P.J.  
*Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1 (1998) S. 168.
- Fu T., Tzeng Y., Tsong T.T.  
*Surf. Sci. Lett.*, **366** (1996) S. L691.
- Fu T., Wu H., Tsong T.T.  
*Phys. Rev. B*, **58**, 4 (1998) S. 2340.
- Glasstone S., Laidler K., Eyring H.  
*The Theory of Rate Processes.*  
McGraw Hill, New York, (1941).
- Günther S., Kopatzki E., Bartelt M., Evans J., Behm R.  
*Phys. Rev. Lett.*, **73**, 4 (1994) S. 553.
- Haase J., Hillert B., Becker L., Pedio M.  
*Surf. Sci.*, **262** (1992) S. 8.

- Henzler M., Göpel W., Ziegler C.  
*Oberflächenphysik des Festkörpers.*  
Teubner, Stuttgart, (1994).
- Heras J., Estiú G., Viscido L.  
*Thin Solid Films*, **188** (1990) S. 165.
- Jacobsen J., Jacobsen K., Nørskov J.  
*Surf. Sci.*, **359** (1996) S. 37.
- Jacobsen J., Jacobsen K.W., Stoltze P., Nørskov J.K.  
*Phys. Rev. Lett.*, **74**, 12 (1995) S. 2295.
- Kalff M., Comsa G., Michely T.  
*Phys. Rev. Lett.*, **81**, 6 (1998) S. 1255.
- Kellog G.  
*Surf. Sci. Rep.*, **21** (1994) S. 1.
- Khare S., Einstein T.  
*Surf. Sci.*, **314** (1994) S. L857.
- King D.A.  
*J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 1 (1980) S. 241.
- Knap J., Sieradzki K.  
*Phys. Rev. Lett.*, **82**, 8 (1999) S. 1700.
- Kyuno K., Ehrlich G.  
*Phys. Rev. Lett.*, **81**, 25 (1998) S. 5592.
- Kyuno K., Göltzhäuser A., Ehrlich G.  
*Surf. Sci.*, **397** (1998) S. 191.
- Lewis B., Anderson J.  
*Nucleation and Growth of Thin Films.*  
Academic Press, London, (1978).
- Li Y., DePristo A.E.  
*Surf. Sci.*, **351** (1996) S. 189.
- Materer N., Starke U., Barbieri A., Döll R., Heinz K., Van Hove M.A., Somorjai G.A.  
*Surf.Sci.*, **325** (1995) S. 207.
- Memmel N., Bertel E.  
*Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3 (1995) S. 485.
- Metzner M.H.  
*Oberflächenstrukturbestimmung durch Edelgas-Ionenstreuung.*  
Diplomarbeit, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (1985).

- Meyer J., Vrijmoeth J., van der Vegt H., Vlieg E.  
*Phys. Rev. B*, **51**, 20 (1995) S. 14790.
- Meyer W., Neldel H.  
*Z. Tech. Phys.*, **12** (1937) S. 588.
- Michely T.  
Atomare Prozesse bei der Pt-Abscheidung auf Pt(111).  
Habilitation an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, (1996).
- Michely T., Comsa G.  
*Surf. Sci.*, **256** (1991) S. 217.
- Michely T., Hohage M., Bott M., Comsa G.  
*Phys. Rev. Lett.*, **70**, 25 (1993) S. 3943.
- Morgenstern K., Rosenfeld G., Comsa G.  
*Phys. Rev. Lett.*, **76**, 12 (1996) S. 2113.
- Mortensen K., Klink C., Jensen F., Besenbacher F., Stensgaard I.  
*Surf.Sci.Lett.*, **220** (1989) S. L701.
- Müller B., Nedelmann L., Fischer B., Brune H., Kern K.  
*Phys. Rev. B*, **54**, 24 (1996) S. 17858.
- Mullins W.W., Sekerka R.  
*J. Appl. Phys.*, **34**, 2 (1963) S. 323.
- Musket R., McLean W., Colmenares C., Makowiecki D., Siekhaus W.  
*Appl. Surf. Sci.*, **10** (1982) S. 143.
- Niehus H., Achete C.  
*Surf. Sci.*, **369** (1996) S. 9.
- Niehus H., Heiland W., Taglauer E.  
*Surf. Sci. Rep.*, **17**, 4/5 (1993) S. 213 .
- Payne M., Roberts N., Needs R., Needels M., Joannopoulos J.  
*Surf. Sci.*, **211/212** (1989) S. 1.
- Röder H., Bromann K., Brune H., Kern K.  
*Phys. Rev. Lett.*, **74**, 16 (1995) S. 3217.
- Ross M.  
*Europhysics News*, **July/August** (1997) S. 114.
- Stoltze P.  
*J. Phys.: Condens. Mat.*, **6** (1994) S. 9495.

Stroschio J.A., Pierce D.

*Phys. Rev. B*, **49**, 12 (1994) S. 8522.

Taglauer E.

In *Ion Spectroscopies For Surface Analysis*, herausgegeben von A.W. Czanderna, D.M. Hercules, Band 2 von *Methods Of Surface Characterization*, S. 363 – 416. Plenum Publishing Corporation, New York, (1991).

Taglauer E., Reiter S., Liegl A., Schomann S.

*Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **118**, 1-4 (1996) S. 456.

Tersoff J., van der Gon A.D., Tromp R.

*Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2 (1994) S. 266.

Unguris J., Celotta R.J., Pierce D.

*Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1 (1991) S. 140.

van der Vegt H., van Pinxteren H., Lohmeier M., Vlieg E.

*Phys. Rev. Lett.*, **68**, 22 (1992) S. 3335.

Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbücken M.

*Rep. Prog. Phys.*, **47** (1984) S. 399.

Villain J., Pimpinelli A., Wolf D.

*Comments Cond. Mat. Phys.*, **16**, 1 (1992) S. 1.

Villarba M., Jónsson H.

*Surf. Sci.*, **317** (1994) S. 15.

Voogt E., Mens A., Gijzeman O.J., Geus J.

*Surf. Sci.*, **373** (1997) S. 210.

Wang S., Ehrlich G.

*Phys. Rev. Lett.*, **67**, 18 (1991) S. 2509.

Weissmann-Wenocur D., Shek M., Stefan P., Lindau I., Spicer W.

*Surf. Sci.*, **127** (1983) S. 513.

Wiesendanger R.

*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications*.  
Cambridge University Press, (1994).

Wiesendanger R., Guentherodt H., Hg.

*Scanning Tunneling Microscopy, Bd. 1: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces*, Band 20 von *Springer Series in Surface Science*.  
Springer, Berlin, (1992a).

- Wiesendanger R., Guentherodt H., Hg.  
*Scanning Tunneling Microscopy, Bd. 2: Further Applications and Related Scanning Techniques*, Band 28 von *Springer Series in Surface Science*.  
Springer, Berlin, (1992b).
- Wiesendanger R., Guentherodt H., Hg.  
*Scanning Tunneling Microscopy, Bd. 3: Theory of STM and Related Scanning Probe Methods*, Band 29 von *Springer Series in Surface Science*.  
Springer, Berlin, (1993).
- Witten T.A., Sander L.  
*Phys. Rev. B.*, **27**, 9 (1983) S. 5686.
- Wulff G.  
*Zeitschr. f. Kristallog.*, **34** (1901) S. 449.
- Wulfhekel W., Lipkin N.N., Kliewer J., Rosenfeld G., Jorritsma L.C., Poelsema B., Comsa G.  
*Surf. Sci.*, **348** (1996) S. 227.
- Yagi K., Higashiyama K., Fukutani H.  
*Surf. Sci.*, **295** (1993) S. 230.
- Yelon A., Movaghar B.  
*Phys. Rev. Lett.*, **65**, 5 (1990) S. 618.
- Yelon A., Movaghar B.  
*Appl. Phys. Lett.*, **71**, 24 (1997) S. 3549.
- Yelon A., Movaghar B., Branz H.M.  
*Phys. Rev. B*, **46**, 19 (1992) S. 12244.
- Zhang Z., Chen X., Lagally M.G.  
*Phys. Rev. Lett.*, **73**, 13 (1994) S. 1829.
- Zinsmeister G.  
*Thin Solid Films*, **4** (1969) S. 363.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

Herrn Prof. Dr. Dr. V. Dose für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Gruppe, der Abteilung Oberflächenphysik des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, durchzuführen und für die akademische Betreuung.

Meinem Betreuer Dr. N. Memmel für seine stets schnelle und qualifizierte Hilfe und Betreuung bei allen Problemen. Mit seiner Art, eine entspannte und doch sehr produktive Arbeitsatmosphäre zu verbreiten, hat er maßgeblichen Anteil am Erfolg dieser Arbeit.

Dr. E. Taglauer für die „Adoption“ in seine Arbeitsgruppe mit allen fachlichen und nichtfachlichen Konsequenzen und für seine stetige und geduldige Unterstützung, mit der er mir, unter anderem, den Besuch zahlreicher Fortbildungsveranstaltungen ermöglichte.

Herrn Prof. Dr. H. Knözinger und dem Sonderforschungsbereich 338 der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung in der Schlußphase dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern der Werkstatt für die prompte Erledigung der (immer eiligen) Aufträge. Besonderer Dank geht an Herrn J. Schäftner für die Sorgfalt, mit der er in mühevoller Kleinarbeit stets neue Varianten des Probenhalters fertigte.

Herrn Dr. Ch. Linsmeier für die schnelle Hilfe bei allen Computer-GAU's und für seine Unterstützung und Aufmunterung in allen Durststrecken der letzten Jahre.

Allen Teilnehmern der Mittagsrunde für Hilfe, Diskussion und Motivation in allen Lebens- und Schaffensfragen, unter anderem:

Dr. P. Hanesch für die „Einführung“ in das Doktorandenleben.

P. Goldstraß für das Korrekturlesen der Arbeit und die manchmal tief, manchmal eher weniger tief schürfenden Gespräche.

S. Bassen, die mit ihrer ruhigen und freundlichen Art oft genug den Tag rettete.

Dr. J. Reinmuth und Dr. G. Rangelov für die vielen fruchtbaren physikalischen und nichtphysikalischen Diskussionen, die sehr zur Erweiterung meiner Allgemeinbildung beitrugen.

M. Meier und Dr. S. Labich als verständnisvolle Zimmergefährten, die meine teilweise lautstarken Auseinandersetzungen mit der Materie gutmütig ignorierten und bei Bedarf stets mit Rat und Tat bereitstanden.

Allen Mitgliedern der Abteilung Oberflächenphysik für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir durch ihre jahrelange Unterstützung diese Arbeit erst ermöglicht haben.